

PRELAZNI ELEMENTI



PRELAZNI ELEMENTI

ELEMENTI od 3. do 11. grupe SA
DELIMIČNO POPUNJENIM:

d-ORBITALAMA

- prvi prelazni niz (elementi 4. periode)
- drugi prelazni niz (elementi 5. periode)
- treći prelazni niz (elementi 6. periode)
- četvrti prelazni niz (elementi 7. periode)

A periodic table of elements where transition metals (groups 3-10) are highlighted in red. The table includes element symbols, atomic numbers, and names. The lanthanoid and actinoid series are shown at the bottom.

f-ORBITALAMA

- lantanoidi
- aktinoidi

ELEMENTI 12. grupe (grupa cinka)
NISU prelazni elementi, ali spadaju
u d-elemente – imaju **potpuno**
popunjene d-orbitale!

Uslov je da su d-orbitale **delimično** popunjene,
bilo u elementarnom stanju bilo u jedinjenjima.

ELEMENTI 4. PERIODE



Sc

Ti

V

Cr

Mn



Fe

Co

Ni

Cu

Zn

TRENDOVI PROMENA OSOBINA - elementi 4. periode

K 227	Ca 197	Sc 162	Ti 147	V 134	Cr 128	Mn 127	Fe 126	Co 125	Ni 124	Cu 128	Zn 134	Ga 135	Ge 122	As 120	Se 119	Br 114	Kr 112
----------	-----------	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

ATOMSKI RADIJUS (pm)

K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
----------	-----------	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

ELEKTRONEGATIVNOST

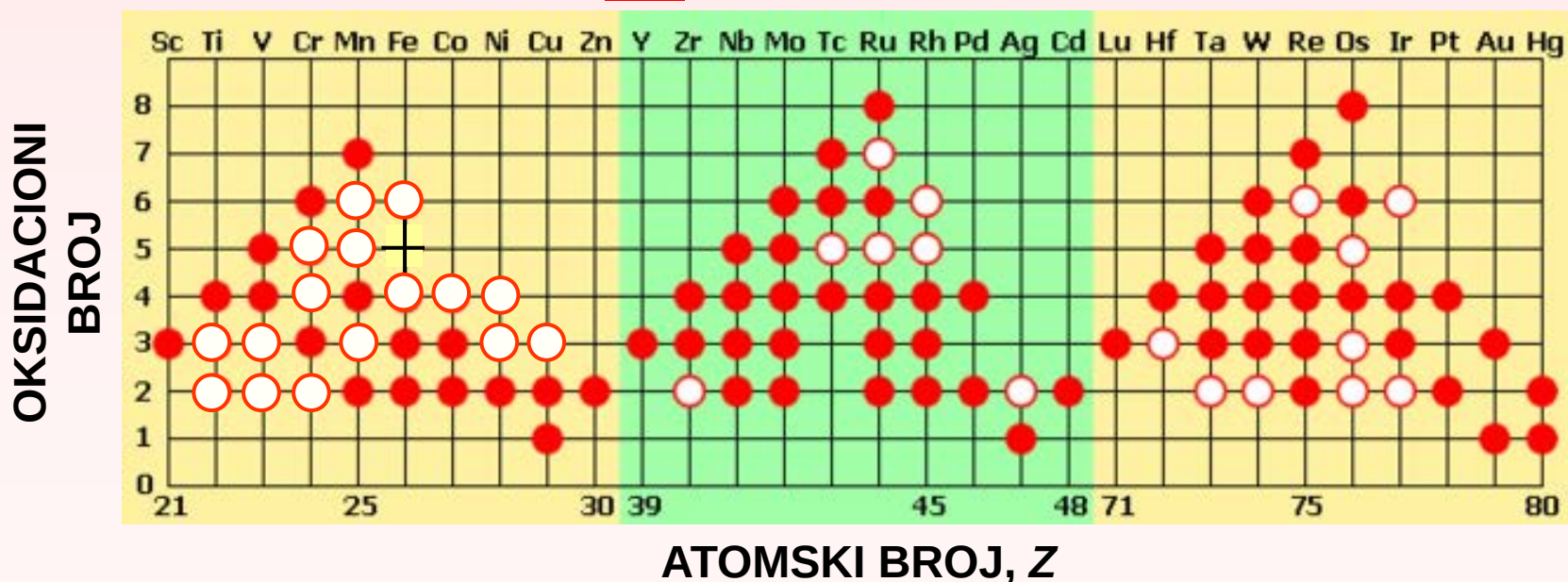
K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 757	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 761	As 947	Se 941	Br 1143	Kr 1351
----------	-----------	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------	------------

ENERGIJA PRVE JONIZACIJE (kJ mol^{-1})

PROMENE SU MNOGO MANJE NEGO KADA SE POREDE ELEMENTI
GLAVNIH GRUPA - **VELIKA SLIČNOST I PO HORIZONTALI!**

ZAJEDNIČKA SVOJSTVA PRELAZNIH ELEMENATA:

1. SVI PRELAZNI ELEMENTI SU METALI - **PRELAZNI METALI** (zbog d-elektrona imaju više TT i TK, tvrdi su i bolje provode struju i toplotu nego metali glavnih grupa)
2. SKORO SVI PRELAZNI ELEMENTI GRADE JEDINJENJA U KOJIMA POSTOJI JON M^{2+}



3. SKORO SVI PRELAZNI ELEMENTI GRADE VIŠE VRSTA JEDINJENJA SA RAZLIČITIM STEPENIMA OKSIDACIJE

ZAJEDNIČKA SVOJSTVA PRELAZNIH ELEMENATA, dalje:

4. SVI PRELAZNI ELEMENTI GRADE KOMPLEKSNA JEDINJENJA

5. VEĆINA JEDINJENJA I JONA PRELAZNIH ELEMENATA JE OBOJENA – zbog cepanja energetskih nivoa d-orbitala pod uticajem liganada



$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ K_2CrO_4 NiCl_2 CuSO_4 KMnO_4

6. NEKA JEDINJENJA PRELAZNIH ELEMENATA SU PARAMAGNETIČNA - zbog nesparenih elektrona

ZAJEDNIČKA SVOJSTVA PRELAZNIH ELEMENATA, dalje:

7. OSIM PLEMENITIH METALA (PLATINSKI METALI, ELEMENTI GRUPE BAKRA I ŽIVA), SVI PRELAZNI ELEMENTI IMAJU NEGATIVNE VREDNOSTI E° - lako reaguju sa kiselinama, mada ih kiseline čiji anjoni imaju oksidaciona svojstva pasiviraju

M^{2+} (4. perioda)		E° , V	
$Ti^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ti(s)$	-1.63
$V^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$V(s)$	-1.19
$Cr^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cr(s)$	-0.91
$Mn^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Mn(s)$	-1.18
$Fe^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Fe(s)$	-0.44
$Co^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Co(s)$	-0.28
$Ni^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ni(s)$	-0.25
$Cu^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cu(s)$	0.34
$Zn^{2+}(aq)+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$Zn(s)$	-0.76

8. SAMI PRELAZNI ELEMENTI I MNOGA NJIHOVA JEDINJENJA (oksidi i kompleksi) IMAJU KATALITIČKA SVOJSTVA

©TME

HROM, Cr (ELEMENT 6. GRUPE)

- hrom i hromni čelici koriste se kao konstrukcioni materijali u hemijskoj industriji i u domaćinstvu (zbog velike tvrdoće i hemijske otpornosti - „nerđajući”)
- hromiranje – prevlačenje drugih metala tankim slojem hroma



Cr: $3d^5 4s^1$ (ne $3d^4 4s^2$!!!)

- OKSIDACIONI BROJEVI: **II, III, VI**

Cr(III) - najstabilnije oksidaciono stanje hroma

Cr₂O₃(s) – **zelen**

- dobija se termičkim razlaganjem (NH₄)₂Cr₂O₇ ili zagrevanjem Cr(OH)₃
- nerastvorljiv u vodi, nerastvorljiv u kiselinama i bazama

„kiselo topljenje”: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$

„alkalno topljenje”: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

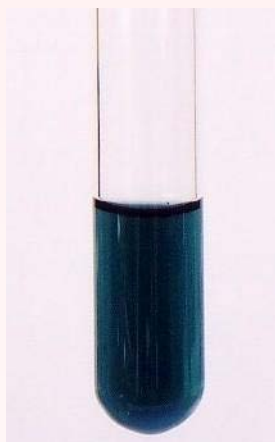
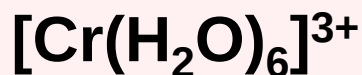
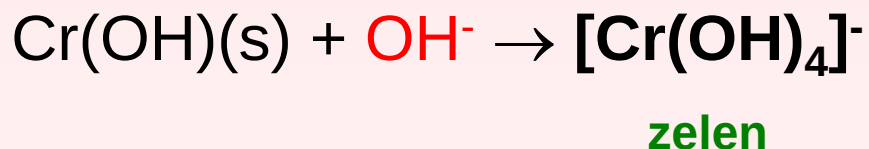
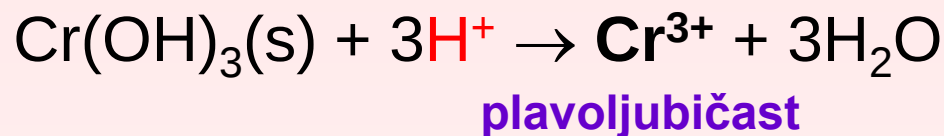
„oksidaciono alkalno topljenje”:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Cr(III), dalje...



- slabo rastvorljiv
- amfoteran

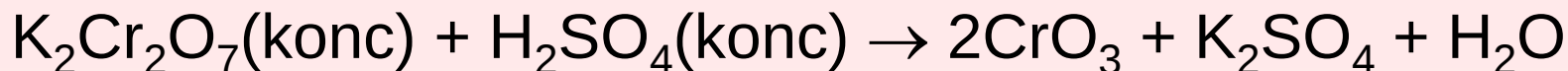


- soli su najčešće zelene boje
- hidrolizuje KISELO!
- gradi stipse, $\text{KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – hromna stipsa
- gradi komplekse (KB = 6)

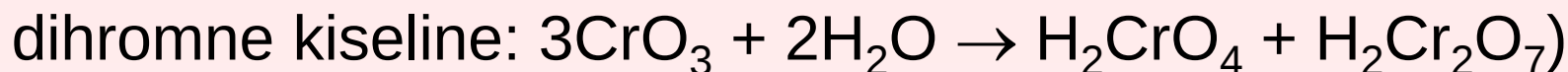
Cr(VI)

CrO₃(s) – crven

- dobija se iz koncentrovanih rastvora dihromata:



- dobro se rastvara u vodi (anhidrid hromne i



H₂CrO₄, **HROMNA KISELINA**

(soli: **HROMATI**)

$$K_{a,1} = 1,8 \quad K_{a,2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

