

**ŽELJEZO** (ferrum, Fe), kemijski element s atomnim brojem 26 i relativnom atomnom masom 55,847. Željezo je teški metal i nalazi se u VIII. skupini periodnog sustava elemenata, u kojem zajedno sa susjednim sličnim elementima čini trijed željeza. Prirodno željezo sadrži 4 stabilna izotopa:  $^{54}\text{Fe}$  (5,82%),  $^{56}\text{Fe}$  (91,66%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,19%) i  $^{58}\text{Fe}$  (0,33%). Osim stabilnih, poznati su i nestabilni, radioaktivni izotopi željeza, među kojima najduža vremena poluraspada imaju izotopi  $^{52}\text{Fe}$  (8,27 h),  $^{53}\text{Fe}$  (8,9 min),  $^{55}\text{Fe}$  (2,7 god.),  $^{59}\text{Fe}$  (45,1 d),  $^{60}\text{Fe}$  ( $3 \cdot 10^5$  god.) i  $^{61}\text{Fe}$  (6,0 min). Elektronska je konfiguracija željeza  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ .

Od davnine, a i danas, željezo ima golemu važnost i bez njega je današnja civilizacija nezamisliva. Željezne slitine, u prvom redu čelik, najvažniji su tehnički materijali što ih čovjek poznaje. Među kemijskim elementima, nakon kisika, najviše se u elementarnom obliku upotrebljava željezo, a razlozi su za to njegova rasprostranjenost, jednostavno dobivanje iz ruda, laka i mnogostruku preradbu te poželjna mehaničko-konstrukcijska i druga svojstva.

Željezo je izvanredno važan bioelement, prisutno je u svim živim stanicama i sudjeluje u procesu disanja (kao sastojak hemoglobina), fotosintezi i povezivanju atmosferskog dušika itd.

Željezo meteoritskog podrijetla služilo je već pred 6000 godinama za izradbu oruđa i oružja, a Azteci su cijenili željezo više od zlata. Proizvodnja željeza, tj. čelika, najvjerojatnije je počela oko  $\leftarrow 3000$ . godine u Maloj Aziji. Nakon propasti hetitske države, oko  $\leftarrow 1200$ . godine, ta se vještina proširila i na susjedne krajeve. Već su Dorani bili naoružani željeznim oružjem, a u Grčkoj je željezo potisnuto broncu oko  $\leftarrow 800$ . godine. Poznato je bilo čelično oružje koje se izradivalo u Damasku, a u srednjoj Europi u umjetničkom su se obradivanju željeza isticali Kelti. Željezo je obilježilo jedno čitavo razdoblje preistorije ( $\leftarrow 1$ . milenij, željezna doba).

Razvoj dobivanja željeza i čelika tekao je paralelno. U početku se nije unaprijed znalo hoće li se dobiti željezo ili čelik, jer to nije ovisilo o volji čovjeka, nego o kakvoći rude i o slučajnim činiteljima. Tek su se kasnije spoznali načini proizvodnje čelika, pa se srednjem vijeku, osim plitkih ognjišta, pojavljaju jednostavne jamne peći, a u XVI. st. i prve visoke peći. Prekretnica u proizvodnji željeza, a i ostalih metala koji se dobivaju redukcijom oksida ugljikom, nastala je u XVIII. st. upotrebom koksa umjesto ugljena. O daljem razvoju proizvodnje željeza i čelika v. Čelik, TE 3, str. 43; v. Gvožde, TE 6, str. 309.

Željezo je u prirodi vrlo rasprostranjeno, ali je u elementarnom stanju rijetko zbog laganog spajanja s kisikom i sumporom. Po zastupljenosti u svemiru nalazi se na devetom mjestu i zastupljenije je nego što bi se to moglo očekivati s obzirom na njegovu strukturu. Spektralnom analizom ustanovljena je i njegova znatna zastupljenost na Suncu. U tlu na površini Mjeseca udio elementarnog željeza iznosi  $\sim 0,5\%$ , a njegova se masa procjenjuje na  $10^{12}$  t. Udio željeza u željeznim meteoritima iznosi do 91%, a u stjenovitim meteoritima u prosjeku 16%.

Zemljina jezgra promjera  $\sim 7000$  km najvjerojatnije je od željeza, što bi značilo da je željezo najobiljniji kemijski element na Zemlji. U gradi Zemljine kore željezo je najzastupljeniji metal, a među elementima se s udjelom od 5,63% nalazi na 4. mjestu, iza kisika, silicija i aluminija. Željezo se kao sastojak može naći u  $\sim 400$  minerala, od kojih su oni važniji navedeni u tablici 1. Karakteristična žuta, smeđa ili crvena boja zemlje potječe upravo od željeznih spojeva.

Tablica 1  
VAŽNIJI ŽELJEZNI MINERALI

Mineral	Kemijski sastav	Udio željeza %	Kristalni sustav
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70,0	trigonski
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	71,4	kubični
Limonit	$\text{FeOOH}$	do 62	rompski
Pirhotin	$\text{FeS}$	62	heksagonski
Siderit	$\text{FeCO}_3$	48,2	trigonski
Pirit	$\text{FeS}_2$	46,5	kubični
Markazit	$\text{FeS}_2$	46,5	rompski
Grinalit	$\text{Fe}_{11}(\text{OH})_{12}\text{Si}_4\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\sim 45$	monoklinski
Grinerit	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$\sim 35$	monoklinski
Turingit	$(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_3\text{I}(\text{OH})_4/(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_5\text{I}$	35...40	monoklinski
Šamozit	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6\text{I}(\text{OH})_8/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$	33...42	monoklinski
Ilmenit	$\text{FeTiO}_3$	29,4	trigonski
Ankerit	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	26	romboedarski
Hipersten	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	10...30	rompski

## ELEMENTARNO ŽELJEZO

**Svojstva.** Elementarno čisto željezo je srebrnastobijeli kovak metal. Pojavljuje se u  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $\delta$ -kristalnoj modifikaciji. Na sobnoj temperaturi stabilna je  $\alpha$ -modifikacija, kojoj je kristalna rešetka prostorno centrirana kocka. Ta je modifikacija feromagnetična, a u čvrstom stanju može sadržavati vrlo malo ugljika. Zagrijavanjem se pri temperaturi od  $77^\circ\text{C}$  gubi feromagnetizam te  $\alpha$ -modifikacija postaje paramagnetična bez promjene kristalne strukture (katkad se naziva i  $\beta$ -željezo). Pri temperaturi od  $910^\circ\text{C}$  kristalna se struktura mijenja u plošno centriranu kocku,  $\gamma$ -željezo, koje je paramagnetično, a u čvrstom stanju može sadržavati dosta ugljika. Pri temperaturi od  $1390^\circ\text{C}$  kristalna se struktura ponovo mijenja u prostorno centriranu kocku,  $\delta$ -željezo. Karakteristike rešetaka  $\alpha$ -željeza i  $\gamma$ -željeza neznatno se razlikuju (v. Čelik, TE 3, str. 3).

