MIHA DROFENIK

Splošna in anorganska kemija



Univerzitetna založba
Univerze v Mariboru

Univerza v Mariboru
Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Splošna in anorganska kemija

Avtor
Miha Drofenik

November 2026

Naslov **Splošna in anorganska kemija**
Title *General and Inorganic chemistry*

Avtor Miha Drofenik
Author (Univerza v Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)

Recenzija Primož Šegedin
Review (Univerza v Ljubljani)

Boris Žemva
(Univerza v Ljubljani)

Jezikovni pregled Zinka Hartman
Langugae editing

Tehnična urednika Mojca Slemnik
Technical editors (Univerza v Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)

Jan Perša
(Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)

Oblikovanje ovitka Mojca Slemnik
Cover designer (Univerza v Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)

Grafika na ovitku Powerpoint design suggestions,
Cover graphics Mojca Slemnik, 2026

Grafične priloge Vsi viri so lastni, razen če ni navedeno drugače.
Graphics material Drofenik (avtor), 2026

Založnik **Univerza v Mariboru**
Published by **Univerzitetna založba**
Slomškov trg 15, 2000 Maribor, Slovenija
https://press.um.si, zalozba@um.si

Izdajatelj **Univerza v Maribor**
Issued by **Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo**
Smetanova ulica 17, 2000 Maribor
https://www.fkkt.um.si, fkkt@um.si

Izdaja Prva elektronska izdaja
Edition

Izdano Maribor, Slovenija, november 2026
Published at

Vrsta publikacije E-knjiga
Publication type

Dostopno na https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/1187
Available at

Kataložni zapis o publikaciji (CIP) pripravili v Narodni in univerzitetni knjižnici v Ljubljani
COBISS.SI-ID 306145539
ISBN 978-961-299-225-5 (PDF)

© Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba
/ *University of Maribor, University of Maribor Press*

Besedilo / *Text* © Drofenik (avtor), 2026

To delo je objavljeno pod licenco Creative Commons Priznanje avtorstva-Nekomercialno-Brez predelav 4.0 Mednarodna.
/ *This work is licensed under the Creative Commons AttributionNonCommercialNoDerivs 4.0 International License.*

Uporabnikom je dovoljeno reproduciranje brez predelave avtorskega dela, distribuiranje, dajanje v najem in priobčitev javnosti samega izvirnega avtorskega dela, in sicer pod pogojem, da navedejo avtorja in da ne gre za komercialno uporabo.

Vsa gradiva tretjih oseb v tej knjigi so objavljena pod licenco Creative Commons, razen če to ni navedeno drugače. Če želite ponovno uporabiti gradivo tretjih oseb, ki ni zajeto v licenci Creative Commons, boste morali pridobiti dovoljenje neposredno od imetnika avtorskih pravic.

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

ISBN 978-961-299-225-5 (pdf)

DOI https://doi.org/10.18690/um.fkkt.11.2026

Cena / *Price* Brezplačni izvod

Odgovorna oseba založnika / *For publisher* Prof. dr. Dean Korošak, rektor Univerze v Mariboru

Citiranje / *Attribution* Drofenik, M. (2026). *Splošna in anorganska kemija*. Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba. doi.: 10.18690/um.fkkt.11.2026

KAZALO

1 SNOVI 1
1.1 Lastnosti snovi 1
1.1.1 Razvrstitev snovi 1
1.1.2 Razstavljanje heterogenih in homogenih zmesi 1
1.1.3 Razstavljanje čistih snovi 3
1.2 Zakonitosti kemijskih sprememb 3
1.2.1 Zakon o ohranitvi mase 3
1.2.2 Zakon o stalni sestavi (zakon o enostavnih masnih razmerjih) 3
1.2.3 Zakon o mnogokratnem masnem razmerju 3
1.2.4 Daltonova atomska teorija 3
1.3 Relativna atomska masa, relativna molekulska masa in molska masa 4
1.3.1 Prostorninska razmerja pri kemijskih reakcijah 5
1.4 Določevanje molske mase 6
1.4.1 Določevanje molske mase iz relativne gostote 6
1.4.2 Molska masa po Dulong - Petitu 7
1.4.3 Določevanje molske mase z masno spektroskopijo 7
2 MATERIJA V PLINASTEM AGREGATNEM STANJU 9
2.1 Vpliv temperature na pline 10
2.2 Splošna plinska enačba oziroma enačba idealnega plina 12
2.3 Splošna plinska enačba in plinska konstanta R 12
2.4 Realni plin in van der Waalsova enačba 13
2.5 Kinetična teorija plinov 16
3 TERMOKEMIJA 18
3.1 Prvi zakon termodinamike 18
3.1.1 Določanje entalpijskih sprememb 19
3.2 Entalpija faznih prehodov 19
3.2.1 Sežigna entalpija 19
3.2.2 Tvorbena entalpija 20
3.2.3 Reakcijska entalpija 20
3.2.4. Vezne entalpije 21
3.2.5 Delokalizacijska entalpija 22
3.2.6 Mrežne entalpije in Haber - Bornov cikel 23
3.3 Entropija in drugi zakon termodinamike 24
3.3.1 Entropija snovi 24
3.3.2 Spremembe entropije 24

4 PERIODNI SISTEM 27
4.1 Izvor elementov 27
4.1.1 Zgodovinski razvoj periodnega sistema 27
4.2 Periodni sistem elementov 28
4.3 Zgradba atoma in elementarni delci 30
4.4 Elektromagnetno valovanje in zgradba atoma 32
4.4.1 Emisijski in absorbcijski atomski spektri 32
4.5 Bohrov atomski model 34
4.6 Valovno mehanski model atoma 36
4.6.1 Gibalna količina in valovna dolžina gibajočega delca 36
4.6.2 Valovna funkcija elektrona in verjetnost porazdelitve elektronske gostote 39
4.7 Elektronska zgradba atoma 42
4.7.1 Periodičnost v zgradbi atomov 44
4.7.2 Ionizacijska energija 45
4.7.3 Elektronska afiniteta 45
4.8 Elektronegativnost 46
4.8.1 Paulingova definicija elektronegativnosti 46
4.8.2 Allred in Rochow 47
4.8.3 Mullikan 47
5 VEZI MED ATOMI 49
5.1 Kovalentna vez 49
5.1.1 Teorija valenčne vezi (valence bond) 50
5.1.2 Usmerjenost kemijske vezi in prekrivanje orbital 52
5.1.3 Odboj valenčnih elektronskih parov 57
5.1.4 Teorija molekulskih orbital (MO) 57
5.2 Ionska vez 60
5.2.1 Energija ionske mreže 61
5.3 Kovinska vez 62
6 VODIK IN KISIK TER NJUNE SPOJINE 67
6.1 Vodik 67
6.1.1 Hidridi 68
6.1.2 Termodinamska stabilnost hidridov 70
6.1.3 Pridobivanje vodika 70
6.1.4 Fizikalne lastnosti vodika 72
6.1.5 Kemijske lastnosti vodika 72

6.2 Kisik 73
6.2.1 Fizikalne lastnosti kisika 74
6.2.2 Kemijske lastnosti kisika 74
6.2.3 Ozon 75
6.3 Voda 77
6.4 Vodikova vez 78
7 RAZTOPINE IN ELEKTROLITSKA DISOCIACIJA 80
7.1 Definicija raztopin 80
7.1.1 Koncentracija raztopin 80
7.1.2 Topnost in proces raztapljanja 81
7.2 Porazdelitev snovi med dvema fazama 84
7.3 Koloidne raztopine 84
7.4 Koligativne lastnosti 86
7.4.1 Ebulioskopija in krioskopija 86
7.4.2 Osmoza 87
7.5 Koligativne lastnosti in ionizacija elektrolita 89
7.6 Električna prevodnost in stopnja disociacije 90
7.7 Ostwaldov zakon 91
7.8 Kisline in baze 92
7.8.1 Arrheniusova definicija 92
7.8.2 Jandrova definicija 93
7.8.3 Brønstedova definicija 93
7.8.4 Lewisova definicija 94
7.8.5 Amfoternost oksidov 95
7.8.6 Jakost binarnih kislin 97
7.8.7 Ternarne kisline – oksokisline 97
7.8.8 Kisle in bazične soli 98
8 KEMIJSKA KINETIKA 100
8.1 Kinetika 100
8.2 Hitrost reakcije 100
8.2.1 Reakcija prvega reda 101
8.2.2 Reakcija drugega reda 102
8.3 Reakcijski mehanizmi 102
8.4 Aktivacijska energija 102
8.5 Katalizatorji 103
9 KEMIJSKO RAVNOTEŽJE IN ZAKON O VPLIVU KONCENTRACIJ 104
9.1 Zakon o vplivu koncentracij (zakon o delovanju mas) 104
9.2 Ionske reakcije 106
9.3 Topnostni produkt 107

9.4 Disociacija šibke kisline 109
9.5 Protolitska ravnotežja v vodnih raztopinah, disociacija vode in pH 110
9.6 Koncentracija vodikovih ionov in definicija pH 110
9.7 Disociacija šibke baze 111
9.8 Hidroliza (protoliza) 111
9.8.1 Praktična uporaba hidrolize 113
9.9 Odvisnost hidrolize od koncentracije (pufrske raztopine) 113
10 VODIKOV PEROKSID IN REDOKS SISTEMI 115
10.1 Vodikov peroksid 115
10.1.1 Fizikalne lastnosti 115
10.1.2 Kemijske lastnosti 116
10.1.3 Oksidativne in reduktivne lastnosti peroksida 116
10.2 Oksidacija in redukcija 117
10.2.1 Redoks reakcije in protolitske reakcije 117
10.2.2 Določitev oksidacijskega števila 117
10.2.3 Identifikacija redoks enačbe 117
10.2.4 Urejanje redoks enačb 118
10.2.5 Povod za redoks reakcije 118
10.3 Galvanski členi 119
10.4 Redoks potenciali in njihova uporaba 120
10.5 Nernstova enačba 122
10.6 Elektroliza 124
10.7 Korozija 125
10.8 Uporaba elektrokemičnih procesov 125
10.8.1 Leclanchéjev galvanski člen 126
10.8.2 Svinčev akumulator in Ni-Cd akumulator (revezibilni galvanski člen) 126
10.8.3 Gorivni člen O_2/H_2 127
11 ŽLAHTNI PLINI IN VAN DER WAALSOVE SILE 128
11.1 Pridobivanje žlahtnih plinov 128
11.2 Fizikalne lastnosti 128
11.3 Kemijske lastnosti 129
11.3.1 Kemija ksenona 129
11.3.2 Binarni fluoridi 130
11.4 Uporaba žlahtnih plinov 131
11.5 Medmolekulske ali van der Waalsove sile – molekulske vezi 131
11.5.1 Orientacijske medmolekulske sile 132
11.5.2 Indukcijske medmolekulske sile 132
11.5.3 Disperzijske medmolekulske sile 133

12 KOMPLEKSNE ALI KOORDINACIJSKE SPOJINE.....135
12.1 Nastanek koordinacijskih spojin 135
12.1.1 Nastanek in značilnosti koordinacijskih spojin 135
12.1.2 Zgradba koordinacijske spojine in kemijska vez.....137
12.1.3 Cepitev *d*-nivojev in stabilizacija koordinacijskih spojin v luči kristalnega polja 138
12.1.4 Stabilnost koordinacijskih spojin in značilne kemijske reakcije 139
12.1.5 Izomerija koordinacijskih spojin 141
12.1.6 Nomenklatura koordinacijskih spojin.....144
12.2 Kelatni učinek in uporaba kompleksnih spojin 144
13 ZGRADBA KRISTALOV 145
13.1 Kristali.....145
13.2 Uklon rentgenskih žarkov 146
13.3 Oznake kristalnih ravnin 147
13.4 Vrste kristalnih struktur.....149
13.4.1 Pregled najpomembnejših vrst kristalnih struktur.....149
13.5 Glavne skupine periodnega sistema z (*ns*) in (*np*) elektroni 154
14 VII. glavna skupina periodnega sistema (halogeni) 157
14.1 Struktura in značilnosti elementov.....157
14.2 Tvorba kemijskih vezi v skupini halogenov.....160
14.3 Pridobivanje halogenov in lastnosti 161
14.3.1 Fluor 161
14.3.2 Klor.....162
14.3.3 Fizikalne in kemijske lastnosti halogenov.....163
14.3.4 Uporaba halogenov in njihov vpliv na zdravje.....164
14.4 Spojine z vodikom.....167
14.4.1 Vodikovi halogenidi: HF, HCl, HBr in HI.....167
14.4.2 Fizikalne lastnosti vodikovih halogenidov.....168
14.4.3 Kemijske lastnosti vodikovih halogenidov 169
14.4.4 Halogenidi 170
14.5 Spojine halogenov s kisikom.....170
14.6 Sinteze oksospojin z reakcijami disproporcionacije.....172
14.6.1 Klorova(I) kislina (hipoklorasta kislina) 173
14.6.2 Klorova(III) kislina (klorasta kislina).....173
14.6.3 Klorova(V) kislina.....174
14.6.4 Klorova(VII) kislina (perklorova kislina) 175
14.7 Lastnosti oksokislin klora.....176
14.8 Sinteza in lastnosti oksospojin broma 177
14.9 Sinteze in lastnosti oksospojin joda.....177
14.10 Spojine halogenov med seboj - medhalogenske spojine 178

15 VI. glavna skupina periodnega sistema (halkogeni) 181
15.1 Struktura in značilnosti elementov 181
15.2 Kemijska vez elementov VI. skupine in nastanek ionske kristalne mreže 183
15.3 Pridobivanje in lastnosti halkogenov 184
15.3.1 Pridobivanje žvepla 184
15.4 Lastnosti žvepla in uporaba 185
15.5 Selen 186
15.6 Telur 187
15.7 Sinteza in lastnost spojin halkogenov z vodikom 188
15.8 Kemijske lastnosti 188
15.9 Sulfidi 189
15.9.1 Polisulfidi 189
15.10 Spojine žvepla s kisikom 190
15.10.1 Žveplov dioksid 190
15.10.2 Žveplov trioksid 191
15.10.3 Ostali oksidi žvepla 192
15.10.4 Oksospojine žvepla 193
15.10.5 Tehnološki postopek pridobivanja žveplove kisline (H_2SO_4) 198
15.10.6 Shematski pregled skeletov nekaterih pomembnejših oksokislin žvepla in ustrezne kemijske nomenklature 200
15.11 Sinteze in lastnosti spojin selena s kisikom 201
15.12 Sinteze in lastnosti spojin telurja s kisikom 202
15.13 Pregled lastnosti spojin elementov VI. skupine s kisikom 202
15.14 Spojine halkogenov s halogeni 203
15.14.1 Fluoridi 203
15.14.2 Kloridi 204
15.14.3 Bromidi in jodidi 204
16 V. glavna skupina periodnega sistema 205
16.1 Struktura in značilnosti elementov 205
16.1.1 Kemijska vez med elementi V. skupine 205
16.2 Način kemijske vezave v V. skupini 207
16.3 Pridobivanje in lastnosti elementov V. glavne skupine 208
16.3.1 Dušik 208
16.3.2 Fosfor 209
16.3.3 Arzen 210
16.3.4 Antimon 210
16.3.5 Bizmut 211

16.4 Sinteze in lastnosti spojin elementov V. skupine z vodikom 211
16.4.1 Hidridi fosforja, arzena, antimona in bizmuta 212
16.4.2 Kemijske lastnosti hidridov XH_3 212
16.4.3 Amoniak 212
16.4.4 Kemijske lastnosti amoniaka 213
16.4.4.1 Hidroksilamin (NH_2OH) 214
16.4.5 Hidrazin ($H_2N–NH_2$) 214
16.4.6 HN_3-vodikov azid (dušikovodikova kislina) 216
16.5 Nitridi in fosfidi 216
16.6 Oksidi dušika 217
16.6.1 Didušikov oksid (N_2O) 218
16.6.2 Dušikov oksid (NO) 218
16.6.3 Dušikov dioksid (NO_2) 219
16.6.4 Didušikov trioksid (N_2O_3) 220
16.6.5 Didušikov pentaoksid (N_2O_5) 220
16.6.6 Dušikova(V) kislina (HNO_3) 221
16.6.7 Dušikova(III) kislina (HNO_2) 222
16.6.8 Ostale dušikove spojine 222
16.7 Spojine fosforja s kisikom 223
16.7.1 Fosforjev(III) oksid (P_4O_6) 224
16.7.2 Fosforjev(V) oksid (P_4O_{10}) 224
16.8 Oksokisline fosforja 225
16.8.1 Fosforjeva(V) kislina (H_3PO_4) 225
16.8.2 Difosforjeva(V) kislina ($H_4P_2O_7$) 226
16.8.3 Peroksodifosforjeva(V) kislina ($H_4P_2O_8$) in peroksofosforjeva(V) kislina (H_3PO_5) 227
16.8.4 Difosforjeva(IV) kislina ($H_4P_2O_6$) 228
16.8.5 Fosforjeva(III) kislina (H_3PO_3) 228
16.8.6 Fosforjeva (I) kislina (H_3PO_2) 229
16.9 Umetna gnojila 229
16.9.1 Evtrofikacija 230
16.10 Oksidi, oksosoli in spojine arzena, antimona in bizmuta 230
16.10.1 Spojine arzena s kisikom 230
16.10.2 Spojine antimona s kisikom 232
16.10.3 Spojine bizmuta s kisikom 233
16.11 Primerjava spojin elementov V. skupine s kisikom 233
16.12 Pregled spojin elementov V. skupine z žveplom 234
16.13 Halogenidi elementov V. skupine 235

17 IV. glavna skupina periodnega sistema 237
17.1 Struktura in kemijske vezi elementov IV. skupine 237
17.2 Način kemijske vezave v IV. skupini 238
17.3 Nahajališča in pridobivanje 239
17.3.1 Ogljik 239
17.3.2 Silicij 241
17.3.3 Germanij 242
17.3.4 Kositer Sn 243
17.3.5 Svinec Pb 243
17.4 Fizikalne in kemijske lastnosti elementov IV. skupine 244
17.5 Karbidi 244
17.6 Silicidi 245
17.7 Hidridi elementov IV. skupine periodnega sistema 246
17.7.1 Pomembne organske spojine silicija in svinca 247
17.8 Ogljikovi oksidi in oksospojine 248
17. 8.1 Ogljikov dioksid 248
17.8.2 Ogljikov dioksid in ogljikovi hidrati 248
17.8.3 Karbonatni ion 249
17.8.4 Ogljikova kislina in karbonati 249
17.8.5 Ogljikov oksid 250
17.9 Silicijeve kisline in silikati 250
17.9.1 Otočasti silikati 252
17.9.2 Silikati z neskončnimi verigami 252
17.9.3 Uporaba silicijevega dioksida in silikatov 254
17.10 Pregled oksidov elementov IV. skupine 256
17.11 Hidratirani kationi in oksosoli 257
17.12 Halogenidi 257
18 III. glavna skupina periodnega sistema 259
18.1 Struktura in kemijske vezi elementov III. skupine 259
18.2 Način kemijske vezave v III. skupini 260
18.3 Bor in borove spojine 261
18.4 Aluminij in aluminijeve oksospojine 262
18.4.1 Aluminijevi hidroksidi 264
18.5 Hidridi elementov III. skupine 265
18.5.1 Hidridi bora in aluminija 265
18.6 Oksokisline bora 267
18.7 Oksidi, oksokisline in hidroksidi elementov III. skupine 268

18.8 Halogenidi elementov III. skupine 269
18.9 Boridi in borov nitrid....270
18.10 Kemija galija, indija in talija 271
19 II. glavna skupina periodnega sistema 273
19.1 Oksidacijska stanja, značilnost vezi ter velikosti atomov in ionov 273
19.2 Nahajališča in pridobivanje berilija....274
19.3 Nahajališča in pridobivanje magnezija, kalcija, stroncija in barija 275
19.4 Najpomembnejše fizikalne in kemijske lastnosti elementov II. skupine....276
19.5 Hidridi 277
19.6 Oksidi in hidroksidi 277
19.6.1 Oksosoli....278
19.7 Karbidi....279
19.8 Halogenidi 279
20 I. glavna skupina periodnega sistema....281
20.1 Oksidacijska stanja, značilnost vezi in velikost ionov in atomov 281
20.2 Nahajališča in pridobivanje....282
20.3 Hidridi 283
20.4 Oksidi peroksidi in superoksidi....284
20.5 Hidroksidi....285
20.6 Hidratirani kationi in oksosoli....285
20.7 Halogenidi 285
20.8 Pridobivanje Na_2CO_3....285
20.9 Splošne lastnosti prehodnih elementov....286
20.9.1 Stabilnost *ns*-elektronov....287
21 III. stranska skupina periodnega sistema 289
21.1 Značilnosti elementov 289
21.2 Pridobivanje in kemijske lastnosti....290
21.2.1 Skandij....291
21.2.2 Itrij in lantan....291
21.3 Lantanoidi....291
21.4 Aktinoidi 293
21.4.1 Nahajališča, pridobivanje in kemijske lastnosti pomembnih aktinoidov 293
21.5 Radioaktivnost....295
21.5.1 Radioaktivni razpad....296
21.5.2 Hitrost radioaktivnega razpada....296
21.5.3 Masni ekvivalent energije pri radioaktivnem razpadu 297
21.5.4 Masni defekt pri izgradnji atomskih jeder....297
21.5.5 Cepitev jedra (fisija)....298
21.5.6 Zlivanje jeder (fuzija)....298

21.5.7 Uporaba radionuklidov ... 299
21.5.8 Umetni elementi ... 299
22 Elementi od IV. do VII. stranske skupine ... 301
22.1 IV. stranska skupina periodnega sistema ... 301
22.2 Viri in pridobivanje ... 302
22.2.1 Pridobivanje ... 302
22.2.2 Lastnosti in uporaba ... 303
22.3 Spojine z vodikom ... 303
22.4 Oksidi in oksospojine ... 303
22.5 Titanati ... 304
22.6 Spojine s halogeni ... 305
23 Elementi V. stranske skupine periodnega sistema ... 306
23.1 Pregled skupine ... 307
23.1.1 Viri, pridobivanje in uporaba ... 307
23.2 Oksidi in oksospojine ... 307
23.3 Halogenidi ... 308
24 Elementi VI. stranske skupine periodnega sistema ... 310
24.1 Viri in pridobivanje ... 311
24.1.1 Lastnosti in uporaba ... 312
24.2 Oksidi ... 312
24.2.1 Oksospojne ... 313
24.3 Kromove soli ... 314
24.4 Halogenidi ... 314
24.4.1 Koordinacijske spojine ... 315
25 Elementi VII. stranske skupine periodnega sistema ... 316
25.1 Viri, pridobivanje in lastnosti ... 316
25.2 Oksidi mangana ... 317
25.3 Oksosoli mangana ... 318
26 Elementi VIII. stranske skupine periodnega sistema ... 320
26.1 Pregled skupine Fe, Ru, Os ... 320
26.1.1 Viri in pridobivanje ... 321
26.1.2 Oksidi ... 322
26.1.3 Oksospojine ... 322
26.1.4 Halogenidi ... 323

26.2 Pregled skupine Co, Rh in Ir 324
26.2.1 Viri in pridobivanje 324
26.2.2 Oksidi 325
26.2.3 Halogenidi 325
26.2.4 Kobaltove spojine 326
26.3 Pregled skupine Ni, Pd in Pt 326
26.3.1 Viri in pridobivanje 327
26.3.2 Spojine 327
27 Elementi I. stranske skupine periodnega sistema 330
27.1 Pregled skupine 330
27.1.1 Viri in pridobivanje 331
27.1.2 Oksidi in halogenidi I. stranske skupine 332
28 Elementi II. stranske skupine periodnega sistema 337
28.1 Značilnosti elementov 337
28.1.1 Kemijske vezi elementov II. stranske skupine 337
28.2 Nahajališča in pridobivanje 338
28.3 Spojine elementov II. stranske skupine 339

1 SNOVI

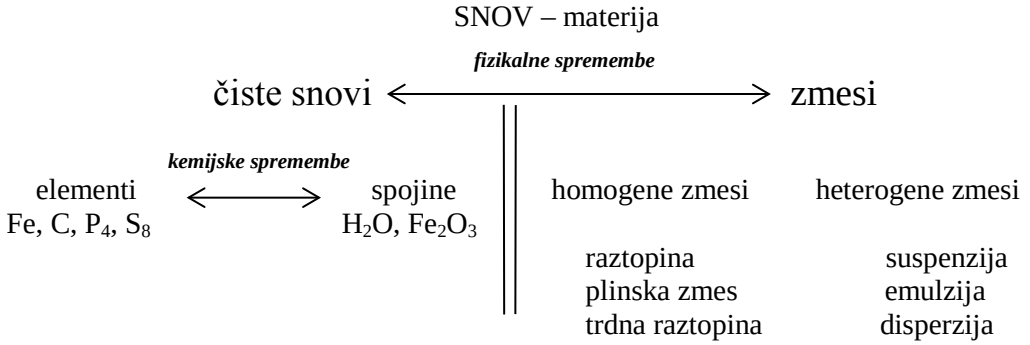
1.1 Lastnosti snovi

Lastnosti snovi običajno delimo na dve skupini: na fizikalne in kemijske. Večino jih lahko uvrstimo v eno od obeh skupin. Na splošno lahko obravnavamo fizikalne lastnosti kot tiste, ki se lahko razlikujejo brez bistvene spremembe kemijske sestave snovi, kot npr. zmrzišče, gostota, trdota, barva, sprememba stanja, itd. Kuhinjska sol na primer ima kemijsko sestavo NaCl. V praksi jo uporabljamo v obliki finega prahu. V industriji uporabljamo grobo kristalinično sol, lahko pa se nahaja v velikih kristalih kot kamena sol. Vsi ti vzorci soli imajo gostoto $\rho = 2{,}163\ g/cm^3$, tališče pri 803 ^oC in topnost 35,86 g na 100 g vode pri 18 ^oC. Pri teh vzorcih soli se kemijska sestava ne spremeni.

Prav tako je agregatno stanje neke snovi tudi fizikalna lastnost, saj se njena kemijska sestava med prehajanjem iz enega v drugo agregatno stanje ne spremeni. Sprememba enega agregatnega stanja v drugo je povezana le s fizikalnimi spremembami, saj se kemična sestava med taljenjem in prav tako med uparevanjem ne spremeni. Podobno je pri prehodu trdnega stanja v plinasto stanje – tj. pri sublimaciji, ki je tudi fizikalna sprememba, saj se pri prehodu ne spremeni kemijska sestava snovi (npr. sublimacija joda ali trdnega CO_2 pri 1 baru).

Po drugi strani pa so kemijske lastnosti povezane s spremembo kemijske sestave snovi. Tako npr. rjavenje železa obsega kemijske spremembe železa, ki se spremeni v železov oksid. Zato je rjavenje kemijska lastnost.

1.1.1 Razvrstitev snovi



Homogene zmesi so povsem čiste in ne vsebujejo nobenih drugih snovi kot npr. raztopine (morska voda), zlitine (medenina) ali plinske zmesi (zrak).

Heterogene zmesi so sestavljene iz različnih homogenih delcev. Ti delci imajo lahko različno agregatno stanje. Tako poznamo npr. granit, ki je sestavljen iz treh homogenih snovi: kremena, glinenca ($KAlSi_3O_8$) in biotita ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{11}(F,OH)_2$ Sivo železo je sestavljeno iz črnih delcev grafita razporejenih v železu. Mleko je sestavljeno iz tekočine, v kateri plavajo mikroskopske kroglice maščobe – emulzija. Dim je sestavljen iz majhnih delcev ogljika v plinu – disperzija.

Elementi in spojine so homogene snovi s točno določeno kemijsko sestavo in s karakterističnimi konstantnimi lastnostmi. Čisto železo in živo srebro imata npr. vedno gostoti 7,86 g/cm^3 in 13,6 g/cm^3 in tališči 1536 ^oC oziroma –38,4 ^oC. Imata tudi vedno enak izgled – kovinsko belo barvo, kot srebro.

1.1.2 Razstavljanje heterogenih in homogenih zmesi

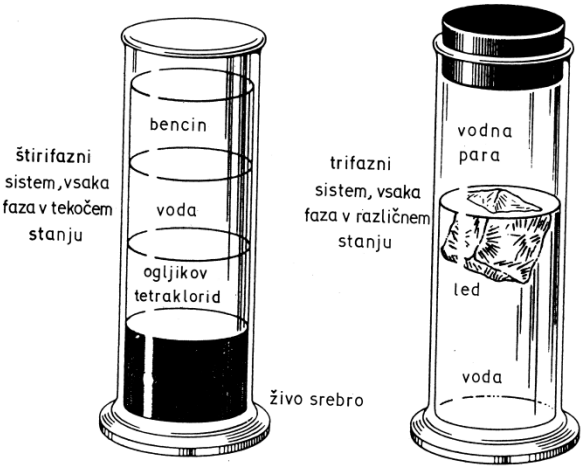
Poznamo več različnih načinov, s katerimi razstavimo heterogene zmesi: raztapljanje topne snovi iz heterogene zmesi in nato filtriranje, filtriranje suspenzije oziroma disperzije, sedimentacija, centrifugiranje. Topne snovi ločimo od koloidnih raztopin z dializo. Koloidni delci velikosti 10^{-8} m ne

prehajajo skozi polprepustne membrane. Pri flotaciji ločimo hidrofobne trdne snovi od hidrofilnih snovi s pomočjo zračne pene. Na hidrofobne snovi se pripnejo zračni mehurčki. Hidrofobni delci splavajo na površino, kjer jih odstranimo. Ena izmed uspešnih fizikalnih metod ločevanja heterogenih zmesi je npr. magnetna separacija. Z njo ločimo magnetne snovi od nemagnetnih.

Tudi homogene zmesi razstavimo na več načinov. Ločitve, pri katerih izkoriščamo spremembo agregatnega stanja, so: destilacija, kondenzacija, sublimacija, frakcionirna kristalizacija in frakcionirna destilacija. Zmes dveh tekočin običajno ločimo na osnovi njihovih različnih vrelišč. Tekočina z nižjim vreliščem bo izparela pri nižji temperaturi kot preostala tekočina. Pri omenjenih procesih ločimo čiste snovi, ki se kondenzirajo ali kristalizirajo iz raztopin oziroma talin. Po drugi strani pa s frakcionirnim raztapljanjem ločimo snovi z različno topnostjo.

Zmes izotopov, ki se razlikujejo le zaradi različne relativne atomske mase, lahko uspešno ločimo s frakcionirno difuzijo. Frakcionirna difuzija izkorišča pojav, pri katerem lažje molekule, ki se hitreje gibajo, difundirajo skozi membrano hitreje kot molekule z večjo maso. Ta pojav je povezan z dejstvom, da je hitrost oziroma kinetična energija molekul plina odvisna le od termične energije $mv^2/2 = kT$. Pri konstantni temperaturi bo hitrost molekul plina v_1 z večjo maso m_1 manjša od hitrosti lažjih molekul m_2 plina s hitrostjo v_2, kar lahko izrazimo z zvezo $v_1^2 : v_2^2 = m_2 : m_1$. Na osnovi tega pojava so ločevali izotop urana ^{235}U od izotopa ^{238}U. S frakcionirno difuzijo uranovega heksafluorida UF_6, ki je hlapen in je zmes dveh izotopov uranovega heksafluorida $^{235}UF_6$ in $^{238}UF_6$, so pridobivali izotop ^{235}U.

Pri termodifuziji razstavljamo plinske zmesi. Lažji deli plinske zmesi se nabirajo v vročem delu cevi, težji deli pa v hladnejšem. Tudi ta postopek se uporablja za ločevanje izotopov in temelji na posebnostih prej opisanega pojava difuzije plinske zmesi.



a) **b)**

Slika 1.1 a, b: Prikaz razlike med fazami in stanjem sistema

Kromatografija je proces, pri katerem ločimo čiste snovi v homogeni zmesi. Temelji na različni jakosti adsorpcije čistih snovi iz raztopin. V primeru, ko se adsorpcija v koloni izvaja s plinom kot nosilcem, imenujemo ločevanje plinska kromatografija.

V mnogih primerih, ko obravnavamo snovi oziroma zmesi, uporabljamo izraza komponenta in faza. Število komponent sistema je najmanjše število molekul (formulskih enot), s katerim opišemo sestavo vseh možnih faz sistema. Tako npr. slika 1.1a prikazuje sistem štirih komponent, medtem ko prikazuje slika 1.1b sistem z eno komponento. Faza sistema je z mejo omejen del sistema, ki je homogena snov s točno določenimi fizikalnimi lastnostmi in se lahko nahaja v treh agregatnih stanjih. Dve tekočini, ki se ne mešata, sta lahko v istem agregatnem stanju, vendar bosta v ločenih fazah z mejami med njimi, ker imata med drugim tudi različne optične lastnosti. Barva, optične lastnosti (lomni količnik), struktura in videz so splošen kriterij za ugotavljanje faz, (slika 1.1).

1.1.3 Razstavljanje čistih snovi

Poznamo preko tri miljone čistih snovi – kemijskih spojin, ki so sestavljene iz elementov. Čiste snovi se dajo s posebnimi postopki spremeniti v druge čiste snovi, npr. vodo lahko spremenimo z elektrolizo v vodik in kisik, kuhinjsko sol lahko spremenimo z elektrolizo v klor in natrij, živosrebrov oksid pa s segrevanjem v živo srebro in kisik. Oba procesa sta reverzibilna – s segrevanjem lahko iz dobljenih čistih snovi sintetiziramo prvotne snovi. Podobnega postopka ne moremo izvesti s samim natrijem, klorom, kisikom, živim srebrom in podobnimi snovmi. To spoznanje nas privede do definicije, da enostavne čiste snovi, ki jih ne moremo s kemijsko reakcijo razstaviti na druge čiste snovi, imenujemo kemijske elemente. Poznamo 112 elementov in okoli 600 njihovih izotopov.

Razširjenost elementov v naravi je različna. Polovica zemeljske skorje pripada kisiku, četrtina siliciju in preostala četrtina vsem ostalim elementom. Elementi imajo mednarodna latinska imena. Nekateri med njimi, ki so že dolgo znani, pa imajo tudi slovenska imena. V začetku 19. stoletja je švedski kemik J. J. Berzelius predlagal za elemente kemijske simbole, ki so kratice njihovih latinskih imen. Kemijski simboli nam omogočajo v skrajšani obliki pisati elemente, kemijske spojine in kemijske reakcije.

1.2 Zakonitosti kemijskih sprememb

1.2.1 Zakon o ohranitvi mase

Francoski kemik A. L. Lavoisier je leta 1780 na podlagi kvantitativno izpeljanih eksperimentov s tehtanjem ugotovil, da pri vseh kemijskih reakcijah ostane celotna masa snovi nespremenjena. Spreminjanja mase v energijo v skladu z relativnostno teorijo ne moremo eksperimentalno ugotoviti, ker so spremembe mase zaradi relativno majhnih energijskih sprememb pri kemijskih reakcijah razmeroma majhne. Energija 200 kJ, sproščena pri neki kemijski reakciji, bo po enačbi $E = mc^2$ ustrezala masi $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ kg (c je hitrost svetlobe in znaša $3 \cdot 10^8$ m/s).

1.2.2 Zakon o stalni sestavi (zakon o enostavnih masnih razmerjih)

Zakon je odkril francoski kemik Joseph Proust leta 1799. Razmerje mas dveh elementov, ki se med seboj spajata v kemijsko spojino, je stalno. Živo srebro se spaja vedno z določeno maso kisika, prav tako se vedno spaja 11,19 g vodika z 88,81 g kisika v 100 g vode. V primeru, ko vzamemo več kisika, dobimo isto količino vode in presežek kisika, ki ni reagiral.

1.2.3 Zakon o mnogokratnem masnem razmerju

Če tvorita dva elementa več različnih kemijskih spojin, so mase enega elementa, ki se spaja z določeno maso drugega elementa, v medsebojnem razmerju celih števil. Za ilustracijo zakona lahko služi niz spojin kisika z dušikom.

didušikov oksid	(dušikov(I) oksid)	N_2O	100 g dušika in 57 g kisika
dušikov oksid	(dušikov(II) oksid)	NO	100 g dušika in 114 g kisika
didušikov trioksid	(dušikov(III) oksid)	N_2O_3	100 g dušika in 171 g kisika
dušikov dioksid	(dušikov(IV) oksid)	NO_2	100 g dušika in 228 g kisika
didušikov pentaoksid	(dušikov(V) oksid)	N_2O_5	100 g dušika in 285 g kisika

Če vzamemo najmanjšo maso kisika, tj. 57 g kot enoto potem vidimo, da se masa kisika, ki se v teh oksidih spajajo z enako maso dušika (100g), v razmerju celih števil 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

1.2.4 Daltonova atomska teorija

Leta 1808 je J. Dalton objavil teorijo, s katero je razložil stalno sestavo spojin in zakon o mnogokratnih masnih razmerjih. Ta zakon je pojasnil tako, da je predpostavil, da so vse snovi zgrajene iz zelo majhnih delcev – atomov. Že stari grški filozofi so zastopali mnenje, da so snovi sestavljene iz majhnih nedeljivih delcev – atomov (gr. *atomos* – nedeljiv).

Daltonovo atomsko teorijo lahko strnemo v naslednje zakone:

- elementi so sestavljeni iz atomov,
- atomi so nedeljivi,
- vsi atomi istega elementa so enaki in imajo enako maso,
- atomi različnih elementov imajo različne mase.

Dalton je uvedel relativno atomsko maso A_r. Definicija relativne atomske mase A_r je $m_a/m_a(H)$, pri čemer pomenijo (m_a) maso enega atoma poljubnega elementa, $m_a(H)$ pa maso vodikovega atoma. Dalton je predpostavil, da je vodik element z najmanjšo maso, zato ga je vzel kot standard. Pozneje so namesto mase vodikovega atoma uporabljali 1/16 mase kisika. Danes so relativne atomske mase podane na osnovi 1/12 mase atoma ogljikovega izotopa ^{12}C, ki ima po definiciji atomsko maso 12. Kadar govorimo na splošno o določenem atomu, je relativna masa definirana kot masa vseh njegovih izotopov, glede na njegovo pogostost v naravi. Takrat imenujemo atomsko maso kot *povprečno relativno atomsko maso*.

1.3 Relativna atomska masa, relativna molekulska masa in molska masa

Relativna atomska masa je število, ki pove, kolikokrat je masa atoma nekega elementa večja od 1/12 mase atoma ogljikovega izotopa ^{12}C. Relativna molekulska masa (M_r) kemijske spojine je vsota relativnih atomskih mas atomov (A_r) , ki sestavljajo molekulo (formulsko enoto) spojine, $M_r = \Sigma A_r$.

Relativno molekulsko maso HCl lahko na osnovi omenjene definicije zapišemo kot:

$$M_r(HCl) = A_r(H) + A_r(Cl) = 1{,}008 + 35{,}453 = 36{,}461$$

Molska masa nekega elementa je številčno toliko gramov tega elementa, kolikor znaša njegova relativna atomska masa. Molska masa neke spojine M je številčno toliko gramov te spojine, kolikor znaša njena relativna molekulska masa M_r. Molska masa HCl je npr.:

$$M(HCl) = M(H) + M(Cl) = 1{,}008 \text{ g/mol} + 35{,}453 \text{ g/mol} = 36,461 \text{ g/mol}$$

1.1: Pregled nekaterih osnovnih kemijskih pojmov

Kemijski pojem	Pomen	Simbol	Enota	Primer
mol	enota množine snovi, ki vsebuje N_A delcev	n	mol	1 mol H 6,023 10^{23} H atomov 1 mol H_2 6,023 10^{23} H_2 molekul
atomska masa	fizikalna veličina	m_a	g	$M(H) = 1{,}673 \cdot 10^{-24}$g
molekulska masa	fizikalna veličina	m_M	g	$M(H_2) = 3{,}346 \cdot 10^{-24}$g
relativna atomska masa	primerjalna veličina	A_r	–	$A_r(H) = 1{,}008$
relativna molekulska masa	primerjalna veličina	M_r	–	$M_r(H_2) = 2{,}016$
molska masa (masa mola)	fizikalna veličina	M	g/mol	$M(H) = 1{,}008$ g/mol $M(H_2) = 2{,}016$ g/mol

1 mol katerekoli snovi vsebuje enako število delcev snovi, ki so lahko atomi, molekule ali ioni. To število imenujemo Avogadrovo število oziroma Avogadrovo konstanto N_A, njena vrednost je $6{,}023 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

Množina snovi (število molov) n je osnovna fizikalna veličina v kemiji in omogoča najenostavnejše kvantitativno spremljanje kemijskih reakcij. V primeru, ko imamo v neki snovi z maso (m), število molov (n), velja med njimi preprosta povezava:

$$m = M \times n$$

Masa neke snovi (m) je sorazmerna s številom molov te snovi (n). Proporcionalni faktor je masa enega mola oziroma molska masa (M).

Do enakega zaključka pridemo, če se vprašamo, koliko molov n je v masi m neke snovi z molsko maso M. To pove kvocient mase z molsko maso snovi:

$$n = m / M$$

Kolika je masa 1,25 mola železa z molsko maso M(Fe) = 55,84 g/mol? Masa 1,25 mola železa je m = 55,84 g/mol × 1,25 mol = 69,8 g. Koliko molov železa vsebuje masa m = 69,8 g železa? Omenjena masa železa vsebuje m/M molov železa tj. n = 69,9 g /55,84 $gmol^{-1}$ = 1,25 mol.

Molsko maso neke zvrsti lahko izrazimo tudi kot produkt med Avogradovim številom delcev te zvrsti N_A in maso delca zvrsti m. Pri tem je zvrst lahko atom, molekula ali ion:

$$M = N_A \times m$$

Ta zveza nam omogoča določiti število N_A, če poznamo maso zvrsti, npr. maso molekule.

Maso molekule m dane spojine lahko med drugim določimo tudi iz velikosti osnovne (kristalografske) celice a in njene gostote ρ: $m = a^3 \times \rho$. Ta zveza nam omogoča izračunati maso molekule oz delca zvrsti, ki izpolnjuje prostor osnovne kristalografske celice (a). Avogadrovo število (N_A) dobimo, če delimo molsko maso z maso delca zvrsti m:

$$N_A = M / a^3 \times \rho$$

Avogadrovo število N_A so izračunali iz kinetične teorije plinov. Najprej so izračunali število molekul v 1 cm^3 ($27{,}2 \times 10^{18}$). Nato so s preprostim sklepom izračunali število molekul v molski prostornini plina (V_m = 22,4 L). Ker ima 1 mol plina prostornino 22,4 L, je število molekul v njem $N_A = 27{,}2 \times 10^{18}\ cm^{-3} \times 2{,}24 \times 10^4\ cm^3 = 6{,}09 \times 10^{23}$.

Avogadrovo število so določili še na mnogo drugih načinov: iz sipanja sončne svetlobe (Rayleigh), iz sedimentacije koloidnih delcev (Perrin), iz naboja elektrona (Millikan). Slednji je na osnovi elektrolize vode ugotovil, da potrebuje za izločanje mola atomov vodika električni naboj 96485 As.
Za redukcijo enega atoma vodika je potreben en elektron z nabojem $1{,}6 \times 10^{-19}$As. Iz razmerja med porabljenim električnim nabojem pri izločanju enega mola vodika in nabojem enega elektrona je določil Avogadrovo število $N_A = 96485\ As\ mol^{-1} / 1{,}6 \times 10^{-19} As = 6{,}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

S poznavanjem Avogadrovega števila je možno izračunati druge pomembne parametre, npr. absolutno maso različnih molekul oziroma atomov. Tako lahko izračunamo absolutno maso atoma kisika:

$$M(O) = M(O) / N_A = 15{,}999\ g\ mol^{-1} / (6{,}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 2{,}653 \times 10^{-23} g$$

1.3.1 Prostorninska razmerja pri kemijskih reakcijah

Kemijske reakcije, katerih reaktanti in reakcijski produkti so v plinastem agregatnem stanju, potekajo tako, da so prostornine reaktantov in reakcijskih produktov, merjen pri enakih pogojih, med seboj v razmerju majhnih celih števil, kot npr.

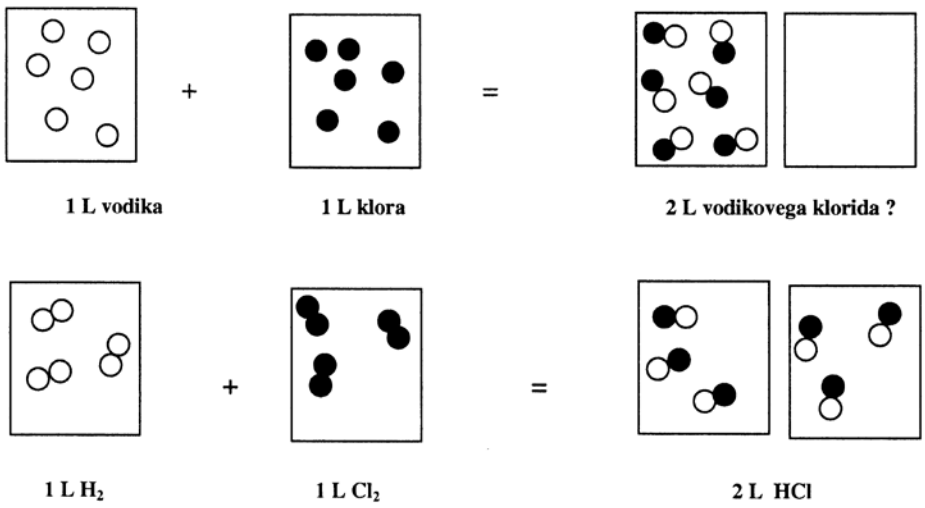
1 L vodika + 1 L klora $\rightarrow$ 2 L vodikovega klorida

2 L vodika + 1 L kisika $\rightarrow$ 2 L vodne pare

3 L vodika + 1 L dušika $\rightarrow$ 2 L amoniaka

Z odkritjem zakona o prostorninskih razmerjih pri kemijskih reakcijah in na osnovi Daltonove atomske teorije, ki pravi, da pri enakih pogojih atomi med seboj reagirajo v enostavnih celoštevilčnih razmerjih, niso uspeli razložiti rezultatov, ki jih je dobil Gay-Lussac pri proučevanju kemijskih reakcij med plini. Sklepali so, da je v enakih prostorninah plinov enako število atomov. Pozneje se je izkazalo, da je bil sklep nezadosten, ker npr. 1 L vodika in 1 L klora ne tvorita 1 L vodikovega klorida, kot bi naj sledilo iz omenjene predpostavke, ampak dvakrat toliko (slika 1.2).

S predpostavko Avogadra, da je v enakih prostorninah plinov pri enakih pogojih enako število molekul, pa je bil problem rešljiv. Za večino elementov velja, da so v plinskem agregatnem stanju v obliki molekul in ne atomov. Na sliki 1.2 so shematsko prikazane spremembe prostornine po reakciji med vodikom in klorom.



Slika 1.2: Razlaga prostorninskega razmerja pri kemijski reakciji med vodikom in klorom

Iz Avogadrove hipoteze se lahko izpeljeta naslednja dva sklepa;

a) V primeru, da enake prostornine plinov vsebujejo enako število molekul, so mase teh plinov v istem sorazmerju kot mase njihovih molekul, oziroma kot njihove relativne molekulske mase. Ta sklep nam omogoča, da iz gostote plinov določimo relativno molekulsko maso.

b) Če enake prostornine različnih plinov vsebujejo enako število molekul, potem velja tudi sklep, da enako število molekul kateregakoli plina zavzame pri enakih pogojih enako prostornino. Torej tudi mase plinov, ki številčno ustrezajo svojim relativnim molekulskim masam, zavzamejo enake prostornine. To prostornino plina imenujemo molska prostornina, V_m [L/mol, dm^3/mol], ki je pri normalnih pogojih (T = 0 °C oz. 273,15 K in p = 101,3 kap) 22,4 L/mol.

1.4 Določevanje molske mase

1.4.1 Določevanje molske mase iz relativne gostote

Zveza med relativno gostoto plinov in njihovo molsko prostornino je osnovana na Avogadrovi hipotezi, da je v enakih prostorninah plinov pri enakih pogojih enako število molekul. Iz tega sledi, da so relativne ali pa absolutne molekulske mase plinov v enakem razmerju kot mase enakih prostornin plinov.

$$D_H = \text{(masa neke prostornine plina) : (masa enake prostornine vodika) =}$$
$$= \text{(masa } n \text{ molekul plina) : (masa } n \text{ molekul vodika)}$$

Pri računanju se poslužujemo dejstva, da je v molski prostornini (V_m) katerega koli plina enako število molekul:

$$\rho = m/V = M / V_m = M / 22{,}4 \text{ L/mol} \quad \text{in} \quad M = \rho \times 22{,}4 \text{ L/mol}$$

$$\rho_1 = M_1 / V_m \quad \text{in} \quad \rho_2 = M_2 / V_m \qquad \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$$

Relativna gostota plina (D) je torej tudi razmerje dveh absolutnih gostot plina. Tako velja npr. $D = \rho_1/\rho_2 = M_1/M_2$. Če upoštevamo relativne gostote, lahko izračunamo relativne molekulske mase.

$$M_r(x) = D_H(x) \cdot M_r(H_2) = D_H(x) \cdot 2$$

$$D_H(x) = \rho(x) / \rho(H_2) = M_r(x) / M_r(H_2)$$

Iz tega izraza lahko izračunamo relativno molekulsko maso poljubnega plina, če poznamo njegovo relativno gostoto. V spodnji preglednici so podane nekatere vrednosti, ki so bile dobljene na podlagi omenjenih zvez.

Preglednica 1.2: Relativne molekulske mase nekaterih plinov, določene iz relativnih gostot

X	O_2	N_2	Cl_2	CO_2	NH_3
$D_H(x)$	16	14	35,5	22	8,5
$M_r(x)$	32	28	71	44	17

V preglednici 1.3 so štiri spojine, ki vsebujejo različne masne deleže ogljika. Cannizzaro je ugotovil, da je relativna atomska masa A_r elementa najmanjša možna masa tega elementa v relativnih molekulskih masah raznih spojin tega elementa.

Preglednica 1.3: Določitev relativne atomske mase A_r elementa v njegovih spojinah

Spojina	Molska masa (M) g/mol	Masni delež ogljika (w) %	Masa ogljika v 1 molu spojine g
metan CH_4	16	75,0	12 g = (1 x 12)
etanol C_2H_5OH	46	52,2	24 g = (2 x 12)
dietil eter $(C_2H_5)_2O$	74	64,9	48 g = (4 x 12)
ogljikov dioksid CO_2	44	27,3	12 g = (1 x 12)

1.4.2 Molska masa po Dulong - Petitu

Francoski kemik Petit je leta 1819 postavil pravilo: Molska toplota trdne snovi C_m je za vse elemente v trdnem stanju enaka 26,3 J/(K mol). Tudi omenjeno pravilo izkorišča dognanja kemikov v tistem časovnem obdobju. Če predpostavimo, da so si atomi elementov kovin podobni, tj. da potrebujemo za njihovo toplotno gibanje, tj. rotacijo in vibracijo, približno enako energijo, potem je le-ta odvisna le od njihovega števila. Ker vsebuje mol snovi enako število atomov, je molska toplota približno enaka za niz kovinskih elementov.

Med molsko toploto C_m in specifično toploto σ J/(K g) velja zveza $C_m = \sigma M$, kjer pomeni M molsko maso.

Preglednica 1.4: Določitev molske mase nekaterih kovin z uporabo Doulong–Petitove enačbe

Kovina	Specifična toplota (σ) J/ (g K)	Molska masa ($M_{(izračunana)}$) g/mol	Molska masa (M) g/mol
Al	0,849	30,90	26,98
Ca	0,656	40,09	40,08
Cu	0,384	68,48	63,54
Fe	0,447	58,84	55,84
Pb	0,125	210,90	207,19

1.4.3 Določevanje molske mase z masno spektroskopijo

Molsko maso lahko določimo na mnogo načinov. Z razvojem znanja in razumevanja fizikalne kemije so razvili različne metode določevanja molske mase. Že dolgo znan način določevanja molske mase je s plinsko enačbo $M = mRT/pV$.

V tem primeru merimo tlak (p), ki ga povzroči (m) gramov neke snovi v plinskem agregatnem stanju pri temperaturi (T) v zaprti posodi s prostornino, V (§ 2.2, oziroma 7.5).

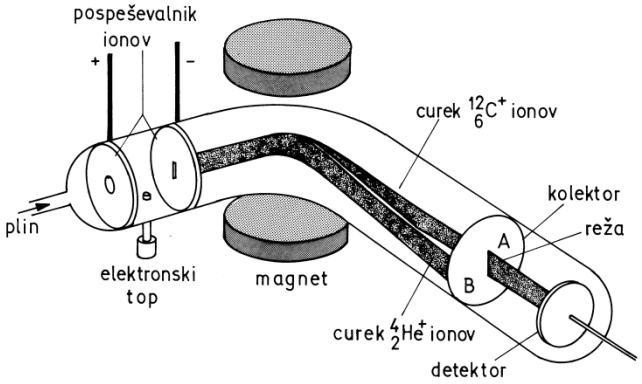
Pomemben način določevanja molske mase danes je z masno spektroskopijo, ki izkorišča fizikalni princip, da se ioni v magnetnem polju odklanjajo. Krožnica oziroma ravnina, v kateri kroži ion v magnetnem polju, je pravokotna na smer polja.

Za gibanje iona v krožnici velja, da je centripetalna sila mv^2/r uravnotežena z magnetno silo BQv.

$$mv^2/r = BQv$$

Pri tem pomenijo B magnetno poljsko gostoto, Q naboj iona in v hitrost iona. V primeru, ko so naboj, magnetno polje in hitrost ionov konstantni, je masa delca sorazmerna polmeru krožnice iona v magnetnem polju $m = r \times \text{konst.}$

Molsko maso preiskovane spojine M dobimo, če pomnožimo maso delca m z Avogadrovo konstanto N_A, tj. iz zveze $M = N_A \times m$



Slika 1.3: Sodoben masni spektrometer. Curek ionov, ki je pospešen z električnim poljem, se pri prehodu skozi magnetno polje razcepi, v odvisnosti od mase delcev v njem.

