

Komplex vegyületek

Központi atom + ligandumok,

Kovalens kötés - datív (koordinatív kötés)

Központi atom, ion

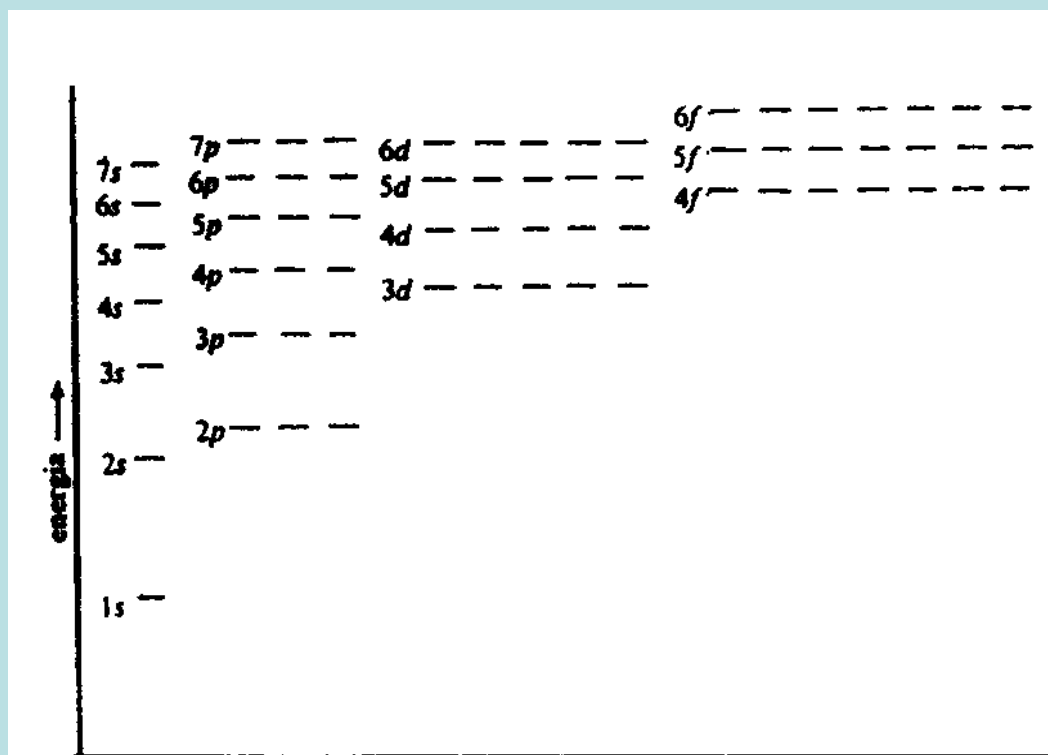
- Elektronhiányos atom vagy ion
- Szabad elektronpályák
- Relatív nagy magtöltés
- Elsősorban fémes vegyületek
- Főleg D-mező elemei (átmeneti fémek)
s elektronok „alá” beépülő,
az előző héjhoz tartozó d pályák feltöltődése

Az atomok elektronhéjának felépítése

Külső elektronhéj elektronszerkezete dönti el a kémiai kötések számát és módját → **vegyértékhéj**

Nemesgáz-konfiguráció: ns^2 ill. ns^2p^6 a legstabilabb elektronszerkezet, melynek elérése után új héj kezd feltöltődni, tehát az elektronhéjak kiépülése periodikus.

Figyelem! $n = 3$ -tól a d pályák, $n = 4$ -től az f pályák E értékei magasabbak az utánuk következő s ill. p-pályáknál

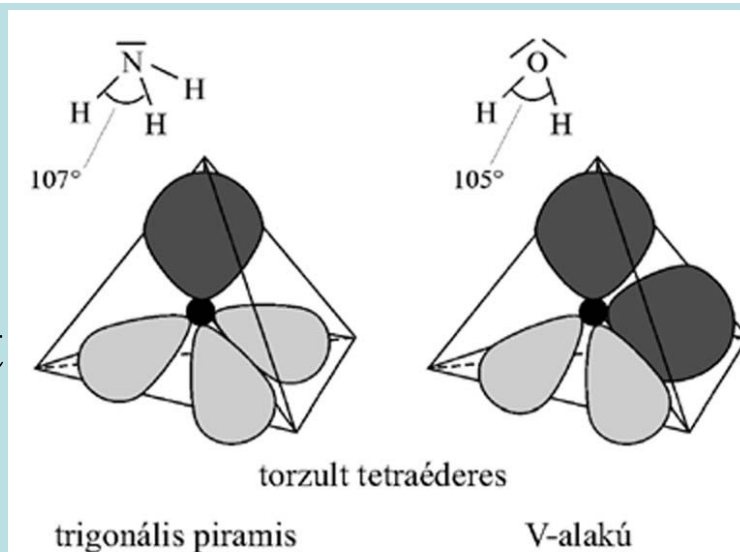




Csoport	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IB	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
Periódus	Az elemek periódusos rendszere																		
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe		27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une										
Lantanidák			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinidák			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

