



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M7_P19

II I III SERIJA PRELAZNIH METALA

GROUP 1

Periodic Table of the Elements

18

1 H 1.0079	2											13 B 10.811	14 C 12.011	15 N 14.007	16 O 15.999	17 F 18.998	18 Ne 20.180
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906*	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.8	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209.98*	85 At 209.99*	86 Rn 222.02*
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03*	89 Ac 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (262)	108 Hs (269)	109 Mt (266)	110 (273)	111 (272)	112 (294)						

➤ Elementi II i III serije prelaznih metala, prema opštim hemijskim osobinama, slični su elementima analogne elektronske konfiguracije iz I serije prelaznih metala, ali se razlikuju po nekim bitnim karakteristikama.

Neki primeri različitosti/sličnosti:

- Jon Co(II) je karakteristično oksidaciono stanje ovog elementa i prusutan je u brojnim kompleksnim jedinjenjima T_d i O_h strukture i postojan je u vodenim rastvorima, a kod Re i Tc postoji samo u nekoliko netipičnih jedinjenja.
- Ta različitost se uočava i poređenjem Cr, Mo i W; Cr(VI) je jako oksidaciono sredstvo dok Mo i W sa ovim stepenom oksidacije grade brojne okso-anjone.

- Sličnost se može uočiti na primeru jedinjenja Co(III) i Re(III) koja se na zadovoljavajući način mogu proučavati u okviru teorije ligandnog polja.

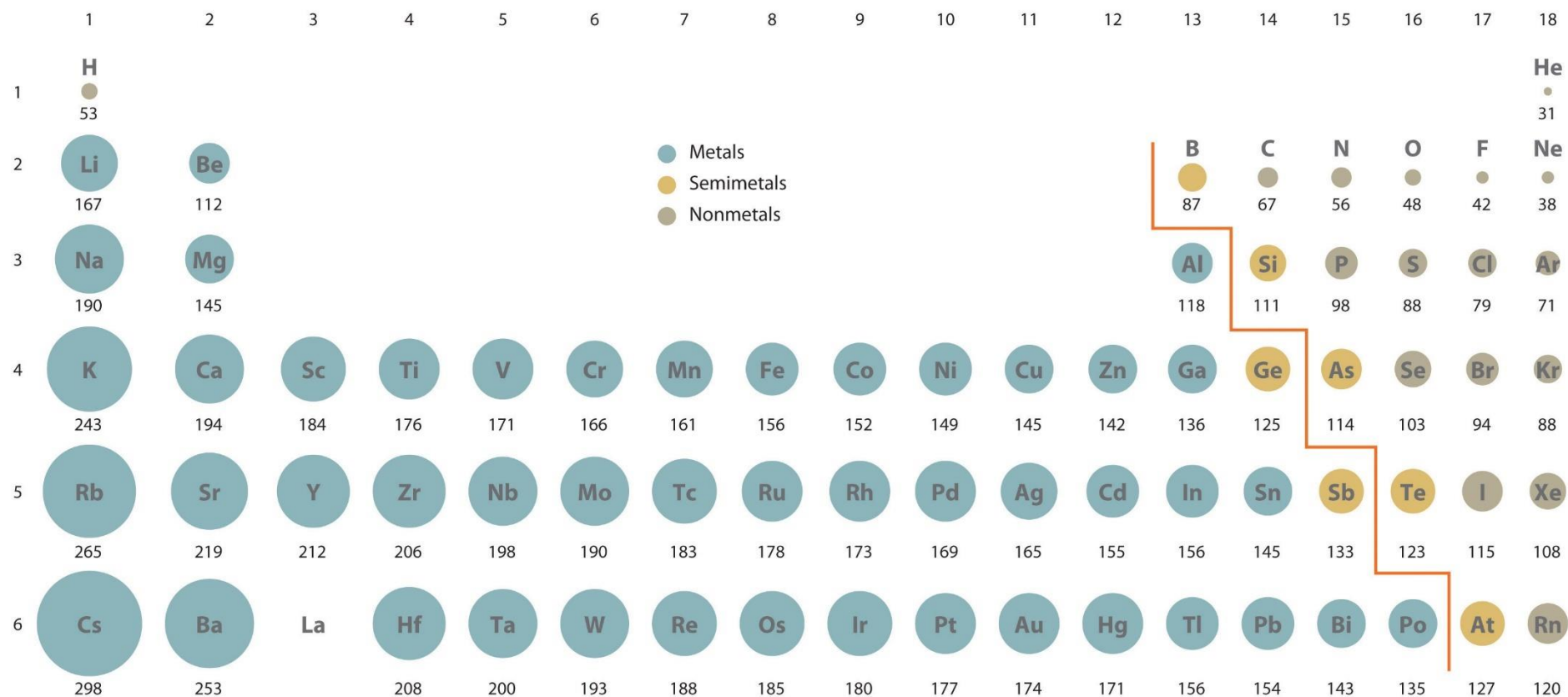
21 Sc SCANDIUM	22 Ti TITANIUM	23 V VANADIUM	24 Cr CHROMIUM	25 Mn MANGANESE	26 Fe IRON	27 Co COBALT	28 Ni NICKEL	29 Cu COPPER	30 Zn ZINC
39 Y YTTRIUM	40 Zr ZIRCONIUM	41 Nb NIOBIUM	42 Mo MOLYBDENUM	43 Tc TECHNETIUM	44 Ru RUTHENIUM	45 Rh RHODIUM	46 Pd PALLADIUM	47 Ag SILVER	48 Cd CADMIUM
57-71 La-Lu LANTHANIDES	72 Hf HAFNIUM	73 Ta TANTALUM	74 W TUNGSTEN	75 Re RHENIUM	76 Os OSMIUM	77 Ir IRIDIUM	78 Pt PLATINUM	79 Au GOLD	80 Hg MERCURY
89-103 Ac-Lr ACTINIDES	104 Rf RUTHERFORDIUM	105 Db DUBNIUM	106 Sg SEABORGIUM	107 Bh BOHRIUM	108 Hs HASSIUM	109 Mt MEITNERIUM	110 Ds DARMSTADIUM	111 Rg ROENTGIUM	112 Cn COPIERNICIUM

➤ Najvažnije osobine prelaznih metala II i III prelazne serije koja ih odvajaju od analoga iz I serije prelaznih metala i opravdavaju njihovo zajedničko proučavanje su:

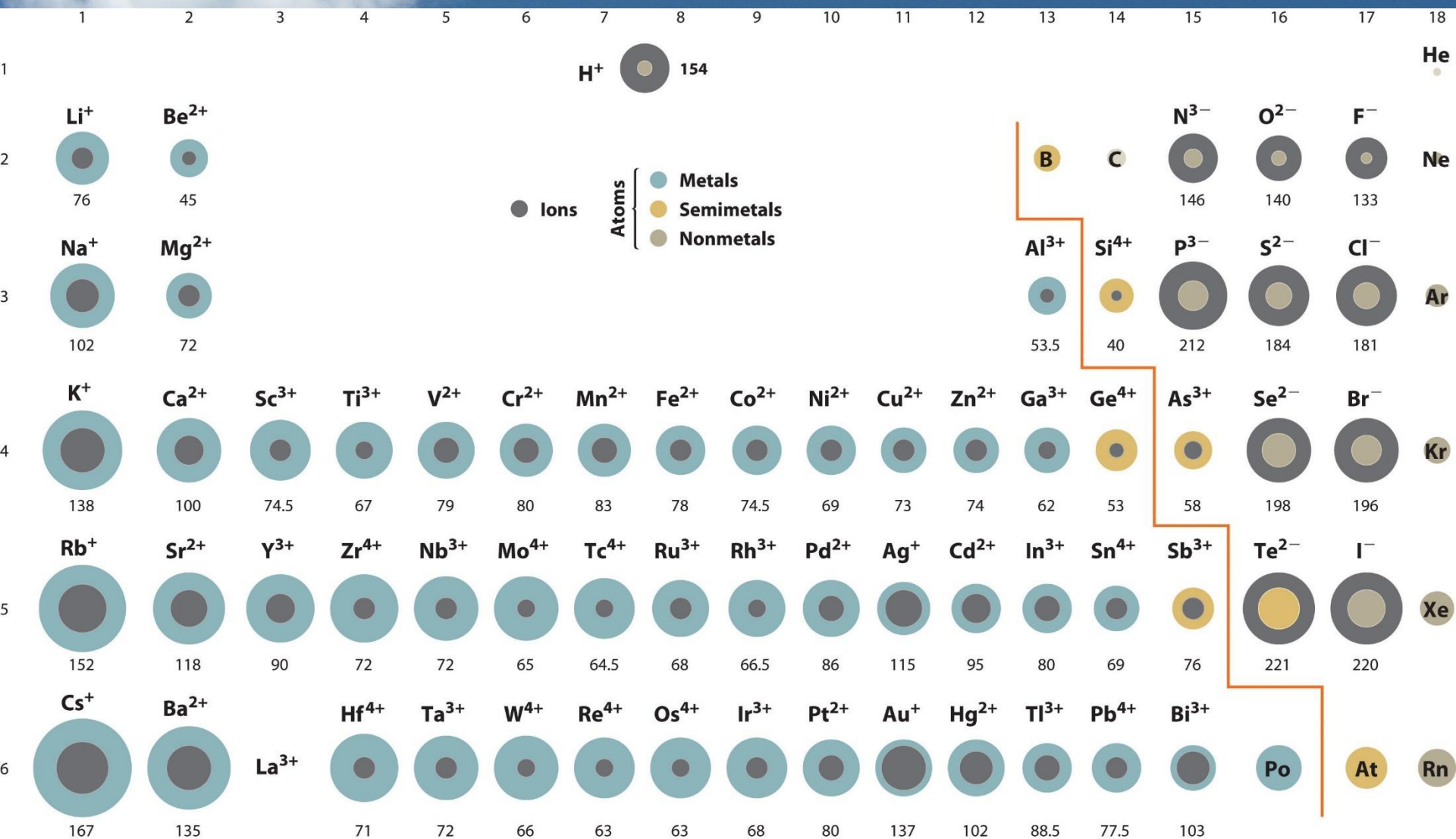
1) Poluprečnici atoma i jona.

- Sem u nekoliko izuzetnih slučajeva, dimenzije atoma i jona teških elemenata su nepouzdana izmerene veličine zbog zauzetosti 4f-podnivoa elektronima, što dovodi do “lantanoidnog sažimanja”.
- S tim u vezi, pri prelazu od elemenata II na elemente III serije, bez obzira što raste broj protona i elektrona, dimenzije jona se bitno ne menjaju.

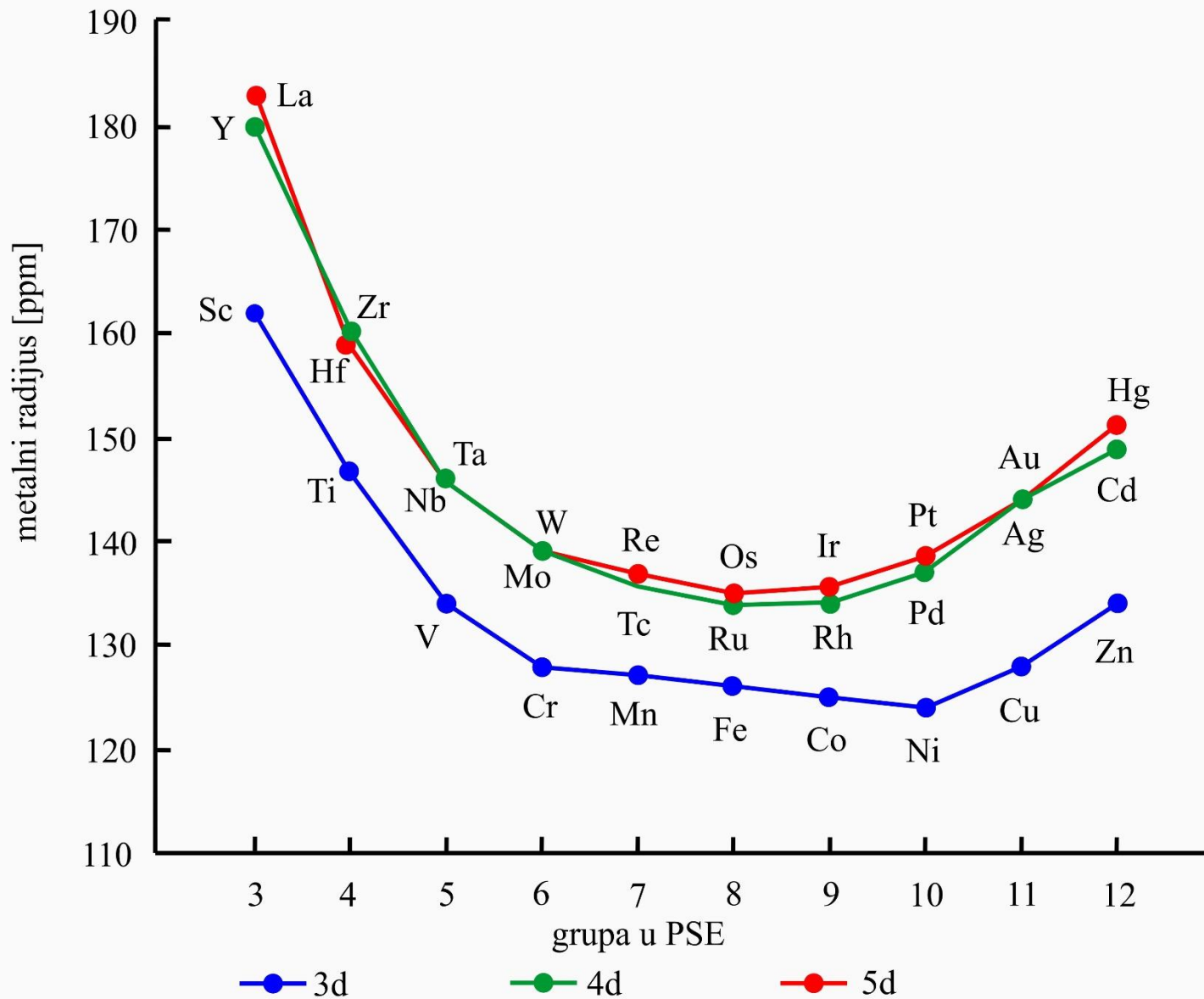
Izračunati atomski radijusi (pm)



➤ Jonski radijusi najčešćih oksidacionih stanja s-, p- i d- elemenata



➤ Metalni radijusi I, II i III prelazne serije



2) Oksidaciona stanja

- Kod teških prelaznih metala, viša oksidaciona stanja su, po pravilu, stabilnija nego kod elemenata iz I prelazne serije.
- Okso anjoni Mo, W, Tc i Re sa visokim oksidacionim stanjem metala, MoO_4^{2-} na primer, su stabilni dok su joni CrO_4^{2-} i MnO_4^{2-} jaka oksidaciona sredstva.
- Među teškim d-metalima mogu se naći jedinjenja kao RuO_4 , WCl_6 i PtF_6 koja nemaju analoge među lakšim elementima I serije.
- Za metale I serije važna su oksidaciona stanja +2 i +3 u kojima oni grade brojna jedinjenja, komplekse i akva jone, a u hemiji teških d-metala to su manje značajna oksidaciona stanja.

