

Dr. Rohonczy János

Szervetlen Kémia I.

Egyetemi Jegyzet



*Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar*

Dr. Rohonczy János

SZERVETLEN KÉMIA I.

Az s- és p-mező elemeinek kémiája

Egyetemi jegyzet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

BUDAPEST 2017.

Egyetemi jegyzet. © Dr. Rohonczy János, Eötvös Loránd Tudományegyetem TTK, 2017.

Készült az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen Kémiai Tanszékén a szerző által 1992-től tartott Szervetlen Kémia főkéllégium előadási jegyzeteiből.

A jegyzetet lektorálta és a fullerén, valamint bór-klaszterek tárgyalását megjegyzéseivel kiegészítette: Dr. Csákvári Béla emeritus egyetemi tanár.

Kiadó: Eötvös Loránd, Tudományegyetem Természettudományi Kar

ISBN 978-963-284-853-2

DOI: 10.21862/

Tartalomjegyzék

Bevezetés	7
1. Hidrogén	8
1.1. Elemi tulajdonságok	8
1.2. A hidrogén vegyületei, hidridek	10
2. (17. oszlop) F, Cl, Br, I, At – Halogének	11
2.1. Elemi tulajdonságok	11
2.2. Hidrogén-halogenidek	14
2.3. Interhalogének	16
3. (16. oszlop) O, S, Se, Te, Po - Kalkogének	18
3.1. Oxigén (O)	18
3.1.1. Elemi tulajdonságok	18
3.1.2. Oxigénvegyületek	20
3.1.3. Halogén-oxidok, és oxigén-halogenidek	22
3.1.4. Halogén-oxosavak és ezek sói	24
3.1.5. Halogén-oxid-fluoridok és halogénezett oxosavak	28
3.2. Kén (S)	29
3.2.1. Elemi tulajdonságok	29
3.2.2. Kén hidridjei, és szulfidok	31
3.2.3. Kén-halogenidek	32
3.2.4. Kén-oxidok	34
3.2.5. Kén-oxosavak	34
3.3. Szelén (Se), Tellúr (Te), Polónium (Po)	37
3.3.1. Elemi tulajdonságok	37
3.3.2. Se, Te, Po tartalmú vegyületek	39
4. (15.oszlop) N, P, As, Sb, Bi – Pniktogének	42
4.1. Nitrogén (N)	42
4.1.1. Elemi tulajdonságok	42
4.1.2. Nitrid-, azid- és nitrido-vegyületek	43
4.1.3. Nitrogén-hidridek	43
4.1.4. Nitrogén-halogenidek	45
4.1.5. Nitrogén-oxohalogenidek	45
4.1.6. Nitrogén-oxidok, és oxosavak	46
4.1.7. Nitrogén-oxosavak	47
4.1.8. Nitrogén-szulfidok	48
4.2. Foszfor (P)	49
4.2.1. Elemi tulajdonságok	49
4.2.2. Foszfor-hidridek	50
4.2.3. Foszfor-halogenidek	50
4.2.4. Foszfor-oxohalogenidek	51
4.2.5. Foszfor-oxidok, szulfidok és oxo-szulfidok	51
4.2.6. Foszfor-oxosavak	52
4.2.7. Foszfor-nitridek, és foszfor-organikus vegyületek	53

4.3. Arzén (As), Antimon (Sb), Bizmut (Bi)	54
4.3.1. Elemi tulajdonságok	54
4.3.2. Biner arzenidek, antimonidok, bizmutidok	56
4.3.3. Arzén-, antimon-, bizmut-hidridek	56
4.3.4. Arzén-, antimon-, bizmut-halogenidek	56
4.3.5. Arzén-, antimon-, bizmut-oxidjai	57
4.3.6. Arzén-, antimon-, bizmut-szulfidok	58
4.3.7. Fémorganikus vegyületek	58
5. (14.oszlop) C, Si, Ge, Sn, Pb – Széncsoport	59
5.1. Szén (C)	59
5.1.1. Elemi tulajdonságok	59
5.1.2. Grafitkémia	61
5.1.3. Fullerénkémia	62
5.1.4. Karbidok	62
5.1.5. Szénhidrogének	63
5.1.6. Szén-halogenidek	63
5.1.7. Szén-oxidok, szénsav	64
5.1.8. Szén-szulfidok	65
5.1.9. Szén-nitridek	66
5.2. Szilícium (Si)	66
5.2.1. Elemi tulajdonságok	66
5.2.2. Szilícium-hidridek	69
5.2.3. Szilícium-halogenidek	69
5.2.4. Szilíciumorganikus vegyületek	70
5.2.5. Szilícium-oxidok, kovasavak, szilikátok	71
5.2.6. Szilícium-szulfid	73
5.2.7. Szilícium-nitrogén vegyületek	73
5.3. Germánium (Ge), Ón (Sn), Ólom (Pb)	74
5.3.1. Elemi tulajdonságok	74
5.3.2. Ge/Sn/Pb-hidridek, -hidrido-halogenidek	76
5.3.3. Ge/Sn/Pb-halogenidek	76
5.3.4. Ge/Sn/Pb-oxidok, -hidroxidok	77
5.3.5. Ge/Sn/Pb-oxosavas sói	77
5.3.6. Ge/Sn/Pb-kalkogenidek	78
5.3.7. Klaszter-vázak anionok	78
5.3.8. Ge/Sn/Pb-organikus vegyületek	78
6. (13.oszlop) B, Al, Ga, In, Tl – Bórcsoport	79
6.1. Bór (B)	79
6.1.1. Boridok	80
6.1.2. Bór-halogenidek	81
6.1.3. Bór-oxidok, borátok	82
6.1.4. Bór-nitrogén-, és egyéb bór-vegyületek	83
6.1.5. Egyéb bór-vegyületek	83
6.1.6. Bór-hidrogén vegyületek, boránok	83
6.2. Alumínium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Tallium (Tl)	86
6.2.1. Elemi tulajdonságok	86
6.2.2. Al/Ga/In/Tl-hidridek	88
6.2.3. Al/Ga/In/Tl-halogenidek	89
6.2.4. Al/Ga/In/Tl-oxidok, -hidroxidok, és összetett oxidok	89

6.2.5. Al/Ga/In/Tl-kalkogenidek	90
6.2.6. Al/Ga/In/Tl és a 15.oszlop elemeinek biner vegyületei	90
6.2.7. Al/Ga/In-organikus vegyületek	91
6.2.8. Al/Ga/In/Tl-N kötésű vegyületek	92
6.2.9. Alumínium sók	92
7. (2.oszlop) Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	93
7.1. Elemi tulajdonságok	93
7.2. Be/Mg/alkáliföldfém-hidridek	96
7.3. Be/Mg/alkáliföldfém-halogenidek	96
7.4. Be/Mg/alkáliföldfém-oxidok/hidroxidok	97
7.5. Be/Mg/alkáliföldfém-karbonátok	97
7.6. Be/Mg/alkáliföldfém-peroxidok és ozonidok	98
7.7. Egyéb Be/Mg/alkáliföldfém-vegyületek	98
7.8. Komplexek	98
7.9. Be/Mg/alkáliföldfém-organikus vegyületek	98
8. (1. oszlop) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr - Alkálifémek	100
8.1. Elemi tulajdonságok	100
8.2. Alkálifém-hidridek	102
8.3. Alkálifém-halogenidek, pszeudohalogenidek, oxohalogenidek	102
8.4. Alkálifém-oxidok	103
8.5. Alkálifém-hidroxidok	103
8.6. Egyéb alkálifém-sók	104
8.7. Alkálifém-organikus vegyületek	105
9. (18.oszlop) He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – Nemesgázok	106
9.1. Elemi tulajdonságok	106
9.2. Xe-kémia	107
9.2.1. Xe-fluoridok	107
9.2.2. Xenon-oxigén kötésű vegyületek	108
9.2.3. Xe-Si, Xe-N kötésű és Xe-organikus vegyületek	109
9.3. Kripton és radon kémiája	109
Irodalom	110

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 kémia jellemzését.

Az elemeket a periódusos rendszerben elfoglalt helyük alapján, csoportosítva tárgyaljuk. Az ELTE kémiaoktatásának történeti hagyományait követve, e jegyzetben is a hidrogén után a p-mező nemfémek elemeit tárgyaljuk először. A sort a halogénnel kezdjük és onnan haladunk visszafelé oszlopról oszlopra. E sorrendet egyrészt indokolja, hogy a nagy elektromegnegativitású elemek gyakran alkotnak kovalens molekulákat, így e sorrendet tartva az egyszerűbb összetételű molekuláktól haladunk az egyre bonyolultabb szerkezetű anyagok felé.

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

Ezt követi a legfontosabb biner és terner vegyületek szisztematikus ismertetése, mely a molekulák elektron- és térszerkezetének leírásán túl bemutatja azok előállítását, jellegzetes és gyakorlatban hasznos kémiai reakcióit is. Ahol csak lehet, megvizsgáljuk a kémiai szerkezet és a kémiai reaktivitás között kapcsolatot.

A szervetlen kémia kerei között csak érintőlegesen foglalkozunk a többatomos szénvegyületek kémiájával, hiszen azok a szerves kémia tárgyát képezik alapvetően. Ugyanakkor sok elemnél megvizsgáljuk az elem-szénkötés 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 az új és különleges elektromos, optikai, termikus, mechanikus, mágneses stb. viselkedésű szervetlen anyagok kutatása. A High-Tech iparág hatalmas lökést adott az új anyagok, fázisok előállításának, és ezzel létrehozta a szervetlen kémiából kifejlődő anyagtudományt (angolul Material Science-t). Az elemek tárgyalása során mi is kitérünk az egyes elemek és vegyületeik high-tech szerepére, alkalmazására.

E jegyzet végén néhány magyar és angol nyelvű tankönyvet, valamint a Wikipédia idevágó magyar nyelvű oldalait ajánlom segédanyagnak.

1. Hidrogén

1.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4H][5H]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $1s^1$

Oxidációs szám: +1, -1

Felfedező: Henry Cavendish (angol) Név: hudor-gennan (vízképző).

Fizikai tulajdonságok: sűrűség: legkisebb ($9,0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$) – léghajó. Fajhő: nagy (14,304 J/gK), párolgáshő: 0,45 kJ/mol, kovalens sugár: kicsi (0,32Å).

Izotópok: prócium (H), deutérium D, trícium T. Elméleti és gyakorlati jelentőségük miatt a hidrogén nuklidjait – kivételesen – külön névvel is jelölik. Egy proton mellett legfeljebb egy neutron lehet stabil a magban, ezért a hidrogénnek csak két stabil nuklidja van: H és D. A H/D arány 5300/1, emiatt a hidrogén kémiai reakcióiban a prócium tulajdonságai dominálnak. A trícium radioaktív, kis energiájú β^- részecskét bocsát ki ($t_{1/2} = 12,4$ év) és ^3He -má alakul: $^3\text{T} \rightarrow ^3\text{He} + e^-$. Op/Fp nagyon alacsony, de egymástól eltérőek.

1. táblázat. Hidrogén izotópok és tulajdonságaik

Izotóp:	^1H	^2H ill. D	^3H ill. T
Op (K)	14	19	21
Fp (K)	20	24	25

Előfordulás: Univerzumban: 87%. Csillagok, Jupiter típusú bolygók, csillagközi gázfelhők. Földön: kéreg kb. 17 atom % (2. hely): óceánok, közet (kristályvíz), kőolaj és földgázban kötött; a legfelsőbb légkörben elemi formában nagyon kevés.

Ipari előállítás:

- $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{gőz})} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2$ (900 °C, Lavoisier, 1783-1900)
- $\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gőz})} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (1000 °C, kb. 1945-ig)

Termék: vízgáz, melyből szénmonoxid-konverzióval további H_2 nyerhető:

- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gőz})} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{ H}_2$ (400 °C, napjainkban)
- Víz elektrolízisével (lúg- vagy sav-oldat), tiszta termék. Palack: piros, 150 bar.

Laboratóriumi előállítás:

- $\text{Zn} + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ (Kipp-készülék)
- $\text{CaH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{ H}_2$
- Na_2SO_4 vizes oldatának elektrolízise.

Negatív póluson (katód) tiszta H_2 gáz, anódon O_2 .

Tisztítás: a H_2 atomosan oldódik fém palládiumban (Pd) és átdiffundál rajta.

Felhasználás: NH_3 gyártása, katalitikus hidrogénezés - pl. margarinyártás (katalizátor: Pd, Pt, Raney-Ni, Fe, $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ benzolban – homogén katalizátor), ballontöltés, buborékkamra, fémek előállítása (Mo, W), rakéta, forró láng, metanol, HCl, LiH, LiAlH_4 .

Deutérium előállítása: víz elektrolízise során a maradékban feldúsul a D_2O - elektrolizáló kaszkád. Felhasználása: D-vel jelzett szerves oldószerek NMR vizsgálathoz D_2O , CDCl_3 , C_6D_6 , stb.

Trícium dúsítása: H:T aránya = 10^{18} :1. A T mennyisége igen csekély a természetes vízben, hosszadalmas elektrolízissel dúsítják a T-tartalmat, majd a $(\text{H/T})_2\text{O}$ -t diffúzióval választják szét. T_2 humán nyomjelzés, β^- sugárzó, nem toxikus (98% tisztát is előállítanak), T_2O (maximum 1%, mert bomlik, közben világít). T tárolás: UT_3 -ként dúsított formában. NaT, LiAlH_4T kereskedelemben kapható.

T keletkezése: légkörben: $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^3_1\text{H} + ^{12}_6\text{C}$ vagy $^2_1\text{H} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^3_1\text{H} + ^1_1\text{H}$
reaktorban: $^6_3\text{Li} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^3_1\text{H}$

H_2 allotrópjai:

Kétféle H_2 (prócium) molekula. Különbség oka: eltérő irányú a molekulában lévő atommagok spinje.

Antiparallel: *para*- H_2 , 0 K közelében szinte csak ez fordul elő.

Parallel: *orto*- H_2 . 300 K-en: 75% orto- H_2 / 25% para- H_2 . Fermi-Dirac statisztika. A spinkonverzió lassú folyamat, katalizátorai: Pt, Pd, Fe_2O_3 .

D_2 -nek is két allotrópja van: 0 K közelében: 100% orto- D_2 , (antiparallel), 300 K: 2/3 orto- D_2 és 1/3 para- D_2 Bose-Einstein statisztika miatt.

Homolitikus disszociáció: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2 \cdot \text{H}$. A rekombináció: exoterm folyamat.

Heterolitikus disszociáció, ionok:

Kationok: $\text{H}^+/\text{D}^+/\text{T}^+$: proton, deuteron, triton. Ionizációs energia: 13,60 eV = 1311 kJ/mol (nagy), erős elektronakceptor, $[(\text{H/D/T})_3]^+$, ónium- és közönséges $[(\text{H/D/T})_3\text{O}]^+$ oxónium-ion:

Anionok: $\text{H}^-/\text{D}^-/\text{T}^-$: hidrid, deuterid, tricid. He-hoz hasonlóan elektrópár van bennük. Ionos vegyületek: NaH, CaH_2 , NaBH_4 . Olvadékelektrolízis során a H_2 az anódon fejlődik.

Kémiai reakciók:

A H_2 stabilis. Pd/Pt katalizátor: atomosan oldja a H_2 -t, az atomos H nagyon reaktív.

Halogénnel: $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{HF}$ hidegben, sötétben is robban. Iniciálás: $\text{F}_2 \rightarrow 2 \text{F}\cdot$
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ klórdurranógáz (kék fényre robban)
 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ csak melegítésre reagálnak
 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ egyensúlyi folyamat. A HI előállítása: lásd PI_3 reakciói.

Oxigénnel: Néhány térfogat % H_2 a levegőben már ROBBAN! (durranógáz próba)

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ (gyökös reakció). Indító lépés: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$

$\Delta H = 255 \text{ kJ/mol}$, tehát nagy energia kell, pl. szikra, láng.

Kémiai láncreakció: $\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$

Lánczárók: $\cdot\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{H}$

$\cdot\text{H} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$

$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$,

$2 \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

A H_2O_2 jéggel lehűtve kimutatható: $\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2^{2+}$
(a titanil-ion szintelen, a peroxotitanil-ion élénk sárga).

Kénnel: $\text{H}_2 + x \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_x$ (kb. 600 °C, magasabb hőfokon az S_x kötés felszakad)

Nitrogénnel: $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ (Haber-Bosch szintézis) exoterm, egyensúlyi folyamat:

Le Chatelier-Braun elv:

1. exoterm - a magas hőmérséklet nem kedvez az NH_3 képződésének.

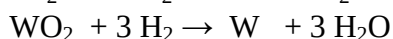
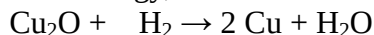
2. mólszámcsökkenés - a nagy nyomás kedvezően hat. Az iparban az NH_3 gyártás 300-550 °C-on, 60-180 Bar nyomáson folyik. Kb. 15 térfogat % ammónia képződéséhez vezet az egyensúly. Hidrogénátvivő katalizátor: vas.

Reakció fémekkel:

Ha a fém EN(elektronegativitása) kicsi (alkálifém, stb.) a hidrid sószerű:



Ha a fém EN-a nagy, akkor a H_2 redukál:



1.2. A hidrogén vegyületei, hidridek

Kovalens hidridek: (p-mező, 14-17 oszlop).

A 14. oszlop hidridjei nem mutatnak savas/bázisos karaktert, a 15. oszlopban lévők Lewis-bázisok, a 16.oszlop hidridjei gyenge savak/bázisok, a 17. oszlop hidridjei savak. A kötés-erősség mindegyik oszlopban lefelé csökken, tehát a termikus stabilitás lefele csökken. A sáverősség és a disszociációs hajlam lefele nő, a bázicitás pedig lefele csökken.

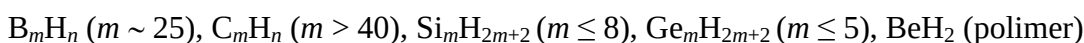
2. táblázat. A kovalens hidridek összetétele, elnevezése és a központi atom vegyértékheja

14. oszlop – s^2p^2	15. oszlop – s^2p^3	16. oszlop – s^2p^4	17. oszlop – s^2p^5
metán – CH_4	ammónia – NH_3	víz – H_2O	hidrogén-fluorid – HF
szilán – SiH_4	foszfin – PH_3	kénhidrogén – H_2S	hidrogén-klorid – HCl
germán – GeH_4	arzin – AsH_3	szelénhidrogén – H_2Se	hidrogén-bromid – HBr
sztannán – SnH_4	stibin – SbH_3	tellurhidrogén – H_2Te	hidrogén-jodid – HI

Autoprotolízis:



Polimer hidridek

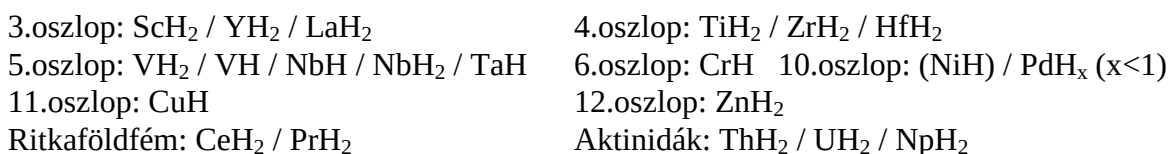


Ionrácsos hidridek

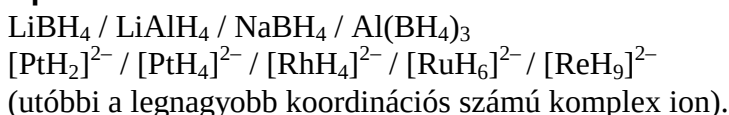
A fém EN-a kicsi, pl. LiH (NaCl rácsú), NaH , KH , RbH , CsH , CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 , UH_3 .
Olvadékelektrolízis során a H_2 az anódon(+) fejlődik.

Fémes (intersticiális) hidridek

(d- és f-mező elemeivel). A hidrogén a fématomok közötti rácsközi pozícióban atomosan helyezkedik el. Az intersticiális hidridek: nem teljesen sztöchiometrikusak:



Komplex hidridek



2. (17. oszlop) F, Cl, Br, I, At – Halogének

2.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4X][5X]}: fluor ^[5F], klór ^[5Cl], bróm ^[5Br], jód ^[5I], asztácium ^[5At]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: ns^2np^5

Oxidációs szám: -1, +1, +3, +4, +5, +7

3. táblázat. Atomi jellemzők

Halogén	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Atomsugár (Å)	Kovalens sugár (Å)	EN
F	2	7					0.57	0.72	3.98
Cl	2	8	7				0.97	0.99	3.16
Br	2	8	18	7			1.12	1.14	2.96
I	2	8	18	18	7		1.32	1.33	2.66
At	2	8	18	32	18	7	1.43	1.45	2.2

4. táblázat. Kovalens X_2 molekulák fizikai-kémiai jellemzői, felfedezésük és elnevezésük

X_2	Op (°C)	Fp (°C)	Halmazállapot	1. ionizációs en. (eV)	Oxidációs szám
F ₂	-220	-188	Gáz	17,4	-1
Cl ₂	-101	-35	Gáz	13,0	±1, 3, 5, 7
Br ₂	-7	59	Folyadék	11,8	±1, 5
I ₂	114	184	Szilárd	10,5	±1, 5, 7
At	302	337	Szilárd/fém	9,5	±1, 3, 5, 7

5. táblázat. A halogének felfedezés, elnevezése

X_2	Évszám	Felfedező	Elnevezés
F ₂	1886	Moissan	fluoros
Cl ₂	1774	Scheele	khloros
Br ₂	1826	Balard	bromos
I ₂	1804	Courtois	iodes
At	1940	Corson, MacKenzie, Segre	astatos

Fontos stabilis nuklidok: ¹⁹F, ^{35/37}Cl, ^{79/81}Br, ¹²⁷I, ²⁰⁶At ($t_{1/2} = 30$ min). Instabil izotópok a F - At sorban: 1, 2, 2, 8, 14, 24 db. Radioaktív nyomjelzés; kereskedelmi termékek.

IUPAC nevezéktan: Na⁺Cl⁻ - nátrium-klorid, HCl - hidrogén-klorid,
NaClO₃ - nátrium-trioxo-klorát, KClO₄ - kálium-tetraoxo-klorát,
[Al(H₂O)₆]Cl₃ - hexaakva-alumínium(III)-triklorid

Általános jellemzés

Fluor

Gyakoriság: 13. a földkéregben, óceánban 1,2 ppm.

Előfordulás: fluorit CaF₂, kriolit Na₃AlF₆, fluor-apatit Ca₅(PO₄)₃F, topáz Al₂SiO₄(OH,F)₂

Élettani hatás: 2-3 ppm F₂, kb. 150 mg NaF méreg, < 1 ppm nem ártalmas (fogkrém-adalék)

Klór

Gyakoriság: 20. elem, NaCl tengervízben 3,5%.

Előfordulás: kősóbánya, tengervíz

Történet/felfedezés: NaCl - rómaiak, HCl/HNO₃ királyvíz - alkimisták, tömény (cc.) HCl - Glauber (1648), Cl₂ - Scheele.

Bróm

Gyakoriság: 46. elem, óceánban Cl/Br=300/1.

Előfordulás: AgBr bromirit (Mexico).

Történet/felfedezés: bíbor (csiga): 6,6-dibróm-indigó – biblia, Montpellier-i ásványvíz, $\text{MgBr}_2 + \text{Cl}$ -os víz (1826, Balard).

Jód

Gyakoriság: 60. elem, ásványi sós víz (olajkút helyett): USA, Japán (100 ppm is!).

Előfordulás: lantarit $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (Chile)

Történet/felfedezés: tengeri moszat hamuja + cc. kénsav ibolya gőz (1811, Courtois)

Asztácium

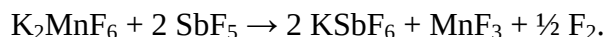
Radioaktív, természetben nincs kinyerhető mennyiségben (kéregben maximum 44 mg),

gyorsan feleződik. Előállítás: $^{209}\text{Bi} + ^4\text{He} \rightarrow ^{211}\text{At} + 2\ ^1\text{n}$, $t_{1/2} = 2$ óra

Halogének előállítása**Fluor**

Elektrolízissel: $\text{KF}:\text{HF} = 2:3$ (acél katód, szén anód, 72 °C, 10 A – 6000 A, 8-12 V).

Világtermelés > 10.000 t/év. Kapható: F_2 palackban. Veszélyes! Célszerűbb a ClF_3 ($T_f = 12$ °C), alkalmazása. Szín: halvány zöldessárga gáz. Fluor kémiai előállítására egyetlen eljárás ismert, mely ugyan gyakorlati célokra alkalmatlan de elméleti szempontból figyelemre méltó (mivel a fluor a legnagyobb elektronegativitású elem):



A reakció oka: az erősebb Lewis-sav (SbF_5) kiszorítja a komplexből (K_2MnF_6) a gyengébb Lewis-savat (MnF_4), mely instabilis és gyorsan elbomlik: $\text{MnF}_4 = \text{MnF}_3 + \frac{1}{2} \text{F}_2$.

Fluor felhasználása: UF_6 gyártására a teljes fluortermelés 70-80%-a. Egyéb fontos termékek: SF_6 , ClF_3 , BrF_3 , IF_5 , WF_6 , ReF_6 . Szervetlen és szerves anyagok fluorozása nem F_2 -al, hanem fluoridokkal (pl. SbF_5 , CoF_3 stb.) történik!

Klór

Ipari előállítás: NaCl -oldat elektrolízise. A katódon H_2 , az anódon Cl_2 fejlődik, az oldatban NaOH marad. Az anódteret elválasztják a NaOH oldattól, illetve a katódtértől. (azbeszt diafragma, Hg-katód, Nafion-membrán), a termelés > 35 millió tonna Cl_2 /év. Acél palackban kapható. Szín: sárgászöld gáz.

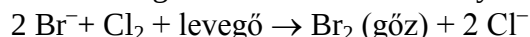
Laboratóriumi előállítás: (a HCl oxidálása korábban ipari előállítás is volt):



Klór felhasználása: 70%-ban klórozott szénhidrogén előállítása (pl. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (etilén-diklorid); 20%-ban fehérítés, fertőtlenítés (pl. papír, textil, uszoda, ivóvíz); 10%-ban szervetlen vegyületek előállítása (pl. HCl , Cl_2O , HOCl , NaClO_3 , AlCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , S_2Cl_2 , SCl_2 , SOCl_2 , ClF_3 , ICl , ICl_3 , TiCl_4 , MoCl_5 , FeCl_3 , ZnCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2)

Bróm

Ipari előállítás: tengervíz/Br-tartalmú ásványvíz:



(a klórozás ~3.5 pH mellett folyik, egyidejű levegő-buborékolatással, majd a bróm

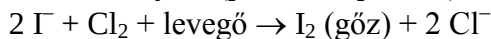
kondenzálásával.) Termelés: 300 ezer t/év. A bróm szobahőmérsékleten sötétbarna folyadék.

Bróm felhasználása: gyógyszeripar: CH_3Br gombaölő; $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ (korábban benzin-adalék), $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$ stb. tűzálló anyagok; AgBr fotóipar; festékipar; HBr , KBr , KBrO_3 .

Jód

Ipari előállítás: függ a kiindulásul szolgáló alapanyagoktól:

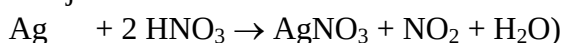
1) Jodid tartalmú ásványvíz (például Japánban):



2) Jodidtartalmú természetes vizek, vagy ipari oldat: $\text{I}^- + \text{AgNO}_3 = \underline{\text{AgI}} + \text{NO}_3^-$, további

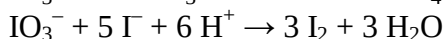
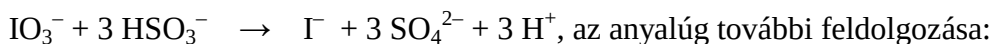


Az Ag oldással újrahasznosítható:



3) a 2) eredetű nyersanyagok újabb fajta feldolgozása: $3 \text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_3^-$, majd a trijodid-tartalmat (I_3^-) ioncserélőn megkötik, és NaOH oldattal eluálják (kioldják). Az ioncserélő oszlopot NaCl oldattal regenerálják.

4) Chilei salétrom szennyezőjéből (a jód NaIO_3 formájában van):



A jód szilárd, fekete, enyhén fémes fényű elem. Légköri nyomáson ibolyaszínű gőz formájában szublimál.

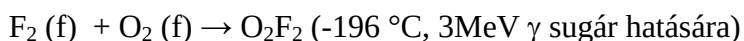
Jód felhasználása: 11 ezer t/év, amiből: 50% szerves jódvegyületek, 35% gumiipari katalizátor, festék, pigment, tinktúra, fotónegatív, 15% I_2 , KI , speciális: K_2HgI_4 (Nessler-reagens, NH_3 kimutatása), Mayer-reagens (alkaloida kimutatása), Cu_2HgI_4 termokolor festék, Ag_2HgI_4 (a legjobb ionos vezető 20 °C-on).

Általános reaktivitás

A halogének a legerősebb oxidáló hatású elemek, az élő szervezetet roncsolják, mérgezőek.

Fluor

Oxidációs száma vegyületekben: -1. A legreaktívabb elem, majdnem mindennel reagál, kivétel: He, Ne, Ar.



Passzíválódo fémek (tömör fluoridréteg-képződés a felületen): Al, Fe, Ni, Cu, Mg.

Fémek finom eloszlásban: $\text{Ag} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$ (heves égés, F_2 disszociációs energiája kicsi)

A F_2 nagy reaktivitása termodinamikai és kinetikai paraméterek alapján egyaránt várható.

Nemes gázzal is reagál: $\text{F}_2 + \text{Xe} \rightarrow \text{XeF}_2$, továbbá XeF_4 , XeF_6 .

Extra erős oxidálószer: legnagyobb oxidációs számú vegyületek szintetizálhatók: IF_7 , PtF_6 , PuF_6 , BiF_5 , TbF_4 , CmF_7 , KAgF_4 , AgF_2 .

F-hidas szerkezetű anyagok: $[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ - (2-es koordináció), MgF_2 , MnF_2 - (3-as koordináció), CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 - (4-es koordináció) NaF , CsF - (6-os koordináció).

Kivételes atomszerkezet: kis atomtörzs, csekély polarizálhatóság, nincs alacsony üres d-pálya.

Klór, bróm, jód

A reaktivitás csökken: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, amit jól illusztrálnak az alábbi reakciók:



Viszont $\text{Br}_2 / \text{I}_2 + \text{CO} / \text{NO} / \text{SO}_2 \rightarrow$ nincs reakció.

Koordinatív telítettség alakulását meghatározza az ionizációs potenciál és a ligandum méretének növekedése: $\text{Re} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ReCl}_6$, $\text{Re} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{ReBr}_5$, $\text{Re} + \text{I}_2 \rightarrow \text{ReI}_4$

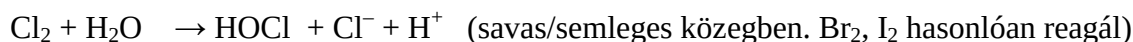
X_2 oldódása: jó oldószerek: EtOH, Et₂O, CS₂ benzol, EtBr, CHCl₃, hexán, stb.

A szolvólízist gyakran kíséri az oldószer halogénezése.

I₂ apoláros szerves oldószerben (CCl₄) lila színű, aromás oldószerben (benzol) vörösbarna, I₂ alkoholban vagy éterben barna színű.

I₂ vízben rosszul oldódik, de I⁻ jelenlétében: $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$ trijodid-ion képződik (jód-tinktúra). C₆H₆·Br₂ (kristályos).

Hidrolízis: $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{F}^-$, emellett képződik : O₃, H₂O₂, HOF stb.
mert $E_0 (\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,866 \text{ V}$ és $E_0 (1/2 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,229 \text{ V}$



Gázhidrátok - klatrátok: jeges vízben Cl₂·8 H₂O / Br₂·10 H₂O, a vízmolekulák alkotta üregekben helyezkednek el az X₂ molekulák (sárga kristály).

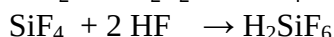
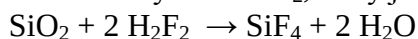
2.2. Hidrogén-halogenidek

HX vízmentesen molekula. Vízben disszociálnak, savas kémhatásúak.

HF Előállítás: (40.000 t/év) kénsavas feltárás, az eljárás függ a nyersanyagtól:

a) fluorit: $\text{CaF}_2 + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF} \quad (200 \text{ }^\circ\text{C})$

Nemkívánatos szennyező a SiO₂, mely jelentős mennyiségű H₂F₂ köt meg:



b) fluor-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{HF}$

(az eljárás egyúttal a foszfátműtrágya-gyártás célját is szolgálja).

A HF-nak van kristályosítható savanyú sója. Például KHF₂. Emiatt a HF-et néha H₂F₂-nek is írják reakcióegyenletekben.

Felhasználás. Fluórozott, klórozott szénhidrogének gyártása: CCl₂F₂ (Freon), CCl₃F;

Teflon(műanyag); Na₃AlF₆ (kriolit-gyártás); egyéb fontos fluortermékek: UF₄, UF₆, NaF, SnF₂, HBF₄, H₂SiF₆.

Élettani hatás: HF: vízelvonás, Ca²⁺/K⁺ egyensúly borul (CaF₂ miatt).

Bőrmarás esetén 15 perc vizes mosás, MgSO₄ pép, Ca-glukonát injektálás bőr alá.

HCl Előállítás (5 millió t/év) módjai:

Le Blanc-féle: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \quad (150 \text{ }^\circ\text{C})$

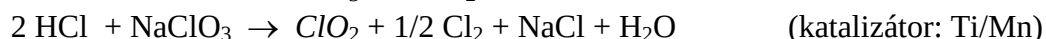
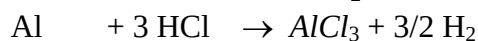
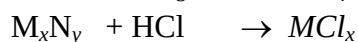
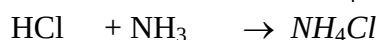


Hasgreaves-féle: $4 \text{ NaCl} + 2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ HCl}$ (450 °C)

Direkt szintézis: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ HCl}$ (nagy tisztaságú termék)

Szerves vegyipari melléktermék: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$ (500 °C)

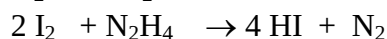
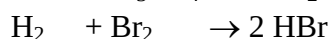
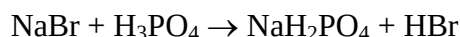
Felhasználás (a termékek dőlt betűkkel vannak jelölve):



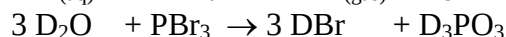
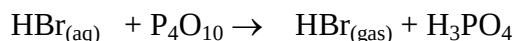
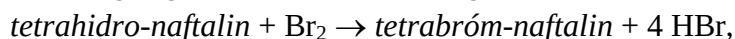
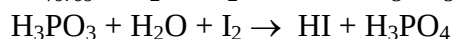
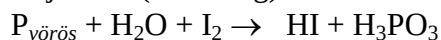
HCl vizes oldatának felhasználása: általános sav, rozsdamaró, PVC-gyártás, zselatin kicsapása, petróleum kéntelenítése.

HBr és HI

Előállítás: az ipari és a laboratóriumi eljárások hasonlóak, a technikai szempontokat, különbségeket a gyártás volumene határozza meg.



Laboratóriumi eljárások(kizárólag):



Felhasználás: HBr - szervetlen bromidok, alkil-bromidok, HBr kis/nagy palackban kapható.

HI - laboratóriumi felhasználás palackból.

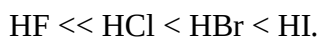
HX vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságai

Azeotrópia: (HF)_x színtelen, kis viszkozitású folyadék. Fp = 19.5 °C, kétdimenziós H-híd szerkezetű. HCl (Fp = -84 °C), HBr (Fp = -67 °C), HI (Fp = -35 °C). Színtelen gázok. Vízrel azeotróp elegyeket alkotnak. Híg oldatból víz, töményből HX párolog inkább. Az azeotróp elegy változatlan összetételben párolog.

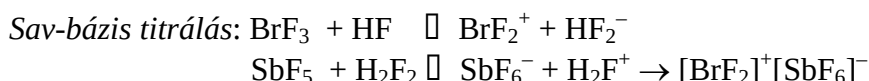
6. táblázat. HX azeotrópok

HX / H ₂ O azeotrópok	HF	HCl	HBr	HI
Forráspont (°C)	112	109	124	127
Koncentráció (g HX/100 g oldat)	38	20	48	57
Sűrűség (g/cm ³)	1,14	1,1	1,5	1,7

Vízben disszociálnak, melynek mértéke, valamint a sáverősség az alábbiak szerint alakul:



(HF)_x autoprotolízise: $3 \text{ HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ (HF₂⁻ az alkáli-/alkáliföldfém-fluoridokat oldja)



2.3. Interhalogének

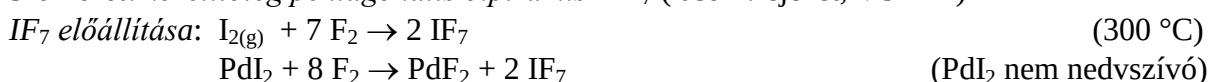
Az interhalogének a halogének egymással alkotott biner vegyületei. Négyféle alapvető típusuk ismert: *neutrális molekulák, kationok, anionok és kovalens szerves interhalogén származékok*

Neutrális molekulák

Stabilis termékek, összetételük: $\text{XY}, \text{XY}_3, \text{XY}_5, \text{XY}_7$
 (X a nagyobb rendszámú központi atom).

XY_7

Szerkezet: közelítőleg pentagonális bipiramis AX_7 (lásd 1.fejezet, VSEPR)



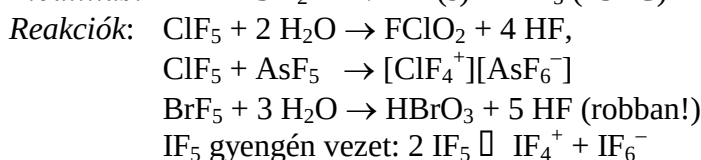
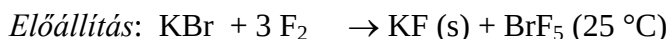
Tulajdonságok: IF_7 erős fluórozó szer (4.8 °C-on szublimál): $2 \text{IF}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{IOF}_5 + \text{SiF}_4$

XY_5

Szerkezet: IF_5 , 20 °C-on: 4:1 arányú ^{19}F NMR jel: szerkezete tetragonális piramis AX_5E .
 115 °C-on gyors pozíciócsere, **Berry-féle pseudo-rotáció** : egyetlen ^{19}F NMR-jel.

7. táblázat. XY_5 interhalogének Op, Fp adatai

Halogén-pentafluorid	ClF_5	BrF_5	IF_5
Op (°C)	-103	-60	+9
Fp (°C)	-13	+4	+105

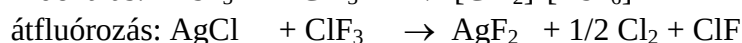
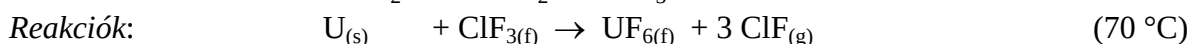
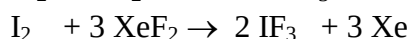
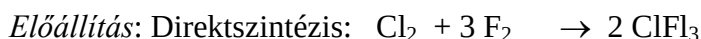


XY_3

Szerkezet: AX_3E_2 tört T-alak.

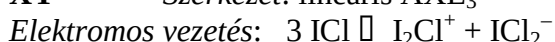
8. táblázat. XY_3 interhalogének Op, Fp adatai

Interhalogén	ClF_3	BrF_3	IF_3	I_2Cl_6
Op (°C)	-76	9		101(16 bar)
Fp (°C)	12	126	-28(bomlik)	–
Szín	színtelen	szalma-sárga	sárga	élénk sárga
Halmazállapot	folyadék	folyadék	kristályos	szilárd



XYZ_2 ismertek terner típusúak: $\text{IFCl}_2, \text{IF}_2\text{Cl}$.

XY Szerkezet: lineáris AXE_3



9. táblázat. XY interhalogének Op, Fp adatai

Interhalogén	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
Szín	Színtelen gáz	Sárgás gáz	Nem stabilis	Vörösbarna gáz	Vörös kristály	Fekete kristály
Op (°C)	–	<-23	–	<-66	Kb. 20	41

Előállítás: $\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{ClF}$ (225 °C)

$\text{Br}_2 + \text{BrF}_3 \rightarrow 3 \text{BrF}$ (magas hőmérsékleten)

$\text{I}_2 + \text{AgF} \rightarrow \text{IF} + \text{AgI}$

Reakciók: $\text{W} + 6 \text{ClF} \rightarrow \text{WF}_6 + 3 \text{Cl}_2$

$\text{SO}_2 + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl-SO}_2\text{-F}$

$\text{SF}_4 + \text{ClF} \rightarrow \text{SF}_5\text{Cl}$

$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ClF} \rightarrow 2 \text{HF} + \text{Cl}_2\text{O}$

$\text{BF}_3 + 2 \text{ClF} \rightarrow [\text{Cl}_2\text{F}]^+[\text{BF}_4]^-$

Polihalogén-kationok és anionok, valamint szerves származékai

Polihalogén kationok

Ezen ionok lehetnek homonukleárisak, például I_2^+ , Br_3^+ , heteronukleárisak, mint I_3Cl_2^+ , paramágnesesek mint I_2^+ , diamágnesesek, mint ICl_2^+ . Eddig egyetlen terner kation ismert: IBrCl^+ .

Szerkezet: lineáris, AX_2E_3

Előállítás: $\text{Br}_2 + \text{BrF} + \text{AsF}_5 \rightarrow \text{Br}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$

Polihalogén anionok

Nagyszámban előállított I_3^- analógok: Cl_3^- , BrF_2^- , IF_2^- , ClF_2^- . Szerkezetük lineáris, AX_2E_3 . Ismert terner típusúak: IBrCl^- , IBrCl_3^- , valamint 6-os koordinációjúak is: IF_6^- . Utóbbi előállítása: $\text{IF}_5 + \text{CsF} \rightarrow \text{Cs}^+\text{IF}_6^-$.

Kovalens szerves interhalogén származékok

Ismertek RXF_n összetételű szerves interhalogén vegyületek, ahol $\text{X} = \text{I}$, ill. Br ; $n = 2$ vagy 4 ; $\text{R} =$ alkil- vagy aril-csoport, valamint az RXF_2 ($\text{R} =$ alkil, aril) és az RXF ($\text{R} =$ alkil) származékok. Tipikus előállítási módszer az alkil-X, vagy aril-X vegyületek alacsony hőmérsékletű fluorozása (ahol $\text{X} = \text{Br}$ és I).

3. (16. oszlop) O, S, Se, Te, Po - Kalkogének

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4O][5KA]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: ns^2np^4

Közetalkotó, kalkogén elemek. Reakció fémekkel és nemfémekkel is: *amfit* elemek. A 8-as rendszámú, 2. periódusbeli oxigén kémiájának összefoglalását indokolt a többi kalkogén elemtől elkülönülten tárgyalni, mivel utóbbiak sztereokémiájának hasonlósága azok kémiai tulajdonságait is nagymértékben meghatározza.

10. táblázat. Az oxigén és a kalkogének fizikai jellemzői

Vegyjel - elnevezés	Op (°C)	Fp (°C)	EN	1. ioniz. pot. (kJmol ⁻¹)	Hővez. (W/cmK)	El.vez. (1/cmΩ)	Fémes vezetés?
O – oxigén	-219	-183	3,44	1,3140	$2 \cdot 10^{-4}$	-	Nem
S – kén	119	445	2,58	0,9996	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-18}$	Nem
Se – szelén	217	685	2,55	0,9409	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Félvezető
Te – tellúr	449	990	2,10	0,8693	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^0$	Félvezető
Po – polónium	254	962	2,0	0,812	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^4$	Igen

3.1. Oxigén (O)

3.1.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4O][5O]}

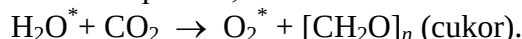
Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $2s^22p^4$

Történet: XV. Században Leonardo da Vinci: a levegő elegyében égést tápláló komponens van; felfedezés egymástól függetlenül: 1774 Priestley (angol), HgO hevítése $\rightarrow O_2$, 1774 Scheele (svéd) $KNO_3 / HgO / Mg(NO_3)_2$ hevítés $\rightarrow O_2$; elnevezés: 1777 Lavoisier (francia) oxus gennan: sav-képző. Allotropok: O_2 (dioxid) és O_3 (ózon).

11. táblázat. Az oxigén izotópjai, előfordulásuk és speciális alkalmazások

¹⁵ O	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
$t_{1/2} = 2$ perc	99.8%	$3 \cdot 10^{-2}\%$ I = 2.5, NMR	$2 \cdot 10^{-1}\%$ Stabil, nyomjelzésre

Biológiai úton való képződés, fotoszintézis:



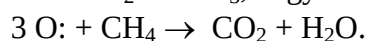
Előfordulás: levegőben 21% (atomos is), tengerben 86%, földkéregben 45.5% (szilikát, karbonát, foszfát).

Atomos O Nem stabilis. **Előállítás:** $N_2O/O_2/NO_2 \rightarrow O \cdot$ (UV fény)

Kimutatás: $O \cdot + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$,



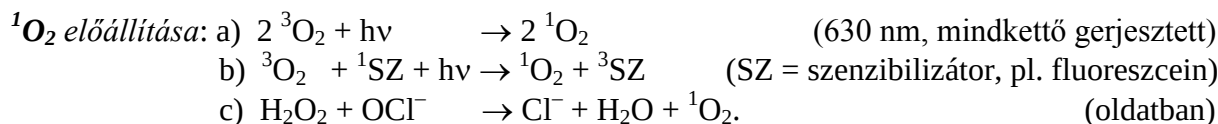
Reakció: $O \cdot + O_2 \rightarrow O_3$, vagy:



O_2 Kétféle állapota van.

