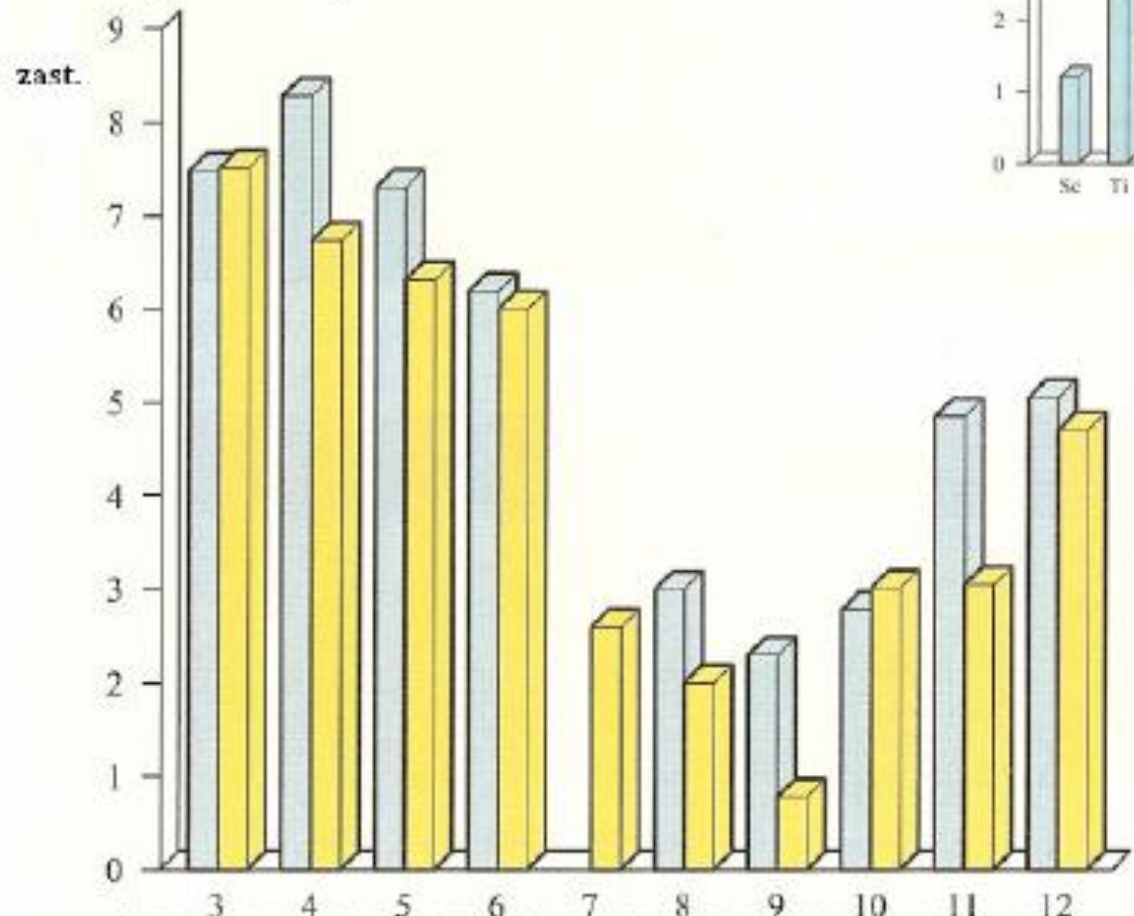


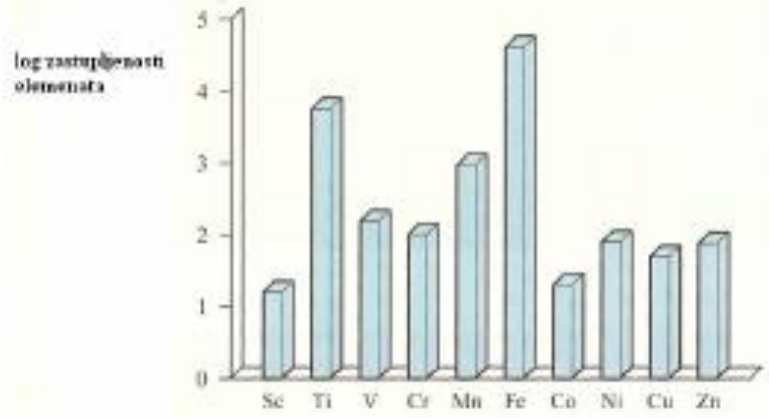
Drugi i treći niz prijelaznih metala

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
<i>s</i> -block											<i>p</i> -block
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	

- 2.prijelazna serija
- 3.prijelazna serija



Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



2.	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
[Kr]	5s ² 4d ¹	5s ² 4d ²	5s ¹ 4d ⁴	5s ¹ 4d ⁵	5s ² 4d ⁵	5s ¹ 4d ⁷	5s ¹ 4d ⁸	5s ⁰ 4d ¹⁰	5s ¹ 4d ¹⁰	5s ² 4d ¹⁰
T.T./K	1799	2128	2750	2896	2430	2607	2237	1828	1235	594
T.V./K	3611	4650	5015	4885	5150	4173	4000	3413	2485	1038
Radius atoma	177.6	159	142.9	136.3	135.2	132.5	134.5	137.6	144.5	148.9

* radioaktivan

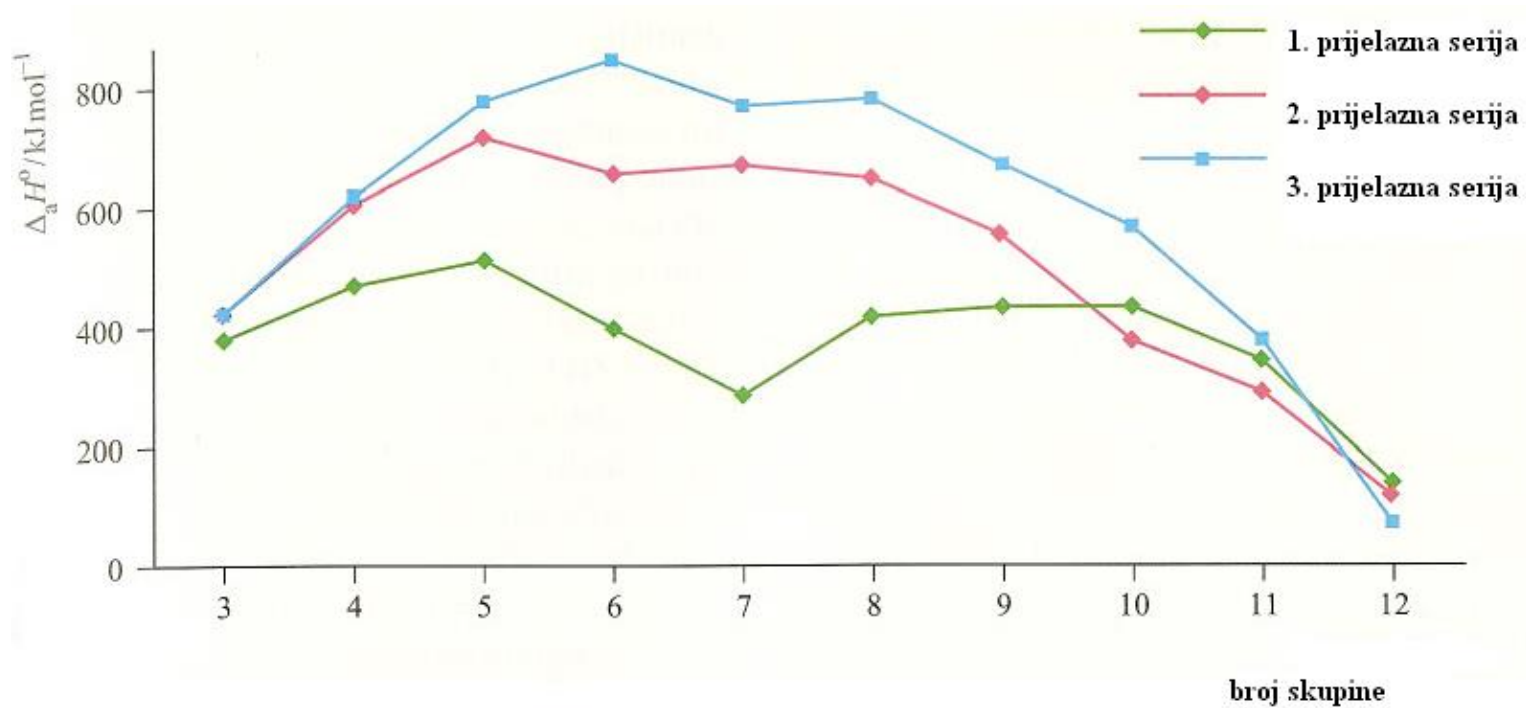
3.	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
[Xe] 4f ¹⁴	6s ² 5d ¹	6s ² 5d ²	6s ² 5d ³	6s ² 4d ⁴	6s ² 5d ⁵	6s ² 5d ⁶	6s ² 5d ⁷	6s ¹ 5d ⁹	6s ¹ 5d ¹⁰	6s ² 5d ¹⁰
T.T./K	1193	2506	3290	3695	3459	3306	2719	2041	1337	234
T.V./K	3730	5470	5698	5930	5900	5300	4403	4100	3080	630
Radius atoma	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155