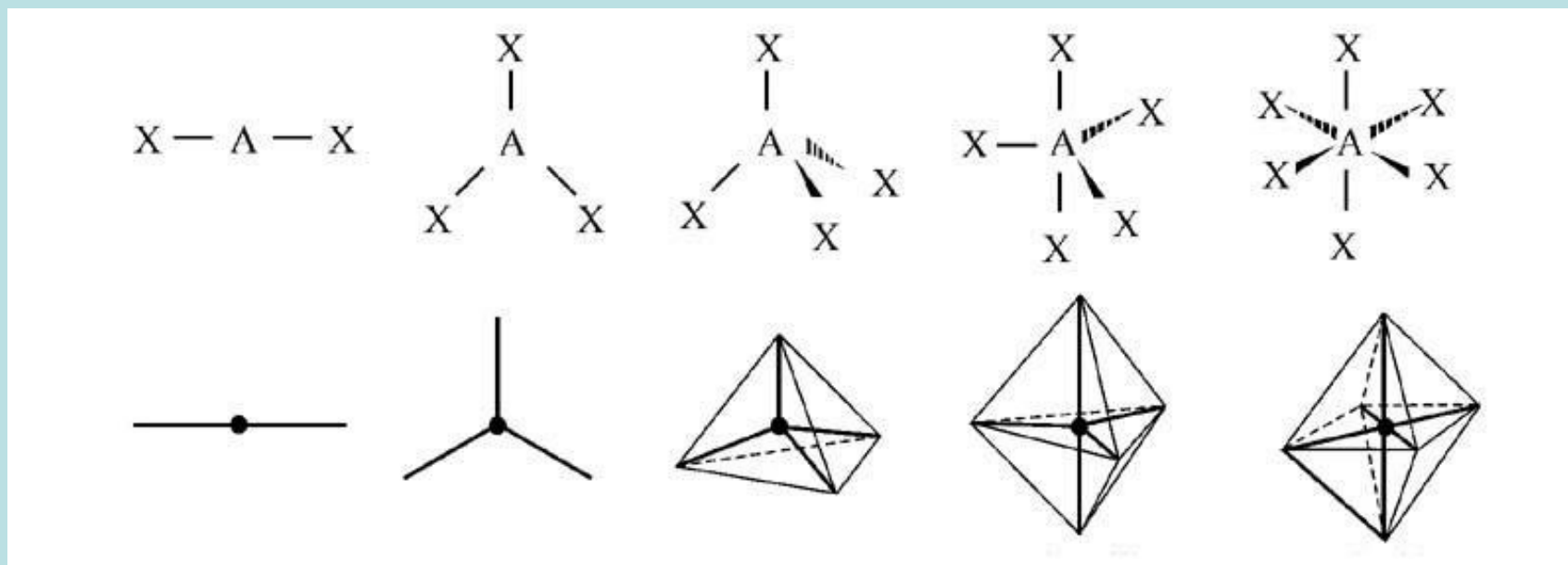
Ligandumok

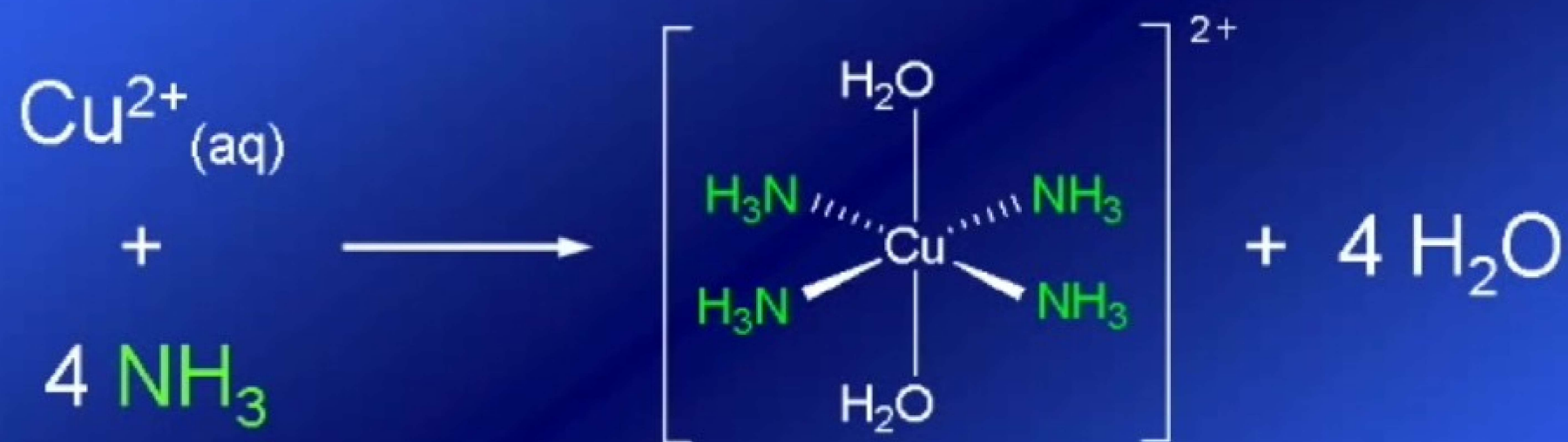
- Szabad elektronpár
- Jól viseli a részleges pozitív töltést
pl.: CO, CN⁻, F⁻, H₂O, OH⁻



Komplexek térszerkezete

(A: központi atom, X: ligandum)



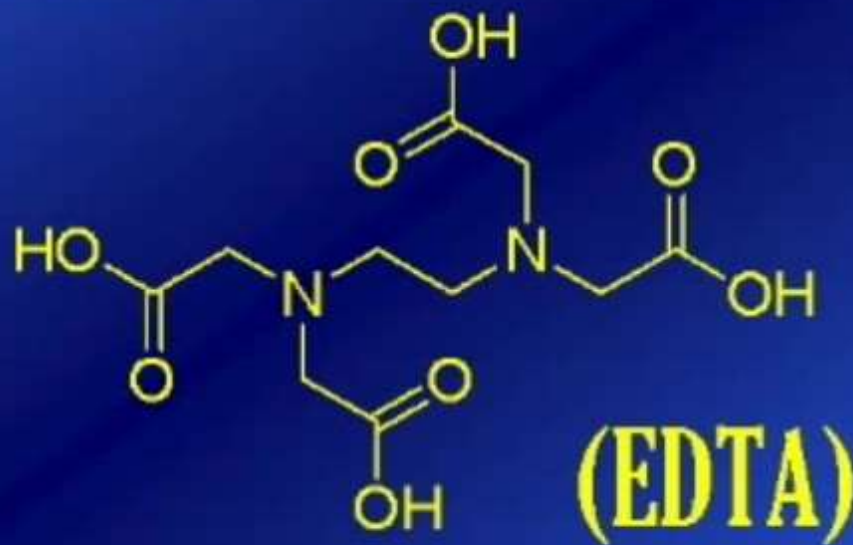


Solutions of **five ligands** are poured in glasses,
and Cu^{2+} solution is added



(en)

Etilén-diamin



(EDTA)

Etilén-diamin-tetra-ecetsav



Egyensúlyi folyamat-komplex stabilitás

$K, K_1, K_2, K_3 \dots$



$$K_1 = \frac{[FeCl]^{2+}}{[Fe^{3+}] \times [Cl^{-}]}$$



$$K_2 = \frac{[FeCl_2]^{+}}{[FeCl]^{2+} \times [Cl^{-}]}$$

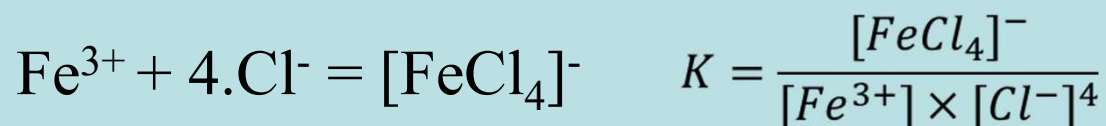


$$K_3 = \frac{[FeCl_3]}{[FeCl_2]^{+} \times [Cl^{-}]}$$



$$K_4 = \frac{[FeCl_4]^{-}}{[FeCl_3] \times [Cl^{-}]}$$

$$K = \beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$$

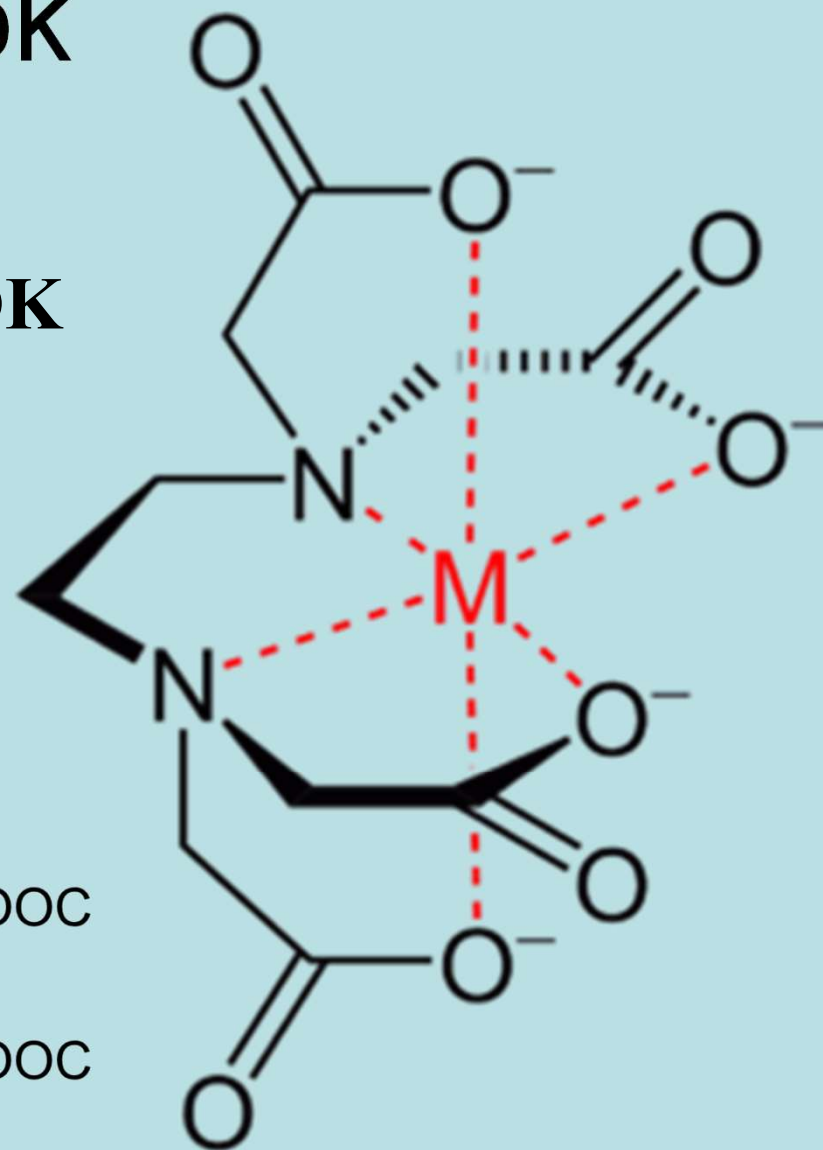
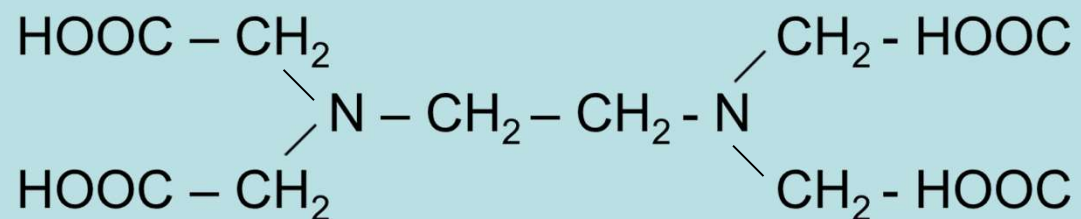