Določitev formule iz kemijske sestave spojine: iz formule neke spojine lahko izračunamo kemijsko sestavo (v masnih %) in obratno, iz kemijske sestave pa formulo:

$CuSO_4$	A_r	Cu	63,54	39,81 %
		S	32,06	20,00 %
		4 O	64,00	40,19 %
	M_r		159,60	100,00 %

Računanje formule iz sestave :

$$\frac{\%Cu}{Ar(Cu)} = \frac{\%S}{Ar(S)} = \frac{\%O}{Ar(O)} = \frac{39{,}8}{63{,}59} = \frac{20{,}00}{32{,}06} = \frac{40{,}10}{16{,}00} =$$

$$0{,}626 : 0{,}623 : 2{,}5 = 1:1:4$$

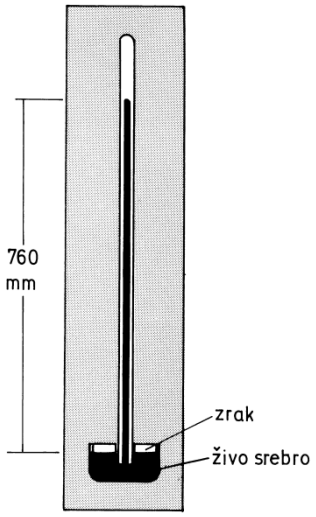
Kvantitativna predstavitev kemijske enačbe:

Cu	+	H_2SO_4	$\rightarrow$	CuO	+	H_2O	+	SO_2	
1 mol		1 mol		1 mol		1 mol		1 mol	
63,54 g/mol		98,01 g/mol		79,54 g/mol		18,00 g/mol		64,06 g/mol (22,4L)	

Ob upoštevanju molskih mas je mogoče izračunati mase snovi, ki med seboj zreagirajo in množine produktov, ki pri tem nastajajo.

2 MATERIJA V PLINASTEM AGREGATNEM STANJU

Atmosferski tlak plina lahko merimo na več načinov. Klasičen način merjenja zračnega tlaka je z barometrom. To je na enem koncu zaprta cev, napolnjena s tekočino, in z odprtim delom potopljena v posodo z isto tekočino. V primeru, da je tekočina živo srebro, je lahko barometer relativno majhen. Stolpec živega srebra predstavlja atmosferski tlak in je pri morski gladini visok okoli 760 mm Hg, kar je enako 101,3 kPa. Slika 2.1 prikazuje opisani eksperiment*.



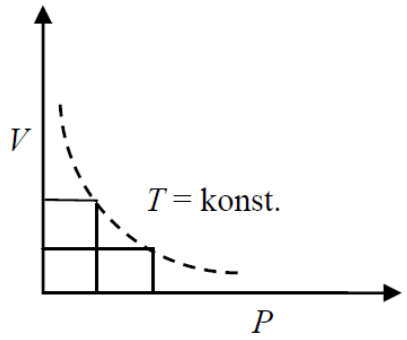
Slika 2.1: Shema barometra

Na osnovi tega eksperimenta je možno izračunati tlak, ki ga atmosfera izvaja na površini zemlje. Atmosferski tlak je mogoče oceniti, če izračunano ravnotežni tlak 760 mm visokega stolpca živega srebra, ki je uravnotežen s stolpcem zraka od ničelne točke - gladina morja do startosfere, kjer je že gostota zraka zanemarljiva, $P = \rho_{Hg} g h$. Tu pomenijo ρ_{Hg} = 13,4 g/ccm gostoto živega srebra, g = 9.84 m/s^2 in h = 0,76 m višina stolpca. Izračunan tlak znaša P_o = 101,3 kPa.

Kako visok je stolpec atmosfere / zraka, ki izvaja omenjen tlak dobimo iz enačbe spremembe tlaka z višino: $P = P_o\ 10^{-h/15500}$. Iz enačbe sledijo naslednje vrednosti tlakov na ustreznih višinah $P(h=0) = P_o$, $P(h = 7500) = P_o\ 10^{-1/2} = P_o/3.16$ in na višini 15500 m je tlak $P = P_o/10 = 0.1\ P_o$. Šele na višini 31000 m, kjer je $P = 10^{-2}\ P_o$ je tlak zanemarljiv. Na nas pritiska stolpec približno 30 km zraka / atmosfere.

Na osnovi eksperimentov s plini je Robert Boyle ugotovil empirično zvezo med prostornino plina in njegovim tlakom. Boyle-Mariottov zakon: Prostornina plina je pri konstantni temperaturi obratno sorazmerena tlaku. $V = k/p$ oziroma $pV = k$, kjer je k konstanta.

*Nekaj pomembnih enot za tlak plina: bar = 10^5 Pa, mmHg = tor = 133,322 Pa in at = 98066,5 Pa



Slika 2.2: Odvisnost prostornine od tlaka za idealni plin

Na podlagi Boyle–Mariottovega zakona sledi, da se prostornina zmanjša na polovico, če se tlak poveča na dvakratno vrednost. Krivulja, ki predstavlja enačbo, je hiperbola. Oba konca krivulje se asimptotično približujeta abscisi (p) oziroma ordinati (V).

Zelo uporabna oblika zakona je primerjava dveh tlakov oziroma prostornin: $p_1 V_1 = p_2 V_2$. Na primer, če 100 litrov plina s tlakom $p_1 = 3$ bari stisnemo do prostornine 10 litrov, bo nov tlak $p_2 = p_1 V_1/V_2 = 3$ bar $\times$ 100 L/10 L = 30 barov.

2.1 Vpliv temperature na pline

V skladu s kinetično teorijo plinov (§ 2.5) je povprečna kinetična energija plina sorazmerna z njegovo temperaturo. Višja ko je temperatura, večja je kinetična energija plina. Osnovna povezava med temperaturo in kinetično energijo mola plina je:

$$E_K = 1/2\ Nmv^2 \propto T$$

Pri tem pomenijo (N) število molekul v molu plina, (m) maso molekul in (v) njihovo povprečno hitrost.

Iz kinetične teorije sledi naslednja ugotovitev: če se poviša temperatura plina in z njo kinetična energija molekul, se poveča hitrost molekul in s tem število trkov med molekulami plina v posodi in na stene posode. Povečano število trkov ob steno posode ima za posledico zvišanje tlaka plina v posodi:

$$p = \text{konst.} \times T$$

Iz enačbe sledi, da pri absolutni ničli ($T = 0$ K) molekule mirujejo in je tudi tlak $p = 0$. Bolj pogosto se uporablja Charlesov zakon:

$$V = \text{konst.} \times T$$

Prostornina plina je premo sorazmerna z absolutno temperaturo plina. Empirično je bil zakon potrjen z merjenjem prostornine v odvisnosti od temperature pri konstantnem tlaku. Leta 1788 je francoski fizik J. A. C. Charles odkril, da se vsi plini enako raztezajo v odvisnosti od temperature. J. L. Gay-Lussac je določil ta prostorninski prirastek, ki pri 0 °C znaša $\alpha = 1/273{,}15$ na stopinjo. Na osnovi te ugotovitve lahko izrazimo prostornino plina v odvisnosti od temperature:

$$V = V_o + V_o\, t / 273{,}15 \qquad (t = \text{temperatura v } ^oC)$$

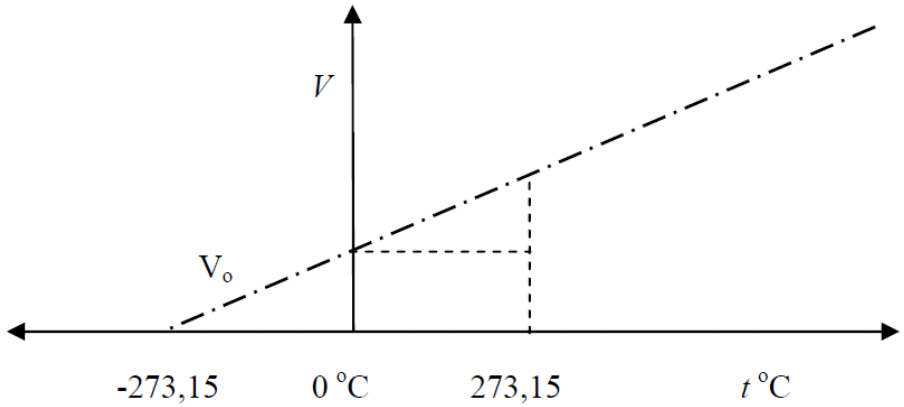
Iz omenjene zveze dobimo izraz:

$$V = V_o \times (t + 273{,}15) / 273{,}15$$

Če vpeljemo absolutno temperaturo:

$$T = (273{,}15 + t)$$

dobi zveza znano obliko V = konst. × T. Iz te zveze sledi: če pline ohlajamo, se jim prostornina zmanjšuje. Pri zelo nizki temperaturi se prostornina zelo zmanjša. Plin preide iz plinastega stanja preko tekočega v trdno.



Slika 2.3: Odvisnost prostornine od temperature pri konstantnem tlaku

Pri teh nizkih temperaturah so vse snovi v "najnižjem energijskem stanju". Pri 0 K je prostornina idealnega plina nič in gostota neskončna. Neidealni plin se utekočini, ko se približujemo tej temperaturi.

Zakon V/T = konstanta ima uporabno lastnost, saj lahko predvidevamo spremembo prostornine v odvisnosti od temperature. V primeru, ko je tlak konstanten, dobimo zvezo $V_1/T_1 = V_2/T_2$. Če 50 litrov plina pri 200 K segrejemo na 500 K, se njegova prostornina spremeni $V_2 = V_1T_2/T_1$ = 50 L × 500 K /200 K = 125 L.

Po enačbi $V \propto T$ se prostornina plina, ki vsebuje molekule s končno velikostjo, pri absolutni ničli, ko te molekule mirujejo, ne zmanjša na nič, pač pa na prostornino teh molekul. Poleg tega se realni plini utekočinijo že pred absolutno ničlo, ker delujejo med njimi van der Waalsove privlačne sile. Te sile so sicer šibke in delujejo na kratke razdalje, vendar pri tako nizkih temperaturah presežejo termično energijo in pride do utekočinjenja. V preglednici 2.1 so podani podatki za ohlajanje vodika.

Preglednica 2.1: Ohlajanje vodika pri stalnem tlaku

Temperatura (T) °C	Prostornina (V) L
100	1
80	0,945
60	0,898
40	0,839
20	0,785
0	0,738
–50	0,598
–100	0,463
–150	0,328
–200	0,196

Preglednica kaže linearno odvisnost med prostornino in temperaturo. Pod –250 °C, ko se prične vodik utekočinjati, pride do močnih odstopanj od linearne odvisnosti. Če ekstrapoliramo odvisnost prostornine plina na vrednost nič dobimo vrednost za absolutno temperaturo –273,15 °C. To je temperatura, pri kateri bi imel idealni plin z molekulami brez lastne prostornine prostornino nič.

2.2 Splošna plinska enačba oziroma enačba idealnega plina

Na splošno je enačba idealnega plina povezana s kinetično teorijo plinov neodvisno od eksperimentalnih ugotovitev plinskih zakonov. Enačbe idealnega plina dobro opišejo obnašanje plinov. Navadno se plinska enačba obravnava v sklopu plinskih zakonov. Kinetična teorija plinov ostaja le kot vzporedna metoda.

Z naslednjimi zakoni treh osnovnih odvisnosti idealnih plinov lahko izvedemo pomemben sklep:

a) Avogadrov zakon, ki pravi, da je pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku prostornina plina sorazmerna množini plina:

$$V = konst. \times n$$

b) Boyle–Mariottov zakon, ki pravi, da je prostornina plina obratno sorazmerna tlaku plina:

$$V = konst. \times 1/p$$

c) Gay-Lusacov zakon, ki pravi, da je prostornina plina sorazmerna temperaturi plina:

$$V = konst. \times T$$

Sklep: če je prostornina sorazmerna vsaki od naštetih veličin, potem mora biti sorazmerna tudi produktu teh treh veličin. Na osnovi tega dejstva lahko zapišemo:

$$V = konst. \times nT/p$$

Če označimo konstanto z R, dobimo enačbo stanja idealnega plina, ki je določena s tlakom, prostornino, temperaturo in množino snovi. Medsebojna odvisnost veličin T, p, V in n je določena s splošno plinsko enačbo, ki je ena osnovnih enačb kemije:

$$pV = nRT$$

Ne samo to, enačba tvori tudi osnovo koncepta kemijske termodinamike. Konstanta R se imenuje plinska konstanta. Njena številčna vrednost v enotah SI je približno 8,3 J/(mol K)

2.3 Splošna plinska enačba in plinska konstanta R

Številčno vrednost za splošno plinsko konstanto R dobimo, če vstavimo ustrezne številčne vrednosti za »normalne« pogoje: temperaturo (273,15 K), tlak (101,325 kPa) in molski volumen (22,4 L mol^{-1}).

$R = p_o V_o/T_o =$ 1,013 bar 22,4137 L mol^{-1}/ 273,15 K = 0,083078 L bar/(K mol)

$R = p_o V_o/T_o =$ 101325 kg $m^{-1}s^{-2}$ 22,4137 10^{-3} m^3 mol^{-1} / 273,15 K = 8,3143 J/(K mol)

Daltonov princip: tlak plinske zmesi je enak vsoti parcialnih tlakov komponent plinske zmesi. Parcialni tlak plina je tlak, ki bi ga plin imel, če bi sam zavzemal vso prostornino. Odvisen je od prostorninskega oziroma množinskega deleža plina v zmesi $p_i = x_i p$, pri tem je x_i množinski delež plina v plinski zmesi:

$$x_1 + x_2 + \cdots x_i = \sum x_i = 1.$$

Celotni tlak plina v zmesi je potem odvisen od množinskih deležev posameznih komponent plina v plinski zmesi:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + ... + p_i = \sum p_i = \sum x_i\, p$$

Tlak zraka je sestavljen iz parcialnih tlakov dušika $p(N_2)$, kisika $p(O_2)$, argona $p(Ar)$ in ogljikovega dioksida $p(CO_2)$ in vodne pare $p(H_2O)$, ki je odvisen od zunanjih pogojev, tj., od temperature in atmosferskega tlaka.

Preglednica 2.2: Absolutna gostota nekaterih pomembnejših plinov pri normalnih pogojih

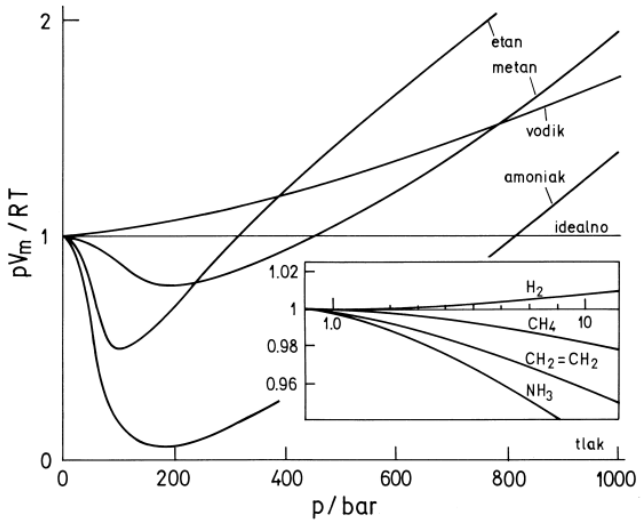
Plin	Gostota (ρ) g/L
Vodik	0,089
Kisik	1,429
Dušik	1,250
CO_2	1,740
Metan	1,176

2.4 Realni plin in van der Waalsova enačba

Enostaven dokaz za neidealnost plinov dobimo, če narišemo odvisnost izraza pV/RT od tlaka. Za idealni plin bi pričakovali vodoravno premico, saj je pri konstantni temperaturi pV konstanten pri vseh tlakih. V primeru realnega plina pride v zvezi $pV/RT = 1$ do močnih odstopanj, kot kaže slika 2.4.

Na splošno Boylov zakon zadovoljivo opiše obnašanje realnih plinov, zlasti pri nižjih tlakih, pri visokih tlakih pa se pojavijo znatna odstopanja. Večina plinov kaže minimum pri nižjih tlakih zaradi delovanja van der Waalsovih privlačnih sil in pozitivno odstopanje med molekulami zaradi večjega deleža, ki ga ima lastna prostornina molekul realnega plina v prostornini plinske zmesi ter posledično odboja med molekulami. Opisanemu trendu ne sledi plin vodik, kjer ne opazimo minimuma pri odvisnosti pV od p. To je najverjetneje posledica dejstva, da so privlačne sile med molekulami vodika zelo šibke na kar kaže tudi nizka kritična temperatura vodika.

Sprva je produkt pV manjši od pričakovanega. Pri nekem tlaku doseže odvisnost pV/RT minimum. Odstopanje pV/RT od predvidene je posledica privlačnih sil med molekulami, ki znižajo tlak plina in s tem tudi vrednost produkta pV.



Slika 2.4: Odvisnosti pV / RT od tlaka plina za različne pline

V skladu s kinetično teorijo plinov je tlak plina odvisen od trkov molekule na steno posode. V primeru, ko se prostornina posode manjša, se bo število trkov na stene posode povečalo. Podoben efekt dobimo, če upoštevamo, da imajo molekule plina končno prostornino, ki v bistvu zmanjšuje prostor, ki je molekulam plina na voljo za gibanje. Zaradi tega je realna prostornina plina zlasti pri visokih tlakih večja od prostornine idealnega plina

$$V_{\text{idealen}} = V_{\text{realen}} - b.$$

Pri tem je b korekcijski faktor za 1 mol plina in je enak prostornini molekul plina. Vrednost konstante b npr. za plin kisik je 39,9 cm^3 /mol. To pomeni, če 1 mol kisika pri nekem tlaku zavzame 5000 cm^3, je idealni volumen tega plina za 39,9 cm^3 manjši, znaša 4960,1 cm^3. Pri visokih tlakih je pomemben še en

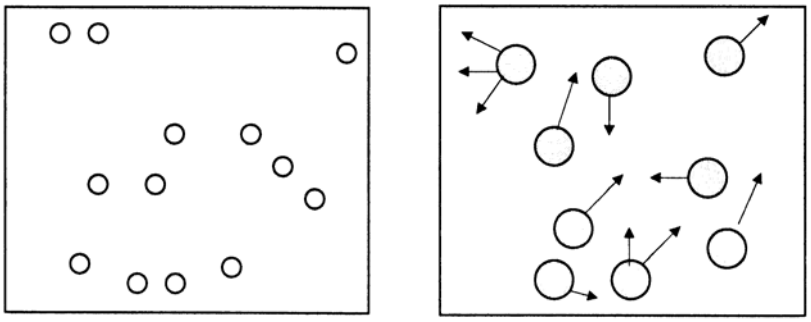
korekcijski faktor, ki je povezan s privlakom molekul. Pri visokih tlakih so molekule prisiljene, da so v povprečju bliže druga drugi, zato med njimi močneje delujejo privlačne van der Waalsove sile. Te sile delujejo sicer na majhne razdalje, vendar so lahko tako močne, da molekulam plinov v večji meri zmanjšajo silo trka ob steno kot pri nižjem tlaku, ko se plin obnaša bolj idealno oziroma kot če med molekulami ne bi bilo privlačnih sil. Zaradi tega je tlak realnega plina manjši kot tlak idealnega plina:

$$p_{\text{idealen}} = p_{\text{realen}} + an^2/V^2$$

Pri tem pomeni *a* konstanto. Privlačne sile, ki delujejo na neko molekulo, so sorazmerne številu molekul na enoto prostornine *n*/*V*. Po drugi strani pa so privlačne sile, ki delujejo na molekulo, preden udari na steno posode, prav tako sorazmerne številu molekul *n*/*V*. Celoten prispevek je potem sorazmeren $(n/V)^2$. Ker je gostota plina sorazmerna številu molekul na prostornino *n*/*V* je v obeh primerih interakcija, ki vpliva na zmanjšanje tlaka idealnega plina, sorazmerna gostoti plina *n*/*V*. Za dušik ima konstanta vrednost $1{,}1 \cdot 10^5$ Pa $\text{dm}^6\ \text{mol}^{-2}$. Ko se prostornina manjša, se korekcijski faktor povečuje s kvadratom. Enačba dobi obliko:

$$(p + an^2/V^2) \times (V - bn) = nRT$$

Van der Waalsovi konstanti *a* in *b* sta običajno podani v preglednicah.



a) b)

Slika 2.5: Shematsko narisani robni pogoji plina, ki oblikujejo:
a) lastnosti idealnega plina in
b) lastnosti realnega oziroma van der Waalsovega plina. Idealni plin ima brezdimenzijske molekule brez privlačnih sil.

Preglednica 2.3: van der Waalsove konstante nekaterih plinov

Plin	*a* Pa $\text{dm}^6\ \text{mol}^{-2}$	b $\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$
He	$3{,}44 \cdot 10^3$	0,0237
H_2	$2{,}48 \cdot 10^4$	0,0266
N_2	$1{,}41 \cdot 10^5$	0,0391
CH_4	$2{,}25 \cdot 10^5$	0,0428
CO_2	$3{,}65 \cdot 10^5$	0,0371
NH_3	$4{,}22 \cdot 10^5$	0,0371
SO_2	$6{,}79 \cdot 10^5$	0,0560
O_2	–	0,0399

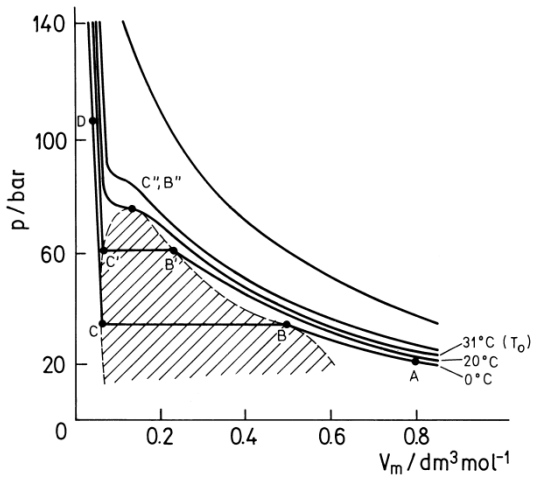
Iz konstant se vidi, da imajo molekule, ki so večje in bolj polarne, večje vrednosti *a* in prav tako večje vrednosti *b*, kar pomeni, da privlak molekul omenjenih plinov proti spodnjemu delu preglednice narašča. Po drugi strani pa je razpoložljiva prostornina molekul plina zmanjšana zaradi vse večje konstante (b), tj. zaradi večjih molekul plina.

Če plinom zmanjšujemo prostornino, se povprečne proste razdalje med molekulami zmanjšujejo in se van der Waalsov privlak med molekulami poveča. Prav tako se poveča privlak, če postopoma znižujemo temperaturo. V prvem primeru se privlak povečuje zaradi manjše razdalje med molekulami, v drugem pa se zmanjšuje učinek toplotnega gibanja, ki razdvaja molekule in nasprotuje privlaku med njimi. Pri določenih pogojih pričnejo van der Waalsove privlačne sile prevladovati in plin se utekočini. Te pogoje imenujemo kritični pogoji.

Pri kritičnih pogojih se pojavijo odstopanja od Boylovega zakona zaradi nastanka tekoče faze in prehoda iz enofaznega sistema v dvofaznega, s plinasto in tekočo fazo. To področje je šrafirano na diagramu, ki ga prikazuje slika 2.6. Na izotermi 0 ^{o}C se prične plin utekočinjati pri točki *B*. Od točke *B* do *C* se prostornina zmanjšuje pri konstantnem tlaku, kar pomeni z drugimi besedami, da se plin utekočini. V točki *C* je plin utekočinjen in zaradi majhne stisljivosti tekočine pritisk močno naraste od *C* do ***D***, če skušamo zmanjšati prostornino tekočine, ki ni stisljiva. Kritična temperatura je tista temperatura, pri kateri se tekoča faza pojavi.

Preglednica 2.4: Kritične konstante nekaterih plinov

Plin	Kitična temperatura (T_c) K	Kritični tlak (p_c) bar	Kritična prostornina (V_c) cm^3
H_2	33	12,8	0,065
CO_2	304	73	0,975
NH_3	405	111,5	0,72
O_2	153	49,7	0,074



Slika 2.6: Izoterme za CO_2

V primeru, ko izpostavimo tlak iz van der Waalsove, enačbe dobimo zvezo: $p = RT/(V–b) – a/V^2$
Pri točki C (slika 2.6), kjer kaže krivulja obračaj velja $dp/dV = 0$ in $d^2p/dV^2 = 0$. V primeru, ko odvajamo enačbe, dobimo za prvi in drugi odvod naslednje izraze:

$$dp/dV = –RT/(V–b)^2 + 2a/V^3 = 0$$

$$d^2p/dV^2 = 2RT/(V–b)^3 – 6a/V^4 = 0$$

Rešitve enačbe za konstante *a*, *b* in *R* so: $a = 3p_cV_c^2$ $b = V_c/3$ in $R = 8p_cV_c/3T_c$
Zveza med kritičnimi pogoji in konstantami van der Waalsove enačbe so: $p_c = a/27b^2$, $T_c = 8a/27bR$ in $V_c = 3b$.

2.5 Kinetična teorija plinov

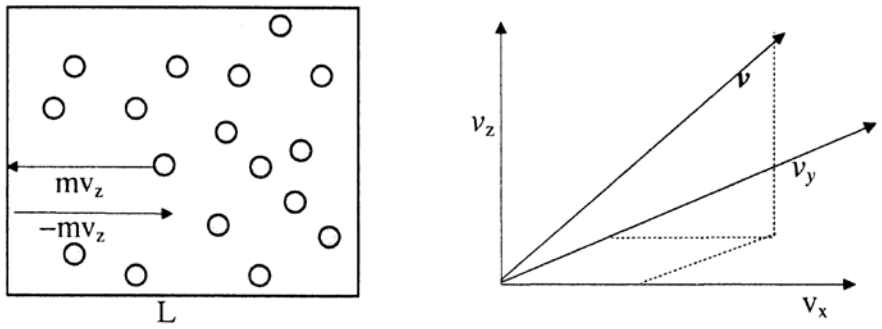
Tlak, ki ga povzroča plin v posodi, je posledica stalnih trkov molekul plina ob steno posode, ki povzročijo silo oziroma tlak. Kinetična teorija plinov temelji na modelu za idealne pline. Plin sestavljajo elastični delci, ki imajo zanemarljivo prostornino. Delci med gibanjem ne vplivajo drug na drugega. Nekoliko bolj definirani robni pogoji so naslednji:

a) plin se sestoji iz elastičnih delcev, redko porazdeljenih v prostoru. Prostornina samih delcev naj ne presega 1/1000 prostornine plina;

b) molekule so v neprestanem gibanju in se zadevajo med seboj in ob steno posode. Trki so elastični in pri njih ni izgube gibalne količine;

c) število molekul v enoti prostornine je pri konstantni temperaturi konstantno.

Ob upoštevanju omenjenih robnih pogojev sprosti vsak trk na steno posode gibalno količino $2mv_z$. Pri elastičnem trku, kjer sta absolutni vrednosti vpadne in odbojne hitrosti enaki, se celokupna gibalna količina molekule ob trku in posledičnem odboju podvoji. $\Delta p = mv_z - (-mv_z) = 2mv_z$.



Sliki 2.7: **a) Shematsko prikazan trk molekule plina v steno posode dimenzije L in**
b) ustreznega vektorskega prostora hitrosti molekul (v_x, v_y, v_z)

Vsak trk molekule sprosti gibalno količino $2mv_z$. Število trkov enega delca na časovno enoto je v_z/L: pri tem pomeni v_z povprečno hitrost delcev in L razdaljo med vzporednima ploskvama, med katerima se giblje delec s komponento hitrosti v tej smeri. Čas enega trka (t) je potem L/ v_z.

Sprememba gibalne količine ene molekule v časovni enoti je sila s katero deluje molekula na steno posode, $F = \Delta p/t = 2mv_z \times v_z/L = 2mv_z^2/L$. Če upoštevamo, da je tlak $p = F/S$ in da obravnavamo dve vzporedni ploskvi $S = 2L^2$, dobimo zvezo za tlak $p = mv_z^2/L^3$, ki ga ustvari molekula plina s komponento hitrostjo gibanja v_z.
Pri oceni povprečne hitrosti molekule moramo upoštevati, da so vse smeri gibanja v prostoru enakovredne, tj. $v_z^2 = v_x^2 = v_y^2$ in ker velja:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

(pri tem pomenijo v_i komponente hitrosti v treh glavnih smereh), dobimo za povprečno hitrost $v_z^2 = v^2/3$. Iz kinetične teorije izračunan celokupni tlak, ki ga povzroča N molekul plina, na steno posode, je: $p = Nm\, v^2/3L^3 = Nm\, v^2/3V$. Za 1 mol plina $N_A = N$ in $N_A m = M$ dobimo:

$$pV = 1/3\, M\, v^2 = nRT$$

Molekule plina se gibljejo v prostoru s hitrostjo v in imajo kinetično energijo $mv^2/2$. Povprečna kinetična energija mola molekul je $Mv^2/2$. Ker je $Mv^2/3 = RT$ dobimo za kinetično energijo mola molekul $E = 3RT/2$. Kinetična energija molekule plina je odvisna samo od temperature. Iz enačbe sledi, da je kinetična energija molekul plina določena s temperaturo T.

Na osnovi kinetične teorije plinov je možno oceniti hitrost molekul pri dani temperaturi. To je hitrost, ki jo imajo molekule zaradi svoje kinetične energije. Molekule se gibajo pod vplivom temperature premočrtno (translacija). Razmerje hitrost molekul plina z različno maso je podano z izrazom:

$$v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$$

Omenjeno razmerje izhaja iz dejstva, da imajo molekule plina pri konstantni temperaturi enako kinetično energijo: $RT = E_K \propto M_1 v_1^2 = M_2 v_2^2$.

Preglednica 2.5: Hitrosti molekul nekaterih reprezentativnih plinov pri 0 ^oC

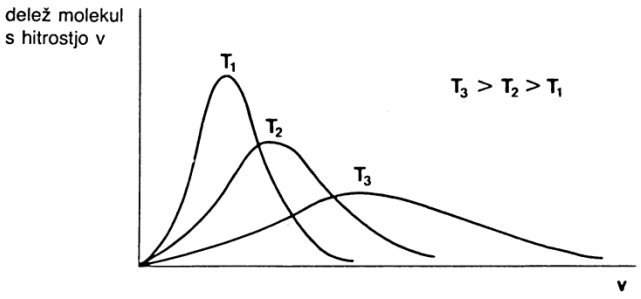
Plin	Hitrost molekul (v) m/s
H_2	1840
N_2	490
O_2	460
Hg	185

Treba je poudariti, da imajo molekule pri dani temperaturi različne kinetične energije oziroma hitrosti. Porazdelitev hitrosti molekul pri dani temperaturi sta izračunala L. C. Maxwell in L. Boltzman leta 1859:

$$v^2 = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \int v^4 e^{-mv/2kT}\, dv$$

Zaradi tega je običajno podana povprečna hitrost molekul plina pri dani temperaturi.

$$(v^2)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$$



Slika 2.8: Porazdelitev hitrosti molekul plina pri različnih temperaturah

3 TERMOKEMIJA

Termokemija obravnava energijske spremembe pri kemijskih reakcijah. Podlaga termokemije je termodinamika, tj. veda, ki proučuje energijske spremembe pri kemijskih in fizikalnih procesih.

Gonilna sila pri vseh kemijskih reakcijah je znižanje energije sistema. Energije ne moremo ustvariti ali uničiti, lahko jo pa pretvorimo iz ene oblike v drugo. Pri gorenju premoga, plina ali nafte pridobivamo električno energijo. Pri gorenju goriva v pogonskem raketnem motorju, se energija pretvori v kinetično energijo vesoljskega plovila.

Enegijo lahko razvrstimo na dva načina; na potencialno energijo in kinetično energijo. *Potencialna* energija je tista, ki je odvisna od lege telesa, npr. potencialna energija predmeta je odvisna od njegove lege in predstavlja energijo gravitacije, napeta vzmet pred sprostitvijo in lega elektronov – njihova lega napram jedru. *Kinetična energija* je povezana z gibanjem, kot npr. zvočni valovi, ki potujejo skozi atmosfero, in ostalo submikronsko gibanje molekul. Nekaj tipičnih oblik kinetične energije: termična energija, mehanska energija, električna energija, elektromagnetno sevanje. Nekaj tipičnih oblik potencialne energije: elektrostatska energija, gravitacijska energija, kemična energija.

3.1 Prvi zakon termodinamike

Energije ni možno niti ustvariti niti uničiti. Notranja energija sistema (E) je funkcija stanja. Spremeni se tako, da sistem okolici odda ali odvzame toploto (Q) ali, da opravi delo.

$$\Delta E = Q + A$$

Pri kemijskih enačbah imamo v večini primerov opraviti z delom, ki ga sistem opravi proti atmosferskemu tlaku ($p\Delta V$). V primeru, ko segrevamo sistem, ki je proti atmosferi odprt, je sprememba notranje energije manjša od toplote, ki se sprosti pri kemijski reakciji Q, za delo, ki ga opravi sistem pri potiskanju zraka iz posode. Če se pri tlaku p spremeni prostornina za ΔV, je opravljeno delo enako $p\Delta V$ in sprememba notranje energije je:

$$\Delta E = Q - p\Delta V$$

Namesto spremembe energije uporabljamo v kemiji iz praktičnih razlogov spremembo entalpije pri stalnem tlaku, ki je podana kot

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Iz obeh omenjenih enačb lahko ocenimo entalpijo:

$$\Delta H = Q - p\Delta V + p\Delta V = Q_p$$

Entalpija je toplotna energija, pri stalnem tlaku.

$$\Delta H = Q_p \text{ (pri stalnem tlaku)}$$

Običajno je pri kemijskih reakcijah sprememba prostornine majhna in sta zato tudi opravljeno delo oziroma odvedena energija zanemarljivi. V takem primeru je entalpija približno enaka notranji energiji sistema $\Delta H \approx \Delta E$. Za kemijske reakcije, pri katerih se sproščajo plini, so značilne sorazmerno velike spremembe prostornine in s tem opravljeno delo. V tem primeru se lahko obe vrednosti razlikujeta tudi za nekaj *kJ*.

V kemiji obravnavamo predvsem prenose energije pri konstantnem tlaku. Če poznamo spremembo entalpije pri kemijskih reakcijah, lahko ugotovimo, koliko toplotne energije se sprosti oziroma porabi pri kemijski reakciji pri konstantnem tlaku. Pri eksotermni reakciji $\Delta H < 0$, se toplota sprošča, medtem ko se pri endotermni reakciji $\Delta H > 0$ toplota porablja.

3.1.1 Določanje entalpijskih sprememb

V kemiji je zelo pomembna sprememba entalpije pri kemijskih reakcijah. Določamo jo z uporabo kalorimetra. Kalorimetrija je merilni postopek s katerim zasledujemo prenos energije pri kemijskih reakcijah v kalorimetru. Tu merimo spremembo temperature sistema, ki jo povzroči prenos energije kemijske reakcije. Če poznamo toplotno kapaciteto kalorimetra C, lahko s spremembo temperature v kalorimetru izračunamo preneseno toplotno energijo sproščeno pri kemijski reakciji. $Q = c_P\, m\, \Delta T$. Pri tem je c_P specifična toplota mddija, m je masa medija v katerem pride do prenosa toplotne energije ΔT je sprememba tempere kalorimetra nastala pri reakciji.

3.2 Entalpija faznih prehodov

Če v posodi vre voda pri normalnem tlaku, je potrebna določena energija za uparjenje vode. Izparilna entalpija vode je:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^o_{izp} = 40{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Za uparjenje 1 mola vode je potrebno približno 40 kJ. Za veliko večino snovi sta izparilna toplota ΔH_{izp} in talilna toplota $\Delta H_{tal.}$ določeni pri standardnih pogojih in podani v preglednicah.

Preglednica 3.1: Standardne talilne entalpije ΔH^o_{tal} in izparilne ΔH^o_{izp}

Snov	Tališče K	ΔH^o_{tal} kJ/mol	Vrelišče K	ΔH^o_{izp} kJ/mol
H_2	13,96	0,12	20,38	0,92
N_2	63,15	0,72	77,35	5,59
O_2	54, 36	0,44	90,18	6,82
H_2O	273,15	6,01	373,15	40,66
NH_3	195,40	5,65	239,73	23,35
CH_4	90,68	0,94	111,96	8,18
C_6H_6	278,65	9,83	353,23	30,8

Taljenje trdnih snovi poteka običajno pri konstantnem tlaku. V tem primeru je entalpija taljenja enaka energiji, ki jo prenese električni grelec pri taljenju dane snovi. Za taljenje 18 g ledu je potrebno 6,01 kJ energije oziroma talilna entalpija ledu pri 0 ^oC je:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^o_{tal} = 6{,}01 \text{ kJ/mol.}$$

Spremembo temperature sistema, ki jo povzroči prenos toplotne energije, merimo v kalorimetru. Če poznamo toplotno kapaciteto kalorimetra C, lahko iz spremembe temperature kalorimetra ΔT določimo toplotno energijo, ki se sprošča ali porabi med nekim procesom, npr. pri taljenju neke snovi, $Q = C\,\Delta T$.

Poleg entalpije prehoda lahko določimo entalpije pri mnogih drugih procesih, npr. sežigno entalpijo, topilno entalpijo, nevtralizacijsko entalpijo (pri nevtralizaciji baz in kislin) in entalpije drugih procesov.

3.2.1 Sežigna entalpija

Iz sežignih entalpij lahko dobimo pomembne podatke. Zlasti pomembno je sežiganje organskih snovi. V tem primeru dobimo vodo in CO_2. Pri gorenju 1mol naravnega zemeljskega plina se sprosti 890,4 kJ energije. Sežigna entalpija metana je torej –890,4 kJ/mol. Ker se pri sežiganju energija sprošča, je po definiciji predznak negativen.

Preglednica 3.2: Standardne sežigne entalpije $\Delta H^o_{sež}$ pri 25 °C

Snov	kJ/mol	Snov	kJ/mol	Snov	kJ/mol
$H_2(g)$	–285,8	$CH_4(g)$	– 890	$C_6H_6(l)$	–3267
C(graf.)(s)	–393	$C_2H_6(g)$	–1561	$C_2H_5OH(l)$	–1367
C(diam.)(s)	–395	$C_8H_{18}(l)$	–6612	CH_3COOH (l)	–875
S(romb.)(s)	–296,9	$C_2H_4(g)$	–1411	$C_6H_{12}O_6(s)$	–2802
S(mon.)(s)	–297,2	$C_2H_2(g)$	–1301		

3.2.2 Tvorbena entalpija

To je sprememba entalpije pri reakciji nastanka enega mola neke spojine iz elementov. Po dogovoru so standardne entalpije elementov v najbolj stabilni obliki enake nič. Za primer lahko navedemo tvorbeno entalpijo metana pri 25 °C:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H^o_{tvor.}\ (298\ K) = -74{,}8\ kJ/mol$$

Referenčne faze so grafit in oba plina. Tvorbena entalpija benzena pri podobnih pogojih je

$$6C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) \qquad \Delta H^o_{tvor}\ (298K) = 49{,}0\ kJ/mol.$$

Med reakcijo se energija lahko porablja ali pa sprošča – entalpija je lahko pozitivna ali negativna. Pozitivna standardna tvorbena entalpija pomeni, da se med reakcijo energija porablja in jo je treba dovajati. Za nastanek 1 mol $C_6H_6(l)$ v standardnem stanju je pri 25 °C treba dovesti 49 kJ energije. Številnih spojin ni možno pripraviti z reakcijo med elementi, ki spojino tvorijo. Sinteza glukoze iz ogljika, vodika in kisika ni izvedljiva. Če segrevamo ogljik in vodik, ne nastane benzen. Standardne tvorbene entalpije so zelo pomembne v kemiji, ker z njimi lahko ocenimo energetske spremembe pri različnih kemijskih reakcijah.

Preglednica 3.3: Standardne tvorbene entalpije $\Delta H^o_{tvor.}$ nekaterih spojin in hidratiziranih ionov pri 25 °C

Spojina	kJ/mol	Spojina	kJ/mol	Ion	kJ/mol
$H_2O(l)$	–285,5	$Fe_2O_3(s)$	–824	$Li^+(aq)$	–340
$H_2O_2(l)$	–188	$SiO_2(s)$	–910	$K^+(aq)$	–252
$NH_3(g)$	–46	$CaCO_3(s)$	–1207	$Mg^{2+}(aq)$	–466
H_2	0	$Al_2O_3(s)$	–1674,1		
Al	0				

Podatki v preglednici so poučni za proces hidratacije, saj kažejo povezavo med ionsko močjo (ionskim potencialom), ki je definirana z razmerjem med nabojem in velikostjo iona q/r in tvorbeno entalpijo $\Delta H_{tvor.}$ Vidimo, da je tvorbena entalpija nastanka hidratiranih ionov z manjšim ionskim radijem (radij K^+ je večji od radija Li^+) in večjim nabojem (naboj Mg^{2+} je večji od naboja Li^+ oziroma K^+) večja. Iz preglednice je razvidno, da je hidratacija odvisna od ionske moči hidratiranih ionov.

3.2.3 Reakcijska entalpija

S pomočjo standardnih tvorbenih entalpij lahko izračunamo standardne reakcijske entalpije, npr. za reakcijo:

$$aA + bB = cC + dD$$

po enačbi:

$$\Delta H_{reak} = (c\Delta H_{tvor,C} + d\Delta H_{tvor,D}) - (a\Delta H_{tvor,A} + b\Delta H_{tvor,B}) = \Sigma\Delta H_{tvor}\,(prod.) - \Sigma\Delta H_{tvor}\,(reak.)$$

Primer:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2(g) = 3H_2O(l) + 2Al(s)$$

$$\Delta H_{reak} = (3\Delta H_{tvor}(H_2O) + \Delta H_{tvor}(Al)) - (\Delta H_{tvor}(Al_2O) + 3\Delta H_{tvor}(H_2)) = \Sigma\Delta H_{tvor\,(prod.)} - \Sigma\Delta H_{tvor\,(reak.)}$$

$$\Delta H_{reak} = 3(-285{,}5\text{ kJ}) - (-1674{,}1\text{ kJ}) = 817{,}6\text{ kJ}$$

Tvorbene entapije elementov so po definiciji nič (Preglednica 3.3).

Standardne reakcijske entalpije lahko neposredno merimo, prav tako tudi standardne tvorbene entalpije za mnogo spojin. V primeru, ko spojine ni mogoče sintetizirati iz elementov uporabljamo dejstvo, da je entalpija funkcija stanja. Zaradi tega je sprememba entalpije odvisna le od začetnega in končnega stanja in ne od načina, kako reakcijo izvedemo, oziroma preko katerih vmesnih produktov reakcija poteče.

Nemški kemik H. H. Hess je meril standardne reakcijske entalpije in ugotovil, da je standardna reakcijska entalpija enaka vsoti standardnih reakcijskih entalpij vmesnih stopenj na katere lahko formalno razdelimo dano reakcijo, oziroma da je toplota, ki se pri neki kemijski reakciji sprosti ali porabi, odvisna le od začetnega in končnega stanja. To ugotovitev imenujemo Hessov zakon.

Z uporabo tega zakona lahko izračunamo standardno tvorbeno entalpijo spojin, ki direktno ne nastanejo, npr. tvorbeno entalpijo metana:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H^o_{tvor} = ?$$

Reakcijo razdelimo na več vmesnih stopenj a, b, in c za katere so poznane reakcijske entalpije:

a) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^o_{sež.} = -395{,}5$ kJ/mol

b) $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\qquad \Delta H^o_{sež.} = -285{,}8$ kJ/mol

c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ $\qquad \Delta H^o_{sež.} = -890{,}4$ kJ/mol

Iz vmesnih stopenj a, b in c z uporabo zveze a + 2b – c sestavimo dano reakcijo:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

Isto računsko shemo uporabimo za izračun standardne tvorbene entalpije metana:

$$\Delta H^o_{tvor}(CH_4) = -395{,}5\text{ kJ/mol} + (2 \times -285{,}8\text{ kJ/mol}) - (-890{,}4\text{ kJ/mol}) = -76{,}7\text{ kJ/mol}$$

3.2.4. Vezne entalpije

Reakcijska entalpija je posledica sprememb, ki nastanejo ob prekinitvi starih vezi in nastanku novih. Pri določevanju veznih entalpij naletimo na težave, ker vezi niso ekvivalentne. To vidimo najlepše na praktičnem primeru molekule metana.

Gre za pojav, ko se pri odcepitvi atoma iz molekule spremeni elektronska konfiguracija molekule oziroma radikala in s tem vezna entalpija preostalih še vezanih atomov v molekuli. Da se ognemo težavam, ki nastanejo zaradi različnih vrednosti veznih entalpij enakovrednih vezi v molekuli, podajamo običajno povprečne vrednosti za vezne entalpije vezi.

$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g)$	$\Delta H^o_{(298K)} = 426$ kJ/mol
$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g)$	$\Delta H^o_{(298K)} = 439$ kJ/mol
$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g)$	$\Delta H^o_{(298K)} = 453$ kJ/mol
$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g)$	$\Delta H^o_{(298K)} = 347$ kJ/mol
$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$	$\Delta H^o_{(298K)} = 1665$ kJ/mol

Povprečna vrednost energije vezi je 1665/4 kJ/mol = 416 kJ/mol.

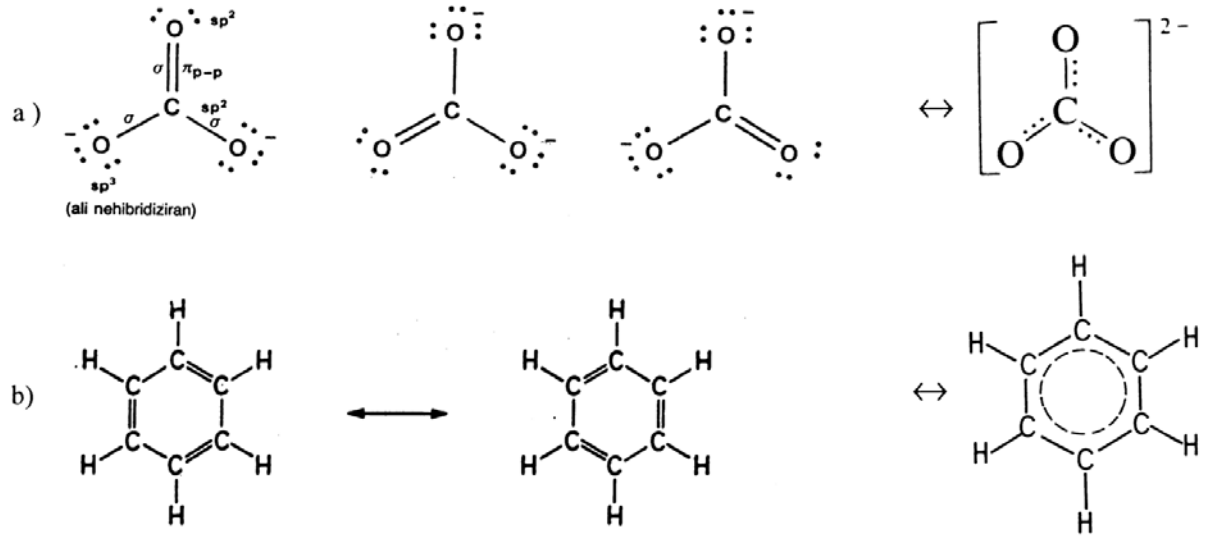
Preglednica 3.4: Srednje entalpije vezi ΔH^o_{vez}

Vez	kJ/mol	Vez	kJ/mol	Vez	kJ/mol
H–H	435	F–F	184	H–O	462
C–C	348	Cl–Cl	242	C–O	360
Si–Si	176	I–I	151	C–N	305
N–N	163	H–F	562	C=N	613
N=N	409	H–Cl	431	C≡N	890
N≡N	944	H–Br	366	C–F	484

3.2.5 Delokalizacijska entalpija

Pri določevanju tvorbene entalpije benzena iz ustreznih srednjih veznih entalpij za vezi C–H in C–C lahko izračunamo vrednost 209 kJ/mol, medtem ko je z eksperimentom določena vrednost za 49 kJ/mol manjša in znaša 160 kJ/mol. Razlika, ki je v tem primeru relativno velika, nastane zaradi delokalizacijskega učinka elektronov.

Delokalizacija elektrona je pojav, pri katerem se poveča prostor, v katerem se giblje (valuje) elektron. Ta prostor se poveča, ker se orbitale pri tvorbi kemijske vezi prekrivajo in elektroni se lahko gibajo v prostoru, ki ga obvladujeta obe orbitali atoma. V kemijski vezi oziroma molekulski orbitali (MO), ki tako vez predstavlja, je elektron bolj delokaliziran kot v atomskih orbitalah. Zaradi delokalizacije elektronov se poveča stabilnost spojin oziroma večatomnih ionov. Eden bolj znanih primerov je gotovo organska spojina benzen. Pri benzenu je npr. delokalizacija elektrona velika, poteka po celem benzenovem obroču, slika 3.1b. V anorganskih večatomnih ionih, kot so npr. CO_3^{2-} (§ 17.8.2) in NO_3^- (§ 16.6.6), pa poteka delokalizacija elektronov preko kisikovih atomov, kar poveča njihovo stabilnost.



Slika 3.1: Dva enakovredna načina prikazovanja delokalizacije elektronov v večatomnih ionih oziroma molekulah a) delokalizacija elektronov v večatomnem ionu CO_3^{2-} in b) v benzenu

Poznamo še različne druge kemijske reakcije in spremembe ter njim pripadajoče entalpije: a) disociacijske entalpije ($\Delta H_{\text{dis.}}$), b) sublimacijske entalpije ($\Delta H_{\text{subl.}}$), c) ionizacijske entalpije (I_{ion}) in d) entalpija vezave elektrona ($E_{\text{el.af.}}$), ki jo imenujemo tudi elektronska afiniteta:

a) pri disociaciji dvoatomne molekule: $Cl_2\,(g) \rightarrow 2Cl(g)$ $\Delta H_{\text{dis.}}\,(298\text{K}) = 121$ kJ/mol

b) pri sublimaciji: $Na(s) \rightarrow Na(g)$ $\Delta H_{\text{subl.}}\,(298\text{K}) = 108$ kJ/mol

Atomizacijska energija je enaka standardni sublimacijski entalpiji, če so elementi v plinu v enoatomni obliki.

c) pri ionizaciji atoma: $Na(g) \rightarrow Na(g)^+ + e^-$ $I_{ioniz.} = 496$ kJ/mol

d) pri vezavi elektrona: $Cl(g) + e^- \rightarrow Cl(g)$ $E_{el.af.}$ (298K) = 349 kJ/mol

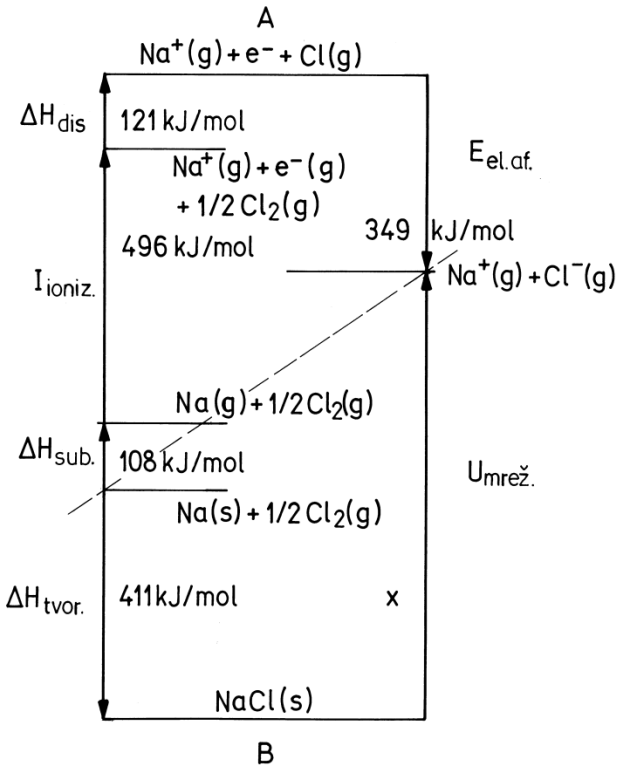
3.2.6 Mrežne entalpije in Haber - Bornov cikel

Mrežna entalpija je merilo za energijo ionske kristalne mreže. Pri tem procesu kristalna mreža razpade na ustrezne ione, npr. v primeru kristalne mreže NaCl:

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta U_{mrež.} = 787 \text{ kJ/mol}$$

Mrežno energijo lahko izračunamo posredno iz drugih podatkov s pomočjo Haber- Bornovega cikla, slika 3.2. Reakcijo razcepa mreže smiselno razdelimo na več stopenj in sestavimo cel zaključen krog (cikel). Pri tem tvori mrežna entalpija U_{NaCl} en člen v tem krogu.

Omenjen postopek izkorišča dejstvo, da je tudi mrežna energija funkcija stanja in ne poti po kateri pridemo do tega stanja. Na sl .3.2 je prikazan krog-cikel, ki ponazarja, da lahko pridemo do stanja v katerem imamo zmes ionov, ki niso povezani po dveh različnih poteh: i) preko nastanka kristalne mreže NaCl iz elementov in nato disociacija kristalne mreže oziroma, ii) preko disociacije, sublimacije, ionizacije in elektronske afinitete posameznih elementov.