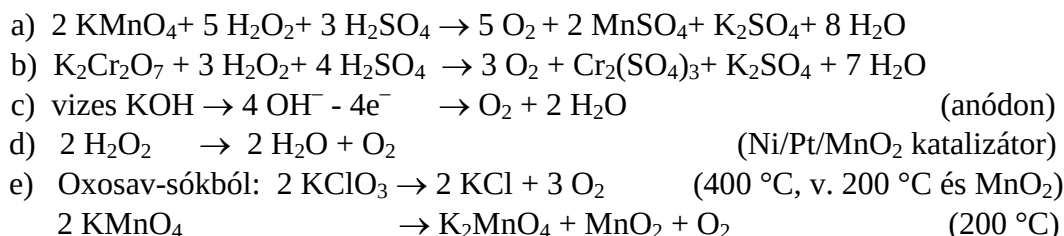
Közönséges: *triplett* ($^3\Sigma_g^-$) 3O_2 (színtelen gáz), paramágneses, pedig páros elektronszámú, mivel a legfelső szinten 2 elektron a degenerált π^* pályán van és spinjük parallel.

A másik, *szingulett* ($^1\Delta_g$) $^1\text{O}_2$ állapotú oxigén $-183\text{ }^\circ\text{C}$ -on kék folyadék, diamágneses, a kötés megnyúlik, energiája nagyobb.



Reakció: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + ^1\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ H}_2\text{C}=\text{O}$ (szintézisek, polimerek oxidációja, légkörkémia)

$^3\text{O}_2$ labor előállítás:



$^3\text{O}_2$ ipari előállítása: levegő cseppfolyósítása ($-183\text{ }^\circ\text{C}$), frakcionált desztilláció, az N₂ illékony, az O₂ robbanhat!

Felhasználás: 100Mt/év: Bessemer acél, kemence láng (üvegipar), etilén-oxid, TiO₂, rakéta-hajtóanyag, biológiai alkalmazás. Kék jelű palackban tárolják, 150 bar (vigyázat: olaj-szennyezés a szelepen veszélyes!).

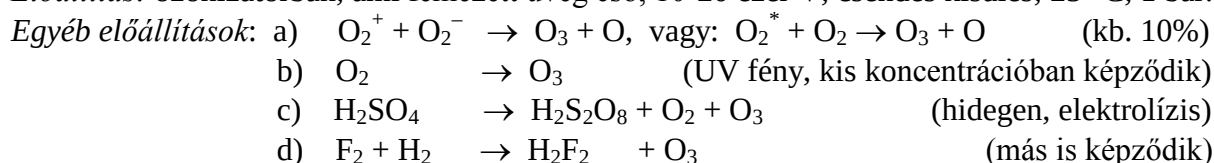
O₃ (ózon)

Tulajdonságok: kék színű, diamágneses, mérgező gáz, jellemző szagú (ózonszagú – fénymásoló!, görögül *ozein*: szagolni), $-112\text{ }^\circ\text{C}$ -on sötétkék folyadék/ $-193\text{ }^\circ\text{C}$ ibolyás fekete kristály. A gáz termodinamikailag instabil, bomlása O₂-re még 200 °C-on is lassú. UV, ill. nehézfémek katalizáló hatására gyors bomlás).

A folyékony ózon ütésre robban $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$

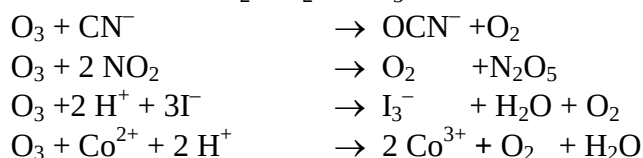
Ózonpajzs elnyeli az UV-t. Oldódik: szénhidrogének, freon, CO, F₂, stb. V-alakú molekula.

Előállítás: ozonizátorban, ami fémezett üveg cső, 10-20 ezer V, csendes kisülés; 25 °C, 1 bar.



O₃ konc. mérése: $\text{O}_3 + 2\text{ I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2\text{ OH}^-$ (puffer, I₂-mérés: Na₂S₂-os titrálás)

Reakciók: Erős oxidálószer: $\text{F}_2 > \text{F}_2\text{O} > \text{O}_3$



O₃⁻ (ozonidok)

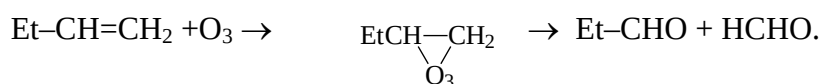
Előállítás: $5\text{ O}_3 + 2\text{ KOH} \rightarrow 2\text{ KO}_3 + 5\text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($-10\text{ }^\circ\text{C}$, szilárd por).

Tulajdonságok: KO₃ vörösbarna, paramágneses por. Legstabilabbak: CsO₃ / Ba(O₃)₂.

Szerkezet: V-alakú, de pontosan nem ismert.

Reakciók: Melegítésre K-szuperoxiddá bomlik: $\text{KO}_3 \rightarrow \text{KO}_2 + 1/2\text{ O}_2$

Hidrolízis: $4\text{ KO}_3 + 2\text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{ KOH} + 5\text{ O}_2$



Felhasználás: szerves szintézis, fertőtlenítés.

O₂ reakciói

Általános jellemzés: nagyon reaktív, sok elemmel reagál, az O₂ bontása nehéz, de utána exoterm reakció: égés, robbanás. Reagál: C / H₂ / fémek / szervetlen / szerves vegyületek. Nem reagál közvetlenül, de van oxidja: W, Pt, Au. Nincs oxidja: He, Ne, Ar.

Az oxidációs szám és a koordinációs szám alakulását az alábbi táblázatok szemléltetik.

12. táblázat. Az oxigén különböző oxidációs állapotai

-2	-1	-1/2	-1/3	0	+1/2
O ²⁻	O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻	O ₃ ⁻	O ₃ / O ₂	O ₂ ⁺
Li ₂ O	Na ₂ O ₂	KO ₂	KO ₃	O ₃ / O ₂	[O ₂ ⁺][PtF ₆ ⁻]
oxid	peroxid	szuperoxid	ozonid	allotrópok	oxigenil-kation

13. táblázat. Az oxigén különböző koordinációs állapotai

1	2	3	3	4	6	8
CO	H ₂ O	[O(HgCl) ₃] ⁺	H ₃ O ⁺	AgO	CaO	Li ₂ O
Lineáris	V-alak	Síkháromszög	Piramis	Tetraéder	Köcső, oktaéder	Anti-fluorit

3.1.2. Oxigénvegyületek

Biner vegyületek hidrogénnel

H₂O (dihidrogén-oxid, víz)

Előfordulás: óceán, folyóvizek, belvíz, légtér, kőzetek.

Tisztítás: fizikai, kémiai, biológiai: ülepítés: Fe(OH)₃, Al(OH)₃; lágyítás: Mg²⁺-, Ca²⁺-sók eltávolítása; fertőtlenítés: Cl₂, O₃.

Fizikai tulajdonságok: H₂O, D₂O, T₂O (lásd 3.1.fej),. jég: 8 módosulat.

Közönséges: egy O-atom körül 4 másik, tetraédes elrendeződés, O–H–O kötés.

Kristályvíz: kationnal H₂O:→M⁺, pl.: [Ni(H₂O)₆]²⁺

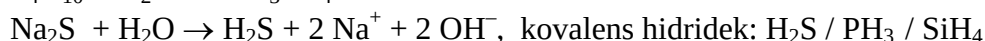
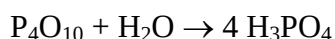
oxo-anionnal H-híd, szilárd fázisban: CuSO₄·5H₂O (SO₄²⁻-hoz kötnek).

Zeolitokban üregekben a víz. *Klatrátok:* 12-46 molekula/jég; vendég: H₂S, Ar, Kr, CH₄, Cl₂, Br₂.

Kémiai tulajdonságok: A nagy dielektromos állandó következtében poláris oldószer, oldja: sók/anhidridek, valamint a poláris kovalens molekulákat:



Kovalens molekulák oldódása során kísérő folyamatok a disszociáció / hidrolízis:



Sav-bázis reakciók: 2 H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻, autoprotolízis, 20 °C-on: pH=7.

Oxónium: H₃O⁺, szilárd fázisban más ionok is: H₅O₂⁺, [H(H₂O)_n]⁺, (n = 1, 4, 6).

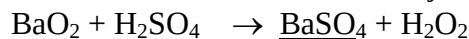
Hidrogénhíd OH⁻-val: csak a HCl·2H₂O-ban: [H₃O₂]⁻

Speciális reakció: *Karl Fischer* reakció a H₂O kvantitatív meghatározására (1935).

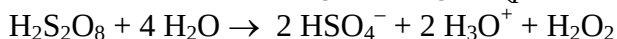


H₂O₂ (dihidrogén-dioxid, hidrogén-peroxid, 1818)

Előállítás: a) $\text{Ba} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$ majd:

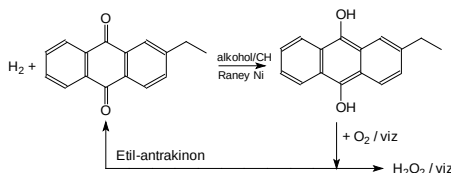


b) $2 \text{HSO}_4^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_3\text{SOOSO}_3\text{H}$ (peroxo-dikénsav, elektrolitikus oxidáció)



D₂O₂ előállítása: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{D}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{KDSO}_4 + \text{D}_2\text{O}_2$.

H₂O₂ ipari előállítás: $\text{H}_2 + \text{etil-antrakinon} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{etil-antrakinon}$ (500 ezer t/év):



Szerkezet: Gázfázisban diéderes szög: 111° / szil. 90° / $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 129° / $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 180° .

Fizikai tulajdonságok: viszkózus színtelen folyadék, $\text{Op} = 0^\circ\text{C}$, $\text{Fp} \approx 150^\circ\text{C}$, dielektromos állandó $70 \approx \text{víz}$ (78), elektromos vezetés: mint a víz, erősebb sav a víznél.

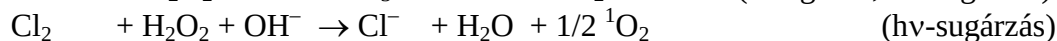
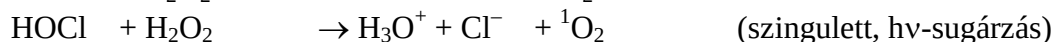
Kémiai tulajdonságok: Oxidációs szám = +1.

Bomlik: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, karbamid, műanyag védi (inhibitor), Pt/MnO₂ bontja (heterogén katalízis).

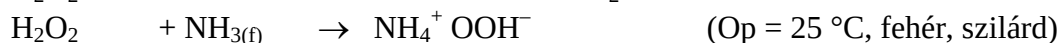
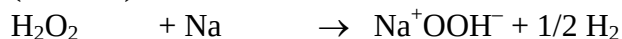
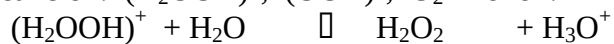
Oxidál: $2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2 \text{H}_2$ (sárga $\rightarrow$ vörös)

Hasonlóan: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, NH_2OH (hidroxil-amin) $\rightarrow \text{HNO}_3$.

Redukál: (mindkét O-atom a peroxidból, nyomjelzéssel kimutatták):



Sav-bázis reakciók: $(\text{H}_2\text{OOH})^+$, $(\text{OOH})^-$, O_2^{2-} -ionok:



Összetett anion: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxo-diszulfát)

Egyéb oxidok Általános: Nincs oxidja a könnyű nemesgázoknak. A többi elemnek van!

Op/Fp széles tartományban változik: CO ($\text{Fp} = -192^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ ZrO_2 ($\text{Op} = 3265^\circ\text{C}$).

Elektromos vezetés: MgO (szigetelő) $\rightarrow$ NiO (félvezető) $\rightarrow$ ReO_3 (vezető).

Termikus stabilitás: Al_2O_3 (stabilis, exoterm) $\rightarrow$ $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}$ (instabil, endoterm).

Savas-bázisos karakter: CO_2/SO_3 (sav) $\rightarrow$ $\text{BeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (amfoter) $\rightarrow$ CO/NO (inert) $\rightarrow$ $\text{Li}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{La}_2\text{O}_3$ (bázisos).

Periódusos rendszerben bal oldalon (bázis) $\rightarrow$ jobb oldalon (sav). Lefele: savas jelleg erősödik, vagyis az oxidok savas karaktere növekszik a rendszám növekedésével.

Szerkezet: CO/OsO₄/Sb₂O₃/P₄O₁₀ (molekuláris) → HgO/SeO₂/CrO₃ (láncszerkezet) → SnO/As₂O₃/Re₂O₇ (réteges) → SiO₂/MgO (térhálós).

Sztöchiometria: CO/H₂O (sztöchiometrikus) → UO_{2+x} (0 < x < 0.25, nemsztöchiometrikus), vagy melegítve: ZnO (fehér, sztöchiometrikus) → Zn_{1+x}O (sárga, nem sztöchiometr.) + 1/2 O₂

Felhasználás: termisztor, tranzisztor, fotocella, foszfor, ferit, heterogén katalizátor, fotoelem, termoelem, mágnes, elektród....

3.1.3. Halogén-oxidok, és oxigén-halogenidek

Mivel a fluor EN-a nagyobb az oxigén EN-ánál, a fluor-oxid létezése kizárt. A halogének kémiájának összehasonlító tárgyalása végett az oxigén-fluoridok kémiáját e helyen foglaljuk össze.

Oxigén-fluoridok

OF₂ (oxigén-difluorid) *Szerkezet:* V-alakú molekula.

Tulajdonságok: 145 °C felett halványsárga mérgező gáz. Folyadék/szilárd halmazállapotban viszonylag kevésbé reagál, keverhető H₂-el, CH₄-al, vagy CO-dal, de szikra hatására robban.

Előállítás: F₂ + NaOH (2%-os oldat) → OF₂ + NaF + H₂O (20 °C), vagy HF/KF vizes oldatának elektrolízise.

Reakciók: hidrolizál lúgos oldatban: OF₂ + OH⁻ → O₂ + F⁻ + H₂O

fluórozószer: OF₂ + P → PF₅ + POF₃

OF₂ + S → SO₂ + SF₄

O₂F₂ (dioxigén-difluorid). *Szerkezet:* H₂O₂-szerű, F–O hosszú, O–O rövid kötés.

Tulajdonság: (-57 °C alatt sárga folyadék/-150 °C szilárd). Gyökös bomlás: O₂F₂ → F· + ·O–O–F. Erős oxidálószer, erős fluorozó szer: H₂S + 4 H₂O₂ → SF₆ + 2 HF + 4 O₂

Előállítás: F_{2(g)} + O_{2(g)} → O₂F₂ (csendes szikrakisülés, 13 mbar)
F_{2(f)} + O_{2(g)} → O₂F₂ (-200 °C / γ-sugár)

További exotikus vegyületek:

O₂F (dioxigén-fluorid). *Előállítás:* O₂ + F → O₂F

O₄F₂ (tetraoxigén-difluorid) (-183 °C-on bomlik).

Oxigén-kloridok

Cl₂O (diklór-oxid) *Szerkezet:* Cl–O–Cl, V-alak.

Fizikai tulajdonságok: barnás sárga gáz / vörösbarna folyadék / szilárdként robban.

Előállítás: iparban és laboratóriumban hasonlóan (1834):

2 HgO_(sárga) + 2 Cl₂ → HgCl₂·HgO + Cl₂O_(g)

Cl₂ + O₂ → /→ (nem lehet, mert endoterm vegyület)

Kémiai tulajdonságok: vízben kémiailag oldódik:

Cl₂O + H₂O → 2 HOCl (bomlik!)

Cl₂O + NH₃ → N₂ + NH₄Cl + H₂O

A Cl₂O melegítésre, szikra hatására robban!

Klór-oxidok. Cl₂O₃ / ClO₂ / Cl₂O₄ / Cl₂O₆ / Cl₂O₇

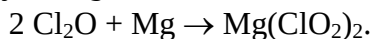
ClO₂ (klór-dioxid) (1811) *Szerkezet:* O–Cl–O, V-alak.

Fizikai tulajdonságok: sárga gáz, sötét vörös folyadék/szilárd, paramágneses (-40 °C-on 65 mbar fölött robban!)

Laborelőállítás: $2 \text{ClO}_3^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{HClO}_3 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (cc. H₂SO₄, robban!)

Ipari előállítás: $\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{ClO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Cl₂ zavarhat)
 $2 \text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (a fenténél jobb eljárás)

Kémiai tulajdonságok: erős oxidálószer – fémmel reagál, pl. :

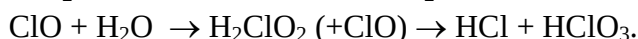


Lúg hatására diszproporció:



Vízzel sötétben ClO₂·(6-10) H₂O (sötétzöld oldat)

világosban:



Felhasználás: papír, cellulóz, textil fehérités, 100.000 t/év USA

Cl₂O₇ (diklór-heptoxid) (1900). *Szerkezet:* O₃Cl–O–ClO₃

Fizikai tulajdonságok: színtelen olajos folyadék, vákuumban desztillálható.

Előállítás: $2 \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (cc. H₃PO₄, -10 °C, -H₂O)

Kémiai tulajdonságok: $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HClO}_4$ (hidrolízis, megfordítható)

Termikus bomlás: $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{ClO}_4$ (robban)

További exotikus vegyületek

Cl₂O₃ (diklór-trioxid) (1967) *Fizikai tulajdonságok:* sötét barna folyadék, 0 °C felett robban.

Előállítás/szerkezet: $2 \text{ClO}_2(\text{szil}) \rightarrow \text{Cl–O–ClO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ (hv, -78 °C)

Cl₂O₄ (diklór-tetraoxid) (1970). *Szerkezet:* Cl–O–ClO₃ V-alak. *Fizikai tulajdonságok:* halványsárga folyadék.

Előállítás: $\text{CsClO}_4 + \text{ClOSO}_2\text{F} \rightarrow \text{CsSO}_3\text{F} + \text{Cl–O–ClO}_3$

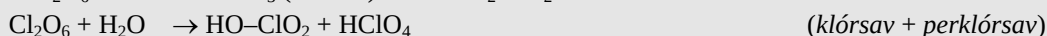
Reakciók: $\text{Cl–OClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{ClO}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_6$ (20 °C-on bomlik)

Cl₂O₆ (diklór-hexoxid) (1843). *Szerkezet:* O₂Cl–O–ClO₃, vagy [ClO₂]⁺ [ClO₄]⁻

Fizikai tulajdonságok: sötét vörös foly / sárga szil.

Előállítás: $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2 \text{O}_2$ (ozonolízis)

Reakciók: $2 \text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2 \text{ClO}_3$ (bomlás) $\rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{O}_2$

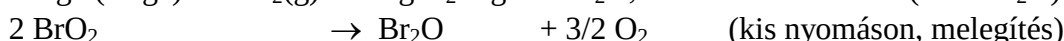


Bróm-oxidok

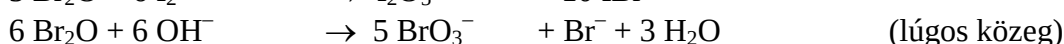
Br₂O (dibróm-oxid) *Fizikai tulajdonságok:* sötét barna folyadék. Op = -17.5 °C

Szerkezet: Br–O–Br, V-alak.

Előállítás: $2 \text{HgO}(\text{sárga}) + 2 \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HgBr}_2 \cdot \text{HgO} + \text{Br}_2\text{O}$, (mint Cl₂O)



Reakciók: $5 \text{Br}_2\text{O} + 6 \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + 10 \text{IBr}$



BrO₂ (bróm-dioxid) *Fizikai tulajdonságok:* világossárga kristály, -40 °C felett robban.

Szerkezet: O–Br–O, V-alak

Előállítás: $\text{Br}_2 + 4 \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{BrO}_2 + 4 \text{O}_2$ (-78 °C, freonban, ozonolízis)

Reakciók: $6 \text{BrO}_2 + 6 \text{OH}^- \rightarrow 5 \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ (hidrolízis)

Jód-oxidok

Stabilisak: I_4O_9 / I_2O_4 / I_2O_5 . I_2O nem ismert.

I_2O_5 (jód-pentoxid) (1813) *Fizikai tulajdonságok*: fehér kristály, vízzeloldható, nedvszívó. A legstabilabb jód-oxid. Szerkezet: $\text{O}_2\text{I}-\text{O}-\text{IO}_2$

Előállítás: $2 \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (hevítve)

Reakciók: $\text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2 + 5/2 \text{O}_2$ (300 °C)

$\text{I}_2\text{O}_5 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{I}_2$ (gyors reakció, fontos!)

$\text{I}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3 \rightarrow [\text{IO}_2]_2^+[\text{SO}_4]^{2-}$ (jodil-szulfát)

$\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI}_3\text{O}_8$ ($\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{HIO}_3$)

$\text{HI}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{HIO}_3$

Vízfelvonás cc. H_3PO_4 -al:

$\text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_4\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ (fehér, higroszkópos termék, $\text{I}^{\text{III}}(\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3)_3$)

$\text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (citromsárga kristályos, $[\text{IO}]^+[\text{IO}_3]^-$)

3.1.4. Halogén-oxosavak és ezek sói**Fluór-oxosavak**

Fluor EN ≈ 4 , $E_0 = +2,866 \text{ V}$ (mindkettő nagy), csak egy fluór-oxosav ismert.

HO⁺F (hipo-fluóros sav) (1968)

Fizikai tulajdonságok: világos sárga folyadék, $\text{Op} = -117 \text{ °C}$ / a szilárd fázis fehér.

Laborelőállítás: F_2 gáz -40 °C -on jéggrétegre, melléktermék: HF, H_2O

Ipari előállítás: $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^+\text{F} + \text{HF}$ (szilárd N_2 -be fagyasztva)

Reakciók: $\text{HO}^+\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2$, (lassan bomlik),

$\text{HO}^+\text{F} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$,

$\text{HO}^+\text{F} + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^-$, mintha F_2 lenne vízben,

$\text{HO}^+\text{F} + \text{F}_2 \rightarrow \text{OF}_2 + \text{HF}$

Sói nem ismertek. Kovalens származék: $\text{F}-\text{O}-\text{NO}_2$, ($\text{Fp} = -50 \text{ °C}$),

$\text{KNO}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{F}-\text{O}-\text{NO}_2 + \text{KF}$.

Halogén-oxosavak

14. táblázat. A klór-, bróm- és jód-oxosavak általános jellemzése

Halogén-Oxosav/anion	klór-savak	bróm-savak	jód-savak	Anionok elnevezése
+1	HOCl^*	HOBr^*	HOI^*	hipohalogenit
+3	HOClO^*	?	–	halogenit
+5	HOClO_2^*	HOBrO_2^*	HOIO_2	halogenát
+7	HOClO_3	HOBrO_3^*	HOIO_3 $(\text{HO})_5\text{IO}$ $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_7$	perhalogenát

* csak vizes oldatban létezik

Redoxi reakciókba vihetők, a redoxpotenciál erősen pH-függő, például:

$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ $E_0 = +1,495 \text{ V}$

$\text{BrO}_3^- + 3 \text{H}_2 + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_2 + 6 \text{OH}^-$ $E_0 = +0,519 \text{ V}$

pH növekedésével E_0 csökken, az oxidáló képesség csökken.

Diszproporció: a) $3 \text{XO}^- \rightarrow 2 \text{X}^- + \text{XO}_3^-$ ($T > 70^\circ\text{C}$ -on gyors, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
 b) $4 \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{ClO}_4^-$ ($T \approx 100^\circ\text{C}$ -on is lassú)

Hipohalogénessavak, hipohalogenitek

Tulajdonságok: gyenge savak, termikusan bomlanak: $2 \text{HOX} \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{X}^- + \text{O}_2$.

Sav előállítása: $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOX} + \text{H}^+ + \text{X}^-$ (egyensúly eltolása: $\text{HgO}/\text{Ag}_2\text{O}$ -val: AgX !)

Hipohalogenitek (OX^-) előállítása:



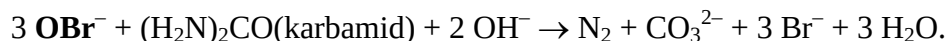
HOCl ipari előállítása: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HOCl}$, (0°C , Cl^- mentes módszer)

A HOCl, és az anion OCl^- egyaránt erőyes oxidálószer (ld. 15. táblázat).

15. táblázat. A HOCl és OCl^- -ion oxidáló képessége

Kiindulási anyag	HOCl / savas közegben	OCl^- / lúgos közegben
NH_3	NCl_3	NH_2Cl
Br^-	Br_2	$\text{OBr}^-/\text{BrO}_3^-$
I^-	I_2	$\text{OI}^-/\text{IO}_3^-$
H_2O_2	O_2	–
NO_2^-	NO_3^-	–
S	SO_4^{2-}	–
ClO_2^-	–	ClO_3^-
CN^-	–	OCN^-
SO_3^{2-}	–	SO_4^{2-}
Mn^{2+}	–	MnO_4^-

HOBr + $\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{N}_2$, kvantitatív reakció:



Felhasználás:

- 1) Hipó = NaOCl , klórmész = $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiOCl
 (oxidáló-, fehéritő-, fertőtlenítő-szerek)
- 2) halogénezés ($\text{OI}^- > \text{OBr}^- > \text{OCl}^-$):
 $\text{R-COCH}_3 + 3 \text{OBr}^- \rightarrow \text{RCO}_2^- + 2 \text{OH}^- + \text{CHBr}_3$ (bromoform-próba)
- 3) Hidrazin ipari előállítása: $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (víz/zselatin!)
- 4) α -glikol előállítása: $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$
 $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$

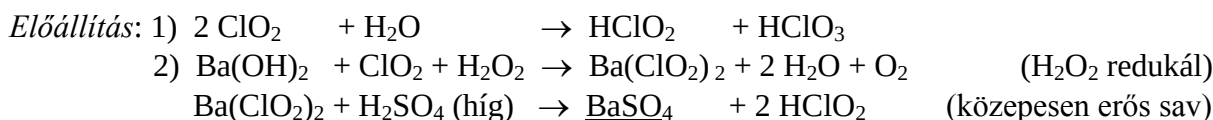
Termelés: NaOCl 200e t/év, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 100e t/év, LiOCl 5e t/év

Halogénessavak / Halogenitek

Ismertek pl.: HOClO és ClO_2^- és sóik.

Tulajdonságok: nagyon instabilak, csak vizes oldatban ismertek.

HClO_2 (klórossav). A Cl oxid. száma = +3.



Bomlás (körülményektől függően): a) $5 \text{HClO}_2 \rightarrow 4 \text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
 b) $3 \text{HClO}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 3 \text{H}^+$
 c) $\text{HClO}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$

M(ClO₂)_x sók: M: Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Na⁺

Tulajdonságok: szilárd só, melegítve robban! Legstabilabb a NaClO₂.

Előállítás: a) $2 \text{NaOH} + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (vagy Na₂O₂) $\rightarrow 2 \text{NaClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 b) $\text{Ba}^{2+} + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$

Felhasználás: NaClO₂: 20e t/év: textil fehérités, ClO₂ előállítás, füstgázban H₂S, HCN, RSH, R₂S, RCHO oxidálása.

Halogénsavak

HOXO₂, halogén oxidációs száma: +5

HClO₃ (klórsav). **Tulajdonságok:** vízben oldódik, 30 tömeg %-ig stabilis.

Előállítás: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HClO}_3$.

Reakciók: $3 \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ClO}_2$, (melegítve bomlik, Cl₂, O₂ is képződik)

HBrO₃ (brómsav), a HClO₃-hoz hasonló, melegítve bomlik Br₂ + O₂-re.

HIO₃ (jódsav). **Tulajdonságok:** színtelen, szilárd (Op = 200 °C), vízmentesen is nagyon stabilis.

Előállítás: $\text{I}_2 + \text{cc. HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

hevítve: $2 \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Vízben: $\text{IO}_3^- + \text{HIO}_3 \rightleftharpoons [\text{H}(\text{IO}_3)_2]^-$, stabil dimer (K = 41 mol⁻¹).

Halogenát sók

XO₃⁻ **Szerkezet:** AX₃E, piramis alakú.

Előállítás: a) $3 \text{X}_2 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{XO}_3^- + 5 \text{X}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ (forró lúg, diszprop., X = Cl, Br)

b) elektrolízis: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ anódon(+)
 és $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ katódon(-)

Keverés hatására: $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OCl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $3 \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$ (diszproporció)

és az anódon(+) oxidáció: $\text{OCl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.

BrO₃⁻ **Előállítás:** $\text{Br}^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

IO₃⁻ **Előállítás:** $\text{I}_2 + \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaIO}_3 + \text{Cl}_2$ (melegen)

Termodinamikailag a IO₃⁻ a stabilabb.

Sók: M^IH(IO₃)₂, sőt M^IH₂(IO₃)₃ stb. (-hidrogén-dijodát, -dihidrogén-trijodát).

Reakciók: termikus bomlás:

$4 \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3 \text{NaClO}_4$ (200 °C gyorsan!)

$2 \text{NaClO}_3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + 3 \text{O}_2$ (MnO₂ katalizátor)

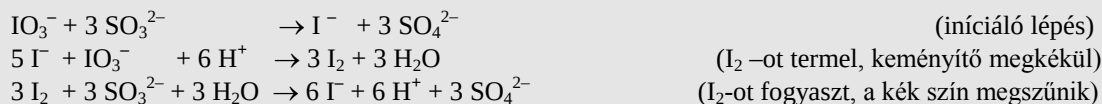
$4 \text{NaBr/IO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2/\text{I}_2 + 5 \text{O}_2$

$\text{NH}_4\text{XO}_3 \rightarrow \text{HXO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ (robban!)

Redoxreakció (oxid erő: BrO₃⁻ ≥ ClO₃⁻ > IO₃⁻, erős pH függés), pl.:

$2 \text{BrO}_3^- + 2 \text{Cl}^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Időzített reakciók: autokatalitikus (1885, Landolt)



Oscilláló reakciók, kémiai hullámok: bonyolult kinetika:



Felhasználás: ClO_2 előállítása: $2 \text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (savas közeg), cellulóz fehéritése (nem roncsol), egyéb: MClO_3 és MClO_4 sók előállítása. KClO_3 erős pirotechnikai oxidálószer (nem nedvszívó).

Perhalogénsavak és sóik

Oxidációs szám: +7, termikusan nagyon stabilis, nem oxidál, kinetikailag stabilis.

HClO_4 (perklórsav) Tulajdonságok: színtelen folyadék, gázfázisban HOClO_3 molekula, AX_4 szerkezet. Vízmentesen ütésre és szerves anyaggal **ROBBAN!**

Előállítás: $\text{NaClO}_4 + \text{cc. HCl} \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{NaCl}$ (sóiból tömény HCl -el desztillálható)
 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{HClO}_4 + \text{BaCl}_2$
 (203 °C-on azeotróp, kénsavról desztillálható, abszolút tisztaságú).

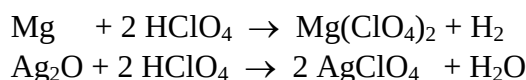
Reakciók: Melegítve bomlik: HCl , Cl_2 , Cl_2O , O_2 .

Sok hidrátja van, gyengén vezető: $3 \text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$, fémeket (aranyat is) oxidálja.

Oldatban gyenge oxidáló szer (kinetikai gát):



Erős sav:



ClO_4^- (perklorátok)

Előállítás: ipari/laboratóriumi: vizes oldatban elektrolízissel,

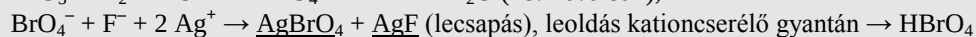
Pt-anódon(+): $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ adalék védi a perklorátot a redukciótól a katódon).

Csak laboratóriumban: a) $\text{KClO}_3 + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{KClO}_4$ (veszélyes!)
 b) $\text{ClO}_3^- + \text{O}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{PbO}_2 \rightarrow \text{ClO}_4^-$,
 c) $\text{NaClO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{NH}_4\text{ClO}_4} + \text{NaCl}$.

Felhasználás: NaClO_4 (30e t/év) + $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ galvánelemben elektrolit. KClO_4 pirotechnikai oxidálószer. NH_4ClO_4 szil. rakéta hajtóanyag:
 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 : \text{Al}(\text{por}) = 7:3$.

$\text{HBrO}_4 / \text{BrO}_4^-$ (perbrómsav / perbromátok)

Előállítás (1968): $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2 \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ (kb. 20%-ban),



Tulajdonságok: fehér, kristályos por. Sói stabilabbak: pl. KBrO_4 , NH_4BrO_4 ,
 termikus bomlás: $\text{KBrO}_4 \rightarrow \text{KBrO}_3 + 1/2 \text{O}_2$ (270 °C).

Oxidáló hatás: HClO_4 -nél erősebb oxidáló szer: reagál I^- -al, Br^- -al.

Perjódosavak / perjódátok

Nagyon stabilisak, több módosulatuk ismert.

Tulajdonságok: Vizes közegben pH növekszik: deprotonálódik, dimerizálódik. Többféle savanion ismert - fehér, vízdoldható porok.

Szerkezet: H_5IO_6 (orto-perjódosav), HIO_4 (meta-perjódosav),

" H_3IO_5 " $\rightarrow$ $\text{H}_6\text{I}_2\text{O}_{10}$ (mezo- / diperjódosav), $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ (tri-perjódosav).

Sók előállítása: $\text{I}^- / \text{I}_2 / \text{IO}_3^-$ oxidálása $\rightarrow \text{IO}_6^{5-}$:

- a) Cl_2 -al: $\text{NaIO}_3 + 6 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}_5\text{IO}_6 + 3 \text{H}_2 + 2 \text{NaCl}$
 b) elektrokémiai úton: $\text{IO}_3^- + 6 \text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_6^{5-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (anódon(+))
 c) NaI oxidálásával lúgos közegben: $\text{NaI} + 2 \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_5\text{IO}_6$ (350 °C-on)

Egyéb sók előállítása: $\text{Na}_5\text{IO}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2 \text{NaOH}$ (hidrolízis)
 $5 \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2 + 4 \text{I}_2 + 9 \text{O}_2$
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + \text{K}^+ \rightarrow \text{KIO}_4 + 3 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$ ($\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ -ban)

Savak előállítása a sókból történik: $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2 + 10 \text{H}^+ + 10 \text{NO}_3^- \rightarrow 5 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_5\text{IO}_6$

Reakciók:

Hevítés: H_5IO_6 (120 °C) $\rightarrow \text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$

H_5IO_6 (100 °C/vákuumban) $\rightarrow \text{HIO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2\text{O}_7 \cdot \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$

Reakció erős savval: $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow [\text{I}(\text{OH})_6]^+ \text{ClO}_4^-$ (fehér só).

Savas közegben oxidál: $5 \text{IO}_6^{5-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{IO}_3^- + 2 \text{MnO}_4^- + 7 \text{H}_2\text{O}$

Komplex előállítása: pl. $\text{Na}_3\text{K}[\text{H}_3\text{Cu}^{\text{III}}(\text{IO}_6)_2] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Ily módon stabilizálható: $\text{Ni}^{4+}/\text{Cu}^{3+}/\text{Ag}^{3+}$.

3.1.5. Halogén-oxid-fluoridok és halogénezett oxosavak**Halogén-oxid-fluoridok**

E vegyületek szerkezetileg interhalogének oxidjai. A neutrális molekulák oxidjaiból F^- addícióval, vagy eliminációval levezethetők a kationok és az anionok oxidjai.

16. táblázat. Halogén oxofluorid molekulák, anionok és kationok.
A központi atom Cl, Br, I

Képlet	FClO	FClO_2	FClO_3	F_3ClO		F_3ClO_2	F_5IO
Oxid.szám	+3	+5	+7	+5		+7	+7
Szerkezet	AX_2E_2	AX_3E	AX_4	AX_4E		AX_5	AX_6
Ion		$+\text{F}^-$		$+\text{F}^-$	$-\text{F}^-$	$-\text{F}^-$	
Képlet		F_2ClO_2^-		F_4ClO^-	F_2ClO^+	F_2ClO_2^+	
Szerkezet		AX_4E		AX_5E	AX_3E	AX_4	

Előállítás: $\text{Cl}_2\text{O} + 2 \text{F}_2 \rightarrow \text{F}_3\text{ClO} + \text{ClF}$ ($\text{NaF} / -78^\circ\text{C}$)

Reakció: mint Lewis-bázis: F^- donor: $\text{F}_3\text{ClO} + \text{AsF}_5 \rightarrow [\text{F}_2\text{ClO}]^+ [\text{AsF}_6]^-$

mint Lewis-sav: F^- akceptor: $\text{F}_3\text{ClO} + \text{CsF} \rightarrow [\text{Cs}]^+ [\text{F}_4\text{ClO}]^-$.

Halogénezett oxosavak

Szerkezet: $\text{F}-\text{O}-\text{ClO}_3$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$, $\text{Br}-\text{O}-\text{ClO}_3$

Előállítás: $\text{CsClO}_4 + \text{ClO}-\text{SO}_2\text{F} \rightarrow \text{ClO}-\text{ClO}_3 + \text{CsSO}_3\text{F}$.

3.2. Kén (S)

3.2.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4S][5S]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $3s^2 3p^4$

Tulajdonságok: Sárga, szilárd, nemfémes, vegyértékhéj 6 elektron, Oxidációs szám: -2, (+2), +4, +6.

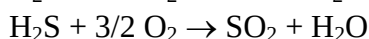
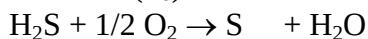
Előfordulás. Elemi állapotban (S_8) vulkáni gőzben, sótelepek fölött, Vénusz légkörében.

Ásványi formában: szulfid(S^{2-}), földgáz, kőolaj, olajpala, kőszén; diszulfid(S_2^{2-}): pirit FeS_2 . Szulfid ércek: Mo/Fe/**Ni/Cu/Ag/Zn**/Cd/**Hg**/Ga/In/Tl/**Pb/As**/Sb/Bi/Se/Te. SO_2 (kén-dioxid): füstgázok - savas eső, SO_4^{2-} (szulfátok): $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (gipsz), $CaSO_4$ (anhidrit), $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ (epszomit), szulfátok K, Al, Fe, Cu, Pb ércekben is.

Előállítás:

a) *Frasch*-eljárást: a kéreg mélyebb rétegeiben lévő kéntelepek bányászására alkalmazzák. Lényege hármass koncentrikus csőrendszer: a külső köpenyben leprélt 165 °C-os víz megolvasztja a kén, amit a belső csőben levő sűrített levegő habosít. Középen jön fel a 99,5% tisztaságú olvadt kén.

b) Földgázból: H_2S elnyeletés etanol-aminban ($H_2N-CH_2-CH_2OH$), majd parciális oxidálás elemi kénre (S_8):



c) Kőolajból parciális redukcióval: $S \rightarrow H_2S$, majd fentiek szerint $\rightarrow S_8$ (elemi kén).

d) Szulfid pörkölés: $M^{II}S + O_2 \rightarrow MO + SO_2 \{ + O_2 + H_2O \} \rightarrow H_2SO_4$

e) Szulfát feldolgozás: $2 CaSO_4 + C \rightarrow 2 CaO + CO_2 + 2 SO_2 \rightarrow H_2SO_4$

f) $CaSO_4 + 2 NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$ (műtrágya)

Felhasználás:

$SO_2/SO_3/H_2SO_4$: 88%-ban: műtrágya (szuperfoszfát), $(NH_4)_2SO_4$, galvánfürdő, akkumulátor, petrokémiai finomítás, szintetikus mosószer, detergensek: szulfonsavak, szulfátok. Robbanóanyagok (nitráló sav), viszkózselyem, celofán.

CS_2 : celofán, CCl_4 , gumiipar, műselyem.

S_8 : gumi vulkanizálása, gombaölők, gyufa, fekete lőpor.

SO_2 : papíripari fehéritők, hűtőipar (cseppfolyós SO_2), cukoripar.

Allotróp módosulatok

Sokféle módosulat: $-S-S-$ láncok (stabilis, flexibilis), sokféle molekula rács is.

Az $S-S_{hossz} = 180-260 \text{ pm}$ / $S-S-S_{szög} = 90-180^\circ$ / $S-S-S_{torziós szög} = 0-180^\circ$.

Természetes módosulatok: (mind ciklo- S_8)

α - S_8 rombos-kén: $\rho=2,07 \text{ g/cm}^3$, tömör, jó hővezető, elektromos szigetelő, oldódik: CS_2 / S_2 / Me_2CO / benzol / CCl_4 / EtOH, $Op = 119,6^\circ C$.

Szerkezet: szabályos, minden szög = $107,9^\circ$.

β - S_8 monoklin-kén: $95,3^\circ C$ felett stabilis, $115,1^\circ C$ -on olvad, α - $S_8 \rightleftharpoons \beta$ - S_8 átalakulás reverzibilis: *enantiotróp* allotrópia. β - S_8 $Op = 119^\circ C > 95,3^\circ C = T(\text{átalakulási hőmér-}$

séklet) Lásd: β -kvarc $\square$ β -tridimit $\square$ krisztoballit reverzibilis enantiotróp polimorfia, ellenpélda: gyémánt $\square$ grafit, mely irreverzibilis monotróp átalakulás.

Szerkezet: szög torzul, lazább rács: $\rho = 1,94 \text{ g/cm}^3$.

Előállítás: α -S₈ olvasztása 120 °C-on, gyors hűtés. Napokig tús β -S₈, majd szétporlad, mivel szobahőmérsékleten az α -S₈ stabil.

γ -S₈ rombos ez is. Op = 106,8 °C, $\rho = 2,19 \text{ g/cm}^3$.

Előállítás: 150 °C-ról lassú hűtés vagy forró, tömény oldószerből kristályosítás.

Mesterséges ciklo-allotrópok

cyclo-S₆..ε- romboédes (1891) $\rho = 2,21 \text{ g/cm}^3$ – legnagyobb sűrűségű allotróp.

Szerkezet: 6-os gyűrű, szimmetrikus, feszült szerkezet, szög=100°.

Előállítás: $\text{H}_2\text{S}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{cyc-S}_6 + 2 \text{HCl}$ (híg etanolban).

cyclo-S_{páros} Előállítás: $\text{S}_{12-n}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S}_n \rightarrow \text{cyc-S}_{12} + 2 \text{HCl}$. Így pl. S₆ / S₁₀ / S₁₂ / S₁₈ / S₂₀.

cyclo-S_{páratlan} Előállítás: $\text{S}_x\text{Cl}_2 + [\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_5] \rightarrow \text{cyc-S}_{x+5} + [\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$. Így: S₇ / S₉ / S₁₀ / S₁₁, valamint párost is: $2 \text{SO}_2\text{Cl}_2 + [\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{S}_5] \rightarrow \text{cyc-S}_{10} + 2 [\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2] + 2 \text{SO}_2$.

cyc-S₇ Négy módosulat. Szög: 105,5-107,5°

cyc-S₉, S₁₁ Ciklusosak.

cyc-S₁₀ Fényérzékeny, ritka kristályrács. Szög: 78,5-110°.

cyc-S₁₂ Op = 148 °C (magas!) Előállítás: $\text{H}_2\text{S}_8 + \text{S}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_{12} + 2 \text{HCl}$ (dietyl-éterben)

cyc-S₁₈ Két módosulat, két hélix kapcsolódik. Op = 128 °C, citromsárga kristály.

Előállítás: $\text{H}_2\text{S}_8 + \text{S}_{10}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_{18} + 2 \text{HCl}$.

cyc-S₂₀ Citromsárga, bomlás = 124 °C. Előállítás: $\text{H}_2\text{S}_{10} + \text{S}_{10}\text{Cl}_2$

Lánc módosulatok, poli-katena-S allotrópok

Rugalmas kén (15x-re nyújtható). χ plasztikus kén. ϕ és ψ -kén: szálas kén (jól definiált hélixek kötege, 6-szöges rács). μ – polimer – kén. ω – oldhatatlan – kén. Fehér kén. Szerkezetmeghatározásuk nehéz.

Előállítás: kb. 400 °C olvadékból, metastabil elegy: cyclo-S₈ és catena-S_∞.

Folyékony kén: T_≈160 °C catena-S₈. A hőmérséklet emelésével változik a sűrűség, viszkozitás, szín, elektromos vezetés:

catena-S₈ + catena-S₈ → catena-S₁₆ (fényérzékeny, gyökös folyamat)

catena-S₁₆ → catena-S_{200.000} (180 °C-ig viszkozitás nő, barna/sárga)

catena-S₁₀₀₀ (T = 400 °C) → catena-S₁₀₀ (600 °C-ig viszkozitás csökken, degradáció)

Kéngőz: S_n, 2 ≤ n ≤ 10, S₃ sötét piros, T>720 °C: S₂ ibolya gőz, kétféle van: ³S₂, a triplett, mint a ³O₂, és a szingulett, ¹S₂ (gerjesztett).

Atomi és fizikai tulajdonságok

Izotópok: ³²S 95% / ³³S 0,75% I=3/2 NMR aktív - nehéz mérni / ³⁴S 4% / ³⁶S 0,02% M_s = 32,06±0,01 lelőhelyfüggő, más-más kőolajban, meteoritban, óceánban, kén-bányában.

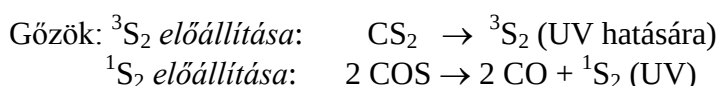
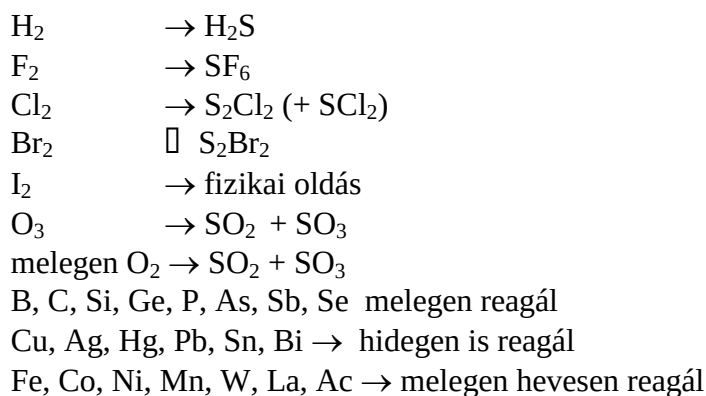
Radioaktív izotóp: 6 db. Legstabilabb: ³⁵S t_{1/2} = 88 nap. Kapható: S^{*}₈/H₂S^{*}/S^{*}OC₂/KS^{*}CN

Kémiai tulajdonságok: Reaktív (magas hőmérsékleten), az S–S kötés felszakad.

