

# Átmenetifémek általános jellemzése

## *Elektronszerkezet*

- $ns^2 (n-1)d^{1-10} \rightarrow 3d, 4d, 5d$  héjak feltöltődése (elektronok a külső héjhoz képest eggyel kisebb főkvantumszámú héjra épülnek be)
- (Szűkebb értelemben a nem lezárt d-héjjal rendelkező elemek tartoznak ide. Mi a Sc és a Zn-csoportot is ide soroljuk noha pl. a  $Sc^{3+}$  és  $Zn^{2+}$   $d^0$  és  $d^{10}$  héja „lezárt”)
- A Sc csoport praktikus okokból a lantanoidákkal (f-mező) tárgyalható, azokhoz hasonló.

# Átmenetifémek általános jellemzése

## ***Elektronszerkezet***

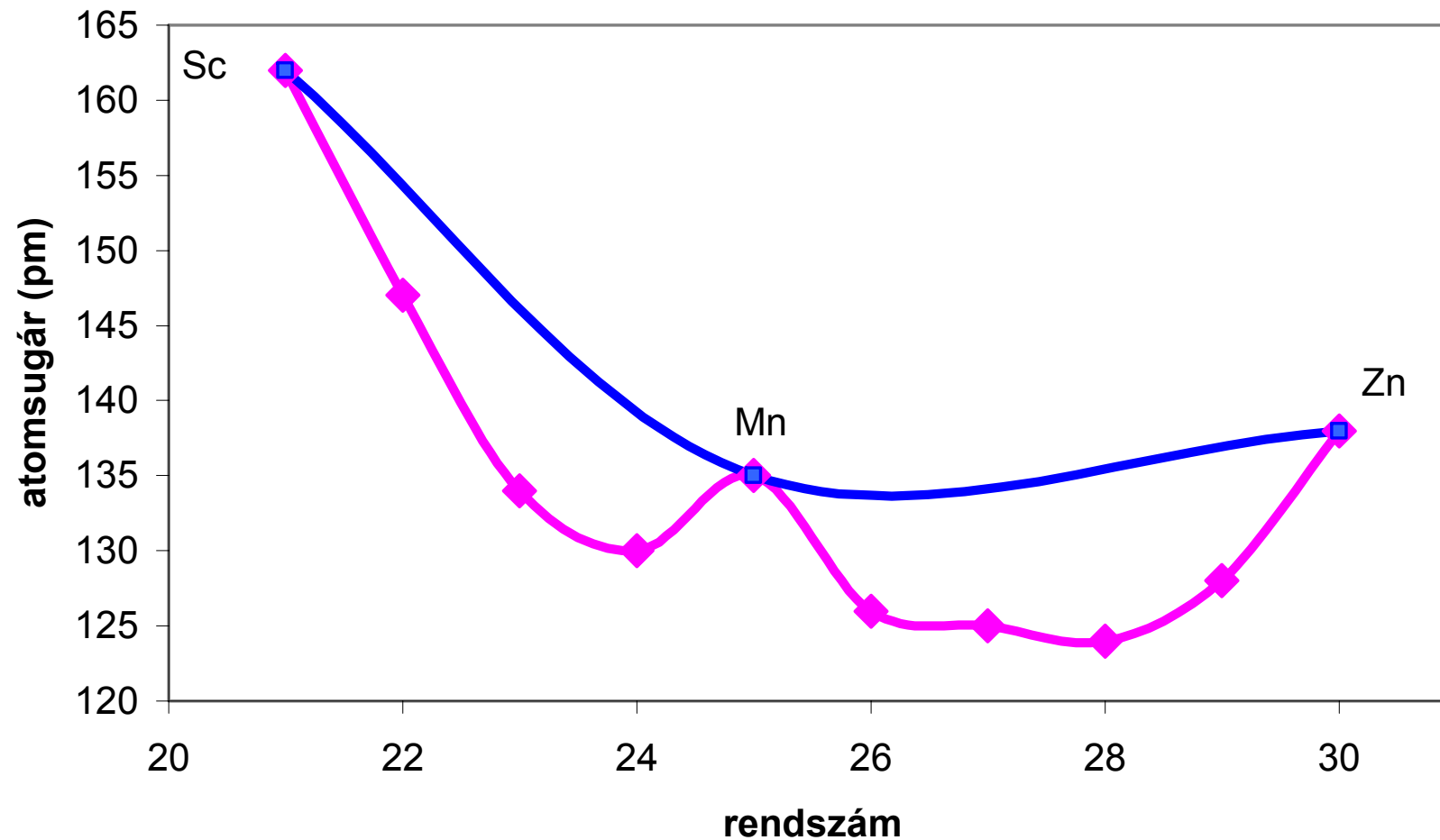
- $ns^2 (n-1)d^{1-10}$
- energiaszintek közel vannak, eltérés a feltöltődésben:
  - félig feltöltött alhéj:  $ns^2(n-1)d^4 \rightarrow ns^1(n-1)d^5$  (Cr, Mo)
  - feltöltött alhéj:  $ns^2(n-1)d^9 \rightarrow ns^1(n-1)d^{10}$  (Cu, Ag, Au)

## ***Rácsszerkezet***

- d-mező elemei: fémek
- kisebb atomi méret  $\rightarrow$  szoros illeszkedés

# Átmenetifémek általános jellemzése

Az atomméret változása a rendszám függvényében



# Átmenetifémek általános jellemzése

## ***Atom- és ionméret***

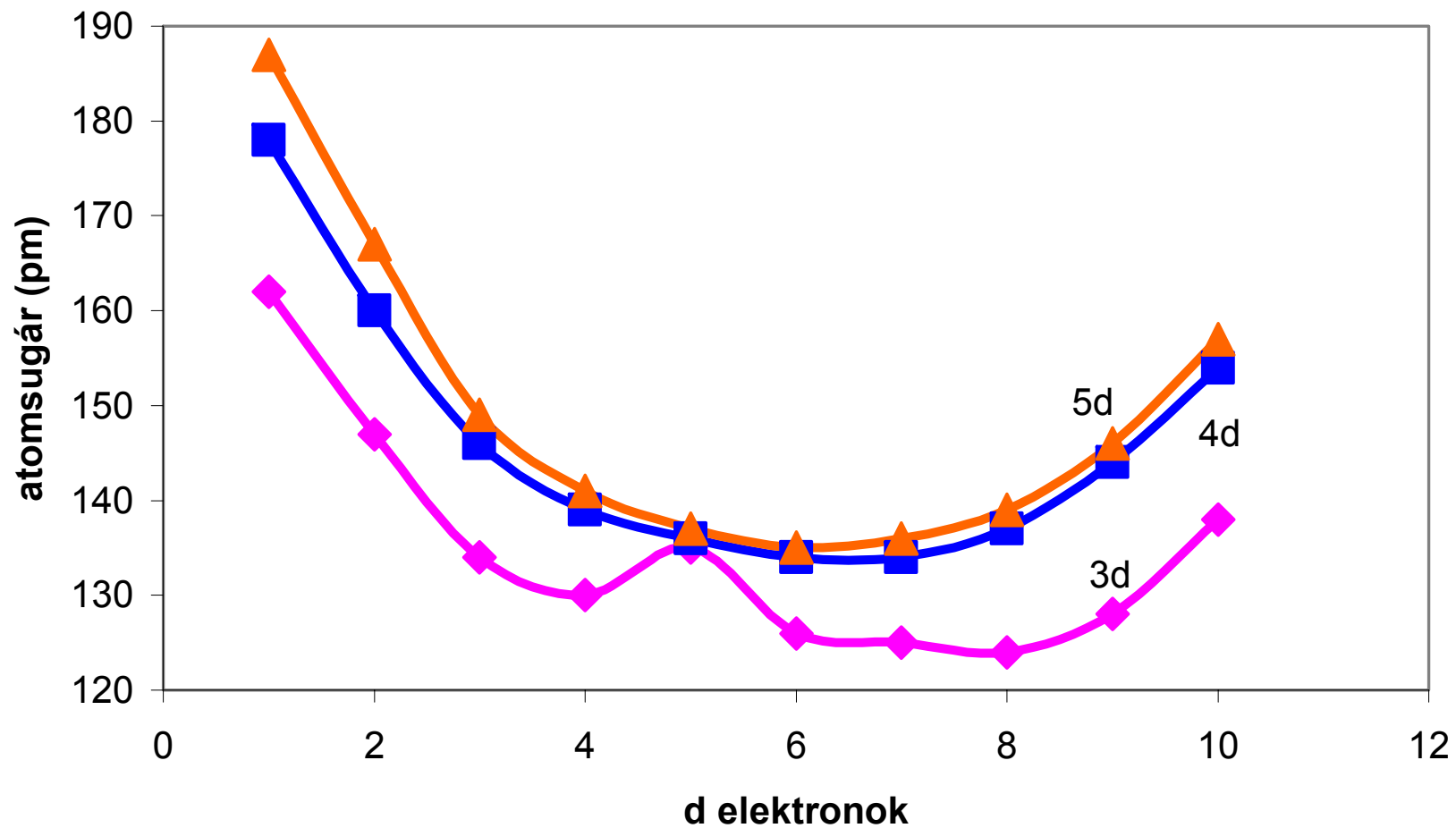
- d e<sup>-</sup>-k árnyékoló hatása kisebb, mint az s e<sup>-</sup>-é, magtöltés nő, az atomi méret emiatt csökken → ***átmenetifém***

## ***kontrakció***

- A szabálytalan változás a d-héj részleges feltöltöttségéhez tartozó aszimmetriával értelmezhető

# Átmenetifémek általános jellemzése

Az atomméret változása a d elektronok függvényében



# Átmenetifémek általános jellemzése

## ***Atom- és ionméret***

- függőleges változás:  $r(3d) < r(4d) \sim r(5d)$
- ok: 4f alhéj feltöltődése  $\rightarrow$  4d-5d elemek nagyon hasonló tulajdonságúak