Kelátok

Több „fogú” ligandumú
szerves komplexek - **KELÁTOK**

EDTA

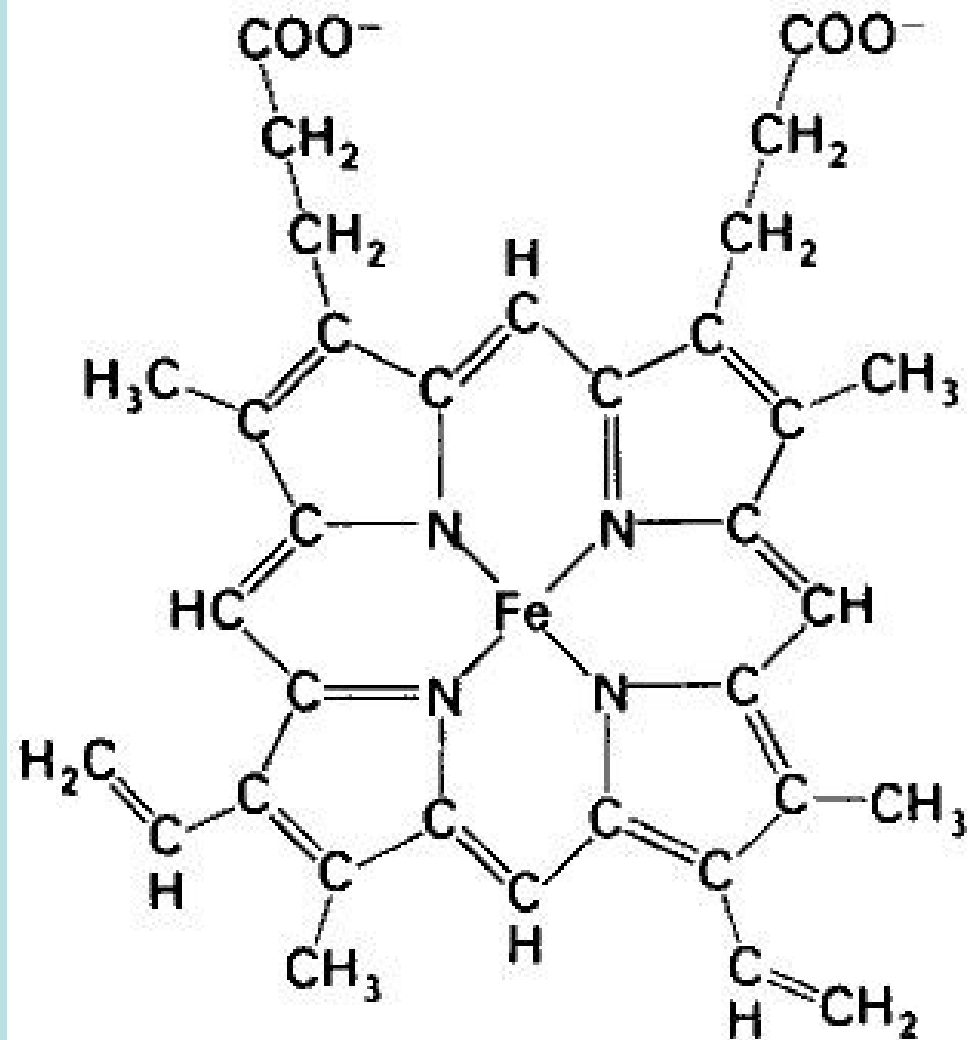
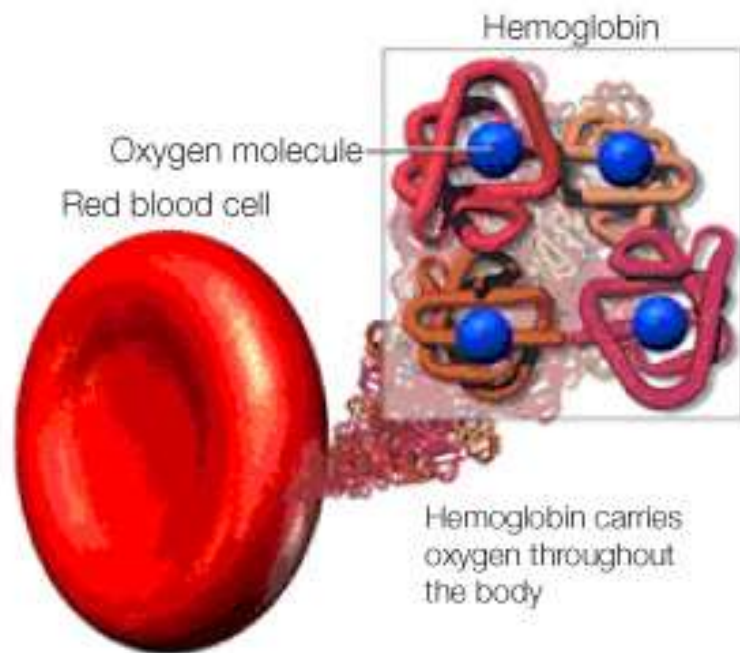
Etilén-diamin-tetra-ecetsav



Vízlágyítás, Calgon

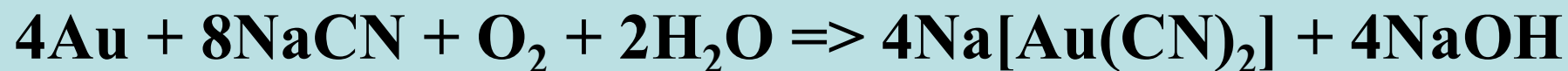
Kelátok

- Hem(oglobin)

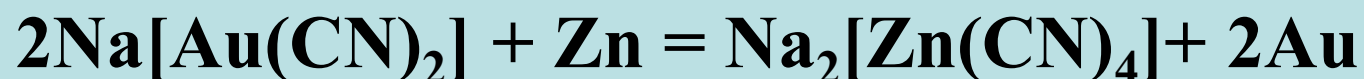


Bányászat környezetszennyezése

Aranytartalmú kőzetekből leggyakrabban ciánlúgozással nyerik az aranyat. Az aranyszemcséket levegő jelenlétében híg nátrium-cianid-oldattal oldják ki,



Az így nyert oldatból az aranyat cinkkel vagy elektrolízissel választják ki.