Reaktivitás változása: cyclo-S₈ < catena-S₈ < S₂<S.

Biner vegyületek direkt szintézissel állíthatók elő. De nem reagálnak közvetlenül kénnel: nemesgázok, N₂, Te, I₂, Ir, Pt, Au. Ismeretek: N-S, N-Te ... N-Au kötésű biner vegyületek.

Reakciók kénnel, szulfidok



3.2.2. Kén hidridjei, és szulfidok

Oxidációs szám: -2, +6. *Kötéstípus:* kovalens, koordináció: 2-10 ligandum, ionos, fémes jelleg.

Poliatomos S_n²⁺ ionok. (1804) S₈ + óleum → sötét sárga / vörös / kék folyadék

Szerkezet: gyűrűn belül átkötés.

Előállítás erős oxidálószerrel: S₈ + 3 AsF₅ → [S₈²⁺][AsF₆⁻]₂ + AsF₃, sötétkék folyadék

Analógok: [S₄²⁺][SbF₆⁻]₂ világos sárga kristály [S₁₉²⁺][SbF₆⁻]₂

Kén-ligandumok

A kén lehet terminális, μ₁ / híd, μ₂₋₆ pozícióban; szoft-ligandum, jól deformálható.

17. táblázat. Különböző haptocitású kéntartalmú ligandumok

μ ₂	μ ₃	μ ₄	μ ₆₋₈
2 el. donor	4 el. donor	6 el. donor	ionos
μ ₂ -S(Au...) ₂	μ ₃ -S(Au(PPh ₃)...) ₃		

S₅ ligandum. (1903) *Szerkezet:* TiS₅, hatos gyűrű.

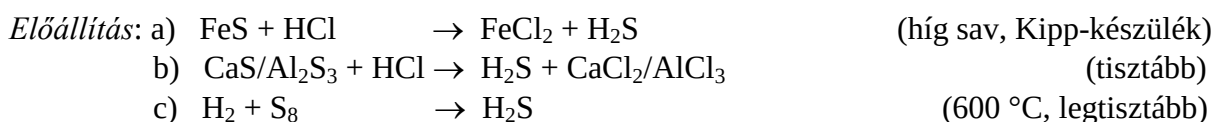
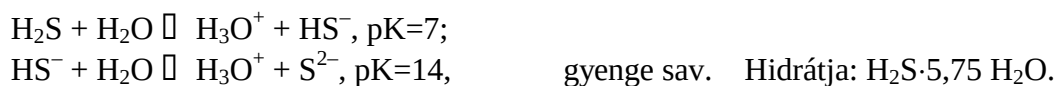
Előállítás: [Ti(Cp)₂Cl₂] + Na₂S₅ → [Ti(Cp)₂S₅] + 2 NaCl.

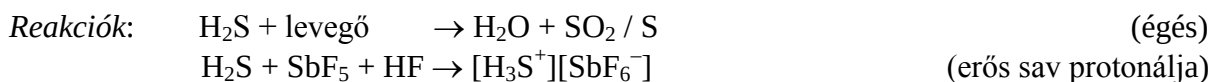
Analóg: H₂PtCl₆ + (NH₄)₂S_x → (NH₄)₂[Pt(S₅)₃]²⁻ (királis)

Szulfánok

H₂S (dihidrogén-szulfid, kénhidrogén)

Tulajdonság: Stablis, természetben is előfordul, záptojás szagú, megszokható, nagyon mérgező. Víznel illékonyabb, nincs hidrogén-híd, dielektromos állandó=9, nem nagyon poláros. Oldódik: savban, lúgban.

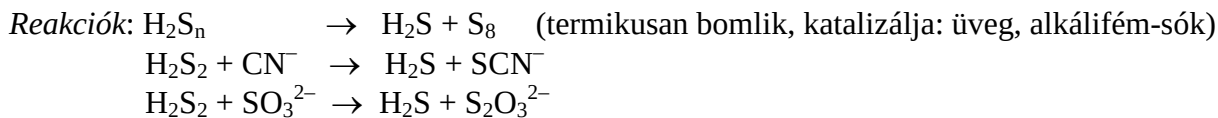




H₂S_{n(2-8)} (poliszulfánok) Tulajdonságok: Nem stabilak, katena-S szerkezet, n nő $\rightarrow$ viszkozitás növekszik.

H₂S₂ színtelen, H₂S_n sárga, büdös folyadékok.

Előállítás: $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}_8 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$ (főzés) + híg HCl $\rightarrow \text{H}_2\text{S}_x + 2 \text{NaCl}$ (-10 °C), sárga olaj, vákuumban desztillálható.

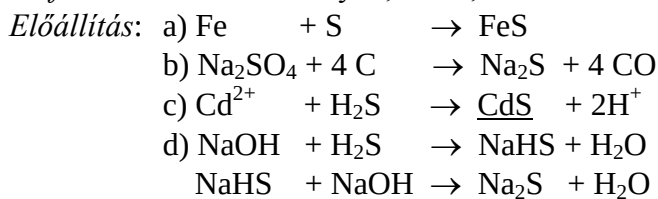


S²⁻ (szulfidok)

Tulajdonságok: vízzoldhatók: alkálifém-, alkáliföldfém-sók; lúgos hidrolízis, H₂S fejlődik.

Vízben oldhatatlanok: nehézfém-sók, színesek(ionok kvalitatív analízise).

Előfordulás: fontos ásványok, ércek, felhasználás: $\text{MS} + \text{levegő} \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 / \text{MSO}_4 / \text{M} + \text{SO}_2$



3.2.3. Kén-halogenidek

Kén-fluoridok

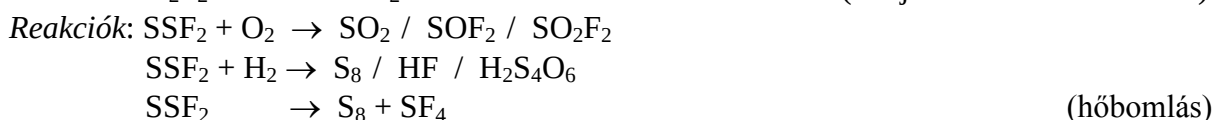
Oxidációs szám: +1..+6, koordinációs szám: 1...6.

S₂F₂ (dikén-difluorid) Fp = +15 °C, instabil. Szerkezet: F–S–S–F.

Előállítás: $3 \text{S}_8 + 16 \text{AgF} \rightarrow 8 \text{S}_2\text{F}_2 + 8 \text{Ag}_2$. (125 °C).

SSF₂ (tio-tionilfluorid) Fp = -11 °C. Szerkezet: S=SF₂

Előállítás: $\text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SSF}_2$ (KF jelenlétében izomerizál)



SF₂ (monokén-difluorid). Szerkezet: F–S–F, instabil.

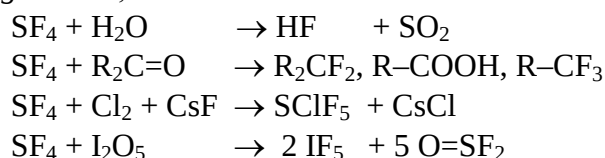
Előállítás: $\text{SCl}_2 + \text{HgF}_2 \rightarrow \text{SF}_2 + \text{HgS} + \text{HgCl}_2$ (150 °C)

Mellette: S=SF₂, S₂F₂ (szerkezetben különböznek), Cl–S–S–F, Cl–S–SF₃, F₃S–SF.

SF₄ (kén-tetrafluorid) Fp = -38 °C.

Előállítás: $3 \text{SCl}_2 + 4 \text{NaF} \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SF}_4 + 4 \text{NaCl}$ (oldószer: MeCN, 75 °C)

Tulajdonságok: erős, szelektív fluórozószer:



S₂F₁₀ Fp = 30 °C. Szerkezet: F₅S–SF₅. Tulajdonság: SF₄-nél gyengébb fluórozószer.

Előállítás: $2 \text{SClF}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{F}_{10} + 2 \text{HCl}$ (UV fény).

SF₆ (kén-hexafluorid) Fp = -64 °C.

Tulajdonság: színtelen, szagtalan, nem mérgező, nem gyúlékony, oldhatatlan, elektromosan szigetelő (5 bar, 5 cm, 1 millió V), inert gáz.

Előállítás: $S + 3 F_2 \rightarrow SF_6$

vagy: $SF_4 + F_2 \rightarrow SF_6$

Reakció: $SF_6 + Na_{(olvadék)} \rightarrow$ redukálódik!

$SF_6 + H_2O \rightarrow$ nincs reakció (kinetikai gát)

$SF_6 + \text{fém, As, P} \rightarrow$ nincs reakció (500 °C !)

Kén-kloridok/bromidok/jodidok

S₂Cl₂ (dikén-diklorid) Fp = 138 °C, mérgező sárga folyadék.

Előállítás: $S_8 + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$. Szerkezet: H₂O₂-szerű.

Felhasználás: gumi vulkanizálása, fém-feltárás, extrahálás.

SCl₂ (kén-diklorid) Fp = 59 °C, cseresznyepiros folyadék.

Előállítás: $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow SCl_2$ (FeCl₃ katalizátor)

Reakció: $2 SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$ (bomlás, de PCl₅ stabilizálja)

$SCl_2 + H_2O \rightarrow H_2S, SO_2, H_2SO_3, H_2SO_4$ (hidrolízis)

$SCl_2 + O_2 \rightarrow SOCl_2, SO_2Cl_2$ (oxidáció)

$3 SCl_2 + 4 NaF \rightarrow SF_4 + S_2Cl_2 + 4 NaF$ (diszproporció)

Felhasználás: $SCl_2 + 2 H_2=CH_2 \rightarrow S(CH_2-CH_2-Cl)_2$ (mustárgáz)

S_xCl₂ (polikén-diklorid) Tulajdonság: narancs sárga folyadék.

SCl₄ (kén-tetraklorid) Instabil, szerkezet: [SCl₃]⁺[Cl]⁻

Reakció: $SCl_4 + AlCl_3 \rightarrow [SCl_3]^+[AlCl_4]^-$ (stabil só)

SBr₂ (kén-dibromid) Csak alacsony hőmérsékleten tartható.

S₂Br₂ (dikén-dibromid)

Előállítás: $S_8 + Br_2 \leftrightarrow S_2Br_2$ (100 °C-on)

SI₂/S₂I₂ (kén-dijodid / dikén-dijodid) Sikertelen előállítás, endotermek.

Származékok: $I_2 + S_8 + SbF_5 \rightarrow [S_7I]^+ [SbF_6]^- + SbF_3$ (sötét narancs kristály)

$2 I_2 + 1/4 S_8 + 3 AsF_5 \rightarrow [S_2I_4]^{2+} [AsF_6]_2^- + AsF_3$

Kén-oxohalogenidek

18. táblázat. Kén-oxofluoridok

tionil-fluorid	szulfuril-fluorid	peroxo-	fluor-szulfonsav
OSF ₂	O ₂ SF ₂	F ₅ S–OO–COF	FSO ₂ (OH)

Előállítás: $SO_3 + HF \rightarrow FSO_2(OH)$

$FSO_2(OH) + SO_3 + SbF_5$ ("szuper-sav" legerősebb savak elnevezése)

SOCl₂ (tionil-klorid) Folyadék, ismert a SOBr₂ is.

Laborelőállítás: $SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + O=PCl_3$

Ipari előállítás: $SO_3 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$

Felhasználás: $AlCl_3 \cdot 6 H_2O + SOCl_2 \rightarrow AlCl_3 + 6 SO_2 + 12 HCl$ (kristályvíz eltávolítása)

SO₂Cl₂ (szulfuril-klorid) színtelen folyadék, bomlik, ismert a SO₂Br₂ is.

Előállítás: $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$ (aktívszén vagy FeCl₃ katalizátor, hűtés).

Felhasználás: szerves vegyületek klórozása, szulfoklórozás, azaz SO₂Cl bevitel.

3.2.4. Kén-oxidok

SO₂ (kén-dioxid) Szerkezet: V-alak (119°).

Tulajdonság: színtelen, szúrósszagú, mérgező gáz, vízben jól oldódik, disszociál: hidrátja gyenge sav: SO₂·6 H₂O, dielektromos állandó (ε) = 15.4 kicsi, Oldószerei: SOX₂, PCl₃, CS₂, alkoholok, aminok.

Autodisszociáció: $2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$. **Szolvolízis:** $2 \text{SO}_2 + \text{UCl}_6 \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{SOCl}_2$

Előállítás: S, H₂S, FeS₂ égetése, pörkölése; pl.: $2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Eltávolítás: a) $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$. A Ca(HSO₃)₂ cellulóz iparnak kell,

b) $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \{ + \text{O}_2 \} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + \text{H}_2$.

Kimutatása: a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$,

b) lángfotometria,

c) pulzus fluoreszcencia (SO₂ UV-ben fluoreszkál, érzékenység: 1:10⁹).

SO₂ mint ligandum: η¹-SO₂, η¹-bridge-SO₂, η²-SO₂ stb.

Felhasználás: kén-trioxid előállítása: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ (katalizátor: V₂O₅), fehérit, fertőtlenít, tartósít, hűtőfolyadék, nemvízes oldószer, sók előállítása: szulfít, ditionit, szénhidrogén szulfoklórozása.

SO₃ (kén-trioxid) Szerkezet: gáz: síkháromszög, folyadék: S₃O₉ trimer(γ-SO₃),

szilárd: lánc-polimer: S–O–S–O...

Előállítás: a) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$, folyadék polimerizálódik, inhibitor: B₂O₃, SOCl₂

b) szulfátok hevítése,

c) oleum desztillálás.: cc. H₂SO₄ + 25-65% SO₃ → SO₃

Reakció: a) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

b) $\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HO-SO}_2\text{-Cl}$ (klór-szulfonsav)

c) $\text{SO}_3 + \text{szénhidrátok} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{"C"}$

d) $\text{SO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$ (szulfonsav-amid)

Eltávolítása: $\text{SO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

S_nO₂ / S_nO (kén-szuboxidok)

Előállítás: a) $\text{cyclo-S}_n + \text{CF}_3\text{-CO-OOH} \rightarrow \text{S}_n\text{O}_2, \text{S}_n\text{O}, \text{S}_6\text{O}_2, \text{S}_7\text{O}_2 \dots$

b) $\text{SO}_2 + \text{S} \rightarrow \text{S}_{12}\text{O}_2$

c) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 / \text{S}_2\text{O}_2 / \text{SO}$.

Kén-szuperoxidok Szerkezet: O₂-SO₂(?)

Előállítás: a) $\text{SO}_2 / \text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow [-\text{O-SO}_2\text{-O-O-SO}_2\text{-O-}]_n$

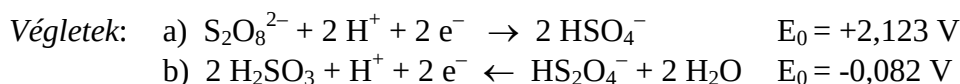
b) $\text{SO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4$

Hidrolízis: (+H₂O) → H₂SO₄ + H₂SO₅ + H₂O₂ + O₂ + ...

3.2.5. Kén-oxosavak

Nagy számú kén-oxosavat ismerünk. Többségük kiemelkedő fontosságú. Bár egyes savak tisztán nem állíthatók elő, sóik azonban az utóbbiaknak is stabilisak és felhasználásuk is jelentős.

Redox tulajdonságok: sokféle reakcióiban vesznek részt.

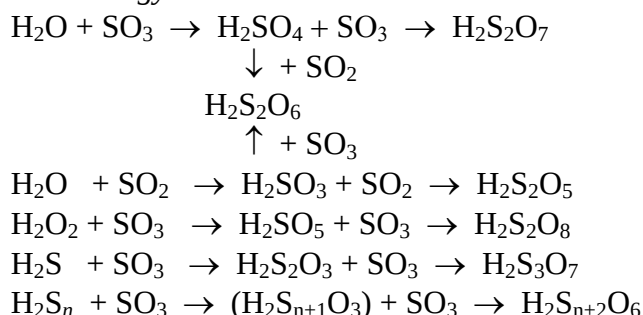


19. táblázat. Kén-oxosavak, savanionjaik és elnevezésük

Képlet	Elnevezés	Ox.sz.	Anion	Anion neve
H_2SO_4	Kénsav	+6	SO_4^{2-} HSO_3^-	Szulfát Hidrogén-szulfát
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Dikénsav	+6	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	Diszulfát
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiokénsav	+6/-2 +4/0	SSO_3^{2-}	Tioszulfát
H_2SO_5	Peroxo-monokénsav	+6	OOSO_3^{2-}	Peroxo-monoszulfát
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Peroxo-dikénsav	+6	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Peroxo-diszulfát
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6^*$	Ditionsav	+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	Ditionát
$\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$	Politionsav	+5/0/+5	$\text{S}_{n+2}\text{O}_6^{2-}$	Politionát
H_2SO_3^*	Kénessav	+4	SO_3^{2-} HOSO_2^-	Szulfít Hidrogén-szulfít
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5^*$	Dikénessav	+5/+3	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	Diszulfít
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4^*$	Ditionossav	+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Ditionit

* a szabad sav nem stabil.

Logikai kapcsolatuk egymással:

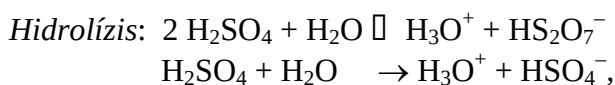
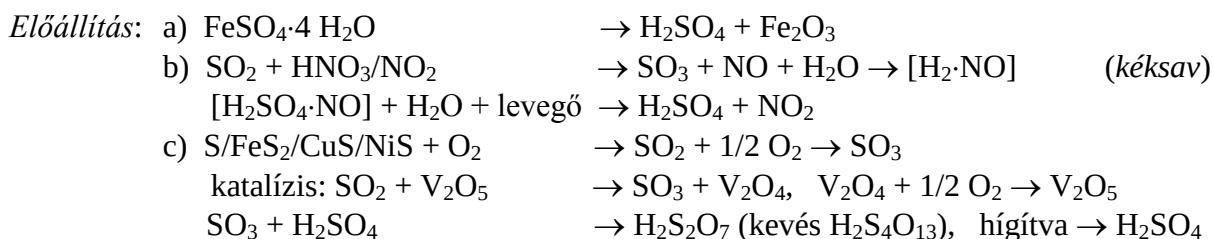


Részletes tárgyalás

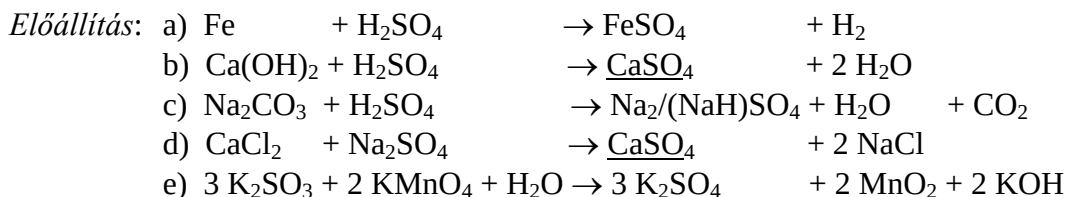
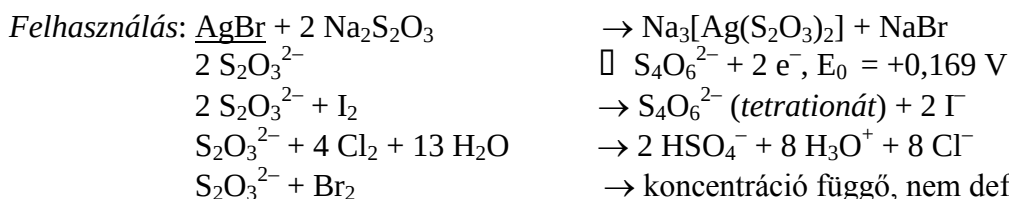
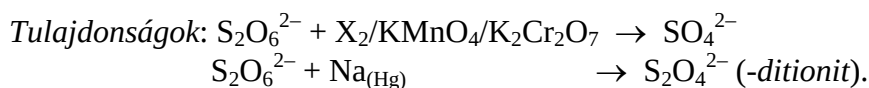
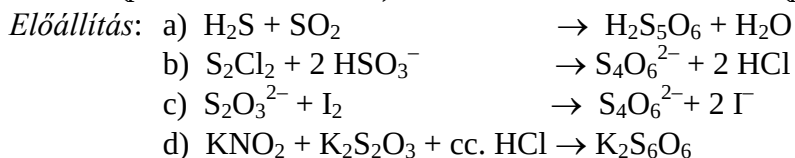
H_2SO_4 / $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (kénsav / dikénsav)

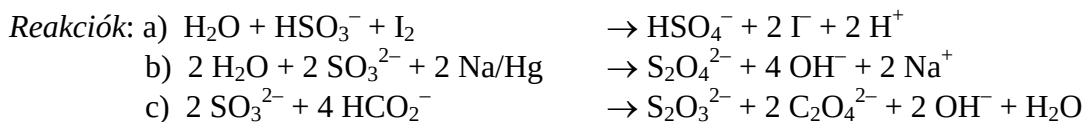
Tulajdonságok: Vízmentesen állapotban a kénsav sűrű, viszkózus, színtelen folyadék, 300 °C-on bomlik, vízben oldódik, e folyamat nagyon exoterm. Oldja a SO_3 -ot. Dielektromos állandó=100.

Autodisszociáció: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ (elektromos vezető).



Termelés: > 100 Mt/év.

SO₄²⁻, HSO₄⁻ sók (szulfátok, hidrogén-szulfátok)Szerkezet: SO₄²⁻, HOSO₃⁻, tetraéderez, AX₄.**H₂S₂O₃** (tiokénsav). Tulajdonság: vízben is bomlik, sói stabilak.Előállítás: Na₂S₂O₃ + 2 HCl → H₂S₂O₃ + 2 NaClSói előállítása: a) 2 HS⁻ + 4 HSO₃⁻ → 3 S₂O₃²⁻ + 3 H₂O,b) 3/8 S₈ + 3 HSO₃⁻ + 3 H₂O → 3 S₂⁻ + 3 H₃O⁺c) Na₂SO₃ + S → Na₂S₂O₃Ipari előállítás: a) Na₂S₅ + O₂ → Na₂S₂O₃ + Sb) CaS₂ + O₂ → CaS₂O₃**H₂SO₅** (peroxo-monokénsav, Caro-sav). Tulajdonság: fehér, Op = 45 °C, robban.Előállítás: cc. H₂O₂ + ClSO₂(OH) → HOOSO₂OH + HCl.**H₂S₂O₈** (peroxo-dikénsav) Tulajdonság: fehér szilárd, 65 °C-on bomlik.Előállítás: elektrolízissel, a (K/NH₄)₂SO₄ oldat anódos oxidációjával → (K/NH₄)₂S₂O₈, mely kristályosítható és a sav H₂SO₄-el szabaddá tehető. Erős oxidálószer: E₀ > +2V).**H₂S₂O₆** (ditiónsav) Tulajdonság: nem stabil, sói viszont stabilak.Sói előállítása: 2 MnO₂ + 3 SO₂ → MnSO₄ + MnS₂O₆, {+BaCl₂} → BaS₂O₆(aláhúzással jelölve a rosszul oldódó só kicsapódása). BaS₂O₆ + H₂SO₄ → H₂S₂O₆(oldatban)+ BaSO₄**H₂S_nO₆** (politionsavak, 1808) Szerkezet: HO₃S–S_{n-2}–SO₃H (poliszulfán-szulfonsavak)**H₂SO₃** (kénessav). Tulajdonság: vizes oldatban kimutatható, sói és savanyú sói stabilakElőállítás: SO₂ + H₂O □ H₂SO₃Sói előállítása: NaOH + SO₂ + H₂O → NaHSO₃NaHSO₃ + NaOH → Na₂SO₃ + H₂OIpari előállítás: SO₂ + H₂O + Na₂CO₃ + H₂O → NaHSO₃ + NaHCO₃NaHSO₃ + Na₂CO₃ → Na₂SO₃ + NaHCO₃NaHSO₃ + SO₂ + Na₂CO₃ → Na₂S₂O₅ + NaHCO₃ (Na-diszulfít)



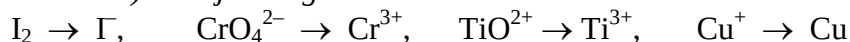
Felhasználás: Na_2SO_3 / K_2SO_3 1 Mt/év: papíripar, fotóipar. Szerkezet: AX_3E

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (dikénessav). Tulajdonság: csak sói stabilak.

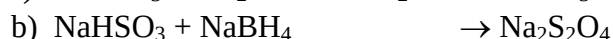
Előállítás: $2 \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Reakció: $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{SO}_2$

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ditionossav). Tulajdonság: sói stabilak. Redukálószer:



Előállítás: a) $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + 2 \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$



Felhasználás: redukálószer, papír-, cellulóz-, szappan-gyártás.

3.3. Szelén (Se), Tellúr (Te), Polónium (Po)

3.3.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4Se]}: szelén ^[5Se], tellúr ^[5Te], polónium ^[5Po]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^4$

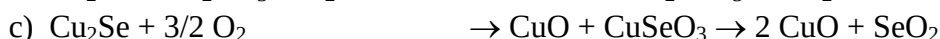
Előfordulásuk a földkéregben: Se: 66. (0.05 ppm), Te: 73. (0.002 ppm), Po: ($3 \cdot 10^{-10}$ ppm), elsősorban szelenidek, telluridok és e kalkofil elemek oxidjai formájában:

Ag/Hg/Cu/As/Zn/Cd/Bi/Pb/Fe/Ni-szelenid, -tellurid, ill. $\text{NiSeO}_3/\text{PbTeO}_3/\text{SeO}_2/\text{TeO}_2$.

20. táblázat. A kalkogének felfedezése, elnevezése és előfordulása

Elem	Felfedezés éve	Felfedező	Név eredete	Ásványi eredet
Se	1817	Berzelius	Selen - Hold	CuS_2 égetése: vörös verődék
Te	1782	Reichensteini Müller Ferenc	Tellur - Föld	Hamis antimon-érc (Erdély)
Po	1898	Marie Curie	Polska - Lengyel.	Uránszurokérc, frakcionált krist. 0,1 mg Po / 1 tonna érc

Előállítás: a) Cu elektrokémiai finomítása $\rightarrow$ anód-iszapban: Pt, Ag, Au, Se, Te



Po előállítása: $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) \rightarrow ^{210}\text{Bi} (\beta^-) \rightarrow ^{210}\text{Po} (\alpha)$

Tisztítás: Bi frakcionált desztillálása.

Tulajdonság: erős α sugárzó: $^{210}\text{Po} (\alpha) \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $t_{1/2} = 140$ nap

Termelés: Se: 1500 t/év, Te 150 t/év.

Felhasználás:

Se: üvegszínezés, festék, tinta, hőérzékeny festék [Cd(S,Se)], Xerox eljárás (foto-félvezető henger), Fe/Se rozsdamentes acél, gumi vulkanizáláshoz katalizátor: $\text{Et}_2\text{N}-\text{CS}_2-\text{Se}-\text{CS}_2-\text{NEt}_2$, laboratóriumi prekursor-vegyszerek: SeO_2 , Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 , SeOCl_2

Te: acél ötvöző, üvegfesték, gumipari katalizátor, laboratóriumi prekursor-vegyszerek: Te, Fe/Te, TeO_2 , Na_2TeO_4 , $\text{Te}(\text{Et}_2\text{NCSS}_2)_2$

Po: a) neutron-generátorban: $^9\text{Be}(\alpha, n) \rightarrow ^{12}\text{C}$, 1 neutron / $10^4 \alpha$ részecske
b) termoelem cella.

Allotróp módosulatok

Se módosulatok. 6 természetes allotróp. A szürke, fémes Se ($T_{\text{Op}} = 494 \text{ K}$) a legstabilabb, α, β, γ -cyclo- Se_8 - vörösek, amorf vörös, és a fekete üveges.

Szürke-Se. A stabilis módosulat. *Előállítása:* olvadék lassú hűtése / Se gőz kondenzálása. *Szerkezet:* katena spirálok (szálas kénhez hasonló): $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-\dots$ 1. atom fölött a 4. atom. *Tulajdonság:* Hatszöges szürke kristály, CS_2 nem oldja. Fotofélvezető.

Fekete üveges Se. Képződik az olvadt Se gyors lehűlése során. *Szerkezete:* rendezetlen, kb. 1000 atomos gyűrűk, láncok

Vörös ciklo- Se_8 . CS_2 jól oldja. *Előállítás:* fekete-Se forralása CS_2 -ben: α, β -cyclo- Se_8 ,
Se vegyületek termikus bontása: γ cyclo- Se_8

Vörös amorf-Se . *Képződik:* $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se}(\text{vörös})$
Tulajdonság: CS_2 rosszul oldja. Elektromosan nem vezető, láncpolimer.

Te módosulatok: Egy kristályos módosulat, szerkezete mint a szürke Se.

Po módosulatok: Két módosulat, mindkettő fémes (köbös, romboéderes).
Tulajdonság: ezüstfehérek, átalakulási hőmérséklet nem pontos (saját magát melegíti).

Atomi tulajdonságok

Se 6 stabil izotóp: ^{82}Se (9,5%) $t_{1/2} = 10^{20}$ év / ^{80}Se (50%) stabil, ^{77}Se (7,5%) $I = 1/2$ NMR.

Te 8 stabil izotóp: ^{130}Te (34%) / ^{128}Te (32%) / ^{123}Te (1%) $I = 1/2$ NMR,
 ^{125}Te (7%) $I = 1/2$ és Mössbauer-aktív.

Po 27 ismert izotóp, a hosszabb felezési idejűek: ^{208}Po $t_{1/2} = 2,9$ év / ^{209}Po $t_{1/2} = 100$ év /
 ^{210}Po $t_{1/2} = 139$ nap.

Kémiai reaktivitás: A kénél kisebb a reakciókészségük, a fémes jelleg lefele nő: O, S: szigetelő, Se, Te: félvezető, Po: fém. A kationos, bázisos jelleg: lefele növekszik: Te, Po bázisos.

Biner vegyületek: Se^{2-} – szelenid, Te^{2-} – tellurid, Po^{2-} – polonid

Legstabilabbak: alkálifém, alkáliföldfém, lantanoida, O/F/Cl/Br-vegyületeik.

Termikus stabilitás lefele csökken, pl. a hidridek sora: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Po}$.

Láncképző hajlam tapasztalható, de kisebb mint a kén esetében, a π -kötést képző hajlam csökken: CO_2 , CS_2 π -kötéses, CSe_2 polimer, CTe_2 instabil, CPo_2 ismeretlen.

Koordinációs szám nő a rendszám növekedésével: SO_2 gáz, SeO_2 szilárd lánc (háromas koord.), TeO_2 szilárd lánc (négyes koord.), PoO_2 szilárd (nyolcas koord.).

21. táblázat. A +4 oxidációs állapot stabilitása a különböző kalkogének esetén

Kén redoxi reakciói	Se, Te, Po redoxi reakciói
$S + HNO_3 \rightarrow NO + H_2O + H_2SO_4$	$Se + HNO_3 \rightarrow NO + H_2O + H_2SeO_3$
$H_2SO_4 + P_4O_{10} \rightarrow H_3PO_4 + SO_3$	$H_2SeO_4 + P_4O_{10} \rightarrow H_3PO_4 + SeO_2 + 1/2 O_2$
R_2SO_2 , stabil vegyületek	R_2SeO_2 , nehéz előállítani
S^{4+} ion nem ismert	Po^{4+} , Te^{4+} stabil ionok

Koordinációs vegyületek

Se, Te központi atomként: hasonló a kénhez, koordinációs szám = 2-8.

Se, mint ligandum, pl. μ_2 -Se₂ vegyület: μ_2 -Se₂[(Co)₃Fe]₂

Te, mint ligandum: nem jellemző.

Élettani tulajdonságok: Minden Se, Te, Po vegyület *erős mérge*, az elemorganikus származékok fokozottan! Szervezetben a Se előfordul a glutation-peroxidáz enzimben. Kis mennyiségben gyógyhatású, 150µg Se/nap kell.

3.3.2. Se, Te, Po tartalmú vegyületek**Poli-kationok**A kénhez hasonló módon: Se_4^{2+} , Se_8^{2+} , Se_{10}^{2+} , Te_4^{2+} , Te_6^{2+} és vegyes $[Se_4Te_2]^{2+}$ **Előállítás:** $Se_8 + 5 SbF_5 \rightarrow [Se_8][Sb_2F_{11}]_2 + SbF_3$ **Hidridek****H₂Se** (szelén-hidrogén) Tulajdonság: színtelen, bűdös, mérgező gáz.

Előállítás: a) $H_2 + Se \rightarrow H_2Se$
 b) $Al_2Se_3 + 6 H_2O \rightarrow 3 H_2Se + 2 Al(OH)_3$
 c) $Fe/Se + 2 HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2Se$.

H₂Te (tellúr-hidrogén), Színtelen, mérgező gáz.

Előállítás: a) H_2SO_4 elektrolízise: Te katódon $\rightarrow TeH_2$
 b) $Al_2Te_3 + 6 HCl \rightarrow 3 TeH_2 + 2 AlCl_3$
 $Te + H_2 \rightarrow$ reakció nem megy!

H₂Po (polónium-hidrogén). Csak 10⁻¹⁰g nyomjelzéssel: $Po/Mg + HCl \rightarrow PoH_2 + H_2$

A hidridek tulajdonságai: Op/Fp lefele lassan nő, stabilitás csökken, savasság nő.

Reakciók: a) $M^{2+} + H_2Se \rightarrow MSe$
 b) $H_2Se/H_2Te + O_2 \rightarrow SeO_2/TeO_2$
 c) $H_2Se + SO_2 \rightarrow S_8, Se_8, H_2SO_4$

Szelenidek, telluridokSzulfidkísérő színesfém/nehézfém ásványok. I A/II A elemekkel direkt reakcióban képződnek, színtelenek, vízzoldhatók: Na₂Se, MgPo.Poliszelenidek kevésbé stabilak: $Na + Se_8 \rightarrow Na_2Se_3 + \dots$

Átmenetifémekkel nem sztöchiometrikus vegyületeket képeznek, Kicsi az EN különbség, ötvözetszerűek: Ti_{0,9}Se, Ti₃Se₄, Ti₅Se₈. Tulajdonságok: érdekes optikai, elektromos, termo-elektromos jellegük speciális, fontosak!

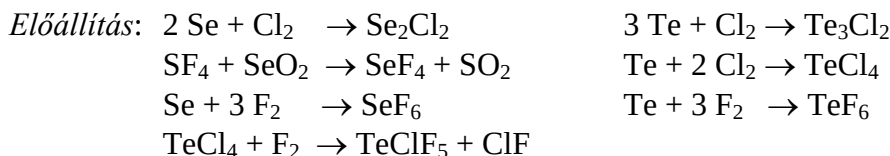
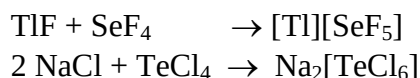
Se, Te, Po-halogenidek

Változatos halogenideket képeznek, ilyen szempontból a kénhez hasonlóak. Az alábbiakban látható, hogy a nagyobb rendszámúak esetében ez a jodidokra is jellemző.

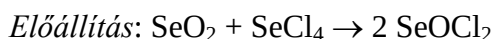
22. táblázat. Kalkogén-halogenidek fizikai jellemzői

Elem	Ox. szám	F	Cl	Br	I
Se	+1/+2	Se ₂ F ₂ /SeF ₂ mátrixban	Se ₂ Cl ₂ sárga folyadék	Se ₂ Br ₂ vörös folyadék	–
	+4	SeF ₄ színtelen folyadék	Se ₄ Cl ₁₆ fehér szilárd	Se ₄ Br ₁₆ vörös szilárd	–
	+6	SeF ₆ színtelen gáz	–	–	–
Te	<1	–	Te ₂ Cl/Te ₃ Cl szürke szilárd	Te ₂ Br szürke szilárd	Te ₂ I szürke szilárd
	+1/+2	–	(TeCl ₂) ?	(TeBr ₂) ?	T ₄ I ₄ fekete
	+4	TeF ₄ színtelen folyadék	Te ₄ Cl ₁₆ sárga szilárd	Te ₄ Br ₁₆ sárga szilárd	Te ₄ I ₁₆ fekete szilárd
	+6	TeF ₆ színtelen gáz	–	–	–
Po	+2	–	PoCl ₂ vörös szilárd	PoBr ₂ barna szilárd	(PoI ₂) bomlik
	+4	–	PoCl ₄ sárga szilárd	PoBr ₄ vörös szilárd	PoI ₄ fekete szilárd

Vegyesek: TeBr₂Cl₂, PoBr₂Cl₂ stb.

**Komplexek****Oxo-halogenidek**

SeOF₂ / SeOCl₂ / SeOBr₂ (szelenil-fluorid, stb.). Szerkezet, mint SOCl₂



Tulajdonságok: $2 \text{ SeOCl}_2 \rightarrow \text{SeOCl}^+ + \text{SeOCl}_3^-$. Dielektromos állandó = 46 (poláris).
SeO₂F₂ (szelén-dioxid-difluorid). Előállítás: $\text{SeO}_3 + \text{SeF}_4 \rightarrow \text{SeO}_2\text{F}_2$
F₅Se–O–SeF₅, F₅Te–O–TeF₅, F₅Se–O–O–SeF₅ Előállítás: $\text{SeO}_2 + \text{F}_2/\text{N}_2 \rightarrow \text{F}_5\text{Se–O–SeF}_5$
Pseudohalogenidek: Stabilitás, pl. $\text{Se}(\text{CN})_2$ / $\text{Se}_2(\text{CN})_2$ / $\text{Se}(\text{SCN})_2$ / $\text{Te}(\text{CN})_2$

Oxidok

SeO / TeO Tulajdonság: csak lángban mutatták ki

PoO Tulajdonság: fekete, szilárd

SeO₂ Tulajdonság: fehér, kristályos, 340 °C-on olvad, vízben oldódik, könnyen redukálható.



TeO₂ Tulajdonság: 2 módosulat, sárga/színtelen, 730 °C-on vörös folyadék.

Előállítás: a) $\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ b) $\text{H}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (vízelvonók)

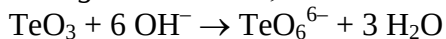
PoO₂ Tulajdonság: Sárga szilárd $\rightarrow$ barna $\rightarrow$ Po + O₂ (500 °C).

SeO₃ Tulajdonság: Fehér, nedvszívó, szilárd.

Szerkezet: Se₄O₁₂ ciklikus tetramer, Se–O–Se gyűrű.

Előállítás: $2 \text{SeO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SeO}_3$

TeO₃ Tulajdonság: 2 módosulat, vízben nem oldódik, erős oxidálószer, lúgban oldva:



Hidroxidok - Oxosavak

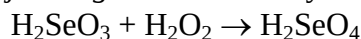
H₂SeO₃ / H₂TeO₃ (szelénessav / tellúrossav) fehér, szilárd.

Előállítás: a) $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$

b) $3 \text{Se} + 4 \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{NO}$,

c) $\text{TeCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 + 4 \text{HCl}$

Kémiai tulajdonság: Vannak savanyú sók is (HSeO₃⁻).



Egzotikus savak: H₂Se₂O / H₄Se₃O₁₁ / H₂SeO₅

PoO(OH)₂ (polónium-oxid-dihidroxid)

$\text{PoO(OH)}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{PoO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (amfoter).

H₂SeO₄ (szelénsav) színtelen, viszkózus.

Előállítás: $\text{Se} + 3 \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 6 \text{HCl}$.

Reakció: $2 \text{Au} + 6 \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

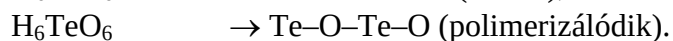
Te(OH)₆ (H₆TeO₆) (orto-tellúrsav)

Tulajdonság: kristályos fehér por, több lépésben disszociál. Sója: Na₆TeO₆·4 H₂O.

Előállítás: $5 \text{Te} + 6 \text{HClO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{Cl}_2$

Szerkezet: izoelektronos [Sn(OH)₆]²⁻, ill. a [Sb(OH)₆]²⁻ ionokkal.

Tulajdonság: $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{SO}_2 \rightarrow \text{Te} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ (oxidál),



HO–Se(O)–OOH (peroxo-szelénessav). Létezik!

4. (15.oszlop) N, P, As, Sb, Bi – Pniktogének

Általános bevezetés: nitrogén-csoport vagy pniktogének ^{[1][2][3][5PN]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^3$

A periódusos rendszer 15. oszlopába tartozó elemek az elektromos vezetőképesség hőmérsékleti koefficiense szempontjából nagy változatosságot mutatnak. Ugyanis tipikus nemfém a nitrogén a foszfor és az arzén, de az utóbbi esetében ismert fémes jellegű (α -As) allotróp is. A fémes α -arzén, az antimon és a bizmut fémek, bár a fémes jelleg szempontjából számottevően különböznek. Ugyanis az arzén normál körülmények között (25 °C, 1 bar) stabilis módosulata, az α -romboéderes módosulat fémes (az elektromos vezetőképesség hőmérsékleti koefficiense enyhén negatív), míg az Sb közönséges körülmények között stabilis módosulata már tipikus fém (de könnyen állítható elő a nemfémes allotróp módosulat is, az Sb₄). Végül a Bi fém, nemfémes módosulat nem ismert. Fentieket illusztrálják az alábbi adatok.

23. táblázat. A 15.oszlop elemei stabilis módosulatainak jellemző paraméterei

Elem	Op (°C)	Fp (°C)	Halmazállapot	El. vezetés (1/cmΩ)	EN	1. ioniz. potenciál (V)
N ₂	-210	-196	Gáz	–	3.04	14,5
P ₄	+44	+280	Molekula-rács	$1 \cdot 10^{-11}$	2.19	10,5
α -As	+817 (28 bar)	613 (szubl.)	Fémes	$3,5 \cdot 10^4$	2.18	9,8
α -Sb	630	1750	Fémes	$2,9 \cdot 10^4$	2.05	8,6
α -Bi	271	1560	Fémes	$8,7 \cdot 10^4$	2.02	7,3

4.1. Nitrogén (N)

4.1.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4N][5N]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $2s^2 2p^3$

N₂ Szerkezet: :N≡N: , diamágneses molekula.

Fizikai tulajdonságok: N₂ színtelen, szagtalan, íztelen, inert gáz. 4000K felett disszociál, $\Delta H_{dissoc} = +945$ kJ/mol nagy.

Előfordulás: levegő, kéreg (19 ppm – kevés, csak a 33. A földön), ásványai: KNO₃ / NaNO₃.

N₂ ciklus: N₂ fixáló baktériumok, sok: NO₃⁻, NO₂⁻.

Felfedezés, történet: Rutherford, Scheele, Cavendish levegő maradéka (1772). Elnevezés eredete: nitron-gennan – nitron-képző / azotikosz – nem éltető (elnevezésekben használatos: azo, diazo, azid). Régen ismert vegyületek: NH₄Cl (Herodotos, ie. 5.század), nitrátok, salétromsav.

Atomi tulajdonságok: Stabil izotópok: ¹⁴N 99,6% I = 1, ¹⁵N 0,4% I = 1/2. Radioaktív: ¹³N, ¹⁶N. ¹⁵N dúsítása: 99,5%-os kapható, NO frakcionált desztillációja révén, vagy megoszlási egyensúly alkalmazásával: ¹⁵NO(g) + ¹⁴NO₃⁻(aq) ⇌ ¹⁴NO(g) + ¹⁵NO₃⁻(aq)

Laborelőállítás:

- a) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 b) $2 \text{NH}_3 + \text{CuO} \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cu} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 c) $8 \text{NH}_3 + 3 \text{Br}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{NH}_4\text{Br}_{(\text{aq})}$
 d) $2 \text{NaN}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{Na}$
 e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Ipari előállítás: cseppfolyós levegő frakcionált desztillációja (lásd. O_2), > 30 Mt/év.

Reakciók:

szobahőmérsékleten: $\text{N}_2 + 6 \text{Li} \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N}$

magas hőmérsékleten: $+\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ / $+\text{C} \rightarrow (\text{CN})_2$ / $+\text{IA, IIA, B, Al, Si, Ge, Ln, An} \rightarrow \text{nitrdek}$.

Kötés bontása:

Elektromos kisüléssel, kis nyomáson: atomi N, rekombinálódik: $2 \text{N} \rightarrow \text{N}_2^*$

Hidegen: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{N}_2 \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Komplexekben ligandum: η^1 -komplexek: $\text{M} \leftarrow \text{:N} \equiv \text{N:}$ η^2 -komplex: $\text{:N} \equiv \text{N:}$
 $\downarrow$
 M

Felhasználás: a) inert gázként: acélipar, olajfinomító, labortechnika, ipari csomagolás
 b) cseppfolyós: hűtőfolyadék, gumi megmunkálás, fagyasztás (vér stb.)

4.1.2. Nitrid-, azid- és nitrido-vegyületek

N^{3-} (nitrid) Ionos: Li_3N , Be_3N_2 (IA/IIA), kovalens: $(\text{CN})_2$, P_3N_5 , S_4N_4 , $(\text{BN})_x$,
 intersticiális: TiN , TaN , UN (átlátszatlan, nagyon kemény, inert, fényes, magas Op, elektromos vezető).

Előállítás: $3 \text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$,
 $3 \text{Ca} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$
 $3 \text{CaO} + 3 \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3 \text{CO}$
 $3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 6 \text{HCl}$.

Komplexben: *nitrido-ligandum* $[\text{O}_3\text{Os} \equiv \text{N}]^-$, vagy $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$

N_3^- (azid): NaN_3 lineáris ion. AgN_3 : kovalens jelleg erősödik, ütésre robban.

4.1.3. Nitrogén-hidridek

NH_3 (ammónia) Tulajdonság: színtelen, szúrós szagú, mérgező gáz. Vízben jól oldódik, könnyen cseppfolyósodik (3-4 bar). Op = -78 °C, Fp = -34 °C. Palackban folyadék.

