

Tárgy: Szervetlen és kvalitatív analitikai kémia előadás

www.chem.science.unideb.hu/kurzusunformaciok

Szak: I. évf. II. félév, gyógyszerész

Tematika

Négy részre tagolódik az előadás anyaga:

- A; A p-mező elemei
- B; Az s-, d- és f-mező elemei
- C; Az elemek bio-szervetlen kémiája
- D; Az anionok és kationok minőségi analitikai kémiája

A laboratóriumi gyakorlat igényeinek megfelelően a szervetlen kémia "A" részét (5x3 óra előadás) követően hangzik el a "D" analitika rész (2x3 óra előadás, 3 óra szemináriumi feldolgozás, ami a kollokviumi számomkérés részét képezi), majd a szervetlen kémia "B" (4x3 óra előadás) és a bioszervetlen kémia "C" (2x3 óra előadás) rész következik. Az anyag oktatási hetek szerinti beosztása nem szigorú.

Ajánlott irodalom:

Dr. Barcza Lajos, Dr. Buvári Ágnes, A minőségi kémiai analízis alapjai, Medicina Könyvkiadó Rt., Budapest, 1997.

Gergely Pál, Erdődi Ferenc, Vereb György, Általános és bioszervetlen kémia, Semmelweis Kiadó, 4. kiadás, 2001.

N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Az elemek kémiája I-III., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.

Tantárgyi követelmény:

Kollokvium: írásbeli (vagy szóbeli egyeztetés szerint)

Az elemek csoportosítása

– XIX. sz. eleje: az elemek tulajdonságai periódikusan változnak →

törekvés az elemek rendszerének megalkotására

– **1869: Mendelejev:** "az elemek tulajdonságai az atomtömeg függvényében periódikusan változnak"

rendszerezés elve: növekvő atomtömeg (atomtömeg) szerint rakja sorba az elemeket, az azonos tulajdonságúak egymás alá kerülnek

(üres helyeket hagy, helyenként eltér az atomtömegetől várható sorrendtől)

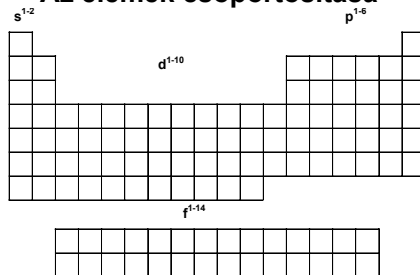
Az elemek csoportosítása

megelőlegezi (és megelőzi) az atom szerkezeti ismereteket
→ óriási hatás a kémiára

– **rövid periódusos rendszer:** 7 periódus, fő- és mellékcsoportok (vegyértékállapot hasonlósága alapján)

– **hosszú periódusos rendszer** (XX. sz. közepétől): szemléletesen tükrözi az atomok elektronhéjának fokozatos feltöltődését

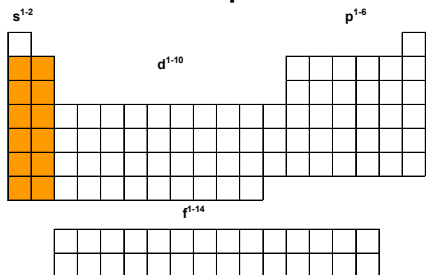
Az elemek csoportosítása



Csoportosítás:

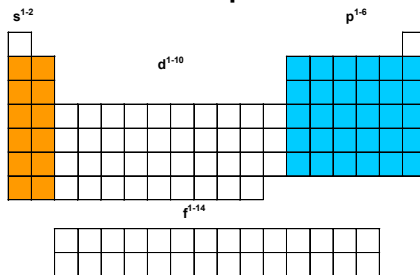
- a) főcsoportok, mellékcsoportok
- b) IUPAC: 1-18 csoport
- c) vegyértékelektron szerinti:

Az elemek csoportosítása



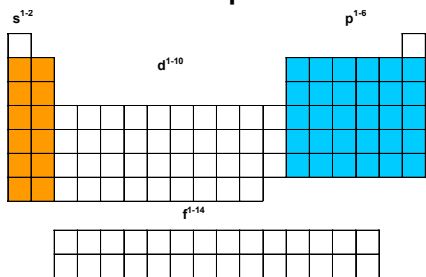
s-mező: ns^1 : alkálifémek, ns^2 : alkáliföldfémek
 – kis ionizációs energia, kis EN, nagy negatív standardpotenciál