Na fizička svojstva željeza (tabl. 2) i na njegova kemijska svojstva znatno utječe već i malen udio primjesa ili nečistoća te veličina kristalnih zrna. Tako je, npr., talište željeza koje sadrži 0,83% ugljika (eutektički sastav) samo  $740^\circ\text{C}$ , što je skoro  $800^\circ\text{C}$  niže od tališta čistog željeza. Mehanička svojstva čistog željeza mnogo su slabija od svojstava tehničkog željeza i čelika. Čisto je željezo mekano, ne pokazuje izrazitu granicu razvlačenja, Hookeov zakon vrijedi samo približno pri malim opterećenjima, a žilavost mu se od niskih temperatura do sobne temperature nalazi u području krug loma.

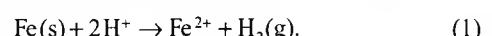
Tablica 2

### ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA ŽELJEZA\*

Svojstvo	Vrijednost
Atomni polumjer: $\alpha$ -modifikacija ( $20^\circ\text{C}$ )	124,1 pm
$\gamma$ -modifikacija ( $916^\circ\text{C}$ )	128,9 pm
$\delta$ -modifikacija ( $1394^\circ\text{C}$ )	127 pm
Ionski polumjer: $\text{Fe}^{2+}$	80 pm
$\text{Fe}^{3+}$	67 pm
Prva energija ionizacije	7,896 eV
Druga energija ionizacije	16,18 eV
Treća energija ionizacije	30,64 eV
Normirani elektrodni potencijal: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+} \text{Fe})$	-0,44 V
$E^\ominus(\text{Fe}^{3+} \text{Fe})$	-0,036 V
$E^\ominus(\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+})$	0,77 V
Elektronegativnost	1,8
Talište	$1532 \pm 5^\circ\text{C}$
Vrelište	$3000 \pm 150^\circ\text{C}$
Gustoća ( $20^\circ\text{C}$ )	$7,874 \text{ g/cm}^3$
Gustoća monokristala ( $\alpha$ -modifikacija)	$7,92 \text{ g/cm}^3$
Molarni obujam ( $25^\circ\text{C}$ )	$7,094 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Entalpija taljenja	$15,19 \text{ kJ/mol}$
Entalpija isparivanja	$373,41 \text{ kJ/mol}$
Specifični toplinski kapacitet ( $100^\circ\text{C}$ )	$0,50 \text{ J/(g K)}$
Toplinska provodnost ( $20^\circ\text{C}$ )	$79 \text{ J/(m s K)}$
Koefficijent linearnog toplinskog rastezanja: $20 \dots 100^\circ\text{C}$	$1,23 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
$916 \dots 1388^\circ\text{C}$	$2,30 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
$1388 \dots 1502^\circ\text{C}$	$2,36 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Električna otpornost	$9,71 \mu\Omega \text{ cm}$
Tvrdoća prema Brinellu	$50 \dots 80$
Tvrdoća prema Mohsu	4,5
Vlačna čvrstoća	$245 \dots 280 \text{ N/mm}^2$

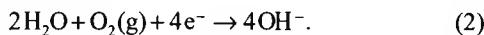
\*tehnički čisto željezo (99,50...99,90% Fe)

Željezo je kemijski vrlo reaktivno i jako je reduksijsko sredstvo. Tako se željezo, u skladu sa svojim elektrodnim potencijalom, otapa u otopinama koje sadržeione mnogih metala, npr. zlata, platine, srebra, žive, bizmuta, kositra, nikla ili bakra, uz njihovu redukciju i izlučivanje iz otopine. Željezo se kao neplemeniti metal lako otapa u kiselinama s neoksidirajućim djelovanjem i u razrijeđenim kiselinama prema reakciji



U koncentriranim kiselinama s oksidirajućim djelovanjem ( $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) željezo se ne otapa, jer se pasivira nastankom površinskog oksidnog sloja. Međutim, otapa se u vrućoj koncentriranoj natrijevoj lužini. U neutralnim ili kiselim vodenim otopinama nastali ion željeza kompleksno je vezan sa šest molekula vode,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , i otopini daje zelenkastu boju. On se u prisutnosti oksidirajućih tvari oksidira u  $\text{Fe}^{3+}$ -ion, a reakcija je mnogo brža u lužnatom mediju.

Željezo je stabilno u suhom zraku i ugljičnom(IV) oksidu te u vodi koja nema otopljeni zraka. Međutim, uobičajeno vodi i u vlažnom zraku, tj. u prisutnosti vlage i kisika, željezo korodira stvaranjem hrde na svojoj površini. To je proces elektrokemijskog karaktera, u kojem se na anodi zbiva reakcija (1), a za katodnu reakciju potrebeni su voda i kisik:



Hrda je po kemijskom sastavu hidratirani željezni(III) oksid, a po strukturi odgovara lepidokrokitu,  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Sloj hrde je porozan, mekan i lako se ljušti, pa ne štiti površinu željeza od dalje korozije. Zbog toga je korozija željeza veliki tehnički problem (v. *Korozija metala*, TE 7, str. 279). Kemijski čisto željezo otpornije je prema koroziji od tehničkog željeza, izuzevši slitine s kromom i niklom (nehrđajući čelik). Osim o čistoći, reaktivnost željeza s kisikom ovisi i o njegovu obliku. U finom usitnjenu željezo je zapaljivo, dok u suhom zraku oksidacija grumenata željeza započinje tek zagrijavanjem do temperature više od 150 °C.

