



HALKOGENI (*halkos genos*)

©TMF

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1 H 1,008

2 He 4,003

3 Li 6,941 4 Be 9,012

5 B 10,81 6 C 12,01 7 N 14,01 8 O 16,00 9 F 19,00 10 Ne 20,18

11 Na 22,99 12 Mg 24,30

13 Al 26,98 14 Si 28,09 15 P 30,97 16 S 32,07 17 Cl 35,45 18 Ar 39,45

19 K 39,10 20 Ca 40,08 21 Sc 44,96 22 Ti 47,88 23 V 50,94 24 Cr 52,00 25 Mn 54,94 26 Fe 55,85 27 Co 58,93 28 Ni 59,69 29 Cu 63,55 30 Zn 65,39 31 Ga 69,72 32 Ge 72,61 33 As 74,92 34 Se 78,96 35 Br 79,90 36 Kr 83,80

37 Rb 85,47 38 Sr 87,62 39 Y 88,91 40 Zr 91,22 41 Nb 92,91 42 Mo 95,94 43 Tc (98) 44 Ru 101,1 45 Rh 102,9 46 Pd 106,4 47 Ag 107,9 48 Cd 112,4 49 In 114,8 50 Sn 118,7 51 Sb 121,8 52 Te 127,6 53 I 126,9 54 Xe 131,3

55 Cs 132,9 56 Ba 137,3 57 La 138,9 72 Hf 178,5 73 Ta 180,9 74 W 183,8 75 Re 186,2 76 Os 190,2 77 Ir 192,2 78 Pt 195,1 79 Au 197,0 80 Hg 200,6 81 Tl 204,4 82 Pb 207,2 83 Bi 209,0 84 Po (209) 85 At (210) 86 Rn (222)

87 Fr (223) 88 Ra 226,0 89 Ac 227,0 104 Rf (261) 105 Db (262) 106 Sg (266) 107 Bh (264) 108 Hs (277) 109 Mt (268) 110 Ds (271) 111 Rg (272) 112 Cn (285) 113 Uut (284) 114 Fl (289) 115 Uup (288) 116 Lv (293) 117 Uus (-) 118 Uuo (294)

LANTANOIDI

58 Ce 140,1 59 Pr 140,9 60 Nd 144,2 61 Pm (145) 62 Sm 150,4 63 Eu 152,0 64 Gd 157,2 65 Tb 158,9 66 Dy 162,5 67 Ho 164,9 68 Er 167,3 69 Tm 168,9 70 Yb 173,0 71 Lu 174,0

AKTINOIDI

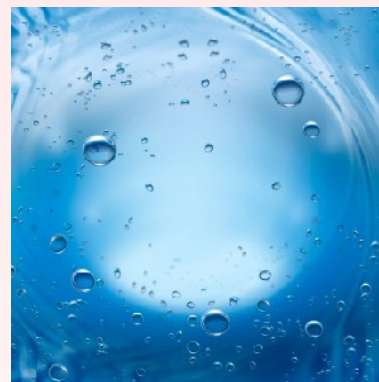
90 Th 232,0 91 Pa 231,0 92 U 238,0 93 Np (237) 94 Pu (244) 95 Am (243) 96 Cm (247) 97 Bk (247) 98 Cf (251) 99 Es (252) 100 Fm (257) 101 Md (258) 102 No (259) 103 Lr (262)

HALKOGENI (16. grupa): O, S, Se, Te i Po

- ns^2np^4 ; stabilnu elektronsku konfiguraciju narednog plemenitog gasa postižu primanjem dva e^- ili stvaranjem dve kovalentne veze

- O i S tipični **NEMETALI**

Periodic table showing the halogen group (Group 16) highlighted in red. The legend indicates: Nonmetals (blue), Metals (yellow), Metalloids (green), and Noble gases (grey). The halogens O, S, Se, Te, and Po are highlighted in red.



Kiseonik



Sumpor

- granica metal-nemetal prolazi između Te i Po
(Te: semimetal, Po: metal);

O i S: **izolatori**; Se i Te: **poluprovodnici**; Po: **provodnik**

- **TT** i **TK** rastu idući niz grupu
- Samo O gradi molekul O_2 sa **dvostrukom vezom**
- O ima veliku elektronegativnost (**3,5** - odmah iza F)
- Stvaranje veza kod **O** (**2. peroida**) ograničeno je na **s-** i **p**-orbitale;
- kod ostalih elemenata u vezama mogu učestvovati i **d**-orbitale, pa maksimalno nastaje **6 σ -veza**.
- Veza S—O je kraća nego što se očekuje za jednostruku vezu, zbog stvaranja jedne **σ -veze** i jedne **π -veze** (koja nastaje bočnim preklapanjem **d**-orbitala S i **p**-orbitala O)
- **oksidacioni brojevi:**
 - O: **-II, -I**
 - S: **-II, -I, IV, VI**

- Energija jednostruke veze S–S je **veća** nego energija veze S sa drugim elementima, pa su jedinjenja sumpora u kojima su atomi S povezani međusobno **STABILNA**

KATENACIJA - novi pojam!

Povezivanje istovrsnih atoma u lance (jako izražena kod S, ograničena na –O–O– u peroksidima, najizraženija kod C).

- H₂O (visoka TT i TK zbog vodoničnih veza, **amfolit**)
- H₂S (gas na sobnoj temperaturi, u vodenom rastvoru je **slaba kiselina**)
- **K_a rastu** u nizu: H₂O < H₂S < H₂Se < H₂Te

Jedinjenja sa oks. brojem **IV** su i **O.S.** i **R.S.**

Jedinjenja sa oks. brojem **VI** su **jaka O.S.**

KISEONIK

- dve **alotropske modifikacije** - pojava da se jedan element javlja u više oblika koji se razlikuju po broju atoma ili po građi

O₂ (kiseonik ili dioksigen)



O₃ (ozon ili trioksigen)



O₂ - DVOATOMSKI GAS BEZ BOJE, MIRISA I UKUSA

- nepolaran, slabo se rastvara u vodi (**ipak dovoljno za život!**)
- reaguje sa skoro svim elementima (na sobnoj ili povišenoj temperaturi) - **SAGOREVANJE (nastaju oksidi)**



dvostruka, σ - i π -veza, ali molekul O₂ je paramagnetičan sa dva nesparena e⁻!!!