H₂Cr₂O₇, **DIHROMNA KISELINA**

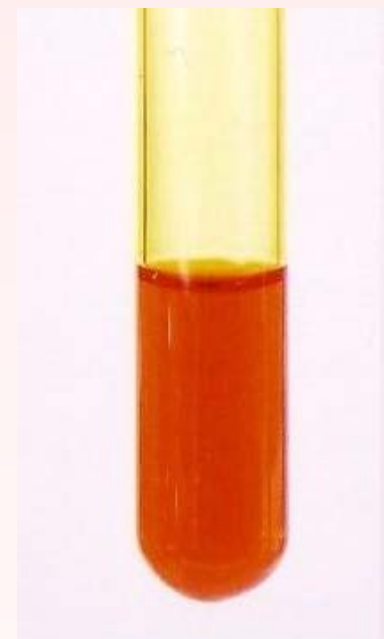
(soli: **DIHROMATI**)

$$K_{a,1} > 10 \quad K_{a,2} = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

©TMF

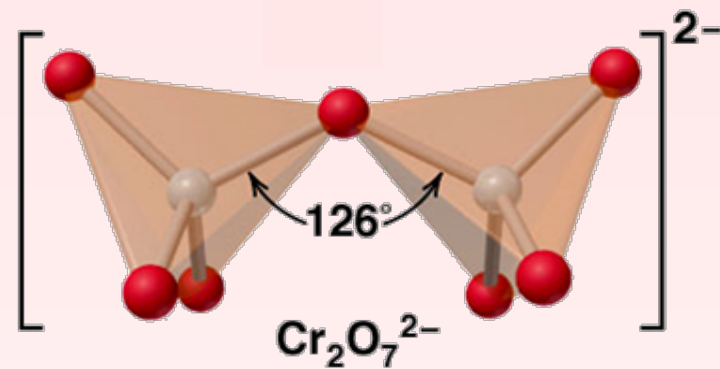
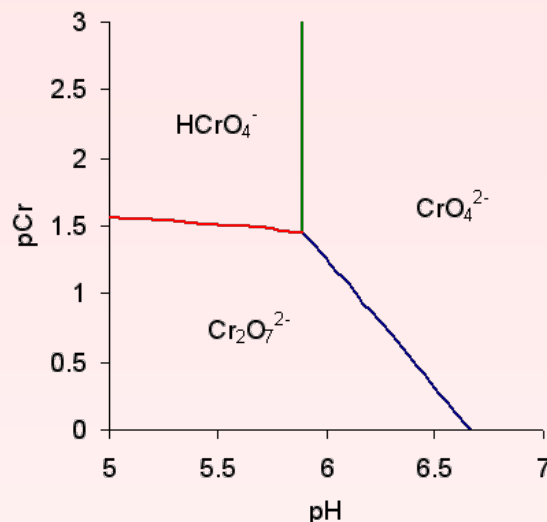
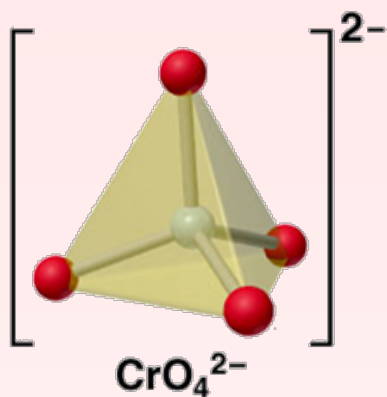
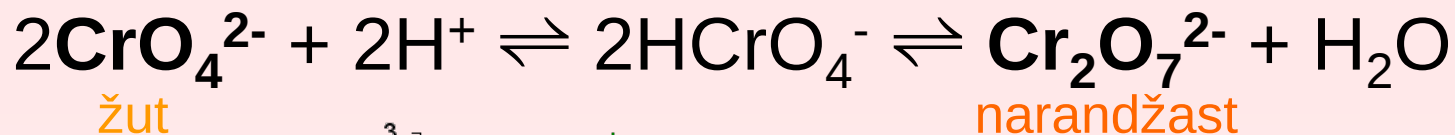


CrO₄²⁻



Cr₂O₇²⁻

Cr(VI), dalje...



- **HROMATI** imaju znatno **manje** K_s od **DIHROMATA**, tako da pri dodatku Ag^+ , Pb^{2+} ili Ba^{2+} u rastvore $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dolazi do taloženja **HROMATA** (Ag_2CrO_4 , PbCrO_4 , BaCrO_4)
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ **vrlo jako O.S.** u kiselj sredini:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1,38 \text{ V}$$

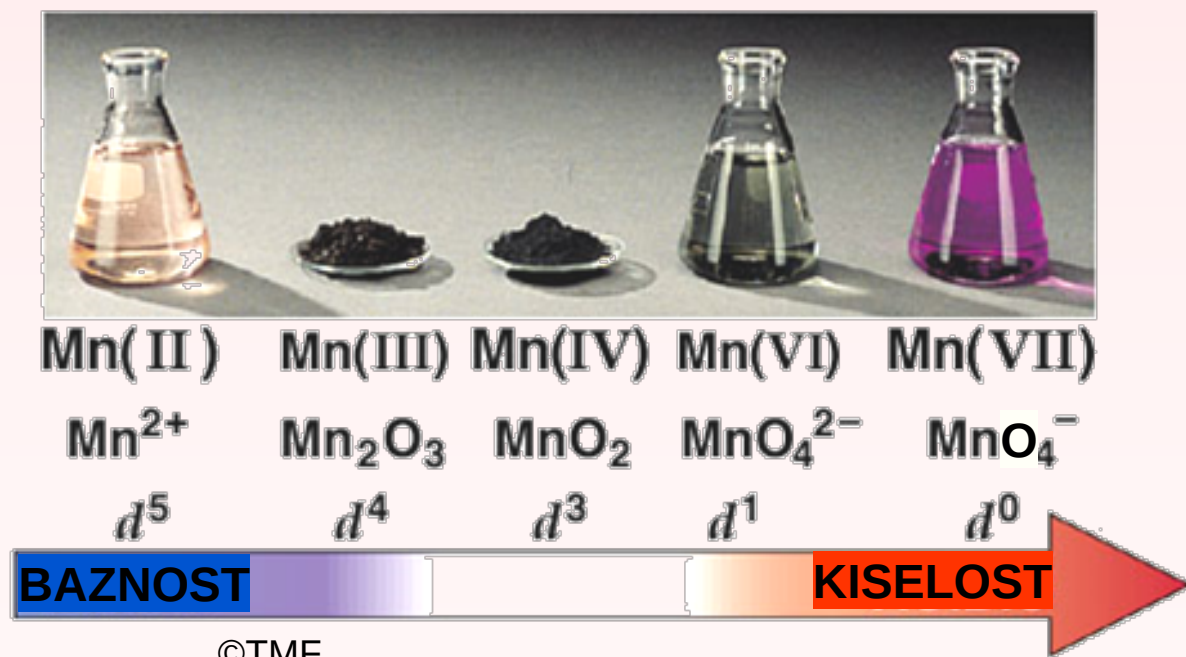
MANGAN, Mn (ELEMENT 7. GRUPE)

