

Fémek általános jellemzése

A fémek szerkezete

- Fémes rács

Kis EN: külső héjon levő elektronok leadása kedvező energetikailag (nincs másik fél, ami felvegye) → **fémes kötés** jön létre

pozitív töltésű ionok a rácspontokban, „elektrongáz” az összetartó erő

- lapon centrált köbös, $N = 12$ (Ce, Sr, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au)
- térben centrált köbös $N = 8 + 6$ (Li, Na, K, Cr, Mo, W)
- hexagonális $N = 12$ (Mg, Ti, Hf, Cd, lantanoidák)

Fémek általános jellemzése

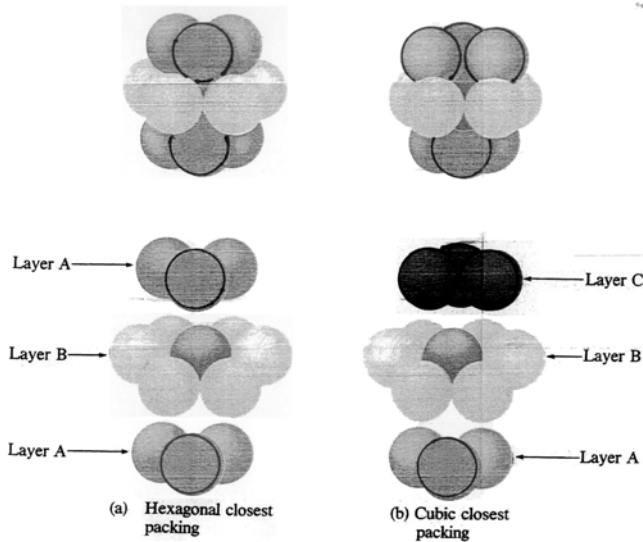


Figure 37
 A portion of two types of crystal structures in which spheres are packed as compactly as possible. The lower diagrams show the structures expanded for clarification. Note that the first and third layers have identical orientations in (a). The first and third layers have different orientations in (b). In both structures, each sphere is surrounded by 12 others in an infinite extension of the structure and is said to have a coordination number of 12.

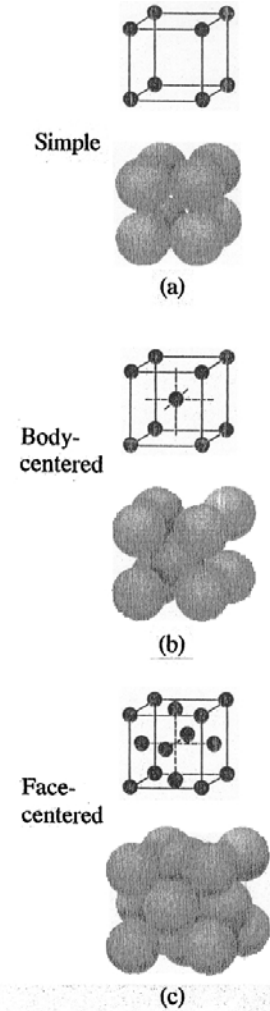


Figure 38
 Cubic unit cells showing the locations of lattice points in the upper figures and metal atoms located on the lattice points, in the lower figures.

Fémek általános jellemzése

Fizikai tulajdonságok

Fizikai tulajdonságokban sok a hasonlóság

- megmunkálhatók: nyújthatók, kalapálhatók, hegeszthetők
ok: a rácsban nincs kitüntetett irány, pl. → elmozdulás után a rácspontok ugyanazt az elektrongázt “találják”
- kis fényáteresztő képesség → fémes fény,
porszerűen fekete
- fizikailag rosszul oldódnak, kivétel alkálifémek $\text{NH}_3(\text{f})$
- sűrűség, olvadáspont, forráspont nagyobb, mint a nemfémeké

Fémek általános jellemzése

Fizikai tulajdonságok

- op: széles tartományban változik
- d-mez op. $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, W: $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$ de: Hg: $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$
- s&r&ség: „lefelé n ” általában az oszlopban
 - ! $< 5\text{ g/cm}^3$: könny& fémek,
 - ! $> 5\text{ g/cm}^3$: nehéz fémek
 - Li: $0,53\text{ g/cm}^3$, Os: $22,6\text{ g/cm}^3$
 - Be, Mg $< 2\text{ g/cm}^3$
- keménység: eltér
 - pl. Na puha, késsel vágható, d-mez fémek kemények

