

## Szervetlen kémia II

1. Az s-mező fémeinek általános jellemzése.
2. A p-mező fémeinek általános jellemzése, az alumínium és vegyületei
3. A d-mező elemeinek általános jellemzése
4. Az f-mező elemeinek általános jellemzése
5. A fémek előállításának fontosabb módszerei (típusonként egy-egy konkrét példával)
6. Ötvözetek
7. A fémek hidrogén- és halogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)
8. A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)
9. A fémek oxosavai, izo és heteropolisavak (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)
10. Az elemek szulfidjai, nitridjei, karbidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)
11. Koordinációs vegyületek I. (Kristálytér-elmélet)
12. Koordinációs vegyületek II. (stabilitás, labilitás, szerkezet, komplexképzésre utaló változások)

# Szervetlen kémia II

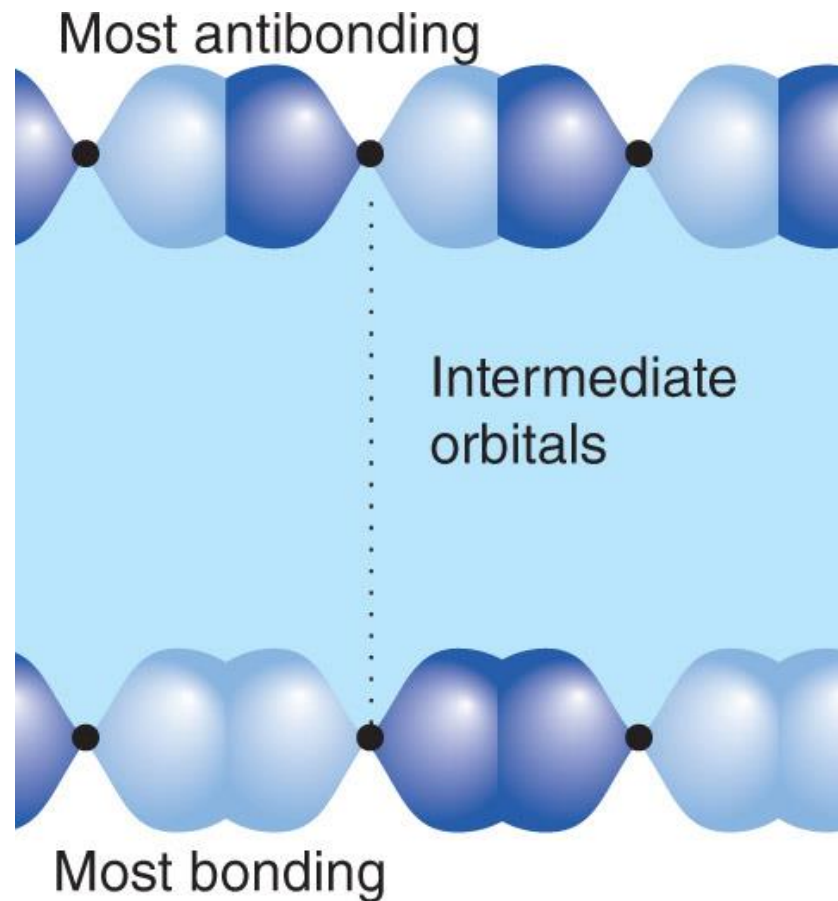
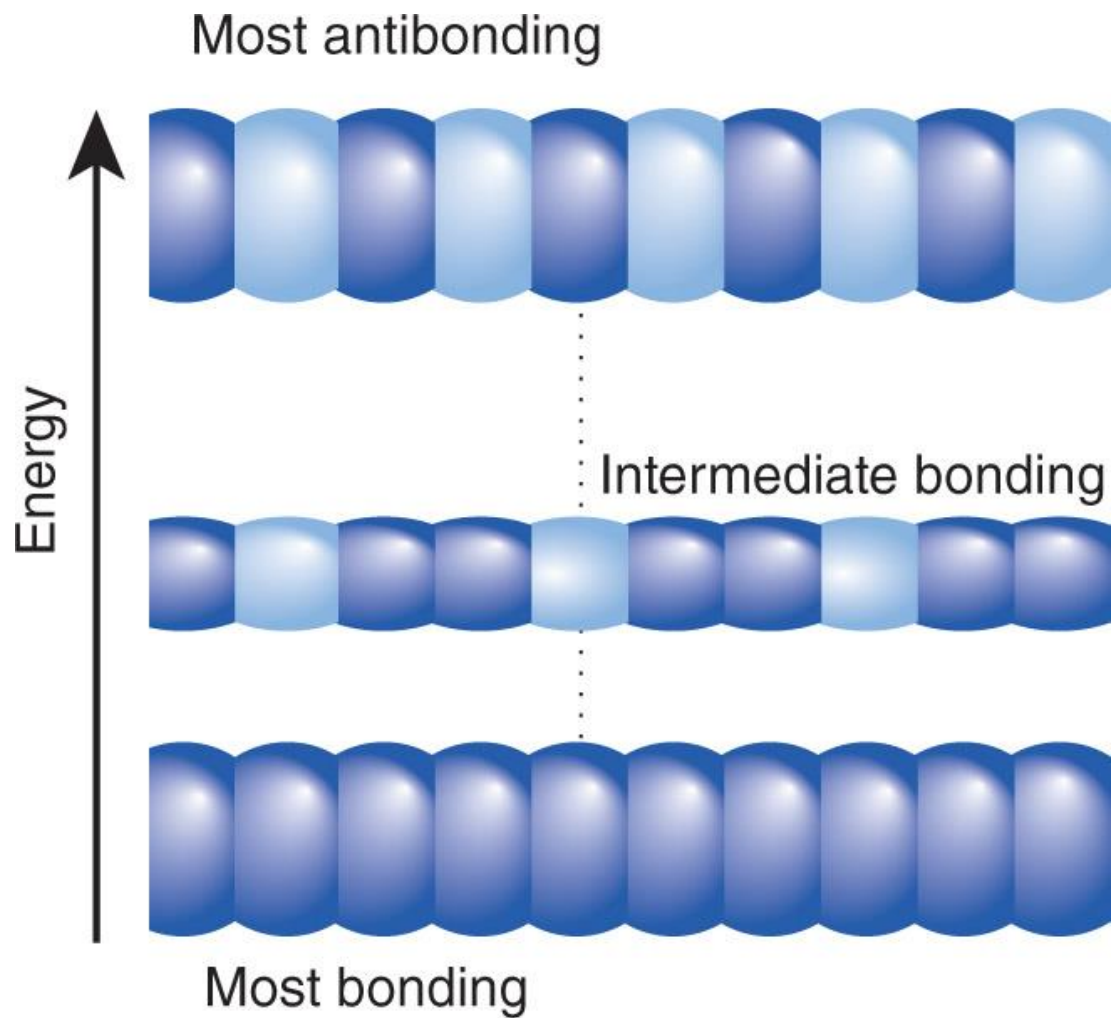
Bodor-Papp: Szervetlen kémia,  
Rohonczy (Csákvári): Szervetlen kémia,  
Nagy József: Általános és szervetlen kémia,  
[Atkins-Weller-Overton-Rourke-Armstrong Inorganic Chemistry 7ed.]  
(persze más könyvből is meg lehet tanulni az anyagot...)

Írásbeli vizsga, teszt, periódusos rendszer használható; egyszerű választás,  
gyakorlótesztek, próbatesztek elérhetőek lesznek

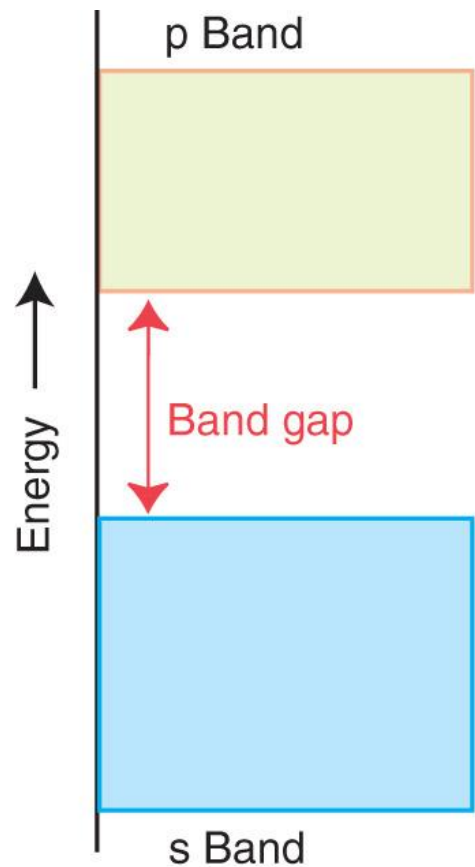
## Fémek sajátosságai általában

- fémes kötés: elektronok szabadon mozognak
- fémes színűek
- jó hővezetők és elektromos vezetők
- keménységük széles skálán mozog
- sűrűségük széles skálán mozog
- olvadás és forráspontjuk széles skálán mozog
- szilárd állapotban fémes kötéssel összetartott rács:
  - rácspontokban atomtörzsek, köztük delokalizált elektronfelhő
- pozitív töltésű ionokat képeznek leggyakrabban
- egymással ötvözeteket tudnak képezni
- gyakran képeznek koordinációs vegyületeket, komplexeket
- a legtöbb elem fém
- ("old-school" csoportosítás, csak érdekességképp: fémek (Li-Fr, Ca-Ra), félfémek (**Be**, Si, Ge, As, Sb, Te, Po), másodfajú fémek (**Mg**, Cu-Au, Zn-Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi), átmeneti fémek, lantanoidák és aktinidák)

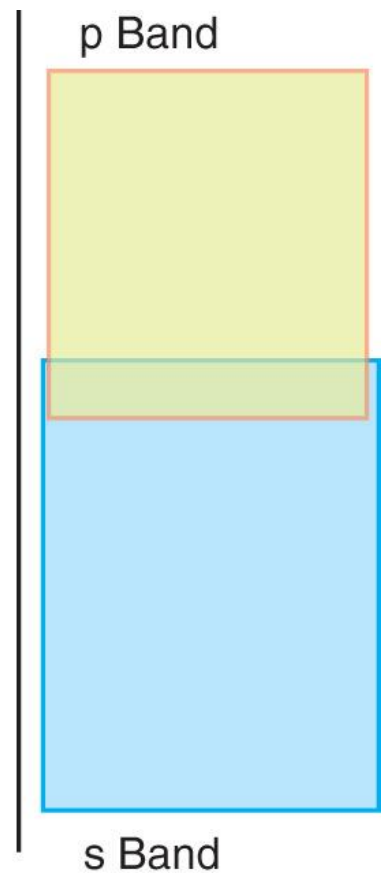
# Fémek sávmélete



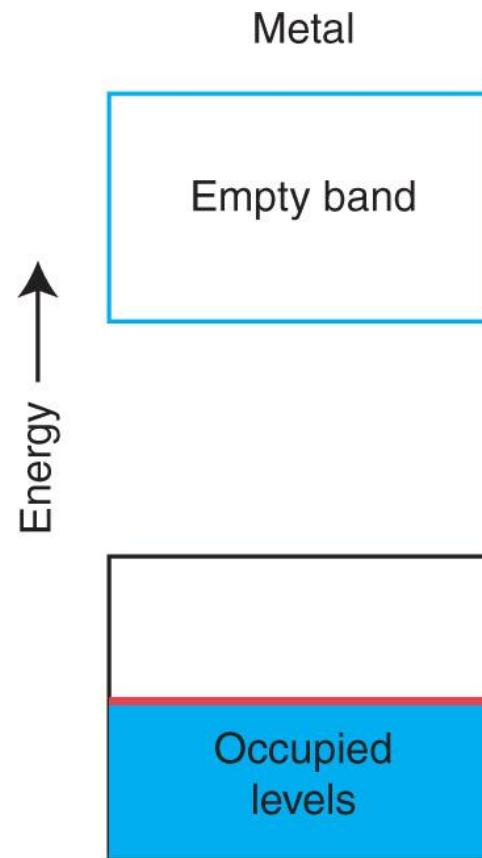
# Fémek sávmélete



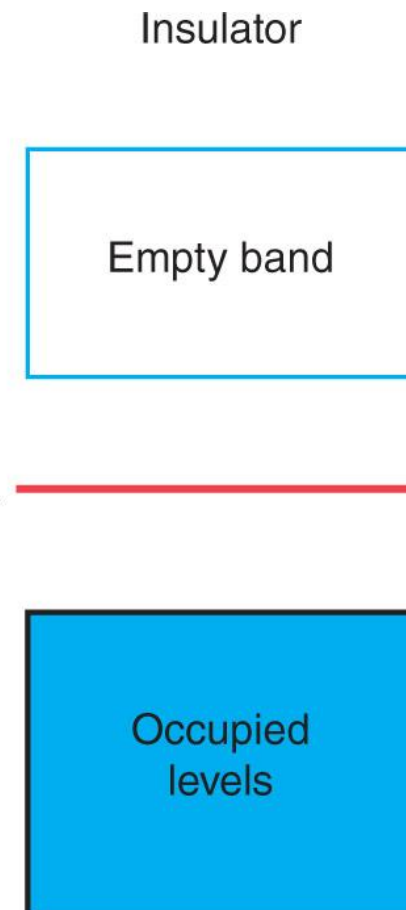
(a)



(b)



(a)



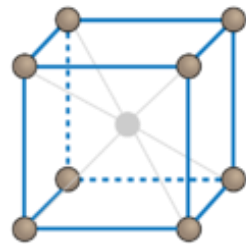
(b)

## Fémek sajátosságai általában

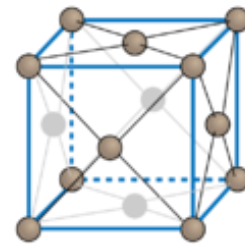
- kristályrács, fémrács
- sáv szerkezet és következményei
- sűrűség:  $5 \text{ g/cm}^3$  –nél kisebb sűrűség: könnyűfém, egyébként nehézfém
- halmazállapot: szobahőmérséklet, szilárd, kivéve Hg, de Ga és Cs 30 fokon olvad
- nemfémek o.p.-ja szélesebb tartományon változik, mint fémeké
- szilárdság: fémek megmunkálhatók, alakíthatók, függően a rácstípustól, és mikrokristályosságtól (ideális fémrács könnyen elmozdul szimmetria miatt, de mikrokristályok már nem)
- hőtágulás: kristálytani fő tengelyek szerint változhat a hőtágulási együttható ha mikrokristályos és rendezetlen, akkor viszont izotróp (minden irányban ugyanakkora a hőtágulási együttható)
- jó hővezetőképesség, jó elektromos vezetőképesség
- mágneses sajátosságok: paramágneses, diamágneses, ferromágneses anyagok (párosított, párosítatlan spínek; megmaradó, nem megmaradó mágnesesség)
- ötvözeteket képeznek (fémek egymás elegyei, keverékei); mechanikai tulajdonságok hangolhatók

# A fémek kristálytani jellemzése

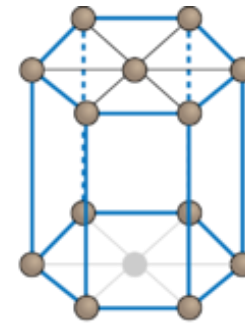
- ionos és fémes kötés nem irányított, kovalens kötés igen (pályakép, kvantummechanika!)
- fémek esetén gömbök rendezett halmaza jó modell (kovalens rácsoknál nem jó!)
- kristálytani alapismeretek, rács típusok
- illeszkedési elvek, koordinációs szám, következmények (keménység, olvadáspont)
- szoros illeszkedés
- rács típusok az egyes főcsoportokban
- leggyakoribb fémrácsok:
  - laponcentrált köbös rács (fcc, face-centered cubic),
  - térbcentrált köbös rács (bcc, body-centered cubic),
  - laponcentrált hexagonális rács (hpc, hexagonal close packed)



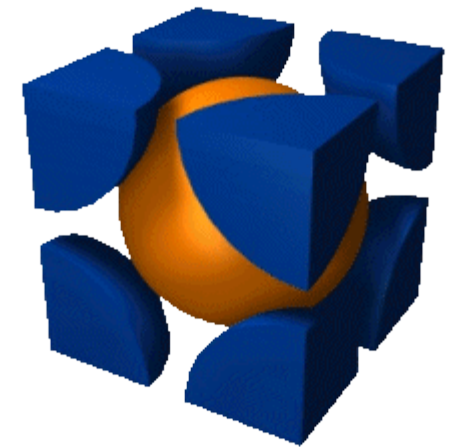
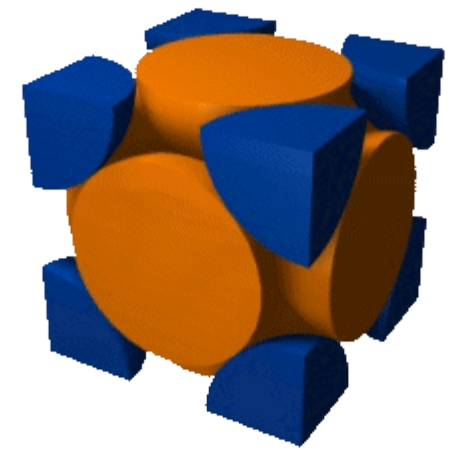
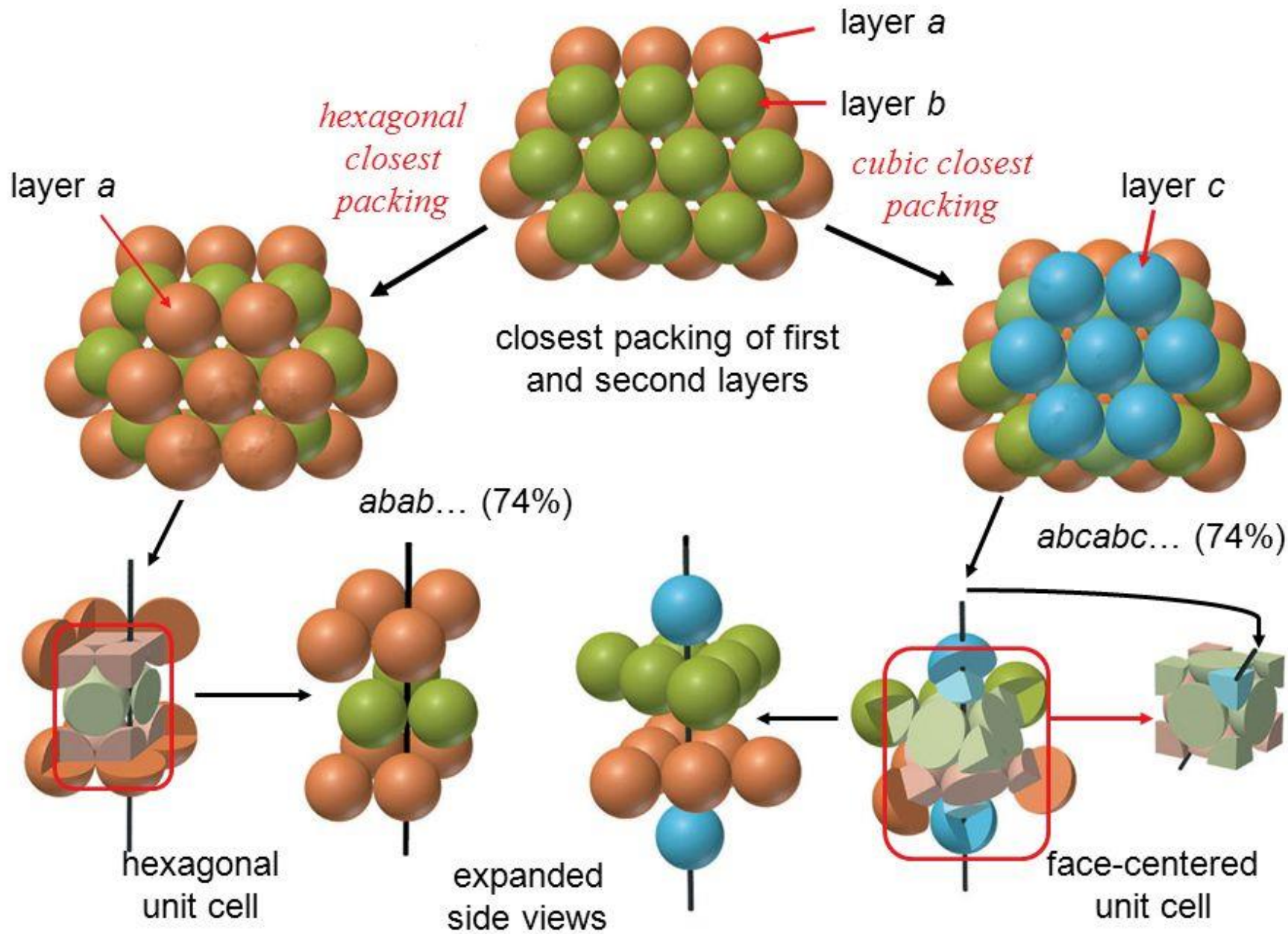
**Cubic body centered (bcc)**  
*Fe, V, Nb, Cr*



**Cubic face centered (fcc)**  
*Al, Ni, Ag, Cu, Au*



**Hexagonal**  
*Ti, Zn, Mg, Cd*



## Kristálytani alapfogalmak

- kristályrács
- elemi cella
- szimmetria: triklin, monoklin, trigonális, hexagonális, rombos, tetragonális, köbös
- illeszkedési kérdések: szoros, nem szoros
- azonos atomok, többféle atom
- indexelés, Miller index
- kristály hasadása, felszín, felszíni atomok
- belső és felszíni atomok
- mekkora atomszámnál fémes kristály a fém (elektronszerkezeti probléma)
- kristályhibák
- fizikai módszerek kristályok sajátosságainak a meghatározására (diffrakációs eljárások)

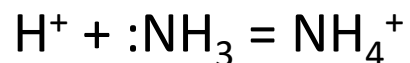
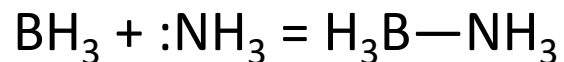
## Allotrópia, fémek kontextusában

- egy perióduson belül kisebb rendszám felé nő a fémes jelleg
- egy oszlopon belül felülről lefelé nő a fémes jelleg
- egyes elemeknek lehet fémes és nemfémes allotrópja: As

## Lewis sav-bázis elmélet, hard-soft osztályozás

### Lewis sav-bázis elmélet

- (Lewis) bázis az a molekula, amely elektronpárt tud átadni (elektronpár donor)
- (Lewis) sav az a molekula, amely elektronpárt tud fogadni (elektronpár akceptor)
- tulajdonképpen a datív (koordinatív) kötés sav-bázis típusú leírása



- a Lewis savak elektronhiányosak, elektrofil karakterűek
- Lewis bázisok nemkötő elektronpárral rendelkeznek, nukleofil karakterűek
- a képződött vegyületekben általában az atomok körül a (Lewis) oktett szerkezet megvalósul

## Lewis sav-bázis elmélet, hard-soft osztályozás

- szerves kémiában, fémorganikus kémiában, komplexkémiában használatos sav-bázis elmélet
- Lewis savak: kationok (pl.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , stb.); elektronhiányos molekulák (pl.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , stb.)
- Lewis bázisok: anionok ( $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cp}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , stb.); magányos elektronpárt tartalmazó molekulák (pl.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , piridin, aminok,  $\text{CO}$ , stb.); többszörös kötést tartalmazó vegyületek (pl. olefinek, aromás vegyületek, stb.)
- soft bázis: laza elektronhéj, könnyen polarizálható, könnyen oxidálható, kis elektronegativitás
- soft sav: akceptoratom nagy méretű, kisebb pozitív töltés, laza elektronhéj
- hard bázis – hard savval kedvező; soft bázis soft savval kedvező

## Lewis sav-bázis elmélet, hard-soft osztályozás

**TABLE 5.4** The classification of Lewis acids and bases

Hard	Borderline	Soft
<i>Acids</i>		
$H^+, Li^+, Na^+, K^+$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$Cu^+, Au^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}$
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$	$Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$
$Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$	$SO_2, BBr_3$	$BH_3$
$SO_3, BF_3$		
<i>Bases</i>		
$F^-, OH^-, H_2O, NH_3$	$NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-$	$H^-, R^-, \underline{C}N^-, CO, I^-$
$CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$	$N_3^-, N_2$	$\underline{S}CN^-, R_3P, C_6H_5$
$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	$C_6H_5N, \underline{S}CN^{-*}$	$R_2S$

\* The underlined element is the site of attachment to which the classification refers.