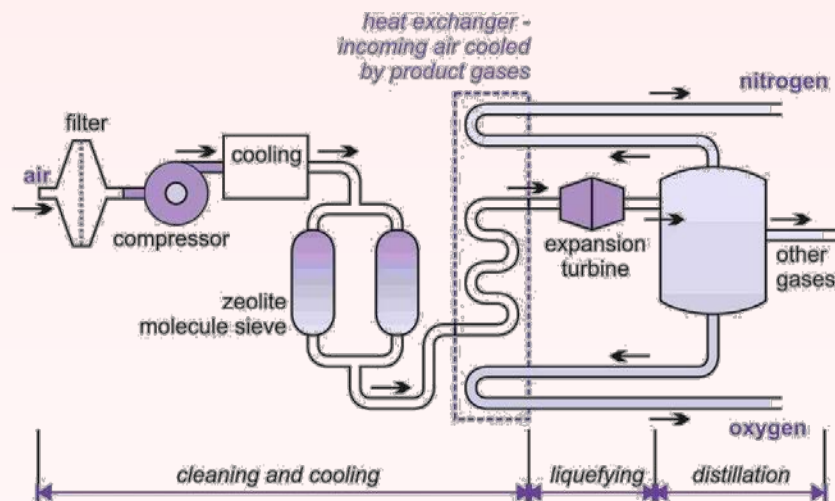
KISEONIK, dobijanje

Laboratorijsko dobijanje O_2 (u prisustvu katalizatora MnO_2):

- zagrevanjem kalijum-hlorata: $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$
- termičkim razlaganjem kalijum-permanganata:
 $2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
- razlaganjem vodonik-peroksida: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

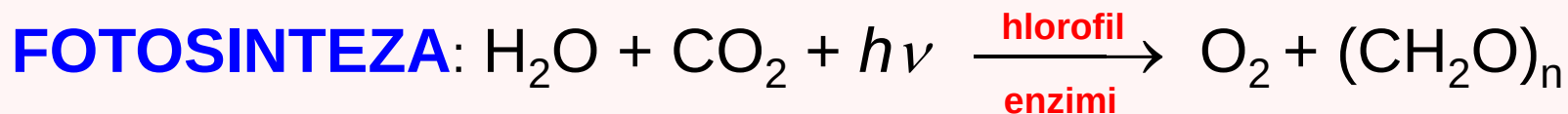
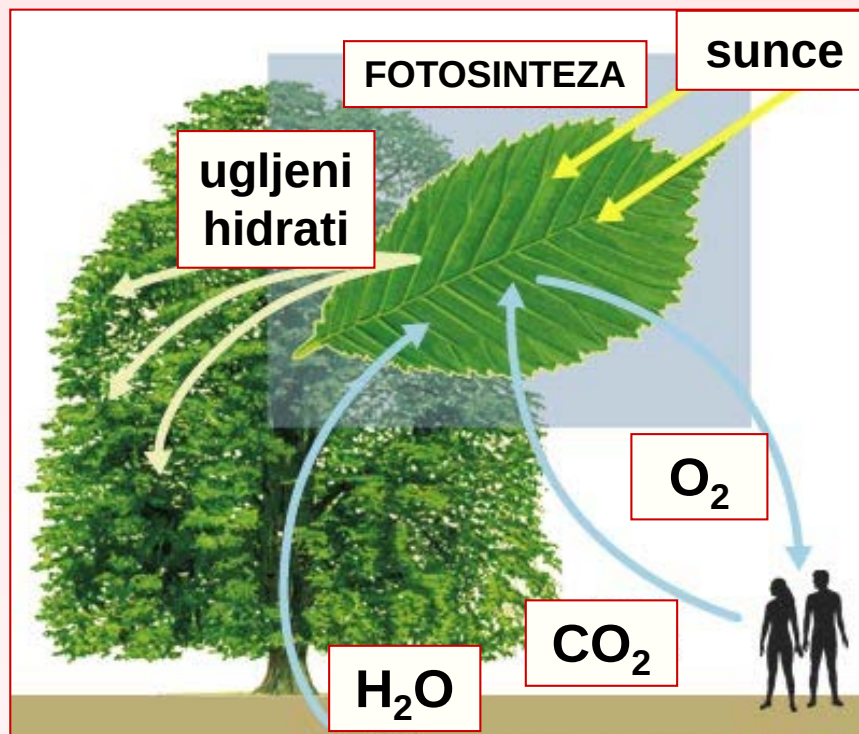
Industrijsko dobijanje O_2 :

- frakcionom destilacijom vazduha (O_2 čini 21 vol. % atmosfere)



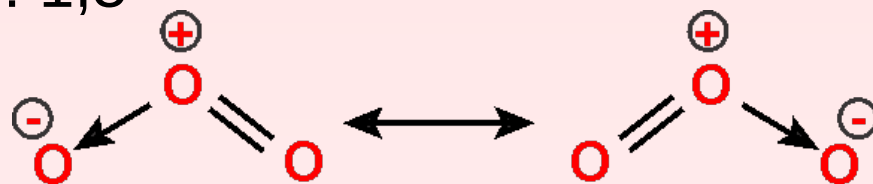
Značaj O₂ za život na planeti je neprocenjiv!

CIKLUS KISEONIKA



OZON, O₃

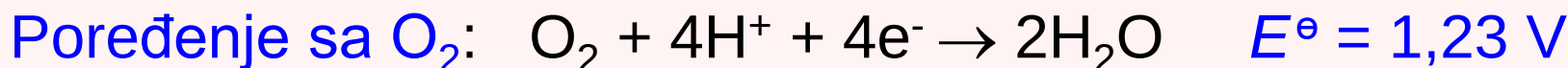
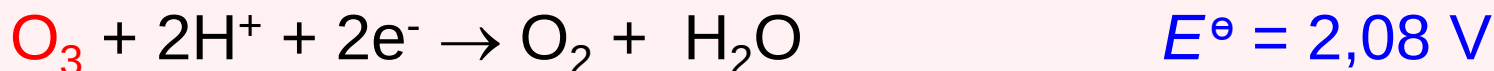
- centralni atom: sp^2 ; red veze: 1,5



ugao O-O-O 117 °

- nestabilan: $2O_3 \rightarrow 3O_2$ $\Delta H < 0$

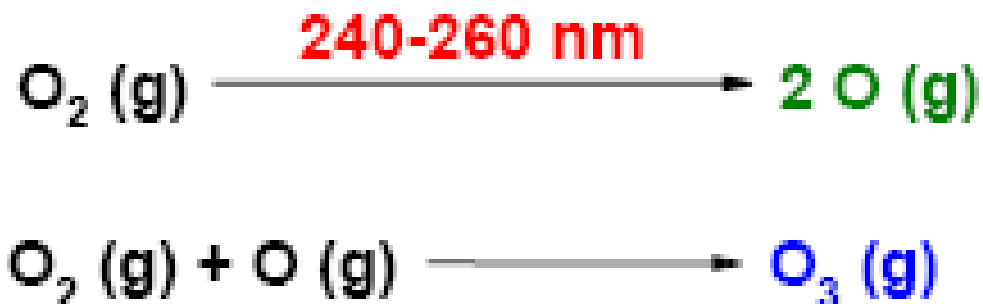
U **kiseloj** sredini je **jedno od najjačih O.S.**



PRIMENA O₃:

- sredstvo za dezinfekciju (prečišćavanje vode za piće),
- sredstvo za uništavanje industrijskog otpada, ...

O₃ nastaje u prirodi pod dejstvom električnog pražnjenja (munje) ili dejstvom UV-zračenja:



Ove reakcije se odigravaju na visini 20-40 km od Zemljine površine, u stratosferi, tj. u **OZONSKOM SLOJU**

U laboratoriji O₃ se dobija tamnim električnim pražnjenjem u **OZONIZATORIMA**

O₃ intenzivno apsorbuje UV-zračenje;

OZONSKI OMOTAČ štiti Zemlju od UV-zračenja.