Željezo reagira izravno s većinom nemetala pri umijerenim temperaturama i stvara binarne spojeve. Osim s kisikom, tako se spaja i s ugljikom, sumporom, nekim halogenim elementima, arsenom, fosforom i silicijem. S halogenim elementima željezo reagira već pri temperaturi višoj od 200 °C (s vlažnim klorom i na sobnoj temperaturi), pri čemu nastaju željezni(III) halogenidi. Od halogenih je elemenata jod najslabije oksidacijsko sredstvo, pa u reakciji željeza i joda nastaje željezni(II) jodid,  $\text{FeI}_2$ . Reakcijom s amonijakom pri temperaturi višoj od 400 °C nastaje tvrdi nitrid,  $\text{Fe}_2\text{N}$ , dok u reakciji s ugljikom, npr. pri proizvodnji željeza, nastaje vrlo tvrdi i krti cementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Željezo ugrijano na više od 500 °C reagira s vodenom parom uz nastajanje vodika i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , odnosno  $\text{FeO}$  ako je temperatura viša od 570 °C. Slično, željezo reagira i s ugljičnim(IV) oksidom na povišenoj temperaturi.

**Dobivanje željeza.** Glavne sirovine za dobivanje željeza jesu željezne oksidne rude hematit, magnetit i limonit te karbonatna ruda siderit (tabl. 1). U svijetu se glavna nalazišta željezne rude u eksploataciji nalaze u SAD, Velikoj Britaniji, zatim u području uz francusko-njemačku granicu, u Australiji, Svedskoj i Rusiji, a potencijalna su velika ležišta i u Brazilu, Čileu, Kubi, Venezueli, Kanadi i Indiji.

Željezo se dobiva redukcijom svojih ruda ugljikom iz koksa u visokoj peći. Tako nastaje *sirovo željezo*, koje uz druge sastojke (mangan, silicij, sumpor, fosfor i dr.) sadrži i ~4% ugljika. Zbog velikog udjela ugljika sirovo je željezo vrlo krhko, a u proizvode se može izravno oblikovati samo lijevanjem (*lijevano željezo*). Glavnina se sirovog željeza prerađuje u *čelik*, koji sadrži <1,7% ugljika i koji se svojim svojstvima ističe kao izvanredan tehnički i konstrukcijski materijal. Čeliku se mogu dodati i drugi elementi, uglavnom metali (mangan, krom, nikal, vanadij, volfram, molibden, titan), koji i u malim udjelima bitno poboljšavaju njegova mehanička i druga svojstva (*legirani čelici*). Sastav, struktura, svojstva, proizvodnja, prerada i vrste sirovog željeza i čelika detaljno su opisani u drugim člancima (v. *Čelik*, TE 3, str. 43; v. *Gvožđe*, TE 6, str. 309; v. *Ljevarstvo*, TE 7, str. 609).

**Kemijski čisto željezo** rijedak je proizvod. Razlog su tome vrlo ograničena upotreba (u metalurgiji praha i katalizi te za ugradnju u specijalne magnete), ali i mnogo slabija fizikalna i mehanička svojstva u usporedbi s čelikom (v. *Čelik*, TE 3, str. 46), tehnički složeni postupci proizvodnje zbog kemijske reaktivnosti čistog željeza te u skladu s tim i veći proizvodni troškovi.

Razlikuje se tehnički čisto (99,50...99,90% Fe), čisto (99,90...99,99% Fe) i vrlo čisto željezo (najmanje 99,99% Fe). Uobičajeni su postupci proizvodnje tehnički čistog i čistog željeza redukcija čistog željeznog oksida ili željeznog hidroksida

vodikom pri 700 °C (redukcijom na nižoj temperaturi dobiva se zapaljivi željezni prah), raspad pentakarbonilželjeza pri 250 °C (tzv. *karbonilno željezo*) i elektroliza otopine željeznog(II) klorida ili Mohrove soli (amonijsko-željezni sulfat). Vrlo čisto željezo proizvodi se rafinacijom zonskim taljenjem čistog karbonilnog ili elektrolitičkog željeza.

## ŽELJEZNE SLITINE

Glavne vrste željeza kao tehničkog materijala (lijevano željezo i čelik) smatraju se, u stvari, slitinama željeza i ugljika. Rastaljeno željezo može otopiti do 6,67% ugljika, a u čvrstom stanju poznato je više faza i strukturnih sastojaka slitine različitog sastava. Njihovo ravnotežno stanje na određenoj temperaturi prikazuje se dijagramom stanja željezo-ugljik (v. *Čelik*, TE 3, str. 49; v. *Toplinska obradba metala*).

Tablica 3  
VAŽNIJE FEROLEGURE

Naziv	Sastav	Uputnica
Ferokrom	>60% Cr	v. <i>Krom</i> , TE 7, str. 383.
Feromangan	75...92% Mn	v. <i>Mangan</i> , TE 7, str. 657.
Feromolibden	55...65% Mo	v. <i>Molibden</i> , TE 8, str. 645.
Feronikal	25...50% Ni	v. <i>Nikal</i> , TE 9, str. 343.
Feroniobij	30...60% Nb	v. <i>Niobij</i> , TE 9, str. 348.
Ferosilicij	15, 45, 70, 90% Si	
Ferotitan	28...75% Ti	v. <i>Titan</i> , TE 13
Ferovanadij	50...80% V	v. <i>Vanadij</i> , TE 13
Ferovolfram	81...83% W	v. <i>Volfram</i> , TE 13

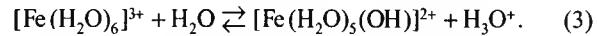
U željezne slitine ubrajaju se, dakako, i već spomenuti legirani čelici (v. *Čelik*, TE 3, str. 52), a također i specijalne željezne slitine koje se nazivaju *ferolegure*. To su tehničke slitine željeza koje sadrže veliki, često i pretežni udio drugih metala (tabl. 3). Od ferolegura se ne oblikuju konačni proizvodi, nego one služe kao tzv. *predslitine* za dodavanje određenog legiranog elementa prilikom proizvodnje legiranih čelika.

## ŽELJEZNI SPOJEVI

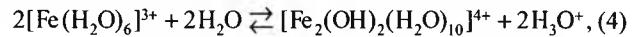
Željezo tvori mnoštvo spojeva, u kojima se pojavljuje u oksidacijskim stupnjevima 0, +2, +3, +4 i +6. Najvažniji su spojevi željeza oni u kojima je njegov oksidacijski stupanj +2 i +3. Poznato je i mnogo kompleksnih spojeva željeza, od kojih su najbrojniji oni oksidacijskog stupnja +3.