Slika 3.2: Shematski prikaz energijske bilance za ionsko mrežo NaCl v Haber - Bornovem ciklu

Empirični izraz za mrežno energijo v Haber – Bornovem ciklu:

$$A = B$$

$$\Delta H_{sub.} + I_{ioniz.} + \Delta H_{dis.} + E_{el.af.} = U_{mrež.} + \Delta H_{tvor.}$$

$\Delta U_{mrež.}$ = energija ionske kristalne mreže NaCl

$\Delta H_{tvor.}$ = tvorbena entalpija nastanka spojine NaCl

$\Delta H_{sub.}$ = sublimacijska entalpija natrija

$I_{ioniz.}$ = ionizacijska energija natrija Na

$\Delta H_{dis.}$ = disociacijska energija Cl_2 (ali E_{vez})

$E_{el.af.}$ = elektronska afiniteta (entalpija vezave elektrona) klora Cl

3.3 Entropija in drugi zakon termodinamike

Naravne spremembe so tiste, ki potekajo spontano oziroma same od sebe. Vsi naravni procesi imajo nekaj skupnega: za vse je značilno povečanje razpršenosti energije in snovi, tj. prehajanje toplote v okolico, razširjanje plina v vakuum, razširjanje parfuma v sobi in sladkorja v kavi. Molekule se neurejeno gibljejo in zato se širijo po prostoru, poveča se razpršenost snovi in z njo stopnja nereda.

Entropijo lahko izrazimo tudi s stopnjo nereda $S = kT \ln W$. Pri tem sta k Boltzmanova konstanta in W verjetnost nekega stanja, ki povzroča določeno stopnjo nereda. Ker je verjetnost nereda pri plinih velika, imajo plini veliko entropijo.

Drugi zakon termodinamike pravi: Pri vsaki naravni spremembi se celotna entropija, to je entropija sistema in okolice, poveča.

3.3.1 Entropija snovi

Entropijo snovi označimo s črko S oziroma kot molsko entropijo (S_m). Standardna molska entropija je entropija na enoto množine snovi v njenem standardnem stanju pri določeni temperaturi, običajno pri sobni temperaturi. Sprememba entropije je definirana kot $\Delta S = - Q/T$, tj. prenešena toplotna energija pri določeni temperaturi. Pri tem se prenese energija reverzibilno, kar je odvisno od načina kako je izveden prenos energije. Z laboratorijskim preizkusom izmerimo lahko entropijo snovi tako, da merimo prenos toplote Q pri določenih temperaturah.

Pri tem privzamemo, da je entropija snovi pri absolutni ničli (0 K) enaka nič. Primer: standardno molsko entropijo kisika (O_2) pri sobni temperaturi dobimo, če določimo in seštejemo vse prispevke entropije od absolutne ničle do sobne temperature. Teh prispevkov je pet: 1 – entropija segrevaja kisika od 0 K do tališča, 2 – entropija talilne toplote, 3 – entropija segrevanja tekočega kisika do vrelišča, 4 – entropija izparilne toplote ($Q_{izparilna} / T_{vrelišča} = S_{izparilna}$) in na koncu še prispevek 5 – entropijo segrevanja plina od vrelišča 97 K pa do sobne temperature 298 K ($S_{segrevalna} = \int (C_p m/T) dT$). Ko seštejemo teh pet prispevkov, dobimo vrednost za standardno molsko entropijo kisika $S^o_m = 205$ *J/(mol K)*, ki je navedena v tabelah, preglednica 3.5. Tako dobljene standardne molske entropije so tabelirane za mnoge spojine.

Velikosti standardnih molskih entropij se močno razlikujejo. Standardne molske entropije plinov so si po velikosti podobne in mnogo večje od standardnih molskih entropij trdnih snovi. Razlog je v tem, ker je energija plinov posledica gibanja molekul in ker so molekule razpršene v veliki prostornini. Standardne molske entropije trdnih snovi so majhne, ker sta energija in masa zbrani v majhnem prostoru. Tudi standardna molska entropija kompleksnih spojin je velika, ker so le te sestavljene iz velikega števila atomov, med katerimi se lahko porazdeli energija. Vrednost standardnih molskih entropij za tekočine so nekje med vrednostmi za pline in za trdne snovi.

Preglednica 3.5: Standardne molske entropije S^o_m pri 25 °C

Trdne snovi	J/mol K	Tekočine	J/mol K	Plini	J/mol K
Fe	27	H_2O	70	H_2	130
Fe_2O_3	87	C_6H_6	173	N_2	191
Saharoza	360	CH_3COOH	160	O_2	205

3.3.2 Spremembe entropije

Spremembo entropije pri kemijskih reakcijah lahko izračunamo iz standardnih molskih entropij, ki so podane v tabelah npr. v preglednici 3.4. Tako lahko izračunamo spremembo standardne reakcijske entropije (ΔS^o_r) za oksidacijo čistega železa v kisiku pri 1 baru in ga obravnavamo kot spremembo entropije sistema – reaktanti in produkti.

Standardna reakcijska entropija oziroma standardna entropija za reakcijo s splošno enačbo je:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta S^o_r = (cS_{m,C} + dS_{m,D}) - (aS_{m,A} + bS_{m,B})$$

in za oksidacijo železa: $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$ $\Delta H^o_{tvor} = -1648$ kJ/mol

$$\Delta S^o_r(\text{sistema}) = 2 \times S^o_{Fe2O3} - (4 \times S^o_{Fe} + 3 \times S^o_{O2}) =$$

$$\Delta S^o_r(\text{sistema}) = 2\times 87 \text{ J/K mol} - (4 \times 27 \text{ J/K mol} + 3 \times 205 \text{ J/K mol}) = -549 \text{ J/(K mol)}$$

Iz ocene, ki smo jo naredili, vidimo, da se pri reakciji oksidacije železa entropija zmanjša. Zmanjša se zaradi dveh procesov: plin (kisik) se iz prostora, kjer se giblje neurejeno, lokalizira v spojini (oksidu železa), in delno zato, ker je reakcija eksotermna. To pomeni, da je v produktih razpršene manj energije kot v reaktantih.

Reakcija je eksotermna in toplota se širi v okolico. Smer omenjene reakcije je smer naravne spremembe. Ta teče v smeri od reaktantov, kjer je energija v vezeh, ki povezuje delce v kovini in v molekulah kisika, do produktov, kjer je del energije lokaliziran v "majhnem prostoru" (rja). Ostali del energije reakcije se sprosti v okolico.

Pri oksidaciji železa se entropija zmanjšuje, vendar je reakcija kljub temu spontana. Upoštevati je treba tudi spremembo entropije okolice, ki jo dobimo iz energije ΔH^o_{tvor}, ki je v okolico prešla pri eksotermnem procesu. Oksidacija železa je eksotermna reakcija.

$$\Delta S^o_r \text{ (okolica)} = -\Delta H^o_r / T = -(-1648 \text{ kJ mol}^{-1}/298 \text{ K}) = 5527 \text{ J/(K mol)}$$

Po drugem zakonu termodinamike se pri vsakem spontanem procesu celotna entropija sistema poveča. Če je reakcija, ki jo proučujemo, res spontan proces, se mora celotna entropija, to je ΔS^o_r (celotna), povečati v skladu z definicijo drugega zakona termodinamike.

Sprememba celotne entropije:

$$\Delta S^o_r \text{ (celotna)} = \Delta S^o_r \text{ (okolice)} + \Delta S^o_r \text{ (sistema)} = -\Delta H^o_{tvor}/T \text{ (okolice)} + \Delta S^o_r \text{ (sistema)} =$$

$$= 5527 \text{ J/K mol} + (-549{,}9 \text{ J/K mol}) = 4977 \text{ J/K mol}$$

Spremembo entropije sistema smo izračunali iz preglednic za standardne molske entropije, medtem ko je entropija okolice podana s toplotno energijo $-\Delta H^o_r/T$, ki jo je sistem oddal med eksotermno reakcijo (oksidacijo). Negativni predznak je v skladu z dejstvom, da se pri eksotermni reakciji, pri kateri preide energija v okolico, entropija poveča.

Obstaja neke vrste "tekmovanje" med lokalizacijo energije in mase, do katere pride, ko v prostoru razpršene molekule plina reagirajo v trdno snov z dosti manjšo prostornino, in med razpršitvijo energije, ki se sprosti v okolico zaradi kemične reakcije. Razmejitev omenjenih procesov je možna z vpeljavo nove funkcije stanja, z entropijo.
Običajno enačbo celokupne entropije preoblikujemo in jo pišemo v obliki;

$$-T\Delta S^o_r \text{ (celotna)} = \Delta H^o_r \text{ (okolica)} - T\Delta S^o_r(\text{sistem})$$

Novo veličino $-T\Delta S^o_r$ (celotna) preimenujemo v standardno prosto entalpijo ali Gibbsovo energijo, s simbolom ΔG^o_{tvor}. Standardne proste entalpije so tabelirane:

$$\Delta G^o_{tvor} = \Delta H^o_{tvor} - T\Delta S^o_r$$

Pri oksidaciji železa se močno poveča entropija in reakcija je spontana, kar je termodinamski vzrok za rjavenje železa. Vidimo tudi, da je največji delež spremembe entropije, ki v bistvu odloča o spontanosti procesa, velika eksotermna tvorbena entalpija nastanka železovega oksida ΔH^o_{tvor}.

V večini primerov reakcij je entropijski delež manjši od entalpije, $\Delta H^o_{tvor} >> T\Delta S^o_r$ in lahko ocenimo, da velja $\Delta G^o_{tvor} \approx \Delta H^o_{tvor}$. To je seveda groba poenostavitev. Za eksotermne reakcije je ΔH^o_{tvor} negativen in potem prav tako $\Delta G^o_{r.}$. Zaradi tega so zelo pogosto spontane reakcije tudi eksotermne reakcije. Endotermne reakcije so spontane le, če je entropijski del $T\Delta S^o_r$ dovolj velik. Le v tem primeru je izraz $\Delta G^o_{tvor} = \Delta H^o_{tvor} - T\Delta S^o_r$ negativen.

Gonilna energija pri spontanih eksotermnih reakcijah je velika količina energije, ki preide v okolico. Gonilna sila pri endotermnih reakcijah pa je velika količina entropije, ki se proizvede v sami reakcijski zmesi.

Preglednica 3.6: Standardne proste tvorbene entalpije G^{o}_{tvor}

Trdne snovi	kJ/mol	Tekočine	kJ/mol	Plini	kJ/ mol
Fe_2O_3	–742	H_2O	–237	NH_3	–16
KCl	–408	H_2O_2	–120	NO_2	51
NH_4Cl	– 203	CH_3OH	–166	N_2O_4	98
Al_2O_3	–1582			$^{*}O_2$	0
				$^{*}H_2$	0

*Standardna prosta entalpija elementov je nič

Prosta entalpija je povezana tudi s kontanto kemijskega ravnotežja. Ta zveza je ena pomembnejših enačb kemijske termodinamike:

$$\Delta G^{o}_{tvor} = -RT \ln K$$

Na levi strani je veličina, ki jo lahko izračunamo. S pomočjo te enačbe lahko izračunamo ravnotežne konstante za reakcije, ki nas zanimajo, in s tem delež reakcijskih produktov pri danih pogojih. Poleg tega nam prosta entalpija pove, kolikšen delež pri reakciji sproščene energije je vezan na spremembe v okolici, kolikšen delež pa lahko koristno porabimo za delo.

V primeru rjavenja železa lahko uporabimo energijo ΔH^{o}_{tvor} = –1648 kJ/mol, ki se sicer porabi za segrevanje okolice. V primeru, da potrebujemo energijo za opravljanje dela, npr. za električno delo, moramo odšteti delež energije, ki jo potrebuje sistem, da »funkcionira«, tj. za gibanje molekul. Ta znaša $-T\Delta S^{o}_{r}$= –298K × (–549,4) J/K = 164 kJ/mol. Za koristno delo se da porabiti le ΔG^{o}_{tvor}= –1648 kJ/mol + 164 kJ/mol) = –1484 kJ/mol.

Elektrokemijski členi so viri električnega dela. Če poznamo prosto entalpijo reakcije, ki v njih poteka, lahko ocenimo maksimalno delo, ki ga lahko pri reakciji dobimo.

Elektrokemijski členi proizvajajo električno napetost in so vir električnega dela. Poglejmo primer gorivne celice O_2/H_2 (§ 10.8.3), ki pretvarja energijo kemične reakcije v električno energijo. Izkoristek pretvorbe je velik. V gorivnem členu poteka reakcija:

$$2H_2\,(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Sprememba proste entalpije za kemijsko reakcijo, ki poteka v gorivnem členu, je (preglednica 3.6):

$\Delta G_{tvor}{}^{o} = [2G_{t}{}^{o}(H_2O,l)] - [2G_{t}{}^{o}(H_2) + G_{t}{}^{o}(O_2)] = [2(–237)]$ kJ/mol – [2(0) + (0)] kJ/mol = – 474 kJ/mol

$$\Delta H_{tvor.} = 2(–285{,}8) \text{ kJ/mol} = –571{,}6 \text{ kJ/mol} \quad \text{(Preglednica 3.3)}$$

$$\Delta G_{tvor}{}^{o} - \Delta H_{tvor.} = -T\Delta S = 97{,}6 \text{ kJ/mol}$$

82,92 % energije nastale pri sežigu, se lahko uporabi za električno delo.

4 PERIODNI SISTEM

4.1 Izvor elementov

Na podlagi dejstva, da se vesolje širi, vlada trenutno prepričanje, da je bilo pred 15 milijardami let vesolje skoncentrirano v zelo majhnem prostoru in je eksplodiralo. Ta dogodek imenujemo »veliki pok«. Temperatura takoj po poku, tj. po eksploziji, je bila okoli 10^9 K. Osnovni delci, nastali po poku, so imeli preveliko kinetično energijo, da bi lahko prišlo do vezave med delci v tvorbe, kot jih poznamo danes.

Vesolje se je hitro ohlajalo in delci so se pod vplivom močnih sil kratkega dosega privlačili v jedra. Ko je temperatura še padla, so prišle do izraza med električno nabitimi delci in jedrom še elektromagnetne sile daljšega dosega. Nastali so atomi. Po približno dveh urah je padla temperatura vesolja tako močno, da so nastali prvi elementi, atomi vodika (89%) in helija (11%). Ta dva elementa sta še danes najpogostejša elementa v vesolju. Posedica jedrskih reakcij je vrsta različnih elementov, ki jih danes poznamo. Najprej so se pod vplivom gravitacijskih sil združevali oblaki atomov vodika in helija. Pod vplivom gravitacijskih sil in zaradi visoke temperature in velike gostote so se sprožile jedrske reakcije – fuzija (zlivanje jeder), ki poteka še danes na Soncu in ostalih zvezdah. Vsi elementi, ki jih poznamo danes, so nastali iz osnovnih, sub-atomskih delcev.

Elementi z vrstnim številom do 26 so nastali v zvezdah in so produkt zlivanja jeder. Velika energija se sprošča, ko se združujejo jedra med seboj, pri tem pa nastajajo elementi z višjim vrstnim številom Z, (§ 21.6.4) npr. pri reakciji:

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O}$$

se sprosti 7,1 MeV energije. Podobne reakcije so se nadaljevale in nastajali so naravni elementi in njihovi izotopi. Danes te elemente razvrščamo v periodni sistem. Vendar je bilo v bližnji preteklosti opravljenih mnogo raziskav, na osnovi katerih so odkrili elemente v naravi in ustvarili toliko znanja, da so lahko te elemente razporedili v skupine po sorodnih kemijskih lastnostih v periodni sistem, kot ga poznamo danes.

Elementi se razlikujejo po vrstnem številu *Z*, ki je enako številu protonov v jedru. Mnogi elementi imajo izotope z enakim številom protonov v jedru in različnim številom nevtronov - imajo različno masno število. Število protonov in nevtronov v jedru je masno število. Znani so npr. trije izotopi vodika z masnimi števili: 1, 2 in 3, $^{1}_{1}\mathrm{H}$ (vodik), $^{2}_{1}\mathrm{H}$ (devterij) in $^{3}_{1}\mathrm{H}$ (tritij).

4.1.1 Zgodovinski razvoj periodnega sistema

Z odkritjem večjega števila elementov v prvi polovici 19. stoletja je nastala težnja, da se elementi razvrstijo po kemijskih lastnostih. Prvi je poskušal to narediti Döbereiner leta 1829. Ugotovil je, da so si nekateri elementi zelo podobni. Našel je skupine s po tremi podobnimi elementi. Imenoval jih je triade.

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Njegov sodobnik Newlands je 1863. prav tako proučeval tedaj znane elemente periodnega sistema. Razvrstil je elemente po rastoči atomski masi in ugotovil, da se kemijske lastnosti vsakega osmega elementa pogosto ponavljajo. Razporedil jih je v sedem skupin po sedem elementov. Zaradi podobnosti z oktavami v glasbi jih je imenoval oktave (1864). Nekaj let pozneje je D. I. Mendeljejev sestavil sistem po relativnih atomskih masah. Elemente je razvrstil v šest navpičnih skupin. V obrazložitvi periodnega sistema je zapisal:

- velikost relativne atomske mase določa lastnosti elementa,
- elementi, razvrščeni po njihovi velikosti, kažejo periodične lastnosti; po določenem številu
- elementov sledijo elementi s podobnimi lastnostmi,
- elemente, ki manjkajo v ustrezni skupini, je treba še odkriti,
- relativne mase morajo ustrezati položaju elementa v sistemu, če pa se ne ujemajo, jih je potrebno korigirati.

Mendelejev je 1869. s svojimi predpostavkami dal osnovo periodnemu sistemu. Njegov sistem je temeljil v glavnem na kemijskih lastnostih elementov v odvisnosti od atomske mase.

Njegov sodobnik Lothar Mayer je na osnovi odvisnosti fizikalnih lastnosti elementov, atomske prostornine, tališča in vrelišča od relativne atomske mase, ugotovil periodične lastnosti nekaterih elementov in na osnovi teh podatkov sestavil periodni sistem elementov.

Mendelejev se je proslavil z napovedjo lastnosti novih, do tedaj še neznanih elementov, kot so npr. Sc(44), Ga (68), Ge (72).

Primerjava napovedanih lastnosti elementa Ge s kasneje izmerjenimi lastnostmi.

Napovedal Mendeljejev	Ugotovil Winkler
$A_r = 72$	$A_r = 72{,}6$
$\rho = 5,\ 5\ g/cm^3$	$\rho = 5,\ 36\ g/cm^3$
formula oksida EO_2	GeO_2
klorid ECl_4 tekoč	$GeCl_4$ tekoč

4.2 Periodni sistem elementov

Elementi so razvrščeni v sedem horizontalnih vrst od 1 do 7, ki jih imenujemo periode. Sem je uvrščena tudi zelo kratka perioda, ki jo sestavljata le dva elementa H in He. Sledita dve relativno kratki periodi, katerih vsaka vsebuje po osem elementov z atomskim številom od 3 do 10 (od litija do neona) oziroma od 11 do 18 (od natrija do argona); nato sledita dve periodi s po osemnajstimi elementi od kalija 19 do kriptona 36 in od rubidija 37 do ksenona 54. Pod njo sta daljši periodi, ena z 32 elementi od cezija 55 do radona 86 in druga, ki je nepopolna, z elementi od francija 87 do copernicija 112.

Vsaka perioda se prične z alkalijskim elementom in konča z žlahtnim plinom. Periode so razdeljene v vertikalne kolone ali skupine od I. do VIII. Elementi skupine imajo podobne kemijske lastnosti. Elementom od I. do VIII. skupine pravimo reprezentativni elementi. Sestavljeni so iz *s*-bloka s konfiguracijo valenčnih elektronov s^1 in s^2 in *p*-bloka s konfiguracijo valenčnih elektronov od s^2p^1 do s^2p^6. Vsi elementi skupine imajo enako konfiguracijo valenčnih elektronov, kljub temu da se razlikujejo v glavnem kvantnem številu. Število valenčnih elektronov je enako številu skupine.

Med *s*-blokom in *p*-blokom je *d*-blok s konfiguracijo valenčnih elektronov od s^2d^1 do s^2d^{10}, pri katerem se polnijo *d*-orbitale. Elemente *d*-bloka običajno obravnavamo skupaj, ker so razlike med skupinami znotraj *d*-bloka dosti manj pomembne. Podobno kot reprezentativne elemente obravnava ta učbenik tudi prehodne elemente po stranskih skupinah (vertikalah) od I do VIII.

Stranske skupine periodnega sistema se začnejo pri III. stranski skupini z elementom skandijem Sc s konfiguracijo treh valenčnih elektronov s^2d^1 do VII. stranske skupine, ki se prične z elementom manganom Mn s konfiguracijo sedmih valenčnih elektronov s^2d^5. Sledi VIII. stranska skupina, ki združuje tri stranske skupine, ki se pričnejo z elementi Fe, Co in Ni z elektronskimi konfiguracijami s^2d^6, s^2d^7 in s^2d^8. Znotraj teh treh skupin elektronska kofiguracija ni enotna. V *d*-bloku sta po VIII. stranski skupini še dve stranski skupini s konfiguracijo elektronov s^2d^9 in s^2d^{10}, ki ju obravnavamo kot I. in II. stransko skupino periodnega sistema. V II. stranski skupini so elementi: kadmij, cink in živo srebro, ki po definiciji prehodnih elementov, tj. da se polnijo *d*-orbitale, ne spadajo v skupino elementov *d*-bloka.

V III. stranski skupini obravnava učbenik poleg skandija Sc, itrija Y, lantana La in aktinija Ac tudi lantanoide in aktinoide. Ti dve skupini imata elektronsko konfiguracijo od $s^2d^{10}f^1$ do $s^2d^{10}f^{14}$. Vsaka od

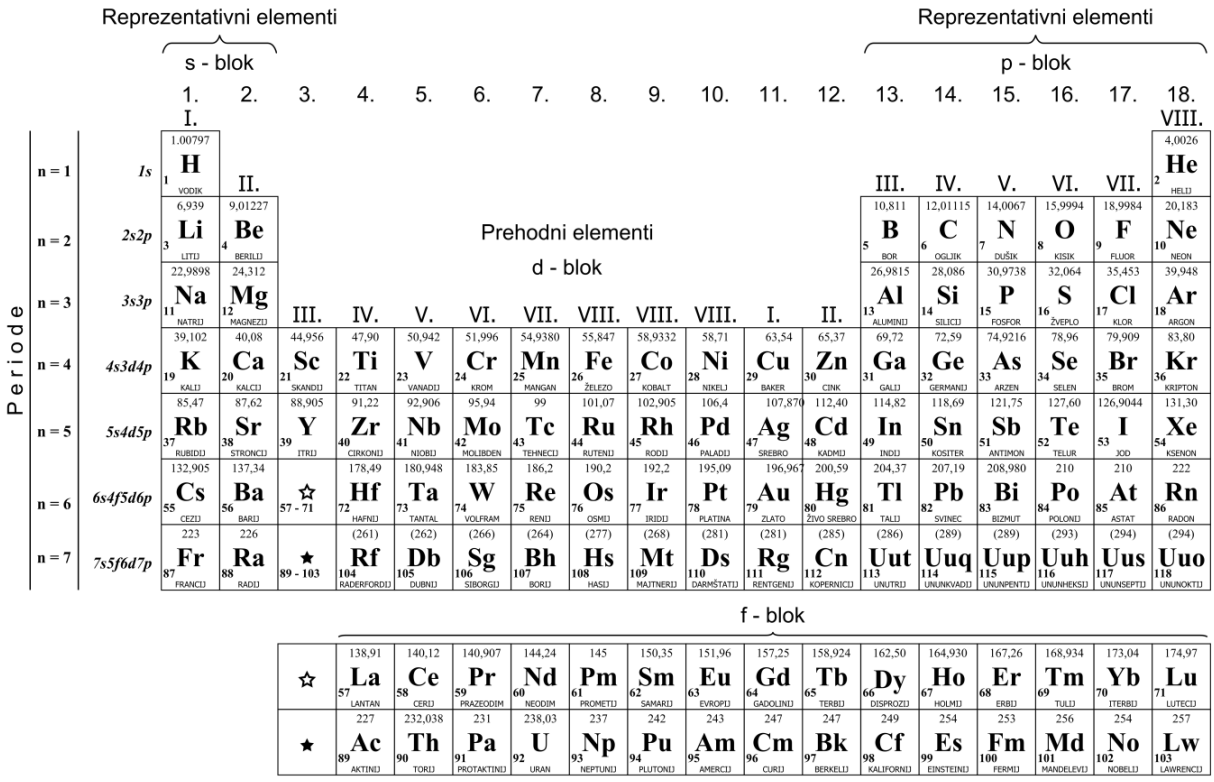
teh dveh skupin ima po 14 elementov. Skupina prehodnih elementov, ki sledi lantanu v šesti periodi, se imenuje lantanoidna skupina po elementu lantanu 57, s katerim se prične in teče do elementa Hf 72. Ti elementi se imenujejo tudi redkozemeljski elementi. Njihovim atomom se polnijo 4*f*-orbitale.

Skupino prehodnih elementov, ki sledi aktiniju v 7. periodi, imenujemo aktinoidi po elementu aktiniju Ac $Z = 90$, s katerim se omenjena perioda prične, konča se pa se z elementom kopernicijem Cn $Z = 112$. Za tem elementom so znani še drugu elementi, ki jih učbenik ne navaja. Njihovim atomom se polnijo 5*f*-orbitale. Po analogijo z ostalimi bloki obravnavamo ti dve skupini elementov v okviru *f*-bloka.

Glavna značilnosti *s*-bloka je, da so znotraj njega elektropozitivne kovine, ker zlahka oddajo svoje valenčne elektrone. Elementi *p*-bloka so si med seboj bolj različni. Na levi strani bloka so kovine kot aluminij, na desni strani bloka so pa elektronegativne nekovine kot npr. klor in kisik ter žlahtni plini. Na diagonali, ki se začne pri siliciju in poteka navzdol proti telurju, so metaloidi (polkovine): bor, silicij, germanij, arzen, antimon, telur in polonij, ki imajo najizrazitejše vmesne lastnosti.

V *d*-bloku so vsi elementi kovine. Po kemijskih lastnostih so ti elementi med elektropozitivnimi kovinami *s*-bloka in manj elektropozitivnimi elementi na levi strani *p*-bloka, zato jih imenujemo prehodni elementi.

Tudi v *f*-bloku so vsi elementi kovine. Ti elementi so manj pomembni kot elementi ostalih blokov z nekaterimi izjemami, kot je npr. element uran, ki je bistveno zaznamoval znanstveni, tehnični in gospodarski razvoj naše civilizacije v prejšnjem stoletju.



Slika 4.1: Periodni sistem*

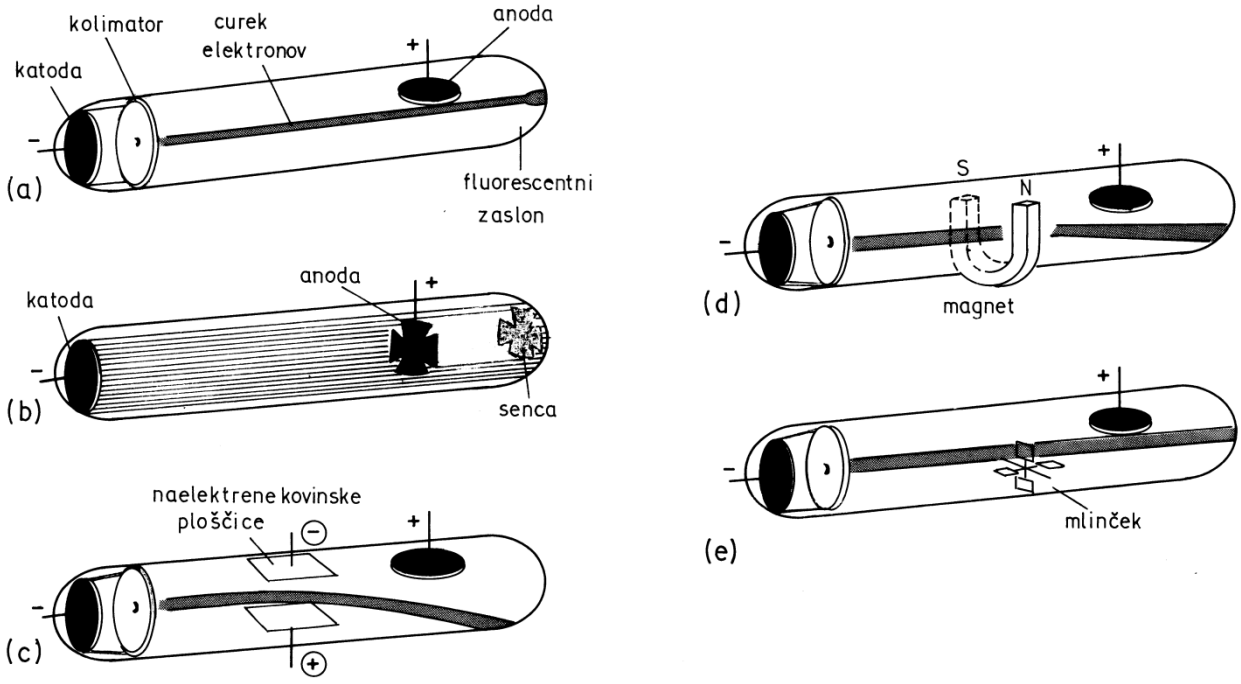
*V zadnjem času se uveljavlja enotna oznaka glavnih in stranskih skupin v priodnem sistemu od 1. do 18. skupine.

4.3 Zgradba atoma in elementarni delci

Prvi delec, odkrit v atomu, je bil elektron, ki je negativno nabit delec. Njegovo razmerje med maso in nabojem (m/e) so izmerili iz njegovega uklona v magnetnem polju. Naboj elektrona je določil Milliken z domiselnim eksperimentom, v katerem je uravnotežil težo oljne kapljice ($F = mg$) in elektrostatsko silo ($F = eE$) v prostoru električnega kondenzatorja. Pozneje so opravili preizkuse z uklonom elektronov na kristalih in dokazali njihovo valovno naravo.

Drugi osnovni delec (proton) nastane, če vodikov atom izgubi elektron. Proton je za kemijo izjemnega pomena, je 1837-krat težji od elektrona in ima enako velik, vendar pozitiven naboj. Ker je število elektronov v atomu enako številu protonov, je atom nevtralen.

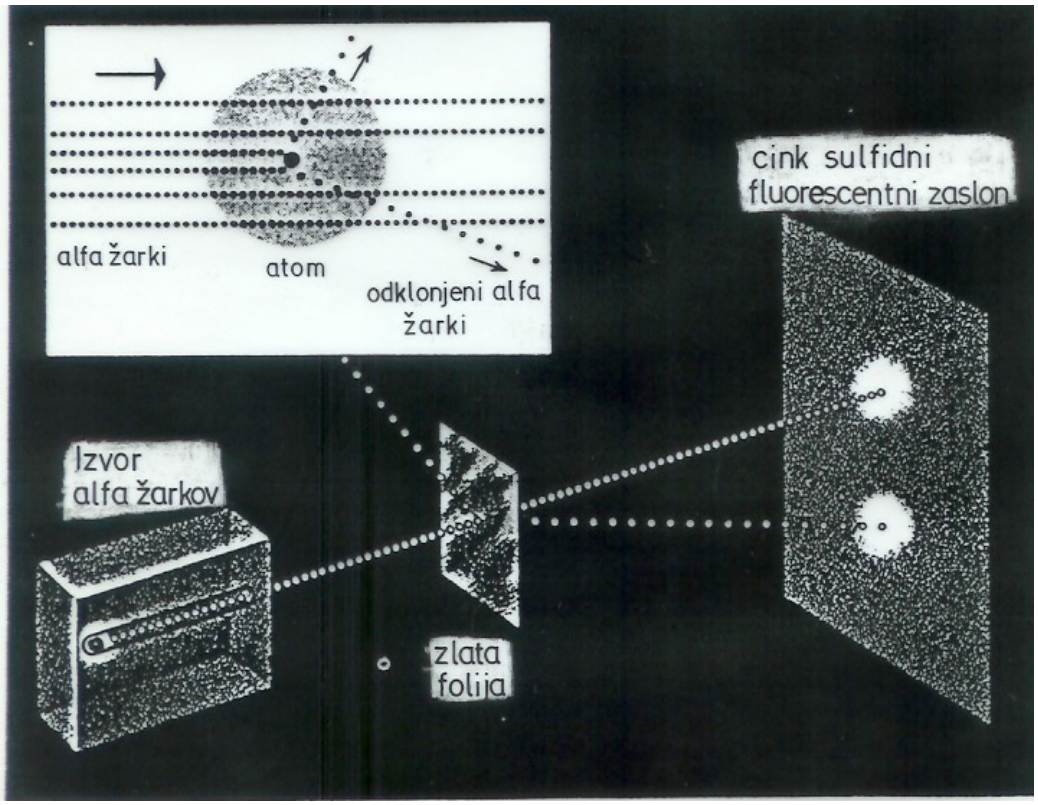
Če kovino segrejemo, le-ta emitira elektrone. Elektroni zaradi termične energije pridobijo zadostno izstopno energijo in zapustijo kovino z določeno kinetično energijo. V električnem polju se elektroni pospešijo, v magnetnem polju pa se odklonijo. Za omenjene procese je potreben dober vakuum, sicer preostale molekule v prostoru ovirajo elektrone pri pospeševanju v električnem polju oziroma pri odklonu v magnetnem polju. Zaradi tega je opis fizikalnih lastnosti elektrona tesno povezano s tehniko doseganja visokega vakuuma.



Slika 4.2: **Shema poskusov s katodnimi žarki, ki so osvetlili njihovo fizikalno naravo: a) katodna cev, v kateri nastane curek elektronov (katodnih žarkov), ki je opazen na fluorescentnem zaslonu: b) objekt postavljen v curek, naredi na zaslonu senco, c) katodni žarki imajo negativen naboj, kar dokazuje njihov odklon v električnem polju, d) interakcija katodnega žarka z magnetnim poljem je v skladu z negativnim nabojem katodnih žarkov, elektroni se v magnetnem polju odklanjajo in e) katodni žarki oziroma elektroni imajo maso in s tem povezano gibalno količino, ker vrtijo lopatičasto kolesce (mlinček) na svoji poti.**

Znanstveniki so porabili veliko časa in iznajdljivosti, da bi postavili primeren model atoma. Največ informacij o zgradbi atoma je dal eksperiment, ki ga je napravil Rutherford, ko je obstreljeval tanko zlato folijo debeline 1000 atomov z žarki alfa. Večina žarkov je šla skozi folijo z minimalno spremembo smeri (1°). Revolucionarno pa je bilo odkritje, da so se nekateri žarki odbili in spremenili smer za 90° in več. Iz števila zadetkov proti številu odklonov 1/20 000 so ugotovili, da sestavlja atom velik del praznega prostora, ki ga izpolnjujejo elektroni, in da je vsa masa zbrana v jedru atoma.

Atomi imajo v jedrih različno število protonov, ki je enako številu elektronov. Z vrstnim številom (*Z)* so najprej označevali mesto elementa v periodnem sistemu, sedaj pa ga definiramo kot število protonov v jedru atoma posameznega elementa. Vrstno število imenujemo tudi atomsko število.



Slika 4.3: Eksperiment, ki je Rutherfordu razkril zgradbo atoma

Do pojma vrstnega števila atoma in njegove povezave s protoni v jedru je prišel Moseley pri raziskovanju rentgenskih žarkov. Če namerno obsevamo elemente s hitrimi elektroni, pride do emisije rentgenskih žarkov. V rentgenskih spektrih označimo karakteristične rentgenske žarke z oznakami lupin *K, L, M* (*n* = 1, 2, 3), v katerih je prišlo do emisije rentgenskih žarkov zaradi delovanja hitrih elektronov. Moseley je ugotovil, da je odvisnost kvadratnega korena valovne dolžine rentgenske črte v rentgenskem spektru premo sorazmerna z vrstnim številom elementa, $1/\lambda$ = konstanta × $(Z–1)^2$.

Vodik ima vrstno število 1, kar pomeni, da ima en proton in en elektron, medtem ko ima uran kot zadnji »naravni element« vrstno število 92. Vsi delci z vrstnim številom nad 92 so bili odkriti pozneje in so nastali z razpadom atomskih jeder v pospeševalnikih. Vrstno število elementa označimo levo spodaj ob simbolu elementa, npr. za element uran $_{92}$U.

Dokaz, da protoni niso edini delci v jedru, so dobili, ko so merili maso ionov z masnim spektrometrom. Maso so merili z odklonom ionov v električnem in magnetnem polju. V magnetnem polju je krožnica iona izotopa pri sicer enakem naboju iona zaradi večje mase večja. Na ta način so ugotovili prisotnost izotopov, ki imajo enak naboj oziroma vrstno število, vendar različno maso. Različna masa atoma je v tem primeru posledica različnega števila nevtronov v njegovem jedru.

Atom sestavljajo naslednji elementarni delci: elektron, proton in nevtron. Elektron ima maso $m = 9{,}039 \times 10^{-28}$ g (kar je 1/1837 mase vodikovega atoma) in naboj $e^- = 1{,}602 \times 10^{-19}$ As. Premer elektrona je $r = 5\times10^{-13}$ cm, kar je 1/50 000 premera povprečnega atoma. Proton *p* ima maso $m = 1{,}670 \times 10^{-24}$ g, kar je 1837-kratna masa elektrona. Naboj protona je enak naboju elektrona, le da je pozitiven. Nevtron *n* ima maso približno enako masi protona *p* in nima električnega naboja.

Preglednica 4.1: Nekateri osnovni delci, ki jih obravnava kemija

Delec	Simbol	Masa*	Masno število	Naboj[#]	Spin
elektron	e^-	1/1837	0	–1	½
proton	p	1,0073	1	+1	½
nevtron	n	1,0087	1	0	½
foton	γ	0	0	0	1
nevtrino	ν	≈ 0	0	0	½
pozitron	e^+	1/1837	0	+1	½
α-delec	α	[jedro $^4_2$He]	4	+2	0
β-delec	β	[e^- sproščen z jedra]	0	–1	½
γ-foton	γ	iz jedra	0	0	1

* v relativnih atomskih masah, masna enota u = 1,6605 × 10^{-27} kg = 1 Da (dalton)
[#] elementarni naboj elektrona (e) je 1,6 × 10^{-19} A s

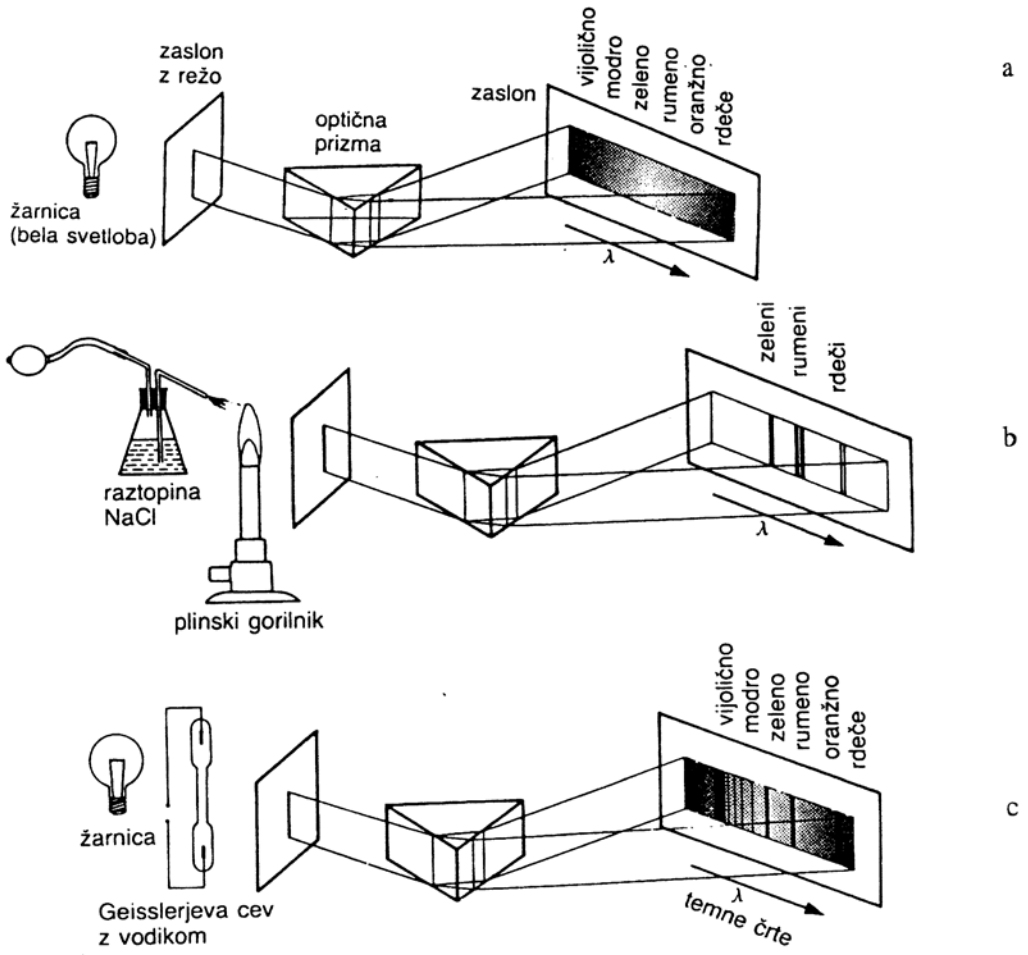
4.4 Elektromagnetno valovanje in zgradba atoma

Vzporedno z aktivnostmi, ki so pripeljale do ugotovitve zgradbe atoma, so tekle intenzivne raziskave, povezane z razlago drugih pojavov, povezanih z interakcijo elektromagnetnega valovanja in elektronske strukture atomov. Sem uvrščamo emisijo in absorpcijo svetlobe. Podrobneje so raziskovali valovno naravo vidne svetlobe. Vidna svetloba je sevanje z valovno dolžino, ki jo zaznava človeško oko v območju valovnih dolžin med infrardečo svetlobo z valovno dolžino 800 nm in ultravijolično svetlobo z valovno dolžino 400 nm.

4.4.1 Emisijski in absorbcijski atomski spektri

Svetlobo, ki jo emitirajo žareča trdna telesa, imenujemo bela svetloba. Ta je sestavljena iz različnih barv z različno valovno dolžino, ki imajo v steklu optične prizme različno hitrost. Zato jo lahko razklopimo na optični prizmi, slika 4.4a. Dobimo kontinuirni spekter. V nasprotju s kontinuirnimi spektri trdnih teles, oddajajo atomi plinaste snovi, ki jih vzbudimo električno ali termično, črtaste spektre. To je niz črt s točno določenimi in za dani atom značilnimi valovnimi dolžinami - emisijski atomski spekter, slika 4.4b. Absorpcijski atomski spekter dobimo, ko spustimo belo (»zvezno«) svetlobo skozi termično vzbujene atome plina. Ti atomi absorbirajo karakteristične valovne dolžine, enake njihovim emisijskim spektrom. V prvotnem kontinuirnem spektru se pojavijo temne črte na mestu valovnih dolžin, kjer pride do absorpcije, slika 4.4c.

Najpomembnejša informacija, ki so jo pridobili pri proučevanju spektrov, je bilo dejstvo, da je atom sposoben sprejeti le sevanje s točno določeno energijo, in to energijo tudi emitirati. Uspešna je bila tudi empirična razlaga vodikovega spektra. Vodikov spekter je leta 1885 proučeval Balmer in ugotovil matematično zvezo med valovnimi dolžinami črt v obliki enačbe $1/\lambda = R_H(1/2^2 - 1/n^2)$, pri čemer je n število večje od 2 in R_H je Rydbergova konstanta.



Slika 4.4: Nastanek in zgradba optičnih spektrov:
a) kontinuirni spekter trdne snovi pri temperaturi sevanja,
b) črtasti emisijski spekter natrija in c) absorbcijski spekter vodika

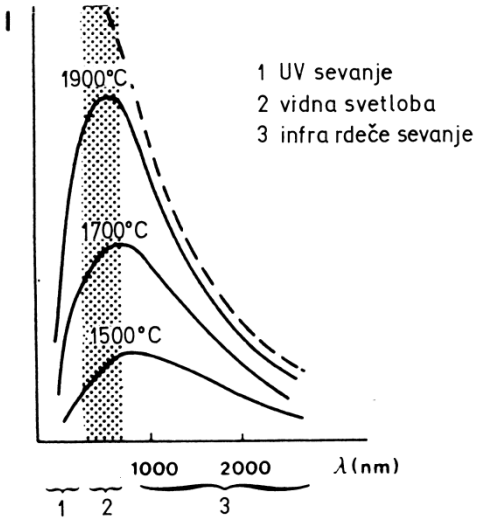
Pomembno je bilo odkritje Maxa Plancka, ko je proučeval sevanje črnega telesa. Eksperimentalne ugotovitve so pokazale, da se s povečevanjem temperature telesa valovna dolžina maksimuma sevanja premakne h krajšim valovnim dolžinam. Izmerjeni spekter se ni dal razložiti s klasičnim modelom, v katerem lahko atom energijo sprejema oziroma oddaja zvezno v odvisnosti od frekvence. Na osnovi take predpostavke bi morala jakost sevanja močno naraščati z zmanjševanjem valovne dolžine (črtkana krivulja na sl. 4.5), ker bi se v tem primeru pri konstantni hitrosti elektromagnetnega valovanja $c = \lambda\nu$, morala povečati frekvenca nihanja atomov v rešetki črnega telesa in s tem energija sevanja.

Omenjeni problem je bilo mogoče rešiti z uvedbo kvantizacije absorbirane in emitirane energije. Energija se lahko emitira le v določenih majhnih količinah energije - kvantih. Najmanjši delež energije je en kvant, katerega energija je odvisna od frekvence $E = h\nu$, pri čemer pomenita h Planckovo konsatanto in ν frekvenco. Planckova konstanta $h = 6{,}626\ 10^{-34}$ Js je ena najpomembnejših konstant v fiziki.

S Planckovo kvantno teorijo je možno pojasniti obliko eksperimentalne krivulje sevanja črnega telesa. Z naraščanjem frekvence se energijska vrednost kvanta $E = h\nu$ veča in manj oscilatorjev ima primerno energijo za emitiranja sevanja. Zato se pri majhnih valovnih dolžinah zmanjša celokupna intenziteta sevanja.

Poleg tega pojava so v tem času razložili tudi fotoefekt. Pri obsevanju kovin z ultravijoličnimi žarki izhajajo iz kovine elektroni. Ultravijolična svetloba ima dovolj energije, da lahko izbije iz kovine elektrone. Einstein je razložil omenjeni fotoefekt s korpuskularno naravo svetlobe. Svetloba je zgrajena iz fotonov z določeno energijo, odvisno od valovne dolžine svetlobe $E = h\nu$. Ko energija fotona

preseže energijo za izbitje elektrona iz kovine $h\nu_o$, izhajajo iz nje elektroni, pri tem pomeni ν_o mejno frekvenco, pri kateri še pride do izbitja eletrona in kovine.



Slika 4.5: Emisijski spekter črnega telesa, ki je pomagal Plancku postaviti kvantno teorijo.

Kinetična energija izbitih elektronov je sorazmerna z razliko med frekvenco uporabljene svetlobe ν in mejno frekvenco ν_o; $E_K = h(\nu - \nu_o)$. Sorazmernostni koeficient v enačbi je Planckova konstanta-*h*.

4.5 Bohrov atomski model

Na podlagi eksperimentalnih rezultatov, ki so dali dokaj natančno sliko atomske zgradbe, je bilo treba najti zadovoljiv fizikalni model za zgradbo atoma. Rutherford je na osnovi svojih opažanj, da je masa atoma zbrana v jedru, okoli katerega so elektroni, oblikoval tezo, da v atomu krožijo elektroni okoli jedra kot v planetarnem sistemu planeti okoli sonca.

Ta teza je naletela na težave zaradi gibanja elektrona v električnem polju jedra atoma. Elektron bi moral zaradi svojega gibanja v atomu emitirati elektromagnetno valovanje. Navidezno neujemanje je razložil Niels Bohr 1913. leta s svojim modelom.

Elektroni krožijo okoli jedra po krožnicah, tj. po določenih tirnicah oziroma orbitah, ki so kvantizirane. Bohr je uspešno uporabil Planckovo ugotovitev in kvantiziral še vrtilno količino $mvr = nh/2\pi$, $n = 1, 2, 3$. Če elektron sprejme en kvant energije, preide na krožnico z višjo energijo. Ker ima to stanje višjo energijo, je manj stabilno in elektron po določenem času preide v prvotno stanje in odda sprejeto energijo. Čas prehoda je kratek - 10^{-6} s. Oddana ali sprejeta energija pri prehodu iz ene v drugo krožnico je kvantizirana $E_2 - E_1 = hv$. Na osnovi Bohrovega modela je možno izračunati radij vodikovega atoma in uspešno tolmačiti atomski spekter vodika, ki ga je opisal Balmer.

Iz Bohrovega pogoja $mvr = nh/2\pi$ in stanja stabilne orbite, za katero velja, da je elektrostatska privlačna sila enaka centrifugalni sili, $e^2/r^2 = mv^2/r$, je mogoče izračunati radij orbite v vodikovem atomu:

$$r = n^2 h^2/(4\pi^2 e^2 m)$$

Pri kvantnem številu $n = 1$ dobimo radij tirnice elektrona za vodikov atom, tj. radij atoma vodika, $a_o = 0{,}529 \times 10^{-10}$ m.

V atomu je energija elektrona enaka vsoti njegove kinetične energije in potencialne:

$$E = E_K + E_P = mv^2/2 - e^2/r$$

pri tem pomenijo $mv^2/2$ kinetično energijo in e^2/r potencialno energijo. Če upoštevamo še pogoj, stabilna orbite $mv^2/r = e^2/r^2$ oziroma $mv^2/2 = e^2/2r$, dobimo za celotno energijo zvezo:

$$E = e^2/2r - e^2/r = -e^2/2r$$

Ko vstavimo v enačbo za energijo še radij elektrona, izraženega s kvantnim številom, $r = h^2n^2/4\pi^2me^2$, dobimo izraz za energijo stabilne orbite v odvisnosti od kvadrata kvantnega števila

$$E = -2\pi^2me^4/n^2h^2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2\pi^2me^4/h^2\,(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

Po preureditvi in ob upoštevanju zveze $E = h\nu = hc/\lambda$ dobimo končni izraz za valovno število $1/\lambda$ črt vodikovega spektra v odvisnosti od kvadrata kvantnega števila n^2, kar je v bistvu Balmerjeva empirična enačba:

$$1/\lambda = \Delta E/hc = 2\pi^2\, me^4/h^3c\ (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

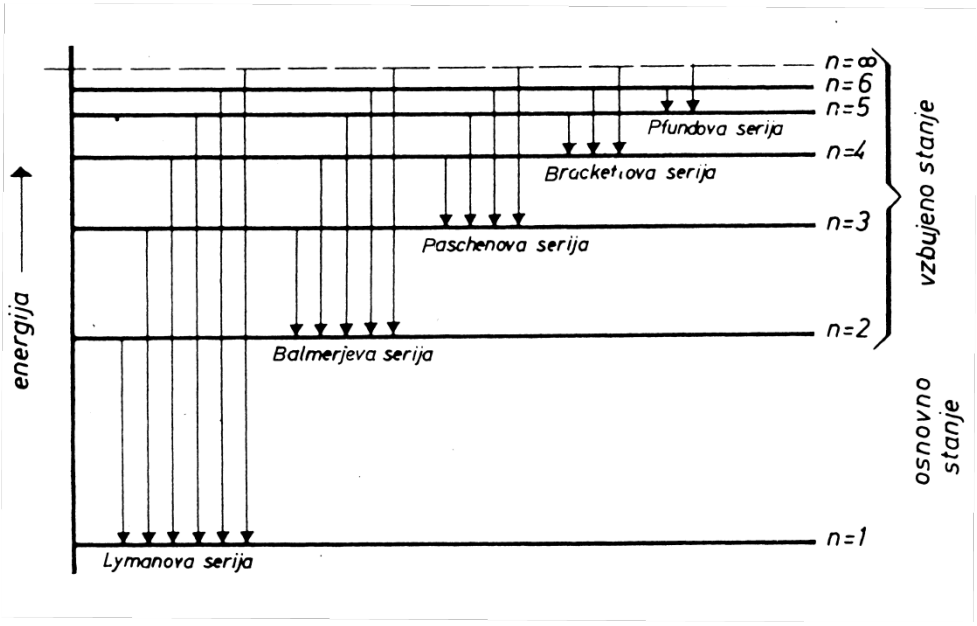
$$1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$R_H = \text{Rydbergova konstanta} = 109{,}737\ \text{cm}^{-1}$$

Ta enačba predstavlja največji uspeh Bohrove teorije in tudi njen največji doseg. Z njo je možno zelo uspešno razložili vodikov spekter. Ujemanje med izračunanimi spektralnimi črtami spodaj navedenih prehodov in izmerjenimi je zelo dobro.

Lyman	2,3,4,5	$\rightarrow$	1
Balmer	3,4,5	$\rightarrow$	2
Paschen	4,5	$\rightarrow$	3

Bohrov model je sicer pojasnil omenjeni črtasti spekter vodika, žal pa je odpovedal pri razlagi spektrov večelektronskih atomov. A. Sommerfeld je dopolnil Bohrov model tako, da je vpeljal tudi eliptične tirnice z uvedbo dodatnih kvantnih števil. Kvantiziral je razmerje polosi elipse.