Fémek általános jellemzése

Fizikai tulajdonságok

- jó h - és elektromosvezet képesség

Magyarázat: sávelmélet

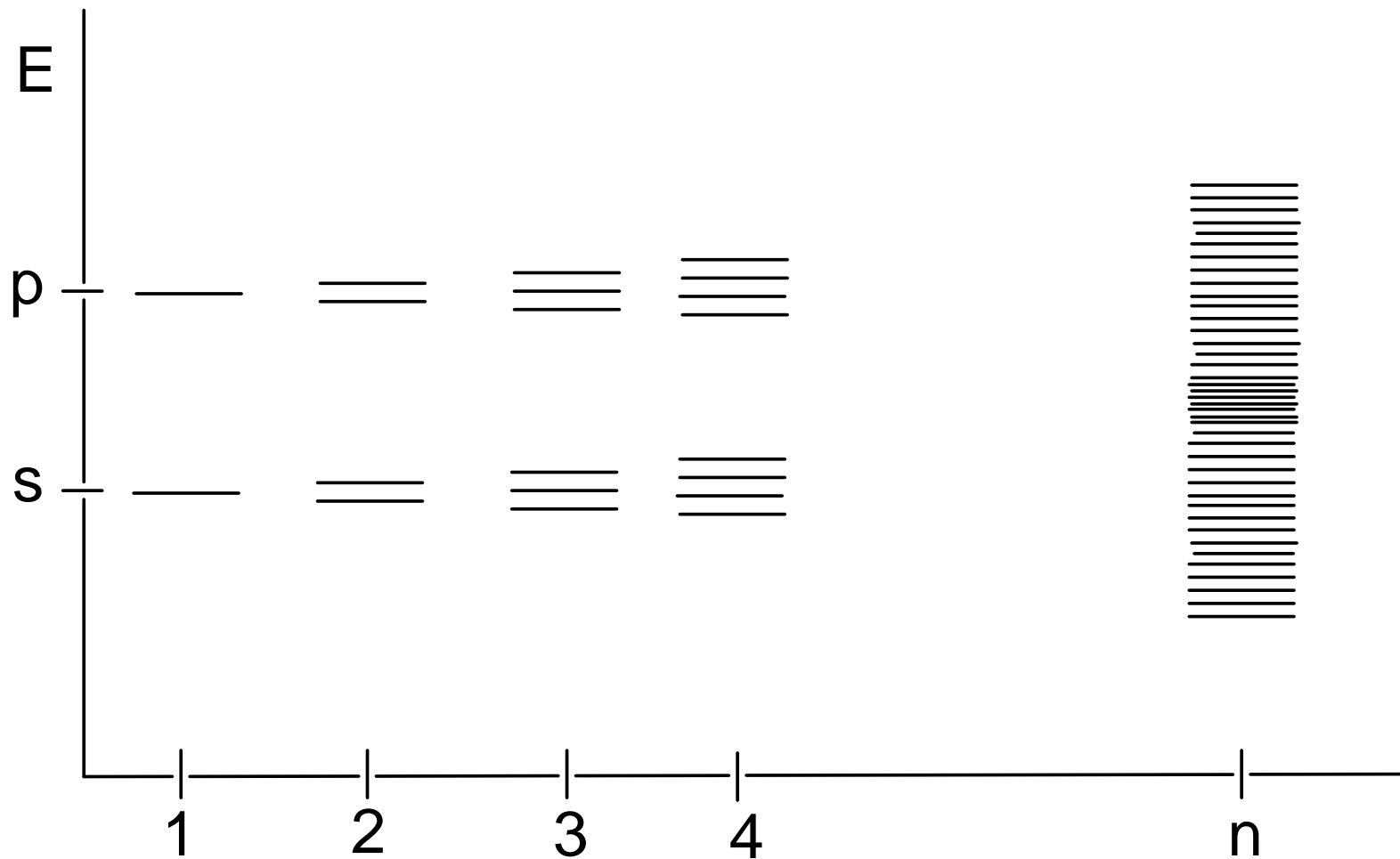
MO molekulapálya módszer kiterjesztése nagyszámú atomra

két atom közelítése \rightarrow 2 molekulapálya

n atom közelítése $\rightarrow n$ molekulapálya \rightarrow energiájuk közel

esik egymáshoz \rightarrow energiasáv

Fémek általános jellemzése



Fémek általános jellemzése

A fémek sem egyformán jó vezetők

Kiugróan jó vezetők a részben töltött vezetési sávval rendelkezők (pl.alkálifémek)

Na $3s^1 3p^0$

Mg $3s^2 3p^0$

Cu, Ag, Au $(n-1) d^{10} ns^1$

Wiedermann-Franz szabály:

$$\frac{\lambda}{\chi \cdot T} = \text{konstans}$$

λ - hővezetőképesség

χ - vezetőképesség

Fémek általános jellemzése

| elem | elektronszerkezet | χ (%) | λ (%) |
|------|-------------------|------------|---------------|
| Ag | $4d^{10}5s^1$ | 100 | 100 |
| Cu | $3d^{10}4s^1$ | 94,4 | 87 |
| Au | $5d^{10}6s^1$ | 67 | 70 |
| Al | $3s^23p^1$ | 51 | 48 |
| Mg | $3s^2$ | 34 | 37 |
| Zn | $3d^{10}4s^2$ | 27 | 26 |
| Fe | $3d^64s^2$ | 14 | 14 |
| Hg | $5d^{10}6s^2$ | 1,7 | 2,0 |

Fémek általános jellemzése

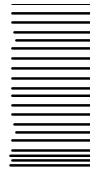
szigetel



tiltott sáv



félvezet



vezet képesség n a
h mérséklet
növelésével,
mert a h mozgás
elektronokat juttathat a
vezetési sávba

fémek



vezet képesség
csökken a
h mérséklet
növelésével

Fémek általános jellemzése

Ötvözetek

- helyettesítéses oldat (hasonló méretű atomok, különbség < 15 %)
- fém-fém vegyület AgZn , Cu_5Zn_8
- intersticiális vegyületek: fém – nemfém, hidridek, karbidok, nitridek: TiC , Fe_4N , $\text{CeH}_{2,8}$

s-mező elemei

K, Na: 1807, H. Davy elemi állapotban való előállítás

Li: 1817

Rb, Cs: 1860

Fr: 1939

Elektronszerkezet:

- ns^1
- +1 oxidációs állapot
- kis EN, kis I_1
- nagy méret, tércentrált fémrács → alacsony op.

s-mező elemei: alkálifémek

| Elem | EN | Fématom sugár (pm) | I_1 (kJ/mol) | I_2 (kJ/mol) | Op. (°C) | ε^0 (V) |
|------|-----|--------------------|----------------|----------------|----------|---------------------|
| | | | | | | |
| Li | 1,0 | 152 | 520 | 7296 | 180,5 | -3,02 |
| Na | 0,9 | 186 | 496 | 4563 | 97,8 | -2,71 |
| K | 0,8 | 227 | 419 | 3069 | 63,7 | -2,92 |
| Rb | 0,8 | 248 | 403 | 2640 | 39,0 | -2,99 |
| Cs | 0,7 | 265 | 376 | 2260 | 28,6 | -3,02 |
| Fr | 0,7 | | | | | |