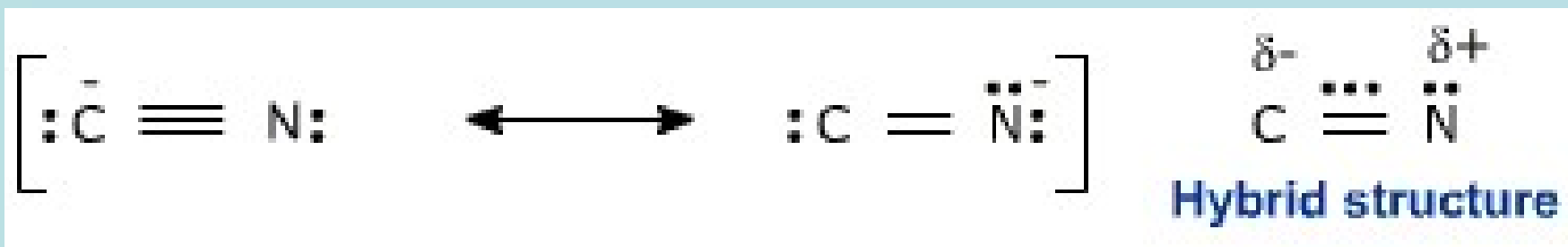
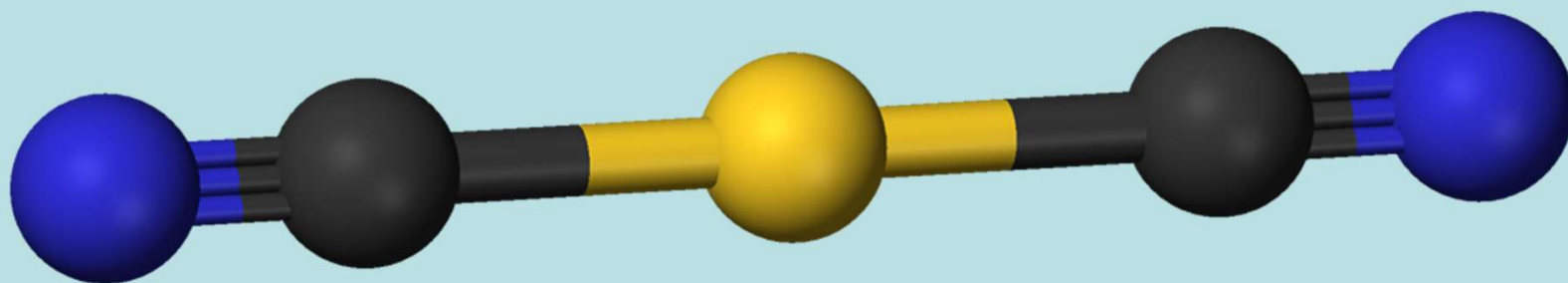
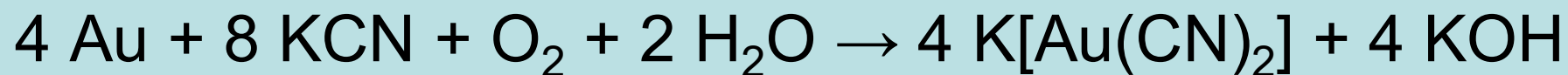


A korábbi technológiában higanyt használtak.

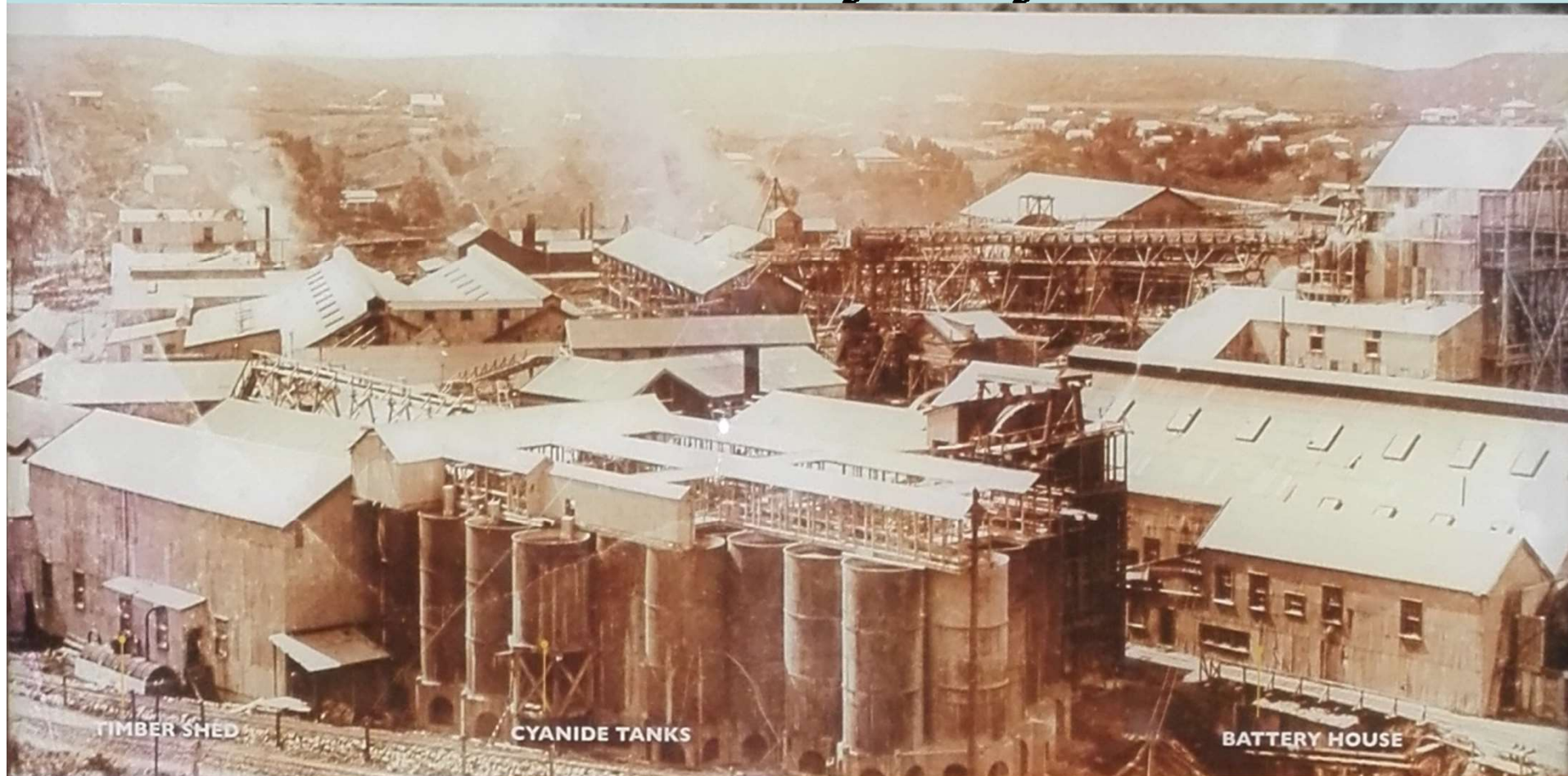
Ez még veszélyesebb volt

Egy aranygyűrű elkészítése ➡ 20 tonna bányahulladék

Cianidos bányászat



Cianidos aranybányászat



Első ipari alkalmazására 1889-ben Új-Zélandon került sor. Ezt követően gyorsan terjedt az egész világon.

