
НЕОРГАНИСКА

ХЕМИЈА

за други разред средње школе делатности личних услуга

Александра Влатковић, дипломирани хемичар



ВОДОНИК

Водоник је први елемент у низу периодног система елемената. Његов атом садржи само један протон у језгру и један електрон у електронском омотачу, због чега има посебно место у класификацији елемената.

Водоник се једини са готово свим осталим елементима, а један је од битних састојака целокупне живе материје (поред угљеника улази у састав органских једињења).

Електронска конфигурација атома водоника је $1\text{H} \quad 1s^1 \quad \uparrow$

У елементарном стању водоник се јавља у облику двоатомског молекула $\text{H}-\text{H}$ или H_2 .

Веза између два атома у молекулу водоника је прилично јака неполярна ковалентна веза (најјача једнострука веза између истих атома).

Налажење у природи

Водоник је прилично распрострањен у природи, узимајући у обзир цео свемир. Звезде су изграђене углавном од водоника (масени удео око 90%). На Земљи је знатно ређи (Земљина гравитација је сувише слаба да задржи лаке молекуле H_2). У елементарном стању га нема на Земљи (само у највишим слојевима атмосфере и у вулканским гасовима), али је распрострањен у једињењима (нпр. вода, киселине, базе, киселе соли, органска једињења).

Физичке особине водоника

На собној температури водоник је гас без боје, мириса и укуса. Најлакши је гас, а у течном стању је најлакша течност веома ниске ТТ (14,1К) и ТК (20,4К) због веома слабих међумолекулских сила (веома је мали молекул са само два електрона равномерно распоређених између два атома). Хелијум је једина супстанца која има нижу ТК од водоника. Због тога молекули водоника лако дифундују кроз скоро све материјале (отежавајућа околност при конструкцији постројења за разне процесе хидрирања и синтезу амонијака).

Хемијске особине водоника

Водоник је неметал. Због карактеристичне електронске конфигурације водоник нема одређен положај у периодном систему елемената. Иако има један валентни електрон који би могао да отпусти и недостаје му један електрон да попуни валентни ниво, он не припада ни Ia ни VIIa групи (има много већу енергију јонизације и електронегативност од елемената Ia групе – алкалних метала, а много нижу енергију јонизације и електронегативност од елемената VIIa групе – халогених елемената) ($E_i = 13,4 \text{ eV}$, $\chi = 2,1$).

За водоник није карактеристично ни отпуштање ни примање електрона. Посебне особине водоника узроковане су и јако малим димензијама његовог атома.

На основу електронске конфигурације можемо очекивати да водоник гради једињења са:

- негативним степеном оксидације (-1) – са елементима мање електронегативности (металима) – хидриди
- позитивним степеном оксидације (+1) – са елементима веће електронегативности (неметали) – сва остала једињења (киселине, базе, киселе соли, вода, органске супстанце).

Са другим елементима водоник реагује довољно брзо само при високим температурама (потребна је знатна енергија за раскидање $\text{H}-\text{H}$ везе). На собној температури молекулски водоник није нарочито реактиван. У атомском стању водоник је врло реактиван.

Изотопи водоника

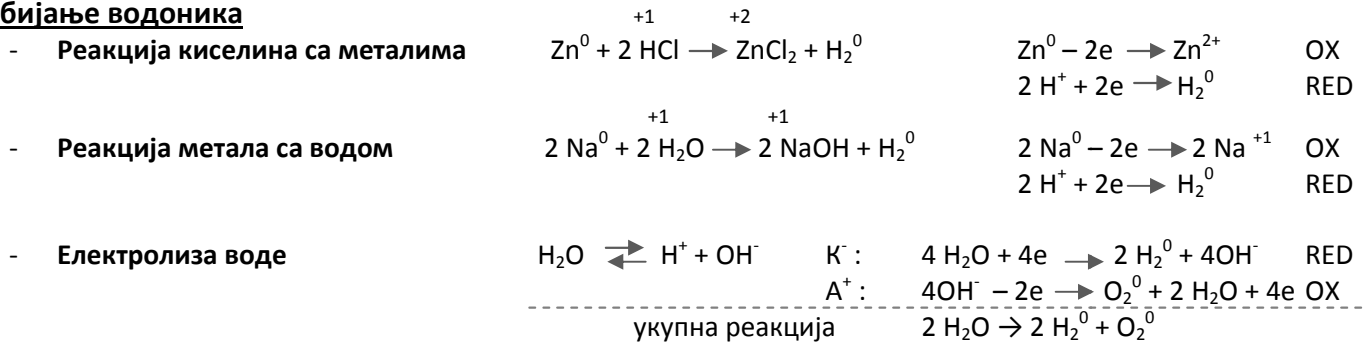
Водоник се јавља у три изотопа:



Протијума има највише (5000 пута више од деутеријума, а 10^{17} пута више од трицијума). Трицијум је радиоактиван и нестабилан је.

Протијум и деутеријум се разликују у неким физичким особинама и брзини реакције (изотопски ефекат), али су слични по хемијским особинама.

Добијање водоника



(у воду се мора додати мала количина киселине или базе као катализатор јер вода слабо проводи електричну струју)

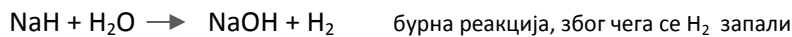
- **Индустријско добијање** – крековање (пиролиза) угљоводоника, редукција водене паре ужареним коксом, као нуспроизвод при електролизи воденог раствора NaCl.

Примена водоника

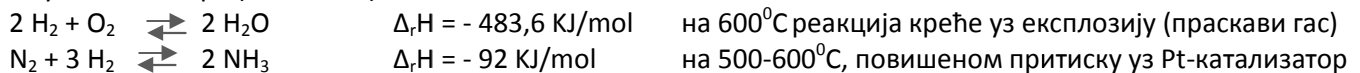
Водоник се користи у индустрији за синтезу амонијака (NH₃), хидрирање угљоводоника и уља, за добијање HCl, за добијање воденог гаса (смеша CO и H₂) који се користи као гориво, као редукционо средство нпр. за добијање метала.

Једињења водоника

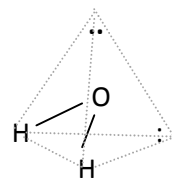
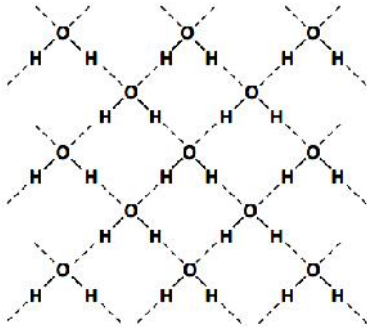
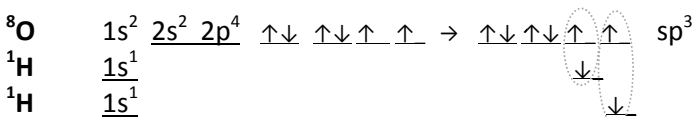
Једињења са негативним степеном оксидације (-1) водоник гради са елементима мање електронегативности (металима) и таква једињења се зову хидриди (NaN, CaH₂, LiAlH₄). Служе као редукциона средства.



Једињења са позитивним степеном оксидације (+1) водоник гради са елементима веће електронегативности (неметалима) и то су сва остала једињења водоника (киселине, базе, киселе соли, вода, органске супстанце). Претежно су ковалентна једињења (поларна ковалентна веза). На собној температури су обично гасови или лако испарљиве течности. Могу се добити директном синтезом на повишеној температури или у присуству катализатора (обично Pt).



Вода (H₂O) је најважније једињење водоника.



тетраедарска структура
sp³ хибридизација атома O
 $\Delta\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}} = 3,5 - 2,1 = 1,4$
дипол јако поларна ковалентна веза

водонична веза између молекула H₂O (у чврстом и течном стању)
тетраедарска структура леда - молекулска кристална решетка
(сваки молекул H₂O гради четири Н-везе са суседним молекулима;
између молекула су велике шупљине због чега лед има мању
густину од воде)

Због великог броја водоничних веза (значајна стабилизација уређене структуре) вода има знатно вишу ТТ (0°C) и ТК (100°C) од једињења сличне структуре (нпр. H₂S, NH₃). Због великих шупљина између молекула у кристалној решетки леда он има мању густину од воде у течном стању. Топљењем леда нарушава се правилна структура (раскидају се поједине водоничне везе) чиме се повећава густина, али даљим загревањем молекули се све брже крећу, раскида се све већи број водоничних веза и молекули се све више удаљавају чиме густина воде опада. Вода има највећу густину на 3,98°C (ρ = 1kg/dm³).

Вода је поларан растварач – добро раствара поларне и јонске супстанце. Због тога се у природи не може наћи хемијски чиста вода (већ водени раствори супстанци са којима је долазила у додир), а и у лабораторији се тешко добија.

Дисоцијација воде: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ одн. $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ $\text{pH} = 7$

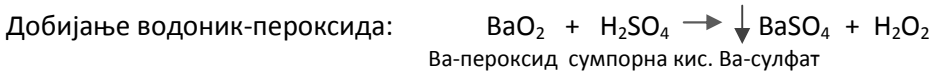
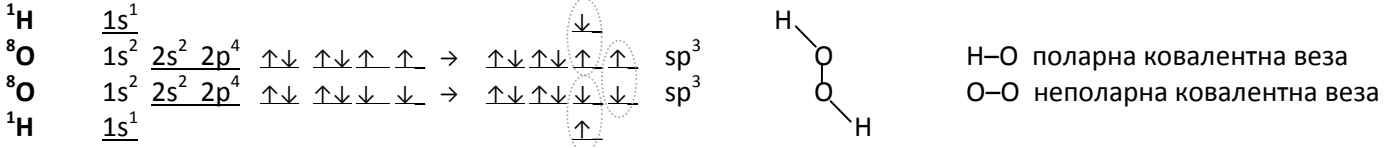
Вода је **амфотерна** и **неутрална**.

Хемијски чиста вода слабо проводи електричну струју (мала је концентрација јона). Вода има велики топлотни капацитет, а лед је топлотни изолатор.

Вода је неопходна за живот. Око 70% нашег организма је вода (налази се у свим ћелијама и међућелијским просторима и течностима и неопходна је за биохемијске процесе).

Вода се користи за пиће, одржавање личне хигијене, у домаћинству (за кување, прање, загревање), у индустрији (као сировина, растварач и средство за хлађење или загревање), за добијање електричне енергије, за саобраћај.

Водоник-пероксид (H_2O_2)



Водоник-пероксид је безбојна течност, нестабилан је и лако се разлаже: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Реакцију разлагања каталитички убрзавају нечистоће (прашина, алкалије из стакла, метални јони) и светлост. Чува се у тамним пластичним боцама.

Водоник-пероксид се користи као оксидационо средство (3% водени раствор се користи као дезинфекционо средство, за бојење косе 6-12% раствор, за белјење косе 5%, а при хладној трајној ондулацији 1% раствор). У трговини се може наћи као 3% и 30% водени раствор – водород или као 6-12% емулзиони раствор (са премашћујућим средствима) за бојење косе. Са водом се меша у свим односима.

У воденим растворима водоник-пероксид је **слаба киселина**: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{O}_2^{2-}$ $K_{a1} = 10^{-12}$

Металне пероксиде (нпр. NaO_2 , CaO_2 , BaO_2) можемо сматрати солима слабе киселине водоник-пероксида.

Питања:

- Где се у природи налази водоник?
- Које су основне физичке особине водоника?
- Колико изотопа водоника постоји у природи?
- Каква је електронска конфигурација атома водоника, енергија јонизације и електронегативност?
- Какве су хемијске особине водоника?
- У којим оксидационим стањима се јавља водоник у својим једињењима?
- Како се добија елементарни водоник? Написати једначине реакција добијања водоника.
- Где се користи водоник?
- Која су најважнија једињења водоника?
- Каква је структура воде и какве су јој физичке и хемијске особине? Написати дисоцијацију воде.
- Какав значај има вода?
- Како се добија водоник-пероксид? Написати једначу реакције добијања водоник-пероксида.
- Какве су особине водоник-пероксида? Написати једначину реакције разлагања водоник-пероксида.
- Где се примењује водоник-пероксид?

18. група (VIIIa, 0) – ПЛЕМЕНИТИ ГАСОВИ

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

He	хелијум	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$			
Ne	неон	}	$ns^2 np^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	заједничка електронска конфигурација
Ar	аргон					
Kr	криптон					
Xe	ксенон					
Rn	радон					

Валентни ниво је попуњен, сви електрони су спарени – стабилна електронска конфигурација.

Елементи ове групе су **хемијски инертни** (не ступају у реакције ради стварања хемијске везе и не граде једињења) због чега се називају инертни или племенити гасови. Сви остали елементи ступају у реакције и успостављају хемијске везе (отпуштају, примају или спарују своје валентне електроне) да би постигли стабилну електронску конфигурацију најближег племенитог гаса.

У елементарном стању налазе се у облику атома у ваздуху (око 1%, највише има аргона око 0,98%, а осталих знатно мање) одакле се добијају фракционом дестилацијом.

Хелијум има веома малу масу и густину и најнижу ТК од свих познатих супстанци (4,2К). Користи се за пуњење цепелина и метеоролошких балона (и обичних украсних балона), а смеша кисеоника и хелијума (21% O₂, 79% He) се користи за пуњење ронилачких боца. Користи се у лабораторијама за постизање ниских температура и за пуњење гасних термометара за мерење ниских температура.

Неон се користи за пуњење неонских цеви за рекламе (при електричном пражњењу при сниженом притиску даје наранџасто-љубичасту светлост; ако се дода аргон и паре живе добија се тамно плава до зелена светлост; различите боје светлости се могу добити пуњењем обојених стаклених цеви).

Аргон се користи за стварање инертне атмосфере при хемијским реакцијама и у техници (за истискивање кисеоника), у електротехници за производњу полупроводника, за пуњење сијалица (код нас се сијалице пуне мешом 15% N₂ и 85% Ar под сниженим притиском), у металургији за термичку обраду и производњу високолегираних челика, заштиту одваљака, за десулфуризацију.

Криптон и **ксенон** се такође користе за пуњење сијалица.

Радон је радиоактиван (настаје радиоактивним распадом радијума, а период полураспада му је 3,8 дана) и нема примену. Штетан је за здравље људи – изазива поремећај ћелијске структуре DNK, често изазива рак плућа код рудара.

Питања:

- Који елементи припадају 0 групи периодног система и који им је заједнички назив?
- Каква је електронска конфигурација елемената 0 групе и каква им је хемијска реактивност?
- Где се у природи налазе племенити гасови, у ком облику и како се добијају?
- Где се примењују племенити гасови?

1. група (Ia) – АЛКАЛНИ МЕТАЛИ

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

Li	литијум	} метали	ns^1	\uparrow	- расте маса - расте густина, опада ТТ и ТК - расте полупречник атома и јона - опада E_i , E_a , χ - расте реактивност - расте метални карактер, расте базност
Na	натријум				
K	калијум				
Rb	рубидијум				
Cs	цезијум				
Fr	францијум				

Ови елементи су изразити метали са врло јаким редукционим особинама – веома лако отпуштају валентни електрон и врло су реактивни. Имају најниже вредности E_i , E_a , χ . За отпуштање валентног електрона (јонизацију) довољна је енергија видљиве светлости. Ово су **најреактивнији познати метали** и **најјача редукциона средства** – најтипичнији метали према хемијским особинама. У једињењима се налазе у облику јона чије је наелектрисање **+1**:



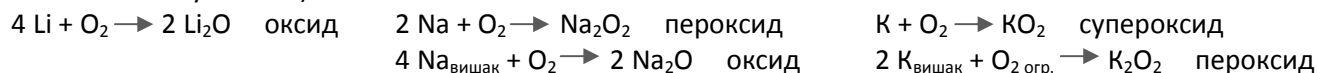
У природи се налазе искључиво у облику једињења у којима су у облику M^{+1} јона – граде јонска једињења.

Према хемијском понашању алкални метали су група са међусобно најсличнијим елементима у периодном систему.

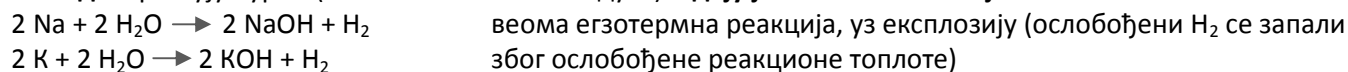
У елементарном стању атоми су повезани слабом металном везом (учествује само један електрон), па имају ниске ТТ, малу густину и тврдоћу (могу се сећи ножем). Због реактивности се чувају под петролеумом. Веома се тешко добијају у елементарном стању (само електролизом растопа неке соли, најчешће хлорида).

Хемијске особине

- **Са кисеоником реагују дајући пероксиде и супероксиде** (само Li даје оксид, а Na даје оксид само у великом вишку метала)

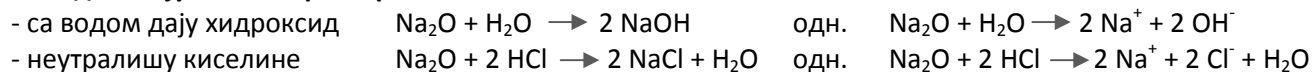


- **Са водом реагују бурно** (чак и са влагом из ваздуха) и **дају јаке базе – алкалије**



Дуж групе расте јачина базе. Хидроксиди алкалних метала су најјаче базе.

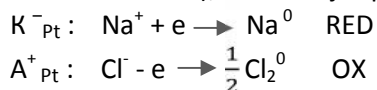
- **Оксиди имају базни карактер:**



ЈЕДИЊЕЊА НАТРИЈУМА

Натријум спада у најчешће елементе у природи (масени удео у земљиној кори је 2,83%, а велике количине су растворене у мору). Налази се у облику једињења (нема га у природи у елементарном стању).

Натријум је сребрнасто бео мек метал (може се сећи ножем), веома је реактиван (чува се под петролеумом). Добија се електролизом растопа NaCl:



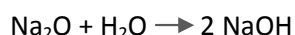
Елементарни натријум се употребљава као редукционо средство у индустрији (у производњи боја, за добијање тетраетил-олова и при другим органским реакцијама).

NaN натријум-хидрид Користи се као редукционо средство.

Na₂O натријум-оксид $4 Na_{\text{вишак}} + O_2 \rightarrow 2 Na_2O$

Na₂O₂ натријум-пероксид $2 Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$

Na-оксид је базног карактера – са водом даје хидроксид
– неутралише киселине

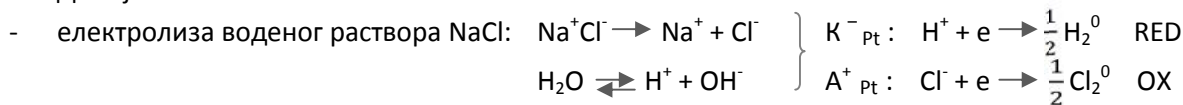


NaOH натријум-хидроксид (каустична, масна или жива сода)

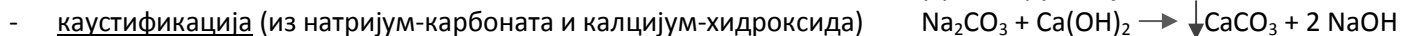
веома јака база

Натријум-хидроксид је бела кристална супстанца, веома хигроскопна (везује воду из ваздуха, али реагује и са CO_2 из ваздуха градећи натријум-карбонат).

Добијање:



у раствору остаје NaOH



Натријум-хидроксид је један од најважнијих производа хемијске индустрије. Највише се користи у индустрији вештачких влакана (рејон), у текстилној индустрији, индустрији сапуна, папира, боја и при органским синтезама.

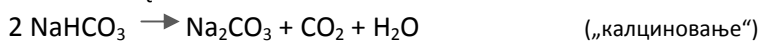
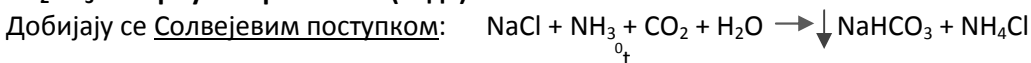
NaCl натријум-хлорид (кухињска со)

У природи се налази у облику великих наслага камене соли у земљиној кори одакле се добија копањем или помоћу топле воде (растварањем, па упаравањем – варена со). Велике количине натријум-хлорида растворене су у мору (око 2,7%) одакле се добија упаравањем (морска со).

Велике количине натријум-хлорида троше се за људску исхрану (јодира се), али и у индустрији (већина једињења натријума добија се из натријум-хлорида).

NaHCO₃ натријум-хидрогенкарбонат, натријум-бикарбонат (сода бикарбона)

Na₂CO₃ натријум-карбонат (сода)



У засићен раствор NaCl уводи се NH_3 , па се раствор неутралише са CO_2 и хлади, при чему кристалише NaHCO_3 који се одваја; загревањем NaHCO_3 на око 200-250°C добија се Na_2CO_3 .

NaHCO_3 и Na_2CO_3 су соли слабе угљене киселине (H_2CO_3) и јаке базе (NaOH), па хидролизују базно.

NaHCO_3 хидролизује слабо базно и користи се у медицини за неутрализацију вишка желудачне киселине. Користи се у пекарству (самостално или у прашку за пециво – загревањем се одвија реакција „калциновања“, а ослобођени CO_2 „подиже“ тесто), за испирање уста и прање зуба, за производњу паста за зубе, прашка за веш, за чишћење сребрног и златног накита.

Na_2CO_3 јако базно хидролизује. Јако је хигроскопан. Користи се у индустрији за производњу стакла, сапуна, прашка за прање, у текстилној индустрији и индустрији папира, за добијање NaOH (каустификација).

NaNO₃ натријум-нитрат (чилска шалитра) У природи се налази у наслагама у Чилеу. Користи се као вештачко ђубриво.

ЈЕДИЊЕЊА КАЛИЈУМА

У земљиној кори калијума има нешто мало мање него натријума, али у морској води бар 30 пута мање. Калијум је распрострањен у разним нерастворним силикатима (одатле се не добија). Растворне соли калијума биљке користе за исхрану због чега су налазишта калијума ретка и примена његових једињења је далеко мања него једињења натријума. Једињења калијума су растворљивија у води од једињења натријума.

Калијум се у елементарном стању користи за израду фотоћелија.

K₂O калијум-оксид (тешко настаје директном синтезом) **K₂O₂ калијум-пероксид** **KO₂ калијум-супероксид**

KOH калијум-хидроксид Користи се у производњи меких (тоалетних) сапуна.

KCl калијум-хлорид Користи се за добијање KNO_3 .

У природи се може наћи као минерал силвин (KCl) и карналит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

KHCO₃ калијум-хидрогенкарбонат, калијум-бикарбонат

K₂CO₃ калијум-карбонат (поташа)



K_2CO_3 се користи за израду меких сапуна и у производњи прашка за пециво.

K₂SO₄ калијум-сулфат Користи се као вештачко ђубриво и за производњу калијумових стипси.

KNO₃ калијум-нитрат (шалитра) Користи се као вештачко ђубриво и у производњи барута.

Добија се растварањем NaNO_3 и KCl (хлађењем кристалише NaCl , а KNO_3 остаје у раствору).

KMnO₄ калијум-перманганат (хиперманган) је веома јако оксидационо средство. Користи се као антисептичко и дезинфекционо средство и у лабораторијама као оксидационо средство.

Питања:

- Који елементи припадају Ia групи и који им је заједнички назив?
- Која је заједничка електронска конфигурација елемената Ia групе и какве су им физичке и хемијске особине?
- Како алкални метали реагују са кисеоником, а како са водом? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Каког су карактера оксиди? Приказати једначинама реакција.
- Која су најважнија једињења натријума?
- Какве особине има натријум-оксид? Приказати једначинама реакција.
- Како се добија натријум-хидроксид и која му је примена? Приказати једначинама реакција.
- Како се добија натријум-хлорид и која му је примена?
- Како се добијају натријум-бикарбонат и натријум-карбонат и која им је примена? Приказати једначинама реакција Солвејев процес.
- Како се добија натријум-нитрат и која му је примена?
- Која су најважнија једињења калијума и која им је примена?

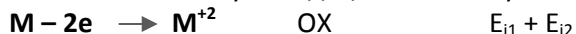
2. група (IIa) – ЗЕМНОАЛКАЛНИ МЕТАЛИ

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

Be	берилијум	}	метали	ns^2	$\uparrow\downarrow$	<ul style="list-style-type: none"> - расте маса - расте ТТ и ТК (изузетак Ве, највише ТТ и ТК) - расте полупречник атома и јона - опада E_i, E_a, χ - расте реактивност - расте метални карактер, расте базност
Mg	магнезијум					
Ca	калцијум					
Sr	стронцијум					
Ba	баријум					
Ra	радиум					

Ови елементи се називају земноалкални метали јер њихове „земље“ (оксиди) са водом реагују дајући алкалну реакцију. Сви елементи ове групе су метали (метална веза није нарочито јака осим код Ве).

У једињењима се налазе у оксидационом стању **+2**:



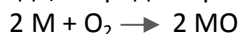
E_{i1} је око 1,5 пута већа него код алкалних метала, а E_{i2} је око 2 пута већа него E_{i1} (за добијање M^{+2} јона земноалкалних метала потребно је утрошити 4-5 пута већу енергију него за добијање M^{+1} јона алкалног метала из исте периоде), али се енергија утрошена за добијање јона M^{+2} надокнађује енергијом јонске кристалне решетке или хидратацијом.