Željezo(II) tvori s većinom aniona soli svijetložute do tamne zelenosmeđe boje. Svojstvo je spojeva željeza(II) njihova osjetljivost na oksidaciju kisikom iz zraka, koja ovisi o vrsti aniona. Čvrsti hidroksidi vrlo se lako oksidiraju, dok su dvostruki sulfati, npr. Mohrova sol, stabilni. Dovoljno su stabilne i kisele vodene otopine koje sadrže željezni(II) ion.

Soli željeza(III) bezbojne su ili slabo obojene. Kao i željezni(II) ion, u vodenim je otopinama i željezni(III) ion kompleksno vezan sa šest molekula vode,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . To je prilično jaka kiselina ( $pK=3,05$ ), pa su otopine kisele zbog jake hidrolize:



Dodatkom karbonatnog iona vodenoj otopini željezni(II) soli taloži se željezni(II) karbonat,  $\text{FeCO}_3$ , dok dodatkom karbonatnog iona otopini željezni(III) iona ne nastaje taloženje željezni(III) karbonata, već se razvija ugljični(IV) oksid. Važna je i sljedeća reakcija hidrolize ( $pK=2,91$ ):

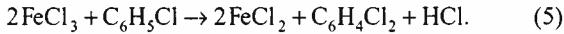


u kojoj nastaje binuklearni kation u kojem su atomi željeza povezani hidroksilnim skupinama. Ako se pH otopine povisi znatno iznad 2, povećava se broj atoma željeza u kationu, dok se konačno

## ŽELJEZO

ne istaloži hidratirani željezni(III) oksid. Željezni(II) ion lako se oksidira u željezni(III) ion kisikom, klorom, permanganatom, kloratom, nitratom, vodikovim peroksidom i bakrom. Većina je željeznih soli dobro topljiva u vodi, osim oksida, hidroksida, sulfida, karbonata, fosfata i željeznog(II) fluorida.

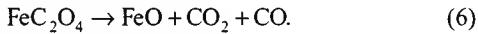
**Željezni(II) halogenidi.** Poznata su sva četiri halogenida željeza(II). Izravna sinteza željeznog(II) fluorida i željeznog(II) klorida iz elemenata nije moguća jer se zbog jakog oksidacijskog djelovanja fluora i klora željezo oksidira u oksidacijski stupanj +3. Bezvodni *željezni(II) fluorid*,  $\text{FeF}_2$ , pripravlja se stoga provođenjem fluorovodika iznad željeza zagrijanog do crvenog žara ili redukcijom željeznog(III) fluorida vodikom pri  $400^\circ\text{C}$ . Zagrijavanjem pri crvenom žaru u struji vodika nastaje elementarno željezo. Bezvodni *željezni(II) klorid*,  $\text{FeCl}_2$ , pripravlja se provođenjem klorovodika iznad zagrijanog željeza ili redukcijom željeznog(III) klorida vodikom. Prikladna je metoda priprave i zagrijavanje željeznog(III) klorida s klorbenzenom:



Bezvodni *željezni(II) bromid*,  $\text{FeBr}_2$ , može se pripraviti izravnom sintezom elemenata pri temperaturi crvenog žara. Reakciju treba provesti pažljivo, jer s viškom broma i pri višim temperaturama nastaje  $\text{FeBr}_3$ .

Sva četiri hidratirana dihalogenida mogu se pripraviti otapanjem željeza u pripadnoj halogenidnoj kiselini i kristalizacijom iz dobivene otopine. Najpoznatiji je *željezni(II) klorid tetrahidrat*,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , koji se dobiva kad se kristalizacija provodi pri temperaturi višoj od  $12,3^\circ\text{C}$ , dok pri nižim temperaturama nastaje heksahidrat. Modrozeleni monoklinski kristali tetrahidrata na zraku se razmaču i dobro su topljni u vodi. Tetrahidrat se rabi u proizvodnji bojila kao reducens.

**Željezni(II) oksid**,  $\text{FeO}$ , kristalizira u obliku crnih kubičnih kristala gustoće  $5,7\text{ g/cm}^3$ , koji se tale pri  $1369^\circ\text{C}$ . Taj je spoj baza, ali nije topljiv u vodi, nego u kiselinama. Pojavljuje se u prirodi, a laboratorijski se pripravlja zagrijavanjem željeznog(II) oksalata u vakuumu:



Može se pripraviti i provođenjem vodene pare preko željeza ugrijanog na više od  $570^\circ\text{C}$ , te redukcijom  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vodikom. Nastaje i zagrijavanjem željeza na temperaturi višoj od  $575^\circ\text{C}$  uz malen parcijalni tlak kisika. Lako se oksidira, pa nema točan stehiometrijski sastav, uvijek sadrži nešto iona  $\text{Fe}^{3+}$  i ima svojstva poluvodiča. U finom je razdjeljenju zapaljiv. Upotrebljava se u proizvodnji stakla jer mu daje zelenu obojenost, zatim kao sastojak keramičkih materijala te kao katalizator prilikom sinteze amonijaka, metanola i dr.

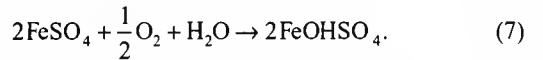
**Željezni(II) hidroksid**,  $\text{Fe(OH)}_2$ , nastaje kao bijeli talog kada se otopini željeznog(II) iona doda lužina. U prisutnosti kisika talog postaje zelenkast, brzo tamni te uskoro pocrni. Crna boja vjerojatno potječe od željeza oksidacijskog stupnja +2 i +3. Konačni je proizvod oksidacije crvenkastosmeđi hidratirani željezni(III) oksid. Hidroksid se primjenjuje za pripravu zelenkastog stakla i kao katalizator u procesu metanacije ugljičnog(II) oksida pri proizvodnji amonijaka.

**Željezni(II) sulfid**,  $\text{FeS}$ , zeleni je mineral koji se može pripraviti zagrijavanjem elemenata ili taloženjem iz vodenih otopina. U prirodi se pojavljuje kao mineral pirhotin nestehiometrijskog sastava. Netopljiv je u vodi, ali se otapa u anorganskim kiselinama uz nastajanje sumporovodika. Raspada se zagrijavanjem u vakuumu pri temperaturi višoj od  $1100^\circ\text{C}$ , dok zagrijavanjem u prisutnosti kisika nastaje oksid. Disulfid,  $\text{FeS}_2$ , javlja se u dva oblika, kao stabilniji pirit i manje stabilan markazit. Pirit je mineral zlatnožute boje i metalnog sjaja, a može se pripraviti zagrijavanjem željeza i sumpora, dok se markazit može dobiti samo taloženjem iz vodenih otopina. Pirit se rabi za proizvodnju sumpornog(IV) oksida koji služi za pripravu sulfita ili sumporne kiseline.