Metali unutar pojedinih skupina 2. i 3. prijelazne serije ponašaju se vrlo slično: **imaju slične radijuse**: (LANTANOIDNA KONTRAKCIJA (3. serija) - smanjenje veličine radijusa u nizu lantanoidnih metala Ce-Lu koji su smješteni između La i Hf u 3. seriji prijelaznih metala d-bloka)

Posljedice lantanoidne kontrakcije:

1. Izomorfija kod spojeva elemenata 2. i 3. prijelazne
2. Energija kristalne rešetke, energija solvatacije, konstante stabilnosti kompleksa vrlo slične za parove 4d i 5d metala (a različite od 3d pripadnika iste skupine)
3. Sličnost se smanjuje s lijeva na desno (Zr i Hf te Nb i Ta kemijski gotovo identični, Mo i W vrlo slični, dok između Ag i Au te Cd i Hg postoje bitne razlike – usp. **AK1**: sličnost elemenata 5. i 6. periode p-bloka)<c

Entalpije sublimacije



Stabilni spojevi u pravilu u višim oksidacijskim stanjima od elemenata prvog prijelaznog niza (pogotovo u skupinama 4-7)
Atomi u nižim oksidacijskim stanjima jako meke Lewisove kiseline – stabilizirani u orgaanometalnim spojevima, metalnim karbonilima (kompleksima s CO) te spojevima s vezom metal-metal – KLASTERI:

a) Polinuklearni spojevi: M^{-I} do M^{+I}

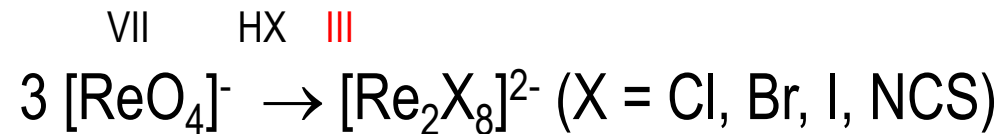
b) Halogenidi i kompleksni spojevi: M^{+II} ili M^{+III}

(Teži elementi u pravilu čine stabilnije klustere)

Prvi pripravljeni klaster Hg_2^{2+} (12 st.) \rightarrow tek u 20. stoljeću potvrđena dimerna priroda

Elementi 2. i 3. prijelazne serije rade klastere tipa b)

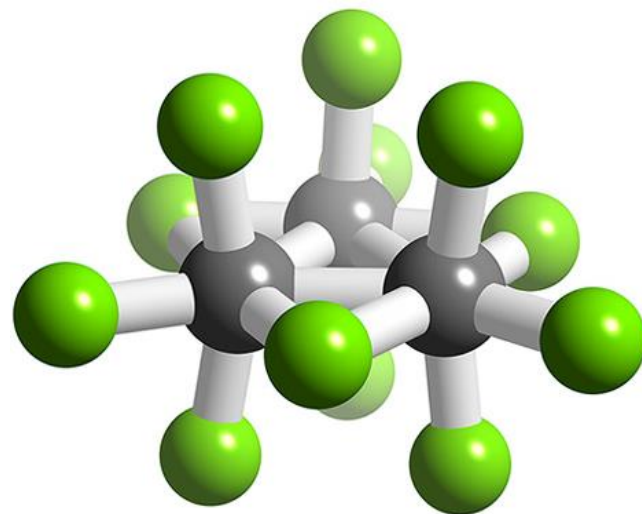
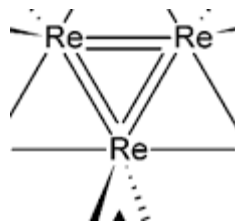
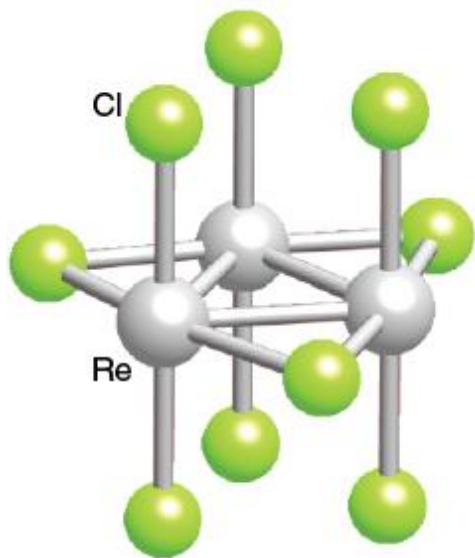
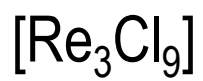
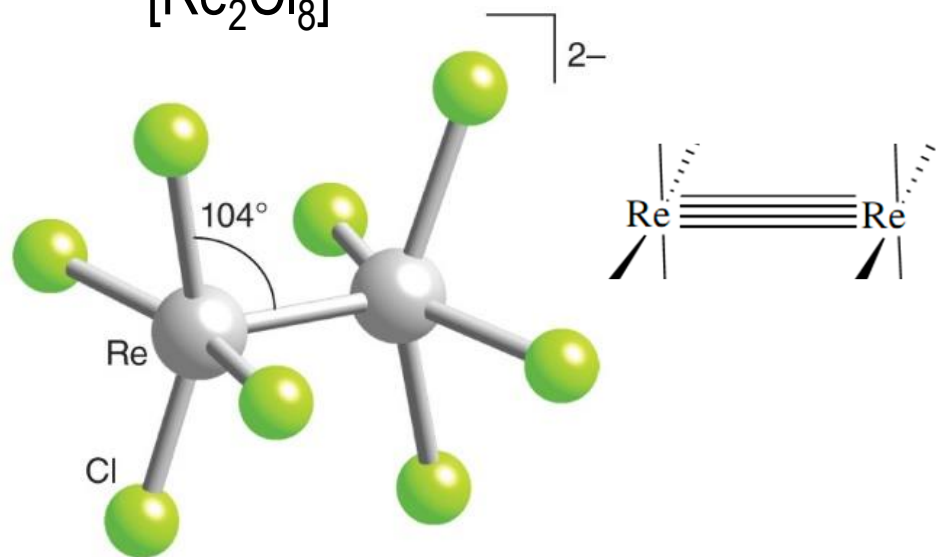
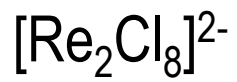
Najbolje ispitani dinuklearni klaster: $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$

