

14. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

© TMF

14. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

- Ugljenik → na 16. mestu po rasprostranjenosti:
 - u obliku karbonata, fosilnih goriva (uglja, nafte, prirodnog gasa), CO_2 i veoma retko u elementarnom stanju (grafit i dijamant)
- Silicijum → posle kiseonika najrasprostranjeniji element na Zemlji:
 - u obliku SiO_2 i silikata
- Germanijum → veoma malo zastupljen
- Kalaj i olovo → rasprostranjeniji od Ge:
 - u obliku minerala SnO_2 (kasiterit) i PbS (galenit)

SVOJSTVA

- Fizička i hemijska svojstva su veoma različita.
- Granica između metala i nemetala prolazi između Si i Ge:
 - C → nemetal, izolator
 - Si i Ge → semimetali, poluprovodnici
 - Sn i Pb → metali, provodnici

Legend:

- Metali
- Metaloidi (semimetali)
- Nemetali

© TMF

14. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

SVOJSTVA

Elektronska konfiguracija ns^2np^2

- Imaju četiri valentna elektrona:
 - maksimalni oksidacioni broj je IV
 - drugo važno oksidaciono stanje je II
 - ne postoje joni E^{4+} ni E^{4-} jer je za njihov nastanak potrebna izuzetno velika energija

JEDINJENJA

Oksidacioni brojevi: **C, Si, Ge** → IV (izuzetak CO); **Pb, Sn** → II, IV

- Postoji veliki broj jedinjenja ugljenika (pretežno organskih jedinjenja):
 - najizraženija sposobnost katenacije zbog veoma jake C–C veze (348 kJ mol^{-1})
 - jedino ugljenik gradi višestruke veze (ne samo između C-atoma, već i sa N i O)

14. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

JEDINJENJA

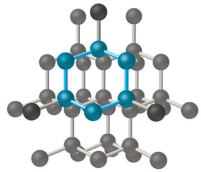
- Grade hidride (E_nH_{2n+2}):
 - ugljenik → veoma stabilne ugljovodonike, kao alkane C_nH_{2n+2} ($n \approx \infty$), alkene...
 - silicijum ($n = 8$), germanijum ($n = 5$), kalaj ($n = 2$) → nestabilne supstance koje se spontano pale na vazduhu
 - imaju neutralna svojstva
 - ne reaguju sa vodom

UGLJENIK

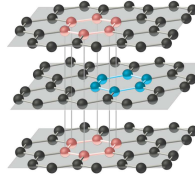
- Postoji u više alotropskih modifikacija:
 - dijamant
 - grafit
 - fulereni
 - grafen
 - nanocevi (nanotube)
 - amorfni ugljenik

UGLJENIK

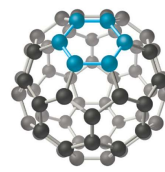
ALOTROPSKE MODIFIKACIJE



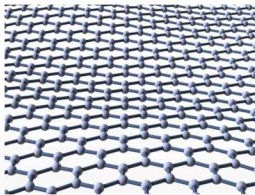
dijamant



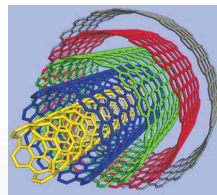
grafit



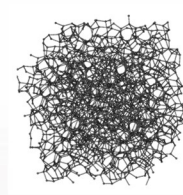
C₆₀-fuleren



grafen



nanocevi



amorfni ugljenik

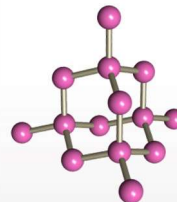
© TMF

5

UGLJENIK

DIJAMANT

- Bezbojan, izuzetno tvrd (najtvrdja supstanca).
- Dobro provodi toplotu, ne provodi struju (izolator).
- Struktura:
 - trodimenzionalna mreža tetraedarski orijentisanih C–C veza
 - sp³ hibridizacija atoma (gradi četiri veze)
 - preklapanje atomskih orbitala je optimalno, jačina veza je maksimalna
- Koristi se za izradu:
 - reznih alata (za sečenje, brušenje, bušenje, poliranje)
 - nakita (1 karat = 0,200 g)