➤ Oksidaciona stanja prelaznih metala I, II i III serije

Transition metal oxidation states

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

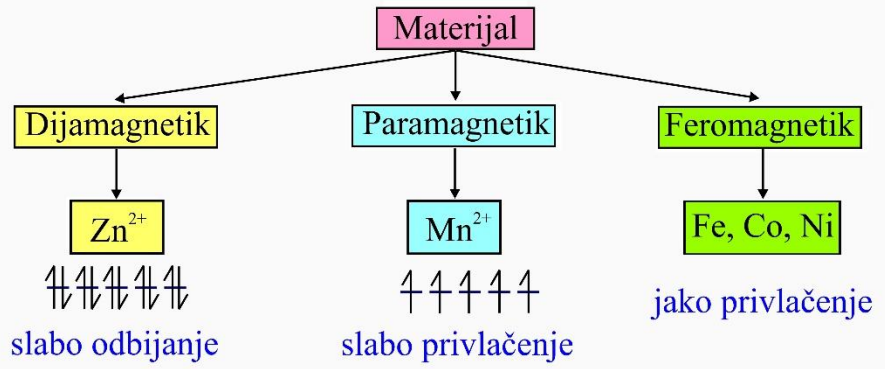
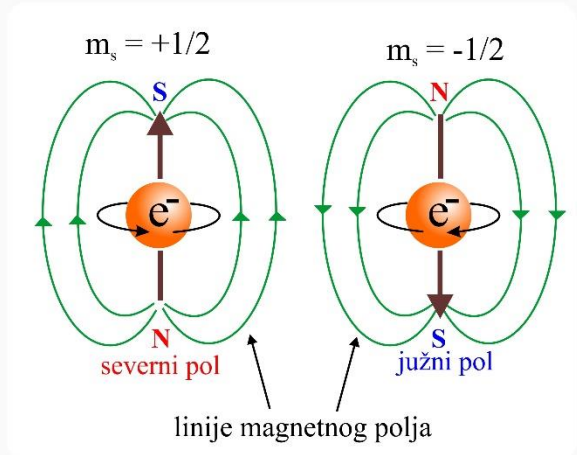
3) Hemija vodenih rastvora

- Akva-joni teških d-metala u nižim oksidacionim stanjima su slabo proučeni sistemi, a neki elementi kao Zr, Hf i Re uopšte ne grade proste anjonske komplekse.
- Po pravilu, kod tih elemenata veliki značaj imaju okso-anjonski i halogenidni kompleksi, a Ru, Rh, Pd i Pt grade i katjonske komplekse

4) Magnetne osobine

- Magnetne osobine jedinjenja prelaznih metala I serije se uglavnom mogu predvideti i interpretirati u okviru prostih teorija, a poznavanjem magnetnog momenta, može se odrediti broj nesparenih elektrona i u skladu sa tim d-elektronska konfiguracija metala.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$	$4s^2 3d^{10}$
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4s \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
$3d \uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$



- Teški metali imaju sklonost da grade niskospinska jedinjenja, a to znači da su samo jedinjenja jona sa neparnim brojem elektrona paramagnetna i imaju 1 nespareni elektron.
- Jedinjenja jona teških d-metala sa parnim brojem d-elektrona su uglavnom dijamagnetna.
- Do sparivanja elektrona dolazi iz dva razloga: manje uzajamno odbijanje 4d- i 5d-elektrona u odnosu na međuelektronsko odbijanje 3d-elektrona i drugi razlog je taj što je pod dejstvom liganada cepanje 5d-energetskih nivoa jače nego kod 4d>3d.

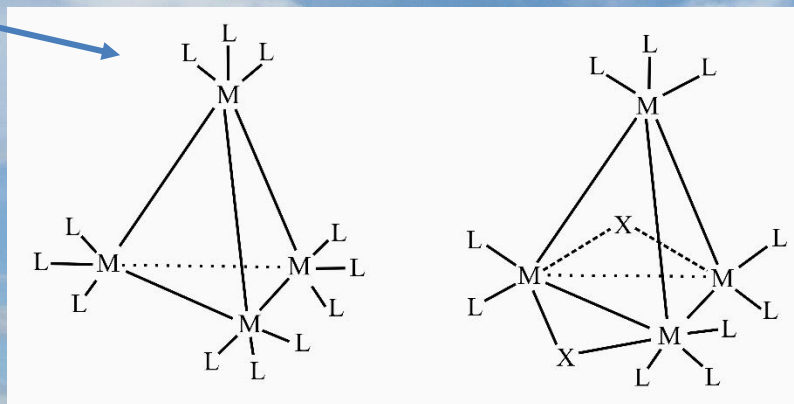
- Kada jedinjenje ima nesparene elektrone, njegove magnetne karakteristike nije jednostavno interpretirati.

Primer:

- Niskospinski oktaedarski kompleksi Mn(III) i Cr(II) imaju konfiguraciju t_{2g}^4 , 2 nesparena elektrona i magnetnim momentom $\sim 3,6\mu B$.
- Međutim Os(IV) sa $5d^4$ ima magnetni momenat od oko $1,2\mu B$.
- Teški joni imaju visoke konstante spin-orbitalnog uzajamnog dejstva i njihova jedinjenja imaju niži magnetni momenat koji mnogo zavisi od temperature (na visokoj temperaturi imao bi očekivane vrednosti, kod Mn(III) i Cr(III) na niskoj temperaturi imao bi veoma niske vrednosti).

5) Metal-metal veze

- Kod elemenata I prelazne serije, veze M – M sreću se samo u karbonilima i nekim polinuklearnim kompleksima.
- Teži metali imaju jače izraženu sklonost da grade jedinjenja sa vezom M – M u sledećim slučajevima:
 - 1) $M_2(OCOME)_4$; $M \equiv Mo, Rh, Ru$
 - 2) $Re_2Cl_8^{2-}$; halogenide sa jakom M–M vezom grade Mo, Tc, Re.
- Ovi elementi u nižim oksidacionim stanjima grade sa halogenima klasterna jedinjenja sastava: $Ta_6Cl_{12}^{2+}$, $ReCl_{12}^{3-}$, $AuCl_{11}^{3+}$.



- Halogenidi klastera imaju sastav $\text{MX}_{2,33}$ ili $\text{MX}_{2,5}$ i sadrže fragmente $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ u osnovi imaju oktaedarsku strukturu u kojoj su atomi metala okruženi halogenima, a međusobno povezani halogenidnim X-mostovima.