Szerkezete: AX_3E trigonális piramisos. Inverzió frekvenciája: 23.79 GHz.

Laborelőállítás: a) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$,

b) $3 \text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 \{+ 6 \text{H}_2\text{O}\} \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_3$

Ipari előállítás: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ *Haber-Bosch eljárás* (1913 - BASF)
 Fe katalizátor, 400 °C, 200 bar,
 15% kitermelés, kondenzáció, recirkulálás.

H_2 termelése: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$

N_2 termelése: $\text{levegő} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

CO eltávolítása: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

CO_2 eltávolítása: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{KHCO}_3$

Termelés: > 100 Mt/év.

Cseppfolyós NH₃ Folyadékban kevés H-híd, nem viszkózus.

Diver-oldat: cseppfolyós NH₃ + NH₄NO₃ / NH₄I / NH₄SCN. Forráspont emelkedés, H-híd.

Autoprotolízise: $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ Relatív dielektromos állandó: 22, $K = 10^{-30}$,
semleges pH = 15.

Cseppfolyós NH₃-ban: sav: NH₄⁺ (pl. NH₄Cl), bázis: NH₂⁻ (NaNH₂), NH₂²⁻ (Na₂NH), N³⁻

Közömbösítési reakció: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + 2 \text{NH}_3$

Csapadékos reakció: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{NH}_3) + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} \rightarrow \text{BaBr}_2 + 2 \text{AgNO}_3$

NH_{3(f)} oldószerben a vegyületek oldhatósága különbözik a vízben való oldhatósági viszonyoktól, ezért alkalmas speciális szintézisek végrehajtására.

NH₃ reakciói:

vízzel: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $\text{pK}_{\text{bázis}} = 4,74$ gyengén lúgos oldat.

NH₄OH nem állítható elő vízmentesen. H₂O·NH₃ ismert 3 dimenziós H-hidas szerkezet.

Reakciók: $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{NH}_3 + 6 \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{NF}_3 + 6 \text{HF}$
 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_2\text{Cl}, \text{NHCl}_2, \text{NCl}_3,$
 $\text{NH}_3 + \text{C(izzó)} \rightarrow \text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2$
 $\text{NH}_3 + \text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{N}_4\text{S}_4,$
 $\text{NH}_3(\text{f}) + \text{Na/Li/Ca/K} \rightarrow \text{kék folyadék, (+ Fe-katalizátor)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NaNH}_2$
 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{Cu} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

NH₃ felhasználása: a) műtrágya: NH₃, NH₄NO₃, karbamid, (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂SO₄
 b) robbanóanyag: NH₄NO₃, nitroglicerín, nitrocellulóz, TNT
 c) műszál: hexametilén-diamin, poliamid, poliuretán
 d) hűtőfolyadék, puffer, más N-vegyületek előállítása

N₂H₄ (hidrazin). Tulajdonság: színtelen folyadék, vízben oldódik.

Szerkezet: H₂N–NH₂ csavart szerkezet: Dipólus momentum= 1,85 D.

Előállítás: $2 \text{NH}_3 + \text{NaOCl} + \text{enyv} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1907, Raschig).

Tisztítás: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{N}_2\text{H}_6]^{2+} [\text{SO}_4]^{2-}$, sóként vagy desztillálva 10 et/év.

Reakciók:

vízben kétértékű bázis: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$, $\text{pK}_{\text{bázis}} = 6$
 $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$, $\text{pK}_{\text{bázis}} = 15$

redukálószer: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{KIO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{KCl} + \text{ICl} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Felhasználás: a) rakéta hajtóanyag (+N₂O₄, Apolló holdkomp),
 b) vizes oldata redukálószer (fém Ag, Cu tükör),
 c) vízgőz O₂ mentesítése: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, ionmentes!
 d) szerves vegyipar.

NH₂OH (hidroxil-amin). Tulajdonság: színtelen, instabil, vízben oldódik.

Szerkezet: H₂N–OH, két konformer. **Felhasználás:** redukálószer, antioxidáns.

Laborelőállítás: $\text{HNO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \{+\text{HCl}\} \rightarrow [\text{HO–NH}_3]^+\text{Cl}^-$

Ipari előállítás: $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow [\text{NH}_3(\text{OH})]_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

gyenge bázis: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{NH}_3(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$, N₂H₄-re és H₂O₂-re emlékeztet.

HN₃ (hidrogén-azid). Tulajdonság: csak vizes közegben, középérső sav, sói: azidok.



Szerkezet: H-N=N=N, az N₃⁻ pseudo-halogenid.

Sói előállítása: a) $\text{NaNO}_3 + 3 \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaN}_3 + 3 \text{NaOH} + \text{NH}_3$

b) $3 \text{N}_2\text{O} + 4 \text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NaN}_3 + 3 \text{NaOH} + 2 \text{N}_2$

c) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaN}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{N}_3)_2 + 2 \text{NaNO}_3$

Felhasználás: Ag-, Pb-, Cu-azid ütésre robban – gyutacs.

N₂H₂ (diimin). Szerkezet: HN=NH, instabil.

N₄H₄ (tetrazén): Szerkezet: H₂N–NH–N=NH (0 °C alatt stabil) → N₂ + N₂H₄

4.1.4. Nitrogén-halogenidek

Szerkezet: AX₃E geometria, piramis.

Stabilitás: NF₃ (stabil) > NCl₃ (bomlik) > NBr₃ (robban) > NI₃ (robban)

NF₃ (nitrogén-trifluorid). Legstabilabb halogenid (felfedezése 1928), színtelen, szagtalan gáz.

Tulajdonság: víz, híg sav, híg lúg *nem oldja!* Nem reaktív!

Előállítás: a) $4 \text{NH}_3 + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_3 + 3 \text{NH}_4\text{F}$ (N₂F₄, N₃F is),

b) $\text{NH}_4\text{F} / \text{HF} \rightarrow \text{NF}_3$ (Pt anódon elektrokémiai oxidáció).

Felhasználás: magas hőmérsékleten fluórozószer: $2 \text{NF}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{N}_2\text{F}_4 + 2 \text{CuF}$

N₂F₄ (dinitrogén-tetrafluorid). Színtelen, reaktív, erős fluórozószer

Reakció: $\text{S} + \text{N}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{SF}_4 + \text{SF}_5\text{NF}_2 + \dots$, $\text{AsF}_5 + \text{N}_2\text{F}_4 \rightarrow [\text{N}_2\text{F}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$

NCl₃ (nitrogén-triklorid). (1811) sűrű, bomló, robbanó folyadék.

Előállítás: elektrolízissel: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NCl}_3$ (pH < 4, oxidáció Pt-anódon)

Reakciói: hidrolízis: $\text{NCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{HOCl}$ (fehérít)

oxidáció: $2 \text{NCl}_3 + 6 \text{NaClO}_2 \rightarrow 6 \text{ClO}_2 + 6 \text{NaCl} + \text{N}_2$

NBr₃ (nitrogén-tribromid): -100 °C felett robban!

NI₃·NH₃ (nitrogén-trijodid) Addukt, barna csapadék, szárazon érintésre robban.

Előállítás: $\text{NH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$, szerkezet: NI₄ tetraéder, N–I–N–I kötések.

4.1.5. Nitrogén-oxohalogenidek

XNO (nitrozo-halogenidek). Szerkezet: V-alak.

Tulajdonság: reaktív gázok, FNO színtelen, ClNO sárga, BrNO vörös.

Előállítás: a) $\text{X}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow 2 \text{XNO}$

b) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{ClNO} + \text{KNO}_3$

Reakció: $\text{XNO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HX}$

$\text{XNO} + \text{R-OH} \rightarrow \text{R-O-NO} + \text{HX}$ (alkil-nitrit)

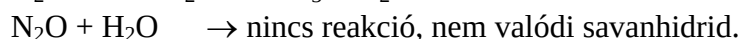
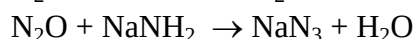
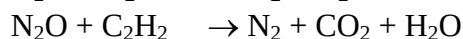
XNO₂ (nitril-halogenidek). Szerkezet: síkháromszög, reaktív gázok, X=F, Cl.

Előállítás: $\text{ClSO}_3\text{H} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

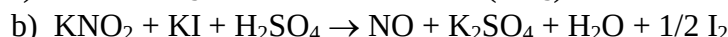
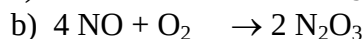
Reakció: $\text{ClNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HCl}$

4.1.6. Nitrogén-oxidok, és oxosavak**N₂O** (dinitrogén-oxid).

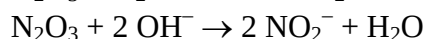
Tulajdonság: Fp = -88 °C, színtelen, szagtalan, édes ízű, altató gáz "kéjgáz".

Szerkezet: N=N=O, CO₂-vel izoelektronos, lineáris, nem reaktív.Előállítás: NH₄NO₃ → N₂O + 2 H₂O (lassú hevítés: 250 °C).Reakció: 20 °C-on nem reagál X₂ / O₃ / Na-al, melegen reaktív:**NO** (nitrogén-monoxid).

Tulajdonság: Fp = -152 °C, színtelen gáz, paramágneses - gyök-molekula.

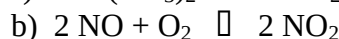
Előállítás: a) Cu + HNO₃ → NO + Cu(NO₃)₂Reakció: 2 NO + O₂ → 2 NO₂ (gyors)Komplexben gyakori ligandum: [Fe(H₂O)₅NO]²⁺ (nitrozo-ferro-szulfát, barna gyűrű)**N₂O₃** (dinitrogén-trioxid)Tulajdonság: hidegen kék, Op = -100 °C, felette bomlik: N₂O₃ ⇌ NO + NO₂Előállítás: a) 2 NO + N₂O₄ → 2 N₂O₃Reakció: N₂O₃ + H₂O → 2 HNO₂

(salétromos sav)



(nitrit-ion)

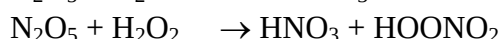
NO₂ / N₂O₄ (nitrogén-dioxid / dinitrogén-tetroxid) Tulajdonságai: Op = -11 °C-on színtelen szilárd, felette színtelen gáz. +100 °C-on 2 NO₂ ⇌ N₂O₄ gázkeverék: 90% NO₂ : 10% N₂O₄

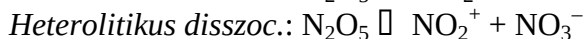
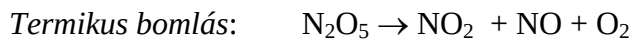
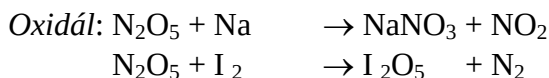
Szerkezet: NO₂ paramágneses, páratlan e⁻ a lazító pályán, színesN₂O₄ diamágneses, N–N kötés hosszú, könnyen bomlik.Szilárd: planáris O₂N–NO₂, gáz: csavart geometria, ill.átizomerizál: O=N–O–NO₂Előállítás: a) 2 Pb(NO₃)₂ → 4 NO₂ + 2 PbO + O₂Reakció: a) N₂O₄ + H₂O → HNO₂ + HNO₃

(vegyes savanhidrid)



(heterolízis)

Cseppfolyós N₂O₄-ben sav-bázis reakció: NOCl + AgNO₃ → AgCl + N₂O₄Redoxi folyamat: TiI₄ + N₂O₄ → Ti(NO₃)₄ + 4 NO + 2 I₂**N₂O₅** (dinitrogén-pentoxid).Tulajdonság: fehér kristály, fényérzékeny, HNO₃ anhidridjeElőállítás: 2 HNO₃ → N₂O₅ (P₄O₁₀-al vízelvonás)Reakció: N₂O₅ + H₂O → 2 HNO₃



4.1.7. Nitrogén-oxosavak

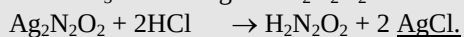
Egzotikus savak

HNO (nitroxil), Szerk.: $\text{H}-\text{N}=\text{O}$, V-alak. Tul.: reaktív intermedier, komplexekben ligandum

H₂N₂O₂ (hipo-salétromos sav), csak formális anhidridje az N_2O .

Szerkezet: $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO}-\text{NH}-\text{N}=\text{O}$, sói ismertek.

Előállítás: $2 \text{NaNO}_3 + 8 \text{Na/Hg} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 8 \text{NaOH} + 8 \text{H}_2$



Reakció, bomlás: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

H₂N₂O₃ (hipo-salétromsav), bomlik, de a $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ stabil. Szerkezet: $\text{HO}-\text{NH}-\text{NO}_2$

H₄N₂O₄ (nitroxil-sav), robban, $\text{Na}_4[\text{O}_2\text{N}=\text{NO}_2]$ stabil só.

HOONO (peroxo-salétromossav). Tulajdonság: erős oxidálószer, bomlik, sói nem ismertek.

Előállítás: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HOONO} + \text{HNO}_2$

HOONO₂ (peroxo-salétromsav. Tulajdonság: robbanó kristály, sói nem ismertek.

HNO₂ (salétromossav), anhidridje a N_2O_3

Szerkezet: $\text{HO}-\text{NO}$. Tulajdonság: *gyenge sav*: $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$

Laborelőállítás: a) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HNO}_2$

b) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HNO}_2$ (nem tiszta)

Ipari előállítás: $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, majd + HCl /híg H_2SO_4

bomlik: $3 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- + 2 \text{NO}$ (diszproporció)

oxidál: $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

redukál: $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Sói: **NO₂⁻** (nitrit): Szerkezet: V-alakú.

NaNO_2 gyengén mérgező, fehér szilárd; felhasználás: szerves-vegyipar: diazotálás.

Komplexben: Fém- NO_2 (nitro ligandum), ill. Fém- $\text{O}-\text{NO}$ (nitrito ligandum).

HNO₃ (salétromsav), anhidridje a N_2O_5

Szerkezet: $\text{HO}-\text{NO}_2$. Tulajdonság: erős sav, stabil, vízmentesen is előállítható, oxidáló sav.

Laborelőállítás: $\text{KNO}_3 + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3$

Ipari előállítás: NH_3 katalitikus oxidálása O_2 -vel (nehézség: nem a NO , hanem az N_2 és N_2O a stabilabb). Technológiai megoldás: O_2 felesleg, Pt/Rh katalizátor / *nagy O_2 -borítottság* / intermedierek: HONH_2 , NH , HNO / rövid kontaktidő. 96%-os konverzió! Termelés: 1,5 Mt/év.

HNO_3 gyártása: $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

$3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$

Reakció: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ (erős sav)

cc. $\text{HNO}_3 + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$ (nitrálósav)

cc. $\text{HNO}_3 + \text{cc. HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2, \text{ClNO}$ (királyvíz: $\text{Au} \rightarrow \text{AuCl}_3$)

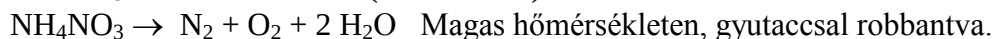
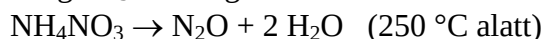
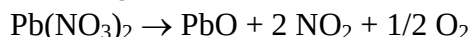
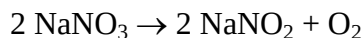
cc. $\text{HNO}_3 + \text{Ag/Cu} \rightarrow \text{AgNO}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (választó víz)

Felhasználás: 80% NH_4NO_3 (műtrágya CaCO_3 -al keverve), tisztán robbanóanyag! 5% ciklohexanon előállítása, műszál, 5% nitrálás: nitroglicerín, TNT, nitrocellulóz, továbbá: maratás, rakétaüzemanyag, pirotechnika.

NO_3^- (nitrát). *Szerkezet:* planáris anion.

Tulajdonság: vízben jól oldódnak, KNO_3 , NaNO_3 , AgNO_3

Termikus bomlás: fém-nitrit, fém-oxid, vagy fém képződése közben:



NO_3^- , mint ligandum változatos koordináció mellett M–O kötésekkel épül a komplexekbe.

H_3NO_4 (orto-salétromsav). Szabad sav nem ismert. Sói az *orto-nitrátok*: M_3NO_4

Szerkezet: NO_4^{3-} tetraéder, mint a PO_4^{3-}

Előállítás: $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{NO}_4$.

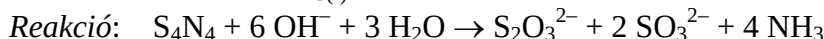
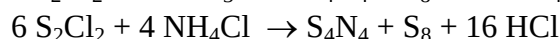
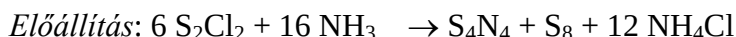
Reakció: $\text{Na}_3\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaNO}_3 + 2 \text{NaOH}$.

4.1.8. Nitrogén-szulfidok

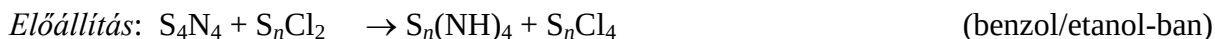
N_4S_4 (tetranitrogén-tetraszulfid)

Tulajdonság: kristályos. -30°C : világossárga, 20°C : narancs, 60°C : mély vörös (termokolor jelleg). A legstabilabb nitrogén-szulfid, de endoterm.

Szerkezet: gyűrűs. Lewis-bázis: e^- -donor.



$\text{S}_{8-n}(\text{NH})_n$ (kén-imidek) *Szerkezet:* az S_8 -ra jellemző alapszerkezet az $\text{S} \rightarrow \text{NH}$ csere nyomán változatlan és izoelektronos. Előállítottak S_7NH , valamint $\text{S}_6(\text{NH})_2$ izomereket, ahol az imidcsoport pozíciója: 1,3-, 1,4-, 1,5-...



S_2N_2 , $(\text{SN})_x$ szálas, bronz színű: **$(\text{SNBr}_{0,4})_x$**

4.2. Foszfor (P)

4.2.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4P][5P]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $3s^2 3p^3$

Felfedezés: Brandt 1669. *Elnevezés:* fosz-forosz (görögül: fényt hozó).

Tulajdonságok: allotrópok, láncképzés, stabil oxidációs szám: +5, koordinációs szám: 4 (5,6).

Előfordulás: a földkéregben csak oxidált formában, de vasmeteoritokban van redukált $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ formában is. Számos Ca-ortofoszfát ásvány ismert, gyakorlati szempontból az apatitok a legjelentősebbek, melyek általános képlete: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, ahol $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$.

Az élő természetben a foszfor jelentős szerepet tölt be, pl.: DNS, RNS, ATP, foszfolipidek, fog, csont, stb. A *foszfát-ciklus*: kőzet $\rightarrow$ élő $\rightarrow$ víz/tenger $\rightarrow$ kőzet.

Foszfor élő vizekben: műtrágya, mosószer, növényvédőszer.

Előállítás: $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{SiO}_2 + 10 \text{C} \rightarrow 6 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{P}_4$ 1200-1500 °C-on

1. lépés: $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow 6 \text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$

2. lépés: $\text{P}_4\text{O}_{10} + 10 \text{C} \rightarrow \text{P}_4 + 10 \text{CO}$

A reakció elvben két lépésre bontható, de az adott körülmények között csak együtt folynak le!

Mellékreakciók: fluórapatitból történő gyártás esetén: $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$

majd a távozó gáz: $3 \text{SiF}_4 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3 \text{CO}_2$

A kőzet Fe_2O_3 tartalmával: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$ (*ferro-foszfor*)

Felhasználás: 90%-ban elégetik: foszforsav előállítása, a többi: P-szulfidok, -kloridok, -oxid, szerves P-vegyületek. *Termelés:* > 1 Mt/év.

Allotrópok

$\alpha\text{-P}_4$ (fehér foszfor).

Tulajdonság: $T_{\text{Op}} = 44^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fp}} = 280^\circ\text{C}$, fehér, képlékeny, víznél nehezebb.

Oldódás: $\text{CS}_2 > \text{PCl}_3 > \text{POCl}_3 > \text{SO}_2(\text{f}) > \text{NH}_3(\text{f}) > \text{benzol} > \text{zsírok}$.

Szerkezet: tetraéderez, molekularács.

Reaktivitás: reaktív, instabil, 34°C -on gyulladó, mérgező.

$\beta\text{-P}_4$ *Előállítás:* P_4 gőzből -196°C -on.

P_n Többféle szerkezetű és színű atomrácsos módosulatok ismertek. Közös tulajdonságuk, hogy az atomrácsuk P_4 tetraéderek kapcsolódása révén alakul ki. Az atomrácsos szerkezet következtében nem oldódnak, nem mérgezőek, és nem gyúlékonyak. Ismertebb módosulatokat általában a színükről nevezték el.

Vörös foszfor: amorf módosulat, 1848-ban fedezték fel. A fehér foszforból - a levegő kizárása mellett történő - hevítésével állítható elő. Az amorf foszfor átalakítható különböző *kristályos vörös* módosulatokká. Vörös-foszforból fehér foszfor előállítása: krakkolás, kondenzálás: $\text{vörös-P} \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{f}) \rightarrow \alpha\text{-P}_4$ (fehér)

Ibolya foszfor: Hittorf 1865-ben amorf vörös foszfort olvadt ólomban oldotta. Kristályosítás után fázisszeparáció: a termék szabályos szerkezetű, monoklin kristály, színe *ibolya*.

Fekete foszfor: *Tulajdonság:* a legstabilabb módosulatok termodinamikai szempontból. (több módosulata ismert, melyek nagymértékben polimerizáltak, rácsuk ortorombos, romboéderes, vagy köbös, ezek a legnagyobb a sűrűségük, félvezetők.

Szerkezet: 3-dimenziós atomrács.

Fekete foszfor eredeti előállítása (Bridgman, 1916): fehér foszforból (P_4) 12000 bar nyomáson 200 °C-on képződött.

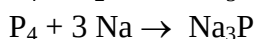
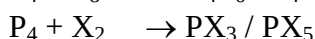
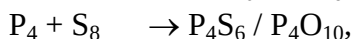
Atomi tulajdonság: ^{31}P az egyetlen stabil izotóp, tömege pontos, $I = 1/2$, jó NMR mag, ^{32}P $t_{1/2} = 14,5$ nap, β -sugárzó, nyomjelzés. *Előállítás:* $^{32}S(n,p) \rightarrow ^{32}P$ (5 kg/év).

Kémiai tulajdonságok:

Tipikus oxidációs szám: ± 3 , $+5$. Koordinációs szám: 3-6 (7-9 is lehet)

Biner vegyületek: minden elemmel (kivételek: Sb, Bi, nemesgázok).

Heves reakció: $P_4 + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10} / P_4O_6 + hv$, kemolumineszcencia, exoterm folyamat



(Na-foszfid)

(pl. Na-hipofoszfite)

Foszfidok

24. táblázat. Fém-foszfidok szerkezete

Fémekben gazdag	Sztöchiometrikus	Foszforban gazdag
$M:P > 1$	$M : P = 1$	$M : P < 1$
Kemény, fémes fény, magas Op.	ZnS-rács	P_2 egységek, kisebb stabilitás, alacsonyabb Op.
Ni_3P , Ti_3P , Ru_2P , Ni_5P_2	TiP, ZrP, FeP, MnP, GaP, InP (LED) Li_3 , Th_3P_4 , Ca_3P_2 (ionos) WP, NbP, TaP (ellenálló)	FeP_2 , OsP_2 , PtP_2

4.2.2. Foszfor-hidridek – foszfánok

PH_3 (foszfin) P_nH_{n+2} , homológok, $n = 1-6$.

Tulajdonság: NH_3 -nál kevésbé stabil, mérgező, színtelen, fokhagyma szagú gáz.

Szerkezet: NH_3 -szerű. *Tulajdonság:* vízben kissé oldódik, $pH \approx 7$.

Laborelőállítás: $Ca_3P_2 + 6 H_2O \rightarrow 2 PH_3 + 3 Ca(OH)_2$ (P_2H_4 is keletkezik)

Ipari előállítás: P_4 (fehér) + $3 H_2O$ + $3 KOH \rightarrow PH_3 + 3 K[H_2PO_2]$

Reakciók: égés: $PH_3 + 2 O_2 \rightarrow H_3PO_4$

gyenge bázis: $PH_3 + HCl \rightarrow PH_4^+ + Cl^-$

(foszfónium kation)

gyenge sav: $PH_3 + NH_3(f) \rightarrow NH_4^+ + PH_2^-$

(foszfid anion)

Jó elektron-donorok: PH_3 , ill. $:PPh_3$ (trifenil-foszfin).

P_2H_4 (difoszfin). *Tulajdonság:* öngyulladó gáz.

Előállítás: mint PH_3 , mivel: $2 PH_3 \rightarrow P_2H_4 + H_2$

4.2.3. Foszfor-halogenidek

Három típus: PX_3 / P_2X_4 / PX_5 , vegyesen szubsztituáltak, és pszeudo-halogenidek is előállíthatók.

PX₃ (foszfor-trihalogenidek)

25. táblázat. Foszfor-trihalogenidek jellemzői

PF ₃	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
Színtelen gáz	Színtelen folyadék 250 et/év	Színtelen folyadék	Vörös kristály

Szerkezet: AX₃E.

Előállítás: $P_4 + 6 Cl_2 \rightarrow 4 PCl_3$ (direkt szintézis)
 $2 PCl_3 + 3 CaF_2 \rightarrow 2 PF_3 + 3 CaCl_2$ (áthalogénezés)

Reakciók: $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$
 $PCl_3 + 1/2 O_2 \rightarrow POCl_3$
 $PCl_3 + AsF_3 \rightarrow PF_3 + AsCl_3$
 $PCl_3 + 3 H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3 HCl$ (H₄P₂O₅ is)
 $PCl_3 + 6 NH_3 \rightarrow P(NH_2)_3 + 3 NH_4Cl$
 $PCl_3 + 3 Li-R \rightarrow PR_3 + 3 LiCl$ (R = alkil, aril)
 $PCl_3 + 3 R-Mg-Cl \rightarrow PR_3 + 3 MgCl_2$ (Grignard reakció)
 $PCl_3 + Ni(CO)_4 \rightarrow Ni(PCl_3)_4 + 4 CO$

P₂X₄ (difoszfor-tetrahalogenidek) Mind ismert, legstabilabb a P₂I₄.**PX₅** (foszfor-pentahalogenidek)

Szerkezet: AX₅, trigonális-bipiramis. PF₅-ben X-ray szerint 2 féle F, ¹⁹F NMR szerint csak egy féle fluór. Magyarázat: Berry-féle átrendeződés, gyors pozíciócsere.

Előállítás: $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$ (20 et/év)Disszociáció: $2 PCl_5 \leftrightarrow [PCl_4]^+ [PCl_6]^-$ utóbbi nitrometánban (MeNO₂)

Reakciók: $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2 HCl$
 $POCl_3 + 3 H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3 HCl$
 $PCl_5 + 6 KF \rightarrow K[PF_6] + 5 KCl$

4.2.4. Foszfor-oxohalogenidek**POX₃** Például: POCl₃ (foszfor-oxo-triklorid, ill. foszforil-klorid)

Tulajdonság: színtelen folyadék.

Laborelőállítás: $PI_3 + S \rightarrow PSI_3$,
 $PCl_5 + SO_2 \rightarrow POCl_3 + SOCl_2$

Ipari előállítás: $2 PCl_3 + O_2 \rightarrow 2 POCl_3$.

Felhasználás: $POCl_3 + 3 ROH \rightarrow (RO)_3PO + 3 HCl$ (foszforsav-észterek),
olajadalék, tenzid, lángmentesítő. Termelés: 10 et/év.

4.2.5. Foszfor-oxidok, szulfidok és oxo-szulfidok**P₄O₆** (foszfor-trioxid).

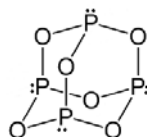
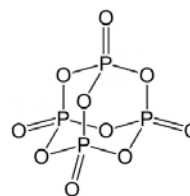
Szerkezet: tetraéderez klaszter.

Előállítás: kontrollált oxidáció, $P_4 + 3 O_2 \rightarrow P_4O_6$ (fehér por).**P₄O₁₀** (foszfor-pentoxid).

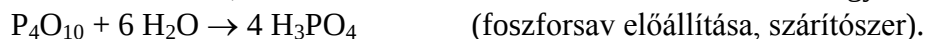
Tulajdonság: fehér por, foszforsav anhidridje.

Előállítás: $P_4 + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10}$

Szerkezet: tetraéderes klaszter.

P₄O₆P₄O₁₀

Felhasználás: erős vízelvonó, laborban szárítószer, foszforsav és észtereinek gyártása.



P₄O₇₋₉ Előállítás: $x \text{P}_4\text{O}_6 + y \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_x$ (összeolvasztással).

P₄S₆₋₁₀ Előállítás: $\text{P}_4 + \text{S}_8 \rightarrow \text{P}_4\text{S}_x$ (összeolvasztással).

P₄S₁₀ Előállítás: $4 \text{Fe}_2\text{P} + 18 \text{FeS}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{S}_{10} + 26 \text{FeS}$.

Felhasználás: $\text{P}_4\text{S}_{10} + \text{R-OH} \rightarrow (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ (dialkil-ditio-foszforossav-észter): olaj adalék, gombaölő, flotáló (Cu, Zn ércek feldolgozásánál). Termelés: 250 t/év.

Gyufafej: $\text{P}_4\text{S}_{10} + \text{KClO}_3 + \text{üveg} + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{enyv} + \text{víz}$. Dobozon dörzsfelület: $\text{SbS}_3 + \text{P}(\text{vörös}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{gumiarabikum}$.

P₄S₅O₅, P₄S₄O₆, vegyes is(S–O csere). Szerkezet: mint fent, de P–O kötésekkel: S=P(O–)₃

4.2.6. Foszfor-oxosavak

Szerkezet: minden P koordinációja: 4. Mindegyikben van legalább egy terminális O=P, és egy HO–P(O) kötés, lehet benne H–P kötés, valamint láncok is: P–P / P–O–P / P–O–O–P / P–O–OH.

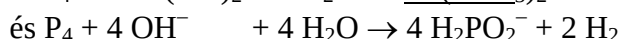
26. táblázat. Foszfor-oxosavak

H_3PO_n	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_{2n-1}$	HPO_{n-1}	Oxidációs szám
orto-	di-/piro-	meta-	
Hipofoszforsav			
H_3PO_2 $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$	-	-	+1
Orto-foszforossav	difoszforossav	meta-foszforossav	
H_3PO_3 $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	"HPO ₂ " még nincs!	+3
orto-foszforsav	difoszforsav	meta-foszforsav	
H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	(HPO ₃) _n	+5

H₃PO₂ (hipo-foszforossav) vagy foszfinsav (foszfinátok).

Szerkezet: $\text{H}[\text{H}_2\text{P}^{(+1)}\text{O}_2]$, illetve $\text{O}=\text{P}(\text{H})_2\text{OH}$. Egyértékű sav! Ismert, bomlik.

Előállítás: $\text{P}_4 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HPO}_3)_2 + 2 \text{PH}_3$



Sói: NaH_2PO_2 stabil, ipari redukálószer.

Felhasználás: Ni-film készítése műanyagban: $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Ni}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O}$

H₃PO₃ (orto-foszforossav) Szerkezet: $\text{O}=\text{P}(\text{H})(\text{OH})_2$, 2 értékű sav.

Előállítás: $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2[\text{HPO}_3] + 3 \text{HCl}$ (fehér kristályos, Op = 70°C)

Származékok: sók, savanyú sók, $\text{R-P}(\text{O})(\text{OR}')_2$, alkil-vegyületek.

H₄P₂O₅ (difoszforsav) Szerkezet: H₂[H₂P₂O₅], csak két értékű!

H₃PO₄ (orto-foszforsav) Szerkezet: O=P(OH)₃, három értékű sav.

Sói: Primer-foszfát: NaH₂PO₄ fém-pácokban. Szekunder-foszfát: Na₂HPO₄ puffer (tejporban).

Tercier-foszfát: Na₃PO₄, trisó, vízlágyító.

Előállítás: a) P₄ + 5 O₂ → P₄O₁₀ {+ 6 H₂O} → 4 H₃PO₄

b) Ca₃(PO₄)₂ + 2 H₂SO₄ → Ca(H₂PO₄)₂ + 2 CaSO₄, szuperfoszfát.

Felhasználás: Műtrágya (10 Mt/év), galvánfürdők, Alumínium kémiai fényezése, detergens, gyógyszeripar, élelmiszeripar: nem mérgező ásványi sav: Cola, fogkrém.

H₄P₂O₇ (difoszforsav) Négyértékű, H₃PO₄-nél erősebb sav.

Szerkezet: (HO)₂P(O)–O–P(O)(OH)₂

H₅P₃O₁₀ (trifoszforsav) Ötértékű sav.

Semleges sója: Na₅P₃O₁₀, ipari detergens.

Természetben: ATP adenzin-trifoszfát.

Szerkezet: [Ad–O–P(O)(O[−])–O–P(O)(O[−])–O–P(O)(O[−])₂].

Hidrolízis energia termelő: ATP^{4−} + 2 H₂O → ADP^{3−} + HPO₄^{2−} + H₃O⁺, ΔG = -41 kJ/mol.

[HPO₃]_n (meta-foszforsav).

Szerkezet: polimer, végtelen lánc, vagy ciklus, [–O–P(O)(O[−])–]_n

II és IV oxidációs állapotú foszforsavak (P–P kötésű di-savak)

H₂[H₂P₂O₄] Szerkezet: HO–P(O)(H)–P(O)(H)–OH, nincs izomere. **H₄[P₂O₆]** Szerkezet: (HO)₂P(O)–P(O)(OH)₂, szerkezeti izomerek ismertek.

H₃[HP₂O₆] Szerkezet: (HO)₂P(O)–O–P(O)(H)–OH, izomerek.

Peroxo-savak. Csak +5 oxidációs állapotban.

H₄[P₂O₈] Szerkezet: (HO)₂P(O)–O–O–P(O)(OH)₂ Sói ismertek.

Poli-foszfátok –P–O–P–O–P– / –P–P–O–P– / stb. kombinációk.

4.2.7. Foszfor-nitridek és foszfororganikus vegyületek

Foszfazének. Tulajdonság: termikusan stabilak nem ég, nem bomlik, nem hidrolizál, nem oldódik, nem duzzad, kicsit hidrofí, élő szervezetet nem irritálja, rugalmassága nem hőmérséklet függő.

Szerkezet: [–N=PX₂–]_n oligomerek, pl. n = 3-os gyűrű, foszfornál megszakad a π-rendszer, ψ-aromás vegyületek.

Előállítás: PCl₅ + NH₄Cl → (NPCl₂)_n + HCl, (n = 3,4,5).

Reakció: bázis, a nitrogéne protonálható.

Komplexekben ligandum: pl. [TiCl₄(N₃P₃(Me₆))].

Szubsztituálható: Cl / Ph / F / Me / OR / OAr.

Felhasználás: Ph-, F-tartalmúak műanyagok, tömítő-gumik.

P(NH₂)₃ (foszfor-triamid) Bomlékony. Szerkezet: P–N σ-kötés.

Előállítás: PCl₃ + 6 NH₃ → P(NH₂)₃ + 3 NH₄Cl.

P(NH)(NH)₂ (foszfor-amid-imid) Szerkezet: HN=P–NH₂

Előállítás: PCl₃ + 5 NH₃ → PN₂H₃ + 3 NH₄Cl.

(PN)_x (foszfor-nitrid) Amorf polimer, nagyon stabil.

Előállítás: $x \text{ PCl}_3 + 4 x \text{ NH}_3 \rightarrow (\text{PN})_x + 3 x \text{ NH}_4\text{Cl}$.

Foszfor-organikus vegyületek. P–C_{szerves}-kötés.

P(CH₃)₃ / PPh₃ (trimetil-foszfin / trifenil-foszfin)

Előállítás: $\text{PCl}_3 + 3 \text{ Li-Ph} \rightarrow \text{PPh}_3 + 3 \text{ LiCl}$.

Tulajdonság: nagyon mérgező, hidrolizál, természetben nincs!

4.3. Arzén (As), Antimon (Sb), Bizmut (Bi)

4.3.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3]}: **arzén**^{[4As][5As]}, **antimon**^[5Sb], **bizmut**^[5Bi]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^3$

Arzén- és antimon-szulfidokat már a bibliai korokban is alkalmazták kozmetikai célokra. Bizmutótvözeteket a középkorban nyomdai betűfémekben alkalmaztak először. Mindhárom elem kémiáját a 13.-15. században kezdték megismerni. Az arzént és az antimont félfémnek, a bizmutot fémnek tekintették. Néhány történeti adatot, előfordulásukat, ásványaikat az alábbi táblázatok foglalják össze.

27. táblázat. Történeti adatok.

Elem	As	Sb	Bi
Vegyületek és alkalmazásuk	ókor, As ₂ S ₃ auripigment sárga festék, szőrtelenítés	Ókor, Sb ₂ S ₃ Fekete antimonit Szemöldökfesték	
Felfedező Előállítás	Albertus Magnus As ₂ S ₃ + szappan → As	Baril Valentine	Agricola
Elnevezés forrása	Latin/görög/perzsa az zarnikh "sárga-aranyfesték"	Görög Anti-monos "magány ellen?" görög: stibium	ógermán wissmuth "fehér tömeg"

28. táblázat. Uránhoz viszonyított gyakoriságuk a Földkéregben

	U	As	Sb	Bi
ppm	2,2	1,8	0,2	0,008

Természetben ritka elemek, mégis ismertek: szulfiddal jól dúsulnak, rosszul oldódnak.

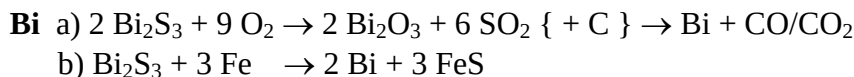
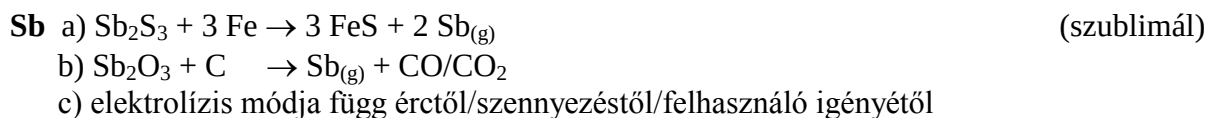
29. táblázat. Legismertebb ásványaik

As	Sb	Bi
As ₄ S ₄ realgár As ₂ S ₃ auripigment As ₂ O ₃ arzenolit FeAs ₂ / CoAs / NiAs FeAsS arzenopirit CoAsS kobaltit	Sb ₂ S ₃ antimonit Fe/Co/Ni/Pb/Cu/Ag/Hg- S/Sb ércek, -oxidok	α-Bi ₂ O ₃ bizmit Bi ₂ S ₃ bizmutinit (BiO) ₂ CO ₃ bizmutit elemi Bi (Ag,Pb ércek)

As/Sb/Bi előállítása

As a) $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}_{(g)} \rightarrow \text{As}_{(\text{szürke, fémes})}$

b) $\text{FeAsS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SO}_2 \{ + \text{C-por} \} \rightarrow \text{As}_{(g)} + \text{CO/CO}_2$



Felhasználás

As Pb-ötvözet keményítés (akkumulátor), As+Al/Ga/In félvezetők: LED, Laser-dióda, Hall-generátor. Ü üvegipar, fakonzerválás, növényvédőszer, gyógyszer (kevésbé)
Termelés: 50 et As₂O₃ /év

Sb Pb ötvöző: akkumulátor, betűfém, lőszer, forrasztó ón, félvezetők. *Termelés: 80 et/év*

Bi ötvözetek: betűfém, olvadó ötvözetek, röntgen-kontraszt, Hall-szonda.

Atomi tulajdonságok

Rendszám páratlan, kevés stabil izotóp (számos radioaktív ismert).

30. táblázat. As, Sb, Bi izotópok

Izotóp	Gyakoriság	Magspin
⁷⁵ As	100%	I = 3/2
¹²¹ Sb	57%	I = 5/2
¹²³ Sb	43%	I = 7/2
²⁰⁹ Bi	100%	I = 9/2

Allotrópok

As Gőzben As₄ tetraéder, sárga szublimátum, instabil,
 α-As szilárd, acélszürke, fémes. *Szerkezet: hatszöges rétegrács,*
 ε-As szilárd, izomorf a rombos fekete foszforral.

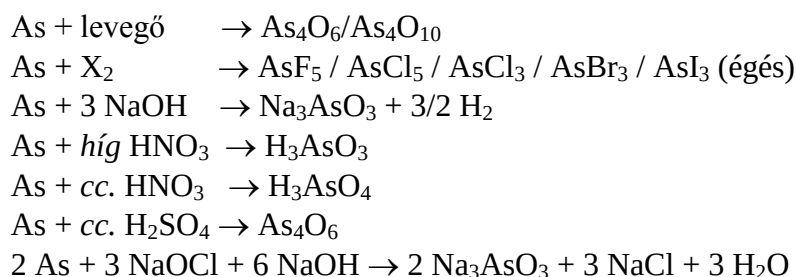
Sb α-Sb izomorf α-As-el. További 5 szilárd: sárga, fekete, "robbanó", stb.

Bi α-Bi izomorf α-As-el. Több allotróp.

Fizikai tulajdonságok: Szürke, fémes fényű, hőmérséklet emeléssel az elektromos vezetőképesség csökken, tehát valódi fémek (de rossz vezetők), ridegek, az oxidjaik amfoterek. Bi: diamágneses, erős Hall-effektus, dermedéskor nagy térfogatnövekedés: +3,3%!

Kémiai tulajdonság

As átlaghőmérsékleten oxid bevonat védi, magas hőfokon reaktív:



Oxidációs szám: -3. Ionok: As₇³⁻, As₁₁³⁻, pl.: K₃As₁₁ klaszter-szerkezetű.

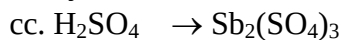
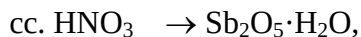
Na₃As: nem ionos, hanem *intermetallikus ötvözet*.

+3 oxidációs állapot: AsX_3 , kovalens molekulák.

+5 oxidációs állapot: erős oxidálószer (ellentétben a foszforral!).

Sb kémiája az As-hez hasonló, de kevésbé reaktív.

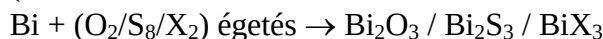
Tömény oxidáló sav oldja, oxidálja:



NaOCl-el nem reagál.

Bi Bi_2O_3 bázisanhidrid. Sói stabilak: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

(Összehasonlításként: Sb_2O_3 , As_2O_3 amfoterek, P_2O_5 , N_2O_5 savanhidridek)



Tömény oxidáló savak oldják (hasonlóan az antimonhoz).

Kationok: Bi_5^{3+} (tbp), Bi_8^{2+} (antiprizma) klaszterek. Bi^{5+} ion nem ismert!

4.3.2. Biner arzenidek, antimonidok, bizmutidok

Szinte minden fémmel képeznek intermetallikus ötvözeteket: a sztöchiometria változatos. Nemsztöchiometrikus típusok is gyakoriak. Többnyire összeolvastással állíthatók elő levegő kizárása mellett. Nem ionosak, fémesek, pl. Na_3As / Ca_3Sb_2

CoAs_3 skutterudit, ásvány, diamágneses, félvezető.

Felhasználás: As / Sb / Bi + Al / Ga / In fontos III-V félvezetők.

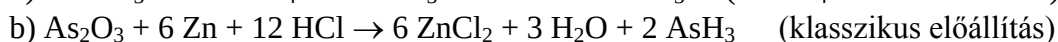
Pb ötvözetek gyakorlatban fontos *intermetallikus rendszerek*

4.3.3. Arzén-, antimon-, bizmut-hidridek

Tulajdonságok: mérgező, színtelen, bűdös gázok. Nem protonálhatók, nem ismert AsH_4^+ , stb.

Termikus stabilitás: $\text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3 \rightarrow \text{Bi} + 3/2 \text{H}_2$ sorban csökken.

Előállítás: b) $4 \text{AsCl}_3 + 3 \text{LiAlH}_4 \rightarrow 4 \text{AsH}_3 + 3 \text{LiCl} + 3 \text{AlCl}_3$ (NaBH_4 -el is redukálható)



Kimutatás: $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + 3/2 \text{H}_2$ *hőbontás* (**Marsh-próba**)

Sb-vegyületekkel is elvégezhető, de az Sb-tükör nem oldódik NaOCl-ben.

Reakciók: $2 \text{AsH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Az AsH_3 S-el, Se-el is reagál)



Egyéb hidridek, illetve alkilek is ismertek: BiH_3 , As_2H_4 , $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$.

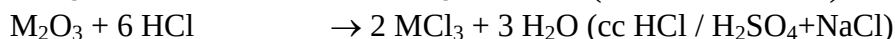
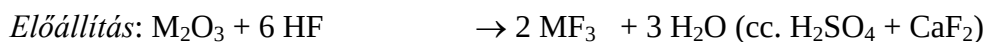
4.3.4. Arzén-, antimon-, bizmut-halogenidek

AX_3 (-trihalogenidek) A = As, Sb, Bi, X = F, Cl, Br, J (mind ismert).

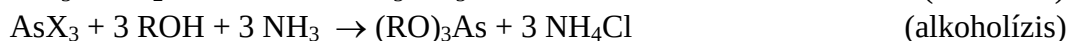
Tulajdonság: AsF_3 (gáz), AsI_3 , folyadék, mélyülő színű kristály.

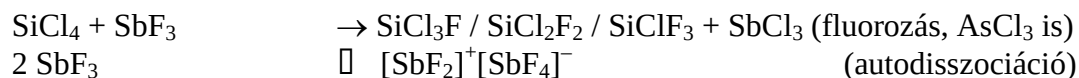
$\text{SbF}_3/\text{BiF}_3$ (folyadék), $\text{SbI}_3/\text{BiI}_3$, mélyülő színű kristály.

Szerkezet: AX_3E , AsI_3 kovalens, BiI_3 ionos.



Reakció: $\text{MX}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{MO}_3 + 3 \text{HX}$ (hidrolízis)

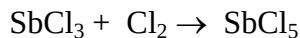




AX₅ (-pentahalogenidek): AsF₅ (gáz) / SbF₅ (folyadék) / BiF₅ (szilárd) és SbCl₅ (folyadék).