s-mező elemei: alkálifémek

| Elem | EN | Fématom sugár (pm) | I_1 (kJ/mol) | I_2 (kJ/mol) | Op. (°C) | ε^0 (V) |
|------|-----|--------------------|----------------|----------------|----------|---------------------|
| Li | 1,0 | 152 | 520 | 7296 | 180,5 | -3,02 |
| Na | 0,9 | 186 | 496 | 4563 | 97,8 | -2,71 |
| K | 0,8 | 227 | 419 | 3069 | 63,7 | -2,92 |
| Rb | 0,8 | 248 | 403 | 2640 | 39,0 | -2,99 |
| Cs | 0,7 | 265 | 376 | 2260 | 28,6 | -3,02 |
| Fr | 0,7 | | | | | |
| H | | 30 | 1310 | | -259 | 0 |
| Cl | | 99 | 1255 | | -101 | +1,36 |

s-mező elemei: alkálifémek

Li standardpotenciálja "kilóg"

| kation | r_{ion}^+ (pm) | $r_{\text{hidratált}}^+$ (pm) | $n_{\text{H}_2\text{O}}$ | ΔH (kJ/mol) |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Li ⁺ | 60 | 340 | ~25 | 519 |
| Na ⁺ | 95 | 276 | ~17 | 406 |
| K ⁺ | 133 | 232 | ~11 | 322 |
| Rb ⁺ | 148 | 228 | | 293 |
| Cs ⁺ | 169 | 228 | ~10 | 264 |

s-mező elemei: alkálifémek

Fizikai tulajdonságok:

- puhák: késsel vághatók
- op, fp alacsony
- jó vezetők
- gőzeik atomosak, de kevés Li_2 is van (~1 %)
- lángfestés: külső elektron gerjesztése, majd alapállapotba kerülése → fénykibocsátás

Li: vörös (671 nm)

Na: sárga (589 nm)

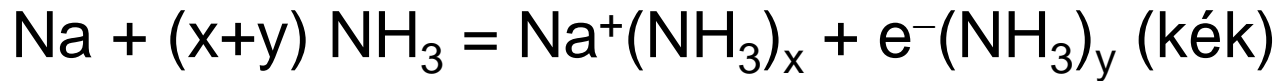
K: ibolya (fakó) (766 nm)

Rb: sötétvörös (781nm)

Cs: kék (458 nm)

s-mező elemei: alkálifémek

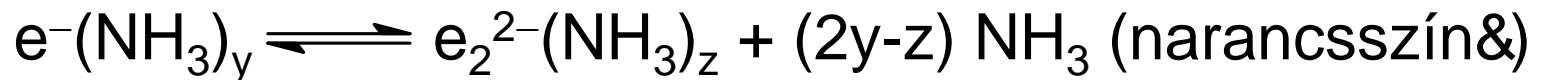
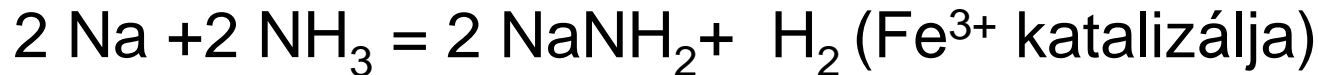
- Oldódnak cseppfolyós NH₃-ban, pl. alkálifémek:



nagy vezet. képesség (e⁻ nagy mozgékonyságának köszönhetően)

hosszú élettartam, paramágneses 1% bomlás/nap

"Mellékreakció"



diamágneses

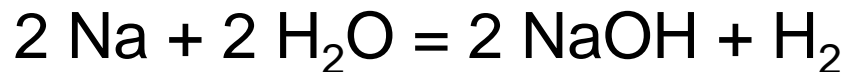
további koncentráció növelés → fémolvadék

(fémkationok ammóniával telítettek)

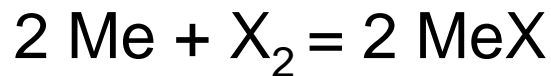
s-mező elemei: alkálifémek

Kémiai tulajdonság

- nagyon reakcióképes elemek
- levegőn oxidálódnak
- eltartás: petróleum alatt
- megsemmisítés: alkohollal
- vízzel H_2 fejlődik



- O_2 -nel: peroxo –„kéreg”:
 $2 \text{Na} + O_2 = Na_2O_2$
- N_2 : Li_3N (már szobahőmérsékleten képződik)
- halogénekkal hevesen, esetleg robbanásszerűen reagálnak



s-mező elemei: alkálifémek

Előfordulás

- Li: 18 ppm: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ spodumen
felhasználás: ~5700 t Li/év (Li_2CO_3) USA
- Na: 22700 ppm, 7. leggyakoribb elem és az 5. fém (Al, Fe, Ca, Mg, Na)
k só, NaCl: összesen ~50%-nyi az észak-amerikai
földrész térfogatának (19 millió km^3)
- K: 18400 ppm, beszáradt tengerek, KCl – szilvin
- Fr: ^{235}U bomlási sorban keletkezik
- ~15 g a felső 1 km földkéregben

s-mező elemei: alkálifémek

Előállítás:

- Na: olvadék elektrolízis, grafit anód, acél katód
- K, Rb, Cs: olvadék redukciója fémnátriummal

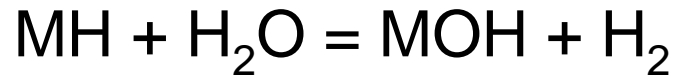
Felhasználás:

- Na, K fémként: redukálószer, víztelenítés, vegyületeikben
- Li: Li-sztearát: kenőzsír
Li₂CO₃: antidepresszáns
LiAl-ötvözet: repülőgépek
LiD – H-bomba
- Rb, Cs: fotocellák

Alkálifémek vegyületei

Hidridek:

- ionosak, kősórács
- előállítás: szintézissel (200-700 °C)
- vízzel hidrolizál



- a legfontosabb vegyületek:

LiH, LiAlH₄ – erőlyes redukálószer

NaBH₄ – szelektív redukálószer

Alkálifémek vegyületei

Halogenidek

- fehér, termikusan stabilis ionos vegyületek, vízoldhatók
- előállítás: karbonát + hidrogén-halogenid → kristályosítás
- LiF, NaF kevésbé oldható
- NaCl a legfontosabb

Oxidok, hidroxidok

M_2O , M_2O_2 , MO_2 és MO_3 (ozonid)