Az elemek csoportosítása



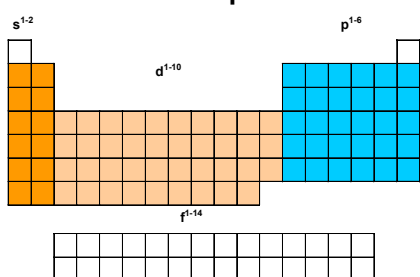
p-mező: $ns^2 np^{1-6}$ / $ns^2 (n-1)d^{10} np^{1-6}$: nemfémek, félfémek
 – igen változatos kémia, többféle pozitív oxidációs állapot, kovalens kötésű vegyületek

Az elemek csoportosítása



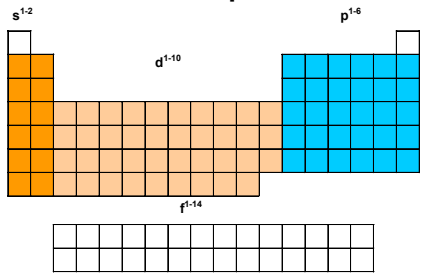
15-17 csoportban negatív oxidációs állapot is → ionos vegyületek

Az elemek csoportosítása



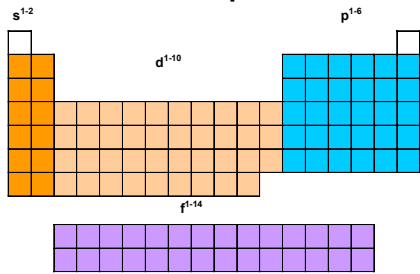
d-mező: $ns^2 (n-1) d^{1-10}$, átmeneti fémek,
 – megjelenik a vízszintes hasonlóság is, kis pozitív oxidációs állapot → ionos vegyületek

Az elemek csoportosítása



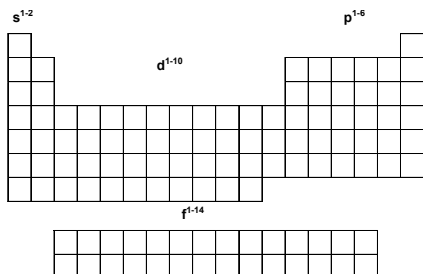
nagy pozitív oxidációs állapotok → oxoanionok
 – Lewis savak → komplexképzők

Az elemek csoportosítása



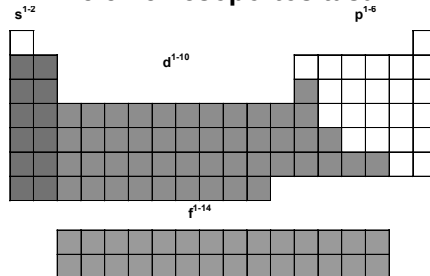
f-mező: $ns^2 (n-1) d^1 (n-2) f^{1-14}$, lantanoida fémek, aktinoida fémek
 – vízszintes hasonlóság érvényesül

Az elemek csoportosítása



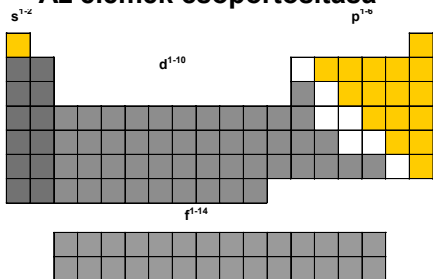
Csoportosítás:
d) rácsszerkezet szerint:

Az elemek csoportosítása



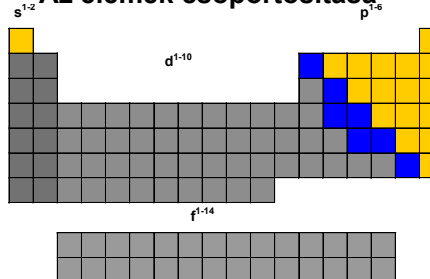
fémek: s-mező, d-mező, f-mező, p-mező (B-At vonal alatt)

Az elemek csoportosítása



fémek: s-mező, d-mező, f-mező, p-mező (B-At vonal alatt)
nemfémek: B-At vonal felett

Az elemek csoportosítása



fémek: s-mező, d-mező, f-mező, p-mező (B-At vonal alatt)
nemfémek: B-At vonal felett
félfémek: B-At vonal: B, Si, Ge, As, Sb, Te, At

Az elemek gyakorisága

Bizonyított, hogy az univerzum ember által ismert részét ugyanazok az elemek alkotják, mint a Földet.