Nagybánya környékén a korábbi bányameddő feldolgozás
2000 tiszai ciánszennyezés



2018

Cianid komplexek veszélyessége

- **Toxicitás, nehézfém oldatba vitel**

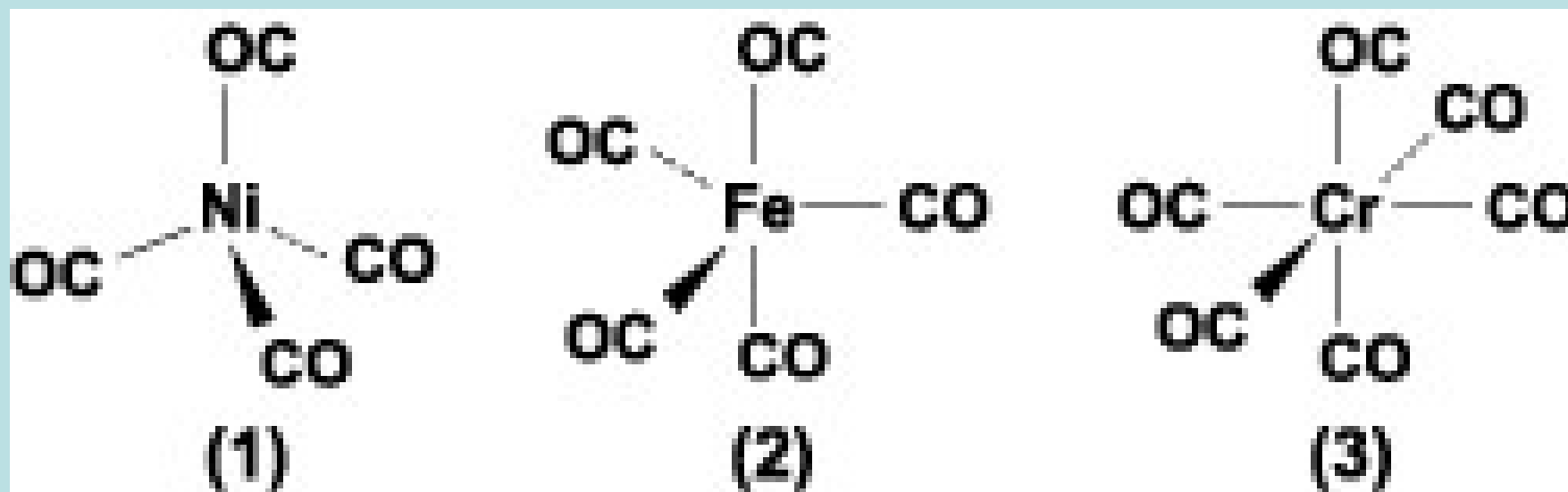
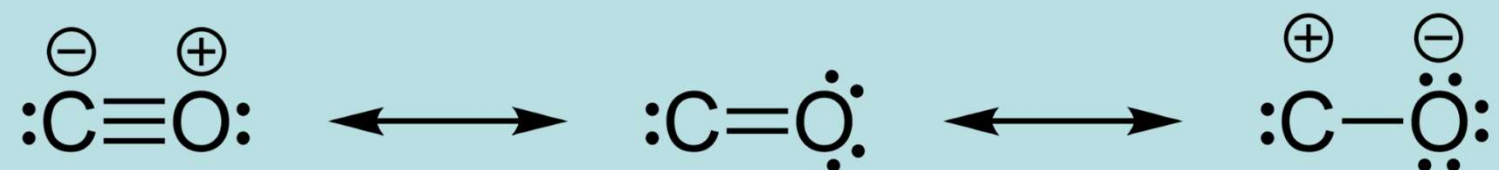
de

- **Kálium-ferrocianid (Sárgavérlúgsó) $K_4(Fe(CN)_6)$**

Elsősorban a bor derítésére (kékderítés) alkalmazzák, a szőlő permetezésére használt gombaölő rézvegyületeket távolítják el. **E536**

Berlini kék: oldhatatlan vas-cián komplex vegyület
(ferro-ferri-cianát), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Karbonilok



Tímföldgyártás

Bauxit szárítása

Bauxit őrlése

Bauxit feltárása



Ülepítés, szűrés üledék – **vörösiszap** (Fe, Ti)

Az oldatban maradó Na-aluminát elbontása



Szűrés, az NaOH visszaforgatása

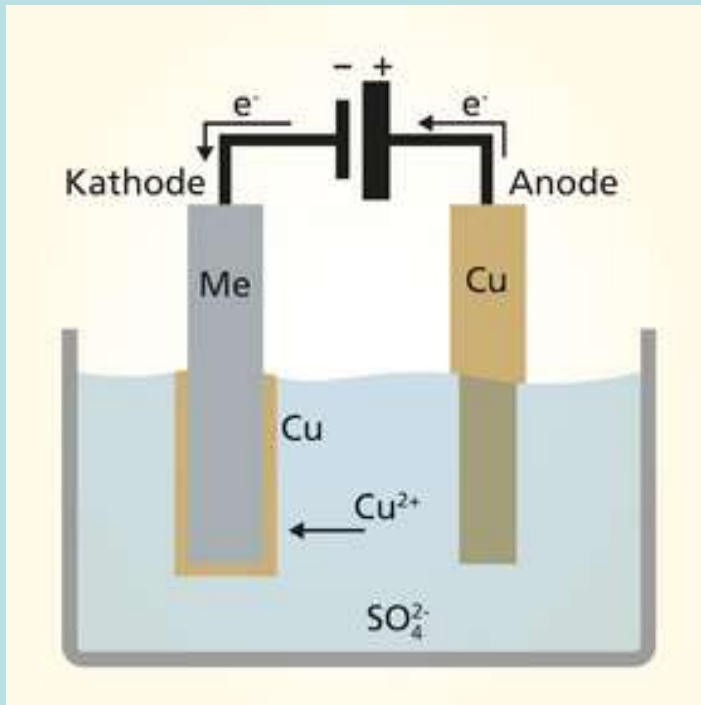
Kalcinálás - **Timföld**



Csapadékképződési reakciók szennyvíztisztításban

Galvanizálás

- Cianidos komplexek,
- Kisebb fémion-koncentráció



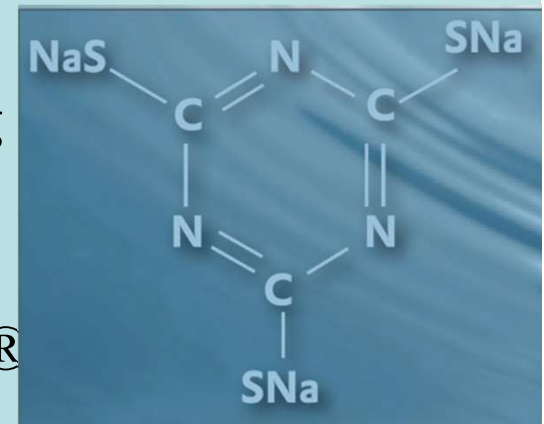
CuCN, CuSO_4
 NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, NiCl_2
 CrO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 ZnSO_4 , **Zn(CN)₂**
 Sárgaréz bevonathoz: **CuCN** + **Zn(CN)₂**
 SnSO_4 , Na_2SnO_3 , SnCl_2
AgCN
KAu(CN)₂

Környezeti probléma: toxikus nehézfém oldhatóság

toxikus komplexképző

Oxidáció, lúgosítás, erős csapadékképző **komplex**

Trimercapto-s-triazin tmt 15®



Használt galvánfürdő oldható fémsókkal szennyezett oldat

Jellemző fémionok: Fe^{++} , Cu^{++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} , Sn^{++} , Ag^+

Más nehézfém források:

Rozsdamentes acél kopása – reakció savval oxigén jelenlétében

Felület-előkészítő savas pácolás

Füstgáztisztítás (<- élőlények nehézfém felhalmozása)

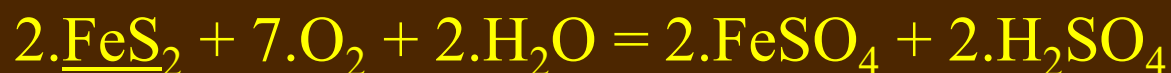
Színesfém-bányászat bányavíz, meddőhányó csurgalékvíz

Nehézfém tartalmú, savas meddőhányó csurgalékvíz és bányavíz



Látható: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ barna csapadék
nem toxikus

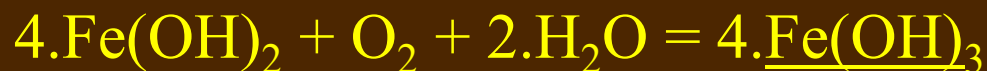
Pirit oxidációja



Vasszulfát hidrolízise:



$\text{Fe}^{++} > \text{oxidáció} > \text{Fe}^{+++}$:



**A szennyvíztisztítás egyik meghatározó lépése
a levegőztetés -> $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadék képződés**

Nem láthatók: toxikus nehézfém ionok
 Sn^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} stb.