„nagyobb kation a nagyobb anionnal” stabilizálható

Li_2O , Na_2O_2 – peroxid, KO_2 - szuperoxid

Alkálifémek vegyületei

Oxidok, hidroxidok

oxidok: bázisanhidridek, vízzel reagálnak:

- $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{LiOH}$
- $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $2 \text{KO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

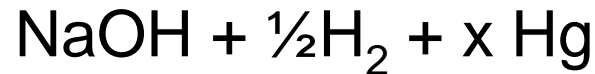
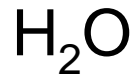
Felhasználás:

- $4 \text{KO}_2 + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow$ mentőkészülék
- Na_2O_2 – fehérítés: textilipar
- MOH – erős bázis

Alkálifémek vegyületei

NaOH gyártás: klóralkáli elektrolízis

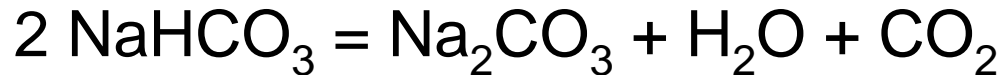
- Pt elektródok: H_2 és Cl_2 → robbanásveszélyes és a NaOH Cl_2 -ral szennyeződik
- Hg-katód, grafit anód, Cl_2 , $NaHg_x$



Diafragmás: diafragma választja el az anód és katódteret

Alkálifémek vegyületei

- Szóda: Na_2CO_3 : el állítás Solvay-féle eljárással



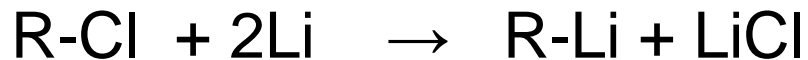
Felhasználás: üvegipar, füstgázok kénmentesítése, mosószergyártás

- NaHCO_3 : szódabikarbóna
- NaNO_3 , KNO_3 : robbanó ipar
- Na_3PO_4 : mosószer
- NaOCl : hypo

Alkálifémek vegyületei

- Kovalens vegyületek

éter, N₂



Li-alkil-származékok

- Vízben rosszul oldódó vegyületek

- Li⁺: Li₃PO₄, Li₂CO₃, LiF

- Na⁺: Na[Sb(OH)₆]

NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉·6,5H₂O – cink-uranil-acetát

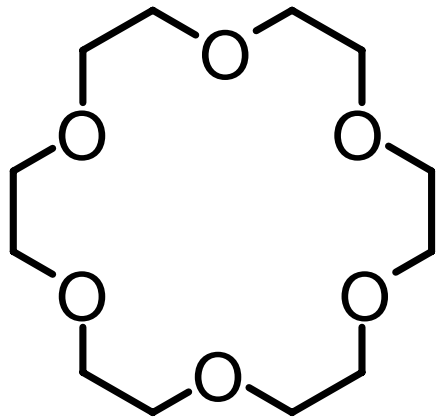
- K⁺: KClO₄, KH-tartarát, K[B(C₆H₅)₄]

tetrafenil-borát - „kalignost”

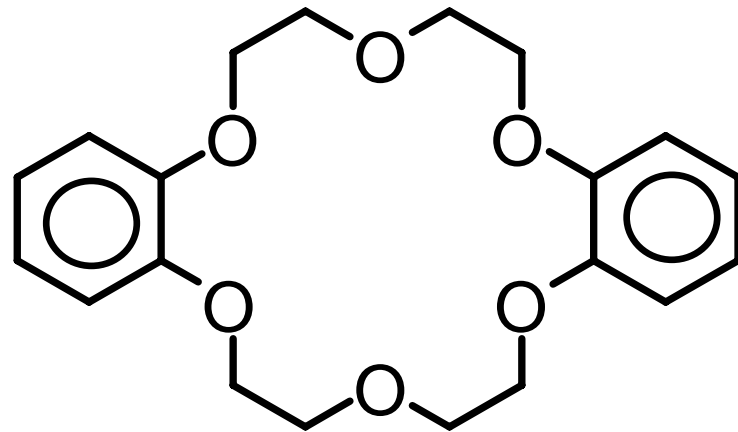
Az alkálifémionok komplexei

„Hagyományos” ligandumokkal nem képeznek stabilis vegyületeket (talán Li)

Koronaéterek: Makrociklikus poliéterek

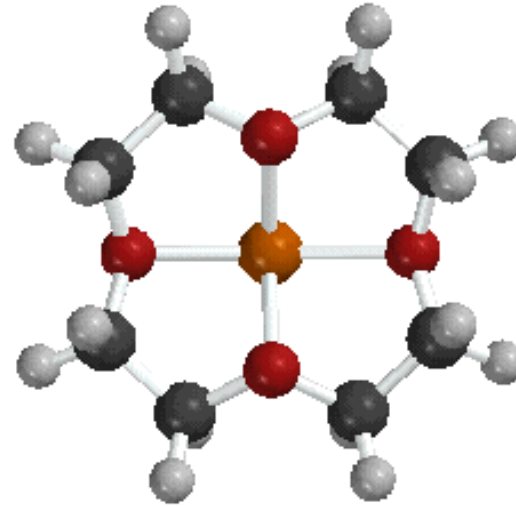
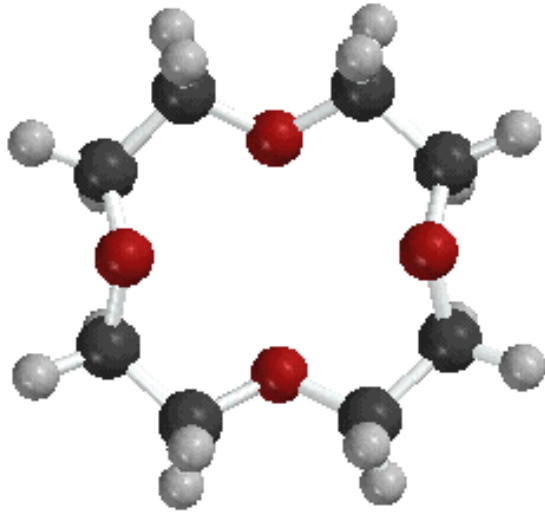