- najvažniji minerali Mn: **piroluzit**, MnO_2 , **hausmanit**, Mn_3O_4 i **rodohrozit**, MnCO_3
- više od 90 % Mn se koristi za legiranje čelika
- najpoznatija legura Mn: **feromangan** (80 % Mn i Fe_2O_3)



- OKSIDACIONI
BROJEVI:

II, III, IV, VI, VII



Mn(II) - najstabilnije oksidaciono stanje u kiseloj sredini

$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ – bledoružičast

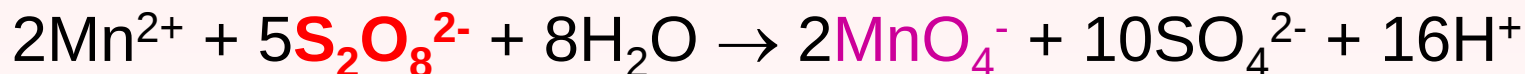
- reaguje sa OH^- i nastaje $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$

$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$

- bele boje, NEMA amfoterna svojstva

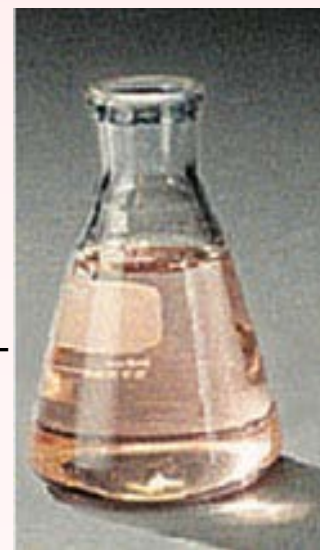
- spontano se oksidiše sa O_2 iz vazduha i nastaje $\text{MnO}_2(\text{s})$

Mn(II)-jedinjenja mogu da se oksidišu do viših oksidacionih stanja samo sa **VRLO JAKIM O.S!**



Mn²⁺-jon gradi komplekse (KB = 6)

©TMF

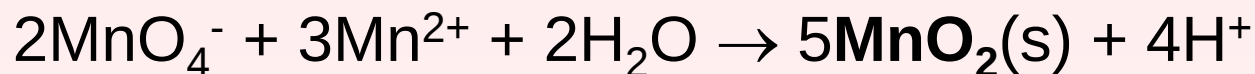


Mn^{2+}

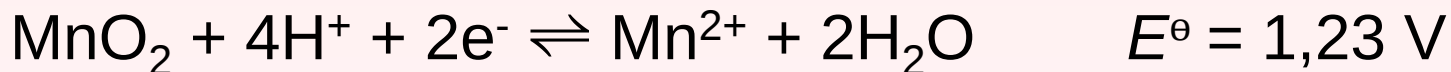
Mn(IV) - jedinjenja stabilna u neutralnoj i slabo baznoj sredini

MnO₂(s)

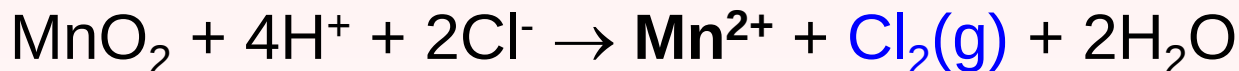
- crn (dehidratiran) ili mrk (dobijen iz vodenih rastvora)
- dobija se oksidacijom Mn(II)-jedinjenja u baznoj sredini ili sinproporcionisanjem Mn(VII)- i Mn(II)-jedinjenja:



- MnO₂ **vrlo jako O.S.** u kiseloj sredini:



- u reakciji sa HCl(konc.) MnO₂ **NE** daje **Mn(IV)-soli**:



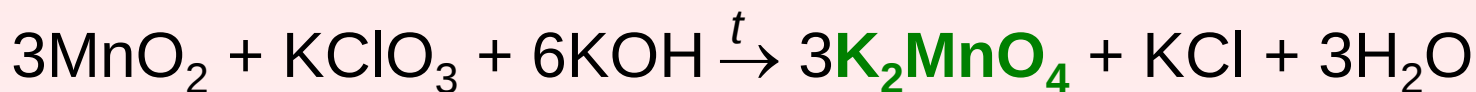
- u reakciji sa H₂SO₄(konc.) nastaje O₂:



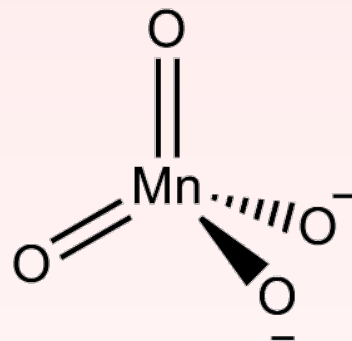
Mn(VI) - jedinjenja malog značaja

(osim kao međuproizvodi pri dobijanju KMnO_4)