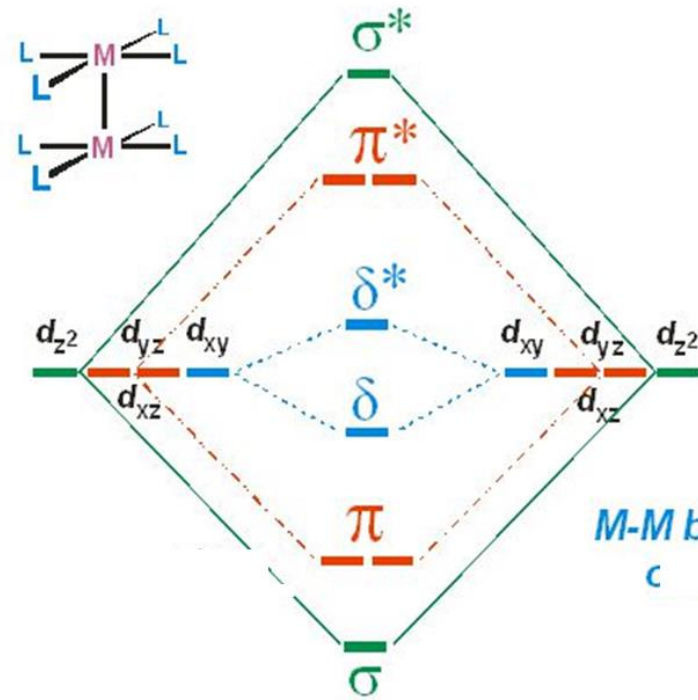


$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$: PRVI PRIMJER klastera s četverostrukom vezom metal-metal :

izostrukturan s $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

Plava boja posljedica prijelaza elektrona: $\sigma^2\pi^4\delta^2 \rightarrow \sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1}$

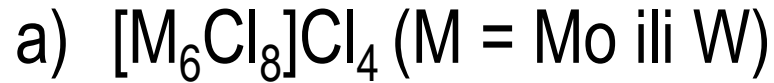




Elektroni	M-M veza
$d^1 - d^1$	—
$d^2 - d^2$	—
$d^3 - d^3$	—
$d^4 - d^4$	—

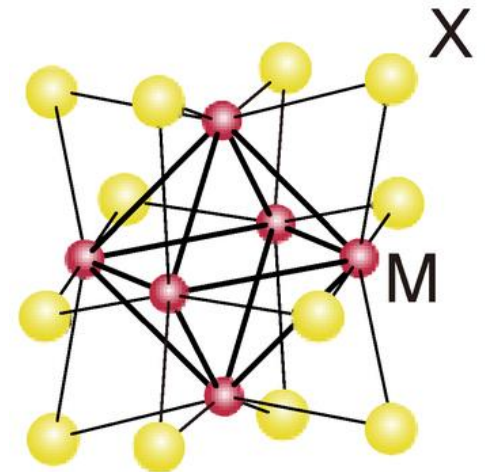
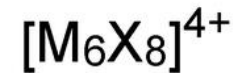
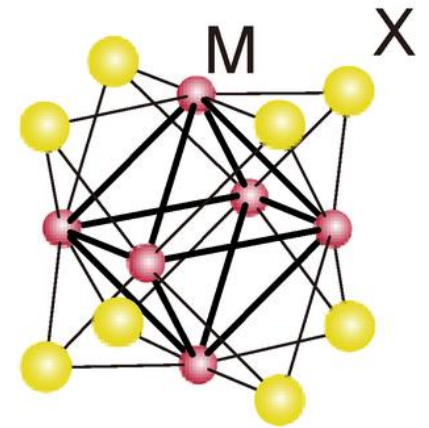
red veze metal-metal ovisi o broju d elektrona dostupnih za vezanje – za d^4 red veze je maksimalan (4) nakon toga opet pada (dodatni elektroni protuvezni)

➤ Heksanuklearni klasteri Nb, Ta, Mo i W:



(molibdenov stabilan, volframov se lako oksidira)

ili



Cirkonij i hafnij*

U prirodi se nalaze zajedno (u cirkonijevim mineralima obično 0,1-3% atoma cirkonija zamijenjeno hafnijevim) i teško se razdvajaju (kemijski jako slični)

Najvažnije oksidacijsko stanje +IV (poznato i nešto spojeva Zr(III) i vrlo malo Zr(II))

Karakteristični spoj – netopljivi bezbojni dioksid (ZrO_2 u širokoj primjeni kao iznimno tvrd, mehanički, kemijski i termički postojani keramički materijal; u kubičnoj modifikaciji kao dragi kamen; HfO_2 se rabi u malim količinama u elektronici)

Tetrahalogenidi: krutine (polimerne strukture), hlapljivi, ali manje nego titanijevi. U vodi hidroliziraju u oksihalogenide i(li) dioksidge.

*Y i La bit će obrađeni zajedno s elementima f-bloka



ZrO_2 (kubični, brušen)

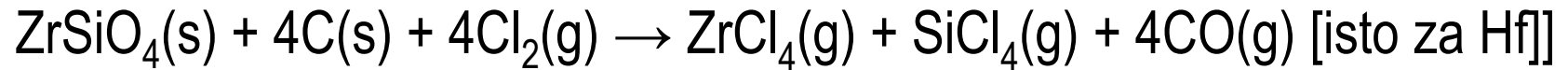


ZrO_2 (zubni implantati)

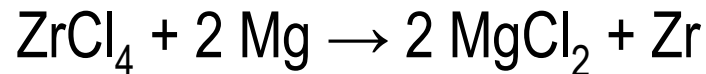


Hafnij (nazvan po latinskom imenu grada Kopenhagena) zadnji je otkriven od neradioaktivnih elemenata (1924.)