18-korona-6



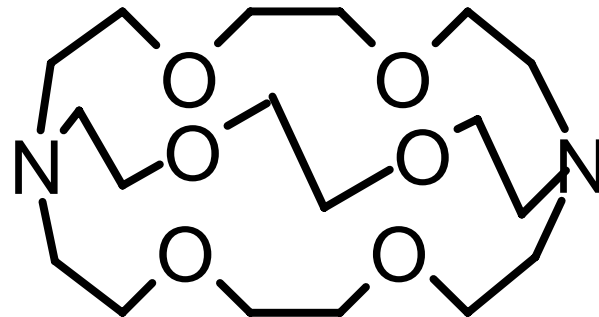
Dibenzo-korona-6

Az alkálifémionok komplexei



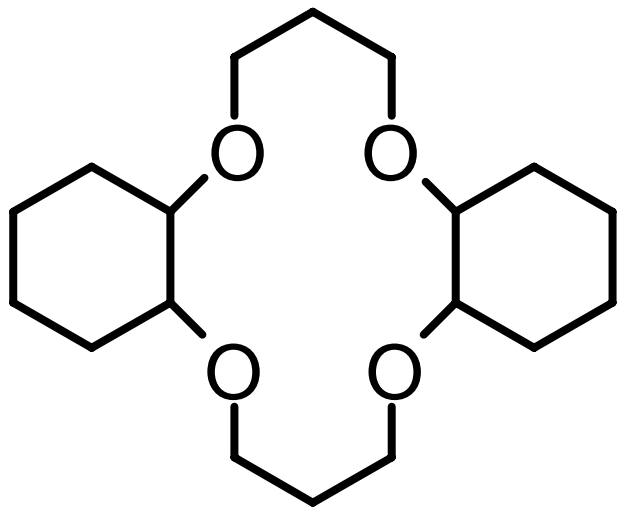
12-korona-4 Li⁺ komplexe

Kriptánd pl. 2,2,2
A komplexe kriptát



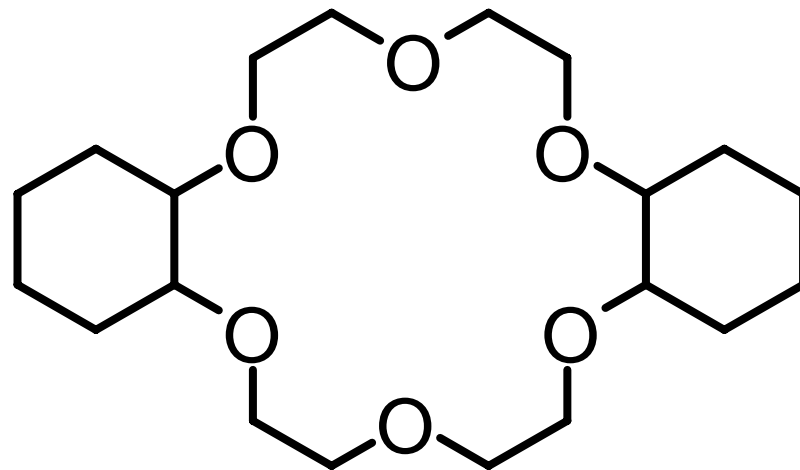
Az alkálifém-komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

a) az üreg mérete



$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=2,2$ (metanol)

$\lg\beta_{\text{K(I)}}=1,3$ (metanol)



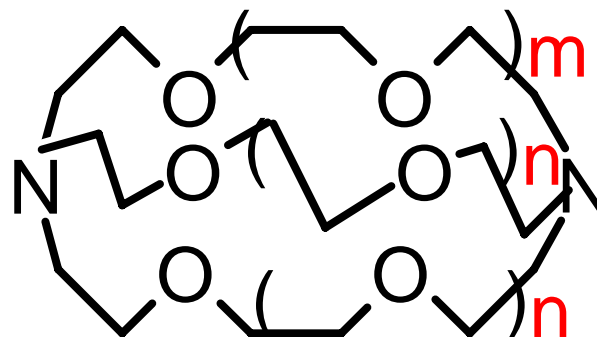
$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=4,1$ (metanol)

$\lg\beta_{\text{K(I)}}=5,9$ (metanol)

$\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

Az alkálifém-komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

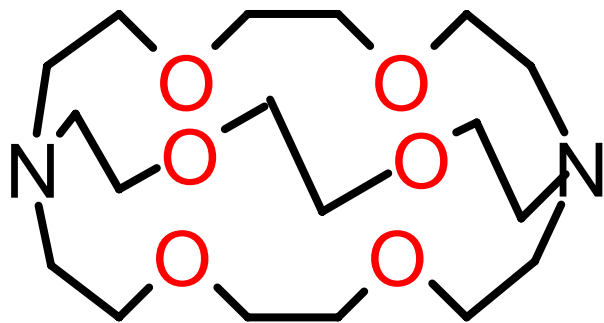
a) az üreg mérete



| (vízben) | $\lg\beta_{\text{Li(I)}}$ | $\lg\beta_{\text{Na(I)}}$ | $\lg\beta_{\text{K(I)}}$ |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| m=0, n=1 | 5,3 | 2,8 | <2,0 |
| m=1, n=0 | 2,5 | 5,4 | 3,9 |
| m=n=1 | <2,0 | 3,9 | 5,4 |
| m=1, n=2 | <2,0 | 1,65 | 2,2 |
| m=2, n=1 | <2,0 | <2,0 | <2,0 |
| m=n=2 | <2,0 | <2,0 | <2,0 |