Danas se mnogo govori o oštećenjima ozonskog omotača, tzv. **OZONSKIM RUPAMA.** ©TMF

Da se podsetimo:

oksidacioni brojevi O: $-II$, $-I$;

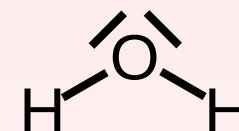
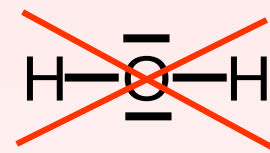
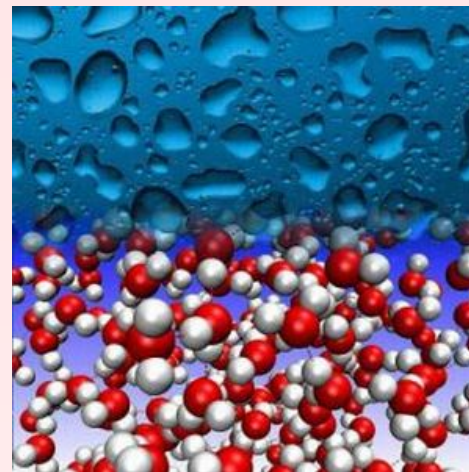
O je najčešće **dvovalentan** u svojim jedinjenjima, pa gradi

- ili 2 kovalentne veze (npr. H_2O)
- ili kovalentnu i jonsku vezu (npr. OH^-)
- ili samo jonske veze (O^{2-})

Atom O može biti **sp^3** ili **sp^2** (ako gradi i dvostruku vezu) hibridizovan!

VODA, H₂O

- najvažnije jedinjenje kiseonika (-II)
- najvažnije jedinjenje uopšte
- visoka TT i TK
- velika električna permitivnost
- velika entalpija isparavanja
- veliki toplotni kapacitet
- relativno velika viskoznost
- $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) < \rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$



104,5° (<109,5°)

ANOMALIJE VODE (trenutno na spisku oko 70)

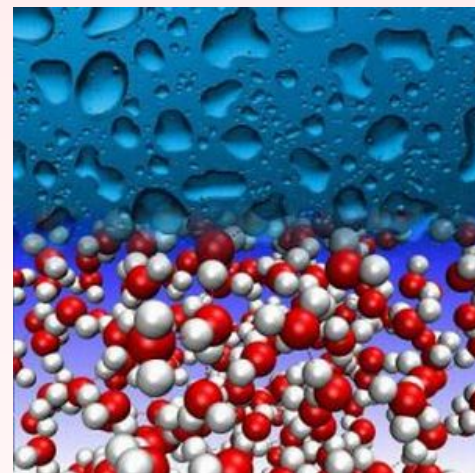
videti <http://www1.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>

Simpatično: **Mpemba efekat** (topla voda brže mrzne od hladne)

UZROK: POLARNOST MOLEKULA I JAKE VODONIČNE VEZE

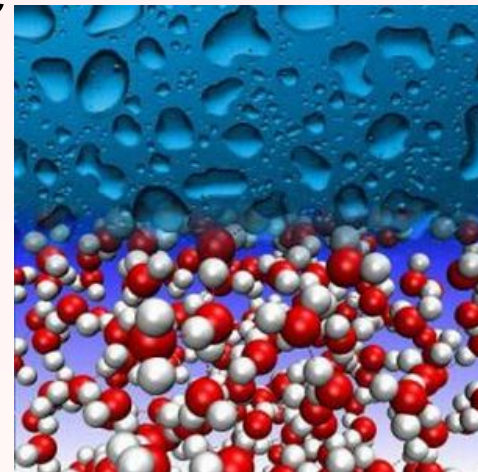
VODA, dalje ...

- **DOBAR RASTVARAČ** za jedinjenja sa JONSKOM i POLARNOM KOVALENTNOM VEZOM (interakcije: jon-dipol, dipol-dipol, dipol-indukovani dipol + mogućnost stvaranja vodoničnih veza - ako supstanca sadrži N, O ili F)
- **DOBAR LIGAND** (akva-kompleksi)
- **KRISTALOHIDRATI** (supstance koje sadrže molekule H_2O u kristalnoj rešetki)
- reakcija s vodom: **HIDROLIZA**



VODA, dalje ...

- **AUTOPROTOLIZA VODE:** $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- Voda sa velikim sadržajem jona (**tvrda voda**) nije pogodna za pranje, piće i industrijsku upotrebu. Uklanjanje **prolazne** (**karbonatne**) tvrdoće vode („omekšavanje vode”) biće opisano kod zemnoalkalnih metala.
- Uklanjanje **stalne** (**nekarbonatne**) tvrdoće vode je dosta komplikovanije – vrši se jonskim izmenjivačima, destilacijom...



OKSIDI (podela prema kiselobaznim osobinama):

- BAZNI
- AMFOTERNI
- KISELI
- NEUTRALNI

- većina oksida reaguje sa vodom ili kiselinama i bazama
- mnogi oksidi se dobijaju dehidratacijom kiselina ili baza (*anhidridi* kiselina ili baza)

BAZNE OKSIDE grade:

- elementi 1. i 2. grupe;
- prelazni metali sa malim oksidacionim brojevima (I i II);

JONSKA VEZA;

velika razlika u elektronegativnosti metala i O!!!

AMFOTERNE OKSIDE grade:

- **metali** sa većom elektronegativnošću

KISELE OKSIDE grade:

- **nemetali**;
- prelazni metali sa **velikim** oksidacionim brojevima;

NEUTRALNI OKSIDI ne reaguju ni sa vodom, niti sa kiselinama i bazama; mali broj ovakvih oksida: **CO, N₂O**