Ови метали имају мале вредности електронегативности – немају тенденцију привлачења електрона. Једињења земноалкалних метала имају претежно јонски карактер. Изузетак су једињења берилијума која имају карактер између јонског и ковалентног (већи је удео ковалентног карактера због малог радијуса и релативно високих вредности E_i и χ). Једињења магнезијума су између једињења берилијума и осталих елемената групе по уделу ковалентног карактера у хемијским везама, а једињења калцијума, стронцијума, баријума су скоро потпуно јонска.

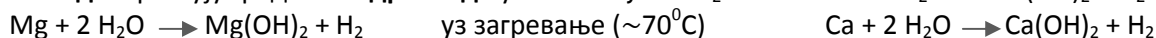
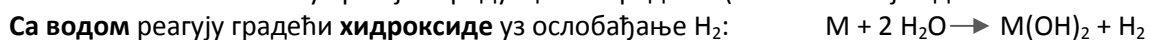
Хемијске особине

Берилијум се раствара и у киселинама (осим у азотној киселини) и у базама – амфотеран је. Остали елементи групе растварају се само у киселинама – базни су.

Са кисеоником граде оксиде, али дуж групе расте могућност грађења пероксида (Ве, Mg, Ca граде само оксиде, Sr гради пероксид само при високом притиску, а Ba гради пероксид). Ве је стабилан на ваздуху.



Земноалкални метали су врло јака редукциона средства (нешто слабија од алкалних метала).



Берилијум и магнезијум граде нерастворне хидроксиде који штите метал од даље реакције.

Хидроксиди земноалкалних метала су тешко растворни у води, а растворљивост и базност расту дуж групе.

Растворљивост сулфата опада дуж групе.

$Be(OH)_2$ амфотеран	}	<ul style="list-style-type: none"> - расте базност - расте растворљивост (сви су тешко растворни у води) 	$BeSO_4$ врло растворан	}	<ul style="list-style-type: none"> - опада растворљивост у води
$Mg(OH)_2$ слаба база			$MgSO_4$ растворан		
$Ca(OH)_2$			$CaSO_4$		
$Sr(OH)_2$			$SrSO_4$		
$Ba(OH)_2$			$BaSO_4$		
} јаке базе			} тешко растворни		

Једињења берилијума и сам метал су екстремно отровни. Легуре берилијума са бакром имају велику тврдоћу и отпорне су на корозију, а отпорније су на истезање од било ког другог материјала. Од свих метала стабилних на ваздуху берилијум најбоље пропушта рендгенске зраке, па се од њега израђују делови рендгенских цеви кроз које излазе рендгенски зраци.

ЈЕДИЊЕЊА МАГНЕЗИЈУМА

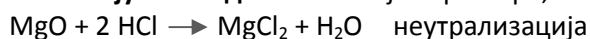
Магнезијум је врло распрострањен у природи (2,1% у земљиној кори, а велике количине су растворене у мору). У природи се налази само у облику једињења, а најважнији минерали су доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), магнезит (MgCO_3), карналит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Елементарни магнезијум добија се електролизом растопа безводног MgCl_2 . Магнезијум има велику техничку примену. То је сребрнобео метал, на ваздуху потамни (превлачи се заштитним слојем оксида), може се ковати, изливати и ваљати (лим, жица и разни профили). Жица магнезијума лако сагорева са кисеоником, а реакција је врло егзотермна уз интензивну светлост што се користи као важан извор светлости у фотографији (блиц – посебна сијалица испуњена кисеоником са магнезијумовом жицом која се загреје проласком електричне струје што изазива реакцију Mg са O_2):



Магнезијум се лако раствара у киселинама уз ослобађање H_2 (чак и са HNO_3), а не раствара се у базама. Користи се за израду лаких легура, нарочито са алуминијумом (дуралуминијум се користи за израду авиона, бродова, делова за аутомобиле, а са алуминијумом, цинком и манганом за легуре електрон-метали). Магнезијум се користи као редукционо средство које може редукovati многе метале.

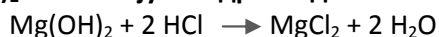
MgO магнезијум-оксид базног је карактера, тешко растворан у води, раствара се у киселинама:



Може се добити жарењем карбоната или хидроксида: $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{\text{ }^\circ\text{t}} \text{MgO} + \text{CO}_2$ $\text{Mg(OH)}_2 \xrightarrow{\text{ }^\circ\text{t}} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$

Ако се жари на температури од 800-900^oC добија се каустични MgO који очвршћава са водом, а ако се жари на температури од 1600-1700^oC настаје MgO који не очвршћава са водом и који се користи за израду ватросталног камења (ТТ 2800^oC).

Mg(OH)₂ магнезијум-хидроксид слаба база, тешко растворан у води, растворан у киселинама:



Добија се таложењем из раствора Mg -соли јаком базом: $\text{MgCl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \downarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2 \text{NaCl}$

MgCl₂ магнезијум-хлорид кристалише са 4-12 мола воде, а најстабилнији је $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворан је у води и врло хигроскопан – користи се као средство за сушење.

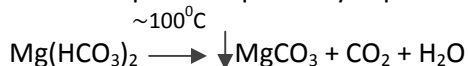
MgSO₄ магнезијум-сулфат На различитим температурама кристалише са различитом количином воде.

MgSO₄·7H₂O горка со (на 1,8-48,3^oC) – користи се у медицини као пургатив (Mg^{2+} -јони помажу прелаз воде из других телесних течности у црева да би разредила со), у индустрији папира, коже и текстила.

Mg(HCO₃)₂ магнезијум-хидрогенкарбонат (магнезијум-бикарбонат) – растворан је у води и са $\text{Ca(HCO}_3)_2$ представља карбонатну тврдоћу воде.

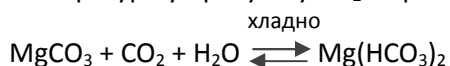
MgCO₃ магнезијум-карбонат је тешко растворан у води

Загревањем бикарбонат прелази у карбонат – у воденом раствору се карбонат таложи – ствара се каменцац:



Магнезијум-карбонат се раствара у киселинама: $\text{MgCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (уклањање каменца)

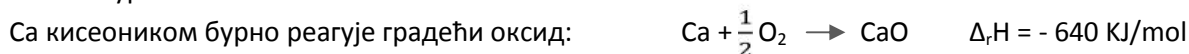
Магнезијум-карбонат се у природи јавља као минерал доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и магнезит (MgCO_3) и на ниској температури у присуству CO_2 се раствара (нпр. у пећинама):



ЈЕДИЊЕЊА КАЛЦИЈУМА

Калцијум је један од најраспрострањенијих елемената у природи (у земљиној кори 3,63%). Налази се у облику тешко растворних силиката, карбоната, сулфата, фосфата, флуорида. Налази се у костима животиња у облику фосфата (око 60% костију је $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Најважнији минерали су флуорит (CaF_2), фосфорит ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), апатити ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), калцит (CaCO_3 у облику кречњака, креде, мермера), анхидрит и гипс (CaSO_4 одн. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Калцијум је мек метал који се на ваздуху превлачи слојем нитрида. Елементарни калцијум се не користи много, само за легирање олова (за повећање тврдоће олова за израду каблова) и дезоксидацију бакра и специјалних легура.



CaO калцијум-оксид (негашени или живи креч) базног је карактера: $\text{CaO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Добија се жарењем кречњака: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$
 Користи се за добијање гашеног креча и за производњу цемента.

Ca(OH)₂ калцијум-хидроксид (гашени креч) јака база
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ одн. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ бурна реакција
 Слабо је растворан у води (мала количина која је растворена потпуно је дисосована на јоне).
 CaO и Ca(OH)₂ користе се у хемијској индустрији, у грађевинарству, Ca(OH)₂ се користи за кречење:
 $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

CaCl₂ калцијум-хлорид растворан у води
 Кристалише са 6 молова воде (CaCl₂·6H₂O) коју губи на температурама изнад 250⁰C. Безводан (анхидрован) CaCl₂ је јако хигроскопан и користи се као средство за сушење. Везивање воде је ендотерман процес, па се меша леда и CaCl₂ користи као средство за хлађење (снижава температуру до -50⁰C).

CaSO₄ калцијум-сулфат тешко растворан у води
 У природи се јавља као минерал анхидрит (CaSO₄) и гипс (CaSO₄·2H₂O). Најфинији гипс је алабастер. Загревањем на температурама до 97⁰C гипс губи воду и прелази у CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O, а на температурама до 150⁰C у анхидровани CaSO₄. Облик CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O брзо везује воду и прелази у CaSO₄·2H₂O, а анхидровани облик воду везује знатно спорије. Везивањем воде гипс очвршћава. Загревањем на 250⁰C добија се гипс који више не може да везује воду (мртво печени гипс).

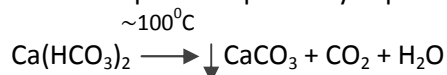
Користи се у медицини, грађевинарству, вајарству.

Ca(HCO₃)₂ калцијум-хидрогенкарбонат (калцијум-бикарбонат) – растворан је у води и са Mg(HCO₃)₂ представља карбонатну тврдоћу воде.

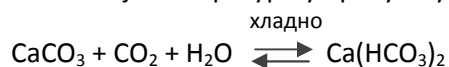
CaCO₃ калцијум-карбонат тешко је растворан у води
 У природи се јавља у облику кристала калцита као кречњак, креда, мермер. Чисти и прозирни кристали калцита су оптички активни (исландски калцит) и користе се за израду оптичких справа (нпр. Николова призма).

Кречњак се користи за добијање негашеног креча, креда за писање, мермер у грађевинарству, вајарству, изради намештаја.

Загревањем бикарбонат прелази у карбонат – у воденом раствору се карбонат таложи – ствара се каменац:



Калцијум-карбонат се раствара у киселинама: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (уклањање каменца)
 На ниској температури у присуству CO₂ карбонат се раствара (нпр. у пећинама):

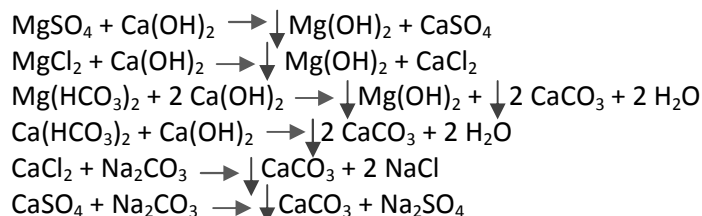


Соли земноалкалних метала (посебно Mg и Ca) и гвожђа представљају тврдоћу воде:

- пролазна (карбонатна) тврдоћа – присуство бикарбоната (загревањем се могу уклонити јер прелазе у тешко растворне карбонате)
- непролазна (стална) тврдоћа – присуство осталих соли.

Кречно-содни поступак омекшавања воде:

Води се додаје креч (Ca(OH)₂) којим се сталожу Mg²⁺-јони у облику Mg(OH)₂ као најмање растворног једињења магнезијума, затим се додаје сода (Na₂CO₃) помоћу које се сталожу Ca²⁺-јони у облику CaCO₃ као најмање растворног једињења калцијума, а у води остају Na⁺-јони:



Питања и задаци:

- Који елементи припадају IIa групи и који им је заједнички назив?
- Која је заједничка електронска конфигурација елемената IIa групе и какве су им физичке и хемијске особине?
- Како земноалкални метали реагују са кисеоником, а како са водом? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Каквог су карактера оксиди? Приказати једначинама реакција.
- Која су најважнија једињења магнезијума?
- Какве особине има магнезијум-оксид и како се добија? Написати једначину реакције.
- Какве особине има магнезијум-хидроксид и како се добија? Написати једначину реакције.
- Која је примена магнезијум-оксида и магнезијум-хидроксида?
- Која је примена магнезијум-сулфата?
- Какве су особине магнезијум-бикарбоната и магнезијум-карбоната? Како долази до стварања и растварања каменца? Приказати одговарајућим једначинама реакција.
- Која су најважнија једињења калцијума?
- Какве особине има калцијум-оксид и како се добија? Написати једначину реакције.
- Какве особине има калцијум-хидроксид и како се добија? Написати једначину реакције.
- Која је примена калцијум-оксида и калцијум-хидроксида?
- Која је примена калцијум-сулфата?
- Какве су особине калцијум-бикарбоната и калцијум-карбоната? Приказати одговарајућим једначинама реакција. У ком облику се јављају у природи? Која је примена калцијум-карбоната?
- Како долази до стварања и растварања кречњака? Приказати одговарајућим једначинама реакција.
- Шта представља тврдоћу воде и како се уклања? Приказати одговарајућим једначинама реакција кречно-содни поступак омекшавања воде.

13. група (IIIa) – ГРУПА БОРА

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

B	бор	}	металоид	$ns^2 np^1$	$\uparrow\downarrow \uparrow _ _$	↓	- расте маса, опада ТК - расте полупречник - опада E_i, E_a, χ - расте метални карактер - расте базност
Al	алуминијум						
Ga	галијум	}	метали				
In	индијум						
Tl	талијум						

ТТ се чудно мењају дуж групе. Бор има највишу ТТ, алуминијум знатно нижу, галијум најнижу, а затим ТТ дуж групе опет расте.

Ови елементи имају знатно више вредности коефицијената релативне електронегативности χ од алкалних и земноалкалних метала.

Сви елементи ове групе осим бора граде металне кристалне решетке у елементарном стању, али постоје абнормалности (разликују се од правих метала Ia и IIa групе и прелазних елемената – у стварању металне везе не учествује три електрона већ мање, па је метална веза слабија него што би се очекивало на основу електронске конфигурације).

Хемијске особине

Бор је металоид и гради ковалентна једињења. Са металима гради бориде (у њима бор има негативно оксидационо стање, али неодређено). Не гради ни позитивне ни негативне јоне. Многа једињења бора имају чудне структуре и формуле које није могуће објаснити уобичајеним појмом хемијских веза. Посебно су чудни хидриди бора – борани (углавном су течности ниских ТК; нпр. диборан B_2H_6). Најважније једињење бора је борна киселина H_3BO_3 (*orto*-боратна киселина). То је чврста кристална супстанца са љускастим белим прозирним кристалима масним под додиром. Загревањем губи воду и полимеризује се до полиборатне киселине. Врло је слаба киселина, али додатком полихидроксилних алкохола (нпр. гликола или глицерола) знатно се повећава јачина киселине. Соли су борати. Користи се у медицини, у педикирској пракси и као сировина за производњу козметичких препарата.

Алуминијум, галијум и индијум су у једињењима стабилни у јонском облику са степеном оксидације +3, док је талијум стабилнији у јонском облику са степеном оксидације +1.

B_2O_3	H_3BO_3	кисео (слаба киселина)	↓	опада киселост, расте базност (расте метални карактер)
Al_2O_3	$Al(OH)_3$	амфотеран (више изражене базне особине)		
Ga_2O_3	$Ga(OH)_3$	амфотеран (више изражене киселе особине)		
In_2O_3	$In(OH)_3$	претежно базан		
Tl_2O_3	$TlOH$	јако базан		

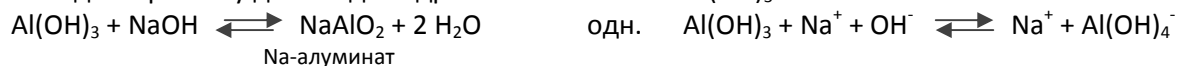
Талијум гради стабилна једињења као Tl^{+1} -јон са јонском кристалном решетком. $TlOH$ је растворан у води и јака је база (као алкални хидроксида).

ЈЕДИЊЕЊА АЛУМИНИЈУМА

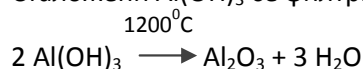
Алуминијум је трећи елемент по распрострањености у земљиној кори (масени удео 7,5%, одмах после кисеоника и силицијума). У природи се јавља искључиво у облику једињења (највише у облику алумосиликата – глина).

Добијање алуминијума

За индустријско добијање алуминијума користи се само руда боксит (у којој се алуминијум налази у облику хидроксида $Al(OH)_3$). Боксит се третира раствором $NaOH$ (35-50%) у великом вишку у аутоклаву ($t=160-170^\circ C$, $p \approx 3,5$ МПа, 8h). $Al(OH)_3$ се раствара и прелази у алуминат, а примесе се одвоје. Раствор алумината се разблажи водом при чему долази до хидролизе и таложења $Al(OH)_3$:



Сталожени $Al(OH)_3$ се филтрира и жари на $1200^\circ C$ при чему прелази у оксид (глиница):



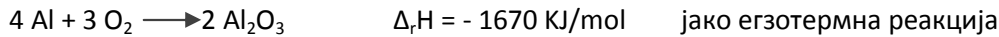
Елементарни алуминијум се добија електролизом глинице у криолиту (Na_3AlF_6) на око 1000°C уз графитне електроде. Течни алуминијум се таложи испод катоде и повремено скупља и вади, а нове количине глинице се додају у електролитичку ћелију.

Особине и примена алуминијума

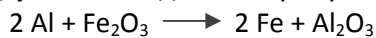
Алуминијум је мек сребрнобео метал. Лак је ($\rho=2,7 \text{ g/cm}^3$). Дobar је проводник електричне струје, рефлектује светлост и топлоту (рефлектује око 95% светлости и топлоте). Може се лако ваљати у танке фолије и извлачити у жице. Са многим металима гради легуре. На ваздуху се превлачи танким заштитним слојем оксида (отпоран на даље дејство кисеоника и киселина, чак и азотне киселине). Ако се заштитни слој оксида уклони врло брзо реагује – неплеменит метал.

Веома много се користи за добијање легура које се користе у индустрији авиона, аутомобила и бродова (најважнија легура је дуралуминијум и састоји се из 93-95% Al, а садржи Cu, Mg, Mn – легура има малу густину, велику тврдоћу и отпорна је на корозију и атмосферске услове). Алуминијум је добар проводник електричне струје (60% проводљивости бабра, али је много лакши), па се користи и у електротехничкој индустрији. Алуминијумске фолије су одличан изолациони материјал, а користе се и у домаћинству и у фризерској струци. Алуминијум се користи за израду резервоара у индустрији, а некада се користио и за израду посуђа за домаћинство.

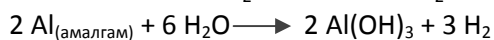
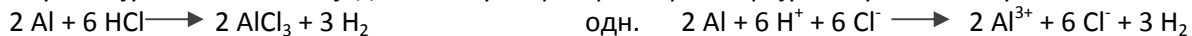
Мана која ограничава употребу алуминијума је тешко заваривање због стварања оксида на површини (тешко је и лемљење):



Ослобођена топлота приликом реакције је толика да може да отопи гвожђе, па се користи као термитни поступак за варење метала. Велики афинитет алуминијума према кисеонику користи се за добијање других метала редукцијом из оксида помоћу алуминијума – алуминотермија:



Алуминијум и сва његова једињења су амфотерна – растварају се и у базама и у киселинама:



Ако је заштитни оксидни слој довољно дебело до реакција неће доћи.

Al_2O_3 алуминијум-оксид

У природи се јавља као безбојан минерал корунд (трећи по тврдоћи, после дијаманта и карборунда). Ако садржи трагове других метала различито је обојен и представља драго камење: сафир (плав), рубин (црвен), оријентални смарагд (зелен), оријентални аметист (љубичаст), оријентални топаз (жут).

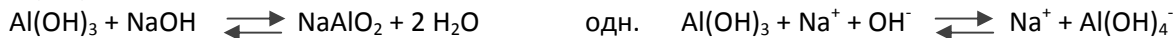
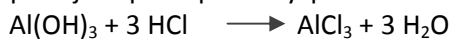
Al_2O_3 се добија жарењем $\text{Al}(\text{OH})_3$ (глинице). Користи се за израду ватросталних опека (корунд-камење) и израду хемијског посуђа отпорног на високе температуре ($T \approx 2000^\circ\text{C}$).

$\text{Al}(\text{OH})_3$ алуминијум-хидроксид је слаба база и амфотерног је карактера (базне особине су више изражене него киселе).

Таложи се из раствора Al^{3+} -соли јачим базама као волуминозан бео талог који загревањем прелази у кристални облик:



Амфотерног је карактера – неутралише и базе и киселине:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ само са јаким киселинама даје Al^{3+} -соли, док је са slabим киселинама реакција немогућа јер моментално долази до хидролизе. Al^{3+} -соли јаким киселина хидролизују кисело.

AlCl_3 алуминијум-хлорид Користи се као катализатор у органским синтезама. Растворан је у води.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ алуминијум-сулфат Из водених раствора кристалише као хидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Користи се у индустрији папира као лепило, у индустрији текстила као мочило, за пречишћавање воде са калцијум-хидроксидом (желатинозни $\text{Al}(\text{OH})_3$ постепеним таложењем повлачи за собом суспендоване честице, чак и микроорганизме):



$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ калијум-алуминијум-сулфат (калијумова стипса, алаун) двострука со

Кристалише из раствора K_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у свим односима као $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Користи се у медицини и фризерској струци за заустављање мањих крварења.

Питања:

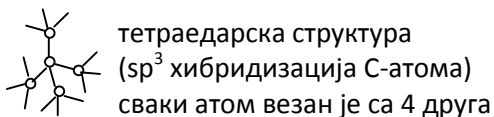
- Који елементи припадају IIIa групи? Какве су им особине?
- Који тип везе граде и у ком оксидационом стању се јављају елементи IIIa групе у својим једињењима?
- Каквог су карактера оксиди одн. хидроксиди?
- Какве су физичке особине алуминијума и која му је примена?
- У ком облику се алуминијум налази у природи и како се добија? Приказати једначинама хемијских реакција.
- Какве су хемијске особине алуминијума?
- Која су најважнија једињења алуминијума?
- У ком облику се у природи налази алуминијум-оксид, а како се индустријски добија? Која му је примена? Приказати једначином реакције.
- Какве особине има алуминијум-хидроксид, како се добија и која му је примена? Приказати једначинама реакција.
- Која је примена алуминијум-хлорида, а која алуминијум-сулфата?
- Која је примена калијум-алуминијум-сулфата?

14. група (IVa) – ГРУПА УГЉЕНИКА

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

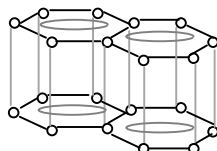
C	угљеник	} неметал	$ns^2 np^2$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow $_$	- расте маса, опада ТТ и ТК - расте полупречник - опада E_i , E_a , χ - опада неметални, а расте метални карактер - опада киселост, а расте базност
Si	силицијум			
Ge	германијум	} метали		
Sn	калај			
Pb	олово			

У елементарном стању угљеник се јавља у две алотропске модификације:



дијамант

мање стабилна алотропска модификација



графит

стабилнија алотропска модификација

слојевита структура
(sp^2 хибридизација C-атома)
сваки атом везан је са 3 друга

Дијамант је најтврђи природни минерал. Провидан је, не проводи електричну струју. Користи се за израду накита, сечење стакла, израду алата за обраду тврдих материјала (бушилице, брусилце итд.).

Графит је знатно мекши од дијаманта, листа се, сиво-црне је боје са металним одсјајем. Проводи електричну струју, па се користи као проводник (за различите контакте и као електрода) и за писање. У угљу се угљеник налази у облику графита. Индустијски угаљ (кокс) се користи као редукционо средство (нпр. у производњи гвожђа и челика).

Угљеник се разликује од осталих елемената групе јер може да гради вишеструке везе:



тетраедарска структура
(sp^3 хибридизација C-атома)
C-атом се повезује са 4 атома
једноструким везама



планарна структура
(sp^2 хибридизација C-атома)
C-атом се повезује са 3 атома са
једном двоструком и две једноструке везе



линеарна структура
(sp хибридизација C-атома)
C-атом се повезује са 2 атома са
две двоструке или троструком и једноструком везом

Захваљујући овој особини угљеник гради веома различита једињења по структури и особинама и веома бројна органска једињења која изграђују живе организме.

Силицијум и германијум у елементарном стању имају тетраедарску структуру, али су атоми повезани знатно слабијим ковалентним везама. Елементарни силицијум се користи у електроници као полупроводник.

Калај и олово у елементарном стању граде металне кристалне решетке. Проводе електричну струју.

Калај се може ваљати у веома танке листове – станиол, а користи се и за лемљење.

Олово је тежак метал. Користи се за израду зрна метака, риболовачког прибора, акумулатора, за облагање извора радиоактивног зрачења. Олово и сва његова једињења су јако отровни.

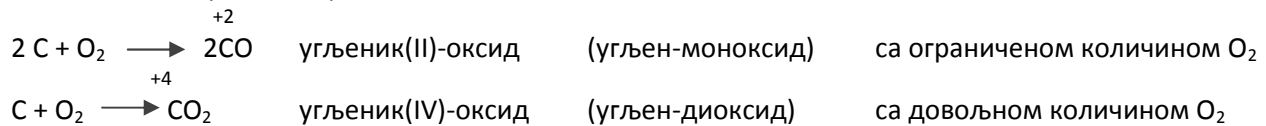
Хемијске особине

Угљеник, силицијум и германијум граде ковалентне везе и у једињењима се јављају у оксидационом стању +4 (угљеник гради и једињења у којима је у оксидационом стању +2 због способности да успоставља вишеструке везе). У једињењима са елементима мање електронегативности (металима) јављају се у негативном оксидационом стању, али никада -4 (обично -1 или -2) и структуре многих таквих једињења нису још увек објашњене. Граде оксиде и слабе киселине.