# Koordinációs vegyületek, szerkezet, reaktivitás



# THE CHEMISTRY OF GEMSTONE COLOURS

Gemstone colours stem from their chemical structures, which absorb different wavelengths of light. Their hardness is measured on the Mohs hardness scale (1-10).



## PEARL

Formula:  $\text{CaCO}_3$   
Mohs hardness: 2.5–4.5

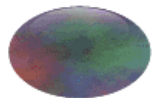
Produced in soft tissue of shelled molluscs. The thinner the layers of the pearl, the finer the lustre.



## TURQUOISE

Formula:  $\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
Mohs hardness: 5.0–6.0

Colour caused by the presence of copper ions coordinated to the hydroxide ions and water.



## OPAL

Formula:  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
Mohs hardness: 5.5–6.0

'Play of colours' caused by interference and diffraction of light passing through structure.



## JADE

Formula:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$   
Mohs hardness: 6.5–7.0

Colour from chromium and iron impurities. The mineral nephrite is also referred to as jade.



## PERIDOT

Formula:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   
Mohs hardness: 6.5–7.0

Colour caused by iron 2+ ions replacing magnesium ions in some locations in the structure.



## GARNET

Formula:  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$   
Mohs hardness: 6.5–7.5

Colour caused by iron 2+ ions replacing magnesium ions in some locations in the structure.



## AMETHYST

Formula:  $\text{SiO}_2$   
Mohs hardness: 7.0

Colour caused by irradiation of iron 3+ ions in place of silicon in some locations in the structure.



## CITRINE

Formula:  $\text{SiO}_2$   
Mohs hardness: 7.0

The yellow colour of citrine is due to the presence of either aluminium or iron impurities.



## TOURMALINE

Formula:  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_3)_6\text{F}_4$   
Mohs hardness: 7.0–7.5

Colour due to manganese ions replacing lithium and aluminium ions in some sites.



## ZIRCON

Formula:  $\text{ZrSiO}_4$   
Mohs hardness: 7.5

Many colours depending on impurities. Colourless forms are popular diamond substitutes.



## AQUAMARINE

Formula:  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$   
Mohs hardness: 7.5–8.0

Colour caused by iron 2+/3+ ions replacing aluminium ions in some locations in the structure.



## EMERALD

Formula:  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$   
Mohs hardness: 7.5–8.0

Colour caused by chromium ions replacing aluminium in some locations in the structure.



## SPINEL

Formula:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$   
Mohs hardness: 7.5–8.0

A variety of colours are possible, caused by impurities such as iron, chromium and nickel.



## TOPAZ

Formula:  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$   
Mohs hardness: 8.0

Pure topaz is colourless; blue & brown varieties are caused by atomic level imperfections.



## ALEXANDRITE

Formula:  $\text{Al}_2\text{BeO}_4$   
Mohs hardness: 8.5

Colour caused by chromium ions replacing aluminium in some sites. Colour varies in different light.



## RUBY

Formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Mohs hardness: 9.0

Colour caused by chromium ions replacing aluminium ions in some locations in the structure.



## SAPPHIRE

Formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Mohs hardness: 9.0

Colour caused by titanium and iron ions replacing aluminium ions in some locations in the structure.



## DIAMOND

Formula:  $\text{C}_n$   
Mohs hardness: 10

Colourless; can be faintly coloured by the trapping of nitrogen or boron atoms in the crystal.



© COMPOUND INTEREST 2016 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem  
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives International 4.0 licence.



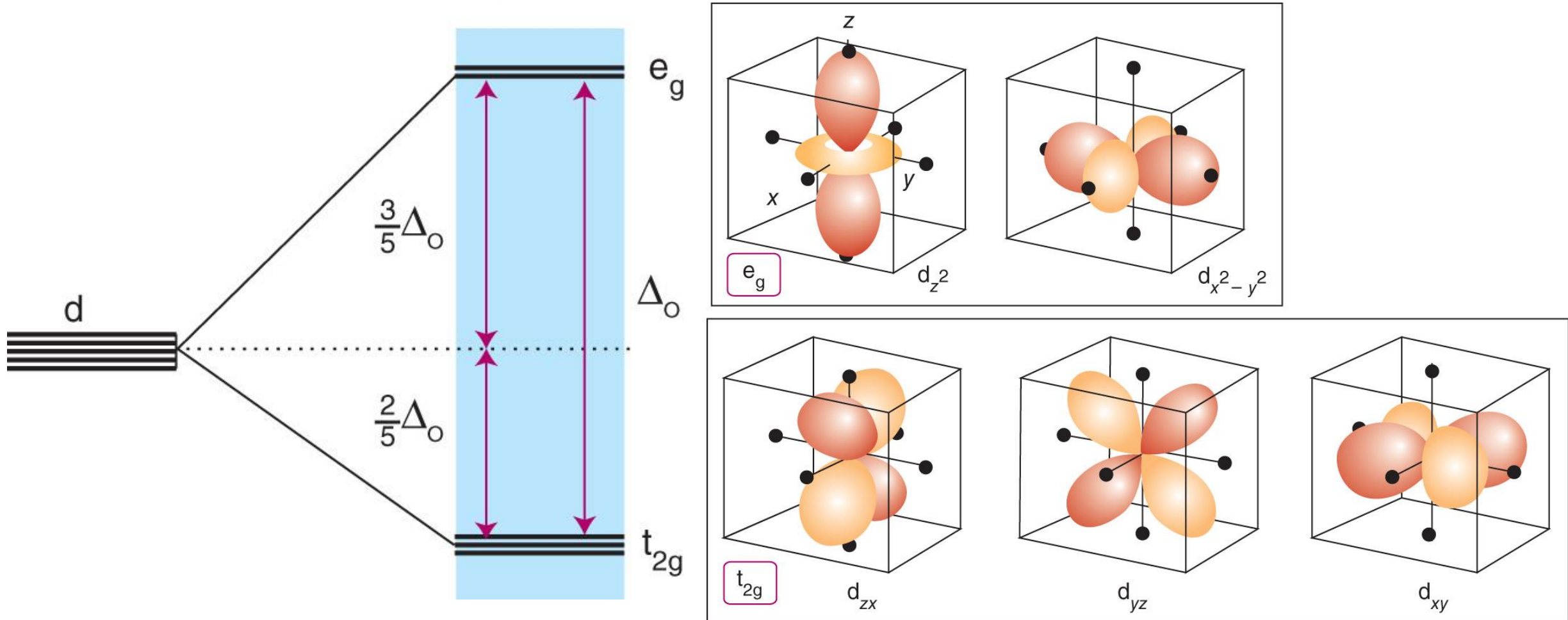
# Koordinációs vegyületek I.

- a d-komplexek megértésének szempontjai:
  - a fém-ion vonzza a ligandumokat
  - d pályák és ligandum nemkötő pályái között taszítás van
  - a d pályákon lévő elektronok is kölcsönhatnak (Coulomb – klasszikus; kicserélődés – QM.)
- a degenerált (azonos energiájú, elfajult) d-pályák, ha nem gömbszimmetrikus teret éreznek, akkor felhasadnak: pl. oktaéderes, torzult oktaéderes, síknégyzetes, illetve tetraéderes
- kristálytér elmélet: ponttöltések kölcsönhatása, a ligandum is egy ponttöltésként szerepel
- ligandumtér-elmélet: figyelembe veszi, hogy a ligandumok különböznek
- multiplicitás kérdése a komplexeknél; kisspinű, nagyspinű komplexek
- a d elektron szám szabja meg, hogy milyen ligandumszámot várhatunk
- Példák: oktaéderes ( $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ), torzult oktaéderes ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), síknégyzetes ( $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ) és tetraéderes komplexek ( $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ )
- optikai spektrum
- Jahn-Teller effektus (torzulás)

# Koordinációs vegyületek I.

Spherical environment

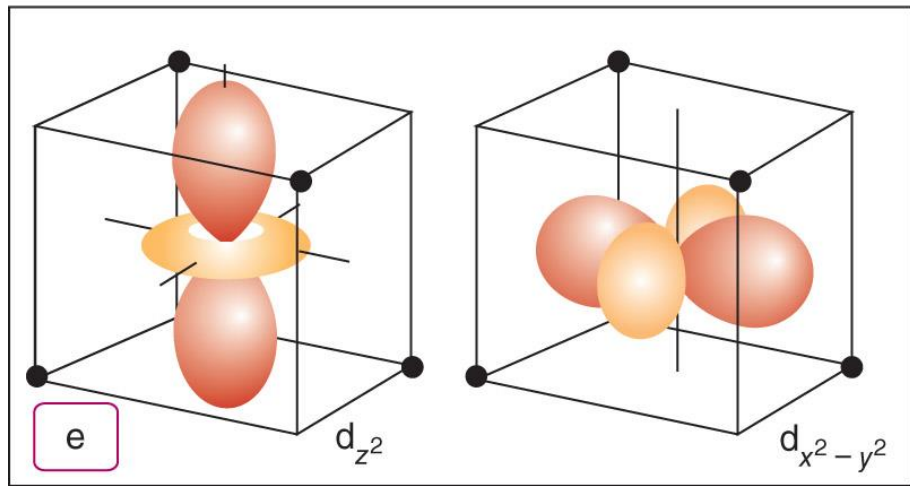
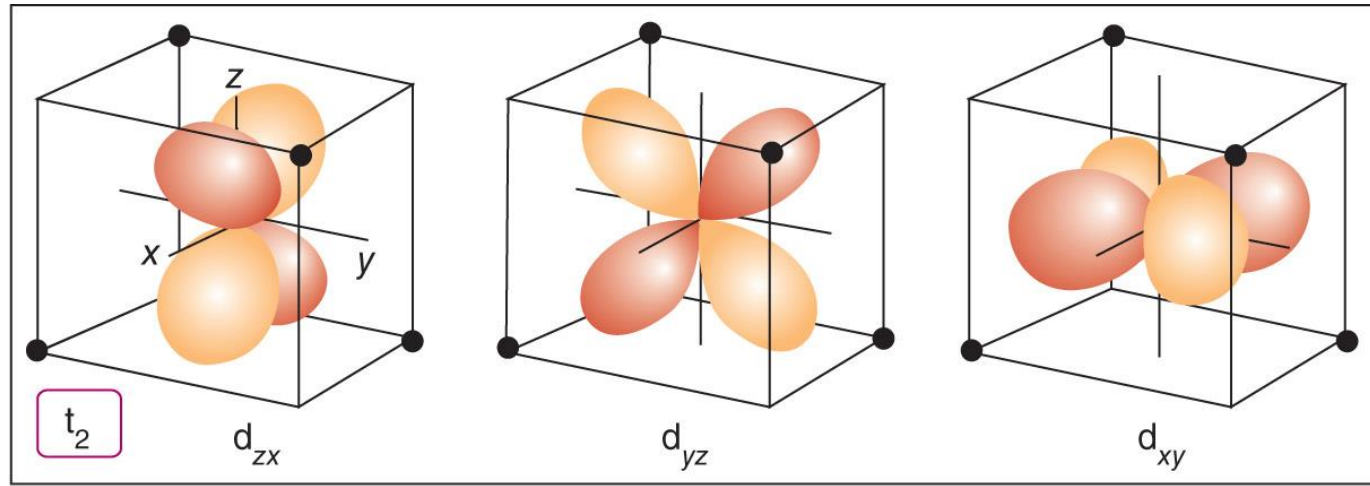
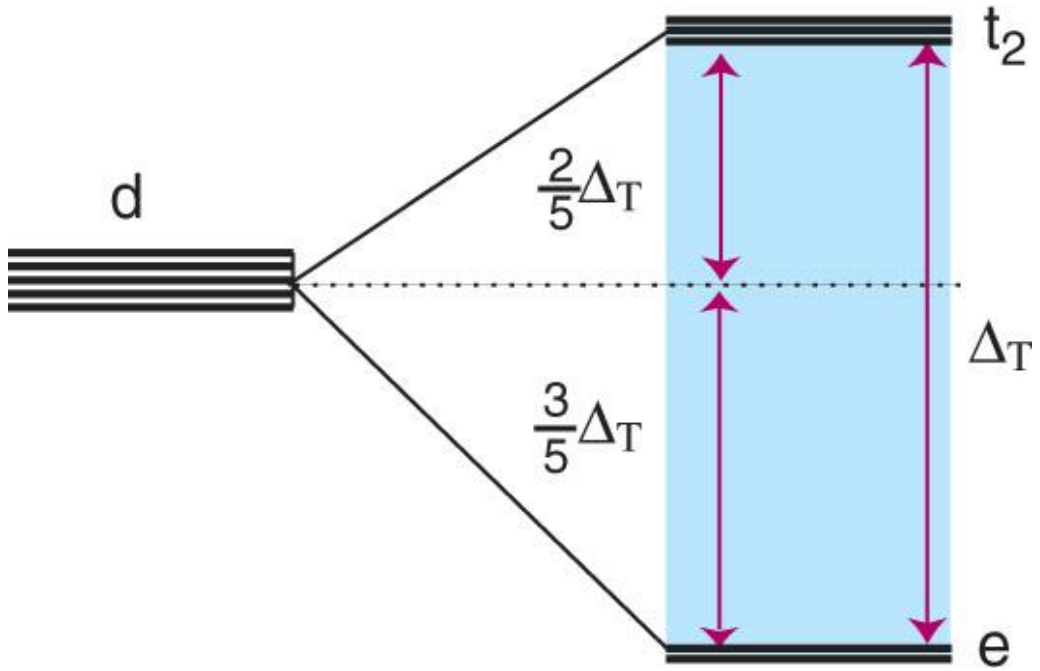
Octahedral crystal field



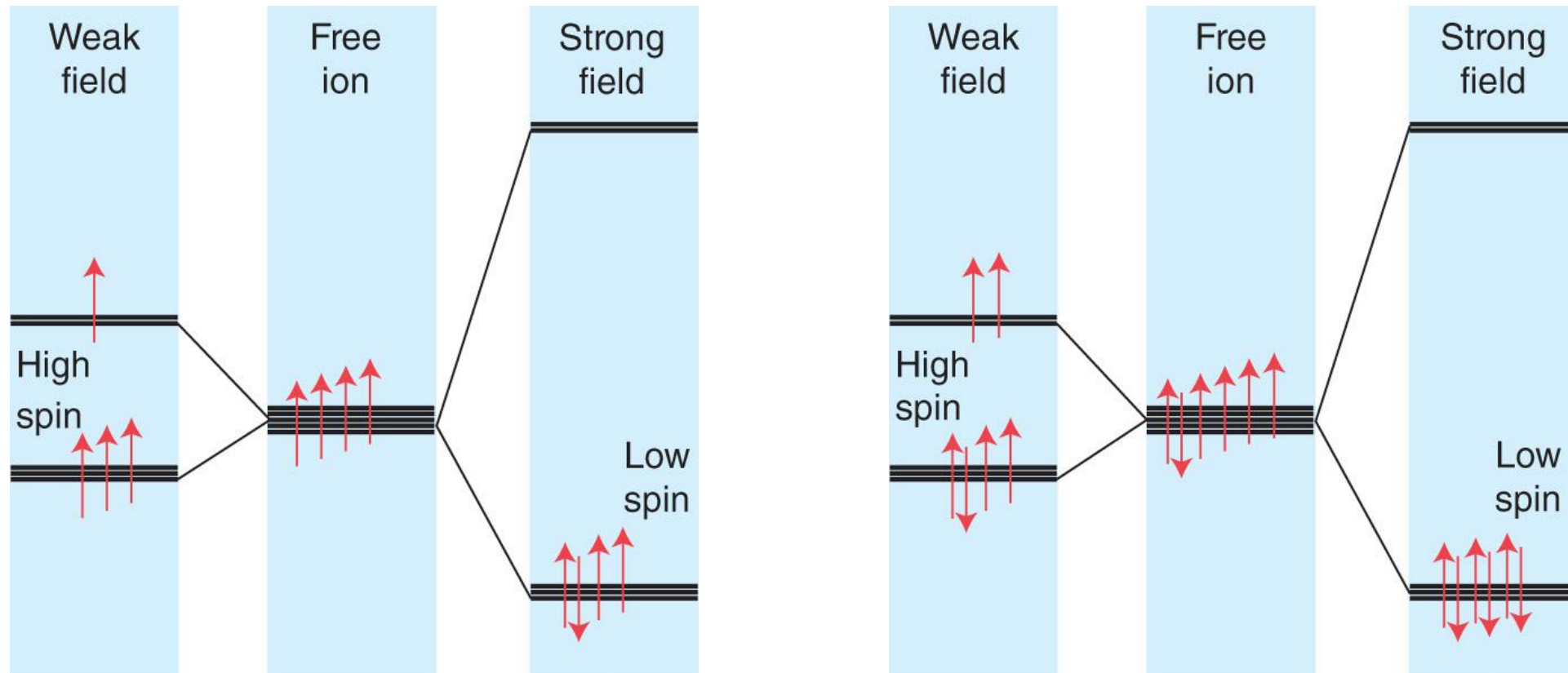
# Koordinációs vegyületek I.