## ***Elektronegativitás***

- elektronvonzó képességük kicsi, amit EN értékeik jeleznek.

$$EN_{La} = 1,1 \quad EN_{Au} = 2,4 \quad (\sim EN_I)$$

- periódusban: növekvő rendszámmal nő
- oszlopban:  $EN(3d) < EN(4d) \sim EN(5d)$

# Átmenetifémek általános jellemzése

## *Oxidációs számok*

- +2: minden d mezőbeli elemnél előfordul
- $ns^2 (n-1)d^x \rightarrow$  változatos oxidációs szám:  
általában: +2 – +(2+x)  $x \leq 5$   
 $x \geq 6$ , kisebb oxidációs számok a jellemzők
- 3d elemek: +2 oxidációs állapot stabilis (Ti(II), V(II) redukáló sajátosságú)
- 4d, 5d elemeknél a +2 nem stabilis, kivétel Pt(II), Pd(II)
- a nagyobb oxidációs szám stabilis: V(V), Cr(VI) oxidáló hatású, Nb(V), Ta(V), illetve Mo(VI), W(VI) stabilis

# Átmenetifémek általános jellemzése

## *Oxidációs számok*

- jellemző oxidációs számok:

•Sc: +3

Fe: +2, +3

•Ti: +2 - +4

Co: +2, +3

•V: +2 - +5

Ni: +2 (+3)

•Cr: +2 - +6

Cu: +2 (+1, +3)

•Mn: +2 - +7

Zn: +2



# Átmenetifémek általános jellemzése

A tulajdonságok hasonlóságának változása a d-mező  
elemeiben

	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
3d						—	—	—		
4d						—	—	—		
5d						—	—	—		

# Átmenetifémek általános jellemzése

## *Fizikai tulajdonságok*

- Meghatározó az, hogy az atomi méret kicsi, szoros illeszkedés, nagy rácsenergia a jellemző
- sűrűség nagy: csak a Sc, Y és Ti könnyűfém
- $o_p$  és  $f_p$ . magas,
  - $d^3$ ,  $d^4$ -nél maximális:  $o_p$  (W): 3410 °C
  - $d^1$ -  $d^8$  lefelé nő
  - $d^{10}$  - lefelé csökken (Hg „cseppfolyós”)
- kemény, de jól megmunkálható fémek

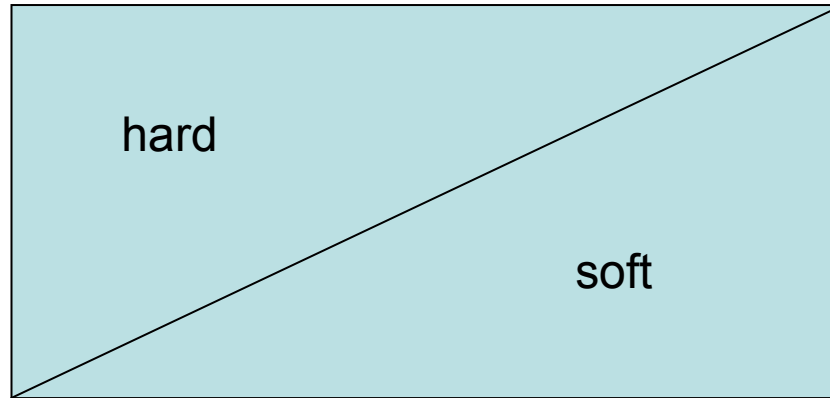
# Átmenetifémek általános jellemzése

## *Kémiai tulajdonságok*

- Az oxidációs szám változatossága igen változatos kémiát eredményez („vagy fordítva”)
- kis d elektronszámnál, főként a 3d sorban: ionos vegyületek
- 4d, 5d és nagyobb d elektronszám: kovalens vegyületek

# Átmenetifémek általános jellemzése

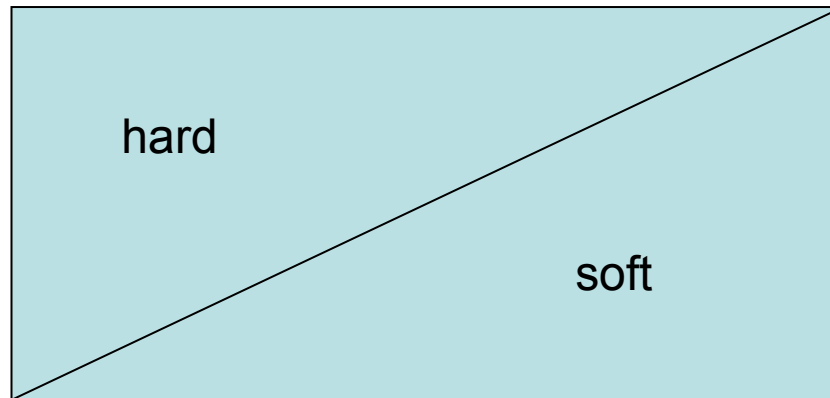
d mező



- A **hard elemek** (gyakran) magasabb oxidációs állapotban stabilizálódnak: Ti(IV), V(V), Cr(VI)
- Oxigénnel és fluorral alkotott vegyületeikben a kötési energia igen nagy.
- Előfordulás: elsősorban oxidos ércek.
  
- A (hard) Ti, V, Cr-csoport elemeit védő oxidréteg óvja.
- A Zn reakcióképesebb, de a Fe könnyebben korrodeál a nem tömör oxidréteg miatt.

# Átmenetifémek általános jellemzése

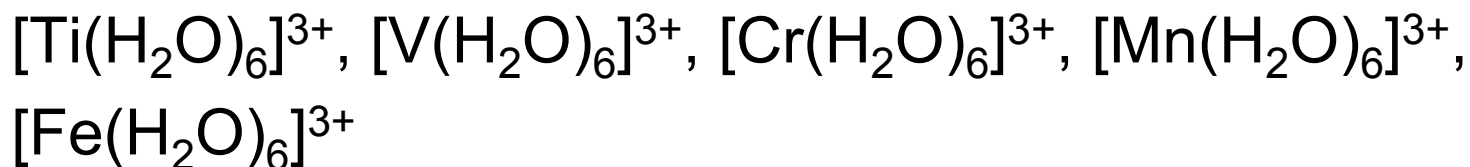
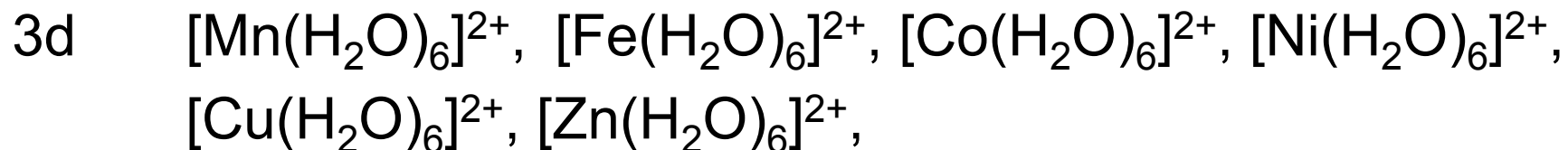
d mező



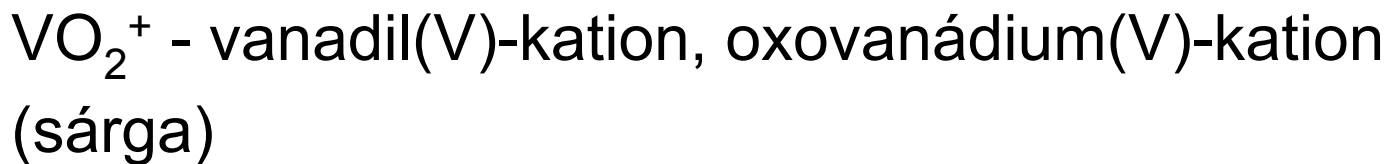
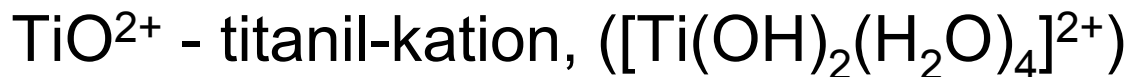
- A **soft elemek** (ionok) nagy méretűek, alacsony oxidációs állapotban stabilizálódnak.
- Oxidjaik nem stabilisak, a nemes fémek nem is képeznek oxidokat.
- Reaktivitásuk általában nem nagy.
- Előfordulás: szulfidos ércekben.