**Željezni(II) sulfat heptahidrat**, *zelena galica*,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , poznat je već od XIII. stoljeća. Njegovi svijetlozeleni monoklinski

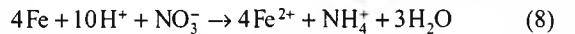
kristali vrlo su topljni u vodi. Dobiva se otapanjem željeza u razrijedenoj sumpornoj kiselini i kristalizacijom pri temperaturi nižoj od  $56^\circ\text{C}$ . Pri temperaturi višoj od  $56^\circ\text{C}$  kristalizira tetrahidrat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , u temperaturnom području od  $65\cdots 300^\circ\text{C}$  stabilan je monohidrat, a zagrijavanjem u struji vodika pri više od  $300^\circ\text{C}$  dobiva se amorfni bezvodni sulfat,  $\text{FeSO}_4$ . Željezni(II) sulfat može se dobiti i oksidacijom pirita kisikom na vlažnom zraku, a nastaje i kao sporedni proizvod prilikom čišćenja željeznih površina sumpornom kiselinom prije pocinčavanja, elektrokemiskog nanošenja metala ili emajiranja, pri proizvodnji kositra, kromnog alauna i titanovog bjelila,  $\text{TiO}_2$ .

Zelena galica najvažnija je tehnička sol željeza. Polagano se oksidira zrakom i prelazi u žutosmeđi željezni(III) hidroksidsulfat:



Otopine željeznog(II) sulfata reduciraju nitrate i nitrite do dušičnog(II) oksida, koji s ionom željeza daje smeđe obojeni kompleks  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ , što je osnova analitičkog dokaza prisutnosti nitrata i nitrita. Zelena galica rabi se za pripravu željeznog(III) oksida, u bojadisarstvu i kožarstvu, za proizvodnju tinte, za dezinfekciju i dezodoraciju, kao adstringent u veterinarstvu i dr. Lako stvara dvostrukе soli, od kojih je najpoznatija *Mohrova sol*,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Mohrova sol stabilna je na zraku i u slabo kiselim otopinama te se upotrebljava u volumetrijskoj analizi, a služi i kao katalizator u reakcijama redukcije. Pripravlja se kristalizacijom iz sumpornom kiselinom zakiseljene vodene otopine koja sadrži ekvivalentne količine amonijeva sulfata i željeznog(II) sulfata.

**Željezni(II) nitrat heksahidrat**,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kristalizira u obliku zelenih rompskih kristala dobro topljivih u vodi. Otapa se u vlastitoj kristalnoj vodi pri temperaturi od  $60,5^\circ\text{C}$ . Pripravlja se otapanjem željeza u višku razrijeđene hladne dušične kiseline:



ili reakcijom barijeva nitrata i željeznog(II) sulfata. Iz otopine kristalizira sa 6 ili 9 molekula kristalne vode. Monoklinski su kristali nonahidrata bezbojni do svijetloljubičasti. U zagrijanoj otopini, osobito u kiseloj sredini, nitratni ion oksidira željezni(II) ion u željezni(III) ion. Heksahidrat se rabi prilikom štavljenja kože, kao močilo u bojadisarstvu, za proizvodnju berlinskog morila te kao adstringens pri krvarenju u želucu i crijevima.

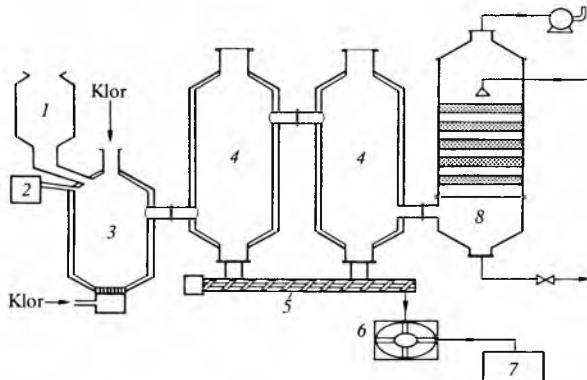
**Željezni(II) karbonat**,  $\text{FeCO}_3$ , nastaje kao bijeli talog dodatkom otopine alkalijskog karbonata otopini koja sadrži željeznu(II) sol. Talog tamni djelovanjem kisika iz zraka. U prirodi se pojavljuje kao mineral siderit. Otapa se u vodi koja sadrži otopljeni ugljični(IV) oksid, pri čemu nastaje željezni(II) hidrogenkarbonat. Oksidacijom s kisikom iz zraka oslobođa se ugljični(IV) oksid i taloži se hidratirani željezni(III) oksid. Prirodne vode koje sadrže mnogo željeza stoga se ne upotrebljavaju u industriji, a niti za piće. Željezni(II) karbonat služi za sprečavanje gorenja i za dodatak željeza stočnoj hrani.

**Željezni(II) acetat tetrahidrat**,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dobiva se otapanjem željeznih strugotina u octenoj kiselini. Sol koja nastaje kristalizacijom sadrži željezo u oksidacijskim stupnjima +2 i +3. Rabi se i kao katalizator u organskoj sintezi, u bojadisarstvu, kao močilo i u medicini kao adstringens.

**Željezni(III) halogenidi.** Poznata su tri halogenida željeza oksidacijskog stupnja +3: fluorid, klorid i bromid. U bromidu se već očituje oksidacijsko djelovanje željeza(III) na anion, pa zagrijavanjem vodene otopine željezo oksidira bromidni ion u elementarni brom. Kako se jodidni ion još lakše oksidira, to željezni(III) jodid nije moguće pripraviti.