Spherical environment

Tetrahedral crystal field



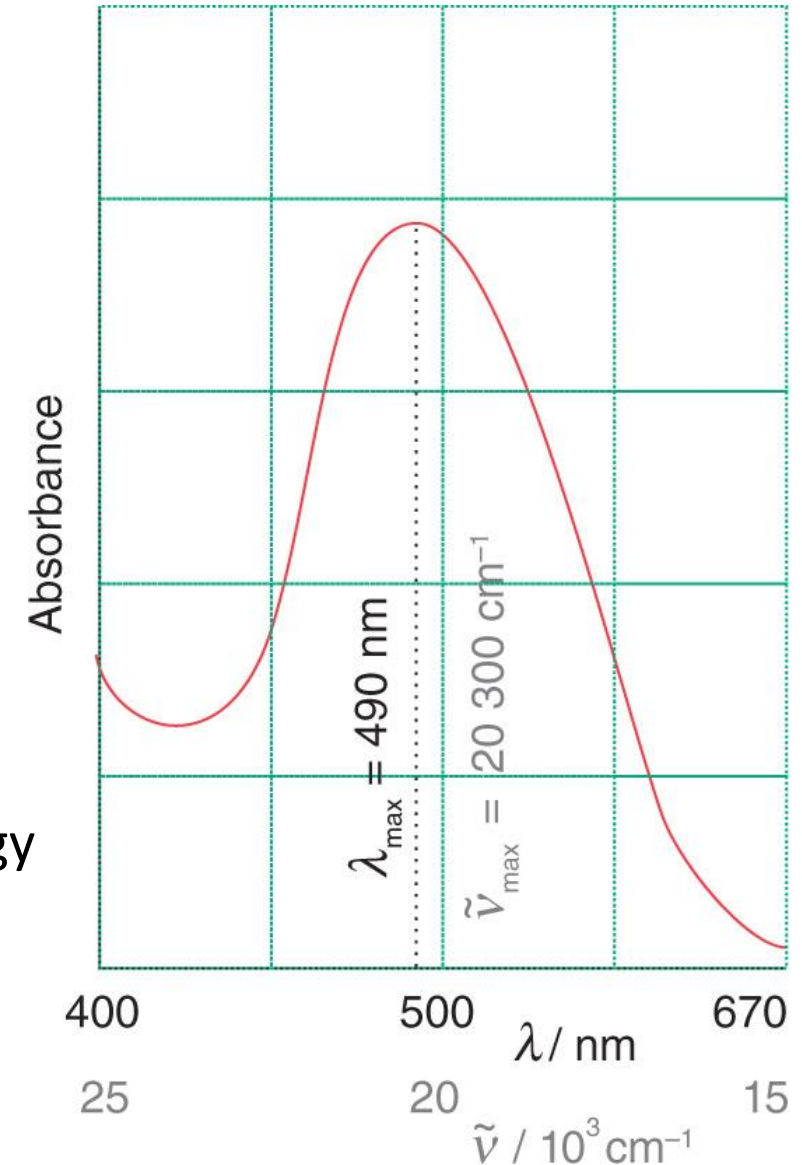
# Koordinációs vegyületek I.



- kiderül, hogy a ligandumok milyensége is befolyásolja a felhasadást, nem csak a központ ion
- kedvező: azonos spinű elektronok között (ún. kicserélődési) kölcsönhatás
- kedvezőtlen: ha magasabb energiájú pályát kell betölteni
- kis felhasadáskor a magasabb energiát kompenzálja az, hogy azonosak a spinek

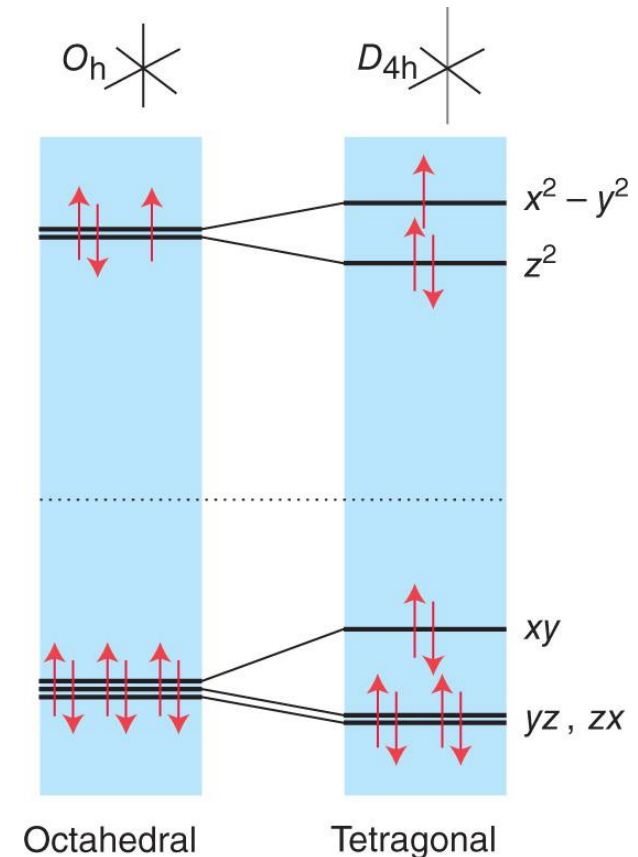
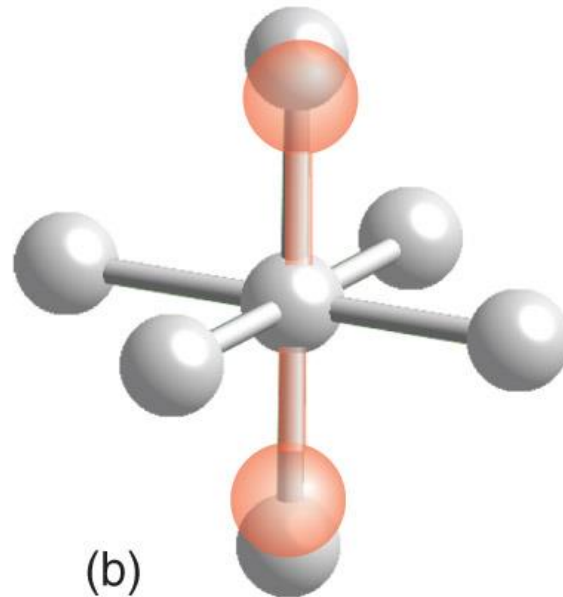
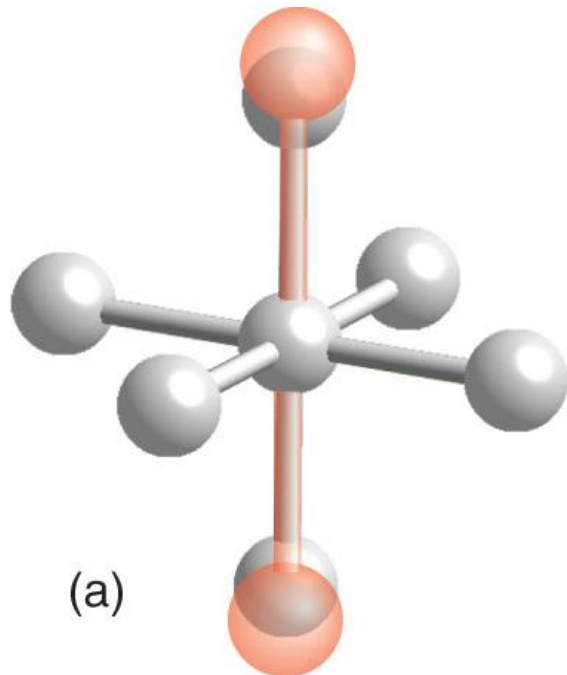
# Koordinációs vegyületek I.

- szintek között elektronátmenet: spektroszkópia, spektrumok
- mértékegységek: energia, frekvencia, hullámhossz, reciprok hullámhossz ( $\text{cm}^{-1}$ )
- a spektrumok is mutatják, hogy a kristálytérelmélet erős közelítés:
  - a ligandumok milyensége, elektronszerkezete befolyásolja a spektrumot
  - különböző ligandumok más felhasadást okoznak
- ligandumok erősségének sorrendje: spektrokémiai sor:
  - $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$
- Jahn-Teller torzulás: tetszőleges nemlineáris molekula, ha az elektronállapota degenerált (elfajult), akkor torzul a szerkezet és egy alacsonyabb szimmetriájú szerkezetben stabilizálódik



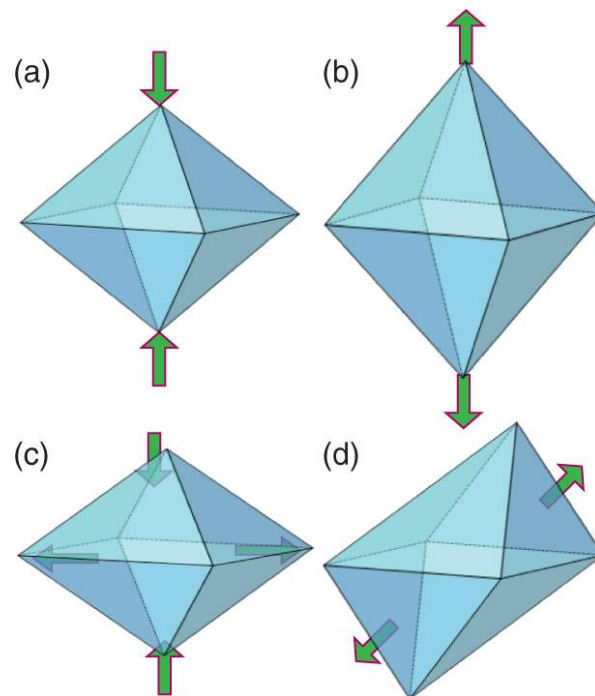
## Koordinációs vegyületek I. (Kristálytér-elmélet)

- Jahn-Teller torzulás: tetszőleges nemlineáris molekula, ha az elektronállapota degenerált (másnéven elfajult, tehát nem teljesen aszimmetrikus), akkor torzul a szerkezet és egy alacsonyabb szimmetriájú szerkezetben stabilizálódik (a pontos elektronállapot megállapítása nem a tananyag része, csak fel kell tudni ismerni, ha Jahn-Tellert torzulást (azaz szimmetriacsökkenést) várhatunk)
- a példában a 6 ekvivalens ligandum egy 4 (az ekvatoriális) és egy 2 tagú (axiális) csoportra esik szét



## Koordinációs vegyületek I.

- Jahn-Teller torzulás: figyelembe venni:
  - ligandumszám (oktaéderes, tetraéderes, síknégyzetes komplex várható?)
  - erős, vagy gyenge felhasadás (mennyi párosítatlan elektron milyen elrendezésben?)
  - ha a degenerált szinteket nem lehet betölteni egyenletesen (vagy mindig 1 (!), vagy mindig 2 elektronnal), akkor Jahn-Teller torzulás várható
- iránya, mértéke nem evidens, függ a központi atomtól és a ligandumerősségektől



## Koordinációs vegyületek II.

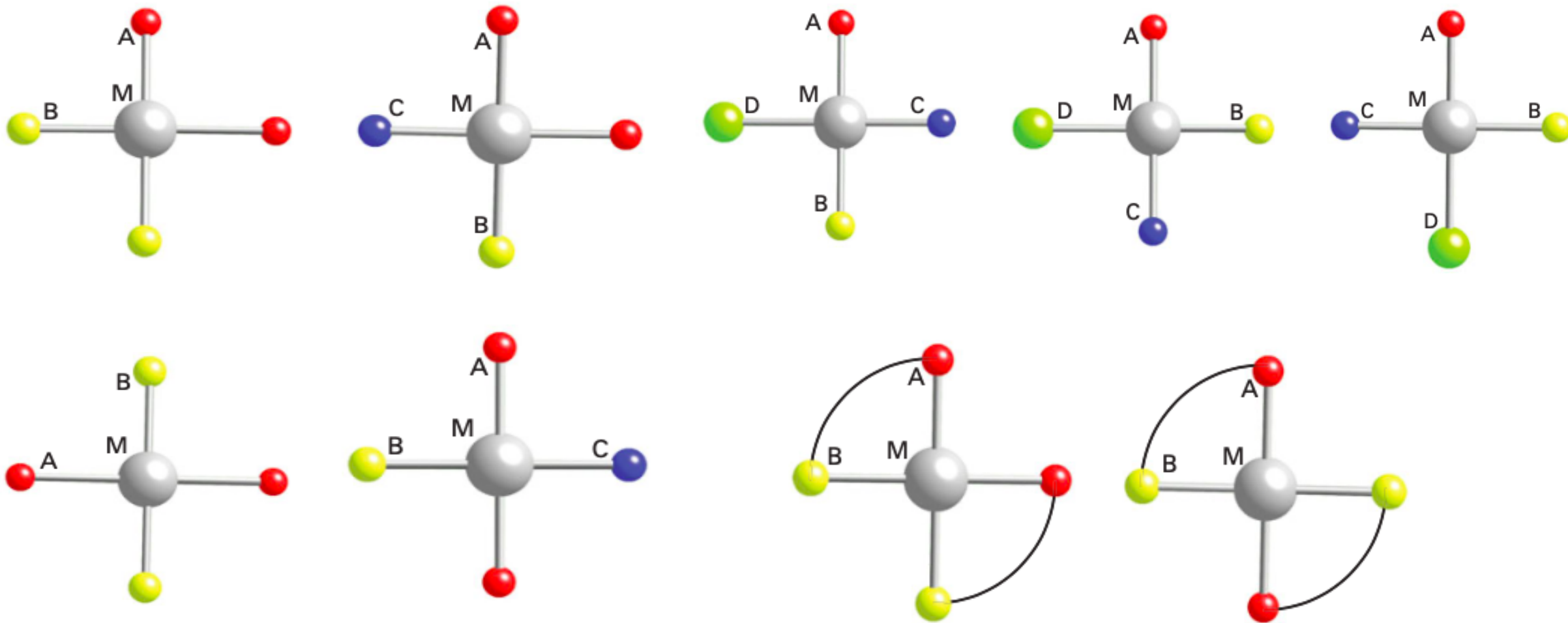
- koordinációs vegyületek (komplexek) definíciója nehéz: központi atom vagy ion egy vagy többféle ligandummal képzett vegyülete, amikor is a ligandum és központi atom között a kötés észszerű körülmények között képződik ill. felbontható
- nem tekintjük komplexnek:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ; de komplex pl.  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ;
- IUPAC Gold Book: *Coordination Entity: An assembly consisting of a central atom (usually metallic) to which is attached a surrounding array of other groups of atoms (ligands).*
- most a központi atom az fém, legtöbbször átmeneti fém
- ligandum: IUPAC: *the atoms or groups joined to the central atom.* Olyan atom, ion vagy molekula, amely a koordinációs vegyületben egy vagy több koordinatív (donor-akceptor) kötés kialakítására képes
- atomra nincs példa; ionra: egyatomos pl.  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; többatomos pl.  $\text{OH}^-$ ; molekula pl.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Cp
- egyfogú, többfogú ligandumok (lásd később kelát-effektus), hídligandumok

## Koordinációs vegyületek: szerkezet

- komplexek geometriája: hány ligandum van a központi atom körül. (figyelem: VSEPR elvei itt nem mindig működnek evidensen)
- Példák:
  - 2, lineáris:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ , stb.
  - 3, síkháromszög, igen ritka:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $[\text{HgI}_3]^-$ , stb.
  - 4, síknégyzetes: tipikusan  $d^8$  fémek:  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , stb.
  - 4, tetraéderes,  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{CoI}_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , stb.
  - 5, trigonális bipyramis – tetragonális bipyramis:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (csak oldatban), stb.
  - 6, oktaéderes (lehet torzult):  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2/3-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{4-}$ , stb.
  - 7, 8, 9 VSEPR elv szerint, gyakran igen mozgékony, fluxionális komplexek, ligandumok helyigénye miatt 4d, 5d sor fémek, aktinidák és lantanidák, kisméretű ligandumokkal:  $[\text{UF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{HfF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ReF}_8]^{2-}$ ,  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ , stb.
  - gyakran a várt komplex helyett az oldószer molekulák belépése, vagy az azokkal való ligandumcsere befolyásolja a szerkezetet

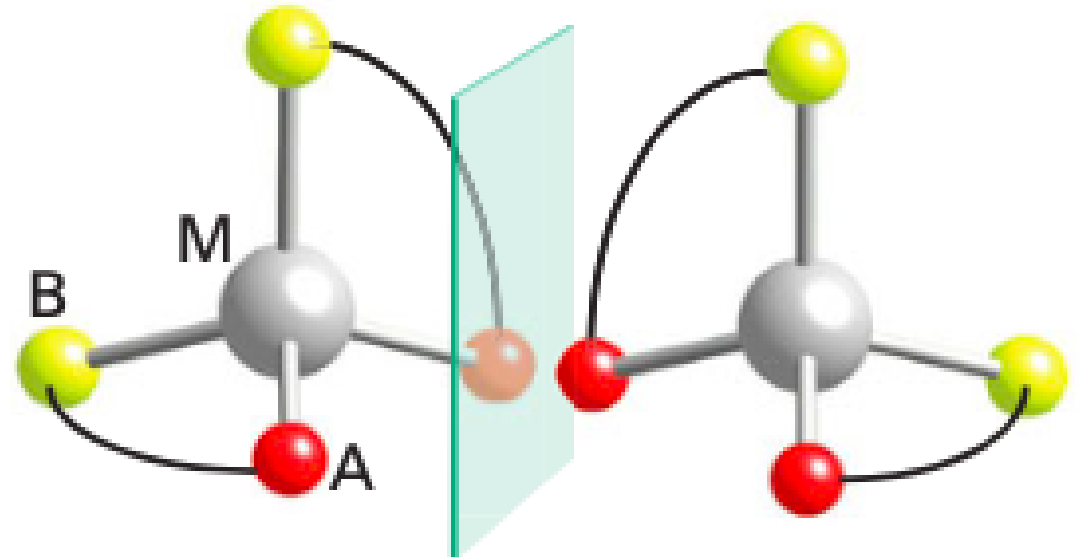
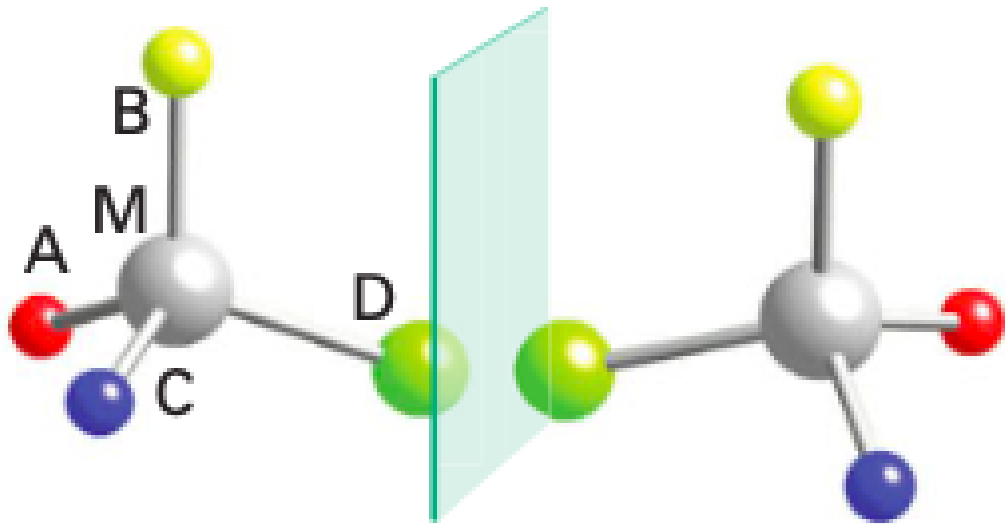
## Koordinációs vegyületek: szerkezet, izoméria

- síknégyzetes komplexeknél: cisz-transz izoméria



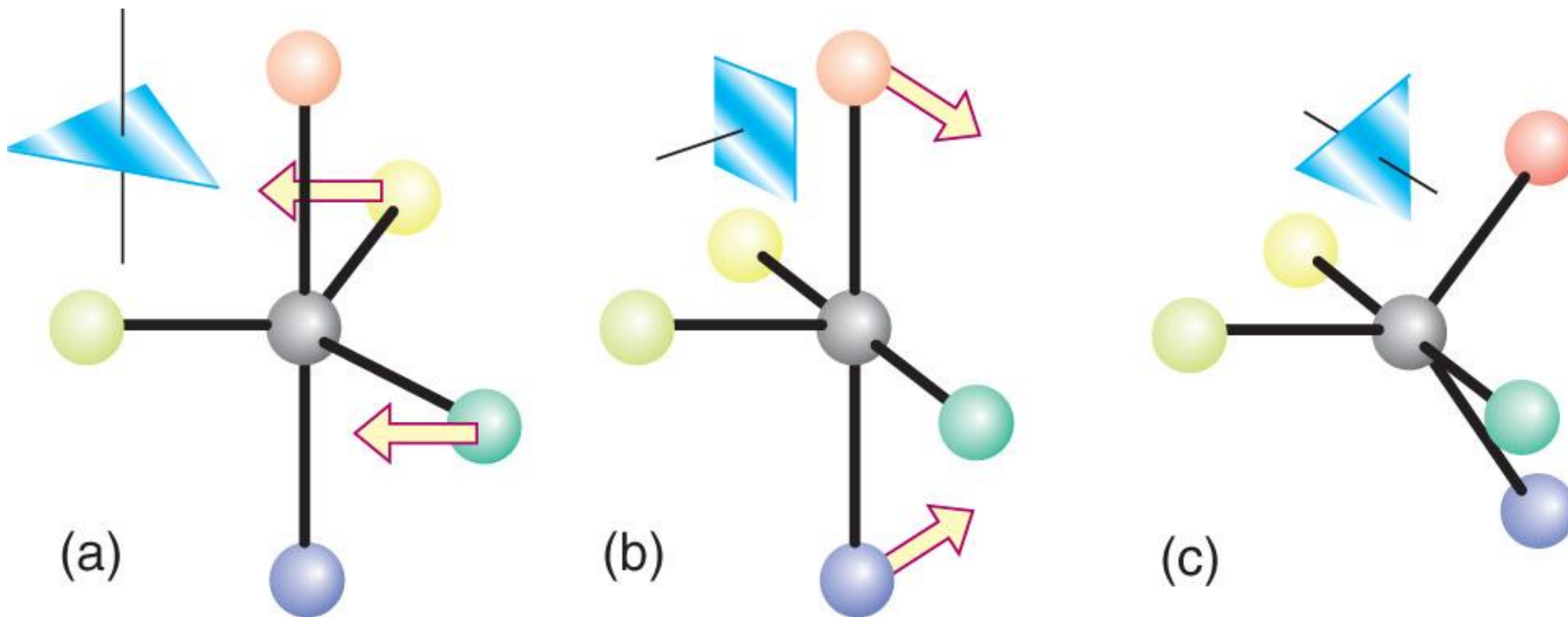
## Koordinációs vegyületek: szerkezet, izoméria