Promena kiselobaznih osobina OKSIDA u glavnim grupama PSE

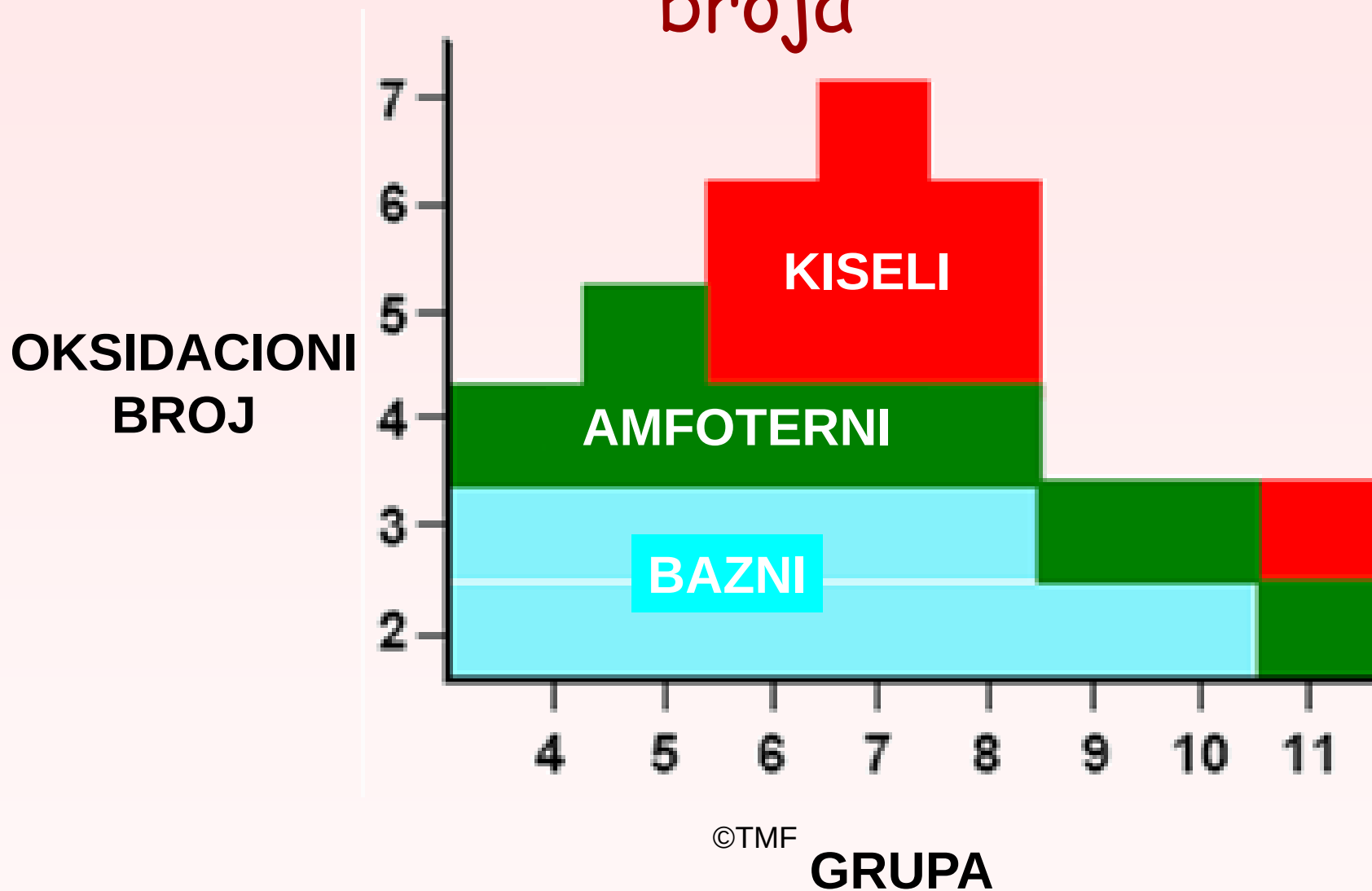
U grupama raste baznost oksida

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_3 N_2O_5	—	OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_3 P_2O_5	SO_2 SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3 As_2O_5	SeO_2 SeO_3	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_3	TeO_3	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_3		

BAZNI AMFOTERNI KISELI

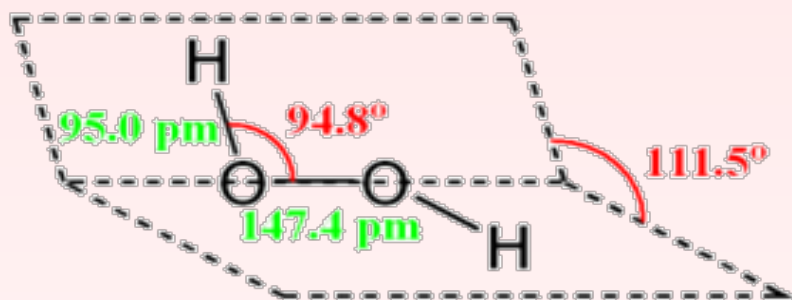
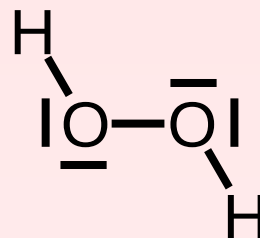
U periodama raste kiselost oksida

Promena kiselobaznih osobina OKSIDA sa promenom oksidacionog broja

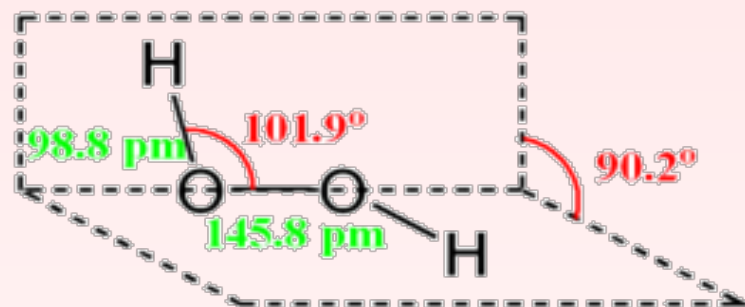


VODONIK-PEROKSID, H_2O_2

- Oksidacioni broj kiseonika **-I**



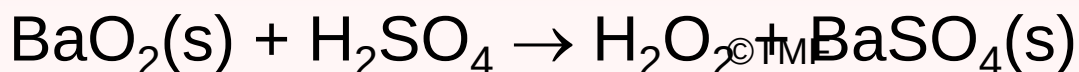
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$



$\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$

- molekuli H_2O_2 povezani su vodoničnim vezama (liči na H_2O , ali ima TK 150 °C)

Laboratorijsko dobijanje



Termodinamički nestabilna supstanca:



Razlaganje se odigrava relativno sporo;

Reakciju katališu: joni teških metala, OH^- , MnO_2 , ...

Koncentrovani rastvori (> 30 mas. %) razlažu se **ekplozivno**.



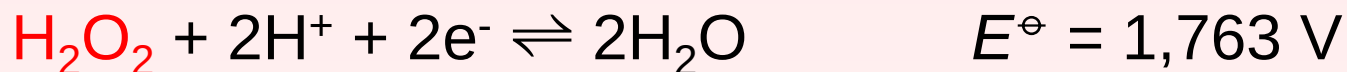
Slaba kiselina, $K_{a,1} = 1,8 \cdot 10^{-12}$ $K_{a,2} = ?$

Jon O_2^{2-} hidrolizuje i daje **HO_2^- -jon** (hidrogenperoksid-jon)



U baznoj sredini pišemo: **HO_2^- -jon**, a ne H_2O_2 ili O_2^{2-} !

U kiseloj sredini je vrlo jako O.S.

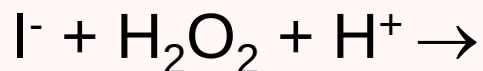
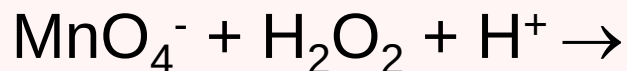


Primena: oksidans, dezinfekciono sredstvo, sredstvo za beljenje

U reakcijama sa jačim O.S. H_2O_2 se ponaša kao R.S!