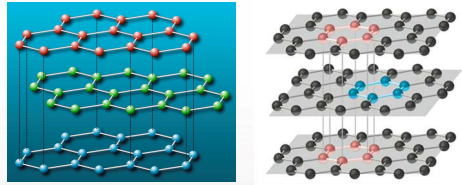
© TMF

6

UGLJENIK

GRAFIT

- Siv, metalnog sjaja, mekan.
- Dobro provodi struju.
- Struktura:
 - slojevita → susedni slojevi su pomereni (svaki drugi sloj se nalazi jedan iznad drugog) i slabo vezani
 - atomi su povezani u šestočlane prstenove
 - sp^2 hibridizacija atoma (gradi tri veze) → četvrti elektron je delokalizovan po celom sloju; delokalizovani elektroni omogućavaju provođenje struje, ali samo duž sloja
- Koristi se za izradu:
 - grafitnih elektroda, sredstava za podmazivanje, olovaka...
 - termootpornih sudova i kalupa ($t_m = 4100\text{ }^\circ\text{C}$, najviša od svih elemenata)



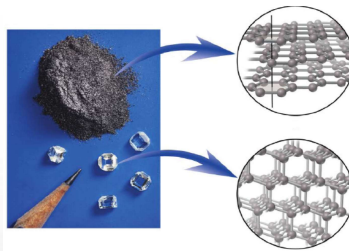
© TMF

7

UGLJENIK

DIJAMANT I GRAFIT

- Dijamant i grafit se dobijaju iz prirodnih nalazišta, kao i veštačkim putem:
 - grafit → reakcijom koksa sa SiO_2
- $$SiO_2(l) + 3C(s) \xrightarrow{2500\text{ }^\circ\text{C}} C(\text{grafit}) + Si(g) + 2CO(g)$$
- dijamant → na visokim pritiscima (5 GPa) i temperaturama (1600 $^\circ\text{C}$) moguće je prevesti grafit u dijamant; dobijeni dijamanti su mali i dobri za izradu reznih alata, ali ne i nakita



© TMF

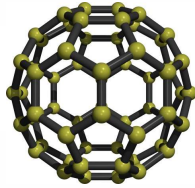
8

UGLJENIK

FULERENI

- Niz struktura u kojima su atomi povezani u petočlane i šestočlane prstenove i raspoređeni tako da obrazuju molekule sfernog ili elipsoidnog oblika:

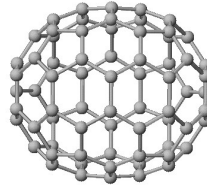
- C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{84} , C_{36} ...



C_{60}

(12 C-5 i 20 C-6 prstenova)

Sličan fudbalskoj lopti.



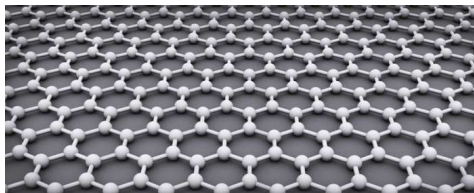
C_{70}

- Dobijaju se reakcijom u električnom luku između dve grafitne elektrode u inernom gasu.
- Rastvorni su u nepolarnim rastvaračima (za razliku od dijamanta i grafita koji su nerastvorni).
- U njihovu strukturu mogu da se ugrade atomi, joni ili mali molekuli:
 - neka od ovih jedinjenja imaju svojstva superprovodnika (npr. sa Rb).

UGLJENIK

GRAFEN

- Dobija se „razlistavanjem” grafita → sloj debljine jednog C atoma.
- Grafit debljine 1 mm sadrži oko tri miliona slojeva grafena naslaganih jedan na drugi.
- Dvodimenzionalni nanomaterijal.
- Izuzetna i neobična električna, mehanička, termička i druga svojstva:
 - npr. najtanji i najjači poznati materijal



NANOCEVI

- Grafitni slojevi uvijeni u cilindre debljine nekoliko nm → nanocevi ili nanotube.

UGLJENIK

AMORFNI UGLJENIK

Koks

- Dobija se suvom destilacijom uglja (zagrevanjem u odsustvu vazduha).
- Pored ugljenika sadrži malu količinu mineralnih i organskih supstanci.
- Svetska proizvodnja je ogromna → osnovno i najvažnije redukciono sredstvo u metalurgiji.

Čađ

- Dobija se nepotpunim sagorevanjem ugljovodonika.
- Sastoji se od sitnih čestica ugljenika (fino sprášeni ugljenik).
- Koristi se u gumarskoj industriji (kao punilo i za ojačavanje materijala).