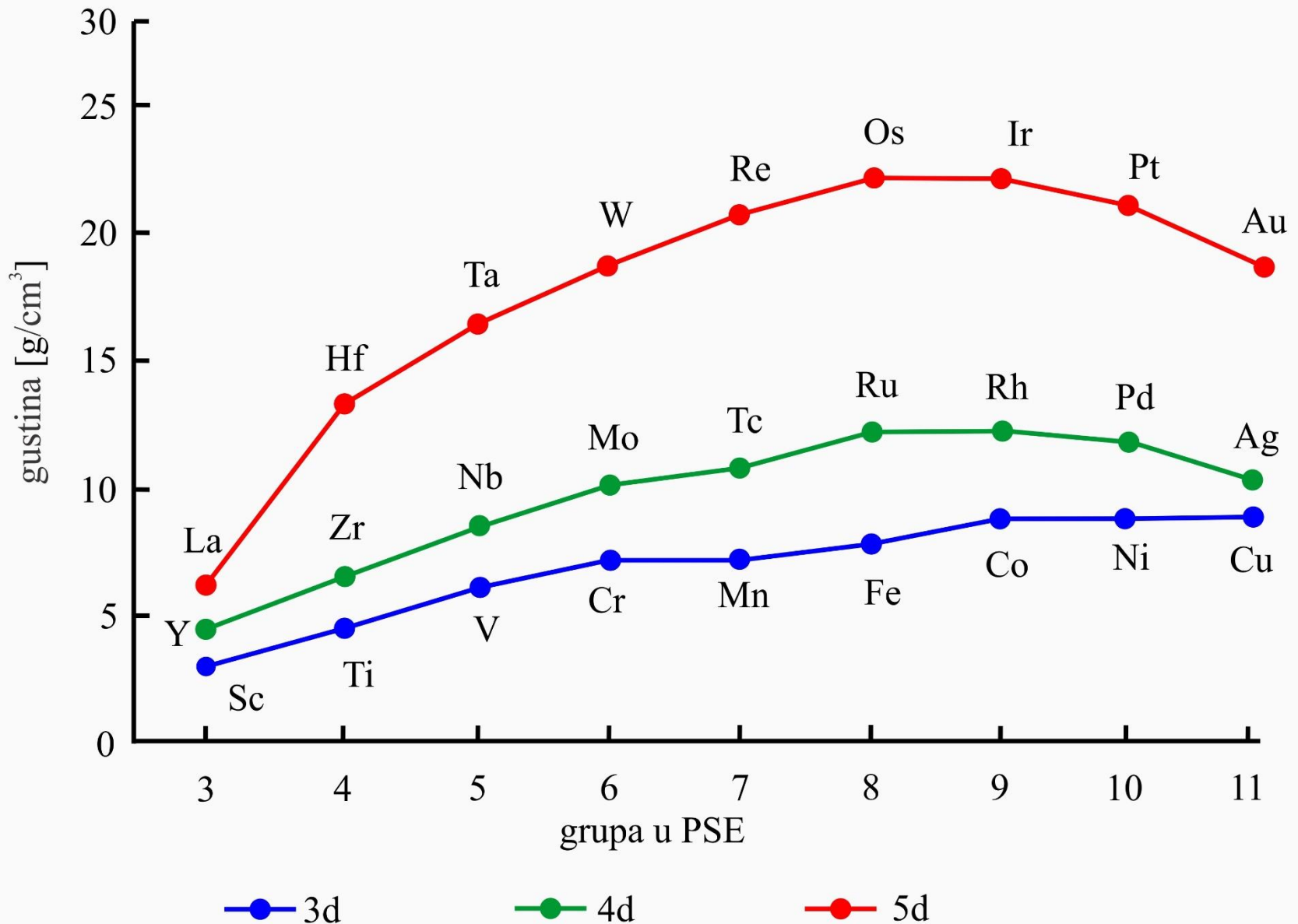
- Za njih je u vodenom rastvoru karakteristična reakcija:



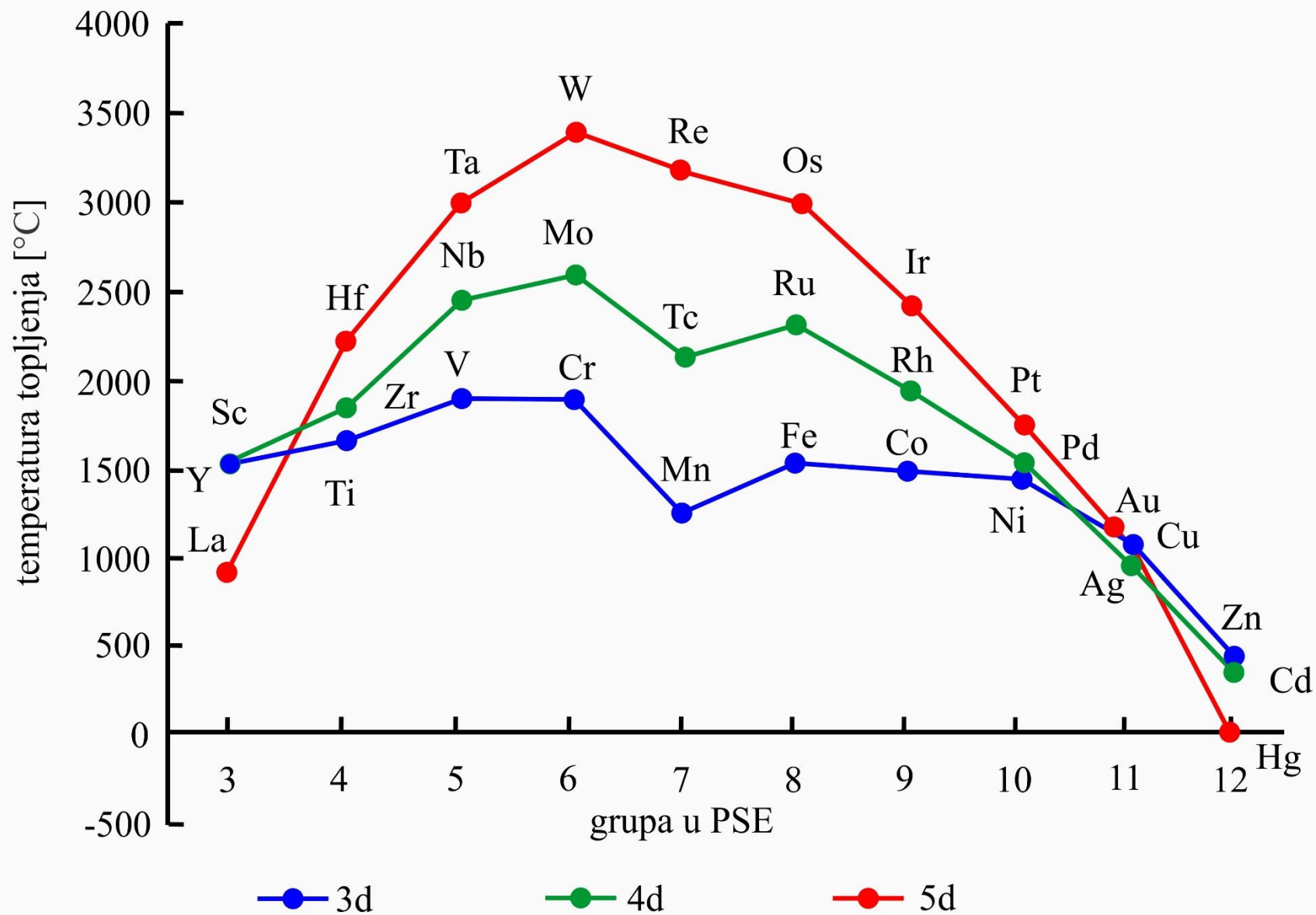
dijamagnetan 1 nespareni e^- 2 nesparena e^-

- Mogu se izolovati soli svih ovih katjona.