Szerkezet: MX₅ *thp* molekulák. SbF₅ nagyon viszkózus, [SbF]_n F-hidas polimer.

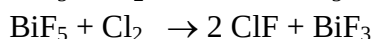
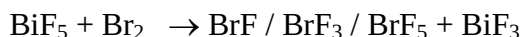
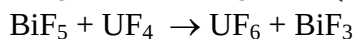
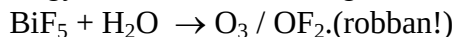
Előállítás: $2 \text{ M} + 5 \text{ F}_2 \rightarrow 2 \text{ MF}_5$,



(BiCl₅ nem ismert), +5 oxidációs szám nem kedvező, La után *f*-mező kontrakció.

Kivétel: F⁻ képes "kihúzni" a Bi s² elektronjait a törzsből, itt van Bi⁽⁺⁵⁾F₅.

Reakciók: Nagyon erős fluorozók, legerősebb a BiF₅



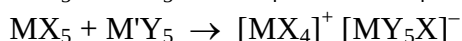
Vegyes halogenidek

Előállítás: $\text{MX}_3 + \text{M}'\text{Y}_3 \square \text{MX}_4\text{Y} + \text{M}'\text{XY}_4 \square \text{ stb.}$

(lassú halogéncsere)

$\text{MX}_5 + \text{M}'\text{Y}_5 \square \text{MX}_4\text{Y} + \text{M}'\text{XY}_4 \square \text{ stb.}$

(gyors csere ionpáron át)



(ionpár)

Felhasználás: $\text{SbF}_5 + 2 \text{ HF} \rightarrow [\text{H}_2\text{F}]^+ [\text{SbF}_6]^-$

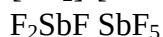
(szuper-sav)

Alacsonyabb oxidációs állapotú halogenidek

As₂I₄ Tulajdonság: stabil, hevítve: $3 \text{ As}_2\text{I}_4 \rightarrow 4 \text{ AsI}_3 + 2 \text{ As.}$

Komplexek

Példák: $[\text{ICl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{AsF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (ionpárok, sók),



(adduktok) gyakori: F, Cl, O-hidak.

Oxo-halogenidek

NOX analógok. Stabilitás a következő sorrendben nő: AsOF < AsOCl < SbOCl < BiOCl < BiOI. **Előállítás:** $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \underline{\text{BiOCl}} + 2 \text{ HCl.}$

POX₃ analógok. AsOF₃, AsOCl₃ stabilak. Komplexek: $[\text{Sb}_2\text{OCl}_6]^{2-}$ (F, Cl, O-hidak).

4.3.5. Arzén-, antimon-, bizmut oxidjai

As₂O₃ (arzén-trioxid) Több módosulat.

Szerkezet: gőz: As₄O₆ molekula, szilárd: nagyobb koordináció, atomrács.

Laborelőállítás: a) $4 \text{ As} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3$

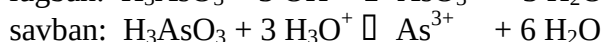
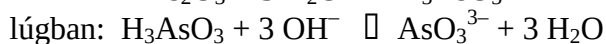
(csak +3-ig!)



Ipari előállítás: $2 \text{ FeAsS} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{As}_2\text{O}_3$

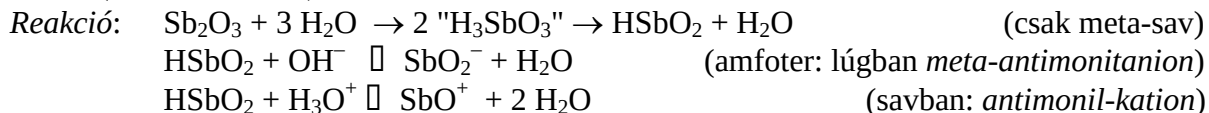
Reakció: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \square \text{H}_3\text{AsO}_3$

(amfoter)

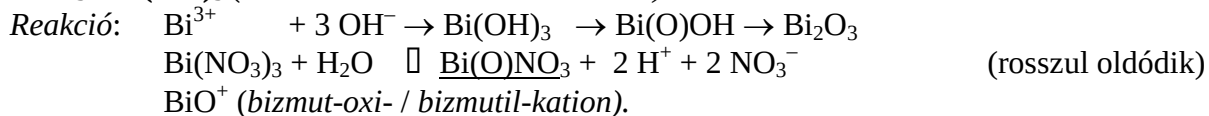


Felhasználás: sav, észter, arzin, As-halogenid, As-szulfid, As-organikus előállítása.

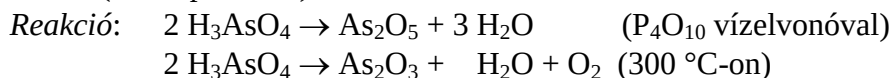
Sb₂O₃ (*antimon-trioxid*) *Előállítás:* mint As₂O₃



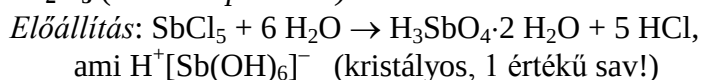
Bi₂O₃ / Bi(OH)₃ (*bizmut-trioxid / bizmut-hidroxid*)



As₂O₅ (*arzén-pentoxid*) *Előállítás:* $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{cc. HNO}_3 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.



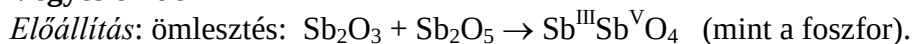
Sb₂O₅ (*antimon-pentoxid*)



Bi₂O₅ (*bizmut-pentoxid*)

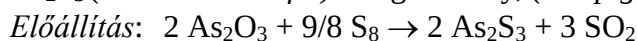


Vegyes oxidok



4.3.6. Arzén-, antimon-, bizmut-szulfidok

As₂S₃ (*diazén-triszulfid*) Sárga ásvány, (*auripigment*)



As₄S₄ (*realgár*) Molekularácsos ásvány, benne két As–As kötés, tetraéderes klaszter.

Komplexek. Gyakran M–M–M kötések: Pl. $[\text{LCo}-\mu(\eta^3-\text{As}_3)-\text{CoL}]^{2+}$

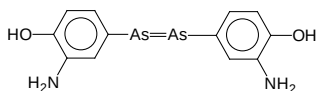
4.3.7. Fémorganikus vegyületek

As-organikus, ahol As általában N-t helyettesít, erős mérgek.

C₆H₅As (*arzeno-benzol*) Aromás, piridin-szerű.

Atoxyl (Thomas, 1905) *Szerkezet:* p-H₂N–C₆H₄–As(O)(OH)(ONa), álomkór ellenes gyógyszer volt.

Salvarsan (Ehrlich, 1909) Szifilisz ellenes gyógyszer volt.



Sb-, Bi-organikusok: hasonlóak, kevésbé kutatott terület.

5. (14.oszlop) C, Si, Ge, Sn, Pb – Szénecsoprt

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4C][5CG]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^2$

A 14.oszlop három eleme (szén, szilícium, germánium) nemfémek, míg az ón és ólom fémek. Ez nemcsak az elektromos vezetőképességük hőmérsékleti koefficiensét, hanem rács típusukat is jellemzi. Mindemellett a szénnek a közönséges körülmények között stabilis módosulata, a grafit, jó elektromos vezető, a szilícium és a germánium pedig elemi félvezető.

31. táblázat. A szén-csoport elemeinek stabilis allotrópjainak fizikai tulajdonságai normál körülmények között

Elem	Op (°C)	Fp (°C)	Rács típus	Elektromos vez. kép. (1/cmΩ)
C	3500	4827	rétegrács	$6 \cdot 10^2$
Si	1410	2355	atomrács (gyémánt)	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Ge	937	2830	atomrács (gyémánt)	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Sn	232	2270	fém	$9,2 \cdot 10^4$
Pb	328	1740	fém	$4,8 \cdot 10^4$

Láncképző hajlam változása: $(C-C)_n \gg (Si-Si)_n \approx (Ge-Ge)_n > (Sn-Sn) \approx (Pb-Pb)$. Az s^2 inertség lefele fokozódik: C (tipikusan +4, a $:CR_2$ - *karbén* esetében +2. Az oszlop végén a Pb^{2+} a stabil oxidációs állapot. A jelenség oka: a hidrogén esetében $r_s > r_p$, a 2. periódusban $r_s \approx r_p$, a 3. periódustól: $r_s < r_p$ (r_s az atomtörzsbe "süllyed").

5.1. Szén (C)

5.1.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4C][5C]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $2s^2 2p^2$

Előfordulás: Elemi állapotban grafit, gyémánt, grafén, fulleren (kimutatható a természetben is oxigénhiányos égési folyamatok során képződött koromban, hasonló folyamatok révén meteoritokban is található). A kőszén - nem elemi állapotú (növényi eredetű aromás vegyületek). Kötött állapotban: CO_2 (dúsulás, körforgás, üvegházhatás), karbonátokban (Ca-, Mg-karbonátok).

Történet: Egyiptomi hieroglifák, indiai tinta: korom. 1564. grafit ceruza. Sheele (1779) grafit szén. Tennant (1796) a gyémánt is szén.

Név: carbon (latin) - faszén, grafit (görög) - írni, diamond (görög) - átlátszó, kemény.

Allotrópok

α -grafit, β -grafit, grafén, gyémánt, lonsdaleit, chaoit, carbon-VI, fullerenek, stb.

Grafit-módosulatok: α -grafit, β -grafit, grafén

α -grafit: ABAB rétegek, hexagonális típus, $d_{C-C}=142$ pm, $d_{réteg} = 335$ pm. A rétegekben a kötésrend = 1,33.

β -grafit: ABCABC rétegek, romboéderes típus.

grafén: Egyrétegű grafit. Mesterséges anyag (2004). *Szerkezet:* hatszöges, rétegrácsos.

α -grafit jellemzése:

Előfordulás: metamorf üledékben 25-60%.

Tisztítás: flotációval, HCl-es mosás / vákuumban hevítés.

Termelés: 500 t/év, bányászat 300 t/év. *Előállítás:* $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} \rightarrow \text{Si(g)} + \text{C(grafit)}$.

Tulajdonság: sűrűség $2,3 \text{ g/cm}^3$; fekete, fémesen csillog, anizotróp: réteges hasadás, elektromos vezetés rétegben $10^{3-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$, síkra merőlegesen kb. $1 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$.

Felhasználás: elektródszén, szénkefe, acéliparban kokilla, kenőanyag, fékbetét, ceruza, karbonszál, hőálló textil, neutron-moderátor.

Gyémánt (diamond)

Szerkezet: gyémántrács, tetraéderes szimmetria, $d_{\text{C-C}} = 154 \text{ pm}$ (csak σ -kötés).

Tulajdonságok: Színtelen. legkeményebb természetes anyag, nagy sűrűség ($3,5 \text{ g/cm}^3$), nagy fénytörés, magas Op. (4000°C), jó hővezetés (a réz hővezetésének hatszorosa!), rossz elektromos vezetés. 1 bar nyomáson metastabil, hevítve átalakul grafittá, levegőn hevítve 600°C felett elég.

Előfordulás: kialudt vulkáni kráterben. Tömegegység: 1 karát = 0,2 g. *Termelés:* aprítás, mosás, zsíros futószalagon elválasztás. 5 t/év ékszer; 12 t/év ipari gyémánt.

Előállítás: Nagy nyomáson, és magas hőmérsékleten, lassú kristályosodás: apró, fekete kristályok – felhasználása: ipari gyémánt.

Felhasználás: ipari minőség: fúrás, vágás, polírozás. Ékszer: briliáns.

Lonsdaleit. Színtelen. *Szerkezet:* Tetraéderes elrendeződés, de hexagonális rács.

Előfordulás: meteorit-bechapódás hatására keletkezik, mesterségesen is előállítható.

Chaoite. Fehér. *Szerkezet:* lineáris poliacetilén szerkezet: $-\text{[C}\equiv\text{C]}_x-$. Természetben bechapódási kráterekben, mesterségesen is előállították.

Carbon-VI. Mesterséges (1972). *Szerkezet:* poliacetilén jellegű, de nem ismert minden részletében.

Fullerének (C_{2n} , $n = 30-48$ közötti összetétel).

Felfedezés: H. Kroto, ill. R. Curl és R. Smalley (1985).

Szerkezet: Molekulárcsoszak. A C_{60} geometriája nyomán nevezték el. Öt- és hatszögekkel határolt gömbszerű poliéder (Buckminster Fuller építész gömbje a montreáli világkiállításon, amelynek beceneve: *Bucky-ball*). A C_{60} szerkezetileg: $=\text{C}<$ egységekből áll, 5-ös, 6-os gyűrűkből épül fel, ötös gyűrűk körül csak hatos gyűrűk vannak.

Fullerének gyártása: viszonylag egyszerű művelet, grafitrudak között elektromos ívkisülés védőgáz (He) atmoszférában, majd vákuum-párologtatással pelyhes fekete fullerén-korom (*fullerene-soot*) képződik. Ebből benzollal kioldható a fullerének keveréke, és HPLC-vel (nagy nyomású folyadékkromatográfia) elválaszthatók a tiszta C_{60} , C_{70} , stb. termékek.

Tulajdonságok: A tisztán előállított *fullerének szimmetriája* (és színe): C_{60} – I_h szimmetriájú (sötétvörös, fekete kristály), C_{70} – D_{5h} (fekete), C_{76} – D_2 (sárgás zöld), C_{78} – C_{2v} , ill. D_3 (barnás), C_{82} – C_2 , C_{2v} , C_{3v} , D_2 , D_{2d} (zöldes sárgás), a C_{84} – (D_2 , D_{2d}) szimmetriájú (sárgás zöld). Egyedül a C_{76} -nak van optikai izomériája. A fullerének egyetlen NMR jelet adnak, sűrűségük: $1,7 \text{ g/cm}^3$, nem vezetők. Aromás szénhidrogénekben, benzolban jól oldódnak.

Nanocsövek. Mesterségesek. *Szerkezet:* Fullerénszerű héjszerkezet, de hosszú egy, vagy többretegű csövek.

Üveges szén (glassy carbon) Amorf, üveges szerkezetű mesterséges termék.

Szén-hab (carbon-foam), stb. Mesterséges termékek.

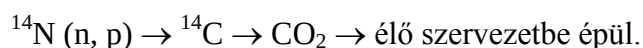
Ipari jelentőségű, mesterséges, amorf szénmódosulatok

Aktívszén: (csont-, fa-, dió-, mandula-szén): cukoripar, légtisztítás, víztisztítás, katalizátor.

Koksz: kohászat. **Korom:** gumiipar.

Kőszén: nem elemi szén!. Szerves vegyületekből áll, kevés H₂O tartalommal.

Izotópok: ¹²C: 98,89% (a ¹²C-es izotóp az atomtömeg alapja); ¹³C: 1,2%, az atommag spinje I=1/2 (NMR-el mérhető); ¹⁴C: 10⁻¹⁰ %, radioaktív, β-sugárzó, t_{1/2} = 5730 év. A ¹⁴C radio-karbon kormeghatározásra használatos:



¹⁴C tartalmú vegyületeket gyártanak nyomjelzés céljából, kereskedelemben kaphatók.

5.1.2. Grafitkémia

C₆(COOH)₆ (mellitsav v. grafit-karbonsav). *Előállítás:* C(grafit) + cc. HNO₃ → C₆(COOH)₆

C₆(O)_x(OH)_y (grafit-oxidok) Citromsárga. *Előállítás:* C(grafit) + KClO₄ → C₆(O)_x(OH)_y

C_{3,6-4}F *Előállítás:* C(grafit) + F₂/HF → C_{3,6-4}F. *Szerkezet:* grafitrács, de F-beékelődés.

(CF_x)_n (grafit-monofluorid). *Előállítás:* C(grafit) + F₂ → (CF_x)_n

Szerkezet: ciklohexánszerű, axiális pozícióban fluórozott, nincs C=C kötés.

Tulajdonság: x = 0,7 → 1 szín világosodik, elektromos vezetés csökken.

C_nF_{2n+2} (perfluor-alkánok): CF₄, C₂F₆, C₅F₁₂ stb. *Előállítás:* C(grafit) + F₂ → C_nF_{2n+2}

Grafit reaktivitása:

C(grafit) + X₂ $\not\rightarrow$ (X = Cl, Br, I) magas hőmérsékleten sincs reakció

C(grafit) + H₂ → C_nH_{2n+2} (Ni katalizátor)

C(grafit) + O₂ → CO/CO₂

C(grafit) + S₈ → CS₂

C(grafit) + Si → SiC

C(grafit) + B → B₄C (karbidok)

C(grafit) + MO → M + CO, fémek (M) redukciója

Interkalációs grafitvegyületek

Ezekre a vegyületekre jellemző a ligandum (vendégatom) síkok közötti beépülése.

Alkáli-fémekkel képezett vegyületek: pl. C(grafit) + K → (C₈K)_x, bronz színű.

32. táblázat. Interkalációs alkálifém-grafitvegyületek rétegek közötti távolságadatai

	C(grafit)	C ₈ K	C ₈ Rb	C ₈ Cs
d _{réteg} (pm)	335	540	561	598

Tulajdonság: vezetőképesség nagy, jobbra csökken, a mágneses tulajdonságok változóak.

Reaktivitás: levegővel, vízzel hevesen reagálnak. *Bevihető:* fémek, halogén, fém-halogenidek:



A vendégatom és a grafit közös elektronrendszert alkotnak: C_n + M⁺ + e ⇌ M⁺ + C_n⁻

Felhasználás: Li-ion akkumulátorok katódja

5.1.3. Fullerénkémia

Reakciók. Elektrokémiai úton reverzibilisen redukálható: $C_{60} + e^- \rightarrow C_{60}^- \dots C_{60}^{6-}$ buckid-ion. Erélyes oxidálószer: O_2 -t oxidálja, mely epoxikötéssel, tagszámnöveléssel épül a klaszterbe: $C_{60}O$ (magas hőmérsékleten a C_{60} az O_2 atmoszférában elég, CO képződik).

Interkalációs vegyületek

Az alkálifémeket oxidálva, azokkal interkalációs vegyületeket képez.

Endohedrális vegyületek

Az átmenetifémek – a klaszterkémiaiban jellemző módon – karbonil-származékokként reagáltatva, endohedrálisan építhetők be a C_{60} -ba: $C_{60} + Fe(CO)_5 \rightarrow Fe@C_{60} + 5 CO$.

A fullerénszintézis során is megvalósítható az endohedrális beépítés, pl.:



Számos endohedrális vegyületet állítottak elő, pl.: $La@C_{82}$, $U@C_{82}$, $Sc_3@C_{82}$

Megjegyzendő, hogy az endohedrális pozíció megfelel a centrált klaszterek szerkezetének, ami – a Wade-féle PSEPT elmélet alapján – stabilizáló hatást fejt ki. Szembetűnő az is, hogy az endohedrális $[He@C_{60}]^+$ -nál stabilabb a neutrális $[He@C_{60}]$.

Exohedrális vegyületek

A fluor nagy feleslegben oxidálja a C_{60} -at, és exo-formában épül be: $C_{60}F_{50}$.

Más halogénnel 1,2- és 1,4-addíció történik ($C_{60}Cl_{24}$, $C_{60}Br_2 \dots C_{60}Br_{24}$).

Vannak átmenetifémekkel képezett exohedrális kationok ($C_{60}M^+$, $M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh$), illetve bisz-fullerén-komplexeket: $[(C_{60})_2Ni]^+$.

Klaszter-tagszám növelése: $C_{60} + Ph_2C=N=N \rightarrow C_{61}Ph_2 + N_2$

Fullerén előfordulása: acetilén-, benzol-koromban (0,003-9%), Diesel füstgázban. De cukor + cc. H_2SO_4 reakcióban nem képződik. A természetben: *shungit* (karéliei C-tartalmú ásvány: C_{60} , C_{70} is).

Irodalom: Fullerene Science and Technology. (Editor: T. Braun, Eötvös University Budapest)

Kiadó: Marcel Dekker, Inc., New York.

5.1.4. Karbidok

A karbidok biner szénvegyületek, összetételük: $A_n\delta^+C_m\delta^-$

Előállítás: $M + C \rightarrow (2000\text{ °C}) \mid MO + C \mid M + C_nH_{2n+2} \mid M + C_2H_2 + NH_3$

Atomrácsos karbidok

SiC (szilícium-karbid). Előállítás: $SiO_2 + 3 C \rightarrow SiC + 2 CO \rightarrow Si + C$ (mesterséges grafit).

Felhasználás: fűtőellenállás (szilitrúd) 1400 °C-ig hőálló, szürke, félvezető.

B₄C (bór-karbid). Előállítás: $B_2O_3 + 7 C \rightarrow B_4C + 6 CO$

Felhasználás: neutron-befogó, gyémátnál keményebb.

Ionrácsos karbidok

C_2^{2-} (karbid-ion), az s-, és f-mező (Ce, La, U, Ln, An) fémeivel képződik:

CaC₂ (kalcium-karbid)

Előállítás: $CaO + 3 C \rightarrow CaC_2 + CO$ (2000 °C)
 $Ca + 2 C_2H_2 \rightarrow CaC_2 \cdot C_2H_2 + H_2$ (-40 °C, cseppf. NH_3 -ban)

Felhasználás: $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ (acetilén)
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaN}-\text{C}\equiv\text{N}$: Ca-ciánamid ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$: ciánamid)

Intersticiális karbidok

Összetétel: d-mező elemeivel képezett karbidok.

Szerkezet: nem sztöchiometrikus, fémrács üregeiben a C, fém-C kötések.

Tulajdonság: fémes vezetők, kemények, magas Op.

Például: TiC (páncél-acélban), V_2C , Mn_3C , Mn_{15}C_4 , Fe_3C (cementit – acélban).

5.1.5. Szénhidrogének

Homológ sorok: C_nH_m , (több homológ sor, részleteiben lásd Szerves kémia)

CH₄ (metán, földgáz)

Tulajdonság: Színtelen gáz. Tetraédes molekulá, nincs benne C–C-kötés, ezért szervetlen vegyület. A földgáz főként metánt tartalmaz. Kevésbé reaktív, de levegővel iniciálásra robban (6-12 térfogat % CH_4 , *sújtólég robbanás*)

Laborelőállítás: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{CH}_4$

Felhasználás: a) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} / \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (nagy fűtőértékű)

b) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ (szintézis-gáz)

c) szerves vegyipari alapanyag, pl.

$\text{CH}_4 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4 \text{HCl}$

C₂H₂ (acetilén, etin) *Tulajdonság:* színtelen gáz, nagy nyomáson robban. Acetonban oldva, kovaföldben felitva tárolható (disszugáz). Kormozó lánggal ég. Oxigénnel magas hőmérsékletű láng.

Szerkezet: lineáris $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ molekula.

Előállítás: $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

Felhasználás: lánghegesztés, karbid-lámpa.

5.1.6. Szén-halogenidek

CF₄ (szén-tetrafluorid) *Tulajdonság:* nagyon stabil, kémiaiilag inert gáz.

Szerkezet: AX_4 tetraédes molekulá.

Előállítás: $\text{SiC} + 4 \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{CF}_4$

$\text{CO}_2 + \text{SF}_4 \rightarrow \text{CF}_4 + \text{SO}_2$

C₂F₄ (tetrafluor-etilén) (1933) *Tulajdonság:* hidrofób, organofób, 600 °C-ig ellenáll savnak, lúgnak, oxidálószernek / de: lágy, nagy hőtágulás, gázáteresztő!

Előállítás: $\text{CHCl}_3 + 2 \text{HF}$ (SbFCl₄ katalizátor) $\rightarrow \text{CF}_2\text{ClH} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow (\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (teflon)

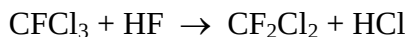
CCl₄ (szén-tetraklorid) *Tulajdonság:* nagy sűrűségű színtelen folyadék, nem gyúlékony, jó zsíroldó, 400 °C-ig stabil, nem hidrolizál, fontos oldószer, tűzoltószer volt, de rákkeltő, ezért kizorol a használatból.

Szerkezet: AX_4 tetraédes molekulá.

Előállítás: $\text{CS}_2 + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{CH}_4 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4 \text{HCl}$.

Freonok CFCl₃ / CF₂Cl₂ / CF₃Cl.

Tulajdonság: könnyen cseppfolyósodnak, inert, szagtalan, kis viszkozitású, illékony folyadékok, vagy gázok. Az ózont katalitikusan bontják (ózonlyuk).



Felhasználás: hűtőszekrény, aeroszolok. Termelés: 100 et/év, de visszaszorulóban.

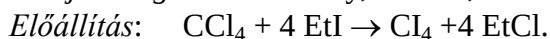
CBr₄ (szén-tetrabromid)

Tulajdonság: világos sárga folyadék, CCl₄-nál kevésbé stabil, hidrolizál.



CI₄ (szén-tetrajodid)

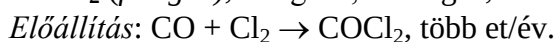
Tulajdonság: vörös kristály, bomlik, hevesen hidrolizál.



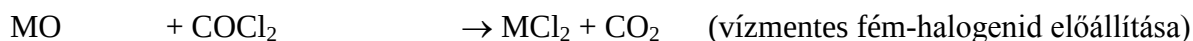
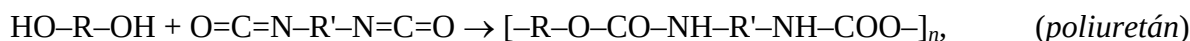
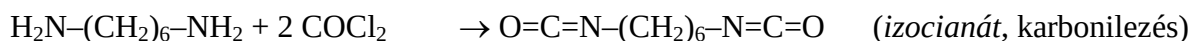
Szén-oxo-halogenidek

X₂C=O összetételű gáz vagy folyadék. Mérgezők, X=F-I, vegyesen is.

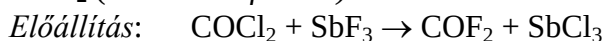
COCl₂ (foszgén), mérgező, harci-gáz, színtelen.



Felhasználás:



COF₂ (karbonil-difluorid)



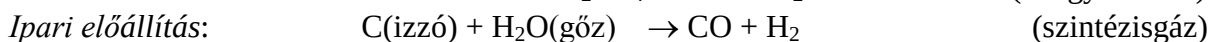
Felhasználás: laboratóriumi reagens: fluor-organikus előállítására.

5.1.7. Szén-oxidok, szénsav

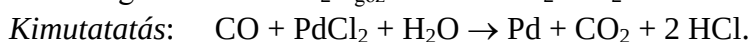
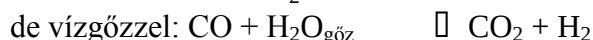
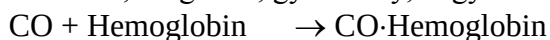
Többféle szén-oxid ismert: CO / CO₂ / C₃O₂ / C₅O₂ / C₁₂O₉

CO (szén-monoxid). Szerkezet: :C≡O: Fp = 78K (összehasonlításképp: :N≡N: Fp = 77,5 K).

Tulajdonság: átmenetifémekkel karbonil-komplexek képződnek, pl. $\text{Fe} + 5 \text{CO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ színtelen folyadék.



Tulajdonság: színtelen, szagtalan, gyúlékony, nagyon mérgező gáz:



CO₂ (szén-dioxid).

Tulajdonság: kevésbé mérgező, színtelen, szagtalan, levegőnél nehezebb gáz. Szerkezet:

O=C=O lineáris. Vízben jól oldódik:



Laborelőállítás: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Ipari előállítás: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Előfordulás, természetes: pl.: Répcelak (H_2S eltávolítása katalitikus oxidációval)

CO_2 termelés 10 Mt/év

Felhasználás:

hűtés - *szárászjég* (szublimál, csak nyomás alatt cseppfolyós), tűzoltószer, hajtógáz, szódavíz.

karbamid előállítása: $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4[\text{NH}_2\text{COO}] \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Tanszékünkön kidolgozott eljárás (Kanusz Dezső) szilil-karbamát előállítására:

Előállítás:

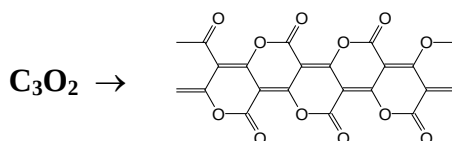


Felhasználás: kiváló szililezőszer.



C_3O_2 Szerkezet: $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ lineáris, kumulált kötések, sárga kristály.

Előállítás: $3 \text{HO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 3 \text{C}_3\text{O}_{2(\text{gáz})} + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$

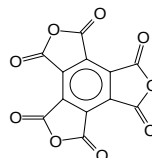


vöröses ibolya kristályos szilárd anyag.

C_5O_2 Szerkezet: $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, lineáris.

C_{12}O_9 (mellitsav-anhidrid)

Tulajdonság: fehér, szilárd



A szénsav származékai stabilabbak a szénsavnál, ami vízmentesen nem állítható elő.

33. táblázat. Szénsav és származékai

Szénsav	Karbaminsav	Tiokarbaminsav	Karbamid	Tiokarbamid
$\text{HO}-\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$
Bomlik	Bomlik	bomlik	fehér kristály	Stabil

Gyakorlati szempontból igen fontos származék a *karbamid* $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Előállítás: $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4[\text{NH}_2\text{COO}] \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

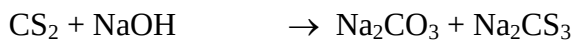
5.1.8. Szén-szulfidok

CS_2 (szén-diszulfid) **Tulajdonság:** $F_p = 46^\circ\text{C}$, mérgező, nagyon gyúlékony, jó zsíroldó, lobbanáspont: -30°C .

Előállítás: $\text{CH}_4 + 4 \text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$

Reakció: $\text{CS}_2 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{SO}_2$

$\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{CS}_3$ (Na-tritiokarbonát)



Komplexben, oldatban: $\text{CS}_2 / \text{CS}_3^{2-} / \text{COS}_2^{2-} / \text{CS}_2\text{OR}^- / \text{CS}_2\text{NR}_2^-$

Termelés: 1 Mt/év. Felhasználás: műselyem-, celofángyártás, CCl_4 gyártása, stb.

COS (szén-oxid-szulfid vagy karbonil-szulfid) Tulajdonság: $\text{Fp} = -50^\circ\text{C}$, sok származéka van.

Előállítás: $2\text{CO} + \text{S}_2 \rightarrow 2\text{COS}$.

5.1.9. Szén-nitridek

(CN)₂ (dicián) Tulajdonság: mérgező gáz, pszeudo-halogén, $\text{Op} = -28^\circ\text{C}$, $\text{Fp} = -21^\circ\text{C}$.

Szerkezet: $\text{:N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N:}$.

Előállítás: $\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg} + (\text{CN})_2$



Reakciók: $(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$ (lúgban hidrolizál)

HCN (hidrogén-cianid vagy ciánsav)

Tulajdonság: mandula szagú, mérgező gáz, nagyon gyenge sav. $\text{Op} = -125^\circ\text{C}$, $\text{Fp} = -13,4^\circ\text{C}$.

Szerkezet: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N:} \quad \square \quad \text{H}-\text{N}=\text{C:}$ (99% HCN és 1% hidrogén-izocianid)

Sói: KCN, NaCN vízzoldhatók, mérgezőek.

Ipari előállítás: $\text{NaNH}_2 + \text{C(izzó)} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2$

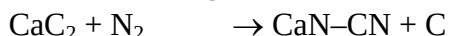
Reakció: $2\text{CN}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{HCN}$ (Savak hatására felszabadul a HCN)

ClCN (klór-cián) Tulajdonságok: nagyon mérgező, színtelen.

Előállítás: $\text{NaCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-CN} + \text{NaCl}$ (trimerizál: $[-\text{N}=\text{CH}-]_3$ gyűrű)

H₂N-CN (cián-amid)

Előállítás: $\text{Cl-CN} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N-CN} + \text{NH}_4\text{Cl}$



Felhasználás: Ca-sója műtrágya, Termelés: 1 Mt/év.

Trimer származék: $[-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-]_3$ (melamin), műanyag-alapanyag (poli-amidok).

HO-CN (ciánsav)

Szerkezet: Izomerizál: $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N} \quad \square \quad \text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (izociánsav, ez a stabilabb)

HS-CN (tio-ciánsav, vagy rodánsav)

Szerkezet: Izomerizál: $\text{HS}-\text{C}\equiv\text{N} \quad \square \quad \text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, (izo-tiociánsav, ez a stabilabb).

Sóiban: SCN^- (rodanid-ion), $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (vörös, vízben is molekulárisan oldódik).

5.2. Szilícium (Si)

5.2.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4Si][5Si]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $3s^2 3p^2$

Történet: kvarc, szilikátok, obszidián. Berzelius (1823) előállítás: $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{K} \rightarrow \text{Si} + 6\text{KF}$

Név: silex (latin) kova. Ismert volt SiF_4 , SiCl_4 . 1860-tól SiHCl_3 , SiH_4 , SiEt_4 , sziloxánok.

1960: elemi Si mint félvezető.

Előfordulás: Földkéregben: 27%, könnyebb szilikátok (Al, Na, K, Mg, Ca). Földköpenyben (Mg,Fe)₂SiO₄

Előállítás: $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ (96-99% tisztaságú)
 $2 \text{SiC} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{Si} + 2 \text{CO}$ (SiO₂ felesleggel)

Vas jelenlétében: $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{Fe} \rightarrow \text{CO} + \text{FeSi}$ (ferroszilícium), Mt/év

Tisztítás:

- 1) vizes mosás, ülepítés
 - 2) $\text{Si} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$ (szilícium-tetraklorid), vagy
 $\text{Si} + \text{Cl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3$ (sziliko-kloroform)
 - 3) $\text{SiCl}_4 + \text{Zn/Mg} \rightarrow \text{Si(por)} + \text{ZnCl}_2/\text{MgCl}_2$
 - 4) Si_{por} (olvadék) $\rightarrow$ Si-rúd (Czochralski módszerével egykristály)
- Tisztaság: $10^{-9} - 10^{-12}\%$.

Van Arkel - de Boer eljárás: $\text{SiI}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{I}_2$ (termikus bontás W-szálon)

Epitaxiális növesztés: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$ (hőbontás, chip-gyártás)

Napelem gyártás: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4 \text{Na(olvadék)} \rightarrow \text{Si} + 6 \text{NaF}$ (polikristályos félvezető)

Atomi tulajdonság: 92% ²⁸Si, I=0; 5% ²⁹Si, I=1/2 (NMR mag); 3% ³⁰Si, I=0.

Radioaktív ³¹Si előállítása: ³⁰Si (n,β⁻) ³¹Si, t_{1/2}=2,5 óra, neutron-aktivációs mérés: 1,48 MeV.

Fizikai tulajdonságok: szilárd, kékes szürke, rideg.

Szerkezet: gyémánt-rácsú, de kisebb keménysége a gyémántnál, alacsonyabb Op = 1410 °C.

Hidegen alig vezet, melegen vezetőképeség nő: termikus félvezető. P, As, Sb, Bi adalékolással *n*-vezetővé (e⁻-felesleg), B, Al, Ga, In adalékolással *p*-vezetővé válik (e⁻-hiány). Sáv szerkezet: a vegyértéksáv és a vezetési sáv távolságától függ az, hogy egy anyag fémes vezető, szigetelő, termikus, *p*-, vagy *n*-típusú félvezető-e.

- IC-gyártás:**
- 1) egykristály növesztése
 - 2) korong vágása, polírozása, tisztítása
 - 3) felület oxidálása: $\text{Si} + \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$
 - 4) fotolakk felvitele, UV megvilágítás optikai maszkon át
 - 5) megvilágítás után a lakk leoldása híg savval
 - 6) SiO₂ leoldása HF-el
 - 7) sötét lakk leoldása oldószerrel
 - 8) dopolás 13/15. oszlopba tartozó elemek gőzével
 - 9) SiO₂-nak HF-os leoldása
 - 10) ismétlés 3-tól
 - 11) Al-kontaktus felgőzölgtetése
 - 12) tokozás: termokompresszió (Au, Al)

Reaktivitás: hidegen nem reaktív (SiO₂ védőréteg), melegen a szénhez hasonló reaktivitású.

$\text{Si} + 2 \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$ (hidegen is)

$\text{Si} + 2 \text{X}_2 \rightarrow \text{SiX}_4$

$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$

$\text{Si} + \text{N}_2 \rightarrow \text{SiN} / \text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si} + 2 \text{S} \rightarrow \text{SiS}_2$

$\text{Si} + \text{P} \rightarrow \text{Si}_3\text{P}_4$

Egyéb reakciók:

$\text{Si} + \text{cc. HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ (hidegen is)

$\text{Si} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$ (főzve)

$\text{Si} + \text{R-X} \rightarrow \text{SiR}_2\text{X}_2 / \text{SiRX}_3 / \text{SiR}_3\text{X} / \text{SiR}_4 / \text{SiX}_4$

A szilícium koordinációs száma a molekulákban többnyire 4, de ezzel koordinatíve telítetlen. A *szilatránokban* a koordinációs szám 5, a $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -ban 6, ásványokban 6, 8, 10 is lehet.

5.2.1. Biner vegyületek:

SiC (szilícium-karbid). *Elnevezés:* (1891) *karborundum*, a keménységi sor: gyémánt > SiC > korund (Al_2O_3).

Szerkezet: Háromféle szerkezeti módosulata van - háromdimenziós rácsok, melyekben a Si-ot tetraéderesen veszik körül a C-atomok, és fordítva. Az α -SiC Wurtzit-rács (hexagonális), β -SiC gyémánt-rács (köbös).

Fizikai tulajdonság: színtelen vagy sárga, az ipari fekete, lila, zöld – a Fe szennyezéstől. Kemény (csiszolóanyag), 2700 °C-ig stabil, ellenáll a vizes HF-nek, levegőn 1000 °C-ig stabil (SiO_2 réteg), félvezető (szilit-rúd, kék LED).

Előállítás: $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$
 $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ (szén-felesleg, ívkemence)

Reakció: $\text{SiC} + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ (1000 °C)
 $\text{SiC} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{C}$ (100 °C)
 $\text{SiC} + 4 \text{NaOH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Szilicidek

Si(olvadék) reaktív, oxidokat redukál $\rightarrow$ szilicidek (ötvözetek). Ellenálló edények: ZrO_2 v. Ti, V, Cr-boridok.

Szénnel SiC *szilícium-karbid*, a többiekkel Ge_2Si , Sn_2Si , Pb_2Si *szilicidek* képződnek. Sztöchiometria: $\text{M}_6\text{Si}^{\delta-} \dots \text{MSi}_6^{\delta-}$.

Tulajdonság: inkább boridokhoz hasonlítanak, mint a karbidhoz, de az Op még kisebb.

34. táblázat. A tantál-karbid, borid és szilicid olvadáspont adatai

TaC	TaB_2	TaSi_2
3800 °C	3100 °C	1560 °C

Az atomsugarak különbsége miatt ($r_{\text{Si}} > r_{\text{B}}$) a boridok és a szilicidek *nem izostrukturálisok*. A szilicidek kötéstípusa függ a partner elem elektronkonfigurációjától, ami egyúttal meghatározza a fizikai-kémiai tulajdonságaikat is.

35. táblázat. Szilicidek kötéstípusai és jellemző tulajdonságaik

Kovalens	Ionos	Fémes
p-mező elemeivel	s-mezővel	d-mező elemeivel
Ge_2Si , Pb_2Si	Na_2Si , Mg_2Si	Cu_5Si , Fe_3Si , Mn_3Si
szigetelő (nem reaktív)	reaktív	fémes, eutektikus inert: csak HF/ F_2 / Cl_2 támadja, NaOH olvadék oldja

Előállítás: $\text{Si} + \text{M} \rightarrow \text{MSi}$
 $\text{SiO}_2 + \text{MO} + \text{C/Al} \rightarrow \text{MSi} + \text{CO/Al}_2\text{O}_3$

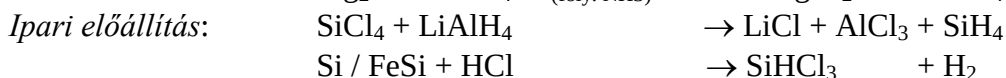
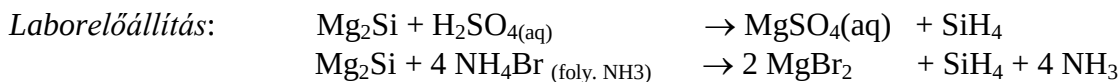
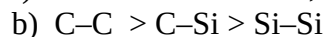
Ionos szilicidek

Hidrolízis: $\text{Ca}_2\text{Si} + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2$ (izolált Si)
 $\text{CaSi} + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (poliszilán, Si–Si lánc)
 $\text{CaSi}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + (\text{SiH}_2)_2$ (diszilén, Si-réteg)
 $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{MgSO}_4 + \text{SiH}_4$ (szilán, gáz)

5.2.2. Szilícium-hidridek

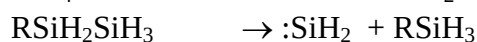
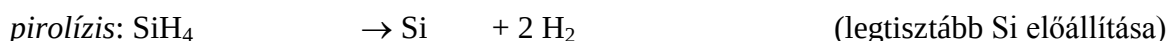
Szerkezet: $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (szilánok, $n = 1..4$ stabil, $1 \leq n \leq 8$ színtelen gáz/folyadék), van ciklikus származék is, reaktívak, gyúlékonyak.

Termikus stabilitás: a) lánchosszal csökken,



Reakcióképesség: a szénhidrogéneknél sokkal reaktívabbak, mivel a Si sugara nagyobb, és a nukleofil támadásnak kedvez a $\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ kötés polaritása.

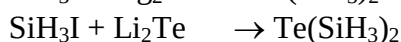
Jellemző reakciók:



egyéb reakciók:



SiH_3I reakciói:



KSiH_3 reakciói:



$\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$ (halo-szilánok)

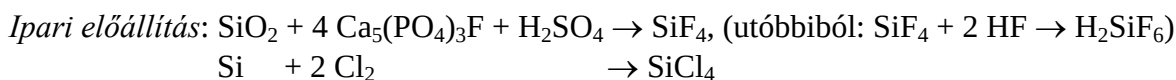
Ipari előállítás: $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ (sziliko-kloroform).

Felhasználás: melegen vulkanizálható szilikonok alapanyagai.

5.2.3. Szilícium-halogenidek

SiF_4 / SiCl_4 (szilícium-tetrafluorid / szilícium-tetraklorid)

Tulajdonság: $\text{Si}-\text{X}$ kötés reaktív. Következmény a hidrolízis hajlam és az egyensúlyozás.



Egyensúlyozás: $\text{SiCl}_4 + \text{SiBr}_4 \rightleftharpoons 2 \text{SiCl}_2\text{Br}_2$ / SiBrCl_3 / SiClBr_3 (áthalogénezés pl. SbF_3 -al).

Hidrolízis: $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanizmus. H_2O kettős támadása a $\text{Si}-\text{Cl}$ kötésen, gyors reakció.

Reakció: parciális hidrolízis, $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiBr}_4 < \text{SiI}_4$ (robban), a hidrolízis hajlam $\rightarrow$ nő.

Felhasználás: nagytisztaságú Si, SiO_2 , Si-észterek. Termelés több 100 et/év.

Si_nX_{2n+2} Tulajdonság: sűrű folyadék, vagy szilárd. A szilánoknál stabilabbak.

Előállítás: $\text{Si} + \text{SiF}_4 \rightarrow 2 \text{SiF}_2 (\text{g}) \rightarrow (\text{SiF}_2)_x \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+2} (\text{elegy})$

$\text{Si} + 3 \text{SiCl}_4 \rightarrow 2 \text{Si}_2\text{Cl}_6 / + \dots 5 \text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Si}_6\text{Cl}_{14} + 4 \text{SiCl}_4$

5.2.4. Szilíciumorganikus vegyületek

Történet: Charles Friedel (1863) $\text{SiCl}_4 + 2 \text{Zn}(\text{Et})_2 \rightarrow 2 \text{ZnCl}_2 + \text{Si}(\text{Et})_4$
 Ladenburg (1872) $\text{Si}(\text{Et})_3\text{Cl}$; $\text{Si}(\text{Et})_2\text{Cl}_2$; $\text{Si}(\text{Et})_3\text{Cl}$ előállítása, hidrolízissel gyantás ragacsos organosziloxánokat kapott. Rochow (1941) szilikonok ipari gyártása.

Előállítás:

$2 \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si} \rightarrow \text{SiMe}_2\text{Cl}_2 (70\%) + \text{SiMeCl}_3 (12\%) + \text{SiMe}_3\text{Cl} (5\%) +$
 $+ \text{SiCl}_4 + \text{SiMe}_4 + \text{dimerek}$

Nagyon közeli forráspontúak, de a komponensek tisztán elkülöníthetők nagyon precíz frakcionált desztillációval.

Reakció: kontrollált hidrolízis (1), kondenzáció (2)

1) $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiOH} + \text{HCl}$ (trimetil-szilanol)

2) $\text{Me}_3\text{Si-OH} + \text{HO-SiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ (hexametil-disziloxán)

Fp = 100,8 °C, stabil, színtelen folyadék, jelek: **M**, ill. **M₂**

$\text{Me}_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [-\text{O-SiMe}_2-]_n + 2 \text{HCl}$, n = 4-6 ciklusosak (**D**, **D_n**).

Szilikonolajok. Előállításuk együttes hidrolízissel történik.

Ipari előállítás: $2 \text{M} + x \text{D}_4 + 4x \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-D}_{4x}\text{-M} + 2x \text{HCl}$, x ≈ 10-100 ezer.

Tulajdonságok: a viszkozitás a lánchosszal nő - szabályozható a fenti reakció szerint -, és 100 °C – 300 °C között alig változik, kis felületi feszültség révén habtoró (fermentáció, étolaj adalék), felületaktív, hidrofób, nem mérgező.

Felhasználás: hidraulikus olaj (repülőgép), olajfürdő, autólakk, rúzs.

Szilikonzsír: Me, Ph-szilikon + SiO₂ + (Li-sztearát).