Калај и олово се јављају у оксидационим стањима +2 и +4. Граде оксиде (оксидационо стање +2 и +4), хидроксиде који су амфотерног карактера (оксидационо стање +2) и слабе киселине (оксидационо стање +4). Стабилнији су у оксидационом стању +2, па су једињења у којима су у оксидационом стању +4 оксидациона средства.

ЈЕДИЊЕЊА УГЉЕНИКА

Са кисеоником угљеник гради два оксида:



CO угљеник(II)-оксид (угљен-монооксид) Гас без боје, мириса и укуса. Веома је отрован. Неутралан је оксид.
CO₂ угљеник(IV)-оксид (угљен-диоксид) Гас без боје, мириса и укуса. Није отрован. Биљке га користе да у процесу фотосинтезе са водом уз помоћ сунчеве светлости произведу шећере, а животиње га стварају у ћелијама оксидацијом органских супстанци ради добијања енергије и издишу га. Користи се за газирање пића.

Слабо је кисели оксид:

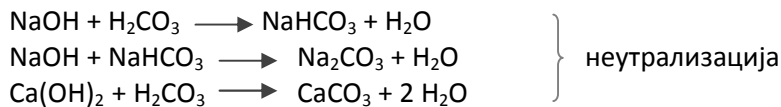
- са водом даје слабу киселину



Угљена киселина је дипротична и даје два низа соли $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 карбонати

Хидрогенкарбонати (бикарбонати) су растворни у води, док су карбонати тешко растворни (осим карбоната Iа групе који су растворни).

- неутралише базе са алкалним хидроксидима $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NaHCO}_3$ **Na-хидрогенкарбонат**
 са осталим хидроксидима $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ **Са-карбонат**



Соли угљене киселине:

NaHCO₃ натријум-хидрогенкарбонат, натријум-бикарбонат (сода бикарбона) Хидролизује слабо базно и користи се у медицини за неутрализацију вишка желудачне киселине. Користи се у пекарству (самостално или у прашку за пециво – загревањем се одвија реакција „калциновања“, а ослобођени CO₂ „подиже“ тесто), за испирање уста и прање зуба, за производњу паста за зубе, прашка за веш, за чишћење сребрног и златног накита.

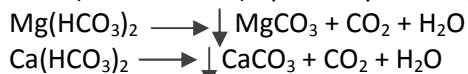
Загревањем (на око 200-250⁰С) прелази у карбонат: $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Na₂CO₃ натријум-карбонат (сода) Јако базно хидролизује. Јако је хигроскопан. Користи се у индустрији за производњу стакла, сапуна, прашка за прање, у текстилној индустрији и индустрији папира, за добијање NaOH (каустификација).

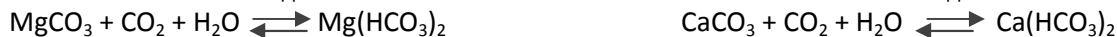
K₂CO₃ калијум-карбонат (поташа) Користи за израду меких сапуна и у производњи прашка за пециво.

Mg(HCO₃)₂ магнезијум-хидрогенкарбонат (магнезијум-бикарбонат) и Са(HCO₃)₂ калцијум-хидрогенкарбонат (калцијум-бикарбонат) налазе се растворени у води и представљају пролазну (карбонатну) тврдоћу воде.

Загревањем (на око 100⁰С) прелазе у тешко растворне карбонате (ствара се каменац):

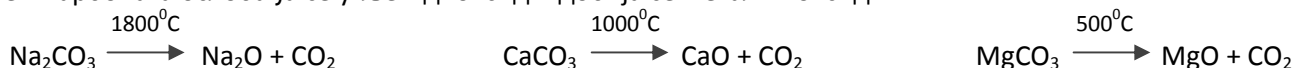


Карбонати се растварају у киселинама:



СаСО₃ калцијум-карбонат У природи се јавља у облику кристала калцита као кречњак, креда, мермер. Чисти и прозирни кристали калцита су оптички активни (исландски калцит) и користе се за израду оптичких справа (нпр. Николова призма). Кречњак се користи за добијање негашеног креча, креда за писање, мермер у грађевинарству, вајарству, изради намештаја.

Жарењем карбоната ослобађа се угљен-диоксид и добија се метални оксид:



Једињења са негативним оксидационим стањем (карбиди) су тврда кристална једињења.

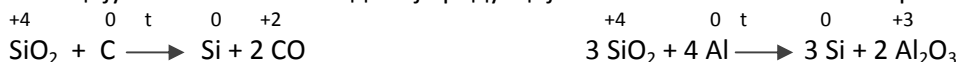
Fe₃C гвожђе-карбид (цементит) Додаје се белом сировом гвожђу за добијање челика (повећава тврдоћу и чврстоћу).

СаС₂ калцијум-карбид Користи се за добијање етина (ацетилена) $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

ЈЕДИЊЕЊА СИЛИЦИЈУМА

Силицијум је други елемент по распрострањености у земљиној кори (26%) и налази се у облику различитих силиката и као кварц (кремен).

Силицијум се веома тешко добија редукцијом са коксом или елементарним алуминијумом:

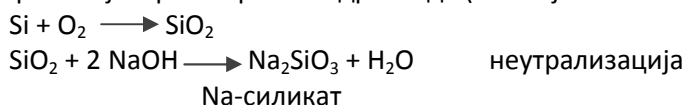


Једињења са металима у којима силицијум има негативан степен оксидације су силициди и више личе на легуре него на једињења. Феросилицијум је легура гвожђа и силицијума и користи се за деоксидацију растопа метала у металургији.

У једињењима са електронегативнијим елементима силицијум има степен оксидације +4 (успоставља једнострукне поларне ковалентне везе).

SiO₂ силицијум(IV)-оксид (силицијум-диоксид)

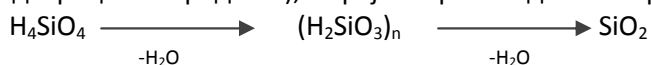
У природи се јавља као кварц, кремен. Главни је састојак песка. Тешко је растворан у води, а раствара се у концентрованијим растворима хидроксида (слабо је киселог карактера).



Није растворан у киселинама осим у HF: $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Користи се за производњу стакла (кварцно, обично и друге врсте), за апарате који служе за изазивање ултразвучних таласа. За разлику од обичног стакла, кварцно стакло је отпорно на температурне промене (слабо се истеже) и користи се за израду лабораторијског посуђа, а такође пропушта UV светлост, па се користи за израду делова за оптичке инструменте. Због растворљивости силицијум-диоксида у алкалијама оне се не смеју чувати у стакленим боцама. Реакција са HF користи се за шарање по стаклу.

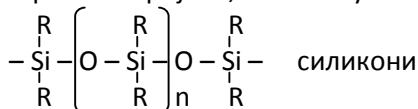
H₄SiO₄ orto-силицијумова киселина Не постоји у овом облику јер одмах долази до полимеризације и дехидратације чиме настаје **meta-силицијумова киселина** и разне полисиликатне киселине (нпр. силика-гел који је јако адсорпционо средство), а крајњи производ полимеризације и дехидратације је силицијум-диоксид:



orto-силицијумова кис. meta-силицијумова кис. силицијум-диоксид

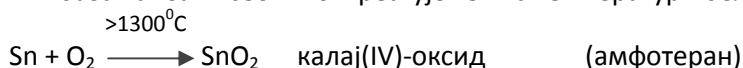
Соли meta-силицијумове киселине и полисиликатних киселина су силикати. Могу бити најразличитијих структура и умрежења, а могу садржати и различите друге елементе (алумосиликати су различите врсте глина нпр. каолин, талк, различити фелдспати, зеолити, ултрамарин). Разни алумосиликати чине 2/3 силикатних стена.

Силани су једињења силицијума и водоника сличне структуре као угљоводоници. Њихови кисеонични деривати су **силикони** – уљасте, смоласте или каучуку сличне супстанце. Водоотпорни су, па се користе као водоотпорни материјали, а неки и у козметичке сврхе (физиолошки су неутралне супстанце).



ВАЖНИЈА ЈЕДИЊЕЊА КАЛАЈА

Калај је сребрнобео метал мале тврдоће и јако је кован. Може се изваљати у танке листове – станиол. На нормалној температури се не мења на ваздуху. Користи се као заштитна превлака на многим металима (нпр. бели лим). На ниским температурама прелази у тетраедарску структуру која се лако мрви (брзина прелаза се повећава ако је метал у додиру са сивом тетраедарском структуром) – „калајна куга“. Добија се из руде каситерит (SnO₂). Користи се за израду легура (бронзе са Cu), за лемљење (са Pb), за клизне лежајеве (са Sb и мало Cu). Калај и његова једињења су амфотерног карактера. Калај се раствара у киселинама (брже у концентрованим) и у загрејаним базама. Са кисеоником реагује тек на температури белог усијања:



SnO₂ калај(IV)-оксид је бео прах, тешко растворан у води, киселинама и базама, а слабо растворан у врућим концентрованим растворима киселина и база. Користи се за израду емајла.

Комплексне соли хексахлорстанати(IV) користе се у бојадисарству (нпр. (NH₄)₂[SnCl₆]).

ВАЖНИЈА ЈЕДИЊЕЊА ОЛОВА

Олово и сва његова једињења су веома отровни. Потребне су велике дозе олова да би дошло до тровања, али се нагомилава у организму (највише утиче на централни нервни систем). Тежак је метал, ниске ТТ. Свеже засечен је сребрнобео, металног сјаја, али брзо потамни на ваздуху (превлачи се заштитним слојем оксида и карбоната). Нерастворан је у води. Уколико у води има кисеоника кородира, али се корозија зауставља уколико су у води присутне бикарбонатне соли јер се на површини метала гради нерастворни заштитни слој карбоната. Користи се за израду цеви и лима (за канализационе уређаје), за облагање електричних каблова и у хемијској индустрији за превлачење реакционих посуда или делова апаратура (тешко је растворан у разблаженој HCl , H_2SO_4 , конс. HNO_3 – пасивизује се), за израду оловних акумулатора, легура са Sn и Sb , боја, зрна метака, облагање извора радиоактивног зрачења. Велики број једињења олова користи се за израду боја:

$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$	базни карбонат	„оловно белило“ – бела боја лепог сјаја и велике моћи покривања
PbCrO_4	олово(II)-хромат	жута боја
$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$		светло црвена уљана боја
PbS	олово(II)-сулфид	црн
Pb_2PbO_4	олово(II)-ортоплумат(IV)	„минијум“ (некада се формула писала $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ одн. Pb_3O_4)
У суспензији са ланеним уљем користи се као заштитни црвени премаз за спречавање корозије гвожђа.		
PbO_2	олово(IV)-оксид	Користи се за израду оловних акумулатора (PbO_2 је позитиван, Pb негативан пол, а електролит је 33% H_2SO_4).
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	тетраетил-олово	Користи се као антидетонатор у оловним бензинима.

Питања:

- Који елементи припадају IVа групи? Која је заједничка електронска конфигурација валентног нивоа?
- Како се мењају физичке и хемијске особине дуж групе? У којим се оксидационим стањима јављају ови елементи у једињењима?
- У којим алотропским модификацијама се јавља угљеник у елементарном стању? Какве су особине ових супстанци и која им је примена?
- Које оксиде гради угљеник и какве су им особине? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Какве особине има угљена киселина? Написати једначину реакције дисоцијације.
- Које соли гради угљена киселина и каква им је растворљивост? Написати једначине реакција угљене киселине са базама.
- Шта дају бикарбонати загревањем? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Шта дају карбонати жарењем? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Написати једначине реакција растварања карбоната у киселинама.
- Које су најважније соли угљене киселине и која им је примена?
- Шта су карбиди, какве су им особине и која им је примена?
- Какве особине има силицијум(IV)-оксид? У ком облику се јавља у природи и која му је примена?
- Које киселине ствара силицијум? Написати једначину реакције полимеризације и дехидратације *ortho*-силицијумове киселине?
- Како се зову соли силицијумових киселина, у којим облицима се налазе у природи и која им је примена?
- Какве су особине калаја и која му је примена?
- Која су најважнија једињења калаја и која им је примена?
- Какве су особине олова и која му је примена?
- Која су најважнија једињења олова и која им је примена?

15. група (Va) – ГРУПА АЗОТА

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

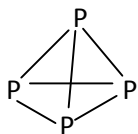
N	азот	}	неметали	$ns^2 np^3$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	<ul style="list-style-type: none"> - расте маса, расте ТК - расте полупречник - опада E_i, E_a, χ - опада неметални, а расте метални карактер - опада киселост, а расте базност
P	фосфор					
As	арсен	}	металоиди			
Sb	антимон					
Bi	бизмут	}	метал			

У елементарном стању азот је гас, веома је стабилан и понаша се као инертан гас (двоатомни молекули у којима су атоми повезани веома јаком троструком неполарном ковалентном везом) и налази се у ваздуху (~79%) (ТТ=-210⁰С, ТК=-195,8⁰С).



Азот се разликује од осталих елемената групе јер може да гради вишеструке везе.

Фосфор се у елементарном стању јавља у три алотропске модификације:



P₄ бели фосфор

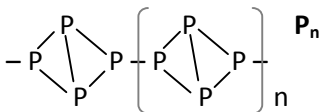
тетраедарска структура

нестабилан, веома реактиван (чува се под водом)

Пали се сам на око 50⁰С, а уколико је fino спрашен и на собној температури.

Светли у мраку – фосфоресценција.

Веома је отрован. На кожи ствара болне ране које тешко зарастају.



P_n црвени фосфор

ланчаста структура

стабилнија алотропска модификација, много мање реактиван од белог фосфора

Тешко је растворан у скоро свим растварачима.

Није отрован.

Трећа алотропска модификација фосфора је **црни фосфор** који је најстабилнији (добива се само под посебним условима и важан је теоријски).



Азот и фосфор су веома важни за живи свет – азот улази у састав аминокиселина које изграђују протеине и у састав нуклеинских база које изграђују нуклеинске киселине, а фосфор улази у састав нуклеинских киселина, фосфолипида који изграђују биолошке мембране и других једињења важних за функцију и опстанак сваке живе ћелије.

Арсен и антимон се јављају у две алотропске модификације: тетраедарске структуре (мање стабилне) и умрежене слојевите структуре (стабилније). Веома су отровни, као и сва њихова једињења.

Бизмут има умрежену слојевиту структуру (није класична метална веза) и веома слабо проводи електричну струју.

Хемијске особине

У једињењима се јављају у оксидационим стањима од -3 до +5, а стабилнија су једињења са непарним оксидационим стањима.

Једињења са негативним оксидационим стањем граде са елементима мање електронегативности (метали и водоник). Сви елементи ове групе осим азота (NH₃) граде нестабилна једињења са водоником (PH₃, AsH₃, SbH₃, BiH₃). Понашају се као редукциона средства, а редукциона моћ расте дуж групе.

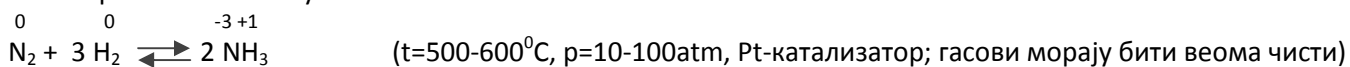
Једињења са позитивним степеном оксидације стварају са елементима веће електронегативности (кисеоник, сумпор, хлор) (осим азота који је електронегативнији од сумпора, а има исту електронегативност као хлор). Стабилна су једињења са оксидационим стањем +3 и +5 и киселог су карактера осим једињења бизмута (једињења са оксидационим стањем +3 су искључиво базног карактера, а оксидационог стања +5 се тешко добијају и веома су јака оксидациона средства).

Једињења азота се разликују од једињења осталих елемената групе по структури и хемијском понашању (због малог полупречника, знатно веће електронегативност од осталих елемената групе и способности да гради вишеструке везе). Азот може да гради једињења свих оксидационих стања од -3 до +5 која не могу да граде остали елементи групе и ствара једињења која немају аналоге код осталих елемената групе.

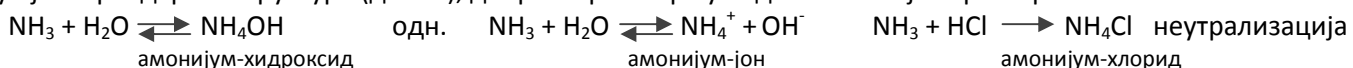
ЈЕДИЊЕЊА АЗОТА

Највеће количине азота у природи налазе се у ваздуху у елементарном стању одакле се технички добија фракционом дестилацијом. Хемијски везан налази се у облику нитрата (чилска шалитра), у протеинима и нуклеинским киселинама (у живим организмима). Неопходан је за живи свет, па се нитрати користе као вештачка ђубрива.

NH₃ амонијак Гас боцкавог непријатног мириса (ТК= -33,42⁰С). Течни амонијак је веома добар растварач. Добија се Хабер-Бошовим поступком:



Молекул је тетраедарске структуре (дипол), добро се раствара у води и базног је карактера:



Амонијак (амонијум-хидроксид) је слаба база, па његове соли хидролизују кисело.

Амонијак је најважније једињење азота јер се од њега добијају сва остала једињења азота, а користи се и у индустрији. Производи се индустријски у великим количинама.

Оксиди азота

+1	N₂O азот(I)-оксид (азот-субоксид)	}	неутрални оксиди
+2	NO азот(II)-оксид (азот-монооксид)		
+3	N₂O₃ азот(III)-оксид (азот-триоксид)	}	кисели оксиди
+4	NO₂ азот(IV)-оксид (азот-диоксид)		
+5	N₂O₅ азот(V)-оксид (азот-пентоксид)		
			расте киселост ↓

N₂O азот(I)-оксид (азот-субоксид) Гас без боје и мириса, слаткастог укуса. Кратко удисање изазива весело расположење и смех, а у већој количини општу анестезију – „смешљиви гас“. Мање је отрован од осталих азотових оксида. Добија се благим загревањем амонијум-нитрата:



На собној температури је стабилан и углавном није реактиван, а на вишим температурама је јако оксидационо средство (загревањем се распада на елементарни азот и кисеоник).

NO азот(II)-оксид (азот-монооксид) Безбојан врло отрован гас. Индустријски се добија оксидацијом амонијака. Тешко се добија директном синтезом (реакција је реверзибилна и јако ендотермна и практично се изводи у пламену електричног лука, на температури изнад 2700⁰С, а принос је око 5% – веома скуп процес):



Лако се оксидује кисеоником до азот(IV)-оксида: $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$

N₂O₃ азот(III)-оксид (азот-триоксид) Постоји само као чврста супстанца плаве боје (ТК= -102⁰С). У течном стању је делимично диспропорционисан, а са повећањем температуре расте степен диспропорционисања (разлаже се на азот(II)-оксид и азот(IV)-оксид).

Слабо је киселог карактера:

- са водом даје слабу азотасту (нитритну) киселину $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_2$ (одн. $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^-$)
- неутралише базе $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (одн. $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{NO}_2^-$)

Нитрити у раствору хидролизују (соли слабе киселине).

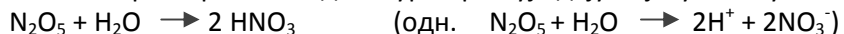
NO₂ азот(IV)-оксид (азот-диоксид) Отрован гас црвеносмеђе боје. На нижим температурама прелази у безбојан димер азот-тетраоксид: $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Киселог је карактера:

- са водом се диспропорционише дајући јаку азотну киселину и азот(II)-оксид
- $$\overset{+4}{3\text{NO}_2} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \overset{+5}{2\text{HNO}_3} + \overset{+2}{\text{NO}} \quad (\text{одн. } 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{NO})$$
- неутралише базе $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (одн. $2\text{NO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$)

N₂O₅ азот(V)-оксид (азот-пентоксид) На собној температури је безбојна чврста супстанца која на температурама изнад 0⁰С полако отпушта O₂ и прелази у NO₂. Добија се дехидратацијом азотне киселине.

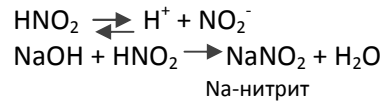
Јако је киселог карактера – са водом бурно реагује дајући јаку азотну киселину:



Најважније киселине азота

HNO₂ нитритна (азотаста) киселина

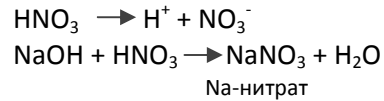
слаба киселина
неутрализација



Нитрити су соли слабе киселине и у воденим растворима хидролизују базно. Редукциона су средства (лако се оксидују до нитрата) и користе се као адитиви у сухомеснатим производима.

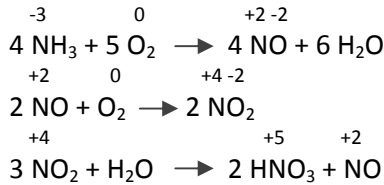
HNO₃ нитратна (азотна) киселина

јака киселина
неутрализација



Соли су нитрати и користе се у великим количинама као вештачка ђубрива (шалитре NaNO₃, KNO₃).

Азотна киселина се индустријски добија оксидацијом из амонијака:



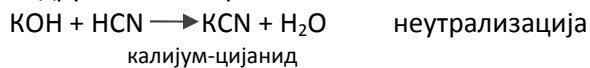
Азотна киселина и њене соли су експлозивни и јака оксидациона средства. Азотна киселина раствара и племените метале (све осим злата, платине, иридијума и родијума). Гвожђе и алуминијум се пасивизирају у концентрованој азотној киселини чиме се зауставља даље растварање, али се растварају у разблаженој киселини.

Растварање бакра и сребра у азотној киселини:



HCN цијановодоник

Веома је отровна супстанца (ТК=25,6⁰С). Мирише на горке бадеме. Раствара се у води и даје слабу цијановодоничну киселину чије су соли веома отровни цијаниди. Користи се у индустрији најлона и других полимера.



ЈЕДИЊЕЊА ФОСФОРА

Фосфор је у природи знатно распрострањенији у једињењима од азота. Налази се у фосфатима (нпр. Ca₃(PO₄)₂ као минерал и у костима животиња), у живим организмима (у фосфолипидима, нуклеинским киселинама и другим биомолекулима). Фосфор може да гради само једноструке везе, па се његова једињења разликују по структури и особинама од једињења азота.

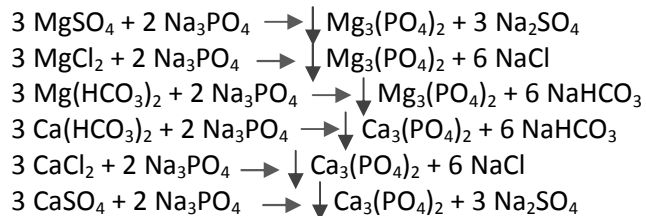
PH₃ фосфин

Молекул има тетраедарску структуру као и молекул амонијака, па се по аналогији са амонијаком фосфору приписује оксидационо стање -3, а водонику +1. То није исправно јер фосфор и водоник имају исту електронегативност, па је веза P-H неполарна ковалентна веза. Молекул фосфина није дипол и слабо се раствара у води (за разлику од амонијака). Пошто се једињења фосфора лако добијају из елементарног фосфора фосфин нема значајну примену.

Оксиди фосфора



Натријум-фосфат Na_3PO_4 се користи и за фосфатни поступак омекшавања воде:



Питања:

- Који елементи припадају Va групи? Која је заједничка електронска конфигурација валентног нивоа?
- Како се мењају физичке и хемијске особине дуж групе? У којим се оксидационим стањима јављају ови елементи у једињењима?
- У ком облику се налази елементарни азот у природи и какве су му особине?
- Како се добија амонијак, какве су му особине и значај? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које оксиде гради азот и какве су им особине? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које су најважније киселине азота, какве су им особине и које су одговарајуће соли? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Написати одговарајуће једначине реакција растварања бакра и сребра у концентрованој и разблаженој азотној киселини и пренос електрона.
- У којим алотропским модификацијама се јавља фосфор и какве су им особине?
- Које оксиде гради фосфор и какве су им особине? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које су најважније киселине фосфора, какве су им особине и које су одговарајуће соли? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Каква је растворљивост фосфата? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Како се добијају полифосфати и која им је примена? Написати одговарајуће једначине реакција дехидратације и полимеризације фосфорне киселине и киселих фосфата.
- Написати једначине реакција фосфатног поступка омекшавања воде.

16. група (Vla) – ХАЛКОГЕНИ ЕЛЕМЕНТИ

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

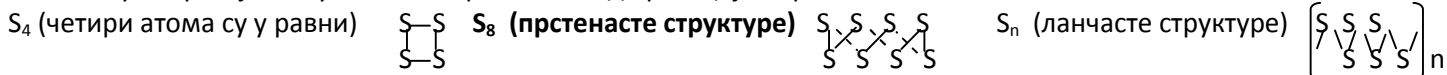
O	кисеоник	}	неметали	ns² np⁴	↑↓ ↑↓ ↑ ↑	- расте маса, расте ТТ и ТК - расте полупречник - опада E _i , E _a , χ - опада неметални, а расте метални карактер - опада киселост, а расте базност
S	сумпор					
Se	селен	}	металоиди			
Te	телур					
Po	полонијум	}	метал (радиоактиван)			

Кисеоник се једини са свим елементима периодног система (осим са племенитим гасовима). Због велике електронегативности у једињењима има негативну оксидациону стању (осим са флуором – јединим елементом који има већу електронегативност од кисеоника и који јаче привлачи заједнички електронски пар из поларне ковалентне O–F везе). Најраспрострањенији је елемент у земљиној кори у облику једињења (49,5%), а налази се и у води. У елементарном стању јавља се у две алотропске модификације:

O₂ кисеоник Налази се у ваздуху (20% запремински удео, 21% масени удео) и неопходан је за живот. То је гас без боје, мириса и укуса. Два атома су везана двоструком везом која је прилично јака, па је потребна знатна количина енергије да се раскине и атоми ступе у реакцију. У молекулу има неспарених електрона и парамагнетичан је (структуру молекула кисеоника не може објаснити класична теорија валентне везе).