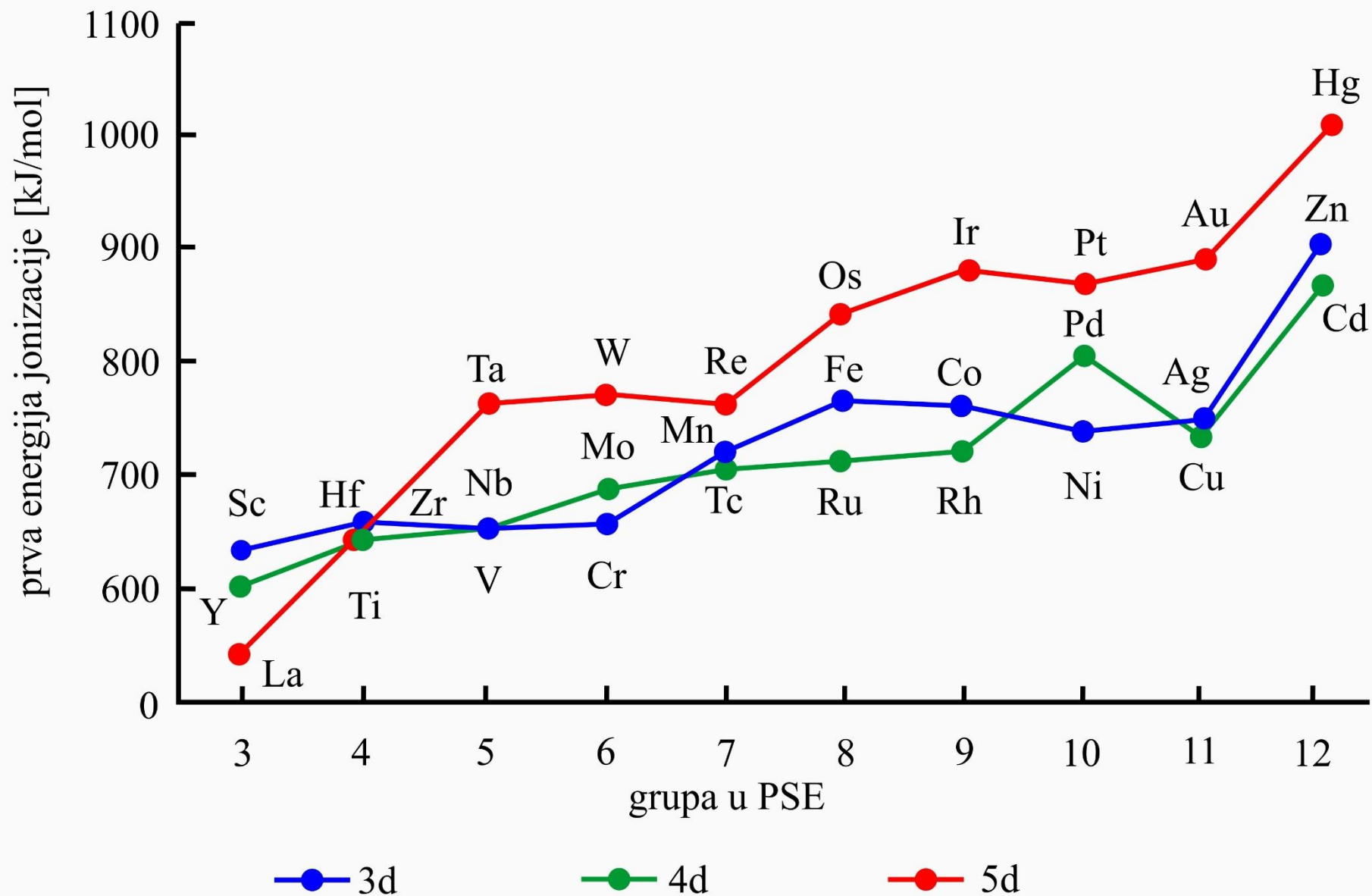
Promena gustine metala I, II i III prelazne serije



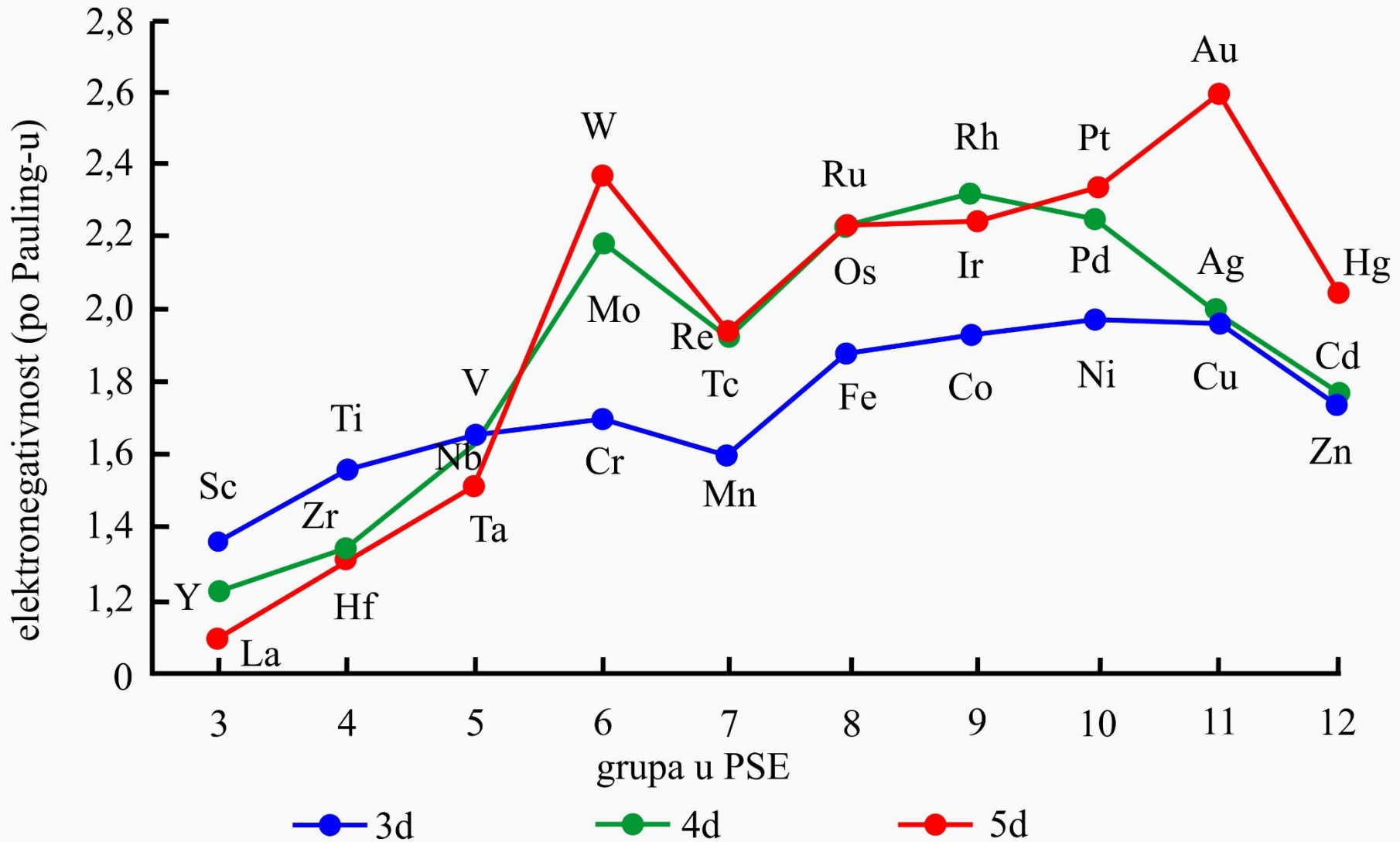
Promena temperature topljenja metala I, II i III prelazne serije