Glavna ruda cirkonija (i hafnija) – cirkon (ZrSiO_4) [za dobivanje Hf, $x(\text{Hf}) \approx 1-4\%$,]
Zbog visoke reaktivnosti, metali se dobijaju neizravno: prvo se iz ruda pripreve tetrakloridi žarenjem s koksom u struji klora:

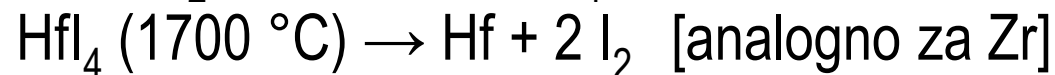


a elementarni metal se potom dobija redukcijom tetraklorida magnezijem

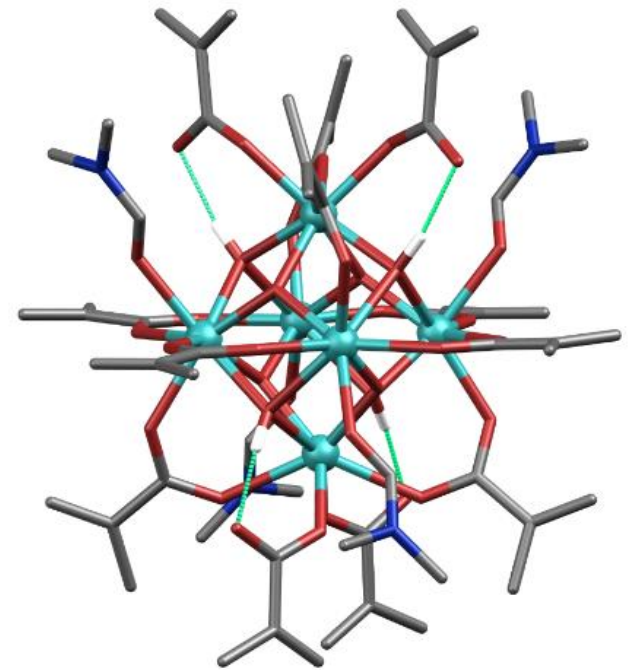
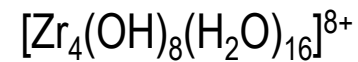
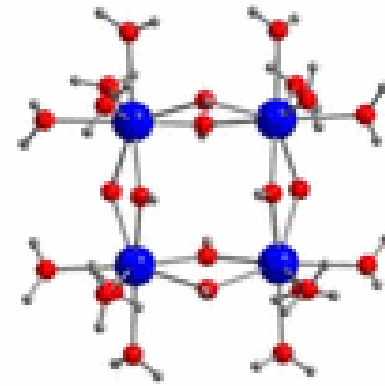


Hafnijev tetraklorid se nešto teže reducira, tako da se pažljivom kontrolom reakcijskih uvjeta može odjeliti cirkonij (reduciran) od hafnijevog tetraklorida, koji se reducira na isti način, ali pri nešto višoj temperaturi.

Dobiveni cirkonijihafnij su i dalje onečišćeni hafnijem (i cirkonijem) te se pročišćavaju prevođenjem u tetrajodid, opetovanim sublimacijama tetrajodida i potom dobivaju čisti njegovim termičkim raspadom:



Većina spojeva cirkonija i hafnija su netopivi uvodi, ili s vodom reagiraju stvarajući netopljive spojeve (najčešće dioksid). Iznimka je cirkonijev oksiklorid (cirkonil-klorid; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) koji u stvarnosti sadrži tetramerni kation $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, tako da je stvarna formula $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}] \text{Cl}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cirkonijevi karboksilati također često sadrže tetramerne i oktamerne jezgre u kojima cirkonijeve atome premošćuju okso- i hidrokso ligandi.



Cirkonijev bazični metakrilat – dimetilformamidni solvat $[\text{Zr}_8]$

Niobij i tantal

Kemijski vrlo slični (srodnost se odražava u imenima – Tantal i njegova kćer Nioba), u prirodi se uvijek nalaze zajedno, najčešće u mješovitom mineralu formule $(\text{Mn,Fe})[(\text{Nb,Ta})\text{O}_3]_2$ – ovisno o sastavu *kolumbit* (više Nb) ili *tantalit* (više Ta). Razdvajaju se nešto lakše od Zr i Hf (sitne, ali iskoristive, razlike u topljivosti fluoridnih kompleksa)

Najznačajnije oksidacijsko stanje +V (oksidi, svi pentahalogenidi, oksohalogenidi), spojevi nižih oksidacijskih stanja jaki reducenski (pogotovo tantalovi).

Oksidi (+V) donekle amfoterni, netopljivi u vodi, otapaju se u kiselinama (stvaraju oksokatione) i u jakim lužinama (daju niobate, $[\text{NbO}_4]^{3-}$, odnosno tantalate, $[\text{TaO}_4]^{3-}$)



Tantal



Nioba (+ suprug
Amfion i djeca)

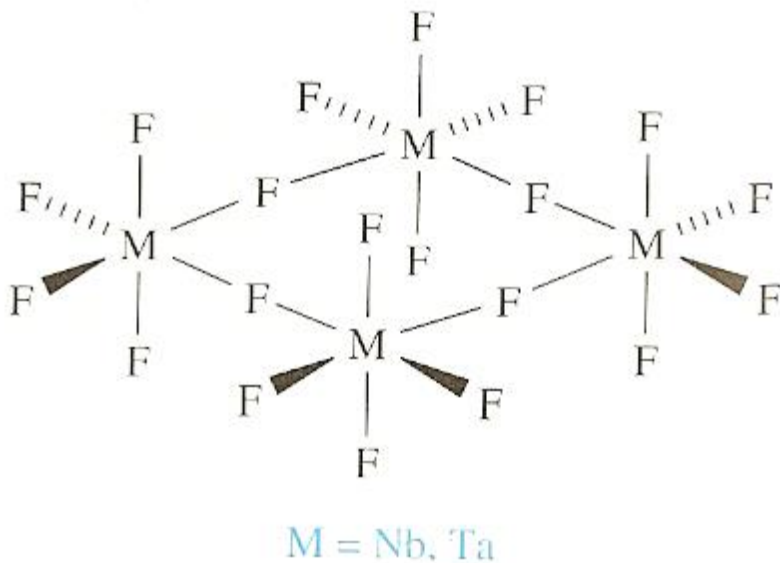
Halogenidi Nb(V) i Ta(V):

$\text{MX}_5(\text{g})$ - monomerne molekule

$\text{MF}_5(\text{s})$ - tetramerne molekule

$\text{MX}_5(\text{s})$ - dimerne molekule;

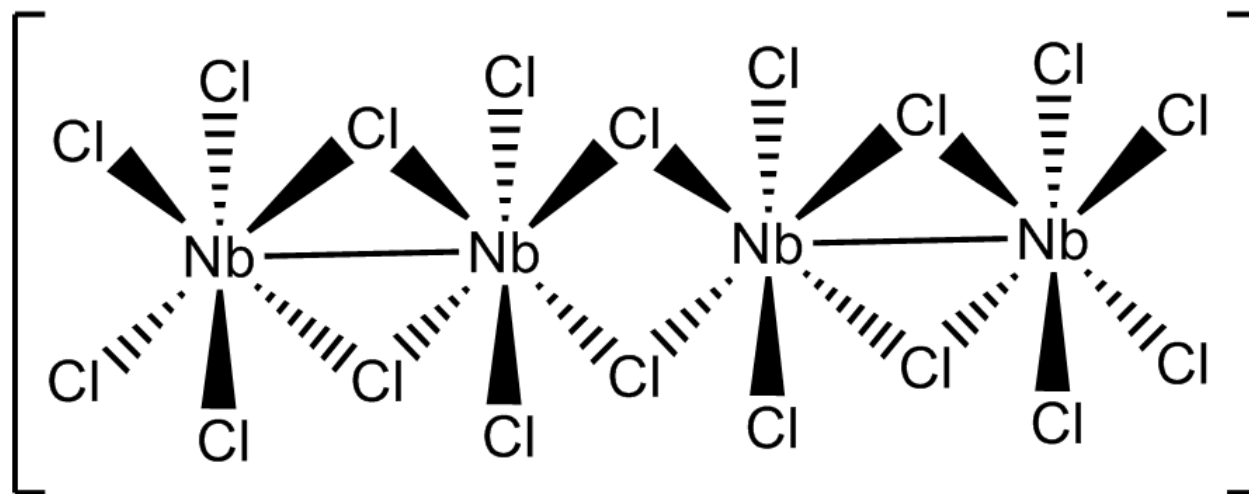
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