- dobijaju se **alkalnim topljenjem** Mn(II)-jedinjenja ili MnO_2 u prisustvu **jakog O.S.** (KClO_3 , KClO , KNO_3):



$\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$, manganat-jon, **zelen**

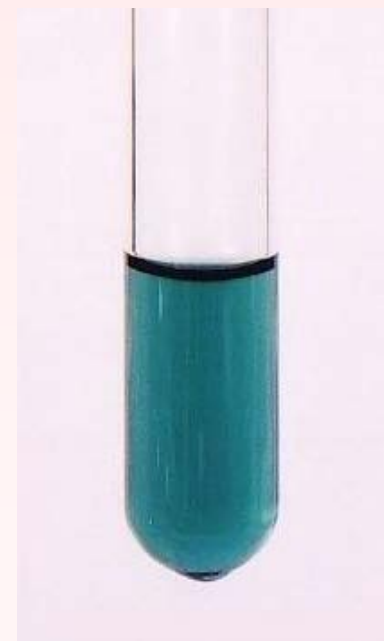


- MnO_4^{2-} **vrlo jako O.S**

(redukuje se do Mn^{2+} u kiselj sredini
i do MnO_2 u neutralnoj sredini)

- MnO_4^{2-} može da se oksidiše do MnO_4^- sa jakim O.S. (npr. Cl_2)

©TMF



MnO_4^{2-}

Mn(VI)-jedinjenja, dalje ...

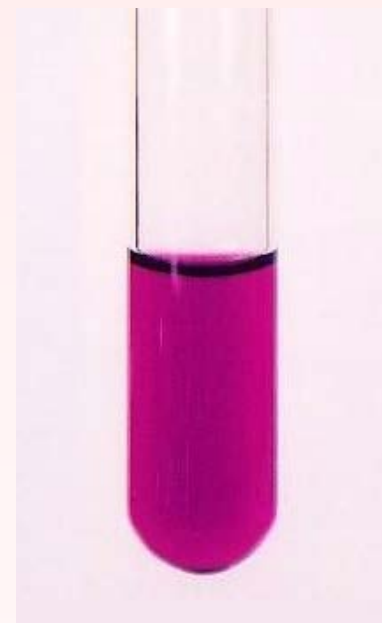
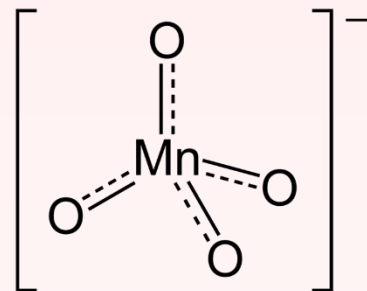
- **MANGANATI** su stabilni u vrlo baznoj sredini
- dodatak kiseline dovodi do trenutnog disproporcionisanja manganata:



Mn(VII)

MnO_4^- (aq), permanganat-jon, **ljubičast**

- **PERMANGANATI** se dobijaju oksidacijom Mn-jedinjenja sa nižim oksidacionim brojevima u kiseloj sredini pomoću jakih O.S. (PbO_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ...)



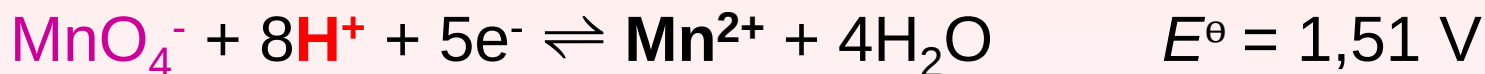
MnO_4^-

Mn(VII)-jedinjenja, dalje ...

- **PERMANGANATI** se čuvaju u tamnim bocama i rastvori treba da budu neutralni ili blago alkalni, jer se sporo razlažu u kiseloj sredini (svetlost katališe reakciju):



- MnO_4^- **vrlo jako O.S.** (oksidaciona sposobnost zavisi od sredine):



OBRATITI PAŽNJU NA REAKCIJE Mn-JEDINJENJA U ZAVISNOSTI OD pH PRIKAZANE ŠEMATSKI
(Opšta hemija, II deo, Hemija elemenata, D. Poleti)!

ELEMENTI 8, 9. I 10. GRUPE

The image shows a periodic table of elements. A large red arrow points from the text 'TRIJADA GVOŽDA' (Iron Triad) to the transition metals in the d-block. Another large red arrow points from the text 'PLATINSKI METALI' (Platinum Metals) to the platinum group elements in the bottom right of the d-block. The elements are color-coded: transition metals are red, and the platinum group elements are highlighted in a darker red.