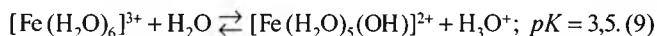
Bezvodni *željezni(III) klorid*,  $\text{FeCl}_3$ , kristalizira u obliku heksagonalnih kristala metalnog sjaja, s gustoćom  $2,89\text{ g/cm}^3$ . Pripravlja se izravnom sintezom, zagrijavanjem željeza u suhom kloru pri temperaturi od  $650^\circ\text{C}$ , pri čemu nastali  $\text{FeCl}_3$  sublimira kao dimer,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Prikladnom konstrukcijom postrojenja (sl. 1) za dobivanje željezni(III) klorida izravnom sintezom (u atmo-

sferi bez vlage) i kontroliranim uvođenjem željeznih strugotina potrebna se temperatura održava toplinom oslobođenom u reakciji. Na početku rada u jammu se peć ubacuju željezne strugotine zagrijane na 500 °C, a klor se uvodi na dnu peći. Kad se postigne temperatura od 650 °C, željezo se kontrolirano dozira vibracijskim dozatorom, a regulira se i dotok klora, tako da se u peći održava potrebna temperatura. Radi se s viškom klora od 10–30% kako bi se spriječilo nakupljanje željeznog(II) klorida u peći. Nastali željezni(III) klorid sublimira i uvodi se s viškom klora u vodom hlađeni toranj, gdje se kondenzira. Kristali otpadaju s površine tornja i padaju u pužni transporter kojim se odvode u mlin, a zatim u spremnik. Višak se klora apsorbira u tornju u otopini vapnenog mlijeka, sode ili natrijeva hidroksida.



Sl. 1. Postrojenje za dobivanje željeznog(III) klorida izravnom sintezom.  
1 spremnik željeznih strugotina, 2 vibracijski dozator, 3 jammna peć, 4 odjivač sublimata, 5 pužni transporter, 6 mlin, 7 spremnik željeznog(III) klorida, 8 apsorpcijski toranj

**Željezni(III) klorid heksahidrat**,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pripravlja se otapanjem željeza u solnoj kiselini uz uvođenje klora radi oksidacije željeza. Iz otopine se uparivanjem dobivaju prljavo žute kristalne grude, koje se na zraku razmaču. Heksahidrat je stabilan pri temperaturi nižoj od 27 °C. Njegova vodena otopina reagira kiselo zbog hidrolize, a smedu boju dobiva zbog prisutnosti iona  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ :



U koncentriranim otopinama željeznog(III) klorida, kloridni ion se kompleksno veže sa željezom, pa prevladava ion koji postoji u heksahidratu kao krutini, tj.  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Naime, u heksahidratu ne postoji ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  već oktaedarska molekula  $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , a preostale su dvije molekule vode vezane kao kristalna voda. Željezni(III) klorid rabi se kao kemijski reagens, za nagrizanje i otapanje metala, npr. bakra za izradbu tiskanih pločica u elektrotehnici, kao koagulans za čišćenje otpadnih voda, kao oksidacijsko i kondenzacijsko sredstvo, pri proizvodnji pigmenta, za proizvodnju tinte itd.

**Željezni(III) oksid**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kristalizira u obliku crveno-smeđih do crnih romboedarskih kristala gustoće 5,12–5,24 g/cm<sup>3</sup>. Bazičnog je karaktera i netopljiv u vodi, a topljiv u solnoj ili sumpornoj kiselini. Pojavljuje se u dvije modifikacije:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sa strukturom korunda i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sa strukturom sličnom strukturi spinela. U prirodi je  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  poznat kao mineral hematit, koji je najvažniji mineral za dobivanje željeza. Pri 900 °C  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  reagira s klorom, pri čemu nastaje  $\text{FeCl}_3$ . Talište  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je pri 1565 °C, a tada počinje i njegov raspad.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pripravlja se laboratorijski zagrijavanjem  $\text{FeOOH}$  pri 200 °C. Sporedni je proizvod pri dobivanju glinice iz boksita, a rabi se kao sredstvo za pročišćavanje plinova, crveni pigment, sredstvo za poliranje, katalizator reakcija oksidacije i polazni spoj za pripravu ferita.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je metastabilan, a pripravlja se pažljivom oksidacijom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Zagrijavanjem na zraku prelazi u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Feromagnetičan je pa se rabi kao magnetni materijal za magnetne vrpce ili folije.

**Feriti**. Feritima se nazivaju miješani oksidi željeza(III) i oksida dvolaventnog metala,  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ili  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ . U ferite se

ubraja i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ili  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ , koji kristalizira u obliku crnih kubičnih kristala gustoće 5,15–5,25 g/cm<sup>3</sup>, koji se tale pri 1538 °C. U prirodi se pojavljuje kao mineral *magnetit*. Feromagnetičan je i vodi struju, netopljiv je u vodi, a topljiv u jakim kiselinama. Zagrijavanjem na zraku pri temperaturi do 330 °C polaganom se oksidira u feromagnetični  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Zagrijavanjem na mnogo višoj temperaturi nastaje  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Pripravlja se oksidacijom željeza uz manjak kisika ili zagrijavanjem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pri temperaturi višoj od 1400 °C. Izgaranjem pentakarbonilželjeza u plameniku pri temperaturi od 1300–1400 °C nastaje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u vrlo finom usitnjenu i podjednake veličine čestica. Rabi se pri izradbi elektroda, magnetnih vrpca za snimanje zvuka, kao katalizator (10–100 m<sup>2</sup>/g), sredstvo za bojenje stakla, sredstvo za poliranje i dr.

Feriti su važni u elektrotehnici kao materijali za izradbu magneta ili kao tijela za visokofrekventne transformatore i zavojnice, što ovisi o kristalnoj strukturi i svojstvima sadržanog dvovalentnog metala. Pripravljaju se zagrijavanjem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s karbonatom odgovarajućeg metala, a imaju strukturu spinela ili inverznog spinela.

**Željezni(III) hidroksid**,  $\text{Fe(OH)}_3$ , nije poznat, a crvenosmeđi talog koji nastaje dodatkom amonijaka otopini željeznih(III) soli sadrži različit udio vode, pa se zapravo radi o hidratiranom željeznom(III) oksidu. Svježe pripravljen talog lako je topljiv u mineralnim kiselinama, pri čemu nastaju željezne(III) soli, a vrlo slabo topljiv u lužinama. Taljenjem s alklijama nastaju kompleksni oksidi, feriti. Svježe istaložen talog stajanjem pod vodom prelazi u nestabilni  $\gamma\text{-FeOOH}$  (*lepidokrotit*), koji polagano prelazi u stabilniji  $\alpha\text{-FeOOH}$  (*getit*). Zagrijavanjem svježeg taloga do 200 °C ili zagrijavanjem lepidokrokitasta nastaje  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dok zagrijavanjem na više od 200 °C ili zagrijavanjem getita nastaje  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Željezni(III) sulfat**,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , dobiva se kao bijeli prah zagrijavanjem bezvodnog željeznog(II) sulfata s koncentriranom sumpornom kiselinom. Može se pripraviti i oksidacijom željezogn(II) sulfata u otopini dušičnom kiselinom ili otapanjem željezogn(III) oksida u sumpornoj kiselini. Iz otopine se, već prema uvjetima, kristalizacijom dobivaju kristali s različitim brojem molekula kristalne vode. Poznati su trihidrat, heksahidrat, nonahidrat i dodekahidrat.