Kako se ponaša H_2O_2 u sledećim reakcijama:

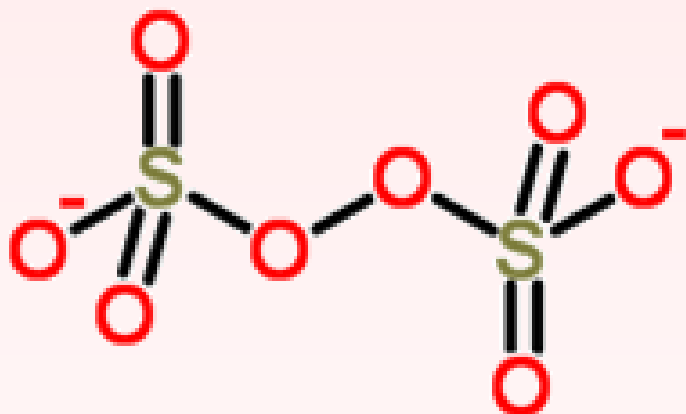


PEROKSI-jedinjenja

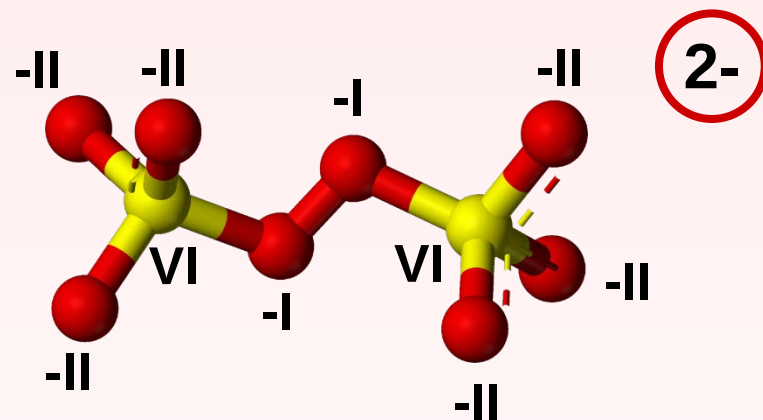
- sadrže grupu **-O-O-**
- najpoznatija jedinjenja:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - PEROKSIDISUMPORNA kiselina

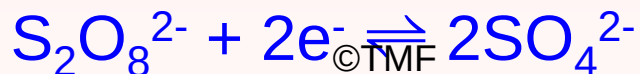
H_2SO_5 - PEROKSISUMPORNA kiselina



$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, peroksidisulfat-jon



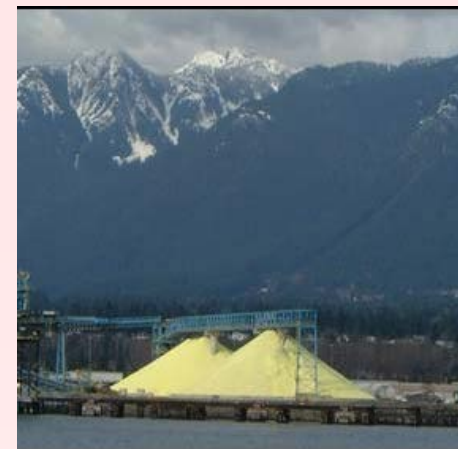
Vrlo jako O.S.



$E^\ominus = 2,01 \text{ V}$

SUMPOR

- čvrsta supstanca, žute boje, nerastvorljiv u vodi, rastvorljiv u CS_2

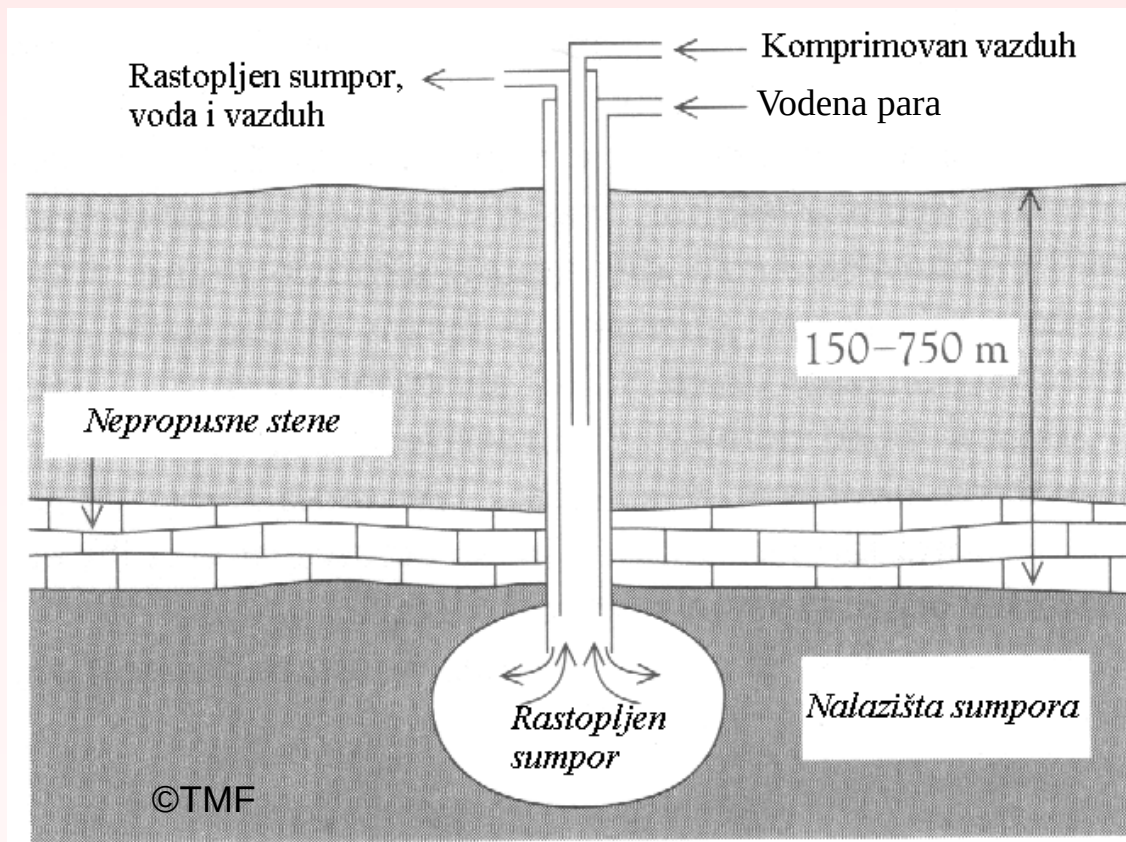


Dobijanje

FRAŠOV (Frasch) POSTUPAK

eksploatacijom prirodnih naslaga S u blizini nekadašnjih vulkana

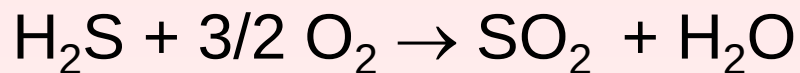
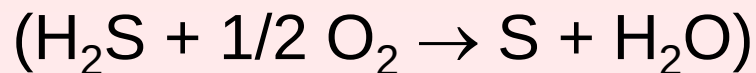
Veoma čist S: 99,5 %