O₃ озон Налази се у вишим слојевима атмосфере (озонски омотач) и штити нас од UV зрачења. Молекул је дијамагнетичан (сви електрони су спарени). То је плавичаст гас карактеристичног мириса и око 50 пута је растворљивији у води од кисеоника. Много је реактивнији од кисеоника и отрован је. У нижим слојевима атмосфере налази се у смогу и краткотрајно у ваздуху после олује.

Сумпор се јавља у више алотропских модификација нпр.:



Осим ових молекула познати су и S₆, S₇, S₉, S₁₀, S₁₂, а изнад 650⁰С у гасовитом стању и S₂ молекули. Најчешће се сумпор јавља у облику S₈ молекула који могу бити у две кристалне форме: ромбичан (на собној температури) и моноклиничан (на температури изнад 95,5⁰С). Ромбичан сумпор је жута кристална супстанца тешко растворна у води, али растворна у многим органским растварачима (нпр. CS₂, CCl₄).

Селен се јавља у алотропским модификацијама Se₈ и Se_n, телур искључиво у облику ланца Te_n, а полонијум у две металне алотропске модификације.

Хемијске особине

У једињењима имају негативан степен оксидације са елементима мање електронегативности (-2, -1 или нижи степен оксидације када граде ланчасте структуре, а крајњи атоми примају по један електрон) или позитиван степен оксидације са елементима веће електронегативности (нпр. са кисеоником) и стабилна су једињења са позитивним оксидационим стањем +4 и +6 (+2 су веома нестабилна једињења и јављају се као прелазна стања између негативних и позитивних оксидационих стања).

ЈЕДИЊЕЊА КИСЕОНИКА

Кисеоник се индустријски добија фракционом дестилацијом ваздуха или електролизом воде. Лабораторијски се може добити загревањем хлората: $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$

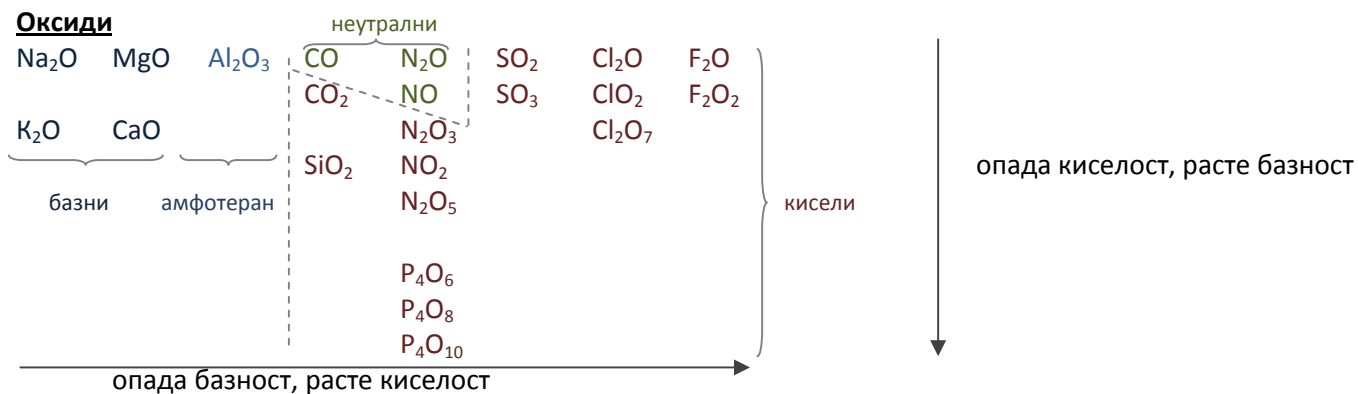
Озон се добија у озонизаторима електричним пражњењем кроз кисеоник.

Кисеоник и озон су оксидациона средства (озон је јаче, али се због прикладности и економичности чешће користи кисеоник). Озон се употребљава као дезинфекционо средство (убија бактерије), за избељивање органских боја. Озонски омотач нас штити од UV зрачења:



Озонски омотач разарају различите супстанце које човек избацује у атмосферу (нпр. фреони, аеросоли и др.).

Кисеоник се једини са свим елементима периодног система (осим са племенитим гасовима) и гради оксиде у којима је оксидационо стање кисеоника -2 (осим са флуором). Кисеоник гради и друга једињења у којима је оксидационо стање -2 (киселине, базе, соли, вода) или -1 (пероксиди). Кисеоник реагује на повишеној температури (потребна је знатна енергија активације јер је неопходно раскинути двоструку везу у молекулу кисеоника да би реакција почела).

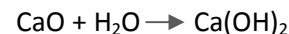
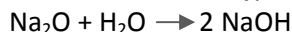


Уколико елемент гради више оксида са порастом оксидационог стања опида базност, а расте киселост:



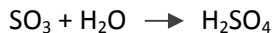
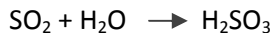
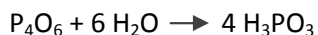
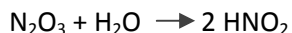
Оксиди могу бити базног, киселог, амфотерног и неутралног карактера.

Базни оксиди са водом дају базну реакцију и/или неутралишу киселине:



Граде их метали Iа и IIа групе и прелазни метали у најнижим оксидационим стањима.

Кисели оксиди са водом дају киселу реакцију и/или неутралишу базе:



Граде их неметали, металоиди и метали IIIа, IVа групе и прелазни метали у највишим оксидационим стањима.

Амфотерни оксиди неутралишу и киселине и базе. Граде их метали IIIа, IVа групе у нижим оксидационим стањима и прелазни метали у средњим оксидационим стањима.

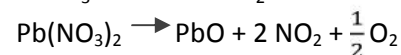
Неутрални оксиди не реагују ни са водом, ни са базама, ни са киселинама. Граде их неки неметали у најнижим оксидационим стањима.

Добијање оксида:

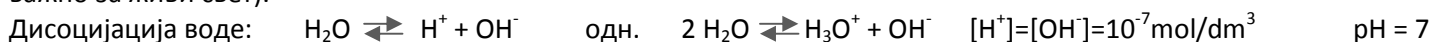
- директна синтеза из елемената
- дехидратација неких хидроксида
- загревањем неких соли

(карбоната, нитрата, сулфата, дихромата)

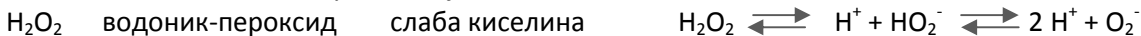
- пржењем сулфида



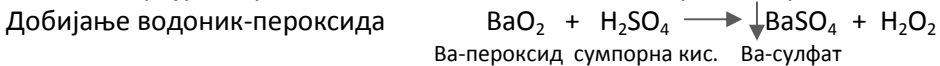
Вода је најважније једињење кисеоника. Поларан је растварач и неутрална и амфотерна супстанца (показује и киселе и базне особине). Молекули имају тетраедарску структуру, диполи су и међусобно се повезују водоничним везама због чега вода има знатно више ТТ и ТК од аналогних једињења других елемената (веома важно за живи свет).



Пероксиди су једињења код којих су два атома кисеоника међусобно повезана неполарном ковалентном везом због чега кисеоник у таквим једињењима има оксидационо стање -1.

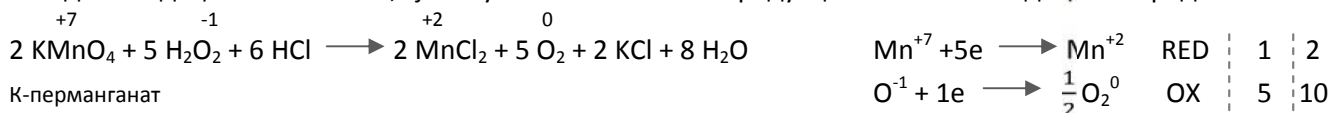


Na_2O_2 натријум-пероксид метални оксиди се могу посматрати као соли слабе киселине водоник-пероксида



Водоник-пероксид је нестабилна супстанца и стајањем се диспропорционише: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{-1 \quad -2 \quad 0} 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Пероксиди су нестабилна једињења – могу се оксидовати до оксидационог стања 0 (елементарног кисеоника) или редуковати до оксидационог стања -2, тј. могу се понашати и као редуциона и као оксидациона средства:



H_2O_2 се понаша као редуционо средство (оксидује се до оксидационог стања 0);



H_2O_2 се понаша као оксидационо средство (редукује се до оксидационог стања -2).

ЈЕДИЊЕЊА СУМПОРА

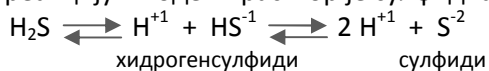
Сумпор је у природи много мање распрострањен од кисеоника, али се у приличним количинама јавља у елементарном стању у наслагама у земљиној кори, па се релативно лако добија (растапањем помоћу водене паре). Осим у елементарном стању сумпор се у природи јавља у многим сулфидним и сулфатним минералима (пирит FeS_2 , халкопирит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ итд.).

Сумпор се јавља у више алотропских модификација, а најважнији су ромбичан и моноклиничан сумпор. Оба се састоје из S_8 молекула прстенасте структуре у две равни, а разликују се у кристалној форми (начину како се молекули слажу у кристал). Ромбичан сумпор је жута чврста супстанца. Не раствара се у води, али се добро раствара у многим органским растварачима. Мало мање је реактиван од кисеоника, али загревањем реагује са скоро свим елементима.

Елементарни сумпор највише се користи за производњу сумпорне киселине, барута, вулканизацију гума, производњу различитих једињења (нпр. CS_2 , S_2Cl_2 итд.), као фунгицид у пољопривреди итд.

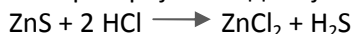
H_2S водоник-сулфид Молекул има тетраедарску структуру (као и молекул воде), али због слабо поларне Н-S везе молекул није дипол, па се молекули међусобно не повезују водоничним везама због чега водоник-сулфид има знатно ниже ТТ и ТК од воде.

Водоник-сулфид је веома отрован безбојан гас непријатног мириса. Добро се раствара у води и даје слабо киселу реакцију – водени раствор је сулфидна (сумповодонична, водоник-сулфидна) дипротична киселина:



У природи настаје труљењем (распадањем без присуства кисеоника) органских супстанци (у мочварама, поквареном јајету, канализацији).

Лабораторијски се добија из сулфида дејством јачих неоксидационих киселина (најчешће HCl):



Соли сулфидне киселине су сулфиди и у воденим растворима хидролизују базно. Растворљивост сулфида је веома различита што се користи у аналитичкој хемији за раздвајање катјона при анализи.

Водоник-сулфид се понаша као редуционо средство (са slabим оксидационим средствима оксидује се до елементарног сумпора, а са јаким до оксидационог стања +4 или +6):

- дужим стајањем у додиру са ваздухом $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- уз довољан приступ кисеоника $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- са јаким оксидационим средствима $\text{NaHS} + 4 \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + 8 \text{HCl}$
 $\text{KHS} + \text{KMnO}_4 + 24 \text{HCl} \longrightarrow 8 \text{MnCl}_2 + 5 \text{KHSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$

Дисулфиди (персулфиди) и полисулфиди

У дисулфидима су два атома сумпора међусобно повезана неполарном ковалентном везом, па је оксидационо стање -1 (слично пероксидима). $[-S-S-]^{2-}$ дисулфидни анјон

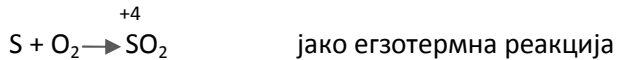
Ова особина је важна при вулканизацији гуме и при стабилизацији конформације молекула протеина. Дисулфиди се могу редуковати до сулфида (користи се при трајној ондулацији косе).

У полисулфидима је већи број атома сумпора међусобно повезан неполарним ковалентним везама, па је оксидационо стање негативно, али мање од -1. $[-S-S-S-]^{2-}$ полисулфидни анјон

Оксиди сумпора

SO₂ сумпор(IV)-оксид (сумпор-диоксид)

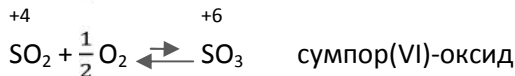
Гас непријатног и боцкавог мииса који је мало отрован за човека, а посебно је отрован за ниже организме, па се користи за стерилизацију сувог воћа и димљење винских бачви. Може се добити директном синтезом из елемената, пржењем сулфидних руда или растварањем метала у концентрованој сумпорној киселини. У већим концентрацијама налази се у ваздуху у околини фабрика црне и обојене металургије и у смогу.



Сумпор(IV)-оксид се добро раствара у води (1 dm³ воде раствара 45 dm³ SO₂ на 15°C), а раствор је слабо кисео и веома сложеног састава – оксид је слабо киселог карактера:

- са водом даје киселину $SO_2 + H_2O \xrightarrow{+4} H_2SO_3$ (формула је хипотетичка – киселина не постоји у раствору у овом облику)
- неутралише базу $SO_2 + 2 NaOH \xrightarrow{+4} Na_2SO_3 + H_2O$

Сумпор(IV)-оксид се може оксидовати до сумпор(VI)-оксида кисеоником, али је реакција веома егзотермна и награђени сумпор(VI)-оксид се распада због ослобођене реакционе топлоте:



SO₃ сумпор(VI)-оксид (сумпор-триоксид)

Као чврста супстанца (ТТ=16,8°C, ТК=44,5°C) сличан је кристалима леда, сложене је структуре, а и са траговима воде брзо се полимеризује у дуге ланце (SO₃)_n. Чврст сумпор(VI)-оксид са водом реагује врло експлозивно, док гасовити (мономерни молекули SO₃) реагује веома споро – са водом даје јаку сумпорну киселину – оксид је јако киселог карактера:

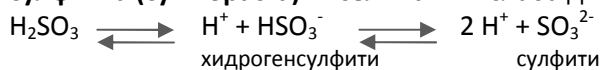
- са водом даје киселину $SO_3 + H_2O \xrightarrow{+6} H_2SO_4$
- неутралише базу $SO_3 + 2 NaOH \xrightarrow{+6} Na_2SO_4 + H_2O$

Лабораторијски се може добити загревањем пушљиве сумпорне киселине или дестилацијом гвожђе(II)-сулфата или гвожђе(III)-сулфата.

Најважније киселине сумпора

H₂SO₃ сулфитна (сумпораста) киселина

слаба дипротична киселина

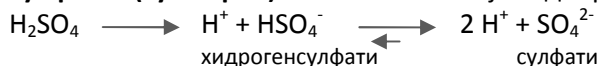


Сумпораста киселина се може оксидовати до сумпорне киселине или редуковати до елементарног сумпора или водоник-сулфида, као што се и њене соли сулфити лако могу оксидовати до сулфата или редуковати до елементарног сумпора или сулфида (могу се понашати и као редукциона и као оксидациона средства). Хидрогенсулфити могу постојати само у воденим растворима.

Na₂SO₃ натријум-сулфит се додаје развијачу за фотографије као заштитна супстанца $2Na_2SO_3 + O_2 \xrightarrow{+4 \quad 0 \quad +6-2} 2Na_2SO_4$

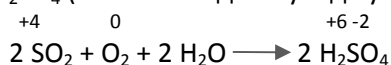
H₂SO₄ сулфатна (сумпорна) киселина

јака дипротична киселина



За индустријско добијање сумпорне киселине постоји више поступака (поступак са оловним коморама, торањски поступак у коме се користи азотна киселина, контактни поступак).

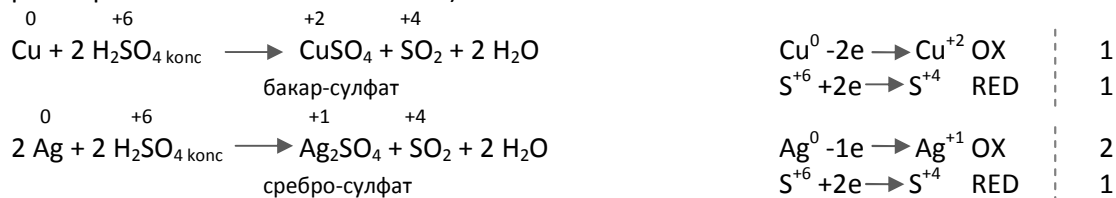
Контактни поступак добијања сумпорне киселине – каталитичка оксидација сумпор(VI)-оксида кисеоником уз V₂O₅ као катализатор и растварање у води уз хлађење – SO₂ и O₂ се преводе преко катализатора уз хлађење и увођење у 98% H₂SO₄ (гасови и вода се уводе у H₂SO₄ таквом брзином да се одржава константна концентрација).



Ако се SO₃ уводи у 98% H₂SO₄ без додавања воде добија се пушљива (димећа) сумпорна киселина – олеум.

Чиста H_2SO_4 је безбојна уљаста течност густине $1,84 \text{ g/cm}^3$. Концентрована сумпорна киселина је концентрације 98%. Сумпорна киселина има три важне особине:

- јака је киселина
- јако је дехидратационо средство (јако везује воду уз ослобађање велике количине топлоте)
- концентрована сумпорна киселина је јако оксидационо средство (врӯћа концентрована H_2SO_4 може да раствара и неке племените метале):



Гвожђе се не раствара у концентрованој H_2SO_4 (пасивизује се), али се раствара у разблаженој H_2SO_4 .

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ магнезијум-сулфат (горка со) Користи се у медицини као пургатив.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ калцијум-сулфат (гипс) Користи се у медицини, грађевинарству, вајарству.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ алуминијум-сулфат Користи се у индустрији папира као лепило, у индустрији текстила као мочило, за пречишћавање воде.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ калијум-алуминијум-сулфат (стипса) Користи се у медицини и фризерској струци за заустављање мањих крварења.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ бакар-сулфат (плави камен) Користи се за прскање воћа и винове лозе.

Постоји још низ других киселина сумпора: пероксосулфатна и пероксодисулфатна киселина (веома јака оксидациона средства), тиосулфатна киселина (соли су јака редукциона средства), тетратионатна (соли се користе у фотографском процесу).

Питања:

- Који елементи припадају VIa групи? Која им је заједничка електронска конфигурација валентног нивоа и какве су им опште особине?
- У којим се оксидационим стањима јављају у једињењима?
- У којим облицима се налазе у природи и каква им је примена?
- У којим алотропским модификацијама се јавља елементарни кисеоник, где се у природи налази, какве су му особине и значај?
- Како се зову једињења кисеоника са другим елементима? Каквог карактера могу бити оксиди? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Каква је структура молекула воде и какве су особине воде?
- Какве особине имају пероксиди? Написати једначине реакција добијања водоник-пероксида и његовог оксидационог и редукционог деловања.
- Какве особине има водоник-сулфид и како настаје? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које оксиде гради сумпор? Како се добијају и какве су им особине? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које су најважније киселине сумпора, како се добијају и какве су им особине? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Како се зову соли киселина сумпора, какве су им особине и која је примена најважнијих соли?
- Написати одговарајуће једначине реакција растварања бакра и сребра у концентрованој сумпорној киселини.

17. група (VIIa) – ХАЛОГЕНИ ЕЛЕМЕНТИ

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

F	флуор	} неметали	ns² np⁵ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		<ul style="list-style-type: none"> - расте маса, расте ТТ и ТК - расте полупречник - опада E_i, E_a, χ - опада неметални карактер, опада киселост - опада оксидационо деловање и отровност
Cl	хлор				
Br	бром				
I	јод				
At	астатин	} металоид (радиоактиван)			

Наглашена је сличност у хемијским особинама (већа него код елемената било које друге групе, осим Ia и IIa групе). Разлике које постоје више су у интензитету него у врсти хемијских реакција.

У елементарном стању граде двоатомне молекуле (неполарна једнострука ковалентна веза): X–X одн. X₂. Међумолекулске силе су слабе (искључиво Van der Waals-ове привлачне силе које зависе од масе). На собној температури флуор и хлор су гасови, бром је течност, а јод је чврста супстанца.

Флуор је гас светложуте боје, веома отрован (као и флуоридни анјон F⁻). Оксидује све са чим дође у додир – најјаче оксидационо средство (флуор је елемент са највећим коефицијентом релативне електронегативности).

Хлор је зеленкастожут гас оштрог и надражујућег мириса, веома отрован. Многе метале директно оксидује (у соли хлориде).

Бром је течност тамно смеђе боје и непријатног мириса. Опасан је када падне на кожу јер изазива ране које тешко зарастају.

Јод је чврста супстанца, а љускасти кристали су скоро црни са мало металног сјаја (кристали слабо проводе електричну струју, али проводљивост расте са порастом температуре, док код течног јода проводљивост опада са порастом температуре). Загревањем лако сублимује, а паре су љубичасте боје. Отрован је за микроорганизме. Добро се раствара у неполарним растварачима, а раствори су љубичасте боје. Слабо се раствара у води, а водени раствори и раствори у поларним растварачима су смеђе боје. Алкохолни раствор јода (повидон-јод) се користи као антисептик за ране. Атом и молекул јода су поларизабилни због велике масе и великог броја електрона.

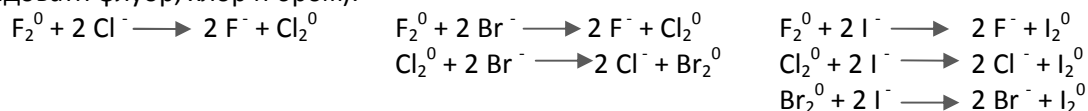
Хемијске особине

Вредности енергија јонизације, афинитета према електрону и електронегативности су врло високе – за халогене елементе је карактеристично примање електрона – понашају се као оксидациона средства (осим код јода чија се E_i приближава вредностима E_i неких метала, па има врло малу тенденцију да у неким једињењима фигурира као нека врста металног катјона).

Флуор је најелектронегативнији елемент у периодном систему (једини елемент који је електронегативнији од кисеоника). У једињењима се јавља искључиво у негативном оксидационом стању -1 (најчешће као флуоридни анјон F⁻). Остали халогени елементи се јављају такође у негативном оксидационом стању -1 (најстабилније) са елементима мање електронегативности (метали, водоник), али електронегативност им је мања него електронегативност кисеоника, па могу градити и једињења са позитивним оксидационим стањем +1, +3, +5, +7 (мање су стабилна и лако се редукују до X₂ или X⁻ тј. јака су оксидациона средства).

Флуор са металима гради јонска једињења. Хлор и бром граде јонска једињења са металима мале електронегативности, а са другим металима веза има знатан ковалентни удео. Јод не би требало ни са Cs да гради типично јонско једињење, али једињења јода (поготово са алкалним металима) се понашају као типична јонска једињења (не може се растумачити разликом електронегативности).

Флуор је најјаче оксидационо средство (не постоји ниједна супстанца која јаче привлачи електроне). Ниједна супстанца не може оксидовати флуоридни анјон F⁻. Сваки елемент VIIa групе може оксидовати елементе који се налазе испод њега у групи, а његов анјон може оксидовати сваки елемент који се налази изнад њега у групи (флуор може оксидовати анјон свих осталих елемената групе, хлор може оксидовати бромидни и јодидни анјон, бром може оксидовати јодидни анјон, а јод не може оксидовати ниједан анјон халогених елемената, а могу га оксидовати флуор, хлор и бром):



Због своје велике реактивности у природи се не могу наћи у елементарном стању већ искључиво у облику једињења – као халогениди са оксидационим стањем -1. Јод се може наћи и у облику јодата – једињења у којима је у оксидационом стању +5. У природи је најраспрострањенији хлор, брома и флуора има у много мањим количинама, а најмање је распрострањен јод.

Халогени елементи су хомолога серија, али постоје разлике у хемијском понашању. Највећу разлику представља флуор који не гради једињења са позитивним степеном оксидације. Хемијско понашање хлора и брома је слично, а јода се разликује јер се релативно лако оксидује до оксидационог стања +7, та једињења показују велику брзину и снагу оксидационог деловања и на собној температури, док су једињења са оксидационим стањем +5 доста стабилна.

ХАЛОГЕНОВОДОНИЧНЕ КИСЕЛИНЕ

+1 -1		σ+ σ-		
НХ	халогеноводоник	Н – Х	ковалентна веза са знатним уделом јонске везе (поларна ковалентна веза)	
Халогеноводоници су лако испарљиве супстанце. HF је течност на нижим температурама (ТТ=20 ⁰ С) због јаких водоничних веза између молекула ($\Delta\chi_{H-F}=1,9$, око 47% је удео јонске везе), а HCl, HBr и HI су гасовите супстанце. Добро се растварају у води и дају киселине: $H-X + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + X^-$				
$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$		флуороводонична киселина	}	киселина средње јачине
$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$		хлороводонична киселина		- расте јачина киселине
$HBr + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Br^-$		бромоводонична киселина		
$HI + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + I^-$		јодоводонична киселина		
				↓

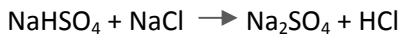
Дуж групе опада јачина Н–Х везе (опада поларност, одн. удео јонског карактера) и у воденом раствору се Н⁺-јон све лакше отпушта чиме **расте јачина киселине у воденом раствору**.