# Átmenetifémek létezése vizes oldatokban

- kationos forma (akva-kation): kis oxidációs állapotban:



oxokation:



# Átmenetifémek létezése vizes oldatokban

- oxoanion: nagyobb oxidációs formák: +5,+6,+7:

$\text{VO}_4^{3-}$  (sárga),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (sárga),  $\text{MnO}_4^-$  (ibolya),  $\text{MnO}_4^{2-}$  (zöld),  $\text{FeO}_4^{2-}$  (ferrát-ion, ibolyásvörös),

- elsősorban a 4d, 5d elemek

$\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  (csaknem szintelen)

- polioxoanionok:  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

# Átmenetifémek létezése vizes oldatokban

- színes oldatok: pl. 3d kationjai

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - halványrózsaszín,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  -

halványzöld  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - rózsaszín,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - zöld,

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - kék

Magyarázat: kristálytérelmélet



# Átmenetifémek létezése vizes oldatokban

- színes oldatok: pl. 3d kationjai

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - halványrózsaszín,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  -

halványzöld  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - rózsaszín,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - zöld,

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - kék

Magyarázat: kristálytérelmélet

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## ***Kristálytérelmélet:***

- A szabad ionban: d elektronok energiája egyenlő

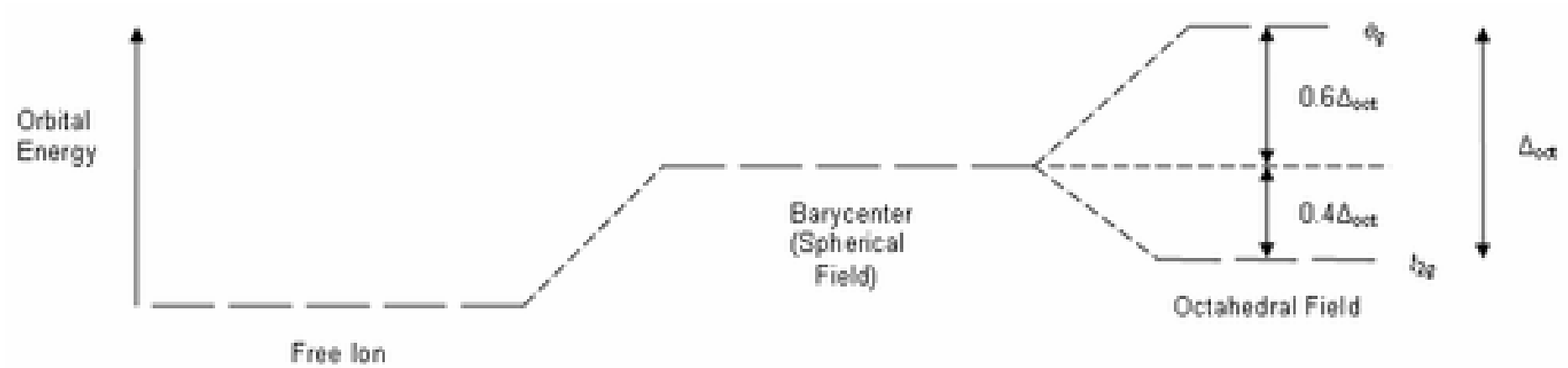
Koordinálódó ligandum (semleges molekula, anion) → taszító erő megnöveli a d elektronok energiáját

A hatás eltérő → eltérő energiaszintek → d pálya energiaszintje felhasad

(elektrosztatikus hatás mellett a kötés kovalenciáját

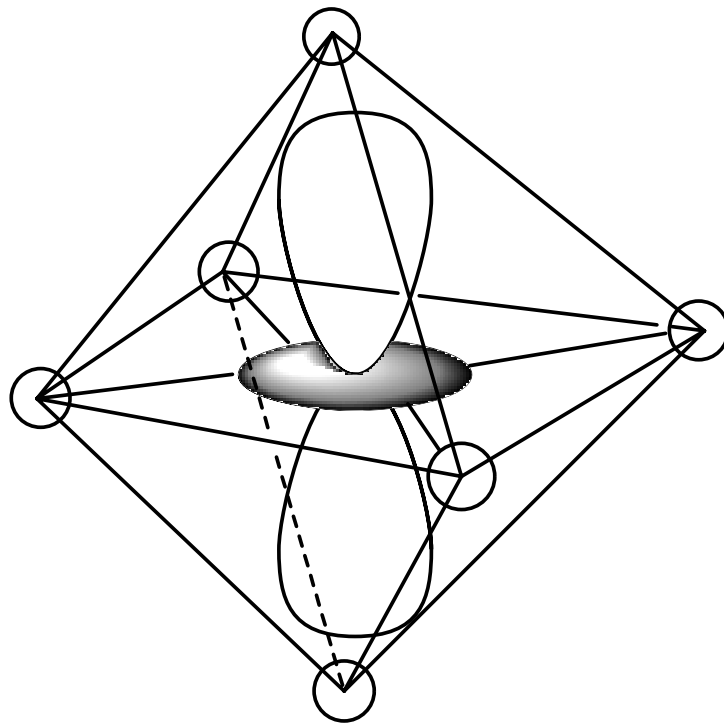
figyelembe vevő módosított elmélet: ***ligandumtér elmélet***)

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

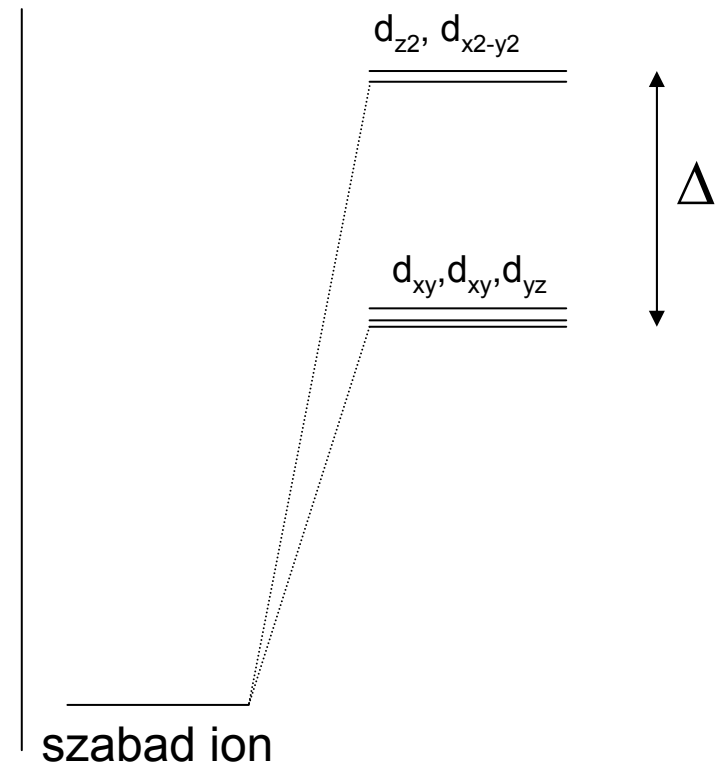


# Átmenetifémek koordinációs kémiája

*Kristálytérelmélet:*



$d_{z^2}$  pálya

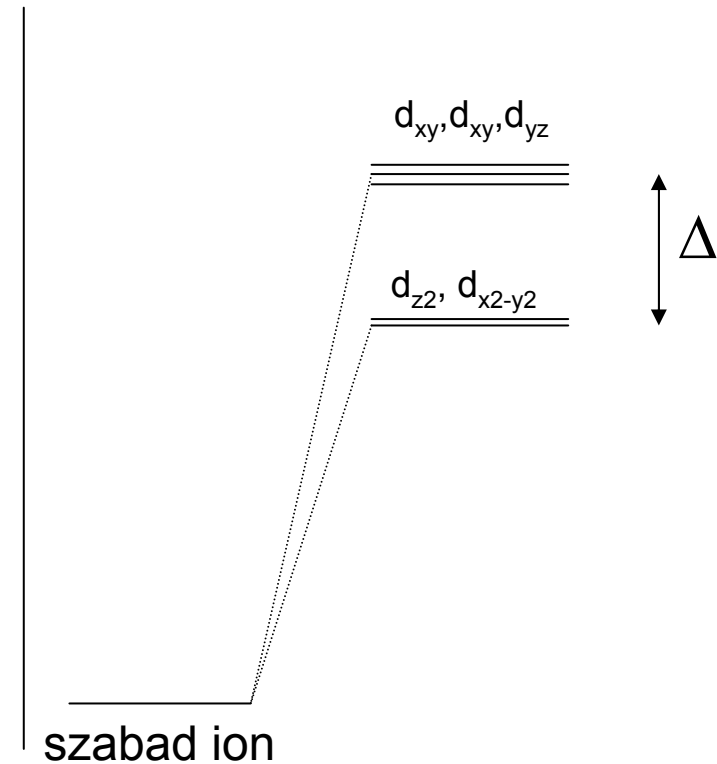
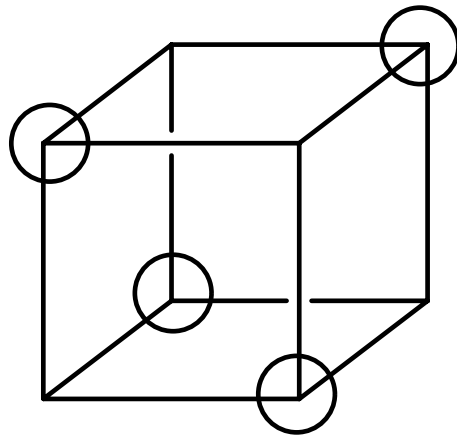


$\Delta$ : kristálytér felhasadási energia

**oktaéderes geometria**

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

*Kristálytérelmélet:*



$\Delta$ : kristálytér felhasadási energia

**tetraéderes geometria**

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## *Kristálytérelmélet:*

- $e^-$  átmenet a különböző energiájú d-pályák között  $\rightarrow$  átmenetifém komplexek (így az akva-komplexek is) többségében színesek
- betöltött d-pályák: színtelen komplexek: Sc(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(I), Ag(I)

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

This colour wheel demonstrates which colour a compound will appear if it only has one absorption in the visible spectrum. For example, if the compound absorbs red light, it will appear green.