Slika 4.6: Shema vodikovega vidnega spektra

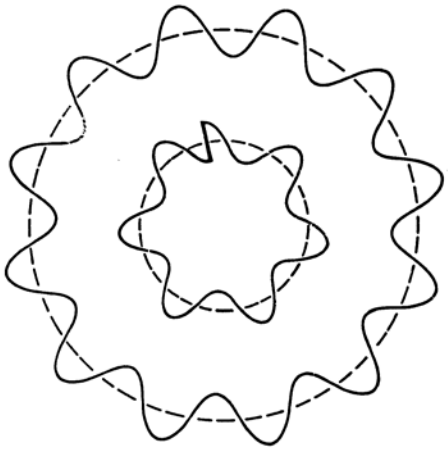
4.6 Valovno mehanski model atoma

4.6.1 Gibalna količina in valovna dolžina gibajočega delca

V tistem časovnem obdobju se je pojavilo še eno pomembno odkritje. Leta 1923 je fizik de Broglie predlagal valovni značaj elektrona.

$$mv = h/\lambda$$

Pri tem pomenijo m maso elektrona, v hitrost elektrona in λ izračunana valovna dolžina elektrona. Pozneje so z uklonom elektronov pri prehodu skozi zlato folijo to dokazali. Omenjena enačba je ena osnovnih enačb moderne fizike. Vsakemu gibajočemu delcu je možno pripisati določeno valovno dolžino. De Broglie je enačbo uporabil pri zgradbi atoma. Gibalna količina elektrona mv mora biti na svoji krožni poti v atomu enaka $mv = h/\lambda$. Poleg tega mora biti valovna dolžina λ elektrona oziroma njen celoštevilčni mnogokratnik enak obsegu krožne poti $n\lambda = 2\pi r$.



Slika 4.7: Stoječe valovanje elektrona na krožnici v atomu

V nasprotnem primeru bi nastala lahko interferenca in gibalna količina elektrona bi se izničila. Če povežemo obe zvezi, dobimo:

$$\lambda = 2\pi r/n$$

$$r = n\lambda/2\pi$$

V atomu so dovoljene krožnice/orbite pri katerih je polmer krožnice določen z zvezo $r = n\lambda/2\pi$. Pri de Broglievi hipotezi ima kvantno število določen pomen, predstavlja število valovnih dolžin na določeni krožnici v atomu. Atomu pripada stoječi val z valovno dolžino λ, ki je povezana z energijo valovanja $E = hv$.

Tudi v tem pomenu lahko izračunamo energijo elektrona v vodikovem atomu, če upoštevamo, da za najnižje kvantno stanje $n = 1$ velja zveza:

$$\lambda = h / mv$$

Valovno dolžino dobimo iz premera osnovne krožnice elektrona za $r_o = 5{,}29 \times 10^{-11}$ m in $n = 1$ ter znaša $\lambda = 2\pi r = 3{,}33 \times 10^{-10}$ m. Gibalna količina je potem $mv = h/\lambda = 1{,}99 \times 10^{-24}$ kg m/s. Energija elektrona v orbitali $n = 1$ je enaka njegovi kinetični energiji $mv^2/2$ in znaša $(mv)^2/2m = 2{,}2 \times 10^{-18}$ J = 13,6 eV. Masa elektrona je (preglednica 4.1) $m = u/1837 = 1{,}6605 \times 10^{-27}/1837$ kg.

Vrednost energije elektrona E v vodikovem atomu se dobro ujema z izmerjeno ionizacijsko energijo vodikovega atoma, preglednica 4.2.

Sama ideja, da je vsakemu gibajočemu delcu možno pripisati določeno valovno dolžino, je bila sprva sprejeta le s težavo, danes pa predstavlja temelj valovne mehanike. Znanje o naravi atoma se je razširilo in poglobilo. Razvila se je valovna mehanika in vzporedno z njo tudi valovno mehanski model atoma. Osnova tega modela je valovanje elektronske gostote znotraj določene prostornine. Razvoj takega modela je bil mogoč šele potem, ko sta bila privzeta valovni značaj materije (de Broglie) in kvantni značaj energije (Planck). Celotna zgodba se je začela z E. Schrödingerjem, ki tezi de Broglieja o valovnem značaju elektrona sprva sploh ni verjel. Po ponovnem branju te teze pa je izpeljal svojo znamenito valovno enačbo – Schrödingerjevo enačbo. Uporabil je valovno enačo za stoječe valovanje-gibanje strune, v katero je vstavil valovno dolžino gibajočega delca tj., elektrona.

Stoječe valovanje strune lahko izrazimo z (amplitudno) enačbo izpeljano iz valovne enačbe, ki opisuje gibanje delov strune:

$$d^2\psi/dx^2+4\pi^2/\lambda^2\ \psi = 0,$$

Rešitve te enačbe so valovne funkcije:

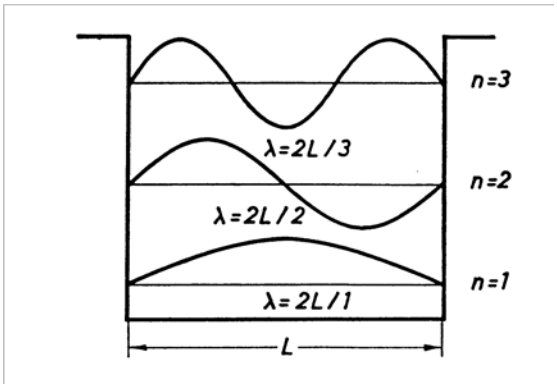
$$\psi = A\ sin(2\pi x/\lambda)$$

To lahko pokažemo, če valovno funkcijo odvajamo in vstavimo v valovno enačbo. Pri tem pomenita x krajevno koordinato in λ valovno dolžino vala. Pri robnih pogojih: $\psi(0) = 0$ in $\psi(L) = 0$ dobimo $\psi(L) = A\ sin(2\pi L/\lambda)=0,$ kar da $2\pi L/\lambda = n\pi$, oz. $\lambda = 2L/n$ dobi valovna funkcija obliko:

$$\psi = A\ sin(2\pi L/\lambda)$$

Za cela števila (kvantna števila) n = 1, 2, 3…dobimo valovne funkcije, ki opišejo stoječe valovanje strune togo vpete med dvema nosilcema na razdalji L, slika 4.8.

Tudi elektroni valujejo v atomu. »vpeti so« med kinetično in potencialno energijo. Valovna funkcija pa ima določeno obliko, ki je zajeta v rešitvah Schrödingerjeve enačbe, ki je tudi valovna enačba.



Slika 4.8: Stoječe valovanje strune $n\lambda = 2L$

Po analogiji z valovanjem mora biti tudi valovna enačba za valovanje elektrona v eni dimenziji podobna enačbi za nihanje strune, le da moramo v tem primeru upoštevati valovno naravo elektrona, ki jo je predlagal de Broglie, $mv = h/\lambda$. Pri izpeljavi valovne enačbe moramo upoštevati še pogoj, da je energija elektrona v atomu vsota kinetične in potencialne energije $E = E_K + E_P$. Ker je $E_K = mv^2/2$ in $m^2v^2 = h^2/\lambda^2$ dobimo:

$$\lambda^2 = h^2 / 2m(E–E_P)$$

Ko vstavimo izraz za de Broglievo valovno dolžino λ^2 v enačbo za stoječe valovanje strune, dobimo enačbo za valovanje elektrona v eni dimenziji:

$$d^2\Psi/dx^2 + 8\pi^2m(E–E_P)\Psi\ /h^2 = 0$$

Schrödingerjeva enačba v treh dimenzijah:

$$d^2\Psi/dx^2 + d^2\Psi/dy^2 + d^2\Psi/dz^2 + 8\pi m/h^2\,(E - E_P)\,\Psi = 0$$

Schrödingerjeva enačba je analitično rešljiva za enoelektronski sistem ($E_p = -Ze^2/r$). Na osnovi te enačbe izračunana energija za vodikov atom ali enoelektronske ione je:

$$E = -m^2e^4Z^2/8\,\varepsilon h^2n^2 = -Z^2 \times E_H/n^2$$

Pri tem so E_H, lastna energija vodikovega atoma v osnovnem stanju ($n = 1$, $Z = 1$, $E_H = -13{,}6$ eV), e-naboj elektrona, ε-influenčna konstanta in Z–vrstno število. Lastne energije ionov z enim elektronom so sorazmerne s kvadratom vrstnega števila. Ion z enim elektronom ima v osnovnem stanju energijo $-Z^2E_H$ Ionizacijska energija je najmanjša možna energija, ki jo moramo dovesti atomu ali ionu v *osnovnem* stanju, da ga ločimo na ionski par. Pri tem velja, da je najmanjša energija ionskega para, to je energija prostega elektrona in iona, ki mirujeta na veliki razdalji enaka nič. $E_i = 0 - (-Z^2\,E_H) = Z^2\,E_H$

Preglednica 4.2: Izračunane in izmerjene ionizacijske energije za vodikov atom in za nekaj najlažjih ionov z enim elektronom

Atom / ion	H	He^+	Li^{2+}	Be^{3+}	B^{4+}	C^{5+}
Z	1	2	3	4	5	6
$E_{i,\ izmerjene}$ (eV)	13,59	54,1	121,8	216,6	338,5	487,4
$E_{i,\ izračunan}$ (eV)	13,6	54,4	122,4	217	340	490

Izmerjene in izračunane ionizacijske energije vodikovega atoma in enoelektronskih ionov podpirajo Schrödingerjevo enačbo.

Če uvedemo polarne koordinatne, dobimo enačbo, v kateri lahko neznanke ločimo.

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi$$

$$z = r\cos\vartheta$$

$$r^2 = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

$$\partial(r^2\partial\Psi/\partial r)/\partial r + 1/\sin^2\varphi\cdot\partial^2\Psi/\partial\varphi^2 + (\sin\vartheta)^{-1}\partial\vartheta(\sin\vartheta\,\partial\Psi/\partial\vartheta) + 8\pi^2m/h^2(E - E_P)\psi = 0 \text{ in } E_P = -Ze^2/r$$

Rešitve valovne enačbe, valovne funkcije, lahko zapišemo kot produkt treh funkcij, od katerih je vsaka odvisna le od ene polarne koordinate.

$$\psi_{n\,l\,m} = R(r)\cdot\Theta(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi) = R(r)_n\cdot Y(\vartheta,\varphi)_{l,m}$$

Schrödingerjeva enačba je rešljiva za določene vrednosti parametrov, ki jih označimo z n, l in m. Za vsako trojico števil dobimo po eno rešitev enačbe – valovno funkcijo $\psi_{n\ m\ l}$, ki opisuje valovanje elektrona v atomu. Sestavljena je iz radialnega dela funkcije $R(r)$, ki je odvisna od števila (n) in kotnega dela valovne funkcije $Y(\vartheta,\varphi)_{l,m}$, ki je rešljiv pri določenih kvantnih številih l in m, ki določata obliko in orientacijo valovne funkcije oziroma orbitale atoma.

Fizikalna razlaga rešitve valovne enačbe je naslednja. Kvadrat valovne funkcije je sorazmeren verjetnosti, da se elektron nahaja v določenem delu prostora dV. Verjetnost nahajanja elektrona v celem prostoru je podana z izrazom $\int_V \Psi^2 dV = 1$.

Glavno kvantno število (n):

$$n = 1, 2, 3, 4, 6, 7$$

lahko predstavlja tudi oddaljenost elektrona od jedra in je podano z enačbo $r = n^2h^2/(4\pi^2e^2m)$. Označimo ga mnogokrat z velikimi črkami: *K, L, M, N*.

Stranska kvantna števila (*l)*:

$$l = 0, 1, 2, 3, n - 1$$

Označimo jih običajno z malimi črkami: *s, p, d, f.* Povezana so tudi z obliko orbital, glej sliko 4.11. *s*-orbitale so okrogle (sferično simetrične), *p*-orbitale imajo obliko »osmic« in *d*-orbitale imajo obliko štiriperesnih deteljic.

Magnetna kvantna števila:

$$m = -l \cdots -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, \cdots + l$$

predstavljajo orientacijo orbital v prostoru, slika 4.11 Spinsko kvantno število $s = + 1/2, - 1/2$ ima lahko le dve vrednosti in predstavlja vrtenje elektrona okoli lastne osi. Kvantna števila: *n, l, m* so obvezno cela števila.

Zveza med kvantnimi števili je naslednja:

Stransko kvantno število *l* ima vse vrednosti od 0 do *n* – l, npr. za $n = 2$ dobimo $l = 0, 1$ in za $n = 4$ dobi *l* vrednosti $l = 0, 1, 2, 3$ oziroma z oznakami orbital *s, p, d, f.*

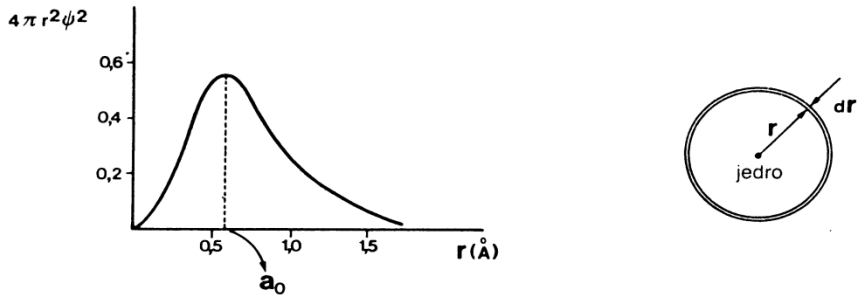
Magnetno kvantno število (*m*) ima vse vrednosti od $-l$ do $+l$. Tako npr. za $l = 2$ dobi kvantno število *m* možne vrednosti: $m = -2, -1, 0, 1, 2$ (*d*-orbitale), za $l = 3$ pa ima *m* vrednosti $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ (*f*-orbitale).

4.6.2 Valovna funkcija elektrona in verjetnost porazdelitve elektronske gostote

V primeru, ko imamo $n = 1$ ter $l = 0$, tj. 1*s* orbitala, dobimo najenostavnejšo valovno funkcijo, ki je valovna funkcija najnižjega energetskega nivoja vodika:

$$\psi_{10} = \psi_{1s} = (1/\pi)^{1/2}(Z/a)^{3/2}\, e^{-Zr/a} = A\, e^{-Zr/a}$$

V enačbi pomeni *a* Bohrov radij in $A = (1/\pi)^{1/2}(Z/a_o)^{2/3}$. Valovna funkcija ψ_{1s} je odvisna samo od radija (*r)* in neodvisna od kota ϑ in φ, je krogelno simetrična. Odvisna je le od polarne koordinate *r* in je krogelno simetrična. Na sliki 4.9 a je odvisnost funkcije od razdalje elektrona $4\pi r^2\psi_{1s}^2$. Kvadrat valovne funkcije je sorazmeren verjetnosti, da se elektron nahaja v določenem delu prostora d*V* in predstavlja porazdelitev gostote elektrona od razdalje od jedra, kar je v bistvu verjetnost nahajanja elektrona v krogelni lupini debeline d*r* na razdalji *r* od jedra slika 4.9 b.



a) b)

Slika 4.9: a) porazdelitev verjetnosti nahajanja elektrona v odvisnosti od razdalje od jedra in b) lupina debeline d*r*, v kateri je verjetnost nahajanja elektrona največja

Na slikah 4.9 a,b sta primerjavi dveh konceptov, a) kvantno mehanskega in b) Bohrovega. Po Bohrovem konceptu kroži atom po krožnici v razdalji a_o od jedra. V valovnomehanskem modelu pa je verjetnost največja, ko je elektron v krogelni lupini z radijem a_o.

V primerih $n = 2$ in $l = 0$ ima valovna funkcija obliko:

$$\psi_{20} = \psi_{2s} = (1/\pi)^{1/2} \ (Z/a)^{3/2} \ e^{-Zr/a} = A/4 \ (2 - Zr/a) \ e^{-Zr/a}$$

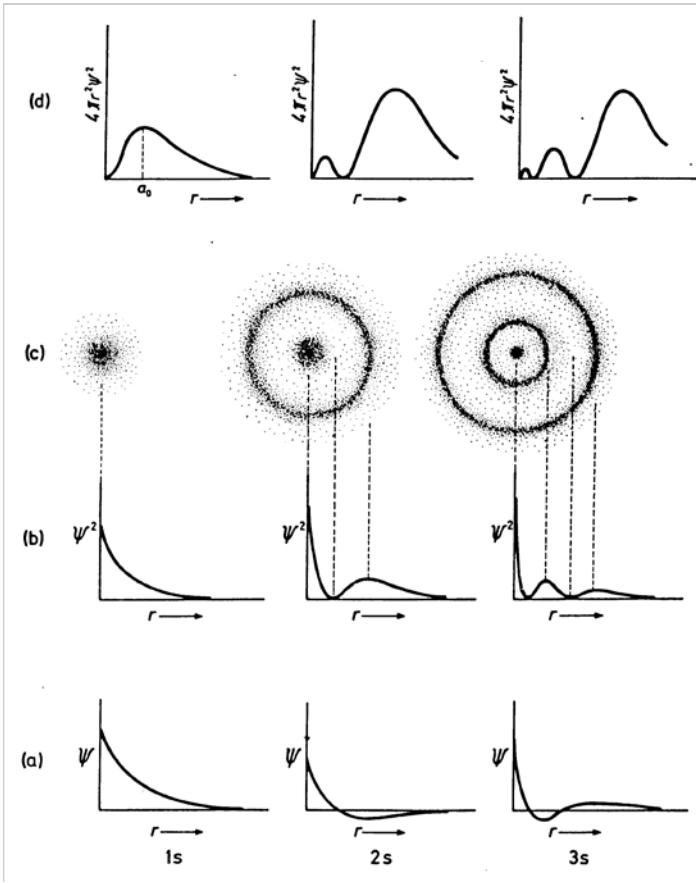
Pri tej valovni funkciji obstajajo področja, kjer je verjetnost nahajanja elektrona nič - vozliščna ravnina (vozlišče). Število vozlišč je podano z *n*-l, pri tem je *n* glavno kvantno število. Slika 4.9 grafično prikazuje valovne funkcije:

$$\psi_{10} = \psi_{1s}$$

$$\psi_{20} = \psi_{2s}$$

$$\psi_{30} = \psi_{3s}$$

in odvisnost verjetnosti nahajanja elektrona v krogelni lupini ter vozlišča.



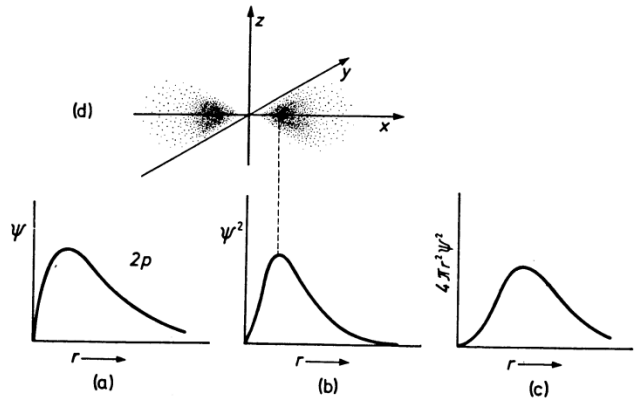
Slika 4.10: a) Odvisnost valovnih funkcij ψ_{1s}, ψ_{2s}, ψ_{3s}, b) in c) odvisnost verjetnosti nahajanja ekektrona ψ_{1s}^2, ψ_{2s}^2, ψ_{3s}^2 in d) odvisnost verjetnosti nahajanja elektrona v krogelni lupini $4\pi r^2 \psi^2 dr$ od razdalje *r* od jedra

Za $l = 1$, *p*-orbitala, ima lahko *m* vrednosti 1, 0, –1. Rešitev valovne enačbe so tri valovne funkcije z enako energijo. Odvisne so poleg radija tudi od kota, slika 4.11.

$$\psi_{2,1,1} = \psi_{2px} = (1/16\pi)^{1/2} \ (Z/a)^{5/2} \ e^{-Zr/2a} \ r \sin\vartheta \cos\varphi$$

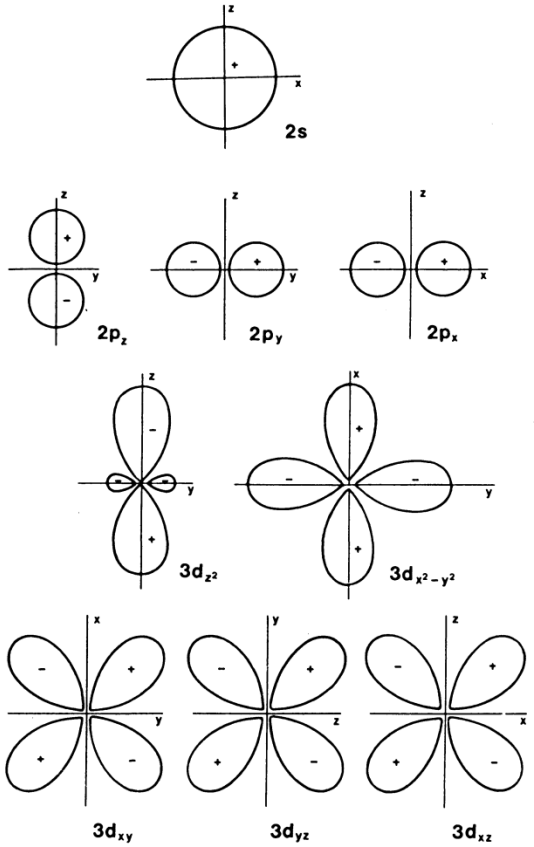
$$\psi_{2,1,-1} = \psi_{2py} = (1/16\pi)^{1/2} \ (Z/a)^{5/2} \ e^{-Zr/2a} \ r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$\psi_{2,1,0} = \psi_{2pz} = (1/16\pi)^{1/2} \ (Z/a)^{5/2} \ e^{-Zr/2a} \ r \cos\vartheta$$



Slika 4.11: a) Odvisnost valovne funkcije ψpx,
b) verjetnost gostote elektronov ψ_{2px} in
c) gostoto elektronov $4\pi r^2\psi^2_{px}dr$ v odvisnosti od razdalje od jedra in
d) grafični prikaz elektronske gostote $\psi_{px}= 2p_x$ orbitale

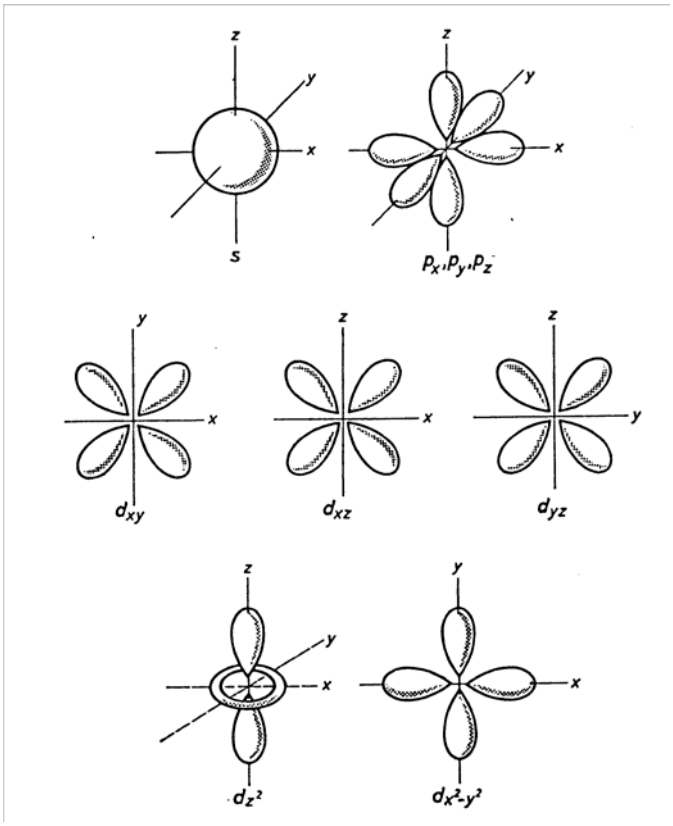
Valovno funkcijo, ki je definirana s tremi kvantnimi števili, imenujemo orbitalo. Skupino orbital, ki jim je skupno glavno kvantno število *n*, imenujemo lupina, skupino orbital s skupnim kvantnim številom *l* pa imenujemo podlupina.



Slika 4.12: Grafični prikaz valovnih funkcij: Ψ_{2s} Ψ_{2pz} Ψ_{2py} Ψ_{2px} Ψ_{3dz2} $\Psi_{3dx2-y2}$ Ψ_{3dxy} Ψ_{3dxz} Ψ_{3dyz}

Običajno omejimo prostor v katerem je verjetnost nahajanja elektrona 0,95 z orbitalo: orbitala je prostor, za katerega je verjetnost 0,95, da se v njem nahaja elektron. S konturo omejimo ta prostor, slika 4.13. Ta je podan s kvadratom valovne funkcije $\{\psi_{n,m,l}\}^2$.

Slika 4.13 grafično prikazuje verjetnostne gostote za valovne funkcije za neki atom. Oblika treh *p*-orbital je enaka, le orientacija je različna in različna so tudi magnetna kvantna števila $m = +1, 0$ in -1. Podobno velja za pet *d*-orbital z magnetnimi števili $m = +2, +1, 0, -1$ in -2.



Slika 4.13: Osnovne atomske orbitale, prostorski prikaz mejne površine prostora, v katerem je verjetnost 0,95, da se v njem nahaja elektron

4.7 Elektronska zgradba atoma

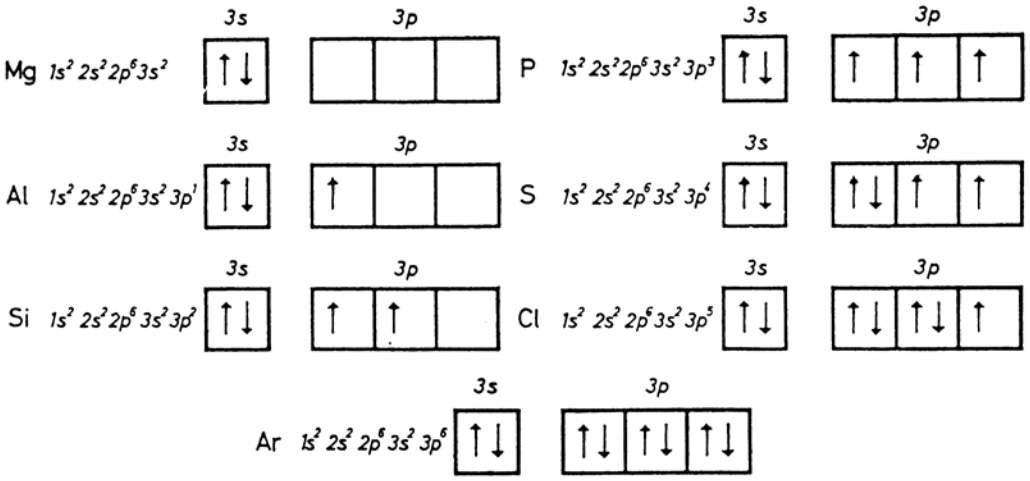
Za elektronsko zgradbo atoma veljajo določena pravila, ki določajo gibanje elektrona v atomu.

- V istem atomu dva elektrona ne moreta imeti istih kvantnih števil (Paulijev princip)
- Polnjenje elektronskih orbital sledi Hundovemu pravilu: v osnovnem stanju zasedajo posamični elektroni maksimalno število prostih orbital. Če imajo elektroni na razpolago večje število praznih, energijsko enakovrednih orbital, jih zasedajo posamič tako, da imajo enaka spinska kvantna števila. Takšno stanje je stabilnejše. Če se polni podlupina, se najprej napolni vsaka orbitala do polovice in šele nato se prične polniti do konca.

Pri naslednjem glavnem kvantnem številu se proces polnjenja ponovi. Elektronska struktura se ponavlja periodično kakor kemijske lastnosti v periodnem sistemu.

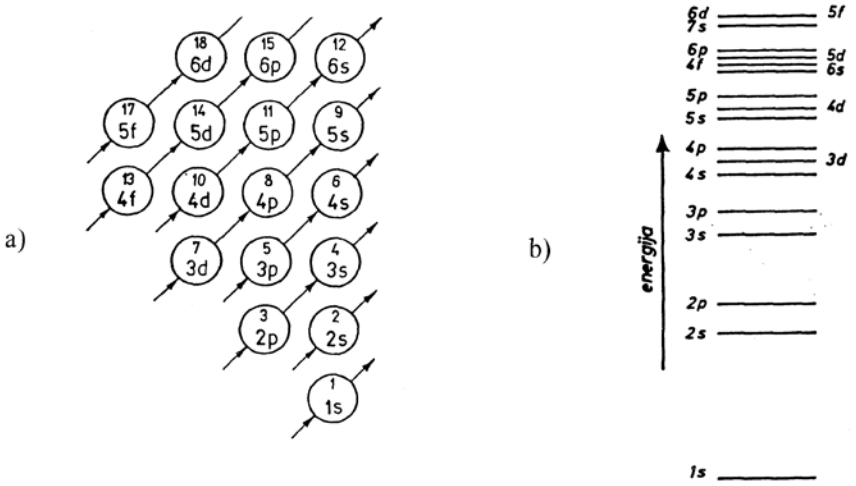
Elementi v isti periodi periodnega sistema imajo zunanje elektrone v lupini z enakim glavnim kvantnim številom (n). Elementi v isti skupini periodnega sistema imajo v zunanji elektronski lupini enako število elektronov.

Načeloma bi se morale orbitale v periodnem sistemu polniti v skladu z glavnim kvantnim številom n. Vendar se najprej zapolnijo 4*s*-orbitale, ki imajo višje glavno kvantno število, nato šele 3*d*-orbitale z nižjim glavnim kvantnim številom. Ta posebnost se pojavi tudi v ostalih periodah in je značilnost periodnega sistema. Omenjeni pojav je povezan z naravo orbital, zlasti z njihovo obliko in porazdelitvijo gostote elektronov v orbitalah.



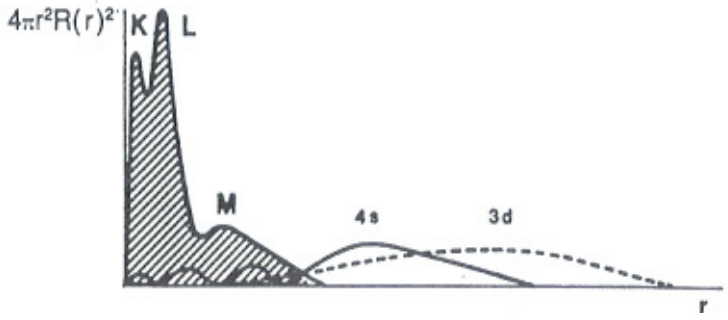
Slika 4.14: Praktičen primer razporejanja elektronov v atomske orbitale elementov tretje periode po Hundovem pravilu

Orbitale, ki so brez kotnega dela valovne funkcije in imajo samo radialni del *R(r),* ki je sferično simetričen, so bolj zgoščene okoli jedra atoma. Ker so bliže jedru atoma in manj zasenčene, so energije elektronov oziroma njihovi energijski nivoji pri istem glavnem kvantnem številu nižji kot pa pri orbitali, ki ima še kotni del valovne funkcije $\Theta(\varphi) \cdot \Phi(\vartheta)$.



Slika 4.15: a) shema polnjenja atomskih orbital v periodnem sistemu in b) energijski nivoji ustreznih atomskih orbital

Oblika teh orbital je taka, da so elektroni v *np*-, *nd*- in *nf*- orbitalah v povprečju bolj oddaljeni od jedra, so bolj difuzne narave in bolj zasenčeni z *ns*-elektroni. Na sliki 4.16 je prikazana porazdelitev gostote elektronov 3*d*- in 4*s*- orbital. Elektroni v 3*d*- orbitalah so v povprečju bolj oddaljeni od jedra kot 4*s* elektroni. Večje zasenčenje pred vplivom jedra pa ima za posledico višjo energijo 3*d*-orbitale.



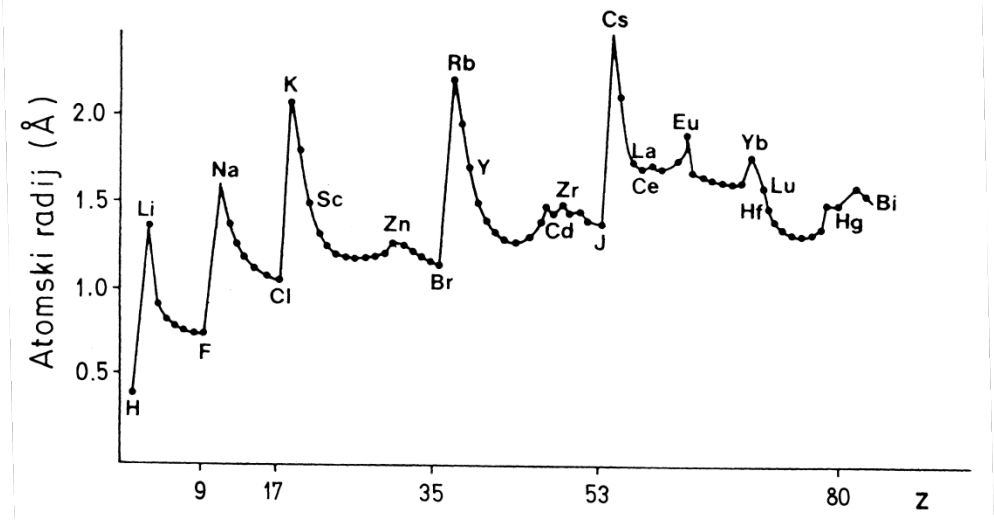
Slika 4.16: Odvisnost radialnega dela valovne funkcije 3*d* in 4*s* od razdalje od jedra.

4.7.1 Periodičnost v zgradbi atomov

Kemijske lastnosti elementov so v neposredni zvezi s periodično zgradbo atomov. Te lastnosti obravnava anorganska sistematika. V tesni zvezi z zgradbo elektronske ovojnice atomov so nekatere fizikalne lastnosti, kot npr. atomski radij, ionizacijska energija, elektronska afiniteta in elektronegativnost, ki se periodično spreminjajo z vrstnim številom. Atomski radij je v bistvu povezan z valovno funkcijo oziroma njenim kvadratom, ki predstavlja verjetnost nahajanja elektrona v tem prostoru. Vendar običajno določujemo njihovo velikost iz medsebojne razdalje atomov v molekulah in kristalih.

Prvi je opazil periodično spreminjanje radija Lothar Mayer. Atomski radiji se v določeni periodi npr. od litija do fluora zmanjšujejo. Vzrok je v tem, da se zunanji elektroni zelo slabo senčijo, naboj jedra pa narašča od elementa do elementa. Rezultat tega je, da jedro vse močneje privlači elektrone, zato se radij manjša.

V vrsti od skandija do cinka se radij atomov malo spreminja z naraščajočim vrstnim številom. To je posledica dejstva, da se pri teh atomih polnijo notranje lupine *3d*, medtem ko ostanejo zunanje polne. Efektivni naboj jedra za te atome se ne spreminja bistveno, ker elektroni v *d*-orbitalah razmeroma slabo senčijo zunanje 4*s*- in 5*s*-elektrone. Pri lantanoidih se dogaja podoben pojav kot pri atomih četrte periode, tj. od Sc do Zn. V tem primeru se polnijo orbitale z *f*-elektroni. Vendar jih zaradi same narave *f*-orbital, ki slabše senčijo zunanje 6s-elektrone pred naraščajočim nabojem jedra, jedro močneje privlači. Posledica tega privlaka med zunanjimi 6*s*- elektroni in nabojem jedra je ta, da se radij atoma z večanjem efektivnega naboja jedra zmanjšuje. Temu pojavu pravimo lantanoidna kontrakcija, ker je najbolj izrazit pri lantanoidih, (preglednica 21.5).



Slika 4.17: Velikost atomov v odvisnosti od naraščajočega vrstnega števila

4.7.2 Ionizacijska energija

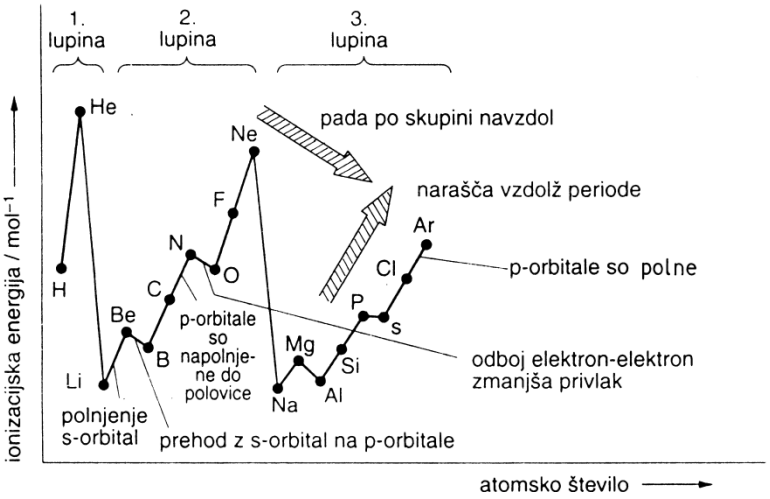
$I_{ioniz.}$ je merilo, kako trdno je elektron vezan v atomu. To je sprememba energije pri odstranitvi enega mola elektronov iz enega mola atomov v plinski fazi.

$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}$$

Proces je endotermen. Ionizacijsko energijo dobimo iz atomskih spektrov. Prva ionizacijska energija je najmanjša. Pozneje, ko je ion že pozitivno nabit, je za ionizacijo naslednjega elektrona potrebna mnogo višja energija. Alkalijski elementi imajo najnižjo ionizacijsko energijo, žlahtni plini pa najvišjo. V skupinah npr. v drugi skupini periodnega sistema od berilija do barija ionizacijska energija pada, ker je ob približno enakem efektivnem naboju jedra elektron vse bolj oddaljen od jedra.

Vzdolž posamezne periode energija ionizacije narašča, ker narašča efektivni naboj jedra, to pa zato, ker se zunanji elektroni med seboj slabo senčijo. Posebnosti v sistematiki ionizacijskih energij kažejo elementi, ki imajo do polovice napolnjene lupine. Taka konfiguracija je poleg polne lupine najbolj stabilna. Zaradi prehoda iz *s*-orbitale na *p*-obitalo imata: berilij višjo ionizacijsko energijo od bora in magnezij višjo od aluminija. Dušik ima do polovice zasedene *p*-orbitale. Ta elektronska konfiguracija p^3 je bolj stabilna od elektronske konfiguracije kisika p^4, ki s četrtim elektronom poveča medsebojni odboj elektronov v *p*-orbitali in zmanjša stabilnost elektronske kofiguracije. Zato kisik lažje odda elektron in ima nižjo ionizacijsko energijo.

Žlahtni plini imajo zelo visoke ionizacijske energije, medtem ko imajo alkalijske kovine (kovine I. skupine) nizko ionizacijsko energijo.

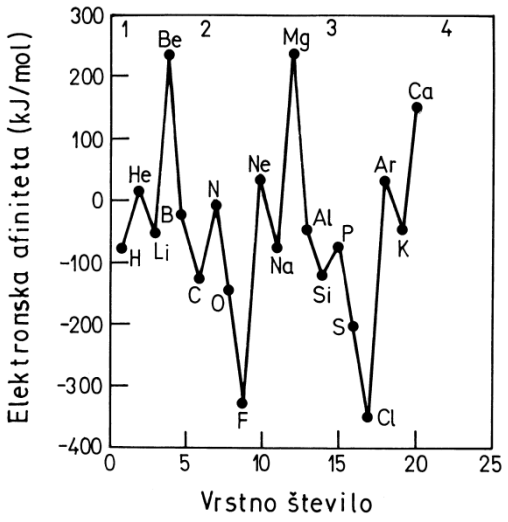


Slika 4.18 Ionizacijske energije nekaterih reprezentativnih elementov

4.7.3 Elektronska afiniteta

$E_{el.af.}$ je energija, ki se sprošča ali porablja, če izolirani atom sprejme en elektron. Atomi privlačijo elektrone, ker ima njihovo jedro pozitiven naboj (zaradi protonov), medtem ko so elektroni negativno nabiti. Sila med dvema nabitima delcema je podana z elektrostatskim privlakom, po katerem je premo sorazmerna produktu obeh nabojev in obratno sorazmerna kvadratu razdalje.

V primeru fluora pride elektron v zunanjo orbitalo, ki postane z vstopom elektrona polno zasedena. Gostota elektronov v oktetu je popolnoma krogelno simetrično porazdeljena okoli jedra. V tem primeru je senčenje jedra popolno (idealno) in stabilnost atoma se poveča.



Slika 4.19: Elektronska afiniteta reprezentančnih elementov

Nastanek iona F^- je eksotermen proces. Če npr. atom fluora sprejme en elektron, se sprosti okoli 3,45 eV energije.

$$F\,(1s^2)(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1) + e^- \rightarrow F(1s^2)(2s^2\,p2_x^2\,2p_y^2\,p_z^2)^- \qquad E_{el.af.} = -3{,}45\ eV$$

Ta proces je eksotermen tudi v primeru nastanka O^- in S^- ionov, vendar v manjši meri, ker ioni ne dosegajo oktetne zgradbe.

Elektronske afinitete ni mogoče neposredno meriti, lahko pa jo določimo posredno iz drugih podatkov, npr. iz Haber-Bornovega cikla. Tudi elektronska afiniteta se z vrstnim številom periodično spreminja, ker je ta proces odvisen od efektivnega naboja jedra.

Elementi z manjšimi atomi imajo večjo elektronsko afiniteto, ker so njihovi elektroni bliže jedru. Večji atomi imajo na splošno endotermne elektronske afinitete. Ogljik in silicij dosežeta s sprejetjem elektrona stabilno stanje p^3 na pol zasedene *p*-podlupine. Po drugi strani pa dušik in fosfor s sprejetjem elektrona dosežeta manj stabilno stanje p^4.

4.8 Elektronegativnost

Je ena najpomembnejših lastnosti v kemiji. Uporabljamo jo pri razlagi kemijske vezi, strukture in lastnosti molekul. Elektronegativnost je količina, ki sicer nima dimenzije, vendar s številko izrazi težnjo privlaka elektronov v molekuli ali, z drugimi besedami, elektronegativnost je merilo za silo, s katero atom privlači elektrone v kovalentni vezi med njim in drugim atomom. Več avtorjev je izdelalo kvantitativne definicije, s katerimi je mogoče določiti številčno vrednost elektronegativnosti za dani atom.

Danes so v rabi: Paulingova elektronegativnost (1932) Allred-Rochowova (1958) in Mullikanova (1934).

4.8.1 Paulingova definicija elektronegativnosti

Za vsako molekulo lahko določimo energijo vezi, ki bi jo molekula imela, če bi bila vez čisto kovalentna. To naredimo tako, da izračunamo energijo vezi homopolarnih molekul, sestavljeno iz teh atomov ter nato povprečno energijo molekule. Na primer, če nas zanima navidezna kovalentna energija molekule LiH, jo določimo tako, da izračunamo povprečje

$$E_{Li\text{-}H} = (E_{H2} + E_{Li2})/2 = (430 + 104)/2 = 267\ kJ/mol.$$

Pri tem pomenita E_{H2} in E_{Li2} energiji kovalentne vezi v molekuli vodika in molekuli litija. $E_{Li\text{-}H}$ je energija vezi molekule LiH, če bi bila v njej vez čisto kovalentna. Vemo pa, da vez v omenjeni

molekuli ni čisto kovalentna, saj imata atoma različni elektronegativnosti H (2,2) in Li (0,98). Izmerjena energija vezi te molekule E_{vez} je 295 kJ/mol in je za 28 kJ/mol večja od zgoraj izračunanega povprečja energij molekulskih vezi enakih atomov $E_{Li\text{-}H}$.

Splošno velja, da je energija vezi v molekuli AB, $E_{A\text{-}B}$ večja od aritmetičnega povprečja energij vezi v molekuli A_2, ($E_{A\text{-}A}$) in molekuli B_2, ($E_{B\text{-}B}$)

$$E_{A\text{-}B} = (E_{A\text{-}A} + E_{B\text{-}B})/2.$$

Če je prispevek ionske strukture A^+B^- majhen, je izračunana energija kovalentne vezi $E_{A\text{-}B}$ blizu eksperimentalno določeni vezni energiji E_{vezi} in razlika med obema vrednostima Δ bo majhna. Če je ionski prispevek k celotni energiji vezi velik, kar je posledica velike razlike v elektronegativnosti med atomoma A in B, se izračunana energija kovalentne vezi $E_{A\text{-}B}$ precej razlikuje od eksperimentalno določene vezne energije E_{vezi}, v tem primeru bo Δ (elektronegativnost) velika.

Po Paulingu je elektronegativnost podana z zvezo:

$$\Delta = E_{vezi} - E_{A\text{-}B} = E_{vezi} - (E_{A\text{-}A} + E_{B\text{-}B})/2$$

V primeru, ko ni razlike v elektronegativnosti med elementi, ki vstopajo v vez, velja

$$E_{vezi} = (E_{A\text{-}A} + E_{B\text{-}B})/2 \qquad \Delta = 0$$

Če je razlika v elektronegativnosti, velja:

$$E_{vezi} > (E_{A\text{-}A} + E_{B\text{-}B})/2 \qquad \Delta \neq 0$$

Na osnovi takšnih vrednosti je Pauling postavil empirično skalo elektronegativnosti elementov. Elektronegativnosti (Δ) nekaterih pomembnih elementov:

H(2,20), Li(0,97), Be(1,47), B(2,04), C(2,50), N(3,07), O(3,50), F(4,10),

Na(1,01), Mg(1,23), Al(1,42), Si(1,74), P(2,06), S(2,44), Cl(2,83),

4.8.2 Allred in Rochow

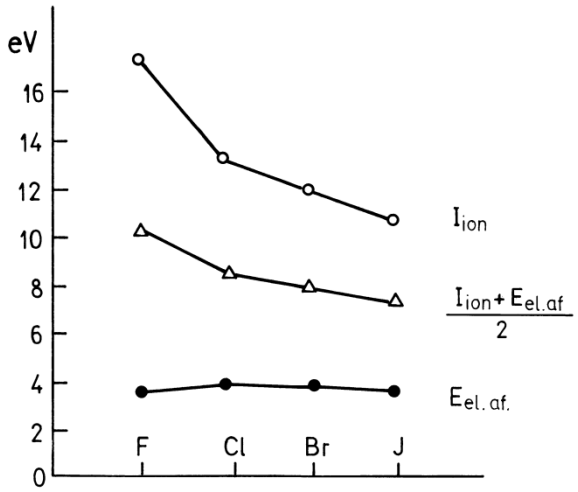
Allred in Rochow sta predlagala elektronegativnost na osnovi zveze $F = Z^* e^2/r^2$, pri čemer pomenijo F silo privlaka, Z^* zasenčitveno konstanto jedra (efektivni naboj jedra) in e^- naboj elektrona. Efektivni naboj jedra je izračunal Slater z empirično metodo iz valovnih funkcij. Efektivni naboj jedra je podan z zvezo $Z^* = Z - S$, pri čemer sta Z naboj jedra in S zasenčitvena konstanta.

S je odvisen od števila elektronov in tipa elektronskih orbital. Najgloblje v bližino jedra prodrejo *s*-orbitale, nato *p*-orbitale, *d*-orbitale in najmanj *f*-orbitale. Senčenje jedra s strani *f*-orbital je najšibkejše. Direktna posledica tega efekta je med drugim tudi »lantanoidna kontrakcija«. Vrednost elektronegativnosti je možno preračunati na Paulingovo skalo elektronegativnosti.

4.8.3 Mullikan

Mullikan je definiral elektronegativnost oziroma težnjo atoma, da privlači elektrone v vezi, s povprečjem med ionizacijsko energijo ($I_{ioniz.}$) in elektronsko afiniteto ($E_{el.af.}$):

$$\Delta = (I_{ioniz.} + E_{el.af.})/2$$



Slika 4.20: Prikaz elektronegativnosti halogenov po Mullikanu. Elektronegativnosti halogenov so si podobne zaradi skoraj enakega povprečja med ionizacijsko enegijo in elektronsko afiniteto

5 VEZI MED ATOMI

Za nastanek kemijske vezi med dvema atomoma se mora zmanjšati potencialna energija sistema. Ioni oziroma molekule, ki nastanejo s preureditvijo elektronov, morajo biti v nižjem energijskem stanju kot atomi. Atomi 112 znanih elementov imajo različno elektronsko zgradbo. Ko se ti atomi vežejo med seboj, se njihove vezi v določenem smislu razlikujejo. Nekatere kemijske vezi so bolj ionske, druge bolj kovalentne.

O vezi med atomi so pričeli znanstveniki intenzivno razmišljati, ko je bila bolj jasna struktura atoma. K temu je prispeval tudi Bohrov atomski model. Pomembno delo na tem področju sta opravila W. Kossel in G.N. Lewis. Prvi je predlagal model kemijske vezi, pri kateri elektron preide z enega ali z več atomov na drug atom. Pri tem nastanejo negativni in pozitivni ioni. Lewis pa je izhajal iz predpostavke o nastanku skupnega elektronskega para, ki ga prispevata atoma v vezi. Oba, Kossel in Lewis sta predpostavila, da je stanje z dvema oziroma osmimi elektroni (dublet oziroma oktet) stabilno. Pozneje, ko je znanje teoretične kemije napredovalo, je postalo jasno, da velja oktetna konfiguracija le za elemente prve osemčlanske periode, to je od Li do Ne, ker pri nastanku vezi ne morejo sodelovati *d*-orbitale.

Kemijsko vez, ki jo je predlagal Kossel, imenujemo ionska vez ali elektrovalentna vez, medtem ko vez, ki jo je predlagal Lewis, imenujemo kovalentna oziroma atomska. Kovalentno vez med atomi lahko označimo s črtico med atomoma, ki sta v vezi udeležena, medtem ko samske elektrone označimo s pikami, npr. v molekulah HCl oz. H_2O:



V molekulah z različnimi atomi, ko eden izmed partnerjev bolj privlači elektrone, se lahko središče negativnega naboja premakne proti atomu, ki je bolj elektronegativen in bolj privlači elektrone. Ideja o skupnih elektronskih parih je bila pozneje uporabljena tudi pri obravnavi koordinacijskih spojin. Tudi v teh atomih pride do podobnega načina vezave. Ligand prispeva skupni elektronski par, centralni atom pa prispeva prazne orbitale in deluje kot akceptor.

Pri ionskih vezeh ne moremo govoriti o usmerjenosti vezi, saj pri elektrostatskem privlaku dveh ionov vez ni prostorsko usmerjena. Število ionov, ki lahko obdajo določen ion z nasprotnim nabojem, je odvisno od razmerja velikosti ionov.

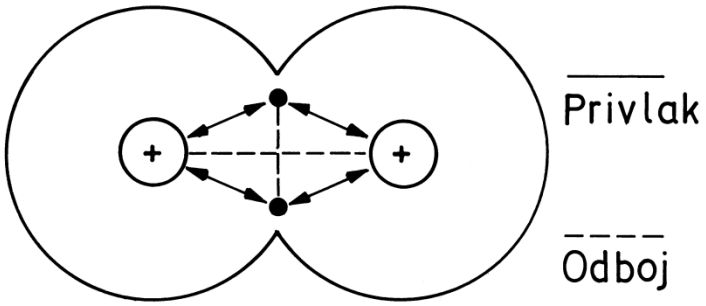
Kovalentne vezi so bolj značilne za izolirane molekule v plinastem ali v tekočem stanju (H_2, O_2, H_2O, NH_3, CH_4) oziroma za molekule, ki so povezane v kristalu s šibkejšimi medmolekulskimi vezmi, kot npr. molekule joda I_2. Kovalentne vezi so usmerjene, npr. pri metanu tetraedrično. Po uspešni razlagi zgradbe atoma s valovnomehanskim modelom sta razvila W. Heitler in F. London teorijo valenčne vezi, pozneje pa sta F. Hund in R. S. Mullikan predlagala teorijo molekulskih orbital. V istem obdobju je nastala tudi teorija, ki obravnava molekulske orbitale koordinacijskih spojin.

Kemijska vez odločilno vpliva na lastnosti molekul in snovi nasploh. Od kemijske vezi so odvisne fizikalne in kemijske lastnosti snovi. Ali bo neka snov feroelektrik, magnetik, dielektrik ali mehansko odporen material je odvisno od njenih vezi. Prav tako so njene kemijske lastnosti v veliki meri odvisne od vezi med atomi.

5.1 Kovalentna vez

Mnogo atomov ima takšno elektronsko zgradbo, da je malo verjetno, da bi pridobili oziroma oddali dovolj elektronov in si zagotovili zunanje lupine, po zgradbi podobne lupinam žlahtnih plinov. To stanje lahko dosežejo, če tvorijo skupne elektronske pare z drugimi atomi. Stabilnost take vezi je pogojena s privlačnimi silami skupnega elektronskega para z jedroma obeh atomov in odbojnimi silami med jedroma obeh atomov, ki sta udeležena v kemijski vezi. Oba v kemijski vezi udeležena elektrona imata nasprotna spina (+1/2,–1/2).

Na sliki 5.1 je shematsko prikazana zgradba kovalentne vezi v molekuli vodika. Kovalentno vez si lahko predstavljamo kot silo elektrostatskega privlaka, s katero dve sosednji jedri privlačita lokaliziran elektronski par, ki si ga delita in je med njima. V primeru, ko predstavimo kovalentno zgradbo molekule, prikažemo molekulo tako, da eksplicitno označimo lokalizirani elektronski par med njima kot v primeru molekule vodika H(:)H (slika 5.1). S tem zapisom želimo poudariti, da je elektronski par lokaliziran med atomoma, ki sta s kemijsko vezjo vezana v molekulo.



Slika 5.1: Elektrostatske sile v kovalentni vezi molekule vodika H_2

Pri obravnavi kemijske vezi v molekulah z uporabo moderne teorije, osnovane na kvantni kemiji, je najbolj primerno, če si ogledamo kovalentno kemijsko vez v molekuli vodika, ki jo sestavljata dva atoma s po enim elektronom. Zapis valovne funkcije molekule, ki ga bomo v tem primeru obravnavali, bo v skladu s tako imenovano teorijo valenčne vezi (**VB**).

5.1.1 Teorija valenčne vezi (valence bond)

Osnova te teorije sta tezi, da je vsaka linearna kombinacija valovnih funkcij tudi rešitev valovne enačbe, in da nobena izračunana valovna funkcija ali linearna kombinacija le-teh ne more imeti nižje energije vezi, kot je eksperimentalno določena energija vezi.