Smjesa TaF_5/HF : *superkiselina* (protonira ugljikovodike)

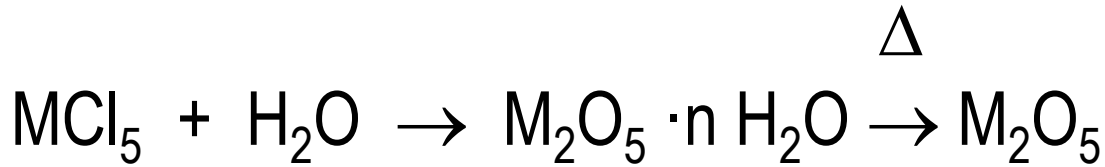
Halogenidi Nb(IV) (4d¹) i Ta(IV) (5d¹): MX₄ X= Cl, Br, I

dijamagnetični ili (slabo) paramagnetični



Niža oksidacijska stanja: klasteri → M₆X₁₄, M₆X₁₂, M₆X₁₅

Halogenidi Nb(V) i Ta(V):



(S vlagom iz zraka daju oksihaloigenide NbOX₃; (pogotovo niobijevi, osim NbI₅ koji je na zraku stabilan), a u suvišku halogenida nastaju oksihalogenidni kompleksi npr [NbOF_n]³⁻ⁿ (n = 5-7) i [NbOCl_n]³⁻ⁿ (n = 4, 6).

Oksoanioni:

Osim jendostavnih niobata i tantalata stvaraju i polioksoanione:

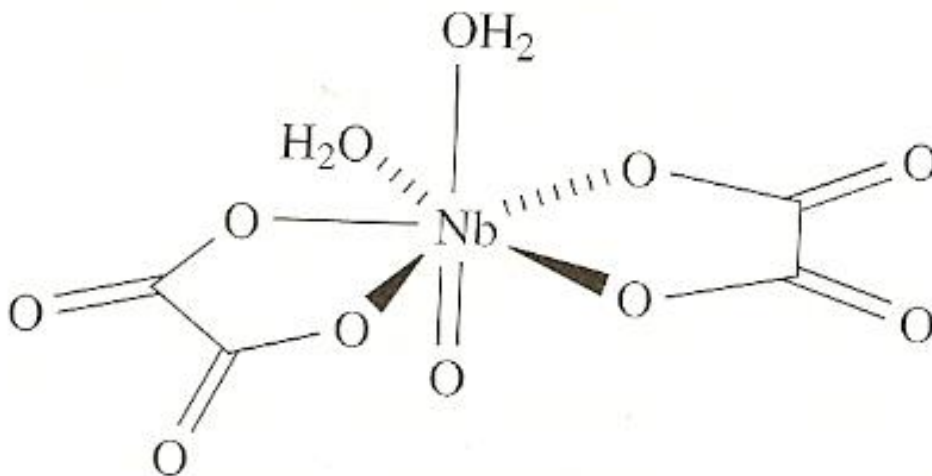
Nb₆O₁₉⁸⁻ izostrukturan s M₆O₁₉²⁻ M = Mo(VI) ili W(VI)

Nb₁₀O₂₈⁶⁻ izostrukturan s V₁₀O₂₈⁶⁻

Kompleksni spojevi: K.B. 6-8

Halogenidi: $[\text{MF}_6]^-$, $[\text{MF}_7]^{2-}$, $[\text{MF}_8]^{3-}$

O,N-donori: $[\text{NbO}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Nb}(\text{NCS-}\kappa\text{N})_6]^-$



Molibden i volfram

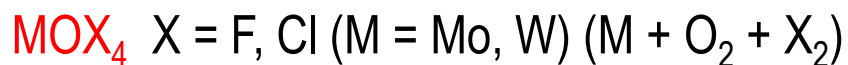
Kemijski slični, ali ne koliko i prethodni parovi – rade slične spojeve, ali donekle različitih svojstava (puno ih se lakše razdvaja), dobivaju se zasebno (iz različitih ruda). Tvrdi metali vrlo visokih tališta. Oba se uvelike rabe u metalurgiji.

Najznačajnije (i najstabilnije) oksidacijsko stanje +VI (za razliku od Cr(VI) jako slabi oksidansi). Spojevi nižih oksidacijskih stanja su rijetki, često nestabilni (reducenci) iako mogu biti i prilično stabilni (ovisno o ligandima i/li protuionima).

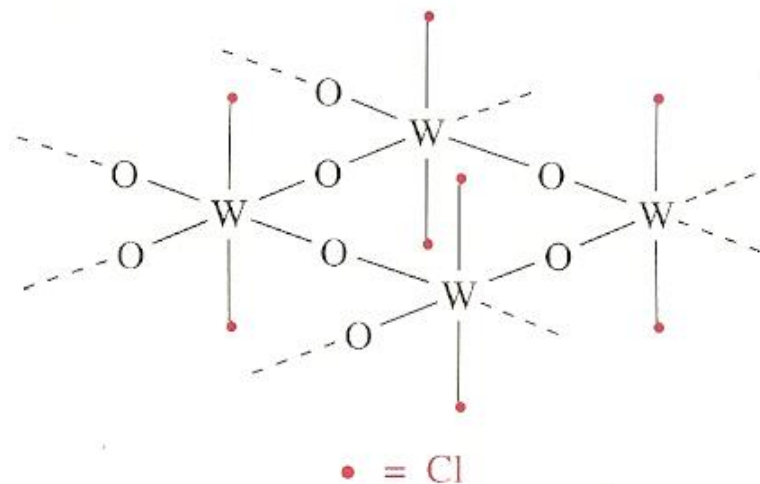
Najznačajniji spoj Mo(IV): *molibdenit* – MoS_2 – glavna ruda molibdena i sredstvo za podmazivanje).



Spojevi Mo i W:

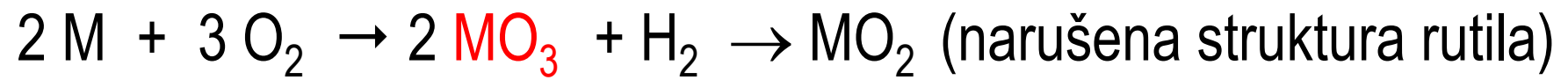


MOX_4 i MO_2X_2 – slojevite strukture

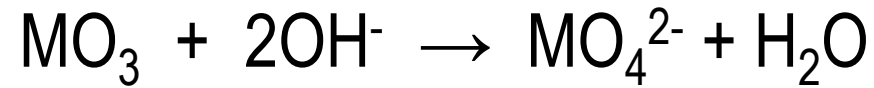


Pentahalogenidi, MX_5 : $M + X_2$ ($X = F, Cl, Br$)

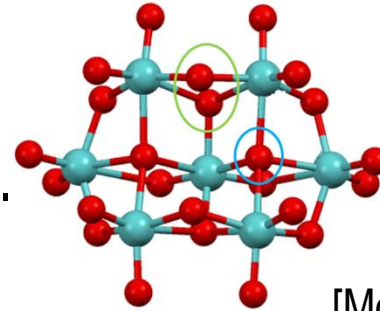
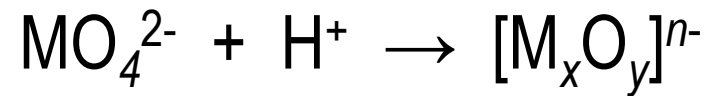
MF_5 - tetramerne molekule (kao NbF_5 i TaF_5)



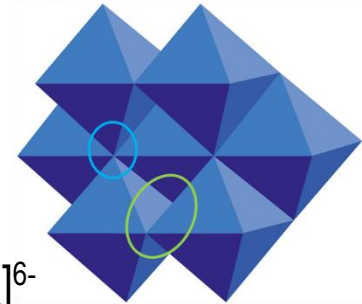
Otapanjem u lužinama trioksidi daju (*orto*-) molibdate i volframate



Zakiseljavanjem otopine oligomeriziraju.