## $\lambda$ absorbed versus colour observed

400 nm Violet absorbed, Green-yellow observed ( $\lambda$  560 nm)

450 nm Blue absorbed, Yellow observed ( $\lambda$  600 nm)

490 nm Blue-green absorbed, Red observed ( $\lambda$  620 nm)

570 nm Yellow-green absorbed, Violet observed ( $\lambda$  410 nm)

580 nm Yellow absorbed, Dark blue observed ( $\lambda$  430 nm)

600 nm Orange absorbed, Blue observed ( $\lambda$  450 nm)

650 nm Red absorbed, Green observed ( $\lambda$  520 nm)



# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## *Kristálytérelmélet:*

- pályák feltöltődése: Hund szabály
- $P$ : spinpárosodási energia
- Ha  $\Delta < P$ : nagyobb energiájú pályákon is párosítatlan  $e^-$ -k  
→ nagyspinű komplex
- Ha  $\Delta > P$ : kisebb energiájú pályákon párosított  $e^-$ -k →  
kisspinű komplex
- $\Delta$  értéke függ a ligandumtól → eltérő  $\Delta$  értékek, eltérő szín:  
Spektrokémiai sor:  $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{etilén-diamin} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$



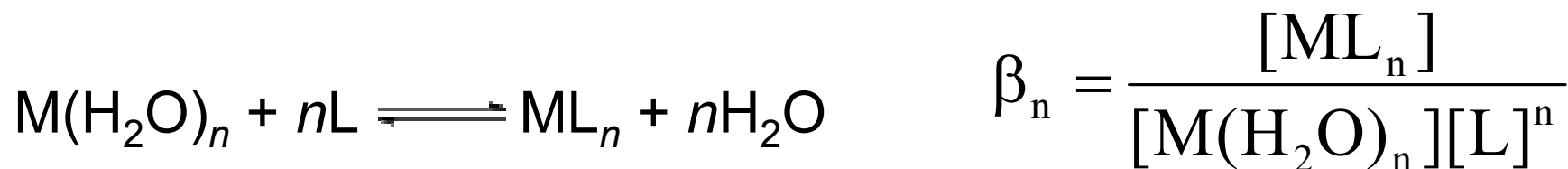
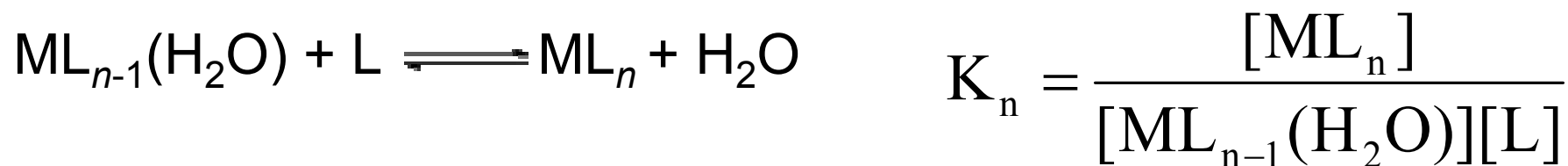
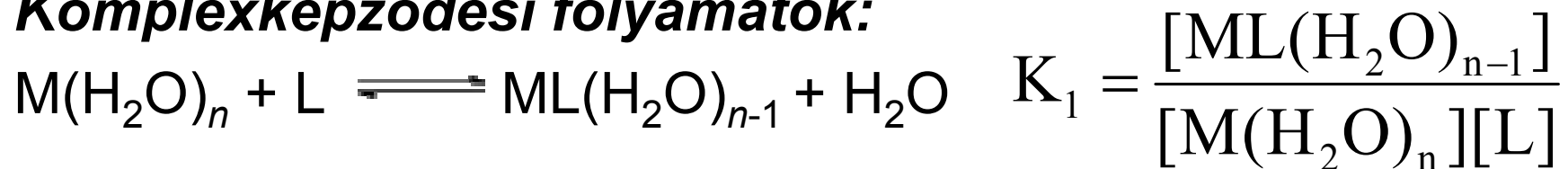
# Átmenetifémek koordinációs kémiája

*Az ionok jellemzői oktaéderes geometria esetén*

<b>konfiguráció</b>	<b>ion</b>	<b>ligandum</b>	<b>spinállapot</b>
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű
	Mn <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű
	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű
	Fe <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>	kisspinű
	Co <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	nagyspinű
	Co <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	kisspinű
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	nagyspinű

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

***Komplexbiztosítási folyamatok:***



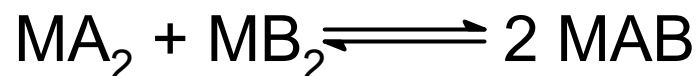
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

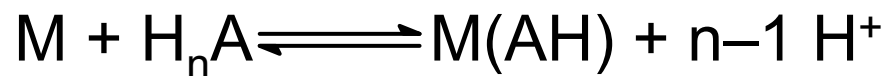
## *Komplexvegyületek típusai*

a/ törzskomplexek: egyféle ligandummal képezett komplexek:  $MA$ ,  $MA_2$ ,  $MA_3$  ....  $MA_N$  (N: koordinációs szám)

b/ vegyes ligandumú komplexek: két- vagy többféle ligandummal képezett komplexek:



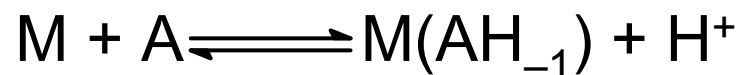
c/ *protonált komplexek*: a ligandum nem koordinálódó donorcsoportja(i) protonált(ak)



# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## *Komplexvegyületek típusai*

*d/ deprotonálódott komplexek:*



– ligandum deprotonálódás és koordinálódás (pl.:  
alkoholátcsoport, amidcsoport)

– koordinált vízmolekula deprotonálódása

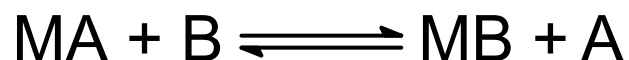


(A: hídligandum: egy vagy több donoratomot tartalmaz)

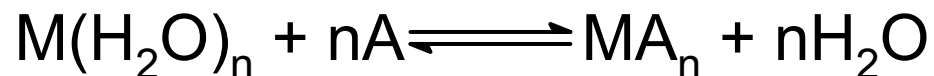
# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## *Fémkomplexek reakciói*

### 1. Ligandumszubsztitúció



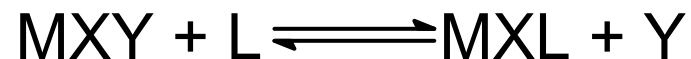
vizes oldatban:



*termodinamikai leírás:* stabilis, instabilis komplexek ( $\lg \beta$ )

*kinetikai leírás:* labilis (gyors csere), inert (lassú csere)

### **Biológiai jelentőség:**



(X - polifunkciós makromolekula, Y - kismolekula)

pl: Zn-karboxipeptidáz, Fe-mioglobin

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## *Fémkomplexek reakciói*

### 2. Redoxi reakciók

	$\varepsilon_{(\text{oxidált forma})}$	$<$	$\varepsilon_0$	$<$	$\varepsilon_{(\text{redukált forma})}$	
	Fe(III)/Fe(II)		$\varepsilon$ (V)		Cu(II)/Cu(I)	$\varepsilon$ (V)
$\varepsilon_0$	H <sub>2</sub> O		+0,77		H <sub>2</sub> O	+0,17
	OH <sup>-</sup>		-0,56		glicin	-0,16
	oxalát		+0,02			
	CN <sup>-</sup>		+0,22			
<hr/>						
	bipiridil		+0,96		piridin	+0,27
	fenantrolin		+1,10		imidazol	+0,35
					CN <sup>-</sup>	+1,10

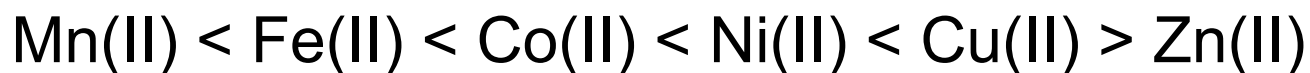
# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## ***A stabilitást befolyásoló tényezők:***

- A fémion és töltése

- ugyanazon fém és ligandum esetén a +3 töltésű ion komplexe nagyobb stabilitású

- +2 töltésű 3d átmeneti fémionok esetén a stabilitás az Irving-Williams sornak megfelelően változik:



(kation méretének változásával ellentétesen változik)

# Átmenetfémek koordinációs kémiája

hard	sav	soft
Kicsi	Polarizálhatóság	Nagy
Kicsi	Elektronegativitás	Nagy
Nagy	Pozitív töltés	Kicsi
Kicsi	Méret	Nagy
ionos	kötéstípus	Kovalens, $\pi$ -kötés
Hard	bázis	soft
Kicsi	Polarizálhatóság	Nagy
Nagy	Elektronegativitás	Kicsi
Nagy	negatív töltés	Kicsi
Kicsi	Méret	Nagy
ionos	kötéstípus	Kovalens, $\pi$ -kötés



# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## ***A stabilitást befolyásoló tényezők:***

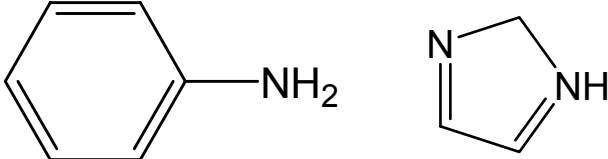
- A fémion és a donoratom minősége
  - hard fémionok (Lewis-savak) hard donorcsoportot (F, O) tartalmazó ligandumokkal képeznek stabilis komplexet
  - soft fémionok (Lewis-savak) soft donorcsoportot (I, S) tartalmazó ligandumokkal képeznek stabilis komplexet

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

***A fémionok és a ligandumok hard-soft sav-bázis csoportokba való sorolása***

<b>hard savak (fémionok)</b>	<b>hard bázisok (ligandumok)</b>
$H^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $VO^{2+}$ $Al^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Tl^+$ , $Ln^{3+}$ , $MoO^{3+}$	<i>oxigéntartalmú ligandumok:</i> $H_2O$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , $ROPO_3^{2-}$ , $(RO)_2PO_3^-$ , $CH_3COO^-$ , $OH^-$ , $RO^-$ , $R_2O$ , koronaéterek <i>nitrogéntartalmú</i> <i>ligandumok:</i> $NH_3$ , $N_2H_4$ , $RNH_2$ , $Cl^-$

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

átmeneti savak (fémionok)	átmeneti (ligandumok)	bázisok
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Ru}^{2+}$ , $\text{Au}^{3+}$	$\text{Br}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , <i>nitrogéntartalmú ligandumok:</i> $\text{NO}_2^-$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{N}_2$ , 	
soft savak (fémionok)	soft bázisok (ligandumok)	
$\text{Cu}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{4+}$ ,	<i>Kéntartalmú ligandumok:</i> $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ $\text{R}_3\text{P}$ , $(\text{RS})_2\text{PO}_2^-$ , $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{S}^-$ , $\text{RNC}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{CO}$ , $\text{R}^-$ , $\text{H}^-$ , $\text{I}^-$	