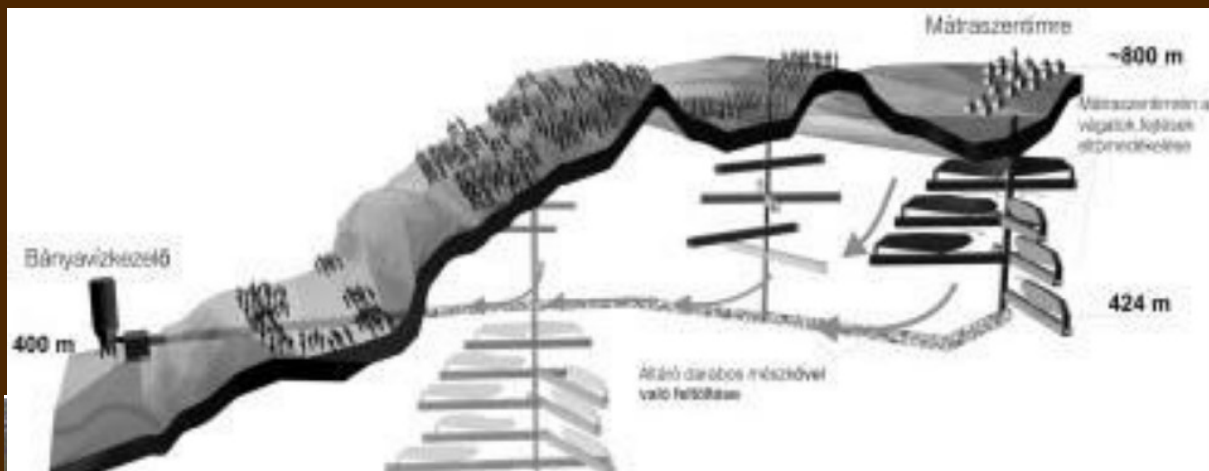
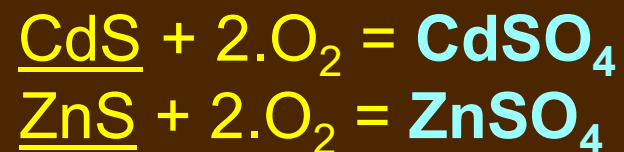
Az oldhatóvá válás folyamata hasonló:



Gyöngyösorszi felhagyott ólom-, cinkérc bánya

Szennyezőanyagok: **Cd, Zn, Pb, (As) szulfidércek**ből

Levegő és víz hatása
a bányajáratokban és
a meddőhányókban



Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Savas hidrolízis

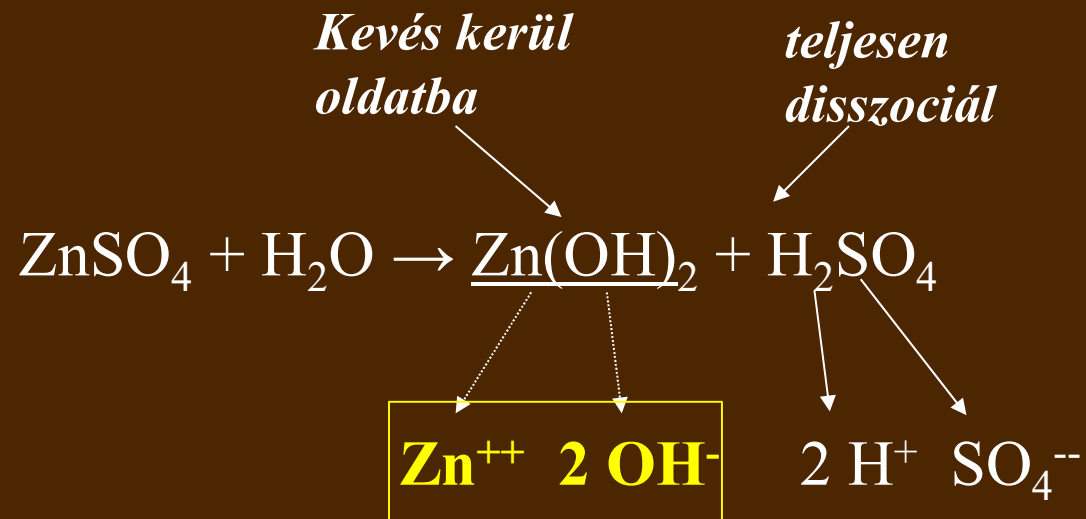
Kemalap4_20-ból

Hasonló, mint az erős sav – gyenge bázis által alkotott sók esetében

Savas oldatokat képező sók

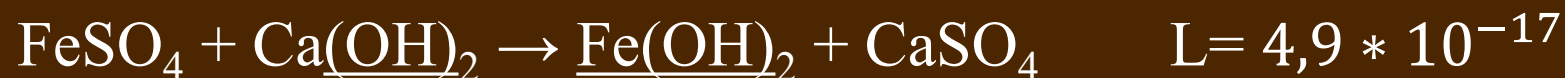
Erős sav H_2SO_4 + rosszul oldható bázis $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4$

Hidrolízis



pH < 7 savas

Oldható nehézfém-só kicsapása hidroxid formában



$\text{Fe}^{++} > \text{oxidáció} > \text{Fe}^{+++}$ levegőztetés



Az általában nagy mennyiségű vas-hidroxid csapadék felületén megkötődik a kis mennyiségű nehézfém-hidroxid csapadék is.

A fémhidroxidok oldhatósága függ a pH-tól

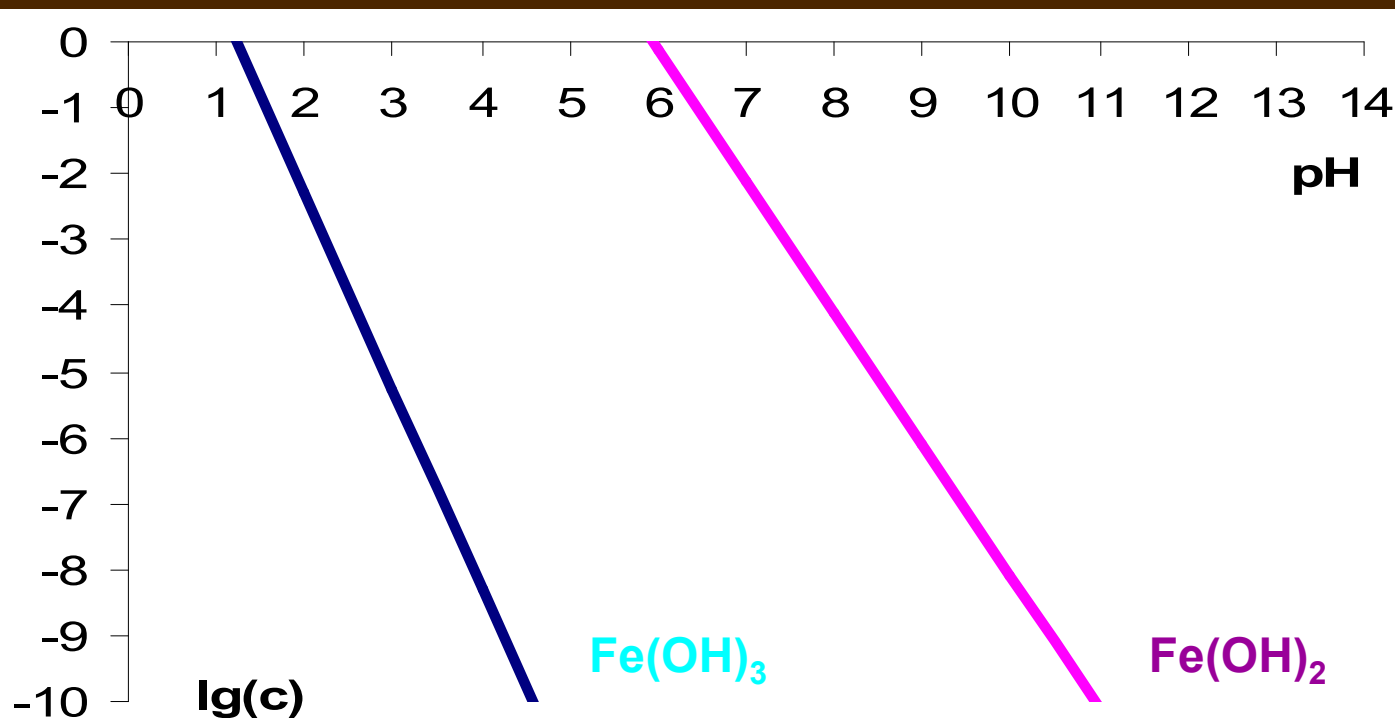
$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+] \quad \lg[\text{OH}^-] = -14 - \lg[\text{H}^+]$$

$$L = [\text{Fe}^{3+}].[\text{OH}^-]^3 = 1,7 \cdot 10^{-39} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 1,7 \cdot 10^{-39} / [\text{OH}^-]^3$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -38,77 - 3 \cdot \lg[\text{OH}^-] = 3,23 - 3 \cdot (-\lg[\text{H}^+])$$