$[Mo_7O_{24}]^{6-}$



pri tome izgleda da ne nastaju jednostavni di- i tri nuklearni anioni (osim u vrlo malim količinama). U slučaju molibdena, dominantna vrsta koja prva nastaje zakiseljavanjem je hepramolibdat ($[Mo_7O_{24}]^{6-}$), a dalje oktamolibdat ($[Mo_8O_{26}]^{4-}$) i dalje još veći anioni dok u konačnici ne istaloži trioksid.

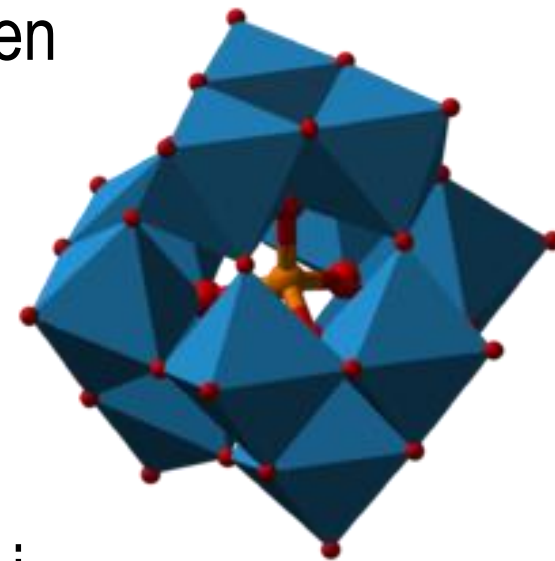
U otopini su ipak prisutne male količinenmoglih drugih vrsta u ravnoteži koja se brzo uspostavlja (ovisno o protuionu, mogu se izolirati)

Osim **izopolianiona** (sastoje se samo od stoma jednoga metala i kisika, npr $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ i $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; $[\text{W}_6(\text{OH})\text{O}_{20}]^{5-}$ i $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$), molibden i volfram tvore i **heteropolianione** (sadrže i dodatne atome, npr. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ i $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$).

Najznačajniji **heteropolianioni**:

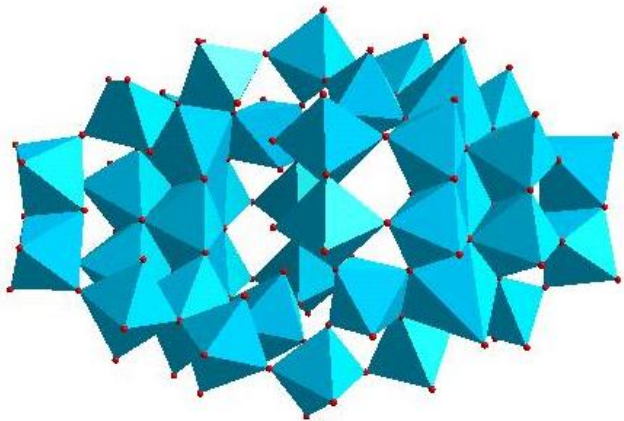
fosfomolibdat $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (i fosfovolframat, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) - rabe se kao bojila u kromatografiji i histologiji te kao katalizatori

silikovolframat ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) – industrijski katalizator za acetiliranje etena (proizvodna etilacetata) i oksidaciju etena (proizvodnja octene kiseline)

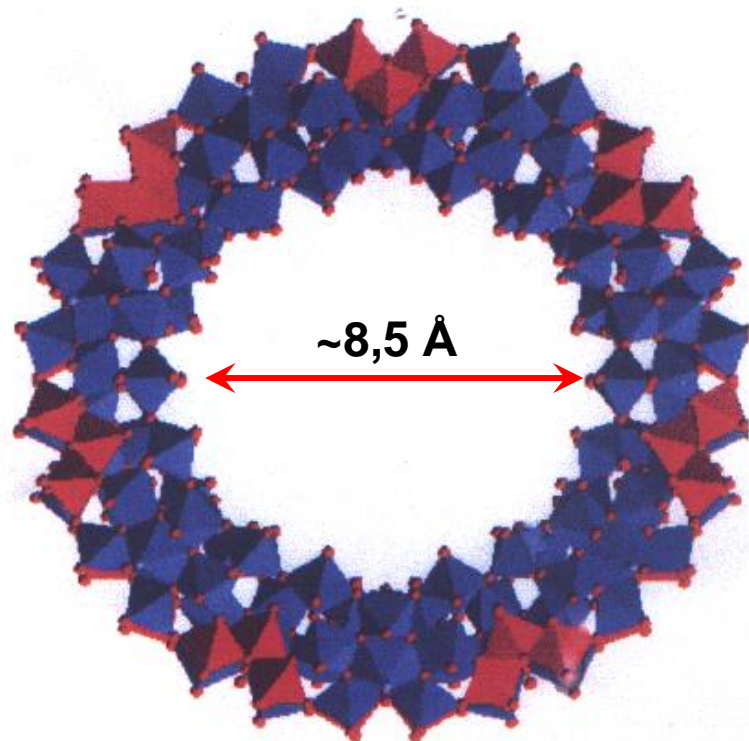


$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ i $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ pripadaju skupini heteropolianiona 'Kegginove' strukture – heteroatom je tetraedarski koordiniran s 4 kisikova atoma, okružen a 12 oktaedarski koordiniranih atoma molibdena/volframa

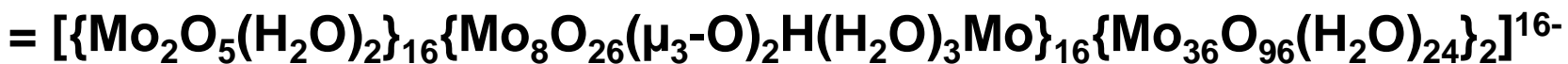
Polioksoanioni (i **izopolianioni** a pogotovo **heteropolianioni**) mogu se djelomično reducirati, pri čemu nastaju anioni s mješovitim oksidacijskim stanjima (V/VI) u pravilu intenzivno obojani (naboj delokaliziran preko cijelog aniona) i često vrlo složenih struktura.