<u>НХ</u>	<u>чиста супстанца</u>	<u>водени раствор – халогенидна киселина</u>	<u>соли (халогениди)</u>
HF	флуороводоник	флуоридна (флуороводонична) киселина	флуориди
HCl	хлороводоник	хлоридна (хлороводонична) киселина	хлориди
HBr	бромоводоник	бромидна (бромоводонична) киселина	бромиди
HI	јодоводоник	јодидна (јодоводонична) киселина	јодиди

Халогеноводоничне киселине немају оксидационе особине и могу растворати само неплемените метале.

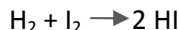
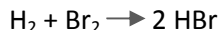
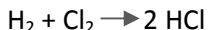
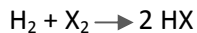
Добијање халогеноводоника

- **Деловање тешко испарљиве киселине на халогенид**



За добијање халогеноводоника користи се деловање концентроване H₂SO₄ на чврсте флуориде и хлориде, а H₃PO₄ на чврсте бромиде и јодиде (бромиди и јодиди се лакше оксидују, па би их концентрована H₂SO₄ оксидовала до бромата и јодата уместо да се добије бромоводоник одн. јодоводоник).

- **Директна синтеза из елемената**

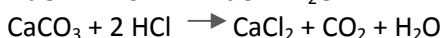


Не примењује се за добијање HF (H₂ и F₂ реагују експлозивно чак и на -250⁰С).

Соли халогеноводоничних киселина су халогениди. Хлориди, бромиди и јодиди су растворни у води (осим Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺), док се растворљивост флуорида разликује (флуориди IIа групе су тешко растворни у води, док су AgF, Hg₂F₂, PbF₂ растворни у води). Cl⁻, Br⁻, I⁻ са металима граде комплексне јоне, док F⁻ не гради комплексе.

Добијање халогенида

- **Растварање метала, оксида, хидроксида или карбоната у халогенидним киселинама**



} са неплеменитим металима

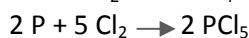
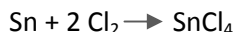
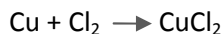
} неутрализација

- **Таложње тешко растворних халогенида**



- опада растворљивост

- **Директна синтеза из елемената (уз загревање)**



- **Реакција метала са сувим халогеноводоником (на повишеној температури)**

900°C



- **Измена халогена**



Постоје и други начини добијања халогенида.

КИСЕОНИЧНЕ КИСЕЛИНЕ

Флуор је најелектронегативнији елемент и у једињењима се јавља искључиво у оксидационом стању -1. Хлор, бром и јод имају мању електронегативност од кисеоника, па се у једињењима у којима се уз њих налази и кисеоник јављају у позитивним оксидационим стањима +1, +3, +5, +7 (хлор гради и оксид у коме је у оксидационом стању +4). Ова једињења су мање стабилна од једињења са негативним оксидационим стањем -1, па се лако редукују (до елементарног стања X_2 или халогенида X^-) – јака су оксидациона средства.

+1 НХО	+3 НХО₂	+5 НХО₃	+7 НХО₄
хипохалогенитна киселина (соли хипохалогенити)	халогенитна киселина (соли халогенити)	халогенатна киселина (соли халогенати)	перхалогенатна киселина (соли перхалогенати)
НСХО	НСХО₂	НСХО₃	НСХО₄
хипохлоритна (хипохлораста) кис. (соли хипохлорити)	хлоритна (хлораста) кис. (соли хлорити)	хлоратна (хлорна) кис. (соли хлорати)	перхлоратна (перхлорна) кис. (соли перхлорати)
ННХО	ННХО₂	ННХО₃	ННХО₄
хипобромитна (хипобромаста) кис. (соли хипобромити)	бромитна (бромаста) кис. (соли бромити)	броматна (бромна) кис. (соли бромати)	перброматна (пербромна) кис. (соли пербромати)
НИО	—	НИО₃	НИО₆
хипојодитна (хипојодаста) кис. (соли хипојодити)		јодатна (јодна) кис. (соли јодати)	<i>ortho</i> -перјодатна (<i>ortho</i> -перјодна) кис. (соли <i>ortho</i> -перјодати)
слабе и нестабилне киселине		јаке и прилично стабилне киселине (осим H_5IO_6 која је умерене јачине)	

расте јачина киселина и оксидациона моћ са порастом оксидационог стања ➔

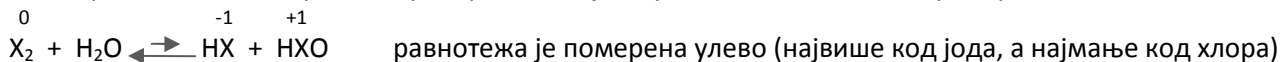
Дуж групе опада јачина киселина.

Код НХО и НХО₂ и њихових соли дуж групе опада стабилност и оксидационо дејство. Најмање стабилна једињења су са оксидационим стањем +3. НСХО₂ постоји само у воденим растворима, а за ННХО₂ није утврђено постојање, као ни за НИО₂ осим као прелазних стања при диспропорционисању киселина са оксидационим стањем +1. Соли хлорити и бромити могу се добити у растворима у којима нема нечистоћа (чак су изоловане и чврсте соли). Соли су веома јака оксидациона средства у базној средини.

Једињења са оксидационим стањем +5 су веома јака оксидациона средства, поготово у киселој средини. Од НХО₃ најјаче оксидационо средство је ННХО₃, затим нешто слабије НСХО₃, а НИО₃ је најслабије оксидационо средство од халогенатних киселина (у воденим растворима је углавном у димерном облику $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_6$). Код оксидационог деловања њихових соли брзина реакције расте дуж групе (најбрже оксидационо деловање је са јодатима, а најспорије са хлоратима). Хлорна и бромна киселина се не могу добити у чистом (безводном) стању јер експлодирају ако се покуша концентровање воденог раствора упаравањем.

Код НХО₄ и њихових соли дуж групе расте оксидациона моћ. Безводна НСХО₄ и чврсти перхлорати су подложни експлозивном спонтаном разлагању, ННХО₄ се не може добити безводна јер долази до распадања при покушају концентровања. Хидратисане перхалогенатне киселине нису много опасне на собној температури. Перхлорна и пербромна киселина и њихове соли перхлорати и пербромати не показују оксидационе особине на собној температури (због стерних сметњи) и веома су стабилни у воденим растворима, али су веома јака оксидациона средства на повишеној температури (најјача од једињења са позитивним оксидационим стањем). На собној температури само перјодна киселина и перјодати показују брзо и снажно оксидационо деловање. Перхлорна и пербромна киселина су најјаче киселине од свих неорганских киселина.

Растварањем елементарног хлора, брома или јода у води долази до диспропорционисања:

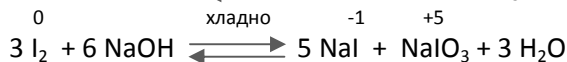
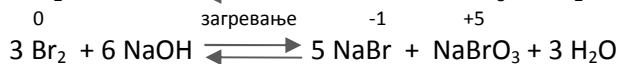
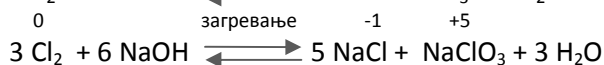


Уколико се елементарни хлор или бром растварају у хладном концентрованом раствору хидроксида диспропорционисањем долази до стварања соли хипохлорита одн. хипобромита које су стабилне у хладним базним растворима:



Загревањем раствора долази до диспропорционисања на хлорат и хлорид одн. бромат и бромид.

Растварањем елементарног хлора и брома у базним растворима уз загревање, а јода и на хладно, долази до диспропорционисања на халогенат и халогенид:



Халогенати се могу добити и електролизом врућег раствора халогенида или оксидацијом хипохалогенида:



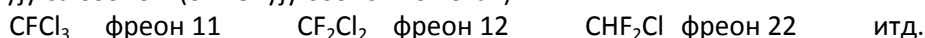
Од једињења са позитивним степеном оксидације постоје и оксиди: са оксидационим стањем +1 Cl_2O , Br_2O , са оксидационим стањем +3 Cl_2O_3 на ниским температурама (испаривањем експлодира), са оксидационим стањем +4 ClO_2 , BrO_2 , са оксидационим стањем +5 I_2O_5 , а при ниским температурама се може добити и Br_2O_5 , са оксидационим стањем +7 Cl_2O_7 .

ЈЕДИЊЕЊА ФЛУОРА

Флуор се у природи јавља искључиво у облику флуорида (флуорит CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 , флуороапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Флуор је најелектронегативнији елемент и најјаче оксидационо средство. Ниједна супстанца не може оксидовати флуоридни јон F^- до елементарног флуора F_2 .

Елементарни флуор F_2 је врло отрован гас светложуте боје, веома реактиван и добија се само електролитички у специјалној апаратури. Користи се за производњу фреона, тефлона и неких неотровних једињења која се додају пастама за зубе.

Фреони су флуоровани и хлоровани деривати метана и етана. Хемијски су веома инертни (нису отровни) и користе се у расхладним уређајима. Некада су се користили у аеросол-боцама као потисни гас, али је откривено да реагују са озонем (оштећују озонски омотач).



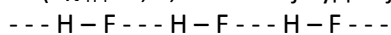
Полимеризацијом тетрафлуоретена C_2F_2 добија се политетрафлуоретен или тефлон $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$. Хемијски је врло инертан и подноси најтеже услове корозије уколико није оштећен. Уколико је загребан отрован је.

Неке од најотровнијих органских супстанци садрже флуор, али неке супстанце које га садрже скоро уопште нису отровне. Флуороване органске киселине $\text{F}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ су веома отровне уколико садрже паран број C-атома, а скоро да уопште нису отровне уколико садрже непаран број C-атома.

F_2 оксидује кисеоник из воде при чему настаје O_2 , O_3 и F_2O .

Са кисеоником гради два гасовита оксида флуор-оксид F_2O и флуор-пероксид F_2O_2 .

Чист флуороводоник HF је течност на нижим температурама ($T=20^\circ\text{C}$) због јаких водоничних веза између молекула ($\Delta\chi_{\text{H-F}}=1,9$, око 47% је удео јонске везе):



Добро се раствара у води и даје киселину средње јачине:



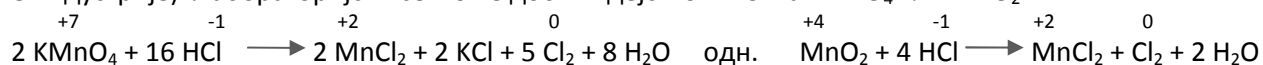
Безводни флуороводоник HF није хемијски активан (већина метала је отпорна на његово деловање), али чак и са траговима воде реакција иде веома лако, а влажни HF реагује и са SiO_2 и силикатима, па се не може чувати у стакленим боцама.

Најважнија једињења су флуориди – соли флуороводоничне киселине HF . По растворљивости у води се прилично разликују од осталих халогенида: флуориди IIa групе су тешко растворни у води, док су AgF , Hg_2F_2 , PbF_2 растворни у води.

ЈЕДИЊЕЊА ХЛОРА

Хлор је најраспрострањенији од свих халогених елемената и у природи се налази искључиво у облику хлорида (камена со NaCl , а растворене су и велике количине у мору, силвин KCl , карналит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ итд.). Са металима мале електронегативности (Ia и IIa групе) даје јонске хлориде, док остали хлориди имају мањи или већи ковалентни удео. Неметални хлориди су ковалентна једињења.

Елементарни хлор Cl_2 је отрован зеленкастожут гас надражујућег и оштрог мириса. Многе метале директно оксидује у соли хлориде. Употреба је веома разноврсна. Највише се користи у производњи целулозе и хартије (за бељење), за производњу угљентетрахлорида CCl_4 , винилхлорида, хлорбензена и осталих хлорованих угљоводоника (користе се као растварачи и сировине за производњу пластичних маса), варикине, DDT-а, хлороводоничне киселине, у санитарне сврхе итд. Данас се искључиво добија електролизом воденог раствора натријум-хлорида (хлор и натријум-хидроксид који се добијају као производи припадају најважнијим сировинама хемијске индустрије). Лабораторијски се може добити дејством HCl на KMnO_4 или MnO_2 :



Најважнија једињења су хлороводонична киселина и њене соли хлориди. Хлороводоник је гас оштрог мириса који се добро раствара у води, а водени раствор је јака хлоридна (хлороводонична, сона) киселина (концентрирана је 36% раствор HCl). Добија се сулфатним поступком (деловањем концентроване H_2SO_4 на NaCl), директном синтезом из елемената, а данас све више као споредни производ при хлоровању угљоводоника (највише метана и бензена). Хлороводонична киселина нема оксидационе особине и може да раствара само неплемените метале. Користи се као растварач, као средство за нагризање метала, као средство за скидање оксида са површине метала, за добијање хлорида многих метала из оксида, хидроксида или карбоната, у санитарне сврхе (нпр. раствара каменац) и као лабораторијски реагенс. Скоро сви хлориди су растворни у води, а тешко растворни су AgCl , Hg_2Cl_2 и CuCl .

Хлор може да гради и једињења са позитивним оксидационим стањем (уколико је у молекулу присутан кисеоник) која нису много стабилна и понашају се као јака оксидациона средства.

HClO	хипохлоритна (хипохлораста) киселина	соли хипохлорити
HClO_2	хлоритна (хлораста) киселина	соли хлорити
HClO_3	хлоратна (хлорна) киселина	соли хлорати
HClO_4	перхлоратна (перхлорна) киселина	соли перхлорати

Хлор гради и оксиде хлор(I)-оксид Cl_2O , хлор(III)-оксид Cl_2O_3 (стабилан на -80°C , а загревањем експлодира), хлор(IV)-оксид ClO_2 и хлор(VII)-оксид Cl_2O_7 .

Растварањем елементарног хлора у води диспропорционише се на хипохлорасту и хлороводоничну киселину:



HClO је слаба нестабилна киселина која се понаша као јако оксидационо средство (може оксидовати сопствену со хипохлорит до хлората).

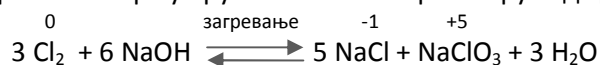
Растварањем елементарног хлора у хладном концентрованом алкалном раствору долази до диспропорционисања на хипохлорит и хлорид (хипохлорити су стабилни у довољно алкалном раствору):



Овај алкални водени раствор NaCl и NaClO је варикина и користи се за бељење – разблаживањем раствора опада концентрација OH^- -јона и равнотежа се помера улево тј. ка разлагању хипохлорита и ослобађању елементарног хлора.

Хлоритна киселина HClO_2 је веома нестабилна слаба киселина (најмање стабилна од свих киселина хлора). Њене соли хлорити су довољно стабилне у воденим растворима и јака су оксидациона средства. Хлор(IV)-оксид ClO_2 је нестабилан наранчастожут гас непријатног мириса који се лако експлозивно распада на Cl_2 и O_2 . Хлорити и хлор(IV)-оксид су повезани добијањем и користе се у индустрији за бељење целулозе и папира. Само ClO_2 може постићи највиши степен бељења уз добар квалитет папира (не оштећује папир као друга средства за бељење).

Хлорна киселина HClO_3 је јака киселина и веома јако оксидационо средство. Може постојати само у воденим растворима (до 30%), а концентровањем се експлозивно диспропорционише. Соли хлорати су врло јака оксидациона средства у киселој средини. Могу се добити електролизом врућег воденог раствора хлорида или растварањем хлора у врућем алкалном раствору када долази до диспропорционисања на хлорат и хлорид:



Чврсти хлорати и водени раствори хлората су веома опасне супстанце. Уколико дођу у додир са органским супстанцама или редукционим средствима или уколико их изложимо топлоти или трењу долази до експлозије. Натријум-хлорат NaClO_3 се користи за добијање других хлората и ClO_2 , за уништавање корова и у пиротехници.

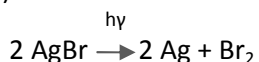
Перхлорна киселина HClO_4 је најјача неорганска киселина. Њене соли перхлорати су стабилне у воденим растворима и не показују оксидационе особине на собној температури (због симетричности молекула и стерних сметњи), али су потенцијално добра оксидациона средства. На повишеној температури су веома јака оксидациона средства (најјача од свих једињења хлора). Добијају се веома пажљивом оксидацијом хлората. Најважнији је амонијум-перхлорат NH_4ClO_4 који се користи као оксидационо средство у ракетним горивима.

ЈЕДИЊЕЊА БРОМА

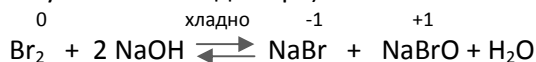
Бром се у природи налази искључиво у једињењима бромидима (оксидационо стање -1). Обично се налази уз хлориде у знатно мањим количинама (више је од сто пута ређи од хлора). Доста бромида има у неким сланим језерима, а у мору их има око 0,007%.

Елементарни бром је течност тамносмеђе боје и непријатног мириса. Опасан је и када падне на кожу изазива ране које тешко зарастају. Највише се користи у фармацеутској и органској синтетичкој индустрији, као сребро-бромид AgBr за прављење фотографских емулзија, а диброметан $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ се додаје оловним бензинима (спречава нагомилавање наслага олова у цилиндрима мотора). Може се добити оксидацијом бромида помоћу хлора: $\text{Cl}_2^0 + 2 \text{NaBr} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Br}_2^0$

Најважнија једињења су бромоводонична киселина и њене соли бромиди. Бромоводоник HBr је безбојан гас продорног мириса који се добро раствара у води дајући јаку бромоводоничну киселину (нема оксидационе особине и раствара само неплемените метале). Водени раствор HBr се може оксидовати кисеоником из ваздуха, поготово под утицајем сунчеве светлости, па се чува у тамним боцама. Бромиди су јака редукциона средства (јача од хлорида). Већина бромида се раствара у води, а тешко су растворни AgBr , Hg_2Br_2 , PbBr_2 . Сребро-бромид AgBr се највише користи за прављење фотографских емулзија (под утицајем светлости се разлаже на елементарно сребро и бром):

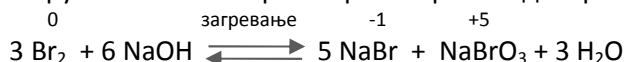


У алкалним растворима бром се диспропорционише на хипобромит и бромид (равнотежа је више померена улево него код хлора):



Хипобромитна киселина HBrO је мање стабилна и слабија киселина од хипохлоритне киселине HClO и много се лакше диспропорционише – јаче је оксидационо средство. Хипобромити су врло нестабилни и такође су врло јака оксидациона средства (загревањем се диспропорционишу на бромате и бромиде).

У врућим алкалним растворима бром се диспропорционише на бромат и бромид:



Бромна киселина HBrO_3 се не може добити у чистом стању јер експлодира при покушају концентровања раствора упаравањем (као и хлорна киселина). Добија се деловањем разблажене сумпорне киселине на неки бромат. Бромна киселина и њене соли бромати су јака оксидациона средства, поготово у киселој средини (нешто јача од хлората). У базној средини су знатно слабија оксидациона средства.

Пербромна киселина HBrO_4 и њене соли пербромати су потенцијално добра оксидациона средства, али на собној температури оксидационе особине не долазе до изражаја (као и код перхлората). Загревањем постају веома јака оксидациона средства.

Оксиди брома Br_2O , BrO_2 , а при ниским температурама се може добити и Br_2O_5 , су нестабилни.

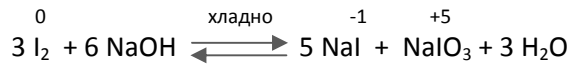
ЈЕДИЊЕЊА ЈОДА

Јод се у природи јавља у облику јодида (оксидационо стање -1) у морској води и наслагама соли, а као натријум-јодат NaIO_3 се налази уз натријум-нитрат NaNO_3 у наслагама чилске шалитре (једини је халогени елемент који се може наћи у природи и у једињењима са позитивним степеном оксидације +5). Од свих халогенида најмање је распрострањен.

Елементарни јод је чврста супстанца чији су љуспасти кристали скоро црни са мало металног одсјаја и слабо проводе струју. Загревањем лако сублимује дајући љубичасте паре. Атом се лако може поларизовати. Јод се добро раствара у неполарним органским растварачима и раствори су љубичасте боје, а слабо се раствара у води и поларним растварачима и раствори су смеђе боје. Алкохолни раствор јода (повидон-јод) је познато антисептичко средство. Јод се употребљава у фармацеутској и органској синтетичкој индустрији. Мале количине се додају

кухињској соли за људску исхрану (јодирана со) јер је неопходан за синтезу хормона штитне жлезде тироксина. Недостатак јода у организму може узроковати пад интелигенције. Са скробом даје интензивно плаво обојен комплекс (реакција се користи за доказивање скроба или јода). Елементарни јод се добија оксидацијом јодида помоћу хлора или редукцијом јодата помоћу натријум-хидрогенсулфита (у оба случаја мора се употребити тачно одређена количина реагенса).

Најважнија једињења су јодоводонична киселина HI и њене соли јодиди. Јодоводоник HI је гас који се добро раствара у води дајући јаку јодоводоничну киселину (најјачу од халогеноводоничних киселина). Јодоводонична киселина се веома лако оксидује кисеоником из ваздуха, посебно под утицајем светлости, па се чува у тамним боцама. Соли јодиди су растворне у води осим AgI, Hg₂I₂, PbI₂. Растварањем јода у хладним алкалним растворима долази до диспропорционисања до јодата и јодида (јод се лакше оксидује од хлора и брома, па оксидација и у хладним алкалним растворима иде одмах до оксидационог стања +5):



Не могу се изоловати хипојодитна киселина и хипојодити (оксидационо стање +1), нити је утврђено постојање јодитне киселине и јодита (оксидационо стање +3). Они су само прелазно стање при брзој оксидацији јода или јодида до јодата.

Јодати су јака оксидациона средства у киселој средини, али слабија од бромата и хлората. Јодна киселина HIO₃ је много стабилнија од хлорне и бромне киселине. За разлику од њих јодна киселина HIO₃ се може добити у чистом стању као аморфна бела супстанца која је врло растворна у води и јака је киселина. У концентрованијим растворима се полимеризује (због чега је стабилнија од хлорне и бромне киселине). Загревањем губи воду и прелази у јод(V)-оксид I₂O₅ (чврста супстанца, једини оксид јода).

У оксидационо стању +7 гради два типа киселина *orto*-перјодну киселину H₅IO₆ (средње јачине) која загревањем прелази у *meta*-перјодну киселину HIO₄ (знатно јача) која даљим загревањем прелази у јодну киселину HIO₃ отпуштајући O₂. Перјодати су у киселој средини и на собној температури прилично јака оксидациона средства са брзим оксидационим деловањем (за разлику од перхлората и пербромата), а перјодна киселина моментално оксидује многе органске супстанце.

Питања:

- Који елементи припадају VIIa групи? Колико имају валентних електрона? У ком облику се налазе у природи?
- Како се дуж групе мењају физичке и хемијске особине?
- Какве су особине ових елемената у елементарном стању и каква има је примена? Како се добијају?
- Које су сличности и разлике у хемијском понашању халогених елемената?
- У којим оксидационим стањима се јављају у једињењима и какве су особине тих једињења? Која су једињења најстабилнија?
- Какве су особине халогеноводоничних киселина, како се добијају и која им је примена? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Како се добијају халогениди, какве су им особине и примена? Написати одговарајуће једначине реакција.
- Које су кисеоничне киселине халогених елемената, какве су им особине и особине њихових соли?
- Написати једначине реакција диспропорционисања хлора у алкалном раствору без загревања и уз загревање и диспропорционисања јода у алкалном раствору.
- Која су најважнија једињења флуора и каква им је примена?
- Која су најважнија једињења хлора и каква им је примена?
- Која су најважнија једињења брома и каква им је примена?
- Која су најважнија једињења јода и каква им је примена?

ПРЕЛАЗНИ ЕЛЕМЕНТИ

Прелазни елементи су елементи који припадају b-подгрупама (групе 3-12 одн. који се налазе између IIa и IIIa-групе). Атоми прелазних елемената попуњавају d- и f-орбитале електронима, па се називају и d- и f-елементи. Атоми прелазних елемената разликују се по броју електрона у 3d-, 4d- и 5d-орбиталама (не по броју електрона на последњем енергетском нивоу), а код унутрашњих прелазних елемената разликују се по броју електрона у 4f- и 5f-орбиталама. Сви прелазни елементи су метали велике густине, тврдоће и високих ТТ. Попуњавањем d-орбитала до половине периоде расте број неспарених електрона, а од половине периоде опада. Због тога до половине периоде расте густина, тврдоћа и ТТ, као и максимално оксидационо стање (Mn може имати и оксидационо стање +7 у једињењима), а од половине периоде опада. Дуж периоде расте наелектрисање језгра због чега се електрони све теже ангажују за стварање везе што утиче на оксидационо стање. Једињења прелазних елемената у којима имају високо оксидационо стање су веома јака оксидациона средства. За разлику од елемената главних група код прелазних елемената дуж групе расте кисели карактер (расте максимално оксидационо стање и стабилност једињења са максималним оксидационим стањем).