Aktivni ugljenik

- Aktivni ugalj.
- Dobija se kontrolisanim zagrevanjem organske materije (npr. drveta) u odsustvu vazduha.
- Ima veliku specifičnu površinu i veliku sposobnost adsorbovanja drugih supstanci.
- Koristi se kao adsorbens, npr. za prečišćavanje vode, u gas-maskama, u medicini...

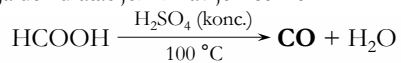
UGLJENIK

UGLJEN-MONOKSID, CO

- Oksidacioni broj: II.

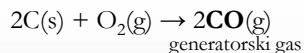


- Trostruka veza velike jačine (1073 kJ mol^{-1}).
- Gas bez boje i mirisa, izuzetno otrovan.
- Neutralni oksid (ne reaguje sa vodom, niti sa kiselinama i bazama).
- U laboratoriji se dobija dehidratacijom mravlje kiseline:

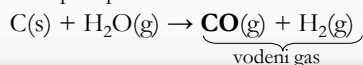


- U industriji se dobija:

- nepotpunim sagorevanjem koksa



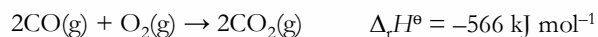
- redukcijom vodene pare pomoću koksa



UGLJENIK

UGLJEN-MONOKSID, CO

- Lako sagoreva do CO₂ uz oslobađanje velike količine toplote:

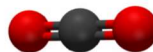
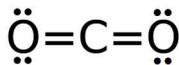


- Koristi se:
 - za zagrevanje u industriji (generatorski gas)
 - kao redukciono sredstvo

UGLJENIK

UGLJEN-DIOKSID, CO₂

- Oksidacioni broj: IV.



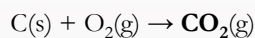
- Gas bez boje i mirisa.
- Kiseli oksid.
- U laboratoriji se dobija:
 - žarenjem karbonata ili hidrogenkarbonata



- reakcijom kiselina sa karbonatima ili hidrogenkarbonatima



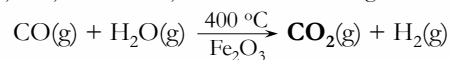
- sagorevanjem ugljenika



UGLJENIK

UGLJEN-DIOKSID, CO₂

- U industriji se dobija daljom oksidacijom CO u vodenom gasu uvođenjem vodene pare:

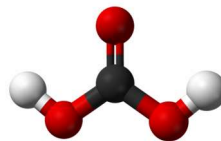
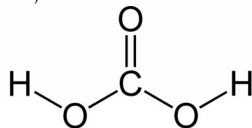


- Koristi se:
 - kao sredstvo za gašenje požara
 - u prehrambenoj industriji (konzerviranje hrane, gaziranje pića)
 - za superkritičnu ekstrakciju
 - kao sredstvo za hlađenje → CO₂(s), suvi led (sublimacija na -78,5 °C)

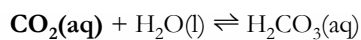
UGLJENIK

UGLJENA KISELINA, H₂CO₃

- Oksidacioni broj: IV.

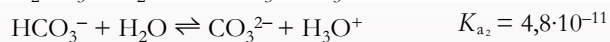
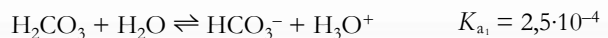


- Rastvaranjem CO₂ u vodi:



- Svega 0,4% H₂CO₃ → gotovo potpuno u obliku hidratiranih molekula CO₂.

- Slaba kiselina:

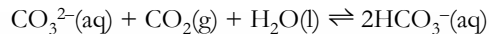


- Soli → karbonati i hidrogenkarbonati („bikarbonati”).

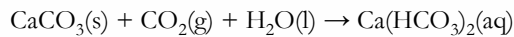
UGLJENIK

UGLJENA KISELINA, H_2CO_3

- **Karbonati** → teško rastvorni, osim karbonata alkalnih metala.
- Postoje velika nalazišta karbonatnih minerala zemnoalkalnih metala:
 - kalcita, CaCO_3
 - dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
 - magnezita, MgCO_3
- **Hidrogenkarbonati** → rastvorni u vodi.
- Ravnoteža između karbonata i hidrogenkarbonata:



- uvođenjem CO_2 u suspenziju karbonata → bistar rastvor hidrogenkarbonata



- zagrevanjem bikarbonata (čvrstog ili rastvorenog) → izdvajanje CO_2 i nastanak karbonata



UGLJENIK

CIJANIDI, CIJANATI, TIOCIJANATI

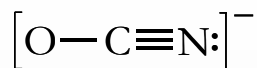
- Sadrže ugljenik i azot povezane trostrukom vezom.
- Linearna struktura.
- Izuzetno otrovni.