(Mo_{36}) – '*nanolimun*'

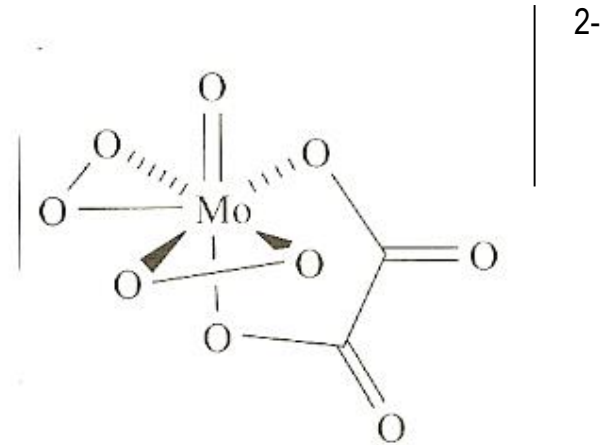
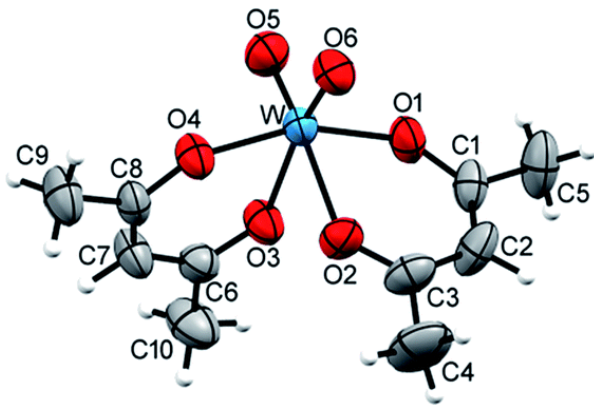


(Mo_{248})



Kompleksni spojevi: monomerni, dimerni i polimerni

monomerni: $[MF_7]^-$, $[MF_8]^{2-}$, $[WO_2(acac)_2]$ ili $[MoO(O_2)_2(ox)]^{2-}$



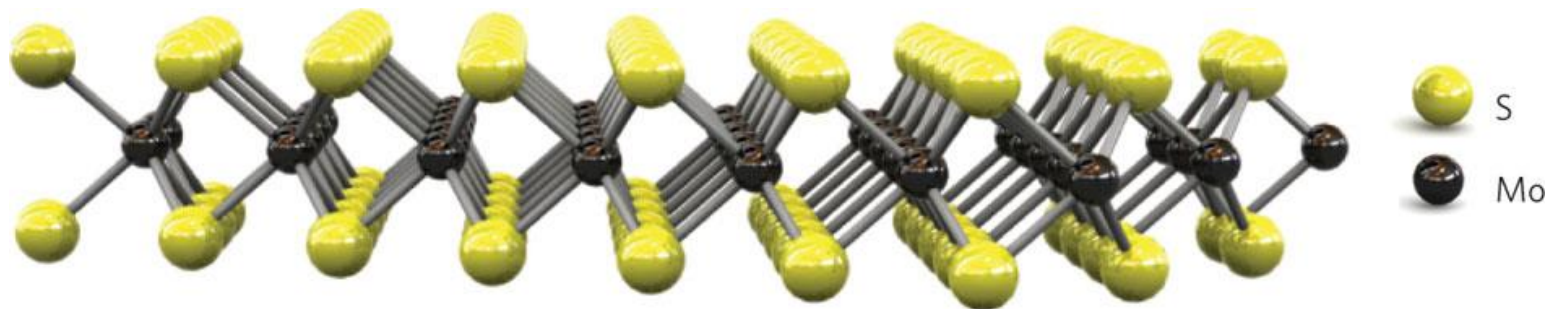
Dimerni kompleksi M(V) $[M_2O_4X_2]$ ili $[M_2O_3X_4]$ -dijamagnetični

Mn(IV):i W(IV)

MoS₂ (molibdenit) – neprozirna krutina plavkastog metalnog odsjaja



Zbog slojevite strukture (slojevi kovalentno vezanih atoma molibdena i sumpora, a među slojevima samo slabe interakcije) savršeno kalav – slojevi klize jedan uz drugi i kristal puca na listiće (usp.grafit). U smjesi s mineralnim uljem rabi se kao sredstvo za podmazivanje.

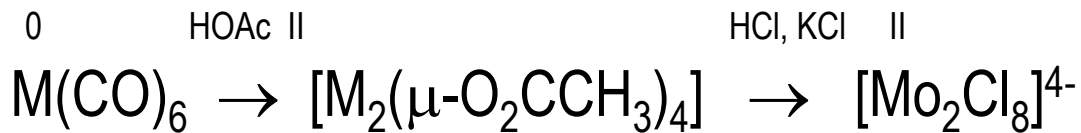


[M(CN)₈]⁴⁻ kinetički inertni (oktacijanomolibdat(IV)) - prvi primjer dodekaedarske geometrije u kemiji kompleksnih spojeva (1939.) Postoje i ekvivalentni kompleksi molibdena i volfemama(V) – [M(CN)₈]³⁻ – neuobičajeno stabilni (ne mogu se oksidirati u (VI) niti permanganatom)

M(III) i M(II) – većinom klasteri; mononuklearni kompleksi rijetki;

višestruke veze metal-metal

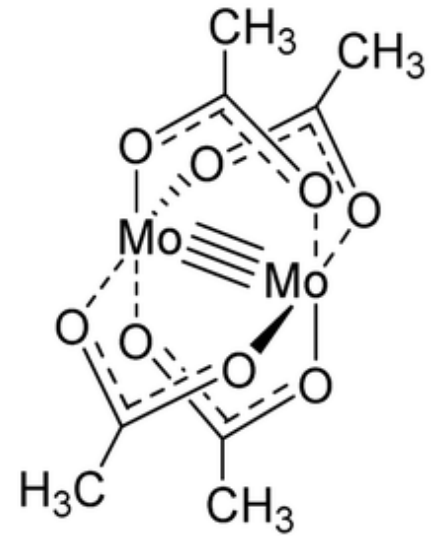
Molibdenov i volframov(II) acetat



Strekturom slični kromovu, ali puno manje Lewisove kiselosti na metalnim atomima – za razliku od kromovog nisu hidrati.

Dodatkom jače Lewisove baze (npr piridina) mogu stvarati adukte

($[\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{py})_2]$) ali su nestabilni i lako gube dodatnumolekulu (piridin)



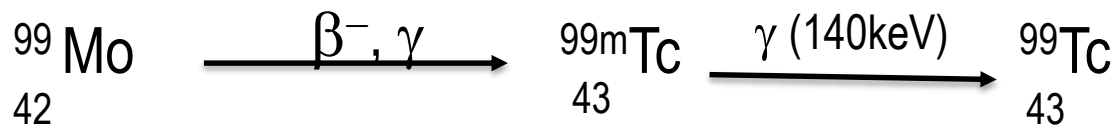
Tehnecij i renij

1925. zajedno otkriveni elementi 43. i 75. kao slabo zastupljena onečišćenja u kolumbitu i izvorno nazvani mazurij (Masuria u Poljskoj) i renij (Rhenus = Rajna), ali je otkriće 43. elementa osporeno. 1936. dobiven je slučajno u ciklotronu i 1937. izoliran te nazvan tehnećij ($\tau\epsilon\chi\upsilon\eta\tau\acute{o}\varsigma$, = umjetan). Tehnećij se rabi kao izvor β zraka te za radioaktivno obilježavanje u nuklearnoj medicini. Renij se rabi u visokotemperaturnim slitinama (npr. za mlazne motore) i kao katalizator