V skladu z obema načeloma je možno najti poljubno število valovnih funkcij in njihovih linearnih kombinacij ter ugotoviti ustrezne uteži (koeficiente), ki določajo prispevek določene valovne funkcije k znižanju energije vezi v molekuli, (slika 5.2). Nekatere linearne kombinacije, zlasti če bodo logično izbrane, bodo dale energije blizu prave eksperimentalne vrednosti.

Valovni funkciji atoma A, $\Psi_{A(1)}(\uparrow)$, in atoma B, $\Psi_{B(2)}(\uparrow)$, naj predstavljata atoma, ki sta daleč narazen in imata paralelne spine, torej med njima ni interakcij. V primeru, ko se razdalja med atomoma A in B zmanjša, se bosta elektronska oblaka odbijala zaradi Paulijevih sil. Ker imata elektrona v atomih paralelne spine, ne bo prišlo do vezi med njima (prekrivanja orbital) marveč do odboja in povečanja potencialne energije. Energijo tega stanja v odvisnosti od razdalje med atomoma vodika kaže krivulja d na sliki 5.2.

V nasprotnem primeru, ko imata elektrona atomov antiparalelna spina, pride do prekrivanja orbital in nastanka vezi. Če se v tem primeru razdalja atomov A in B zmanjša do take mere, da lahko elektron atoma A označen kot (1) zaide v prostor, ki ga obvladuje atom B in obratno, pravimo, da pride do prekrivanj atomskih orbital oziroma do možnosti, da se elektrona gibljeta v skupnem prostoru obeh atomov, v molekulski vezi. Zaradi tega se na tem področju, ki ga skupno zasedata elektrona, poveča elektronska gostota. Pride do nastanka kovalentne kemijske vezi. Elektron razširi svoj prostor valovanja (gibanja) in se delokalizira, kar zniža celokupno energijo sistema. Za opisani proces veljajo določena pravila kvantne kemije. Stanje, pri katerem se atoma približata do take mere, da pride do prekrivanja orbital in nastanka kemijske vezi, opišemo s skupno valovno funkcijo stanja:

$$\Psi_{kov} = \psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)}$$

Prvi del valovne funkcije ($\psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)}$) opiše stanje, v katerem se vsak elektron nahaja v bližini svojega atoma. Drugi del ($\psi_{A(2)}\psi_{B(1)}$) opiše stanje, ko je elektron večinoma v dosegu prostora, ki ga obvladuje sosednji atom. Obe stanji sta enakovredni, saj sta elektrona neločljiva. Ta linearna kombinacija valovnih funkcij, ki izkorišča princip neločljivosti, predstavlja kovalentni del. Energija vezi, povezana s čisto kovalentno valovno funkcijo, je prikazana na sliki 5.2 s krivuljo a.

Poleg omenjenih stanj in ustreznih valovnih funkcij, ki ta stanja definirajo, imamo še dve možni stanji. Oba elektrona sta lahko v dosegu enega samega atoma. Tako stanje zapišemo v primeru, ko sta elektrona pri atomu A, z valovno funkcijo $\psi_{A(1)}\psi_{A(2)}$, in z $\psi_{B(1)}\psi_{B(2)}$, ko sta elektrona pri atomu B. Ta del valovne funkcije, ki predstavlja ionski delež vezi, ima obliko:

$$\Psi_{ion} = \psi_{A(1)}\psi_{A(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)}$$

Linearna kombinacija obeh delov Ψ_{kov} in Ψ_{ion}, ki je brez dvoma izbrana logično, predstavlja valovno funkcijo, ki se bolj približa pravi valovni funkciji. Energija kot funkcija razdalje se v tem primeru mnogo bolj približa pravi vrednosti, dobljeni iz eksperimenta (krivulja b na sliki 5.2):

$$\Psi_{celotna} = \Psi_{kov} + \lambda\ \Psi_{ion}$$

$$\Psi_{celotna} = [\psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)}] + \lambda\,[\psi_{A(1)}\psi_{A(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)}]$$

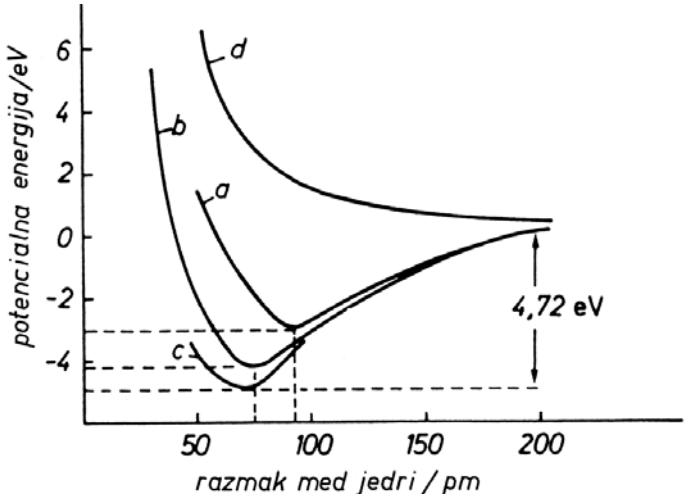
Za molekulo vodika bi lahko napisali ekvivalenten izraz v naslednji obliki, če označimo valovno funkcijo atoma vodika kot Ψ_{H2}:

$$\Psi_{H2} = [{}_AH_{(1)}-{}_BH_{(2)} + {}_AH_{(2)}-{}_BH_{(1)}] + \lambda\,[{}_AH{:}^-\,{}_BH^+ + {}_AH^+\,{}_BH{:}^-]$$

Prvi del valovne funkcije predstavlja kovalentni del, drugi del pa ionski del vezi. Faktor korelacije λ ni enak ena, ker obe strukturi nista enakovredni. Stanje, ko sta oba elektrona na enem atomu, je manj verjetno, kot pa če sta istočasno pod vplivom obeh jeder, zlasti v primeru homonuklearnih molekul.

Teorija valenčne vezi obravnava kemijsko vez na osnovi več stanj z določeno elektronsko strukturo - kanonsko strukturo. Kemijsko vez v molekuli vodika smo zapisali z dvema ionskima strukturama ${}_AH{:}^-\,{}_BH^+$ in ${}_AH^+\,{}_BH{:}^-$ in z dvema kovalentnima strukturama $H_A—H_B$ ter $H_B—H_A$. V primeru molekule vode bi dobili naslednje kanonske strukture in njihovo zastopanost: H—O—H (36%), $H^+\,O^-$—H (24%), H—O^- H^+ (24%) ter $H^+\,O^{2-}\,H^+$ (16%).

Za veliko večino spojin je značilna resonanca med ionskimi in kovalentnimi oblikami. Delež posameznih tipov struktur je odvisen od razlike v elektronegativnosti elementov, ki sestavljajo dano vez. Npr. izmerjeno dolžino vezi N–O (0,119 nm) v molekuli NO_2, lahko razložimo z resonanco med različnimi kanonskimi strukturami O=N^+—O^-, $^-$O—N^+=O in O^-—N^{2+}—O^- in ustreznim deležem teh struktur.

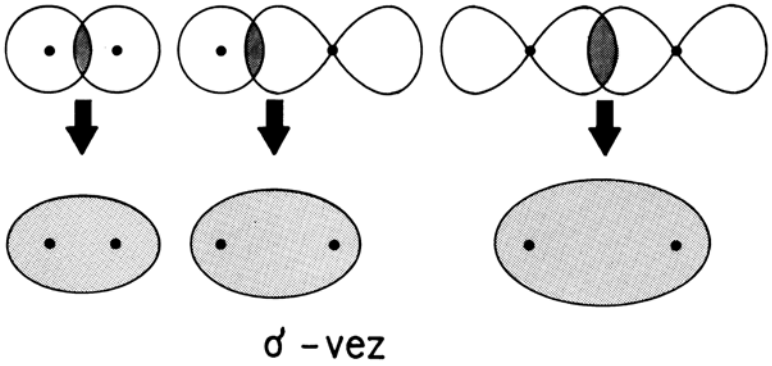


Slika 5.2: Odvisnost energije vezi v molekuli H_2 od razdalje med jedroma
a) samo kovalentni del valovne funkcije Ψ_{kov},
b) kompletna valovna funkcija $\Psi_{celotna}$,
c) eksperimentalna krivulja in
d) stanje atomov s paralelnima spinoma

5.1.2 Usmerjenost kemijske vezi in prekrivanje orbital

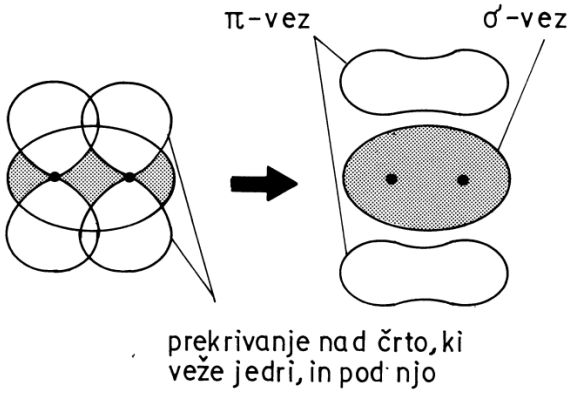
Kemijska vez je povezana s prekrivanjem orbital dveh atomov, ki se vežeta. Kemijska vez je tem močnejša, čim večje je prekrivanje orbital. Poznamo dve vrsti kovalentne vezi, odvisno od načina prekrivanja atomskih orbital, udeleženih v vezi.

Če se orbitali dveh atomov prekrivata čelno, vzdolž črte, ki veže obe jedri, nastane sigma-vez (σ-vez). Tako se lahko prekrivata dve *s*-orbitali ali *s*- in *p*-orbitala ali pa dve *p*-orbitali. Čelno prekrivanje orbital je najintenzivnejše, opišemo ga z integralom prekrivanja $\int \psi_A \psi_B dV$ in označimo kot σ_s, σ_{px}, itd.



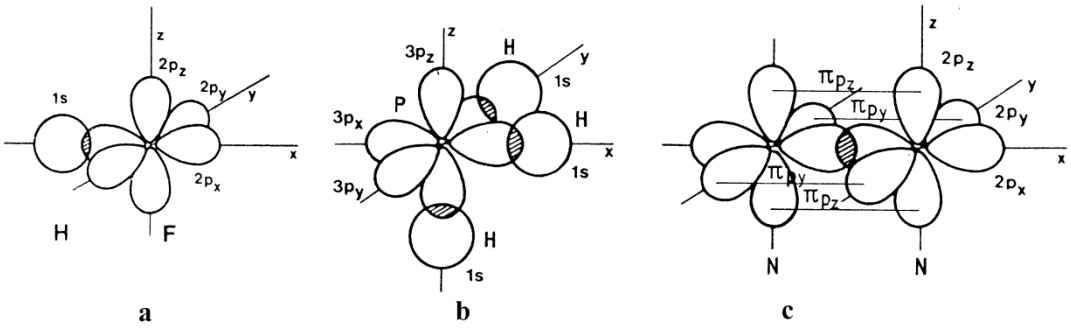
Slika 5.3: Shematski prikaz čelnega prekrivanja – nastanek σ vezi

V drugem primeru, ko je med dvema atomoma že nastala sigma-vez, lahko pride do bočnega prekrivanja dveh *p*-orbital. To prekrivanje nastane zunaj dometa sigma prekrivanja. Bočno prekrivanje dveh p_z–orbital označimo kot π_{pz} in ga imenujemo pi-vez (π-vez). To prekrivanje atomskih orbital sestoji iz dveh področij elektronske gostote, slika 5.4.



Slika 5.4: Shematski prikaz bočnega prekrivanja dveh *p*- orbital

V primeru nekaterih enostavnih molekul lahko zgoraj omenjen princip brez nadaljnjega uporabimo za načrtovanje kemijske vezi v odvisnosti od geometrije molekule. Tako lahko npr. za tvorbo vezi v sorazmerno enostavnih molekulah, kot so HF, N_2 in celo PH_3 (kot med vezmi P-H v molekuli je 90°), uporabimo osnovne atomske orbitale *s* in *p*. Ker so orbitale p_x, p_y in p_z ena proti drugi pravokotne, lahko s čelnim prekrivanjem *s*-p_x, *s*-p_y in *s*-p_z in pri molekuli N_2 s čelnim prekrivanjem p_x-p_x ter z bočnim prekrivanjem p_y-p_y in p_z-p_z opišemo zgradbo omenjenih molekul. Slika 5.5 prikazuje način prekrivanja atomskih *s*- in *p*-orbital v molekulah HF, PH_3 in N_2, ki ustreza geometriji molekul.



Slika 5.5: Struktura in čelno prekrivanje orbital za molekuli a) HF in b) PH_3) ter c) struktura molekule N_2 s čelnim in bočnim prekrivanjem orbital

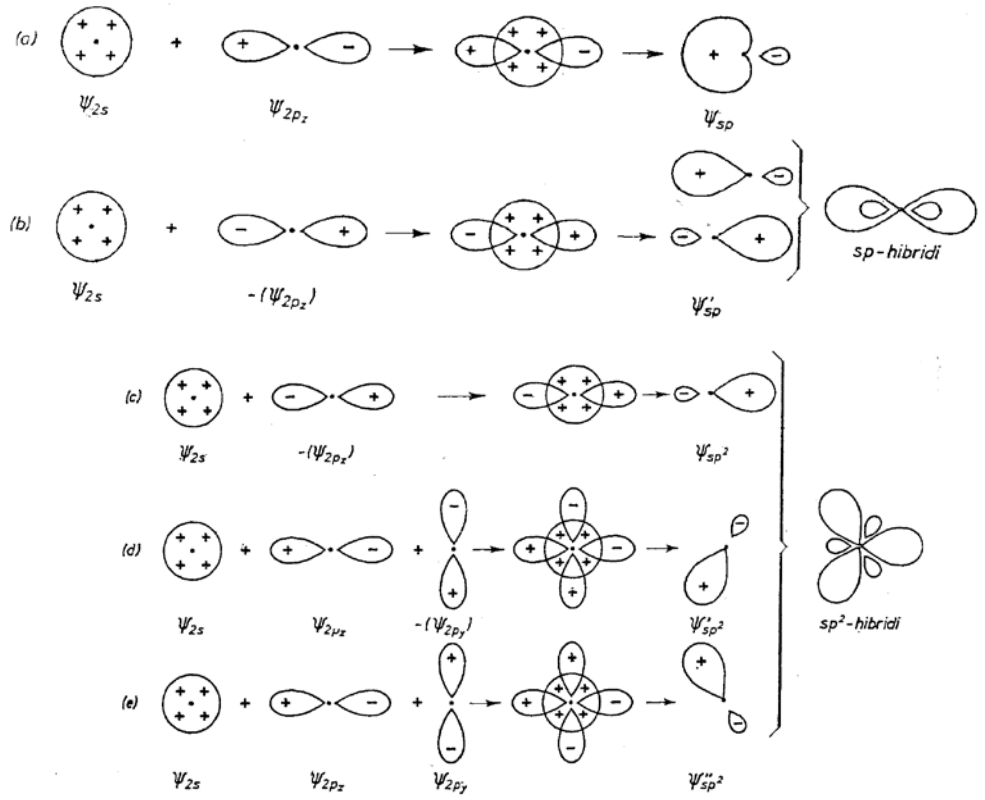
V večini primerov pa ne moremo geometrije molekul razložiti s prekrivanjem *s*-, *p*- in *d*-orbital, ker koti med vezmi teh molekul niso 90° in do optimalnega čelnega prekrivanja ne pride. Tako npr. pri nekaterih molekulah znanih spojin kot so: H_2O, NH_3 in CH_4 ne moremo razložiti geometrije s prekrivanjem 2*s*- in 2*p*-orbital, ker koti med vezmi niso 90°. Ne samo to, v nekaterih primerih primanjkuje tudi elektronov, ki bi lahko tvorili vez.

Omenjen problem pri predstavitvi zgradbe dane molekule so premostili tako, da so vpeljali v razlago model hibridizacije. To je matematični postopek na osnovi katerega iz določenega števila atomskih orbital dobimo enako število novih hibridnih orbital. Te orbitale so enake po obliki,v prostoru pa so usmerjene tako, da so maksimalno vsaka sebi.

Zaradi lažje predstavitve bomo prikazali dva postopka nastanka dveh ekvivalentnih (enakovrednih) hibridnih orbital, to je linearna hibridizacija *sp* in še nastanek treh ekvivalentnih hibridnih orbital planarno-trigonalna vezava sp^2. Nastanek dveh ekvivalentnih hibridnih orbital je najmanjše možno število ekvivalentnih hibridnih orbital. Ta postopek je najenostavnejši, vendar klub temu zajema vse elemente, ki spremljajo nastanek hibridnih orbital. Hibridne orbitale ustvarimo na osnovi potrebe neke molekule, ki ima atome tako vezane (pri tem mislimo na kot vezave med atomi), da ne moremo uporabiti osnovne atomske orbitale, ker vezi med atomi v molekuli niso pravokotne.

Za nastanek hibridnih orbital veljajo naslednja pravil:

a) število novonastalih hibridnih orbital je enako uporabljenih atomskih orbital, pri tem je glavno kvantno število *n* pri vseh v hibridizacijo vstopajočih orbital enako
b) simbolično jih označimo tako, da je to tudi razvidno iz oznake npr. *sp* – pri linearni hibridizaciji uporabimo eno *s* in eno *p* orbitalo, pri trigonalno planarni hibridizaciji sp^2 uporabimo eno *s* in dve *p* orbitali, pri tetraedrični hibridizaciji pa uporabimo eno *s* in tri *p* orbitale, sp^3 in oktaedrični hibridizaciji uporabimo poleg ene *s* in treh *p* orbital še dve *d* orbitali sp^3d^2, torej skupaj šest atomskih orital in dobimo šest novih hibridnih orbital.
c) hibridne orbitale imajo enako obliko in so orientirane tako, da so med seboj enakomerno in vsaka sebi enako oddaljene.
d) postopek hibridizacija je možen, ker so vse linearne kombinacije atomskih orbital oziroma linearne kombinacije njihovih valovnih funkcij tudi rešitve valovne enačbe.



Slika 5.6: Grafični prikaz »mešanja« atomskih orbital (valovnih funkcij), nastanek dveh ekvivalentnih linearnih hibridnih *sp*-orbital in treh ekvivalentnih trigonalno planarnih hibridnih sp^2-orbital.

Na sliki 5.6 je grafični prikaz »mešanja« atomskih orbital (valovnih funkcij) in nastanek dveh ekvivalentnih hibridnih orbital *sp* in oziroma treh ekvivalentnih sp^2-hibridnih orbital. Zaradi lažje predstavitve sta izbrana najenostavnejša primera hibridizacije, tj., linerna hibridizacija *sp* in planarna hibridizacija sp^2 v dveh dimenzijah. Kot je razvidno iz slike, 5. 6, je nastanek hibridnih orbital povezan s principom interference, saj se pozitivni del in negativni del amplitude valovne funkcije odštevata, medtem ko se oba pozitivna, oziroma negativna dela seštevata. Novo nastale porazdelitve elektronske gostote predstavljajo hibridne orbitale. Vse imajo enako značilno obliko in so vsaka sebi enako oddaljene.

Na osnovi grafične predstavite nastanka treh ekvivalentnih obital na sliki 5. 6 lahko ugotovimo, da je računski postopek, s katerim smo dobili dve hibridni *sp*-orbitali in tri hibridne sp^2-orbitale z linearno kombinacijo atomskih valovnih funkcij potekal na sledeči način:

a) $\psi_{2s} + \psi_{2px} = \Psi_{sp}^{I}$

b) $\psi_{2s} + (-\psi_{2px}) = \Psi_{sp}^{II}$

Kot je bilo prikazano je osnova omenjenega matematičnega postopka linearna kombinacija valovnih funkcij (atomskih orbital). Ti dve orbitali je potrebno še »normirati na en elektron«. Če normiramo molekulski valovni funkciji dobimo izraze $\Psi_{sp} = 1/\sqrt{2}\,(\psi_{2s} + \psi_{2px})$ in $\Psi_{sp}^{I} = 1/\sqrt{2}\,(\psi_{2s} - \psi_{2px})$

Valovna funkcija predstavlja verjetnost nekega stanja, kvadrat valovne funkcije pa predstavlja gostoto elektrona, zato je izraz $\Psi_{sp}^{2}dV$ predstavlja en elektron na hibridno orbitalo. Sledi $\int \Psi_{sp}^{2}dV = \int (1/\sqrt{2}\,(\psi_{2s}))^2\,dV + \int (1/\sqrt{2}\,(\psi_{2px}))^2\,dV = 1$, saj so orbitale ortogonalne $\int \psi_{2s}\,\psi_{2px}\,dV = 0$.

a) $\Psi_{sp^2}^{I} = \psi_{2s} + (-\psi_{2pz})$

b) $\Psi_{sp^2}^{II} = \psi_{2s} + \psi_{2pz} + (-\psi_{2py})$

c) $\Psi_{sp2}^{III} = \psi_{2s} + \psi_{2pz} + \psi_{2py}$

Podobno velja za hibridno orbitalo sp^2, hibridna orbitala sp^2 je bila normirana na enak način kot sp hibridna orbitala.

$$\Psi_{sp^2}^{I} = (1/\sqrt{3})\,(\psi_{2s} + \sqrt{2}\,\psi_{2pz})$$

$$\Psi_{sp^2}^{II} = (1/\sqrt{3})\,(\psi_{2s} - (\sqrt{2}/2)\,\psi_{2pz} + (\sqrt{6}/2)\,\psi_{2py})$$

$$\Psi_{sp^2}^{III} = (1/\sqrt{3})\,(\psi_{2s} - (\sqrt{2}/2)\,\psi_{2pz} - (\sqrt{6}/2)\,\psi_{2py})$$

Za linearno hibridizacijo bi navedli primer $BeCl_2$. Berilij z elektronsko konfiguracijo $Be[(1s)^2]2s^2$ ne more vezati dveh atomov klora v linearni geometriji z elementarno orbitalo $2s^2$, ker ne more uporabiti še drugega elektrona, ko se veže s prvim *2s* elektronom na atom klora s čelnim prekrivanjem, glej §19. Zato prenese en elektron v $2p_x$ orbitalo in ustvari dve linearni hibridni orbitali *sp* slika 5. 6 a,b.

Podoben primer je nastanek BF_3, ki ima tri atome fluore vezane v trigonalo planarni geometriji. Atom bora z elektronsko konfiguracijo $B[(1s)^2]2s^2 2p$ ustvari tri ekvivalentne hibridne sp^2 orbitale, da doseže ustrezno geometrijo molekule, glej §18.2

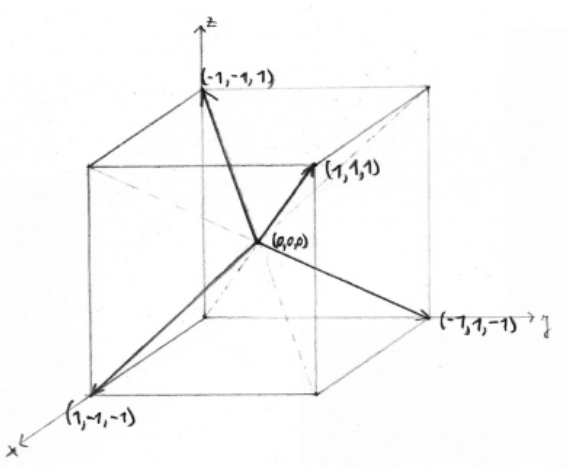
V organski kemiji zelo pomembne element ogljik ima le dva samska elektrona $C(1s)^2[(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1]$. Ogljik lahko s tako elektronsko konfiguracijo tvori le dve vezi in bi tvoril le spojino CH_2 z uporabo $2p_x$- in $2p_y$-orbital, ne pa CH_4.

Tudi v tem primeru uporabimo postopek, pri katerem tvorimo linearno kombinacijo atomskih orbital in dobimo hibridne orbitale z veliko močjo prekrivanja. Hibridne orbitale bodo ekvivalentne in usmerjene tako, da bodo druga od druge maksimalno oddaljene. Pri tem velja, da je število novih hibridnih orbital vedno enako številu atomskih orbital, ki vstopajo v linearno kombinacijo.

V primeru atoma ogljika lahko s sorazmerno majhnim vložkom energije premestimo elektrone iz *2s*-orbitale $\rightarrow$ *2p*- in tako povečamo število orbital z neveznim elektronom na štiri.

$$C(1s)^2[(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1] \rightarrow C(1s)^2\,[(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1]$$

Sedaj smo dobili stanje atoma, ki ima tri samske elektrone v $2p$-orbitalah in enega v $2s$-orbitali tj. $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ in $2s$. S temi orbitalami tvorimo štiri možne linearne kombinacije:



$$\Psi_{sp3}^{I} = \psi_{2s} + \psi_{2px} + \psi_{2py} + \psi_{2pz}$$

$$\Psi_{sp3}^{II} = \psi_{2s} + \psi_{2px} - \psi_{2py} - \psi_{2pz}$$

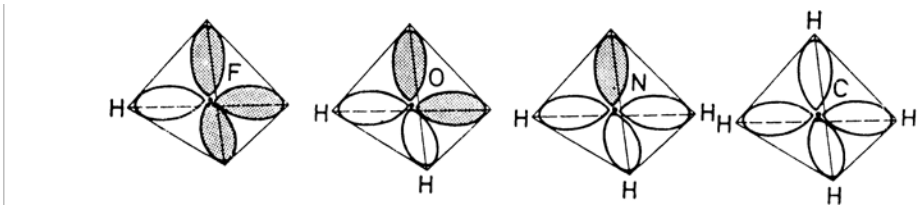
$$\Psi_{sp3}^{III} = \psi_{2s} - \psi_{2px} + \psi_{2py} - \psi_{2pz}$$

$$\Psi_{sp3}^{IV} = \psi_{2s} - \psi_{2px} - \psi_{2py} + \psi_{2pz}.$$

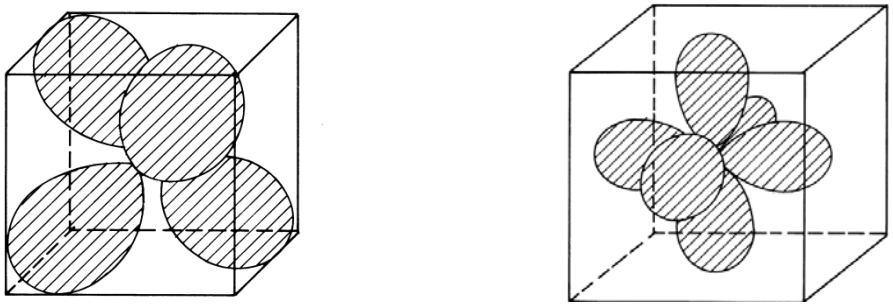
Koeficiente pred ustreznimi osnovnimi orbitalami v štirih hibridnih orbitalah Ψ_{sp3}^{I}, Ψ_{sp3}^{II}, Ψ_{sp3}^{III}, Ψ_{sp3}^{IV} dobimo iz geometrije molekule prikazane na zgornji shemi –kocka s smernimi vektorji. Koordinate vektorjev, ki nakazujejo smer hibridnih orbital v molekuli s tetraedrično obliko, so enaki koeficientom ψ_{2p} orbital v hibridni orbitali —linearni kombinaciji osnovnih orbital.

Na ta način omogočimo nastanek štirih hibridnih sp^3-orbital, ki so tetraedrično orientirane slika 5. 7 in 5.8a. V primeru molekule metana jih označimo Ψ_{sp3}^{I}, Ψ_{sp3}^{II}, Ψ_{sp3}^{III} in Ψ_{sp3}^{IV}. Oblika in geometrija štirih ekvivalentnih sp^3-orbital, s katerimi lahko opišemo zgradbe molekul HF, H_2O, NH_3 in CH_4, je na sliki 5.7.

Kot smo navedli v zgornjem odstavku je tvorba štirih ogljikovih hibridnih orbital potekala z ustrezno linearno kombinacijo štirih atomskih orbital ogljika – »mešanje« atomskih orbital. Uporabili smo računski postopek, linearna kombinacija atomskih orbital (valovnih funkcij) s katerim dobimo iz določenega števila atomskih orbital enako število hibridnih orbital. Podobno kot pri ogljiku poteka hibridizacija pri ostalih elementih, kot npr pri fluoru, kisiku, dušiku in ogljiku.



Slika 5.7: Oblika in pomen hibridnih orbital v skupini spojin HF, H_2O, NH_3 in CH_4. Temneje označene hibridne orbitale na sliki so zapolnjene z neveznim elektronskim parom.



a) b)

Slika 5.8: Geometrije hibridnih orbital: a) s tetraedrično sp^3 in b) z oktaedrično sp^3d^2 -elektronsko konfiguracijo

V odvisnosti od geometrije molekule izberemo pri razlagi vezi različne geometrije hibridnih orbital: linearno *sp* ($BeCl_2$), trikotno planarno sp^2 (BF_3), kvadratno planarno dsp^2 ($PtCl_4$), tetraedrično sp^3 ($SiCl_4$), slika 5.8a, trigonalno bipiramidalno sp^3d (XeF_2), oktaedrično sp^3d^2 (SF_6),slika 5.8b, itd. Pri nastanku hibridnih orbital se sicer nekoliko energije porabi, vendar jo dobimo pri nastanku vezi v obliki vezne energije nazaj.

5.1.3 Odboj valenčnih elektronskih parov

Nevezni elektronski pari centralnega imajo pomemben vpliv na geometrijo molekule. Opazimo ga pri vrsti molekul, ki dosežejo končno obliko prav zaradi neveznih elektronskih parov. V primeru molekul vode, amoniaka, BrF_5 itd. je odboj med neveznimi elektronskimi pari močnejši kot med veznimi. Ta odboj med elektroni, ki je posledica Paulijevih sil, sooblikuje končno obliko molekule.

Zaradi odboja neveznih elektronskih parov kisika pri vodi in interakcije neveznega elektronskega para z vezmi v amoniaku se tetraedrični koti zmanjšajo s $109{,}5^o$ na 104.5^o pri vodi in na 107° pri amoniaku. Leta 1940 sta N. V. Sidgwick in H. M. Powell postavila pravilo o odboju valenčnih elektronskih parov (valence shell electron pair repulsion – VSEPR).

Osnova pravila je razporeditev velikosti interakcije (odboja) med elektronskimi pari: nevezni par $\leftrightarrow$ nevezni par > nevezni $\leftrightarrow$ vezni > vezni $\leftrightarrow$ vezni. Na sliki 11.1 in 14.8 so prikazane strukture ksenonovih fluoridov in medhalogenskih spojin, ki jih sooblikujejo interakcije med neveznimi in veznimi elektronskimi pari.

5.1.4 Teorija molekulskih orbital (MO)

Bistvo tega koncepta je dejstvo, da elektroni največ časa prebijejo v bližini svojega atoma. Zaradi tega je smiselno, da celotno valovno funkcijo molekule nadomestimo z vsoto atomskih orbital posameznih atomov, ki molekulo sestavljajo. Od tod tudi ime teorije - linearna kombinacija atomskih orbital (LCAO) ali krajše MO. Tudi v tem konceptu zasedajo elektroni molekulske orbitale v skladu s pravili:

I) v vsako molekulsko orbitalo največ po dva elektrona z različnima spinoma ($\uparrow\downarrow$);

II) elektroni najprej zasedejo molekulsko orbitalo z nižjo energijo.

Po metodi MO dobimo z linearno kombinacijo zmeraj vezno in razvezno orbitalo. Število linearnih kombinacij atomskih orbital je vedno enako številu atomskih orbital, zajetih v molekulski orbitali. V primeru molekule vodika upoštevamo dve atomski orbitali, tj. orbitalo atoma A (ψ_A) in orbitalo atoma B (ψ_B), v tem primeru je ψ = 1*s*. Z linearno kombinacijo obeh ($\psi_A + \psi_B$) in ($\psi_A - \psi_B$) dobimo dve molekulski orbitali vezno, σ_{1s}, in razvezno, σ_{1s}^*.

Elektrona v vezni orbitali prispevata k nastanku kemijske vezi, ker se atomski orbitali prekrivata, slika 5.9, medtem ko elektrona v razvezni orbitali prispevata k odboju med atomoma. Energija vezne orbitale je vedno nižja od energije razvezne orbitale, slika 5.10:

$$\sigma_{1s} = \psi_A + \psi_B$$

$$\sigma_{1s}^* = \psi_A - \psi_B$$

V primeru molekule vodika, ko imamo na razpolago dva elektrona, zapolnita ta dva elektrona z različnima spinoma najprej orbitalo z nižjo energijo, to je vezno orbitalo $\sigma_{1s(1,2)}(\uparrow\downarrow)$:

$$\sigma_{1s(1)}(\uparrow) = \psi_{A(1)} + \psi_{B(1)}$$

$$\sigma_{1s(2)}(\downarrow) = \psi_{A(2)} + \psi_{B(2)}$$

Valovna funkcija molekule vodika je v konceptu MO enaka produktu $\sigma_{1s(1)}(\uparrow)\sigma_{1s(2)}(\downarrow)$. Če upoštevamo, da sta $\sigma_{1s(1)}$ in $\sigma_{1s(2)}$ linearni kombinaciji atomskih orbital in enačbo preoblikujemo, dobimo za valovno funkcijo vodikove molekule enak izraz kot pri uporabi koncepta valenčnih vezi(VB).

$$\sigma_{1s(1,2)}(\uparrow\downarrow) = \sigma_{1s(1)}\,\sigma_{1s(2)} = [\psi_{A(1)} + \psi_{B(1)}]\,[\psi_{A(2)} + \psi_{B(2)}]$$

$$\sigma_{1s(1,2)} = [\psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\,\psi_{B(1)}] + [\psi_{A(1)}\,\psi_{A(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)}] = \Psi_{kov} + \Psi_{ion}$$

V primeru homopolarnih molekul je razlika v elektronegativnosti med atomoma, ki tvorita kemijsko vez, zanemarljiva. Prispevek ionske strukture $[\psi_{A(1)}\,\psi_{A\,(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)}]$ h kemijski vezi je v tem primeru majhen ≈ 0. Rezultat je podoben kot v prvem primeru – primeru teorije valenčnih orbital. Valovna funkcija, ki predstavlja vez v molekuli vodika, je tudi v konceptu MO v principu sestavljena iz kovalentnega in ionskega dela.

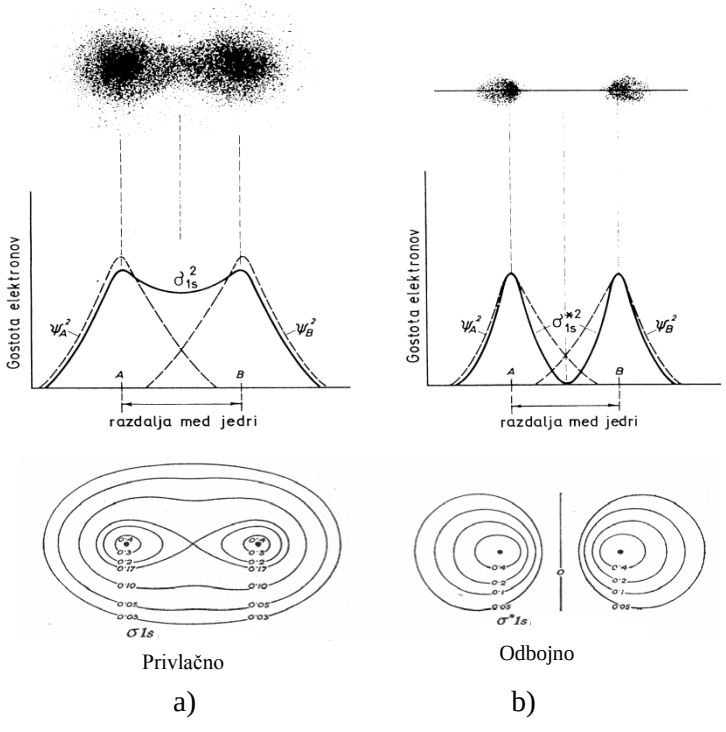
Kakšna je gostota naboja v vezeh, ki jih tvorita vezna σ_{1s} oziroma razvezna orbitala σ_{1s}^{*} v molekuli? Ker je elektronska gostota sorazmerna kvadratu valovne funkcije, moramo pri obravnavi gostote elektronov v molekuli uporabiti njen kvadrat:

$$\sigma_{1s}^{2} \quad \text{in} \quad \sigma_{1s}^{*2}$$

$$\sigma_{1s}^{2} = (\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$$

$$\sigma_{1s}^{*2} = (\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$$

Vezna in razvezna orbitala dasta popolnoma različne porazdelitve elektronske gostote. Prva poveča elektronsko gostoto med atomoma in ustvari vez med njima, medtem ko razvezna orbitala močno zmanjša elektronsko gostoto med atomoma v molekuli. Vmesni člen, ki predstavlja prekrivanje orbital in kemijsko vez $2\psi_{A(1)}\psi_{B(2)}$, je negativen, slika 5.9.



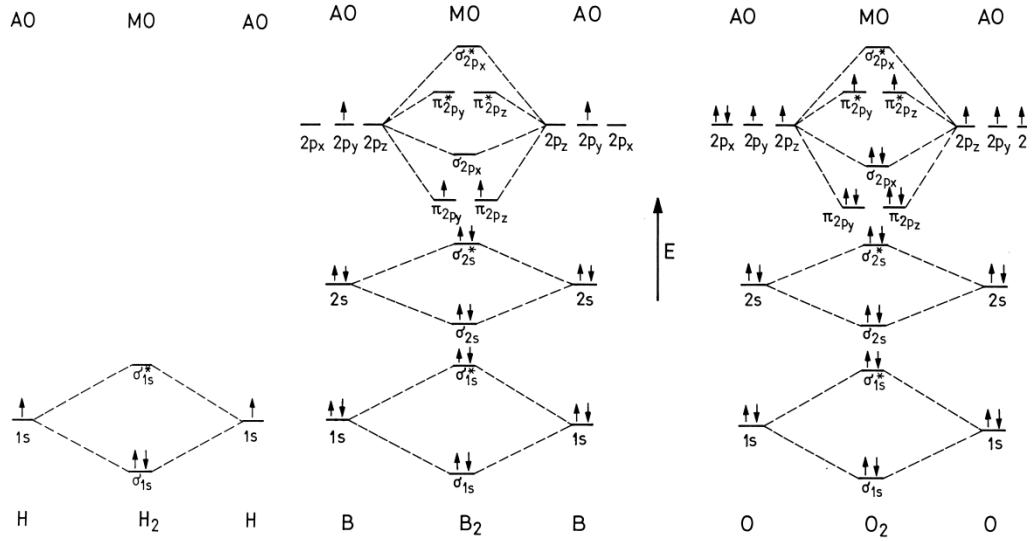
Slika 5.9: Porazdelitev gostote elektronov v vezni in razvezni molekulski orbitali.
a) porazdelitev elektronske gostote za vezno molekulsko orbitalo σ_{1s}^{2} ter
b) za razvezno molekulsko orbitalo σ_{1s}^{*2}

Vezna in razvezna orbitala imata različni energiji. Vezna orbitala omogoča delokalizacijo elektrona v celotni molekuli in ima nižjo energijo kot pa razvezna orbitala, ki omejuje gibanje (valovanja) elektrona na okolico matičnih atomov.

Slika 5.9a prikazuje porazdelitev elektronske gostote v vezni molekulski orbitali, medtem ko slika 5.9b prikazuje porazdelitev elektronske gostote v razvezni molekulski orbitali.

Slika 5.10 prikazuje skelet energijskih nivojev atomskih in molekulskih orbital elementov prve in druge periode. Energijski nivoji molekulskih orbital σ, σ^{*}, π, π^{*} so izračunani po metodi MO. Na sliki 5.10a sta energijska nivoja obeh atomskih orbital vodika 1*s* ter energijska nivoja vezne molekulske orbitale σ_{1s}, ki je zasedena z dvema elektronoma, in razvezna molekulska orbitala σ_{1s}^{*}, ki je prazna.

Na slikah b) in c) so vrisani vezni in razvezni energijski nivoji molekulskih orbital elementov prve in druge periode od vodika do neona. Za molekulo: vodika H_2 (slika 5. 10a), bora B_2 (slika 5.10b) in kisika O_2 (slika 5.10c) so vrisani še elektroni in ustrezna elektronska zasedenost atomskih in molekulskih orbital.



Slika 5.10: Skeleti energijskih nivojev in ustrezna elektronska zasedenost atomskih in molekulskih orbital za: a) molekulo vodika H_2, b) za molekulo bora B_2 in c) za molekulo kisika O_2

Shema elektronske konfiguracije molekul prve in druge periode v tabeli 5.1, izračunana s teorijo molekulskih orbital (MO), predstavlja pomemben dosežek pri razumevanju elektronske zgradbe molekul nasploh.

Preglednica 5.1 potrebuje komentar. Primerjali bomo presežek veznih elektronov, to je elektronov, ki ostanejo, ko odštejemo razvezne od veznih. Pri tem seveda privzamemo, da je število veznih elektronov večje od števila razveznih elektronov, saj v nasprotnem primeru sploh ne pride do nastanka vezi.

Preglednica 5.1: Zveza med elektronsko konfiguracijo dvoatomnih homonuklearnih molekul prve in druge periode ter številom elektronov v veznih in razveznih molekulskih orbitalah, presežkom elektronov v veznih orbitalah in energijo vezi E_D (eV).

Elektronska konfiguracija	Vezni elektroni	Razvezni elektroni	Presežek veznih elektronov	Energija vezi
H_2 $[(\sigma_{1s})^2]$	2	0	2	4,4
$He_2[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$ = KK	2	2	0	0
Li_2 $[KK(\sigma_{2s})^2]$	4	2	2	1,0
Be_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$	4	4	0	0
B_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^1(\pi_{2py})^1]$	6	4	2	3,0
C_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2]$	8	4	4	6,3
N_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2px})^2]$	10	4	6	9,7
O_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2pz}^*)^1(\pi_{2py}^*)^1]$	10	6	4	5,1
F_2 $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^{22}(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2px})(\pi_{2pz}^*)^2(\pi_{2py}^*)^2]$	10	8	2	1,6
$Ne_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2\pi_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}^*)^2(\sigma_{2px}^*)^2]$	10	0	0	0

V primeru vodika imamo presežek dveh veznih elektronov. Za razvezne molekulske orbitale enostavno zmanjka elektronov, ker ima vsak vodikov atom enega, ki polno zaseda vezno orbitalo.

Vodikova molekula ima zaradi dveh veznih elektronov sorazmerno veliko disociacijsko energijo. S kisikom reagira šele, ko z dovajanjem energije razcepimo kovalentno (kemijsko) vez. Popolnoma drugače se obnaša helij, ki ima po dva elektrona v atomu. Njegovi elektroni bi zapolnili obe molekulski orbitali. Ker je število veznih in razveznih elektronov v tem primeru enako, prave kemijske vezi v »molekuli He_2« ni. Podobno razlago lahko najdemo pri »molekulah« Be_2 in Ne_2, ki iz istega razloga sploh ne obstajajo, saj bi njihove »molekule« vsebovale enako število veznih in razveznih elektronov.

Po drugi strani pa imajo molekule C_2, N_2 in O_2 največje število presežnih veznih elektronov. To se ujema s kemijskim značajem teh elementov. Njihove molekule imajo visoke disociacijske energije, zato je potrebna sorazmerno velika energija za razcep vezi pri kemijski reakciji. Molekuli kisika in bora sta paramagnetni, saj imata po dva samska elektrona v π-orbitalah molekule. Poleg tega energijska shema razloži, zakaj je ion O_2^+ bolj stabilen od molekule same – elektron, ki zapusti molekulo, je iz razvezne orbitale π^*_{2pz}. To pa pomeni, da se z odhodom elektrona iz razvezne molekulske orbitale molekule kisika, poveča število presežnih veznih elektronov. Vez med atomoma kisika je v ionu O_2^+ zato močnejša.

5.2 Ionska vez

Za nastanek ionske vezi mora eden od atomov preiti v ion s pozitivnim nabojem (kation). Pri tem odda en elektron drugemu, bolj elektronegativnemu atomu, ki preide v anion z negativnim nabojem. Razumljivo je, da ta proces steče laže, če je pri tem energija ionizacije atoma, ki elektrone odda (donorja), manjša. Po drugi strani pa je tudi pomembno, kakšna je elektronska afiniteta atoma, ki elektrone sprejme (akceptorja).

$$Na = Na^+ + e^- \quad \text{oziroma} \quad F + e^- = F^-$$

Elementi oddajo oziroma sprejmejo toliko valenčnih elektronov, da svoje valenčne orbitale bodisi popolnoma izpraznijo ali pa jih dopolnijo, in tako dosežejo stabilno konfiguracijo žlahtnih plinov:

Element	Elektronska konfiguracija	Oksidacijsko število
He	$\mathbf{1s^2}$	**0**
Li	$\mathbf{1s^2 2s^1 - 1e = 1s^2}$	**+1**
Be	$\mathbf{1s^2 2s^2 - 2e = 1s^2}$	**+2**
B	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^1 - 3e = 1s^2}$	**+3**
C	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^2 - 4e = 1s^2}$	**+4**
	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^2 + 4e = 1s^2\ 2s^2 2p^6}$	**–4**
N	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^3 + 3e = 1s^2\ 2s^2 2p^6}$	**–3**
O	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^4 + 2e = 1s^2\ 2s^2 2p^6}$	**–2**
F	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^5 + 1e = 1s^2\ 2s^2 2p^6}$	**–1**
Ne	$\mathbf{1s^2\ 2s^2 2p^6}$	**0**

Oksidacijsko število nam pove, kakšen je naboj enoatomnega iona nekega elementa v spojini. Pri določevanju oksidacijskega števila elementa v spojini moramo upoštevati, da ima kisik v spojinah praviloma oksidacijsko število –2 , vodik +1, alkalijske kovine (Li, K, Na, ..) +1, zemeljskoalkalijske (Be, Mg, Ca, Sr, Ba...) pa +2. Pri določanju oksidacijskega števila velja, da je vsota vseh pozitivnih oksidacijskih števil enaka vsoti vseh negativnih oksidacijskih števil. Kristalna mreža mora biti elektronevtralna, npr. v primeru kristalne mreže Al_2O_3 velja:

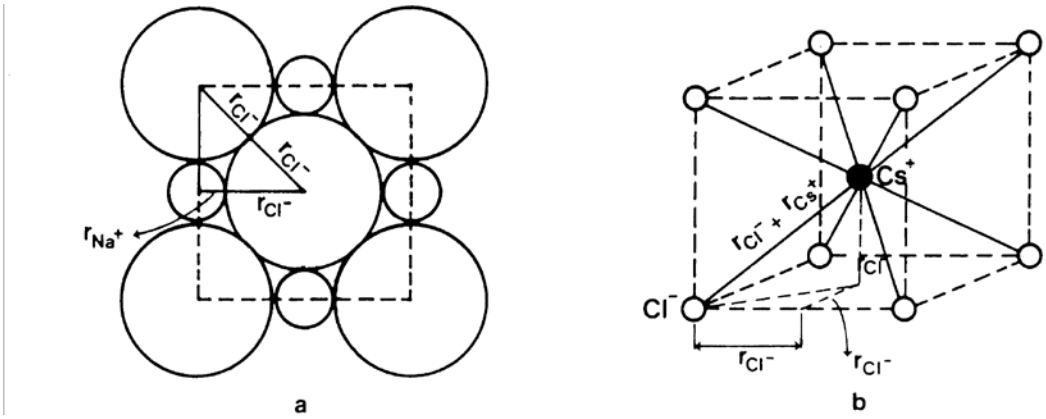
$$3O = 3 \times (-2) = -6$$

$$2Al = 2 \times (+3) = +6$$

Ioni, ki so električno nasprotno nabiti, se med seboj privlačijo s silo elektrostatskega privlaka. Elektrostatska privlačna sila ni usmerjena, zato tudi ionska vez ni usmerjena. Snovi z ionsko vezjo ne tvorijo posameznih molekul, ampak tvorijo kristalno mrežo. Kristalne strukture, v katerih so ioni

povezani s pretežno elektrostatskimi silami, so razmeroma preproste in so močno odvisne od koordinacijskega števila ionov.

Koordinacijsko število je število anionov, ki obkrožajo kation, in je odvisno od razmerja polmerov kationa in aniona. Koordinacijsko število in tip kristalne strukture sta odvisna od razmerja radijev (polmerov) ionov v strukturi in ga je možno enostavno oceniti, npr. v ploskovno centrirani kubični zgradbi NaCl, slika 5.11. Pri tem je pomembno, da se ioni čim bolje prilegajo drug drugemu in da pri tem zapolnijo prostor med gostim skladom anionov.



Slika 5.11: Geometrijska shema za izračunavanje polmerov ionov
a) struktura NaCl (za njo velja r_K/r_A = 0,41) in
b) struktura CsCl s karakterističnim razmerjem radijev r_K/r_A = 0,73

Za ionske kristale veljajo določena pravila:

Vsak kation je obdan (koordiniran) s poliedrom anionov. Razdalja med anionom in kationom je enaka vsoti ionskih radijev. Koordinacijsko število kationa je odvisno od razmerja radijev (r_K/r_A).

Jakost ionske vezi p_i je definirana z razmerjem med nabojem kationa ze in številom anionov n, ki kation obdajajo:

$$p_i = (ze/n)_i$$

Pri tem velja, da je vsota jakosti ionske vezi vseh sosedov $\Sigma_i\ p_i$ enaka naboju centralnega iona ze, saj velja za $n = i$ zveza:

$$\Sigma\ p_i = \Sigma_i\ (ze/n)_i = ze$$

Jakost ionske/elektrovalentne vezi, s katero deluje anion na vse kationе, ki tvorijo koordinacijski polieder, služi za izravnavo naboja na anionu. Omenjen koncept, ki ga je uvedel L. Pauling, se imenuje elektrostatsko valenčno pravilo.

Pri NaCl je natrijev ion Na^+ obdan s šestimi kloridnimi anioni Cl^-, n = i = 6. Za vsakega od njih potrebuje centralni ion natrij +1/6 naboja za vezavo. V skladu s tem pravilom je naboj centralnega iona $\Sigma p_i = \Sigma 6 \times (+1/6) = +1$

5.2.1 Energija ionske mreže

Potencialna energija dveh ionov v odvisnosti od medsebojne razdalje (r) je podana z naslednjim izrazom Lenard - Jonsonov potencial:

$$U(\mathrm{r}) = -z^2e^2/r + b/r^m$$

Prvi člen ($-z^2e^2/r$) predstavlja potencial elektrostatskega privlaka drugi člen pa predstavlja potencial odboja elektronskih »oblakov« obeh ionov, če se preveč približata. Ta del zelo hitro narašča, če se iona približata. Sorazmeren je z b/r^m, pri čemer je m = 10 in b konstanta. V primeru, ko bi bile pomembne samo energije elektrostatskega privlaka iona z najbližjimi sosedi na razdalji R_o, bi dobili za energijo enega mola ionov v mreži izraz:

$$U_{mreže} = -N_A z^2 e^2/R_o$$

Pri tem pomenijo N_A Avogadrovo konstanto, R_o ravnotežno razdaljo med dvema sosednjima ionoma v mreži in $(ze)^2$ je produkt naboja dveh sosednjih ionov v mreži. Če upoštevamo še odboj elektronskih »oblakov« pri majhnih medsebojnih razdaljah ionov in enačbo preuredimo, dobimo za energijo enega mola ionov v mreži izraz:

$$U_{mreže} = -(N_A z^2 e^2/R_o) + (N_A z^2 e^2/R_o m)$$

Ker je m = 10, predstavlja drugi člen, ki je prispevek zaradi odboja elektronskih oblakov ionov le 10 % celotne mrežne energije in ga v prvem približku lahko zanemarimo. Elektrostatska energija med nabitimi ioni je sorazmerna z $1/r$ in se z razdaljo relativno počasi spreminja, zato delež naslednjih sosedov zaradi elektrostatskega odboja oziroma privlaka ni zanemarljiv.

Madelung je na poseben način razvrstil mrežno energijo interakcije naslednjih sosedov v vrsto, ki hitro konvergira in izračunal delež, ki ga prispevajo sosedje, v obliki Madelungove konstante α. Z upoštevanjem Madelungove konstante dobi približek za energijo ionske mreže obliko:

$$U_{mrež} = -\alpha N_A z^2 e^2 / R_o$$

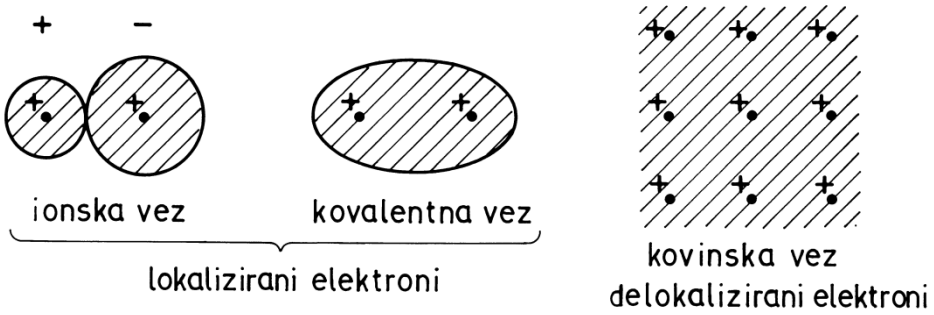
Za NaCl tip mreže je Madelungova konstanta α = 1,75 in za CsCl tip mreže 1,45. Prispevek sosedov k mrežni energiji pri npr. NaCl je 0,75 (42 %), pri CsCl pa 0,45 (35 %), kar ni zanemarljivo.

5.3 Kovinska vez

Večina elementov periodnega sistema so kovine. Njihove specifične fizikalne lastnosti so posledica kovinske vezi. Atomi kovin sorazmerno lahko oddajo valenčne elektrone. Ionizacijska energija, potrebna za to, je okoli 10 eV. V strukturi kovin nastopajo pozitivni ioni in elektroni, ki so delokalizirani in povezujejo katione.

Elektroni v kovini so sorazmerno lahko gibljivi. Zaradi take specifične zgradbe imajo kovine veliko električno prevodnost in toplotno prevodnost. Ob dovajanju toplotne ali svetlobne energije lahko kovine emitirajo elektrone (termična emisija oziroma fotoefekt).