- tetraéderes komplexeknél: optikai izoméria



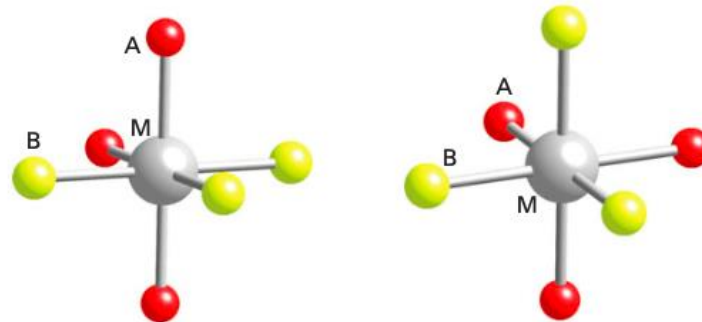
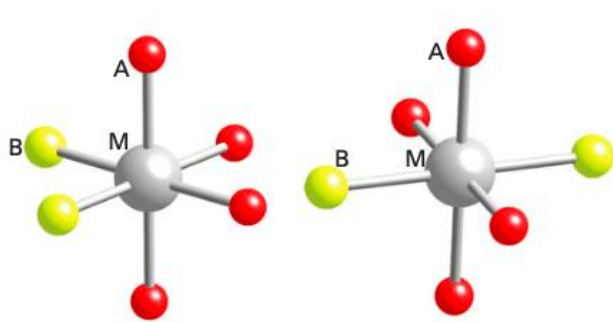
## Koordinációs vegyületek: szerkezet, izoméria

- trigonális bipiramis komplexeknél: konformációs izoméria (Berry rotáció), gyors, kiátlagolódnak a szerkezetek méréseknél



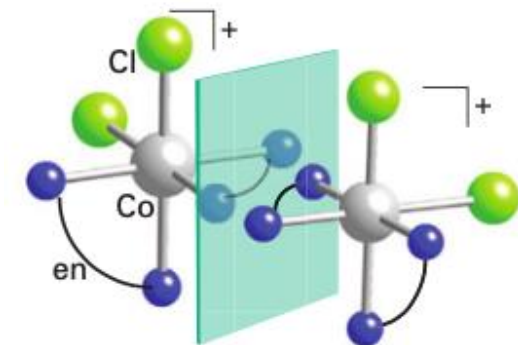
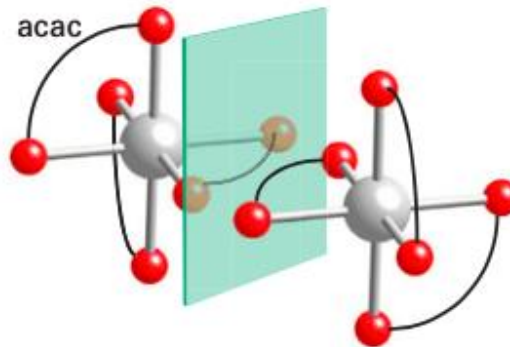
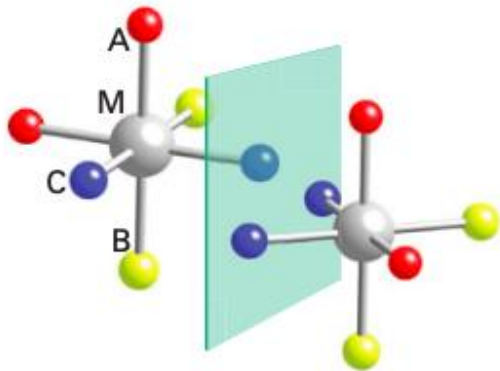
## Koordinációs vegyületek: szerkezet, izoméria

- oktaéderez komplexeknél: cisz-transz izoméria (de még több lehetőséggel, mint a síknégyzetes komplexeknél!!)



stb, stb....

- oktaéderez komplexeknél: optikai izoméria:

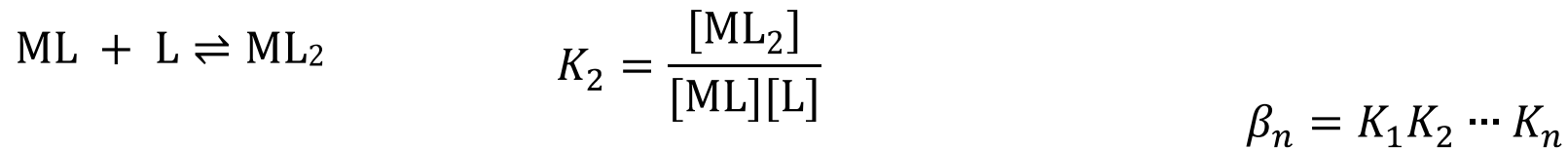
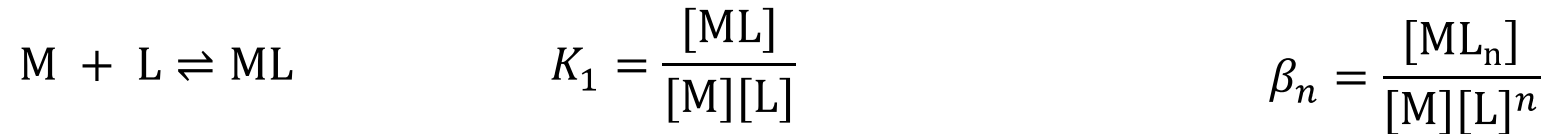


# Koordinációs vegyületek: szerkezet, izoméria

- izomerek szerkezete, megkülönböztetésük:
  - kémiai reakció (pl. cisz helyzetű ligandumok helyettesítése kétfogú ligandummal)
  - mérések:
    - dipólusmomentum,
    - vezetőképesség,
    - spektroszkópia: UV/VIS (elektrongerjesztések), rezgési (pl. IR - szimmetria)
    - röntgen szerkezetmeghatározás
    - cirkuláris dikroizmus az optikai izomerekre

## Koordinációs vegyületek: komplexképződési egyensúly

- komplexképződés, ligandumcsere egyensúlyi folyamat
- egyensúlyi állandó jellemzi
- a képződés irányában felírt lépésekre adott egyensúlyi állandók a stabilitási állandók
- egy adott species kiindulási komponenseivel felírt egyensúlyi állandója: bruttó stabilitási állandó vagy kumulált komplexstabilitási állandó ( $\beta$ )



- a komplexképződés csökkenti a szabad fémionok koncentrációját; eltolja az oldhatósági egyensúlyokat, több fémiont vihetünk oldatba
- komplexek igen nagy stabilitással is rendelkezhetnek, teljesen új tulajdonságú, stabil vegyületek is létrejöhetnek; pl ciano-komplexek (vörös és sárgavérűség)

## Koordinációs vegyületek: komplexképződési egyensúly

**TABLE 7.4** Formation constants of Ni(II) ammines,  
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{2+}$

$n$	$K_f$	$\log K_f$	$K_n/K_{n-1}$ (experimental)	$K_n/K_{n-1}$ (statistical)*
1	525	2.72		
2	148	2.17	0.28	0.42
3	45.7	1.66	0.31	0.53
4	13.2	1.12	0.29	0.56
5	4.7	0.63	0.35	0.53
6	1.1	0.03	0.23	0.42

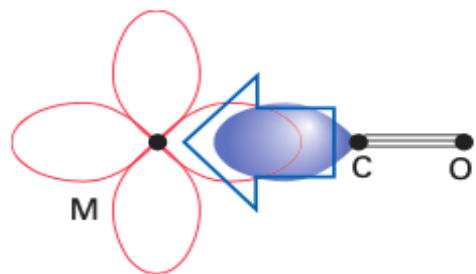
\* Based on ratios of numbers of ligands available for replacement, with the reaction enthalpy assumed constant.

## Koordinációs vegyületek: komplexképződési egyensúly

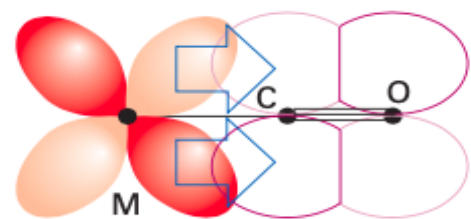
- egymást követő stabilitási állandók értéke általában csökken
- ligandumkoncentráció változtatásával lehet hangolni az egyes specieszek arányát
- vízben a  $\text{H}_2\text{O}$  nagy koncentrációja fontos lehet
- ligandumcserénél a vegyes stabilitási állandók a meghatározók
- keláteffektus: többfogú ligandumok esetén (még ha az egyes fémion-ligandumatom kötések energiája nagyon hasonló is), a kelátkomplex képződése nagyságrendekkel kedvezőbb; oka, hogy a kelát-komplex képződésekor felszabaduló egyfogú ligandumok miatt molekulaszámnövekedés van a rendszerben, ami nagy entrópianyereség
- komplexképződés, illetve átalakulás látványos lehet: pl. színváltozás, oldhatóság megváltozása (csapadék feloldódása ligandum jelenlétében pl.  $\text{OH}^-$  vagy  $\text{NH}_3$  feleslege komplexál) – klasszikus analitikai kémiában használják (ionvadászat, komplexometriás titrálás, stb.)

# Koordinációs vegyületek, kötések

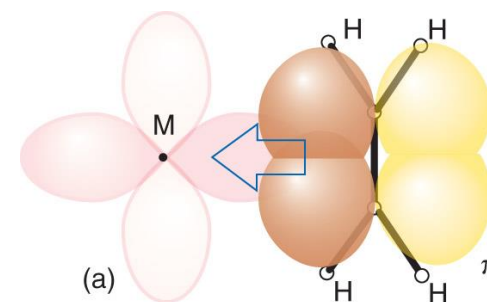
- fématom (ion) és ligandum között  $\sigma$  és  $\pi$  kötések
- datív kötések: valamelyik partner elektronpárt ad a másik partner szimmetriában megfelelő üres pályájára
- példa  $\sigma$  kötésre:  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , ahol a  $\text{Cl}^-$  ionok s kötést képeznek a Pd  $d_{x^2-y^2}$  pályájával, vagy CO egy nemkötő pályáról elektront tol a fématom üres d pályájára
- példa  $\pi$  kötésre: etilén koordinálódás Pd ionhoz  $[\text{PdCl}_3\text{Et}]^-$  -ben
- következmény: ligandum kötésrendszere, kötéserőségek mérhetően változnak (pl. rezgések)



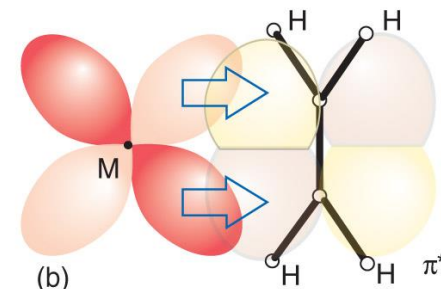
$\sigma$



$\pi$



(a)



(b)

# Koordinációs vegyületek, reakciók, kinetika

- eliminációs reakciók (pl. hőre kilép egy ligandum (pl. kristályvíz))
- szubsztitúciós reakciók: ligandum csere
  - mechanizmusa lehet: asszociációs ( $S_N2$ ), disszociációs ( $S_N1$ ), kicserélődés (átmenet a kettő előző között)
- síknégyzetes komplexek: a transz effektus (transz hatás): a ligandumok lazítják, de nem egyformán!, a hozzájuk képest transz fém-ligandum kötést: az  $[LPtX_3]^- + Y^- = [LPtX_2Y]^- + X^-$  folyamatban az L-hez képest cisz illetve transz ligandum is cserélődhet, attól függően, hogy az L vagy az X ligandum az erősebb transz hatású ligandum (az L-hez képest ciszben lévő ligandum az egy X ligandummal van szemben, azaz transz pozícióban)
- példa ilyen sorrendre:  $H_2O < OH^- < NH_3 < Cl^- < \dots < CO < H^-, C_2H_4, CN^-$

## Koordinációs vegyületek, reakciók, kinetika

- elektronátadási reakciók (redox reakciók), pl.:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{3-}$  (sztöichiometria nem változik, de elektroncsere történik - hogyan?)
  - belső szférás elektron-transzfer: elektroncsere atomcsere mellett zajlik, pl  $\text{Cl}^-$  ion
  - külső szférás: ligandumok közössé válása rövid ideig, amíg az elektron alagúteffektussal átmegy
  - kinetikus sóhatás redox-reakcióknál (ionos sók jelenléte segíti az azonos töltésű ionkomplexek közötti elektronátmenetet, de lassítja az ellentétes töltésű ionok közötti reakciót a "só-mentes" szituációhoz képest vízben - a hidrátburok árnyékoló hatásának erősítése révén)
  - $\text{Cu(II)} + \text{Fe}$ :  $\text{CuSO}_4$  vagy  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  esetén mások a redox viszonyok: komplexképzés lecsökkenti a  $\text{Cu(II)}/\text{Cu}$  redoxpotenciálját a  $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$  rendszer "alá" (lecsökken a szabad rézionkoncentráció)



## Az 1. csoport elemei és tulajdonságaik

	Li	Na	K	Rb	Cs
fémes sugár (pm)	152	186	231	244	262
ion sugár (pm)	59	102	138	148	174
ionizációs energia (kJ/mól)	519	494	418	402	376
standard potenciál (V)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.92	-3.03
sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.9
olvadáspont (°C)	180	98	64	39	29
st. párolgási entalpia (kJ/mól)	161	109	90	86	79
lángfestés	piros	sárga	lilás	lila	kék

## Az 1. csoport elemei és tulajdonságaik

- vegyértékhéj:  $s^1$
- alacsony elektronegativitás, oszlopon belül a rendszámmal csökken
- ionizációs energia oszlopon belül rendszámmal csökken
- következmények:
  - fémrácsba 1 elektront adnak
  - gyenge fémes kötés
  - kis sűrűség
  - puha fémek
  - vegyületeikben +1 oxidációs számúak
  - hasonló sajátosságúak, lítium kissé eltér

## Az 1. csoport elemei és tulajdonságaik

Erősen elektropozitívak, ezért elemi formába nagy energiával lehet őket hozni:

- előállítás általában elektrolízissel, vagy magas hőmérsékleten más fémmel
- erős redukálószer (mivel boldogan oxidálódnak)
- hidridek, oxidok, halogenidok, szulfidok, karbidok, egyéb ionrácsos sók
- vegyületeik legtöbbször jól oldódnak vízben, nevezetes kivételek:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$
- vízzel heves reakció; növekvő rendszám – hevesebb a reakció

## Az 1. csoport elemei és tulajdonságaik

- szilárd, elemi állapotban: mindegyik tércentrált köbös rács
- mivel ez nem szoros illeszkedésű, és atomsugár nagy: alacsony sűrűségűek
- könnyen képeznek ötvözeteket (amalgámot is)
- ammónia kitűnően oldja az alkálifémeket: kékes - bronzos oldat töménységtől függően, ami aztán katalizátor (*d*-fém, pl. Fe(III)) hatására H<sub>2</sub> fejlődéssel MNH<sub>2</sub>-vé alakul (reagens a Birsch redukcióban))
- szolvatált elektron (fématomonként 1 db)
- vegyületeik: hidridek, oxidok, halogenidek, oxosavakkal képzett sók, hidroxidok, carbidok, nitridek
- érdekesség: K atomtömege kisebb, mint az őt megelőző Ar: a Földön található argon döntő része ugyanis a  $^{40}_{19}\text{K}$  bomlásából származik (elektron-befogás és  $\beta^+$ )

## Diagonális trendek

- vertikális és horizontális trendek dominálnak a periódusos rendszerben
- de: diagonális trend:
  - Li – Mg; Be – Al; B – Si; stb
- oka: atomsugarak, elektronegativitások, töltéssűrűségek hasonlóak
- Li és Mg: mindkettő sói esetén észrevehető kovalens karakter
- Be és Al: erősebb kovalens karakter binér vegyületeikben, sóikban

	1	2	13	14
2	Li 157	Be 112	B 88	C
3	Na	Mg 160	Al 130	Si 118

(a)

2	Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C
3	Na	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90

(b)

# Lítium: a kilógó elem

jelenség: kis ionsugár (a tipikus vegyületképző ellenionokhoz viszonyítva)

kémiai következmények:

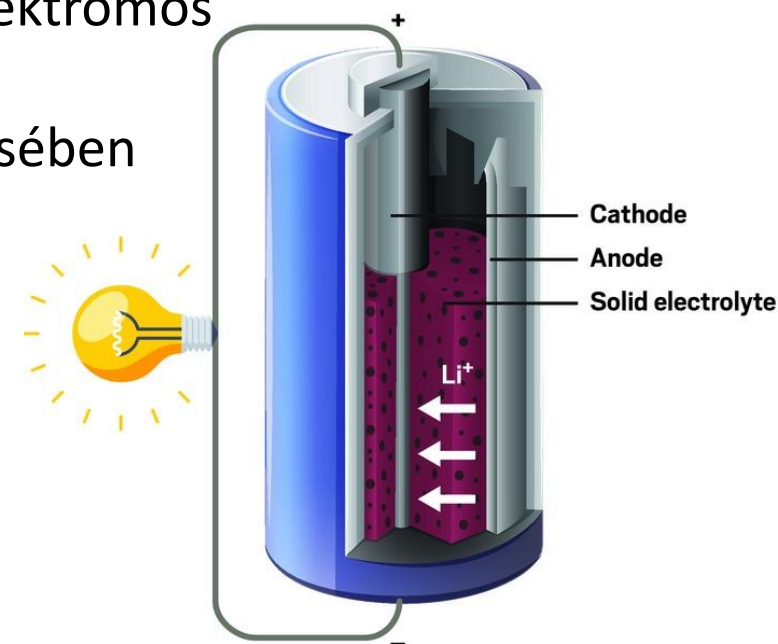
- nagyobb töltéssűrűség, erősebb polarizáló hatás, kovelensebb kötések
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiF}$  rosszul oldódik vízben
- normál oxidot képez levegőn égetéskor, míg a többi alkálifém peroxidot, vagy szuperoxidot
- levegőn könnyen nitridet képez, a többi alkálifém nem
- könnyen képez fémorganikus vegyületeket (szerves szintézisekben hasznos)

egyéb érdekességek:

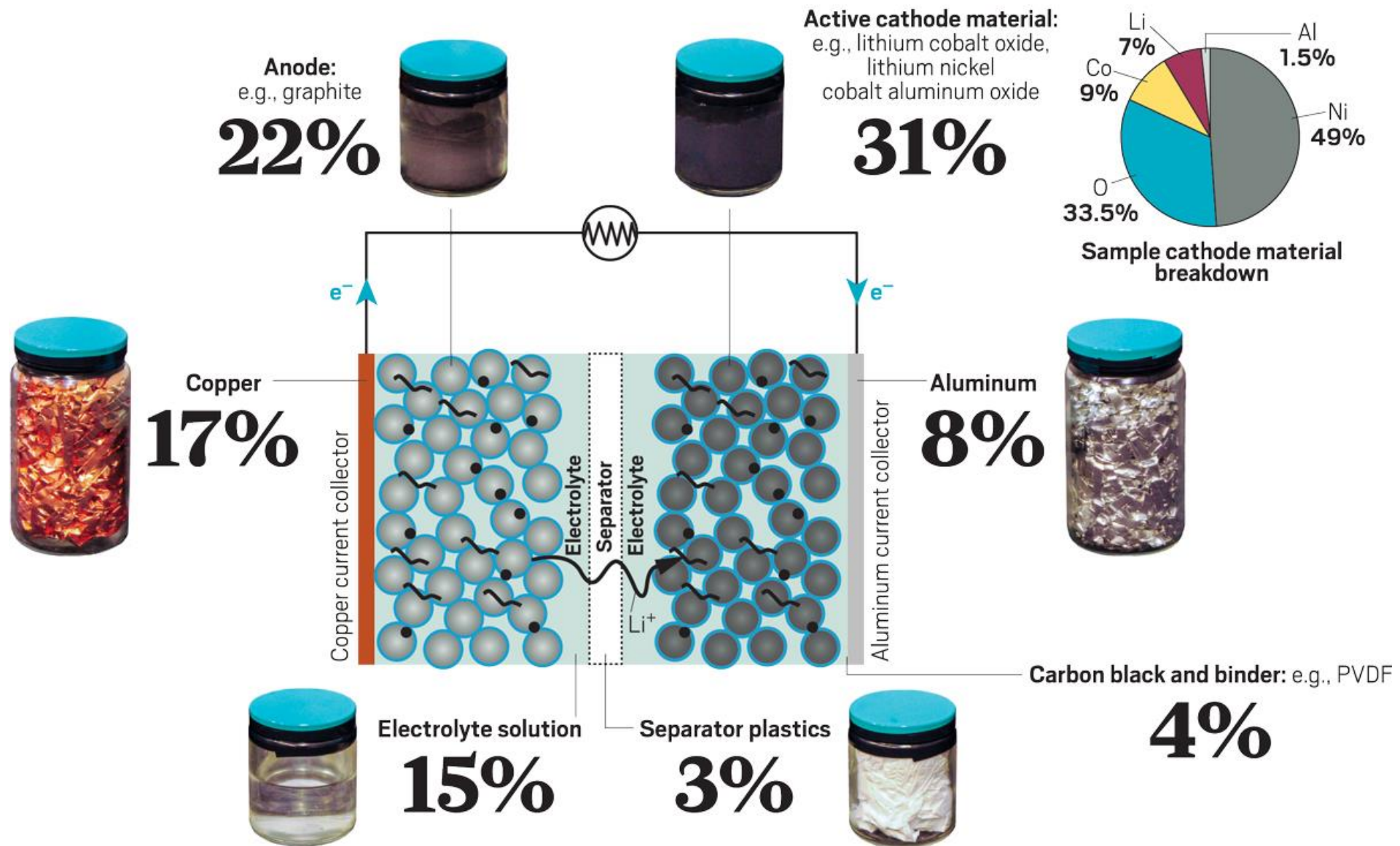
- nitrátja hevítéskor rögtön fémmé bomlik, míg más alkálifém nitrátok először nitritté
- $\text{LiH}$  sokkal stabilabb termálisan ( $900^\circ\text{C}$ ), mint a többi alkálifém hidrid ( $400^\circ\text{C}$ )
- kis sűrűsége miatt akkumulátorok és a hidrogéntárolás egyik alapeleme