Szilikongumi

Ipari előállítás: MeSiCl_3 ("T") + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow [-\text{O-SiMe}(\text{O-})_2]$

(T - trifunkciós, hidrolízisével térhálós szilikon képződik, fehér por):

$\text{M} + x \text{D}_4 + y \text{T} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-D}_n\text{-T-D}_n$ lazább térháló, **gumi**

Tulajdonság: rugalmasság T-vel szabályozható, hőmérséklettől független, jó szigetelő, antisztatikus, hidegen nem törik, melegen (350 °C) nem bomlik, nem öregszik, UV nem bontja, szervezetnek közömbös.

Felhasználás: kábel szigetelő, cső, ragasztó, protézis (szívbillentyű stb.), maszk.

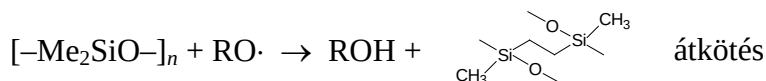
Szilikongyanta Sok T és/vagy Q (SiCl₄ jele Q) hidrolízise révén térhálós, rideg polimer.

Ipari előállítás: $\text{Ph-SiCl}_3 \rightarrow [-\text{Si}(\text{Ph})(\text{OH})-\text{O-}]$ láncok + HCl → térháló + H₂O.

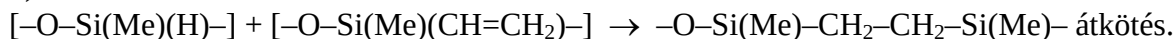
Felhasználás: nyomtatott áramköri lap, magas hőmérsékletű festék, hőálló bevonat, szigetelők.

Meleg vulkanizálás

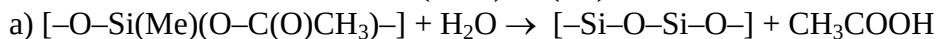
a) Peroxid-katalizátorral: $\text{Ph-CO-O-O-CO-Ph} \rightarrow 2 \text{ Ph-CO-O}\cdot$ (benzoil-peroxid)



b) Platina-katalizátorral:

**Hideg vulkanizálás**

acetoxi-metil-sziloxán, katalizátor: $(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{Ac})_2$



Szilikonipar termelése: 300 et/év.

5.2.5. Szilícium-oxidok, kovasavak, szilikátok**Oxidok**

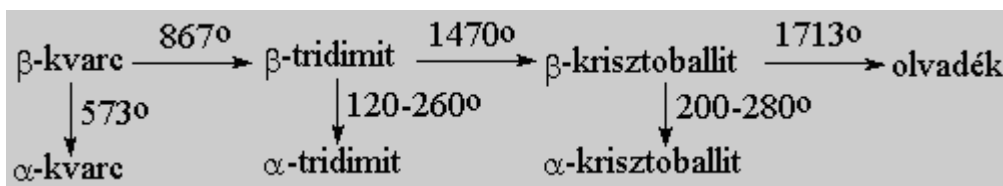
SiO (szilícium-monoxid). Előállítás: $2 \text{ Si} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SiO}$, vagy $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$.

Tulajdonság: 1180 °C alatt diszproporció: $2 \text{ SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$.

SiO₂ (szilícium-dioxid). Előfordulás: kvarc: kavics, homok, hegyi-kristály, ametiszt, citrin, ónix, jáspis. Ritkébbak: tridimit, krisztoballit. Amorfok: kovaföld, diatomaföld, obszidián

Szerkezet: SiO₄ tetraéderek kapcsolódása, O-Si-O szög: 109,5° közeli, Si-O-Si szög: $\approx 153^\circ \pm 20^\circ$, utóbbi flexibilis, amiből következik az üvegtépző hajlam, $p\text{-}d_\pi$ konjugáció.

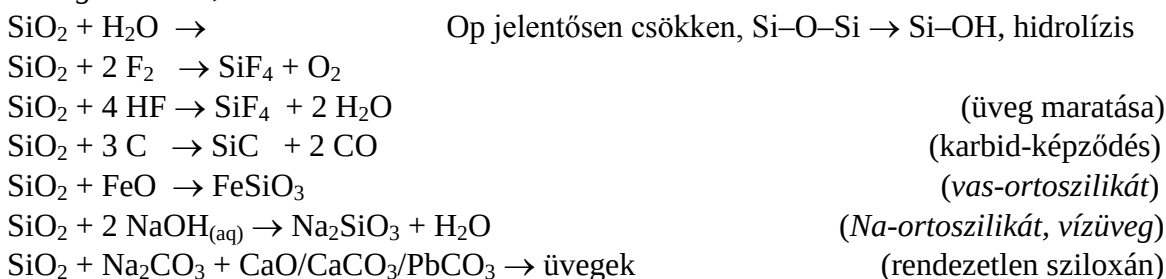
SiO₂ polimorf módosulatainak átalakulása



Legstabilabb módosulat az α -kvarc.

Fizikai tulajdonság: magas Op, UV-t átengedi, kemény, piezoelektromos, üvegtépző oxid.

Kémiai ellenálló, de:



Felhasználás:

Vízüveg vízdoldható: tűzálló bevonat, lúgosan hidrolizál: detergens, ragasztó, kötőanyag, saválló cement, szilikagél.

A szilikátüveg tulajdonságai: flexibilis Si–O–Si, végállású O mellett fémion - Na lágyít, Ca oldhatatlanná teszi, Co/Fe színez, Al₂O₃/B₂O₃ keményít, PbO vázképző: nem mérgező, nagy fénytörés.

Kovasavak

H₄SiO₄ (orto-kovasav)

Előállítás: SiCl₄ / Si(OEt)₄ + H₂O → H₄SiO₄ vagy Si(OH)₄

Tulajdonság: Si(OH)₄ - H₂O → (SiO₂)_x(H₂O)_y 3-dimenziós háló, *poli-kovasavak*.

H₆Si₂O₇ (dikovasav) Csak vizes oldatban.

(H₂SiO₃)_n (meta-kovasav) Sóiból előállítható polimer.

Előállítás: Na₂SiO₃ + H₂SO₄ (aq) → H₂SiO₃ + 2 Na⁺ + SO₄²⁻

(H₂Si₂O₅)_n (di-metakovasav) Sói szilikátos kőzetekben.

Előállítás: 2 H₂SiO₃ → H₂Si₂O₅ + H₂O.

Szilikátok

Kovasavak sói, kőzetalkotók, SiO₄ tetraéderekből álló rácsok.

SiO₄⁴⁻ (orto-, sziget-, neso-szilikát) ZrSiO₄, Be₂SiO₄. Szerkezet: nincs közös O atom.

Si₂O₇⁶⁻ (di-orto-, soro-szilikát) Sc₂Si₂O₇, [Zn₄(OH)₂Si₂O₇]. Egy közös O atom.

(SiO₃²⁻)_n (ciklikus-meta-, cyclo-szilikátok) Két közös O atom, n = 3, 4, 6, 8, pl. Be₃Al₂[Si₆O₁₈¹²⁻],

(SiO₃²⁻)_∞ (meta-, lánc-szilikátok) Pl.: CaSiO₃

(Si₂O₅²⁻)_∞ (szalag-szilikátok) Al(AlSiO₅)

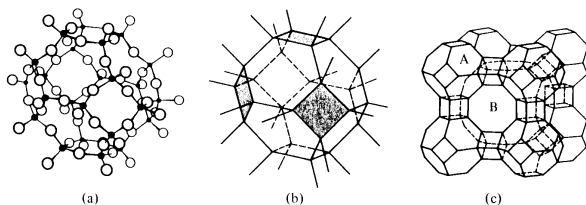
(Si₄O₁₁⁶⁻)_∞ (szalag-szilikátok) [Ca₂Mg₅(Si₄O₁₁)₂(OH)₂]

(Si₂O₅²⁻)_∞ (dimeta-, síkhálós-, phyllo-szilikátok), amfibolok, muszkovit-csillám, biotit, bentonit. Kettős réteg: Ca₂Al₂Si₂O₈

Térhálós-, tektoszilikátok

Földpátok: ortoklász, albit, anortit. Kőzetek 60%-a.

Zeolitok: nyitottabb Al-szilikát, üregek, csövek.



Szerkezet: 24 db SiO₄ (a)-poliéder, 8 db (a) között 1 db nagyobb (b).

Előállítás: alkáli-szilikát + aluminát gél → zeolit. *Felhasználás:* molekula-szíták

Ultramarin: kék pigment. Si–O–Al–O–Si.. térháló, benne S₂⁻, S₃⁻, S₄⁻ ionok. Szín!

Felhasználás: kék olajfesték (Meisseni porcellán).

SiO₂ felhasználása:

α-kvarc Tulajdonság: piezoelektromos kristály (oszcillátor / frekvencia-szűrő, kvarcóra)

Előállítás: NaOH_(aq) + SiO_{2(por)} → SiO_{2(α-kvarc)}, hidrotermális kristályosítás.

kvarc-üveg. Tulajdonság: kis hőtágulás, nagy termikus stabilitás, UV-ben átlátszó: mintatartó (UV fotométer) fotokémiai reakcióédeny. Jó a fénytörése, kémiailag inert: nagy tisztaságú berendezések. Megmunkálás nehéz, magas és szűk a lágyulási hőmérséklet-tartomány, viszkózus. Érhetően drága termékek.

Szilikagél. Amorf SiO_2 , porózus ($800\text{m}^2/\text{g}$).

Előállítás: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{kénsav} \rightarrow \text{zselé}$. Mosás, szárítás.

Felhasználás: szárítás (CoCl_2 színezés), adszorbens, kromatográfiás állófázis. Nem mérgező: élelmiszer adalék (tapadásgátló).

SiO_2 -füst. $500\text{ m}^2/\text{g}$.

Előállítás: $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{HCl}$.

Felhasználás: műgyanták, szilikonzsírok, szilikon gumik adaléka

Kovaföld / diatómaföld. Természetes előfordulásból.

Felhasználás: szűrés, derítés, adalék (2 Mt/év).

5.2.6. Szilícium-szulfid

SiS_2 (szilícium-diszulfid)

Tulajdonság: fehér, tűs kristály, szublimál, $\text{Op} = 1090\text{ }^\circ\text{C}$.

Szerkezet: eltér a SiO_2 -tól. Si–S–Si kötésű, nincs delokalizáció, aminek következménye, hogy nem üvegtévképző!

Előállítás: $\text{Si} + 2\text{S} \rightarrow \text{SiS}_2$ (SiSe_2 hasonlóan)

Reakció: $\text{SiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ (hidrolízis)

$\text{SiS}_2 + 4\text{EtOH} \rightarrow \text{Si}(\text{OEt})_4 + 2\text{H}_2\text{S}$ (alkoholízis)

$\text{SiCl}_4 + 4\text{EtOH} \rightarrow \text{Si}(\text{OEt})_4 + 4\text{HCl}$ (tetraetoxi-szilán, TEOS)

TEOS termelés: 2 et/év, SiO_2 -dá hidrolizál, felhasználás neon-, TV-képcső gyártásnál.

5.2.7. Szilícium-nitrogén vegyületek

Si_3N_4 (szilícium-nitrid)

Tulajdonság: fehér por, szinterelik, tömörítik. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -ig inert. keménysége = 9.

Sűrűség: $3,2\text{ g/cm}^3$ (nagy), stabil $1900\text{ }^\circ\text{C}$ -ig, jó szigetelő.

Előállítás: $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{N}_2/\text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ (szilícium-tetraamid)

Előállítás: $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH}_2)_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$, bomlik!

$\text{Si}(\text{NH})_2$ (szilícium-diimid)

Előállítás: $\text{Si}(\text{NH}_2)_4 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 2\text{NH}_3$,

$\text{SiS}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 2\text{NH}_4\text{SH}$.

$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ (trisz-szilil-amin) Szerkezet: p - d_π miatt planáris!

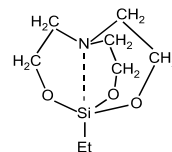
Előállítás: $\text{SiH}_3\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}(\text{SiH}_3)_3$

Szilazánok

$\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ (hexametil-diszilazán) *Előállítás:* $2\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Szilatránok. Si-N távolság kicsi. Voronkov, Hencsei Pál (BME)

Szerkezet: Si 5-ös koordinációban.



5.3. Germánium (Ge), Ón (Sn), Ólom (Pb)

5.3.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3][4Ge]}: **germánium**^[5Ge], **ón**^[5Sn], **ólom**^[5Pb]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^2$

Történet:

Ge Mendeleev (1871) hiányzó elemként jósolta: *ekaszilícium*. Felfedezés: C. Winkler (1886) Ag_8GeS_6 , *argyrodit*-ből állította elő. Név: Germánia - Németország.

Sn Ó-szövetségben is említett fém. Név: latin *stannum*. Bronz: 15% Sn + 85% Cu (rómaiak), Sn + Pb lágyforrasz.

Pb Óskorban is ismert. Név: latin *plumbum*. Előfordult: kerámiamázas, Pb-padló, vízvezeték.

Biológiai hatás: **Ge**, **Sn** nem mérgezők, **Pb**: igen mérgező, az enzimek oxocsoportjával komplexet képez, enzimbenítő, cisztein SH-t is mérgezi. Jól felszívódik, idegméreg.

Előfordulás:

Ge 1,5 ppm /szétszórta elem/ kevés ásványa / drága. Feldúsul: kőszén hamu / Zn-ércek pörkölésekor füstben. Termelés 100 t/év.

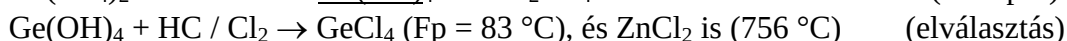
Sn 2 ppm / jól dúsul / mindig +4 oxid. állapotban. SnO_2 kassziterit, 200 t/év

Pb 13 ppm / elterjedt (bomlási sorok végén) / mindig +2 oxidációs állapotú.

Ércei: PbS galenit, $PbSO_4$ anglezit, $PbCO_3$ cerusszit, 4 Mt/év.

Előállítás:

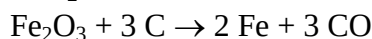
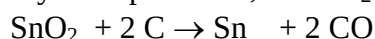
Ge ZnS pörkölés illékony porában: 10% GeO_2/ZnO



Tisztítás zónaolvasztással. Termelés 100 t/év

Felhasználás: tranzisztor, IR-ben átlátszó (ablak, prizma, lencse), Mg_2Ge világító foszforban, szupravezető ötvözetben.

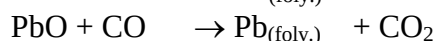
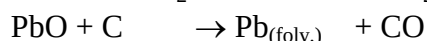
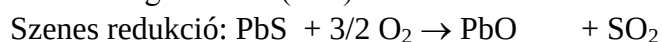
Sn Gyártási probléma, ha SnO_2 mellett Fe_2O_3 -tartalom is van:

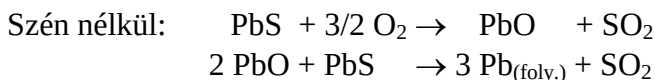


A Fe-szennyezés keményíti, rontja az ónt. Megoldás: 1200 °C O_2 felesleg: TD stabil: Sn + FeO (salak, ami nem oldódik az ónban).

Ón felhasználása: 40% vas tűzi ónozása, horgany, ónbádó, 24% forrasztóón: Sn(33%)/Pb + Ga/In/Bi, 15% bronz: Sn(10%)/Cu + P/Zn (500 t/év), 5% csapágyfém (babbit): Sn(80%)/Cu (lágyszemcsék), Pb(75%)/Sn(12%)/Sb(13%) (kemény mátrix), 3% lágyszén (dísz tárgy, orgonasíp), 0,5% betűfém: Pb/Sn/Sb (Sn/Sb: kemény). Sn, ill. alacsony Op-jű ötvözetének olvadéka: *float-üveggyártásban* üveghordozó. Nb_3Sn ötvözet: szupravezető mágnesek drótja.

Pb előállítása galenitből (PbS)





Szennyezők: Cu kiválik, az Sn, As, Sb oxidálhatók (NaOH/NaNO₃)
 Ag, Au - Zn-el kioldhatók, Zn + Cl₂, és vákuum-desztillálás.
 Bi - elektrolízissel finomítható (PbSiF₆ elektrolit).

Felhasználás: 50% akkumulátor-fém (91% Pb/Sb), forrasztóórn / olvadó ötvözet / babbitt / betűfém / vízvezeték / kábel bevonat / lemezek, stb., ólom-organikus: Pb(Et)₄, Pb(Me)₄, pigmentek, festékek: Pb₃O₄ / PbCrO₄ / PbMoO₄ / PbO, üvegipar: ólomüveg, flint-üveg: Pb-szilikátok.

Atomi/fizikai tulajdonságok

Ge páros rendszám: 5 stabil izotóp (NMR-el nem jól mérhető), szürkés fehér kristály. Gyémántrácsú, a Si-hoz hasonló, de kisebb a keménysége, Op-ja, Fp-ja és az ionizációs potenciálja (fémesebb jellegű).

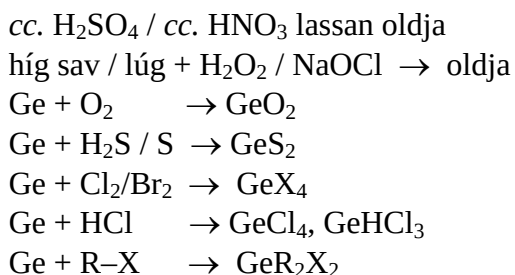
Sn 10 stabil izotóp (rekord!). ¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn I = 1/2 NMR!, ¹¹⁹Sn: Mössbauer-aktív is.
Allotróp módosulatok: α-ón +13 °C alatt. Gyémántrácsú, porlad: "ónpestis"
 β-ón, fehér ón, tetragonális, fémese, szobahőmérsékleten stabil.

Pb 4 stabil izotóp. A ²⁰⁴Pb nem bomlási sor záró eleme, ²⁰⁷Pb: I = 1/2.
 Kékes szürke, lágy, nehéz (ρ=11,34 g/cm³), alacsony Op, fémese vezető.

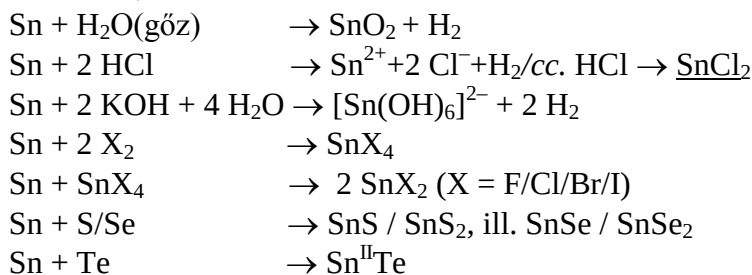
Kémiai tulajdonságok

Reaktivitás: elektropozitív jelleg lefele növekszik, M^{IV} → M^{II} hajlam nő, M–M, és M–O–M hajlam csökken, koordináció nő (5-6), Sn/Pb klaszter anion lehet.

Ge Si-nál reaktívabb:

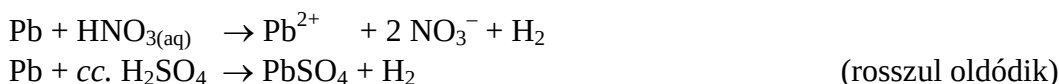


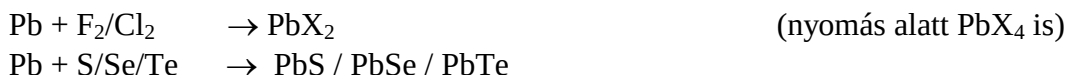
Sn Ge-nál reaktívabb, amfoter:



Pb a szén-csoport legreaktívabb eleme, pirofóros, de a védő oxid-, karbonát-, szulfát-, kloridréteg passziválja. PbSO₄ rosszul, PbCl₂ jobban oldódik. Pb(NO₃)₂ és PbAc₂ (ólomcukor) jól oldódnak.

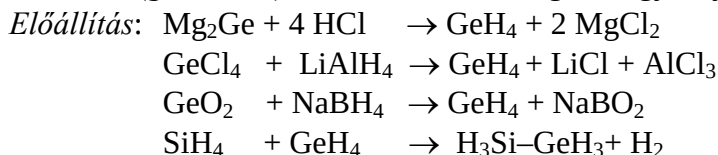
Oldás:





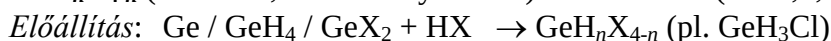
5.3.2. Ge/Sn/Pb-hidridek, -hidrido-halogenidek

Ge_nH_{2n+2} (germánok), $1 \leq n \leq 5$ színtelen gáz, vagy folyadék



GeH₄ (mono-germán). Tulajdonság: nem öngyulladó; lúgban, savban nem hidrolizál.
 $\text{GeH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{GeH}_3^-$ (savként reagál). KGeH₃ stabil só.

GeH_nX_{4-n} (színtelen, reaktív folyadékok). X = Cl/Br/I ($n = 1, 2, 3$ ismertek).



SnH₄ (sztannán) Tulajdonság: Fp = -52,5 °C, 20 °C-on lassan bomlik: $\text{Sn} + 2 \text{H}_2$



Reakció: erős sav / lúg oldja, redukálószer.

Sn₂H₆ (di-sztannán) Tulajdonság: kevésbé stabil, R_nSnH_{4-n} aril-származékok ismertek.



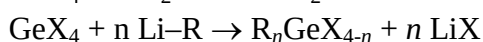
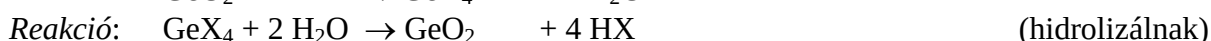
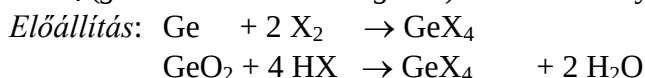
PbH₄ (plumbán) Tulajdonság: Csak nyomokban keletkezik a fenti reakciók során.

Ismertek: R₂PbH₂, és R₃PbH, melyek -20 °C felett bomlanak.

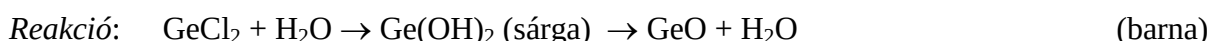
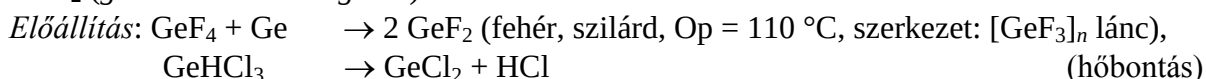
5.3.3. Ge/Sn/Pb-halogenidek

Két sorozat ismert: MX₂ / MX₄. Stabilabb a GeX₄ / SnX₂ / PbX₂

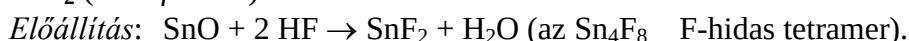
GeX₄ (germánium-tetrahalogenid) Színtelen folyadék, vagy narancs színű kristály.



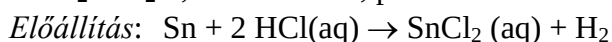
GeX₂ (germánium-dihalogenid)



SnF₂ (ón-difluorid)



SnCl₂·2 H₂O, redukálószer, pl. fémbevonat készítésre használják.



SnCl₂ (ón-diklorid)



SnF₄ (ón-tetrafluorid)

Előállítás: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SnF}_4 + 4 \text{HCl}$.

SnX₄. Előállítás: $\text{Sn} + 2 \text{X}_2 \rightarrow \text{SnX}_4$, színtelen folyadék, vagy kristály.

Felhasználás: SnO₂ előállítása, Friedel-Crafts katalizátor.

PbX₄ (ólom-tetrahalogenidek) PbF₄, Op = 600 °C, *stabil!* PbCl₄ Op = -15 °C. sárga olaj, 50 °C-on: $\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$. Komplexek stabilabbak: $\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ stabil sárga só.

PbX₂ (ólom-dihalogenidek) Stabilitás a PbX₄-nél.

Előállítás: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{HX} \rightarrow \text{PbX}_2 + 2 \text{H}^+$, a vegyes halogenidek is ismertek.

Komplexben a $[\text{PbX}_6]^{4-}$ diszkrét oktaéderes egység.

5.3.4. Ge/Sn/Pb-oxidok, -hidroxidok

GeO₂ (germánium-dioxid). Tulajdonság: fehér, több módosulat ismert: 4 és 6 koordinációjú.

Előállítás: $\text{Ge} + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2$

Reakció: $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2 \text{GeO}$ (barna) $\leftarrow \text{Ge(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

SnO (ón-oxid) Tulajdonság: kékes fekete, metastabil.

Előállítás: $\text{SnCl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{Cl}^-$ fehér gél, (kristályosan Sn₆-klaszter)
 $\text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$

Reakció: $\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn(OH)}_3]^-$, (AX₃E szerkezet, nem ismert az $[\text{Sn(OH)}_4]^{2-}$)

SnO₂ (ón-dioxid – kassziterit)

Reakció: $\text{Sn(OH)}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, stabil, nem oldja: híg sav, lúg.

Tömény lúg oldja: $\text{SnO}_2 + 2 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ (hexa-hidroxo-sztannát)

Egyéb reakciók: $[\text{Sn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn(OH)}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2$
 $\text{K}_2[\text{Sn(OH)}_6] \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_3 \leftarrow \text{K}_2\text{O} + \text{SnO}_2, \leftarrow$ ömlesztéssel.

Felhasználás: tejüveg, pigment, Sb/F dopolással átlátszó vezető, IR-t visszaveri. Katalizátor (Sb₂O₃-al).

PbO (ólom-oxid) Módosulatok: sárga, vörös.

Előállítás: $2 \text{Pb(olvadék)} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{PbO}$

$\text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + 2 \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$

PbO₂ (ólom-dioxid)

Tulajdonság: Gesztenyebarna. Termikus stabilitás: Hevítve oxigént veszít:

$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{19} \rightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{17} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$

Előállítás: a) anódos oxidációval (ólom-akkumulátor)

b) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cl}^-$ (vagy más erős oxidálószerrel)

Ólomoxidok felhasználása: PbO vörös/sárga: ólomüveg, kerámiamáz, pigment, akkumulátor (100 et/év). Pb₃O₄ (mínium) Korrozio ellen. Mérgezési veszély miatt betiltották. PbO₂, oxidálószer, akkumulátor része. PbTiO₃/PbNb₂O₆, ferroelektromos kerámiák.

5.3.5. Ge/Sn/Pb-oxosavas sói

Ge-sók. Szintetizálták, de instabil. Az Sn^{II}/Sn^{IV}-bázisos sók ismertek.

Sn-sók. Sn₂O(PO₄)₂, Sn(NO₃)₄, SnSO₄, Sn(SO₄)₂·2 H₂O ismertek, utóbbi előállítható SnSO₄-oldat oxidációjával, vízben gyorsan hidrolizál.

Pb-sók Pb(NO₃)₂, Pb(ClO₄)₂·3 H₂O vízben oldódik. PbSO₄, PbCrO₄ rosszul oldódik.

5.3.6. Ge / Sn / Pb-kalkogenidek

MX (M: Ge/Sn/Pb, X=S/Se/Te), mind a kilenc féle ismert.

Szerkezet: GeS/SnS rétegrács, PbS (*galenit*) félvezető, PbSe, PbTe - IR detektor.

Előállítás: $\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SnS}$

$\text{Pb} + \text{S} \rightarrow \text{PbS}$

$\text{GeCl}_2 + \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{GeSe} + 2\text{HCl}$

5.3.7. Klaszter-vázás anionok

Sn_5^{2-} , Pb_5^{2-} , Sn_9^{4-} , Pb_9^{4-} stb.. Tipikus Zintl-fázisok, szerkezetileg Wade-klaszterek. Sokfogú ligandumok stabilizálják.

5.3.8. Ge/Sn/Pb-organikus vegyületek

Ge Az organogermán kémia organoszilánhoz hasonló, de reaktívabbak, termikusan instabillabbak az organogermánok. A $[-\text{R}_2\text{GeO-}]_n$ hidrolizál, de nem teljesen.

Előállítás: $2 \text{Me}_3\text{GeBr} + 2 \text{K} \rightarrow 2 \text{KBr} + \text{Ge}_2\text{Me}_6$ (Op = -40 °C, Fp = 140 °C)

Sn Az organosztannánok oldható származékai mérgezőek.

Előállítás: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{R-Cl} + 8 \text{Na} \rightarrow \text{SnR}_4 + 8 \text{NaCl}$

$\text{SnCl}_4 + \text{SnR}_4 \rightleftharpoons \text{egyensúlyozás } \{+\text{LiAlH}_4\} \rightarrow \text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$

Ilyen ciklo-sztannán pl.: $[\text{SnEt}_2]_6$

Felhasználás: Szilikonok hideg vulkanizálása: $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ nem mérgező.

Pb Több, mint 2000 ólom-organikus vegyület ismert.

PbEt_4 , illékony folyadék, mérgező.

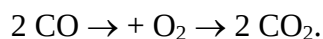
Laborelőállítás: $\text{Li-R} / \text{R-Mg-X} / \text{AlR}_3 + \text{PbCl}_2 / \text{K}_2\text{PbCl}_6 \rightarrow \text{PbR}_4$

Ipari előállítás: $4 \text{R-X} + \text{Pb/Na(ötvözet)} \rightarrow \text{PbR}_4 + 4 \text{NaX}$

Tulajdonság: $\text{PbEt}_4 \rightarrow \text{PbEt}_2 + 2 \text{Et} \cdot \rightarrow \text{Pb} + 4 \text{Et}$

Felhasználás: kopogás elleni gyökfogó, lánczáró benzinadalék volt. Termelés: 1 Mt/év volt.

Környezetkárosítás: kipufogógázokban Pb / PbO gőzök voltak (ólommentes benzinben más gyökfogók vannak). Ma katalizátoros autók: Si és f-mezőbeli fémek ötvöze. Melegíteni kell a katalizátort. NO is keletkezik!



6. (13.oszlop) B, Al, Ga, In, Tl – Bórcsoport

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4B][5BG]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $ns^2 np^1$

Az oszlopban a bór az egyedüli nemfémes elem, mely elemi állapotban a szénhez mutat hasonlóságot. A bór minden allotróp módosulatában elektronhiányos többcentrumú kötések tartalmazó klasztereket képez. A szénnel való hasonlóság abban mutatkozik, hogy a fullerének sorában is számos klaszter-szerkezet ismert. Az oszlop többi tagja tipikus fém, kovalens jellegű allotróp módosulatuk nincs.

36. táblázat. A bór és az alumínium-csoport elemeinek fizikai adatai

	Op (°C)	Fp (°C)	Kristályrács	Keménység	Oxid. szám	Elektr. vezetés ($cm^{-1} \Omega^{-1}$)
B	2300	2550	atom-	11	3	$1 \cdot 10^{-6}$
Al	660,4	2467	fém-	2,75	3	$3,4 \cdot 10^5$
Ga	29,8	2403	fém-	1,5	3	$6,8 \cdot 10^4$
In	156,6	2000	fém-	1,2	3	$1,2 \cdot 10^5$
Tl	303,5	1457	fém-	1,2	1 / 3	$6,2 \cdot 10^4$

6.1. Bór (B)

Általános bevezetés ^{[1][2][3][4B][5B]}

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: $2s^2 2p^1$

Történet: $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, bórax ókorban használatos zománchoz, kemény üvegben.

Felfedezők: Davy, Gay-Lussac (1808, még nem tiszta elemek), Moissan (1892, tisztán).

Elnevezés: **borax-carbon.** Napjainkban a termelés 4 Mt/év.

Előfordulás: ritka, kéregben 9 ppm, kevés helyen dúsult (vulkánok).

Elsődleges ásványai: $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5 H_2O$ (ulexit), $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$ (bórax)

Másodlagos ásványai: $Ca_2[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ (colemanit), $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2 H_2O$ (kernit)

Előállítás: a) $B_2O_3 + 3 Mg \rightarrow 2 B + 3 MgO$ (nem tiszta)

b) KBF_4 elektrolízis (KF/KCl) $\rightarrow B(por)$

c) $2 BBr_3 + 3 H_2 \rightarrow 2 B + 6 HBr$ (van Arkel eljárással)

BCl_3 is jó, a BI_3 drága, BF_3 csak 2000 °C-on reagálna.

Felhasználás: gyakorlati jelentőségű bórvegyületek, pl. oxid, bórsav, észterek, borid, halogenid, borán, organo-borán. Termékekhez: 35% hőálló üveg(Pyrex), üveggyapot, üvegszál; 20% detergens (Na-perborát), szappan, tisztítószer, kozmetikum; 15% porcelán máz; 10% herbicid, műtrágyák; egyéb: neutron-árnyékoló, fémipar (boridok), bórserzés, lángmentesítés.

37. táblázat. A bór stabil izotópjainak atomi tulajdonságai

Izotóp	Gyakoriság	Magspin	Hatáskeresztmetszet
^{10}B	20%	I = 3	3800 (n,α) barn ⁻¹
^{11}B	80%	I = 3/2	0,005 (n,α) barn ⁻¹

Elemi állapotban kemény, magas Op-jú, kis sűrűségű, rossz elektromos vezető. Finom eloszlásban fekete por, kristályként sötét vörös.

Allotropok: α -romboéderes. Elemi cella: 12 atom. Szerkezet: B_{12} -ikozaéder,
 β -romboéderes. Elemi cella: 105 atom (legstabilabb), bonyolult szerkezet,
 α -tetragonális. Elemi cella: 50 B atom. 4 ikozaéder + 2 B atom.

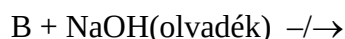
Kémiai tulajdonság. Különösen stabil kovalens jellegű kötések: B–B kötés, B–O kötés(bórsavak, borátok). Mivel az atomsugár (r_B) kicsi, a boridok ötvözetszerűek. Az elektronkonfiguráció: $2s^2 2p^1$, az elektronhiányos jelleg következményeként a boránok Lewis-savak, több centrumos kötésűek, klaszterszerkezetek, a C–H fragmens és a B–H ion izoelektronosak, e kötések polaritása: $C^{\delta-}-H$, de $B^{\delta+}-H$.



magas hőmérsékleten:



a bór inertségét mutatja:



kémiai oldása:

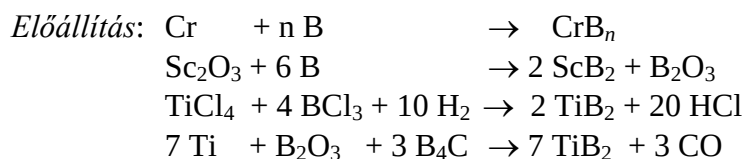


6.1.1. Boridok

$M_n B_m^{\delta-}$ Sztöchiometria: $M_5 B \dots MB_{15}$, de ismertek nem sztöchiometrikus összetételűek is.

Fémekben gazdag boridok

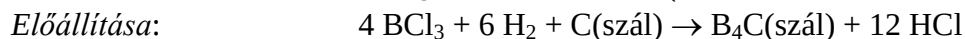
Tulajdonság: nagyon kemény, kémiaiilag inert, magas Op, csillogó, fémes, jó elektromos vezető, pl.: Zr, Hf, Nb, Ta, Ti-boridok: Op > 3000 °C.



Felhasználás: TiB_2, ZrB_2, CrB_2 , nagyon szilárd: turbina lapát, rakéta fúvóka, égőfej.
 Kémiaiilag ellenálló bevonatok: reaktor tömítés, égető csónak, termoelem, magas hőmérsékleten elektródok.

B_4C (bór-karbid)

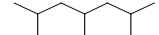
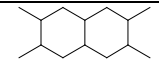
B_4C szál szerkezete: $B_{12}C_3 \dots B_{12}C_2$ (B_{12} ikozaéderek C-atomokkal összekötve)



Felhasználás: nukleáris technikában, mivel neutron-elnyelő: $^{10}B(n) \rightarrow ^7Li + ^4He$, továbbá: árnyékolás, szabályozás, csiszoló anyag, kuplung, fékpofa, könnyű páncélacél.
 Bór-szál: műanyag adalék katonai és űrrepülő célokra, golf- és teniszsütő, kerékpárváz.

38. táblázat. Boridok szerkezete

B–B kapcsolat	M / B arány	Példa	Kötések
Izolált B-atom	M / B nagy	Mn_4B	•
Izolált B_2 -pár	M / B nagy	V_3B_2	• — •

B_n lánc	$M / B \approx 1$	VB, TiB	
N_n lánc + oldallánc	$M / B \approx 1$	$Ru_{11}B_8$	
Kettős lánc	M_3B_4	Cr_3B_4	
Rétegrács	MB_2	TiB_2, ZrB_2	
3D B–B háló v. klaszterek	$MB_4, MB_6, MB_{10}, MB_{12}, MB_{66}$	LaB_{12}, YB_{66}	ikozaéderek, térháló

6.1.2. Bór-halogenidek

Tulajdonság: illékonyak, monomerek (kovalens molekulák, még a BF_3 is, annak ellenére, hogy $\Delta EN > 2$), és koordinatívén telítetlenek és nagyon reaktívak!

Szerkezet: trigonális planáris, a B–X rövid: $p-p_\pi$ kötés, a BF_3 esetén $d_{B-F} = 130$ pm, míg a BF_4^- anionban $d_{B-F} = 145$ pm. Elektron-donor erő a B felé: $F > Cl > Br > I$, Lewis-sav erősségük: $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$

39. táblázat. A bór-halogenidek fizikai tulajdonságai

	Op (°C)	Fp (°C)	Halmazállapot
BF_3	-127,1	-99,9	gáz
BCl_3	-107,0	+12,5	gáz/folyadék
BBr_3	-46,0	+91,3	folyadék
BI_3	+49,9	+210,0	szilárd

BF_3 (bór-trifluorid)

Előállítás: $6 CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8 H_2SO_4 \rightarrow 4 BF_3 + 2 NaHSO_4 + 6 CaSO_4 + 7 H_2O$

$6 KBF_4 + B_2O_3 + 6 H_2SO_4 \rightarrow 8 BF_3 + 6 KHSO_4 + 3 H_2O$

$Ph-N_2BF_4 \rightarrow Ph-F + N_2 + BF_3$

(fenil-diazónium-tetrafluoroboráttól)

Tulajdonság: $BF_3 + KF \rightleftharpoons K[BF_4]$

(nem hidrolizáló só)

$BF_3 + H_2O \rightarrow BF_3 \cdot H_2O$

(20 °C-on hidrat)

$B_2O_3 + 8 HF \rightarrow 2 H^+ + 2 BF_4^- + 3 H_2O \{ +2 KOH \} \rightarrow 2 KBF_4$

$BF_3 + AsF_3 \rightarrow F_3As \rightarrow BF_3$

(addukt)

Felhasználás: ipari vonatkozásban egyik fontos alkalmazása az aromás szénhidrogén alkilezése, az ún. Friedel-Crafts reakcióban, melynek mechanizmusa:

$RX + BF_3 \rightarrow BF_3X^- + R^+$

$R^+ + PhH \rightarrow PhR + H^+$

$H^+ + BF_3X^- \rightarrow BF_3 + HX$

BCl_3 (bór-triklorid)

Laborelőállítás: $2 BF_3 + Al_2Cl_6 \rightarrow Al_2F_6 + 2 BCl_3$

(egyensúlyozás)

Ipari előállítás: $B_2O_3 + 3 C + 3 Cl_2 \rightarrow 2 BCl_3 + 6 CO$

Reakció: $BCl_3 + 4 H_2O \rightarrow H[B(OH)_4] + 3 HCl$

(hidrolízis, orto-bórsav)

BI_3 (bór-trijodid)

Előállítás: $LiBH_4 + 4 I_2 \rightarrow BI_3 + LiI + 4 HI$

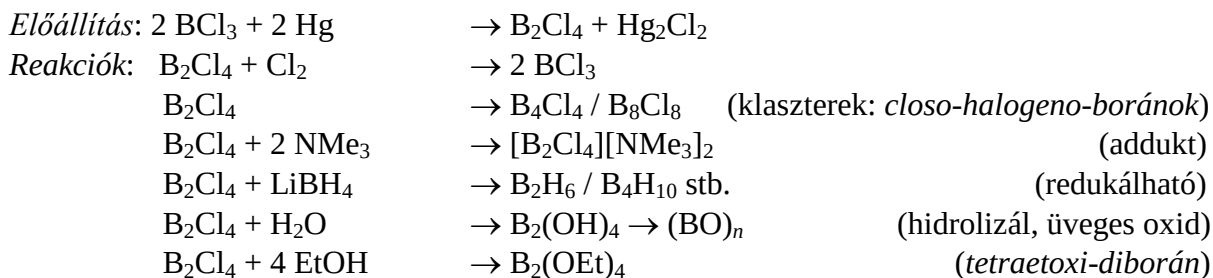
Reakció: $BI_3 + 3 H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3 HI$

(robbanásszerű hidrolízis)

B_2F_4 (dibór-tetrafluorid) Gáz, AX_3 szerkezeti típus. De, a BF_3 -tól eltérően, nem planáris.

B_2Cl_4 (dibór-tetraklorid) Folyadék ($Fp = 65$ °C).

Szerkezet: gázállapotban: AX_3 , de nem planáris, szilárd állapotban: AX_3 planáris.



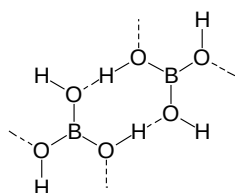
6.1.3. Bór-oxidok, borátok

B_2O_3 (dibór-trioxid)

Tulajdonság: fehér por, üveges, $\text{Op} = 450^\circ\text{C}$. Kristályos formában nehéz előállítani.

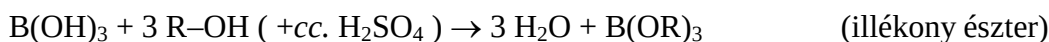
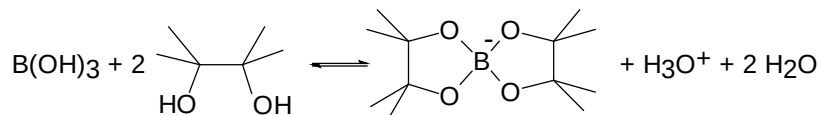
Előállítás: $2 \text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. **$\text{B}(\text{OH})_3$** (*orto-bórsav*)

Szerkezet: BO_3 síkháló, BO_4 átkötések.



Reakciók: $\text{B}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ gyenge, egyértékű sav, $\text{pK}_a = 9,25$.

Kelátképzés erősíti a savasságot: (10^4 -szer)



HBO_2 (*meta-bórsav*) *Tulajdonság:* $2 \text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Előállítás: $\text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Polimorfok szerkezete: ortorombos - csak BO_3 (sík), monoklin - $\text{BO}_3 / \text{BO}_4$, köbös - csak BO_4

Anhidro-borátok

Csak BO_3 egységekből áll, nincs kristályvizük: BO_3^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $[\text{BO}_2]_n^-$, pl. CaB_2O_4 .

Hidratált borátok.

BO_3 és BO_4 egységek, kémiailag kötött vizet tartalmaznak: BO_4^{5-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$

$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\equiv \text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, szerkezetileg: 4 BO_3 / 1 BO_4

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (*bórax*) *Szerkezet:* $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, 2 BO_3 / 2 BO_4

Termogravimetriai vizsgálatok alapján: 8 víz 100°C -on, 2 víz 200°C -on távozik. B–O–B részben delokalizálódik (lásd Si–O–Si), kötéshossz rövidül (BO_4 -ben: 147,5 pm, BO_3 -ban 136,6 pm, $-\text{B}=\text{O}$ -ban 120,0 pm). Üvegképző oxid, analitikában: *bóraxgyöngy-próba*.

Termelés/felhasználás: évi 2 Mt / üvegszál, porcelán, lángmentesítés.

NaBO_3 (*nátrium-perborát*)

Reakció: $\text{NaBO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}^+$ (90°C -on, fertőtlenít)

6.1.4. Bór-nitrogén-, és egyéb bór-vegyületek

Szerkezetileg izoelektronos kötések tartalmazznak: $>B=N(p,As,Sb)<$, ill., $>C=C<$

(BN)_x (bór-nitrid)

Tulajdonságok: Színtelen, szigetelő, kémiaiilag inert vegyület.

Szerkezet: hexagonális rétegrács, B–N–B rétegek egymás felett. (AAA rétegszerkezet).

Laborelőállítás: $Na_2B_4O_7 + 4 NH_4Cl \rightarrow 4 BN + 2 NaCl + 7 H_2O + 2 HCl$

Ipari előállítás: $(NH_2)_2CO + 2 B(OH)_3 \rightarrow 2 BN + CO_2 + 5 H_2O$

$BCl_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3 HCl$

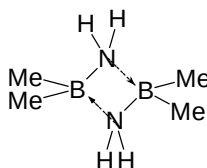
Reakciók: $2 BN + 3 F_2 \rightarrow 2 BF_3 + N_2$

$BN + 4 HF \rightarrow NH_4BF_4$

R₃N.BX₃ (amin-borán adduktok) R = alkil, H, ... X = alkil, H.

Tulajdonság: színtelen kristályok, alacsony olvadáspontúak.

Amino-boránok. Dimerizálnak, szerkezetük:



B₃N₃H₆ (borazin, "szervetlen benzol")

Szerkezet: Izoelektronos a benzollal fizikai tulajdonságok is hasonlóak, színtelen folyadék,

kötés a π -kötésrendszer része, de kevésbé aromás.

Előállítás: $3 BCl_3 + 3 NH_4Cl \rightarrow (BClNH)_3$

$(BClNH)_3 + 3 NaBH_4 \rightarrow B_3N_3H_6 + 3 NaCl + 3/2 B_2H_6$

Reakció: hidrolizál, szolvólizál: $B_3N_3H_6 + 3 H_2O \rightarrow [BH(OH)NH_2]_3 \rightarrow [B(OH)NH]_3 + 3 H_2$

Komplexei, pl. $\eta^6-B_3N_3Me_6 \cdot Cr(CO)_3$ ismertek, és a dibenzol-krómmal ($Cr(C_6H_6)_2$) analógok.

6.1.5. Egyéb bór-vegyületek

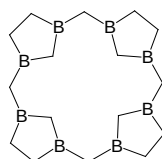
B–P / B–As / B–Sb, analógok az amino-boránokkal, pl. $(R_2P-BH_2)_3$ trimerizál.