V ionski vezi so elektroni lokalizirani znotraj pozitivnega in negativnega iona, v kovalentni vezi so elektroni lokalizirani znotraj molekule. V kovini so elektroni delokalizirani znotraj celotne kovinske mreže in so zelo gibljivi ter tvorijo "elektronski plin".



Slika 5.12: Shematski prikaz statusa elektronov v ionskih kristalih, kovalentnih kristalih in kovinah

Glede na položaj v periodnem sistemu velja pravilo, da se s kovinsko vezjo vežejo elementi na samem začetku periodnega sistema. Zadnji element, ki ima še kovinske lastnosti, je element, ki ima število valenčnih elektronov enako glavnemu kvantnemu številu *n*.

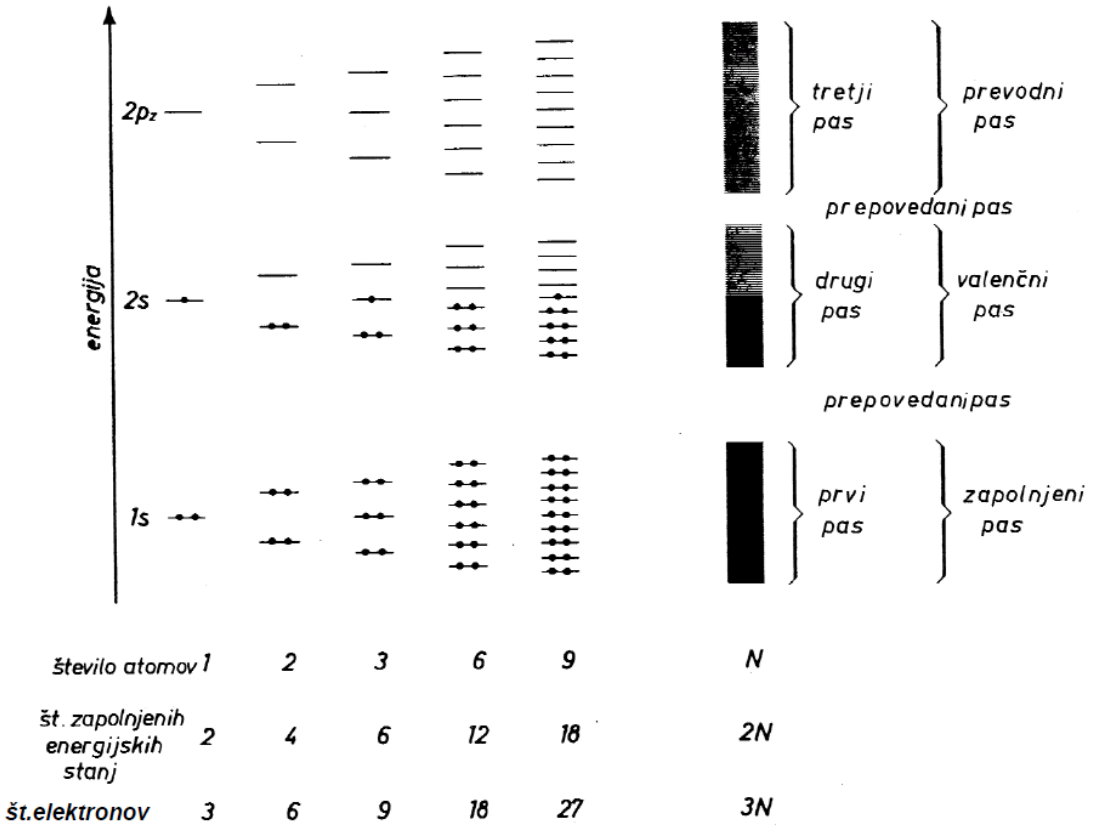
Perioda	Glavno kvantno število	Zadnji element v periodi s kovinskimi lastnostmi
1. perioda	$n = 1$	1 → H ? glej §. 6.1
2. perioda	$n = 2$	2 → Be
3. perioda	$n = 3$	3 → Al
4. perioda	$n = 4$	4 → Ge
5. perioda	$n = 5$	5 → Sb
6. perioda	$n = 6$	6 → Po

Pri kombinaciji dveh atomov dobimo dve molekulski orbitali, vezno in razvezno, ki zasedata prostor molekule. V primeru kristala, če zbližamo izolirane atome do razdalje, ki omogoča prekrivanje atomskih orbital, nastanejo z linearno kombinacijo atomskih orbital nove orbitale, ki pripadajo celemu kristalu. Teh je toliko, kot je atomov, tj. red velikosti Avogadrovega števila. V teh skupnih orbitalah so elektroni delokalizirani.

Vzporedno s številom atomov in elektronov se veča število energijskih nivojev Pri velikem številu atomov preidejo energijski nivoji v pasove. Pasovi so področja, kjer je gostota energijskih nivojev zelo velika in jih preprosto ne moremo ločeno obravnavati.

V mnogih primerih, se prekrivajo vezni pasovi, ki so polni, z neveznimi, ki so prazni. Takrat se lahko elektron giblje po teh pasovih in kovina prevaja. V primeru, ko se valenčni in prevodni pas ne prekrivata, kovina oziroma material ne prevaja. Ko sta valenčni pas in prevodni pas ločena z ozkim neprevodnim pasom, pride do pojava polprevodnosti.

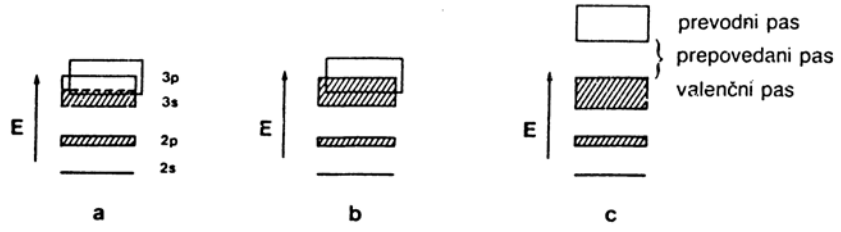
Atomi zapolnijo novo nastale energijske nivoje z elektroni, ki jih imajo v ustreznih orbitalah. Ostali ostanejo prazni, ker ni dovolj elektronov na razpolago. Primer na sliki 5.13 opisuje stanje za 1 mol kristala litija, ki ima v pasu 2s le N_A elektronov, energijskih nivojev pa dvakrat več ($2N_A$-razvezna in vezna orbitala).



Slika 5.13: Shematski prikaz nastajanja energijskih pasov v kovini $1s^2 2s$(Li)

Valenčni pas litija je le polovično zaseden in elektroni se lahko gibljejo ob minimalni aktivacijski energiji. Ko priključimo električno napetost, se naključno gibanje elektronov spremeni v usmerjeno gibanje v smeri električnega polja.

V primeru, ko so energijski nivoji (v katerih so valenčni elektroni/valenčni pas) polni, kot npr. v II. skupini (Ca, Mg), in imajo polno zasedene *ns*-orbitale, pride do prevodnosti le, če se zasedeni pas prekriva s praznim pasom, kot je to v primeru Mg, slika 5.14. S sorazmerno majhno aktivacijsko energijo elektroni preidejo v prazne pasove in električna prevodnost se poveča.



Slika 5.14: Energijski diagrami:
a) prevodni natrij - polzasedeni valenčni pas se prekriva s prevodnim pasom,
b) prevodni magnezij, kjer se polno zasedeni valenčni pas prekriva s prevodnim pasom in
c) za izolator, med prevodnim pasom in valenčnim pasom je širok prepovedan pas.

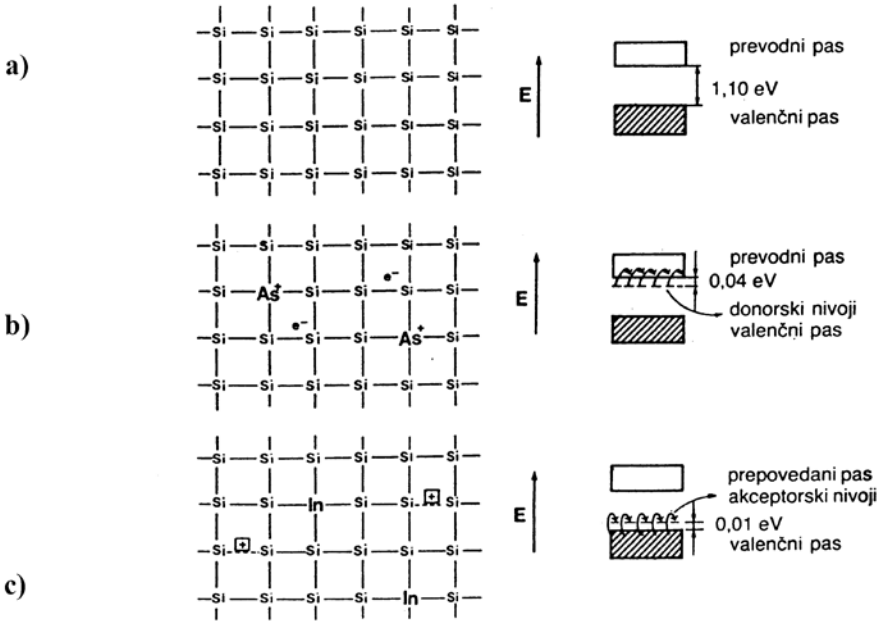
V mnogih primerih se oba pasova, tj. valenčni in prevodni, ne prekrivata. Vmes je področje, ki mu pravimo prepovedani pas. Ta je lahko sorazmerno ozek. Lahko je širok le nekaj desetink do enega eV, npr. pri tipičnih polprevodnikih: Ge(0,7eV), Si(1,1eV), Sn β-modifikacija (0,01eV), medtem ko imajo tipični izolatorji, npr. diamant, širino prepovedanega pasu 6 eV. Z dovedeno termično energijo lahko aktiviramo elektrone iz valenčnega v polprevodni pas. Z naraščanjem temperature prevodnost v

polprevodnih materialih narašča, s tem bo imelo več elektronov energijo, potrebno za preskok iz valenčnega pasu v prevodnega.

V polprevodnikih je možno število elektronov v prevodnem pasu povečati z dodatkom majhne množine atomov, ki imajo več oziroma manj valenčnih elektronov kot atomi polprevodnika. Če v kristalno rešetko silicija, ki ima štiri valenčne elektrone, vgradimo arzen s petimi valenčnimi elektroni, se bodo štirje elektroni vključili v vezavo s štirimi sosedi, peti elektron pa bo delokaliziran.

$$As \rightarrow As^{+} + e^{-}$$

V tem primeru je arzen donor, ker prispeva elektron v kovinsko mrežo silicija. Elektron bo prosto gibljiv, skoraj tako, kot če bi bil v prevodnem pasu. V energijski shemi se nahaja elektron tik pod prevodnim pasom, tj. za 0,4 eV pod prevodnim pasom, slika 5.15b. Zato bo za preskok v prevodni pas potrebna sorazmerno majhna energija 0,4 eV. Zaradi majhne aktivacijske energije bo že pri sobni temperaturi večji delež donorjev ioniziranih in njihovi elektroni bodo prešli v prevodni pas. Delež ioniziranih donorjev n določimo z izrazom $n = n_o e^{-0,4eV/kT}$. Pri tem pomenijo n_o celotno množino donorjev in $e^{-0,4eV/kT}$ Bolzmanov porazdelitveni faktor.



Slika 5.15: Slikovna predstavitev polprevodnosti v siliciju
a) intersticijski polprevodnik,
b) polprevodnik *n*-tipa,
c) polprevodnik *p*-tipa

Podobno izboljšavo lahko naredimo, če vgradimo v mrežo polprevodnika elemente z manj kot štirimi valenčnimi elektroni, npr. atome indija. V tem primeru bo nastala v mreži elektronska vrzel. Elektronski energijski nivo tik nad valenčnim pasom ni zaseden. Na ta akceptorski nivo lahko pridejo elektroni iz valenčnega pasu, ki ne bo več popolnoma zaseden in bo prevajal preko vrzeli. Ta tip polprevodnikov imenujemo *p*-tip.

Ena izmed posebnosti kovin je sorazmerno velik razpon med njihovimi temperaturami tališča. Temperatura tališča kovine lahko služi tudi kot merilo za jakost vezi med atomi v kovini. Poznamo kovine s sorazmerno visoko temperaturo tališča, kot so npr. elementi VI. stranske skupine Cr (1920 ^{o}C), Mo (2610 ^{o}C) in W (3400 ^{o}C) pa do elementov II. stranske skupine s sorazmerno nizkimi tališči Zn (419 ^{o}C), Cd (321 ^{o}C) in Hg (–38,8 ^{o}C).

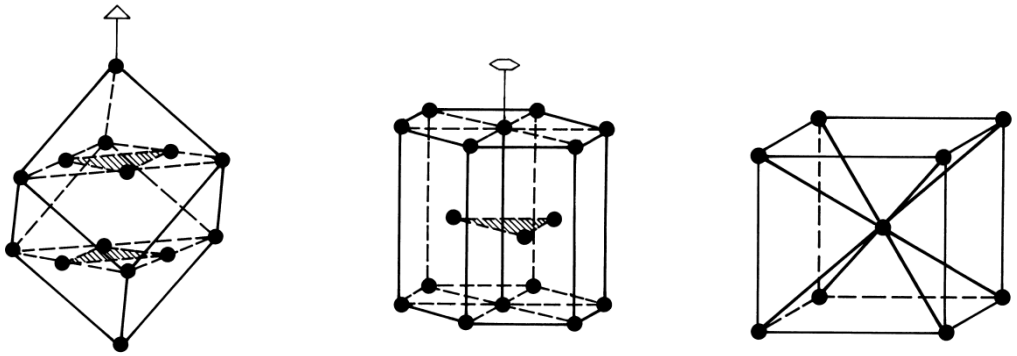
Pomembna parametra, ki vplivata na jakost kovinske vezi, sta poleg veznih elektronov še zgradba kovine, ki določa koordinacijsko število in s tem v zvezi število vezi, s katerimi je atom vezan na

sosede. Kovine I. glavne skupine tj. alkalijske kovine, imajo nižja tališča, ker je število veznih elektronov pri njih majhno in prispevajo en *s*-elektron za kovinsko vez. Po drugi strani pa imajo prehodne kovine, ki lahko vključijo v vezavo več *d*-elektronov, mnogo višja tališča.

Velika večina kovin, zlasti prehodni elementi, ima strukturo heksagonalnega in kubičnega najgostejšega sklada s koordinacijo 12, kar da efektivno (12/2) šest vezi s sosedi. Alkalijske kovine imajo zgradbo prostorsko centrirane kocke s koordinacijo osem in tvorijo manj(8/2) vezi s sosedi, zato imajo tudi nižja tališča.

Proti sredini *d*-bloka, do VI. skupine, tališča in število veznih *d*-elektronov narašča, po VI. skupini pa tališča padajo hkrati z zmanjševanjem števila prostih *d*-elektronov. Na koncu *d*-bloka v II. stranski skupini, ko postanejo *d*-orbitale polne (d^{10}) in se *d*-elektroni ne vključijo več v vezavo, se tališča občutno znižajo. K temu prispeva še pojav, imenovan »stabilizacija s-elektronskega para«. Gre za pojav, pri katerem naraščajoči naboj jedra in sorazmerno neučinkovito senčenje s strani elektronov v *d*- in *f*-orbitalah, prispeva, da se *4s*-, *5s*- in *6s*-elektroni, zlasti v II. stranski skupini, stabilizirajo. Zaradi sorazmerno močnega privlaka jedra postanejo *s*-elektroni neaktivni, tako v kemičnem smislu kot tudi pri tvorbi kovinske vezi, ne prispevajo elektronov kovinsko vez.

Velika večina kovin, zlasti tistih, ki imajo na razpolago več veznih elektronov, je mehansko odpornih zaradi sorazmerno velikih mrežnih energij. Vezna energija v kovinah se običajno meri z entalpijo atomizacije.



Slika 5.16: Osnovne celice: a) heksagonalnega najgostejšega sklada, b) kubičnega najgostejšega sklada in c) telesno centrirana kubična osnovna celica

6 VODIK IN KISIK TER NJUNE SPOJINE

6.1 Vodik

Vodik je eden izmed najstarejših elementov in je nastal v prvih minutah po nastanku vesolja, po velikem poku. Vodikov atom je zelo enostaven, sestavljen je iz enega protona in enega elektrona. Je prvi element periodnega sistema in se bistveno razlikuje od ostalih elementov.

Vodik običajno postavimo na začetek prve skupine periodnega sistema, ker ima samo en valenčni elektron. Kljub temu, da se vodik nahaja med kovinami v periodnem sistemu, ni kovina. Da dobi vodik kovinske lastnosti, mora biti izpostavljen zelo visokemu tlaku, ki ga v laboratoriju ne dosegamo. Vodik bi lahko dobil kovinske lastnosti in bil prevoden kot kovina na površini Jupitra, kjer prevladujejo visoki tlaki zaradi Jupitrove velikosti.

Elektronska struktura: 1*s* 

Znani so trije izotopi z masnimi števili 1, 2 in 3, to so: $^{1}_{1}\mathrm{H}$, $^{2}_{1}\mathrm{H}$ in $^{3}_{1}\mathrm{H}$. Zadnja dva izotopa imenujemo devterij in tricij. Kemijske lastnosti izotopov so si podobne, medtem ko so njihove fizikalne lastnosti različne. Tricij je radioaktiven. Pri razpadu nastane redek izotop helija.

$$^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Tritij je v naravi zelo redek. Za potrebe jedrskega orožja ga pridobivajo z obsevanjem litija z nevtroni v nuklearnih reaktorjih.

$$^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Preglednica 6.1: Vodikovi izotopi

Ime	Masno število	Število nevtronov	Simbol	Alternativni simbol	Delež v naravi
vodik	1	0	$^{1}_{1}\mathrm{H}$	-	99,9855 %
devterij	2	1	$^{2}_{1}\mathrm{H}$	D*	0,0145 %
tritij	3	2	$^{3}_{1}\mathrm{H}$	T	10^{-15} %

*Tališče in vrelišče »težke« vode D_2O sta 3,82 °C oziroma 101,43 °C.

Preglednica 6.2: Fizikalne in kemijske lastnosti vodika

Kovalentni radij nm	Atomski radij nm	Tališče K	Vrelišče K	Ionizacija kJ/mol	Elektro-negativnost Δ	E^o V	Energija vezi kJ/mol
0,037	0,05	14,1	20,4	1319	2,1	0,0	433

Na osnovi elektronske konfiguracije je razvidno, da bo vodik tvoril spojine s pozitivnim (+1) in spojine z negativnim (–1) oksidacijskim številom v odvisnosti od elektronegativnosti elementov, s katerimi se spaja. Spojine, v katerih je vodik negativen, imenujemo hidridi. Oksidacijsko število vodika je običajno +1, na primer v vodi in klorovodikovi kislini.

V spojinah, ki vsebujejo hidridni ion H^-, je oksidacijsko število vodika –1. Vodik ima višjo elektronegativnost kot alkalijske kovine in zanj ni značilno lahko oddajanje elektronov. Po drugi strani pa je njegova elektronegativnost manjša od halogenov.

Zato tudi ne moremo reči, da je sprejemanje elektronov za vodik značilno. To se vidi tudi iz standardnega potenciala, ki je nekje na sredini. Po definiciji je standardni potencial redoks para /H^+, H_2/ enak nič. Elementi z negativnim potencialom izpodrinejo oziroma reducirajo vodik. Cink, katerega redoks potencial je negativen /Zn^{2+}, Zn/ = –0,76 V, reducira vodikove ione do elementarnega vodika:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Zelo reaktivne alkalijske kovine lahko reducirajo elementarni vodik do oksidacijskega števila –1.

$$2Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2NaH(s)$$

Plinasti vodik ima dvoatomne molekule, ki imajo med vsemi molekulami najmanjšo maso. Vez med atomoma je močna (glej sl. 5.10, preglednica 5.1). Zato je vodik pri običajnih pogojih v laboratoriju razmeroma nereaktiven. Pri višjih temperaturah, nad 1000 °C, pa začne molekula vodika razpadati na atome.

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad \Delta H^o = 433{,}4 \text{ kJ}$$

Atomski vodik je zelo reaktiven. Z oddajo elektrona nastane vodikov ion H^+ - proton, ki je zaradi majhnega radija 10^{-15}m (10^{-6} nm) sorazmerno neobstojen. V vodnih raztopinah se proton spaja z vodo v oksonijev ion H_3O^+, ki se hidratizira. Hidratacijska entalpija protona je sorazmerno velika:

$$H^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) \qquad \Delta H^o = -1135 \text{ kJ}$$

Elektronska afiniteta vodika –67,2 kJ/mol je sorazmerno velika, vendar je nastanek hidridnega iona zaradi velike disociacijske energije molekule endotermni proces:

$1/2H_2(g) \rightarrow H(g)$	$\Delta H^o = 216{,}7$ kJ
$H(g) + e^- \rightarrow H^-(g)$	$\Delta H^o = -67{,}2$
$1/2H_2(g) + e^- \rightarrow H(g)$	$\Delta H^o = 149{,}5$ kJ

Vodik tvori v odvisnosti od elektronegativnosti partnerja v glavnem tri tipe hidridov: a) ionske hidride, b) kovalentne spojine z vodikom (molekulski hidridi) in c) kovinske hidride.

6.1.1 Hidridi

Ionski hidridi

Najbolj elektropozitivni elementi Li, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba tvorijo anionske, solem podobne hidride, ki imajo kristalno strukturo tipa NaCl. Hidridni ion je zelo velik, ocenjena velikost iz kristalnih struktur je približno 0,153 nm. Za primerjavo vodikov atom ima velikost 0,050 nm, medtem ko je kovalentni radij vodika 0,037 nm.

Vsi ti hidridi nastanejo, če segrevamo talino kovine z vodikom, po reakcijski shemi:

$$2M(l) + H_2(g) \rightarrow 2MH(s)$$

Za zemeljskoalkalijske kovine (M) velja enačba:

$$M(l) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$$

Temperatura reakcije je okoli 300 do 900 °C, tlak pa okoli 101,3 kPa (≈ 1 bar).

Ionski hidridi so netopni v nevodnih topilih. Topni so v talinah alkalijskih halogenidov. Pri elektrolizi teh talin se na anodi razvija vodik. To je neposreden dokaz za obstoj aniona H^-:

$$2H^- \text{ (talina)} \rightarrow H_2(g) + 2e^-$$

Vsi hidridi, ki kažejo značilnosti soli, reagirajo z vodo in sproščajo vodik. Reakcija vode z NaH je zelo intenzivna.

$$NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + NaOH(aq)$$

$$H^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + OH^-(aq)$$

Kovalentne spojine z vodikom (molekulski hidridi)

V skupino kovalentnih ali hlapnih hidridov spadajo spojine, v katerih je vodik kovalentno vezan na drug element. To je najštevilčnejša skupina hidridov. Sem spadajo tudi ioni: H_3O^+, BH_4^-, NH_4^+. V teh večatomnih ionih ionskih spojin je vodik kovalentno vezan.

Kovalentne oziroma molekulske hidride delimo z ozirom na njihovo elektronsko sestavo na »elektronsko stehiometrične« hidride, pri katerih so vsi valenčni elektroni centralnega atoma angažirani pri tvorbi kemijske vezi. Sem spadajo med drugim ogljikovodiki CH_4 (metan), SiH_4 (silan), GeH_4 (german), itd.

Naslednja skupina kovalentnih hidridov so »elektronsko deficitarni« hidridi, ki vsebujejo vezi treh centrov (H–B–H), kot na primer v B_2H_6 (glej § 18.5.1). Elektronsko deficitarni hidridi so značilni za borove in aluminijeve hidride. Sem spadajo hidridi elementov, ki so blizu bora, to so AlH_3, BeH_2. Podobne kemijske vezi so tudi pri molekulah CdH_2, HgH_2.

Tretjo skupino kovalentnih hidridov tvorijo »elektronsko bogati« hidridi. Za te so značilni nevezni elektronski pari in s tem v zvezi lastnost Lewisovih baz. To so hidridi od V. do VII. glavne skupine. Tipični predstavniki so HF s tremi neveznimi elektronskimi pari, H_2O z dvema in NH_3 z enim (slika 5.6).

Kovinski hidridi

V to skupino uvrščamo kovinske hidride prehodnih kovin, ki s stališča kemijske vezi niso enotni. Nekatere lahko opišemo kot hidride z znano strukturo. V večini primerov pa imamo intersticijske hidride *d*-bloka, ki so nestehiometrični. Te spojine nimajo enostavne formule kot npr TiH_2, ampak $TiH_{1,7}$. Razmerje elementov je odvisno od temperature in tlaka. Vodik v teh hidridih se nahaja v prazninah (intersticijah) med kationi kovine.

V skupini hidridov s kovinskim karakterjem so tudi hidridi lantanoidov in aktinoidov tipa LnH_2 ali tipa LnH_3 s heksagonalno strukturo in strukturo fluoritnega tipa. Značilni primeri molekul s tem tipom vezi so PuH_2, NpH_2 in PuH_3 ter AmH_3.

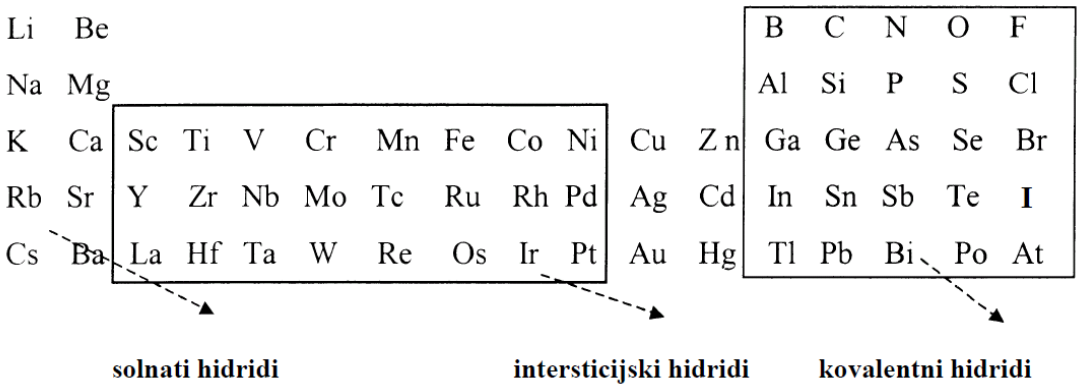
Nestehiometrični kovinski hidridi *d*-bloka VIII. podskupine Ni, Pd in Pt so pomembni kot katalizatorji za hidrogeniranje. Pri zmernih tlakih lahko samo Pd tvori stabilne hidride. To kaže, da je entalpija vezi Pd–H dovolj velika, da pretrga H–H in Pd–Pd vez pri tvorbi stabilnega hidrida Pd–H. Na osnovi entalpij sublimacije, ki bi naj ustrezale entalpiji kovinske vezi, je to razvidno. Te so: za vez Pd–Pd je entalpija sublimacije 378 kJ/mol, za Ni–Ni 430 kJ/mol in za Pt–Pt 565 kJ/mol. Platina ima najvišjo vrednost za entalpijo kovinske vezi. Zaradi tega platina ne tvori hidrida, ampak pride le do adsorbcije vodika, vez je fizikalne narave – van der Waalsova vez.

Večina kovinskih hidridov je kovinskih prevodnikov in ima spremenljivo sestavo kot npr. ZrH_x ($ZrH_{1.3}$ do $ZrH_{1.75}$). Povezavo stehiometrije in elektronske prevodnosti lahko razložimo na osnovi modela po katerem so delokalizirane orbitale odgovorne za prevodne elektrone iz H atomov. Prevodnost se spreminja z vsebnostjo vodika in je odvisna od tega, koliko se prevodni pas polni ali prazni, ko vodik sprejme ali odda elektrone. Tako je npr. CeH_{2-x} kovinski prevodnik in CeH_3 izolator.

Na splošno lahko rečemo, da je vodik v kovinskih hidridih prisoten v obliki, ki pripada stopnji oksidacije 0, kot H^+ ion z elektronom v prevodnem pasu in kot H^- ion z elektronom iz prevodnega pasu.

Nekateri hidridi imajo uporaben pomen, ker lahko uskladiščijo večje količine vodika, ki ga nato pri segrevanju oddajo. Tako npr. lahko faza $LaNi_5$ uskladišči večjo množino vodika kot se nahaja v enaki prostornini tekočega vodika.

Preglednica 6.3: Razdelitev hidridov v periodnem sistemu



6.1.2 Termodinamska stabilnost hidridov

Mnogo kemičnih lastnosti spojin z vodikom lahko obravnavamo na osnovi termodinamske stabilnosti, polarnosti ($H^{\delta-}$ ali $H^{\delta+}$) in kinetike. Pri reakciji vodika v plinski fazi je pomembna kinetika verižne reakcije, npr. pri reakciji v plinski fazi vodika s kisikom ali halogenom.

Standardna prosta entalpija ΔG_r^o za večino spojin elementov *s*– in *p*– bloka z vodikom je negativna $\Delta G < 0$. Spojine *s*-bloka so z izjemo BeH_2 eksotermne in ustrezno termodinamsko stabilne. V III. stranski skupini so stabilnosti hidridov kontraverzne, le AlH_3 je eksotermna, ostale pa ne. V ostalih skupinah so prve članice skupin CH_4, NH_3, H_2O in HF eksotermne spojine, ostale spojine so manj stabilne.

Na splošno je zmanjšanje stabilnosti hidridov posledica zmanjševanja jakosti vezi M–H zaradi slabega prekrivanja med kompaktnimi 1*s* orbitalami vodika in difuznimi *s*– in *p*–orbitalami težjih atomov.

Preglednica 6.4: Standardne proste tvorbene entalpije ΔG_r^o (kJ/mol) binarnih spojin elementov z vodikom *s*- in *p*-bloka

I. skupina	II. skupina	III. skupina	IV. skupina	V. skupina	VI. skupina	VII. skupina
LiH(s) –64,4	BeH_2(s) +20	B_2H_6(g) +86,7	CH_4(g) –50,7	NH_3(g) –16,4	H_2O(l) –237,1	HF(g) –273,2
NaH(s) –33,5	MgH_2(g) –35,9	AlH_3(s) –1	SiH_4(g) 56,9	PH_3(g) +31,4	H_2S(l) –33,6	HCl(g) –95,3
KH(s) –36	CaH_2(s) –147.2	Ga_2H_6(s) > 0	GeH_4(g) +113,4	AsH_3(g) +68,9	H_2Se(g) +15,9	HBr(g) –53,9
RbH(s) –30	SrH_2(s) –141		SnH_4(g) +188,3	SbH_3(g) +147,8	H_2Te(g) >0	HI(g) +1,7
CsH(s) –32	BaH_2(s) –140					

6.1.3 Pridobivanje vodika

Vodik je pomembna surovina za kemično industrijo in postaja pomembno gorivo. Na površini Zemlje je masni delež vodika, ki je eden najbolj razširjenih elementov 1,02 %. V atmosferi se nahaja samo v sledovih, njegov prostorninski delež je le $5 \cdot 10^{-6}$ %. V stratosferi, nad 30 km visoko, pa prevladuje vodik. Vodik je lahek in difundira iz zemeljskega gravitacijskega območja.

Elementarni vodik se ne nahaja v zemeljski skorji, kot npr., zemeljski plin, vendar je močno prisoten pri bioloških presnovah, ker ga mnogi mikroorganizmi uporabljajo kot oksidant H^+ ali kot gorivo H_2. Je produkt anaerobnih bakterij prisotnih v globokih mokrih sedimentih brez prisotnosti kisika, ki razkrajajo biomaso. Tudi v anaerobnih okoljih pri človeku (debelo črevo) nastaja. Tam, kjer so prisotne te bakterije lahko pride do nastanka vodika pri razkroju ogljikovih hidratov. Ta vodik se porablja pri nastajanju metana v črevesju prežvekovalcev pod vplivom metanogenih mikroorganizmov.

V velikih množinah se vodik pridobiva iz vode oziroma vodne pare s pomočjo fosilih goriv. Večino tega vodika pridobivamo iz koksa ali metana, ki je glavna sestavina zemeljskega plina. Zmes metana in vodne pare vodimo prek nikljevega katalizatorja pri 900 ^{o}C in tlaku 30 barov:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + 3H_2(g)$$

Nastali CO pretvorimo v CO_2 tako, da reagira z vodno paro na katalizatorju v ogljikov dioksid.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^o = 41{,}2 \text{ kJ}$$

Pomemben in najbolj racionalen postopek je pridobivanje vodika iz vodne pare, ki jo vodimo prek razžarjenega ogljika, koksa ali kar premoga.

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^o = 131{,}9 \text{ kJ}$$

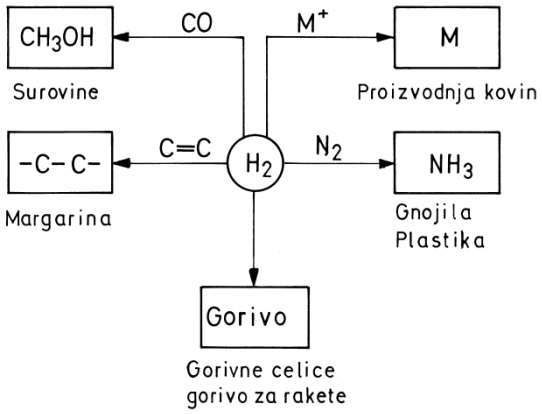
Reakcija je endotermna, zato je potrebno preko koksa izmenoma poleg vodne pare voditi zrak, saj je reakcija s kisikom eksotermna. Dobljeno plinasto zmes imenujemo vodni plin. Ogljikov oksid je možno odstraniti tako, da reagira z vodno paro na katalizatorju v ogljikov dioksid kot v primeru metana. Nastali ogljikov dioksid se odstranjuje iz plinaste zmesi z raztapljanjem v vodi pod tlakom nad 25 barov ali z molekularnimi siti.

Poleg tega pridobivamo večje množine vodika v industriji iz obnovljivih virov v glavnem z elektrolizo raztopine NaCl po membranskem postopku pri pridobivanju natrijevega hidroksida, glej §14.2.2.

Potencialna je možnost pridobivanja vodika preko fotokemične reakcije z uporabo polprevodnega TiO_2 in svetlobe z valovno dolžino < 200 nm ali posredno preko termolize vode pri visokih temperaturah nad 2000 ^{o}C z uporabo sončnih ogledal, ki koncentrirajo sončno energijo in katalizatorjev, kot npr. pri katalitični reakciji $Fe_2O_3(s) \rightarrow 2FeO(s) + 1/2O_2$ $2FeO(s) + H_2O \rightarrow H_2(g) + Fe_2O_3(s)$.

Vodik se uporablja v industriji za sintezo amoniaka, vodikovega klorida, alkoholov iz ogljikovega oksida, za redukcijo nekaterih oksidov, za katalitično hidrogeniranje olj, premoga in ogljikovodikov.

Uporabo vodika lahko opišemo z naslednjo shemo:



V laboratoriju lahko pridobivamo vodik z elektrolizo. Ker čista voda slabo prevaja električni tok, ji dodamo malo elektrolita, npr. natrijevega hidroksida. Elektrokemijski reakciji na elektrodah sta:

katoda $\quad 4H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g) + 4OH^-(aq)$
anoda $\quad 4OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$

V laboratoriju pridobivamo manjše množine vodika z reakcijo med kovinami Zn, Fe, Al ter kislinama HCl in H_2SO_4:

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow H_2(g) + ZnCl_2(aq)$$

Tudi nekateri hidroksidi proizvedejo s kovinami vodik.

$$Zn(s) + 2NaOH(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + Na_2[Zn(OH)_4](aq)$$

$$Al(s) + NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 3/2H_2(g) + Na[Al(OH)_4](aq)$$

Nekatere kovine reagirajo z vodo tako, da izpodrivajo vodik, npr. Na oziroma Ca. Tudi trdni hidridi kažejo značaj soli, reagirajo z vodo tako, da nastane vodik:

$$2H_2O(l) + CaH_2(s) \rightarrow 2H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$$

6.1.4 Fizikalne lastnosti vodika

Vodik (H_2) ima nizko tališče in vrelišče. V vseh treh stanjih je brezbarven. Med elementi ima najmanjšo gostoto. Ker je njegova gostota v primerjavi z gostoto zraka manjša in povzroča zaradi tega močan vzgon, so ga uporabljali za polnjenje balonov. Zaradi majhne mase molekul je difuzija vodika velika, kar prispeva k njegovi veliki toplotni prevodnosti.

Vodik je v vodi slabo topen. V 1 L vode se ga raztopi pri sobni temperaturi 0,0215 L. Pomembna lastnost je topnost vodika v kovinah. V 1 cm^3 kovin kot so npr. Pd, Ni, redkozemeljske kovine, se raztaplja okoli en liter vodika pri normalnih pogojih. Kovine pri povišani temperaturi 200 ^oC absorbiran vodik spet oddajo.

6.1.5 Kemijske lastnosti vodika

Najznačilnejša reakcija vodika je reakcija s kisikom:

$$1/2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^o = -285\ kJ$$

Zmes vodika in kisika je pri sobni temperaturi nereaktivna. Hitrost reakcije je zanemarljivo majhna. Hitrost reakcije je mogoče s katalizatorjema platino in paladijem povečati. Pri povišani temperaturi je hitrost reakcije tudi brez katalizatorja zelo velika. Pri temperaturi 600 ^oC je zmes eksplozivna.

Najverjetnejši mehanizem reakcije v plinski fazi je naslednji:

$$H_2 \rightarrow 2H\cdot \qquad O\cdot + O\cdot \rightarrow O_2$$

$$H\cdot + O_2 \rightarrow OH + O\cdot \qquad H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$$

$$O\cdot + H_2 \rightarrow OH + H\cdot \qquad OH\cdot + H\cdot \rightarrow H_2O$$

$$OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$$

Verižna reakcija se prične s toplotno pogojenim razpadom nekaj vodikovih molekul, ki nato reagirajo s kisikom. Pri tej reakciji se sprošča velika količina energije –285 kJ/mol. Ob uporabi posebnega Daniellovega gorilnika lahko visoko temperaturo plamena koristno uporabimo za varjenje.

Vodik se spaja tudi s kisikom mnogih kisikovih spojin, npr.

$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$

Omenjena reakcija je eksotermna in poteka pri višji temperaturi.

Pomembni reakciji vodika sta še sinteza metanola in amoniaka.

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(l)$$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

Vodikov atom tvori v večini spojin kovalentne vezi, ki so v odvisnosti od elektronegativnosti partnerjev polarne oziroma nepolarne. Npr. vezi H–H in ≡C–H sta nepolarni, medtem ko sta vezi H–Cl in H–O– polarni.

Posebnost, ki je povezana z njegovo atomsko zgradbo, je vodikova vez. V primeru, ko je vodikov atom vezan na močno elektronegativne atome, na primer na F, O, ali N, tvori vodikove vezi.

Vodik tvori pri nizkem tlaku plazmo, tj. zmes ionov in ionizoranih molekul H^+, H_2^+, H_3^+. Prosti kation H^+ ima zelo veliko ionsko moč (naboj/radij) in je zelo močna Lewisova kislina (§ 7.8.4). V plinski fazi tvori rad adukte z molekulami in atomi kot npr. HeH^+.

Okrog elementa vodika se razpletajo zanimive zgodbe zaradi njegove potencialne možnosti, da bo v prihodnosti poglavitno gorivo. To bo tedaj, ko se bo obdobje fosilnih goriv in s tem povezane ekološke katastrofe (topla greda) končalo. Pri tem imamo v mislih energijo fuzije, tj. zlitja atomov vodika v helij. V bližnji bodočnosti pa bo vodik nadomestil klasično gorivo na osnovi ogljikovodikov. V tem stoletju bo verjetno vodik postal pogonsko gorivo avtomobilov. Pomembno vprašanje pri uporabi vodika kot alternativnega goriva je njegovo shranjevanje in transport. Za transport vodika je možno uporabiti hidride prehodnih elementov. Nekateri med njimi, kot npr. zlitine niklja (FeTi), lahko absorbirajo oziroma shranijo velike množine vodika.

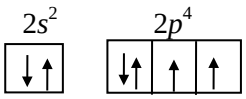
$$\text{kovina} + H_2 \rightleftarrows \text{kovinski hidrid}$$

Kovinski hidridi pri segrevanju pri znižanem tlaku vezani vodik oddajo, medtem ko ga pri povečanem tlaku absorbirajo. Na ta način lahko uskladiščimo želeno množino vodika in ga uporabljamo npr. za ogrevanje prostorov.

Pridobivanje vodika z elektrolizo vode s pomočjo sončne energije še ni uporabno, ker je izkoristek fotoelektričnih členov premajhen. Raziskovalci proučujejo možnost razvoja snovi, podobnih klorofilu v zelenih rastlinskih celicah, ki bi razkrajale vodo v kisik in vodik. Tak način pridobivanja vodika bi bil ekonomičen.

6.2 Kisik

Elektronska struktura: $1s^2\,2s^2\,2p^4$ -



Elektronegativnost: $\Delta = 3{,}50$

Kisik je odkril leta 1774 angleški minister in znanstvenik Joseph Priestley pri razkroju rdečega prahu - živosrebrovega(II) oksida:

$$HgO(s) \rightarrow Hg(l) + 1/2O_2(g)$$

Kisik je plin, se nahaja v dvoatomnem stanju O_2 in je večinoma produkt fotosinteze. Je brez vonja in brez barve. Masni delež kisika v delu zemeljske skorje, kjer bivamo (kopno, morje in zrak), je okoli 50 %. Kisik je topen v vodi, kar omogoča življenje ribam. Zaradi kisika in vode so na zemlji specifični pogoji, ki omogočajo življenje. Velik del anorganske kemije obravnava kisikove spojine.

V naravi so trije stabilni izotopi kisika ${}^{16}_{8}O$ (99,759 %), ${}^{17}_{8}O$ (0,293 %), ${}^{18}_{8}O$ (0,037 %), ki jih je možno ločiti s frakcionirno destilacijo. Elementarni kisik je pri standardnih pogojih plin, ki ima dvoatomne molekule.

Najpomembnejši postopek za pridobivanje kisika je frakcionirna destilacija utekočinjenega zraka. Sestava zraka je stalna: prostorninski delež dušika je 78,09 %, kisika 20,95 %, argona 0,93 %, ogljikovega dioksida 0,03 %. Ostali plini v zraku so še helij, kripton in ksenon, njihov skupni prostorninski delež pa je 10^{-3} %.

Za pridobivanje kisika uporabljamo utekočinjenje zraka, ki deluje na osnovi Joule–Thomsonovega efekta. Zrak se najprej stisne do tlaka 200 barov in ohladi z mrzlo vodo. Nato se ekspandira skozi šobo, pri čemer se ohladi. Ta postopek se ponavlja, pri čemer se temperatura zraka postopno znižuje, dokler se
zrak končno ne utekočini. Kisik in dušik se nato ločita s frakcionirno destilacijo zaradi razlike v vreliščih. Kisik ima vrelišče pri –183 ^oC, dušik pa pri –196 ^oC.

V laboratoriju pridobivamo manjše množine kisika s termičnim razkrojem spojin, bogatih s kisikom, kot so: $KClO_3$, $KMnO_4$ in H_2O_2

$$KClO_3(s) \rightarrow KCl(s) + 3/2O_2(g)$$
$$4KMnO_4(s) \rightarrow 4MnO_2(s) + 2K_2O(s) + O_2(g)$$

Kisik nastane pri termičnem razkroju nekaterih oksidov, nitratov in peroksidov.

$$HgO(s) \rightarrow Hg(l) + 1/2O_2(g)$$
$$2CrO_3(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + 3/2O_2(g)$$
$$KNO_3(s) \xrightarrow{700\ °C} KNO_2(s) + 1/2O_2$$
$$2BaO_2(s) \underset{500\ °C}{\rightleftarrows} 2BaO(s) + O_2(g)$$

Reverzibilni razkroj barijevega peroksida je uporabna reakcija pri bogatenju zraka s kisikom in je lahko vir kisika v zaprtih prostorih, npr. v podmornicah.

Ena izmed glavnih porabnikov kisika v industriji je proizvodnja jekla, kjer kisik reagira z ogljikom in tvori ogljikov monoksid potreben za redukcijo železovega oksida (za tono jekla potrebujemo tono kisika). Poleg tega se ga v večjih množinah uporablja pri izdelavi belega pigmenta TiO_2 pri kloridnem postopku.

$$TiCl_4(l) + O_2(g) \rightarrow TiO_2(s) + Cl(g)$$

6.2.1 Fizikalne lastnosti kisika

Normalna gostota plinastega kisika je 0,00143 g/cm^3, utekočinjenega pri temperaturi vrelišča pa 1,12 g/cm^3. Znani sta dve alotropski modifikaciji kisika: dikisik O_2 in trikisik O_3 (ozon).

Alotropija je pojav, ko element nastopa v več oblikah – alotropskih modifikacijah.

Plinasti kisik je brezbarven, tekoči kisik je moder in trdni kisik je temno moder. Kisik ima tališče pri –218,7 °C in vrelišče pri –182,9 °C. Topnost kisika v vodi pri 0 °C in 1 baru je 0,049 L na liter vode in pri 20 °C in 1 baru 0,031 L na liter vode.

V teoriji MO ima molekula kisika 10 veznih elektronov in 6 razveznih. Razliko tvorijo 4 vezni elektroni, kar da dvojno vez med atomoma kisika v molekuli. Poleg tega nam da shema energijskih nivojev, izračunanih z uporabo teorije MO, dva nevezna elektrona v razveznih orbitalah $(\pi_z^*2p)^1(\pi_y^*2p)^1$ oziroma ustreznih energetskih nivojih dveh razveznih orbital (slika 5.10). Ta dva nevezna elektrona, ki nista sparjena, imata magnetni moment, zato je kisik paramagneten, § 5.1.4 in slika 5.10c.

6.2.2 Kemijske lastnosti kisika

Vezna energija molekule kisika 498 kJ/mol, je sorazmerno velika in ustreza dvojni vezi med atomoma. Kisik z elektronsko konfiguracijo $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ se veže običajno z dvema kovalentnima vezema pod kotom, kot npr. pri molekulah H_2O oziroma OF_2. Kisik tvori lahko tudi dvojno vez z enim atomom kot v primerih molekule CO_2 in aniona SO_4^{2-}.
Kisik tvori spojine z vsemi elementi, razen s helijem, neonom in argonom, in se z njimi tudi neposredno spaja. Za sintezo s ksenonom, radonom in halogeni so potrebni posebni eksperimentalni pogoji (visok tlak).
Pri tvorbi spojin s kisikom mora nastati najprej oksidni ion O^{2-}. Nastanek tega iona je endotermni proces zaradi disociacijske energije kisika in zaradi nastanka iona O^{2-} iz atomarnega kisika, O:

$$\begin{array}{lcll} 1/2\ O_2(g) & \rightarrow & O(g) & \Delta H = 249\ kJ \\ O(g) + 2e^- & \rightarrow & O^{2-}(g) & \Delta H = 659\ kJ \\ \hline 1/2\ O_2(g) + 2e^- & \rightarrow & O^{2-}(g) & \Delta H = 908\ kJ \end{array}$$

Za nastanek spojine s kisikom potrebujemo poleg aniona še kation. Za nastanek ustreznega kationa potrebujemo tudi energijo za ionizacijo (nastanek) kationa. Večina oksidov kompenzira porabo energije za nastanek ionov s sorazmerno veliko mrežno energijo nastalega oksida.

Zakaj imamo v oksidih dvovalentni ion in ne enovalentnega, če je nastanek O^{2-} iona povezan z večjo endotermno energijo?

Pri nastanku kristalne mreže z vgradnjo dvovalentnih ionov se sprošča zaradi večjega naboja iona mnogo večja mrežna energija kot v primeru, če so gradniki mreže enovalentni ioni. Mrežna energija kompenzira vse endotermne energijske potrebe pri nastanku kisikovih ionov. Vezava dvovalentnega iona v ionsko mrežo prinese zelo veliko mrežne energije, saj je energija sorazmerna s kvadratom naboja gradnika mreže $U \propto z^2e^2/r$.

Kisik lahko sprejme do dva elektrona, je močan oksidant in se reducira: $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$. Najznačilnejša lastnost kisika je, da je oksidant. Mnogi elementi se s kisikom spajajo tako hitro, da rečemo, da gorijo. Gorenje na zraku je manj intenzivno kot gorenje v kisiku. Velik del energije pridobivamo z zgorevanjem fosilnih goriv.

$$2Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$$
$$Mg(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow MgO(s)$$
$$2Fe(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$$
$$4P(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$$
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

Ionski oksidi imajo večinoma bazične lastnosti. Oksidni ion, ki je samostojni gradnik v kristalni strukturi, z vodo protolitsko reagira.

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows 2OH^-(aq) \qquad K = 10^{22}$$

Zaradi tega nastajajo pri raztapljanju ionskih oksidov v vodi ustrezni hidroksidi:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq)$$
$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

Netopni oksidi nimajo bazičnih lastnosti. Molekulski (kovalentni) oksidi pogosto reagirajo z vodo, pri čemer nastanejo kisline:

$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq)$$
$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

V posplošeni obliki omenjamo bazične in kisle okside. Prvi tvorijo soli s kislinami, drugi tvorijo soli s hidroksidi.

$$CaO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$
$$N_2O_5(g) + 2NaOH(aq) \rightarrow 2NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

Amfoterni oksidi reagirajo s kislinami in hidroksidi, npr.:

$$ZnO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2O(l)$$
$$ZnO(s) + 2NaOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow + Na_2[Zn(OH)_4](aq)$$

6.2.3 Ozon

Molekule O_3 nastajajo v višjih plasteh atmosfere 10-30 km visoko pod vplivom ultravijoličnih žarkov (λ = 185 nm) med reakcijo $3O_2 \rightarrow 2O_3$.

Razčlenjen potek reakcije z reakcijskimi entalpijami je:

$$1/2O_2(g) \rightarrow O(g) \qquad \Delta H = +249{,}0\ kJ/mol$$
$$O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g) \qquad \Delta H = -107{,}1\ kJ/mol$$

$$3/2O_2(g) \rightarrow O_3(g) \qquad \Delta H_{tvor.} = +141{,}9\ kJ/mol$$

Ozon je nestabilen in bolj reaktiven od kisika. V atmosferi se razgradi. Reakcija nastajanja ozona je endotermna, zato je treba ozon pridobivati pri nizkih temperaturah. Pri visoki napetosti do 10 kV pride med poloma kondenzatorja do razelektritve, ki povzroči delni razpad molekul kisika. Elektroni,

pospešeni v električnem polju, s svojo kinetično energijo razcepijo vez kisikove molekule. Atomarni kisik reagira nato z molekulo kisika v molekulo ozona.

Ozon nastane pri vsaki kemijski reakciji, pri kateri nastane tudi atomarni kisik. V laboratoriju ga mnogokrat pridobivamo z delovanjem žveplove kisline na kalijev permanganat. Osnova tega postopka je sinteza permanganove kisline, ki pa ni stabilna in razpade v anhidrid Mn_2O_7 in vodo, ki jo veže žveplova kislina. Tudi manganov hepta oksid ni obstojen in razpade v ozon in Mn_2O_3

Če dodamo žveplovo (VI) kislino k $KMnO_4$ nastane Mn_2O_7:

$$2\ KMnO_4 + (\text{ohlajen})\ 2\ H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + H_2O + 2\ KHSO_4$$

Heptaoksid je temnozelena oljna tekočina, ki nad 55^oC eksplodira:

$$Mn_2O_7 \ \Rightarrow \ 2MnO_2 \ + \ O_3$$

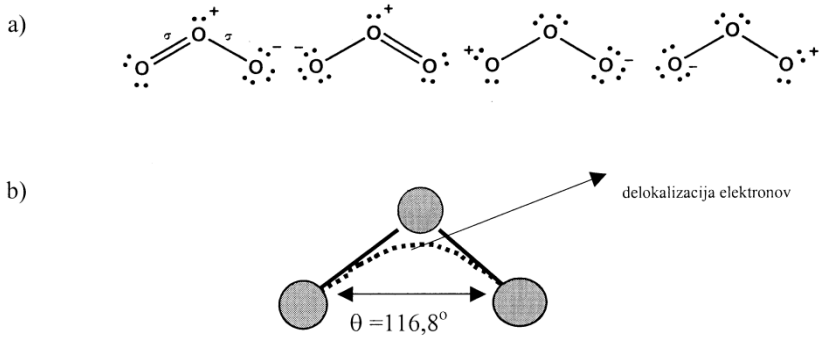
Ozon spontano oksidira organseke snovi:

$$4O_3 + CH_3OH \Rightarrow \ CO_2 + H_2O + 4O_2$$

Uporablja se za razkuževanje vode. V nekaterih državah Evrope in v ZDA uporabljajo za razkuževanje vode namesto klora ozon. Ozon ima dve prednosti pred klorom: i) ne reagira z ogljikovodiki kot npr., nastanek kloroforma $CHCl_3$, ki je domnevno kancerogen in ii) voda ne zaudarja po kloru.

Uporablja se za razkuževanje vode, sicer je pa izjemno pomemben, ker v ozračju absorbira UV žarke in ščiti pred njihovim škodljivim delovanjem. Molekula ozona ni linearna, saj je kot med vezmi v triatomni molekuli $116{,}8^o$. Kot je manjši od 120° (sp^2 hibridizacija), kar razlagamo z odbojem neveznih elektronskih parov na centralnem kisikovem atomu.