## Lítium tartalmú elemek

- modern energiatárolók: elemek
- Li-ion elemekben katód (+): Li vegyület; anód: pl. grafit
- miért fontosak ezek az új elemek:
  - energiatárolás: a világ tárolt energiájának 96 %-a szivattyús tárolós vízierőművekben (Svájc)
  - problémák, bajok, katasztófák esetén energiaforrás
  - egyre olcsóbbak
  - Li akkumulátorok könnyűek
  - hatalmas piaci lehetőség az autóknál, mert még a töredék elektromos
  - nagy potenciál az újrafelhasználásban, most még alig
  - hatalmas potenciál az elemek (tároló)kapacitásának fejlesztésében



# Lítium tartalmú elemek



## A 2. csoport elemei és tulajdonságaik

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
fém sugar (pm)	112	150	197	215	217	220
ion sugar (pm)	27	72	100	126	142	170
ionizációs energia (kJ/mól)	900	736	590	548	502	510
standard potenciál (V)	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.9	-2.92
sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51	5.00
olvadáspont (°C)	1280	650	850	768	714	700
st. párolgási entalpia (kJ/mól)	321	150	193	164	176	130
lángfestés	-	-	piros	vörös	zöld	piros

## A 2. csoport elemei és tulajdonságaik

- vegyértékhéj:  $s^2$
- alacsony elektronegativitás, oszlopon belül a rendszámmal csökken
- ionizációs energia oszlopon belül rendszámmal csökken
- kisebb atom és ionsugár, mint 1. csoport analóg elemeinél
- hexagonális szoros illeszkedés (hcp) Be-Sr; köbös tércentrált: Ba, Ra
- következmények:
  - fémrácsba 2 elektront adnak
  - erősebb fémes kötés
  - nagyobb sűrűség (kisebb atomsugár)
  - keményebb fémek
  - vegyületeikben +2 oxidációs számúak
  - hasonló sajátosságúak, berillium kissé eltér

## A 2. csoport elemei és tulajdonságaik

Erősen elektropozitívak, ezért elemi formába nagy energiával lehet őket hozni:

- előállítás általában elektrolízissel, vagy magas hőmérsékleten más fémmel
- erős redukálószer (mivel boldogan oxidálódnak)
- hidridek, oxidok, halogenidek, szulfidok, karbidok, egyéb ionrácsos sók
- vegyületeik oldhatósága vízben változó
- vízzel reagálnak; Mg: forró víz, Ca-Ra: hideg víz is. Be nem reagál vízzel
- Mg: Grignard reagens

## Berillium: a kilógó elem

jelenség: kis ionsugár (a tipikus vegyületképző ellenionokhoz viszonyítva)

kémiai következmények:

- nagyobb töltéssűrűség, erősebb polarizáló hatás, kovelensebb kötések
- Be-halogenidek és  $\text{BeH}_2$  erősen kovalens vegyületek
- hidrolíziskor a komplexáló vizet polarizálva savasan hidrolizálnak sói: pl  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^- + \text{H}^+$
- Be is szívesen képez fémorganikus vegyületeket, pl. terc-butil berillium, metil-berillium
- $\text{BeO}$  oldhatatlan vízben, a többi alkáliföldfém-oxid  $\text{M}(\text{OH})_2$ -vé alakul vízben oldódva

## Berillium: a kilógó elem

analógia Al-nal

- kovalens hidridek, halogenidek
- oxidok amfoterek
- lúgos közegben hidroxikomplexekeket képeznek ( $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ )
- kristályaikban gyakran tetraéderez építőegységek figyelhetők meg:  $[\text{AlO}_4]^{n-}$ ,  $[\text{BeO}_4]^{n-}$ ,  $[\text{BeX}_4]^{n-}$  egységek
- karbidjaikban  $\text{C}^{4-}$  ellenionok vannak (nem  $\text{C}_2^{2-}$ ), ezért metán fejlődik belőlük vízzel reagálva, nem  $\text{C}_2\text{H}_2$

## A p-mező fémeinek általános jellemzése

- 13. csoport fémei: alumínium, gallium, indium, tallium
- 14. csoport fémei: germánium, ón, ólom
- 15. csoport fémei: antimon, bizmut
- 15. csoport féme: polónium

### Kulcs a p mező fémeihez:

- $s^2p^x$  vegyértékszerkezet, fémes-nemfémes határ
- "hajlam" kovalens kötésre, szilárd formában is (fémes kötéssel versenyzik, pl allotrópia)
- kevésbé kemények, mint a d-fémek és alacsonyabb olvadáspont (gyengébb fémes kötés)
- amfotéria, anionos formák képződése (aluminát, sztannát, stb.)
- oxidációs számuk gyakran kettővel kevesebb, mint a nemfémes csoporttagoknak: Pb(II) vs négyvegyértékű C, Si; Tl(I) vs háromvegyértékű B, Al

## A p-mező fémek általános jellemzése

	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi	Po
kovalens sugár (pm)	125	125	150	155	122	140	154	141	170	140
ion sugár (pm)	53	62	94	98	73/53	93/69	119/78	90	120	102
olvadáspont (°C)	660	30	157	304	937	232	327	630	271	254
1. ionizációs energia (kJ/mól)	577	577	556	590	762	707	716	833	704	812
2. ionizációs energia (kJ/mól)	1817	1979	1821	1971		1334	1443			
3. ionizációs energia (kJ/mól)	2745	2963	2704	2878		2942	3090			
4. ionizációs energia (kJ/mól)						3802	4062			
elektronaffinitás (kJ/mól)	42.5	28.9	28.9	-	116	107	35	103	91	183
elektronegativitás	1.6	1.8	1.8	2.0	2.0	1.90	2.3	2.0	2.0	2.0
standard potenciál (V)	-1.68	-0.53	-0.34	1.26		-0.15/-0.14	1.69/-0.13			
lángfestés		ibolya	kék	zöld	halványkék	kék	halványkék	halványzöld	kék	

## A 13. csoport fémei (Al, Ga, In, Tl)

### Kulcs a megértéshez:

- $ns^2np^1$  vegyértékhéj
- mindegyik fém +3-as oxidációs állapotban képez oxidot, hidridet és halogenidet
- lefelé haladva a +1 oxidációs állapot egyre stabilabb, a Tl-nál különösen
- 3 vegyértékkel legfeljebb 3 elektrópárt képezhet, amivel az oktett nem teljes
- tehát gyakorta Lewis-savként viselkednek és datív kötést fogadnak

### Vegyületeik:

- hidridek, oxidok, szulfidok, halogenidek, hidroxidok, kalkogenidek, stb.
- szerves származékok
- nitridek, foszfidok, arzenidek, karbidok, félvezető származékok
- oxosavakkal képzett sóik

			H						18
1	2	13	14	15	16	17			He
Li	Be	B	C	N	O	F			
	Mg	Al	Si						
	Ca	Ga	Ge						
	Sr	In	Sn						
	Ba	Tl	Pb						
	Ra								

## Az alumínium és vegyületei

- Al: egyik leggyakoribb elem a földkéregben. Ásványok pl.: bauxit, kriolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), rubin, zafír, korund (Al-oxidok)
- levegőn oxid védőréteg
- amfoter: savakban és lúgokban is oldódik,  $\text{H}_2$  fejlődés mellett
- hidrid:  $\text{AlH}_3$ , szilárd polimer;  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ; erősebb hidrid jelleg, mint a  $\text{NaBH}_4$ -ben, mert ionosabb a M-H kötés
- halogenidek:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ ; Lewis savak; hard-soft jelleg: hardtól  $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{GaCl}_3$  softig
- halogenid-hidrid átalakítás:  $4 \text{LiH} + \text{Al}(\text{Ga})\text{Cl}_3 = \text{LiAl}(\text{Ga})\text{H}_4 + 3 \text{LiCl}$
- transzmetallálási reakció:  $\text{AlCl}_3 + 3 \text{LiR} = \text{AlR}_3 + 3 \text{LiCl}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , stb.

## Az alumínium és vegyületei

- oxidok:  $\alpha$ -alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , korund, drágakő változat: rubin ( $\text{Cr}^{3+}$  szennyezés), zafír ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  szennyezők);  
 $\gamma$ -alumina, más kristályszerkezet, nagy felület, felszíni savas helyek: katalizátor és kromatográfia töltőanyag
- szulfid:  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , vízben  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -dá hidrolizál
- binér vegyületek  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{AlAs}$ : szigetelő-félvezető jelleg, Ga analógok a technológiailag fontosak
- szilikátok: akvamarin, smaragd, berill (berillium-alumínium-szilikátok)
- fémorganikus vegyületei fontosak: pl.  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{Et}_6$
- fontosabb sói:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , stb.
- aluminátok:  $\text{AlO}_2^-$  ion sói (pl.  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ )
- nevezetes reakciók: termit-reakció, eloxálás,  $\text{Al} + \text{I}_2$ ,  $\text{Al} + \text{S}$

## Termit reakció

<https://www.youtube.com/watch?v=QgC8Jfb13oQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=XlpXmED-xVA>





# A d-mező fémei

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

# A d-mező elemeinek általános jellemzése

## Kulcs a megértéshez:

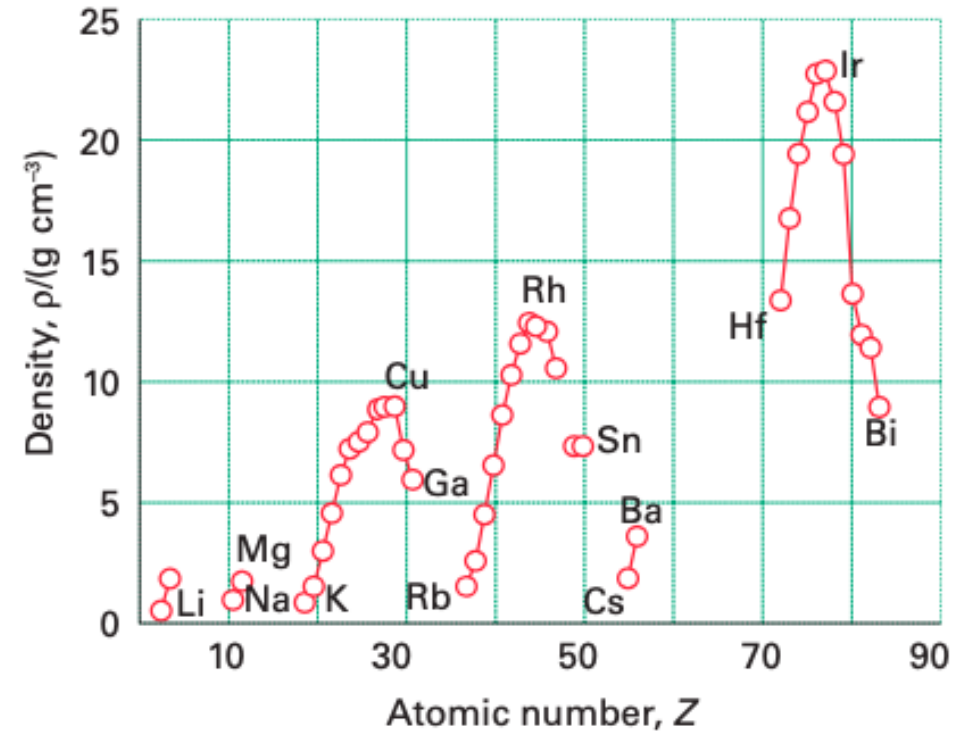
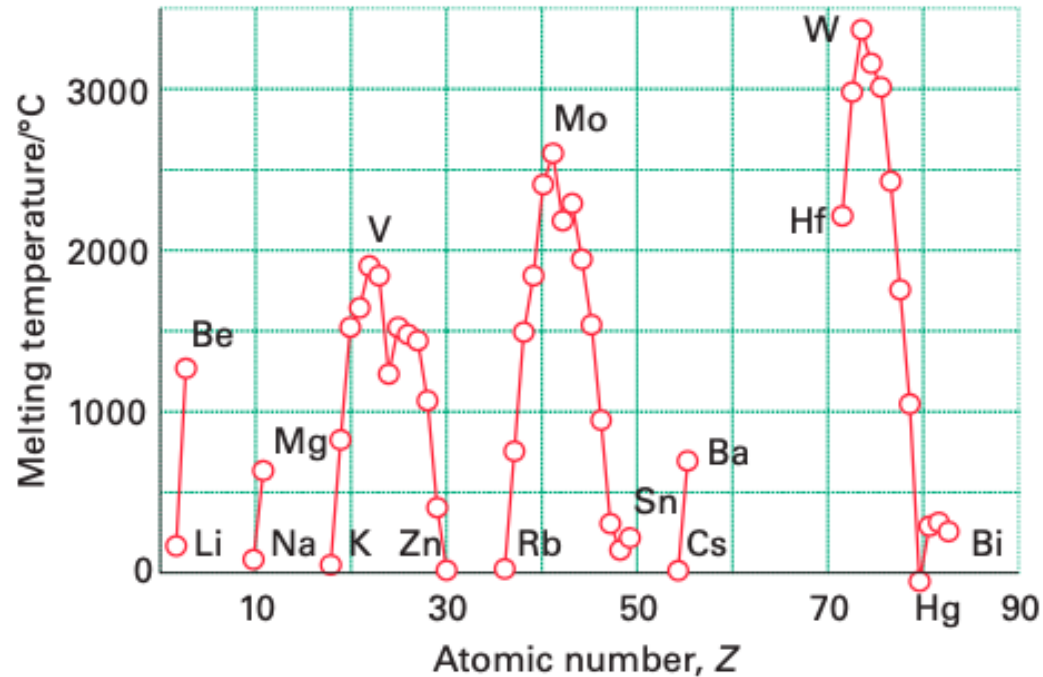
- elektronszerkezet  $s^2d^n$ , változó számú elektron
  - ez befolyásolja a fémes kötést elemi állapotban, így a sűrűséget, keménységet, op.-t
  - változó oxidációs állapotok, kémiai sokféleség
  - d pályák miatt izgalmas komplexkémiai lehetőségek, hatalmas fémorganikus potenciál
- 
- átmeneti fémek – d-mező fémei
  - Zn, Cd, Hg: d-mező, de nem átmeneti fémek
  - változó oxidációs állapot
  - nehézfémek ( $\rho > 5 \text{ g/cm}^3$ )
  - atomos állapotban gyakran nem a várt elektronkonfiguráció
  - szilárdak, magas op.

## 3d átmeneti fémek

- Fizikai sajátosságok szilárd állapotban (olvadás- és forráspont, atomizációs hő)
- atom- és ionsugarak
- ionizációs energiák
- oxidációs állapotok
- színek ionos (komplexált) állapotban
- mágneses sajátosságok (párosítatlan spínek)
- komplexképződés elmélete, a komplexek sajátosságai, Jahn-Teller effektus
- katalizátor sajátosságok
- iparilag, technológiailag nagyon fontos elemek

## 3d átmeneti fémek

### Fizikai sajátosságok szilárd állapotban



**Kulcs:** a növekvő elektronszám először egyre erősebb fémes kötést ad, de aztán lazító jellegű d-sávok kezdenek betöltődni: gyengül a fémes kötés

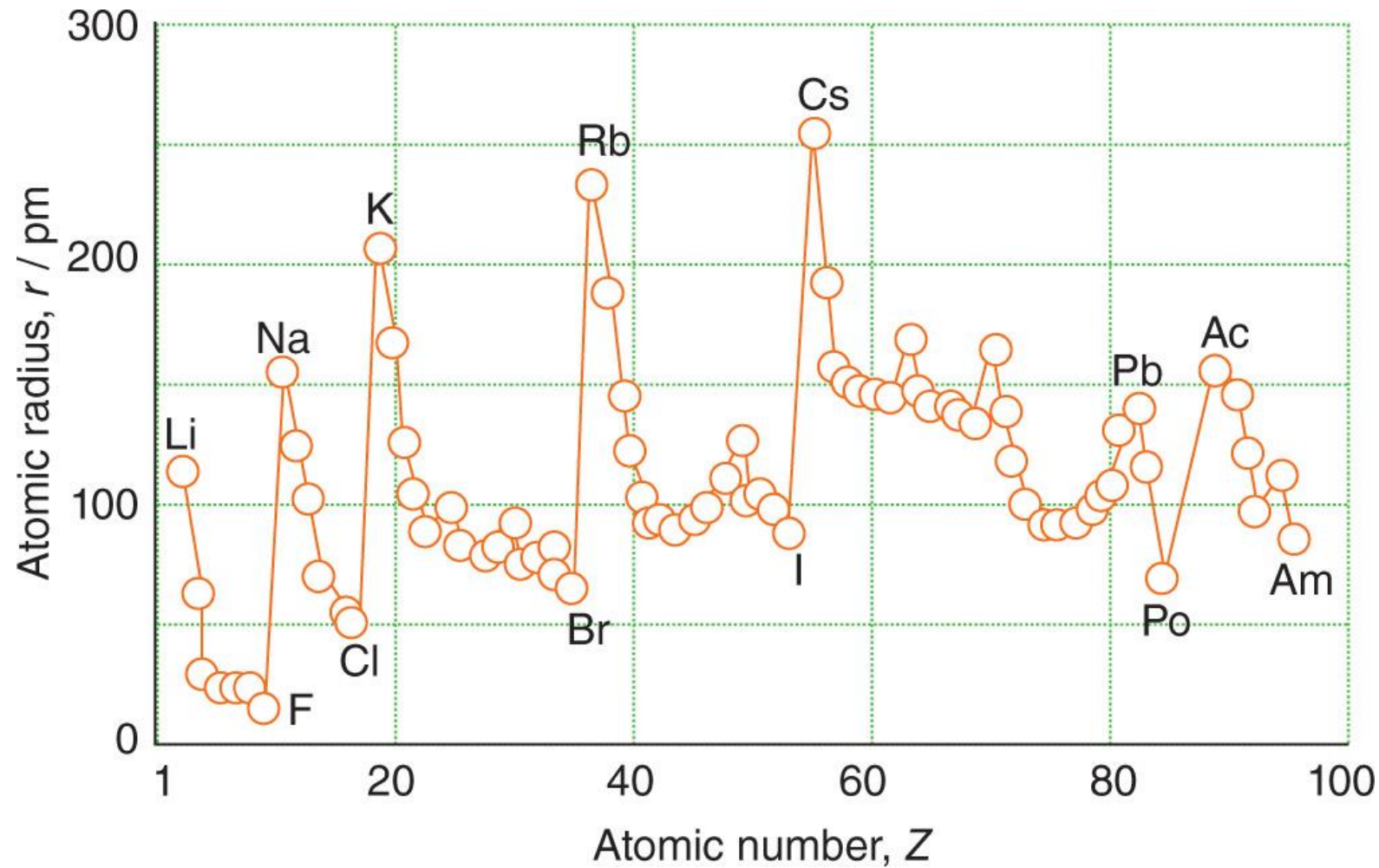
## 3d átmeneti fémek atomméretek

**TABLE 1.3** Atomic radii,  $r/\text{pm}$

<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
157	112											88	77	74	73	71
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
191	160											125	118	110	104	99
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>		
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152		

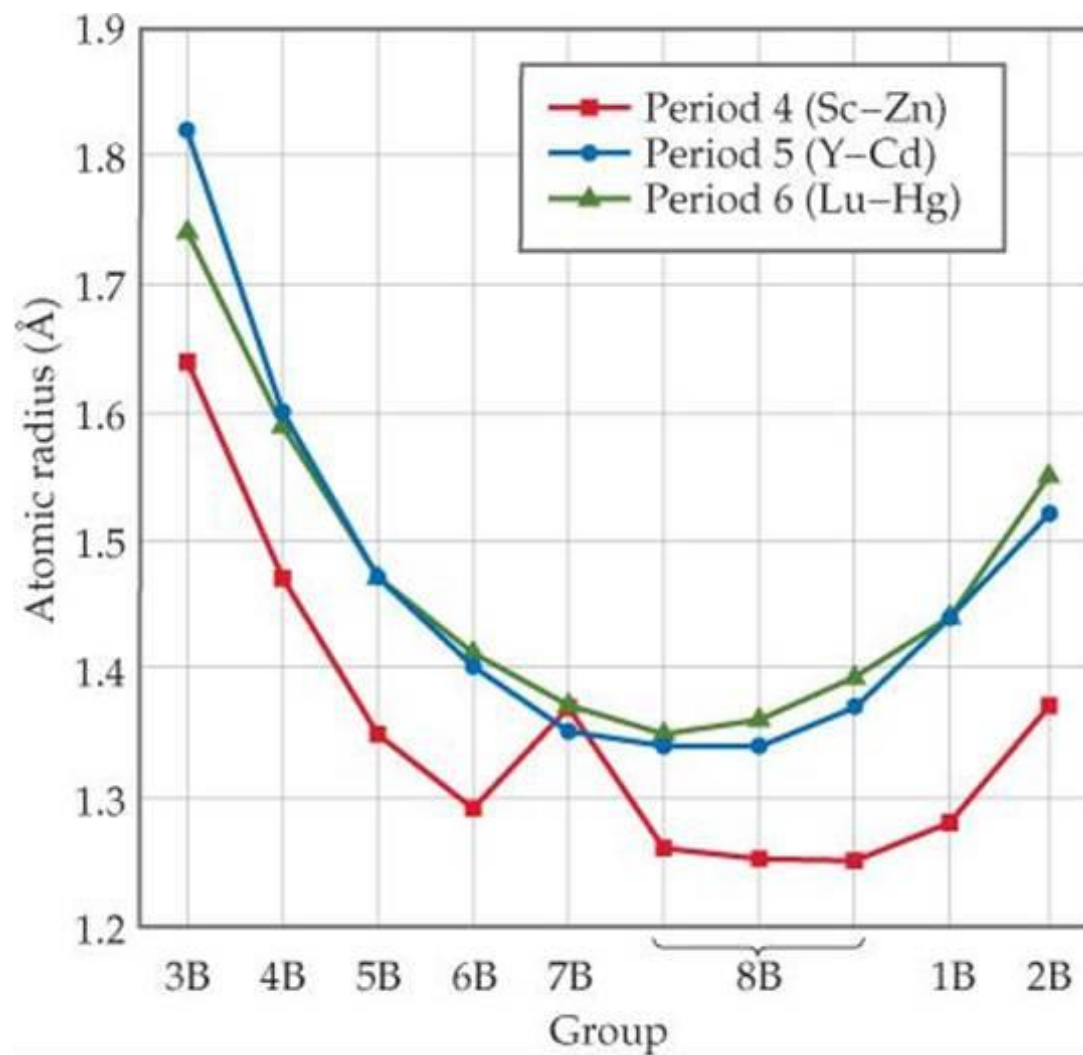
These data are taken from A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984. The values refer to coordination number 12 metallic radii for metals and covalent radii for other elements.