Gyakoriság a világegyetemben:

Leggyakoribb: H, He

Fokozatos csökkenés Z = 45 rendszámig

Z > 45 kicsi, de közel állandó érték

Eltérések:

– *Oddo-Harkins szabály:* a páros rendszámú elemek gyakorisága általában nagyobb, mint a környező páratlan elemeké

Az elemek gyakorisága

– *Mágikus számok:* azon atommagok gyakorisága nagyobb, amelyek rendszáma vagy tömegszáma a mágikus számokkal egyenlő:

He:	Z = 2
O:	Z = 8
Ca:	Z = 20
Si:	A = 28
Sn:	Z = 50
Pb:	Z = 82

Gyakoriság a földkéregben

litoszféra: ~16 km vastag földkéreg

hidroszféra: felszíni vizek

atmoszféra: légkör

Az elemek gyakorisága a földkéregben (tömeg%)

elem	tömeg%	elem	tömeg%
oxigén	46,60	kén	0,052
szilícium	27,72	szén	0,032
alumínium	8,13	klór	0,031
vas	5,00	rubídium	0,031
kalcium	3,63	fluor	0,030
nátrium	2,83	:	
kálium	2,59	cink	0,0013
magnézium	2,09	nikkel	0,0008
titán	0,44	réz	0,0007
hidrogén	0,14	:	
foszfor	0,12	nitrogén	0,00046
mangán	0,10	ón	0,00040
		:	
összesen:	99,39	higany	$5 \cdot 10^{-7}$
		:	
		ezüst	$1 \cdot 10^{-7}$
		:	
		platina	$5 \cdot 10^{-9}$

Az elemek gyakorisága

Ismertség, hozzáférhetőség, gyakoriság nem függ szorosán össze

pl: Ti, Mn, Rb gyakoribb

Cu, Hg, Sn ritkább, de felhasználásuk szélesebbkörű

Az elemek gyakorisága a földkéregben (atom%)

elem	atom%
oxigén	52,32
hidrogén	16,95
szilícium	16,67
alumínium	5,53
nátrium	1,95
vas	1,50
kalcium	1,39
magnézium	1,39
kálium	1,08
titán	0,22
szén	0,14
foszfor	0,04
nitrogén	0,03

Az elemek előfordulása

Csoportosítás

– geokémiai szempontból (Goldschmidt-féle):

sziderofil (vas, platinacsoport, a Föld fémes magjában)

kalkofil (szulfidképzők)

litofil (szilikátképzők, oxidképzők)

atmofil (légkörben dúsulnak, nemesgázok, oxigén, nitrogén)

– kémiai szempontból

elemi forma

vegyület forma

Az elemek előfordulása

– oxidációs állapot szerint

fémek: kizárólag pozitív oxidációs állapotban

nemfémek: pozitív és negatív oxidációs állapotban is

Elemi állapot

– nemesgázok (kizárólagosan)

– nemfémek, félfémek (kis reakcióképesség, pl. szén, oxigén stb.)

– nemes fémek (erősen soft jellegű fémek)



Régens vagy más néven Pitt
<http://www.sulinet.hu/artok/3kk/0/25260/1>



Az elemek előfordulása

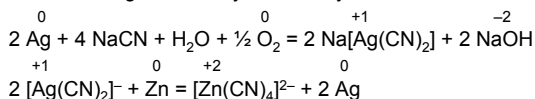
Vegyületek

- szilikátokban (fő alkotórész az oxigén, szilícium): hard jellegű fémek
- oxidos ércek: hard fémionok
- szulfidos ércek: soft fémionok

Az elemek előállításának általános módszerei

Elemi állapot: a meddő közettől való eltávolítás

- fizikai módszerrel: eltérő fizikai tulajdonság alapján
forráspont: levegő frakcionált desztillációja: O₂, N₂
sűrűség: nagysűrűségű fémek elválasztása: aranymosás
- kémiai módszerrel: szelektív reakcióval a kismennyiségű elem átalakítása, elválasztása
amalgámozó eljárás
ciánlúgozás: arany, ezüst kinyerése



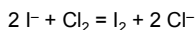
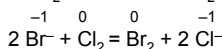
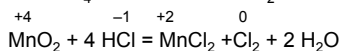
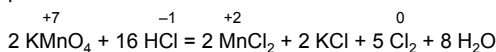
Az elemek előállításának általános módszerei

Vegyületben történő előállítás

negatív oxidációs szám (nemfémek) → oxidáció

– redoxi reakciókkal

pl: klór laboratóriumi előállítása



további elválasztás, tisztítás

Az elemek előállításának általános módszerei

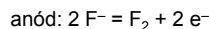
Vegyületben történő előállítás

negatív oxidációs szám (nemfémek) → oxidáció

– elektrokémiai oxidáció (elektrolízis)

fluor: KF-2HF olvadákelektrolízise, vaskatód, grafitanód

anód- és katódoteret elválasztják



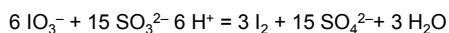
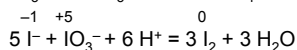
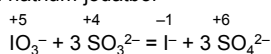
klór: természetes sósvizek, NaCl-oldat oldatelektrolízise

Az elemek előállításának általános módszerei

pozitív oxidációs szám → redukció

nemfémek:

pl jód: nátrium-jodáttól



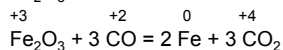
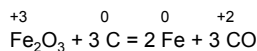
Az elemek előállításának általános módszerei

pozitív oxidációs szám → redukció

fémek

– fém-oxid redukciója szénnel, szén-monoxiddal

pl. Fe, Co, Ni, Nb, Zn, Si stb.



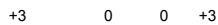
előny: kokszt viszonylag olcsó, hátrány: karbidképzés (pl. W)

Az elemek előállításának általános módszerei

pozitív oxidációs szám → redukció

– fém-oxid redukciója fémmel:

redukálószer: alumínium → aluminotermia, V, Nb, Ta



redukálószer: magnézium → magnezitotermia, Ti, Zr, Hf, U, Be

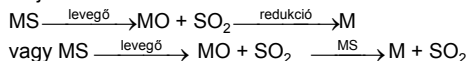
redukálószer: kalcium → kalciotermia, V, U

– fém-oxid redukciója hidrogénnel: nagy tisztaságú vagy nagyon magas op-ú fémek: pl. W, Mo

Az elemek előállításának általános módszerei

pozitív oxidációs szám → redukció

– szulfidos ércek: pörkölés (részleges vagy teljes oxidáció), majd redukció



pl. $\text{PbS} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{PbO} + \text{SO}_2$

$2 \text{ PbO} + \text{PbS} = 3 \text{ Pb} + \text{SO}_2$

Az elemek előállításának általános módszerei

pozitív oxidációs szám → redukció

– elektrokémiai redukció (előállítás, tisztítás)

oldatelektrolízis: pozitív standardpotenciálú fémek: pl. Cu, Ag,

kis negatív standardpotenciálú fémek: pl. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd

olvadékelektrolízis: negatív standardpotenciálú fémek: Al, Na, K

Az elemek előállításának általános módszerei

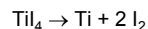
Speciális eljárások (termikus eljárások)

– **van Arkel de Boer eljárás**

tetrahalogenidek hőbontása: TiI_4 , ZrI_4 , HfI_4 , ThI_4

500-600 °C-on nagy a tenziójuk

1400-1700 °C-on elbomlanak

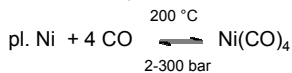


bomlás wolfrám szálon, 4-5 mm vastag titánrudak

Az elemek előállításának általános módszerei

– **Mond-féle eljárás**

karbonil-komplexek hőbontása



– **fém-hidridek hőbontása**

magas hőmérsékleten, vákuumban (pl. Ti, V, Nb, Ta, Zr, ritkaföldfémek)

Hidrogén

Atomi és fizikai sajátságok

elektronszerkezet: $1s^1$

$\text{H} = \text{H}^+ + \text{e}^-$ (~ alkálifémek, „csupasz proton”)

$\text{H} + \text{e}^- = \text{H}^-$ (hidridion, He elektronszerkezet)

elemi állapotban H_2 (stabilis forma), $\text{H} - \text{H}$

Izotópok

^1_1H – hidrogén (prócium), ^2_1H – deutérium (D), ^3_1H – trícium (T)

Előfordulás: $\text{H}:\text{D}:\text{T} = 5300:1:10^{-14}$

Hidrogén

Deutérium: stabilis izotóp

Előállítás: D₂O-ból, frakcionált desztillációval, ill. elektrolizissal

Felhasználás:

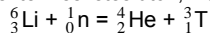
atomreaktorok: neutronlassító

deuterált oldószerek, nehévíz: NMR spektroszkópia

Trícium: kis energiájú β⁻-sugárzó (kísérő sugárzás nélkül)

Bomlása: ${}^3_1\text{T} \xrightarrow{t_{1/2} = 12,33 \text{ év}} {}^3_2\text{He} + \beta^-$

Képződése: természetes úton, magas légkörben:



mesterségesen: ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} = {}^{12}_6\text{C} + {}^3_1\text{T}$

Felhasználása: kormeghatározás, nyomjelzés

Hidrogén

Fizikai sajátságok

- színtelen, szagtalan gáz
- levegőnél kisebb sűrűségű

Kísérlet:

táraméreg, két főzőpohár (levegővel töltve), egyensúlyi helyzet

egyik főzőpohárba hidrogént töltve → egyensúlyi helyzet megváltozik

- ideális gáz, kis op, fp, nehezen cseppfolyósítható
- apoláris, vízben rosszul oldódik
- „oldódik” Pd-ban, Pt-ban → H₂ aktiválódik
- nagy diffúzióképesség, jó hővezető képesség

Hidrogén

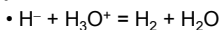
Kémiai sajátságok

- ionizációs energiája igen nagy:

1312 kJ/mol, r(H⁺) = 1,5·10⁻³ pm → H₃O⁺, NH₄⁺

formában létezik vizes oldatban

- viszonylag nagy elektronaffinitás → hidridion
- vizes oldatban (H⁺ jelenlétében) színproporció játszódik le:



Hidrogén

Kémiai sajátságok

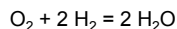
reakciókészsége szobahőmérsékleten kicsi:



fluorral, klórral láncreakcióban reagál



oxigénnel szobahőmérsékleten nem, szikra hatására robbanhat



(O₂:H₂ = 1:2 elegye: durranógáz)

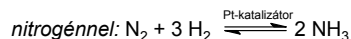
Hidrogén

Kísérlet: felül kis lyukat tartalmazó alumínium dobozt megtöltünk hidrogénnel, és a lyukon kiáramló gázt meggyújtjuk

Egy ideig ég a hidrogén, majd hirtelen „felrobban”

Magyarázat: a hidrogén égésével folyamatosan levegő áramlik a dobozba → eléri a durranógázéleget összetételét

Hidrogén



fémekkel: sószerű hidridek: $2 \text{Na} + \text{H}_2 = 2 \text{NaH}$

nem sztöchiometrikus összetételű vegyületek (Pt, Pd, Ni)

Vegyületek:

- kovalens hidrogénvegyületek: nemfémekkel, félfémekkel
- sószerű hidridek: kis EN-ű fémek
- intersticiális vagy rácsközi hidridek (fémes szerkezet marad)

Hidrogén

Egyéb tulajdonságok:

• túlfeszültség: elektrolízis során az elektródon tartós anyagkiválás, gázfejlődés megindulásához szükséges plusz feszültség

hidrogén túlfeszültsége különböző a különböző elektródokon

jelentőség: – negatív standardpotenciálú fémek leválnak

– fémek oldódása savakban eltérő

– elektrolízis során lejátszódó folyamatok a

katódtól függenek: pl. Hg-katódos eljárás

– ólomakkumulátorok működése

• hidrogénkötés: O, N, F-tartalmú vegyületekben

Hidrogén

Előfordulás: univerzumban leggyakoribb, Földön atom%-ban 2., csak vegyület formában

Előállítás:

Laboratóriumi: sav + fém:

sav + fém: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$

$\text{Al} + 3 \text{HCl} = 1,5 \text{H}_2 + \text{AlCl}_3$

NaOH + Al, Zn, víz + Na, K, Ca

$\text{Al} + \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 1,5 \text{H}_2$

$\text{Zn} + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 0,5 \text{H}_2$

$\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

Hidridek: $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$

Hidrogén

Ipari:

–Szénalapú: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000 \text{ }^\circ\text{C}}$ $\text{CO} + \text{H}_2$ (vízgáz-reakció)

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{katalizátor}}$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (CO_2 lúggal kimosható)

endoterm reakciók, $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ reakció fedezi

–Földgázból, parciális oxidációval

$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$

a reakció energiáját a metán égése fedezi

Hidrogén

Felhasználás:

• Szintézisek: HCl, NH_3

• Redukció (fémelőállítás)

• Vegyületek telítése (margaringyártás)

• Hegesztés

• Rakéta üzemanyag

Jövőbeni alkalmazás:

• Hidrogénalapú gazdaság (hidrogén tárolása, szállítása

cseppfolyós formában vagy vegyületek formájában)

• Hidrogénhajtású autók, tüzelőanyag cellák

• Fotokémiai előállítás vízből



Hindenburg: May 6th 1937



Discovery, 1986

Columbia, 2003