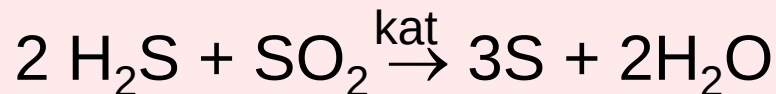
KLAUSOV (Claus) POSTUPAK

H₂S iz prirodnog gasa

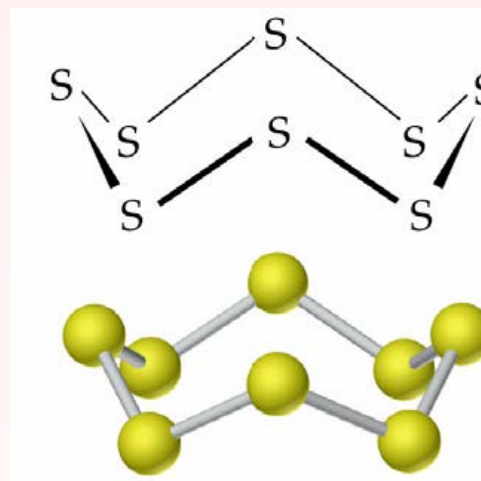
I faza



II faza

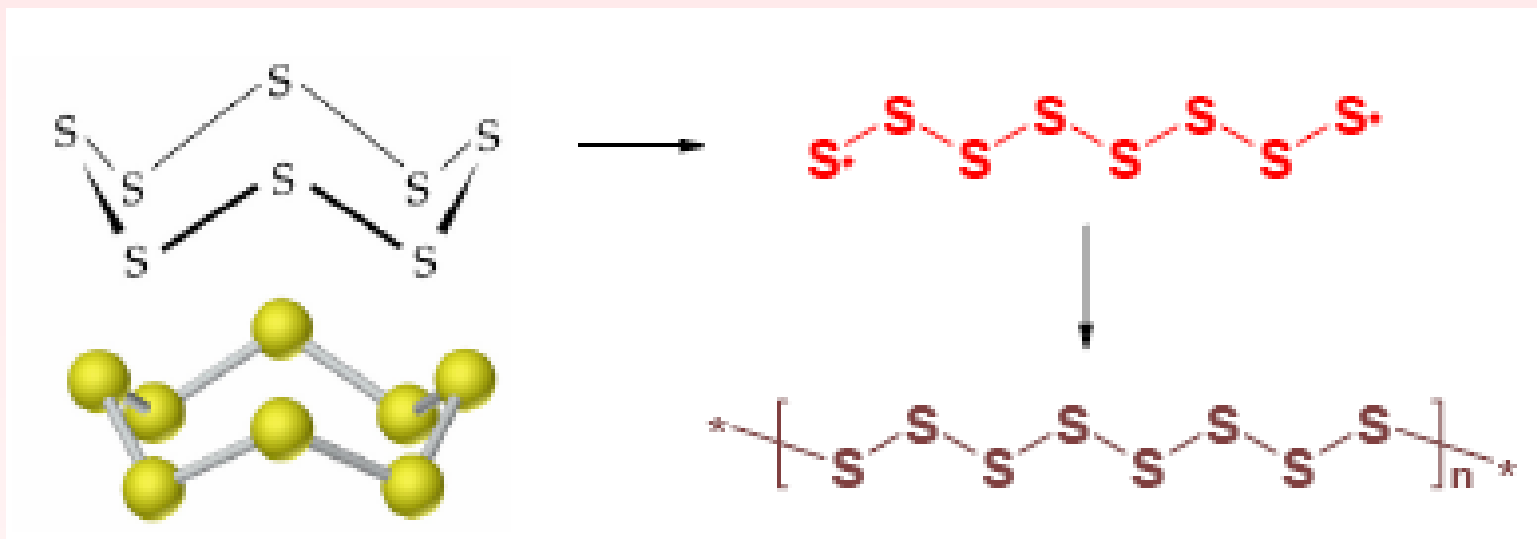


- oko 90 % S troši se u proizvodnji H₂SO₄
- za sintezu mnogih organskih i neorganskih jedinjenja
- sposobnost katenacije
- 30-ak alotropskih modifikacija
- osnovni tip: **PRSTENASTI S₈, ciklo-S₈**



TT: 119 °C; TK: 445 °C;

Ako se rastopljeni S naglo ohladi iz blizine TK nastaje „plastični sumpor”. On sadrži polimerne molekule S_n .



$$n = 1 - 100$$

dugi uvijeni lanci

(iznad 195 °C lanci se ispravljaju i skraćuju)

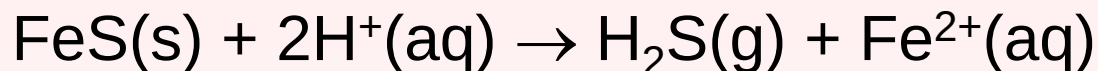
oksidacioni brojevi S: -II, -I, IV, VI

OKSIDACIONI BROJ -II

H₂S: bezbojan, veoma otrovan gas, specifičnog mirisa

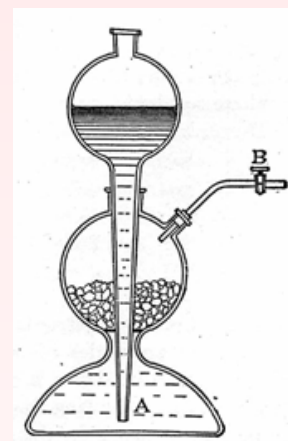
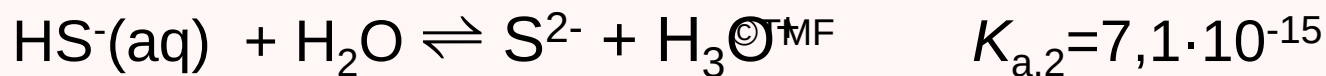
Laboratorijsko dobijanje:

-dejstvom jakih kiselina na FeS ili ZnS u Kipovom (Kipp) aparatu



- direktnom sintezom iz elemenata na 600 °C

- dobro se rastvara u vodi ($\approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$); nastaje sumporvodonična kiselina, **veoma slaba kiselina**:



S²⁻ vrlo jaka konjugovana baza, HIDROLIZUJE:



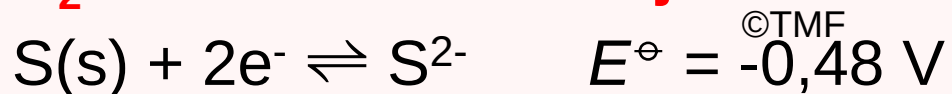
Dobijanje sulfida:

- direktnom reakcijom iz elemenata
(Hg i Ag reaguju sa S na sobnoj T)
- dejstvom H₂S ili S²⁻ na rastvore odgovarajućih jona

Rastvorljivost sulfida – vrlo različita!

- dobro rastvorljivi: (NH₄)₂S, sulfidi alkalnih i nekih zemnoalkalnih metala;
- „rastvorljivi u kiselinama”: ZnS, FeS, MnS, CoS, NiS
(mali $K_s > 10^{-20}$)
- „nerastvorljivi u kiselinama”: sulfidi Cu, Ag, Hg, Cd, Pb, ...

H₂S i S²⁻ su umereno jaka R.S: (vrlo mali $K_s < 10^{-20}$)



OKSIDACIONI BROJ -I

- jedinjenja koja sadrže grupu $-S_n-$: polisulfidi

- najpoznatiji: disulfidi, npr. $(NH_4)_2S_2$, Na_2S_2 , K_2S_2 , FeS_2

- postoje još: trisulfidi (S_3^{2-}), tetrasulfidi (S_4^{2-}), ...