Na osnovi primerjave dolžine dvojne vezi v molekuli kisika 0,121 nm in dolžino enojne vezi med kisiki v vodikovem peroksidu, ki je 0,147 nm, lahko sklepamo, da je izmerjena povprečna dolžina vezi v molekuli ozona O–O–O (O_3) 0,126 nm rezultat povprečne razdalje vezi med resonančnimi oblikami molekule z različnimi elektronskimi konfiguracijami, slika 16.1a



Slika 6.1: a) prikaz vseh možnih kanonskih oblik ozona po teoriji valenčnih vezi, ki predstavljajo delokalizacijo elektrona in znižanje celotne energije sistema;
b) delokalizacija elektronov v molekuli ozona

Ker lahko ozon razpade na atomarni kisik in molekulo kisika je močan oksidant. Ima izrazit vonj in je modre barve. Tekoči ozon je vijolične barve, trdni ozon je pa črn. Ozon oksidira organske spojine, kovine in ione:

$$2Ag(s) + 2O_3(g) \rightarrow Ag_2O_2(s) + 2O_2(g)$$

$$2I^-(aq) + O_3(g) \ + H_2O(l) \rightarrow I_2(aq) \ + 2OH^-(aq) + O_2(g)$$

Standardni potencial za reakciji:

$$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows O_2(g) + H_2O(l) \qquad E^o = +2{,}07\ V$$

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O(l) \qquad E^o = +1{,}22\ V$$

Ozon je močno oksidacijsko sredstvo. V zaznavnih količinah razgradi nenasičene polimere, kavčuk in kovine. Škodljivo vpliva na rastlinstvo in živalsko tkivo. Po drugi strani pa je ozon koristen v zgornjem delu atmosfere, ker absorbira škodljivo UV elektromagnetno valovanje.

Okoljski problem kemije je naslednji: kako zagotoviti čim večjo koncentracijo ozona tam kjer je koristen, v stratosferi in zmanjšati njegovo koncentracijo tam, kjer je škodljiv. Kljub temu, da ozon neprenehoma nastaja, je njegova povprečna koncentracija v stratosferi, 14 do 50 km visoko, le okoli 10 ppm. Ta plast ozona absorbira škodljive ultravijoločne žarke z valovno dolžino 200 - 300 nm:

$$O_3(g) + UV \rightarrow O_2(g) + O(g) \qquad \text{1. stopnja}$$

$$O_2(g) + O(g) \rightarrow O_3(g) \qquad \text{2. stopnja}$$

Molekule ozona lahko absorbirajo velike količine ultravijoličnih žarkov in s tem preprečijo nevarno delovanje UV žarkov na površini Zemlje.

Statistične ocene kažejo, da se poveča kožni rak za 2%, če se zmanjša koncentracija ozona v atmosferi za 1%. Ultravijolični žarki škodujejo tudi rastlinam in živalim, če so izpostavljene UV žarkom.

6.3 Voda

Je najpomembnejša spojina na zemlji. Morje prekriva okoli tri četrtine površine zemlje. Poleg tega je voda sestavni del živih organizmov. Mnogi minerali vsebujejo kristalno vezano vodo. Voda na površini zemlje raztaplja snovi, ki s površinsko vodo preidejo v morje. V morski vodi se nahajajo iz zemeljske površine izprani elementi v obliki topnih soli. V morski vodi je raztopljeno povprečno do 3,5 % različnih soli, od tega do 3 % NaCl. Ostale najpomembnejše raztopljene soli v morski vodi so $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ in $MgBr_2$.

Voda na površini zemlje vsebuje v glavnem magnezijev in kalcijev hidrogenkarbonat, ki nastaneta pri raztapljanju karbonatov v vodi, ki vsebuje CO_2:

$$MgCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftarrows Mg(HCO_3)_2(aq)$$

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2(aq)$$

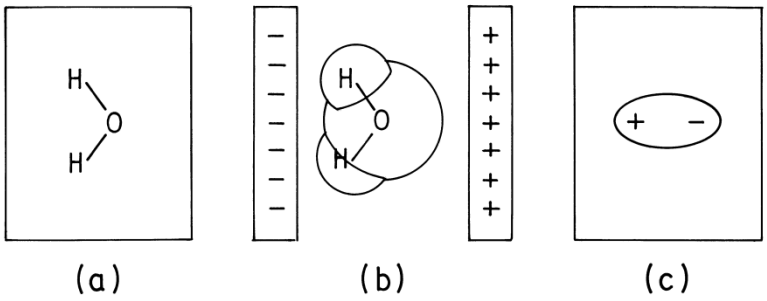
Pri segrevanju ali kuhanju se ravnotežje zaradi izhajanja CO_2 premakne v smer izločanja $CaCO_3$, ki lahko povzroča v toplovodih težave, ker zamaši pretočne cevi. Kalcijev hidrogenkarbonat odstranimo iz vode z apnom;

$$Ca(HCO_3)_2(aq) + Ca(OH)_2(s) \rightleftarrows 2CaCO_3(s) + 2H_2O(l)$$

Najpogosteje mehčamo vodo z ionskimi izmenjevalci. To so organski polimeri s funkcionalnimi skupinami $-SO_3H$, ki vežejo katione Ca^{2+} in Mg^{2+} ter OH^-, ki zamenjujejo ione HCO_3^- in SO_4^{2-}, glej § 7.2.

Čisto vodo v laboratoriju dobivamo z destilacijo. Zelo čista voda ima prevodnost okoli 4×10^{-8} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Vsebnost soli v vodi običajno podajamo s trdotnimi stopinjami. Nemška trdotna stopinja je 1° = 10 mg CaO/liter. Zelo trda voda na kraških območjih, kjer je veliko apnenca, ima nad 20 trdotnih stopinj. V Ljubljani ima voda okoli 10 trdotnih stopinj.

Fizikalne lastnosti: voda je polarna kovalentna spojina, delni naboj na kisiku je –0,24 (izražen v deležu e^-), delni naboj na vodiku je + 0,12. Voda ima zato relativno velik dipolni moment in je dobro polarno topilo. Dielektrična konstanta vode pri 20° C je $\varepsilon = 80$.



Slika 6.2: **a) shema molekule vode,**
b) orientacija molekule vode v električnem polju,
c) običajna predstavitev dipola molekule vode

Voda ima poleg pomembnih fizikalnih lastnosti tudi izjemne kemijske lastnosti. Ena teh je ta, da disociira:

$$2H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Voda lahko reagira kot Brønstedova kislina ali baza. Z amonijakom reagira kot Brønstedova kislina. Pri reakciji z ocetno kislino reagira protolitsko kot Lewisova baza. Zaradi neveznih elektronskih parov je voda Lewisova baza, veže protone H^+:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

Voda se zaradi prostih elektronskih parov veže tudi s kovinskim kationom – koordinacija ionov v vodnih raztopinah, kot npr. tvorba kompleksnega iona $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, glej § 7.8.4.

Reagira lahko kot oksidant ali reducent. Potek redoks reakcije vode je odvisen od drugega reaktanta. Močni reducenti, zlasti elektropozitivni elementi, reducirajo vodo do vodika:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

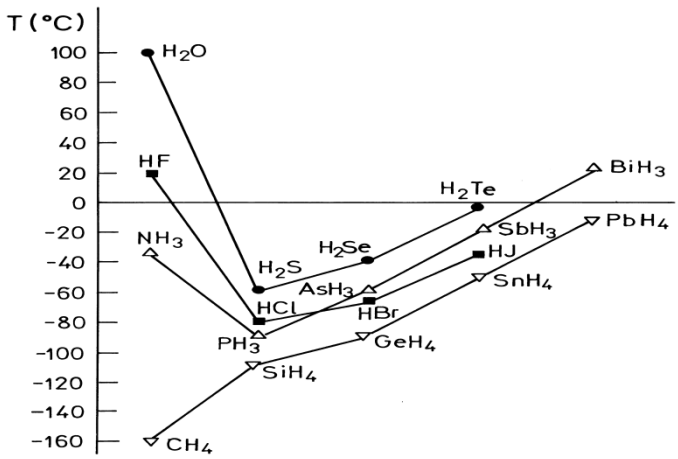
Po drugi stani se voda lahko oksidira z najbolj elektronegativnimi elementi do kisika.

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4HF(aq) + O_2(g)$$

6.4 Vodikova vez

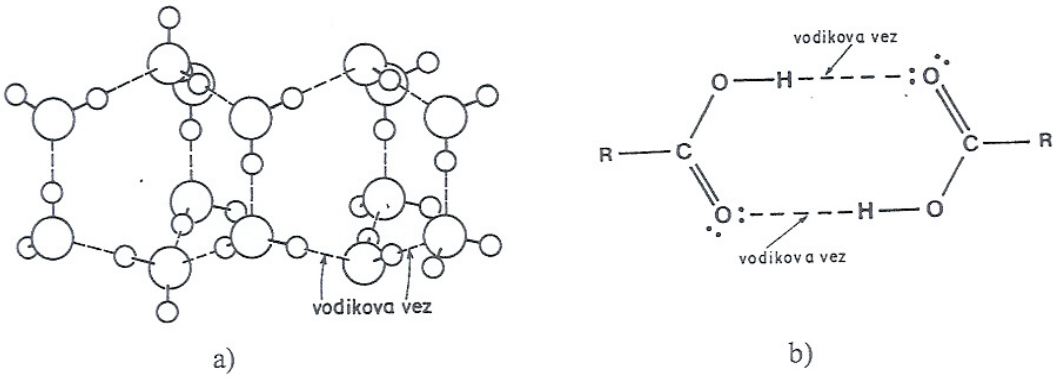
Presenečajo podatki primerjave nekaterih fizikalnih lastnosti hidridov IV., V., VI. in VII. glavne skupine. Podatki za vrelišče in izparilno toploto vode so znatno višji kot bi bilo pričakovati glede na dipolni moment in polarizabilnost molekule. Glede na van der Waalsove orientacijske (privlačne) sile je ocenjena energija vezi na osnovi zveze $E = -2\mu^4/3d^6kT$ med molekulami vode manjša od tiste, ki je potrebna, da se vez pri temperaturi vrelišča razcepi. To pomeni, da morajo biti med molekulami vode prisotne močnejše vezi kot so van der Waalsove vezi – vodikove vezi. V veliko manjši meri velja podobna ugotovitev za amoniak, medtem ko pri metanu take anomalije ne opazimo, tu ni vodikove vezi.

Molekule vode so asociirane preko vodikove vezi v agregate z molsko maso $M = (18)_n$. Posledica te vezave je visoko vrelišče vode in visoka specifična toplota. Zato je voda pri sobni temperaturi tekoča. Vodikov atom omogoča povezavo med dvema močno elektronegativnima atomoma, na primer med dvema kisikovima atomoma, fluorovima in dušikovima atomoma. Vodikova vez je lahko intramolekularna ali intermolekularna, tj. znotraj molekule ali med molekulami. Vodikove vezi imajo razdalje od 0,24 nm do 0,35 nm. Oksalna kislina je v nasprotju z ocetno kislino pri sobni temperaturi trdna, ker ima močne vodikove vezi, glej § 6.4 in sliki 6.4b.



Slika 6.3: Primerjava vrelišč hidridov IV., V., VI. in VII. skupine

Elektronska struktura vodikove vezi je razložena na elektrostatski osnovi. Zaradi medsebojnega povezovanja ni težko razložiti neobičajno visokega vrelišča vode, ki ima v povprečju na molekulo po dve vodikovi vezi in lahko tvori tudi tridimenzionalne mreže. Molekule HF, ki imajo v povprečju po eno vodikovo vez na molekulo, se vežejo le v verige.



Slika 6.4: Shematični prikaz vodikove vezi: a) v ledu in b) v karboksilnih kislinah

V ledu so molekule vode vezane tridimenzionalno z vodikovimi vezmi. Na vsak atom kisika so tetraedrično vezani štirje vodikovi atomi. Iz slike 6.3 je možno videti, da imajo H_2O, HF in NH_3 nenormalno visoka vrelišča glede na analogne spojine. V primerjavi s hidridi IV. glavne skupine ima metan CH_4 najnižje vrelišče, kar je v skladu z njegovo majhno molsko maso in dejstvom, da se molekule med seboj ne povezujejo z vodikovimi vezmi.

Naslednja neobičajna lastnost vode je nižja gostota ledu (trdne faze) od vode. Gostota vode pri 0 ^oC (led) je 0,920 g/cm^3, pri 4,5 ^oC pa doseže maksimalno vrednost 1,00 g/cm^3. Voda ima tudi izjemno visoko specifične toploto 4,18 kJ/(kg K) v primerjavi z drugimi hidridi prve periode, ki imajo nižje specifične toplote, npr. CCl_4 0,88 kJ/(kg K) in etanol 2,44 kJ/(kg K). Nižja gostota je posledica strukture ledu (slika 6.4a), kjer so vodikove vezi tako razporejene, da se ustvarijo »praznine« med molekulami vode v ledu.

Zaradi teh lastnosti je voda bistveni element narave. Voda uravnava klimatske razmere, ker je tekoča in ker ima veliko specifično toploto. Igra pomembno vlogo v biologiji in biokemiji in pri funkcioniranju raznih organizmov zaradi izjemnih

7 RAZTOPINE IN ELEKTROLITSKA DISOCIACIJA

7.1 Definicija raztopin

Zmes majhnih delcev dveh ali več snovi, ki je navidezno homogena, imenujemo disperzni sistem. Snov, ki je v zmesi v manjši množini in je porazdeljena v disperznem mediju, imenujemo dispergirana faza.

a) Topilo je komponenta, ki je je v raztopini največ oziroma komponenta, ki določa agregatno stanje.

b) Topljenec je komponenta, ki je monomolekularno dispergirana v topilu (velikost delcev < 1 μ m)

Dispergirana faza in disperzni medij sta lahko v različnih agregatnih stanjih.

Preglednica 7.1: Različni tipi zmesi

Disperzni medij	Dispergirana faza	Primer
plinast	tekoča trdna	megla dim
tekoč	plinasta tekoča trdna	milnica oljne kapljice v vodi (emulzija) suspenzija AgCl
trden	plinasta tekoča trdna	plovec, vodik v paladiju amalgam rubin: trdna raztopina Cr_2O_3 v Al_2O_3

V primeru, ko so delci dispergirane faze razmeroma veliki, dispergirani sistem ni obstojen, ker se dispergirana faza hitro izloči iz disperznega sistema zaradi vpliva težnosti. Veliki delci tudi ne povzročajo interakcij med seboj. V takih primerih nastajajo le običajne zmesi. Do interakcij pride med molekulami in ioni pa tudi med delci z velikostjo do 100 nm, ki so dispergirani med molekulami. Glede na velikost delcev dispergirane faze ločimo grobo disperzne sisteme, koloidno disperzne sisteme ali koloidne sisteme ter raztopine. Velikost koloidnih delcev je običajno med 1 nm in 100 nm.

V raztopinah so delci dispergirane faze in disperznega medija molekule in ioni. V primeru raztopin imenujemo dispergirano fazo topljenec, disperzni medij pa topilo. Fizikalne lastnosti raztopin so odvisne od množine in velikosti delcev topljenca (n_2). Običajno uporabljamo indeks 2 za topljenec, indeks 1 pa za topilo.

7.1.1 Koncentracija raztopin

Koncentracija je definirana kot razmerje med količino topljenca in topila in jo lahko podamo na več načinov:

- Molarnost (množinska koncentracija): M (c), n_2/V (enote: mol/L ali mol/dm^3) je množina topljenca n_2 v litru raztopine.
- Molalnost (molalnost topljenca): m, n_2/m_1, (enota mol/kg je množina topljenca n_2 v kilogramu topila).
- Molski delež (množinski delež): X_2, $n_2/(n_1 + n_2)$, je množina topljenca n_2 na vsoto množin topila in topljenca (n_1+n_2), zato je brez enote.
- Masni delež: $m_2/(m_1+m_2)$ je masa topljenca na maso raztopine (običajno v %).
- Pomemben je tudi množinski delež izražen v delcih - part per million (ppm), tj. v deležih molekul, atomov na miljon enot (molekul, atomov). V primeru, ko se med milijon molekulami kisika nahaja ena molekula dušika, je koncentracija dušika v kisiku 1ppm.

7.1.2 Topnost in proces raztapljanja

Nekatere tekočine tvorijo raztopine v celotnem koncentracijskem območju od $X_2 = 0$ do 1, kot na primer HF in voda ali metanol in etanol ter CCl_4 in $SiCl_4$. Te tekočine se med seboj popolnoma mešajo. Druge, kot npr. CS_2 in voda ali olje in voda, so slabo topne druga v drugi in se ne mešajo. Med njimi se vzpostavi fazna meja. Podobno opažamo pri raztapljanju plinov in trdnih snovi v tekočinah. Pri določeni temperaturi se raztaplja le določena množina snovi. V 100 g vode se pri sobni temperaturi raztaplja 33 g KCl, 100 g saharoze ali $4{,}4 \times 10^{-3}$ g kisika.

V primeru, ko se raztopi maksimalna množina topljenca, dobimo nasičeno raztopino. Najpomembnejša lastnost nasičene raztopine je, da vlada v njej dinamično ravnotežje med raztopljenim in neraztopljenim topljencem. V ravnotežnem stanju, ko prevladuje dinamično ravnotežje, sta množini topljenca, ki se raztaplja in izloči na časovno enoto, enaki (glej § 9.3). Koncentracija nasičene raztopine je merilo za topnost snovi. Podajamo jo kot maso topljenca na 100 g topila.

Topnost je odvisna od temperature in s temperaturo običajno narašča. Ta lastnost omogoča kristalizacijo in čiščenje snovi. Iz nasičenih raztopin se pri ohlajanju izločajo kristali. Topnost je mejna koncentracija neke komponente, ki je še možna v nekem topilu pri danih pogojih T in P. Polarne snovi se laže topijo v polarnih topilih, npr: sladkor – voda. Nepolarne snovi pa se laže topijo v nepolarnih topilih.

Delci topljenca med procesom raztapljanja spremenijo okolico in preidejo iz urejene kristalne mreže v raztopino, kjer se vzpostavijo van der Waalsove sile. Nastanek raztopin je torej pogojen z delovanjem van der Waalsovih sil. Molekule topila privlačijo in obkrožijo molekule oziroma ione topljenca. Ta proces imenujemo solvatacija, v primeru vode pa hidratacija.

Mnoge snovi tvorijo med raztapljanjem raztopine, v katerih se osnovne lastnosti izhodnih snovi v glavnem ohranijo. Nekatere snovi pri raztapljanju v polarnih topilih svoje lastnosti bistveno spremenijo. Tem snovem pravimo elektroliti in so v večini primerov soli.

Na splošno ločimo dve vrsti raztopin: raztopine neelektrolitov in raztopine elektrolitov:

a) neelektroliti ne prevajajo električnega toka in zanje veljajo zakoni, ki so povezani s koligativnimi lastnostmi raztopin, § 7.4;
b) raztopine elektrolitov prevajajo električni tok, koligativne lastnosti elektrolitov močno odstopajo od predvidenih.

Soli se topijo v vodi zaradi polarnega značaja molekul vode. Na ione soli se vežejo molekule vode in jih stabilizirajo. Reakcijo raztapljanja, združenega s hidratacijo, izrazimo z zvezo:

$$K^+ + A^- + pH_2O \rightarrow [K(H_2O)_m]^+ + [A(H_2O)_n]^-$$

Hidratirane ione običajno pišemo kot $K^+(aq)$ in $A^-(aq)$, pri čemer je $p = m + n$. Stopnja hidratacije ali jakost vezi in število vezanih molekul vode je odvisna od velikosti in naboja iona. Majhni ioni s premerom r in z velikim nabojem q imajo veliko ionsko moč q/r. Ker so kationi nasplošno manjši od anionov, imajo večjo ionsko moč kot anioni in so bolj hidratirani. Hidratacija raste v vrsti $Na^+ < Mg^{2+} < La^{3+} < Th^{4+}$ in $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$. Ti podatki so dobljeni iz eksperimentalno določenih hidratacijskih entalpij $\Delta H_{hidr.}$

Preglednica 7.2: Entalpija hidratacije $\Delta H_{hidr.}$ nekaterih ionov

Spojina/ ion	kJ/mol]	Spojina/ ion	kJ/mol
Cs^+	–255	Mg^{2+}	–1907
Rb^+	–289	Al^{3+}	–4638
Na^+	–397		
Li^+	–506		

Raztapljanje je spontan proces, saj se snovi raztapljajo v topilu same od sebe. Za take procese mora na splošno veljati $\Delta G < 0$, pri tem pomeni:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{topilna}} - T\Delta S$$

Pomembni vzporedni proces solvatacije je sproščanje energije (eksotermni proces) ali poraba energije (endotermni proces). Pri procesu raztapljanja se lahko toplota sprošča ali porablja.

$$\Delta H_{\text{topilna}} = U_{\text{mrežna}} - \Delta H_{\text{solvatacije(hidratacije)}}$$

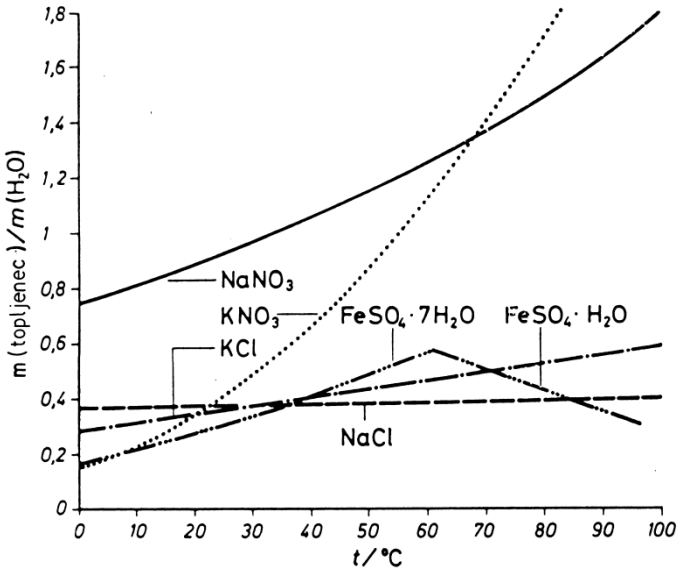
V prvem primeru, ko je energija solvatacije ($\Delta H_{\text{solvatacije}}$) večja od energije potrebne za pretrganje vezi v kristalni mreži ($U_{\text{mrežna}}$), se sistem med raztapljanjem segreva ($\Delta H_{\text{topilna}} < 0$). V primeru, ko je energija solvatacije manjša od energije potrebne za prekinitev vezi, se sistem med raztapljanjem hladi:

$H_2SO_4 + H_2O$	$\Delta H_{\text{topilna}} < 0$ eksotermni proces
$NH_4NO_3 + H_2O$	$\Delta H_{\text{topilna}} > 0$ endotermni proces
$(NH_4)_2SO_4 + H_2O$	$\Delta H_{\text{topilna}} > 0$ endotermni proces

Praktična uporaba snovi z endotermno topilno toploto $\Delta H_{\text{topilna}} > 0$ je priprava »snežnega betona«, t.j. utrjevanje in priprava tekmovalnih smučarskih prog. Za to se običajno uporablja amonijev sulfat, ki ga posujejo po tekmovalni progi. Pri raztapljanju amonijevega sulfata se zmes ohladi in moker sneg pomrzne.

Množino toplote, ki se sprošča oziroma porablja pri raztapljanju enega mola topljenca, ko jo ekstrapoliramo na ničelno koncentracijo, imenujemo topilna entalpija. Lahko jo ocenimo iz primerjav mrežne in solvatacijske energije, npr. mrežna energija LiCl je –837 kJ/mol. Za prekinitev vezi v molu LiCl potrebujemo +837 kJ. Pri hidrataciji mola litijevih in mola kloridnih ionov se sprosti –886 kJ. Razlika med obema vrednostma je topilna entalpija: (+837 – 886) kJ/mol = –49 kJ/mol. Izmerjena vrednost je –37 kJ/mol. Energija solvatacije se porabi za pretrganje vezi med molekulami oziroma med ioni v kristalni mreži.

Po drugi strani se hidratizirani ioni obdajo z molekulami topljenca in vzpostavi se določena urejenost molekul topila. Vendar je običajno celotna sprememba entropije sistema pozitivna in proces raztapljanja steče tudi v primeru, ko je raztapljanje endotermni proces $\Delta H_{\text{topilna}} > 0$. Entropijski delež v izrazu za spremembo proste entalpije med raztapljanjem v večini primerov prevlada $\Delta H_{\text{topilna}} < T\Delta S$. Iz tega sledi, da je za proces raztapljanja tudi v primeru, če je proces endotermen, zadoščeno pogoju $\Delta G < 0$. V primeru, ko je raztapljanje eksotermen proces, se bo topnost zmanjševala s povišano temperaturo, slika 7.1.



Slika 7.1: Topnost nekaterih snovi v odvisnosti od temperature

Ta pojav se da razložiti s termodinamskim ravnotežjem. V raztopini vlada dinamično ravnotežje med delci topljenca v raztopini in tistimi v trdni fazi. Če uporabimo Le Chatelierjev princip, ki pravi »sistem se vedno odzove na zunanje spremembe tako, da jih omili«, potem se bo pri povečevanju temperature topnost snovi z $\Delta H_{\text{topilna}} < 0$ zmanjševala v smeri nastajanja trdne faze, ki bo vezala del dovedene toplote.

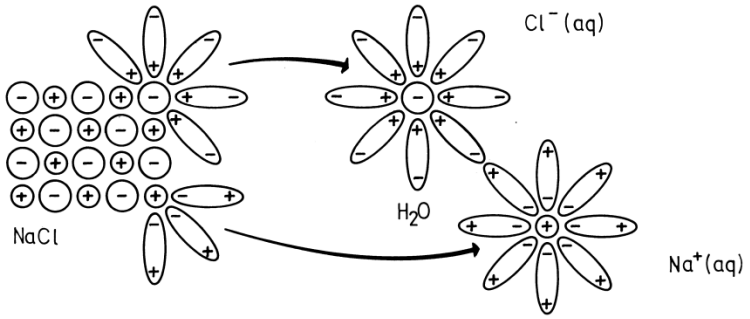
Običajno je možno predvideti topnost danega topljenca v izbranem topilu. Pri tem velja pravilo: podobno se raztaplja v podobnem. Bistvo omenjenega empiričnega pravila je dejstvo, da pride lahko do raztapljanja le v primeru, ko so vezi med gradniki v topljencu in vezi med gradniki v topilu približno enako močne. Vezi med nepolarnimi molekulami so mnogo šibkejše kot vezi med polarnimi molekulami vode. Težko je pričakovati, da bodo šibkejše vezi med molekulami nepolarne snovi in med polarnimi molekulami vode dovolj močne, da bodo porušile strukturo vode tj. povezavo molekul H_2O. Prav tako je malo verjetno, da bodo šibke vezi med molekulami joda in vode porušile strukturo tekoče vode.

Nepoznavanje tega empiričnega pravila za topnost danega topljenca v topilu ima lahko dramatične posledice. Zanemarjanje tega pravila lahko prispeva k nezaželeni nosečnosti in širjenju aidsa. Velika večina mlajših ne pozna dobro tega pravila. Z uporabo primernega lubrikanta se verjetnost, da se kondom iz lateksa stanjša, zmanjša. Po drugi strani pa se pri uporabi neustreznega lubrikanta (mazivo/sredstvo za zmanšanje trenja) na osnovi polarne snovi, lateks, ki je prav tako iz polarne snovi, raztaplja – tanjša. Poveča se propustnost kondoma za HIV virus ali sperme. Nekatere zdravstvene institucije v ZDA so menja, da je znaten del nezaželene nosečnosti in novih primerov aidsa posledica neupoštevanja tega pravila.

Polarne molekule vode lahko raztapljajo ionske kristalne zgradbe. Pri raztapljanju ionskih kristalov nastane vez ion-dipol (hidratacija). Molekule vode deloma nevtralizirajo električni naboj v ionski vezi. Zaradi tega se zmanjša elektrostatska privlačna sila oziroma energija $z_1z_2e^2/\varepsilon\varepsilon_o r$ v ionski vezi ($\varepsilon_{\text{vakuum}} = 1$, $\varepsilon_{\text{voda}} = 80$). V končni fazi se zaradi termične energije $3/2kT$ in s tem povezanim nihanjem ionov v močno oslabljeni ionski vezi v kristalu, ioni odcepijo od kristalne mreže in se popolnoma hidratirajo. Pri tem velja $3/2kT \geq z_1z_2e^2/\varepsilon_{\text{vode}}\varepsilon_o r$, r je razdalja med ioni v kristalni mreži in je vsota njihovih polmerov ($r = r^+ + r^-$), ε_o je influenčna stalnica in $\varepsilon_{\text{vakuum}}$ ter $\varepsilon_{\text{voda}}$ sta dielektrični konstanti vakuuma in vode.

Rezultat raztapljanja je solvatacija ionov, tj. molekule ali ioni topljenca v raztopini niso prosti, marveč so obdani z orientiranimi molekulami topila, pravimo da so solvatirani. V primeru vode uporabljamo izraz hidratirani ioni in jih označimo kot na primer v primeru Na^+ in Cl^- kot $Na^+(aq)$ in $Cl^-(aq)$.

»Plašč« molekul topila, ki obdaja ion topljenca slika 7.2, je običajno večplasten. Solvatizirani (hidratirani) ioni se gibajo med molekulami topila. »Plašč« molekul topila blaži medsebojne interakcije med ioni oziroma polarnimi molekulami. Dejstvo, da so ioni izolirani od okolice, vpliva na nekatere fizikalne lastnosti raztopin, kot sta parni tlak in vrelišče.



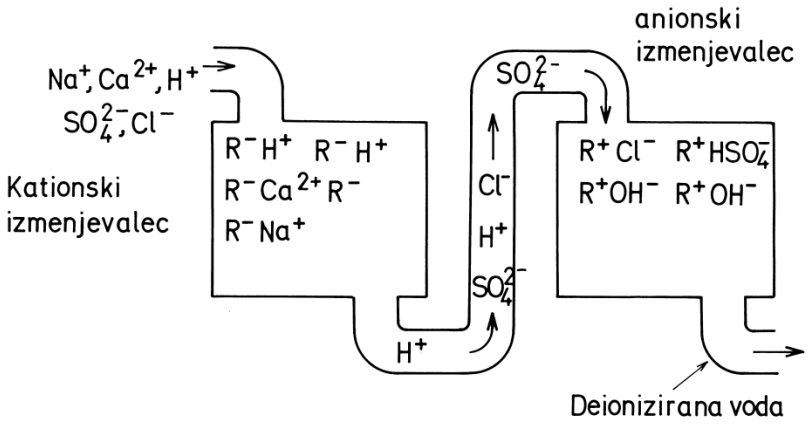
Slika 7.2: Prikaz mehanizma hidratacije ionov s polarnimi molekulami vode pri raztapljanju NaCl

7.2 Porazdelitev snovi med dvema fazama

Če mešamo zmes vode in CCl_4 z jodom, se bo nekaj joda raztopilo v vodi, nekaj pa v CCl_4. Ko se vzpostavi ravnotežje, lahko ugotovimo, da je koncentracija joda v CCl_4 84-krat večja kot v vodi. To lahko zapišemo v obliki $K = m(CCl_4)/m(\text{voda}) = 84$. Pri tem pomeni m molalnost, K pa porazdelitveno konstanto. Opisan princip ločitve je pomemben pri ločevanju zmesi snovi. Take zmesi se pogosto najdejo v biologiji in drugje. Če uporabimo dve tekočini, ki se ne mešata, omogočimo, da se snovi v teh tekočinah različno raztapljajo. Tako lahko ločimo npr. NaCl od uranilovega nitrata $UO_2(NO_3)_2$, če uporabimo butil alkohol in vodo. NaCl se topi v vodi, medtem ko se uranilov nitrat topi v alkoholu.

Po drugi strani pa obravnavamo porazdelitev topljenca med tekočo fazo in trdno fazo kot ionsko izmenjavo. Trdno fazo imenujemo ionski izmenjevalec. Ionski izmenjevalci so pomembni npr. pri mehčanju vode. Mehčanje obsega proces odstranjevanja kationov iz vode. Trda voda vsebuje ione Fe^{3+}, Ca^{2+} in Mg^{2+}, ki zamenjujejo Na^+ ione v milu in tvorijo netopne soli, ki se oborijo. Izkoristek mila se z uporabo trde vode zmanjša.

Če označimo netopen kationski izmenjevalec z RSO_3^-, lahko opišemo proces izmenjave pri njem kot $2(R–SO_3H) + Ca^{2+} \rightarrow (R–SO_3)_2Ca + 2H^+$. Z opisano izmenjavo smo vodo zmehčali, saj smo Ca^{2+} zamenjali s H^+, ki ne obarja vodotopnih mil. Po drugi strani pa R–OH skupine odstranijo iz raztopine neželene anione (R polimeren del izmenjevalca): $2R–OH + SO_4^{2-} \rightarrow R_2SO_4 + 2OH^-$. Za regeneracijo izmenjevalcev uporabljamo razredčeno kislino za kationski izmenjevalec in razredčen hidroksid za anionski izmenjevalec.



Slika 7.3: Shematski prikaz ionskega izmanjevalca pri čiščenju vode

7.3 Koloidne raztopine

Raztopino lahko definiramo tudi kot homogeno zmes, v kateri ne pride do obarjanja/usedanja. V tem primeru so delci topljenca dispergirane molekule ali ioni. Po drugi strani pa imamo lahko suspenzije, v katerih se delci topljenca usedajo, ko prenehamo mešati zmes. Za zadnji primer lahko služi npr. zmes finega peska in vode. Koloidne raztopine so nekje vmes med obema ekstremnima primeroma, pri čemer so delci topljenca oziroma ti. dispergirana faza, porazdeljeni v disperznem mediju.

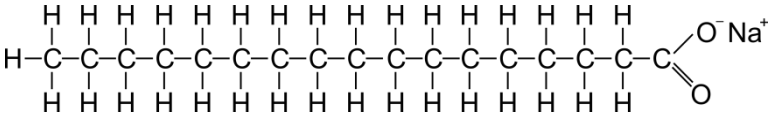
V koloidnih raztopinah so delci dispergirane faze tako majhni, da je usedanje zanemarljivo. Ti delci imajo kljub svoji masi še vedno dovolj veliko kinetično energijo (hitrost), da se gibljejo med molekulami disperznega medija in ne pride do usedanja. V mnogih primerih imajo ti delci adsorbiran na površini istoimenski naboj, zato se med seboj odbijajo. Ta naboj dobijo z adsorpcijo ene vrste ionov iz raztopine oziroma se nabijejo zaradi trenja z molekulami topila. Vendar so delci kljub temu tako veliki (1-100 nm), da naredijo zmes motno oziroma opalno zaradi sipanja svetlobe pri prehodu skozi koloidno raztopino.

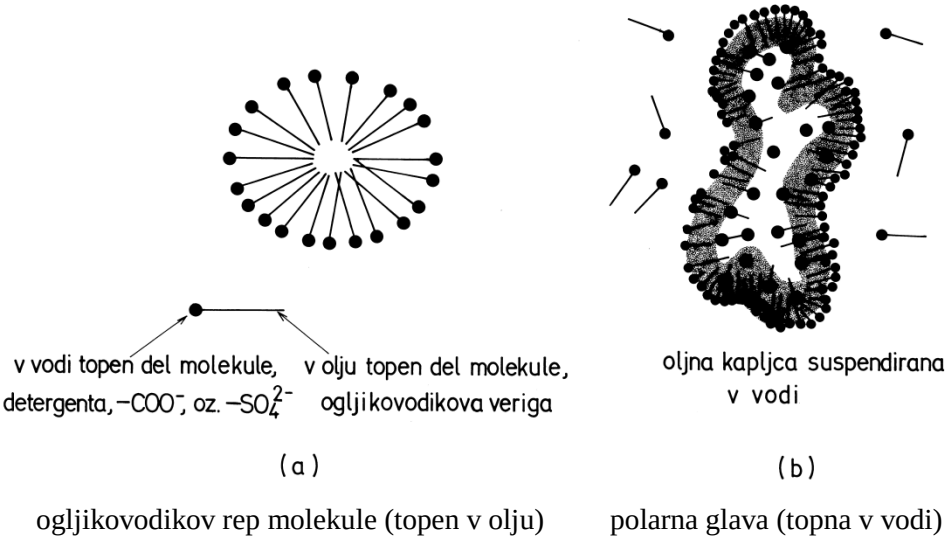
Koloide delimo na hidrofilne in hidrofobne, odvisno od lastnosti njihovih površin v disperznem stanju. Primer hidrofilnih koloidov so beljakovine, kot npr. hemoglobin, nosilec kisika v slani vodni biološki raztopini – krvni plazmi. Take beljakovine so makromolekule, ki se gibljejo v vodnem mediju na način, ki omogoča, da so polarne skupine izpostavljene vodnemu mediju, medtem ko so nepolarne skupine zaprte. V primeru, ko se delci med seboj povezujejo v elastično mrežno strukturo, ki zajame disperzni medij, govorimo o gelih oziroma o geliranju. Primer tipičnih gelov so $Al(OH)_3$ in $Fe(OH)_3$.

Hidrofobni koloidi so na splošno bolj znani kot emulgatorji. Taka sredstva prekrijejo delce dispergirane faze in preprečijo koagulacijo – združevanje v večje agregate, ki se lahko usedajo oziroma se izločijo. Tipični primer hidrofobnih koloidov sta mleko in majoneza.

Za razlago osnovnega principa lahko služi močno zmešana zmes olja (nepolarna snov) in kisa (polarna snov). Drobne kapljice bodo le nekaj časa po mešanju suspendirane v vodi, nato se bodo pričele združevati in izločati. Če pa dodamo emulgator, bo emulzija stabilna.

Naše najpomembnejše topilo je voda. V primeru, ko hočemo odstraniti olja ali mast, moramo znati oboje raztopiti v vodi. To naredimo z milom in detergenti, ki služijo kot emulgatorji. Milo je običajno natrijeva sol organskih maščobnih kislin, z dolgo verigo ogljikovih atomov. Natrijev stearat je tipičen primer mila.





Slika 7.4: a) zgradba micele in b) imobilizirana oljna kapljica v vodi

V vodi se molekule detergenta porazdelijo tako, da so nepolarni deli molekule v notranjosti zgradbe obdani s polarnimi glavami. Takim zgradbam pravimo micele, sl.7.4a. V tem primeru je raztopina suspenzija micel v vodi. Olje oziroma maščobe se 'topijo' tako, da micele 'ujamejo' dele olja oziroma maščob in ga vključijo v svojo nepolarno notranjost. Micele tvorijo v vodi prave emulzije, tako da olje oziroma maščobe lahko odstranimo.

Na osnovi tega znanja lahko predlagamo, kakšno vino je treba piti ob rdečem mesu in kakšno ob ribah. Rdeča vina se pijejo običajno ob rdečem mesu zaradi kemijskih sestavin v rdečem vinu. Najpomembnejše snovi v mesu, ki dajejo mesu želen okus, so maščobe. Med žvečenjem mesa se jezik prevleče s plastjo maščobe, ki naredi jezik neobčutljiv za zaznavo okusa. Tako naslednji kos mesa ni več tako okusen kot prvi kos. Če popijemo vmes nekaj rdečega vina, se okus povrne. Rdeče vino vsebuje detergentu podobno taninsko kislino, ki z jezika spere maščobe, podobno kot spere milo maščobe s kože. Molekula tanina vsebuje polarni del in nepolarni del. Polarni del se topi v slini,

medtem ko se nepolarni del topi v maščobi. Nastane emulzija micel v slini in iz površine jezika se sperejo maščobe. Drugače je v primeru, ko jemo ribje meso. Ribe imajo mnogo manj maščob kot meso. Zato jih lahko jemo brez rdečega vina. Taninska kislina ima močan okus in lahko zaduši okus ribjega mesa. Zato je priporočljivo piti belo vino, kadar uživamo ribje meso.

7.4 Koligativne lastnosti

Nekatere fizikalne lastnosti so odvisne mnogo bolj od števila delcev topljenca v raztopini kot od kemične sestave. Ker so te lastnosti posledica kolektivnega efekta delcev topljenca, jih imenujemo koligativne lastnosti po latinski besedi *colligatus*. Te lastnosti zajemajo osmozni tlak, zvišanje vrelišča (ebulioskopija) in znižanje zmrzišča (krioskopija).

7.4.1 Ebulioskopija in krioskopija

Topnost plinov v tekočinah je sorazmerna njihovemu parcialnemu tlaku. Topnost plinov podajamo z absorpcijskim koeficientom. Raztopina ima praviloma nižji parni tlak od topila. Odvisnost parnega tlaka od koncentracije je podana z zvezo, ki jo je prvi opisal M. Raoult l. 1848:

$$p_1 = X_1 p_1^{\circ}$$

Pri tem pomenijo: p_1° parni tlak topila, p_1 parni tlak topila v raztopini, X_1 molski delež topila, X_2 molski delež topljenca, pri čemer velja $X_1 + X_2 = 1$. Za nehlapen topljenec dobimo naslednjo zvezo za relativno znižanje parnega tlaka nad raztopino v odvisnosti od koncentracije topljenca:

$$\Delta p/p_1^{\circ} = (p_1^{\circ} - p_1)/p_1^{\circ} = (p_1^{\circ} - p_1^{\circ}X_1)/p_1^{\circ} = (1 - X_1) = X_2$$

Zvišanje vrelišča je posledica znižanja parnega tlaka raztopine.Tekočina začne vreti pri temperaturi, pri kateri je parni tlak tekočine enak zunanjemu tlaku. Ker se parni tlak topila zniža, če mu dodamo topljenec, moramo povišati temperaturo raztopine, da se bo parni tlak topila v raztopini izenačil z zunanjim tlakom in bo raztopina zavrela. To pa pomeni zvišanje vrelišča v odvisnosti od koncentracije topljenca. Zveza, ki povezuje spremembo temperature vrelišča raztopine s koncentracijo topljenca, je:

$$\Delta T_{\text{vrel}} = K_{\text{e}}\, m = K_{\text{e}}\, m_2\, 1000/m_1\, M_2$$

Pri tem pomenijo: K_{e} ebulioskopsko konstanto za vodo (0,515 K kg/mol), m_1 in m_2 masi topila in topljenca in M_2 molsko maso topljenca. Ta enačba ima praktični pomen, saj omogoča izračunavanje nekaterih parametrov raztopin. Metoda se imenuje ebulioskopija, z njo lahko izračunamo npr., kakšna je sprememba temperature vrelišča 2,25 *m* raztopine saharoze.

$$\Delta T_{\text{vrel}} = 0{,}515 \text{ K kg/mol} \times 2{,}25 \text{ mol/kg} = 0{,}64 \text{ K} = 0{,}64\ ^{\circ}\text{C}$$

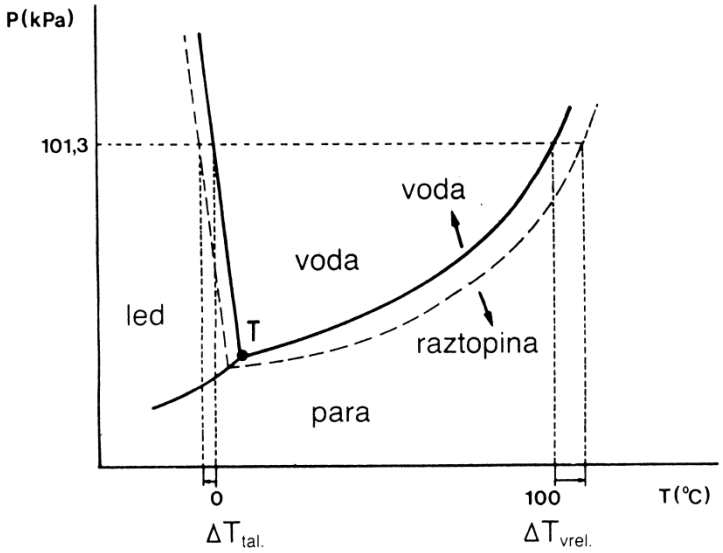
Če znižamo temperaturo tekočine, se bodo molekule gibale počasneje, ker imajo na razpolago manj kinetične energije. V primeru, ko imamo v raztopini topljenec, bodo molekule topila bolj oddaljene druga od druge kot v čistem topilu. saj delprostora zvzemejo molekule topljenca. Kristalizacija topila se prične takrat ko bodo van der Waalsove interakcije med molekulami prevladale kinetično energijo molekul. To se zgodi, ko se molekule topila dovoj blizu in ko se gibajo bolj počasi. Temperaturo raztopine bomo morali bolj znižati kot v primeru čistega topila, da bo kljub večji poprečno oddaljenosti molekul topila kinetična enerija uravnotežena z van der Waalsovimi silami. Ugotovljeno je bilo, da se zmrzišče raztopine zniža sorazmerno z molalnostjo.

$$\Delta T_{\text{zmr.}} = K_{\text{K}}\, m = K_{\text{K}}\, m_2\, 1000/m_1\, M_2,$$

Pri tem pomenijo: K_{k} krioskopsko konstanto (–1,853 K kg/mol), m_1 in m_2 masi topila in topljenca in M_2 molsko maso topljenca. Omenjeni izraz ima praktični pomen, ker lahko z njimi določimo nekatere parametre topljenca in raztopin. Metoda se imenuje krioskopija.

Kolikšna je molska masa neke nove spojine, katere 2 g v 100 g vode zniža zmrzišče za –1,22 °C?

$$M_2 = -1{,}853 \text{ K mol}^{-1} \times 2 \text{ g} \times 1000 \text{ g} / -1{,}22 \text{ K} \times 10 \text{ g} = 305 \text{ g/mol}$$



Slika 7.5: Fazni diagram vode in vodne raztopine topljenca

V primeru, ko ima raztopina nižji parni tlak od topila, je njeno tališče nižje, vrelišče pa višje. Znižanje tališča in zvišanje vrelišča raztopine lahko grafično prikažemo s pomočjo faznega diagrama. Na sliki 7.5 je fazni diagram za vodo in vodno raztopino nehlapnega topljenca.

Fazni diagram vode nam poda odvisnost števila faz od tlaka in temperature v enokomponentnem sistemu. Diagram ima tri polja, v katerih je obstojna le ena faza. Na mejnih krivuljah (faznih mejah), med polji: voda (*tekoča faza*), para (*plinasta faza*) in led (*trdna faza*) označenih v diagramu sta obstojni le dve fazi. V točki *T (trojna točka)*, ki je sečišče treh mejnih krivulj, so obstojne tri faze, tekoča, trdna in plinasta.

Fazni diagram vode lahko razložimo z Gibbsovim faznim pravilom: F + S = K + 2. Pri tem pomenijo: F število faz, S število prostostnih stopenj in K število komponent. Prostostna stopnja je možnost spremembe parametrov, ki vplivajo na sistem, ne da bi pri tem spremenili število faz sistema (npr. spreminjamo P in T v sistemu voda – para). Število komponent je najmanjše število molekul, ki je potrebno, da opišemo sestavo vseh možnih faz v sistemu. V našem primeru je K = 1, ker lahko sistem opišemo z molekulo vode.

7.4.2 Osmoza

Pojav, pri katerem topilo prehaja skozi polprepustno membrano iz manj koncentriranih raztopin v bolj koncentrirane, imenujemo osmoza. Težnjo molekul po prehajanju skozi polprepustno membrano definiramo kot osmozni tlak, ki ga lahko uravnotežimo s hidrostatskim tlakom. Na ta način lahko osmozni tlak kvantitativno ovrednotimo. Proces prehajanja topila lahko obrnemo, če ustrezno povečamo tlak v bolj razredčeni raztopini – pridobivanje sladke vode iz morske vode (reverzna ali obratna osmoza).

Energija sistema, ki je odvisna od koncentracije oziroma aktivnosti topljenca, je na obeh straneh membrane različna. Pri selektivni difuziji skozi polprepustno membrano, če le-ta prepušča samo vodo, pride zaradi težnje po izenačenju koncentracij ob membrani do razlik v tlaku. Na tisti strani membrane, kjer je nižja koncentracija, je višji tlak. To razliko v tlaku imenujemo osmozni tlak. Razlaga samega pojava osmoze je poučna, ker omogoča neposreden pogled na dogajanje v raztopinah. Zlasti preseneča močna podobnost med plinsko enačbo in enačbo za osmozni tlak π:

$$p = n/V \times RT$$

$$\pi = c \times RT$$

V enačbi pomeni c koncentracijo topljenca, ki jo lahko pišemo kot n_2/V oziroma m_2/M_2V. V tem primeru dobi enačba za osmotski tlak obliko:

$$\pi V = m_2/M_2 \times RT,$$

V enačbi pomenijo: V prostornino raztopine, m_2 maso topljenca in M_2 molsko maso topljenca.

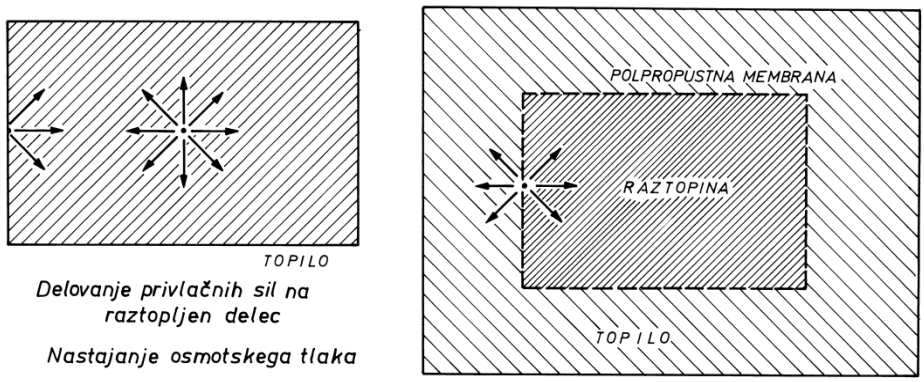
Molekule v raztopini se gibljejo podobno kot molekule v plinastem stanju, le da je prosta pot molekul mnogo krajša, velikosti nekaj Å(10^{-10}m). Gibanje je usmerjeno tako, da se snovi v raztopini čim bolje porazdelijo. Hitrost molekul je nekaj 100 m/s. Hitrost molekul ocenimo, če izenačimo njihovo kinetično energijo s termično:

$$E_{\text{term}} = E_{\text{kin}}$$
$$kT = v^2m/2$$

Za hitrost molekul dobimo izraz:

$$v = (2kT/m)^{1/2}$$

V enačbi pomenita k Boltzmanovo konstanto in m maso molekule. Na osnovi te podobnosti je možno priti do sklepa (van't Hoff 1890), da sta oba mehanizma, ki povzročata tlak na stene posode pri plinih in raztopinah, podobnega izvora. Podobno kot ustvarjajo molekule plina tlak na stene posode, ko zadevajo obnje, tako lahko pričakujemo, da bodo tudi molekule topila ustvarjale tlak pri trkih ob steno posode. Ko pridemo do te analogije, potem ni več daleč sklep podoben kot pri interakcijah molekul v neidealnih plinih. Če čistemu topilu dodamo topljenec, vnesemo dodatne interakcije med topljencem in topilom. Posledica tega je možnost, da se tlak, ki bi ga molekule topila izvajale na stene posode, zmanjša zaradi interakcij s topljencem. Ta razlika med obema tlakoma (med tlakom čistega topila in tlakom raztopine π) je sorazmerna koncentraciji topljenca. V primeru polprepustne membrane bodo molekule topljenca prehajale skozi membrano in izenačile nastali tlak npr. s hidrostatskim tlakom. Pod večjim tlakom bo topilo, sicer obremenjeno z interakcijo topljenca, ustvarilo ravnotežni tlak.



Slika 7.6: Mehanizem osmoze

Osmozni tlak je izjemno pomemben za funkcioniranje živih organizmov in v bioloških sistemih. Rastline črpajo vodo preko korenin s pomočjo osmoznega tlaka. Celice v rastlinah imajo višjo koncentracijo soli kot voda. Prav tako igra osmoza pomembno vlogo v človekovem organizmu.

Tekočine, ki jih dodajamo v človeško telo intravenozno, morajo imeti enako koncentracijo soli kot krvna plazma, sicer pride do poškodb eritrocitov. Ti lahko spremenijo svoj volumen v odvisnosti od koncentracije raztopine. Poleg tega ima enačba praktičen pomen, ker z njo lahko določimo npr. molsko maso. Kolikšen osmotski tlak povzroča raztopina sladkorja s koncentracijo c = 0,83 mol /L?

$$\pi = c \times RT = 0{,}83 \text{ mol/L} \times 0{,}083 \text{ L bar/mol K} \times 298 \text{ K} = 20 \text{ bar}$$

7.5 Koligativne lastnosti in ionizacija elektrolita

Kot je že bilo povedano, so koligativne lastnosti odvisne od števila delcev topljenca v dani masi topila. V primeru kovalentne spojine, ki ne disociira, je npr. znižanje zmrzišča enako $\Delta T_{\text{zmrz.}}$. Vendar se je kmalu izkazalo, da se koligativne lastnosti nekaterih spojin močno razlikujejo od predvidenih. Ugotovili so, da je potrebno v enačbe, ki napovedujejo koligativne lastnosti, vnesti še korekturni faktor *i*, van′t Hoffov faktor, ki upošteva efektivno število delcev topljenca, na katere disociira topljenec: npr. pri osmoznem tlaku dobi enačba obliko:

$$\pi = i \times c\, RT$$

Pri tem pomeni *i* število delcev, ki nastanejo pri disociaciji elektrolita. Na primer za HCl, NaCl, NaOH je i = 2, za Na_2SO_4 in $MgCl_2$ je i = 3, za $AlCl_3$ in Na_3PO_4 je i = 4.

Na osnovi omenjene razlage je van′t Hoffov faktor *i* za neko raztopino razmerje med dejanskimi koligativnimi lastnostmi ($\Delta T_{\text{zmrz.}}$, $\Delta T_{\text{vrel.}}$, π) in vrednostmi, ki bi jih izmerili, če spojina ne bi disociirala: $i = \Delta T_{\text{zmrz (elektrolit)}} / \Delta T_{\text{zmrz (neelektrolit)}}$

V primeru, ko imamo spojino, ki disociira, npr. $KBr \rightarrow K^+ + Br^-$, bo v sistemu dvakrat več delcev, zato bi moralo biti znižanje zmrzišča KBr dvakrat večje, tj. $2\times\Delta T_{\text{zmrz}}$. Meritve pa pokažejo, da je dejansko znižanje zmrzišča le $1{,}8 \times \Delta T_{\text{zmrz}}$. Pri večjih koncentracijah je odstopanje med dejanskim znižanjem zmrzišča in predvidenim še večje.