Promena I energije jonizacije metala I, II i III prelazne serije



Promena elektronegativnosti metala I, II i III prelazne serije



CIRKONIJUM I HAFNIJUM



➤ *Otkriće:* 1789, Martin Heinrich Klaproth

➤ *Ime:* arapska reč „zargun“ – zlatom obojen

Atomski broj	40
Grupa	4
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	91.224
Elek. konf.	[Kr] 4d ² 5s ²

➤ *Otkriće:* 1923, George Charles de Hevesy i Dirk Coster

➤ *Ime:* latinski naziv za Kopenhagen - „Hafnia“

Atomski broj	72
Grupa	4
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	178.49
Elek. konf.	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²

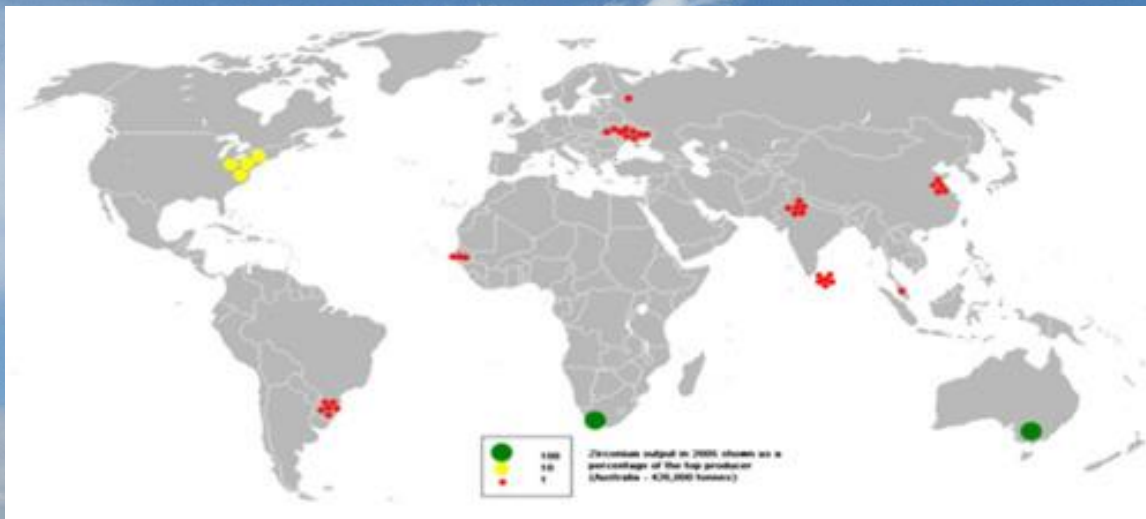


- Cirkonijum (Zr) je široko rasprostranjeni element u Zemljinoj kori ($1,71 \times 10^{-2} \%$), ali su rude ovog metala retke.
- Sličnost Zr i Hf ispoljava se u njihovoj geochemiji, tako da se u svim pojavama, nalazištima i mineralima cirkonijuma nalazi nekoliko % hafnijuma.
- Oni se inače teško mogu razdvojiti, postupak razdvajanja je vrlo skup i izvodi se metodom jonske izmene i ekstrakcije.

World zirconium reserves
(Data in thousand metric tons, ZrO₂)

Country	Reserves
United States	500
Australia	40,000
China	500
India	3,400
Indonesia	NA
Mozambique	1,100
South Africa	14,000
Other countries	7,200
World total	67,000

Source: USGS, 2014



➤ Osnovni mineral je ZrO_2 –*badelait*, a ima ga i u silikatnom mineralu *cirkonu* – $ZrSiO_4$.

badelait



Phalaborwa, South Africa

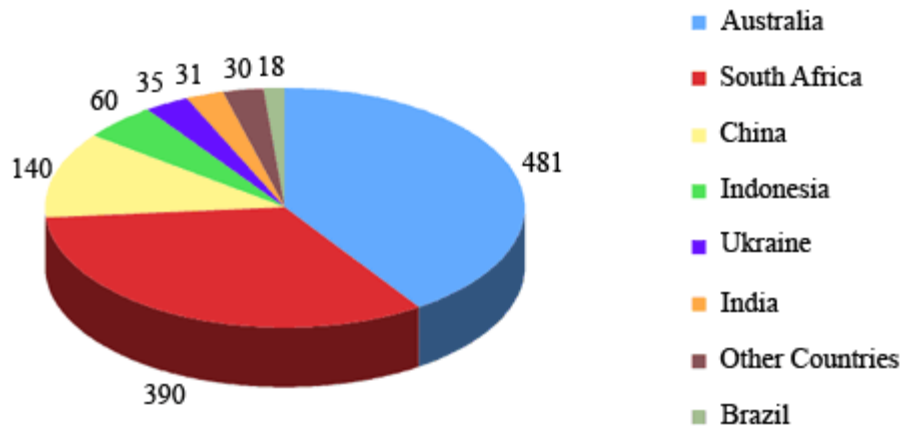
cirkon



Tocantins, Brazil

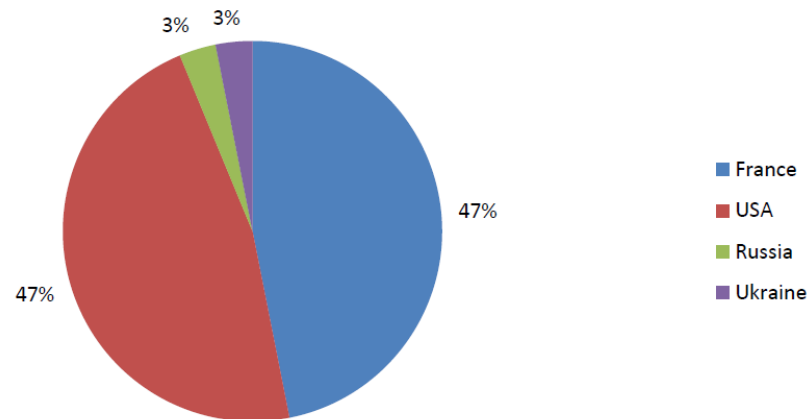
➤ Svetska proizvodnja

World Zirconium Mine Production 2010 ('000 Tonnes)



<http://www.etf.com/sections/features-and-news/2572-hafnium-small-supply-big-applications>