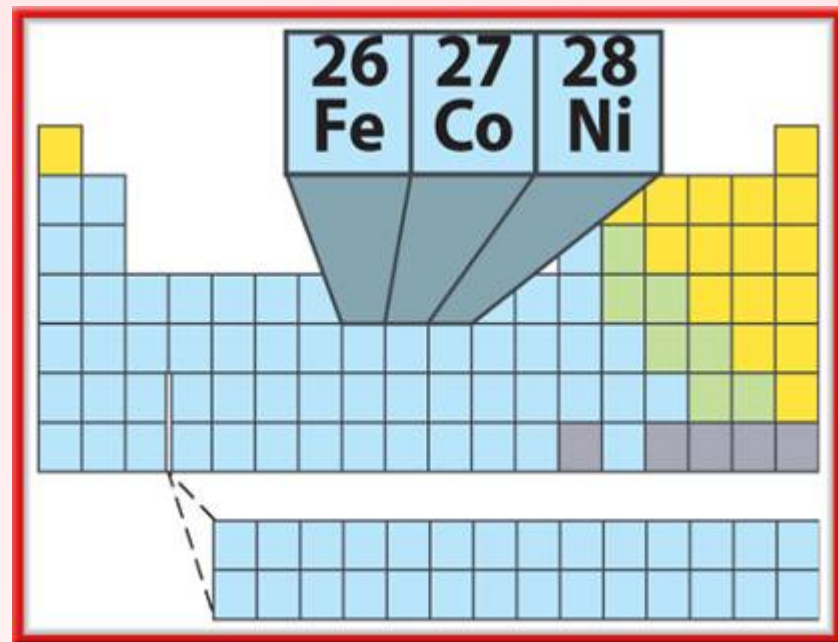
TRIJADA GVOŽDA

PLATINSKI METALI

©TMF

TRIJADA GVOŽĐA: Fe, Co i Ni

FEROMAGNETIZAM – pojava snažne interakcije supstance sa spoljašnjim magnetnim poljem (objašnjava se prisustvom **nesparenih** e^- i orijentacijom njihovih spinova u istom smeru pri čemu nastaju „magnetni domeni” gde svi atomi imaju isto orijentisane spinove)



26	27	28
Fe	Co	Ni

Feromagnetna svojstva opadaju u nizu: $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$

(M) Fe: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ **Co:** $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ **Ni:** $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$

OKSIDACIONI BROJEVI:

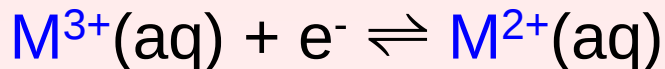
II (Fe, Co, Ni)

III (Fe, Co)

- sjajni, srebrnaste boje



- jedino **Fe** **intenzivno korodira** na vazduhu!
- sva tri metala lako reaguju sa kiselinama



$$E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\ominus(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,92 \text{ V}$$

- u nizu Fe-Co-Ni opada stabilnost **M(III)**, a raste stabilnost **M(II)**-jedinjenja
- sa porastom oksidacionog broja raste kovalentni karakter veza
- **$[M(H_2O)_6]^{2+}$** su slabe katjonske kiseline (slabo hidrolizuju!);
- **$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ jako hidrolizuje!**
- **grade ogroman broj kompleksa**

GVOŽĐE

Primena: sirovo gvožđe i čelici (gvozdeno doba)!!!!

- lako reaguje sa kiselinama

(sa kiselinama čiji anjon nema oksidaciona svojstva, Fe se oksidiše do Fe^{2+} ; sa HNO_3 i H_2SO_4 Fe se oksidiše do Fe^{3+})

KOROZIJA (rđanje) - u prisustvu H_2O , O_2 i nekog elektrolita



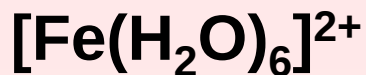
Osnovni proizvodi korozije su:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i hidroksid-oksidi, $\text{FeO}(\text{OH})$,
ali zbog jednostavnijeg prikazivanja
jednačina pišemo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

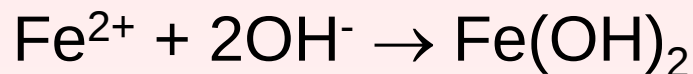


Zaštita od korozije: nanošenje boje na predmete od Fe ili
galvanizacija – nanošenje prevlake od drugog metala
(elektrolitičkim putem ili umakanjem Fe u rastop metala)

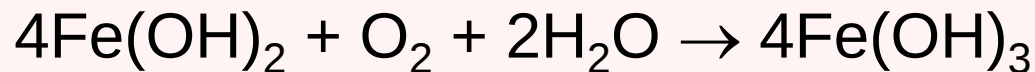
Fe(II)



- **bledozelen**; slaba kiselina
- Fe(II)-soli su **bledozelene** (najpoznatija so: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



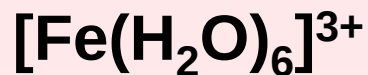
- rastvara se u vrlo baznim rastvorima (**pH > 12**),
nastaje **$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$**
- spontano se oksidiše sa O_2 iz vazduha:



Fe²⁺-jon gradi komplekse

(najčešće oktaedarske, ali postoje kompleksi sa KB = 5,
kao i mali broj tetraedarskih kompleksa)

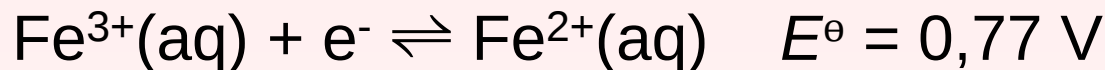
Fe(III)



- bezbojan na $\text{pH} \approx 0$,
ali zbog hidrolize (pri povećanju pH)
boja od žute do mrke;
- jaka kiselina, intenzivno **HIDROLIZUJE!**
- Fe(III)-jedinjenja su **O.S.**



Fe^{3+}



OKSIDI:

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ - mešoviti oksid $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ se delimično rastvara u vrlo baznim rastvorima
($\text{pH} > 12$), nastaje $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$

Fe³⁺-jon gradi komplekse (najčešće: KB = 6)