# Átmenetifémek koordinációs kémiája

## ***A stabilitást befolyásoló tényezők:***

- A ligandum típusa

- a kelátgyűrű kialakulásának lehetősége (öt- vagy hattagú gyűrű) → stabilitásnövekedés: keláteffektus

# Átmenetifémek vegyületei

## ***Hidridek:***

- Intersticiális, rácsközi hidridek: Ti, Zr, Ni, Pd, Pt:  
hidrogénezésre alkalmazhatók (H-tárolás- gépkocsiban, 1992-től kezdve)
- Sószerű hidridek,  $H^-$  aniont tartalmaznak  
pl. a CO ligandummal együtt kis oxidációs állapotot stabilizálhat

# Átmenetifémek vegyületei

## *Halogenidek:*

- kis oxidációs állapot → ionos: pl.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- nagy oxidációs állapot → kovalens: hidrolizál: pl.  $\text{TiCl}_4$   
$$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiOCl}_2 + 2 \text{HCl}$$
- hard fémek:  $\text{F}^-$ : nagy oxidációs állapot: pl.  $\text{PtF}_6$
- soft:  $\text{I}^-$ : kis oxidációs állapot  
$$2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- = 2 \text{CuI} + \text{I}_2$$
$$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$$
- $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ : átmenet, közbenső oxidációs állapotok (is) stabilisak
- Dimer szerkezet:  $\text{FeCl}_3 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (gőzhalmazállapot),  $\text{NbCl}_5$
- Láncpolimer:  $\text{NbF}_4$ , gyűrűs:  $\text{TaF}_5$
- Sok klaszter is létezik fém-fém kötés

# Átmenetifémek vegyületei

## ***Halogenidek:***

- előállítás: fénoxidok, fém-hidroxidok, fém-karbonátok, fémek oldása hidrogén-halogenidben, fém + halogén

## ***Halogeno-komplexek:***

- periódusok első elemei (pl. Ti-csoport, V-csoport): fluoro-komplexek, (esetleg kloro-komplexek)
- periódusok további elemei: kloro-, bromo-, fluoro-komplexek stabilisak
- koordinációs szám:           2           pl.  $[\text{AuBr}_2]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$   
  4           pl.  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$   
  6           pl.  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

# Átmenetifémek vegyületei

## ***Oxidok:***

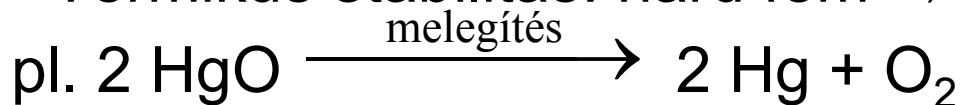
- $E_2O$ ,  $EO$ ,  $E_2O_3$ ,  $EO_2$ ,  $E_2O_5$ ,  $EO_3$ ,  $E_2O_7$ ,  $EO_4$
- Emellett számos „nem sztöchiometrikus oxid”  
(ezek fontos technikai anyagok lehetnek (szilárdtest fizika))
- kis oxidációs állapot: háromdimenziós rács (ionos jelleg, illetve atomrács)
- nagyobb oxidációs állapot: atomrács
- nagy oxidációs állapot: molekularács
- sav – bázis jelleg: kis oxidációs állapot – bázikus (pl.  $Cr_2O_3$ )
- nagy oxidációs állapot – savas (pl.  $CrO_3$ ) → izopolisav képzés



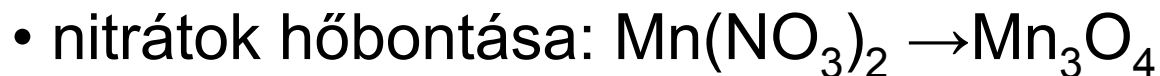
# Átmenetifémek vegyületei

## ***Oxidok:***

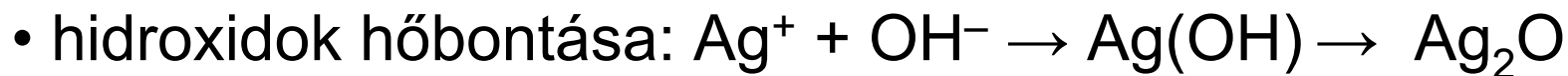
- Termikus stabilitás: hard fém → soft fém: csökken



- előállítás:



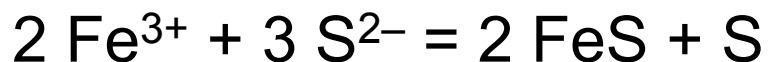
- oxoanionok savanyítása



# Átmenetifémek vegyületei

## *Szulfidok*

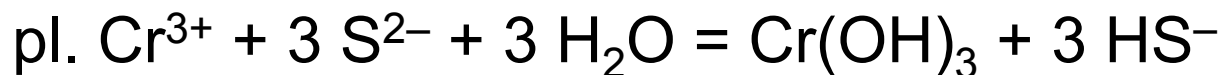
- kovalensebbek még az oxidoknál is
- feketék vagy színesek
- kis oxidációs számot stabilizál a  $S^{2-}$



- vannak tiosavanhidridek ( $PtS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $V_2S_5$ ,  $WS_2$ )



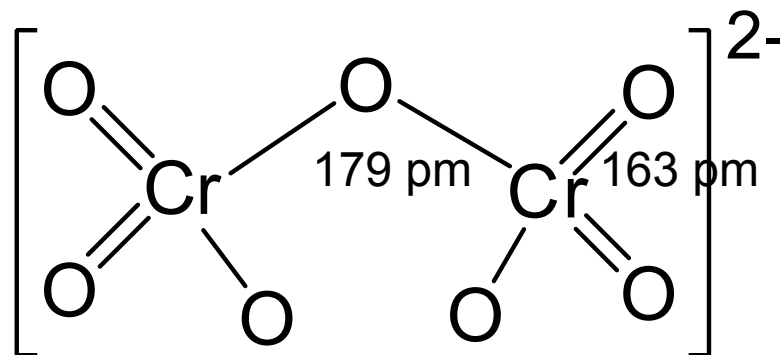
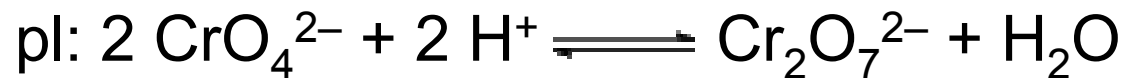
- hard fémek szulfidjai vízben nem képződnek:



- pH-szerepe a szulfidok képződésében, leválásában

# Izo- és heteropolisavak

**Izopolisav:** víz kilépésével történő polimerizáció, amelynek során az oxoanion egy oxigén atomja egy másik oxoanionnal helyettesítődik → többmagvú, azonos központi atomot tartalmazó szerkezetek alakulnak ki:



# Izo- és heteropolisavak

## *Izopolisav:*

Tényezők:

- **pH**: lúgos közegben az egymagvú részecske stabilis, a pH csökkenésével fokozatosan izopolisav képződik
- **koncentráció növelése** az egyensúlyt a polisav képződése irányába tolja
- **elektronegativitás**: ~2: B, Si, P, S (p-mező elemei)  
V, Nb, Cr, Mo, W (átmeneti fémek)
- Kötés mindig O-hídon át alakul ki:
- a kapcsolódás lehet: sarok  
él  
lap

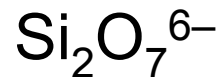
# Izo- és heteropolisavak

***Izopolisav:***

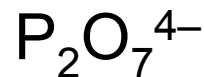
Tényezők:

- ***A töltésváltozás szerepe***

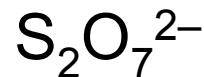
+4



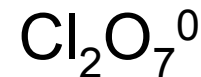
+5



+6



+7



- A legkedvezőbb, ha nincs töltésváltozás → +6-os oxidációs állapot: Cr, Mo, W
- nagyobb töltésváltozást az él mentén való kapcsolódással „védi ki”

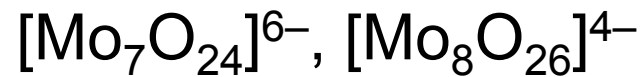
# Izo- és heteropolisavak

## *Izopolisav:*

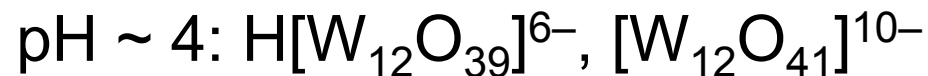
Átmenetifémek esetén: általában:  $\text{MO}_4^{3-}$ ,  $\text{MO}_4^{2-}$

polioxoanionok: Cr esetén tetraéderes, általában oktaéderes

Mo: pH fokozatos csökkentése:



W: pH ~ 6:  $\text{H}[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$



V:  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,

# Izo- és heteropolisavak

## *Heteropolisav:*

- víz kilépésével történő polimerizáció, amelynek során az oxoanion egy oxigén atomja egy másik oxoanionnal helyettesítődik → többmagvú, eltérő központi atomot tartalmazó szerkezetek alakulnak ki:
- főleg Si, P, illetve  $\text{SiO}_4^{4-}$  és  $\text{PO}_4^{3-}$  anion vesz részt a heteropolisav képzésében

$[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$  foszfor-molibdenát → ennek peroxo

származéka:  $\text{PMo}_x(\text{O}_2)_{2x}$   $x = 1, 2, 3, (4)$

$[\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$  szilícium-wolfrám-sav

$[\text{H}_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$

# Átmenetifémek csoportjai

## 4. (mellék)csoport

*Ti, Zr, Hf* – titán, cirkónium, hafnium

**Elektronszerkezet:**  $(n-1)d^2ns^2$

- oxidációs állapot: +2, +3, +4
- +2: Zr(II) és Hf(II) redukálja az vizet
- +3 Ti<sup>3+</sup> eltartható inert atmoszférában
- +4 Zr, Hf gyakorlatilag ilyen formában létezik, nem kationos, inkább kovalens
- Ti(IV) – Sn(IV) hasonló méret → hasonló “kémia”