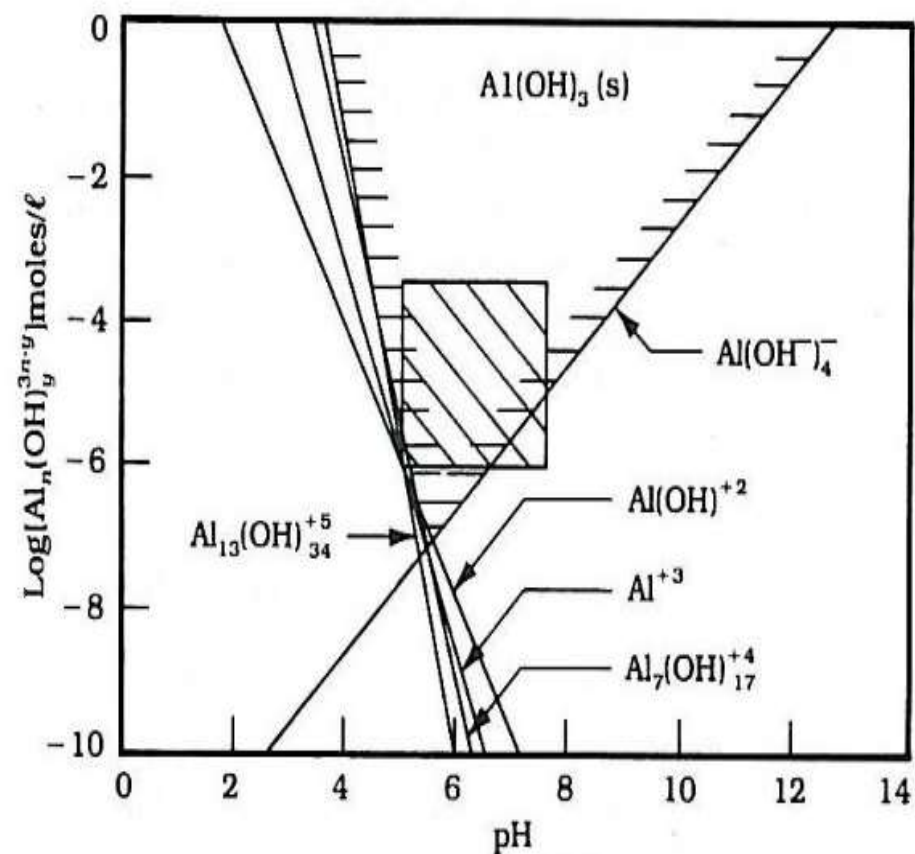
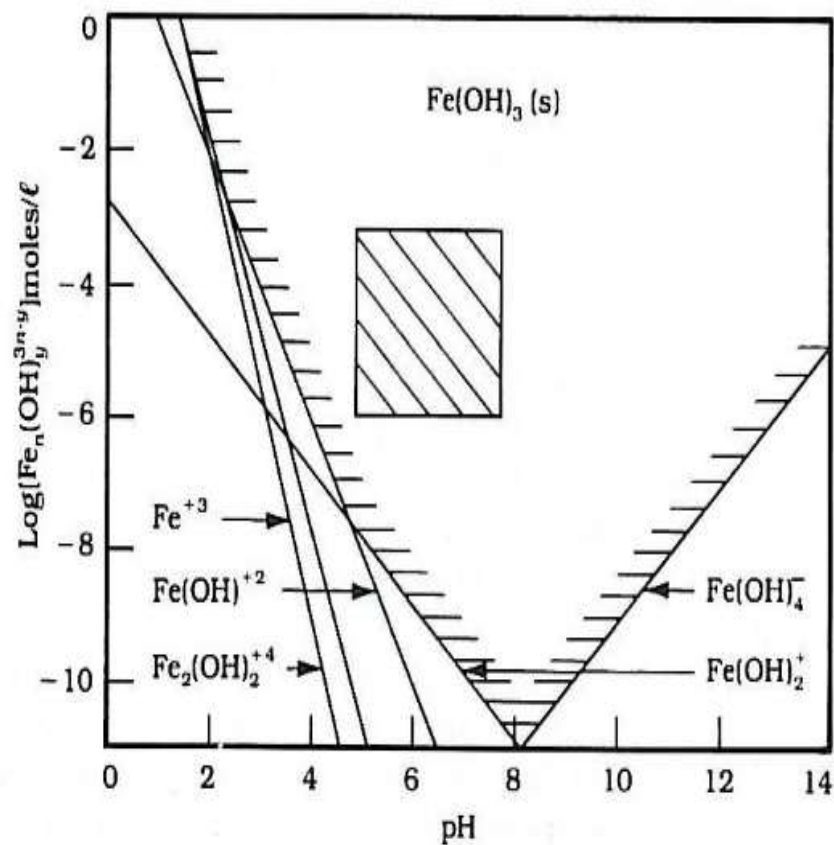
$$L = [\text{Fe}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 = 4,9 \cdot 10^{-17} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-17} / [\text{OH}^-]^2$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -16,31 - 2 \cdot \lg[\text{OH}^-] = 25,69 - 2 \cdot (-\lg[\text{H}^+])$$

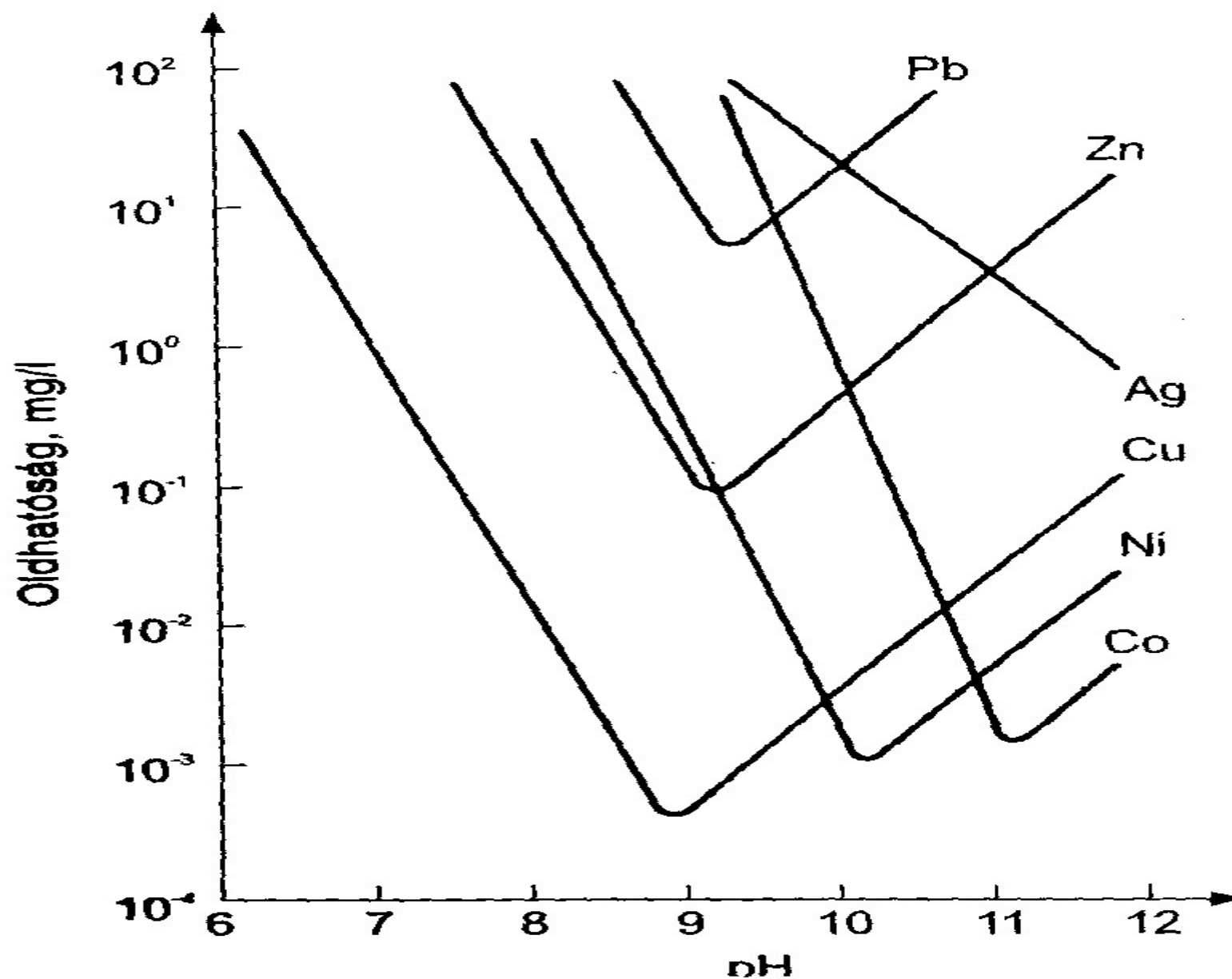


Fémhidroxidok oldhatósága

Komplexxképződés befolyása



Vas-hidroxid és alumínium-hidroxid oldhatósága a pH függvényében (Reynolds és Richards 1996)