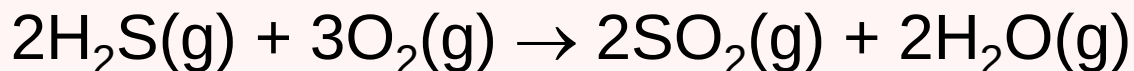
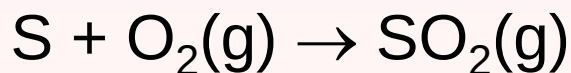
Laboratorijsko dobijanje: $Na_2S(aq) + xS(s) \xrightarrow{t} Na_2S_{x+1}(aq)$

Razlaganje: $S_2^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S(g) + S(s)$

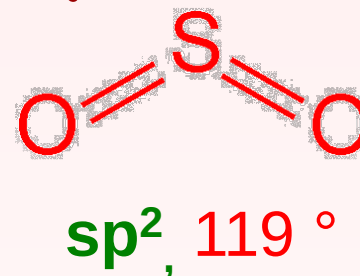
OKSIDACIONI BROJ IV

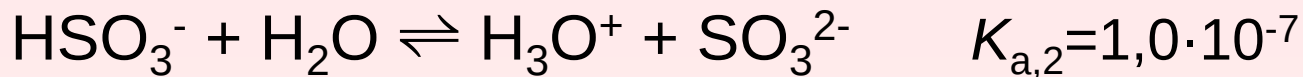
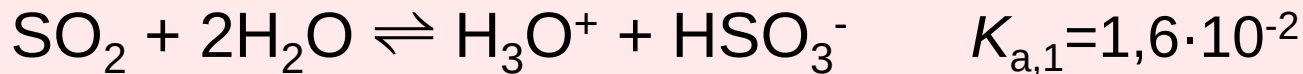
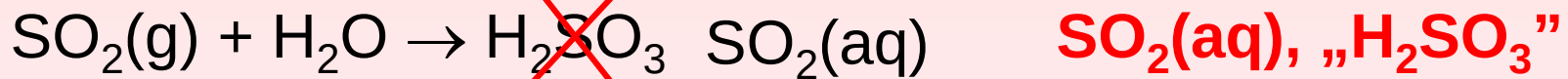
Najvažnije jedinjenje: SO_2

- bezbojan, otrovan gas, oštrog mirisa

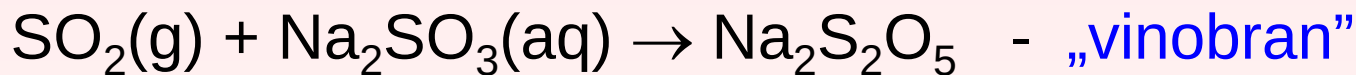


sve organske supstance koje sadrže sumpor...





SO_2 i sulfiti, SO_3^{2-} , su blaga R.S. u kiseloj sredini, služe za dezinfekciju i beljenje.

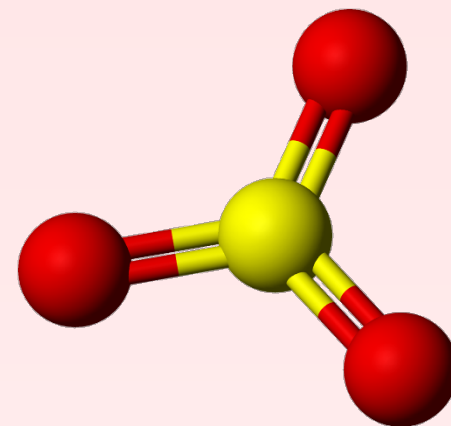
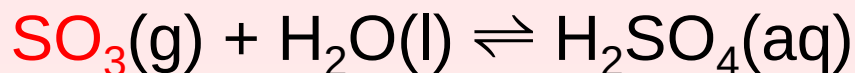


OKSIDACIONI BROJ VI

Najvažnije jedinjenje: H_2SO_4

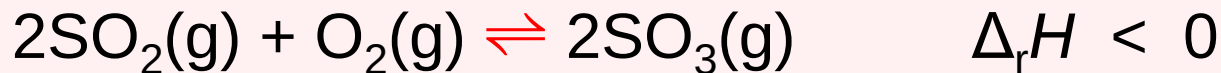
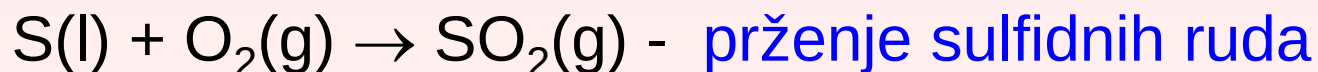
Hemikalija H_2SO_4 je na 1. mestu svetske proizvodnje (preko 200 miliona tona godišnje)!

SO₃, sumpor(VI)-oksid (anhidrid H₂SO₄),
čvrsta, lako topljiva i isparljiva supstanca



Dobijanje H₂SO₄

(**kontaktni postupak**, 500 °C, katalizatori na bazi V₂O₅, višak O₂)



SO₃ se apsorbira u 98 % H₂SO₄ dajući disumpornu kiselinu,
H₂S₂O₇ (**oleum, pušljiva sumporna kiselina**)

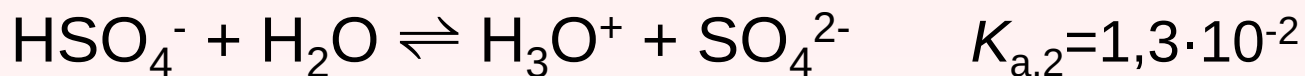
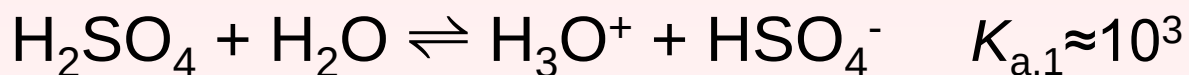


komercijalni proizvod: 96 % H₂SO₄

H₂SO₄, sumporna kiselina ima 3 bitna svojstva
(iz kojih proističe njena primena):

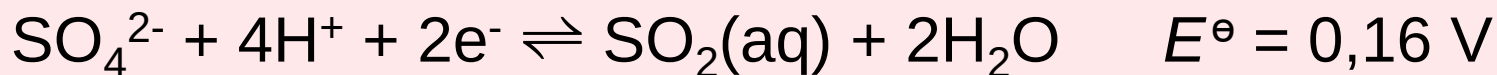
1. **JAKA KISELINA (kisela svojstva)**
2. **JAKO O.S. (oksidaciona svojstva)**
3. **VELIKI AFINITET PREMA VODI (dehidrataciona svojstva)**

1. KISELA SVOJSTVA H₂SO₄



- SO₄²⁻ ima tetraedarsku građu
- Većina sulfata je rastvorljiva u vodi, izuzetak su soli Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺.
- **Primena:** jača kiselina istiskuje slabiju kiselinu iz soli,
dobijanja HF, HCl, H₃PO₄, ...
©TMF

2. OKSIDACIONA SVOJSTVA H₂SO₄



U razblaženim rastvorima ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) i na sobnoj temperaturi H₂SO₄ praktično **nije O.S!**

Međutim, u **KONCENTROVANIM** rastvorima i na **POVIŠENOJ** temperaturi H₂SO₄ je **JAKO O.S.** (oksidira mnoge plemenite metale: Cu, Ag, Hg i neke nemetale: C i S)!

VIDETI OBJAŠNJENJE KOD REDOKS REAKCIJA!