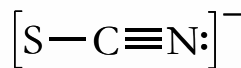
cijanovodonik
(cijanovodonična kiselina)



CN^- (cijanid-jon)



OCN^- (cijanat-jon)

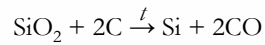


SCN^- (tiocijanat-jon)

SILICIJUM

SILICIJUM, Si

- Srebrnastosive boje, metalnog sjaja.
- U industriji se dobija redukcijom SiO_2 pomoću koksa $\rightarrow$ Si čistoće 98% („sirov”):

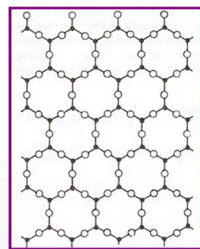


- Da bi se dobio veoma čist Si ($< 10^{-7}\%$ primesa), „sirov” se dalje tretira.
- Silicijum (veoma čist) se koristi za proizvodnju komponenata u elektronici jer je poluprovodnik.

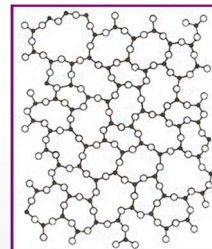
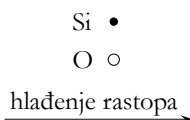
SILICIJUM

SILICIJUM-DIOKSID, SiO_2

- Oksidacioni broj: IV.
- Postoji više kristalnih modifikacija $\rightarrow$ najvažnija **α -kvarc**.
- Ne postoji u obliku pojedinačnih molekula već ima trodimenzionalni raspored Si–O veza:
 - čvrst, tvrd, visoka t_m (1600 °C)
- Pri hlađenju rastopa često ne dolazi do formiranja potpuno uredene kristalne strukture, pa umesto da kristališe prelazi u stanje pothlađene tečnosti $\rightarrow$ staklasto stanje (**staklo**):
 - neuređeno, amorfno



kristalni SiO_2



amorfni SiO_2

SILICIJUM

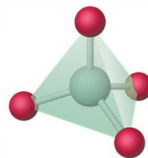
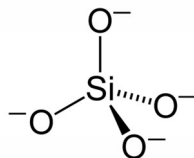
SILICIJUM-DIOKSID, SiO_2

- Hemijski inertan, nerastvoran.
- Reaguje samo sa:
 - fluorovodoničnom kiselinom
$$\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{aq}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
 - rastopima baza ili karbonatima alkalnih metala („**alkalno topljenje**”) → prevodi se u rastvorna jedinjenja
$$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{l}) \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 - ❖ natrijum-silikat (ili kalijum-silikat) su jedini silikati rastvorni u vodi → **vodeno staklo**
- Obično staklo nastaje topljenjem smeše Na_2CO_3 , CaCO_3 i SiO_2 , a zatim hlađenjem → amorfni $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.
- Dodatkom kiseline u rastvor vodenog stakla → taloži se silicijumska kiselina, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

SILICIJUM

SILIKATI

- Anjoni silicijumske kiseline su stabilni → silikati:
 - čine 95% Zemljine kore (stene, zemlja, glina, pesak...)
 - osnovna strukturna jedinica → silikat-jon (SiO_4^{4-})



- Prema broju i načinu povezivanja SiO_4^{4-} tetraedara dele se na silikate sa:
 - pojedinačnim anjonima
 - lančastim i trakastim anjonima
 - slojevitom strukturom
 - trodimenzionalnom strukturom