Осим пар изузетака сви атоми имају 2 електрона на валентном нивоу због чега већина ових елемената гради једињења са оксидационим стањем +2. Електрони унутрашњих нивоа не утичу много на хемијско понашање појединих елемената, па разлике између елемената који припадају различитим групама нису ни приближно изразите као код елемената главних група (a-група). У неким случајевима имамо већу сличност дуж периоде него унутар поједине групе. Прелазни елементи граде једињења са различитим оксидационим стањима, а унутар групе су подједнако стабилна једињења и са парним и са непарним оксидационим стањима. Многа једињења прелазних елемената су парамагнетична што указује да постоје неспарени d-електрони, а то узрокује и карактеристичну обојеност једињења.

Прелазни елементи имају тежњу да граде комплексна једињења (постоје празне d-, s- и p-орбитале у које се могу сместити слободни електронски парови лигананда, па лиганди своје слободне електронске парове деле са централним металним јоном прелазног елемента – координативна веза). Комплексна једињења су типично јонска једињења. Комплексни јон се састоји из централног јона и више лигананда који су за централни јон везани ковалентном везом, а оба електрона заједничког електронског пара потичу од лигананда (уколико се централни атом и лиганд прилично разликују по електронегативности ковалентна веза између њих је поларна). Централни атоми су атоми метала велике E_i (углавном прелазни елементи) који настоје да попуне d-, s- и p-орбитале везивањем других молекула или јона који имају слободне електронске парове тј. лигананда (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , NCS^- , OH^- , O_2^{2-} , NO^+ , NO_2^- , NH_2^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , H_2O , NO , CO итд.). Број лигананда око централног атома је координациони број.

Само неколико прелазних метала у природи налазимо у елементарном стању (углавном племенити метали Cu, Ag, Au, платински елементи), а остали се у природи јављају искључиво у облику једињења, најчешће сулфида, сулфата, оксида, хидроксида и карбоната – минерали. Руде осим минерала садрже и друге састојке који немају техничку вредност – јаловина. Количина минерала у руди може бити веома различита (од скоро чистих минерала до само неколико процената). Руде сиромашне минералом потребно је пре прераде обогатити уклањањем највећег дела јаловине различитим методама (флотација, седиментација, магнетна сепарација итд.), а затим се обogaћена руда хемијски обрађује да би се добио жељени метални производ. Сви метали се добијају процесом редукције помоћу кокса, H_2 , CO или других редукционих средстава: $M^{n+} + ne \rightarrow M$, а добијени сирови метали се даље пречишћавају и легирају.

I серија прелазних елемената

Елементи I серије прелазних елемената попуњавају 3d-орбитале, а 4s-орбитала је попуњена електронима (изузетак су елементи VIb и Ib-групе који имају 1 електрон у 4s-орбитали):

скандијум	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—	—	—	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">↓ расте</div> <div style="margin-bottom: 10px;">—</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↓ опада</div> <div style="margin-bottom: 10px;">- број неспарених електрона</div> <div style="margin-bottom: 10px;">- густина, тврдоћа, ТТ</div> <div>↓ - максимално оксидационо стање</div> </div>
титан	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—	—	—	
ванадијум	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	—	
хром	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	
манган	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	
гвожђе	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	
кобалт	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	
никл	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	
бакар	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
цинк	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	

ХРОМ – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Хром је један од мање распрострањених елемената. У земљиној кори га има око 0,03%. Главна руда је хромит FeCr_2O_4 (одн. $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Редукцијом хромита коксом у електричним пећима настаје легура ферохром која се у металургији употребљава за добијање различитих легура са хромом.

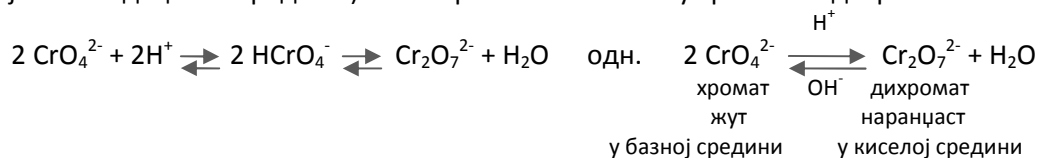
Елементарни хром је врло тврд сребрнобео метал са плавкастом нијансом који се може полирати до високог сјаја ($T_T=1920^\circ\text{C}$, $T_K=2665^\circ\text{C}$, $\rho=7,1 \text{ g/cm}^3$). Веома је отпоран према киселинама иако није племенит метал. Не раствара се ни у азотној киселини ни у царској води. Полако се раствара у разблаженој хлороводоничној и разблаженој сумпорној киселини, а брзо у врућој хлороводоничној и врућој концентрованој сумпорној киселини. Отпорност на растварање у киселинама настаје услед пасивизације (површина метала се превуче заштитним слојем). Елементарни хром се користи за превлачење других метала као заштита од корозије и да би добили декоративни изглед – хромирање (изводи се електролитичким поступком). Хром се додаје челику ради побољшања особина: челик са малом количином хрома (до 1%) има велику тврдоћу и чврстину, а челик са великом количином хрома (до 30%) је нерђајући челик и има велику отпорност према корозији. За хемијску индустрију веома су важни нерђајући Cr-Ni челици са различитим садржајем хрома и никла. Најпознатији је челик са 18% Cr и 8-10% Ni (INOX 18-10).

Најстабилнија једињења су са оксидационим стањем +2, +3 и +6.

Једињења са оксидационим стањем +2 се лако оксидују до једињења са оксидационим стањем +3 и једна су од најјачих редукционих средстава у воденим растворима. Водени раствори Cr^{2+} -јона из гасова могу потпуно уклонити кисеоник и плави су због присуства комплексног јона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Хром(II)-оксид CrO је црне боје и базног карактера. Хром(II)-хидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ је жуте боје, базног карактера и тешко растворан у води, а брзо се оксидује кисеоником из ваздуха до хром(III)-хидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Водени раствори једињења са оксидационим стањем +3 су слабо киселог карактера и стабилни су на ваздуху. Водени раствори су љубичасте боје због присуства $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплексног јона, али додатком Cl^- -јона боја се постепено мења преко светлозелене због присуства комплексног јона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ до тамнозелене због присуства комплексног јона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (долази до измене лиганда). Додатком јаче базе раствору Cr^{3+} -јона таложи се зеленкастосив хром(III)-хидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ који је амфотерног карактера: $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$. Загревањем хром(III)-хидроксида добија се зелени хром(III)-оксид: $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Хром(III)-оксид Cr_2O_3 се користи као пигмент хромово зелено. Тешко је растворан у води, а уколико је жарен не раствара се ни у базама ни у киселинама.

Једињења са оксидационим стањем +6 су киселог су карактера. Хром(VI)-оксид CrO_3 је лако растворан у води и даје хроматну (хромну) киселину која је веома јако оксидационо средство (тешко је растворан у концентрованој H_2SO_4). Уколико се помешају концентрована H_2SO_4 и засићени водени раствор дихромата у истим запреминским односима добија се хром-сумпорна киселина која се користи за чишћење лабораторијског посуђа (веома јако оксидационо средство). Соли хромне киселине су хромати и дихромати:



Дихромати су у киселој средини веома јака оксидациона средства, док су хромати у базној средини врло слаба оксидациона средства.

Олово-хромат PbCrO_4 и баријум-хромат BaCrO_4 су веома важни пигменти. Натријум-дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и калијум-дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ су технички важни дихромати, а користе се и у аналитичкој хемији као реагенси.

МАНГАН – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Манган је прилично распрострањен у природи (десети елемент по распрострањености у земљиној кори, а од тешких метала одмах после гвожђа). У природи се јавља најчешће у облику пиролузита (сури камен) MnO_2 , браунита Mn_2O_3 , хаусманита Mn_3O_4 . Јавља се као пратилац у рудама гвожђа и у силикатима. Добија се редукцијом оксида помоћу алуминијума (алуминотермијски) или електролизом раствора манган(II)-сулфата MnSO_4 . Врло ретко се добија елементарни манган.

Елементарни манган је по изгледу сличан гвожђу, али је тврђи и знатно кртији. Има нешто ниже T_T , T_K и густину од гвожђа ($T_T=1260^\circ\text{C}$, $T_K=1900^\circ\text{C}$, $\rho=7,4 \text{ g/cm}^3$). Лако се раствара у разблаженим киселинама:

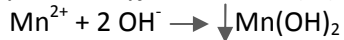


Реагује са халогеним елементима, кисеоником, сумпором, азотом и угљеником.

Највеће количине руда мангана прерађују се у легуре са гвожђем – фероманган (садрже до 80% Mn) и огледалско гвожђе (садржи 25% Mn). Добијају се редукцијом руда гвожђа и мангана коксом у електричним или високим пећима. Троше се у великим количинама у металургији челика. Додатком малих количина мангана растопљеном челику он делује као јако дезоксидационо средство које уклања кисеоник и сумпор из челика. У већим количинама (до 14%) повећава челику тврдоћу и отпорност на трошење, па се мангански челици користе за израду разних ваљака, кугли за млинове, чељусти за дробилице и железничке шине.

Једињења мангана су обојена и парамагнетична. У једињењима се јавља у оксидационим стањима +2, +3, +4, +6 и +7 (једињења са оксидационим стањем +5 су малобројна и нису значајна). Једињења са нижим оксидационим стањем су јонска и базног карактера, а са вишим оксидационим стањем су ковалентна и киселог карактера. Манган(IV)-оксид MnO_2 је амфотерног карактера.

Манган(II)-оксид MnO је тешко растворан у води, али је растворан у киселинама – базног је карактера. Манган(II)-хидроксид $Mn(OH)_2$ је тешко растворан, беле боје, нестабилан и на ваздуху потамни јер се кисеоником из ваздуха оксидује до манган(IV)-оксида MnO_2 . Добија се из раствора Mn^{2+} -јона таложењем јаким базама:



Водени раствори Mn^{2+} -једињења су светлорозе боје због присуства необично стабилног комплексног јона $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ који се оксидује тек са најјачим оксидационим средствима.

Једињења са оксидационим стањем +3 нису стабилна у воденим растворима и веома су јака оксидациона средства:



Манган(III)-оксид Mn_2O_3 је слабо базног карактера, без киселих особина. Добија се жарењем манган(IV)-оксида на ваздуху:



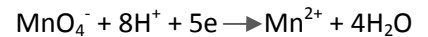
Mn^{3+} -јон је стабилан у комплексима $[Mn(CN)_6]^{3+}$ и $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Манган(II,III)-оксид Mn_3O_4 (одн. $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$) је најстабилнији оксид мангана. Добија се јачим загревањем било ког другог оксида или елементарног мангана на температурама изнад $900^\circ C$.

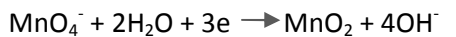
Манган(IV)-оксид MnO_2 је тамносмеђе боје, тешко је растворан у води и амфотерног је карактера. Уколико се добија из воденог раствора хидратисан је $MnO_2 \cdot nH_2O$ одн. H_2MnO_3 манганитна (манганаста) киселина. Растварањем у киселинама настале Mn^{4+} -соли се редукују до Mn^{2+} -соли, а растварањем у базама настају соли манганити (нпр. натријум-манганит Na_2MnO_3). MnO_2 не може да се раствара у киселинама чији анјон не може да се оксидује. Раствара се у HCl уз ослобађање Cl_2 и у H_2SO_4 уз ослобађање O_2 . Манган(IV)-оксид MnO_2 се користи за обезбојавање стакла, у индустрији боја (каталитички убрзава сушење ланеног уља) итд.

Једињења са оксидационим стањем +6 и +7 су ковалентна једињења киселог карактера. Зелени MnO_4^{2-} манганат-јон је стабилан само у базној средини, док се у киселој средини диспропорционише на MnO_4^- и MnO_2 (оксидациона стања +7 и +4). Љубичасти перманганат-јон MnO_4^- је стабилан у широком подручју рН, али не претерано стабилан. Реакција распадања се убрзава под утицајем светлости (чува се у тамним боцама и на рН нешто изнад 7). Перманганати спадају у најјача оксидациона средства, а најјаче оксидационо деловање им је у киселој средини:

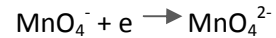
у киселој средини (редукује се до оксидационог стања +2)



у неутралној и слабо базној средини (редукује се до оксидационог стања +4 одн. MnO_2)



у јако базној средини (редукује се до оксидационог стања +6 одн. манганата MnO_4^{2-})



Калијум-перманганат (хиперманган) $KMnO_4$ је једно од најјачих оксидационих средстава. Користи се у медицини, фармацији и аналитичкој хемији.

Манган(VII)-оксид Mn_2O_7 је маслинастозелене боје и киселог карактера. У разблаженом воденом раствору постоји зелена перманганатна киселина $HMnO_4$ чије су соли перманганати (не може се добити у чистом стању јер се распада ако јој је масени удео у раствору већи од 20%).

ГВОЖЂЕ – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Гвожђе је технички најважнији метал. Врло је распрострањен у природи (у земљиној кори масени удео је око 5%). Јавља се искључиво у једињењима у облику различитих минерала, а најчешћи су магнетит Fe_3O_4 , хематит $\alpha-Fe_2O_3$, лимонит α - и γ - $FeO(OH)$, сидерит $FeCO_3$, пирит FeS_2 . $T_f=1535^\circ C$, $T_k=2700^\circ C$, $\rho=7,9 \text{ g/cm}^3$. Гвожђе је феромагнетично (перманентни магнет), а ова особина се губи на $768^\circ C$.

Гвожђе је неплеменит метал. Раствара се у неоксидујућим киселинама: $Fe + 2 HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$

Не раствара се у киселинама које имају оксидационе особине (концентрирана HNO_3 и концентрирана H_2SO_4) јер се пасивизира (раствара се у разблаженој HNO_3), па се ове киселине могу превозити у гвозденим цистернама. На ваздуху се превлачи слојем рђе која нема заштитне особине (хидратисани гвожђе(III)-оксид $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Гвожђе рђа на влажном ваздуху или у води са раствореним елементарним кисеоником (за процес је неопходно присуство и воде и кисеоника).

За добијање елементарног гвожђа обично се користи руда пирит која се пржи у електричним пећима и преводи у оксид: $2 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$

Сирово гвожђе се добија редукцијом оксида помоћу кокса (одн. угљен-моноксида) у високим пећима. Пећ се одозго наизменично пуни слојевима руде са додацима и коксом. На дну се добија растопљено сирово гвожђе и примесе руде као згура која се одваја (згура је лакша од растопљеног гвожђа и плива на површини). Висока пећ континуирано ради и никада се не гаси (температура се одржава реакционом топлотом).

Сиво сирово гвожђе се добија на нижим температурама (угљеник у њему је у облику графита) и његовим претапањем се добија ливено гвожђе.

Бело сирово гвожђе се добија на вишим температурама (угљеник у њему је у облику гвожђе-карбида одн. цементита Fe_3C). Садржи мало силицијума и доста мангана и прерађује се у челик.

Добијање челика

У белом сировом гвожђу се оксидују нечистоће: садржај угљеника се смањује испод 1,7% и потпуно се уклањају остале примесе. Бело сирово гвожђе се може прерађивати у челик у конверторима (Бесемеров или Томасов – убацује се ваздух који оксидује примесе које се уклањају у виду згуре; процес траје око 15 минута) или у Сименс-Мартеновим пећима (примесе се посредно оксидују, процес траје неколико сати, али се добија челик бољег квалитета и могуће је одмах га легирати).

Под челиком се подразумева свако гвожђе које се може ковати (сирово гвожђе се не може ковати због високог садржаја угљеника и других примеса).

Варени челик се добија у тестастом стању („пудловањем“) и користи се за израду ланаца.

Точени челик се добија у течном стању (у конверторима и пећима). Челични лив се користи за израду делова машина које ће бити под великим оптерећењем. Делови се изливају од точеног челика у припремљеним калупима. Челични лив је кован, може се заваривати и врло је постојан при савијању и истезању.

Темпер-лив се користи за израду предмета за широку употребу (кључеви, браве итд.) и лију се од белог сировог гвожђа, а накнадном обрадом им се дају потребне особине (живавост, ковност итд.).

Феро-легуре и племенити челици

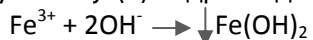
Феро-легуре садрже велику количину других елемената и додају се при производњи легираних челика, а ти елементи мењају особине челика на различите начине. Додатком никла повећава се живавост, чврстоћа, тврдоћа и отпорност према рђању (користи се за израду зупчаника, вентила, топовских цеви). Мангански челик је тврд и отпоран на хабање и користи се за израду делова машина који су изложени великом трењу и хабању (дробилнице, млинови, железничке шине итд.). Хром и молибден чине челик отпорним на рђање и дејство киселина. Комбинацијом појединих елемената добијају се челици врло високих квалитета.

Челик се може прерађивати и механичким путем (ковање, ваљање), термичким путем (каљење, отпуштање) или термохемијским путем (цементовање).

Хемијски чисто гвожђе се не производи у великој количини. Користи се у магнетној техници. Добија се електролизом воденог раствора FeCl_2 . Електролитичко гвожђе је меко, лако се обрађује (као бакар) и лако се намагнетише, али је намагнетисано само док на њега делује магнетно поље. Легуре са угљеником се могу трајно намагнетисати. Чисто гвожђе се користи у телефонији, електротехници (за електромоторе, трансформаторе) итд.

У једињењима се гвожђе јавља у оксидационим стањима +2 и +3. Једињења са оксидационим стањем +2 су претежно јонска једињења и се лако оксидују (и кисеоником из ваздуха), а једињења са оксидационим стањем +3 су претежно ковалентна једињења.

Гвожђе(II)-оксид FeO увек садржи нешто Fe^{3+} -јона и лако се оксидује. Фино спрашен се спонтано пали на ваздуху. Гвожђе(II)-хидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ се добија таложењем из раствора Fe^{2+} -јона јаким базама:



Лако се оксидује кисеоником из ваздуха. Уколико се таложење изводи сасвим без присуства кисеоника добија се бео талог, иначе се добија зелени талог који убрзо потамни (због присуства гвожђа у различитим оксидационим стањима +2 и +3), да би коначно прешао у црвенкастосмеђ хидратисани гвожђе(III)-оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гвожђе са сумпором гради гвожђе(II)-сулфид FeS и гвожђе(II)-дисулфид FeS_2 . Гвожђе(II)-сулфат FeSO_4 је бео уколико је безводан, а хидратисан $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ је зелене боје (зелена галица). На ваздуху се оксидује до жутосмеђег гвожђе(III)-хидроксисулфата FeOHSO_4 . Амонијум-феро-сулфат-хексахидрат или Морова со $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ је знатно стабилнији на ваздуху од зелене галице.

Гвожђе(II,III)-оксид Fe_3O_4 (одн. $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) се јавља у природи као минерал магнетит. Гвожђе(III)-оксид Fe_2O_3 постоји у два облика (α и γ) који се разликују по кристалној решетки. Оксиди гвожђа са оксидационим стањем +3 мање су растворни у води од оксида са оксидационим стањем +2. Код гвожђа није познат хидроксид са оксидационим стањем +3. Таложењем Fe^{3+} -јона у воденим растворима помоћу јаких база настаје врло хидратисани гвожђе(III)-оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а талог стајањем прелази у γ -, па α - FeOON (сви хидрати су смесе α - FeOON

и γ - FeOОН или са Fe₂O₃ или са апсорбованом водом). Хидратисани гвожђе(III)-оксид има амфотерне особине, али су више изражене базне особине (као киселина је много слабији него као база). Раствара се у киселинама дајући одговарајуће Fe³⁺-соли, а у базама се раствара тешко и тек при загревању.

Гвожђе(III)-хлорид FeCl₃ је жутонаранџаст до смеђ и у воденим растворима хидролизује кисело.

Гвожђе(III)-сулфат Fe₂(SO₄)₃ као безводан је бео, а хидратисан са 6 или 12 мола воде је смеђ. Амонијум-гвожђе(III)-сулфат-додекахидрат NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O је стипса.

Гвожђе гради низ комплексних једињења која су значајна у аналитичкој хемији, нпр. гвожђе(0)-карбонил Fe(CO)₅ који је врло отрован, тетраедарски комплексни тетрачлоро-ферат(II)-јон [FeCl₄]²⁻, док је већина комплексних једињења октаедарске структуре (за јон гвожђа је везано шест лиганда одн. координациони број је 6), нпр. светложут и веома стабилан калијум-хексацијаноферат(II) K₄[Fe²⁺(CN)₆] и црвени калијум-хексацијаноферат(III) K₃[Fe³⁺(CN)₆] који служе за доказивање Fe²⁺ одн. Fe³⁺-јона грађењем калијум-гвожђе(III)-цијаноферата(II) KFe³⁺[Fe²⁺(CN)₆] (калијум-берлинат или растворно берлинско плаво). За доказивање трагова Fe³⁺-јона користи се црвени хексацијаноферат(III)-јон (роданид-јон) [Fe³⁺(SCN)₆]³⁻.

Биолошки најзначајнији комплекс Fe²⁺-јона је октаедарски комплекс у хемоглобину и миоглобину где је Fe²⁺-јон координативно везан за четири атома азота из хема, пети лиганд је азот из протеинског дела глобина, а као шести лиганд везује молекул кисеоника. Уколико се Fe²⁺-јон оксидује до Fe³⁺-јона хемоглобин одн. миоглобин више не могу да преносе кисеоник.

КОБАЛТ – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

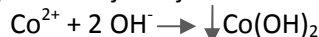
Кобалт није нарочито распрострањен у природи. Руде кобалта се јављају уз руде бакра и никла. Најважније руде су кобалтит CoAs₂·CoS₂ и смалтит CoS₂. Добијање кобалта је прилично сложен процес. Добија се као нуспроизвод при добијању бакра или никла.

Кобалт је врло тврд сјајан плавкастобео метал (ТТ=1480⁰С, ТК=2900⁰С, ρ=8,7 g/cm³). Феромагнетичан је до 1150⁰С. Раствара се у киселинама, а растварање је лакше уколико киселина има оксидационе особине. Концентрирана HNO₃ га пасивизује. Не реагује са базама. Компактан је и стабилан на ваздуху до 300⁰С, али фино спрашен је пирофоран. Користи се у металургији за израду различитих легура. Најважније су легуре отпорне на корозију и легуре за перманентне магнете.

У једињењима се јавља у оксидационим стањима +2 и +3.

Кобалт(II)-оксид CoO је базног карактера. Топљењем CoO са Al₂O₃ настаје CoAl₂O₄ (кобалт-алуминат – Тенардово плаво) који се користи за бојење керамике.

Таложењем Co²⁺-јона из водених раствора јаким базама настаје кобалт(II)-хидроксид Co(OH)₂ чија боја зависи од величине честица (уколико су сталожене мање честице плаве је боје и мање стабилан, а стајањем прелази у стабилнији розе обојени талог крупнијих честица):



Дужим стајањем на ваздуху Co(OH)₂ се оксидује у хидратисани смеђи кобалт(III)-оксид CoOОН (одн. Co₂O₃·H₂O).

Кобалт(II)-хлорид је розе обојен уколико је хидратисан CoCl₂·6H₂O, а загревањем на 110⁰С губи воду и прелази у плави безводни CoCl₂. Водени раствори Co²⁺-соли су розе обојени због присуства аква-комплексног јона [Co(H₂O)₆]²⁺, али додавањем вишка Cl⁻-јона и загревањем боја се мења преко љубичасте до плаве због присуства комплексног CoCl₄²⁻-јона (долази до измене лиганда). Хлађењем боја поново постаје розе (поново долази до измене лиганда и настајања аква-комплекса). Због ове особине CoCl₂ се користи за тајно мастило и као реагенс за влагу. Безводни CoBr₂ је зелене боје, а CoI₂ је црне боје, док су хидратисани CoBr₂·6H₂O и CoI₂·6H₂O црвено обојени.

Кобалт(II)-сулфид CoS је црне боје и свеже исталожен растворан је у киселинама, а дужим стајањем прелази у облик нерастворан у киселинама. Безводан је црвенкаст.

Растварањем кобалта у разблаженој H₂SO₄ кристалише розе кобалт(II)-сулфат-хептахидрат CoSO₄·7H₂O, а у разблаженој HNO₃ кристалише црвени Co(NO₃)₂·6H₂O, док је водени раствор Co(NO₃)₂ розе обојен.

Као и гвожђе и кобалт гради мешовити оксид кобалт(II,III)-оксид Co₃O₄ (одн. CoO·Co₂O₃).

Једињења са оксидационим стањем +3 су врло нестабилна и постоје само у чврстом стању. Co³⁺-јон је стабилнији у облику комплекса нпр. хексацијанокобалтат(III)-јон [Co³⁺(CN)₆]³⁻ који је веома стабилан или жути калијум-хексанитрокобалтат(III) K₃[Co³⁺(NO₂)₆].

НИКЛ – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Никл је у природи распрострањенији од кобалта (око 10 пута више). Јавља се искључиво у облику једињења и то најчешће у облику силиката гарниерита. Данас се највећи део никла добија из сулфидних руда пентландита (Ni,Fe)₉S₈ и милерита NiS и арсенидне руде никелина NiAs. Руде садрже врло мало никла (0,4-3%), па се морају концентровати пре прераде. Добија се фини никлени камен (садржи 48% Ni, 27% Cu, 21% S, Fe<1%, а

остатак су Со и племенити метали). Издвојени никл-сулфид (приближан састав одговара формули Ni₃S₂) прерађује се електролизом и Мондовим поступком, а затим се рафинише електролитички.