## 3d átmeneti fémek atomméretek



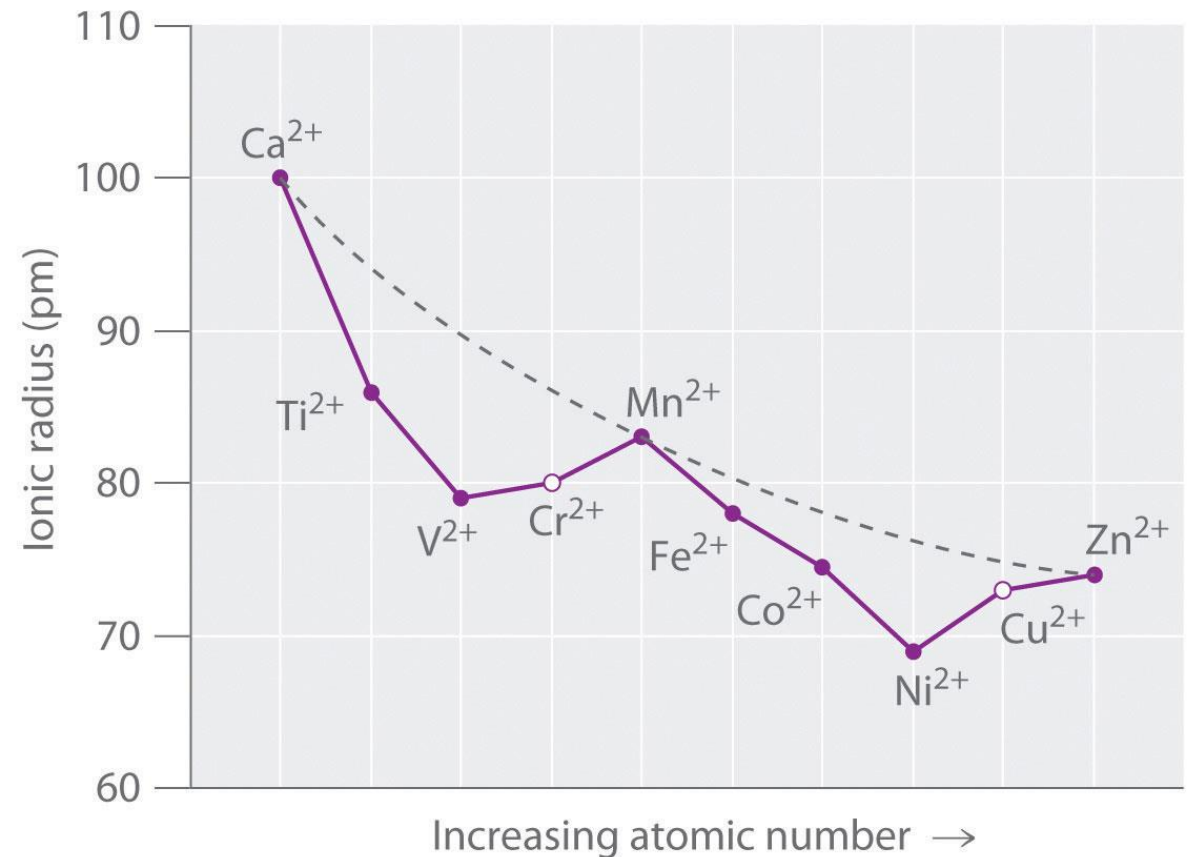
Érdekesség: a lantanida kontrakció miatt a 4d és 5d átmeneti fém méretek nagyon hasonlóak

## 3d átmeneti fémek atomsugarak

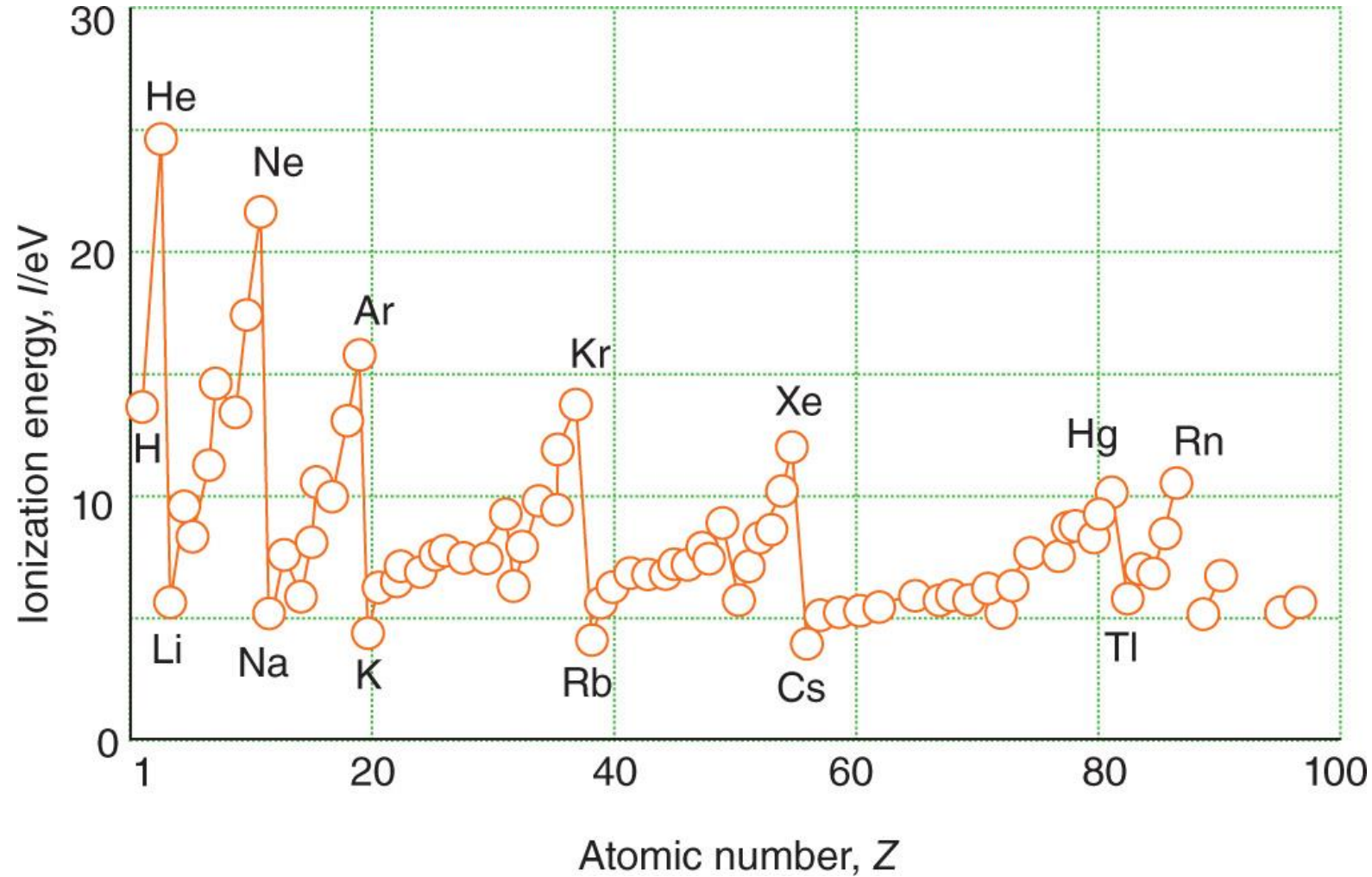


## 3d átmeneti fémek ionsugarak

- függ az oxidációs állapottól, a fém minőségétől és a ligandumtól
- a d-pályák szimmetriasajátosságai ismét döntőek:
- nem szimmetrikusan betöltött d-pályák hatása
- Pauli-taszítás elkerülése
- emiatt a ligandumok jobban érzik a magtöltést
- kivéve a gömbszimmetrikus (pl.  $d^5$ ) esetben
- emiatt a ligandumok közelebb kerülnek
- az ionsugár kisebb, mint az ideális



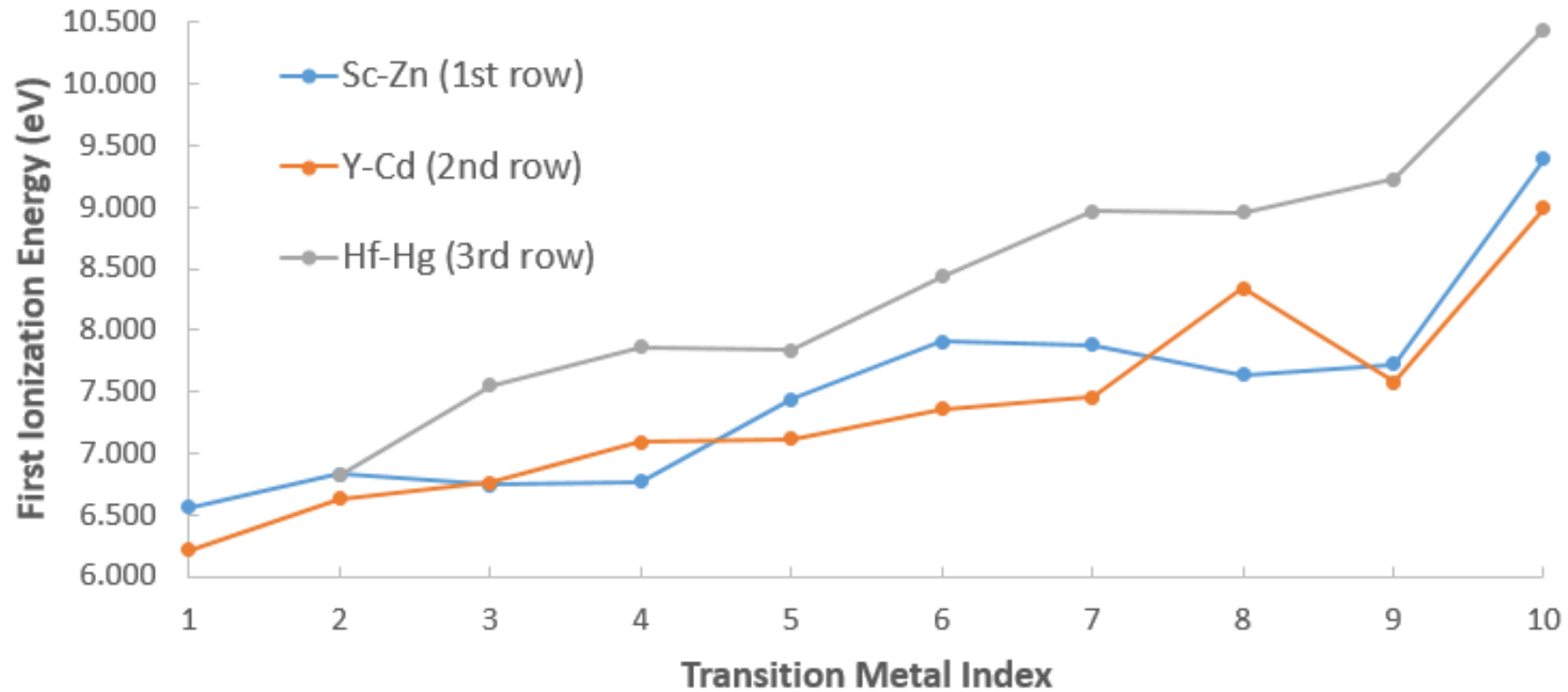
## 3d átmeneti fémek ionizációs energiák



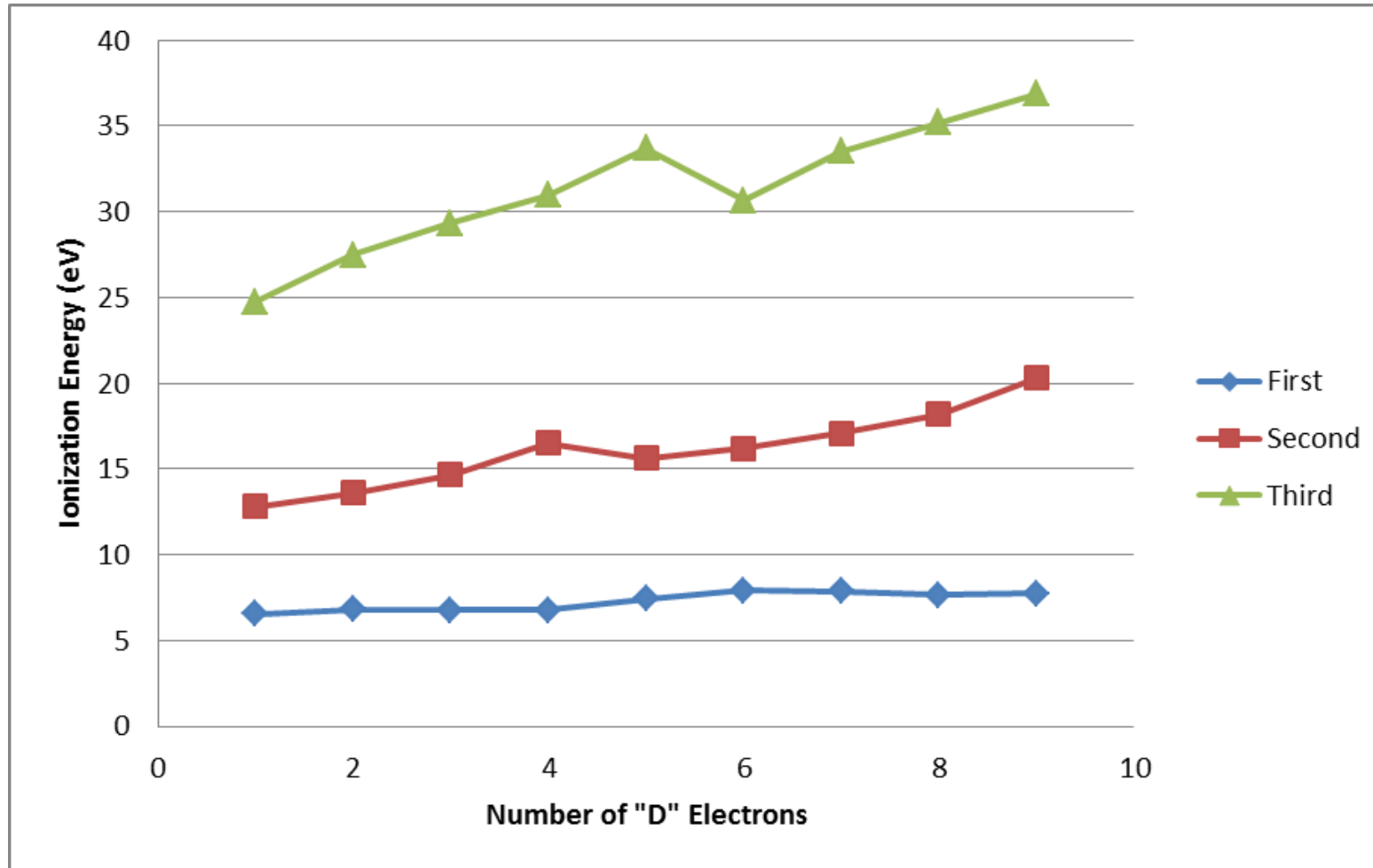
először "s" elektron ionizálódik

## 3d átmeneti fémek ionizációs energiák

First Ionization Energies of d-block Transition Metals  
(except La)



## 3d átmeneti fémek ionizációs energiák



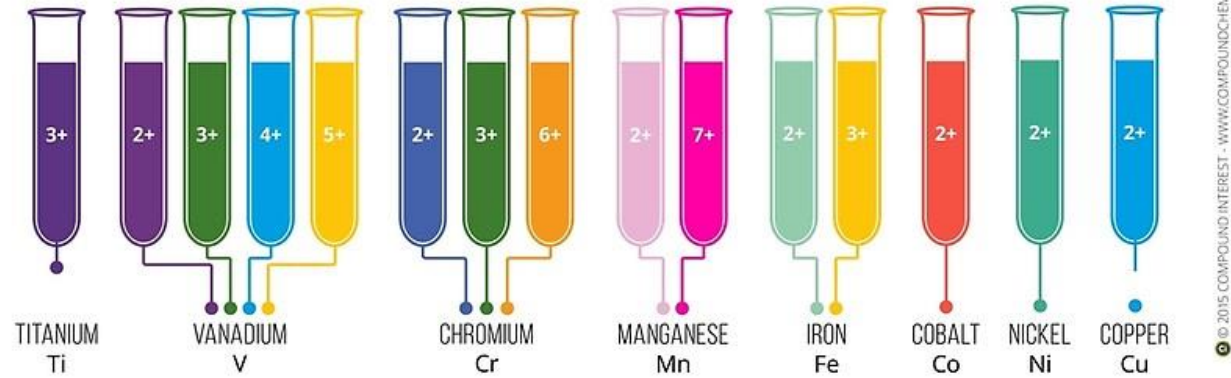
## 3d átmeneti fémek oxidációs állapotok