Az alkálifém-komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

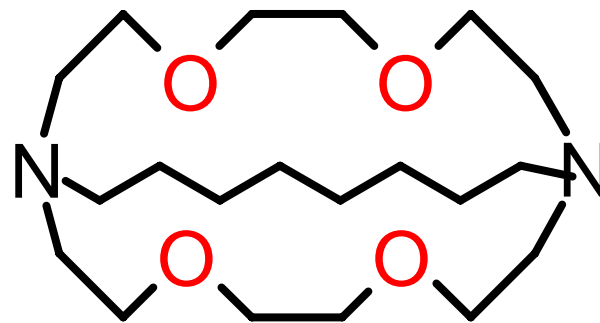
c) köthelyek száma



$$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=6,95$$

$$\lg\beta_{\text{K(I)}}=9,45$$

metanol/víz=95/5

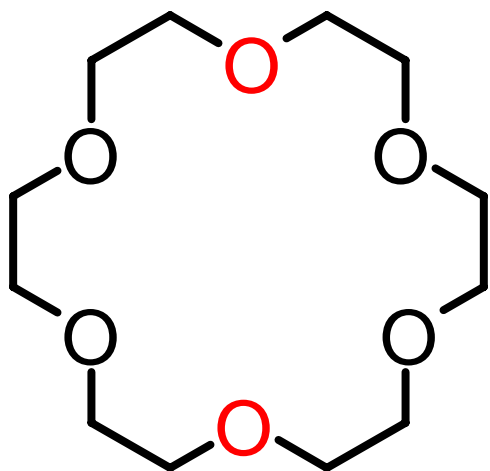


$$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=3,0$$

$$\lg\beta_{\text{K(I)}}=4,35$$

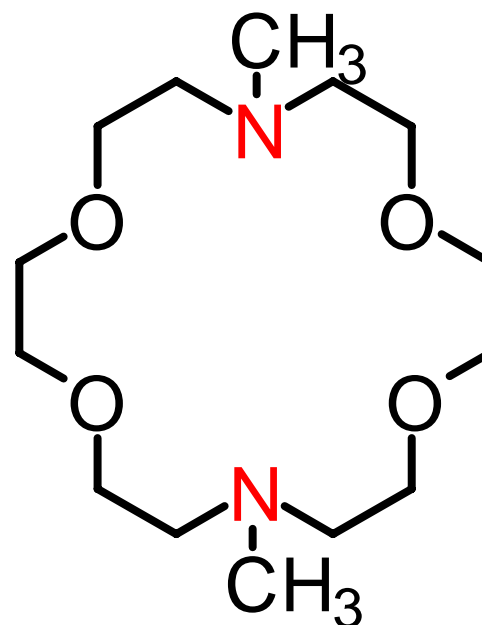
Az alkálifém-komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

d) köthelyek min sége



$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=4,3$ (metanol)

$\lg\beta_{\text{K(I)}}=6,1$ (metanol)

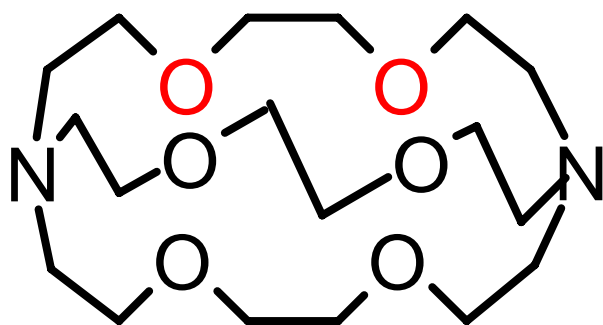


$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=3,7$ (metanol)

$\lg\beta_{\text{K(I)}}=5,3$ (metanol)

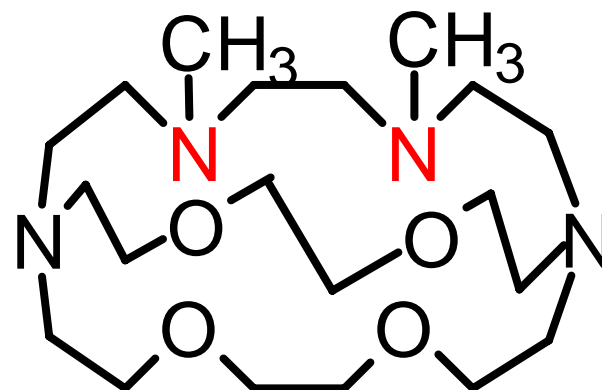
Az alkálifém-komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

d) kötőhelyek minősége



$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=3,9$ (víz)