Никл је сребрнастобео жилав и тешко растворан метал (ТТ=1455⁰С, ТК=2700⁰С, ρ=8,9 g/cm³). Може се полирати до високог сјаја. На собној температури је слабо феромагнетичан (до 340⁰С). Прилично је отпоран на корозију у многим срединама. На собној температури на ваздуху врло полако тамни, али јаким загревањем добија се никл(II)-оксид NiO. Отпоран је према води, али са воденом паром на температури црвеног усијања даје NiO и H₂. Врло је отпоран према базама до 500⁰С. У неоксидујућим киселинама и разблаженим оксидујућим киселинама раствара се врло споро. Концентрирана HNO₃ га пасивизује, а дужим деловањем полако долази до растварања.

Више од 75% добијеног никла користи се за израду легура и за галванско никловање. Нерђајући челик углавном садржи Ni-Cr, Ni-Cu,Zn, Ni-Si, Ni-Al итд.

У једињењима има оксидационо стање +2 која имају искључиво базне особине, а једињења са оксидационим стањем +3 су врло нестабилна. Хидратисане соли и водени раствори Ni²⁺-јона су зелене боје.

Никл(II)-оксид NiO је црне боје уколико је чист. Никл(II)-хидроксид Ni(OH)₂ је зелене боје, искључиво базног карактера и добија се таложењем Ni²⁺-јона из раствора јаким базама: Ni²⁺ + 2 OH⁻ → Ni(OH)₂ ↓
Његовом оксидацијом у базној средини настаје црни талог никл(III)-оксихидрата NiOOH или хидратисаног никл(III)-оксида Ni₂O₃·H₂O. Реакција се може извести и анодном оксидацијом, што се користи у алкалним акумулаторима (нпр. Fe-Ni акумулатори) који су мање осетљиви при употреби од оловних акумулатора, али дају мањи и нестабилнији напон (1,1-1,3 V).

Никл(II)-сулфид NiS је црне боје и не може се исталожити из раствора у коме је присутна HCl, али већ исталожен NiS се не раствара у HCl.

Никл(II)-сулфат-хептахидрат NiSO₄·7H₂O је зелене боје, а гради и двогубе соли нпр. калијум-никл(II)-сулфат K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O.

Никл(II)-јон гради комплексне јоне (соли) од којих су најзначајнији комплекси наранџасти тетрацијаноникелат(II)-јон [Ni(CN)₄]²⁻ и са диметилглиоксимом тамноцрвени bis-диметилглиоксимато-никл(II) Ni[CH₃C(=NO)C(=NO)CH₃]₂ који се користи у аналитичкој хемији за доказивање Ni²⁺-јона по Чугајеву.

11. група (Ib)

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

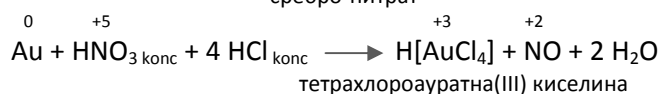
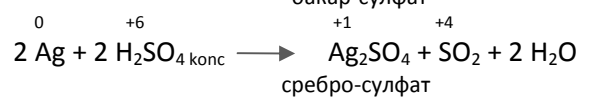
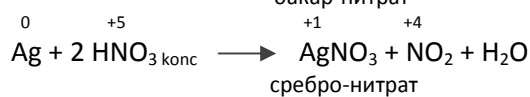
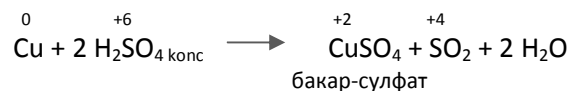
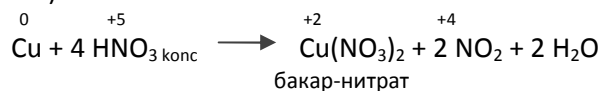
Cu	бакар									ТТ (°C)	ТК (°C)	ρ (g/cm ³)	χ	
										1083	2300	8,9	1,9	
Ag	сребро	<u>(n-1)d¹⁰</u>	<u>ns¹</u>		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
										961	1950	10,5	1,9	
Au	злато													
										1063	2600	19,5	2,4	

Сва три елемента ове групе су од давнина познати као метали за израду новца. По изгледу су декоративни, а необично су отпорни на корозију. У природи су веома ретки и јако су скупи.

Због једног неспареног електрона у s-орбитали сврстани су у Ib групу, али немају много заједничког са алкалним металима. Имају високе ТТ и ТК што указује да у металној вези осим s-електрона учествује бар још један d-електрон. У неким случајевима, према физичким и хемијским особинама, боље им одговара електронска конфигурација (n-1)d⁹ ns². Злато има доста велики коефицијент релативне електронегативности, па су му једињења претежно ковалентног карактера. Имају позитиван стандардни редокс-потенцијал E⁰ (теже отпуштају електрон од водоника) који нагло расте дуж групе што указује да тешко граде једињења – **племенити метали**.

Елементи Ib групе граде једињења са оксидационим стањем +1, +2 и +3. У воденим растворима најстабилнији су Cu²⁺, Ag⁺ и Au³⁺ (Au³⁺-јон се јако тешко раствара и стабилизован је стварањем комплекса). Једновалентни Cu⁺ и Au⁺-јони су веома нестабилни и могу постојати у воденим растворима само ако су стабилизирани у комплексу или ако једињење није растворно у води. Тривалентни Cu³⁺ и Au³⁺ и двовалентни Ag²⁺-јони могу постојати само у комплексним једињењима која су врло нестабилна и ретка.

Растварају се само у киселинама које имају оксидационо дејство. Бакар и сребро се растварају у азотној киселини и врућој концентрованој сумпорној киселини, а злато само у царској води (конс. HCl и конс.HNO₃ у односу 3:1):



Сва три елемента су у природи веома ретки. У земљиној кори масени удео бакра је 10^{-4} %, сребра 10^{-8} %, а злата мање од 10^{-9} %. Бакар и сребро могу се наћи и у елементарном стању, али су претежно у облику сулфидних руда (уз гвожђе и олово), док се злато у природи налази искључиво у елементарном стању најчешће упрскано у силикатним стенама (примарна налазишта) или у песку река (секундарна налазишта), а мале количине се налазе као пратиоци руда бакра и сребра.

Сва три елемента веома добро проводе електричну струју и топлоту. Бакар је релативно мек, врло жилав и растегљив. Сребро је необично ковно и растегљиво. Оба се метала могу извучити у танке жице. На собној температури се не оксидују на ваздуху, али дужим стајањем се превуку патином (реагују са траговима нечистоћа из ваздуха). Злато је веома меко и лако се обрађује. Може се извучити у најфиније жице или листиће (дебљине до 10^{-5} mm, што је око 350 атома). На ваздуху је апсолутно стабилно и не реагује са кисеоником ни на једној температури. Чисто злато је превише меко да би се од њега израђивао накит и новац (24 каратно), па се легира са сребром и бакром. Количина злата у тим легурама се изражава у каратима или промилима (18 каратно злато или 750 ‰, 14 каратно злато или 585 ‰).

БАКАР – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Бакар је после гвожђа технички најважнији метал. Масени удео бакра у земљиној кори је 10^{-4} %. Налазишта су прилично концентрована и до њих се релативно лако долази. Код нас су у Бору и Мајданпеку. Бакар се у природи налази и у елементарном стању, али претежно у облику сулфидних руда (халкопирит CuFeS_2 одн. $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$, халкозин Cu_2S , ковелин CuS). Из ових руда се добија око 80% бакра, а осим сулфидних руда бакар се јавља и у облику оксида (куприт Cu_2O), хидроксикарбоната (малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ одн. $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$ и азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ одн. $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 2\text{CuCO}_3$). Количина бакра у рудама је мала (2-5%), па се руда прво мора концентровати уклањањем већег дела јаловине. Концентрат руде се пржи (уклања се већи део сумпора), производ се меша са коксом и кварцом и топи (део присутног гвожђа се топи, редукује и везује са силикатима, а згура плива по растопу сулфида бакра и гвожђа). Растоп Cu_2S и FeS је бакарни камен и прелива се у конвертор, додаје се кварц и компримовани ваздух (сав сумпор се оксидује у SO_2 , а гвожђе прелази у згуру као FeSiO_3), а редукцијом се добија елементарни бакар.

Елементарни бакар је метал карактеристичне светлоцрвенкасте боје, релативно мек, али врло жилав и растегљив. Може се извучити у веома танке жице. Не раствара се у неоксидујућим киселинама. Раствара се у азотној киселини и врућој концентрованој сумпорној киселини. У присуству ваздуха (одн. O_2) раствара се и у разблаженој сумпорној киселини и концентрованој хлороводоничној киселини: $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

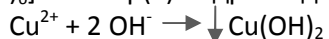
На чистом ваздуху бакар је стабилан, али дужим стајањем добија зелену патину (састав зависи од нечистоћа у ваздуху). Патина може бити хидроксикарбонат $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$, хидроксидисулфат $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 2\text{CuSO}_4$ или хидроксидхлорид $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 2\text{CuCl}_2$.

Бакар је веома добар проводник електрицитета и топлоте (најбољи после сребра), а пошто је отпоран према корозији и има добре механичке особине има важну специфичну примену. Користи се у електротехници, као и за производњу разних грејача, упаривача, хладњака, котлова итд. У металургији се користи за добијање различитих легура. Најважније су месинг (Cu-Zn), бронзе (Cu-Sn), а могу се додавати и други елементи за различите потребе (Al, Si, Pb, P итд.).

Бакар гради једињења са оксидационим стањем +1, +2, +3. У воденим растворима су стабилна само једињења са оксидационим стањем +2. Једињења са оксидационим стањем +1 су стабилна у облику чврстих у води нерастворних једињења или комплекса иначе се одмах диспропорционишу ($\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$). Једињења са оксидационим стањем +3 су ретка и постоје само у облику комплекса.

Бакар(I)-оксид Cu_2O је кристална супстанца црвене боје нерастворна у води и искључиво базног карактера. Растварањем у киселинама долази до диспропорционисања или грађења комплекса. Од бакар(I)-комплекса веома је стабилан тетрацијанокупрат(I)-јон $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Бакар(II)-јон се у воденим растворима налази у облику светлоплавог комплексног хексааквакупрат(II)-јона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Бакар(II)-хидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ је плаве боје и таложи се из водених раствора Cu^{2+} -јона јачим базама:



Лако се раствара у киселинама, али реагује и са вишком концентрованих база (амфотеран је, али су претежно изражене базне особине): $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$

Лако се раствара у амонијаку градећи интензивно плаво обојени комплексни тетрамин-купрат(II)-хидроксид:



Ово је Швајцеров реагенс у коме се раствара целулоза, па се користи у производњи вештачких влакана (вискоза, рејон).

Загревањем бакар(II)-хидроксида добија се бакар(II)-оксид CuO који има искључиво базне особине (раствара се у киселинама):



Безводни бакар(II)-хлорид CuCl_2 је тамносмеђ, хидратисан $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ је плав, а влажан је зелене боје. У концентрованим растворима Cl^- -јона гради зелени комплекс тетрахлоро-купрат(II)-јона CuCl_4^{2-} .

Бакар(II)-сулфид CuS је црне боје и најтеже растворна со бакра. Настаје таложењем из раствора Cu^{2+} -јона водоник-сулфидом:



Бакар(II)-сулфат је бео ако је безводан CuSO_4 , а хидратисан је плаво обојен бакар(II)-сулфат-пентахидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (плави камен). Плави камен се користи у виноградарству као инсектицид и фунгицид (Cu^{2+} -јони су отровни за ниже организме). Ако се алкалном раствору бакар(II)-сулфата дода винска киселина награди се стабилан комплекс бакар(II)-тартарата (Фелингов раствор). Уколико се овом раствору дода нека редукујућа супстанца (нпр. шећер) Cu^{2+} -јони се редукују до црвеног бакар(I)-оксида Cu_2O који се таложи. Ова реакција се користи за одређивање шећера у крви и урину дијабетичара.

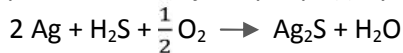
Хидроксикарбонати $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ су зелене боје и растворни су у киселинама.

СРЕБРО – ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

У природи се јављају релативно мале количине сребра (масени удео у земљиној кори је око 10^{-8} %). Углавном је пратилац руда бакра и олова и оне су главни извор за добијање сребра. Негде се може наћи елементарно сребро (упрскано у различитим стенама, обично заједно са рудом) или у облику сулфида аргентита Ag_2S .

Сребро се од олова одваја екстракцијом помоћу цинка, а цинк се затим уклони дестилацијом. Може се и преко растопа олова и сребра преводити ваздух при чему се олово оксидује до PbO и уклања са површине. Добијено сребро се пречишћава електролитички. Анодни муљ после рафинације бакра садржи сребро које се електролитички пречишћава.

Сребро је сјајан бео метал, необично кован и растегљив. Има најмањи електрични отпор и највећу топлотну проводљивост од свих метала. На собној температури се не оксидује на ваздуху, али дужим стајањем потамни због превлачења слојем сребро(I)-сулфида због реакције са траговима водоник-сулфида у ваздуху:

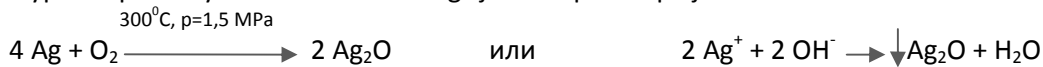


Елементарно сребро се користи за посребравање мање племенитих метала и легура, за израду огледала и разних легура са златом и бакром које понекад служе као новац.

Сребро се раствара само у киселинама које имају оксидационо деловање (HNO_3 и врућа конц. H_2SO_4).

Најстабилнија једињења сребра су са оксидационим стањем +1, док су једињења са оксидационим стањем +2 ретка, врло нестабилна и веома јака оксидациона средства. Ag^+ -јони имају бактерицидно дејство. Вода дуго може остати свежа ако се чува у сребрној посуди. Обично се за стерилизацију воде користи сребро(I)-хлорид AgCl (иако је тешко растворан у води ипак му је растворљивост много већа него елементарног сребра).

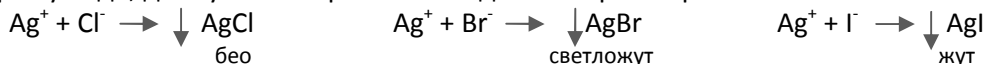
Сребро(I)-оксид Ag_2O је тамносмеђе боје и може се добити реакцијом сребра са кисеоником на повишеној температури и притиску или таложењем Ag^+ -јона из раствора јаким базама:



Има готово искључиво базне особине (раствара се у киселинама и врло тешко у базама градећи комплексни јон $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$).

Сребро(I)-хидроксид AgOH се може добити таложењем само у алкохолним растворима (у воденим се таложи Ag_2O).

Сребро гради сва четири халогенида, али им је растворљивост различита. Сребро(I)-флуорид AgF је растворан у води, док су остала три халогенида тешко растворни:



бео

светложут

жут

опада растворљивост

Ове реакције се користе у аналитичкој хемији за доказивање и одређивање Ag^+ или X^- -јона.

Сребро(I)-хлорид AgCl је бео, тешко растворан у води, али се лако раствара у амонијаку, растворима цијанида и тиосулфата дајући одговарајуће комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Сребро(I)-бромид AgBr је светложут, не раствара се у води и амонијаку, а лако се раствара у растворима цијанида и тиосулфата дајући одговарајуће комплексе $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Сребро(I)-јодид AgI је жут, не раствара се у води и амонијаку, тешко се раствара у растворима тиосулфата, а лако у растворима цијанида дајући комплекс $[Ag(CN)_2]^-$.

Ови комплекси су важни за посребравање метала и израду огледала. Електролизом сребро-нитрата излучује се већа количина елементарног сребра у виду гроздова (због велике концентрације Ag^+ -јона у раствору). Дисоцијацијом ових стабилних комплекса ослобађа се мала концентрација Ag^+ -јона, па се електролизом излучује мала количина елементарног сребра и ствара се компактна и глатка превлака при посребравању или изради огледала.

Халогениди сребра се распадају под утицајем светлости: $2 AgBr \xrightarrow{h\nu} 2 Ag + Br_2$

Ова реакција је основа фотографског процеса. Фотографска емулзија садржи колоидни AgBr или смешу AgBr и AgCl у желатину.

Сребро(I)-сулфид Ag_2S је црн и нерастворан у води. Добија се таложењем Ag^+ -јона из водених раствора водоник-сулфидом: $2 Ag^+ + H_2S \rightarrow \downarrow Ag_2S + 2 H^+$

Сребро(I)-нитрат $AgNO_3$ је безбојан и растворан у води. Веома је важна со сребра. Користи се увек када је потребан раствор Ag^+ -јона. Раствор $AgNO_3$ оксидује кожу и излучује се елементарно сребро због чега кожа поцрни (излучују се веома ситни кристали сребра оријентисани без реда, па се светлост од њих одбија у свим правцима и скоро да не долази до ока због чега изгледају црни).

Од лако растворних соли можемо поменути сребро(I)-хлорат $AgClO_3$ и сребро(I)-перхлорат $AgClO_4$.

12. група (IIB)

Елементи који припадају овој групи периодног система су:

Zn	цинк							ТТ (°C)	ТК (°C)
Cd	кадмијум	$(n-1)d^{10} ns^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	419	906
Hg	жива							321	765
								-38,9	357
									ρ (g/cm ³)
									χ

Са овим елементима завршава се попуњавање одговарајућих d-орбитала (ови елементи су последњи чланови серија прелазних елемената). Имају попуњене d- и s-орбитале због чега се неке физичке и хемијске особине ових елемената знатно разликују од особина осталих прелазних елемената. Имају много ниже ТТ од осталих прелазних метала (жива је једини метал који је на собној температури у течном агрегатном стању).

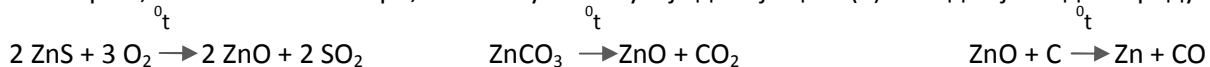
Цинк и кадмијум имају негативне стандардне редокс-потенцијале E^0 (лакше отпуштају електроне од водоника), па се лако оксидују у воденим растворима и редукциона су средства. Жива има позитиван стандардни редокс-потенцијал E^0 (теже отпушта електроне од водоника) и веома високе вредности енергија јонизације E_i , па делимично има карактер племенитог метала. Прилично се тешко оксидује.

Граде једињења са оксидационим стањем +2, али једињења имају знатно израженији ковалентни карактер. Жива гради и једињења са оксидационим стањем +1 (Hg_2^{2+} -јон одн. $^+Hg-Hg^+$ где су два атома ковалентно повезана).

У природи су нешто распрострањенији од племенитих метала, а налазе се углавном у облику једињења у рудама. Сва три елемента и њихова једињења су врло отровни. Технички су врло значајни и користе се за израду многих легура, апарата, галванских елемената, боја итд.

ЦИНК – ВАЖНИЈА ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

У земљиној кори цинка има око 100 пута више него бабра. Главне руде су сфалерит ZnS и смитсонит $ZnCO_3$. Сфалерит увек садржи и нешто CdS , па се уз цинк добија и кадмијум. Код нас је главно налазиште цинка у Трепчи. Сфалерит се пржи, а смитсонит се жари, чиме се у оба случаја добија цинк(II)-оксид који се даље редукује коксом:



Оксидација се врши на температури изнад $1000^\circ C$, па се цинк добија у гасовитом стању. Кондензује се у специјалним деловима пећи и добија се у праху. Кадмијум се кондензује на нижој температури и добија се одвојено од цинка. Пречишћавање се врши фракционом дестилацијом (прво испарава кадмијум, затим цинк, а заостају тешки метали нпр. гвожђе и олово). Поступком се губи знатан део цинка.

Све више цинка се добија електролитички: ZnO се раствара у H_2SO_4 и врши се електролиза добијеног раствора $ZnSO_4$. Да се при електролизи на катоди пре цинка не би издвајале све примесе раствор $ZnSO_4$ се мора прво добро пречистити, што је веома скуп поступак.

Цинк је плавкастобео метал. Дobar је проводник електрицитета и топлоте. На ваздуху је прилично стабилан јер се превлачи слојем оксида или карбоната који га штити од даље корозије (на вишим температурама заштитни слој пуца јер се загревањем метални цинк више шири од заштитног слоја).

Цинк се користи за поцинкавање гвожђа (добро очишћено гвожђе се потопи у растопљени цинк). Цинк штити гвожђе од корозије чак и када је оштећен слој цинка, а ова особина се користи за „катодну заштиту гвожђа“ – велики гвоздени предмети изложени атмосферским утицајима који су у контакту са земљом (резервоари, нафтоводи, гасоводи итд.) штите се од рђања тако што се повезују са комадима цинка укупаном у земљу чиме се ствара галвански спрег у коме је цинк анода, а гвожђе катода и не може оксидовати.

Цинк се употребљава као анодни материјал за израду галванских спрегова (батерије: $A^-:Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu:K^+$).

Најважније легуре цинка су са бавром – месинг.

Цинк је веома важан као биогени елемент, посебно за имуни систем, а улази у састав многих хормона, нерава, зуба...

Елементарни цинк је умерено јако редукицио средство. Једињења су бела и у њима је цинк у оксидационом стању +2. Цинк је амфотерног карактера – раствара се и у киселинама и у базама:



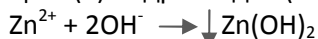
Уколико је цинк веома чист растварање у киселинама је веома споро, али ако садржи и трагове других метала растварање је брзо (примесе су центри оксидације).

Цинк(II)-оксид ZnO је бео прах, ковалентно је једињење, нерастворан је у води и амфотерног карактера:

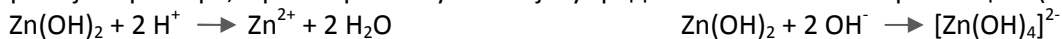
- раствара се у киселинама $ZnO + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$
- раствара се у базама $ZnO + OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_3]^-$
 $ZnO + 2 OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ } хидроксицијанкат(II)-јони

Користи се као уљана боја (цинково белило), али му особине зависе од методе добијања.

Цинк(II)-хидроксид $Zn(OH)_2$ таложи се опрезним додавањем јаке базе раствору Zn^{2+} -јона:

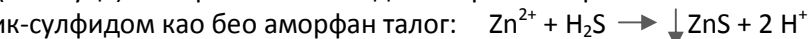


Амфотерног је карактера, а раствара се и у амонијаку градећи комплексни тетраминцинк(II)-јон:



Цинк(II)-хлорид $ZnCl_2$ је једно од најрастворнијих неорганских једињења и јако је хигроскопан. $ZnBr_2$ и ZnI_2 су још растворнији. Ако се помеша концентровани водени раствор $ZnCl_2$ са ZnO настаје цинк-хидроксид-хлорид $ZnOHCl$, а смеша се стврдне – употребљава се у стоматологији за израду пломби, ZnO помешан са уљем каранфилића користи се као привремена лековита пломба, а цинк-фосфатна подлога се користи испод амалгамних пломби.

Цинк(II)-сулфид ZnS се у природи јавља као минерал сфалерит (цинк-бленда), а некада и као врузит. Кристални ZnS у облику сфалерита са траговима мангана и бакра врло је осетљив на радиоактивне и рендгенске зраке (светлуца) и користи се као детектор ових зрачења. Може се добити таложењем Zn^{2+} -јона из раствора водоник-сулфидом као бео аморфан талог:



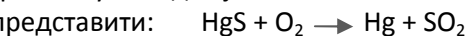
Свеже исталожен ZnS је растворан у киселинама, али стајањем прелази у нерастворни облик.

Цинк(II)-сулфат $ZnSO_4$ из водених раствора кристалише као хептахидрат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (бела галица) и користи се у производњи беле уљане боје литопона:



ЖИВА – ВАЖНИЈА ЈЕДИЊЕЊА И ЛЕГУРЕ

Жива се у природи налази у количини око 50 пута мањој од цинка. Понекад се може наћи у елементарном стању упрскана у камењу, али углавном се налази као сулфид HgS у цинабариту. Цинабарит се пржи на ваздуху и жива прелази у оксид који на високим температурама дисосује на елементарну живу и кисеоник, па се цео процес може представити:



Пошто се пржење врши на температури вишој од ТК живе она се добија као пара која се даље кондензује. Концентрација живе у руди је веома мала (око 1%), а паре живе су веома отровне што отежава добијање. Овако добијена жива је обично довољно чиста, а може се пречистити дестилацијом.

Жива је сребрнастобео метал и једини течан метал на собној температури. Течна жива није лако испарљива, али треба избегавати дуже дејство пара јер су врло отровне. Посебно је опасно ако се жива проспе и расује у ситне капљице које имају велику површину испаравања. Могу се покупити бакарном четком (гради се амалгам). Течна жива раствара многе метале, нарочито оне мале тврдоће (Ia и Ib групе). Настале легуре су амалгами и могу бити течне или чврсте (амалгами се користе и у стоматологији за израду пломби). Течни амалгами садрже мало раствореног метала (амалгам са Na је течан до 1,5%Na што се користи код амалгамационог поступка добијања NaOH – електролиза раствора NaCl где је Hg катода). Жива има велики електрични отпор, али лако гради амалгаме, па се често користи као катода при електролизама. Код многих електричних уређаја користи се жива која због своје флуидности лако гради електрични контакт. Жива има велику густину, стабилна је на

ваздуху и равномерно се шири са порастом температуре, па се користи за пуњење манометара, барометара и термометара. Живине паре под смањеним притиском исијавају светлост богату UV зрацима ако кроз њих пролази електрична струја, па се жива користи за израду кварцних лампи и посебних живиних лампи за расвету и у оптичким апаратима.