Hafnium production concentration by country, 2012

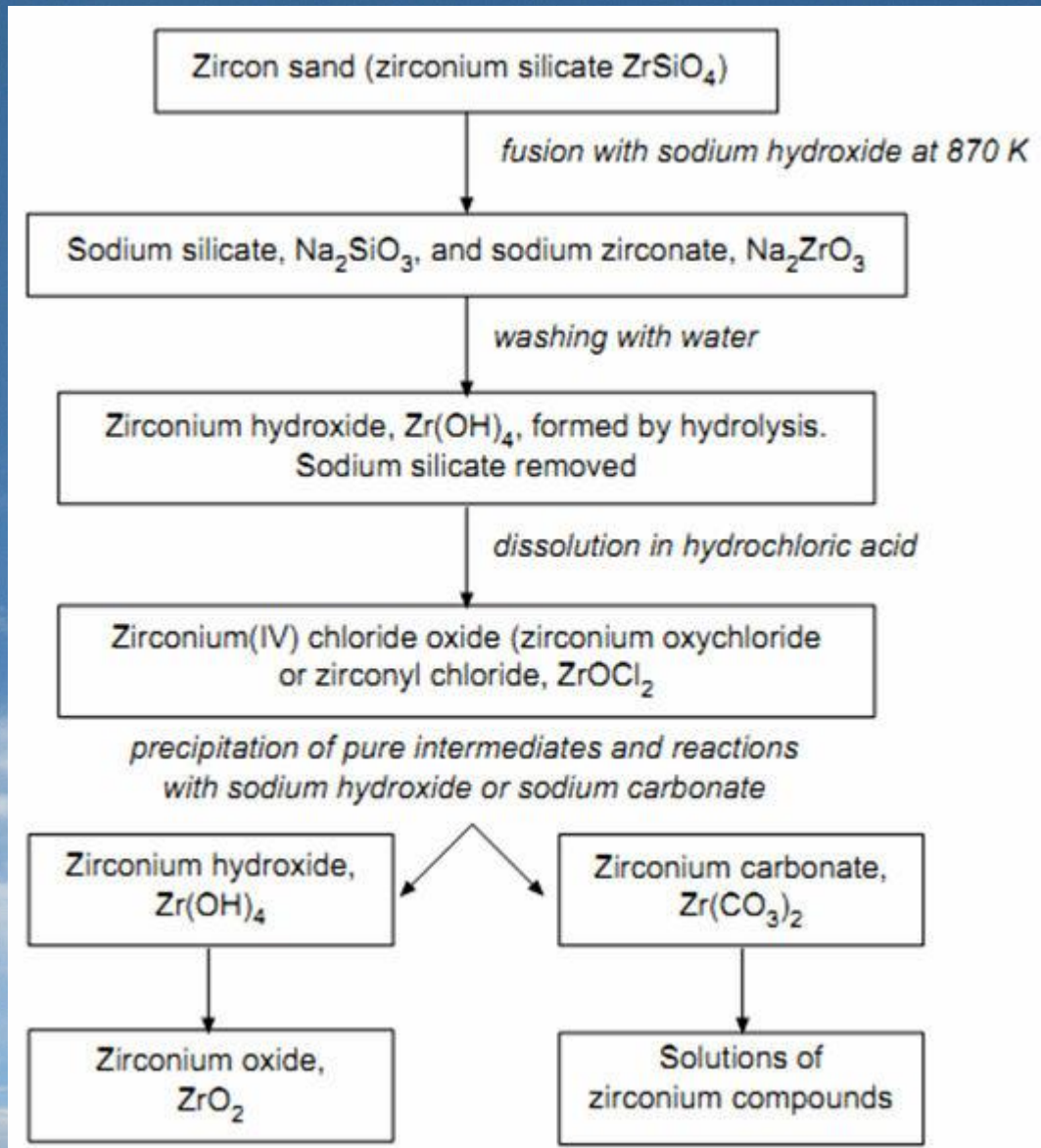


Source: Lipmann Walton & Co (2012), *Hafnium Supply-Demand – MMTA – Brief Metal Statistics*.

Dobijanje

➤ Postupak dobijanja cirkonijuma je vrlo složen i skup.

➤ Cirkon ili badelait se zagrevaju sa ugljenikom u struji hlora pri čemu nastaje sirovi cirkonijum-hlorid koji se dalje redukuje magnezijumom ili natrijumom.



Primena

➤ Metalni cirkonijum se koristi u nuklearnoj industriji (reaktori, tube), kao i za poboljšanje osobina magnezijumovih legura



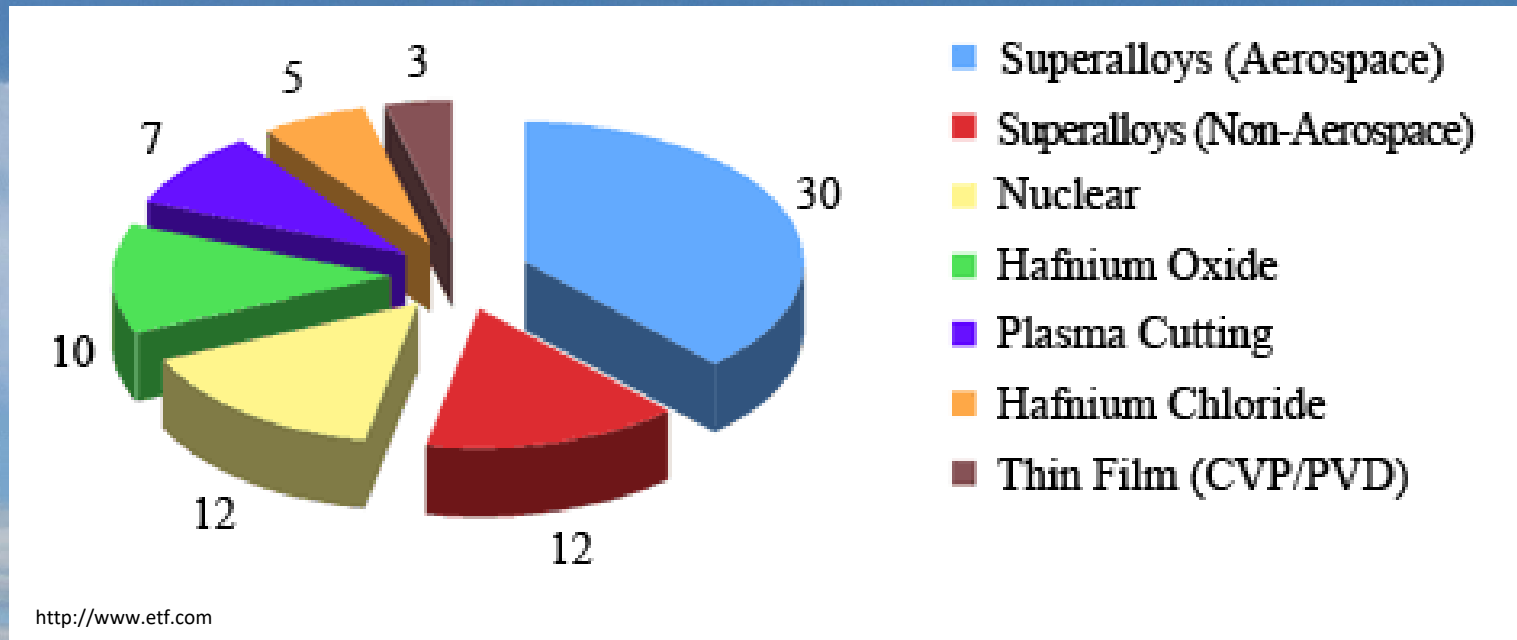
➤ zirkonijumova keramika



➤ nakit



- Hafnijum je dobar apsorber neutrona i koristi za pravljenje kontrolnih šipki u nuklearnim podmornicama. On takođe ima visoku tačku topljenja i zbog toga se koristi u gorionicima za plazma zavarivanje.
- Hafnijum uspešno legira sa nekim metalima (Fe, Ti).
- Hafnijum oksid se koristi kao električni izolator u mikročipovima,
- Hafnijuma katalizatori se koriste u polimerizacionim reakcijama