**TABLE 19.3** Oxidation states of the d metals in nonorganometallic, less common, compounds

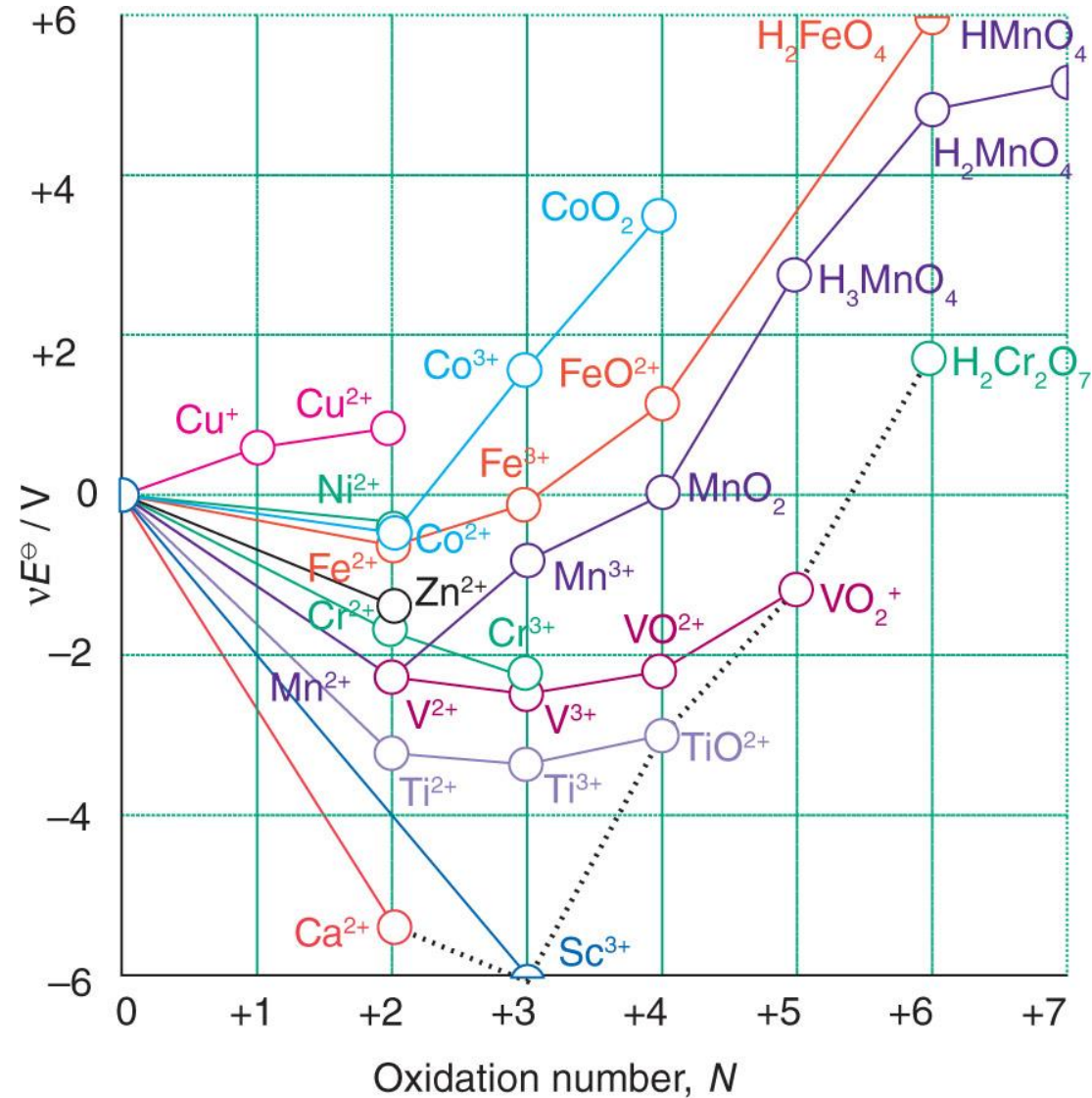
Group	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	3	(2) (3) 4	(2) (3) 4 5	2 3 (4) (5) 6	2 (3) 4 (5) (6) 7	2 3 (4) (6)	2 3 (4)	2 (3) (4)	1 2 (3) (4)	2
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	3	(2) (3) 4	(3) 4 5	(2) (3) 4 5 6	(3) 4 5 6 7	2 3 4 5 (6) (7) 8	1 (2) 3 (4) (5) (6)	2 (3) 4	1 (2) (3)	2
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	3	(2) (3) 4	(3) 4 5	(2) (3) 4 5 6	(3) 4 5 6 7	(2) 3 4 5 (6) (7) 8	1 (2) 3 (4) (5) (6)	2 (3) 4	1 (2) 3 (5)	1 2 (4)

# 3d átmeneti fémek színek ionos állapotban

## THE COLOURS OF AQUEOUS TRANSITION METAL IONS



## 3d átmeneti fémek

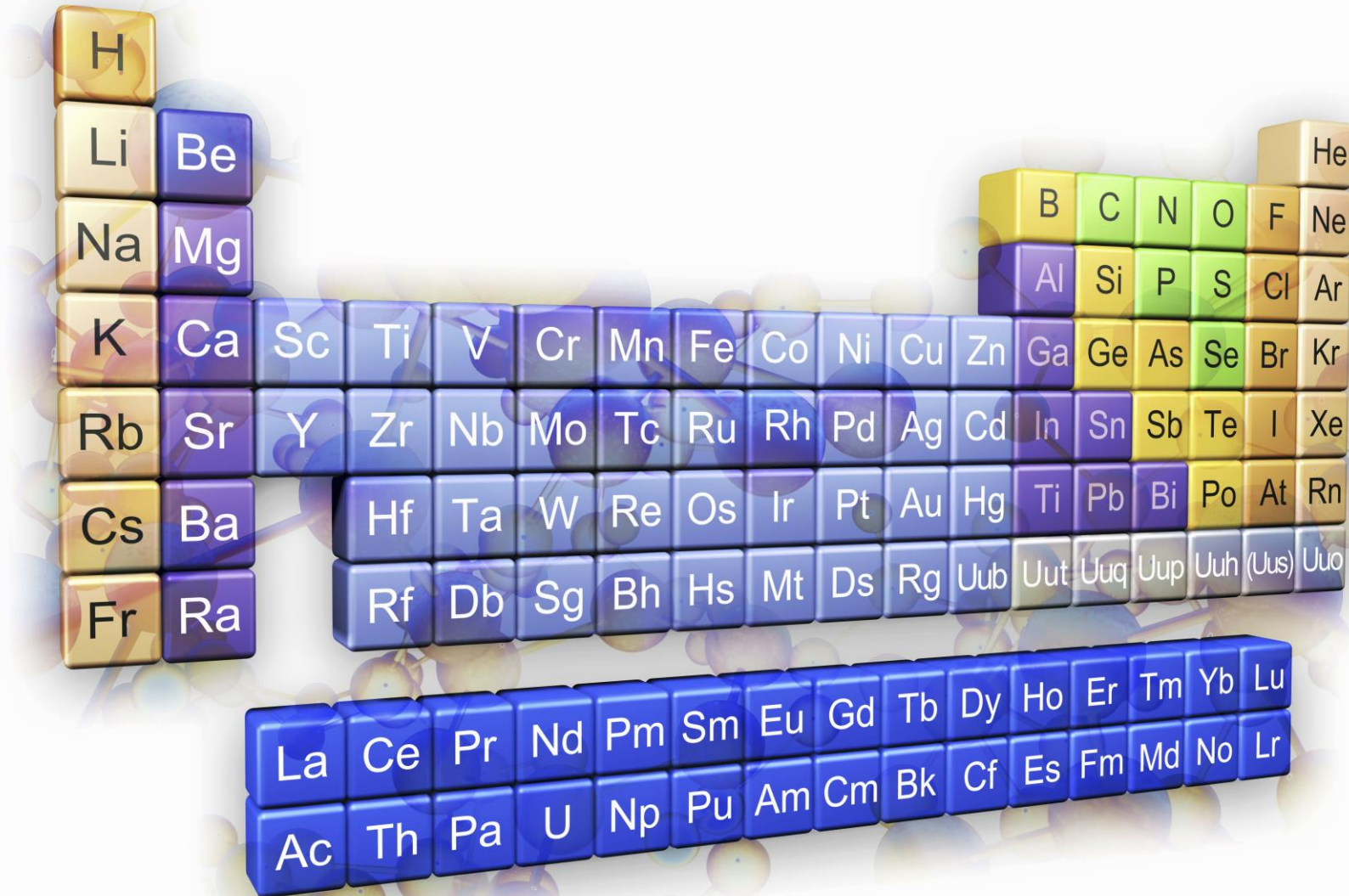


Frost diagram, a potenciál értékek savas vizes oldatban, pH = 0-ra vonatkoznak  
(színek nem az ionok oldatbeli színei itt ezen az ábrán!!!)

**3d átmeneti fémek:  
vascsoport, platinacsoport, rézcsoport ("érme"-fémek)**

7	8	9	10	11	12	
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In
						Tl

## Az f-mező fémei



## Az f-mező fémei

- lantanidák  $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$  (néha  $4f^{n-1}5d^1$ ), aktinidák  $[\text{Rn}]5f^n6d^07s^2$  (néha  $5f^{n-1}6d^1$ )
- mind erősen elektropozitív fém
- lantanidák:
  - Pm kivételével földkéregben gyakoriak, foszfátok
  - együtt fordulnak elő, elválasztásuk nehéz
  - +3 oxidációs szám a leggyakoribb, de pl. Ce(IV) is, Eu(II), Sm(II) is
  - lantanida kontrakció (az ionsugarak kisebbek, mint várnánk; oka: az f pályák rosszul árnyékolják a mag pozitív töltését, ezért a legkülső elektronok közelebb vonzódnak a maghoz, ez látszik az 5d átmeneti fémeknél is)
  - vegyületeikben is mágneses sajátosságok (oldatban, illetve tömbfázisban)
  - komplexeikben magas koordinációs számok is előfordulnak (8-9 is akár)
  - felhasználásra példák: cerimetria, erős ritkaföldfém mágnesek (Nd, Sm), gyógyászat (pl. Phlogosol nevű ecsetelőszerben samárium vegyület)
  - sok közeli gerjesztett állapot miatt foszforeszcencia, fluoreszcencia: plazmaTV-k, lézerek (Nd:YAG lézer)

## Az f-mező fémei

- aktinidák:
  - nincs stabil izotópjuk, de U és Th elég stabil, hogy megmaradjon napjainkig; radioaktívak
  - forrásuk: U: oxidok ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ), Th: szilikát; többi: maghasadással
  - sajátosságaik jobban szórnak, mint az aktinidák: 7s és 5f pályák jobban átfednek, mint 6s és 4f
  - változatos oxidációs állapotok
  - lantanida kontrakció fellép
  - jóval kevesebb ismert vegyület, főleg Th és U, valamint Np, Pu és Am.

## A fémek előállításának fontosabb módszerei

- elemi állapotban megtalálhatók: szétválasztás (pl. Au: aranymosás (amalgámon keresztül), cianidlúgozás)
- vegyületekből (fémek mindig oxidált állapotban vannak ezekben a vegyületekben):
  - először szétválasztás, dúsítás után lehetőleg fénoxiddá alakítás, ha szükséges (égetés, pörkölés)
  - oxidációs eljárások: oxidációval a fém ellenionját kioxidáljuk a fém mellől
    - pl. pörkölés,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$  (de  $\text{SO}_2$  lesz, ami káros),
    - közvetlen reagáló olvasztás ( oxidáció és olvasztás, elpárologtatás, elválasztás; Pb, Cd, Zn)

## A fémek előállításának fontosabb módszerei

- redukációs eljárások:
  - katódos redukció (alkálifémek, több alkáliföldfém, Al, Mg, Mn, Cu)
  - szénnel, CO-val redukció (karbotermikus) (átmenetifémek, másodfajú fémek, Bi, Fe, Ni - Mond eljárás, Zn, )
  - szilikotermikus,
  - aluminotermikus redukció (Cr, Co)
  - redukció Mg-mal (Ti, Yr, Hf )
  - redukció Ca-mal (V, Y, Zr, )
  - egyéb fémmel (pl. K: Y  $YCl_3$ -ból)
  - hidrogénnel (nagy tisztaság eléréséhez, pl. Mo, W)
  - (egyéb specifikus redukációs eljárások, pl lúgos hidrazinnal, pl Pd,  $NaNO_2$  Rh,)
  - termikus bontás (nagy tisztaság eléréséhez, legtöbbször karbonilokból, vagy halogenidekből, Pd)
  - melléktermékek más fémek előállítása során (pl. Se, Te)

# Ötvözetek

- cél: olyan sajátosság elérése, ami egykomponensű anyaggal nem érhető el; fémes ötvözet: legalább egy alkotója fém; alkotók = komponensek; példa: acélok, sárgaréz, aranyékszerek, stb.
- típusok a komponensek kapcsolata alapján:
  - szilárd oldat: alkotók oldják egymást
  - intermetallikus vegyületek: kémiai reakció az alkotók között
  - apró kristályok elegye: eutektikum, eutektoid
- szilárd oldat: homogén, egy fázis, nincs éles op., korlátlan és korlátozott oldódás; a korlátlan oldódás feltételei: azonos kristályrács, közel azonos atomátmérő, hasonló EN, vegyértékelektronszám azonos
  - szubsztitúciós: a kristályrácsban az egyik komponens a másikat helyettesíti; lehet rendezett, vagy rendezetlen statisztikusan; korlátlan, vagy korlátozott elegyedés, pl. sárgaréz (Cu+Zn), amalgámok (Hg + szinte minden fém, kivéve: Fe, Pt, W, Ta)
  - intersztíciós szilárd oldat: a kis atomsugarú komponens a rácsok hézagjaiban; pl. Fe és C: rozsdamentes acél

# Ötvözetek

- intermetallikus vegyület: amikor nem tud szilárd oldat létrejönni; meghatározott atomarány ( $A_xB_y$ ), új kristályrács, éles op.
  - ionvegyületek (NaCl, CaF<sub>2</sub>, stb - ezeket nem ötvözeteknek szoktuk tekinteni...)
  - elektronvegyület (nagy és kis op-jű fémek: pl. CuZn, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> -különbéle sárgaréz típusok ( $\beta$ ,  $\gamma$ , stb.))
  - intersztíciós fémes vegyületek: nagy op.-jű fémek kis atomsugarú nemfémekkel, nagy keménység és kopásállóság; pl. Fe<sub>3</sub>C,
  - Zintl típusú vegyületek: alkáli-, vagy alkáliföldfémek és p mező fémeinek, vagy félfémeinek reakciójából; pl. Cs<sub>2</sub>NaAs<sub>7</sub>
- eutektikum: olyan elegy, amelynek alacsonyabb az op-ja, mint a bármelyik alkotó op.-ja. Ötvözeteknél ilyen pl. öntöttvas

## A fémek hidrogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- kovalens (molekuláris) hidridek ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ , stb.); hidrogén savas karaktert mutathat, legtöbbször gázok, nemfémes elemekkel képződik
- polimer (molekuláris) hidridek ( $\text{B}_x\text{H}_y$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{SiXH}_y$ , stb);  $\text{BeH}_2$ : polimer, háromcentrumos kötések
- ionrácsos (sószerű) hidridek (elektropozitív fémekkel; I, II csoport hidridjei,  $\text{UH}_2$ , stb); ionrácsosak, szobahő.-n szilárdak, hidrogén anionos, olvadákelektrolízisnél az anódon  $\text{H}_2$  (azaz H oxidálódik) (Be kivétel)

## A fémek hidrogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- fémes (intersticiális) hidridek: fémrácsba épül be H atom, nem teljesen sztöchiometrikus, de közelítő képlet van, d és f mező fémeivel: ( $\text{ScH}_2$ ,  $\text{YH}_2$ ,  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{ZrH}_2$ ,  $\text{HfH}_2$ ,  $\text{VH}_2$ ,  $\text{VH}$ ,  $\text{NbH}$ ,  $\text{NbH}_2$ ,  $\text{TaH}$ ,  $\text{CrH}$ ,  $\text{NiH}$ ,  $\text{PdH}_x$ ,  $\text{CuH}$ ,  $\text{ZnH}_2$ ,  $\text{CeH}_2$ ,  $\text{PrH}_2$ ,  $\text{ThH}_2$ ,  $\text{UH}_2$ ,  $\text{NpH}_2$ )
  - fémes hidridek: legtöbbször fémes fényűek és vezetik az áramot bizonyos H-tartalomig; a 7, 8, 9 csoportnak normál körülmények között nincs ilyen hidridje; X. csoportnak viszont van (Ni, Pd, Pt!), jó H-katalizátorok; H-mobilitás nagy lehet az ilyen hidridekben; könnyen beoldódik és kimegy a  $\text{H}_2$  melegítésre pl. Pt-ből (hidrogén-szivacs);
- komplex anion hidridek:  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ,  $[\text{PtH}_2]^{2-}$ ,  $[\text{PtH}_4]^{2-}$ ,  $[\text{RhH}_4]^{2-}$ ,  $[\text{RuH}_6]^{2-}$ , stb.
- átmenetifém komplexekben, fémorganikus reakciók során képződhetnek; pl. Ir, W centrumon  $\text{H}_2$  oxidatív addíciója

## A fémek hidrogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

**reakciók** (a reakciók típusa attól függ, hogy a M-H kötés hogyan polarizálódott):

- homolitikus kötéshasítás (kovalens hidridek, magas T)
- (heterolitikus: H protonként: H erősen elektronegatív elemmel képzett hidridjeinél)
- heterolitikus: H hidridként reagál: erősen elektropozitív elemmel képzett hidridek.
  - metatézis halogenid ionnal
  - addicionálódás Lewis savra (pl. boránra:  $\text{NaH} + \text{B}(\text{et})_3 = \text{NaBH}(\text{et})_3$ ) (et = etilcsoport)
  - reakció protonforrással:  $\text{H}_2$  fejlődés
- H<sup>-</sup> ion: erős redukálószer
- sószerű hidridek, mint hordozható hidrogénforrás (pl.  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ )

# A fémek hidrogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

**előállítás** (általánosan, nem csak fémekre):

- direkt reakció H<sub>2</sub>-nel: tipikus a kovalens hidrideknél és a sószerű hidrideknél ( $\text{Na} + \text{H}_2 = 2 \text{NaH}$ )
- anion protonálása (pl.  $\text{NH}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{OH}^-$ )
- metatézis (atom/atomcsoport csere) (pl.  $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiCl}$ )

## A fémek halogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- nemfémek halidjai kovalensek, színtelenek
- 1, 2 csoport halidjai ionosak, fehér sók (de  $\text{BeCl}_2$  mint  $\text{BeH}_2$ )
- d mező fémei esetén alacsony oxidációs számnál inkább ionosak, nagy oxidációs számnál kovalensek; gyakran színesek
- p mező fémjei: Sn: di és tetra, Pb csak dihalogenidet, Sb, Bi kovalens halogenidek, erős Lewis sav (pl.  $\text{SbF}_5 + \text{HF}$ !); Te, Po kovalens halidok, többféle oxidációs állapotban; Al, Ga, In, Th: trihalogenidek, de lefelé az oszlopban növekszik a +1-es stabilitás, szilárdak szoba-T-n, illékonyak és dimerizálódnak, fontos Lewis savak az elektronhiány miatt

## A fémek halogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- f-mező halogenidjei:
  - Ln: trihalogenidek: ionosak, vízben többnyire oldódnak (kivéve lantanida trifluoridok); dihalogenidek: ionosak, kivéve Ce, Pr, Gd -dijodidok fémesek, vezetők ( $\text{Ln}^{3+} + 2\text{I}^- + \text{e}^-$ ); gyakran színesek, paramágnesesek
  - Ac: fluoridok, kloridok : akár hexa (pl.  $\text{UF}_6$ ) többi halogenid legfeljebb 4 ligandum (pl.  $\text{ThI}_4$ ); többféle oxidációs állapot (di, tri, ...halogenidek); Ac: sokszor színesek, alacsony oxidációs számnál inkább ionosak, nagy oxidációs számnál kovalensek (illékonyág, pl  $\text{UF}_6$ )
- csoportosítás lehet sztöichiometria szerint (mono-, di, ...,hexa(halogenid) pl. NaCl, de  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{UF}_6$ ); magasabb halogenidszám inkább a kisebb rendszámú (ezért kisebb méretű) halogéneknél (pl. lantanidáknál  $\text{LnX}_4$  összetétel csak  $\text{X}=\text{F}$  -nél van,  $\text{LnX}_3$  és  $\text{LnX}_2$  a többi halogénre is);
- összetett halogenidek: kettős halogenidek ( $\text{M}^1\text{M}^2\text{X}_n$ ), halogenokomplexek (pl.  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ )

## A fémek halogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

### reakciók:

- termikus bomlás
- hidrolízis
- metatézis
- diszproporcionálódás, szinproporcionálódás. Pl.:  $\text{Hg}_2\text{I}_2 = \text{HgI}_2 + \text{Hg}$ ;  $\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$  (900K);

### előállítás:

- direkt oxidatív halogén-fém reakcióval
- termikus reakció (száraz módszer) hidrogén-halogeniddel (pl.  $\text{Cr}(s) + 2\text{HCl}(g) = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ )
- fénoxidok termikus halogénezése (pl.  $\text{ZrO}_2 + 2 \text{Cl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{O}_2$ )
- vizes közegben hidrogén-halogenidből ( $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ ) (vizes közegben redox-folyamat)
- metatézis (pl.  $\text{FeCl}_3 + \text{BBr}_3 = \text{FeBr}_3 + \text{BCl}_3$ ,  $\text{MOH} + \text{HX} = \text{MX} + \text{H}_2\text{O}$ ) (vizes közegben sav-bázis foly.)
- redukzív eljárással (amikor a fém redukálódik) (pl.  $\text{AuCl}_3$  hő hatására  $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$ )

### fontosabb gyakorlati példák:

- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $[\text{AgBr}]$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ , stb.