# Titán, cirkónium, hafnium

## *Fizikai tulajdonságok*

- Ezüst fehér fémek
- Magas op.
- Kemény fémek, közepesen jó vezetők
- Szennyezésre pl. a megmunkálhatóság is érzékeny

# Titán, cirkónium, hafnium

## *Kémiai tulajdonságok*

- Rendkívül korrózióálló: oka a jól tapadó oxidréteg, főleg a Zr esetén
- HF oldja → F<sup>-</sup>-komplexek képződnek
- HNO<sub>3</sub> passziválja a fémeket. A finom eloszlású fémek jóval reaktívabbak
  - pl. Ti “elég” N<sub>2</sub>-ben
- Finom eloszlásban piroforos tulajdonság is jellemző (levegőn meggyullad)

# Titán, cirkónium, hafnium

## *Előfordulás*

- A Ti 9. az elemek sorában, a 2. leggyakoribb átmenetifém: elszórtan, dúsulásai nincsenek.
- Zr és Hf sem ritka
- Hf: önálló előfordulása nincs, a Zr-mal együtt fordul elő
- Hf felfedezése (1922): Hevessy György – Corter (holland)
- $\text{TiO}_2$  – rutil
- $\text{FeTiO}_3$  - ilmenit
- $\text{ZrSiO}_4$  – cirkon
- $\text{ZrO}_2$  – baddeleyit, ~2% Hf-ot tartalmaz

# Titán, cirkónium, hafnium

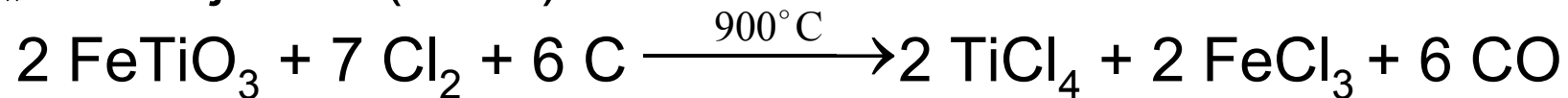
## *Előállítás*

- Nagy az oxigénhez való affinitás: előállítás nehéz
- szén nem alkalmas: karbid-, nitrid-képződés
- redukció: Na, K, Mg nem tökéletes
  
- Van Arkel de Boer eljárás:  $TiI_4$ ,  $ZrI_4$  – hőbontása (a 2 % Hf nem zavar, kivétel: ha atomreaktorban használják - a Zr kis n-befogó képessége miatt az U-fűtőrudak burkolóanyaga)
- Zr – Hf elválasztás: folyadék- folyadék extrakció

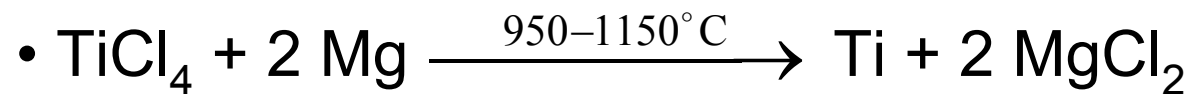
# Titán, cirkónium, hafnium

## ***Előállítás***

- „Kroll eljárás” (1932)



Frakcionált desztillációval a két kovalens klorid elválasztható



## ***Felhasználás:***

10<sup>5</sup> t/év (50% USA)

- turbinák, hajtóművek → katonai gépek
- vegyipari berendezések
- Zr – atomreaktorok: urán fűtőrudak burkolata

# Titán, cirkónium, hafnium

## *Vegyületeik*

- **Halogenidek:**

EX<sub>4</sub> - tetrahalogenidek (előállításához)

- hidrolizál:  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4 \text{HCl}$
- $\text{TiCl}_2$  redukálószer, Ti(III) levegőn oxidálódik
- Ziegler–Natta katalizátor:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4 \rightarrow$  olefinek polimerizációja

# Titán, cirkónium, hafnium

## *Vegyületeik*

### **Oxidok:**

- $\text{TiO}_2$  – rutil

fehér színű, jól fedő anyag  $\rightarrow 3 \cdot 10^6$  tonna/1év: festék, töltőanyag (papíripar)

tömény kénsavban oldódik:

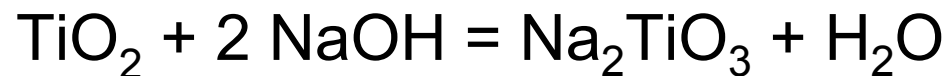


# Titán, cirkónium, hafnium

## *Vegyületeik*

### **Oxidok:**

- tömény lúgban oldódik



$\text{TiO}_3^{2-}$  diszkrét titanát-anion nincs

vegyes oxidok léteznek

pl.  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  – kondenzátorokban,  $\text{FeTiO}_3$

- $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_x^{(2-x)+}$  peroxo-komplex, sárga
- $\text{ZrO}_2$  és  $\text{HfO}_2$  bázikusabb, de  $\text{M}^{4+}$  ion vizes közegben nem képződik
- $\text{ZrO}_2$  - Op.  $\sim 2700^\circ\text{C}$  → hőálló kerámiák, 600 000 t/év



# Átmenetifémek csoportjai

## 5. (mellék)csoport

**V, Nb, Ta** – vanádium, nióbium, tantál

**Elektronszerkezet:**  $(n-1)d^3ns^2$ , Nb:  $(n-1)d^4ns^1$

- oxidációs állapot: +2, +3, +4, +5
- Nb, Ta: +2, +3 oxidációs állapotban vizes oldatban nem létezik

**Fizikai tulajdonságok:**

- Acélszürke, kemény, magas op-ú fémek.
- Tisztán „puhák”, de szennyezésre sokkal keményebbé válhatnak
- V:  $\rho = 6,11 \text{ g/cm}^3$ , viszonylag kicsi

# Vanádium, nióbbium, tantál

## *Kémiai tulajdonság:*

- Ti-csoportozhoz hasonló tulajdonságok
- pl. jó korrózió állóság (főleg a Ta)
- Ta nehezen vihető oldatba: óleum, Hf /HNO<sub>3</sub>,  
alkálifémvegyülettel ömlesztve: olvadék

# Vanádium, nióbbium, tantál

## *Előfordulás:*

- V: 19. elem, 0,0136%
- Nb/Ta ~1/10
- Páratlan Z – kevés izotóp
- Ólom-, illetve urán-ércek kísérője
- $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  - vanadinit
- $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  - karnotit
- Venezuelai kőolajban – lehet biológiai eredetű is (egyres tengeri állatok vérében dúsulhat)

# Vanádium, nióbbium, tantál

## ***Előállítás:***

- ferrovanádium:

karnotit  $\rightarrow$   $\text{NaVO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow$  redukció vas jelenlétében  $\rightarrow$  ferrovanádium (C-es redukció nem lehetséges)

- tiszta  $\text{V}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{Ca/Mg}} \text{V} + \text{CaO} (\text{MgO})$

## ***Felhasználás:***

- V: ötvöző- saválló acélok,  $\text{V}_4\text{C}_3$ : kopásállóság
- Nb: ötvöző
- Nb/Zr: szupravezető
- Ta: korrózióálló  $\rightarrow$  protézisek

# Vanádium, nióbbium, tantál

## *Vegyületeik*

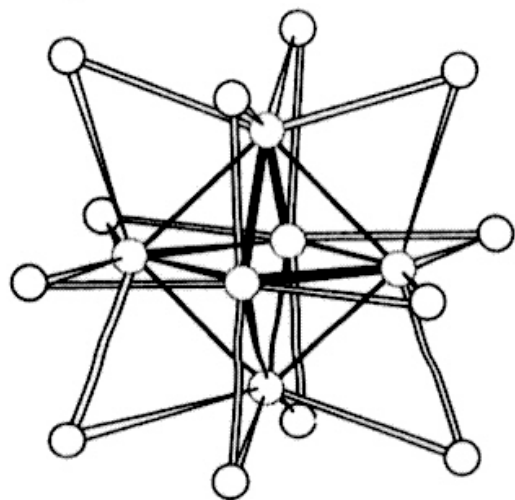
### **Halogenidek:**

- $\text{VF}_5$  – polimer
- $\text{NbX}_5$ ,  $\text{TaX}_5$  (X = F, Cl, Br, I) – tetramerek (F), dimerek (Cl, Br)
- $\text{VX}_3$ ,  $\text{VX}_2$  (X = F, Cl, Br, I)
- Molekularács, szerkezetileg eltérőek
- Hidrolízisre hajlamosak
- +4:  $\text{EX}_4$  Lewis savak
- Kisebb oxidációs állapotú halogenidek a Nb és Ta esetén már klaszterek.
- $\text{VF}_5$  és a Nb-, Ta-halogenidek előállíthatók a fém és a halogén közvetlen reakciójával.

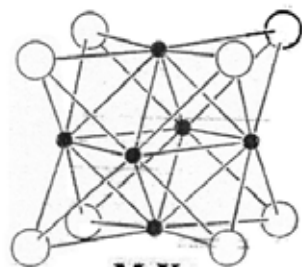
# Vanádium, nióbbium, tantál

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
X:M	3:7	2:5	3:8
összegképlet	E <sub>6</sub> X <sub>14</sub>	E <sub>6</sub> X <sub>15</sub>	E <sub>6</sub> X <sub>16</sub>
	+14/6	+15/6	+16/16
ox. áll.	[E <sub>6</sub> X <sub>12</sub> ] <sup>2+</sup>	[E <sub>6</sub> X <sub>12</sub> ] <sup>3+</sup>	[E <sub>6</sub> X <sub>12</sub> ] <sup>4+</sup>
	diamágn.	paramágn.	diamágn.