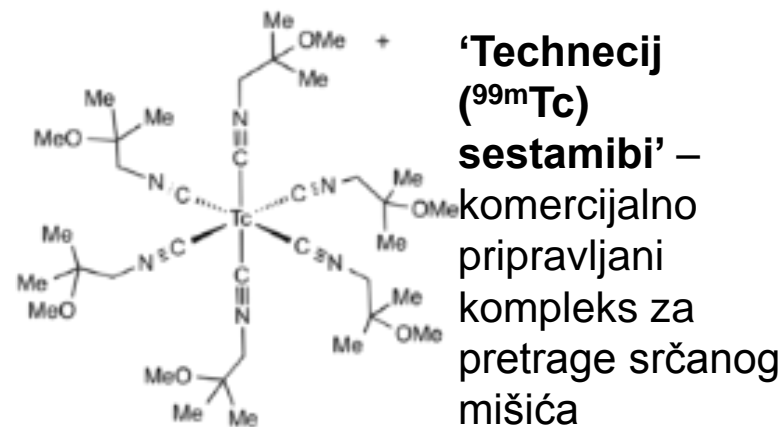
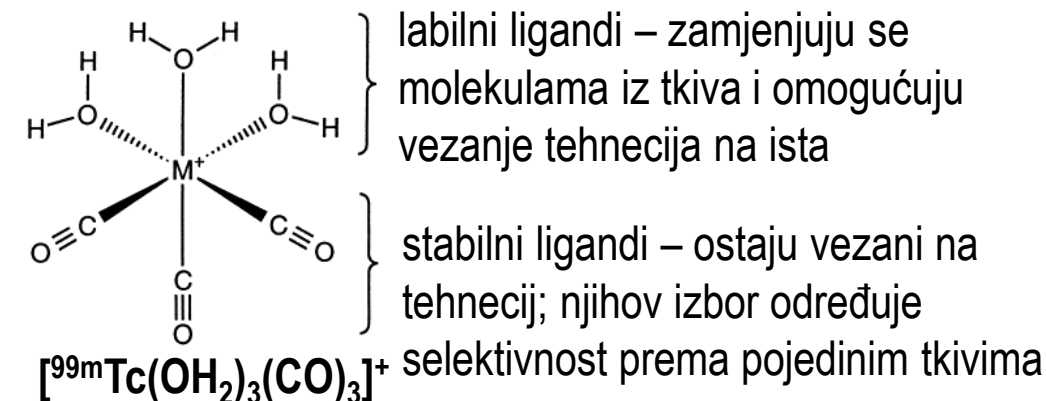
Najvažnija oksidacijska stanja (+III), +IV i +VII (kod renija još i +V). Dioksidi amfoterni, kiseliji od manganovog i zanemarivo slabi oksidansi, s oksidirajućim kiselinama lako daju pertehnate i perrenate (oksidansi, ali puno slabiji od permanganata)

Tehnecij je najlakši element koji nema stabilnih izotopa, najstabilniji su ^{97}Tc i ^{98}Tc (oba s $t_{1/2} \approx 4,2 \cdot 10^6$ god.) Prvi pripremljeni izotop (i danas najčešće proizveden i korišten) je ^{99m}Tc ($t_{1/2} \approx 6$ dana); 'm' označava metastabilni nuklearni izomer (postoji i 'stabilni' ^{99}Tc s $t_{1/2} \approx 2,11 \cdot 10^5$ god.)

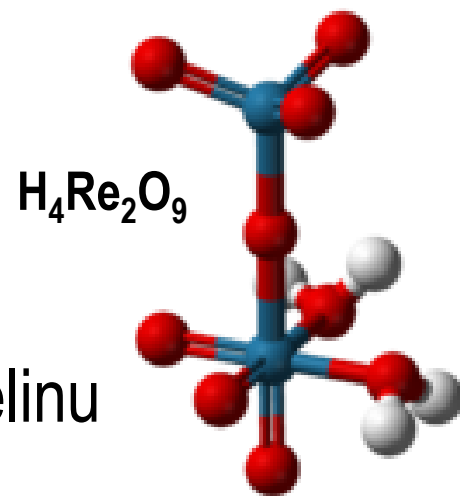
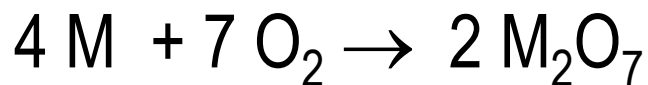
^{99m}Tc se dobija β raspadom ^{99}Mo



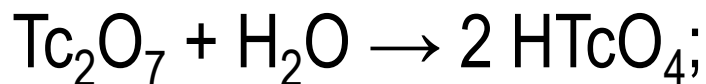
Relaksacijom $^{99m}\text{Tc} \rightarrow {}^{99}\text{Tc}$ emitira se karakteristično γ -zračenje koje se lako detektira – razni kompleksi ^{99m}Tc mogu se vezati na razna tkiva i time omogućuju radiološke pretrage. Tradicionalno se rabio $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$, danas razni kompleksi Tc(III) i Tc(IV), s različitim ligandima koji omogućuju specifično vezanje na određene vrste tkiva.



Gorenjem na zraku Tc i Re daju odgovarajuće (VII) okside (žute hlapljive krutine)



koji su kiseli i daju pertehnecijevu i perrenijevu kiselinu



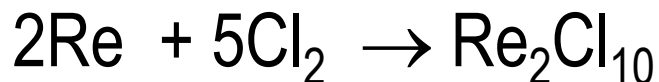
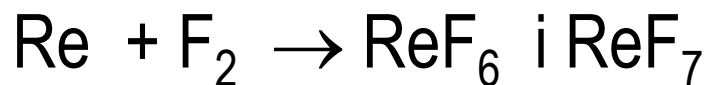
(u slučaju renija, oksidni most se pri tome očuva – kiselina $H_4Re_2O_9$ neobične dimerne strukture



Pertehnat i perrenat su ekvivalentni permanganatu (MO_4^-); iako pri visokim vrijednostima pH perrenat prelazi u mezoperrenat (MO_5^{3-}).

Slabi su oksidansi (kao i odgovarajuće kiseline) su puno slabiji oksidansi te bezbojni (vrpca prijenosa naboja s liganda na metal odgovorna za boju MnO_4^- pada u ultraljubičasti dio spektra.

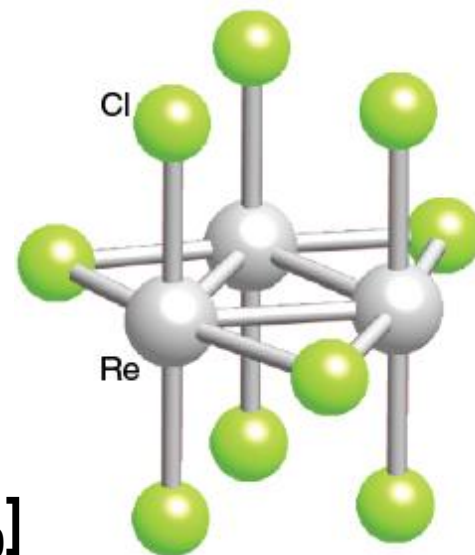
U reakciji s fluorom i klorom daju penta i heksahalogenide (a renij i heptafluorid). Poznata su oba heksaklorida (iako ReCl_6 ne nastaje izravno iz elemenata) i heksafluorida.



Heksahalogenidi lako disproporcioniraju na spojeve oksidacijskih stanja +VII i +IV



Halogenidi nižih oksidacijskih stanja rade klasterne



S halogenidima i pseidohalogenidima rade i mnoge komplekse – u nižim oksidacijskim stanjima često s vezama metal-metal, osim s mekim bazama kao ligandima