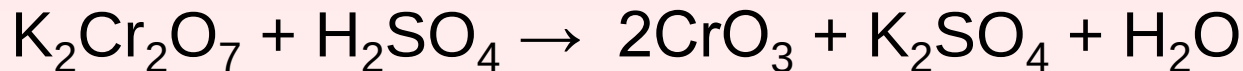


3. DEHIDRATACIONA SVOJSTVA H₂SO₄

$\Delta_h H(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ima veliku negativnu vrednost!!! ($\Delta_h H \ll 0$)

~~VODA U KISELINU~~ = VUK

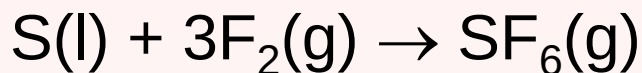
- Za dobijanje kiselih oksida iz odgovarajućih kiselina ili njihovih soli, npr.:



SREDSTVO ZA SUŠENJE!

Jedinjenja S i halogena

- **najveći broj halogenida S gradi sa F**

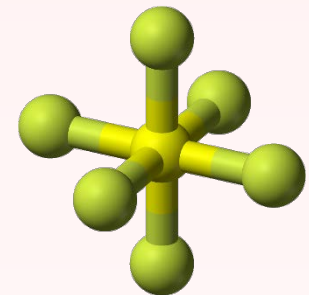
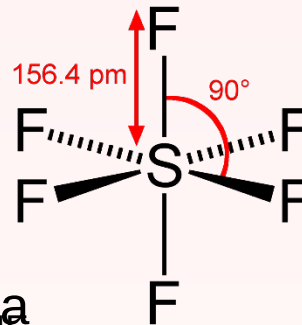


Primena SF₆:

izolator u generatorima i

transformatorima visokog napona

(nije otrovan, hemijski inertan, gas sa najvećom gustinom)



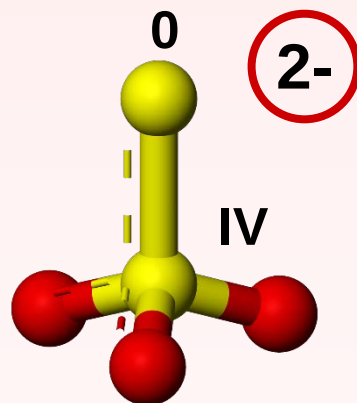
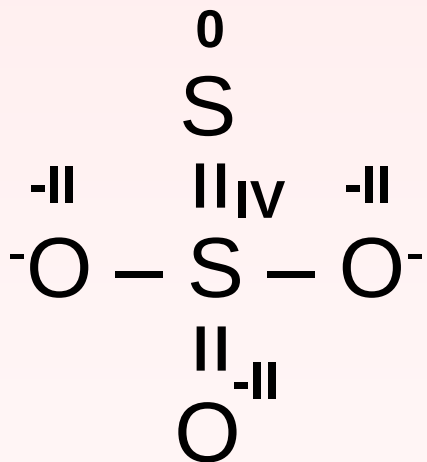
Jedinjenja S sa mešovitim oksidacionim brojevima

- S može da se veže na mesto koje obično zauzima atom O

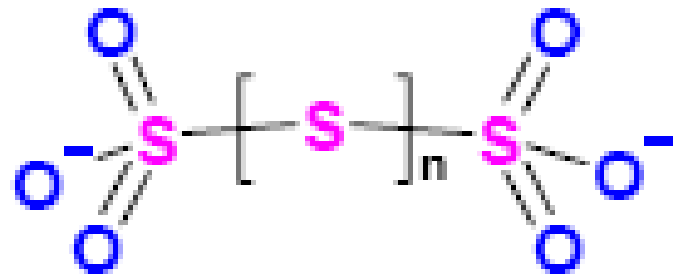
Najpoznatija jedinjenja:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, TIOSUMPORNA KISELINA i TIOSULFATI, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{H}_2\text{S}_2(\text{S})_n\text{O}_6$, POLITIONSKE KISELINE



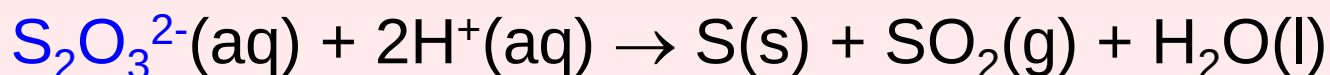
TIOSULFAT-JON, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ©TMF



POLITIONAT-JON

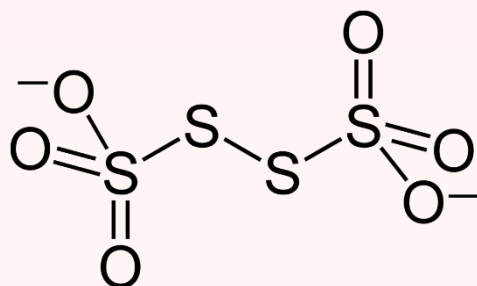
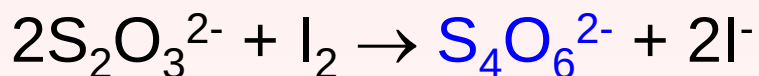
Dobijanje tiosulfata kuvanjem $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ sa S:
 $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

Dodatak kiseline u rastvore tiosulfata dovodi do njihovog razlaganja:

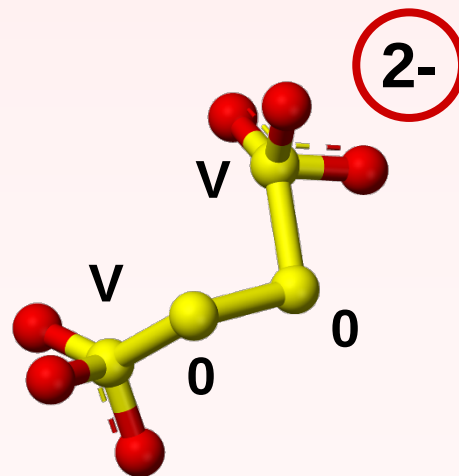


TIOSULFAT-JON JE R.S.

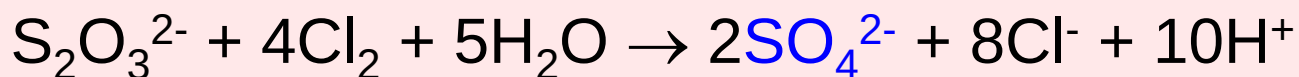
Sa slabijim O.S. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se oksidiše do $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
 (TETRATIONAT-JON)



TETRATIONAT-JON, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Sa **jačim O.S.** $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se oksidiše do SO_4^{2-}



(„antihlor” - za uklanjanje otpadnog Cl_2)

Kruženje S u prirodi

- u redoks reakcijama (koje uključuju S, H_2S , HS^- , SO_4^{2-}) važnu ulogu imaju biohemijski procesi
- značaj prirodnih naslaga sulfida, elementarnog S i sulfata
- sva fosilna goriva su biološkog porekla i sadrže dosta S

Ekološki problemi:

- SO_2 zagađuje životnu sredinu, otrovan
- „kisele kiše” (apsorpcijom SO_2 u vodi) – negativan uticaj na biljni svet, dovode do oštećenja i odumiranja šuma
- oksidi S i N sa česticama čađi grade „aerosol” (smog u velikim gradovima)^{©TMF}