Жива се раствара само у оксидујућим киселинама (HNO_3 , врућа концентрована H_2SO_4). Ако се у разблаженој HNO_3 раствара вишак живе оксидује се до Hg_2^{2+} -јона, а ако се раствара у вишку концентроване HNO_3 оксидује се до Hg^{2+} -јона. Исто важи и за растварање у концентрованој H_2SO_4 . Оксидациона средства која оксидују живу до Hg_2^{2+} -јона лако је оксидују и до Hg^{2+} -јона, а редукциона средства која редукују Hg^{2+} -јоне до Hg_2^{2+} -јона лако их редукују и до елементарне живе, па се Hg_2^{2+} -јон лако диспропорционише: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$

Жива гради једињења са оксидационим стањем +1 и +2.

Жива(I)-флуорид Hg_2F_2 је лако растворан у води, док су остали жива(I)-халогениди тешко растворни. Жива(I)-хлорид Hg_2Cl_2 је бео, жива(I)-бромид Hg_2Br_2 је светложут, а жива(I)-јодид Hg_2I_2 је жут. Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 лако сублимују. Жива(I)-хлорид Hg_2Cl_2 (каломел) се користи као каломелова електрода при електричним инструменталним аналитичким одређивањима.

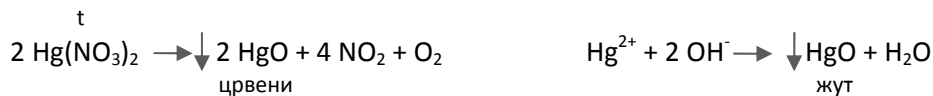
Жива(I)-једињења поцрне уколико се прелију амонијаком због фино излучене елементарне живе (долази до диспропорционисања): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Жива(I)-нитрат Hg_2NO_3 је лако растворан у води.

Жива(II)-флуорид HgF_2 је јонско једињење, а жива(II)-хлорид HgCl_2 , жива(II)-бромид HgBr_2 и жива(II)-јодид HgI_2 су изразито ковалентна једињења.

Жива(II)-хлорид HgCl_2 (сублимат) је растворан у води и врло отрован. При загревању сублимује. Врло разблажени раствори могу се употребити као антисептици.

Жива(II)-оксид HgO је црвене боје уколико је крупнозрнаст, а жуте уколико је ситнозрнаст (нису алотропске модификације):



Загревањем мање стабилни жути HgO прелази у стабилнији црвени HgO .

Жива(II)-сулфид HgS се у природи јавља као црвени минерал цинабарит. Таложењем из раствора Hg^{2+} -јона настаје црни HgS : $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \downarrow \text{HgS}$
црн

Црвени HgS је стабилнија алотропска модификација од црног HgS . Оба су екстремно нерастворна у води.

Жива(II)-јон гради комплексе са Cl^- , Br^- , I^- и S^{2-} јонима: HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-} , HgI_4^{2-} и HgS_2^{2-} .

Питања:

- Какву електронску конфигурацију имају атоми прелазних елемената?
- Какве фитичке и хемијске особине имају прелазни елементи и по чему се разликују у односу на елементе главних група?
- Шта су комплексна једињења?
- Шта су минерали и руде и како се добијају метали из њих?
- Какве су физичке и хемијске особине хрома?
- Које су најважније легуре хрома и какве су им особине?
- Шта је хромирање?
- У којим оксидационим стањима се јавља хром у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења хрома?
- Какве су физичке и хемијске особине мангана?
- Које су најважније легуре мангана, какве су им особине и примена?
- У којим оксидационим стањима се јавља манган у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења мангана?
- Какве су физичке и хемијске особине гвожђа?
- Како се добија сирово гвожђе?
- Шта су челици и како се добијају?
- У којим оксидационим стањима се јавља гвожђе у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења гвожђа?
- Какве су физичке и хемијске особине кобалта?
- Које су најважније легуре кобалта, какве су им особине и примена?
- У којим се оксидационим стањима јавља кобалт у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења кобалта?
- Какве су физичке и хемијске особине никла?
- Које су најважније легуре никла, какве су им особине и примена?
- У којим се оксидационим стањима јавља никл у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења никла?
- Који елементи припадају Ib групи? Каква им је заједничка електронска конфигурација валентног нивоа?
- Како се зову елементи Ib групе, колика им је распрострањеност у природи и у ком облику?
- Какве су физичке и хемијске особине елемената Ib групе?
- У којим оксидационим стањима се јављају елементи Ib групе у једињењима?
- Какве су физичке и хемијске особине бакра и која му је примена?
- Које су најважније легуре бакра?
- У којим оксидационим стањима се јавља бакар у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења бакра, какве су им особине и која им је примена?
- Какве су физичке и хемијске особине сребра и која му је примена?
- Које су најважније легуре сребра?
- У којим оксидационим стањима се јавља сребро у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења сребра, какве су им особине и која им је примена?
- Који елементи припадају IIb групи? Каква им је заједничка електронска конфигурација валентног нивоа?
- Какве су физичке и хемијске особине елемената IIb групе?
- У којим оксидационим стањима се јављају елементи IIb групе у једињењима?
- Какве су физичке и хемијске особине цинка и која му је примена?
- Које су најважније легуре цинка?
- У којим оксидационим стањима се јавља цинк у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења цинка, какве су им особине и која им је примена?
- Какве су физичке и хемијске особине живе и која јој је примена?
- Које су најважније легуре живе?
- У којим оксидационим стањима се јавља жива у једињењима и какве су особине тих једињења?
- Која су најважнија једињења живе, какве су им особине и која им је примена?

СИСТЕМАТИЗАЦИЈА ГРАДИВА

Елементи су у периодном систему поређани на основу растућег редног броја и распоређени у групе (вертикалне колоне) и периоде (хоризонтални редови) што одражава електронску конфигурацију њихових атома. Сви елементи у истој периоди имају исти валентни ниво (онај у којој се периоди налазе), а сви елементи у истој групи имају исти број валентних електрона (одговара броју групе у којој се налазе), па стога имају сличне хемијске особине. Дуж периоде расте E_i , E_a , χ (због све већег наелектрисања језгра које јаче привлачи електроне) због чега опада неметални, а расте метални карактер одн. опада базност, а расте киселост, а дуж групе опада E_i , E_a , χ (електрони су све удаљенији од језгра и језгро их слабије привлачи) – дуж групе опада неметални, а расте метални карактер одн. опада киселост, а расте базност.

Водоник је први елемент у периодном систему и има посебно место (не припада ни једној групи периодног система). Једини се са скоро свим елементима. За атом водоника није карактеристично ни отпуштање ни примање електрона. Са елементима мање електронегативности (углавном метали) гради једињења са негативним оксидационим стањем -1 , а са елементима веће електронегативности (неметали) гради једињења са позитивним оксидационим стањем $+1$. Улази у састав једињења која су суштина живог света (органичка једињења) и воде која је неопходна за живот, као и киселина, база и киселих соли. У свемиру је најраспрострањенији елемент (звезде су изграђене углавном од водоника), али га на Земљи нема у елементарном стању осим у највишим слојевима атмосфере (гасовита супстанца најмање масе) и вулканским гасовима. Користи се као редуцирано средство, у индустрији за синтезу NH_3 , хидрирање угљоводоника и уља, за добијање HCl , за добијање воденог гаса (смеша CO и H_2) који се користи као гориво.

Племенити гасови (елементи 18. одн. 0 групе) су хемијски инертни због своје стабилне електронске конфигурације (попуњен валентни ниво), па не реагују са другим елементима или међусобно и не граде хемијске везе. Налазе се у ваздуху у атомском облику одакле се добијају фракционом дестилацијом. Хелијум има веома малу масу и густину и најнижу TK од свих познатих супстанци ($4,2\text{K}$). Користи се за пуњење цепелина, метеоролошких балона и украсних балона, а меша кисеоника и хелијума ($21\% \text{O}_2$, $79\% \text{He}$) се користи за пуњење ронилачких боца. Користи се у лабораторијама за постизање ниских температура и за пуњење гасних термометара за мерење ниских температура. Неон се користи за пуњење неонских цеви за рекламе. Аргон се користи за стварање инертне атмосфере при хемијским реакцијама и у техници (за истискивање кисеоника), у електротехници за производњу полупроводника, за пуњење сијалица, у металургији за термичку обраду и производњу високолегираних челика, заштиту одваљака, за десулфуризацију. Криптон и ксенон се такође користе за пуњење сијалица. Радон је радиоактиван и нема примену. Штетан је за здравље људи.

Елементи 1. (Ia) групе су алкални метали и по хемијском понашању су најтипичнији метали. Веома лако отпуштају валентни електрон и у типично јонским једињењима су $+1$ наелектрисани катјони. Веома су реактивни и са кисеоником граде пероксиде и супероксиде, са водом граде најјаче базе (алкалије), а у природи се налазе искључиво у облику једињења. Овој групи припадају натријум и калијум. Натријумова једињења су од давнина позната људима због чега већина има тривијални назив. Веома су распрострањена у природи, значајна су како за исхрану тако и у индустрији, пољопривреди и медицини. NaCl се налази у наслагама камене соли у земљиној кори и растворен у мору, а се користи у људској исхрани, али и као сировина у индустрији (за производњу свих осталих једињења натријума нпр. NaOH , NaHCO_3 и Na_2CO_3 , елементарног натријума). NaHCO_3 слабо базно хидролизује, па се користи у медицини за неутралисање вишка желудачне киселине, али и у пекарству (производња прашка за пециво), за испирање уста и прање зуба, за производњу паста за зубе, прашка за веш, за чишћење сребрног и златног накита. Na_2CO_3 јако базно хидролизује, користи се за производњу стакла и NaOH . NaOH и Na_2CO_3 користе се за производњу тврдих сапуна, детерџената, у текстилној индустрији, индустрији сапуна, папира, боја. NaOH се највише се користи у индустрији вештачких влакана (рејон), а још и при органским синтезама. NaNO_3 се налази у наслагама у Чилеу и користи се као ђубриво и за добијање KNO_3 . Једињења калијума су много мање распрострањена у природи од једињења натријума, па се мање и користе. KOH и K_2CO_3 се користе у производњи меких сапуна, а K_2CO_3 и у производњи прашка за пециво. KNO_3 се користи као вештачко ђубриво, као и K_2SO_4 који се користи и за добијање калијумових стипси. KMnO_4 је једно од најјачих оксидационих средстава и користи се у медицини као антисептик и дезинфекционо средство, а и у лабораторијама.

Елементи 2. (IIa) групе су земноалкални метали и по хемијском понашању су мало мање реактивни од алкалних метала (са кисеоником граде оксиде). Углавном граде јонска једињења у којима су у облику $+2$ наелектрисаних катјона и граде јаке базе (изузетак је Be чија једињења имају знатан ковалентни удео, а хидроксид је амфотерног карактера и Mg чији је хидроксид слаба база). Једињења магнезијума и калцијума су распрострањена у природи. MgO и Mg(OH)_2 се користе у производњи ватросталних опека, а MgSO_4 у медицини као пургатив. CaO , Ca(OH)_2 и CaSO_4 се користе у грађевинарству, у производњи цемента, а CaSO_4 и у вајарству. CaO и

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ се добијају из CaCO_3 који је врло распрострањен у природи (кречњак, креда, мермер) и који се користи и у грађевинарству и производњи намештаја. Бикарбонати земноалкалних метала се налазе растворени у води и загревањем прелазе у тешко растворне карбонате (каменац) који се може уклонити растварањем у киселинама.

Елементи 13. (IIIa) групе показују знатно мањи метални карактер од елемената Ia и IIa групе. Бор је металоид који гради искључиво ковалентна једињења, Al, Ge, In граде једињења са оксидационим стањем +3, али су им једињења углавном амфотерног карактера, док једино Tl гради типично јонска једињења, а хидроксид је јака база. Борна киселина H_3BO_3 је врло је слаба киселина и користи се у медицини, у педикирској пракси и као сировина за производњу козметичких препарата. Једињења алуминијума су веома распрострањена у природи (у облику алумосиликата), али се добија из руде боксита. Алуминијум је лак метал који добро проводи електрицитет и топлоту, рефлектује светлост (користи се као проводник електрицитета и топлотни изолациони материјал), лако се ваља и извлачи у танке жице (Al-фолија се користи и у домаћинствима и фризерској струци), а на ваздуху се превлачи слојем оксида који га штити од корозије због чега се користи за израду различитих лаких легура (користе се у индустрији авиона, бродова и аутомобила). Мана му је што грађење оксида отежава заваривање што је искоришћено за добијање других метала из оксида алуминотермијским процесом. Због јако високе ТТ Al_2O_3 се користи се за израду ватросталних опека (корунд-камење) и израду хемијског посуђа отпорног на високе температуре, а у природи се јавља као безбојан веома тврд минерал корунд који може бити и обојен због трагова других метала и представља драго камење. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ се користи у индустрији папира као лепило, у индустрији текстила као мочило, за пречишћавање воде са калцијум-хидроксином, а $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (стипса) се користи у медицини и фризерској струци за заустављање мањих крварења.

Елементи 14. (IVa) групе имају веома различите особине: угљеник је типичан неметал, силицијум и германијум су металоиди, а калај и олово су метали. Угљеник се јавља у две алотропске модификације (дијамант и графит), разликује се од осталих елемената групе јер може да гради вишеструке везе и захваљујући овој особини угљеник гради веома различита једињења по структури и особинама и веома бројна органска једињења која изграђују живе организме. Са кисеоником гради неутрални оксид CO и слабо кисели оксид CO_2 који са водом даје слабу угљену киселину H_2CO_3 чије су соли бикарбонати (растворни у води) и карбонати (тешко растворни у води осим Ia групе, а растварају се у киселинама). Загревањем бикарбоната добијају се карбонати, CO_2 и H_2O , а жарењем карбоната добија се метални оксид и CO_2 . CO_2 се користи за газирање пића. CaCO_3 се у природи јавља као креда, кречњак, мермер (користи се за добијање креча, писање, у грађевинарству итд.), а таложи се и као каменац загревањем воде која садржи растворен $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (као што $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ загревањем даје тешко растворни MgCO_3 , а жарењем MgCO_3 добија се MgO и CO_2). NaHCO_3 (сода бикарбона) слабо базно хидролизује и користи се у медицини за неутрализацију вишка желудачне киселине, у пекарству (самостално или у прашку за пециво – „подиже“ тесто), за испирање уста и прање зуба, за производњу паста за зубе, прашка за веш, за чишћење сребрног и златног накита, док Na_2CO_3 (сода) јако базно хидролизује и користи се у индустрији за производњу стакла, сапуна, прашка за прање, у текстилној индустрији и индустрији папира, за добијање NaOH (каустификација). K_2CO_3 се користи за израду меких сапуна и у производњи прашка за пециво. SiO_2 се јавља у природи као кварц, кремен и главни је састојак песка. Тешко је растворан у води, а раствара се у концентрованијим растворима хидроксида (слабо је киселог карактера). H_4SiO_4 не постоји у овом облику јер одмах долази до полимеризације и дехидратације чиме настаје полимеризована H_2SiO_3 и разне полисиликатне киселине (нпр. силика-гел), а крајњи производ полимеризације и дехидратације је силицијум-диоксид. Њихове соли су разни силикати који су веома распрострањени у земљиној кори у силикатним стенама. Силицијум може градити једињења сличне структуре угљоводонцима које гради угљеник (силани) чији су оксидациони производи силикони (водоотпорни су и хемијски инертни, па се користе као изолациони материјал). Калај је сребрно бео метал мале тврдоће, јако кован и може се изваљати у танке листове – станиол. На нормалној температури се не мења на ваздуху. Користи се као заштитна превлака на многим металима (нпр. бели лим). Користи се за израду легура (бронзе са Cu), за лемљење (са Pb), за клизне лежајеве (са Sb и мало Cu). Олово и сва његова једињења су веома отровни (највише утичу на централни нервни систем). Тежак је метал ниске ТТ. Свеже засечен је сребрнобео, металног сјаја, али брзо потамни на ваздуху (превлачи се заштитним слојем оксида и карбоната). Нерастворан је у води. Користи се за израду цеви и лима (за канализационе уређаје), за облагање електричних каблова и у хемијској индустрији за превлачење реакционих посуда или делова апаратура (тешко је растворан у разблаженој HCl, H_2SO_4 , конц. HNO_3 – пасивизује се), за израду оловних акумулатора, легура са Sn и Sb, боја, зрна метака, облагање извора радиоактивног зрачења.

Елементи 15. (Va) групе имају веома различите особине: азот и фосфор су типични неметали, арсен и антимон су металоиди, а бизмут је метал. Азот и фосфор су неопходни за опстанак живог света (улазе у састав веома важних биомолекула), док су арсен и антимон отровни. У елементарном стању азот је веома стабилан гас који се понаша као инертан гас и налази се у ваздуху. Азот се разликује од осталих елемената групе јер може

градити вишеструке везе (структуре његових једињења се разликују од структура једињења осталих елемената групе са истим оксидационим стањем). NH_3 је најважније једињење азота јер се од њега добијају сва остала једињења, па се индустријски производи у огромним количинама. То је гас непријатног боцкавог мириса лако растворан у води дајући слабо базну реакцију. Азот гради пет оксида са оксидационим стањима од +1 до +5 (оксиди са оксидационим стањем +1 и +2 су неутрални, а са оксидационим стањима +3, +4 и +5 су кисели). Сви су мање или више отровни. HNO_2 је слаба киселина чије су соли нитрити, док је HNO_3 јака киселина чије су соли нитрати и користе се у великим количинама као вештачка ђубрива (шалитре NaNO_3 , KNO_3). Азотна киселина се индустријски добија оксидацијом из амонијака, а киселина и њене соли су експлозивни и јака оксидациона средства. Азотна киселина раствара и племените метале (све осим злата, платине, иридијума и родијума, док се гвожђе и алуминијум пасивизирају у концентрованој азотној киселини, али се растварају у разблаженој киселини). Фосфор се у елементарном стању јавља у три алотропске модификације: бели фосфор је тетраедарске структуре, нестабилан (пали се на ваздуху и чува се под водом), отрован је и опасан ако падне на кожу, а светли у мраку; црвени фосфор је ланчасте структуре, није отрован и много је стабилнији, користи се у производњи шиблица; најстабилнији је црни фосфор. Фосфор гради три оксида са оксидационим стањем фосфора од +3 до +5 који су слабо киселог карактера. H_2PHO_3 је слаба киселина чије су соли хидрогенфосфити и фосфити, док је H_3PO_4 киселина средње јачине чије су соли дихидрогенфосфати (растворни у води), хидрогенфосфати и фосфати (тешко растворни у води осим Ia групе, а растварају се у јачим киселинама). Загревањем *orto*-фосфорне киселине долази до дехидратације и полимеризације чиме настају пиропосфорна, трифосфорна, *meta*-фосфорна и различите полифосфорне киселине. Соли ових полифосфорних киселина додају се детерџентима и омекшивачима за рубље због омекшавања воде (нпр. калгон), али загађују животну средину.

Елементи 16. (Vla) групе (халкогени елементи) имају веома различите особине: кисеоник и сумпор су неметали, селен и телур су металоиди, а полонијум је радиоактиван метал. Кисеоник се јавља у две алотропске модификације (кисеоник и озон) и најраспрострањенији је елемент у земљиној кори у облику једињења. Једини се са свим елементима (осим племенитим гасовима) градећи оксиде који могу бити базног, амфотерног, киселог и неутралног карактера. У једињењима је углавном у оксидационом стању -2. Улази у састав воде, хидроксида, многих киселина и њихових соли. У пероксидима кисеоник има оксидационо стање -1 због чега су таква једињења нестабилна и лако се оксидују или редукују (понашају се као редукциона или оксидациона средства). Сумпор се јавља у више алотропских модификација, а најстабилнији и најзначајнији је ромбичан сумпор који се састоји из S_8 молекула. Са кисеоником гради два оксида који су киселог карактера и отровни су (SO_2 је слабо, а SO_3 је јако киселог карактера). Најважније киселине су H_2S (отрован гас врло непријатног мириса који растварањем у води даје слабо киселу реакцију, а соли су сулфиди), H_2SO_3 (слаба киселина чије су соли сулфити; киселина и соли се лако могу оксидовати – редукциона средства) и H_2SO_4 (јака киселина чије су соли сулфати; концентрована киселина је јако дехидратационо и оксидационо средство). Сумпор гради дисулфиде (оксидационо стање сумпора је -1) што је веома важно за стабилизацију молекула протеина и при вулканизацији гуме.

Елементи 17. (VIIa) групе (халогени елементи) су типични неметали (осим радиоактивног металоида астатина) и имају веома сличне хемијске особине. Сви су отровни, а отровност опада дуж групе. Због своје велике реактивности у природи се не могу наћи у елементарном стању већ искључиво у облику једињења – као халогениди са оксидационим стањем -1. Флуор је најелектронегативнији елемент и гради једињења у којима је искључиво у оксидационом стању -1, док хлор, бром и јод у једињењима у којима је присутан и кисеоник имају позитивна оксидациона стања (+1, +3, +5, +7). Најстабилнија једињења су са оксидационим стањем -1 (халогеноводоници HX који су јаке киселине и одговарајуће соли халогениди), док су једињења са позитивним оксидационим стањем (киселине и одговарајуће соли) углавном нестабилна и јака оксидациона средства. Халогени елементи као и њихова једињења се много користе у индустрији (неорганској, органској, фармацеутској итд.).

Прелазни елементи су елементи који припадају b-подгрупама (припадају групама 3-12 одн. који се налазе између IIa и IIIa-групе). Атоми прелазних елемената попуњавају d- и f-орбитале електронима, па се називају d- и f-елементи. Атоми прелазних елемената разликују се по броју електрона у 3d-, 4d- и 5d-орбиталама (не по броју електрона на последњем енергетском нивоу), а код унутрашњих прелазних елемената разликују се по броју електрона у 4f- и 5f-орбиталама. Сви прелазни елементи су метали велике густине, тврдоће и високих ТТ. Осим пар изузетака сви атоми имају 2 електрона на валентном нивоу због чега већина ових елемената гради једињења са оксидационим стањем +2. Електрони унутрашњих нивоа не утичу много на хемијско понашање појединих елемената, па разлике између елемената који припадају различитим групама нису ни приближно изразите као код елемената главних група (a-група). У неким случајевима имамо већу сличност дуж периоде него унутар поједине групе. Прелазни елементи граде једињења са различитим оксидационим стањима, а унутар групе су подједнако стабилна једињења и са парним и са непарним оксидационим стањима (постоје неспарени d-

електрони) и једињења су обојена. Прелазни елементи имају тежњу да граде комплексна једињења која су типично јонска једињења. Попуњавањем d-орбитала до половине периоде расте број неспарених електрона, а од половине периоде опада. Због тога до половине периоде расте густина, тврдоћа и ТТ, као и максимално оксидационо стање (Mn може имати и оксидационо стање +7 у једињењима), а од половине периоде опада. Једињења прелазних елемената у којима имају високо оксидационо стање су веома јака оксидациона средства. За разлику од елемената главних група код прелазних елемената дуж групе расте кисели карактер (расте максимално оксидационо стање и стабилност једињења са максималним оксидационим стањем). Само неколико прелазних метала у природи налазимо у елементарном стању (углавном племенити метали Cu, Ag, Au, платински елементи), а остали се у природи јављају искључиво у облику једињења, најчешће сулфида, сулфата, оксида, хидроксида и карбоната – минерали. Руде осим минерала садрже и друге састојке који немају техничку вредност – јаловина. Сви метали се из руда добијају процесом редукције помоћу кокса, H₂, CO или других редукционих средстава, а добијени сирови метали се даље пречишћавају и легирају. Различитом комбинацијом метала могу се добити легуре различитих физичких и хемијских особина.

САДРЖАЈ

Водоник	2
Питања	4
18. (0) група – племенити гасови	5
Питања	5
1.(Ia) група – алкални метали	6
Једињења натријума	6
Једињења калијума	7
Питања	8
2.(IIa) група – земноалкални метали	9
Једињења магнезијума	10
Једињења калцијума	10
Питања	12
13.(IIIa) група – група бора	13
Једињења алуминијума	13
Питања	15
14.(IVa) група – група угљеника	16
Једињења угљеника	17
Једињења силицијума	18
Важнија једињења калаја	18
Бажнија једињења олова	19
Питања	19
15.(Va) група – група азота	20
Једињења азота	21
Једињења фосфора	22
Питања	24
16.(VIa) група – халкогени елементи	25
Једињења кисеоника	25
Једињења сумпора	27
Питања	29
17.(VIIa) група – халогени елементи	30
Халогеноводоничне киселине	31
Кисеоничне киселине	32
Једињења флуора	33
Једињења хлора	34
Једињења брома	35
Једињења јода	35
Питања	36
Прелазни елементи	37
Хром – једињења и легуре	38
Манган – једињења и легуре	38
Гвожђе – једињења и легуре	39
Кобалт – једињења и легуре	41
Никл – једињења и легуре	42
11.(Ib) група	42
Бакар – једињења и легуре	43
Сребро – једињења и легуре	44
12.(IIb) група	45
Цинк – једињења и легуре	46
Жива – једињења и легуре	47
Питања	48
Систематизација градива	49
Садржај	53