# A fémek halogénvegyületei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

**TABLE 9.7** Simple chlorides of the elements

HCl																
LiCl	BeCl <sub>2</sub>											BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	NCl <sub>3</sub>	OCl <sub>2</sub>	ClF
NaCl	MgCl <sub>2</sub>											AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
														PCl <sub>5</sub>	SCl <sub>2</sub>	
KCl	CaCl <sub>2</sub>	ScCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>2</sub>	VCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CuCl	ZnCl <sub>2</sub>	GaCl <sub>3</sub>	GeCl <sub>4</sub>	AsCl <sub>3</sub>	SeCl <sub>4</sub>	BrCl
			TiCl <sub>3</sub>	VCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>3</sub>		CuCl <sub>2</sub>				AsCl <sub>5</sub>		
			TiCl <sub>4</sub>	VCl <sub>4</sub>	CrCl <sub>4</sub>											
RbCl	SrCl <sub>2</sub>	YCl <sub>3</sub>	ZrCl <sub>2</sub>	NbCl <sub>3</sub>	MoCl <sub>2</sub>	TcCl <sub>4</sub>	RuCl <sub>2</sub>	RhCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	AgCl	CdCl <sub>2</sub>	InCl	SnCl <sub>2</sub>	SbCl <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>	ICl
			ZrCl <sub>4</sub>	NbCl <sub>4</sub>	MoCl <sub>3</sub>	MoCl <sub>6</sub>	RuCl <sub>3</sub>					In <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	SbCl <sub>5</sub>		ICl <sub>3</sub>
				NbCl <sub>5</sub>	MoCl <sub>4</sub>							InCl <sub>3</sub>				I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
					MoCl <sub>5</sub>											
					MoCl <sub>6</sub>											
CsCl	BaCl <sub>2</sub>	LaCl <sub>3</sub>	HfCl <sub>4</sub>	TaCl <sub>3</sub>	WCl <sub>2</sub>	ReCl <sub>4</sub>	OsCl <sub>4</sub>	IrCl <sub>2</sub>	PtCl <sub>3</sub>	AuCl	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TlCl	PbCl <sub>2</sub>	BiCl <sub>3</sub>		
				TaCl <sub>4</sub>	WCl <sub>4</sub>	ReCl <sub>5</sub>	OsCl <sub>5</sub>	IrCl <sub>3</sub>	PtCl <sub>4</sub>		HgCl <sub>2</sub>	Tl <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub>	BiCl <sub>5</sub>		
				TaCl <sub>5</sub>	WCl <sub>6</sub>	ReCl <sub>6</sub>	OsCl <sub>6</sub>	IrCl <sub>4</sub>				TlCl <sub>3</sub>				

## A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

### Csoportosítás:

- oxidok, peroxidok, szuperoxidok (egzotikum: ózonidok alkáli(föld)fémekkel)
- egyszerű oxidok (biner oxidok, peroxidok és szuperoxidok)
  - peroxid ion ( $O_2^{2-}$ ) és szuperoxidion ( $O_2^-$ , gyök, paramágneses): oxigén  $sp^3$  hibridállapot, csak erősen elektropozitív fémek képeznek **stabil** ilyen oxidokat
  - kötésméret  $O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$ , mivel az extra elektronok lazítópályára kerülnek, ez kihat a kristályrácsméretekre is, itt az is lényeges, hogy az  $O^{2-}$  a legkisebb oxidforma
  - nagyobb kation nagyobb anionnal stabilabb (alkálifémeknél:  $Li_2O$ ,  $Na_2O_2$ ,  $KO_2$ )
- összetett oxidok (bzisok és hidroxidok, oxosavak, oxoaniont/oxokationt tartalmazó vegyületek, kettős oxidok)
- amfotéria kérdéskör: Lewis sav bázis elmélet alapján - oxidok kölcsönhatása, a negatívabb polározottságú O a Lewis bázis, a másik oxid a Lewis sav, víz is oxid!; amfoter hidroxidok ( $Al(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$ , stb.)

## A fémek oxidjai: példák a 4. periódustól

$K_2O$   $CaO$   $Sc_2O_3$   $TiO$   $VO$   $Cr_2O_3$   $MnO$   $FeO$   $CoO$   $NiO$   $Cu_2O$   $ZnO$   $Ga_2O_3$

$K_2O_2$   $CaO_2$   $Ti_2O_3$   $V_2O_3$   $Cr_3O_4$   $Mn_2O_3$   $Fe_2O_3$   $Co_3O_4$   $Ni_2O_3$   $CuO$

$KO_2$   $TiO_2$   $V_3O_5$   $CrO_2$   $Mn_3O_4$   $Fe_3O_4$

$KO_3$   $VO_2$   $CrO_3$   $MnO_2$

$V_2O_5$   $Mn_2O_7$

$Rb_2O$   $SrO$   $Y_2O_3$   $ZrO_2$   $NbO$   $MoO$   $TcO_2$   $RuO_2$   $RhO_2$   $PdO$   $Ag_2O$   $CdO$   $In_2O_3$   $SnO$   $Sb_2O_3$   $TeO_2$

$Rb_2O_2$   $SrO_2$   $NbO_2$   $Mo_2O_3$   $Tc_2O_7$   $RuO_3$   $Rh_2O_3$   $PdO_2$   $AgO$   $SnO_2$   $Sb_2O_5$   $TeO_3$

$RbO_2$   $Nb_2O_5$   $MoO_2$

$RbO_3$   $Mo_2O_5$

$Rb_9O_2$   $MoO_3$

$Cs_2O$   $BaO$   $La_2O_3$   $HfO_2$   $TaO$   $WO_2$   $Re_2O_3$   $OsO_2$   $Ir_2O_3$   $PtO$   $Au_2O_3$   $Hg_2O$   $Tl_2O$   $PbO$   $Bi_2O_3$

$Cs_2O_2$   $BaO_2$   $Ta_2O_3$   $WO_3$   $ReO_2$   $OsO_4$   $IrO_2$   $PtO_2$   $HgO$   $Tl_2O_3$   $Pb_3O_4$   $Bi_2O_5$

$CsO_2$   $TaO_2$   $ReO_3$   $PtO_3$   $PbO_2$

$CsO_3$   $Ta_2O_5$   $Re_2O_7$

# A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

## az egyes csoportok:

- biner oxidok: atomrács-ionrács átmenetek, sok fém ásványi formája (pl. korund),
- hidroxidok: szilárd sók, ionos-kovalens átmenet, vízben jól csak az alkálifém-OH-k oldódnak; Ca/Sr/Ba(OH)<sub>2</sub> gyengébben. A többi az csapadék, ha képződik; de oldható komplexet képeznek az amfoterek lúg feleslegben (pl. Al(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Sb(OH)<sub>3</sub>, etc.)
- (gyakoriak a vegyes oxi-hidroxi komplexek, pl. FeOOH)
- oxosavak: binér (nem bázikus) oxidok és víz formális reakciójából; p mező fémeknél: H<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> (tellúrsav), H<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> (hidrát formában), átmeneti fémek oxoanionjainak megfelelő savak nem képződnek

# A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

## az egyes csoportok:

- oxoanionok: átmenetifémek magasabb oxidációs állapotaiban gyakori (pl.  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{RuO}_4^-$ , stb.), színesek
- oxokationok: ionos sókban, meglehetősen sok átmeneti fém és f-fém, pl.  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{NbO}^{2+}$ ,  $\text{MO}^{4+}$ , stb
- amfotéria kérdéskör: Lewis sav bázis elmélet alapján - oxidok kölcsönhatása, a negatívabb polározottságú O a Lewis bázis, a másik oxid a Lewis sav, víz is oxid!
  - amfoter hidroxidok ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , stb.), amfoter oxidok (pl.  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  savakban, illetve  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$  lúgokban)

## A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

### reakciók:

- hidrolízis, reakciók savakkal, lúgokkal, amfotéria
  - peroxidok vízzel  $\text{H}_2\text{O}_2$ -t, szuperoxidoknál  $\text{O}_2$  fejlődés is
- alkáli peroxidok +  $\text{CO}$  /  $\text{CO}_2$  : oxigénfejlődés
- magas oxidációfokú fénoxidok: oxidálás (pl.  $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2$  ; permanganometria,  $\text{OsO}_4$ , stb.), redox folyamatok
- diszproporcionálódás (pl.  $\text{BaO}_2 = \text{BaO} + 0.5 \text{O}_2$ )
- metatézis reakciók (pl.  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )
- termikus bomlás (pl.  $\text{HgO} = \text{Hg} + 0.5 \text{O}_2$  ,  $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + 0.5 \text{O}_2$ , stb.)
- redukációs folyamatok (pl. nagytisztaságú fémek előállításánál: pl.  $\text{WO}_3$ -ból W hidrogénnel)

## A fémek oxidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

**előállítás** (csak binér oxidok most):

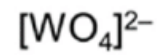
- direkt oxidáció
- oxidból további oxidáció (pl.  $3\text{PbO} + 0.5 \text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  átalakul  $\text{VO}_2$ -vé levegőn)
- termikus úton (pl. hidroxid hevítésével, karbonát, nitrát hevítésével)
- redukció (pl.  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2$  hidrogénnel)
- oxoanionok savanyítása (polioxoanionokon keresztül, pl.  $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow$  izopolisav  $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ )

**példák:**

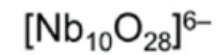
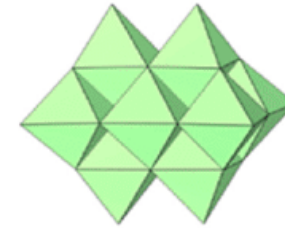
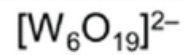
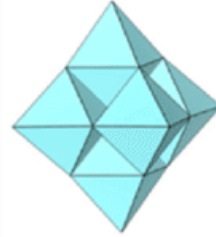
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , stb.
- passzíválódás levegőn, oxidréteg és fémréteg térfogat
- ipari folyamatok:  $\text{NaOH}$ , szódagyártás, mész, gipsz, eloxálás, korrózióvédelem, bauxit, vasérc feldolgozás

# A fémek oxosavai, izo és heteropolisavak (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

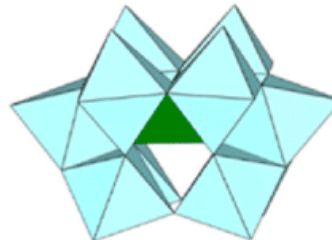
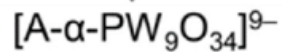
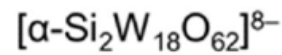
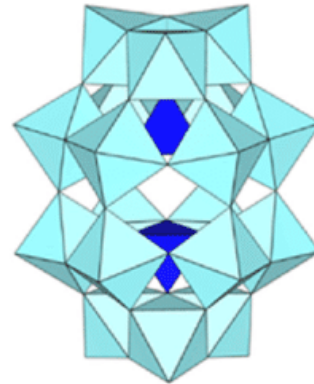
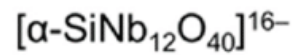
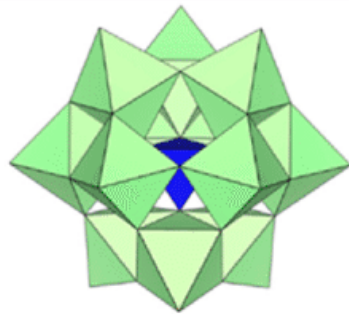
(a)



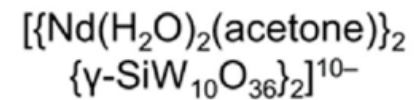
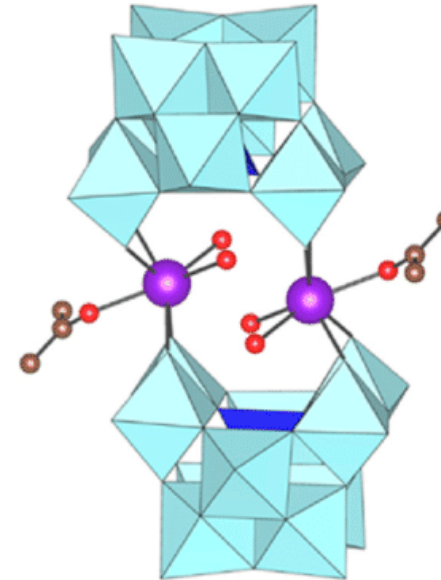
(b)



(c)



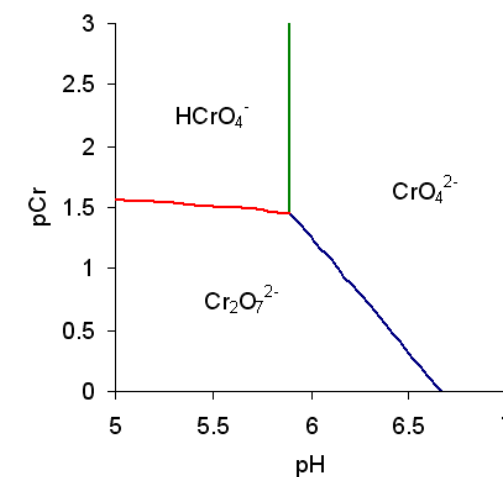
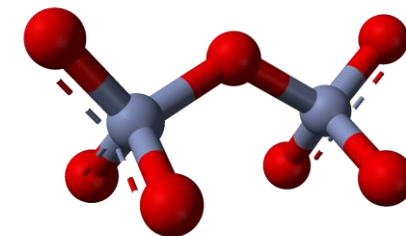
(d)



# A fémek oxosavai, izo és heteropolisavak (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

## Izopolisav:

- víz kilépésével történő polimerizáció, amelynek során az oxoanion egyik oxigén atomja egy másik oxoanionnal helyettesítődik, így többmagvú, azonos központi atomot tartalmazó szerkezetek alakulnak ki; pl  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  )
- d-mezőből 5. és 5. csoport fémei (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), nemfémes elemek (Si, B, P, S)
- kötés mindig O-en keresztül, O lehet 4-koordinációjú is
- rendszerint tetraéderes, vagy oktaéderes egységekből
- a 3d fémeknél csak csúcson keresztül, a 4d, 5d fémeknél közös élek, lapok is lehetnek: hatalmas szerkezeti változatosság, és segít a kisebb töltésváltozásban



# A fémek oxosavai, izo és heteropolisavak (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

## Izopolisav:

- egyensúlyt befolyásoló tényezők ( $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ )
  - pH csökkentése a 2magvú komplex irányába
  - koncentráció növelése is
  - hőmérséklet: ?
- kevert polisavak (pl. Mo, W közös polisavjai:  $\text{MoV}_9\text{O}_{28}^{5-}$ , stb.)

## Heteropolisavak:

- víz kilépésével történő polimerizáció, amelynek során az oxoanion egy oxigén atomja egy másik oxoanionnal helyettesítődik és így többmagvú, eltérő központi atomokat tartalmazó szerkezetek alakulnak ki
- például:  $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$ ,
- általánosabban:  $[\text{X}(+\text{N})\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-\text{N})-}$ , ahol  $\text{X}(+\text{N})$  lehet pl. As(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV)

## Az elemek szulfidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- negatív oxidáció számú ként tartalmazó vegyületek:
  - egyszerű: szulfidok, diszulfidok, poliszulfidok (binér); más atomokkal (tiohalogenidek ( $\text{CSCl}_2$ ), oxi-szulfidok ( $\text{CSO}$ ))
  - összetett szulfidok: tiosavak ( $\text{H}_2\text{CS}_3$ ), tiobázisok ( $\text{NaSH}$ ,  $\text{KSH}$ ), tioanionok (pl.  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ )
- nemfémek szulfidjai (pl.  $\text{CS}_2$ ): molekularácsos, fémek szulfidjai atom-, vagy ionrácsos
- összetétel gyakran analóg a megfelelő oxidokkal, de nem mindig (pl.  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{As}_4\text{S}_3$ ); gyakran nem sztoichiometrikus összetétel
- diszulfidok: peroxiddal analóg anion, fontos ásványképző (pl. pirit, kősórács)
- poliszulfidok 1. és 2. osztály kationjaival képződnek, vízben jól oldódnak

## Az elemek szulfidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

### reakciók, reaktivitás:

- könnyebben bomlanak, mint az oxidok
- levegőn hevítve oxiddá alakulnak
- vízben csak az alkáli- és alkáliföldfém szulfidok oldódnak, többiek csapadékok, vagy hidrolízis (kation osztályok!)
- **példák:**  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{NaS}_x$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , pirit, kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ )

## Az elemek nitridjei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- nitridek: binér vegyületek nitrogén és egy másik elem között
  - formálisan  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{N}_3^-$  (azid) (ide szokták venni a H-val vegyes nitrideket: amidok, imidek)
- nemfémes elemek: pl.: B (BN), C ( $(\text{CN})_2$ ), S ( $\text{S}_4\text{N}_4$ ), P (PN,  $\text{P}_3\text{N}_5$ ) stb.– kovalens nitridek
  - $(\text{CN})_2$  és származékai: pszeudohalogének, pszeudohalogenidek

# Az elemek nitridjei (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- **fémekkel:**

- sószerű:  $\text{Li}_3\text{N}$ , 2. csoporttal  $\text{M}_3\text{N}_2$  (pl.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ); 1.-2 csoport azidjai is ionosak ( $\text{LiN}_3$ , ...,  $\text{BaN}_3$ , stb)
- sószerűek az amidok, imidek (amidok: 1-2 fémek  $\text{NH}_3$ -ban kémiaailag oldva, imidek: amidok hevítve))
- intersticiális nitridek a d-mező fémjeivel, fémrács, fémfényű, kemények, magas op., ellenállóak
- kovalens-ionos hidridek ( $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ , stb)
  - $\text{GaN}$  és rokon vegyületei: félvezetők (pl. kék LED)
- nagy rendszámú d és p mező fémeinek azidjai vannak csak (pl.  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , atomrácsos vegyületek)

- **reakciók:** imidek hidrolízise ( $\text{NH}_3$  képződés); azidok hidrolízise ( $\text{NH}_3$  és  $\text{N}_2$  képződés)

- azidok: termodinamikailag instabilok, de kinetikailag inerteek: szobaT-n kényelmesen kezelhetők, melegítésre, ütésre robbanhatnak. A "jódaazid" ( $\text{NI}_3$ ), nem azid ( $\text{IN}_3$  lenne), de azért nitrid.

## Az elemek karbidjai (általános jellemzés, csoportosítás, fontosabb példák)

- nitridek: binér vegyületek szén és egy másik elem között
- nemfémes elemek: csak B-ral és szilíciummal:  $B_4C$ ,  $SiC$ ; atomrácsos kristályok
- fémekkel:
  - sószerű: 1. és 2. fémekkel, Al-nal, és néhány lantanida, aktinida
    - $C^{4-}$  ellenion (pl.  $Be_2C$ ,  $Al_4C_3$ ,  $CH_4$  fejlődik hidrolíziskor)
    - $C_2^{2-}$  ellenion (pl.  $CaC_2$ ,  $LaC_2$ , acetilén fejlődik hidrolíziskor)
    - $C_3^{4-}$  ellenion ( $Mg_2C_3$ , hidrolíziskor  $CH_3CCH$ )
    - grafit interkalációs vegyületek (a fém-intersticiális "ellentéte", pl.  $KC_8$ , hidrolíziskor grafit képződik, és a fém reagál a vízzel a szokott módon  $H_2$  fejlődés mellett)
    - fulleridek:  $C_{60}^{n-}$  anionok és tipikusan alkálifémek (pl.  $K_3C_{60}$ ,  $RbCsC_{60}$ , szupravezetés)
  - intersticiális karbidok: átmeneti fémekkel (nagyobb fématomtörzs esetén (pl. 4., 5. csop.) beépülnek a fémrács hézagaiba, kovalensebbé teszik a kötésrendszert, magasabb op. ellenálló; egyébként lazítják a rácsot és reakcióképesebb lesz a karbid (pl.  $Mn_3C$ ,  $Fe_3C$ )

## Fémek passzíválódása levegőn, vízben, savakban

1. cs. Li, Na, K, Rb, Cs, Fr: nincs védőréteg, nagyon reakcióképesek

2.cs. Be és Mg: vékony oxid/nitrid réteg, levegőn véd; többen nem képződik, hanem elreagálnak teljesen

13. cs. Al, Ga, In, Tl: levegőn védő-oxidréteg; Al: vízben is véd, savak, lúgok oldják; cc  $\text{HNO}_3$  hidegen passzíválja; többi oldódik savakban lúgokban. Tl csak savakban.

14. cs. Sn, Pb: védőoxidréteg, Pb: deszt.víz támadja,  $\text{CO}_2$  karbonátosítja és védi; HCl és  $\text{H}_2\text{SO}_4$  passzíválja, de cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldja

15. cs. Sb: nincs védőréteg, de levegőnek, nedvességnek ellenáll; Bi: oxid védőréteg, ellenáll levegőnek és nedvességnek

3d fémek: Sc: levegő nedvessége, oxigén támadja, híg savakban oldódik; Ti: levegő kiválóan passzíválja, mint Al-ot, sőt, így híg savaknak is ellenáll, tömények oldják. V: oxidréteg passzíválja, ellenáll savaknak (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cr: passzíválódik levegőn; passzíválódik  $\text{HNO}_3$ -ban; Mn, Fe: nem képződik passzíváló oxidréteg, hanem az egész fémtömb lassan oxidálódik; Co, Ni: passzíválódik levegőn oxidréteg miatt, híg savak oldják őket; Fe, Co, Ni passzíválódik cc $\text{HNO}_3$ -ban; Cu: nemesfém, de patinásodik, híg savak levegőn lassan oldják!; Zn: levegőn passzíválódik, savakban oldódik (tipikus tanulókísérletek Zn-kel)

4d fémek közül: Ru, Rh, Pd (Pt csoport) vékony oxidréteg, vízzel/gőzzel nem reagálnak, csak a Pd oldódik  $\text{HNO}_3$ -ban, többi királyvízben.

Klórosvíz támadja őket. cc  $\text{HNO}_3$  passzíválja Mo-t

5d fémek közül: Os, Ir, Pt: (Pt csoport) vékony oxidréteg, vízzel/gőzzel savval, nem reagálnak, csak a királyvízben. Klórosvíz támadja őket.

lantanidák: valamennyire passzíválódnak oxidréteggel, de a sor elején lévők reagálnak híg savakkal és gőzzel. illetve tiszta oxigénnel, lezárt ampullában tartják őket.

aktinidák: legtöbbször ismeretlen, mert nincs elég mennyiség belőlük. Urán: levegőn oxidréteg, de oxidáló savak oldják. Nem oxidáló savak közül csak a HCl gyorsan, többi lassan.  $\text{HNO}_3$  tisztán passzíválja. Th: nincs védőréteg, lassan oldódik savakban, de HCl-ben gyorsan. Vízben lassan oldódik.  $\text{HNO}_3$  tisztán passzíválja