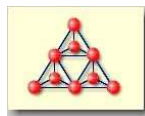
SILICIJUM

SILIKATI

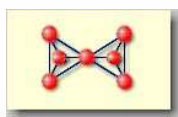
Silikati sa pojedinačnim anjonima



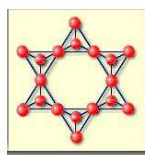
nezosilikati
 SiO_4^{4-}



ciklosilikati
 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$



sorosilikati
 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$

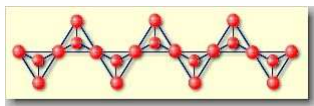


$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$

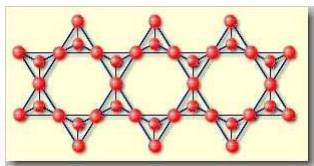
SILICIJUM

SILIKATI

Silikati sa lančastim i trakastim anjonima



inosilikati
osnovna jedinica SiO_3^{2-}

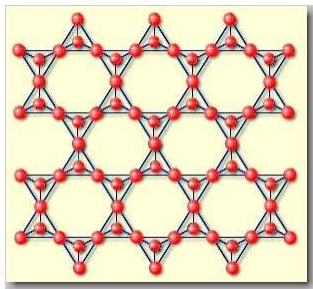


osnovna jedinica $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$

SILICIJUM

SILIKATI

Silikati sa slojevitom strukturom

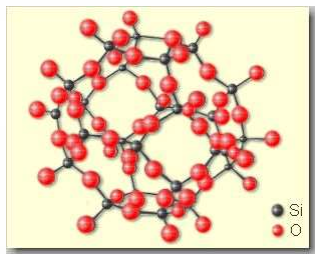


filosilikati
osnovna jedinica $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

SILICIJUM

SILIKATI

Silikati sa trodimenzionalnom strukturom



tektosilikati

- Najvažniji minerali:
 - feldspati → čine 60% Zemljine kore
 - zeoliti → alumosilikati porozne strukture; u šupljine i kanale mogu da se smeste joni ili molekuli; koriste se kao:
 - ❖ sredstva za sušenje
 - ❖ sredstva za selektivnu adsorpciju jona ili molekula
 - ❖ nosači katalizatora
 - ❖ zamena za polifosfate u deterdžentima (za omekšavanje vode)

KALAJ I OLOVO

SVOJSTVA I JEDINJENJA

- Srebrnastobeli, meki metali, niske t_m .
- Stabilni na vazduhu i otporni prema koroziji jer se **pasiviraju** (prevlače zaštitnim slojem oksida koji sprečava dalju reakciju).
- Najznačajnija jedinjenja → oksidi:
 - SnO i SnO₂
 - PbO i PbO₂
 - Pb₃O₄ (PbO₂·2PbO), mešoviti oksid **minijum**

PbO



Pb₃O₄

PbO₂

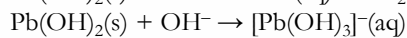
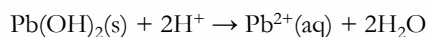
© TMF

27

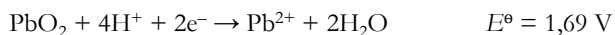
KALAJ I OLOVO

JEDINJENJA

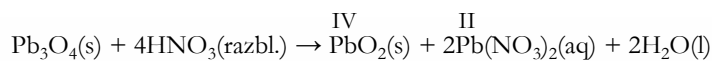
- Kalaj(II)-oksid i olovo(II)-oksid, kao i odgovarajući hidroksidi, su amfoterni:



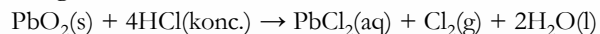
- Olovo(IV)-oksid je jako oksidaciono sredstvo:



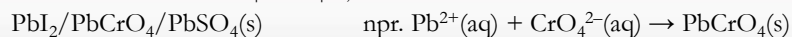
- Postojanje dva oksidaciona stanja u minijumu (PbO₂·2PbO) se može dokazati:



Talog se tretira koncentrovanom HCl:



Rastvor se tretira I⁻/CrO₄²⁻/SO₄²⁻-jonima:



© TMF

28

KALAJ I OLOVO

PRIMENA

- Kalaj se koristi:
 - za proizvodnju belog lima (kalajisani gvozdeni lim za izradu konzervi), zbog inertnosti i netoksičnosti; ako se sloj kalaja ošteti, počinje korozija gvožđa jer je njegov standardni elektrodni potencijal ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$) niži od onog za kalaj ($E^\circ = -0,14 \text{ V}$).
 - kao osnovni sastojak legura za lemljenje, zbog niske t_m (oko 200°C).
- Olovo se najviše koristi za izradu olovniha akumulatora. Zbog toksičnosti, upotreba olova i njegovih jedinjenja je značajno smanjena (olovne cevi, olovni benzin...).