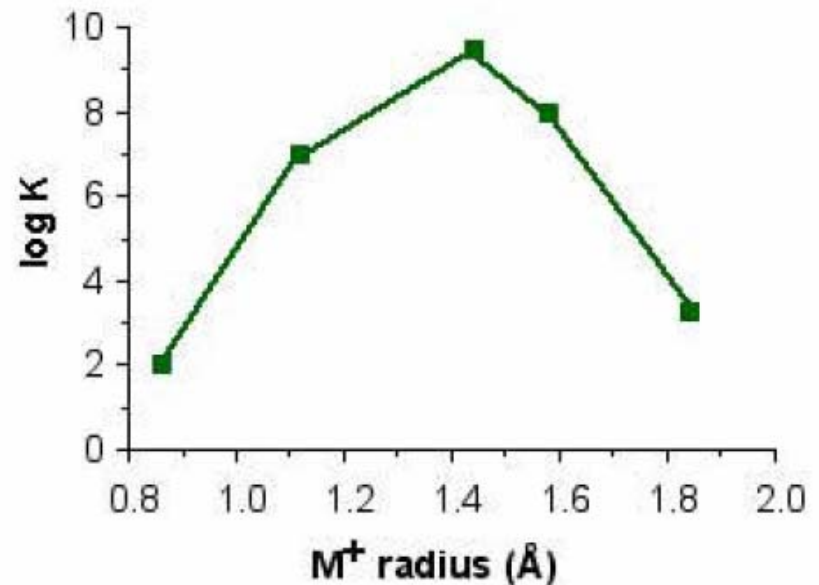
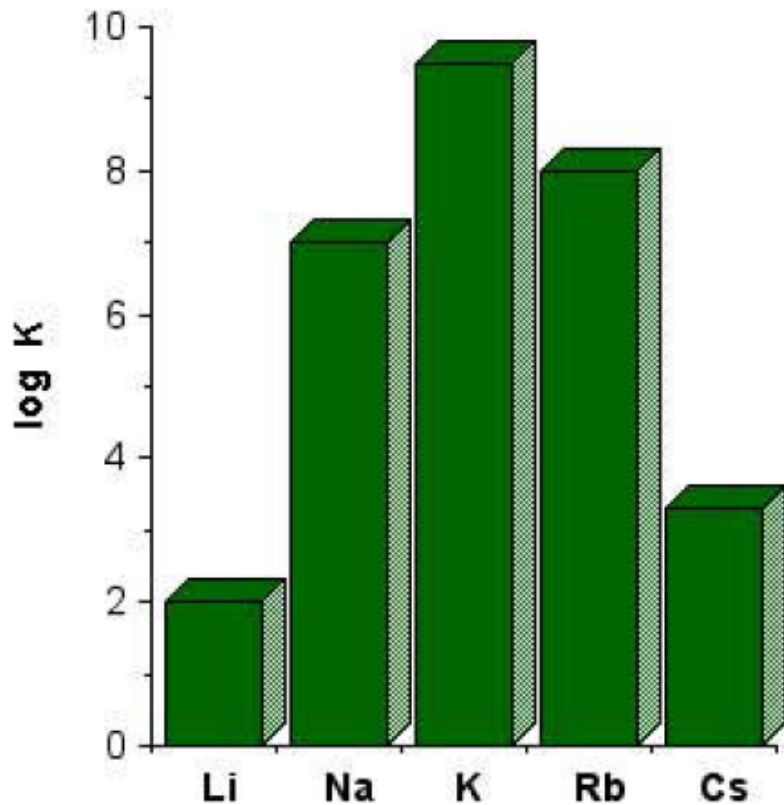
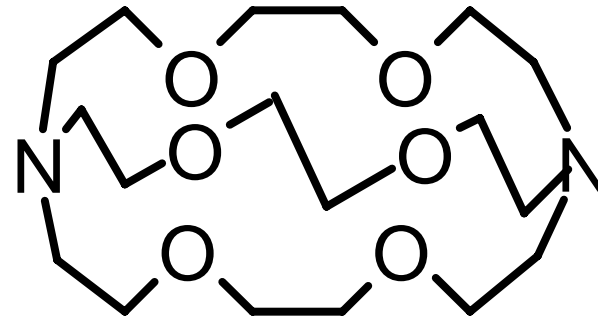
$\lg\beta_{\text{K(I)}}=5,4$ (víz)



$\lg\beta_{\text{Na(I)}}=2,5$ (víz)

$\lg\beta_{\text{K(I)}}=2,6$ (víz)

A komplexképző ligandumok szelektivitása



Az alkálifémionok komplexei

Jelentőségük

- specifikus komplexképzők (orvosdiagnosztika, terápia)
- fázistranszfer: KMnO_4 szerves fázisba vihető

s-mező elemei: alkáliföldfémek

| Elem | Op (°C) | I ₁ (kJ/mol) | ε ⁰ (V) | r ²⁺ (pm) | EN |
|------|---------|-------------------------|--------------------|----------------------|-----|
| Be | 1278 | 899 | -1,7 | 31 | 1,5 |
| Mg | 651 | 737 | -2,37 | 78 | 1,2 |
| Ca | 843 | 590 | -2,87 | 106 | 1,0 |
| Sr | 769 | 549 | -2,89 | 127 | 1,0 |
| Ba | 725 | 503 | -2,90 | 143 | 0,9 |
| Ra | 700 | 509 | -2,92 | 157 | 0,9 |

Elektronszerkezet:

- ns²
- +2 a tipikus ox. áll
- kis elektronegativitás

s-mező elemei: alkáliföldfémek

- Be – igen kis méret → nagy polarizáló képesség → kovalens jelleg & vegyületek
- Mg-ra is igaz részben
- Ca, Sr, Ba: ionos vegyületek

Fizikai sajátosságok

- szín: Be, Mg, Ca: fémes, Sr, Ba: halványsárga
- sűrűség op. fp., keménység nagyobb, mint az alkálifémeké
ok: kisebb atomi átmérő
- a változás nem monoton: Be „kilóg”
- oldódás cseppfolyós NH_3 -ban: Ca-Ra

s-mező elemei: alkáliföldfémek

Fizikai sajátosságok

- lángfestés: Be, Mg –
Ca: téglavörös
Sr: biborvörös
Ba: fakózöld

Kémiai tulajdonság

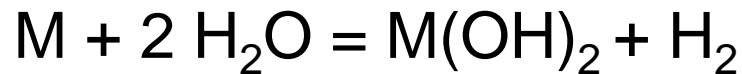
- EN, ionizációs energia lefelé csökken
- a reakcióképesség nő

s-mező elemei: alkáliföldfémek

Kémiai tulajdonság

reakció vízzel

- Be: –
- Mg: melegen ill. vízgőzzel
- Ca: szobahőmérsékleten
- Ba: petróleum alatt tartandó



s-mező elemei: alkáliföldfémek

Kémiai tulajdonság

reakció oxigénnel, levegővel

- Be, Mg: védőoxidréteg
- Mg: hevesen ég levegőn, sőt CO₂-ban is



- Magas láng hőmérséklet (villanópor a fotózás hőskorában)

Nemfémes elemekkel:

- X₂, N₂
- MX₂, Be₃N₂, Mg₃N₂

- Be: amfoter: $\text{Be} + 2 \text{HCl} = \text{BeCl}_2 + \text{H}_2$



s-mező elemei: alkáliföldfémek

Előfordulás:

- Be: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ berill
~2 ppm (Cr_2O_3 -dal szennyezve smaragd)
- Ca (4,66%), Mg (2,76%): kőzetalkotó,
MgCO₃ magnezit
CaCO₃ mészkő (kalcit, aragenit)
MgCO₃ + CaCO₃: dolomit
CaSO₄·2H₂O gipsz
Ca₃(PO₄)₂ foszforit, apatit + szilikátok
- Sr: (384 ppm), Sr: Ca kísérő
- Ba: (390 ppm), BaCO₃ – witherit, BaSO₄ – barit
- Ra: radioaktív (²¹⁶Ra): urán kísérője (Maria Skłodowska – Pierre Curie sugárterápia kezdetei)