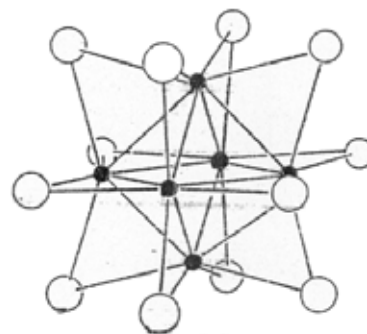
A 6 fém oktaéderes a X-ek a 12 él mentén helyezkednek el  
A szerkezet vizes közegben is megmarad.



**Octahedral Metal Halide and Chalcogenide Clusters**



$M_6X_8$



$M_6X_{12}$

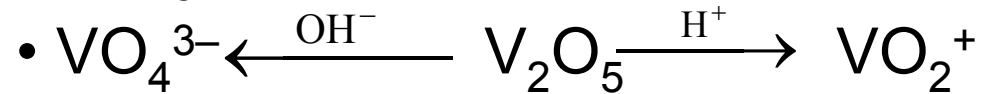
Figure 47 The two prototypical structures for octahedral cluster species. . . the  $M_6X_8$  type, the  $M_6X_{12}$  type.

# Vanádium, nióbbium, tantál

## *Vegyületeik*

### Oxidok:

- EO, E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EO<sub>2</sub> és E<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: kontakt kénsavgyártás
- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> – amfoter oxidok



ortovanadát

cisz-dioxovanádium(V) (sárga)  
(vanadil(V))

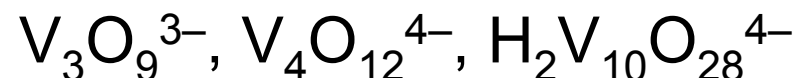
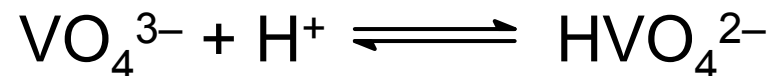


# Vanádium, nióbbium, tantál

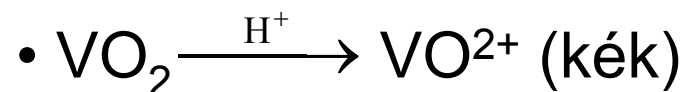
## *Vegyületeik*

### Vizes oldatok:

- köztes pH: isopolisavak



- Szerkezetének megállapítása:  $^{51}\text{V}$ -,  $^{17}\text{O}$ -NMR, röntgen-diffrakció



- $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  - zöld,  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  - ibolya

## Vanádium, nióbium, tantál

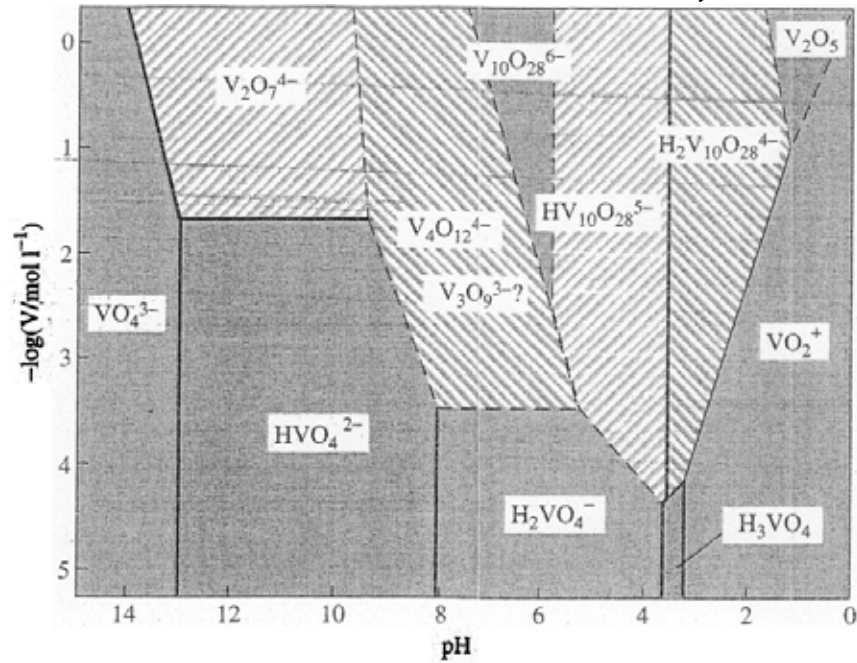


Figure 48 Occurrence of various vanadate and polyvanadate species as a function of pH of vanadium.

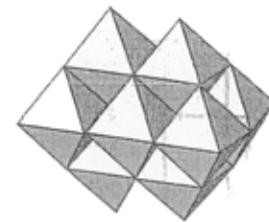


Figure 49 The decavanadate,  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , ion, made up of 10  $\text{VO}_6$  octahedra (2 are obscured).

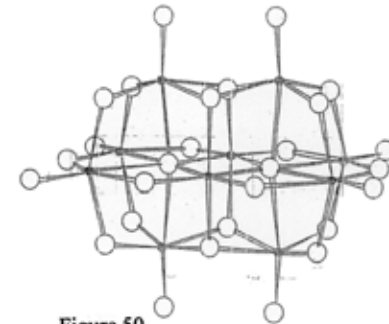


Figure 50 An alternative representation of  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  emphasizing the V-O bonds.

# Átmenetifémek csoportjai

## 6. (mellék)csoport

**Cr, Mo, W** – króm, molibdén, wolfrám

**Elektronszerkezet:**  $(n-1)d^4ns^2$ , Cr és Mo:  $d^5s^1$

- oxidációs állapot: +2, +3, +4, +5, +6 (fémorganikusoknál +1 → -2)
- Cr,                    +3, +6
- Mo, W                +5, +6

**Fizikai tulajdonságok:**

- Ezüstfehér, (tisztán) puha, ötvözve keménység nő
- magas op.-ú fémek: W = 3410 °C

# Króm, molibdén, wolfram

## *Kémiai tulajdonság:*

- Ellenállók szobahőmérsékleten → krómozás, krómozott felületek
- Cr-ot a híg HCl oldja, oxidáló savak passziválják
- Mo, W: csak oxidáló savakban oldódnak: HF/HNO<sub>3</sub> jól oldja
- Mo-t a hígabb HNO<sub>3</sub> is oldja (ez fontos technológiai különbség)
- KOH +KNO<sub>3</sub>-olvadékkal: MO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (molibdát, wolframát) aniont képeznek
- Magas hőmérsékleten reakcióképesebbek:  
O<sub>2</sub>, S, N<sub>2</sub>, B, C, X<sub>2</sub> reagál velük

# Króm, molibdén, wolfram

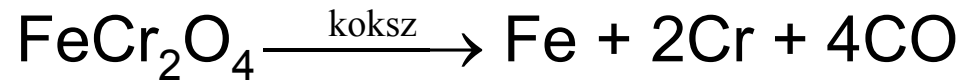
## *Előfordulás:*

- Cr: 122 ppm (0,0122%) ~ V
- Mo, W 1,2 ppm
- $\text{MoS}_2$  - molibdenit, Recsken is előfordul
- régen grafitnak vélték, Scheele 1778-ban ebből állított elő egy új fém-oxidot → nem grafit, fém előállítás: 4 évvel később
- $\text{CaWO}_4$  – 1781, Tungsten - "nehéz kő", ma Scheelit
- $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  - kromit (Dél-Afrika)
- $\text{PbCrO}_4$  – kroit,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - krómokker
- $\text{Ca}((\text{Mo},\text{W})\text{O}_4)$ :  $\text{CaWO}_4$  – Scheelit,  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$  - wolframit

# Króm, molibdén, wolfram

## *Előállítás:*

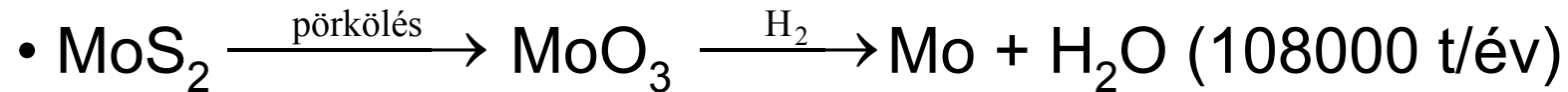
- ferrokróm: ötvöző



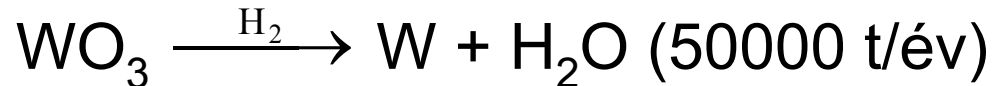
- kromit + NaOH (olvadék)  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>  
+ NaOH-dal kioldás  $\rightarrow$  oldat  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7(sz)</sub>  $\rightarrow$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
redukció: Al/Si  $\rightarrow$  Cr
- Cr-bevonat, galvanizálással (Ni-re vagy Cu-re)

# Króm, molibdén, wolfram

## ***Előállítás:***



- Mg is lehet redukálószer → magnezitotermia



- porkohászat: szivacsos fémek keletkeznek, ezt  $\text{H}_2$  - lángban kalapálva tömörítik (Hajdúböszörmény, GE Tungfram (Izzó))

## ***Felhasználás:***

- ferrokróm: ötvöző → saválló acélok

- W: izzószál gyártás

- Mo: katalizátor, ötvöző

- WC: szerszám élek

# Króm, molibdén, wolfram

## *Vegyületeik:*

### Halogenidek

- +6 : főleg fluoridok léteznek, jodidok nem oxidálószer
- +5: Cr esetén csak a  $\text{CrF}_5$  létezik
- +4: a fluoridok a legstabilisabbak
- +3:  $\text{CrX}_3$  (F, Cl, Br, I) – ez a legstabilisabb állapota  
előállítás:  $\text{Cr} + \text{halogén}$   
 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cisz-transz izomer, mert a Cr(III) inert komplexeket képez  
A. Werner ezeken tanulmányozta a koordinációs kémiát