Bezvodni željezni(III) sulfat slabo je topljiv u hladnoj vodi, a otapanjem u vrloj vodi hidrolizom nastaje hidratirani željezni(III) oksid. Zagrijavanjem se željezni(III) sulfat raspada na željezni(III) oksid i sumporni(VI) oksid. Rabi se kao koagulant za čišćenje voda, kao močilo u bojadisarstvu, za pripravu berlinskog modrila i kao reagens.

Poznat je i cijeli niz *alauna željeza*, od kojih su najvažniji kaljisko-željezni alaun,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , i amonijsko-željezni alaun,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , koji je važan reagens, a rabi se i kao sredstvo za nagrizanje.

**Željezni(III) nitrat**,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , kristalizira sa šest ili devet molekula vode. To su ljubičasti kristali topljivi u vodi i alkoholu, a nastaju djelovanjem dušične kiseline u suvišku na željezo. Prilikom maseni udio dušične kiseline mora biti veći od 25%. Nitrat se rabi kao močilo pri bojenju tekstila i kao analitički reagens.

**Željezni(III) acetat**,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , pripravlja se industrijski otapanjem željeza u acetatnoj kiselini, te propuhivanjem zraka radi oksidacije željeza. Rabi se kao sredstvo za nagrizanje, kao katalizator u organskim reakcijama oksidacije i kao sirovina za pripravu drugih spojeva željeza.

**Amonijsko-željezni(III) oksalat trihidrat**, kojemu je formula  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kristalizira u obliku zelenih u vodi lako topljivih kristala. Djelovanjem svjetlosti željezo oksidira oksalnu kiselinu u  $\text{CO}_2$ , pri čemu se ono reducira u oksidacijski stupanj +2. Zbog toga se taj spoj rabi za mjerjenje količine svjetlosti i izradbu papira za kopiranje nacrtâ.

**Kompleksni spojevi željeza**. Željezo se u kompleksnim spojevima nalazi s oksidacijskim stupnjem 0, +2, +3 i +6. Kompleksi oksidacijskog stupnja +2 najčešće su oktaedarske strukture. Visokospinski oktaedarski kompleksi željeza(II) nisu osobito stabilni, no niskospinski, dijamagnetični kompleksi željeza(II), posebno cijano-kompleksi, vrlo su stabilni. Najbrojniji su kom-

pleksi oksidacijskog stupnja +3, koji su većinom također oktaedarske strukture. Postoje i kompleksni spojevi u kojima željezo ima negativan oksidacijski stupanj, kao što je npr.  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  u kojem je oksidacijski stupanj željeza -2.

Od kompleksnih spojeva u kojima je oksidacijski stupanj željeza 0 vrlo je poznat pentakarbonilželjezo(0),  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . To je svjetložuta tekućina s vrelistom  $20^\circ\text{C}$  i gustoćom  $1,49\text{ g/cm}^3$ . Vrlo je kancerogeno, dopuštena je koncentracija u zraku  $0,08\text{ mg/m}^3$ . Pripravlja se reakcijom željeza i ugljičnog(II) oksida pri temperaturi od  $100\cdots200^\circ\text{C}$  pod tlakom od  $50\cdots200$  bar. Daljim zagrijavanjem na više od  $200^\circ\text{C}$  ravnoteža se pomiče na stranu reaktanata i spoj se raspada. Željezo koje pritom nastaje naziva se karbonilno željezo. Ono je vrlo čisto i sadrži samo tragove ugljika i kisika. Pentakarbonilželjezo nije topljivo u vodi, ali se otapa u organskim otapalima, npr. u benzenu i petroleteru.

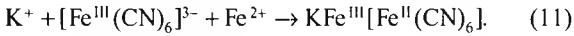
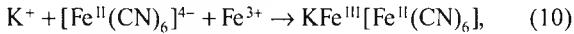
U vodenim otopinama postoji ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , nestabilan, paramagnetičan visokospinski kompleks oktaedarske građe. Među stabilne dijamagnetične komplekse željeza(II) ubraja se najpoznatiji cijanokompleks,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , tj. heksacijanoferati(II) ion i spojevi koji se od njega odvode. U kiselim vodenim otopinama željeza(III) postoji ion  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ , paramagnetičan visokospinski kompleks oktaedarske građe, koji je jaka kiselina i vrlo je podložan hidrolizi.

*Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat*,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , žuta krvna sol, u obliku je žutih kristala dobro topljivih u vodi. Važna je industrijska kemikalija. Dobiva se dodavanjem željezognog(II) sulfata otopini kalijeva cijanida sve dok ne započne taloženje željezognog(II) cijanida, a zatim filtriranjem, isparavanjem vode i kristalizacijom. Može se pripraviti i reakcijom kalijeva cijanida i željezognog(II) sulfata. Prvo nastaje kalcijev heksacijanoferat(II), koji se prevodi u kalijev spoj taloženjem s kalijevim kloridom i obradbom s kalijevim karbonatom.

Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat je dijamagnetičan, a kristalizira u monoklinskom i tetragonskom sustavu. Dobro je topljiv u vodi, topljiv je u acetonu, a netopljiv u alkoholu i eteru. U slabo kiselim otopinama oksidira se kisikom iz zraka i nastaje tzv. berlinsko modrilo,  $\text{Fe}^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3$ . Djelovanjem vruće razrijeđene otopine sumporne kiseline raspada se uz razvijanje cijanovodika. To je vrlo stabilan kompleks, u kojem se samo jedna cijanidna skupina može zamjeniti drugim ligandom, npr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$  i dr. Takvi se spojevi nazivaju *prusijati*, a najpoznatiji je nitrozilprusijat,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , karakterističan reagens za hidrogensulfidni ion.

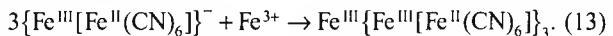
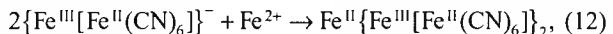
Kalijev heksacijanoferat(II) nastaje i prilikom čišćenja rasvjetnog plina od cijanovodika. Rabi se za pripravu berlinskog modrila, prilikom bojenja tkanina, kao kemikalija, u fotografiji, bogađarstvu, analitičkoj kemiji, pri elektroplatiranju, u postupcima graviranja i litografije te u analitičkoj kemiji.