Group 2: Alkaline earth metals

Occourence

Be: berill, smaragd

silicates: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}$

Ca, Mg: rock constituents

CaCO_3 : lime stone

MgCO_3 : magnesite

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gypsum

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ apatite

Silicates

Sr, Ba: BaSO_4 barite

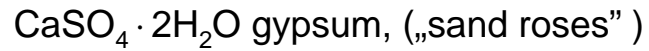
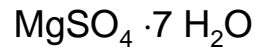
384 ppm/390 ppm (X-ray contrast agent)

^{226}Ra : radiotherapy (*M. Curie*)



Compounds of alkaline earth metals

Sulphates:



BaSO_4 barite (sparingly soluble), X-ray contrast agent



Compounds of alkaline earth metals

Carbonates: are not soluble in water, forming mountains



CaCO_3 limestone/calcite/aragonite/marble/coral

Ca/MgCO_3 dolomite



Black Sea Fan

Compounds of alkaline earth metals

Lime/CO₂ equilibria: hardness of water, stalactite/stalacmite caves



Thermal decomposition of limestone: lime (1.10 x 10⁶ tons/year)



Stability order: $\text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$

The more ionic the more stable!

Uses:

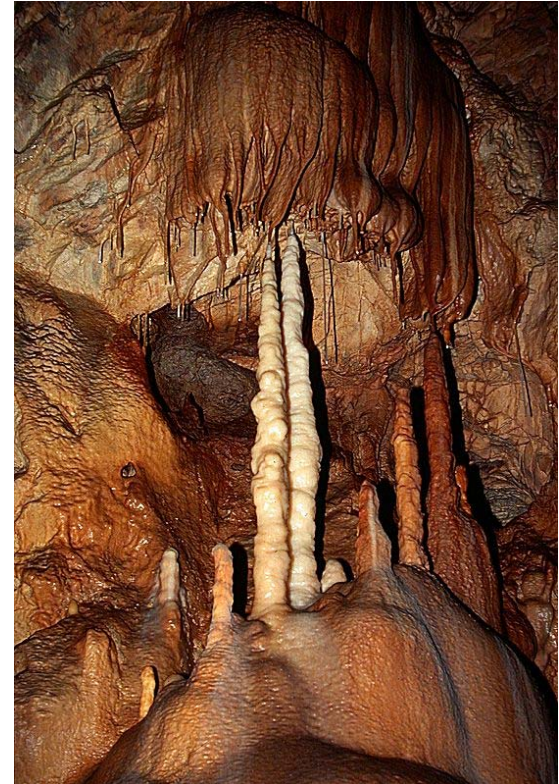
Building industry (mortal, whitening, glass, cement)

Fe-industry (slag)

Sugar-industry

Plastic-, paper-industry (filling)

Chemical industry (cheap base, softening of water)



s-mező elemei: alkáliföldfémek

Előállítás:

- Általában olvadékelektrolízis
- Be: $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$

Felhasználás:

- Be: ötvözetei kemény, könnyű, ellenálló szerkezeti anyagok, (pl. olajipar – nem szikrázó szerszámok) repülőgépek, rakétatechnika
- Mg: szerkezeti fém, járműipar
- Ca: redukálószer, ötvözetek

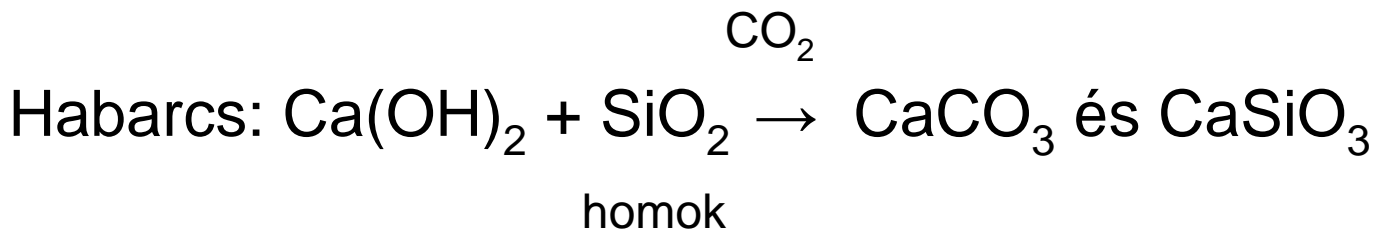
Alkáliföldfémek vegyületei

- Be: mind mérgező!

BeCl₂ polimer szerkezet (Lewis sav, mert elektron hiányos)

- Mg:
$$\text{Mg} + \text{RX} \xrightarrow{\text{éter}} \text{R-Mg-X}$$
 Grignard reagens

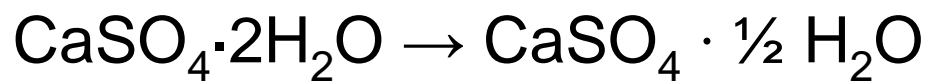
- Ca



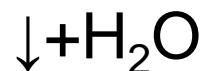
CaO – bázisanhidrid \rightarrow Ca(OH)₂ „erős bázis”

Alkáliföldfémek vegyületei

- CaSO_4 - gipsz

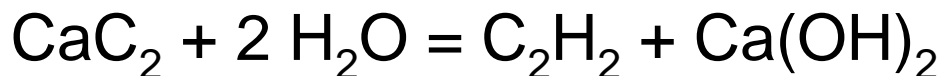


gipsz (porítható)



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ kiterjed: szobrászat,
építőipar

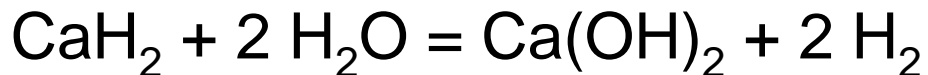
- kalcium-karbid



kalcium-karbid

acetilén

- kalcium-hidrid



Alkáliföldfémek komplexei

O-donort kedvelik

- koronaéterek, makrociklusok