B–S / B–Se-kötésű tio- és szeleno-bórvegyületek, pl. $B(SR)_3$ is ismertek.

B₂S₃ (bór-szulfid), Világos sárga, réteges, szerkezetileg 4-es és 6-os gyűrűkből épül.

B₈S₁₆ Színtelen, nedvességre érzékeny kristály.

Szerkezet: Polimerizációs termék, porfínvázszerű:



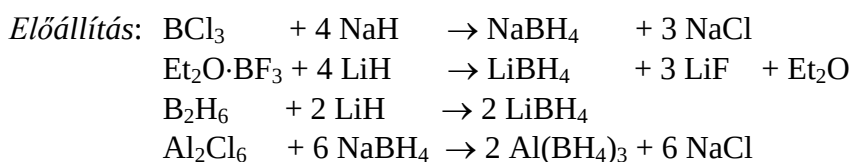
6.1.6. Bór-hidrogén vegyületek, boránok

Származékok: neutrális-, anionos-, karboránok, metalloboránok.

"BH₃" (mono-borán) Nem stabilis, mivel a H nem tud visszadonálni, mint a fluor! Képződik a poliboránok termikus bomlása során és szinte pillanatszerűen dimerizálódik, ill. polimerizálódik. A rövid élettartam ellenére meghatározható a szerkezete, mely trigonális planáris.

A BH₃ monomer származékok formájában stabilizálható, pl. BR₂H (ahol R = nagy tagszámú alkil ligandum) kinetikailag stabil, mert a központi atom támadása gátolt. A BH₃ oldódik és ilyen módon is stabilizálható oldószerekben, pl.: Et₂O, NH₃(f), poli-éterekben.

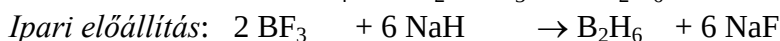
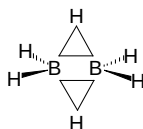
MBH₄ (tetrahidroborát) Sókban a BH₄⁻ ion stabil, tetraédes szerkezetű (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Al³⁺).



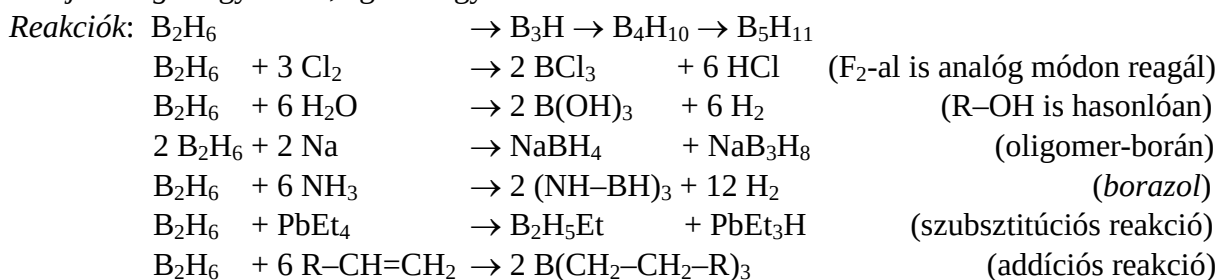
Felhasználás: ipari, laboratóriumi szerves kémiai redukálószer, továbbá fémtükör gyártására, pl.: Ni-tükör (hipofoszfít helyett).

B₂H₆ (diborán)

Szerkezet: 2 db B–H–B kételektronos-háromcentrumos (2e-3c) kötés (a H₃⁺ molekula-ion analógiája), és 4 db terminális B–H (2e-2c) kötés.



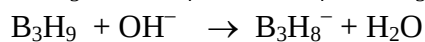
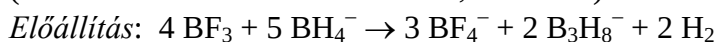
Tulajdonság: öngyulladó, égése nagyon exoterm.



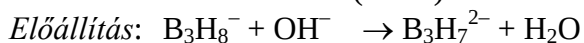
Oligo-boránok

B₃H₉ (triborán) Szerkezet: 6 x (2e-2c) BH-kötés, 3 x (2e-3c) BHB-kötés.

(3 B-atom = 3x3 e⁻ + 9 H = 9 x 1e⁻, Σ = 18 e⁻) Anionos származékai is előállíthatók:



Szerkezet: 6 x (2e-2c) BH-kötés + 2 x (2e-3c) BHB-kötés + 1 x (2e-2c) BB-kötés



Szerkezet: 6 x (2e-2c) BH-kötés + 1 x (2e-3c) BHB-kötés + 2 x (2e-2c) BB-kötés

Poliboránok. $B_nH_m^{x-}$ ($n \geq 4$, $m \geq n$, $x \geq 0$)

A poliboránoknak sokféle szerkezeti típusa ismert: *closo*, *nido*, *arachno*, *hipho*, *klado*, melyek elektronhiányos Wade-klaszterek. Szerkezetüket a váz tagszáma és a váz elektronpopulációja közötti kapcsolat határozza meg. Szubsztituált származékaikat óriási mennyiségben állítják elő, de azok előállítása során nem biner boránokból indulnak ki. A boránszármazékok elméleti jelentőségét elsősorban a klaszterkémia kialakulásához vezető kutatások jelentik.

A poliborán-klaszterekbe beépíthető a periódusos rendszer szinte valamennyi eleme, mint *fragmens* (kivéve a nemesgázokat). Ez az oka a klaszterkémia hihetetlen gazdagságának és rohamos fejlődésének.

$B_nH_n^{2-}$ (*closo*-boránok) Név: *closo* - zárt. Csak anionként ismertek, ami összhangban van a Wade-féle PSEPT-elmélettel. Szerkezetük deltaéderes, pl. $B_6H_6^{2-}$ oktaéder, $B_7H_7^{2-}$ pentagonális bipiramis, $B_{12}H_{12}^{2-}$ ikozaéder.

Előállítás: pl. $5 B_2H_6 + 2 NaBH_4 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 13 H_2$ (600 °C-ig stabil, szubsztituálható)

 $B_n-2C_2H_n$ (*dikarbo-closo*-karboránok)

Szerkezet: BH^- és CH izoelektronosak: $B_{10}C_2H_{12}$ mint $B_{12}H_{12}^{2-}$, de semleges!

Előállítás: $nido-B_{10}H_{14} + 2 Et_2S \rightarrow B_{10}H_{12}(Et_2S)_2 + H_2$
 $B_{10}H_{12}(Et_2S)_2 + C_2H_2 \rightarrow closo-1,2-C_2B_{10}H_{12} + 2 Et_2S + H_2$

Izomerizáció: $1,2-orto-closo-C_2B_{10}H_{12}$ (Op = 320 °C)
 $1,7-meta-closo-C_2B_{10}H_{12}$ (Op = 265 °C)
 $1,12-para-closo-C_2B_{10}H_{12}$ (Op = 261 °C)

Szubsztitúció: $1,12-CH$ kissé savas, reagál: $Cl-[SiMe_2-O]_n-SiMe_2Cl$ -al
 polimer: "DEXSIL" 500 °C-ig stabil, nem oxidálódik, GC állófázis.

 B_nH_{n+4} (*nido*-boránok)

Semleges molekulák, nem teljesen zártak, ugyanis Lipscomb hipotézise nyomán a *nido* szerkezetek a szülő *closo*-klaszter deltaéderes szerkezetéből vezethetők le egy klasztertag (BH -*fragmens*) elvonásával (megjegyzendő, hogy a $B-H-B$ -háromcentrumú kötésben lévő H -atomok gyakorlatilag nem befolyásolják a klaszter szerkezetét). Példaképpen a B_5H_9 szerkezetét megkapjuk ha a hattagú *closo*-oktaéderből ($B_6H_6^{2-}$) elvonunk egy *fragment*-t. A kötéstípusok a B_5H_9 -ben: 5 $B-H$, 4 $B-H-B$.

$B_{10}H_{14}$. Szerkezetét Lipscomb hipotézise nyomán ^{11}B NMR-mérésekkel igazolták.

Ipari előállítás: $5 B_2H_6 \rightarrow B_{10}H_{14} + 8 H_2$ (Termelés kb. 5 t/év: rakétahajtóanyag)

Reakciók: $B_{10}H_{14} + 2 Na \rightarrow 2 Na^+ + B_{10}H_{14}^{2-}$ (Redukálás)

$B_{10}H_{14} + 2 R-Br \rightarrow B_{10}H_{12}R_2 + 2 HBr$ (Szubsztitúció)

$B_{10}H_{14} + 2 OH^- \rightarrow B_{10}H_{12}^{2-} + 2 H_2O$ (Deprotonálás)

Terner *nido*-boránok

C, S, Se, Te, valamint fémtartalmú klaszterek

$B_9C_2H_{11}^{2-}$, a szülő *closo*-klaszter 12-tagú poliéder, tehát ikozaéderes. A $B_9C_2H_{11}^{2-}$ "karbolid-ion" elektrondonáló képessége hasonló a ciklopentadienidéhez ($C_5H_5^-$).

Előállítás: $closo-B_{10}C_2H_{12} + EtO^- + 2 Et-OH \rightarrow [7,8-C_2B_9H_{12}]^- + B(OEt)_3 + H_2$

$Na[B_9C_2H_{11}] + NaH \rightarrow 2 Na^+ + [B_9C_2H_{11}]^{2-} + H_2$ (*nido*-karborán)

B_nH_{n+6} (*arachno*-boránok) Szerkezetük a szülő deltaéderes *closo*-szerkezetből vezethető le két *fragment* elvonásával. A *nido*-boránoknál nyitottabb szerkezetek. Anionok: $[B_nH_{n+5}]^-$, $[B_nH_{n+4}]^{2-}$.

B₄H₁₀ (*arachno-tetraborán*) A szülő closo-szerkezetből (B₆H₆²⁻) két fragmens elvonásával kapjuk az arachno-szerkezetet. A kötéstípusok: 6 x (2e-2c) BH-kötés + 4 x (2e-3c) BHB-kötés.

Reakció: B₄H₁₀ + OH⁻ → B₄H₉⁻ + H₂O. Szerkezet azonos B₄H₁₀ szerkezetével tekintve, hogy a H-atom és az elektron azonos töltést nyújt a klaszterváznak, a kötéstípusok azonban különböznek: 5 x (2e-2c) BH-kötés + 4 x (2e-3c) BBB-kötés.

B₁₀H₁₆ (*arachno-dekaborán*) és az ebből levezethető anionok:

Előállítás: nido-B₁₀H₁₄ + 2 Na → Na₂[B₁₀H₁₄]

B_nH_{n+8} (*hypho-boránok*) Származékai ismertek, pl. B₅H₉(PMe₃)₂

B_nH_{n+10} (*klado-boránok*) Csak származékait szintetizálták.

Konjunkto-boránok: Bonyolult térbeli szerkezetű klaszterek. Klaszterek között közös B atom (*spiro*), B–B σ-kötés, közös B–B él, közös B₃ lap, vagy közös B₄ tetraéder is lehet. Sok ilyen vegyületet szintetizáltak.

6.2. Alumínium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Tallium (Tl)

6.2.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3][4Al]}: *alumínium*^[5Al], *gallium*^[5Ga], *indium*^[5In], *tallium*^[5Tl]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: ns² np¹

Felfedezés:

Al (1825) Oersted/Wöhler AlCl₃ + K/Hg → Al + KCl (nem tiszta),
(1854) Bunsen: NaAlCl₄ elektrolízisével,
(1886) Héroult, Hall: Na₃AlF₆-ban oldott Al₂O₃ olvadékelektrolízisével.
Név: alumen (latin), KAl(SO₄)₂·12 H₂O ismert gyógyszer.

Ga (1875) de Boisbaudran: spektroszkóp: 2 lila vonala van.
Név: Gallia(Franciaország). Mengyelejev jóslata: eka-alumínium.

In (1863) név: spektrum: indigókék vonal.

Tl (1861) név: spektrumban élénk zöld vonal (thallos (görög) – zöld hajtás).

Előfordulás:

Al Az O és Si után a 3. leggyakoribb a kéregben. Földpátok, csillámok, üledékes kőzetek: kaolinit [Al₂(OH)₄Si₂O₅], montmorillonit, kriolit (Na₃AlF₆), spinell (MgAl₂O₄), berill (Be₃Al₂Si₆O₁₈), türkiz (CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·4H₂O), korund (Al₂O₃) (rubin, zafír stb.), bauxit (AlO_x(OH)_y). Termelés: 80 Mt/év.

Ga ZnS/bauxit/kőszén. Nincs ásványa. Csak 19 ppm (mint Pb) Termelés: 10 t/év.

In ZnS/PbS illékony pörkgázban, $r_{\text{In}} \approx r_{\text{Zn}}$. Csak 0,21 ppm (Sb) Termelés: 50 t/év.

Tl PbS/magmás K-ásványok, földpátok: $r_{\text{Tl}} \approx r_{\text{Pb}}$ és $r_{\text{Tl}} \approx r_{\text{Rb}}$. Termelés: < 5 t/év.

Előállítás/felhasználás:

Al A) *Bauxitból kis SiO₂ tartalom esetén:* 45-60% Al₂O₃·3 H₂O (hidrargillit) és Al₂O₃·H₂O (diaszpor), mellette 5-10% Fe₂O₃, 1% - max. 5% SiO₂, 1-2% TiO₂.

I) *Timföldgyártás:* Al₂O₃ előállítás, Bayer eljárás:

Al(O)OH + NaOH → Na⁺ + [Al(OH)₄]⁻ + vörös iszap: Fe₂O₃, TiO₂, V₂O₅, Al₂(SiO₃)₃

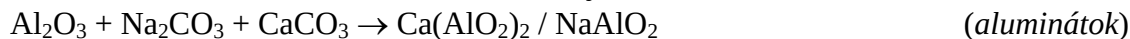


II) *Elektrolízis*: 4,5 V, 10^5 A, 950°C: 15 kWh/kg Al. *Termelés*: 20 Mt/év

elektrolit: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{-}8\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{kevés } \text{CaF}_2/\text{AlF}_3$

Mesterséges kriolit: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaOH} + 6 \text{HF} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$

B) *Bauxitból 5-12% SiO₂ tartalommal, száraz eljárás*:



C) *Kaolin / agyag* + HCl $\rightarrow$ AlCl₃ (desztillálás, szublimálás, drága eljárás)

Ga Bayer-féle timföldgyártásnál a lúgban 300:1 arányban dúsul. Hg-on elektrolizálva, NaOH-val kioldva: $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$, *Na-gallát*. Újra elektrolizálva: Acél katódon: 99,9% tiszta Ga.

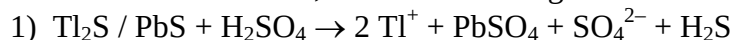
Ga $\rightarrow$ GaMe₃, desztilláció / pirolízis / zónaolvasztás $\rightarrow$ Ga(ultratiszta).

Tulajdonság: ezüstös kék, nedvesíti az üveget, porcelánt, Op = 30°C.

In PbS/ZnS kísérője. Elektrolízissal nyerhető ki.

Tulajdonság: lágy, ezüstös fém.

Tl PbS/ZnS/CdS szulfidok, szelenidek feldolgozása közben:



3) újra Tl₂SO₄ oldat, majd elektrolízis Pt-katód: Tl fém.

Tulajdonság: Vegyületei nagyon mérgezők.

Felhasználások:

Al Ötvözetek: (Cu/Mn/Si/Mg/Zn stb.). Ötvözés előnye: nagyobb szilárdság, korrózióállóság, magas Op, kis hőtágulás stb. Szerkezeti anyag: épület, jármű, repülőgép, pigment, csomagolástechnika, elektromos vezeték, stb.

Ga GaAs félvezető, MgGa₂O₄ (Mn²⁺) UV-től zölden világít (Xerox), manométer, fémfürdő, alacsony Op-jú forrasztó, hőmérő.

In Alacsony Op-jú ötvözet, félvezető, nagyvákuum-álló üvegforrasztó, neutron-elnyelő, ITO (*Indium-Tin-Oxide*) átlátszó, elektronvezető a folyadékkristályos LCD kijelzőkben.

Tl Régebben Tl₂SO₄ rágcsálóirtó volt, de ma TILOS! TlBr/TlI távoli IR-ben átlátszó, vízben rosszul oldódnak: detektor, küvetta. Tl-formiát/Tl-malonát = 1:1 tömény vizes oldat sűrűsége: 4,324 g/cm³ (*Clerici-oldat*: ásványok elválasztására).

40. táblázat. Az alumínium-csoport elemeinek stabil izotópjai és magspinjük

Izotóp	²⁷ Al	⁶⁹ Ga	⁷¹ Ga	¹¹³ In	¹¹⁵ In	²⁰³ Tl	²⁰⁵ Tl
Magspin	5/2	3/2	3/2	9/2	9/2	1/2	1/2

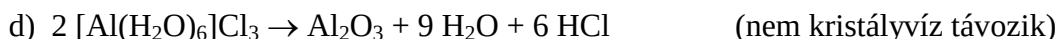
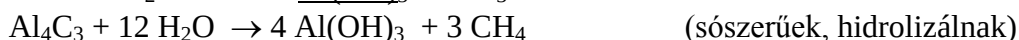
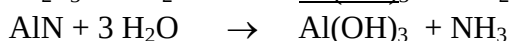
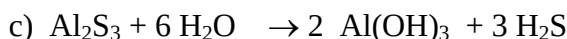
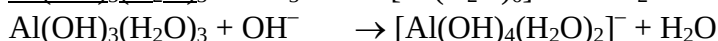
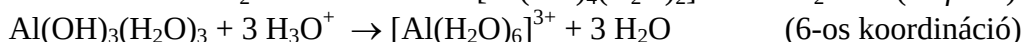
Fizikai tulajdonságok: páratlan rendszámúak, kevés stabil izotópjuk van. Alacsony Op, lágy, jó elektromos vezetők, ezüstfehérek.

Kristályszerkezet: legszorosabb 12-es illeszkedés. Kivétel Ga, melynél Ga₂ egységek vannak folyadékban is (bonyolult fém $\leftrightarrow$ molekula egyensúly): alacsony Op (mint a Hg-nak), megdermedve tágul (mint a Ge / Sb / Bi / H₂O).

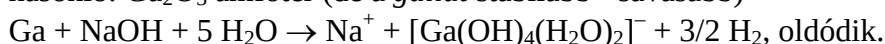
Kémiai tulajdonságok: a B-től nagyon különböznek, közepesen magas hőmérsékleten nagyon reaktívak, vizes oldatban kationok. Nincs illékony hidrid, homofragmensű klasztereket nem képeznek.

Reakciók:

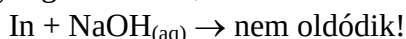
Al Nemfémekkel biner vegyületeket képez: AlN , Al_2S_3 , Al_2X_6 , Al_2O_3 - védő oxid-réteg.



Ga Al-hoz hasonló: Ga_2O_3 amfoter (de a *gallát* stabilabb - savasabb)



In In_2O_3 gyengén amfoter, inkább bázikus.



Tl Bázikus. Tl^+ a stabilabb, szokásos ion oxidációs száma +1, TlOH erős bázis. TlN_3 , *tallium-azid*, nem robban. $\underline{\text{Tl}_2\text{CrO}_4}$ / $\underline{\text{Tl}_2\text{S}}$ / $\underline{\text{TlCl}}$ vízben oldhatatlanok (mint az Ag-sók). TlCl_3 nem ionos.

6.2.2. Al/Ga/In/Tl-hidridek

AlH_3 (*alumínium-hidrid*). Tulajdonság: színtelen, nem illékony kristály, polimer.

Szerkezet: Al–H–Al kötések. α -Al-hidrid: 1 db Al körül 6 db H oktaéderesen.

Előállítás: $3 \text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 (+\text{Et}_2\text{O}) \rightarrow 4 [\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}] + 3 \text{LiCl}$, (a benzol bontja).

Reakció: 150 °C-on bomlik. Erős redukálószer, vízzel hevesen reagál H_2 fejlődik.



GaH_3 (*gallán*) Tulajdonság: viszkózus folyadék, $\text{Op} = -15$ °C. 20 °C-on elemeire bomlik.

Adduktjai stabilak, kristályosak.

InH_3 / TlH_3 Alacsony hőmérsékleten bomlanak.

41. táblázat. LiMH_4 komplex hidridek (M = B, Al, Ga, In, Tl) olvadáspont adatai

LiBH_4	LiAlH_4	LiGaH_4	LiInH_4	LiTlH_4
380 °C	100 °C	50 °C	0 °C	0 °C

Laborelőállítás: $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiCl}$,

Ipari előállítás: $\text{Na} + \text{Al} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaAlH}_4$ (THF oldószer, 140 °C, 350 bar, 99%).

Felhasználás: MAlH_4 (M = Li, Na), termelés több t/év, erős redukálószer, hidrogénezőszer.

Szerves kémiában: olefin $\rightarrow$ alkán, aldehid/keton $\rightarrow$ alkohol, amid/cianid $\rightarrow$ amin, stb.

Új szerek, pl.: $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (olcsóbb, biztonságosabb).

6.2.3. Al/Ga/In/Tl-halogenidek

Al/Ga/In/Tl-monohalogenidek

Valamennyi TlX szobahőmérsékleten stabil. AlX, GaX, InX monohalogenidek - fluoridok kivételével - csak magas hőmérsékleten stabilak. Hidegen: $3 \text{ AlX} \rightarrow \text{AlX}_3 + 2 \text{ Al}$, diszproporció. Fluoridoknál erős F-hidas kötés van, ezért szilárdak, magas Op.

Al/Ga/In/Tl-trihalogenidek

AlF₃ (alumínium-trifluorid) Tulajdonság: stabil, szublimál (1200 °C), erős kovalens Al–F kötés, kis tenzió, oldhatatlan, a kristályrácsban [AlF₆] oktaéderek F-híddal kapcsolódnak.

Előállítás: $\text{AlCl}_3 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{AlF}_3 + \text{BCl}_3$, a gázfázisú egyensúly az AlF₃ csekély tenziója miatt vezet a termék jó kitermeléséhez. A komplex fluoridok igen stabilak,

Előállítás: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 6 \text{ HF} + 3 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O}$, kriolit.

AlCl₃ (alumínium-triklorid) Tulajdonság: Lewis-sav, fontos katalizátor.

Előállítás: $\text{Al} + 3/2 \text{ Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3$ fém Al, drága eljárás
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + 3 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ CO}$ redukív klórozás
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ COCl}_2 \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ CO}_2$ elterjedtebb ipari eljárás, 700 °C

Tulajdonság: gőzben (200 °C felett) AlCl₃, 3-as koordináció. Folyadékban (192,4 °C alatt) Al₂Cl₆, 4-es koordináció. Szilárdban (20 °C körül) rétegrács, 6-os koordináció.

Felhasználás: katalizátor, intermediér, metilezőszer: $\text{AlCl}_3 + 3 \text{ LiMe} \rightarrow \text{AlMe}_3 + 3 \text{ LiCl}$, (öngyulladó).

Al₂Br₆ / Al₂I₆, Szerkezet: szilárdban is dimer.

GaX₃, InX₃, TlX₃

Tulajdonság: Klorid illékony, addukt képző, pl. (GaCl₃·L). Komplex-anion is stabil: (GaCl₄)[−]. Szilárd, vegyes halogenidek is ismertek. TlX₃ ismert, de termikusan legkevésbé stabil, viszont a NaTlF₄ stabil.

6.2.4. Al/Ga/In/Tl-oxidok, -hidroxidok, és összetett oxidok

α-Al₂O₃ (korund). Tulajdonság: Mohs-keménység = 9, Op = 2045 °C, inert, szigetelő, nem illékony. *Módosulatok:* többféle Al₂O₃ és Al(O)OH: α-diaspore (bauxitban), γ-diaspore, stb. Drágakő: rubin (Cr^{III}, vörös), zafír (Fe^{II}/Fe^{III}/Ti^{IV}:kék), orientális topáz (Fe^{III},sárga), orientális smaragd (Cr^{III}/V^{III}, zöld). Mesterségesen is előállítják.

Szerkezet: O-atomok oktaéderesen koordinálódnak, az üregek 2/3-ában Al atom.

Előállítás: Al³⁺ oldatból Al(OH)₃ gél, majd dehidratálás 1200 °C-on.

Felhasználás: csiszolópor, kerámia, Al-gyártás, Al-cement, szárítószer, katalizátor, Al₂O₃ + ZrO₂ szálak,"Saffil", (1974), 3 μm x 2-5 cm, olvadt fémbe keverve nagy mechanikai stabilitást nyújt, ellenálló.

α,β,γ-Ga₂O₃ Al₂O₃-hoz hasonló, de a β sajátos szerkezetű.

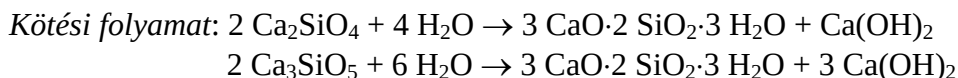
In₂O₃ / In(O)OH. Ismertek.

Tl₂O Fekete. *Előállítás:* Tl₂CO₃ hevítésével.

Tl₂O₃ Barnás fekete. Erős oxidálószer.

Cement. *Előállítás:* CaCO_3 (mészkő) + alumino-szilikátok(márga) + SiO_2 (homok).

Összetétel: 70% CaO + 20% SiO_2 + 5% Al_2O_3 + 3% Fe_2O_3 (Na_2O , K_2O , MgO , P_2O_5 kevés legyen!). *Technológia:* őrlés, szítálás, kiégetés (1500 °C), őrlés, gipsz adagolás. 700 Mt/év.



Terner és bonyolultabb oxidok

Spinell. $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, (AO_4 és B_4O_4 egységek), pl. MgAl_2O_4

Tulajdonság: elektromos, és mágneses tulajdonság szerkezetfüggő - magnetit, ferrit.

Na-β-aluminát. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$, (1967): korund / Na^+ / korund réteges szerkezet.

Felhasználás: szilárdtest elektrolit (szilárd ionvezető): Na/S elem membránja.

Ca-aluminát. $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, szilárd. *Szerkezet:* gyűrűs $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18+}$ kation. Portland cementben 11% - mellette: Ca_2SiO_4 (26%), Ca_3SiO_5 (51%), $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (1%)

Kaolin. $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow$ porcelán, Si–O–Al–O–Si térháló.

Zeolitok. Al-szilikátok (üregesek), sokrétű a felhasználásuk.

6.2.5. Al/Ga/In/Tl-kalkogenidek

42. táblázat. A szilárd alumínium-kalkogenidek színe

Al_2S_3	Al_2Se_3	Al_2Te_3
Fehér kristály	Szürke	Sötét szürke

Előállítás: pl. $2 \text{Al} + 3 \text{Se} \rightarrow \text{Al}_2\text{Se}_3$ (elemeikből, 1000 °C-on)

Reakció: pl. $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$ (hidrolizálnak)

Ga-szulfidok/ szelenidek / telluridok

GaS *Tulajdonságok:* sárga kristály. Ga–Ga kötés, rétegrács.

Ga₂S₃ *Tulajdonságok:* kristályos (α, β, γ-módosulatok), hiányos wurtzit-rács.

In/Tl-kalkogenidek. Ismertek, ma is kutatják, kristályszerkezetük változatos.

Fémes, vagy félvezetők, fényvezetők, szupravezetők, stb.

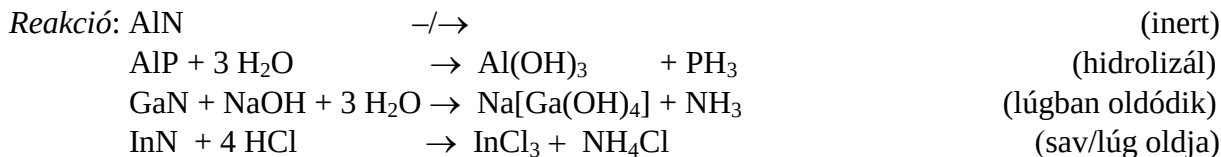
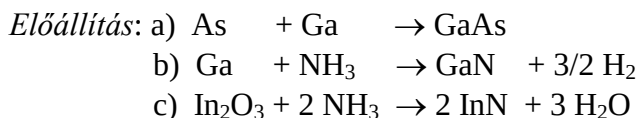
6.2.6. Al/Ga/In/Tl és a 15.oszlop elemeinek biner vegyületei

43. táblázat. Biner III-V félvezetők kristályrácsa és olvadáspont adataik.

s: szfalerit-rács (gyémánt), w: wurtzit-rács (hexagonális)

	B	Al	Ga	In	Tl
N	s	w 2200 °C	w	w	$\text{Tl}_3\text{N}/\text{TlN}_3$
P	s	s 2000 °C	s 1465 °C	s 1070 °C	$\text{Tl}_3\text{P}/\text{TlP}_5$
As	s	s 1740 °C	s 1238 °C	s 942 °C	ötvözet
Sb	–	s 1060 °C	s 712 °C	s 525 °C	ötvözet

Op lefele csökken. Terner-rendszerekben az energiagát szabályozható.



6.2.7. Al/Ga/In-organikus vegyületek

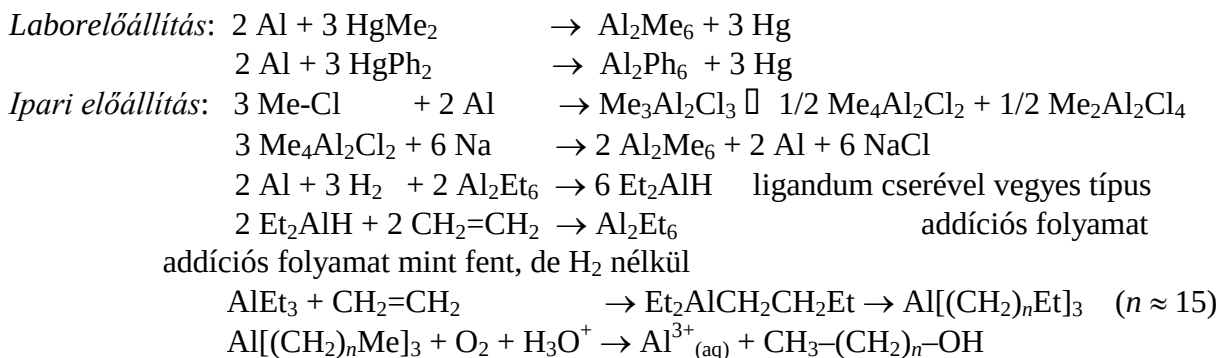
Jellemzők az elektron-hiányos, többcentrumú kötések: mint a B_2H_6 esetében.

AlR_3 (alorg-ok) Ahol R: alkil-, aril-csoport. *Szerkezet:* Al_2R_6 dimer. NMR spektrum: -75°C -on külön jelek, 20°C -on gyors csere miatt 1 jel. Ez jellemző a gyors átrendeződési folyamatokra.

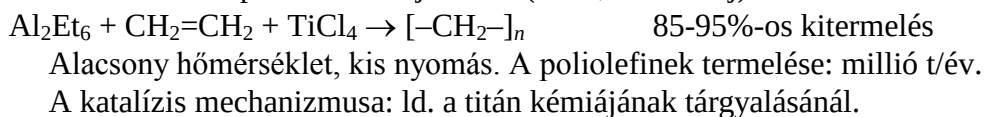
Tulajdonság: színtelen, illékony folyadék. Alacsony Op, nagyon reaktív, öngyulladó. Számos vegyes ligandumú származék ismert, melyek speciális szintézisek prekursorai.

44. táblázat. AlR_3 típusú alifás vegyületek olvadáspontja

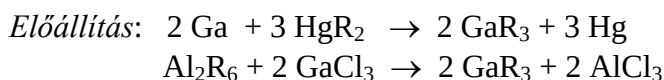
Al_2Me_6	Al_2Et_6	$\text{Al}_2^{\text{n}}\text{Pr}_6$
Op = 15°C Fp = 126°C Ipari metilezőszer	Op = -53°C	Op = -107°C



Ziegler-Natta-katalízis az olefinek polimerizációja során (1963, Nobel-díj):



Ga/In/Tl-organikusok. Kevésbé ismertek, ami összefügg azzal, hogy az ipari alkalmazáshoz drágák. Az MR_3 típusúak nem dimerizálnak, MPh_3 szilárd. Az M–C reaktivitás az oszlopban lefele csökken: $\text{Al} > \text{Ga} \approx \text{In} > \text{Tl}$. Például a TlR_2Cl vegyületek levegőn stabilak, nem hidrolizálnak, a $[\text{TlMe}_2]^+$ lineáris, vízzoldható ion.



Tulajdonság: alacsony Op, mozgékony, gyúlékony folyadékok. InR_3 és TlR_3 : magasabb Op, Fp.

6.2.8. Al/Ga/In/Tl-N kötésű vegyületek

Az Al–N-kötés nagyszámú vegyülettípusban ismert. Többnyire bonyolult szerkezetű, nagy tagszámú poliéderek, tehát zárt szerkezetek, mint például:



Gázfázisban szerkezetük egyszerűbb, pl. a Me_2AlNHMe C_{3v} szimmetriájú molekula. A Ga/In/Tl–N kötés csak klaszterek fragmensei között, tehát többcentrumú kötés formájában bizonyított.

6.2.9. Alumínium sók

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$. Tulajdonság: fehér, kristály, vízdoldható, hidrolizál.

Felhasználás: impregnálás, derítés (víztisztítás), pácolás (textilipar).

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (kálium-timsó). Tipikus kettős só. Vizes oldatban a megfelelő egyszerű sók hidratált ionjai vannak. Izomorf szerkezetű kettős sók az $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ összetételű timsók, ahol $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{stb.}$, és $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{stb.}$ Nincs akadálya, hogy ilyen timsóban az $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ legyen (utóbbi esetben a feltehetően a Tl^{III} ion kristályos formában stabilizálható lenne).

Felhasználás: bőrcserzés.

7. (2.oszlop) Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra – Alkáliföldfémek

7.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3][4Be][5AF]}: berillium^[5Be], magnézium^[5Mg], kalcium^[5Ca], stroncium^[5Sr], bárium^[5Ba], rádium^[5Ra]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: ns^2

Az oszlop elemei között a Be különleges tulajdonságaival tűnik ki, miután döntő mértékben kovalens vegyületeket alkot, bár képez akvakomplexet is $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. A Mg átmenetet képez a Be és az alkáliföldfémek (Ca, Sr, Ba, Ra) ionos kémiájú csoportja között.

45. táblázat. A 2.oszlop elemeinek fizikai tulajdonságai

Vegyjel	Név	Op (°C)	Fp (°C)	EN	Rács/vezetés	Lángfestés
Be	Berillium	1278	2970	1.67	fém	–
Mg	Magnézium	639	1090	1.31	fém	–
Ca	Kalcium	839	1484	1.00	fém	téglaavörös
Sr	Stroncium	769	1384	0.96	fém	kárminpiros
Ba	Bárium	726	1140	0.89	fém	fakóvörös
Ra	Rádium	700	1737	0.90	fém	élénk vörös

Felfedezés:

Be Név: berill ásványban (Latin: berillus), Felfedező Haüy (1789)

Wöhler (1828): $\text{BeCl}_2 + 2 \text{K} = \text{Be}(\text{fém}) + 2 \text{KCl}$,

Bussy (1890): elektrolízissal tiszta fém.

Mg Név: magnézia (MgCO_3), Felfedezés: ismert: magnézia, talkum, zsírkő.

Davy (1808): elektrolízissal tiszta fém.

Ca Név: calx, calcis (latin): mészkő (CaCO_3), mész ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), régóta ismertek.

Vakolat: Egyiptom: gipsz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Róma: mész.

Davy (1808): elektrolízissal tiszta fém.

Sr Név: stroncianit (Strontian bányá Skóciában). Felfedező: Crawford (1787-1790).

Davy (1808) elektrolízis: elemi fém.

Ba Név: barit - nehéz(görög). Ásványa: barit (BaSO_4), XVI. szd. óta ismert.

Davy (1808) elektrolízis: elemi fém.

Ra Név: sugárzás(latin). Felfedező: Pierre és Marie Curie (1898): uránszurokércben.

M. Curie (1910) elektrolízis: elemi fém.

Előfordulás:

Be A szomszédos lítiumhoz és bórhoz hasonlóan ritka: 2 ppm. Ásványa: berill (jól dúsul)

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Mg Nagyon gyakori (6., megelőzve a Na-ot). Oldhatatlan: karbonát, szulfát, szilikátok.

Ásványok: dolomit: $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$,

magnezit: MgCO_3

epsomit: $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,

olivín: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$

spinell: MgAl_2O_4 ,

brucit: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

azbeszt: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

talkum, zsírkő: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Élő természetben: klorofill

Ca Nagyon gyakori (5.)

Ásványok: CaCO_3 : mészkő (üledékes), romboéderes: *kalcit*, ortorombos: *aragonit*.

gipsz: $\text{CaSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,

anhidrit: CaSO_4 ,

fluorit: CaF_2 ,

apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Sr / Ba 14.-15. gyakoriságú (kén és fluor közötti)

Ásványok: *celesztit*: SrSO_4 ,

stroncianit: SrCO_3

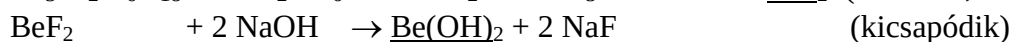
barit: BaSO_4

Ra Urán kísérője. Ritka: 10 t U-ércben: 1 mg Ra.

Előállítás és felhasználás

Be Tulajdonság: ezüstfehér, kemény könnyűfém, magas Op. Az Al-hoz hasonlóan levegőn védő oxidréteg borítja, stabil.

Előállítás:



Felhasználás: Ötvözetek:

Ni + 2% Be, rugalmas. Magas hőmérsékleten: rugó, kapocs, csatlakozó.

Cu + 2% Be: 6x keményebb a réznél, jó vezető, rugalmas, nem mágneses, nem szikrázik!

Fém Be: atomreaktorban neutron-moderátor, n-reflektor.

Röntgen-ablak: jó áteresztő.

Ra + Be $\rightarrow$ n (neutron-generátor. Felfedező: Chadwick: $^9\text{Be}(\alpha, n) ^{12}\text{C}$).

Mg Tulajdonság: ezüstfehér, lágy, képlékeny könnyűfém. Levegőn elég stabil védőréteg borítja.

Előállítás: a) $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{FeSi} \rightarrow 2 \text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$ (szilikoterm reakció)

A Mg ledestillálható.

b) $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ olvadékelektrolízisével ($\text{Mg} + \text{Cl}_2$). Termelés: 615 et/év (2005).

Felhasználás: motorblokk-öntvény, repülőgéptörzs, szárny: tipikus ötvözet: 90% Mg/7%Al/2%Zn/1%Mn+Pr/Nd/Th. 95% Al / 5% Mg: kemény, korrózióálló, hegeszthető. Katódos fémvédelem, oxigén elnyelő, redukálószer: Be, Ti, Zr, Hf, U fémek előállítása.

Ca Tulajdonság: ezüstfehér reaktív fém. Megmunkálható, de felületén gyenge fém-oxid/nitrid réteg, gyorsan mattul.

Előállítás: CaCl_2 olvadékelektrolízissel.

Felhasználás: Al-ötvöző (keményít), öntöttvasban szén grafitizálása, Pb-ból Bi eltávolítása.

Getter: Ar-ban N_2/O_2 nyomok eltávolítása, redukálószer Cr, U, Zr, Th előállításnál, CaH_2 előállítása. CaO: acélgyártásnál: O/S/P eltávolítása. Termelés: ezer t/év.

Sr / Ba Tulajdonság: ezüstfehér reaktív fémek. Felületük gyorsan oxidálódik, mattul.

Előállítás: $3 \text{SrO}/\text{BaO} + 2 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Sr}/\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaCl}_2/\text{SrCl}_2$ olvadékelektrolízise.

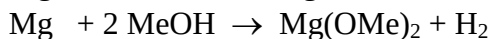
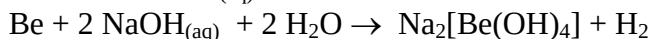
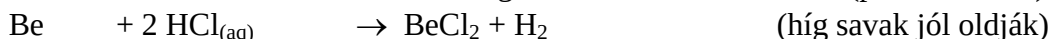
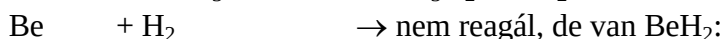
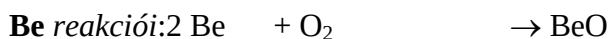
Felhasználás: getter, Ni-Ba ötvözet: autógyertya vezeték.

Ra Felhasználás: α -sugárforrás, n-forrás.

46. táblázat. A 2.oszlop elemeinek stabilis izotópjai.²³⁶Ra – gyakori természetes izotóp.

	Stabil izotópok	Sűrűség (g/cm ³)	Ionizációs energia (kJ/mol)
Be	1	1,848	899
Mg	3	1,738	737
Ca	6	1,55	590
Sr	4	2,63	549
Ba	7	3,62	503
Ra	radioaktívak: (4)	5,5 (²³⁶ Ra)	509 (²³⁶ Ra)

Kémiai tulajdonságok: Be kevésbé reaktív, Mg < Ca < Sr < Ba elektropozitív jelleg nő.



Ca / Sr / Ba A Mg-nál még hevesebb reakciók:



Sók oldhatósága: F⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ kisebb, mint az alkálifém sóké. Következmény: a CaF₂, CaSO₄, CaCO₃ csapadékok, ásványok. Kivétel: BeF₂, ami jól oldódik, mivel [Be(H₂O)₄]²⁺ stabil akvakomplex.

A 2.oszlop elemeinek oxosavakkal képezett sói termikus stabilitása függ a kation polarizáló hatásától. Kis atomtörzs/nagy töltés ⇒ erős polarizáció ⇒ bomlik (nem stabil). Ez tükröződik a karbonátok bomlási hőmérsékletében, ugyanis az atomtörzs a rendszám növekedésével nő.

47. táblázat. A 2.oszlop karbonátjainak bomlási hőmérséklete

BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
250 °C	540 °C	900 °C	1289 °C	1360 °C

7.2. Be/Mg/alkáliföldfém-hidridek

Szerkezet: BeH_2 kovalens polimer: amorf, fehér, levegőn stabil, savban H_2 -t fejleszt.

MgH_2 (rutil-rács, mint TiO_2), kovalens kötésű,

$\text{CaH}_2 \dots \text{BaH}_2$ (rombos). Sószerűek: H^- ion.

Termikus stabilitás: kovalensek: BeH_2 (250 °C) > MgH_2 (85 °C),

Sószerűek: CaH_2 (885 °C) > SrH_2 (585 °C) > BaH_2 (230 °C).

Előállítás: $\text{M} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MH}_2$ ($\text{M} \neq \text{Be}$). Fehér kristály, sztöchiometrikus.

$\text{BeCl}_2 + 2 \text{LiH} \rightarrow \text{BeH}_2 + 2 \text{LiCl}$.

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

Felhasználás: Szerves szintézisek, szerves oldószerek (CHCl_3) szárítása.

7.3. Be/Mg/alkáliföldfém-halogenidek

BeX_2

Előállítás: $\text{Be} + \text{X}_2 \rightarrow \text{BeX}_2$ (X = Cl/Br/I)
 $\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BeCl}_2 + \text{CO}$ (F₂-al is!)

BeF_2

Szerkezet: BeF_2 üvegszerű, $\{\text{BeF}_4\}$ egységek $\rightarrow$ kristályos BeF_2 (lásd: SiO_2 kvarc)

Előállítás: $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \rightarrow \text{BeF}_2 + 2 \text{NH}_4\text{F}$ (vízoldható!)

BeCl_2

Szerkezet: BeH_2 -szerű végtelen lánc.

Reaktivitás: Lewis bázisok hasítják, mivel adduktként, ill. komplexként stabilizálódik:

pl. $[\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Felhasználás: Be-organikus vegyületekhez.

MgF_2

Szerkezet: Rutil-rács, $\{\text{MgF}_6\}$, 6-os koordináció.

$\text{CaF}_2 \dots \text{BaF}_2$ Fluorit-rács $\{\text{CaF}_8\}$, 8-as koordináció (nagy törzs), magas Op, rossz vízoldhatóság. CaF_2 , fluorit, folyópát, termelés 5 Mt/év, ásványi F_2 forrás.

Tulajdonság: fehér kristály, Op = 1418 °C magas, vízben rosszul oldódik.

MX_2 M = Mg/Ca/Sr/Ba, X = Cl/Br/I. *Szerkezet:* kisebb koordináció, rutil-rács, mint a CdCl_2 .

Tulajdonság: fehér, vízoldható, higroszkópos anyagok. Hidrátok, akvakomplexek. Alacsony Op = 700 °C – 900 °C (Br/I még alacsonyabb). BaCl_2 : nem higroszkópos, vízoldható, nagyon mérgező.

Előállítás: $\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_2$ (égés).

Felhasználás: CaCl_2 utak sózása, eutektikus hőmérséklet: $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O} = -55$ °C.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (reverzibilis, szárítószer)

de: $\text{CaCl}_2 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ (NH_3 szárítására nem alkalmazható)

7.4. Be/Mg/alkáliföldfém-oxidok/hidroxidok

Előállítás: $\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO} + \text{CO}_2$

$\text{M(OH)}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$

BeO *Tulajdonság:* kristályos fehér(wurtzit-rács), magas Op (2530 °C), tűzálló, kicsi tenzió, jó hővezető (mint a fémeké!), vízben nem oldódik. Peroxidja nem ismert.

Be(OH)₂ Vízben nagyon rosszul oldódik.

Előállítás: $\text{BeX}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be(OH)}_2 + 2 \text{HX}$ (savas hidrolízis)

Reakció: $\text{Be(OH)}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Be(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$
 $2 \text{Be(OH)}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Be}_2(\text{OH})_6]^{2-} + \{2 \text{OH}^-\} \rightarrow 2 [\text{Be(OH)}_4]^{2-}$ (amfoter)

MgO Fehér, magas Op (2826 °C), tűzálló, jó hővezető, rossz elektromos vezető.

Felhasználás: tűzálló téglék, $\text{MgO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}$

Mg(OH)₂ Ásvány: *brucit*, rosszul oldódik.

Felhasználás: $\text{MgO} + \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{fűrészpor} + \text{víz} \rightarrow \text{"magnézia-cement"}$.