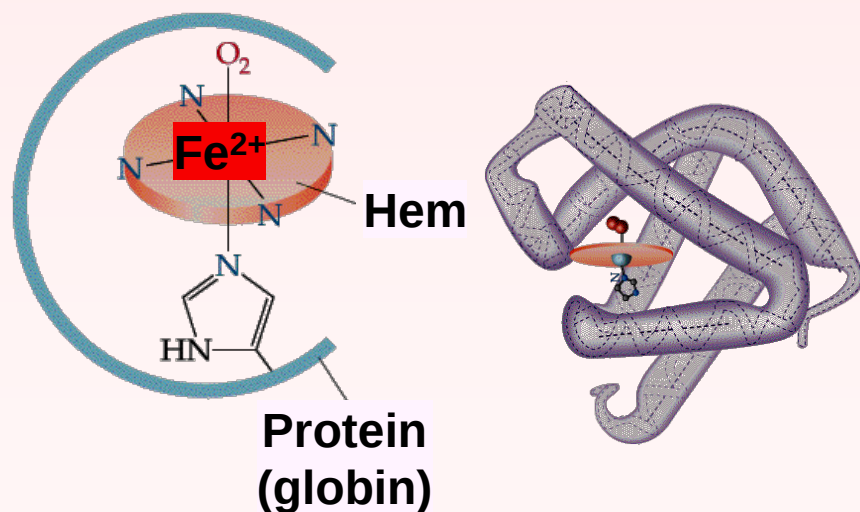
- dokaz za prisustvo Fe³⁺-jona:



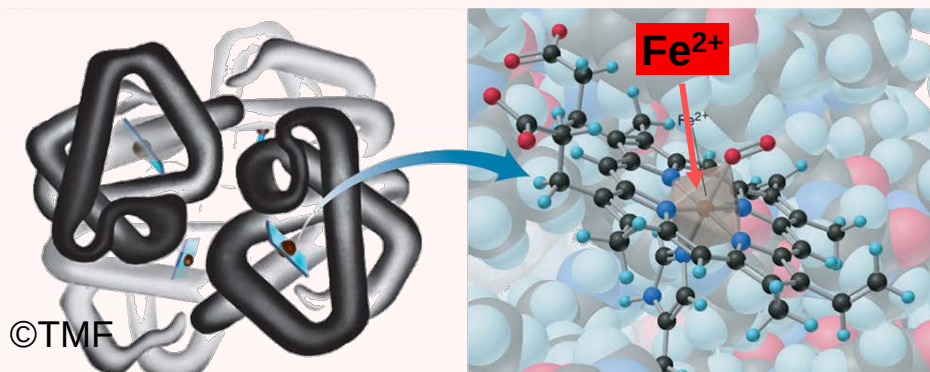
- najstabilniji kompleks Fe³⁺-jona je [Fe(CN)₆]³⁻,
koji se koristi kao blago O.S.

Veliki značaj Fe-kompleksa u metabolizmu živih organizama!

MIOGLOBIN (transportuje O₂ kroz ćeliju)



HEMOGLOBIN
(transportuje O₂ od pluća do ćelije)

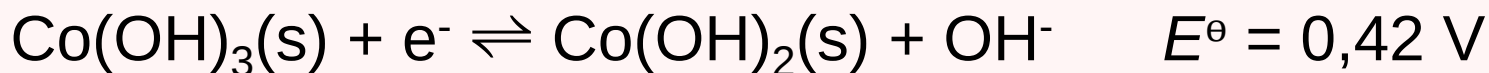


KOBALT

Primena: superlegure za turbine, supermagneti sa samarijumom, LiCoO_2 za Li-jonske baterije, katalizatori, pigmenti, npr. CoAl_2O_4 (kobaltno plavo), radioizotop Co-60 ili ^{60}Co .

Podela:

- **SOLI** uglavnom sadrže Co^{2+}
- **KOMPLEKSI** uglavnom sadrže Co^{3+}
- Jon Co^{3+} se **lako redukuje** do jona Co^{2+} :
$$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) \quad E^\ominus = 1,92 \text{ V}$$
- Neka Co(II) -jedinjenja i odgovarajući kompleksi **lako** se **oksidisu** do Co(III) -jedinjenja:

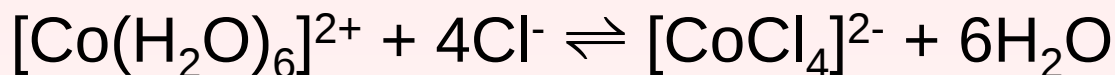


Co(II)

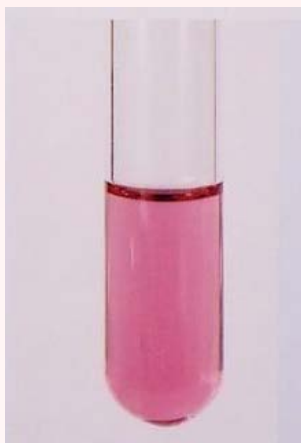
CoO(s) i **Co(OH)₂(s)** imaju slabo izražena amfoterna svojstva

- **Co(OH)₂** se rastvara u vrlo baznim rastvorima (**pH > 13**), nastaje **[Co(OH)₃]⁻**
- **Co(OH)₂** se oksidiše sa O₂ iz vazduha do **Co(OH)₃(s)**

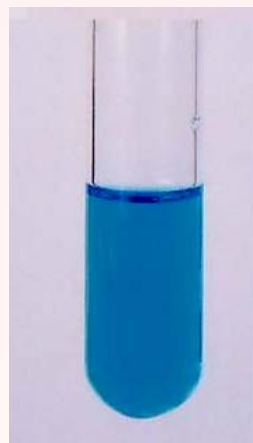
Najpoznatije soli: **Co(NO₃)₂·6H₂O**, **CoSO₄·7H₂O**, **CoCl₂·6H₂O**



roze



plav



©TMF

Boju kompleksa
uslovljava geometrija!