Fizičke osobine



✓ Cirkonijum

■ Group	4	■ Melting point	1854°C, 3369°F, 2127 K
■ Period	5	■ Boiling point	4406°C, 7963°F, 4679 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	6.52
■ Atomic number	40	■ Relative atomic mass	91.224
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	⁹⁰ Zr, ⁹² Zr, ⁹⁴ Zr
■ Electron configuration	[Kr] 4d ² 5s ²	■ CAS number	7440-67-7
■ ChemSpider ID	22431	ChemSpider is a free chemical structure database	

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.23			■ Covalent radius (Å)			1.64	
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	41.103			■ Electronegativity (Pauling scale)			1.33	
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	640.074	1264	2218.2	3313.31	7752.404	-	-	-



▼ Hafnijum

■ Group	4	■ Melting point	2233°C, 4051°F, 2506 K
■ Period	6	■ Boiling point	4600°C, 8312°F, 4873 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	13.3
■ Atomic number	72	■ Relative atomic mass	178.49
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	¹⁷⁷ Hf, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸⁰ Hf
■ Electron configuration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	■ CAS number	7440-58-6
■ ChemSpider ID	22422	ChemSpider is a free chemical structure database	

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.23				■ Covalent radius (Å)			1.64	
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	1.351				■ Electronegativity (Pauling scale)			1.3	
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	
	658.519	1447	2248.1	3215.86	-	-	-	-	

Hemijske osobine

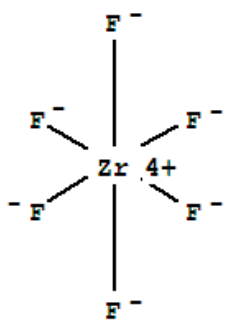
- Metalni cirkonijum je tvrd metal, visoke tačke topljenja (1860°C) i otporan na koroziju.
- I Zr i Hf rastvaraju se samo u HF kisellini i pri tome grade anjonske komplekse koji stabilizuju rastvor.
- U odnosu na Ti, analogni element I serije prelaznih metala, Zr i Hf se dosta razlikuju, manje su reaktivni, grade manje jedinjenja a hemija ovih elemenata je hemija njihovog najvišeg oksidacionog stanja M^{4+} .
- Zbog kontrakcije lantanida, njihovi atomi su približne veličine, a joni Zr^{4+} i Hf^{4+} su skoro isti (7,5 nm), pa su i njihove hemijske osobine vrlo slične, daleko više nego što je slučaj sa bilo kojim drugim parom elemenata iz II i III serije d-metala.

Jedinjenja cirkonijuma i hafnijuma

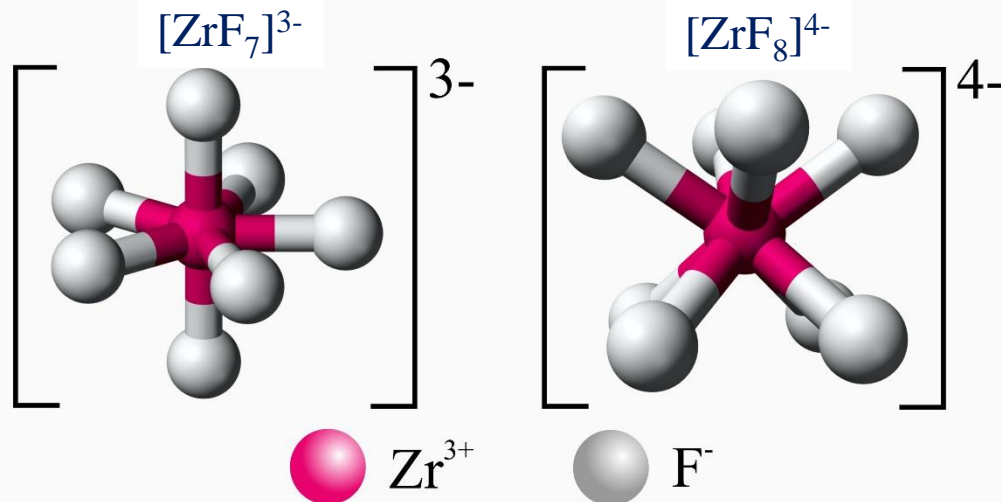
- Sa halogenima (F, Cl, Br), cirkonijum gradi tetrahalogenide.
- Sa kiseonikom gradi oksid ZrO_2 – jedinjenje vrlo visoke tačke topljenja (2700°), otporno na dejstva kiselina i baza sa dobrim mehaničkim osobinama. Od njega se prave specijalni tirklovi za žarenje i obloge različitih tipova peći za žarenje. Ovo jedinjenje je nerastvorno u vodi i ne reaguje sa bazama.
- Cirkonijum se upotrebljava za uklanjanje kiseonika i azota iz različitih elektronskih cevi specijalne namene.
- Od opeka cirkonijum-oksida prave se obloge za nuklearne reaktore pošto cirkonijum ne apsorbuje neutrone.
- Jedinjenja cirkonijuma i hafnijuma sa oksidacionim stanjem +4 i sličnih su osobina.

- Kompleksna jedinjenja cirkonijuma delimično hidrolizuju u vodi i daju jon ZrO^{2+} - cirkonil koji kristališe iz vodenih rastvora hlorovodonične kiseline kao so $ZrOCl_2 \times 8H_2O$.
- U solima $ZrO(NO_3)_3 \times 2H_2O$, $HfOF_2$, $ZrOC_2O_4 \times nH_2O$, prema rezultatima rendgenske strukturne analize i IR spektara nisu identifikovane veze $M=O$, pa u ovim hemijskim vrstama postoji veza $M-O-M$.

- U kiselim rastvorima Zr(IV) polimerizuje, a kako je to jon visokog naelektrisanja bez d-elektrona i velikog poluprečnika, njegov koordinacioni broj u kompleksima je visok i iznosi 7 ili 8.
- Najznačajniji i najbolje proučeni su fluoridni kompleksi cirkonijuma koji kristališu iz rastvora u obliku različitih poliedara:
 - ZrF_6^{2-} u obliku oktaedra u soli Li_2ZrF_6
 - ZrF_7^{3-} pentagonalna piramida u soli Na_3ZrF_7
 - ZrF_8^{4-} kvadratna antiprizma u soli $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \times 12\text{H}_2\text{O}$.



• 2 Li+



- Sa karboksilatnim anjonima, cirkonijum gradi komplekse sa koordinacionim brojem 8, a neki od njih su $[\text{Zr}(\text{OCOR})_4]$, $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$, $\text{Na}_4[\text{Zr}(\text{ox})_4]$.