*Kalijev heksacijanoferat(III)*,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , stabilan je niskospinski kompleks, najpoznatiji cijano-kompleks željeza(III), a zbog svoje boje poznat pod nazivom crvena krvna sol. Najjednostavnije se pripravlja oksidacijom vodenе otopine kalijeva heksacijanoferata(II) klorom ili elektrokemijski na anodi te uparivanjem i kristalizacijom. Dobro je topljiv u vodi, topljiv je u acetonu, a netopljiv u alkoholu. Otronviji je od kalijeva heksacijanoferata(II). Rabi se za proizvodnju pigmenata, za štavljenje kože te kao katalizator u reakcijama oksidacije i polimerizacije. Njegova je lužnata otopina jako oksidacijsko sredstvo. Djelovanjem vruće razrijeđene sumporne kiseline na kalijev heksacijanoferat(III) oslobada se vrlo otrovan cijanovodik. Žuta i crvena krvna sol osjetljivi su reagensi zaione željeza  $\text{Fe}^{3+}$ , odnosno  $\text{Fe}^{2+}$ , a u obje reakcije nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog istog sastava:



Nastajanje spoja istog sastava tumači se oksidacijskim djelovanjem heksacijanoferatnog(III) iona, koji u prvom stupnju reakcije oksidira ion  $\text{Fe}^{2+}$  u ion  $\text{Fe}^{3+}$ , pri čemu se sam reducira u heksacijanoferatni(II) ion. Kompleksni anion  $\text{Fe}^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^-$  na-

ziva se *berlinatni ion*. Ako se gornje reakcije provode uz višak iona  $\text{Fe}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$ , nastaju talozi modre boje, željezni(II) berlinit, poznat pod nazivom netopljivo *Turnbullovo modrilo*, odnosno, željezni(III) berlinit, poznat pod nazivom netopljivo *berlinsko modrilo*:

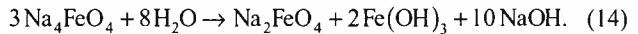


*Željezni(III) tiocijanat*,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , kristalizira u obliku tamnoljubičastih kristala, a pripravlja se djelovanjem tiocijana na željezo ili iz eterske otopine dobivene ekstrakcijom vodenе otopine natrijeva tiocijanata i neke željezne(III) soli. Vrlo je topljiv u vodi, a kristalizacijom iz vodenе otopine dobiva se crveni trihidrat,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Željezni(III) ion s tiocijanatnim ionom daje različite crveno obojene komplekse, od kompleksa  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  do  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Reakcija željezne(III) soli i tiocijanatnog iona uzima se u kvalitativnoj kemijskoj analizi za dokazivanje željeza, odnosno tiocijanata.

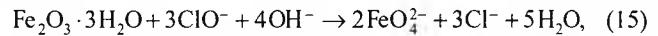
Poznati su mnogi organometalni spojevi željeza, a otkriće ferocena 1951. godine (v. *Organometalni spojevi*, TE 9, str. 716) dalo je snažan poticaj istraživanju organometalnih spojeva prijelaznih elemenata.

*Hemoglobin* je homeoproteid, konjugirana bjelančevina sačinljena od bjelančevine globina (maseni udio 94%) i crvene boje nazvane hem (6%), koja je kompleks željeza(II) s protoporfirinom. Hemoglobin je grimizno crvena kristalna tvar, topljiva u vodi, a netopljiva u alkoholu. Lako veže i otpušta kisik, što ovisi o parcijalnom tlaku kisika. Vezanjem kisika u organu za disanje nastaje oksihemoglobin, koji se arterijama dovodi u stanice. Hemoglobin veže i ugljični(IV) oksid, pa se ~20% ugljičnog(IV) oksida tako prenosi iz stanica u organe za disanje. Time se smanjuje koncentracija otopljenog ugljičnog(IV) oksida u krvi i utječe na pH krvi. Hemoglobin se spaja i s ugljičnim(II) oksidom, i to 200 puta lakše nego s kisikom, što je i uzrok velike otronnosti ugljičnog(II) oksida. U krvi čovjeka masena je koncentracija hemoglobina  $130\cdots160\text{ g/L}$ , a od ukupnog željeza, koje se u čovjeku mase 70 kg procjenjuje na 4 g, ~66% je vezano na hemoglobin.

*Oksferati* (okso-spojevi željeza). Oksferatima se nazivaju spojevi u kojima se željezo može nalaziti u oksidacijskom stupnju +4, +5 ili +6, tj. koji sadrže anione  $[\text{FeO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{FeO}_4]^{3-}$  ili  $[\text{FeO}_5]^{4-}$ . Pripravljeni su, npr., stroncijev i barijev ferat(IV), koji sadrže tetraedre  $[\text{FeO}_4]^{4-}$ . Međutim, natrijev ferat(IV),  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ , ne sadrži te tetraedre, već je to smjesa oksida, a pripravlja se zagrijavanjem smjese natrijeva oksida i željezognog(III) oksida u množinskom omjeru 4 : 1 pri  $450^\circ\text{C}$  u struji kisika. U vodenim otopinama nije stabilan i lako se disproporcioniра:



Kalijev ferat(V) može se pripraviti zagrijavanjem smjese kalijeva hidroksida i kalijeva ferata(VI) pri  $600\cdots700^\circ\text{C}$ . Zagrijavanjem na više od  $700^\circ\text{C}$  raspada se na  $\text{KFeO}_3$ , kalijev oksid i kisik. Alkalijski ferati(VI) pripravljaju se najjednostavnije, i to oksidacijom hidratiranog željezognog(III) oksida s hipokloritom u lužnatoj otopini:



a zatim taloženjem kao kalcijeva, stroncijeva ili barijeva sol. U vodenim otopinama feratni(VI) ion nije stabilan, u neutralnoj ili kiseloj otopini raspada se brzo na ion  $\text{Fe}^{3+}$ , vodu, kisik i ozon. Raspad je polaganiji u lužnatom mediju. Ferat(VI) vrlo je jako oksidacijsko sredstvo u kiselom mediju, te npr. pri sobnoj temperaturi oksidira amonijak do dušika.

LIT.: J. C. Bailar, Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1975. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements. Pergamon press, Oxford 1984. – Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry. Van Nostrand Co., New York 1984. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.