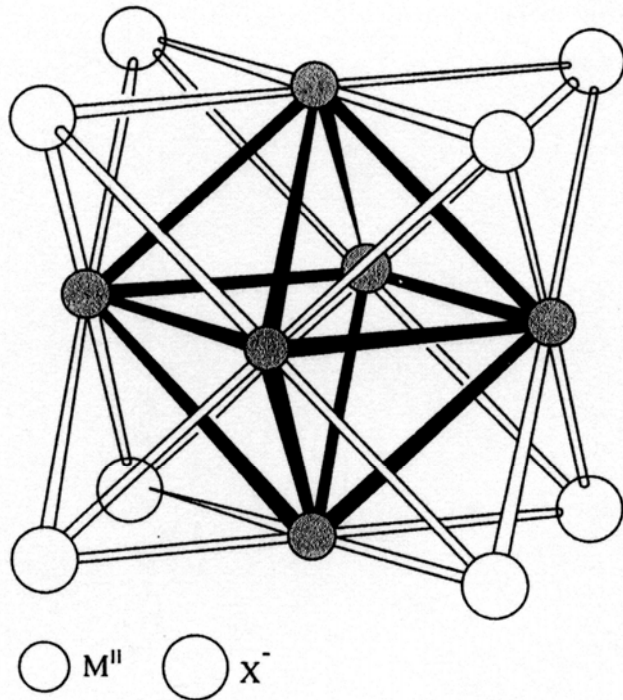


# Króm, molibdén, wolfram

***Vegyületeik:***

**Halogenidek**

- +3: Mo(III), W(III) klaszterek:  $[E_6X_8]^{4+}$  (X = Br)
- $[E_6X_{12}]^{n+}$  is ismert ha  $2 < \text{ox.áll} < 3$  (X = Cl)



Az  $[M_6X_8]^{n+}$  klaszter

# Króm, molibdén, wolfram

*Vegyületeik:*

**Oxidok**

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CrO}_2$	$\text{CrO}_3$
	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_3$
	$\text{WO}_2$	$\text{WO}_3$

- +3:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - amfoter oxid
- savban:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- lúgban:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

Itt hagytam abba, de már az előző  
diánál is zajongtak.

# Króm, molibdén, wolfram

## *Vegyületeik:*

### **Oxidok**

+6:  $\text{MO}_3$  – Cr: erős oxidálószer  
Mo, W: legstabilisabb  
savas oxidok

- $\text{CrO}_3$  – valódi savanhidrid:



melegítésre oxigént veszít  $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$

# Króm, molibdén, wolfram

## *Vegyületeik:*

### **Oxidok, oxoanionok**

- $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ :

Lúgos közegben:  $\text{EO}_4^{2-}$  (kromát) molibdát, wolframát

↓erősen megsavanyítva

$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sárga

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fehér

Az  $\text{O}^{2-}$  ligandumok  $\text{O}_2^{2-}$ -ra cserélhetők:

a rendszer egyszerűsödik:  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{O}_2]^{2-}$  lesz jellemző

- köztes pH: izopolisavak (koncentráció, hőmérsékletfüggés)  
átalakulás: Mo – gyors, W – lassú (hetek, hónapok)

# Króm, molibdén, wolfram

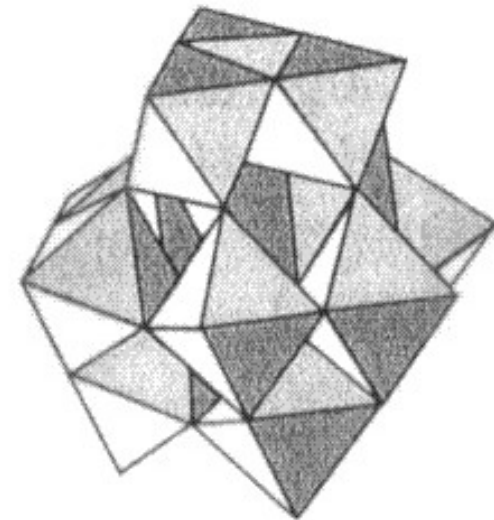
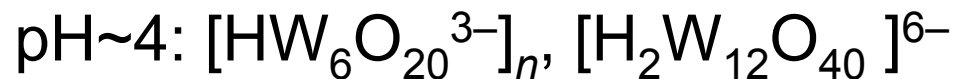
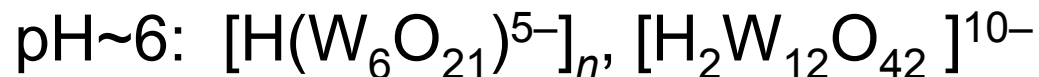
## *Vegyületeik:*

### Oxidok, oxoanionok

Jellegzetes képviselők:

- Cr:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- Mo:  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  heptamolibdát, paramolibdát  
 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$   
 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$  - legnagyobb oxoanion
- $\text{WO}_4^{2-}$ : Csúcs és él mentén érintkező

oktaéderek: Keggin szerkezetek



# Króm, molibdén, wolfram

## *Biológiai szerep:*

- Cr: Cr<sup>3+</sup>: létfontosságú nyomelem (valószínűleg)  
Cr(VI): mérgező
- W: szerepet játszik a szén-dioxidot hangyasavvá alakító egyes enzimekben
- Mo: nitrogén-fixálás:  $N_2 \rightarrow NH_3$   
ATP, ferredoxin: elektrontranszfer protein  
metalloenzim (nitrogenáz): Mo-t tartalmaz (esetleg V-ot)
- nitrogenáz enzim: két részből áll: 60000 molekulatömegű vas-kén protein + Mo tartalmú protein: „MoFe-protein”:
- N<sub>2</sub>-kötési helyet tartalmaz, itt megy végbe a N<sub>2</sub> redukciója

## Group 6: Cr, Mo, W

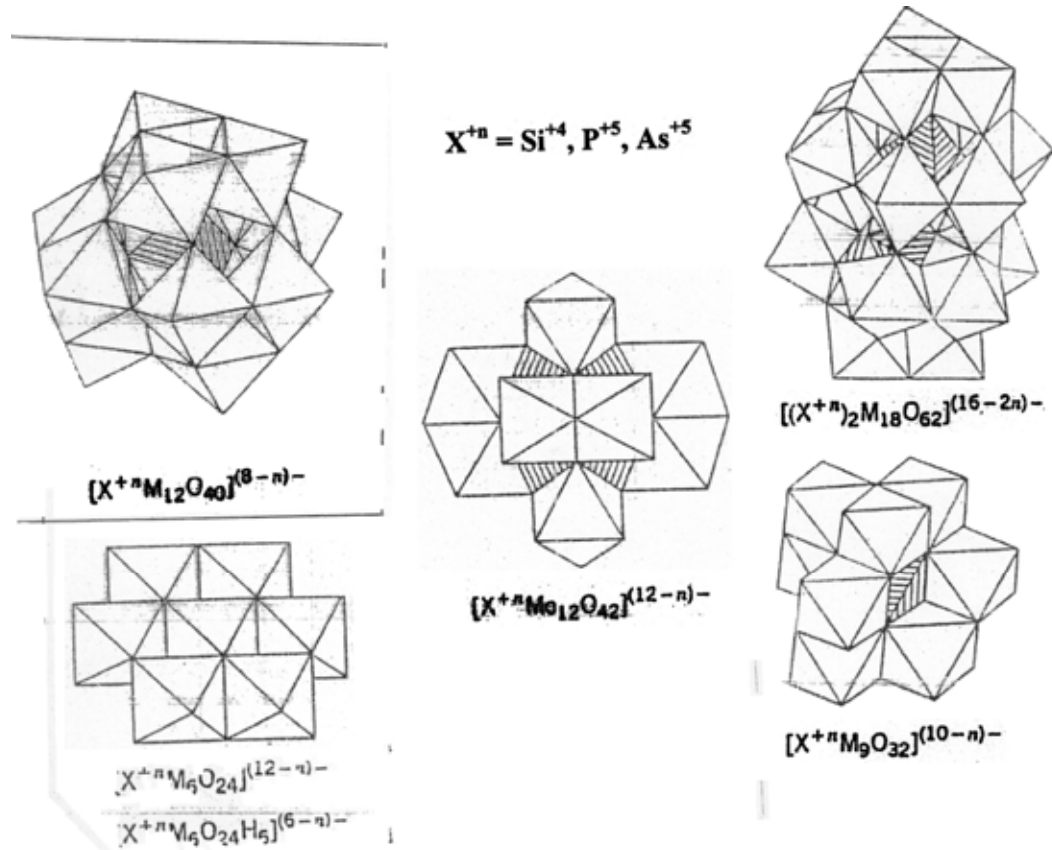
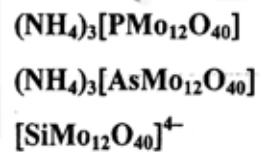


Figure 52 Structures of important types of heteropolymolybdate and -tungstate ions with "cushioned" heteroatoms. The general formula of each is shown below it.





## Group 6: Cr, Mo, W

Peroxydes, peroxo complexes:

Replacements of  $O^{2-}$  with  $O_2^{2-}$

$[CrO(O_2)_2 \cdot (\text{solvent molecule})]$

solvent:  $H_2O \rightarrow$  decomposes easily

diethyl-ether  $\rightarrow$  stable deep-blue complex

in a separated phase

sensitive detection of  $H_2O_2$  or chromium

pyridine (py)  $\rightarrow$  stable complex but not in a separated phase

Figure 53

The structure of  $[Cr^{VI}O(O_2)_2 \cdot \text{py}]$  complex

A similar peroxo complex of molybdenum:

