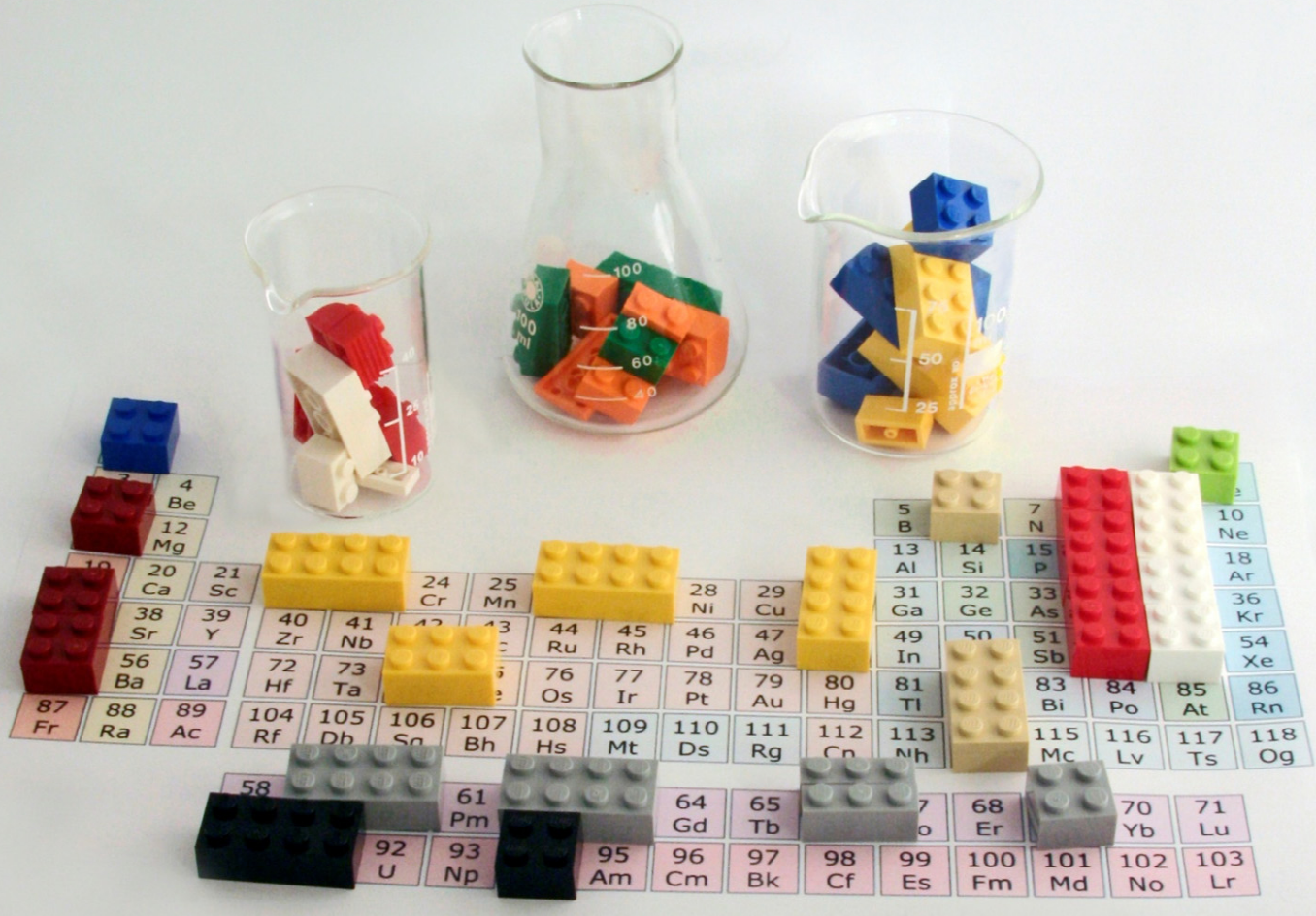
Rohonczy János, Csákvári Béla

SZERVETLEN KÉMIA II.

Egyetemi Jegyzet



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

Rohonczy János, Csákvári Béla

SZERVETLEN KÉMIA II.

A d- és f-mező elemeinek kémiája

Egyetemi jegyzet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

BUDAPEST, 2025.

Egyetemi jegyzet. © Dr. Rohonczy János, Eötvös Loránd Tudományegyetem TTK, 2025.

Készült az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen Kémiai Tanszékén Dr. Csákvári Béla emeritus egyetemi tanár 1999-es jegyzeteire támaszkodva Rohonczy János 1994-től tartott Szervetlen Kémia főkollégium előadási jegyzeteiből.

A jegyzet az ELTE tankönyv- és jegyzettámogatási pályázatán elnyert forrás felhasználásával készült.

Lektorálta Dr. Szalay Roland egyetemi adjunktus.

Első kiadás. Budapest, 2025.

Kiadó: Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

DOI: https://doi.org/10.21862/inorgchem2

Tartalomjegyzék

Bevezetés			**1**
10. (D- és F-mező elemei)	**Átmeneti fémek, lantanoidák, aktinoidák**		**2**
11. (3. oszlop)	**Szkandiumcsoport**	**Szkandium, Ittrium, Lantán, Aktínium**	**4**
12. (F-mező 1. sor)	**Lantanoidák**	**Ritkaföldfémek**	**7**
13. (F-mező 2. sor)	**Aktinoidák**		**12**
14. (4. oszlop)	**Titáncsoport**	**Titán, Cirkónium, Hafnium, (Radzerfordium)**	**18**
15. (5. oszlop)	**Vanádiumcsoport**	**Vanádium, Nióbium, Tantál, (Dubnium)**	**24**
16. (6. oszlop)	**Krómcsoport**	**Króm, Molibdén, Volfrám, (Sziborgium)**	**28**
17. (7. oszlop)	**Mangáncsoport**	**Mangán, Technécium, Rénium, (Borium)**	**35**
18. (8-10. oszlop első sora)	**Vascsoport**	**Vas, Kobalt, Nikkel**	**40**
19. (8-10. oszlop második és harmadik sora)	**Platinafémek**		**46**
	Könnyű platinafémek	**Ruténium, Ródium, Palládium**	
	Nehéz platinafémek	**Ozmium, Irídium, Platina (továbbá Hasszium, Meitnerium, Darmstadtium)**	**46**
20. (11. oszlop)	**Rézcsoport**	**Réz, Ezüst, Arany, (Röntgenium)**	**52**
21. (12. oszlop)	**Cinkcsoport**	**Cink, Kadmium, Higany, (Kopernícium)**	**58**
Irodalomjegyzék			**63**

Bevezetés

Ez a szervetlen kémia jegyzet az ELTE TTK Szervetlen Kémiai Tanszéken készült a Kémia és Anyagtudományi B.Sc., valamint a Vegyész M.Sc. szervetlen kémia oktatásának támogatására.

A szervetlen kémia tudománya felöleli az anyagi világunkat felépítő valamennyi kémiai elem tulajdonságainak és egymással alkotott vegyületeiknek széleskörű kémiai jellemzését.

Az elemeket a periódusos rendszerben elfoglalt helyük alapján, csoportosítva tárgyaljuk. Az ELTE kémiaoktatásának történeti hagyományait követve, az első kötetben a hidrogén után a p-mező, majd az s-mező elemeit tárgyaltuk. A második, jelen kötetben a d- és f-mező elemeit és azok vegyületeit jellemezzük.

Az elemek bemutatása során szót ejtünk azok történetéről, ásványi előfordulásukról, az elemek előállításáról és főbb felhasználási területeikről. A fizikai tulajdonságok leírása kiterjed a halmazállapotokra, termikus és elektromos vezetőképességükre, az elemek főbb izotópjainak és allotrópjaiknak ismertetésére is. A molekulaszerkezetek leírása a Lewis-féle elektronszerkezeti képletírás szabályai és a VSEPR (vegyérték-elektronpár taszítási) elmélet alapján történik. Az elemek kémiai viselkedésének általános jellemzése a tipikus oxidációs számok bemutatása mellett kiterjed az adott elemnek más elemekkel, valamint a vízzel, savakkal, lúgokkal szemben tanúsított viselkedésének leírására is.

Ezt követi a legfontosabb biner (két elemből álló) és terner (három elemből álló) vegyületek szisztematikus ismertetése, mely a molekulák elektron- és térszerkezetének leírásán túlmenően bemutatja azok előállítását, jellegzetes és gyakorlatban hasznos kémiai reakcióit is. Ahol csak lehet, megvizsgáljuk a kémiai szerkezet és a kémiai reaktivitás közötti kapcsolatot.

A szervetlen kémia keretei között csak érintőlegesen foglalkozunk a többatomos szénvegyületek kémiájával, ugyanakkor sok elemnél megvizsgáljuk az elem-szén kötés alapú elemorganikus, illetve fémorganikus származékokat is, melyek egyre nagyobb gyakorlati jelentőséggel bírnak a szerves szintetikus és vegyipari folyamatokban.

Az 1970-es évektől rohamosan fejlődő félvezető alapú elektronikai ipar igényeinek köszönhetően hihetetlenül felgyorsult a különleges elektromos, optikai, termikus, mechanikus, mágneses stb. viselkedésű új szervetlen anyagok kutatása. A high-tech iparág hatalmas lökést adott az új anyagok, fázisok előállításának, és ezzel létrehozta a szervetlen kémiából kifejlődő anyagtudományt (angolul Materials Science-t). Az elemek tárgyalása során mi is kitérünk az egyes elemek és vegyületeik modern technológiai szerepére, alkalmazására.

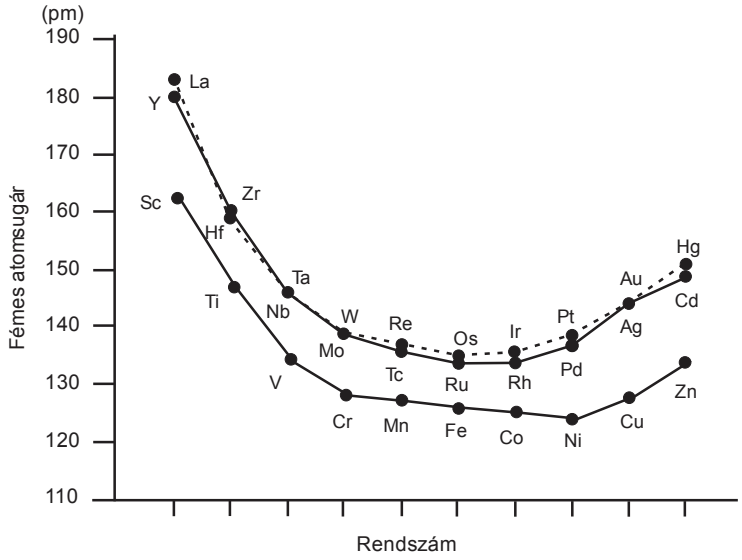
A szervetlen kémia ismeretanyagának ezen jegyzetben tárgyaltaknál részletesebb tanulmányozására ajánljuk az Irodalomjegyzékben felsorolt angol és magyar nyelvű tankönyveket [1-3].

10. (D- és F-mező elemei) Átmeneti fémek, lantanoidák, aktinoidák

Általános bevezetés

A 3d-alhéj épülése a d-mező első sorában, a [Ar]$4s^2$ elektron konfigurációjú kalciumot követően, a szkandiummal kezdődik és a $3d^{10}4s^2$ konfigurációjú cinkkel zárul. A 3d-perióduson belül a rendszám növekedésével az atomsugarak csökkennek. Ez az *átmenetifém-kontrakciónak* nevezett jelenség a Sc-tól a Ni-ig terjed ki (1. ábra.). A 4d-periódusban a kontrakció az Y-tól a Ru-ig, az 5d-periódusban a La-tól az Os-ig észlelhető (ezek a könnyű átmenetifémek).

1. ábra. A fémes atomsugár rendszámfüggése a d-mezőben.



Az atomsugarakat az azonos vegyértékelektron-számú oszlopokon belül összevetve (pl. a 4. oszlop elemei a Ti, Zr, és Hf, vagy az 5. oszlopban a V, Nb, és Ta esetében) látható, hogy az atomsugarak a 4d és az 5d sorok elemei esetén rendkívüli mértékben hasonlatosak. Ennek következtében, és a VSEPR-elmélet alapján, az egymás alatti elemek sztereokémiája gyakorlatilag megegyezik. Ez a mérethasonlóság az átmenetifém-kontrakció és a lantanoida-kontrakció, vagyis kettős kontrakció következménye.

A d-mező elemeinek közös jellemzői

Szerkezet: Viszonylag kisméretű, kompakt elektronhéjú atomok alkotják a fémes rácsot, ezért a sűrűségük, keménységük, szublimációs hőjük nagy, az op. és fp. magas. A szerkezet

tömörsége következtében a kémiai ellenállóképességük nagyobb, mint ahogy azt az elektronegativitás alapján várnánk, viszont finom eloszlásban piroforosak.

Vegyületeik jellemzői: Sokféle oxidációs állapot, változatos színek, párosítatlan elektronok esetén paramágneses viselkedés. A nyílthéjú szerkezetek (d^1-d^9) speciális sztereokémiát mutatnak (Jahn–Teller-effektus: lehet torzult, vagy nem torzult geometria), ennek következtében eltérő mechanizmusú reakciókat mutathatnak. A szkandiumcsoport elemei +3 állapotban d^0, a cinkcsoport elemei +2 állapotban d^{10} szerkezetűek: ezeknél nincs Jahn–Teller-torzulás, színtelenek, nem paramágnesesek. Legmagasabb oxidációs állapotban szerkezeti hasonlóságot mutatnak a megfelelő p-mezőbeli vegyületekkel, illetve ionokkal: Pl. a MnO_4^- és ClO_4^-, a CrO_4^{2-} és SO_4^{2-}, a CrO_3 és SO_3, a VO_4^{3-} és PO_4^{3-}, a VO_3^- és PO_3^-.

11. (3. oszlop) Szkandiumcsoport
Szkandium, Ittrium, Lantán, Aktínium

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^1ns^2$

A d^1 elektronkonfigurációjú elemek még nem mutatják az átmenetifémekre jellemző tulajdonságokat, mert:

- a vegyületekben a +3 oxidációs szám lényegesen stabilisabb, mint az alacsonyabb oxidációs számú állapotban,
- az op. lefelé csökken (ld. 1. táblázat), de magasabb, mint az alumíniumcsoportban.

1. táblázat. Az atomsugár, op. és fp. változása a 3. oszlopban.

Vegyjel	*Sor*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R_{ion}(6-os koord.) (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Sc	3d	162	74,5	1540	2750	1,3	25
Y	4d	180	90	1530	3265	1,2	31
La	5d	187	103	920	3430	1,1	35

Fizikai tulajdonságok

Kevés stabil izotópjuk van. Puhák, ezüstfehérek.

Felfedezés

1794. Gadolin (finn) Svédo. (Ytterby) itterföldek: számos új elem – ritkaföldfémek forrása.

1828. Yttrium (Wöhler) $YCl_3 + 3\ K = Y + 3\ KCl$

1824. Lantán /1923. tisztán

1879. Sc_2O_3 = ekabór-oxid. 1937. tisztán.

1899. Aktínium (Debirne, uránszurokérc feldolgozás maradékából).

Előfordulás

Nem túl ritkák (kb. mint a kobalt, ld. 1. táblázat).

Sc: $Sc_2Si_2O_7$ (Norvégia), felhasználás nem jelentős. Sc az urán kísérője 0,02 %-ban.

Y: nehéz lantanoidákkal, YPO_4 – xenotim, itterföldek (pl. $(Y,Th)_2Si_2O_7$).

La: könnyű lantanoidákkal, ceritföldek ($(Ce,La,Ca)_9(Mg,Fe^{+3})(SiO_4)_6(SiO_3OH)(OH)_3$), monacit ($MPO_4$) - érc, basztnezit $M(CO_3)F$ - érc, ahol M = La/Ce…

Előállítás

$$La/CePO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + Na_2SiO_3 \qquad \text{(vízoldhatók)}$$

$\rightarrow$ $\underline{La(OH)_3}$, $\underline{Ln(OH)_3}$, $\underline{ThO_2}$, $\underline{TiO_2}$, $\underline{ZrSiO_4}$ (oldhatatlan)

Oldhatatlan csapadékhoz + HCl $\rightarrow$ $LaCl_3$, $LnCl_3$, $\underline{ThO_2}$, $\underline{TiO_2}$, $\underline{ZrSiO_4}$

$2\ Sc(Y,La)F_3 + 3\ Ca = 2\ Sc + 3\ CaF_2$ (1600 °C-on)

Felhasználás Sc: lézerforrás, technológiai felhasználása a magas ára miatt korlátozott.
Y: nukleáris reaktorokban moderátor, Y-gránát: radartechnika, világító festékpor. Y(La) összetett kuprátjai magashőmérsékletű szupravezetők (pl. YBCO = $YBa_2Cu_3O_{7-x}$).
La: acélötvöző, La/Fe – tűzkő. La_2O_3: nagy fénytörésű optikai üvegekben.
Ac: csak radioaktív izotópja van, neutronforrásként használatos.

Kémiai tulajdonságok

Felületükön védő oxidréteg van, de oldhatók HCl-ben, HNO_3-ban, H_2SO_4-ben.
Reakcióképességük a rendszám növekedésével nő.

Fémek reakciói

$M + O_2 \rightarrow M_2O_3$ (magas hőmérsékleten) (oxidként vannak a természetben)
$M + X_2 \rightarrow MX_3$ (higroszkópos) (X = halogén, reakció hidegen is)
$M + H_2O \rightarrow M_2O_3 + H_2$ (forrón bontják a vizet)
$M + 3\ HCl = MCl_3 + 3/2\ H_2$ (híg savakkal is)

Vegyületeik

Vízoldhatatlan vegyületek: M_2O_3, $M_2(CO_3)_3$, MPO_4, $M(OH)_3$, MF_3, de oldható: $M(NO_3)_3$.

Érdekesség: MH_2 intersticiális dihidridek, amelyek jó elektromos vezetők.

$2\ YH_2 + H_2 = 2\ YH_3$ (ionos hidrid, nem vezető)

Jellemző oxidációs számú állapotok: a stabilis oxidációs számú állapot a +3, tehát a d^0 elektronkonfiguráció, a természetben kizárólag ilyen módon fordulnak elő.

Sc^{3+} vegyületek: (Y, La kémiájáról lásd lantanoidákat) színtelenek.

MCl_3 előállítása (mely oldható és egyéb vegyületek kiindulási anyaga):

$M_2O_3 + 6\ NH_4Cl = 2\ MCl_3 + 3\ H_2O + 6\ NH_3$ (300 °C)

A többi halogenidet MCl_3-ból HX-szel, S_N1 mechanizmusú ligandumcserével.

Vízoldhatók, kivéve az MF_3 sókat, ugyanakkor a ScF_3 hexafluorido-komplexként oldódik!

$$[Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3\ F^- \rightarrow \underline{ScF_3} + 3\ F^- \rightarrow [ScF_6]^{3-} \qquad (d^0, \text{oktaéder})$$

A szkandium-hidroxid amfoter:

$$[Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow \underline{Sc(OH)_3} \qquad \text{(hidrolizál, Sc-O-Sc kötés)}$$

Lúgfelesleggel: $\underline{Sc(OH)_3} + 3\ OH^- \rightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}$ (mint az $Al(OH)_3$)

$[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ és $[Sc(OH)_6]^{3-}$-ban a központi atom d^0, ezért Jahn–Teller-effektus nem várható, tehát a komplexek oktaéderes szerkezetűek.

Az Y- és La-hidroxidok nem amfoterek, de savakban oldódnak.

Alacsonyabb oxidációs állapotú vegyületek

Sc^{2+} eá.: $ScCl_3 + Sc + CsCl \rightarrow CsSc^{II}Cl_3$ (fém Sc jelenlétében, 700 °C, sötétkék termék)

Sc^{+} eá.: $ScCl_3 + 2\ Sc \rightarrow 3\ Sc^{I}Cl$ (nagyon finom Sc fémpor, 900 °C, védőgázban)

E módszer általánosan használható más átmenetifémek alacsony oxidációs számú halogenidjeinek előállításához is!

$M^{<+2}$ - előállíthatók +2-nél alacsonyabb oxidációs számú halogenidek is, mint pl. Sc_7Cl_{12}, aminek szerkezete $Sc^{III}[Sc_6Cl_{12}]$.

12. (F-mező 1. sor) Lantanoidák – Ritkaföldfémek

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $4f^{1-14}5d^{0-2}6s^2$

Általános jellemzés

Az 57-es rendszámú lantán ($[Xe]5d^16s^2$) után az 4f-alhéj feltöltődésével következik a tizennégy lantanoida elem. Az átmenetifém-kontrakció és lantanoidakontrakció (kettős kontrakció) eredményeképpen atomsugaruk kismértékű ingadozást mutat (180-200 pm), ionsugaruk csekély mértékben csökken a rendszám növekedésével, aminek következtében a sztereokémiájuk gyakorlatilag megegyezik – ez pedig meghatározó paraméter a kémiai tulajdonságok szempontjából is. Kémiájuk hasonlít a szkandiumcsoport kémiájához, ez az oka az együttes előfordulásuknak is. A lantanoidák - nevükkel ellentétben - a földkéregben nem ritka elemek: a cérium 66 ppm mennyisége kiemelkedően nagy (pl. az Sn csak 2,1 ppm). Egyedül a Pm* előfordulása nagyon kicsi (*radioaktív, $T_{1/2}$ = 2,62 év, de ez is meghaladja pl. a jód mennyiségét). A lantanoidák (közös jelölésük: Ln) gyakorisága a 2. táblázatban látható [3].

2. táblázat. A lantanoidák néhány jellemző adata.

Rend-szám	Név	Vegy-jel	Gyakoriság (ppm)	Atomi konfiguráció	M^{3+} konfiguráció	E_0 (V)	R_{ion}^{3+} (pm)
57	Lantán	La	35	$5d^16s^2$	[Xe]	-2,37	117
58	Cérium	Ce	66	$4f^15d^16s^2$	$4f^1$	-2,34	115
59	Prazeodímium	Pr	9,1	$4f^36s^2$	$4f^2$	-2,35	113
60	Neodímium	Nd	40	$4f^46s^2$	$4f^3$	-2,32	112
61	Prométium*	Pm	$4,5 \times 10^{-20}$	$4f^56s^2$	$4f^4$	-2,29	111
62	Szamárium	Sm	7,0	$4f^66s^2$	$4f^5$	-2,30	110
63	Európium	Eu	2,1	$4f^76s^2$	$4f^6$	-1,99	109
64	Gadolínium	Gd	6,1	$4f^75d^16s^2$	$4f^7$	-2,29	108
65	Terbium	Tb	1,2	$4f^96s^2$	$4f^8$	-2,30	106
66	Diszprózium	Dy	4,5	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	-2,29	105
67	Holmium	Ho	1,4	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	-2,33	104
68	Erbium	Er	3,5	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	-2,31	103
69	Túlium	Tm	0,5	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	-2,31	102
70	Ytterbium	Yb	3,1	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	-2,22	101
71	Lutécium	Lu	0,8	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}$	-2,30	100

Felhasználás

Bizonyos acélötvözetekben kb. 1% Ln. $Nd_2Fe_{11}B$ és a $PrCo_5$ ötvözetek erős permanens mágnesek. Ln-oxidokat használtak a TV-képcsövek fluoreszkáló festékporainak készítéséhez. CeO_2/ThO_2 gázharisnya (*Auer*-harisnya). Tűzkő. Cerimetria. Eu-komplexek, mint shift-reagensek NMR-ben. NiMH akkumulátorokban, ahol M = könnyű Ln elem.

Ércek, fémek előállítása és tulajdonságai

Y: nehéz lantanoidákkal (Tb-Lu), YPO_4 – *xenotim*, itterföldek (pl. $(Y/Th)_2Si_2O_7$)

La: könnyű lantanoidákkal (Ce-Gd), $(Ce/La)_9Fe^{+3}(SiO_4)_6(SiO_3)(OH)_4$ - ceritföldek, *monacit* (MPO_4) - érc, *basztnezit* $M(CO_3)F$ - érc, ahol M = La/Ce…

Több mint 100 ásványuk ismert, de ércük csak a monacit (Ln,La,Th,Y-foszfát, $M^{III}PO_4$), és a basztnezit: La,Ln-fluorokarbonát ($M^{III}(CO_3)F$).

Olvasmány

A) Monacit feldolgozása: feltárás cc. H_2SO_4-gyel, 200 °C-on. Lehűlés után vizes oldás.
B) Oldhatatlan rész : TiO_2, $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$, oldat: Ln,La,Th-szulfátok.

C) Oldat semlegesítése NH_3 oldattal, kiválik a $\underline{ThO_2.x\ H_2O,}$
oldatban marad: $(Ln/La/Y)_2(SO_4)_3$
D) Oldathoz Na_2SO_4 hozzáadása, kiválik a rosszul oldódó kettős só:
$(La/Ce\text{-}Gd)_3(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot xH_2O$ (Ce-Gd: könnyű lantanoidák)

E) A kettős só salétromsavas oldása, majd NH_4NO_3 hozzáadása után a
$Ln(NO_3)_3 \cdot 2\ NH_4NO_3 \cdot 4\ H_2O$ kettős só frakcionált kristályosításával
választhatók szét a könnyű lantanoidák és az ittrium.

F) A $(Tb\text{-}Lu,Y)_2(SO_4)_3$ oldathoz NH_4-oxalátot adva frakcionált kristályosítással
választhatók el az $(NH_4)Ln(Y)(oxalát)_2 \cdot xH_2O$ kristályok.

G) Fenti kettős sók oldása vízben, majd KF oldattal a rosszul oldódó $\underline{LnF_3}$ sók kicsapása,

H) Nehéz lantanoidák előállítása:
$(Tb\text{-}Lu)F_3 + Ca \rightarrow Ln + CaF_2$ (zárt térben, 1000 °C-on)

I) Könnyű lantanoidák előállításához a LnF_3-ból ligandumcserével $LnCl_3$-at szintetizálnak:
$(Ce\text{-}Gd)Cl_3 + Ca \rightarrow Ln + CaCl_2$ (zárt térben, 1000 °C-on)

Elválasztási módszerek

frakcionált kristályosítás, szelektív ioncsere, oldószeres extrakció.

A fémek tulajdonságai

Ezüstfényűek (Eu és Yb halványsárgák), puhák, de a rendszám növekedésével keményednek. Nagyon reakcióképesek, vízzel H_2 fejlődése közben reagálnak. Oxigénnel reagálva Ln_2O_3, illetve CeO_2 képződik. Az Eu és az Yb oldódik folyékony ammóniában.

A lantanoidák vegyületei

A 3. táblázat [3] adatai szerint minden ritkaföldfém képes egyrészt M^{3+} állapotú stabil vegyületeket képezni, amikor az *s*- és *d*-pályák kiürülnek és csak az *f*-héjon maradnak elektronok. Másrészt stabil vegyületek várhatók az f^0 és f^{14} zárt héjú, és az f^7 félig zárthéjú elektronkonfigurációk esetén is. Igy a Ce^{4+} esetén stabil f^0 állapot alakul ki. Ezért nem meglepő, hogy a természetben is van CeO_2, és a fém égésterméke is ez az oxid. A Gd^{3+} f^7 konfigurációja rendkívül stabilis, és ezzel függ össze az Eu^{2+}, Yb^{2+} és Tb^{4+} vegyületek lehetséges előállítása is.

3. táblázat. Lantanoidák néhány jellemző adata.

Rend-szám	Vegy-jel	Atomi konfiguráció	M^{2+} konfiguráció	M^{3+} konfiguráció	M^{4+} konfiguráció
57	La	$5d^16s^2$		[Xe] (La^{3+})	
58	Ce	$4f^15d^16s^2$	$4f^2$ ($CeCl_2$)	$4f^1$ (Ce^{3+})	$4f^0$ (CeO_2, CeF_4)
59	Pr	$4f^36s^2$		$4f^2$ (Pr^{3+})	$4f^1$ (PrO_2, PrF_4, K_2PrF_6)
60	Nd	$4f^46s^2$	$4f^4$ (NdI_2)	$4f^3$ (Nd^{3+})	$4f^2$ (Cs_3NdF_7)
61	Pm	$4f^56s^2$		$4f^4$ (Pm^{3+})	
62	Sm	$4f^66s^2$	$4f^6$ (SmX_2) (SmO)	$4f^5$ (Sm^{3+})	
63	Eu	$4f^76s^2$	$4f^7$ (Eu^{2+})	$4f^6$ (Eu^{3+})	
64	Gd	$4f^75d^16s^2$		$4f^7$ (Gd^{3+})	
65	Tb	$4f^96s^2$		$4f^8$ (Tb^{3+})	$4f^7$ (TbO_2, TbF_4, Cs_3TbF_7)
66	Dy	$4f^{10}6s^2$		$4f^9$ (Dy^{3+})	$4f^8$ (Cs_3DyF_7)
67	Ho	$4f^{11}6s^2$		$4f^{10}$ (Ho^{3+})	
68	Er	$4f^{12}6s^2$		$4f^{11}$ (Er^{3+})	
69	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}$ (Tm^{2+})	$4f^{12}$ (Tm^{3+})	
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$ (YbX_2)	$4f^{13}$ (Yb^{3+})	
71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$		$4f^{14}$ (Lu^{3+})	

Ln^{3+} vegyületek

Hidridek $M + H_2 = MH_2$ (elektronvezetők, Eu és Yb esetén csak ezek)

$2\ MH_2 + H_2 = 2\ MH_3$ (ionosak, sószerűek, nem vezetnek)

Oxidok, hidroxidok

Az Ln_2O_3 összetételű oxidok tulajdonságai a CaO-hoz hasonlítanak. A levegő víz, illetve CO_2 tartalmának hatására hidroxid, illetve karbonátréteg vonja be azokat.

Előállítás fém égetésével, $M_2(CO_3)_3$, vagy $M(NO_3)_3$ hőbontásával.

Van stabil +4 állapotú CeO_2, PrO_2, TbO_2, továbbá +2 állapotú EuO és SmO oxid is.

$Ln(OH)_3$ előállítása:

$$LnX_3 + 3\ NaOH_{(aq)} = \underline{Ln(OH)_3} + 3\ NaX$$

A bázikus jelleg a rendszám növekedésével nő.

Összetett oxidjaik, pl. $(Y/La/Ln)(Ba/Sr)_2Cu_3O_{7-x}$ magashőmérsékletű (70 K-en) szupravezetők.

Halogenidek

$$Ln^{3+}_{(aq)} + 3\ F^-_{(aq)} = LnF_3$$

$$Ln_2O_3 + 6\ NH_4Cl \rightarrow 2\ LnCl_3 + 6\ NH_3 \quad (300\ °C)$$

Oldható sók: halogenidek (a fluorid kivételével), nitrátok, szulfátok, stb.

Ce(III)-szulfát színtelen, a vízoldhatósága melegítéssel romlik.

Van néhány stabil MF_4 is, pl. CeF_4, vannak stabil fluoridokomplexek.
Az akvakomplexek hajlamosak hidrolízisre:

$$[Ln(H_2O)_n]^{3+} + H_2O = [Ln(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Ln^{4+} vegyületek

$CeO_{2(sz)}$, $CeO_2 \cdot x\ H_2O_{(sz)}$, $CeF_{4(sz)}$: fehér színűek.

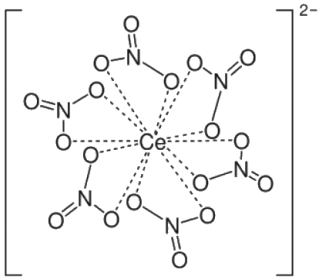
$$Ce + O_2 = CeO_2 \quad (\text{égés})$$

$$Ce_2(CO_3)_3 + O_2 \rightarrow 2\ CeO_2 + 3\ CO_2 \quad (\text{hevítés})$$

$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ narancssárga, vízoldható komplex.

Szerkezet: 12-es koordináció, ikozaéderes elrendeződés. (2. ábra.)

2. ábra. $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ ion szerkezete



Redoxireakció – Cerimetria, titrimetriás analitikai módszer:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}, \qquad E_0 = +1{,}44\ V,\ 1\ mol\ H_2SO_4\text{-ben.}$$

$Pr^{III\text{-}IV}{}_6O_{11}$ elektronhiányos, $Pr_6O_{11} + HX_{(aq)} \rightarrow Pr^{3+}(aq) + H_2O + X_2$ (HX = HF, HCl)

$Na[Pr^{IV}F_5]$, $Na_2[Pr^{IV}F_6]$ vegyületekben a magas oxidációs számú állapot F-komplexként stabilizálhatók – kinetikai stabilitás.

$Tb^{IV}O_2$ előáll.: $Tb_2O_3 + O_2 \rightarrow TbO_2$ (450 °C)

Ln^{2+} vegyületek

$$2\ Eu^{3+}_{(aq)} + Zn + 2\ HCl \rightarrow 2\ Eu^{2+}_{(aq)} + ZnCl_2 + 2\ H^+$$ (fém Mg is jó)

vizes oldatban is viszonylag stabil.

$$Sm^{3+}_{(aq)} + Na/Hg\ (\text{vagy katódos redukció}) \rightarrow Sm^{2+}_{(aq)} + Na^+$$ (Yb^{3+} is)

Az Sm^{2+} nagyon erélyes redukálószer.

Tiszta módszer: $2\ MX_3 + M = 3\ MX_2$

A lantanoida-vegyületek gyakran színesek. A nagy központi atomtörzs és a sok d- és f-pálya miatt nagy koordinációs szám, 8-9 ligandum atom is koordinálódhat.

13. (F-mező 2. sor) Aktinoidák

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $5f^{1-14}6d^{0-2}7s^2$

Általános jellemzés

Az aktinoidák közé a 90-103 rendszámú tizennégy $5f^{1-14}$ elemet soroljuk (együttes jelölésük: An). Ezeket az elemeket gyakran együtt tárgyalják a 89-es rendszámú, $[Rn]5f^06d^17s^2$ elektronkonfigurációjú aktíniummal, mivel az Ac^{III}, Th^{IV}, Pa^{V} és U^{VI} vegyértékhéja azonos elektronkonfigurációjú ($5f^06d^07s^0$), és így sztereokémiájuk és kémiájuk is hasonló.

Az aktinoidák elnevezését, a felfedezők személyét, a természetben való előfordulását, illetve előállításukat a 4. táblázat [4] foglalja össze. Az aktinoidák atomszerkezeti, fizikai és kémiai adatait az 5. táblázat mutatja be [4].

4. táblázat. Aktinoidák felfedezése.

Elem	Név	Év	Felfedező	Előállítás
Ac	Actinos (Gr.) sugároz	1899	Debirne	természetben
Th	Thor skandináv isten	1828	Berzelius	természetben
Pa	Protos (Gr.) első	1913	Fajans, Gohring	természetben
U	Uránusz bolygó	1789	Klaproth	természetben
Np	Neptunusz bolygó	1940	McMillen, Abelson	$^{238}U + {}^1n$
Pu	Plútó bolygóról	1940	Seaborg, McMillen,…	$^{237}Np + {}^1n$
Am	Amerikáról	1944	Seaborg, James,…	$^{239}Pu + 2\ {}^1n$
Cm	P. és M. Curie-ről	1944	Seaborg, James,…	$^{239}Pu + {}^1n$
Bk	Berkeley városról (Univ. California helye)	1949	Thomson, Ghiorso, Seaborg	$^{241}Am + \alpha$
Cf	Kaliforniáról	1950	Seaborg, James,…	$^{242}Cm + \alpha$
Es	Einsteinről	1952	Argonne Lab…	$^{235}U + x\ {}^1n$ atombomba
Fm	Fermiről	1953	Argonne Lab,…	$^{239}Pu + 2\ {}^1n$ atombomba
Md	Mengyelejevről	1955	Ghiorso,…Seaborg	$^{253}Es + \alpha$
Nb	Nobelről	1958	Ghiorso,…Seaborg	$^{246}Cm + {}^{12}C$
Lr	Lawrence-ről	1961	Ghiorso,	$^{243}Am + {}^{18}O$

5.táblázat. Aktinoidák fizikai és kémiai adatai.

Vegyjel	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Rendszám	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Legstabilabb izotóp	227	232	231	238	237	244	243	247	247	251	254	257	258	255	256
Elektron-konfiguráció [Rn]															
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6d	1	2	1	1	1	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1
5f	-	-	2	3	4	6	7	7	9	10	10	11	12	13	14
Oxidációs számok	3	2-4	3-5	3-6	3-7	3-8	2-6	3-4	3-4	2-4	2-3	2-3	2-3	2-3	3
Legstabilabb oxidációs szám	3	4	5	4, 6	4, 5	3, 4	3, 4	3	3	3	3	3	3	2	3
Fémes rádiusz (pm)	188	179	163	156	155	159	173	174	170	186	186	-	-	-	-
M^{3+} ion f-elektronjai	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Op. (°C)	1050	1750	1552	1130	637	641	1176	1340	986	900	860				
Fp. (°C)	3200	4850	4277	3930	4082	3352	2340	3192							
Sűrűség (g cm^{-3})	10.07	11.78	15.37	19.05	20.46	19.86	13.67	19.26	14.79	15.04	8.8				
M^{3+} ion sugara (pm)	112	-	104	102.5	101	101	100	98	96	95					
M^{4+} ion sugara (pm)		94	90	89	87	86	85	85	83	82					
M^{5+} ion sugara (pm)			78	76	75	74									
M^{6+} ion sugara (pm)				73	72	71									

Fémek előállítása, tulajdonságaik

Valamennyi radioaktív elem. Nincs stabil izotópjuk. A természetben csak a hosszú felezési idejű tórium (^{232}Th: $T_{1/2}$ = 14 ezer Mév) (lásd monacit) és urán (^{238}U: $T_{1/2}$ = 4,4 eMév, 99,3% gyakoriság és ^{235}U: $T_{1/2}$ = 0,7 eMév, 0,7% gyakoriság) található kinyerhető mennyiségben. Az urán utáni (transzurán) elemeket mesterségesen, magreakciókkal állítják elő.

Urán előállítása

Urán kinyerése az uránszurokércből (U_3O_8): aprítás, osztályozás a radioaktivitás alapján, savas vagy karbonátos kioldás $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, ill. $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ formájában. A karbonátos feltárás esetén az urán oxidációját U^{VI}-tá baktériumtenyészettel végzik. Az uranil-komplex megkötése ioncserélő gyantával történik, az eluálást HNO_3-mal végzik. Kicsapás az oldatból $[(NH_4)_2/Ca/Mg)U_2O_7]$-ként.

Uránszurokérc feldolgozásának lépései:

$$U_3O_8 + \text{cc. } H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow [(U^{VI}O_2)(SO_4)_3]^{4-} + \ldots$$

$$[(UO_2)(SO_4)_3]^{4-} + HNO_3 \rightarrow (UO_2)(NO_3)_2 + \ldots$$

$$(UO_2)(NO_3)_2 + HF \rightarrow UF_4 + \ldots$$

vagy $(UO_2)(NO_3)_2 \rightarrow UO_3 + NO_2$ (hőbontás)

vagy $(UO_2)(NO_3)_2 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow UO_3 + NH_3 + H_2O$ (végén a só hőbontása)

$$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O \quad (700\ ^\circ C)$$

$UO_2 + HF \rightarrow UF_4 + H_2O$

$UF_4 + F_2 = UF_6$

Urándúsítás: $^{235}UF_6$ és $^{238}UF_6$ részleges szétválasztása: 56,5 °C-on szublimálnak.

Gázdiffúzió, gázcentrifuga – sok készülék kaszkádba kötve.

Tórium előállítása

Monacitból: $(La/Th/Ce)PO_4 + NaOH \rightarrow \underline{ThO_2}$ (ld. lantán előállítása), majd

a) $ThO_2 + Ca \rightarrow Th + 2\ CaO$

b) $ThI_4 = Th + 2\ I_2$ (van Arkel-eljárás, hasonlóan PaI_4-ből is)

Egyéb aktinoidák általánosan

a) AnF_3, vagy $AnF_4 + Li/Ca/Ba \rightarrow An + LiF/CaF_2/BaF_2$ (1100-1400 °C)

b) $UF_4 + Mg \rightarrow U + 2\ MgF_2$

c) Am esetén: $Am_2O_3 + La \rightarrow 2\ Am_{(gőz)} + La_2O_3$ (1200 °C)

Tulajdonságok elemi állapotban

U – Kémiailag aktív, legtöbb elemmel reagál, piroforos.

$U + 2\ H_2O_{(gőz)} = UO_2 + 2\ H_2$

Oldódik és H_2-t fejleszt: HCl, HNO_3, H_2SO_4, HF savakban.

Th – Reakcióképessége hasonlít az U-éhoz, piroforos.

Pu – Kémiailag hasonlít az U-hoz. Kritikus tömeg felett nukleáris robbanás történhet. Erősen toxikus, a sztrichninhez hasonló. (^{238}Pu: $T_{1/2}$ = 88 év, ^{239}Pu: $T_{1/2}$ = 24100 év, ^{244}Pu: $T_{1/2}$ = 80 Mév)

Pa – A többi An-hoz képest kisebb a kémiai reaktivitása.

Felhasználás

Th: potenciális atomreaktor üzemanyag. CeO_2/ThO_2 (*Auer*-harisnya).

W/Th elektród AWI hegesztésnél (argon védőgázas volfrám ívhegesztés).

U: dúsított ^{235}U, UO_2, atomreaktor fűtőanyag, (atombomba)

UO_2 – üvegipar, kerámiaipar: citromsárga üveg. Izotópszegényített, ^{238}U uránlövedékben nagy sűrűsége miatt (19 g/cm^3) nagy romboló erővel bír.

Pu: ^{238}Pu atomfegyverek.

Am: ^{241}Am ($T_{1/2}$ = 432 év, alfa-sugárzó) tűzjelzők füstérzékelőjében.

Cm: $^{244,242}Cm$ ($T_{1/2}$ = 18 év, ill. 160 nap, alfa-sugárzók) űrszondák termoelem fűtőanyaga.

Atomreaktorokban használatos kémiai anyagok

Fűtőelem: $U_{(fém)}$, UO_2 (pasztilla), UC_2

Fűtőelemtartály: Mg/Al, rozsdamentes acél, Zr-ötvözet

Moderátor (*n*-lassító): D_2, He, D_2O, H_2O, (Be, C_{grafit})

Hűtőközeg: CO_2, He, H_2O, Na/K ötvözet

Szabályozó rúd: B/C, B-acél, Hf-rúd, Cd-rúd

Aktinoida-vegyületek tulajdonságai

Oxidációs állapot. A Th és Pa kivételével tipikus a +3 oxidációs állapot. A Th esetén a +4 a domináns állapot, de az urán esetén is könnyen elérhető az U^{IV}. A többi elemnél instabil, de elérhető oxidációs állapot. A +5 tipikus a Pa és Np esetében, de elérhető a Pa-Am közöttieknél is. A +6 tipikus az U-nál. A +6 állapot stabilitásának változása: U>Np>Pu>Am. A +7 állapot elérhető a Np esetében, lúgos közegben viszonylag stabil a Pu^{VII} és Am^{VII}.

Koordinációs számok

Az aktinoidák nagy atom(ion)mérete, valamint a telítetlen d- és f-pályák jelenléte lehetővé teszi az egyedülállóan nagy koordinációs számok kialakulását egészen 14-ig (lásd 6. táblázat)

6. táblázat. Aktinoidák sztereokémiája.

Oxidációs szám	Koordinációs szám	Geometria	Példák
+3	5	tbp	AcF_3, $BaUF_6$
	6	oktaéderes	$An(acac)_3$, $An[(H_2O)_6]^{3+}$
	8	bicapped trigonális prizma	$PuBr_3$, $[AmCl_2(H_2O)_6]^+$
	9	tricapped trigonális prizma	UCl_3, $AmCl_3$
	9	szabálytalan	$(NH_4)U(SO_4)_2(H_2O)_4$
+4	4	torzult	$U(NPh_2)_4$
	5	torzult tbp	$U_2(NEt_2)_8$
	6	oktaéderes	UCl_6^{2-}, $UCl_4(HMPA)_2$
	8	köbös (O_h)	$(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$
	8	dodekaéderes	$[Th(ox)_4]^{4-}$, $[Th(S_2CNEt_2)_4]$
	8	fluorit szerkezetű	ThO_2, UO_2
	8	négyzetes antiprizma	$ThI_{4(s)}$, $U(acac)_4$, $Cs_4[U(NCS)_8]$
	9	capped négyzetes antiprizma	$Th(DBCH)_4 \cdot H_2O$
	10	bicapped négyzetes antiprizma	$K_4Th(ox)_4 \cdot 4H_2O$

	12	szabálytalan ikozaéder	$Th(NO_3)_6^{2-}$
	12	torzult kuboktaéderes	$An(BH_4)_4$ (An = Np, Pu)
+5	6	oktaéderes	UF_6^-, alfa-UF_5 (végtelen lánc)
	8	köbös (O_h)	Na_3AnF_8 (An = Pa, U, No)
	9	összetett	PaF_7^{2-}
+6	6	oktaéderes	UCl_6
	8	?	UF_8^{2-}

Jelölések: tbp - trigonális bipiramis
capped - lap feletti csúcs
acac - acetil-acetonát
ox - oxalát
HMPA - hexametil-foszfor-amid
DBCH - 5H-dibenzo[a,d]ciklohepténilát ($C_{15}H_{11}^-$)

Biner vegyületek, heteroligandumos komplexek

Hidridek

AnH_2 és AnH_3 összetételű szilárd fázisok. Az UH_3 előállítható direktszintézissel, prekurzorként használatos (ld. UH_3 a labortechnikában).

Boridok, karbidok, szilicidek

AnB_2, AnB_4, AnB_6, AnB_{12} egyaránt ismertek. AnC, An_2C_3, AnC_2 karbidok és analóg szilicidek ugyancsak ismertek.

Halogenidek

AnX_{3-6} összetételűek, stabilitásuk az F >> Cl > Br > I sor szerint változik.

AnX_2 ismert Th, Am, Cf, Es esetén. AnX_3 az LnX_3-hoz hasonló kristályszerkezetűek, előállításuk is hasonló.

AnX_4 tetrafluorid előállítása: hidratált vegyületek dehidratálása HF-fel, 500 °C -on.
UCl_4 előállítása: uranilsókból hexaklórpropénnel.

AnX_5 ismert Pa, U, Np esetében, komplexekben is: $MAnF_6$, M_3AnF_8.

AnX_6. Csupán az UCl_6 ismert, ami zöld kristály. op. 177,5 °C.
Előállítás: $UF_6 + 6\ BCl_3 = UCl_6 + 6\ BCl_2F$ ($AlCl_3$-al is)

AnF_6, illékony molekulák: UF_6 fehér, fp. 56,5 °C (ld. izotópdúsítás), NpF_6 rózsaszín, fp. 55,2 °C, PuF_6 fekete, fp. 62,3 °C.

Oxidok, hidroxidok

AnO oxidok NaCl rácsúak, félvezetők. An_2O_3 analóg az Ln_2O_3-mal.

ThO_2 a legmagasabb op.-ú fémoxid (3390 °C) az aktinoida oxidok között. U_2O_5 az UO_3 kontrollált redukciójával állítható elő. UO_3 az egyetlen vízmentes An^{VI}-oxid.

Előállítás: $(NH_4)_2U_2O_7 = 2\ UO_3 + 2\ NH_3 + H_2O$ (hevítve 550 °C-on).

Bármely U-oxid hevítésekor O_2 atmoszférában U_3O_8 képződik. $Th(OH)_4$ a legrosszabbul oldódó hidroxidokhoz tartozik, becsült oldhatósága 10^{-24} mol^3 dm^{-9}:

$$Th(OH)_4 = ThO^{2+} + 2\ OH^- + H_2O$$

Vizes oldatban változatos oxidációs számú formában stabilis hidroxidok, illetve hidroxido-akvakomplexek. Az U-oxidok HNO_3-ban uranil-sók formájában: $(UO_2)^{2+}_{(aq)} + 2\ NO_3^-$, lúgos közegben viszont uranátok formájában oldódnak: $[U_2O_7]^{2-}$.

Az oxohalogenidek halogenidek oxidálásával állíthatók elő:

$$UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2 \qquad (300\ °C)$$

UH_3 szerepe a uránvegyületek laboratóriumi technikájában:

$$UH_3 + H_2O \rightarrow UO_2 + H_2 \qquad (350\ °C)$$

$$UH_3 + Cl_2 \rightarrow UCl_4 + HCl \qquad (280\ °C)$$

$$UH_3 + H_2S \rightarrow US_2 + H_2 \qquad (450\ °C)$$

$$UH_3 + HF \rightarrow UF_4 + H_2 \qquad (400\ °C)$$

$$UH_3 + HCl \rightarrow UCl_3 + H_2 \qquad (250\ °C)$$

Heteroligandumos komplexek

Nagyszámban ismertek, elsősorban donor-ligandumokkal: pl. $U^{IV}(NR_2)_n(OAr)_{4-n}$, $[U^{IV}Cl_3(18\text{-crown-}6)_2][U^{VI}O_2Cl_3(OH)(H_2O)]$.

Kimerült fűtőelemek újrafeldolgozása

1. Pihentetés, hűtés vizes medencében kb. 100 napig.
2. UO_2(PuO_2 stb. fűtőrúd) + 7 M $HNO_3 \rightarrow U^{6+}$-, Pu^{4+}-nitrát oldat
3. Komplexek oldószeres kiextrahálása, szennyezők a vizes oldatban maradnak.
   Veszély: 1/2 liter cc. ^{239}Pu-nitrát oldat eléri a kritikus tömeget!
4. Beszárított radioaktív salak tárolása acéltartályban, vagy boroszilikát üvegbe olvasztva.

14. (4. oszlop) Titáncsoport
Titán, Cirkónium, Hafnium, (Radzerfordium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^2ns^2$

Ezen oszlopban már tapasztalhatók a tipikus átmenetifém-tulajdonságok:

- A 4d és 5d atomok sugarának és kémiájának nagyfokú hasonlósága (kettős kontrakció: átmenetifém + lantanoida, vö. a rendszámokat a 7. táblázatban).
- Szerkezet: a fémes rácsban viszonylag kisméretű, kompakt elektronhéjú atomok vannak, ezért magas, és a rendszámmal növekvő az op., fp. és sűrűség (lásd 7. táblázat).
- A fémek tömörsége miatt az EN alapján várhatónál nagyobb kémiai ellenállóképesség, ugyanakkor finom eloszlásban piroforosak, öngyulladók.
- Vegyületeikre jellemzők a különböző oxidációs állapotok, a paramágnesesség, a Jahn–Teller szerkezeti torzulás (J-T effektus).

7. táblázat. Az atomsugár, op. és fp. változása a 4. oszlopban.

Vegyjel	*Sor*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R_{ion} (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Ti	3d	147	60	1667	3285	1,3	6320*
Zr	4d	160	72	1857	3377	1,2	162
Hf	5d	159	71	2222	4450	1,2	2,8

**Megjegyzés: Az ón gyakorisága csak 2,1 ppm.*

Felfedezés

Ti	1791	Gregor, Klaproth: $FeTiO_3$-ban (*ilmenit*)
Zr	1789	Klaproth: $ZrSiO_4$-ben (*cirkon*)
	1824-25	Berzelius: tiszta Ti és Zr fémek
Hf	1922	Hevesy, Costner (Bohr laborjában) Zr-szilikátból.

Előfordulás, érc

Titán: $FeTiO_3$: fekete, mágneses *ilmenit*, TiO_2: tisztán fehér, *rutil*. Cirkónium: $ZrSiO_4$ tisztán színtelen, *cirkon* (féldrágakő). Hafnium: a Zr kísérője.

Előállítás

Oxidos ércekből, de szenes redukció általában nem jó a karbid-, valamint levegőn a nitrid- és oxidképződés miatt.

Titán:

Ilmenitből:

$2\ FeTiO_3 + 7\ Cl_2 + 6\ C = 2\ TiCl_4 + 2\ FeCl_3 + 6\ CO$ (reduktív klórozás, 900 °C)

$TiCl_4$ frakcionált desztillációja, majd

$TiCl_4 + 2\ Mg = Ti + 2\ MgCl_2$ (zárt acélcsőben, lehet fém Na-mal is) (950-1150 °C), majd utóbbi vízzel kioldható. A szivacsos fémtitán Ar-atmoszférában, vagy vákuumban olvasztható (1670 °C), granulátumként nyerhető.

Titán-tetrajodidból:

$TiI_4 = Ti + 2\ I_2$ (Var Arkel – De Boer-eljárás: termikus bontás 400 °C-on)

Ferrotitán ötvözet Ti-acél gyártásához:

$FeTiO_3$ (vagy részben TiO_2) + C → Ti/Fe + CO (+ Fe-karbid), ötvözet Ti-tartalma 10-25%.

Cirkónium, hafnium:

$ZrSiO_4 + NaOH \rightarrow ZrO_2 + Na_2SiO_3 + H_2O$ (lúgos feltárás)

$ZrO_2 + C + Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 + CO$ (reduktív halogénezés, *Kroll*-eljárás)

$ZrO_2 + AlI_3 \rightarrow ZrI_4$ (400 °C)

, majd van Arkel-de Boer eljárás:

$ZrI_4 = Zr + 2\ I_2$ (termikus bontás, izzó W-szálon)

Hf 0,5-2%-ban a Zr kísérője. A Zr-mal együtt komplexszé alakítják, majd folyadékextrakciós módszerrel különítik el a Hf-tartalmat, végül HfI_4 termikus bontásával nyerik a Hf-ot.

Felhasználás

Ti (kevés ötvözővel) könnyű, acélrugalmasságú szerkezeti fém.

Ti-acélok: páncél, gázturbina, repülőgép, tengeralattjáró, vegyipari edény.

TiO_2 (rutil) kiváló fényvisszaverőképességű: fehér pigment (pl. falfesték).

$Ti(Zr)Cl_4 + AlEt_3$ a *Ziegler-Natta* katalizátor (olefinek polimerizációjához).

Nb/Zr ötvözet: szupravezető mágnes.

Zr a vizes atomreaktorban fűtőelemtartály (kis n-elnyelés, korrózióálló).

Hf-rúd: neutronabszorbens.

Kémiai tulajdonságok

Szobahőmérsékleten a Ti, Zr, Hf kémiailag nagyon ellenállók (oxid védőréteg). Oldás: cc. HF-ben oldható komplex képződik,

$$Ti + 6\ HF = H_2[TiF_6] + 2\ H_2,$$ (színtelen, *szerk.*: d^0, oktaéder)

Forró lúgok, oxidáló savak nem oldják.

A Ti magas hőmérsékleten az összes nemfémmel reagál, N_2-ben is ég, nitrid képződik.

Nemesgázokkal nem reagál.

Vegyületeik

Hidridek

$$Ti + H_2 \rightarrow TiH_{1,7\text{-}2}$$ (intersticiális hidrid, pl. H-üzemanyagcella)

$$Zr + H_2 = ZrH_2$$ (kemény, elektronvezető)

Halogenidek

TiX_4 (X = F-I), $TiCl_4 + HF \rightarrow TiF_4$ (fehér szilárd, op. = 284 °C),

$TiCl_4$ (színtelen folyadék, op. = -24 °C, fp. = 136 °C),

$TiBr_4$ (narancssárga szilárd, op. = +38 °C, fp. = +234 °C).

Laborelőállítás: TiO_2-ból

$$TiO_2 + C + Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO$$ (reduktív halogénezés)

CCl_4-gyel, ill. CBr_4-gyel is lehet.

Hidrolízis: $TiCl_4 + 2\ H_2O = TiO_2 + 4\ HCl$ (levegőn füstölgő folyadék)

Felhasználás: fehér pigment és Ziegler-Natta katalizátor gyártása az olefinek polimerizációjához (Nobel-díj 1963):

$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow AlCl(C_2H_5)_2 + TiCl_3(C_2H_5)$ (katalizátor)

$TiCl_3Et + CH_2{=}CH_2 \rightarrow TiCl_3Et{\cdot}CH_2{=}CH_2$ (addíció)

$TiCl_3Et{\cdot}CH_2{=}CH_2 \rightarrow TiCl_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}Et)$ (beékelődés)

$TiCl_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}Et) + CH_2{=}CH_2 \rightarrow TiCl_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}Et){\cdot}CH_2{=}CH_2$ (addíció)

$TiCl_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}Et){\cdot}CH_2{=}CH_2 \rightarrow TiCl_3(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Et)$ (beékelődés)

További addíciós és inzerciós lépések sok ezerszer.

Végül a $TiCl_3$ csoport leválasztása.

TiI_4 (sötétbarna, op. = +155 °C, fp. = +377 °C),

Előállítás: $3\ TiO_2 + 4\ AlI_3 = 3\ TiI_4 + 2\ Al_2O_3$ (300 °C)

A $Zr(Hf)X_4$ vegyületek op.-ja magasabb, 320-400 °C-on szublimálhatók.

Előállítás: TiX_4-gyel analóg.

Részleges hidrolízis: $ZrCl_4 + H_2O \rightarrow ZrOCl_2 \cdot 2\,H_2O + 2\ HCl$ (stabil termék)

Komplex anionok: pl. $[TiX_6]^{2-}$ stabilak, d^0, oktaéderes szerkezetűek. Van $Na_3[ZrX_7]$, sőt $[ZrX_8]^{4-}$ ion is.

TiX_3 (X = F-I), d^1.

Előállítás

A) $3\ TiCl_4 + Ti = 4\ TiCl_3$ (előállítható melegen)

B) $TiCl_4 + H_2 \rightarrow TiCl_3 + HCl$ (500 °C, de magasabb hőmérsékleten diszproporcionálódik)

C) $TiCl_4 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow TiCl_3 + HCl + ZnSO_4$ (naszcensz H_2-vel)

Utóbbi reakcióban $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ibolya akvakomplex képződik (de a $[TiCl_2(H_2O)_4]^{+}$ zöld – hidrátizoméria).

A Ti^{3+} erős redukálószer, de vízben még stabil. $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, $E_0 = +\,0{,}2$ V. Hatos koordinációban viszont a $[TiX_6]^{3+}$ kinetikailag stabilis (Ti-Cl kötéserőssége és a koordinatív telítettség következtében). $Zr(Hf)Cl_3$ ismertek, szerkezetileg végtelen láncok, nem oldhatók.

$TiCl_2$

Előállítás: $TiCl_3 \rightarrow TiCl_2 + TiCl_4$ (500 °C-on diszproporció)

vagy $TiCl_4 + Ti = 2\ TiCl_2$ (fekete szilárd, erős redukálószer, bontja a vizet)

A cirkónium és a hafnium kloridjai alacsonyabb oxidációs számú állapotban nagyon erősen redukáló hatásúak, előállításuk nehezebb feladat, de ismertek: **ZrX_2** (X = Cl, Br, I).

Olvasmány

ZrX *Előáll.:* $Zr(Hf)X_4 + Zr \rightarrow Zr(Hf)X$ (800 °C)

ZrCl op. = 1100 °C, elektronvezető

$ZrCl(Br) + H_2 \rightarrow Zr^{II}Cl(Br)H$

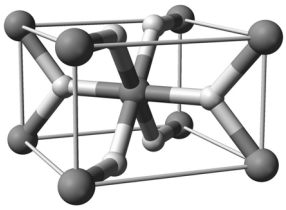
$ZrCl(Br) + O_2 \rightarrow ZrO_y$ ($y < 1$, félvezető)

Oxidok, hidroxidok

M^{4+}-oxidok

TiO_2 op. 1830-1860 °C, polimorf módosulatok: *rutil* (3. ábra.) (tiszta állapotban fehér pigment, 1925-ben 5t/év, 1990-ben 5Mt/év), *anatáz*, *brookit*.

3. ábra. Rutil-rács. (Ti: sötétszürke, O: világos szürke gömbök).



A pigment előállítása: $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2\ Cl_2$ (1000-1400 °C, plazma reaktorban). A ZrO_2 (op. = 2700 °C) hőálló, kis hőtágulású, kémiailag ellenálló kerámia, benne szabálytalan, 7-es koordinációjú Zr, magas hőmérsékleten oxid-ionvezető. Felhasználás: speciális tégelyek, kemencék, oxigén-szenzor, üveghomályosító, szűrőszövet. HfO_2 is nagyon magas op.-ú, kiváló elektromos szigetelő – ún. *low-kappa* szigetelő az IC-k MOS tranzisztorában.

Terner és bonyolultabb oxidok

A biner oxidokból magas hőmérsékleten (2000-2500 °C) terner és egyéb összetett oxidok szintetizálhatók. Ezek a titanátok, cirkonátok, hafnátok, sztöchiometriájuk és szerkezetük igen változatos.

Olvasmány

Az ortotitanátok $M^{II}_2TiO_4$, mint Fe_2TiO_4, Mg_2TiO_4, Co_2TiO_4, Mg_2ZrO_4 *spinell* szerkezetűek (ld. $MgAl_2O_4$), ugyanakkor a $BaTiO_4$-nek merőben eltérő szerkezete van. A metatitanátok $M^{II}TiO_3$, pl. a $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$, *ilmenit* szerkezetűek, míg a $CaTiO_3$ *perovszkit* szerkezetű. A $BaTiO_3$ szerkezete viszont az utóbbitól is lényegesen eltér, igaz, a bárium-titanátok sztöchiometriája is rendkívül változatos, így formulázható: $Ba_xTi_yO_{x+2y}$. A kristályszerkezet kialakulásában meghatározó paraméterek: a sztöchiometriai összetétel, az átmenetifémek oxidációs számának és azok összegének változása az összetett oxidok szerkezetében, valamint a fématomok sugarának viszonya. Ezen sokféle szerkezetmeghatározó paraméter változó hatásával függ össze az összetett átmenetifém-oxidok nagy száma, valamint azok specifikus vezetőképességi és mágneses tulajdonságai.

$M^{<III}$-oxidok

$Ti^{II}O$ (bronzszínű, félvezető).

Előállítás: $TiO_2 + Ti \rightarrow TiO_{0,75\text{-}1,25}$ (finom eloszlás, magas hőmérséklet)

Ti_6O (sztöchiometriai összetétel, Ti-rács intersticiális oxigénnel).

Érdekesség: a ZrO-t kimutatták a Nap és a csillagok spektrumában is.

Vegyületek oxoanionokkal

Titán-diszulfát vizes oldatból nem izolálható, helyette $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (titanil-szulfát) kristályosítható ki.

A Ti^{3+} $KTi^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ timsó formájában stabilizálható.

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$ és $Zr(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$ kristályosítható savfelesleget tartalmazó oldatból, de nem vízmentesíthető. Zr^{3+} és Hf^{3+} erős redukálószerek, oldatban bontják a vizet.

Mindhárom elem vízmentes nitrátja előállítható $MCl_4 + N_2O_5 \rightarrow M(NO_3)_4$ reakcióval. $Ti(NO_3)_4$ (fehér, op. = 58 °C). A $Zr(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$ és $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$ addukt formájában 100 °C-on szublimálható, és az addukt termikus bontásával előállítható.

$$ZrCl_4 + (4+x)\ N_2O_5 \rightarrow Zr(NO_3)_4 \cdot xN_2O_5 + 4\ NO_2Cl \qquad (N_2O_4 \text{ oldószer, } 30\ °C)$$

Akvakomplexek

A TiX_4 vegyületek hidrolizálnak, de viszonylag stabilis a TiF_4, amely hidrátot képez: $TiF_4 \cdot 5H_2O$.

TiX_3 halogenidek kevésbé hidrolizálnak, ugyanakkor a hidrátizoméria jelenségét mutatják:

$$[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = [Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$$

ibolya zöld

Szín: a Ti^{4+} d^0 konfigurációjú, színtelen. A Ti^{3+} komplexekben gerjeszthető d^1 elektron, kissé torz geometria, kis J-T, paramágneses, lila komplexek.

Egyebek

Új vegyülettípus a *titánatrán* a szilatránok analógiájára (ld. Rohonczy János: Szervetlen Kémia I., [5]).

15. (5. oszlop) Vanádiumcsoport Vanádium, Nióbium, Tantál, (Dubnium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^3ns^2$

Ezen oszlopban, azaz a vanádiumcsoportban a kettős kontrakció következtében a Nb és a Ta atomsugarai megegyeznek, az op. és fp. a rendszám növekedésével növekszik (ld. 8. táblázat). A sűrűség is nő, sőt, az 5d periódusban kb. kétszer nagyobb, mint a 4d-ben. Az oxidációs szám sokféle lehet.

8. táblázat. Az atomsugár, op. és fp. változása az 5. oszlopban

Vegyjel	*Sor*	$R_{fém}$ *(pm)*	R_{ion}*(5-os koord). (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
V	3d	134	54	1540	3350	1,6	136
Nb	4d	146	64	2468	4758	1,6	20
Ta	5d	146	64	2980	5534	1,5	1,7

Felfedezés

V	1801	del Rio az Eritronium nevet adta, de visszavonta.
	1830	Sefström svéd vasércből (*Vanadis* - szépség skandináv istene)
Nb	1801	*Columbit* ásványból, USA neve: Nb = Columbium (*Tantalos* lánya volt *Niobé*)
Ta	1801	Finnországi ásványban. Kémiailag nagyon inert, savakban nagyon nehezen oldható fém (képtelen "szomját" oltani, mint a szomjaztatott görög mitológiai *Tantalos* király)

Előfordulás,érc

Vanádium:

190-féle ásványban. Bauxitban az AlO(OH)-t kíséri a V_2O_5, timföldgyártásnál feldúsul. $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$ (vanadinit), VS_4 (patronit), bizonyos fajta nyersolajban is kinyerhető mennyiségben van.

Nióbium és tantál:

Érce az $(Fe,Mn)(Nb_2O_6/Ta_2O_6)$ – közös néven *kolumbit*, változatok: amennyiben Nb > Ta - *niobit*, ha Ta > Nb – *tantalit.* $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$ (*piroklor*) hatalmas készlet Brazíliában.

Előállítás

Vanádium:

$VS_4 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + SO_2$ (pörkölés)

$V_2O_5 + Fe/Si + CaCO_3 \rightarrow Fe/V + CaSiO_3 + CO_2$ (ferrovanádium)

$V_2O_5 + Ca \rightarrow V + CaO$

Ötvözetekhez - $V_2O_5 + Fe + Fe\text{-oxid} + C \rightarrow Fe/V$ (redukció szénnel, ferrovanádium)

$V_2O_5 + C \rightarrow V_4C_3 + CaO$

(vanádium-karbid az acél széntartalmát finom szemcséssé teszi - acélrugóban).

$V_2O_5 + 2\ NH_3 + H_2O = 2\ NH_4VO_3$ (ammónium-metavanadát)

Vagy V-érc + O_2 + Na_2CO_3 (ömlesztés) $\rightarrow$ $NaVO_3$ (oldás + savanyítás) $\rightarrow$ $V_2O_5 \rightarrow VI_2$ (lásd V-halogenidek) $\rightarrow$ $V_{(fém)}$ (van Arkel–de Boer termikus bontással, tiszta fém nyerhető)

Nióbium és tantál:

$Fe(Nb/TaO_3)$ + cc. $H_2SO_4 \rightarrow (Nb/Ta)_2O_5$ + HF + NaF $\rightarrow$ $Na_2(Nb/Ta)F_7$ $\rightarrow$ (frakcionált kristályosítás, vagy ketonos extrakció), majd $Na_2Nb(Ta)F_7 + Na \rightarrow$ Nb vagy Ta + NaF (redukció zárt térben), ill. $Na_2Nb(Ta)F_7$ olvadékelektrolízisével nyerhető az Nb/Ta ötvözet.

Felhasználás

V-acél - rugalmas, V_2O_5 oxigén-átvivő katalizátor kénsavgyártásban. Nb és Ta különösen korrózióállók, de oldatba vihetők cc. H_2SO_4-gyel, vagy $(HF)_2 + HNO_3$-mal, vagy lúgos oxidatív ömlesztéssel.

Nb_3Sn ötvözet szupravezető mágnes. $LiNbO_3$ és $LiTaO_3$ ferroelektromos kerámiák. Ta elektrolit-kondenzátor elektronikában, ill. hőnek és kémiai hatásoknak ellenálló fémszálak.

Vegyületek

Stabil oxidációs számú vegyületek: +5. Egyéb oxidációs állapotok, melyek egyre erősebb redukálószerek: +4, +3 és +2. Karbonilokban és karbonil-analóg ligandumokkal: V lehet -3, -1 és 0, Nb és Ta lehet -1, 0, +1 állapotú is.

Hidridek intersticiálisak, hőállók, elektromosan vezetők.

Halogenidek $VX_{5\text{-}2}$

VCl_5 előállítása

Direktszintézisben, azaz fém + halogén reakcióval az alábbi halogenidek képződnek - VF_5, op. = 19,5 °C, fp. = 48,3 °C. Egyéb direkt halogénezési reakciókban VX_4 (X = Cl, Br).

$$2\ VF_5 + 10\ BCl_3 = [VCl_5]_2 + 10\ BF_2Cl$$

VCl_5 termikus bontásával az alacsonyabb oxidációs számú kloridok, majd azokból ligandumcserével a többi halogenid is előállítható.

A $V^{IV}X_4$ színe az X = F → Br irányban mélyül, a termikus stabilitás csökken. 25 °C-on szilárdak. Azonos ligandum esetén a $V^{V}X_5 \rightarrow V^{II}X_2$ irányban a termikus stabilitás növekszik (VCl_2 800 °C-on szublimálható), a szín mélyül.

Oxohalogenidek

Előállítás: $V_2O_5 + Cl_2 \rightarrow VOCl_3 + O_2$ (600 °C, kontrollált reakció)

A vanadil-klorid, $VOCl_3$ (op. = -77 °C, fp. = 127 °C) narancssárga folyadék, hasonló a $POCl_3$-hoz. Jellemző összetételek: $V^{V}OCl_3$,$V^{IV}OCl_2$, $V^{III}OCl$. Ligandumcserével előállítható a többi oxohalogenid is. Az oxidációs szám csökkenésével a szín erősen mélyül. Az analóg kéntartalmú tiohalogenidek is ismertek, színváltozásuk hasonló jellegű, az op. magasabb.

A Nb és Ta analóg halogenidjei és oxohalogenidjei, tiohalogenidjei ismertek, stabilitásuk az analóg V-halogenidekénél nagyobb, kivétel nélkül szilárd halmazállapotúak. A komplex fluoridok 7-es, sőt 8-as koordinációjúak, pl. $[Nb(Ta)^{V}F_7]^{2-}$ (szerkezete a VSEPR alapján pentagonális bipiramis), $[Nb(Ta)^{V}F_8]^{3-}$ (szerkezete a VSEPR alapján tetragonális antiprizma).

A $Nb(Ta)^{<3+}$ halogenidek többnyire klaszter-szerkezetűek. Jellemző előállítási módszer:

$$14\ NbCl_5 + 16\ Nb + 20\ NaCl = 5\ Na_4Nb_6Cl_{18}$$ (ömlesztés, 850 °C, 12 óra)

Oxidok, oxosavak

V_2O_5 előállítás NH_4VO_3 - (ammónium-metavanadát, kereskedelmi termék) hevítésével:

$$NH_4VO_3 = 2\ NH_3 + H_2O + V_2O_5$$ (szilárd, sárga, amfoter)

Amfotéria: (pH =2) $2\ V^{V}O_2^{+}{}_{(aq)} + OH^- \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V^{V}O_4^{3-}{}_{(aq)}$ (pH > 13)

vanadil-ion *ortovanadát-ion*

Izopolivanadátok: $V_2O_5 + H_3O^+ \rightarrow$ "HVO_3" (pH = 2-6) (ld. Cr és Mo izopolimetallátjait)

$V^{IV}O_2$ előállítása - V_2O_5 enyhe redukciójával. Amfoter jellegű.

$V^{II}_2O_3$ - korund-rácsú, levegőn kék színű V_2O_4-gyé alakul. Előállítás: $V_2O_5 + H_2$

$V^{II}O$ - fekete, NaCl-rácsú, bázikus jellegű, előállítás: $V_2O_5 + H_2$

Az oxidok bázikus jellege a $V_2O_5 \rightarrow VO$ irányban növekszik, színük mélyül (sárgásbarna, sötétkék, fekete, fekete).

Nb és Ta analóg összetételű oxidjaira jellemző a nagyobb stabilitás, a magasabb op., a fehér szín. $Nb(Ta)_2O_5$ fehér, HF-ben oldható, $KHSO_4$-ben ömleszthető. Hajlamos izopolimetallátok képzésére, pl. $Nb(Ta)_2O_5 + 8\ KOH \rightarrow [Nb(Ta)_2VO_9]^{8-} + 8\ K^+ + 4\ H_2O$

Nagy számban ismertek nemsztöchiometrikus összetételű, $Nb^{<5+}$ oxidációs számú oxidok, amelyek szilárd fázisúak, szerkezetük általában NbO_6 és NbO_4 poliéderekből épül fel. Ilyenek pl. $Nb_{12}O_{29}$, $Nb_{94}O_{232}$.

Oxosavak sói

V^V - orto-Na_3VO_4, pH > 13, meta-NH_4VO_3 pH ≈ 7 (vízben kevéssé oldódik, színtelen)

$Ca_3V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$, Ca-polivanadát (vízben rosszul oldódik).

$[V^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$ oldatban kék

$[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ oldatban zöld

$M^IV^{III}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ - timsó szerkezettel stabil (kékesibolya)

$M^I_2V^{II}(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ - Tutton-sóban stabilizálható ($M^I = NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) (lila)

Hasonló sztöchiometria a P^{5+} (p^0 konfiguráció) és V^{5+} (d^0 konfiguráció) oxidációs állapotokban:

$NaPO_3 \leftrightarrow NH_4VO_3$, $P_2O_5 \leftrightarrow V_2O_5$, $PF_5 \leftrightarrow VF_5$

Megjegyzés: A Nb és a Ta kémiája és sztereokémiája a vanádiumnál is gazdagabb, sokkal több vegyületet írtak le, különösen a fémorganikus származékaik esetében.

Biológiai hatás

Tengeri férgekben a vanádium koncentrációja milliószor nagyobb a tengervízénél. A VO_4^{3-} bénítja a foszfát-felismerő enzimeket.

Nitrogénfixáló baktériumokban is van vas, molibdén és vanádium.

16. (6. oszlop) Krómcsoport
Króm, Molibdén, Volfrám, (Sziborgium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^4ns^2$

A krómcsoportban az op. és fp. a rendszám növekedésével nő, és itt éri el a maximumot az egész periódusos rendszerben (ld. 9. táblázat). A sűrűség is növekszik, ami az 5d periódusban közel kétszerese a 4d-hez képest. A kettős kontrakció következtében a Mo és a W atomsugarai megegyeznek, ezért kémiai tulajdonságaikban jobban hasonlítanak egymásra, mint a Cr-ra. Az oxidációs szám szervetlen ligandumok esetén is sokféle lehet.

9. táblázat. A krómcsoport elemeinek néhány fizikai, kémiai paramétere.

Vegyjel	*Sor*	$R_{fém}$ *(pm)*	R^{VI}_{ion}*(6-os koord.) (pm)*	$R_{kov.}$ *(pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm³)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Cr	3d	128	44	118	1900	3690	7,14	1,6	122
Mo	4d	139	59	117	2610	4650	10,3	2,1	20
W	5d	139	60	117	3695	6203	19,3	2,3	1,7

Felfedezés

Cr	1797	Vauquelin:	$PbCrO_4$-ből (*krokoit*)
Mo	1778	Scheele:	MoS_2-ből
W	1781	Scheele:	$CaWO_4$ (*scheelit*), (elnevezés: *tungstein* - nehéz kő) $FeWO_4$ (*wolframit*)

Előfordulás, érc és előállítás

Króm

Fontosabb ásványai: *krokoit*, Cr_2O_3 – *krómokker,* a smaragdban, rubinban szennyezőként,

$FeO\cdot Cr_2O_3$ – *kromit* (krómérc)

Előállítás

1. $FeO\cdot Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow \underline{Fe(OH)_3} + Na_2CrO_4$ (lúgos oxid. ömlesztés),

2. Oldás vízben (citromsárga), savanyítás → "$\underline{H_2CrO_4}$" (narancssárga izopolisav)

3. Hevítés közben redukció C-nel → $Cr_2O_3 + H_2O$.

4. $Cr_2O_3 + Al\ (Si) \rightarrow Cr + Al_2O_3$ (vagy SiO_2) (aluminotermia, vagy szilikotermia)

Ferrokróm előállítása

$FeO\cdot Cr_2O_3 + C \rightarrow Fe/Cr$ (ferrokróm) + CO (+ Fe-karbid)

A króm oldódik híg HCl-ben, H_2SO_4-ben. Oxidáló savakban passziválódik. Oldatba vihető lúgos oxidáló ömlesztéssel.

Cr-bevonat

$$Na_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2O \rightarrow Cr^{III}_2(SO_4)_3 + NaHSO_3 \quad \text{(redukció kénessavval)}$$

$$Cr_2(SO_4)_{3(aq)} \rightarrow Cr + \ldots \quad \text{(elektrolízis, katódon Cr-tükör)}$$

Molibdén MoS_2 - *molibdenit* a Cu_2O kísérője. (Magyarország: Recsk)

Előállítás: $MoS_2 + O_2 \rightarrow MoO_3$ (pörkölés)

$$MoO_3 + 3\ H_2 = 3\ H_2O + \underline{Mo}\text{-por} \rightarrow \text{(szinterezés, zsugorítás, ld. W-szál előállítása)}$$

Lehet Al-mal, vagy FeO/C-vel is redukálni, utóbbi esetben ferrokróm (Fe/Cr) keletkezik.

Laboratóriumban

$$MoO_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 \rightarrow (NH_4)_2Mo_2O_7 \quad \text{(kristályosítás)}$$

$$(NH_4)_2MoO_4 + H_2 \rightarrow \text{Mo-por} + NH_3 + H_2O$$

Volfrám $(Fe,Mn)WO_4$ - *wolframit*, $CaWO_4$ - *scheelit*

Előállítás

1. $(Fe,Mn)WO_4 + NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + \underline{Fe(OH)_2}$ (ömlesztés, majd vizes oldás)

2. $Na_2WO_{4(aq)} + HCl \rightarrow NaCl + \underline{H_2WO_4} \rightarrow WO_{3(por)} + H_2O$ (kicsapás, kihevítés)

3. $WO_{3(por)} + H_2 \rightarrow W_{(por)}$ (redukció magas hőmérsékleten)

vagy

1. $CaWO_4 + HCl_{(aq)} \rightarrow \underline{H_2WO_4}$ (hevítés) $\rightarrow WO_{3(por)}$

2. $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{(por)}$ (redukció magas hőmérsékleten)

Felhasználás

Cr: rozsdamentes krómacél, díszes krómbevonat

Mo: molibdénacél (szerszámacél), hőálló molibdénszál, MoS_2 kenőanyag (motorolaj-adalék)

W: fémszál (izzólámpa), volfrámkarbid (WC) nagyon kemény fúróél: ”vídia fúró”

Magas op.-ú fémek előállításának egyik fontos kérdése azok szinterezhetővé - kovácsolhatóvá tétele. A W-izzószálak gyártását $(NH_4)_2WO_4$ termikus bontásával oldották meg 1908-ban. Ennek során olyan K-aluminoszilikát kerámiatégelyt használtak, mely összetételénél fogva a

W-ot K-, Al- és Si-mal szennyezte. Ezen elemek megfelelő arányban való adagolása (dópolása) a tiszta W-hoz előnyös (1931, magyar szabadalom / Tungsram), mert így nagykristályos szerkezet jön létre. A vizes oldattal átitatva formázott W-porból elektromos úton izzított, szinterelt rudak készülnek, amiből gyémántba fúrt lyukon át való húzással szál készíthető. Ma is ezt a módszert használják világszerte.

Vegyületek

Szobahőmérsékleten nagyon ellenállók, magas hőmérsékleten nemfémekkel reagálnak.

Oldás savakban:

$$Cr + HCl \rightarrow CrCl_3 + H_2 \qquad \text{(lassan oldódik!)}$$

Kénsav, salétromsav nem oldja passziválás miatt. Lúgos oxidatív ömlesztés:

$$Cr / Mo / W + KNO_3 + KOH \text{ (vagy } KClO_3 + K_2CO_3) \rightarrow K_2CrO_4 \qquad \text{(feltárhatók)}$$

Stabil oxidációs számú vegyületek: +6. Egyéb oxidációs állapotok, melyek egyre erősebb redukálószerek: +5, +4, +3 és +2. Karbonilokban és karbonil-analóg ligandumokkal: Cr lehet -2, -1, 0, +1, a Mo és W lehet -2, 0, +1 állapotú is. Koordinációszám: gyakori a 6, 5 és 4 (pl. CrF_6, $CrF_{5(gáz)}$, CrO_4^{2-}), szerves ligandumokkal 9-12 is lehet.

Hidridek - Csak Cr/H ismert. A Mo-, W-hidridek bomlékonyak.

Halogenidek - Direktszintézissel a következők állíthatók elő: $Cr(Mo,W)F_6$, $Mo(W)Cl_6$, WBr_6, $Cr(Cl\text{-}I)_4$, a kisebb oxidációs számú halogenidek termikus bontással képződhetnek. Előállítás céljából célszerű a finom eloszlású fémmel való redukció alkalmazása. A hexafluoridok színtelenek, de az alacsonyabb oxidációs számú fluoridok és más halogenidek színesek. A hexahalogenidek hidrolizálnak, az alacsonyabb oxidációs számúak 6-os koordinációjú komplex anionokat $[M^{III}X_6]^{3-}$, $[M^{III}X_5(H_2O)]^{2-}$, $[M^{III}X_4(H_2O)_2]^-$, valamint magasabb tagszámú klaszterionokat $[W_6Br_8]^{6+}$, $[W_6Br_{14}]^{2-}$ képeznek. Ha nem a kisebb oxidációs számú halogenidek vízmentes előállítása a cél, hanem a redukáló hatásukat kívánjuk felhasználni, úgy az vizes oldatban is elvégezhető:

$$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+},\ E_0 = -0{,}41\ V \qquad \text{(a } Cr^{II} \text{ erős redukálószer)}$$

Cr^{VI} vegyületek

CrF_6 (sárga, -100 °C fölött bomlik), előállítás direktszintézissel. MoF_6, WF_6 színtelen folyadékok, vagy gázok. **$MoCl_6$** (fekete), **WCl_6**, **WBr_6** sötétkék szilárd, vagy folyadék.

Na_2CrO_4 d^0 elektronkonfiguráció

Előállítás: $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow NaCrO_2 + CO_2$ (Na-kromit)

$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + NaNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + NaNO_2 + CO_2$ (lúgos oxid.)

$NaCrO_2 + Na_2O_2$ (1000 °C) $\rightarrow Na_2CrO_4$

$[CrO_4]^{2-} + H_2SO_4 \rightleftharpoons [Cr_2O_7]^{2-} \rightleftharpoons [Cr_3O_{10}]^{2-} \rightleftharpoons [Cr_mO_n]^{2-} \rightleftharpoons [CrO_3]_n$ (cc. H_2SO_4-ben)

Sárga kromát, narancs dikromát, rózsaszín trikromát, polikromát ionok, vörös króm-trioxid. A polikromátok sói stabilisak, pl. $M^I_2(M^{II})Cr_4O_{13}$

CrO_3 (króm-trioxid) vörös, szilárd, op. = 197 °C. Nagyon erős oxidálószer (szerves kémiában is használatos), robbanhat is! (Króm-kénsav zsírtalanításra)

Előállítás: $K_2CrO_4 + \text{cc. } H_2SO_4 \rightarrow \underline{CrO_3} + H_2O + KHSO_4$

CrO_2Cl_2 (kromil-klorid) fontos oxohalogenid, molekuláris folyadék, fp. = 115 °C).

Előállítás: $CrO_3 + 2 \text{ cc. } HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$

$d^0 – p^0$ formai analógia: pl. $CrO_2Cl_2 \leftrightarrow SO_2Cl_2$, $H_2CrO_4 \leftrightarrow H_2SO_4$, $CrF_6 \leftrightarrow SF_6$

Egyéb oxohalogenidek: $CrOF_4$, $MoOCl_4$, $CrOBr_4$, WO_2I_2 igen erős oxidálószerek.

Cr^V vegyületek

CrF_5 (vörös, op. = 30 °C, molekuláris).

$Na_3Cr^VO_4$ (előállítás kontrollált lúgos oxidációval, ESR vizsgálat szerint d^1-es e^- konfiguráció).

Cr^{IV} vegyületek

CrO_2 (sötétbarna, ferromágneses, felhasználás: magnó- és videoszalag)

$Cr_2O_3 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow CrO_2 + CO_2 + KNO_2$ (lúgos oxidatív ömlesztés)

$CrO_3 = CrO_2 + 1/2\ O_2$ (hőbontás)

Cr^{III} vegyületek

CrF_3 (vízmentes, op. = 1404 °C, zöld),

Előállítás: $CrCl_3 + HF \rightarrow CrF_3 + HCl$ (500-600 °C, S_Ni, a CrF_3 kis tenziójú)

$CrCl_3$ (vízmentes, op. = 1150 °C, de szublimálható Cl_2 áramban 600 °C-on, vörös-ibolya színű)

Előállítás: $CrCl_{3(aq)} + SOCl_2 \rightarrow CrCl_3 + SO_2 + 2\ HCl$

Ionizációs izoméria: (sókoncentráció növelésével)

$CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \rightleftharpoons [CrCl_2(H_2O)_4]Cl$

ibolyaszínű *halványzöld* *sötétzöld*

Cr_2O_3 - d^3, magas op. (≈ 2000 °C), nagyon kemény csiszolóanyag, zöld pigment.

Előállítás:

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4\ H_2O$ (meggyújtva önfenntartó égés)

Reakciók: amfoter

$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2\ NaCrO_2 + CO_2$ (lúgos ömlesztés: Na-kromit)

$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2$ (lúgos oxidáló ömlesztés)

$[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \rightarrow H_2O + [Cr^{III}(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

$[Cr^{III}(H_2O)_5(OH)]^{2+} + n\ OH^- \rightarrow [\underline{Cr^{III}(OH)_3(H_2O)_n}] + H_2O$, (lúgos deprotonálás)

ahol n = 0-3, kevéssé oldódik. Sav hatására reverzibilis oldódás.

$[\underline{Cr^{III}(OH)_3(H_2O)_n}] + OH^- \rightarrow [Cr^{III}(OH)_4(H_2O)_2]^-$ (újra oldódik)

Cr^{II} vegyületek

CrX_2 (X = F, Cl, Br, I).

Vizes közegben

$2\ Cr^{3+} + Zn\ (+ HCl) \rightarrow 2\ Cr^{2+} + Zn^{2+}\ (+ H_2)$ (kék oldat)

Vízmentes előállítás

$Cr + 2\ HX = CrX_2 + H_2$ (600-700 °C)

$2\ CrCl_3 + H_2 \rightarrow CrCl_2 + 2\ HCl$ (melegen)

$[Cr^{II}(CN)_6]^{4-}$ - kinetikai stabilitás, ks-d^4 – kis mértékben torzult oktaéder.

A molibdén és volfrám oxovegyületei

Oxidok összevetése

A d-mező elemeire jellemzően, változó oxidációsszámú oxidokat képeznek (ld.10. táblázat). Nagyszámban állítottak elő vegyes oxidációsszámú, valamint nem-sztöchiometrikus oxidokat, illetve oxigénhiányos fázisokat.

10. táblázat. A krómcsoport elemeinek oxidjai.

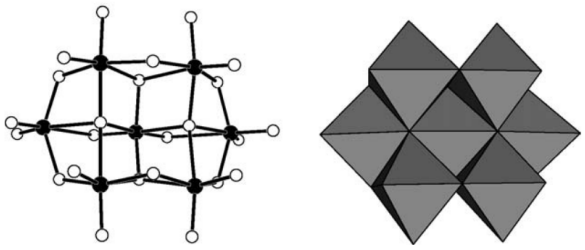
Oxidációs állapot	+6	vegyes, +6…+4	+4	+3	+2
Cr	CrO_3 vörös, 200 °C bomlik	Cr_3O_8, stb.	CrO_2 sötétbarna	Cr_2O_3 zöld	CrO fekete, piroforos
Mo	MoO_3 kékes ibolya	Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, valamint nemsztöch. *Magnéli-fázisok*	MoO_2 barna	?	MoO fekete, piroforos
W	WO_3 fehér	$W_{40}O_{119}$, $W_{59}O_{148}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$	WO_2 barna	?	?

Az MoO_3 és a WO_3 a fémek stabil égéstermékei levegőn. Magas op.-úak, oktaéderesek, atomrácsosak, NaOH-ban oldódnak.

Izopolimetallátok (polioxometallátok, POM)

A Mo^{VI} és W^{VI} oxosavakra jellemző az izopoli-anionok képzésére való hajlam.

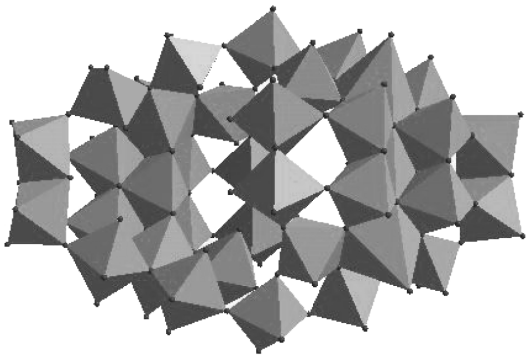
Mo $7\ [MoO_4]^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4\ H_2O$ (para-molibdát, *para* - a szerkezetre utaló jelző, ugyanis MoO_6 oktaéderek para-helyzetben kapcsolódnak egymással)



$[Mo_7O_{24}]^{6-}$ izopoli-anion, benne kettőskötéses terminális, hídhelyzetű, valamint datív kötésű, 3-as és 4-es koordinációjú oxigének.

Egyik legnagyobb tagszámú POM: $36\ [MoO_4]^{2-} + 64\ H^+ \rightleftharpoons [Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-} + 32\ H_2O$ (4. ábra.).

4. ábra. $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ (Forrás: Wikipédia/commons).



W $[WO_4]^{2-} \rightleftharpoons$ (pH = 6) $[HW_6O_{21}]^{5-} \rightleftharpoons$ (pH = 4) $[HW_6O_{20}]^{3-} \rightleftharpoons$ (pH = 1) $\underline{WO_3 \cdot 2H_2O}$

továbbdimerizál: ↓ ↓

$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$

para-volframát-B meta-volframát

Az izopoli-ionok képződése meglehetősen általános, pl. $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, vagy $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$

Metallobronzok

Tipikus a Mo- és W-bronz, jellemzőjük az $M^I_xMo(W)O_3$ összetétel, ahol $x < 1$, vagyis a Mo(W) oxidációs száma < VI. Felfedező: Wöhler (1823) – $Na_2WO_4 + WO_3 + H_2$ reakció (vörös izzáson) bronzszínű, elektronhiányos termék. A metallobronzok gyakoriak a d-mező elemeinél, így a V, Nb, Ta, Ti vagy Pt-fémek esetén, pl. $Sr_x[NbO_3]$, Na_xTiO_2, ahol (mindkét esetben x = 0,7-0,95), vagy pl. $Na_xPt_3O_4$.

Hetero-polimetallátok

Oxoanionok O^{2-}-liganduma helyettesíthető az átmenetifémek oligo- vagy poli-anionjaival:

a) $[PO_4]^{3-}$-ban $(Cr_3O_{10})^{2-}$-szal (vagy $(W_3O_{10})^{2-}$-szal) → $[P(Cr_3O_{10})_4]^{3-}$ (sárga színű)

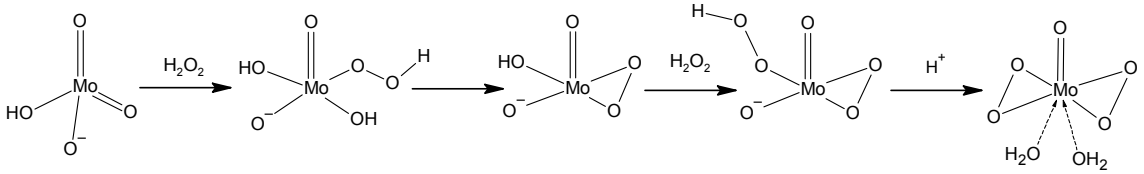
b) $[SiO_4]^{4-}$-ban hasonló módon → $[Si(Cr_3O_{10})_4]^{4-}$ (sárga színű)

A sárga színű vegyületek a Cr, Mo, W részleges redukciójával mélykék színt adnak. Ez a reakció használható a szerves anyagok P-tartalmának fotometriás kimutatására. (Egykor tévedésből a természetes Si-tartalmat is hozzámérték a foszforhoz.)

Peroxo-komplexek

$M^{II}[Mo^{VI}(O_2)_4]$, ahol M^{II} = 2 Na^+, 2 K^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, stb.

Előállítás: $[MoO_4]^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MoO_5(H_2O)_2$ (W-mal hasonlóan)



A vegyület stabilitása Mo, W, Cr sorban erősen csökken.

Érdekesség: a Mo-Mo kötésrend lehet 4 is. Ebben egy σ-, két π-, és egy δ-kötés van.

Pl. az $[Mo_2Cl_8]^{4-}$-ban, vagy az $[Re_2Cl_8]^{2-}$-ban.

17. (7. oszlop) Mangáncsoport Mangán, Technécium, Rénium, (Borium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^5ns^2$

Az átmenetifémek legstabilabb vegyületeire jellemző, hogy azokban a fématomok általában a d^0 elektronkonfigurációjú zárt héjjal (lásd Sc^{III}, Ti^{IV}, V^{V}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Ru^{VIII}, Os^{VIII}), illetve a d^5 elektronkonfigurációjú félig zárt héjjal (pl. Mn^{II}, Fe^{III}) rendelkeznek. Így különösen stabilak a Mn^{II}, Mn^{VII}, a Tc^{VII} és Re^{VII} állapotú vegyületeik (ld. 11. táblázat). Emellett, főleg a természetben való előfordulás szempontjából, meghatározó a vízben való oldhatóság is, pl. az MnO_2 (barnakő) vízben igen rosszul, míg a $HMn^{VII}O_4$ alkálifémsói nagyon jól oldódnak.

11. táblázat. Az atomsugár, op., fp. és sűrűség változása a 7. oszlopban

Vegyjel	*Sor*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R^{VII}_{ion} (pm) (6-os koord.)*	*$R_{kovalens}$ (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm^3)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Mn	3d	127	46	117	1247	3690	7,43	1,6	850 *Fe, Ti után 3.*
Tc*	4d	136	56	127	2157	4265	11,5	1,9	alig
Re	5d	137	53	128	3410	5596	21,0	1,9	0,07

**A Tc-nak nincs stabil izotópja.* (^{99m}Tc $T_{1/2}$ = 6 óra, ^{99}Tc $T_{1/2}$ = 200.000 év)

Felfedezés

Mn	1774	Scheele piroluzitból, $MnO_2 + C \rightarrow Mn + CO$
Tc	1937	U-ásványban mutatták ki, (Mendelejev: eka-mangán)
Re	1925	Gadolinitből (Be, La-szilikát) név. Rhein – Rajna folyó

Előfordulás

Mn elsődleges előfordulása: szilikátok

Másodlagos előfordulás: MnO_2 (*barnakő* - *piroluzit*), Mn_3O_4 (*hauszmannit*), $MnCO_3$ (*rodokrozit*), burgonyaméretű mangán-gumók tengerfenéken (főleg mangán-, kevésbé vas-, nikkel-, kobalt-oxidok aluminoszilikát mátrixban, kb. 10^{12} tonna).

Tc Elenyészően kevés van urán-ásványokban. Mesterségesen állítják elő.

Re Nagyon ritka, a Cu_2S, illetve MoS_2 kísérője.

Előállítás

$MnO_2 + Fe_2O_3 + C \rightarrow$ Fe/Mn (5-20%) ferromangán, ötvözéshez használatos.

$MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ (hevítéssel)

majd $Mn_3O_4 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3$ (aluminotermia)

Fém-Mn előállítása $MnSO_4$ elektrolízisével történik.

Tc - Mesterséges előállítása: $^{98}Mo\ (n,\beta) \rightarrow {}^{99}Tc$, azaz

$(NH_4)_2MoO_4 + {}^1n \rightarrow NH_4Tc^*O_4 + NH_4^+ + e^-$ (β-sugárzás) $\rightarrow NH_4Tc^*O_4 + NH_3 + ½\ H_2$

Gerjesztett (Tc-99m tartalmú) $NH_4Tc^*O_4 \rightarrow NH_4TcO_4$ ($T_{1/2}$ = 6 óra, γ-sugárzás)
in vivo orvosi célra is!

A fémet NH_4TcO_4-ből (vagy Tc_2S_6-ból) H_2-vel redukálva állítják elő.

$NH_4TcO_4 + H_2 \rightarrow Tc + NH_3 + H_2O$

Re - A Cu_2S, illetve MoS_2 kísérője. Pörkölés során Re_2O_7-té oxidálva illékonysága révén elkülöníthető, majd

$Re_2O_7 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4ReO_4$ (ammónium-perrenát)

majd $NH_4ReO_4 + H_2 \rightarrow Re + NH_3 + H_2O$ (redukció)

Felhasználás

Mn - szinte minden acélfajta Mn-tartalmú. A Mn a ként MnS formájában megköti, így a kén a salakba kerül és így elkerülhető az FeS képződése. Speciális kemény acélfajták: vasúti sín, nem mágneses *Hadfield-acél* (13% Mn, 1,25% C, 1% Si, a többi Fe); *manganin* (12% Mn, 84% Cu, 4% Ni) huzalellenállás féme, melynek elektromos ellenállása csak kis mértékben függ a hőmérséklettől. Az MnO_2 az iparban és a labortechnikában széleskörben alkalmazott oxidálószer. MnO_2 alkáli elemben depolarizátor (H_2-fejlődést gátolja). Üvegiparban optikai fehérítés: zöld Fe^{II}-szilikát + vörösbarna Mn^{III}-szilikát = szürke ("színtelen" üveg).
Elektronika: $MnFe_2O_4$ ferrit-vasmag.

Tc - A technécium kémiai viselkedését nukleáris reaktorokban előállított radioaktív izotópokon tanulmányozták (^{95}Tc $T_{1/2}$ = 61 nap, ^{97}Tc $T_{1/2}$ = 90 nap). A földkéregben is van nagyon kevés ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2 \times 10^5$ év), ami az urán bomlása során keletkezik. Tc gyakorlati felhasználása: állandó intenzitású sugárforrás. A rövid felezési idejű izotópok az orvosi diagnosztikában használatos nyomjelzők (Tc-99m izotópok). Az NH_4TcO_4 korróziós inhibítor.

Re - korrózióálló izzószálként használatos (pl. tömegspektrométerben), mert könnyebben

szinterezhető és nagykristályos jellege miatt jobban nyújtható, mint a W. Tömeges felhasználását magas ára akadályozza. Pt/Re katalizátor, sugárhajtású repülőgépek turbinája.

Vegyületeik

Jellemző rájuk a sokféle oxidációs szám, nyílthéjú szerkezetek, amik lehetnek paramágnesesek, valamint a színes ionok. Oxidációs szám: +7 - +2 lehet, de a természetben csak +4 - +2 fordul elő. Karbonilokban és karbonil-analóg ligandumokkal: Mn lehet -3, -2, -1, 0, +1, míg a Tc és Re lehet -3, -2, 0, +1 állapotú is. A réniumnak magas koordinációs számú vegyületei is vannak: ReF_6, ReF_7, ReF_8^{2-}, ReF_9^{2-}.

Mangán A fém-Mn H_2-fejlődés közben oldódik ásványi savakban. Magas hőmérsékleten közvetlenül reagál O_2-nel, N_2-nel, Cl_2-ral és F_2-ral, valamint egyéb nemfémekkel (B, C, Si, As, S).

Technécium, rénium A Tc és Re kevésbé reaktív, mint a Mn. Porként reaktívabbak.

$$Mn + O_2 \rightarrow Mn_3O_4$$

$$Re + O_2 \rightarrow Re_2O_7 \qquad \text{(Tc is így ég el!)}$$

$$Mn + F_2 \rightarrow MnF_3$$

$$Tc + F_2 \rightarrow TcF_6 + TcF_5$$

$$Re + F_2 \rightarrow ReF_7 + ReF_6$$

Oxidáló savakban, ill. Br-os vízben oldódnak HMO_4 formájában.

Redoxi tulajdonság változása az oxidációs szám függvényében

Mn (-1,2 V) → Mn^{2+} (0 V, színtelen) → Mn^{3+} (színtelen) → MnO_2 (fekete) → MnO_4^{3-} (manganit, vil. kék) → MnO_4^{2-} (manganát, zöld) → MnO_4^- (permanganát, lila) (+1,5 V)

Mn: -1,2 V-tól +1,5 V-ig (VII-ben erős oxidálószer)

Tc: +0,4 V-tól +0,5 V-ig (VII-ben is gyenge oxidálószer)

Re: +0,3 V-tól +0,4 V-ig (VII-ben is gyengébb oxidálószer)

Mangánvegyületek

Halogenidek

MnX_2 (X = F, Cl, Br, I), színesek. Magas, de csökkenő op. (900 °C → 600 °C). Az MnF_2 kivételével hidrátot képeznek.

$$MnCl_2 + SbF_3 \rightarrow MnF_3$$

majd $MnF_3 + F_2$ (vagy ClF_3) $\rightarrow MnF_4$ (bomlékony!)

$K_2MnF_6 + 2\ SbF_5 = 2\ KSbF_6 + MnF_3 + 1/2\ F_2$

Utóbbi reakció különleges, mert kémiai reakcióban elemi fluorgáz keletkezik.

Oxidok, oxosavak, oxoanionok, akvakomplexek, sók

MnO zöldesszürke

Előállítás: $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$

$Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ (*hauszmannit*) fekete, vegyes oxid. számú

Előállítás: $3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$ (800 °C)

Mn_2O_3 barna

Előállítás: $2\ MnO_2 = Mn_2O_3 + ½\ O_2$ (600 °C-on)

MnO_2 barna

Előállítás: $Mn(NO_3)_4 \cdot 6H_2O = MnO_2 + 4\ NO_2 + O_2 + 6\ H_2O$ (530 °C)

Reakció: $MnO_2 + cc.\ 4\ HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$ (fontos laboratóriumi reakció)

De az MnO_2 a H_2O_2-t katalitikusan bontja.

Mn_2O_7 sötét zöld kristály, vagy olajos folyadék, robbanékony (-10 °C felett bomlik)

Előállítás: $2\ KMnO_4 + 2\ cc.\ H_2SO_4 = Mn_2O_7 + 2\ KHSO_4 + H_2O$

$Mn(OH)_2$ fehér csapadék, savas közegben oldódik, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ($ns\text{-}d^5$, nincs J-T, oktaéderes).

$Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ enyhén rózsaszín, képződik $Mn(OH)_2$-ból az oldott O_2 hatására, de savas közegben $[Mn(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$[Mn^{V}O_4]^{3-}$ $2\ MnO_4^- + 3\ SO_3^{2-} + H_2O = 2\ MnO_2 + 3\ SO_4^{2-} + 2\ OH^-$ reakcióban intermedier.

$[Mn^{VI}O_4]^{2-}$ zöld ion lúgos oldatban, az oxoanionok között az $[Mn^{VI}O_4]^{2-}$ a legstabilabb.

Előállítás: $MnO_2 + 2\ KOH + KNO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + 2\ KNO_2 + H_2O$ (lúgos oxidatív feltárás)

vagy $2\ KMnO_4 + 2\ KOH \rightarrow 2\ K_2MnO_4 + ½\ O_2 + H_2O$ (lúgos ömlesztés)

$[Mn^{VII}O_4]^-$ $KMnO_4$ előállítása a K_2MnO_4 anódos oxidációjával, vagy $[MnO_4]^{2-}$

diszproporcióval: $K_2MnO_4 + 2\ H_2O + 4\ CO_2 \rightarrow 2\ KMnO_4 + \underline{MnO_2} + 4\ KHCO_3$

zöld ömledék ibolya oldat + barna csapadék

Permanganometria: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Elektródpotenciál: MnO_4^- (d^0) $\rightleftharpoons Mn^{2+}$ (d^5) $E_0 = +1{,}5$ V

Ismert oxohalogenidek, pl. MnO_3F (sötétzöld, op. -78 °C), MnO_3Cl (illékony folyadék).

Oldható sók: $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn_2(SO_4)_3$, valamint az oxoanionok alkálifémsói.

Rénium és technécium vegyületei

Halogenidek

ReF_7 sárga, op. 48 °C, egyetlen termikusan stabilis heptahalogenid a d-mezőben, pentagonális bipiramisos szerkezetű.

Olvasmány

$ReCl_6$ fekete, paramágneses, oktaéderes szerkezetű, op. 29 °C. **$ReBr_5$** sötétbarna, 110 °C-on bomlik, tbp. **ReI_4** bomlékony. **TcF_6** sárga, op. 37,4 °C, fp. 55,3 °C. **TcF_5** sárga, op. 50 °C, **$TcCl_4$** vörös, szublimál 300 °C-on. **$TcBr_4$** vörös. Számos vegyes ligandumú Re-halogenidet állítottak elő, ezek polimerek, illetve klaszter-szerkezetűek.

A **$[Re_2Cl_8]^{2-}$** anionban a Re-Re kötésrend négy, azaz egy σ-, két π-, és egy δ-kötés van közöttük.

Oxidok, oxosavak, oxohalogenidek

Re_2O_7 (és **Tc_2O_7**) a megfelelő fémek égéstermékei, stabilisak, fehér színűek.

$Re^{VI}O_3$ ez is stabil, fehér, vízben oldhatatlan.

Előállítás: $Re_2O_7 + CO = 2\ ReO_3 + CO_2$

$Re^{IV}O_2$ ReO_4^- + naszcensz H_2 (Zn + 2 HCl) → ReO_2, sötétkék/fekete.

$KReO_4$ és $KTcO_4$ vízben színtelenül oldódnak, a $KMnO_4$-től eltérően lúgos közegben is stabilak, nem oxidálnak.

A Re-vegyületek esetében is tapasztalható a diszproporció:

$$3\ ReCl_5 + 8\ H_2O = HReO_4 + 2\ ReO_2 + 15\ HCl,$$

vagy $$6\ ReO_3 \rightarrow Re_2O_7 + 4\ ReO_2$$

A Re(Tc)-oxohalogenideket nagy számban állították elő, lényegesen stabilabbak, mint a megfelelő Mn-vegyületek, élénk színűek.

Sztereokémiai érdekesség: A $[Re(Tc)H_9]^{2-}$ vegyületpár az egyedüli olyan komplex, ahol kilenc egyfogú ligandum kapcsolódik a központi atomhoz, pl. az $(Et_4N)_2ReH_9$-ben.
Figyelembe véve a Re(Tc)-fémorganikus vegyületeinek nagy számát, megállapítható e két ritka elem kémiájának rendkívüli gazdagsága a mangán kémiájához képest.

18. (8-10. oszlop első sora) Vascsoport Vas, Kobalt, Nikkel

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $3d^{6\text{-}8}4s^2$

A periódusos rendszerben a 8., 9. és 10. oszlopok egymás melletti elemeinek sztereokémiája és kémiája sok hasonlóságot mutat (ld. 12. táblázat) egymással. Vonatkozik ez részben a 3d periódusban lévő vascsoport szomszédos elemeire (Fe, Co, Ni), de különösen a 4d, 5d periódusokban lévő szomszédos elemekre (platinafémekre), ezért hasznos ezen elemek soronkénti együttes tárgyalása.

A természetben a vas Fe^{III} (d^5) állapotban fordul elő. A kobalt Co^{II} (d^7) formájában van, mert a d^5-nek a Co^{IV} felel meg, ami igen erős oxidáló állapot. A nikkel Ni^{II} (d^8) oxidációs számmal gyakori. A d^5 -nek a Ni^{V} felelne meg, amelynek kísérleti előállítása eddig nem sikerült.

12. táblázat. Az atomsugár, op. és fp. változása a vascsoportban.

Vegyjel	*Oszlop*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R_{ion} (pm) 6-os koord.*	*$R_{kov.}$(pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm^3)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Fe	$3d^6$	126	58,5	117	1535	2750	7,87	1,8	62000
Co	$3d^7$	125	53	117	1495	2870	8,9	1,9	29
Ni	$3d^8$	124	48	115	1455	2920	8,91	1,9	99

Felfedezés

Fe	i.e. 4000.	Először megmunkált meteorvas, majd i.e. 1200. hettiták vasoxidok faszenes redukciójával és kovácsolással – *vaskorszak*. Név: *ferrum* (latin).
Co	i.e. 2600.	Kobalttartalmú kék pigmentek: üveg és kerámiafestékek (Egyiptom).
	16. szd.	Kobold – "gonosz manó", kobalt ásványból sikertelen rézgyártás.
	1735.	Brandt (svéd): új elem.
Ni	1751.	Cronstedt (svéd). Svédországi ásványból. (Kína: 2000 éve ismert fém)

Előfordulás, fém előállítása

Vas (Fe)

Gyakori elem a Földön: Föld vasmagja, a kéregben a 4. leggyakoribb elem.

Oxidos ásványok: Fe_2O_3 – *hematit*, Fe_3O_4 – *magnetit*, Fe(Ni)O(OH) – *limonit,*

karbonátos: $FeCO_3$ – *sziderit,* szulfidos: FeS_2 – *pirit*, FeAsS – *arzenopirit,*

vannak szilikátos ásványok is – *piroxének*.

Előállítás: $Fe_2O_3 + C \rightarrow FeO + CO$ (kokszos redukció)

$FeO + CO = Fe + CO_2$ (nyersvas, v. öntött vas: Fe és benne oldott C)

$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$ ($+SiO_2$) $\rightarrow \underline{CaSiO_3}$ (Si- és P-tartalom salakká alakítása)

Acélgyártás: nyersvas oldott széntartalmának csökkentése: + levegő v. + O_2 v. + rozsdás vas.

Vaskohászat, acélgyártás (lásd Csákvári Béla: Bevezetés a szervetlen kémiába, Tankönyvkiadó, 212-215, [6]).

Laborelőállítás

$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$

$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + CO$ (hőbontás, 250 °C)

$Fe(COO)_2 + H_2 \rightarrow Fe + CO + H_2O$ (vas-oxalátból, piroforos vas)

Kobalt (Co)

Kb. 200 ásványa ismert, főként arzenidek és szulfidok. CoAsS - *kobaltin*, $CoAs_2$ – *szmaltit*, Co_3S_4 – *linnaeit.*

Előállítás

A: $CoAsS, CoAs_2 + O_2 \rightarrow As_2O_5$ (As-érc) $+ SO_2 + CoO$ (+ NiO) (pörkölés)

$CoO / NiO + H_2SO_4 \rightarrow Co^{2+}_{aq}, \ Ni^{2+}_{aq}$ (nikkel szennyező is)

majd $CoSO_4 / NiSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow [Co(OH)_4]^{2-} + \underline{Ni(OH)_2}$ (elválasztás a nikkeltől)

$[Co(OH)_4]^{2-} + OCl^- \rightarrow \underline{Co(OH)_3}$ (oxidáció)

majd hev. $\underline{Co(OH)_3} \rightarrow Co_2O_3 + H_2O$

végül $Co_2O_3 + C_{(koksz)} \rightarrow Co + CO$ (redukció)

B: Cu raffinálásakor keletkező anódiszap oldása és elektrolizálása: Co és Ni elválasztva.

Nikkel (Ni)

Ásványok: szilikátos és oxidos: pl. Fe(Ni)O(OH) - *limonit*,

szulfidos: $(Ni,Fe)_9S_8$ – *pentlandit*,

arzenides: NiAs, NiAsS, $NiAs_2$ – kimerültek.

1883-tól Sudbury (Kanada) 27 km x 60 km medence: Ni, Cu, Co, Fe, S, Se, Te, Au, Hg, Pt fémek – kitermelése ma is folyik.

Előállítás: $Fe(Ni)O(OH), (Ni,Fe)_9S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 + NiO/Fe_2O_3$ (pörkölés)

Mond-eljárás: $NiO/Fe_2O_3 + CO \rightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + Fe_2O_3$ (50 °C)

$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe(CO)_5$ (200 °C, 200 bar)

Sudbury-ben több pirometallurgiai lépés együtt: pörkölés, ömlesztés, redukció:

$$(Ni/Fe/Cu)S + SiO_2 + O_2 \rightarrow \underline{FeSiO_3} + SO_2 + \underline{Ni/Cu}$$

Majd az olvadék lehűtésekor fázisszétválás történik $FeSiO_3$ salakra és nyers, "matt" Ni/Cu ötvözetre. A nyers "matt" nikkelből a tiszta Ni elektrolízissel, vagy sósavas oldással nyerhető ki. Végezetül a Ni-ből nyert $Ni(CO)_4$ termikus bontásával kapható a nagyon tiszta, poralakú fém. Védőgázban olvasztható, granulálható és kovácsolható.

Felhasználás

Fe A legnagyobb mennyiségben használatos fém: vasötvözetek, acélfajták a műszaki életben alapvető szerkezeti elemek. Mágnesacélok: ferro(ferri)mágnesség (Curie-hőmérséklet = 768 °C, alatta megmaradó (permanens) ferromágnes, felette paramágneses). Vas korróziója, korrózióvédelem (lásd Cs.B.: Bevezetés a szervetlen kémiába, Tankönyvkiadó, 216-221 old.)

Co Ötvözetek: *Alnico* - permanens mágnes, magashőmérsékletű acélok - turbinák.
Kerámiamáz és pigment, Co-karbonilok: katalizátorok, Li-ion akkumulátorok anódjában.

Ni Ötvözetek: *Alnico* - mágnes, *Alpakka* (*újezüst*): kb. 18% Ni, 60% Cu, 12% Zn, *Monel-fém* - korrózióálló, a F_2 sem támadja meg (68% Ni, 32% Cu). Ni-bevonat krómozás alá, Ni-katalizátor telítetlen olajok hidrogénezéséhez (*Raney*-Ni: Al/Ni ötvözetből lúggal kioldják az Al-t). Ni/Cr ellenálláshuzal. Ni/Cd és NiMH – akkumulátorok:

$$Ni^{III}O(OH) + H_2O + e^- \rightarrow Ni^{II}(OH)_2 + OH^- \qquad \text{(kisütéskor)}$$

NiMH: $LaNiH_6 + 6\ OH^- - 6\ e^- \rightarrow LaNi_5 + 6\ H_2O$ (intersticiális metál-hidrid)

Kémiai tulajdonságok

Fe Ásványi savakban oldódik, H_2-t fejleszt. Tömény HNO_3-ban passziválódik. Vízgőzzel reagál: $Fe + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$ (400 °C) (vaskohóban is képződik a vízzel való hűtés során, *reve*). Finom eloszlásban piroforos, pl. sarokcsiszoló, köszörűgép szikrái, csillagszóró.

Co, Ni A vasnál kevésbé reakcióképesek, vízgőzzel 900 °C felett reagálnak. Halogénekkel is csak melegen lépnek kölcsönhatásba. Ásványi savakban lassan oldódnak.

Oxidációs számok: **Fe**: +2, +3 (különleges: +4…+8), **Co**: +2, (+3) (különleges: +4…+6), **Ni**: +2 (különleges: +3…+6). Karbonil, vagy karbonilanalóg ligandumok esetén Fe: -2…+1, Co és Ni: -1…+1 is lehet.

Vasvegyületek

$FeCl_2$ $Fe + 2\ HCl_{aq} \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2\ Cl^- + H_2$ (ns-d^6, kissé torzult oktaéder).

Oldott O_2 oxidálja: $FeCl_2 + O_2 + HCl \rightarrow H_2O + FeCl_3$

$Fe + HCl_{gáz} \rightarrow FeCl_2$ (vízmentes), vagy $Fe_2O_3 + CCl_4 \rightarrow FeCl_2$ (melegen), de célszerűbb

$FeCl_3 + Fe \rightarrow FeCl_2$ (finom eloszlású vassal, THF - tetrahidrofurános oldatban)

$Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$ (vízmentesen, ld. később)

FeI_2 $Fe + I_2$ (a halogének közül a I_2 nem tudja oxidálni a $Fe^{II}I_2$-t).

FeF_2 $+ NaF \rightarrow Na_4[Fe^{II}F_6]$ (vízoldható komplex)

FeOCl $FeCl_3 + Fe_2O_3 = 3\ FeOCl$ (300 °C)

FeO $2\ Fe + O_2 = 2\ FeO$ (575 °C)

$Fe(OH)_2$ Halványzöld csapadék: $FeCl_2 + NaOH \rightarrow \underline{Fe(OH)_2} + NaCl$

Oldott O_2 oxidálja: $2\ Fe(OH)_2 + 1/2\ O_2 + H_2O = 2\ \underline{Fe(OH)_3}$

mert: $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $E_0 = +0{,}77$ V.

FeS, és FeS_2 – *pirit vagy markazit*. $Fe + S \rightarrow FeS$ (direktszintézis melegen)

$Fe(NO_3)_2$

Előállítás: $Fe + 2\ HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + H_2$ (híg, hideg sav)

továbbá: $4\ Fe + 10\ HNO_3 = 4\ Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$

savfelesleg esetén $Fe(NO_3)_3$ is keletkezik.

$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ már a XIII. szd-ban leírták. $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ (híg savval)

$K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\ H_2O$ *Tutton*-sóban a Fe^{II} levegőn is stabil.

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ *Mohr*-só is stabil levegőn.

$FeCO_3$ $+ O_{2aq} \rightarrow \underline{Fe(OH)_3}$, vörösbarna. $\underline{FeCO_3} + CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2$, vasas víz.

A felszínre kerülve O_2-nel kiválik az $\underline{Fe(OH)_3}$ (ásványvíz vastalanítása)

Fe^{II}-komplexek **$[Fe(CN)_6]^{4-}$** (ks-d^6, nincs J-T, szabályos oktaéder, citromsárga)

$Fe^{2+} + 2\ CN^- \rightarrow Fe(CN)_2\ (+ 4\ CN^-) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$

$K_2[Fe(CN)_6]$ – sárga vérlúgsó, vízben oldódik, kinetikailag nagyon stabil.

Fe^{III} vegyületek

FeX_3 (F,Cl,Br) direktszintézissel, a FeF_3 fehér, a $FeCl_3$ és $FeBr_3$ vörösbarna színű.

$[Fe^{III}F_6]^{3-}$, $[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$ (ns-d^5, nincs J-T, oktaéderes AX_6 szerkezet) (FeF_6^{3-} színtelen)

$[Fe^{III}F_5]^{2-}$ (AX_5), **$[Fe^{III}F_4]^-$** (AX_4) stabilis komplexek.

Fe_2O_3 $Fe^{3+}_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow Fe(OH)_3/FeO(OH)$ (majd 200 °C-on) $\rightarrow \alpha$-Fe_2O_3, vörösbarna.

Fe_3O_4 vegyes oxidációs számú, $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$, többféle szerkezettel ismert, ferromágneses és ferrimágneses tulajdonságokkal. Olajos szuszpenziója mágneses folyadék.

$Fe(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ $Fe + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3$, vízmentes formában nem ismeretes.

$Fe_2(SO_4)_3$ $FeSO_4 + HNO_3 + M^+ \rightarrow M^IFe^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, vastimsó

vagy: $K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\ KFe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$

$FePO_4$ $Fe^{3+}_{aq} + PO_4^{3-}_{aq} \rightarrow \underline{FePO_4}$ (sárga csapadék) + $PO_4^{3-}_{aq}$ (feleslegben) $\rightarrow [Fe(PO_4)_3]^{6-}$

$Fe(SCN)_3$ vas-rodanid, vízben molekulárisan oldódó, vérvörös komplex.

$FeCl_3 + 3\ KSCN = Fe(SCN)_3 + 3\ KCl$ (Fe^{3+} analitikai kimutatása)

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ vörös vérlúgsó: ks-d^5, kis J-T torzulás.

Előállítás: $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + HNO_3 \rightarrow [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$

$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ *berlini-kék* (*Prussian blue*) és *Turnbull-kék* csapadékok.

$KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ "vízoldható" berlini-kék.

$K_3[Fe^{V}O_4]$ előállítható: Fe_2O_3 kontrollált lúgos oxidációjával.

$K_2[Fe^{VI}O_4]$ Kálium-ferrát: $2\ Fe(OH)_3 + 3\ KOCl + 4\ KOH \rightarrow K_2[Fe^{VI}O_4]$ (d^2, nincs J-T, tetraéder), mely lúgos oxidáló közegben stabilis, de a $[Mn^{VII}O_4]^-$-nál sokkal erélyesebb oxidálószer.

Olvasmány:
$BaFe^{VI}O_4$, $M^I_2Fe^{VI}O_4$, $M^{III}_3Fe_5O_{12}$ és számos más kettős oxid ismert, melyek szerkezeti és mágneses tulajdonságai elméleti értelmezéséért Nobel-díj kapott L. Néel 1970-ben.

Kobalt- és nikkelvegyületek

Co^{II-III} CoX_2 (X = F-I) $Co + X_2 = CoX_2$ (X = Cl-I, direktszintézis)

CoF_3 erélyes fluorozószer.

Előállítás: $2\ CoCl_2 + 2\ ClF_3 = 2\ CoF_3 + 3\ Cl_2$

$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ szilárd, higroszkópos.

Előállítás: $Co + 2\ HNO_3 = Co(NO_3)_2 + H_2$ (híg HNO_3-ban való oldás)

Célszerű O_2 kizárásával végezni az oldást, ugyanis O_2 jelenlétében $Co(NO_3)_3$ a termék.

$4\ Co(NO_3)_2 + O_2 + 4\ HNO_3 = 4\ Co(NO_3)_3 + 2\ H_2O$

Vízmentes nitrát: $CoF_3 + N_2O_5 \rightarrow Co(NO_3)_3$ (N_2O_4 oldószerben)

Viszont: $[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2$ (oldott) $\rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$.

kék barna. E színváltozást Tassert 1812-ben írta le.

Olvasmány:
A Co^{III}-amminkomplex nagyobb stabilitása azzal függ össze, hogy ez esetben a kobalt d^6-os elektronkonfigurációjú, azaz Co^{III} - d^6, amihez a hat NH_3 egyenként 2 elektront donál a központi atom vegyértékhéjába, tehát 6 + 12 = 18 e^-, azaz $d^{10}s^2p^6$ nemesgáz-konfiguráció jön létre. Ez a zárt konfiguráció egyébként az átmeneti fémek fémorganikus származékainak stabilitásában is különös jelentőséggel bír.

CoO olívazöld színű.

Előállítás: $Co(OH)_2$ vagy $CoCO_3$ hevítésével.

$Co(OH)_2$ kék, amfoter: $Co^{2+}_{aq} + OH^- \rightleftharpoons \underline{Co(OH)_2}$ (+ OH^- feleslegben) $\rightleftharpoons [Co(OH)_4]^{2-}$

$Co(OH)_3$ $2\ Co^{2+}_{aq} + OCl^- + 4\ OH^- + H_2O = 2\ \underline{Co(OH)_3} + Cl^-$

Hidrát-izoméria

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} \rightleftharpoons [CoCl_6]^{4-}$$

rózsaszín kék

NiX_2 (X = F-I) képződnek direktszintézissel. $Ni + Cl_2 = NiCl_2$ (NiX_3 nem ismertek)

NiF_2 nem sztöchiometrikus.

Előállítás: $NiCl_2 + 2\ HF = NiF_2 + 2\ HCl$

Ionosan oldódó, zöld sók: $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$

$[NiCl_4]^{2-}$ ns-d^8 elektronkonfiguráció, kissé torzult D_{2d} szimmetriájú tetraéder.

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ ks-d^8, D_{4h}, nagy J-T, planáris szerkezet.

$Ni(OH)_2$ élénkzöld, vízoldhatatlan.

Előállítás: $NiCl_2 + 2\ NaOH \rightarrow \underline{Ni(OH)_2}$ (hev.) $\rightarrow \underline{NiO}$ (vízoldhatatlan, almazöld).

Olvasmány:

Co^{IV-V} *Előállítás*: $Cs_2[CoCl_4] + ClF_3 \rightarrow \mathbf{Cs_2[Co^{IV}F_6]}$.

Előállítás: $Ba(OH)_2 + Co(OH)_2 + O_2 \rightarrow Ba_2Co^{IV}O_4$ (1050 °C)

Az oxidáló hatást a képződő BaO_2, és annak termikus bomlása végzi. A mágneses momentum mérése arra utal, hogy a termékben részben Co^V is lehet.

Ni^{III-IV} $K_3[Ni^{III}F_6]$, $M^I_2[Ni^{IV}F_6]$ *Előállítás*: $NiCl_2 + KCl + ClF_3 \rightarrow K_3[NiF_6]$

$Ni^{III}O(OH)$, $NaNi^{III}O_2$, $BaNi^{IV}O_3$ *Előállítás*: lúgos oxidatív ömlesztéssel.

A Ni^{III-IV} vegyületek rendkívül erélyes oxidálószerek.

19. (8-10. oszlop második és harmadik sora) Platinafémek

Könnyű platinafémek – Ruténium, Ródium, Palládium
Nehéz platinafémek – Ozmium, Irídium, Platina
(továbbá Hasszium, Meitnerium, Darmstadtium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^{6\text{-}8}ns^2$

Közös tulajdonságok: természetes előfordulás elemi állapotban, hasonló sztereokémia, a kémiájuk nemcsak az azonos elektronkonfigurációjú oszlopokban - 4d és 5d periódusban - vertikálisan, hanem a növekvő d-elektron számú konfigurációk esetén - pl. Os és Ir - horizontálisan is nagymértében hasonlítanak egymásra (ld. 13. és 14. táblázatok). Az 5d periódusban lévő elemek sűrűsége gyakorlatilag kétszerese a 4d periódusbelieknek – utóbbi tulajdonság alapján szokás könnyű (Ru, Rh, Pd), ill. nehéz platinafémekként (Os, Ir, Pt) is csoportosítani azokat.

13. táblázat. Az atomsugár, op., fp., és sűrűség változása a könnyű platinafémeknél

Vegyjel	*Oszlop*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R_{ion} (ppm) 6-os koord.*	*$R_{kov.}$ (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm^3)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Ru	$4d^6$	134	62	125	2334	4150	12,4	2,2	0,0001
Rh	$4d^7$	134	60	125	1964	3695	12,4	2,3	0,0001
Pd	$4d^8$	137	61,5	128	1555	2963	12,0	2,2	0,015

14. táblázat. Az atomsugár, op., fp. és sűrűség változása a nehéz platinafémeknél

Vegyjel	*Oszlop*	*$R_{fém}$ (pm)*	*R_{ion} (ppm) 6-os koord.*	*$R_{kov.}$ (pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm^3)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Os	$5d^6$	135	63	128	3033	5012	22,6	2,2	0,005
Ir	$5d^7$	135,5	63	127	2446	4130	22,6	2,2	0,001
Pt	$5d^8$	138,5	62,5	134	1768	3825	21,4	2,3	0,01

Felfedezés éve, elnevezés

Ru	1844	(Russia - Oroszország) Uráli Pt oldásakor megmaradt.
Rh	1803	(Rhodos - rózsaszín vizes oldat) Pt oldásakor.
Pd	1803	(Pallas kisbolygó) $(NH_4)_2PtCl_6$ kiválása utáni maradékban.
Os	1803	(Osmos - szagos) Levegőn illékony égéstermék: OsO_4 szaga.
Ir	1803	(Iris - szivárvány) Sokféle színű sója van.

Pt 1736 (Ezüstöcske) Kolumbiai aranybányában ezüstfehér fém

Előfordulás, fémek tulajdonságai

Elsősorban Cu- és Ni-szulfidos kőzetekben fordulnak elő elemi állapotban, esetleg ötvözetként (Os/Ir) olyan mennyiségben (1 gramm platinafém/1 tonna kőzet), hogy abból aprítással és flotálással gazdaságosan lehet kinyerni azokat. Fő lelőhelyek: Dél-Afrika, Oroszország, Kanada.

A platinafémek, az arany és ezüst a Cu és Ni elektrolitikus raffinálása során az anódiszapban feldúsulnak. A tiszta elemi állapotban való kinyerés szükségessé teszi e fémek oldatba vitelét.

Királyvízzel oldatba kerül: $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$. $H_2[PdCl_6]$
majd $+ FeSO_4 \downarrow$ $+ NH_4Cl \downarrow$ (vákuumbepárlás + hő) $\downarrow$
Au $(NH_4)_2[PtCl_6]$ Pd

Maradék: AgCl + (Rh, Ir, Ru, Os oldata, ezek elválasztására többféle eljárást alkalmaznak)
$+ HNO_3 \downarrow$

$AgNO_3 + KCN \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$ $(+ Zn) \rightarrow Ag$

A platinafémek oldására leggyakrabban alkalmazott eljárásokat a 15. táblázat foglalja össze, ugyanakkor az alább felsorolt módszerek mindegyike többé-kevésbé alkalmas valamennyi platinafém oldására.

15. táblázat. A platinafémek leghatékonyabb oldási módszerei.

8. oszlop - $(n-1)d^6ns^2$	9.oszlop - $(n-1)d^7ns^2$	10. oszlop - $(n-1)d^8ns^2$
Ru: lúgos oxid. ömlesztés (fém + NaOH +$NaNO_3$)	Rh: cc. HCl + $NaClO_3$ (130 °C) vagy cc. H_2SO_4	Pd: cc. HNO_3
Os: lúgos oxid. ömlesztés	Ir: cc. HCl + $NaClO_3$ (130 °C)	Pt: cc. HNO_3 : cc. HCl (1:3) (királyvíz)

Felhasználás

Ru: NH_3-szintézis Pt-katalizátorának adaléka. Ru/Rh/Pt a legkeményebb Pt ötvözet.

Os: Arany keményítése (pl. műfog).

Rh: Gépkocsi-katalizátor, szerves kémiai H_2-átvivő katalizátor, Rh/Pt fűtőszál és termoelem.

Ir: Pt/Ir ötvözet igen kemény és kémiailag ellenálló: Pt-elektród védelme Cl_2-gyártásnál, ecetsavgyártás katalizátorában. Ti_3Ir szupravezető.

Pd: Gépkocsi-katalizátorban, hidrogénátvivő katalizátorban, H_2 tisztítása, fogászati eszköz.

Pt: Ékszer, elektróda, elektromos kontaktus, tégely, fűtőszál, katalizátor, termoelem.

A laboratóriumi Pt-tégely felhasználásánál figyelembe kell venni a fém reakciókészségét: magas hőmérsékleten ötvöződik számos elemmel (pl. C, P, Si, Pb, As, Sb, S, Se), amitől átalakul és törékennyé válik, ezért kerülni kell olyan feltárások, reakciók végzését, melyek során lehetséges a fenti elemek képződése. Mivel a Pt a szénnel karbidot képez, tilos világító gázlánggal hevíteni a Pt-tégelyt. Lúgos oxidatív ömlesztés végzésére ugyancsak alkalmatlan. 400 °C-on, levegőn a fém felületén oxidréteg képződik, ami magasabb hőmérsékleten szublimál, így a Pt-tégely használata során súlyveszteség lép fel.

Vegyületek

Stabil oxidációs számú vegyületek

Szervetlen sókban, komplexekben: **Ru, Os**: +2…+8, **Rh, Ir**: +2…+6, **Pd, Pt**: +2…+6.
Karbonilokban és karbonil-analógokban: **Ru, Os**: -2 …+1, **Rh, Ir**: -1…+1, **Pd, Pt**: 0…+1.

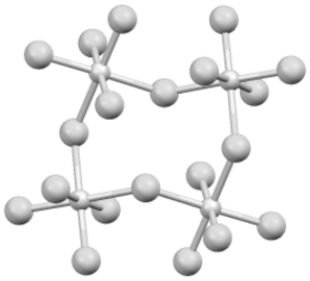
Ru, Os halogenidek

RuF_6 $Ru + 3\ F_2 = RuF_6$ (600 °C-on)

OsF_6 $Os + 3\ F_2 = OsF_6\ (+ F_2) \rightarrow OsF_7$ (utóbbi 600 °C, 400 bar)

OsF_5 $10\ OsF_6 + I_2 = 10\ OsF_5 + 2\ IF_5$

5. ábra. $(OsF_5)_4$ tetramer.



Olvasmány:
OsF_7 (sárga kristály, ReF_7-től eltérően termikusan instabil). Eá.: Os + F_2 (600 °C, 400 bar)
OsF_6 (sárga kristály, diszproporcionálódik és hidrolizál). Eá.: Os + F_2 (~400 °C, ~200 bar)
RuF_6 (sötétbarna, op. 54 °C).

Ru(Os)F_5 $\{OsF_5\}_4$ (kék), op. 70 °C, $\{RuF_5\}_4$ (sötétzöld), op. 86,5 °C. A planáris tetramerben MF_6 oktaéderek kapcsolódnak (5. ábra.). Eá.: pl. Os(Ru)F_6 diszproporciójával, melléktermék: F_2.

$OsCl_5$ (fekete, 160 °C felett bomlik).

Ru(Os)F_4 (sárga), **$OsCl_4$** (sárga, ill.vörös módosulat), **$OsBr_4$** (fekete, $T_{disszoc}$ > 160 °C).
Az MX_4 halogenidek szerkezete nem tisztázott.

Ru(Os)X_3 (X = F-I). Fekete színűek, op. magas, termikusan bomlanak, hidrolizálnak, és eközben könnyen oxidálódnak MX_4 vegyületekké.

Ru(Os)Cl(Br,I)$_2$ (színesek, bomlékonyak). OsI_2 (szilárd, fekete) és OsI (szilárd, fémes szürke, bomlékonyak).

$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ prekurzorként használatos. Eá.: cc. HCl, vagy cc. KCl oldatban $[RuCl_6]^{3-}$, amiből hígítás során fokozatos ligandumcserével végül $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ akvakomplex keletkezik. Sokféle három, vagy még több heteroligandumos komplex állítható így elő:

Olvasmány:
$RuCl_3 \cdot 3H_2O + PPh_3$ (oldószer: EtOH) $\rightarrow [RuCl_2(PPh_3)_2]$,
$RuCl_3 \cdot 3H_2O + PEtPh_2$ (forralás) $\rightarrow [Ru_2Cl_3(PEtPh_2)_6]Cl + EtOH + KOH \rightarrow [RuHCl_2(PEtPh_2)_3]$.
Hasonló módon szintetizáltak számos Os-kloridokomplexet is, pl. $[OsCl_3(AsR_3)(CNR')_2]$.

Rh, Ir halogenidek

RhF_6 (fekete, op. 70 °C), **IrF_6** (sárga, op. 44 °C, fp. 53 °C). Előállítás: direktszintézissel, bomlékonyságuk miatt meleg/hideg reaktorban. Oktaéderesek, de nagyon reaktívak.

Olvasmány:
{Rh(Ir)F_5}$_4$ Sötétvörös, ill. sárga, op. 104 °C, szerkezetük hasonló az {Os(Ru)F_5}$_4$-hoz)
RhF_4 Szilárd, vörös, előállítás: $RhBr_3 + BrF_3$.
IrF_4 Szilárd, sötétbarna, előállítás: $IrF_5 + Ir_{por}$.

Rh(Ir)X_3 (X = F-I) összetétellel valamennyi halogenidet előállították. Színesek, vízben kevéssé oldódnak. Akvakomplexeik sárgák, $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$. Az $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ a ródiumvegyületek szintézisénél gyakran használt prekurzor, előállítása: Rh (finom eloszlású) + KCl + Cl_2 (áramoltatás) $\rightarrow K_2[M^{III}(H_2O)Cl_5]$ (ami a kapott termékből vízzel extrahálható). Ebből KOH hatására Rh_2O_3 csapható ki, majd HCl-vel történő oldással kapható a $RhCl_3 \cdot 3H_2O$. Az oldószer vákuumos lepárlással eltávolítható.

Pd, Pt halogenidek

PtF_6 (sötétvörös, op. 61,3 °C), előállítás direktszintézissel. Egyike a legerősebb oxidálószereknek (az elemi oxigént is oxidálja).

$PtF_6 + O_2 \rightarrow \{O_2^+[PtF_6]^-\}$, valamint Xe-nal is: $XePtF_6$.

$Pt + Cl_2 \rightarrow PtCl_2$ és $PtCl_4$ (+ cc. HCl) $\rightarrow H_2PtCl_6$

Pt + cc. HCl + cc. $HNO_3 \rightarrow H_2PtCl_6 + NO/NO_2$

$H_2PtCl_6 = PtCl_2 + Cl_2 + 2\,HCl$ (hőbomlás 450 °C-on)

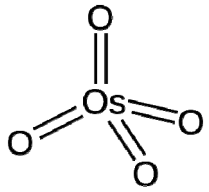
Olvasmány:
{PtF_5}$_4$ (mélyvörös), op. 80 °C

PdF_4 (vörös)
PtF_4 (vörös), op. 600 °C, *előáll.*: $PtCl_2 + BrF_3 \rightarrow$ (200 °C).
$PtCl_4$ (vörösbarna), $T_{dissz} > 370$ °C.
$PtBr_4$ (sötétbarna), $T_{dissz} > 370$ °C.
PtI_4 (sötétbarna), op. 130 °C, *előáll.*: $Pt + 2\ I_2 \rightarrow PtI_4$ (direkt szintézissel).
$Pt(Pd)X_2$ (X = F-I) Szilárd halmazállapotúak, színesek, de a jodidok feketék, nem olvaszthatók meg, magas hőmérsékleten bomlanak.

Oxidok, oxovegyületek

Ru, Os oxidok

6. ábra. Az ozmium tetraoxid (OsO_4) tetraéderes molekula.



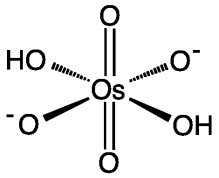
$Os^{VIII}O_4$ (op. 40,3 °C, fp. 129,7 °C) és **$Ru^{VIII}O_4$** (op. 25,5 °C, fp. 129,6 °C, de 180 °C-on robbanásszerűen bomlik) teraéderes molekulák (6. ábra.).
Sárga anyagok. Molekularácsos, tetraéderes szerkezetű, illékony, penetráns ózonszagú, nagyon mérgező vegyületek. A szemre veszélyesek, mert finom eloszlású fémmé redukálódnak. A 2% OsO_4-oldatot a sejtek festésére/fémezésére használják a biológiában (preparátumok fémezése elektronmikroszkópiához).

OsO_4 *előállítása*: $Os + 2\ O_2 = OsO_4$ (levegőn izzítva a fémet)

$$OsCl_4 \text{ (vagy } Os_{por}) + \text{cc. } HNO_3 \text{ (vagy NaOCl)} \rightarrow OsO_4$$

Reakció: $OsO_4 + 2\ NaOH = Na_2[Os^{VIII}(OH)_2O_4]$ (Na-perozmát, 7. ábra.)

7. ábra. Az $[Os(OH)_2O_4]^{2-}$ perozmát-ion oktaéderes szerkezetű.



RuO_4 *előállítása*: $RuCl_3 \cdot 3H_2O + \text{cc.}HNO_3 \rightarrow RuO_4$ (OsO_4-nél kevésbé stabil)

Reakciók: EtOH-val 100 °C-on robban, híg HCl-ből Cl_2-t fejleszt.

Oxokomplexek: $4\ Ru^{VIII}O_4 + 4\ OH^- = 4\ [Ru^{VII}O_4]^- + 2\ H_2O + O_2$

$$4\ [Ru^{VII}O_4]^- + 4\ OH^- = 4\ [Ru^{VI}O_4]^{2-} + 2\ H_2O + O_2$$

A rutenátionok mellett az ozmátionok, és azok szubsztituált származékai is ismeretesek: pl. $K_2[Os^{VI}O_4]\cdot 2\ H_2O$, $[Os^{VI}O_2(OH)_4]^{2-}$, $[Os^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$, $K_2[Os^{VI}O_2(CN)_4]$

Olvasmány:
RuO_2 (szilárd, sötétkék). Előállítás: direktszintézissel 1000 °C-on.
OsO_2 (szilárd, sárgásbarna). Előállítás: Os hevítése NO-ban 650 °C-on
Rh, Ir oxidok
RhO_2 (szilárd, fekete). Előállítás: $Rh_2O_3 + O_2 \rightarrow$ (hevítés, nyomás alatt). **IrO_2** (sz., fekete).
Rh_2O_3 és **Ir_2O_3** (szilárd, fekete). $M(NO_3)_3 + O_2 \rightarrow$ (hevítés).

Pd, Pt oxidok

PdO (szilárd, fekete). *Előállítás*: direktszintézissel 900 °C alatt

vagy: $2\ Pd^{2+} + 4\ OH^- = H_2O + \underline{PdO\cdot Pd(OH)_2}$, majd hevítve $\rightarrow \underline{PdO}$

PtO_2 (szilárd, fekete). Bomlás 650 °C körül. *Előállítás*: $PtCl_4 + KOH \rightarrow [Pt(OH)_6]^{2-}$, majd hevítés.

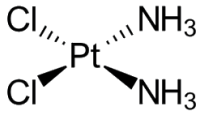
Egyéb vegyületek speciális tulajdonságai

AX_4 planáris geometriájú, ks-d^8 elektronkonfigurációjú komplexek (lásd J-T effektus).

Ilyen pl. $[Pt(Pd)(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

$$[PtCl_4]^{2-} + 2\ NH_3 = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2\ Cl^-$$ (termék: *cisplatin*, 8. ábra.)

8. ábra. A c*isplatin*: rákellenes kemoterápiás készítmény.



$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2\ Cl^- = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2\ NH_3$$ (termék: *transplatin*)

Eltérés okai: ligandumcsere S_N2 mechanizmussal, sík négyszöges geometria, a Cl^- ionnak erősebb a transzlabilizáló hatása. Transzlabilizáló sor:

$$F^-, H_2O, OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < I^-, SCN^-, NO_2^- < SO_3^{2-} < PR_3 < H^- < NO,CO < CN^-$$

A $Pt(PPh_3)_4$ a Pt vegyületek előállításához gyakran használt prekurzor, mivel a PPh_3 könnyen távozó ligandum.

A Pd/H_2 rendszer: A Pd atomosan oldja a H_2-t, így palládium lemezen átdiffundáló H_2 tökéletesen tiszta. Érdekes, hogy a $PdH_{0,5}$ összetételű hidrid a fémmel ellentétben félvezető.

20. (11. oszlop) Rézcsoport – Réz, Ezüst, Arany, (Röntgenium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^9ns^2$

A rézcsoport elemeinek főbb fizikai és kémiai adatait a 16. táblázat foglalja össze. Az Ag és Au fémes sugara megegyezik, ezért ötvözeteikben korlátlanul elegyednek. Az op. és fp. még magas, de a krómcsoport elemeinél sokkal kisebb. Sűrűségük nagy, az aranyé még mindig kb. kétszerese az ezüstének.

16. táblázat. Az atomsugár, op., fp. és sűrűség változása a rézcsoportban.

Vegyjel	*Sor*	$R_{fém}$ *(pm)*	R_{ion} *(pm) 6-os koord.*	$R_{kov.}$*(pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm³)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Cu	3d	128	54	117	1083	2570	8,95	1,9	68
Ag	4d	144	75	134	962	2155	10,5	1,9	0,08
Au	5d	144	85	134	1064	2808	19,3	2,5	0,004

Felfedezés

Mindhárom fém évezredek óta ismert és használt.

Előfordulás, érc, előállítás, tulajdonságok

Cu A $CuFeS_2$ (*kalkopirit*) a rézásványok 50%-át jelenti, ércként hasznosítják még a Cu_2S-et (*kalkozin*) és a Cu_2O-t is (*kuprit*). Ismertek: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (zöld *malachit*), $2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (kék *azurit*).

Előállítás

I. *kalkopiritből*: $CuFeS_2 + O_2 \rightarrow Cu_2S + FeO + SO_2$ (1400 °C, pörkölés)

$Cu_2S + FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 + Cu_2S$ (salakosítás)

I. *kalkozinból*: $Cu_2S + O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2$

II. részfolyamat: $Cu_2S + Cu_2O \rightarrow Cu + SO_2$ (oxidáció/redukció, nem tiszta)

Tisztítás: a nyersréz raffinálása $CuSO_4$-oldat elektrolízisével: anódon(+) a nyers réz oldódik, katódon(-) a finomított réz kiválik, közben a szennyezők anódiszapként leülepednek.

Cu oldódik oxidáló savakban: HNO_3, $H_2SO_4 + O_2$, cc. H_2SO_4, valamint NH_3, ill. $(NH_4)_2CO_3$ vizes oldatában.

O_2 jelenlétében: $Cu + NH_3 \rightarrow [Cu^{I}(NH_3)_2]^+ \rightarrow [Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$

-0,12 V -0,01 V

A fémréz CO_2-tartalmú nedves levegőn bázisos rézkarbonáttal vonódik be (zöldeskék patina).

Ag, Au: Nemesfém jellegüknek megfelelően elemi állapotban fordulnak elő, főleg diszpergálva, kőzetekben. Az ezüst előfordul AgCl formájában, de nem tekinthető ércnek.

Olvasmány:

Aranymosás - hagyományos eljárás (Magyarország: Mosoni-Duna, Ásványráró)
1. Posztóval fedett ferde asztal tetejére folyami homokot lapátolnak, majd vízzel lassan lemossák. A nagy fajsúlyú aranypor szemcséi a posztó bolyhai közé ülepednek.
2. Posztó beáztatása fém higanyba: folyékony Hg/Au amalgámként feloldódik az arany.
3. Folyékony Hg/Au ledesztillálása: Hg gőz + szilárd Au regulus.

A fém modern "előállításának" lényege a kőzetekből való kioldás, *cianidos eljárás*:

I. $Au^0(Ag^0) + 8\ KCN + 2\ H_2O + O_2\ (vízben\ oldott) \rightarrow 4\ K[Au^I(Ag^I)(CN)_2] + KOH$

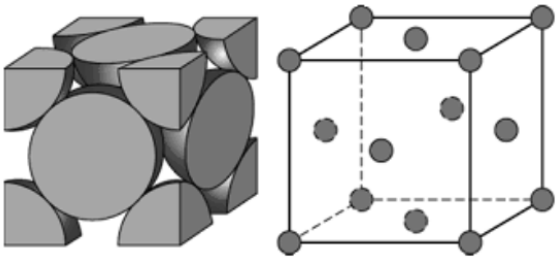
II. $2\ K[Au^I(Ag^I)(CN)_2] + Zn_{por} \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2\ \underline{Au}(\underline{Ag})$.

Utóbbi reakció irányát megszabja a Zn-komplex rendkívül nagy stabilitása.

Fémek oldhatósága: **Ag:** $KCN + O_2$, vagy cc. HNO_3. **Au:** $KCN + O_2$, vagy cc. HNO_3/cc.HCl (királyvíz). Ezüstöt hidegen is megtámadja a H_2S, és fekete Ag_2S képződik a felületen.

Ötvözetek: Mindhárom fém kristályrácsa lapcentrált köbös, 12-es koordináció (9. ábra.).

9. ábra. Lapcentrált köbös fémrács.



Az Ag és az Au fémes rácsa egyenlő lévén egymással tökéletesen elegyednek, szilárd oldatot képeznek. A Cu fémes sugara viszont jelentősen kisebb, ennek eredményeképpen az Au/Cu és az Ag/Cu rendszerben az elegyedés részleges, ún. *Hume-Rothery* fázisok képződnek.

Olvasmány:

Ötvözetek definíciója (Részletes leírást lásd Csákvári Béla: Bevezetés a szervetlen kémiába, Tankönyvkiadó, 176-179 old. [6])

Az ötvözetek összetett fémes anyagok (legalább az egyik komponens fém), melyek megolvasztva homogének, szilárd állapotban legalább makroszkopikusan homogének.
Alaptípusok:

- *elegykristály* típusú szilárd oldatok, pl. Au/Ag.
- *elegykristályok inhomogén keveréke*: mikrokristályos állapotban inhomogén, de makroszkopikusan homogén fémes és/vagy intersticiális összetett rendszerek, pl. acélok, nyersvas, stb.
- *intermetallikus vegyületek*, amelyek a fémek egymással képezett vegyületei. Kialakulásuk a szilárd fázisban részlegesen elegyedő fémrendszereknél várható. Jellemzőjük, hogy a vegyértékszabály nem használható, és a szerkezetüket az *s*-, *p*-vegyértékelektronok összege / az atomszám aránya határozza meg, ezek a *Hume-Rothery* fázisok. Például 3/2 arány van a következő esetekben: Cu/Be (1+2 = $3e^-$/2 atom), Ag_3Al (6/4), Cu_5Sn (9/6) - valamennyien azonos szerkezetűek, β-fázisúak. 7/4 arány: Cu_3Sn (3+4 e^-/4 atom), $AuCd_3$(7/4), amelyek ε-fázisok.

Felhasználás

Cu: nagyon jó elektromos vezető, az elektronikai ipar legfontosabb nyersanyaga. Villanyvezeték, fűtés-, víz-, klímacsövek. Igényes tetőfedés. Ötvözetei széleskörűen használatosak (bronz: Cu/7-10% Sn, *Monel-fém*: Cu/Ni-ötvözet - pénzérme, sárgaréz: Cu/Zn ötvözet). A Cu termelése kb. 8 Mt/év. Vegyületeit az iparban, a mezőgazdaságban is használják, pl. $CuSO_4$ - *rézgálic* – gombaölő, fémező fürdő.

Ag: messzemenően a legjobb elektromos vezető - elektromos kontaktusok, elektronika. Ékszeripar. AgBr és AgI - klasszikus fotográfia.

Au: értékes valutatartalék. Aranyozott fémkontaktus. Au/Ag ötvözetek - ékszeripar.

Réz vegyületei

Réz oldódása: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu$ ($E_0 = +0{,}34$ V), savakkal nem tud H_2-t fejleszteni.

Oxidáló savakkal: $Cu + 2\ H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$ (cc. H_2SO_4-gyel)

$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$ (cc. HNO_3-mal)

$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$ (1:1 híg HNO_3-mal)

Híg savak is oldják O_2 jelenlétében.

$Cu + O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow \underline{CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2}$ (zöld *patina*)

Fontos egyensúly: $Cu^0 + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cu^+$, $E_{MF} = -0{,}34$ V. (E_{MF} = elektromotoros erő)

$K = [Cu^{2+}] / [Cu^+] \approx 10^6$ (vizes elektrolitoldatban)

A Cu^{2+} hidratációs energiája lényegesen nagyobb, mint a Cu^+-ioné. Ha azonban az oldószer gyengén poláris, pl. CH_3CN (acetonitril), akkor a fenti egyensúly a $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ irányba tolódik el a Cu^+-ion nagyobb szolvatációs energiája miatt, ezért a CH_3CN-ben oldott $CuSO_4$ oxidáló hatást fejt ki. Ugyanakkor a $[Cu^{2+}] \rightleftharpoons [Cu^+]$ egyensúly vizes oldatokban is nagymértékben eltolódhat egyik vagy másik irányba a réz és a kapcsolódó ligandum közötti

kötés jellegétől függően:

a) olyan anionok, amelyek nem képeznek kovalens kötést, ill. stabilis komplexet (pl. SO_4^{2-}, vagy ClO_4^-), vizes oldatban a réz Cu^{2+} oxidációs számú formában stabilis;

b) rosszul oldódó vegyület vagy anionfelesleg esetén stabilis komplex jön létre, ha olyan anion van jelen, mely a rézzel kovalens kötést hoz létre (S^{2-}, O^{2-}, I^-, Cl^-, CN^-). Ilyenkor vizes oldatban is Cu^+ irányába tolódik el az egyensúly:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow 2\ \underline{Cu^ICN} + (CN)_2$$

$$Cu^{2+} + 6\ CN^- \rightarrow [Cu^I(CN)_4]^{2-} + (CN)_2$$

Cu^I CuCl (fehér), CuBr (halványsárga), CuI (sárga). A CuF ismeretlen.

$$[Cu^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2\ Cl^- + Cu\ (feleslegben) \rightarrow 2\ \underline{Cu^ICl}$$

$$[Cu^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ \underline{Cu^II} + ½\ I_2 \qquad (itt\ is\ stabil\ Cu^+\ keletkezik)$$

Halogenido-komplexek: $[CuCl_2]^-$, $[CuBr_3]^{2-}$

Cu_2S (fekete, oldhatatlan), Cu_2O (vörös, oldhatatlan) - a Fehling-reakció terméke, ásványként is ismert, d^{10}-es elektronkonfiguráció.

Cu^{II} Vizes oldatban: $[Cu^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ J-T, d^9, tetragonális bipiramis, labilis komplex.

CuX_2 (X = F-Br), $[CuF_4]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2-}$ (zöld, d^9 - torzult tetraéder, D_{2d}), $[Cu_4OCl_{10}]^{4-}$ (klaszterszerkezet).

CuO, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ (kék) $+ H_3O^+ \rightarrow Cu^{2+}$ (híg savakban oldódnak).

$$Cu(OH)_2 = CuO\ (fekete) + H_2O \qquad (vizes\ oldatot\ forralva)$$

$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ - rézgálic. $[Cu^{II}(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ intenzív kék szín, JT-d^9, tetragonális bipiramisos, labilis komplex.

$Cu(NO_3)_2 \cdot n\ H_2O$ $Cu + N_2O_4 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ (100 °C) $\rightarrow$ **$Cu(NO_3)_2$** (vízm.) $+ N_2O_4$

A Cu^{2+} két(több)fogú ligandumokkal igen stabilis kelátkomplexeket képez.

Olvasmány:

Cu^{III}, Cu^{IV} Komplexekben: $K_3[CuF_6]$ (zöld kristály, diamágneses, J-T ks-d^8, tetragonális bipiramis). *Előállítás*: $CuCl + KCl + ClF_3 \rightarrow K_3[CuF_6]$

$NaCuO_2$ *előállítása*: $CuO + KO_2 + O_2$ (400 °C) $\rightarrow NaCuO_2$

Összetett oxidok, pl.: $YBa_2Cu_3O_{5-7}$ - magashőmérsékletű szupravezetők, részben Cu^{III}-tartalommal. $BaCuO_{2,6}$-ban Cu^{III} és Cu^{IV} is.

Ezüstvegyületek

Oldása savban: Csak oxidáló savakban: $Ag + 2\ HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$

Halogenidek

$Ag^{(+0.5)}_2F$ (sárgászöld, 100 °C-on bomlik).

Ag^IX (X = F-I) (vízoldható AgF: sárga, op. = 435 °C, AgCl: fehér, op. = 455 °C, AgBr: halványsárga, op. = 504 °C, AgI: sárga, op. = 556 °C). NaCl-rácsúak, oldhatóságuk a F→I irányban csökken, elemekből direktszintézissel képződnek. Előállításuk $AgNO_3 + X^-$ reakcióval, sötétben történik, ugyanis az AgCl(Br,I) fényérzékeny, amit a fotográfiában hasznosítanak:

1) Fényérzékeny felület kialakítása: AgX szemcsék zselatinos emulziójában.
2) Expozíció, látens kép kialakítása: halogenid gerjesztése: $X^- + foton(h\nu) \rightarrow X_{emulz.} + e^-$, gócképződés: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{góc}$
3) Előhívás, Ag kiválasztása $Ag_{góc}$-ra: redukálás hidrokinonnal.
4) Fixálás: a nem reagált, fényérzékeny AgX komplexbe vitele, és vizes kioldása a zselatinból:

$AgX_{szil} + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$

$Ag^{II}F_2$ (barna, op. = 690 °C). *Előállítás*: $AgF + ClF_3 \rightarrow AgF_2$. Erélyes fluorozószer.

Halogenido-komplexek

Nagyszámban ismeretesek. Néhány példa:

$[AgX_2]^-$ (X = Cl-I), vízben oldódnak. Ezzel függ össze, hogy az AgCl oldhatósága 100-szor jobb híg HCl-ben, mint tiszta vízben. $Ag(CN)_2^-$ is oldódik vízben.

$[Ag^{III}F_6]^{3-}$ Különleges, oktaéderes.

Előállítás: $AgNO_3 + 2\ CsCl + KCl + F_2 \rightarrow Cs_2K[Ag^{III}F_6] + ...$ (stabil, kristályos)

Oxidok, oxosavak

Ag^I_2O (fekete csapadék). $AgNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + AgOH$ (fehér) $\rightarrow Ag_2O + H_2O$

$Ag^{II}O$ (tulajdonképpen vegyes oxid: $Ag^IAg^{III}O_2$, *előállítás*: $Ag_2O + O_3$ (oldószer: H_2O).

Egyéb vegyületek

AgN_3 (ezüst-azid) $Ag^+ + N_3^- \rightarrow AgN_3$ (ütésre robban). **Ag_3P**, **Ag_3PO_4** sárga csapadékok.

Vízben oldódó komplexek: $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$ (ezüsttükör próba), $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ (ld. fotó fixálása).

Fémorganikus vegyületek: az utóbbi évtizedben különösen nagy jelentőségre tettek szert a

Cu-, Ag-, Au-klaszterek. Utalunk a szakirodalomra [7]: A kémia újabb eredményei c. könyvsorozat 83. kötete, 39-212 oldal, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1998.

Aranyvegyületek

Oldása savban: királyvízben: $Au + 3\ HNO_3 + 4\ HCl = H[AuCl_4] + 3\ NO_2 + 3\ H_2O$

Halogenidek és halogenido-komplexek

$Au^{I}X$ (X = Cl-I) ismertek, szerkezetük: Au-X-Au kötés, kötésszög tetraéderesnél kisebb.
Hajlamos diszproporcióra. Stabil: AuI, AuCN, van AuH is.

$[AuX_2]^-$ (X = Cl, Br), $[Au(CN)_2]^-$ stabilak.

Au^{2+} vegyületek ritkák

Au^{3+} vegyületek

Halogenidek és halogenido-komplexek

AuX_3 Pl. $2\ Au + 3\ Cl_2 = 2\ AuCl_3$, majd 300 °C felett $\rightarrow AuCl + Cl_2$

Olvasmány:

AuF_3 (rózsaszín, szublimál 300 ºC-on),
$AuCl_3$ (vörös, bomlik 160 ºC-on),
$AuBr_3$ (vörösbarna). Direktszintézissel mindhárom előállítható.

$AuCl_3$ *előállítása*: $2\ H_3O^+ + AuCl_4^- + 2\ SOCl_2 = (AuCl_3)_2$ (gázfázisban is dimer) $+ 2\ SO_2 + 6\ HCl$.
$Au^{V}F_5$ (vörösbarna) diamágneses dimer, bomlik 60ºC-on, nagyon erős oxidálószer. Legerősebb fluorid-akceptor, erősebb, mint az SbF_5.
Előállítás: $Au + O_2 + 3\ F_2 = [O_2]^+[Au^{V}F_6]^-$ alacsony hőmérsékletű termikus bontásával, "hideg ujjal - cold finger-rel".

$[AuX_4]^-$ (X = Cl-I), $[Au(CN)_4]^-$: alkálifém sóik stabilisak, vízben oldhatók, ks-d^8 planárisak,
$[Au^{III}F_6]^{3-}$ oktaéderes.

Oxidok, oxosavak

Au_2O_3 (barna)
Előállítás: $Au^{3+} + 4\ OH^- = [AuO_2]^- + 2\ H_2O \rightarrow Au_2O_3 \cdot xH_2O$ (dehidratálás, vákuumbepárlás)

21. (12. oszlop) Cinkcsoport
Cink, Kadmium, Higany, (Kopernícium)

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$

Az $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ elektronkonfigurációjú elemek kémiai viselkedése - az $(n\text{-}1)d^1ns^2$ oszlophoz hasonlóan - meglehetősen eltér az átmenetifémekre jellemzőétől (lásd 17. táblázat). Például az op. a rendszám növekedésével nem nő, hanem erőteljesen csökken, hasonlóképpen csökken a fp. is az oszlopon belül. A tipikus oxidációs szám is eltér az átmenetifémekétől, csak +1 és +2, ezért sokszor nem sorolják ezeket az elemeket az átmenetifémek közé. A zárt d-héj csökkenti a vegyülési készséget, és erősen korlátozza egyes kötéstípusok kialakulásának lehetőségeit is, főleg a magasabb koordináció kialakulásának szab korlátot. Ugyanakkor más átmenetifémek is alkotnak olyan vegyületeket, amelyekben $(n\text{-}1)d^{10}$ a konfigurációjuk, s ezért azok is hasonló szerkezeti és kémiai tulajdonságokat mutatnak. A cinkcsoport elemei a természetben d^{10}-es elektronkonfigurációjú +2 oxidációs számú formában találhatók.

17. táblázat. Az atomsugár, op., fp. és sűrűség változása a cinkcsoportban.

Vegyjel	*Sor*	$R_{fém}$ *(pm)*	R_{ion} *(pm) 6-os koord.*	$R_{kov.}$*(pm)*	*Op (°C)*	*Fp (°C)*	*Sűrűség (g/cm³)*	*EN*	*Gyakoriság (ppm)*
Zn	3d	134	74	125 (119)*	420	907	7,14	1,7	76
Cd	4d	151	95	148 (134)*	321	765	8,65	1,7	0,16
Hg	5d	151	102	149 (133)*	-38,9	357	13,0	2,0	0,08

** A zárójelben lévő adatok a fém-fém kötés esetére vonatkoznak.*

Felfedezés

Zn	i.e. 3000	Mezopotámia: Cu/Zn - sárgaréz. Név: Paracelsus.
	1476	tisztán: Marggraf (német).
Cd	1817	Stromeyer és Herm egymástól függetlenül.
Hg	i.e. 1500	Egyiptom. (Kr.e. 200. Kína, Kr.u. 200. Mexikó) Középkor: alkimisták kedvelt féme. Régi magyar neve: kéneső.

Előfordulás, érc, előállítás, tulajdonságok

ZnS (*szfalerit* (gyémántrács) és ritkább *wurtzit*), ZnO (*cinkit*), $ZnCO_3$ (*smithsonit*), Zn-szilikát is van.

Előállítás: ZnS (vagy $ZnCO_3$) + O_2 (hevítés) $\rightarrow$ ZnO + SO_2 (vagy CO_2 is)

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO/CO_2 \quad (907\ °C)$$

Lényeges, hogy a Zn-gőzt melegen vezetik el és így hűtik le, ugyanis 500 °C alatt a fém

újraoxidációja következne be: $Zn + CO_2 = ZnO + CO$.

Másik lehetőség: $CdO/ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + CdSO_4 + H_2O$

Elválasztásuk: $CdSO_4 + Zn_{por} \rightarrow \underline{Cd} + ZnSO_4$

vagy $CdSO_4$-oldat elektrolízisével.

CdS, CdO a cinkércekben kísérők. A Zn gyártása során desztillációval az alacsonyabb forráspontú Cd szétválasztható. A CdS önálló ásványként is előfordul (*greenockit*), azonban a feldolgozása nem gazdaságos.

HgS (*cinnabarit*) $HgS + O_2$ (600 °C) $= Hg + SO_2$

(a HgO a reakció hőmérsékletén termikusan bomlik).

Kémiai tulajdonságok

A Zn és a Cd kémiai tulajdonságai igen hasonlók, de a Hg kémiai viselkedése jelentősen eltér azokétól. Ez merőben különbözik az átmenetifémek tipikus viselkedésétől, melyeknél a 4d és 5d periódusban lévő elemek hasonlósága a jellemző. A Zn és Cd Brönstedt-savakban, tehát nemoxidáló ásványi savakban H_2-fejlődés közben oldódnak, míg a Hg nemesfém karakterű, magas az ionizációs energiája, csak oxidáló savakban oldható (HNO_3, cc. H_2SO_4). A Zn amfoter fém, híg lúgban is oldódik és $[Zn(OH)_4]^{2-}$ hidroxidokomplex képződése mellett H_2-t fejleszt. Mindhárom fémet reakcióba viszik magas hőmérsékleten a halogének, az oxigén és a kén, viszont hidrogénnel, nitrogénnel egyik sem reagál. A Hg egyik különleges - és rajta kívül csak a nemesgázokra jellemző - tulajdonsága, hogy gőze kizárólag egyatomos molekulákból áll, ami a nagyon gyenge interatomos erőkkel kapcsolatos. A Hg már 25 °C-on is monoatomos.

Felhasználás

Zn: korrózióvédelem (cink bádog: vas bevonása). Ötvözetek (Zn/Cu: *sárgaréz*).

Szárazelem, akkumulátor, pl.:

Leclanché : $\ominus$ Zn / NH_4Cl / C (MnO_2) $\oplus$ (olcsó, szabadalom:1866)

Alkáli elem : $\ominus$ Zn / KOH / MnO_2 $\oplus$ (elterjedt tartós elem)

Cink-levegő elem: $\ominus$ Zn / KOH / O_2 $\oplus$ (nagyothalló készülékekben)

Cd: orvosi műszerek korrózióvédő bevonására használták, de mérgező.

Ni-Cd akkumulátor: $\ominus$ Cd / $Cd(OH)_2$ / $Ni(OH)_2$ / NiO(OH) $\oplus$

Hg: Elektrotechnika (kapcsolók, kontaktus, elektródok), Hg-gőzlámpa (UV), barométer, hőmérő, diffúziós szivattyú. Fontos kémiai felhasználás az amalgám (azaz fémek Hg

ötvözete), melyek a fémek reakciókészségét rendkívüli módon megnövelik.

Alkáli higany elem: Θ Zn / KOH / HgO ⊕ (mára betiltották)

Cink- és kadmiumvegyületek

Oldhatóság

$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$ (híg savakkal H_2-t fejleszt)

Amfoter fém: $Zn + NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$

Nemfémekkel hevesen reagál: $Zn + O_2 \rightarrow ZnO$, $Zn + S \rightarrow ZnS$, $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$ stb.

De $Zn + H_2$ nem képez hidridet (nem Ca-szerű). N_2-nel sem reagál.

A kadmium a Zn-hez hasonló, de a lúgok közül csak tömény KOH oldja (gyengébb amfotéria).

Halogenidek

$Zn(Cd)X_2$ (X = F-I) Magas op., mely csökken a F → I irányban, az oldhatóság viszont növekszik. *Előállítás*: $M + (HF)_2$ (ill. + 2 HCl), $M + Br_2(I_2)$ magas hőmérsékleten.

Oxidok, kalkogenidek, hidroxidok

ZnO (fehér), **CdO** (sárga → vörös → fekete**)**, előállításuk a megfelelő nitrátok, karbonátok hőbontásával történik.

$Zn(OH)_2$, **$Cd(OH)_2$** vízben oldhatatlanok, de oldhatók ammóniában: $[Zn(Cd)(NH_3)_4]^{2+}$

Amfoterek: $M^{2+}_{(aq)} \leftarrow 2\ H_3O^+ + \underline{M^{II}(OH)_2} + 2\ OH^- \rightarrow [M^{II}(OH)_4]^{2-}$

ZnS $ZnSO_4 + BaS = \underline{ZnS} + \underline{BaSO_4}$ (*Lithopone* – mindkettő fehér pigment)

ZnS (II-VI) félvezető, továbbá fluoreszkál, ami erősíthető Cd vagy Sc dópolásával.

Előállítás: $Me_2Zn + H_2Se = ZnSe + 2\ CH_4$.

Tiszta **CdSe** (sárga vagy vörös) fotofélvezető, fluoreszkál.

A klorido-akva komplexek összetétele a Zn^{2+}/Cl^- aránytól és az oldat koncentrációjától függ: $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[ZnCl_2(H_2O)_4]$, $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$.

Higanyvegyületek

Higany reaktivitása

$Hg + 4\ HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$ (cc. HNO_3 nagy feleslegben)

$2\ Hg + 4\ HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$ (Hg felesleggel)

$Hg + 2\ H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$ (cc. kénsavban)

$Hg + S = HgS$ (szobahőmérsékleten is)

$Hg + O_2$, vagy H_2, vagy $N_2 \rightarrow$ nincs reakció

Halogenidek

Olvasmány:
Korábbiakban a Zn és Cd kémiájának a Hg-étól való éles megkülönböztetése alapjául szolgált a HgI (szerkezetileg Hg_2^{2+}-kationok) létezése szilárd fázisban és vizes oldatban. Ma már tudjuk, hogy szilárd fázisban az egész csoportban stabilis az M_2^{2+}-kation.

ZnCl: $ZnCl_2 + Zn$ (500-700 °C) $= Zn_2Cl_2$ (szerkezetileg: $Zn_2^{2+} + 2\ Cl^-$)

CdCl: $Cd[AlCl_4]_{2(aq)} + Cd = Cd_2^{I}[AlCl_4]_2$ (sárgás oldatból kristályosítható)

A kísérlet leírásából következik, hogy a Cd_2^{2+} vizes közegben is kimutatható.

HgI Hg_2^{2+} állapot stabilitása vizes közegben:

$Hg_2^{2+}{}_{(aq)} \rightleftharpoons Hg + Hg^{2+}{}_{(aq)}$ ($E_0 = -0{,}15$ V, $K = [Hg^{2+}] / [Hg_2^{2+}] = 0{,}0061$),

tehát az egyensúly a Hg^I felé van eltolódva.

Hg_2F_2 vízben oldódik, hidrolizál és diszproporcionálódik:

$Hg_2F_2 + H_2O = Hg + HgO + 2\ HF$ (exoterm reakció)

Hg_2Cl_2 (fehér, név: *kalomel* – "szép fekete"):

Előállítás: $HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$ (szublimál)

Reakció: $Hg_2Cl_2 + 2\ NH_3 = Hg^{II}(NH_2)Cl$ (fehér) $+ Hg + NH_4Cl$

A Hg finom eloszlásban fekete és elfedi a fehér színt.

Olvasmány

A 17. táblázatban látható, hogy a kovalens sugárnál lényegesen rövidebb a Hg-Hg kötéshossz fele, vagyis a fém-fém kovalens sugár, utóbbi ugyanakkor függ a kapcsolódó ligandum minőségétől is. Így a Hg-Hg kötéshossz: Hg_2F_2-ben 251 pm, Hg_2Cl_2-ben 253 pm, Hg_2I_2-ben 269 pm, Hg_2SO_4-ben 250 pm, tehát minden érték kisebb, mint a heteronukleáris kovalens sugár kétszerese, ami mutatja a szóban forgó fém-fém kötések nagyobb erősségét. A Zn esetében a kétféle kovalens sugár közötti különbség sokkal kisebb, mint a Cd és a Hg esetében. Figyelembe véve azt is, hogy a Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} sorban a hidratációs energia növekszik, érthető, hogy a $Zn_2^{2+}{}_{(aq)}$ ion vizes oldatban nem mutatható ki.

A Hg-Hg kötés az üres 6p és a telített d^{10} pályák átfedésével magyarázható. Ennek értelmében polikationok képződése is várható, melyeket valóban sikerült előállítani:
$HgCl_2 + Hg + AlCl_3$ (ömlesztve) $\rightarrow Hg_3[AlCl_4]_2$
A Hg_3^{2+}-ben $Hg^{2/3+}$ oxidációs állapot van. A sötétvörös $Hg_4(AsF_6)_2$-ben pedig $Hg^{1/2+}$ állapotot találunk. E polikationok szerkezete a VSEPR értelmében lineáris, ami a szerkezetmeghatározás eredményével összhangban van.

HgX_2 (X = F-I), op. 900-600 °C. $HgCl_2$ (*szublimát* – hevítve szublimál, fertőtlenítő hatású)

Előállítás: $Hg + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + H_2O$.

$HgSO_4 + 2\ NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$.

vagy $Hg + Cl_2 = HgCl_2$

HgI_2 *Előállítás*: $Hg^{2+} + 2\ I^- \rightarrow \underline{HgI_2}$ (+ 2 KI) $\rightarrow K_2[HgI_4]$, - *Nessler*-reagens

$\underline{HgI_2} + 2\ KBr \rightarrow K_2[HgI_2Br_2]$, - *Nessler-Winkler* reagens (NH_3, alkohol, stb. kimutatása).

$2\ [HgI_2Br_2]^{2-} + NH_3 + 3\ OH^- = \underline{HgO{\cdot}HgNH_2I} + 3\ I^- + 4\ Br^- + 2\ H_2O$

Termokolor festék: $\underline{Ag_2[HgI_4]}$ (sárga, hexagonális) $\rightarrow T > 50$ °C $\rightarrow$ (vörös, köbös).
A $Cu_2[HgI_4]$ is színváltó.

$HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ vízben molekulárisan oldódnak.

Oxidok, szulfidok

HgO *Előállítás*: $Hg_2(NO_3)_2$, vagy $Hg(NO_3)_2$ hevítésével (300-350 °C) $\rightarrow$ HgO (vörös),
míg $Hg(NO_3)_{2(aq)} + 2\ OH^- \rightarrow H_2O + \underline{HgO}$ (sárga).
A két módosulat csupán diszperzitásfokban különbözik. $Hg(OH)_2$-ot nem sikerült előállítani.
HgS előállítása: $Hg^{2+}_{(aq)} + S^-_{(aq)} \rightarrow \underline{HgS}$ (fekete)

Irodalomjegyzék

[1] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.
ISBN 0-08-022057-6

[2] Az elemek kémiája, N. N. Greenwood - A. Earnshaw, Chemistry of the Elements magyar nyelvű fordítása. KLTE és JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékeinek munkatársai. Nemzedékek Tudása Tankönyvkiadó, 2004.
ISBN 963-18-9144-5

[3] Cotton, A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry. 6th Edition, J. Wiley & Sons, NewYork, 1999.
ISBN 0-471-19957-5

[4] Actinides: Inorganic and Coordination Chemistry, Vol. 1, p. 2-35. in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 1-8, J.Wiley & Sons, NewYork, 1994.
ISBN 978-0471936206

[5] Rohonczy János: Szervetlen Kémia I. Az s- és p-mező elemeinek kémiája. ELTE Természettudományi Kar, Budapest, 2017.
DOI: 10.21862/inorgchem1-hu.

[6] Csákvári B.: Bevezetés a szervetlen kémiába. Tankönyvkiadó, Budapest, 1987.
ISBN 963-18-0302-3

[7] Csákvári B., Pongor G., Az átmeneti fémek és fémorganikus vegyületek sztereokémiája, A kémia újabb eredményei c. könyvsorozat 83. kötete, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1998.
ISBN 963-05-7549-3