Co(III)

Najpoznatije soli: **$\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$** i neke stipse

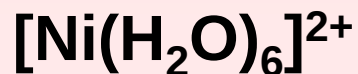
- Co(II)-jedinjenja se oksidišu u Co(III)-jedinjenja u baznoj sredini sa jakim O.S.
- Co(III)-kompleksi su vrlo brojni (KB = 6)

NIKAL

Primena:

- legure Ni (feronikal i dr.)
- niklovanje
- za izradu elektroda (akumulatori, elektroliza)

Ni(II) - jedino stabilno oksidaciono stanje Ni



- Ni(II)-soli su zelene
najvažnija so: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- kompleksi su razločito obojeni



$\text{NiO}(\text{s})$ i $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ imaju bazna svojstva

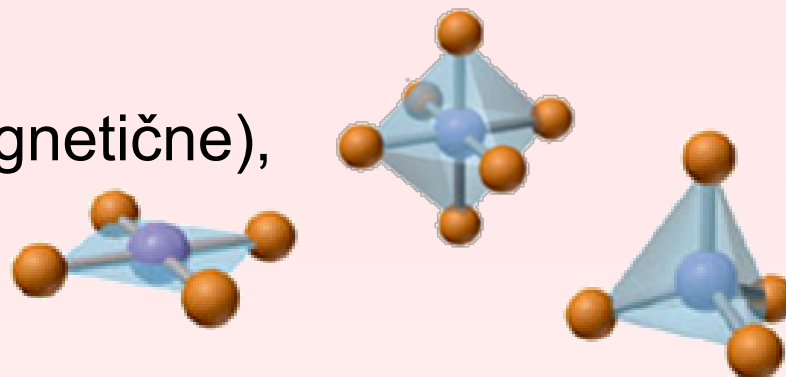
- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se rastvara u vrlo baznim rastvorima ($\text{pH} > 12$),
nastaje $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$

d⁸ Ni: [Ar]3d⁸4s² **Ni²⁺**: [Ar]3d⁸

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
----	----	----	---	---

sp³ i **sp³d²**

- **Ni²⁺** gradi **oktaedarske** (paramagnetične),
kvadratne (dijamagnetične) i
tetraedarske (sa X⁻), takođe
 paramagnetične komplekse



Većina kompleksa Ni²⁺ su paramagnetični, spoljašnje-orbitalni, imaju 2 nesparena e⁻ i **sp³d²** (KB = 6 - **oktaedar**) ili **sp³** (KB = 4 - **tetraedar**) hibridizaciju.

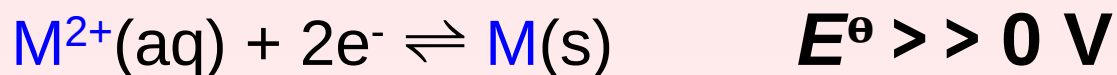
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
----	----	----	----	--

dsp²

Karakteristično za komplekse Ni²⁺ sa ligandima koji imaju jako ligandno polje, npr. **[Ni(CN)₄]²⁻**, i većinu kompleksa **Pd²⁺**, **Pt²⁺** i **Au³⁺**.

PLATINSKI METALI

- izuzetno retki elementi
- sivobeli i sjajni



- hemijski su vrlo inertni
- na vazduhu potpuno stabilni
- jedino se Pd rastvara u HNO_3 ,
a u carskoj vodi se rastvaraju Pd i Pt

Primena:

- elementi i neka jedinjenja koriste se kao katalizatori
- termoparovi
- Pt i legure Pt (laboratorijski pribor, električni grejači, električni kontakti, inertne elektrode, nakit)

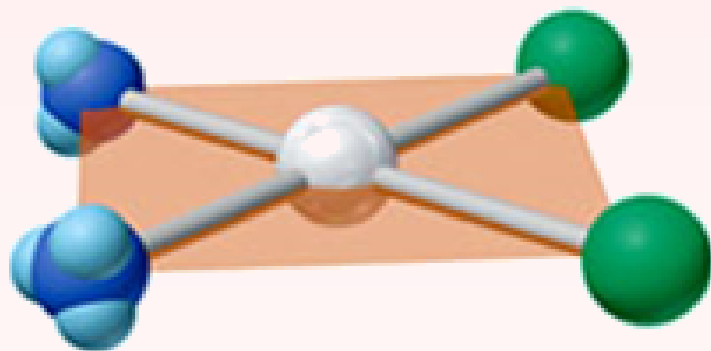
Pd: $4d^{10}$ **Pt:** $5d^9 6s^1$

OKSIDACIONI BROJEVI: **II, IV**

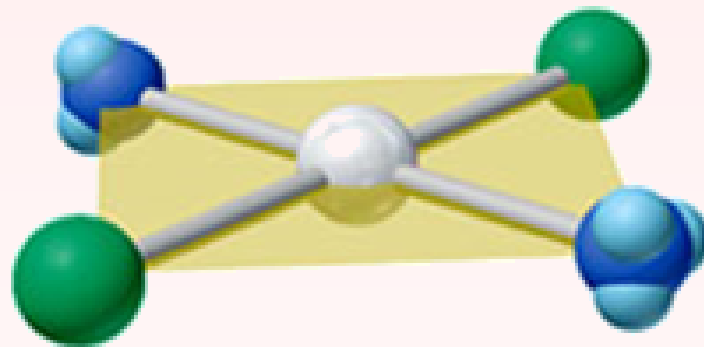
Najpoznatija jedinjenja:

- **d⁸-kompleksi** Pd²⁺ i Pt²⁺, **[MX₄]²⁻**;
- **mešoviti kompleksi**

[PtCl₂(NH₃)₂], ima dva oblika: ***cis***- i ***trans***-izomer
cis-[PtCl₂(NH₃)₂] ima antikancerogenu aktivnost (citostatik) i koristi se u hemoterapiji malignih bolesti



***cis* – [Pt(NH₃)₂Cl₂]**



***trans* – [Pt(NH₃)₂Cl₂]**