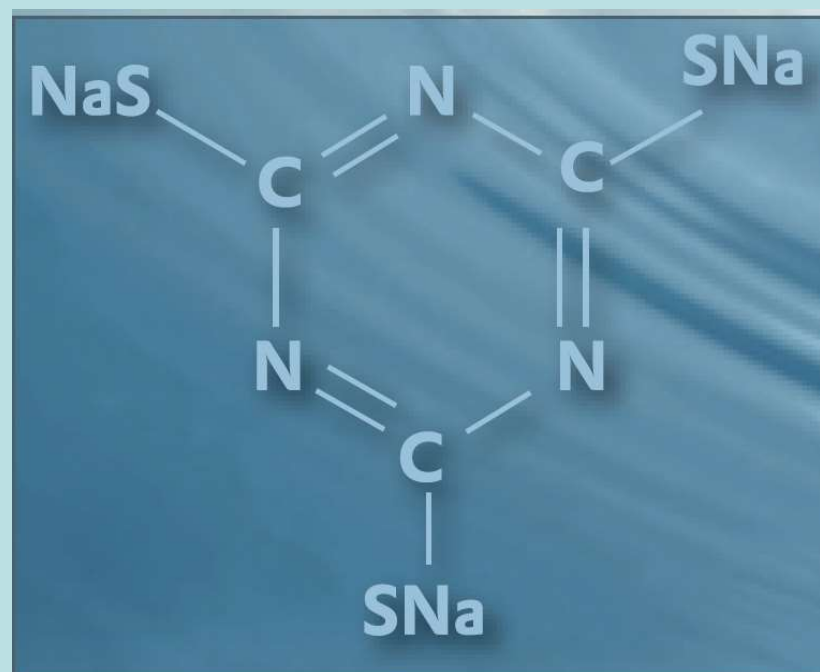
5.51. ábra. Néhány nehézfém-hidroxid oldhatósága a pH-értéke függvényében

Komplex szennyezők kicsapátása

- Lúgos bontás – hidroxokomplex
- Komplexképződési egyensúly
 - szabad komplexképző eltávolítása (másik fázis, oxidáció)
 - erősebb csapadékképző komplex

Trimercapto-s-triazin

tmt 15® szennyvizekben oldott, komplex kötésű, egy- és kétértékű nehézfémek (pl. ólom, kadmium, réz, nikkel, higany, ezüst) kicsapására, mivel ezeket komplexképző anyagok jelenlétében nem lehet hidroxidok formájában kicsapni.



Foszfor a talajban

- Összes P 0,02-0,1% (nagy részt erősen kötött)
- 50% szerves – 50% szervetlen
- Szervetlen foszfátok
 - Eredeti ásvány: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ fluorapatit
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ hidroxiapatit
 - Átalakulási termékek:
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Ca foszfátok
 $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variszcit
 FePO_4 strengtit

Az oldható foszfátok koncentrációjától függ a növényi produkció az élővizekben is – algásodás (**eutrofizáció**)

SZENNVÍZTISZTÍTÁS - FeCl_3 adagolás $\rightarrow \text{FePO}_4$

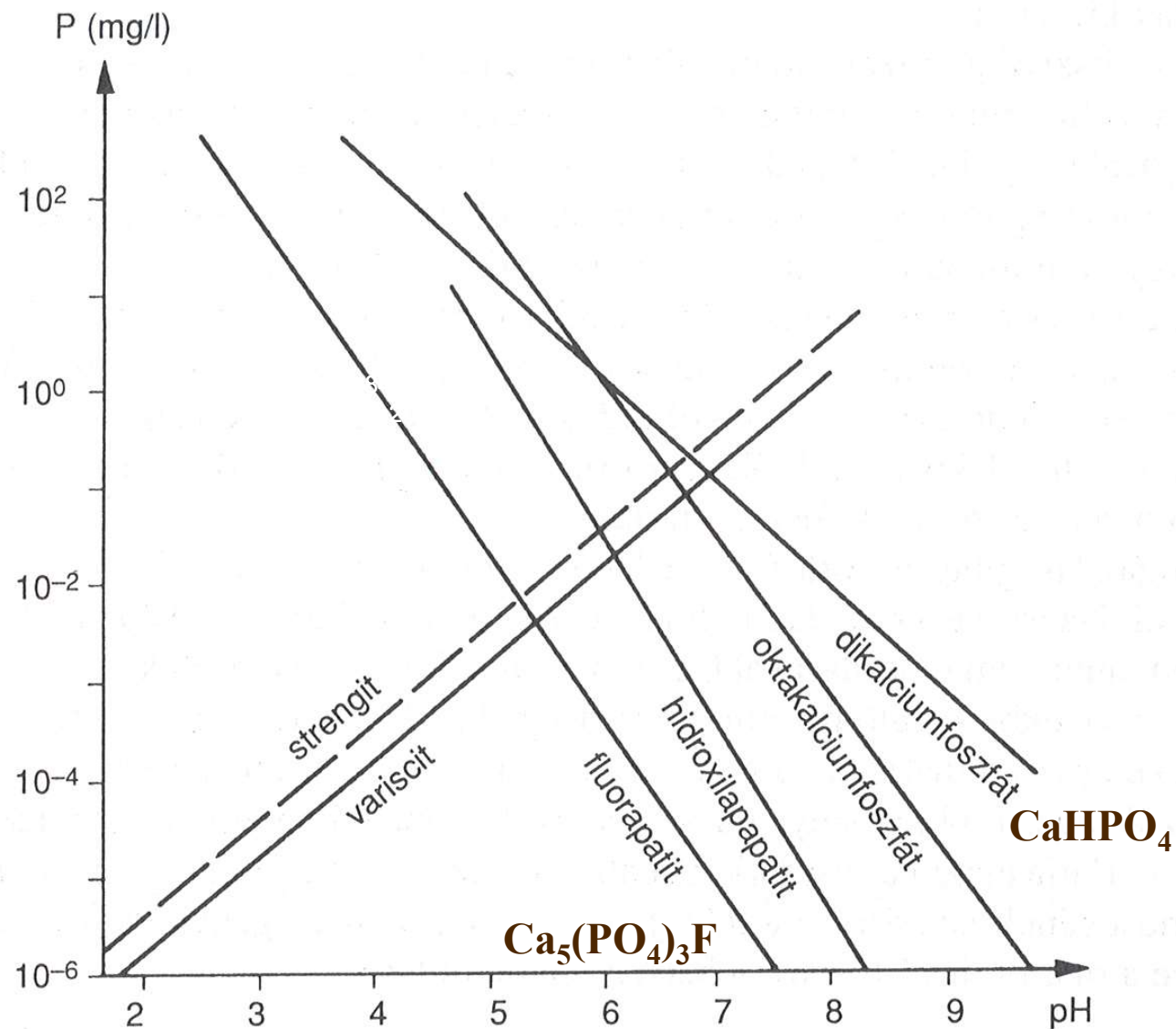
Foszfátok pH függő oldhatósága

$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(variscit)

$L = 9,84\text{E}^{-21}$

FePO_4
(strengtit)

$L = 1,30\text{E}^{-22}$



egyensúly	pK_a értéke
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$pK_{a1} = 2,15$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$pK_{a2} = 7,20$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	$pK_{a3} = 12,37$

Oldhatósági szorzat

$Ca_3(PO_4)_2$ $2,07E-33$

$CaHPO_4$ $1,00E-07$