CaO (égetett mész) Magas Op = 2613 °C. Termelés = ezer Mt/év.

Előállítás: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Felhasználás: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, cementgyártás, acélipar: P/S/Si eltávolítás(salakképző), szilikoterm Mg gyártás, olcsó bázis: sav közömbösítés, vízlágyítás, papíripar: Ca(OH)_2 , lecsapott CaCO_3 -por ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$), fogkrémekben csiszoló adalék, CaC_2 gyártása, üveggyártás.

Ca(OH)₂ (oltott mész) Rosszul oldódó fehér csapadék, erősen lúgos kémhatású.

Előállítás: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (mészoltás)

Reakciók: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (mész megkötése)

Felhasználás: mészhabarcs: oltott mész + homok, meszelés, olcsó bázis.

SrO / BaO Bázisok jobban oldódnak: Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , erős bázisok!

Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ a bárium-karbonát nagyon rosszul oldódik.

Bázis-erősség: Be(OH)_2 $\text{Mg(OH)}_2 < \text{Ca(OH)}_2 \approx \text{Sr(OH)}_2 < \text{Ba(OH)}_2$

Reakciók: $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (CO_2 kvantitatív analitikai mérése)

7.5. Be/Mg/alkáliföldfém-karbonátok

MgCO₃ (*magnezit*)

(Ca,Mg)CO₃ (*dolomit*)

CaCO₃ (*kalcit, aragonit, márvány*)

Vízben rosszul oldódnak, de: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(HCO}_3)_2$

Vízkeménység: oldott Ca^{2+} , Mg^{2+} ionok. HCO_3^- változó keménység, Cl, SO_4^{2-} stb. állandó keménységet okozzák. Egysége: 1 NK° = 10 mg CaO-val egyenértékű só 1 liter vízben (íható: 12-17 NK°). (NK: német keménységi fok). Ipari vizet lágyítani kell.

Vízlágyítás:

változó keménységre: $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$

állandó keménységre: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$

Ionmenetes víz előállítása: ioncserélő gyantákkal. Laborban: 2 x desztillálás kvarcüveg berendezésben.

7.6. Be/Mg/alkáliföldfém-peroxidok és ozonidok

CaO_2 / SrO_2 / BaO_2 (Peroxidok) Nem ismert még a Be/Mg-peroxid.

$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ / $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ / $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ (Szuperoxidok) sárgák.

Előállítás: $\text{Ba} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$

Felhasználás: $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (vízmentes hidrogén-peroxid!)

CaO_3 / BaO_3 (Ozonidok) nem tiszta anyagok.

7.7. Egyéb Be/Mg/alkáliföldfém-vegyületek

CaC_2 , CaNCN Kalcium-karbid, kalcium-ciánamid.

$\text{CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ Kalcium-hipoklorit, klórmész, fehérít, oxidál.

$\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2$, szárazon is klórt fejleszt.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Gipsz, alabástrom, 100 Mt/év.

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ Hemihidrát: előbbiből 150 °C-on. Reverzibilis átalakulás.

CaSO_4 Anhidrit: 200 °C-on hemihidrátból irreverzibilisen képződik, tovább hevítve $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ Keserűső: vízzel oldható, hashajtó.

CaS , SrS , BaS Oldhatatlan, hidrolizáló anyagok. Világító festékek (1% átmenetifém szennyezéssel).

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Vízoldható pirotechnikai anyagok.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Savban/vízben nem oldódó tercier foszfát. Ásványként is előfordul.

CaHPO_4 Savban már oldódik, szekunder foszfát.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Még jobban oldódik, primer foszfát.

7.8. Komplexek

Be Egyedülállóan képez stabil, illékony oxid-karboxilátokat $[\text{OBe}_4(\text{RCO}_2)_6]$ összetételben, ahol $\text{R} = \text{H}$, Me , Et , Pr , Ph , stb. $\text{R} = \text{Me}$ esetén a szerkezet alapja: a centrális O-atom körül tetraéderesen helyezkedik el négy Be, melyekhez az acetát-csoportok O-atomjai szintén tetraéderesen koordinálódnak. $\text{Op} = 285^\circ\text{C}$, $\text{Fp} = 330^\circ\text{C}$.

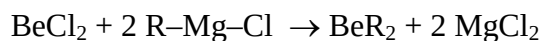
Mg Természetben is előforduló stabil komplex: pl. klorofill.

Ca/Sr/Ba Gyenge komplexképzők, csak koronaéterek üregeiben képződnek komplexeik.

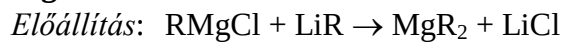
7.9. Be/Mg/alkáliföldfém-organikus vegyületek

Ca/Sr/Ba Túlságosan reaktívak, kovalens elemorganikus származékok nem nagyon ismertek. Az $\text{M}-\text{C}$ kötés erősen poláris, gyakorlatilag ionos, instabil, alkilező/arilező-szerek.

Előállítás: $\text{HgR}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaR}_2 + \text{Hg}$, alacsony hőmérsékleten!

BeR₂

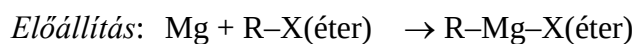
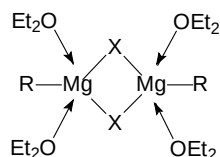
Ismertek pl.: $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp})\text{Y}$, ahol $\text{Y}=\text{Me}$, acetilén, $(\eta^1\text{-Cp})$.

MgR₂

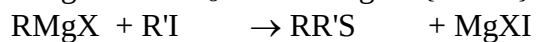
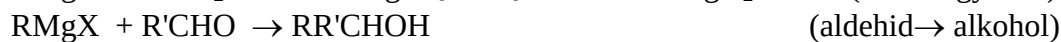
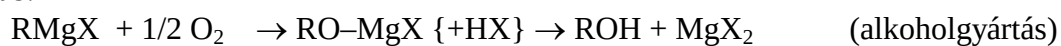
(nincs nagy gyakorlati hasznuk)

RMgX A szintézistechikában szinte egyedülálló szerepet tölt be a *Grignard-reagens* (1900).

Szerkezet:



Felhasználás:



8. (1. oszlop) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr - Alkálifémek

8.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3][4Li][5AG]}: lítium^[5Li], nátrium^[5Na], kálium^[5K],
rubídium^[5Rb], cézium^[5Cs], francium^[5Fr]

Vegyértékhéj elektronkonfigurációja: ns^1

Az 1.oszlop elemei, az alkálifémek csoportja szinte egyedül álló abban, hogy viszonylag kis eltérést mutatnak fizikai és kémiai tulajdonságaik egymástól. Tipikus fémek, reaktívak. Erősen pozitív jelleműek, az $EN < 1$, az ionizációs potenciál kicsi, vegyületeikben az oxidációs szám = +1. Festik a lángot, sűrűségük kicsi, elemi állapotban gőzükben kétatomos molekulák is vannak. Leginkább a Li tulajdonságai térnek el a többi alkálifémtől, mivel kis ionrádiusza miatt a polarizáló képessége nagyobb. Emiatt a Li^I és a Mg^{II} kémiájában tapasztalható némi párhuzam. Az ionsugár a rendszám növekedésével növekszik.

48. táblázat. Az alkálifémek fizikai tulajdonságai

Vegyjel	Op (°C)	Fp (°C)	Ionsugár (pm)	EN	Ioniz.pot. (V)	Sűrűség (g/cm ³)	Lángfestés
Li	180,5	1347	76	0,98	5,39	0,534	tűzpiros
Na	87,8	881,4	102	0,93	5,14	0,97	sárga
K	63,2	765,5	138	0,82	4,34	0,86	ibolya
Rb	39,0	688	152	0,82	4,18	1,53	vöröses ibolya
Cs	28,5	705	167	0,79	3,89	1,90	kék
Fr	27	677	180	0,7	?	?	?

Felfedezés

Li Arfvedson (1817) új elem. Név: lithosz=kő (görög). Davy (1818), Li_2O olvadék elektrolízise.

Na Davy (1807) $NaOH$ olvadék elektrolízise. Név: Na_2CO_3 szóda.

K Davy (1807) KOH elektrolízise. Név: potash – hamuzsír, "al kalja" = hamu (arab).

Rb Bunsen/Kirchoff (1861) spektroszkóppal. Név: rubidus = sötét vörös (latin).

Cs Bunsen/Kirchoff (1861) spektroszkóppal. Név: égbék = caesius (latin).

Fr Perey (1939). Név: Franciaországról. Uránbomlás termékében.

Előfordulás

Li 18 ppm, ferromágneses szilikát ásványokban Mg helyett, ásványa: $LiAl(SiO_3)_2$ *szpodumen*

Na/K 23000 ppm/18000 ppm 7./8. A leggyakoribb elemek közé tartoznak. Az alkálifémek körében a gyakoriságuk kiemelkedő. Ásványok: $NaCl/KCl$ kősó/*fedősó* (tengervízből), Na_2CO_3 , $NaNO_3$ (*salétrom*), Na_2SO_4 , $Na_2B_4O_7$, KCl (*szilvin*), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

Rb 78 ppm, (Ni, Cu, Zn-hez hasonló). Ásványa nincs. Li előállításánál akkumulálódik. Termelés: 5 t/év.

Cs 2,6 ppm (Br, Hf, U-hoz hasonló). Ásvány: $Cs_4Al_4SiO_{26} \cdot H_2O$ *pollucit*. de Li előállításánál nyerhető. Termelés: 5 t/év.

Fr nagyon ritka, nem stabil: $^{235}U \rightarrow ^{227}Ac \rightarrow ^{223}Fr \rightarrow ^{223}Ra$.

Előállítás

Li *Előállítás:* LiAlSi₂O₆-ból, érc: 1-3% Li tartalommal!

- 1) őrlés, flotálás, kalcinálás (1100 °C) módosulat változást okoz,
- 2) + H₂SO₄ (250 °C) főzés, hígítás → Li₂SO₄·H₂O
- 3) Li₂SO₄ + Na₂CO₃ → Li₂CO₃ + Na₂SO₄
- 4) Li₂CO₃ + 2 HCl → 2 LiCl + H₂O + CO₂
- 5) vízmentesítés
- 6) elektrolízis. Op = 900 °C, de 55% LiCl / 45% KCl: Op = 450 °C

Az elektrolízis bomlásfeszültsége hőmérsékletfüggő: 500 °C felett K(Li) de K előállítás céljára nem használják, tehát 500 °C alatt Li (K-szennyezés). Termelés: 1000 t/év.

7) Tisztítás: Li(K) + H₂ → LiH + K + H₂ (a KH bomlékonyabb)

Na Op(NaCl) = 1100 °C, viszont Op(40% NaCl / 60% CaCl₂) = 600 °C.

Előállítás: Elektrolízis: vas katódon: Na(Ca), grafit anódon: Cl₂. Termelés: 200 et/év.

Tisztítás: desztillációval, de az ipari felhasználást a Ca nem nagyon zavarja.

K a) KCl+K₂CO₃ olvadék elektrolízisével: tiszta K. Csökkenti a kitermelést az, hogy a fém K jól oldódik a sóban! Illékony, könnyen oxidálódik, szuperoxid képződik.

b) KCl(olvadék) + Na(fém) → NaCl + K. Csak T > 850 °C-on!

Rb/Cs 2 Rb/CsCl + Ca(fém) → 2 Rb/Cs + CaCl₂, T = 750 °C.

Alkáli fémek felhasználása

Li Al/Mg ötvözője: repülőgép, gépkocsi stb., Li-vegyületek előállítására is használják. Li-ion akkumulátorok.

Na Erős redukálószer. régen 60%-ban: PbEt₄ (Na/Pb-ötvözet), 20%: Ti/Zr előállítása (halogenidekből), 10% NaH és Na₂O₂ előállítása. Gumiipari Na-katalizátor. Hőcserélő folyadék atomerőműben: alacsony Op, kis viszkozitás, kis n-abszorpció, nagy fajhő, jó hővezető.

K Na ötvözője, mint hőcserélő folyadék. KO₂ (kálium-szuperoxid) levegő regenerálása.

Fizikai tulajdonságok

Lágy fémek K < Na < Li < Pb. Alacsony Op, ezüst fehér, nagy atomméret, kis ionizációs energia, kis EN, könnyű gerjesztés.

Oldás folyékony NH₃-ban: mindig kék(bronz) szín a szolvatált elektronoktól. Metastabil folyadék Erősen redukál. Vezetőképeség nem egyenletesen változik a koncentrációval. M⁺ és M⁻ ionok, szolvatált elektronok, M₂ adduktok: összetett egyensúlyok.

49. táblázat. Atomi tulajdonságok. Kevés stabil izotóp

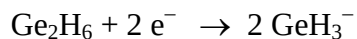
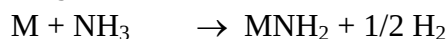
<i>6Li</i>	<i>7Li</i>	<i>23Na</i>	<i>39K</i>	<i>(40K)</i>	<i>41K</i>	<i>85Rb</i>	<i>87Rb</i>	<i>133Cs</i>
7%	93%	100%	93%	10 ⁹ év	7%	72%	10 ¹⁰ év	100%
I = 1	I = 3/2	I = 3/2	I = 3/2		I = 3/2	I = 5/2		I = 7/2

⁴⁰K természetes, hosszú életű radioaktív izotóp.

Kémiai tulajdonságok

Erős redukálószer.

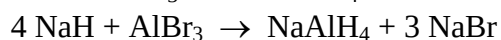
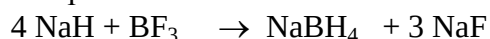
Cseppfolyós NH_3 -ban:

**8.2. Alkáli-fém-hidridek**

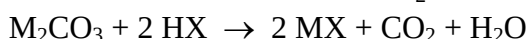
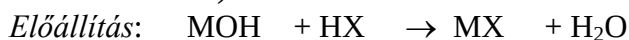
NaH / LiH Tulajdonság: sószerűek, redukálószer, hidrogénezők.

Előállítás: $2 \text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NaH}$

Felhasználás: komplex fémhidridek előállítása:

**8.3. Alkáli-fém-halogenidek, pszeudohalogenidek, oxohalogenidek****Alkáli-fém-halogenidek**

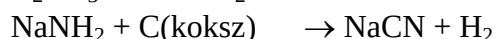
MX Tulajdonság: sószerű, ionos, színtelen kristályok, magas Op, de Op/Fp csökken: $\text{MF} > \text{MCl} > \text{MBr} > \text{MI}$. LiCl higroszkópos, NaCl viszont nem (csak a MgCl_2 tartalom teszi nedvszívóvá).



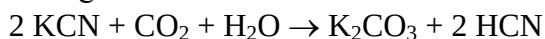
Előfordulás: NaCl/KCl természetben is. A LiCl és KCl jobban oldódik vízben a NaCl-nál.

Megjegyzés: NH_4Cl a KCl-hez hasonló.

Felhasználás: forrasztásnál: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ (komplex képzés, oxid oldás), MBr nyugtató gyógyszer, KI: jodometria, nem nedvszívó!, a NaI nem jó mivel nedvszívó és nem mérhető pontosan.

Alkáli-fém-pszeudohalogenidek**NaCN/KCN**

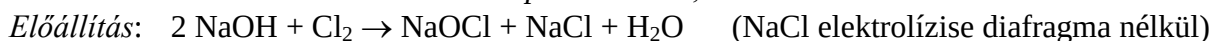
Tulajdonság: erős mérgek:



Felhasználás: Ag/Au feltárása: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oldódik, redukálható.

Alkáli-fém-oxohalogenidek

NaOCl / KOCl Csak vizes oldatban: hipó fertőtlenít, oxidál.



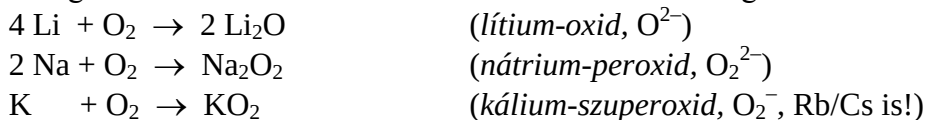
KClO₃ (kálium-klorát) Nem nedvszívó, pirotechnikai felhasználás.

KBrO₃ / KJO₃ (kálium-bromát és kálium-jodát) Analitikai reagensek.

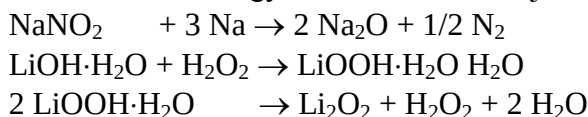
KClO₄ (kálium-perklorát) *Előállítás:* $2 \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$

8.4. Alkálifém-oxidok

Előállítás: fém égetésével: eltérő összetételű oxidok keletkeznek az égés során.



Kontrollált oxidációval: mindegyik fém minden oxidja előállítható:



M₂O (alkálifém-oxidok)

50. táblázat. Alkálifém oxidok színe

<i>Li₂O/Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>Rb₂O</i>	<i>Cs₂O</i>
Fehér	Sárgás fehér	élénk sárga	narancs sárga

M₂O₂ (alkálifém-peroxidok) *Előállítás:* ld. fent.

Reakció: $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (savanyítás kedvez)

Felhasználás: Na₂O₂: fehérítés (cellulóz, textil) (Al-porral robban)

$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ (CO elnyelés)

$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/2 \text{O}_2$ (O₂-regenerálás)

MO₂ (alkálifém-szuperoxidok)

KO₂ *Tulajdonság:* paramágneses, lefele mélyülő szín, Op ≈ 400 °C mindegyik.

Előállítás: $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$

Felhasználás: $4 \text{KO}_2 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{O}_2$

M₂O₃ (alkálifém-szeszkvioxidok) *Előállítás:* $2 \text{MO}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2$ paramágneses, barna.

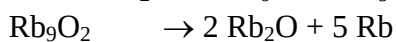
MO₃ (alkálifém-ozonidok)

Előállítás: $3 \text{MOH} + 2 \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MO}_3 + \text{MOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$

Ismert: $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$

M_nO_m (n>m) (alkálifém-szuboxidok)

Előállítás: $12 \text{Rb} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Rb}_6\text{O} \rightarrow \text{Rb}_9\text{O}_2 + 3 \text{Rb}$.



Ismertek: Cs₇O ... Cs₂₁O₃, bronz színűek.

8.5. Alkálifém-hidroxidok

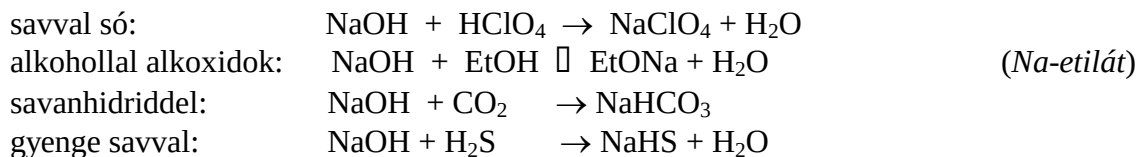
LiOH (lítium-hidroxid)

Előállítás: $\text{LiOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$

NaOH / KOH / RbOH

Tulajdonság: fehér, szilárd pasztillák, vízben jól oldódnak, hidrátok, nedvszívók.

Előállítás: NaCl-, ill. KCl-oldat elektrolízisével (diafragma!)

Reakciók:

Amfoter oxidokat, hidroxidokat oldja: Be/Zn/Al/Sc/Si/Sn/Pb.

Felhasználás: LiOH: CO_2 elnyelésére. Olcsó NaOH, KOH erős lúgok.

8.6. Egyéb alkálifém-sók

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, nagyon nedvszívó. Felhasználás: műselyem, celofán-gyártásnál.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ analitikai reagens.

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ / NaHSO_3 redukálószer (szerves vegyipar)

Előállítás: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ (kristályosítás)

$2 \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (kristályosítás)

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Glauber-só) $\text{Op} = 32,38^\circ\text{C}$, olvadáspontja hőmérsékleti fixpont.

KHSO_4 nem illékony, savanyú feltáráshoz olvadékban: + oxid $\rightarrow$ oldható szulfát.

(lúgos feltárás: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}/\text{KOH}$)

(lúgos oxidatív feltárás: $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_2$).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (fixírsó)

Előállítás: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (vizes főzés)

Reakció: $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (jodometria)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4 \text{Cl}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8 \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (antiklór)

$2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgBr} \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$ (fotográfia)

NaNO_2 (nátrium-nitrit) Higroszkópos.

Felhasználás: diazotálás (szerves reakció).

KNO_3 (kálisalétrom) nem higroszkópos (fekete lőporban: $\text{KNO}_3 + \text{C} + \text{S}$).

NaNO_3 (chilei salétrom) Nedvszívó.

Salétromkonverzió: $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$.

Na_3PO_4 (trisó) tercier-só, vízlágyítás. Na_2HPO_4 szekunder-só, NaH_2PO_4 , primer-só.

$\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \rightarrow \text{NaPO}_3$ Na-metafoszfát. "üveggyöngy"

(fémoxidok színezik: NaCoPO_4 ortofoszfát élénk kék, analitikai felhasználás).

Li_2CO_3 vízben rosszul oldódik (Li_3PO_4 szintén).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (szóda). Vízoldható fehér por, lúgosan hidrolizál.

Felhasználás: fontos ipari nyersanyag: pl. Na-sók, szappan-főzés, üveggyártás.

Le Blanc(1794) szódaggyártás: $\text{NaCl} / \text{S} / \text{C}$ -ből: (Az első vegyipari termék)

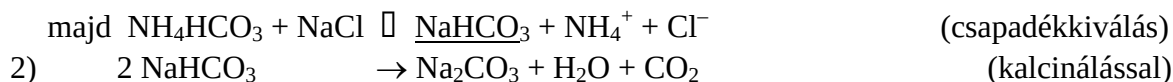
1) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ (500 °C, HCl melléktermék!)

2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}(\text{koks}) + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + \text{CO}$ (1000 °C)

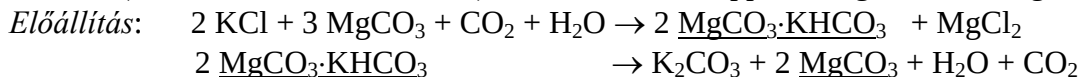
Solvay-féle szódaggyártás (1865): (ma is használják!)

1) $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3$ (bruttó egyenlet)

először $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3$ (gázelnyeletés)



K₂CO₃ (kálium-karbonát, hamuszír) Felhasználás: szappan, üveg, kerámia, lúgosítás, K-sók.



KHCO₃ nem nedvszívó, analitikai standard.

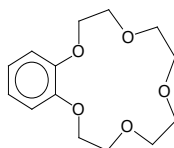
Na₂SiO₃ (vízüveg) lángmentesítés, papírgyártás

Na₂B₄O₇·10 H₂O (bórax) Színtelen, vízdoldható só, gyengén lúgosan hidrolizál.

Felhasználás: bórax-gyöngy, keményforrasztás: fémoxid oldása.

Alkálifém-komplexek: A Li-adduktok viszonylag stabilak.

Valódi komplexek: a koronaéterekkel alkotott kriptovegyületek:



benzo-15-korona-5, 170-220 pm üreg: Na⁺-ot fogja.

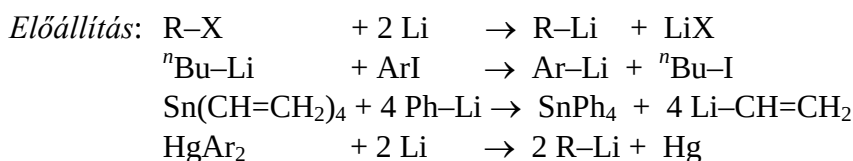
8.7. Alkálifém-organikus vegyületek

R-Li (alkil-lítium) Ezek a legfontosabbak. (Hasonlók az R-Mg-X-hez.)

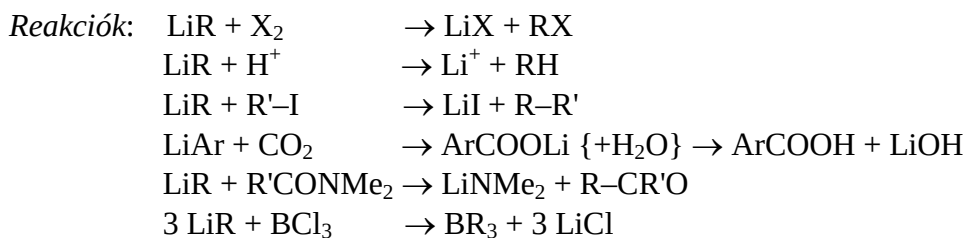
Szerkezet: legkevésbé ionos alkálifém-organikusok, inkább kovalens kötéseik. Többcentrumos kötések, (MeLi)₄ tetramer, ⁿBu-Li, ^tBu-Li tetramer és hexamer szerkezetek.

Tulajdonság: Viszonylag stabilak, LiMe (metil-lítium) fehér, szilárd, kovalens.

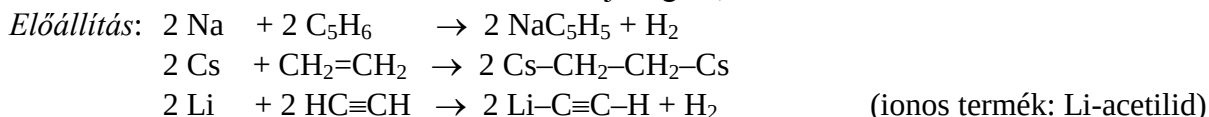
Termikusan instabilak:



Felhasználás: polimer. katalizátor, alkilező szerek, Grignard helyett jól használható Si-, Ge-, Sn-, P-, As-, Sb- és Bi-organikusok előállítására. Mechanizmus: R⁻ karbanion, vagy gyökös mechanizmus. A-vitamin előállításának intermediere:



R-M Li < Na < K < Rb < Cs sorban az ionos jelleg nő, termikus stabilitás csökken.



9. (18.oszlop) He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – Nemesgázok

9.1. Elemi tulajdonságok

Általános bevezetés^{[1][2][3][4He][5NB]}: *hélium*^[5He], *neon*^[5Ne], *argon*^[5Ar],
kripton^[5Kr], *xenon*^[5Xe], *radon*^[5Rn]

Vegyértékhéj: He: ns^2 , többi $ns^2 np^6$

Helyük a periódusos rendszerben: Alkálifémek (+) és Halogének(–) között.

Közös elnevezés: nemesgázok. Inertség oka: Lewis, Kossel (1916): 8 elektronnal oktett szerkezet, mint a stabil molekulák atomjai.

51. táblázat. Nemesgázok fizikai adatai

Vegyjel	Név	Op (K)	Fp (K)	Stabil izotópok száma
He	Hélium	nagy nyomáson	4,21	2
Ne	Neon	24,5	27,1	3
Ar	Argon	83,8	87,3	3
Kr	Kripton	115,9	119,7	6
Xe	Xenon	161,3	165,0	9
Rn	Radon	202,0	211	(1)

Történet

1785 Cavendish: levegő 1/120-része nem O₂, nem N₂, de inert.

He Lockyer, Frankland (1868) Nap színekében az Na_D mellett sárga vonal.

Név: helios = nap (görög). Palmieri (1881): Vezúv gázának spektrumában ugyanez a vonal. Ramsey / Rayleigh (1895): levegőben / uránszurokércben is felfedezték.

Ar M_{N2}(levegő) > M_{N2}(NH₃-ból): N₂(levegő) + 3 Mg → Mg₃N₂ + ???
nehéz, egyatomos gáz, nem volt helye a periodikus táblában!

Kr (1898) kimutatva cseppfolyós levegőben. Név = rejtett (görög).

Ne (1898) kimutatva cseppfolyós levegőben. Név = új (görög).

Xe (1898) kimutatva cseppfolyós levegőben. Név = különös (görög).

Rn (1902) Rutherford, Soddy, rádium-emanáció/niton. *Izotópok*: radon/toron/actinon.

Előfordulás

He Univerzumban 2. leggyakoribb elem. Földön 4 ppm a levegőben, kiszökik a világűrbe.

Keletkezés: Napban hidrogén-fúzióval. Földön radioaktív α -sugár + 2 e[–] = ⁴He.

Ne/Ar/Kr/Xe Levegő cseppfolyósítása és elválasztása: He 5 ppm, Ne 18 ppm, Ar 94 ppm (kb. 1%), Kr 1 ppm, Xe 0.09 ppm, Rn változó. NH₃ gyártásnál N₂/H₂ szennyezői.

Fizikai tulajdonságok

Szintelen, szagtalan, íztelen, egyatomos, nem reaktív gázok. Atomméret nő ⇒ polarizálhatóság nő, ionizációs energia csökken, bár mindig nagy! A nemesgázok elemi cellája ideális molekularács, csak gyenge intermolekuláris *van der Waals* erők tartják össze, ezért alacsony az Op és Fp.

He Különös tulajdonságai: He-I → He-II fázisátalakulás (λ -pont: 2,2K)

He-I normál folyadék, de gyorsan diffundál műanyagokon, üvegen át.

He-II szuperfolyadék: forrás megszűnik, turbulencia eltűnik.

Néhány száz atom vastagságú folyadékfilmet képez, felfelé is kifolyik.

Fajhő: 10-szeresre nő, hővezetés 10^6 -szorosára nő, viszkozitás nullára csökken.

(Magyarázat: kvantummechanikai)

Felhasználás

Ar Inert atmoszféraként: metallurgiában magas hőmérsékleten; izzólámpa töltőgáz, 700 et/év

Ne/Kr Gázkisülési csövek: "Neon-cső" (összetételüggő színek), Krypton-égő: Bródy Imre találmánya (Tungsram)

He Földgáz 0,4%-a (maximum 7% is lehet), kb. 5 et/év: léggömb, léghajó; inert atmoszféra, N_2 helyett hígítógáz (búvár), cseppfolyós He hűtőközeg, vivőgáz, oxigénmentesítés, atomreaktorban hőcserélő gáz.

Rn Korábban rákgyógyászatban, fémek hegesztésvizsgálata, ma olcsóbb mesterséges izotópokkal végzik. Előállítás: $1\text{ g }^{226}\text{Ra} \rightarrow 0,64\text{ cm}^3\text{ }^{222}\text{Rn}$, 30 nap alatt.

Kémiai tulajdonság

Kémiailag inerte, de napjainkban számos vegyületük ismert.

(1933) Pauling hipotézise: KrF_6 és XeF_6 előállítható lehet.

1962-ig csak a nemesgázok klatrátjai (zárványkomplexei) voltak ismertesek:

a) hidrokinnban ($HO-C_6H_4-OH$) 10-40 bar nyomáson: Ar, Kr, Xe (és O_2 , N_2 , CO, CO_2),

b) $[M_8(H_2O)_{46}]$ ideális összetételű gázhidrátok: $M = Ar, Kr, Xe$; $M \neq He, Ne$ – túl kicsik.

c) zeolitokban (üreges szilikátok) zárványként.

Felhasználás: mesterséges radioaktív Kr, Xe izotópok tárolására.

(1962) N. Bartlett felismerte, hogy az O_2 és a Xe ionizációs energiája gyakorlatilag azonos.

Kimutatta, hogy a PtF_6 erős oxidálószer (az oxigént oxidálja): $PtF_6 + O_2 \rightarrow O_2^+[PtF_6]^-$ ($25^\circ C$). A PtF_6 színe levegőn megváltozott, új vegyület képződött. Xe-nal hasonló színváltozás:

$PtF_6 + Xe \rightarrow Xe[PtF_6]$ sötét vörös $\rightarrow$ narancssárga

$XePtF_6$ az első Xe vegyület. Azóta létezik Xe-kémia, ami rendkívül gyorsan kifejlődött.

A Kr kémiája szerényebb. Radon-kémia is van, de veszélyes az autoradiolízis miatt. He, Ne, Ar vegyületek instabilak, csak átmenetileg léteznek.

52. táblázat. Az O_2 és a nemesgázok ionizációs energiája

1. ioniz.	$O_2 \rightarrow O_2^+$	$Xe \rightarrow Xe^+$	$Rn \rightarrow Rn^+$	$Kr \rightarrow Kr^+$	$Ar \rightarrow Ar^+$	$Ne \rightarrow Ne^+$	$He \rightarrow He^+$
kJ/mol	1175	1170	1037	1351	1520	2080	2372

9.2. Xe-kémia

9.2.1. Xe-fluoridok

XeF_2 (xenon-difluorid) Tulajdonság: fehér kristály, szublimál, vízben oldódik, lassan bomlik.

Szerkezet: F–Xe–F lineáris.

Előállítás: $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$ ($400^\circ C$, Ni bombacső, vagy hv sugárzás, napfény)

Reakciók: $2 XeF_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 Xe + 4 HF + O_2$ (hidrolízis)

$XeF_2 + 2 Cl^- \rightarrow Xe + 2 F^- + Cl_2$

Vizes oldata erős oxidálószer:

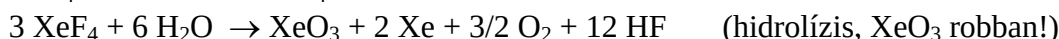
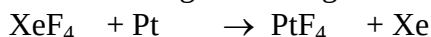
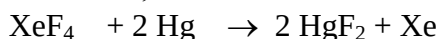
$Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$, $Ag^+ \rightarrow Ag^{2+}$, $BrO_3^- \rightarrow BrO_4^-$

XeF_4 (xenon-terafluorid) Tulajdonság: fehér por, szublimál.

Szerkezet: AX_4E_2 tetragonális planáris molekula-alak.

Előállítás: $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_4$ (1:5 elegy, 400 °C, Ni bombacső, 6 bar)

Reakció: mint XeF_2 , de erősebb fluórozószer:



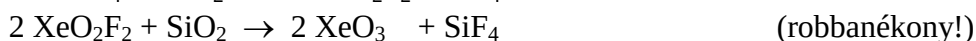
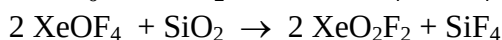
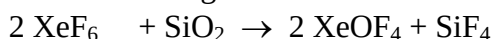
XeF₆ (*xenon-hexafluorid*) **Tulajdonság:** színtelen kristály, sárga folyadék, sárga gőz.

Szerkezet: AX_6E , gázállapotban torzult oktaéder. A XeF_5^+ négyzetes piramis: AX_5E , folyékony állapotban: $\text{XeF}_5^+ \text{F}^- \text{XeF}_5^+$ (F^- körül 2, 4, 6 XeF_5^+ egység).

Előállítás: $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6$ (1:20 elegy, 300 °C, 50-60 bar)

Reakciók: erős oxidálószer, erős fluórozószer. Hidrolízise heves, mint a XeF_4 -é.

SiO_2 -vel is hevesen reagál:



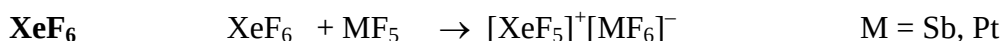
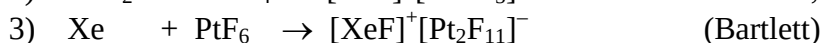
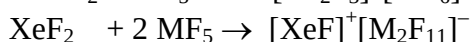
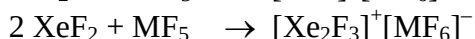
Egyéb halogenidek

XeF Ismert, nem stabil gyök, XeF_4 -ból γ -sugárzás hatására keletkezik.

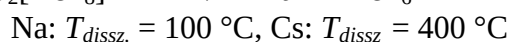
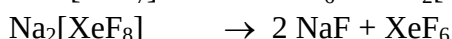
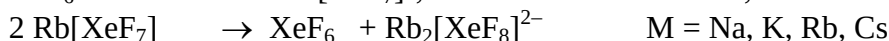
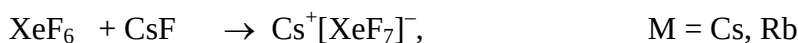
XeF₈ Bizonytalan, **XeCl₂**, **XeCl₄**, **XeBr₂** nyomokban, bomlékonyak.

Xe-fluoridok reakciói

F^- -akceptorral



F^- -donorral



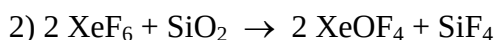
Csak a XeF_6 reagál így. Ezért a XeF_4 -től és XeF_2 -től elválasztható.

9.2.2. Xenon-oxigén kötésű vegyületek

XeOF₄ **Tulajdonság:** színtelen, illékony folyadék. **Szerkezet:** AX_5E .

Előállítás: 1) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2 \text{HF}$ (kontrollált hidrolízissel)

Különben XeO_3 -ig megy a reakció!

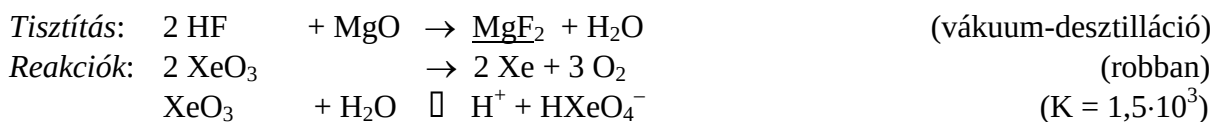


XeO₂F₂ **Tulajdonság:** alacsony Op, színtelen, szilárd. **Szerkezet:** AX_4E .

Előállítás: $\text{XeO}_3 + \text{XeOF}_4 \rightarrow 2 \text{XeO}_2\text{F}_2$

XeO₃ **Tulajdonság:** színtelen kristály, robban! **Szerkezet:** AX_3E .

Előállítás: $\text{XeF}_6 (\text{gőz}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6 \text{HF}$



HXeO_4^- (hidrogén-tetraoxo-xenát) Tulajdonság: instabil, diszproporcionál.

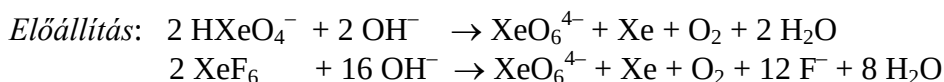
Robbanásveszélyes, erős oxidálószer.



XeO_6^{4-} / $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$ (perxenát-ion / dihidrogén-perxenát-ion) Sói: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Am^{3+} .

Tulajdonság: színtelen, szilárd, 200 °C-ig stabil sók.

Szerkezet: XeO_6^{4-} oktaéderes anion, AX_6 geometria.



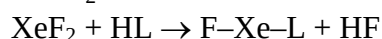
Reakció: erős oxidálószer:



XeO_4 (xenon-dioxid) Tulajdonságok: explozív, gáz. Op = -35,9 °C alatt sárga kristályos szilárd. Cseppfolyós N_2 -ben kondenzálva is robbanékony.



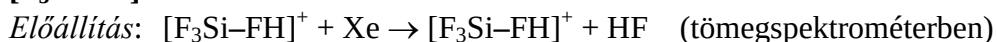
Cserebomlás XeF_2 és vízmentes sav között:



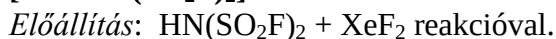
ahol HL = HOSO_2F , HOClO_3 , HOTeF_5 , $\text{HOC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

9.2.3. Xe–Si, Xe–N kötésű és Xe-organikus vegyületek

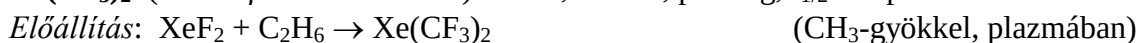
$[\text{F}_3\text{Si-Xe}]^+$



$[\text{F-Xe-N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$



$\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ (bisz-trifluorometil-xenon) Fehér, szilárd, párolog, $t_{1/2}=30$ perccel bomlik.



Ismertek: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{XeC}_6\text{F}_9]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{XeC}_6\text{F}_{11}]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{XeCCR}]^+[\text{AsF}_6]^-$

9.3. Kripton és radon kémiája

Kevésbé ismert terület, de az adatokból megállapítható a Xe-hoz való hasonlóság.

Kr-vegyületek

KrF_2 (kripton-difluorid) Fizikai tulajdonság: illékony, színtelen kristály.

Előállítás: $\text{Kr} + \text{F}_2$ keverékből –196 °C-on kristályos termék. Folyékony F_2 -ben csak kis mértékben oldódik. Szobahőmérsékleten lassan bomlik. Rendkívül erős fluorozó és oxidálószer, a RuO_4 -et RuOF_4 -dá alakítja. Ismert vegyületek: $[\text{KrF}]^+$, $[\text{CF}_3\text{CNKrF}]^+$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+$ tartalmú sók.

Rn-vegyületek

A radonnak csak rövid felezési idejű izotópjai vannak, ezért nehéz a kémiájának tanulmányozása. Nyomjelző technikával sikerült több vegyületét előállítani, mint pl. RnF_2 , RnO_3 , $[\text{RnF}]^+[\text{TaF}_6]^-$. Kimutatták, hogy a Rn^+ helyettesítheti a Na^+ , ill. K^+ -ionokat azok rosszul oldódó vegyületeiben.

Irodalom

- 1 A. Earnshaw, N.N. Greenwood: Az elemek kémiája I - III.
Nemzeti Tankönyvkiadó, 2004. ISBN: 963195255X
- 2 Náray-Szabó Gábor: Kémia
Akadémiai Kiadó (2016). ISBN: 9789630582407
- 3 Dr. Csákvári Béla, Bevezetés a szervetlen kémiába,
Tankönyvkiadó, 1981, ISBN, 963-17-5797-8
- 4 A. Earnshaw, N.N. Greenwood: Chemistry of the Elements (ChE)
Elsevier Ltd., (Second Edition) 1997. ISBN: 978-0-7506-3365-9
<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750633659>
- 4H ChE, Chapter 3, **Hydrogen**
- 4X ChE, Chapter 17, **The Halogens**
- 4O ChE, Chapter 14, **Oxygen**
- 4S ChE, Chapter 15, **Sulfur**
- 4Se ChE, Chapter 16, **Se, Te, Po**
- 4N ChE, Chapter 11, **Nitrogen**
- 4P ChE, Chapter 12, **Phosphorus**
- 4As ChE, Chapter 13, **As, Sb, Bi**
- 4C ChE, Chapter 8, **Carbon**
- 4Si ChE, Chapter 9, **Silicon**
- 4Ge ChE, Chapter 10, **Ge, Sn, Pb**
- 4B ChE, Chapter 6, **Boron**
- 4Al ChE, Chapter 7, **Al, Ga, In, Tl**
- 4Be ChE, Chapter 5, **Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra**
- 4Li ChE, Chapter 4, **Li, Na, K, Rb, Cs, Fr**
- 4He ChE, Chapter 18, **Noble Gases**
- 5 Wikipédia. Magyar változat.
<https://hu.wikipedia.org/wiki/>
- 5H H <https://hu.wikipedia.org/wiki/Hidrogén>
- 5X Halogének <https://hu.wikipedia.org/wiki/Halogének>
- 5F F <https://hu.wikipedia.org/wiki/Fluor>
- 5Cl Cl <https://hu.wikipedia.org/wiki/Klór>
- 5Br Br <https://hu.wikipedia.org/wiki/Bróm>
- 5I I <https://hu.wikipedia.org/wiki/Jód>
- 5At At <https://hu.wikipedia.org/wiki/Asztácium>
- 5KA Oxigéncsoport <https://hu.wikipedia.org/wiki/Oxigéncsoport>
- 5O O <https://hu.wikipedia.org/wiki/Oxigén>
- 5S S <https://hu.wikipedia.org/wiki/Kén>
- 5Se Se <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szelén>
- 5Te Te <https://hu.wikipedia.org/wiki/Tellúr>
- 5Po Po <https://hu.wikipedia.org/wiki/Polónium>
- 5PN Nitrogéncsoport <https://hu.wikipedia.org/wiki/Nitrogéncsoport>
- 5N N <https://hu.wikipedia.org/wiki/Nitrogén>
- 5P P <https://hu.wikipedia.org/wiki/Foszfor>
- 5As As <https://hu.wikipedia.org/wiki/Arzén>
- 5Sb Sb <https://hu.wikipedia.org/wiki/Antimon>
- 5Bi Bi <https://hu.wikipedia.org/wiki/Bizmut>
- 5CG Széncsoport https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_group
- 5C C <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szén>
- 5Si Si <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szilícium>
- 5Ge Ge <https://hu.wikipedia.org/wiki/Germánium>
- 5Sn Sn <https://hu.wikipedia.org/wiki/Ón>
- 5Pb Pb <https://hu.wikipedia.org/wiki/Ólom>
- 5BG Bórcsoport https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_group

5B	B	https://hu.wikipedia.org/wiki/Bór
5Al	Al	https://hu.wikipedia.org/wiki/Alumínium
5Ga	Ga	https://hu.wikipedia.org/wiki/Gallium
5In	In	https://hu.wikipedia.org/wiki/Indium
5Tl	Tl	https://hu.wikipedia.org/wiki/Tallium
5AF	Alkáliföldfémek	https://hu.wikipedia.org/wiki/Alkáliföldfémek
5Be	Be	https://hu.wikipedia.org/wiki/Berillium
5Mg	Mg	https://hu.wikipedia.org/wiki/Magnézium
5Ca	Ca	https://hu.wikipedia.org/wiki/Kalcium
5Sr	Sr	https://hu.wikipedia.org/wiki/Stroncium
5Ba	Ba	https://hu.wikipedia.org/wiki/Bárium
5Ra	Ra	https://hu.wikipedia.org/wiki/Rádium
5AG	Alkálifémek	https://hu.wikipedia.org/wiki/Alkálifémek
5Li	Li	https://hu.wikipedia.org/wiki/Lítium
5Na	Na	https://hu.wikipedia.org/wiki/Nátrium
5K	K	https://hu.wikipedia.org/wiki/Kálium
5Rb	Rb	https://hu.wikipedia.org/wiki/Rubídium
5Cs	Cs	https://hu.wikipedia.org/wiki/Cézium
5Fr	Fr	https://hu.wikipedia.org/wiki/Francium
5NB	Nemesgázok	https://hu.wikipedia.org/wiki/Nemesgázok
5He	He	https://hu.wikipedia.org/wiki/Hélium
5Ne	Ne	https://hu.wikipedia.org/wiki/Neon
5Ar	Ar	https://hu.wikipedia.org/wiki/Argon
5Kr	Kr	https://hu.wikipedia.org/wiki/Kripton
5Xe	Xe	https://hu.wikipedia.org/wiki/Xenon
5Rn	Rn	https://hu.wikipedia.org/wiki/Radon