Močno odstopanje koligativnih lastnosti pri elektrolitih sprva ni bilo razloženo. Pozneje je S. Arrhenius eksperimentalne rezultate razložil s hipotezo, da pride pri elektrolitih do spontanega razpada na ione. Zaradi tega pojava, ki se imenuje elektrolitska disociacija, je v raztopinah elektrolitov večje število delcev, kot to ustreza molalni koncentraciji. To je glavni razlog, da pride do anomalno velikih sprememb, tj. do anomalno velikega znižanja parnega tlaka raztopin, zvišanja vrelišča, znižanja zmrzišča in visokega osmoznega tlaka.

Arrhenius je predpostavil, da se pri procesu raztapljanja molekule najprej raztopijo, nato pa disociirajo na ione. Sklepal je, da je v povprečju pri dani snovi vedno enako število disociiranih ionov. Takšen sklep je smiseln za šibke elektrolite (šibke kisline in baze). Za ostale, tj. močne elektrolite, ki so v trdni fazi zgrajeni iz ionov, pa omenjeni model načeloma ni ustrezal dejanskemu stanju. Vendar se je izkazalo, da tudi v tem primeru pride do tvorbe začasnih klastrov (gruč) ionov, ki so associirani (psevdomolekule) in lahko disocirajo na ione topljenca.

Stopnja disociacije je odvisna tudi od koncentracije. Pri večji koncentraciji elektrolita bodo ioni v povprečju bližje skupaj, tj. manj oddaljeni drug od drugega in bo stopnja asociacije ionov in tvorba psevdomolekul večja. Zaradi tega se bo zmanjšalo celokupno število delcev v raztopini in zmanjšal se bo korekturni faktor *i*. Ta groba poenostavitev modela za močne elektrolite, ki predvideva določeno zvezo med disociiranimi psevdomolekulami in ioni v raztopini močnih elektrolitov, je v prvem približku podobna zvezi med nedisociiranimi molekulami in ioni v raztopinah šibkih elektrolitov.

Za oba sistema velja, da je v raztopini v povprečju vedno prisotno določeno število ionskih agregatov, ki ga lahko izrazimo s stopnjo disociacije $\alpha = n/n_o$ V raztopinah elektrolitov molekule elektrolita razpadejo, disociirajo na ione. Kot merilo za delež molekul, ki disociirajo, je Arrhenius vpeljal stopnjo disociiacije α, razmerje med številom disociiranih molekul, *n*, in vsemi vnesenimi molekulami v raztopini n_o oziroma, med koncentracijo disociiranih molekul *c* in koncentracijo vseh vnesenih molekul c_d

$$\alpha = n / n_o = c / c_d \qquad \alpha \leq 1$$

Elektrolit	α	Elektrolit	α
HCl	0,784	KOH	0,77
H_2SO_4	0,510	NaOH	0,73
HF	0,70	$Ba(OH)_2$	0,69
HCN	0,0001	$NH_3(aq)$	0,004

Močni elektroliti imajo stopnjo disociiacije α med 0,7 in 1,0, šibki elektroliti pa pod 0,3 (močni elektroliti: $\alpha \approx 1$, in šibki elektroliti $\alpha << 1$). Spodaj je navedena stopnja disociacije α za nekatere šibke in močne elektrolite v 0,1 M raztopinah.

Če upoštevamo Arrheniusovo razlago o vplivu elektrolitske disociacije na koligativne lastnosti, je razumljivo, da se koligativne lastnosti pri elektrolitih povečajo. Po drugi strani pa je tudi razumljivo, da koligativne lastnosti močnih elektrolitov odstopajo od predvidenih, ker je število delcev odvisno od stopnje disociacije, ta pa v splošnem ni popolna (α = 1). V nekaterih primerih, zlasti pri višjih koncentracijah, ko pride do povečane associacije delcev, stopnja disociacije močno odstopa od $\alpha \approx 1$.

7.6 Električna prevodnost in stopnja disociacije

Električno prevodnost vodnika opišemo z Ohmovim zakonom $I = U/R$, pri čemer pomenita I tok in U napetost. R je upornost električnega vodnika. Slednja je definirana z zvezo $R = \rho\, l/S$, pri čemer je ρ specifična električna upornost, l dolžina vodnika in S presek vodnika. Specifična prevodnost raztopine je podana z izrazom: $\chi = 1/\rho$ ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$)

Medtem, ko je ekvivalentna prevodnost raztopine podana z izrazom:

$$\Lambda = \chi 1000/c_e \ (\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$$

Pri tem pomeni $c_e = n_2/zV$ ekvivalentno koncentracijo raztopine. V izrazu za c_e pomenijo: n_2 množino topljenca, V prostornino raztopine in z produkt števila kationov in njihovega naboja. Za nekatere soli ima z naslednje vrednosti: NaCl (z =1), $CaCl_2$ (z = 2), $AlCl_3$ (z = 3) in $Al_2(SO_4)_3$ (z = 6).

Pri razredčenju raztopin elektrolitov se povprečna medsebojna razdalja med ioni v raztopini poveča. Ustrezno temu se asociacija ionov, ki se pojavi ob približevanju nasprotnoimenskih ionov, še zmanjša. To pomeni, da bo število disociiranih ionov večje. Zaradi tega se bosta povečala število nosilcev naboja in prevodnost raztopine. Torej, prevodnost se bo večala, če se bo koncentracija raztopine, c, elektrolita zmanjšala. Meritve električne prevodnosti raztopin v odvisnosti od razredčenja so to potrdile, slika 7.7 Pri tem pomeni Λ_∞ limitno molsko prevodnost in k konstanto:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - k\sqrt{c}$$

Ekvivalentne prevodnosti za posamezne ione pri neskončnem razredčenju in popolni disociaciji so običajno tabelirane. Imenujemo jo tudi limitna molska prevodnost Λ_∞ ($\Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1}$). Za popolno disociiacijo veljata pogoja : $\alpha \to 1$ in $\Lambda \to \Lambda_\infty$

Kohlrauschev zakon: Limitna molska prevodnost elektrolita je enaka vsoti limitnih molskih prevodnosti ionov:

$$\Lambda_\infty(AB) = \lambda_\infty^+(A^+) + \lambda_\infty^-(B^-)$$

S pomočjo Kohlrauschevega zakona lahko izračunamo iz tabeliranih podatkov limitne molske prevodnosti poljubnih močnih elektrolitov, npr. limitna molska prevodnost natrijevega klorida NaCl je enaka:

$$\Lambda_\infty(NaCl) = \lambda_\infty^+(Na^+) + \lambda_\infty^-(Cl^-) = 149\ (\Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1}) \qquad (\text{Simens S} \equiv \Omega^1)$$

Preglednica 7.3: Limitna molska prevodnost nekaterih ionov pri sobni temperaturi λ_∞ [$S\ cm^2\ mol^{-1}$]

H^+	350	Mg^{2+}	106	Al^{3+}	189	OH^-	199	NO_3^-	71
Li^+	38	Ca^{2+}	119	Ga^{3+}	150	F^-	55	SO_4^{2-}	160
Na^+	73	Ba^{2+}	127			Cl^-	76	CH_3COO^-	41

Stopnjo disiociiacije je določil Arrhenius iz razmerja med ekvivalentno prevodnostjo raztopine, Λ, in njeno ekvivalentno prevodnostjo pri neskončnem razredčenju (Λ_∞): $\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty$.

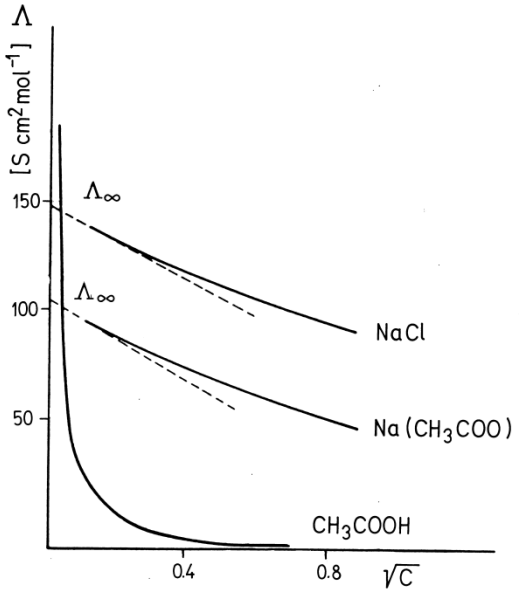
Na osnovi svoje teze, da so v raztopini najprej molekule, ki potem delno razpadejo oziroma disociirajo na ione, je Arrhenius izpeljal tudi zvezo med van't Hoffovim korekturnim faktorjem *i*, ($\pi = icRT$) in stopnjo dissociacije:

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{m+} + mB^{n+}$$
$$1 - \alpha \quad n\alpha \quad m\alpha$$

Množina vseh delcev v raztopini, *i*, je dana z izrazoma $i = 1 - \alpha + n\alpha + m\alpha$ in $i = 1 - \alpha + \nu\alpha$. Pri tem je $\nu = m + n$ število ionov, ki nastane pri disociiaciji ene molekule. Končna zveza med *i* in stopnjo disociacije α je $\alpha = (i - 1) /(\nu - 1)$. Na osnovi te zveze lahko primerjamo rezultate meritev prevodnosti $\alpha = \Lambda /\Lambda_\infty$, osmoznega tlaka $\pi = icRT$ in drugih koligativnih lastnosti.

Meritve električne prevodnosti lahko uporabimo tudi za določevanje čistote vode. Večkrat destilirana voda (42-krat) ima specifično prevodnost $\chi = 0{,}043 \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$), medtem ko ima enkrat destilirana voda prevodnost $\chi = 0{,}7 \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$)

Ionska gibljivost $u = v/E$ pove, kako hitro se gibljejo ioni v raztopini pod vplivom električnega polja in je močno odvisna od solvatacije (hidratacije). Pri tem je *v* hitrost, *E* pa električna poljska jakost. Ioni z velikim »oblakom« solvatiranih molekul topila se bodo gibali počasneje.



Slika 7.7: Odvisnost ionske prevodnosti od koncentracije v močnih in šibkih elektrolitih

7.7 Ostwaldov zakon

Vzporedno z ugotovitvijo Arrheniusa, da je možno razložiti anomalijo pri koligativnih lastnostih s stopnjo disociiacije α, je W. F. Ostwald leta 1853 za ravnotežje med ioni in nedisociiranimi molekulami uporabil zakon o vplivu koncentracij, § 9.1.

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^- \qquad c(1-\alpha) \rightleftarrows c\alpha + c\alpha$$
$$K_{dis.} = [A^+][B^-] / [AB] \qquad K_{dis.} = c\alpha \times c\alpha / c(1-\alpha) = c\alpha^2/(1-\alpha)$$

$$\alpha^2 + (K_{dis} / c)\alpha - K_{dis}/c = 0$$

Če v izrazu za konstanto disociacije (K_{dis}) izrazimo koncentracije s stopnjo disociacije α, dobimo kvadratno enačbo po α. Njena realna rešitev ima obliko, ki ima identičen potek kot izmerjena prevodnost raztopine šibkega elektrolita CH_3COOH (slika 7.7), saj velja $\Lambda = \alpha \Lambda_\infty$:

$$\alpha = (K_{dis}/2c) [-1 + (1+4c/K_{dis})^{1/2}]$$

Ta primerjava med izračunano odvisnostjo ionske prevodnosti in izmerjeno prevodnostjo v odvisnosti od koncentracije potrjuje pravilnost modela, na katerem je osnovan Ostwaldov zakon. Poleg tega je možno s to zvezo potrditi teorijo o elektrolitski disociaciji. Če merimo stopnjo disociacije in izračunamo konstanto disociacije $K_{dis.}$, morata biti izračunani konstanti pri različnih koncentracijah enaki. Vendar, kot je bilo pozneje ugotovljeno, velja ta zakon ravnotežja le do koncentracij 10^{-3} mol/L.

Raztopine močnih in šibkih elektrolitov se razlikujejo glede na število in tip ionov v raztopini. V šibkih elektrolitih imamo poleg hidratiranih ionov prisotne tudi hidratirane in nedisociirane molekule. V močnih elektrolitih pa so prisotne manjše množine ionskih asociacij - psevdomolekul. Zaradi tega pri večjih koncentracijah zakon razredčenja ne velja niti za šibke niti za močne elektrolite. Pride do opaznih odstopanj med izračunano in izmerjeno vrednostjo za konstanto disociacije.

Ta pojav je povezan z dejstvom, da obstajajo med delci v raztopini interakcije, ki so pogojene s elektrostatskim privlakom med različno nabitimi in hidratiranimi delci (privlak in združitev ionov v psevdomolekule). Posledica teh interakcij v raztopini je, da je dejanska stopnja disociacije vedno manjša od izračunane, če uporabimo izmerjeno stopnjo disociacije in zakon razredčenja, saj pride zaradi asociacije do zmanjšanja celokupnega števila ionov.

Pozneje sta Debye in Hückel objavila teorijo, s katero je možno izračunati aktivnostni koeficient γ, tj. korekturni faktor za koncentracijo, c, močnih elektrolitov. Pri tem velja zveza $a = \gamma \times c$. Tu pomenita a aktivnost in γ korekturni faktor (aktivnostni koeficient). Pri razredčenju je interakcija med hidratiranimi ioni zanemarljiva. V tem primeru se približuje aktivnostni koeficient vrednosti ena, $\gamma \to 1$, in namesto aktivnosti lahko uporabimo kar koncentracije ($a \approx c$).

7.8 Kisline in baze

Izraza kislina in baza se nanašata na spojine, ki imajo vrsto različnih in nasprotnih kemijskih lastnosti. Definicija izraza je povezana z njihovimi kemijskimi lastnostmi. Nekatere definicije so bolj restriktivne kot npr. Arheniusova definicija, ki pogojuje kisline z vodikovimi ioni H^+ in baze izključno z OH^- ioni. Manj ko so definicije restriktivne, tem bolj je izražena podobnost med lastnostmi spojin. Pri najbolj splošni Lewisovi definiciji, ki se omejuje le na zmožnost neke snovi, da odda elektronski par oziroma da ga sprejme, lahko opišemo v vseh primerih kisline oziroma baze kot akceptorje oziroma donorje elektronskih parov. Pri tem nas kemijska sestava snovi ne zanima.

7.8.1 Arrheniusova definicija

Prvo moderno definicijo kislin je ob koncu 19. stoletja vpeljal v znanost S. Arrhenius: »Kisline so elektroliti, ki imajo kot katione vezane H^+ ione, ki v vodni raztopini disociirajo na vodikove ione, H^+. Baze so elektroliti, ki imajo kot anione vezane ione OH^-, v vodni raztopini disociirajo na hidroksidne ione, OH^-, soli pa so elektroliti, ki imajo različne katione, ki niso ioni H^+ in anione, ki niso ioni OH^-«. Arrheniusova definicija velja le za vodne raztopine. Po Arrheniusu je hidroksid sinonim za bazo. Jakost kislin in baz je v skladu z Arrheniusovo definicijo mogoče opredeliti s stopnjo disociiacije α, ki pa je odvisna od koncentracije. Bolj ustrezno je, če jakost kislin izrazimo s konstanto disociacije $K_{dis.}$.

Pri reakciji kisline in baze nastane sol. Takšno reakcijo imenujemo nevtralizacija:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightleftarrows NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Po tej enačbi je nevtralizacija ionska reakcija, pri kateri v bistvu vodikovi ioni reagirajo s hidroksidnimi ioni, pri čemer nastanejo molekule vode, ki slabo disociirajo. Arrheniusova teorija kislin in baz ima nekaj pomanjkljivosti. Omenjena definicija je zelo restriktivna, saj ima vrsto omejitev. Najpomembnejša je ta, da velja le za vodne raztopine. Zaradi tega je ne moremo uporabiti pri veliki večini spojin, ki so kisle ali bazične, pa nimajo ionov H^+ oziroma OH^-.

7.8.2 Jandrova definicija

Jander je odpravil pomanjkljivost Arrheniusove definicije in razširil pravilo na poljubna topila. Kisline so elektroliti, ki imajo enake katione kot topilo. Baze so elektroliti, ki imajo enake anione kot topilo. Soli so elektroliti, ki imajo različne katione in anione. Na ta način je mogoče oceniti kisle in bazične lastnosti nevodnih raztopin, npr. v brezvodnem amoniaku, ki v majhni meri disociira:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

V tekočem amoniaku so amonijeve soli (npr. NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$), kisline, amidi (npr. $NaNH_2$) in baze. V tekočem brezvodnem vodikovem fluoridu, ki prav tako disociira, je npr. natrijev fluorid baza:

$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-$$

7.8.3 Brønstedova definicija

Brønsted je definiral kisline kot spojine, ki oddajajo protone, baze pa kot spojine, ki protone vežejo. V tem primeru pojem kislina oziroma baza ni več vezan na konkretno snov, ampak na lastnosti, da neka snov oddaja oziroma sprejema proton. Snov lahko proton oddaja oziroma sprejema, odvisno od kombinacije z drugimi snovmi. Kislina vselej odda proton bazi. To reakcijo imenujemo protolitska reakcija oziroma protoliza. V njej sodelujeta dve kislini in dve bazi. Pri protolizi imenujemo nastalo bazo (2) oziroma kislino (2) konjugirana baza oziroma konjugirana kislina:

HA	+	B	$\rightleftarrows$	A^-	+	HB^+
kislina(1)		baza(1)		baza(2)		kislina (2)

Pri protolizi se potegujeta za proton dve bazi. Močnejša baza v ravnotežju močneje veže protone:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \quad K>>1$$
$$HB^+ \rightleftarrows H^+ + B \quad K<<1$$

V prvem ravnotežju prevladujeta produkta, v drugem pa reaktant.

Primeri protolitskih reakcij:

$HCl(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

$HCl + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + Cl^-$

$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

$HCl + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$

V kombinaciji HCl/H_2O se voda obnaša kot baza, ker oddaja protone. Po drugi strani pa se v kombinaciji NH_3/H_2O voda obnaša kot kislina, ker odda proton amoniaku NH_3. Voda se lahko obnaša kot kislina ali baza.

Nosilec kislih lastnosti v vodnih raztopinah je oksonijev ion, H_3O^+:

Preglednica 7.4: Disociacija nekaterih reprezentančnih kislin v vodi in konstante disociacije

Kislina	K_a
$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$	1000
$HNO_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$	20
$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

7.8.4 Lewisova definicija

Lewisova definicija kislin in baz je najbolj univerzalna in jo je možno uporabiti v večini primerov, od klasičnega kislinsko-baznega ravnotežja v vodi do sistemov, ko ni možen prehod protonov kot pri spojinah ($BF_3 + NH_3$).

Po Lewisovi definiciji so kisline akceptorji elektronskega para. Imenujemo jih tudi elektrofilne snovi, baze pa so donorji elektronskega para in so nukleofilne snovi. Če baza svoj elektronski par donira v eno od praznih orbital kisline, nastane kemijska vez in kislinsko-bazni kompleks. Prav tako lahko uporabimo enako definicijo pri koordinacijskih spojinah. Tudi tu ligand donira elektronski par centralnemu ionu ali atomu, ki v tem primeru prevzame vlogo akceptorja oziroma kisline. Centralni atom je kislina, ker sprejme elektronski par od liganda, ki je po tej definiciji baza:

$$F_3B(\ ) + :NH_3 \rightarrow F_3B(:)NH_3$$

Afiniteta do protona se med NH_3, H_2O in HF spreminja na naslednji način; $NH_3 > H_2O > HF$. Ustrezno tej shemi se bo formiral kislinsko bazni kompleks. Hidrid z večjo afiniteto do protona bo prevzel vlogo baze.

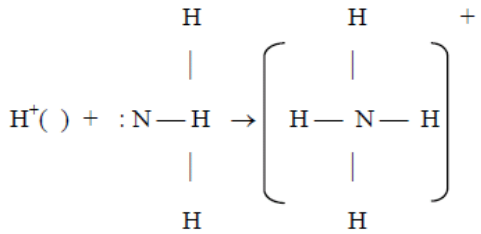
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

Nekaj primerov Lewisovega koncepta reakcij kislina - baza:

Kislina (akceptor)		Baza (donor)		Produkt (koordinativna vez)
H^+	+	$:NH_3$	$\rightarrow$	NH_4^+
H^+	+	$:OH^-$	$\rightarrow$	H_2O
H^+	+	$H_2O:$	$\rightarrow$	H_3O^+

Če izpostavimo vezi z elektronskimi pari, lahko shematsko pokažemo mehanizem nastanka koordinativne vezi pri nevtralizaciji Lewisove kisline:

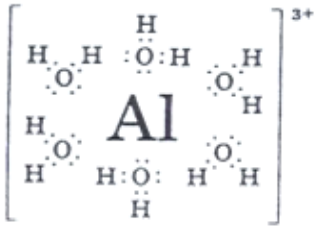


Prav tako poteka nevtralizacija para kislina - baza npr. pri Al^{3+} in H_2O preko Lewisove nevtralizacije s tvorbo šestih koordinativnih vezi. V primeru Al^{3+} lahko predstavimo proces tvorbe kompleksnega iona po naslednji shemi.

V prvi fazi se tvorijo hibridne orbitale sp^3d^2 . Aluminij ima kot član tretje periode možnost uporabe 3*d*-orbital. S praznimi 3*s*-, *3p*- in 3*d*-orbitalami tvori šest oktaedrično razporejenih hibridnih orbital (sl.

5.8b). Centralni ion $Al^{3+} \equiv [(Ne)(sp^3d^2)]^{3+}$ deluje kot akceptor elektronov in je Lewisova kislina. Elektrone donirajo molekule vode, ki so Lewisove baze:

$$Al^{3+}(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$$



Slika 7.8: Zgradba kompleksnega iona $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

7.8.5 Amfoternost oksidov

Obstajata dve veliki skupini oksidov – kisli in bazični oksidi. Kisli oksid je oksid, ki se raztaplja v vodi in tvori kislino. V primeru, da se v vodi ne topi, pa lahko napišemo hipotetično reakcijo. Najbolje je prikazati nekaj primerov, da bo definicija tudi ilustrirana s praktičnimi primeri znanih oksidov:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

$$SiO_2(s) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2SiO_3(aq) + H_2O(l)$$

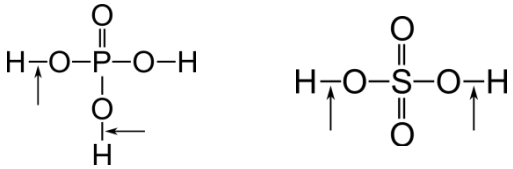
$$B_2O_3(s) + 6NaOH(aq) \rightarrow 2Na_3BO_3(aq) + 3H_2O(l)$$

$$As_2O_3(s) + 6NaOH(aq) \rightarrow 2Na_3AsO_3(aq) + 3H_2O(l)$$

Oksidi SO_2, SO_3, P_4O_{10} in CO_2 se topijo v vodi, medtem ko so oksidi SiO_2, B_2O_3 in As_2O_3 v vodi netopni in z vodo ne reagirajo, pač pa jih nevtralizirajo baze in tvorijo z njimi soli, zato so kisli. Iz periodnega sistema je moč razbrati, da oksidi najbolj elektronegativnih elementov reagirajo z vodo in tvorijo najmočnejše kisline. Manj močne kisline dobimo iz nekovinskih elementov, ki imajo manjšo elektronegativnost.

Bazični oksid je oksid, ki reagira z vodo in pri tem tvori bazo ali reagira s kislino in tvori soli. Tako so npr. K_2O, CaO in Al_2O_3 izhodiščni oksidi za KOH, $Ca(OH)_2$ in $Al(OH)_3$. Tudi v tem primeru je relativna moč baze odvisna od lege elementa v periodnem sistemu, le da v tem primeru, element z najmanjšo elektronegativnostjo tvori najmočnejše baze. Bazični oksidi reagirajo s kislinami in tvorijo soli.

Kaj določa jakost kisline oziroma baze? Njihovo jakost določajo kemijska vezava, elektronegativnost in ionski potencial (ionska moč) centralnega atoma v bazi ali kislini. Ionski potencial je definiran z razmerjem med nabojem in velikostjo iona q/r. Splet naštetih lastnosti oblikuje jakost kislin oziroma baz. Za primer navedenih trditev poglejmo npr. primerjavo med fosforjevo(V) in žveplovo(VI) kislino:



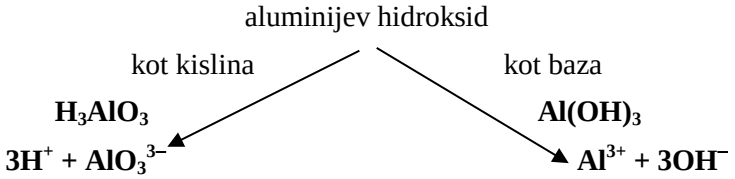
Jakost obeh močnih kislin je različna, saj imata fosfor in žveplo elektronegativnosti, ki sta različni. Elektronegativnost žvepla je $\Delta_{(S)} = (2,1)$, fosforja pa $\Delta_{(P)} = (2,5)$. Ti kislini disociirata v vodni raztopini na podobnih mestih, kot je označeno s puščicami. Po drugi strani pa spojine, izpeljane iz oksidov, ki so manj elektronegativni, kot npr. H_3BO_3 oziroma $Al(OH)_3$, disociirajo na drugih mestih:



Manjša elektronegativnost elementov bora $\Delta_{(B)} = (2,0)$ in aluminija $\Delta_{(Al)} = (1,5)$ pojasnjuje disociacijo le enega vodika v borovi kislini ter disociacijo vodika ali pa hidroksidnega iona v aluminijevem hidroksidu.

Odvisno od lastnosti centralnega iona oziroma njegove ionske moči in od sistema kemijskih vezi X–O–H, se bodo nekateri ioni obnašali kot amfoterni ioni, če se vezi X–O in O–H cepita s približno enako lahkoto. Zato ni nenavadno, da je potrebna le majhna sprememba v okolici, da se bo obnašala spojina kot baza ali kislina.

Dober primer za to je aluminijev hidroksid:



Odvisno od prisotnosti močne baza ali močne kisline bo aluminij deloval kot anion ali kation. Ta proces lahko povežemo z Le Chatelierovim principom »Sistemi, ki so v dinamičnem ravnotežju, se zunanjim vplivom izognejo tako, da se ravnotežje premakne v tisto smer, ki zunanji vpliv zmanjša«. Pri dodatku npr. baze se amfoter obnaša kot kislina in tako zmanjša vpliv baze.

Kationi z veliko ionsko močjo z vodo reagirajo. Najprej se ioni koordinirajo z molekulami vode (ligandi). V primeru, ko ima koordiniran ion veliko ionsko moč, močno polarizira molekule vode in pritegne elektrone iz O–H vezi.

Tako npr. ion Al^{3+}, ki je majhen in ima velik naboj ter zaradi tega veliko ionsko moč q/r, močno polarizira molekule vode in pritegne elektrone iz O–H vezi molekule vode. Posledica tega je šibkejša vez O–H in odcepitev protona. Kompleksni ion $Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$ postane zaradi slabše vezanega protona Brønstedova kislina, ki odda vodi proton:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Konstanta hidrolize (protolitskega ravnotežja, preglednica 9.4) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ iona je podobna konstanti disociacije ocetne kisline $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$. Stopnja reakcije hidrolize je funkcija ionske moči kationa. Kot primer za obravnavo stopnje hidrolize naj služi enojna vez centralnega iona in kisika v M–O–H. Večja ko je elektronegativnost in večji ko je pozitivni naboj na centralnem ionu M (tj. višje ko je oksidacijsko število), več elektronske gostote v vezi M–O se bo premaknilo proti centralnemu ionu. Posledica tega je, da kisik pritegne elektrone iz vezi O–H in vodikov ion (proton) bo manj vezan in bo laže prešel k vodnim molekulam in tvoril oksonijev ion. V nasprotnem primeru, ko centralni atom ni tako elektronegativen (npr. pri kovinah), da bi pritegnil preko kisika elektrone iz vezi O–H, se cepi vez M–OH in pri tem se sprosti skupina OH^-.

Na splošno je za kislinsko-bazne lastnosti oksidov zelo pomembna polarnost vezi M–O, ker bo ta v veliki meri odločala o disociaciji protona v oksokislinah. V sistematiki je v mnogih primerih podan naboj na kisikovem atomu za okside elementov posameznih skupin periodnega sistema, v preglednicah pa je navedena povezava med polarnostjo vezi M–O ter kislinsko-baznimi lastnostmi oksidov.

Sprememba porazdelitve elektronske gostote zaradi različne elektronegativnosti atomov v vezi povzroči polarizacijo vezi in polarne molekule vode lahko razcepijo vez.

7.8.6 Jakost binarnih kislin

Sposobnost ionizacije binarne protonske kisline je odvisna, a) od energije vezi H–X in b) od stabilnosti nastalih ionov v raztopini. Za primer naj služi skupina vodikovih halogenidov. Vodikov fluorid v vodnih raztopinah slabo disociira.

$$HF(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + F^-(aq)$$

Po drugi strani pa ostali vodikovi halogenidi HCl, HBr, HI popolnoma disociirajo zaradi slabših molekulskih vezi H–X .

Jakost vezi v vodikovih halogenidih: HF(aq) >> HCl(aq) > HBr(aq) > HI(aq)

a) v HF je razlika v elektronegativnosti med vodikom in halogenom 1,9, v HCl je 0,9, v HBr je 0,6 in v je HI samo 0,4. Pričakovali bi, da se bo pri močno polarnih kovalentnih vezeh vodik lažje odcepil;
b) jakost vezi je mnogo večja v H–F kot pri ostalih vodikovih halogenidih;
c) poleg tega pa ion F^-, ki je zelo majhen in ima veliko ionski moč, povzroča sorazmerno veliko ureditev molekul vode v okolici, kar neugodno vpliva na disociacijo molekul HF.

Skupen rezultat vseh naštetih pojavov da naslednji vrstni red jakosti halogenovodikovih kislin:

$$HF << HCl < HBr < HI$$

V vodnih raztopinah so HCl, HBr, HI popolnoma disociirane in imajo podobno jakost.

7.8.7 Ternarne kisline – oksokisline

Večino ternarnih kislin lahko navidezno poimenujemo kot hidrokside, ki disociirajo in tvorijo $H^+(aq)$. Običajno pišemo kisline v obliki kot npr. HNO_3 in s tem poudarimo prisotnost »kislega« vodikovega atoma. Vendar bi lahko pisali tudi $NO_2(OH)$ oziroma $(HO)NO_2$, kot bi to sledilo iz strukturne formule. V večini večbaznih kislin (poliprotonskih) je hidroksilna skupina vezana na elektronegativno nekovino. V dušikovi(V) kislini npr. pritegne dušik elektrone iz vezi N–O bliže k sebi, kot pa bi to storil manj elektronegativen element, npr. natrij, in pospeši odcep ionov H^+ ter nastanek iona NO_3^-. Nasprotno pa je pri hidroksidih kovin kisik bolj elektronegativen kot večina kovin in odtegne elektrone iz vezi kovina-kisik tako blizu, da postane vez ionska. To omogoča, da hidroksid disociira po shemi:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Običajno pišemo žveplovo(VI) kislino kot H_2SO_4 in s tem poudarimo, da je to kislina. Vendar bi jo lahko tudi pisali v obliki $SO_2(OH)_2$, ker struktura kisline jasno kaže, da vsebuje molekula dve OH skupini. Ker se vez O–H v primeru žveplove(VI) kisline lažje cepi kot vez O–S, žveplova kislina disociira kot kislina

$$H_2SO_4(aq) \leftrightarrows H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad \text{1. stopnja}$$

$$HSO_4^-(aq) \leftrightarrows H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad \text{2. stopnja}$$

Prva stopnja disociacije je popolna, medtem ko je druga stopnja kompletna samo v zelo razredčenih raztopinah. V drugem primeru se proton težje odcepi od kislinskega ostanka kot v prvem primeru, ker ima negativni naboj. Žveplova(VI) kislina je poliprotična kislina, ki vsebuje enake elemente kot žveplova(IV) kislina. Vendar je H_2SO_3 šibkejša, kar pomeni, da so vezi H–O v H_2SO_3 močnejše kot v H_2SO_4. Podobno velja to v primeru HNO_2, ki je šibkejša kislina kot HNO_3. Jakost večine oksospojin, ki vsebujejo isti centralni atom, narašča, ko se povečuje njegovo oksidacijsko število:

$$H_2SO_3 < H_2SO_4$$

$$HNO_2 < HNO_3$$

$$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$$

Druga pomembna ugotovitev, ki izhaja iz predhodnega besedila, je naslednja: pri večini ternarnih kislin, ki vsebujejo različne elemente iz iste skupine periodnega sistema v enakem oksidacijskem stanju, jakost kislin narašča z elektronegativnostjo centralnega iona:

$H_2SeO_4 < H_2SO_4$ $\quad$ $H_2SeO_3 < H_2SO_3$

$H_3PO_3 < HNO_3$

$HBrO_4 < HClO_4$ $\quad$ $HBrO_3 < HClO_3$

Poseben primer predstavljajo oksokisline fosforja. V tem primeru je jakost kislin naslednja: $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$. To predstavlja izjemo, ker imajo te kisline drugačno zgradbo. Tako ima H_3PO_2 na fosforjev atom neposredno vezana dva vodikova atoma, H_3PO_3 enega in H_3PO_4 nobenega. V teh kislinah je vodikov atom vezan neposredno na centralni atom, zato jakost vezi narašča z oksidacijskim stanjem centralnega atoma.

Pri obeh teorijah, Arrheniusovi in Brønstedovi, dobimo soli pri reakciji nevtralizacije med kislino in bazo. Pri reakcijah se obnašajo močne kisline drugače kot šibke, in isto velja za hidrokside, kar se najlepše vidi iz ustreznih ionskih reakcij. V primeru močne kisline $HClO_4$ in baze NaOH je reakcija naslednja:

$$HClO_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaClO_4(aq) + H_2O(l)$$

$$[H^+(aq) + ClO_4^-(aq)] + [Na^+(aq) + OH^-(aq)] \rightarrow [ClO_4^-(aq)] + Na^+(aq)] + H_2O(l)$$

Če izvzamemo ione, ki se reakcije ne udeležujejo, dobi ionska enačba obliko:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

Mnoge šibke kisline reagirajo z močnimi bazami in tvorijo topne soli in vodo, npr.

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Ionska enačba za to reakcijo je:

$$CH_3COOH(aq) + [Na^+(aq) + OH^-(aq)] \rightleftarrows [Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)] + H_2O(l)$$

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

oziroma krajše: $HA(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows A^-(aq) + H_2O(l)$

7.8.8 Kisle in bazične soli

Delitev je osnovana na številu vodikovih oziroma hidroksilnih ionov, ki jih kislina oziroma baza lahko pri popolni disociaciji odcepita in ni identično s številom vodikovih atomov v molekuli.

Večvalentne kisline oziroma baze disocirajo v več stopnjah:

$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ $\quad$ 1. stopnja disociacije

$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$ $\quad$ 2. stopnja disociacije

$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$ $\quad$ 3. stopnja disociacije

Pri normalnih soleh so vsi ioni H^+ zamenjani z drugimi kationi. Pri kislih soleh pa je zamenjan le del ionov H^+, npr.:

Na_3PO_4	nevtralna sol - natrijev fosfat
Na_2HPO_4	kisla sol - natrijev hidrogenfosfat
NaH_2PO_4	kisla sol - natrijev dihidrogenfosfat

Soda bikarbona $NaHCO_3$ je eden najbolj znanih primerov kislih soli, ki pa protolitično reagira bazično, njena vodna raztopina je bazična § 9.8.

Bazične soli so tiste pri katerih ne zamenjamo vseh ionov OH^- z drugimi anioni. Npr. tvorba bazičnih kloridov pri reakciji:

$$Al(OH)_3 + HCl$$

$$Al(OH)_3(s) + HCl(aq) \rightarrow Al(OH)_2Cl(s) + H_2O(aq)$$

$$Al(OH)_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow Al(OH)Cl_2(s) + 2H_2O(aq)$$

$$Al(OH)_3(s) + 3HCl(aq) \rightarrow AlCl_3(aq) + 3H_2O(aq)$$

Nekatere najbolj znane uporabe ternarnih soli:

a) KNO_3 v tobaku vdržuje gorenje cigaretnega tobaka
b) $FeSO_4$ oziroma $Fe(PO_3)$ se dodaja kruhu
c) kalcij s hrano prihaja v obliki $CaCO_3$
d) $NaNO_2$ za rdečo barvo mesa
e) Na_3PO_4 preprečuje kovinski okus in uravnava kislost pri konzervirani hrani
f) Li_2CO_3 v medicini pri zdravljenju depresije, alkoholizma in shizofrenije
g) $KClO_3$ se uporablja v vžigalicah

- Raztopine, v katerih je koncentracija vodikovih ionov, H^+, enaka koncentraciji hidroksidnih ionov, OH^-, reagirajo nevtralno.
- Raztopine, v katerih je koncentracija vodikovih ionov, H^+, večja kot koncentracija hidroksidnih ionov OH^-, reagirajo kislo.
- Raztopine, v katerih je koncentracija hidroksidnih ionov,OH^-, večja kot koncentracija vodikovih ionov H^+, reagirajo bazično.
- Indikatorji so spojine, ki spremenijo barvo v odvisnosti od koncentracije ionov H^+ oziroma pH medija.

	Lakmus	metiloranž	fenolftalein
$[H^+] = [OH^-]$	Vijoličast	oranžen	brezbarven
$[H^+] > [OH^-]$	Rdeč	rdeč	brezbarven
$[H^+] < [OH^-]$	Moder	rumen	rdeč

Indikatorji so spojine, ki so načeloma šibke kisline oziroma baze. Molekulske oblike teh spojin pa imajo različno barvo kot ionske oblike. Če napišemo kemijsko ravnotežje, ki ga tvori indikator (HIn) v raztopini, dobimo enačbo:

$$HIn \rightleftarrows H^+ + In^-$$

V kisli raztopini je ravnotežje indikatorja pomaknjeno v levo in barva molekulske oblike v raztopini prevladala, zato raztopina spremeni barvo.

8 KEMIJSKA KINETIKA

8.1 Kinetika

Kinetika obravnava hitrost in mehanizem kemijskih reakcij. Termodinamika obravnava ravnotežje, ne pa tudi hitrosti reakcije. Če je neka reakcija termodinamsko mogoča, še ni gotovo, da bo tudi stekla, lahko je kinetično zavrta. Nekatere reakcije so hitre, druge pa počasne. Nekatere reakcije imajo višjo spremembo proste entalpije in bi morale na osnovi termodinamskih argumentov potekati intenzivneje od tistih z nižjo spremembo proste entalpije. Kot tipičen primer lahko služita sinteza vode in dušikovega dioksida:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2H_2O(g) \qquad \Delta G^o = -460 \text{ kJ}$$

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO_2(g) \qquad \Delta G^o = -140 \text{ kJ}$$

Reakcija z vodo ima večjo spremembo proste entalpije, pa pri sobni temperaturi ne poteka. Po drugi strani pa druga reakcija, ki je termodinamsko manj ugodna, saj ima nižjo spremembo proste entalpije, poteka skoraj trenutno. Zmes vodika in kisika reagira šele, če jo segrejemo. Kisik in vodik ($H_2 + O_2$) reagirata v vodo preko več stopenj. Dejanskega mehanizma iz kemijske enačbe ni možno ugotoviti. Ta dva primera kažeta, kako pomebna je kinetika, ki spremlja kemijske rekcije med spojinami.

8.2 Hitrost reakcije

Kemijske reakcije potekajo z različno hitrostjo. Nekatere so zelo počasne, druge potekajo hitro, kot na primer reakcije pri fotografiranju. V bencinskem motorju potekajo reakcije eksplozivno. Mnogo reakcij poteka v več zaporednih stopnjah. Študij stopenj, po katerih reakcije potekajo, vodi do razumevanja celotnega mehanizma reakcije. Hitrost reakcije v kemiji definiramo kot spremembo določene lastnosti (navadno koncentracije) v času med katerim pride do sprememb ($v = \mathrm{d}c/\mathrm{d}t$). Pri tem mora biti snov udeležena v reakciji. Spremembo koncentracije merimo eksperimentalno. Tehnika merjenja je odvisna od hitrosti spremembe. Za srednje hitre reakcije lahko uporabljamo titracijo. Za zelo hitre reakcije pa uporabljamo lasersko tehniko (laserska fotoliza).

Obnašanje mnogih reakcij lahko opišemo s teorijo trkov. Po tem konceptu je hitrost kemijske reakcije odvisna od števila trkov med molekulami reaktantov in od izkoristka teh trkov, da vodijo do kemijskih reakcij med reaktanti. Ker je število trkov pri določeni temperaturi odvisno od koncentracije, bo hitrost kemijske reakcije prav tako sorazmerna koncentraciji reaktantov.

Teorijo trkov lahko uporabimo pri določevanju hitrosti reakcije med snovema A in B. Hitrost reakcije lahko obravnavamo kot verjetnost, da bo prišlo do trka med molekulami. Če imamo npr. v zmesi en mol snovi B, potem bo imela vsaka naslednja molekula snovi A tj. A_2 ….., ki jo dodamo enemu molu B zopet podobne možnosti za trk z vsemi drugimi molekulami B, kot prva molekula snovi A_1, ki smo jo kot prvo dodali k zmesi. To lahko ponovimo N_A - krat z vsemi molekulami enega mola snovi A. Na osnovi tega sklepanja lahko izrazimo hitrost kemijske reakcije, v kateri sta udeleženi dve snovi A in B, s produktom njunih koncentracij, pri tem pomeni k konstanto hitrosti reakcije:

$$v = \mathrm{d}c/\mathrm{d}t = k[\mathrm{B}] \times [\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{A}_3 \ldots\ldots\mathrm{A}_N] = k[\mathrm{B}] \times [\mathrm{A}]$$

V tem izrazu je hitrost reakcije sorazmerna produktu [B]×[A]. Vendar nas lahko teorija trkov pri zapletenih reakcijah vodi tudi v napačno smer. Za reakcijo:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

se hitrost reakcije po teoriji trkov zelo dobro ujema z zvezo:

$$v = k\,[H_2] \times [I_2]$$

Po drugi strani pa za hitrost reakcije $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ ne moremo uporabiti zveze $k\,[H_2] \times [O_2]$, ker je reakcija bolj zapletena in teče v več zaporednih stopnjah.

8.2.1 Reakcija prvega reda

Običajno moramo eksperimentalno preveriti tip reakcije in njeno reakcijsko hitrost. Določiti moramo spremembe koncentracije reaktanta v reakcijski zmesi. Po eksperimentalno določenih vrednostih se mora koncentracija določenega reaktanta spreminjati po predvideni shemi.

Ko ugotovimo, da je hitrost reakcije sorazmerna le koncentraciji enega od reaktantov, lahko sklepamo, da je to reakcija prvega reda. Reakcijska hitrost je odvisna od trenutne koncentracije reaktantov.

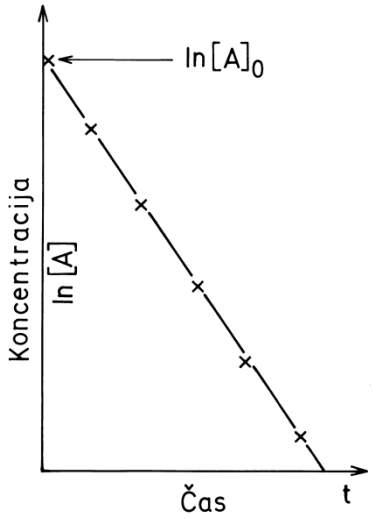
Primer reakcije, kjer je hitrost razpada sorazmerna koncentraciji, je npr. razpad dušikovega pentaoksida:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$$

V kateri koli stopnji te reakcije je njena hitrost podana z enačbo za hitrost reakcije.

$$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k\,[A]$$

$$\ln[A] = \ln[A_o] - k\,t$$



Slika 8.1: Koncentracija reaktanta v odvisnosti od časa pri reakciji prvega reda

Pri tem velja $[A] = [N_2O_5]$. Za opisano reakcijo lahko rečemo, da je reakcija prvega reda. Zanjo velja naslednja zveza med koncentracijo in časom:

$$[A] = [A_o]\,e^{-kt}$$

Iz nje dobimo odvisnost med koncentracijo reaktanta in časom reakcije. $[A_o]$ je začetna koncentracija. Iz enačb je razvidno, da se koncentracija zmanjšuje eksponentno. Če narišemo graf $\ln[A] = \ln[A_o] - kt$, (slika 8.1), dobimo lahko iz naklona premice konstanto hitrosti reakcije in razpolovni čas reaktanta $t_{1/2}$, to je čas, v katerem se koncentracija reaktanta zmanjša na polovico:

$$\ln[A]/[A_o] = -k\,t_{1/2} \text{ in } t_{1/2} = 0{,}693/k$$

Pri reakciji prvega reda se molekula pri trku sicer aktivira, vendar je hitrost reakcije odvisna le od lastne koncentracije in ne od koncentracije drugih snovi, katerih molekule so sodelovale v trku. Ta odvisnost je podobna tisti, ki velja za radioaktivni razpad.

8.2.2 Reakcija drugega reda

Za reakcije drugega reda velja, da je hitrost sorazmerna produktu dveh koncentracij. V reakciji drugega reda morata sodelovati pri reakciji dve molekuli. Pri trku dveh različnih molekul pride do kemijskih reakcij.

Enačba za hitrost reakcije drugega reda dobi obliko: $v = \mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A]^2$.

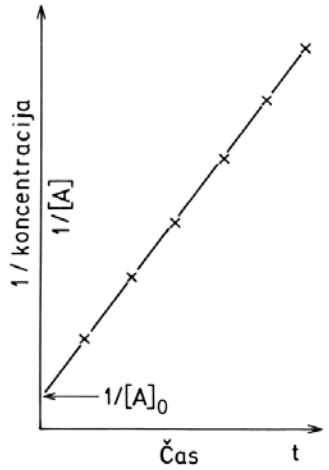
Primer take reakcije je reakcija med vodikom in jodom;

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI.$$

Rešitev enačbe ima obliko:

$$1 / [A] = 1 / [A_o] + kt$$

pri čemer velja, da je $[A] = [A_o]$ v $t = 0$. Če je reakcija drugega reda glede na snov A, je graf 1/[A] v odvisnosti od časa premica z naklonom k, (slika 8.2).



Slika 8.2: Časovna odvisnost koncentracije reaktanta pri reakciji drugega reda

8.3 Reakcijski mehanizmi

Reakcijski mehanizmi verižnih reakcij so zapleteni. Razložimo jih lahko z mehanizmi, v katerih sodelujejo radikali tj. atomi ali molekule z neparnim številom elektronov. Bistvo mehanizma je možnost, da nastopa reakcijski produkt ene stopnje kot radikal v drugi stopnji. Vse stopnje potekajo v plinasti fazi. Verižna reakcija lahko vodi do eksplozije, kadar se v eni izmed stopenj reakcija razveji, tj. če pri reakciji radikala z molekulo nastaneta dva radikala ali več. Na primer pri reakciji vode z vodikom in kisikom je ena od vmesnih stopenj reakcija:

$$1/2H_2 + O^{2-} \rightarrow (H^-)_{\text{radikal}} + (O^-)_{\text{radikal}}$$

ki veča število radikalov. Podobna vrsta reakcij poteka pri jedrski cepitvi (fisiji). Nevtron, ki prileti v jedro ^{235}U, povzroči pri razpadu jedra nastanek več nevtronov, ki širijo jedrsko reakcijo (glej §21.5.6).

8.4 Aktivacijska energija

Temperatura ima velik vpliv na hitrost reakcije. Hitrosti reakcij niso odvisne le od koncentracij temveč tudi od temperature, prisotnosti katalizatorjev, velikosti delcev in od intenzitete svetlobe pri fotosenzibilnih reakcijah.

Večina reakcij poteka hitreje pri povišani temperaturi, ki ima velik vpliv na hitrost reakcije. Molekule se pri povišani temperaturi hitreje gibljejo in zaradi tega pride do povečanega števila trkov med molekulami v časovni enoti. Porazdelitev hitrosti molekul se spremeni, če povišamo temperaturo. Maksimum porazdelitve energij pri povprečni hitrosti molekul plina med termičnim gibanjem se

premakne proti višjim temperaturam, (§2.5). Spremembo konstante reakcijske hitrosti zaradi temperature opiše Arrheniusova enačba:

$$k = k_o \, e^{-Ea/RT}$$

V enačbi pomeni k_o faktor število trkov med molekulami. Vsak trk ni uspešen in izraz $e^{-Ea/RT}$ pomeni delež molekul, ki imajo na razpolago dovolj kinetične energije, da pride do uspešnega trka. Aktivacijska energija E_a je matematični parameter, ki opredeljuje temperaturno odvisnost hitrosti kemijske reakcije. Določimo jo iz grafične zveze, če narišemo ln*k* od 1/*T:*

$$\ln k = \ln k_o - E_a/RT$$

Reakcije potekajo običajno preko aktiviranih kompleksov. Ti so nestabilne tvorbe, ki po kratkem času razpadejo na produkte. Le v redkih primerih je aktivirani kompleks tudi nova molekula.

Nekatere snovi močno spremenijo hitrost reakcije, pri tem pa ne vplivajo na kemijsko ravnotežje. Tem snovem pravimo, da so katalizatorji. Katalizator ni vključen v enačbo za kemijsko reakcijo, vendar sodeluje v njenih vmesnih stopnjah in omogoča alternativni potek reakcije z manjšo aktivacijsko energijo. To ima za posledico večji delež molekul reaktanta, ki imajo dovolj energije za reakcijo.

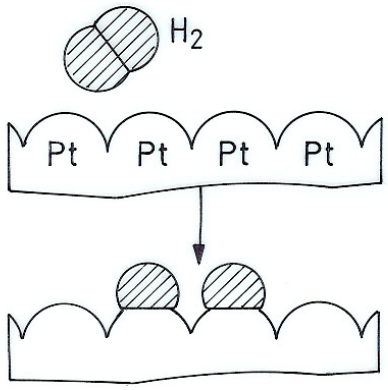
8.5 Katalizatorji

Značilnost katalizatorjev je, da povečujejo hitrost reakcije v obe smeri. Zato se ravnotežje veliko hitreje vzpostavi in reakcije lahko potekajo pri nižji temperaturi. Pri homogeni katalizi potekajo reakcije v eni fazi. Encimi so homogeni katalizatorji. Učinkujejo na druge snovi, ki sodelujejo pri procesih v metabolizmu. Heterogena kataliza poteka običajno na površini katalizatorja. Najprej poteče adsorpcija na površini katalizatorja, ki je lahko fizikalne ali kemične narave. Pri kemisorpciji preide reaktant v primernejšo obliko za reakcijo z drugimi molekulami, ki so že adsorbirane na površini. Katalizator deluje tako, da spremeni reakcijski mehanizem in zniža aktivacijsko energijo. Obratno od katalizatorjev delujejo inhibitorji.

Površina trdnih spojin in tekočin v nasprotju z notranjostjo snovi poseduje nenasičene kemijske vezi. Zato površina interagira z okolico in pride do kemisorpcije oziroma fizikalne adsorpcije. Tvorijo se van der Waalsove vezi.

Slika 8.3 prikazuje proces adsorpcije vodika na površini platine. Specifična površina je pomembna za delovanje katalizatorjev. Na njo se molekule adsorbirajo in nato vstopajo v reakcijo. Energija, ki se sprosti pri adsorpciji vodika na površino platine, je okoli 410 kJ/mol. Molekula vodika se adsorbira na dva aktivna centra, slika 8.3. Pri tem se sprosti dovolj energije, da se razcepi vez v molekuli vodika. Fino porazdeljena platina z veliko specifično površino veže na površino velike množine vodika - kemisorbcija vodika.

Ti vodikovi atomi lahko hidrogenirajo nenasičene dvojne vezi ($H_2C=CH_2$). Reakcija poteka hitreje, ker je vodik na površini adsorbiran v obliki atomov.



Slika 8.3: Mehanizem kemisorbcije vodika na platini

9 KEMIJSKO RAVNOTEŽJE IN ZAKON O VPLIVU KONCENTRACIJ

Nekatere reakcije potekajo le do določene stopnje in se nato ustavijo, čeprav je ostalo na voljo še dovolj reaktantov. Sinteza amoniaka je tipičen primer tovrstne reakcije. Druge reakcije pa potečejo do konca, npr. reakcija med vodikom in kisikom. Vse reakcije so si podobne, različna je le stopnja, do katere potekajo. Reakcija poteka do kemijskega ravnotežja – to je do stopnje, ko se sestava reakcijske zmesi ne spreminja več. Pri ravnotežju sta hitrosti reakcije v desno in levo smer enaki. Zakaj se spreminja hitrost reakcije v odvisnosti od koncentracije produktov oziroma reaktantov v zmesi, je ključno vprašanje za razumevanje in uporabo kemijskih ravnotežij.

9.1 Zakon o vplivu koncentracij (zakon o delovanju mas)

Vzemimo primer neke reverzibilne enostopenjske reakcije:

$$A + B \rightleftarrows 2AB$$

Hitrost reakcije v desno naj bo enaka $v_1 = k_1 [A] \times [B]$ in hitrost reakcije v levo naj bo enaka $v_2 = k_2[AB] \times [AB]$. V ravnotežju bosta obe hitrosti kemijskih reakcij enaki ($v_2 = v_1$). V tem primeru dobimo zvezo:

$$k_1[A] \times [B] \rightleftarrows k_2[AB] \times [AB]$$

Podobno velja v primeru reakcije: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$

Hitrosti reakcije v obe smeri sta:

$v_1 = k_1[H_2] \times [I_2]$
in
$v_2 = k_2[HI] \times [HI]$

V splošnem je hitrost reakcije odvisna od trkov med delci v reakcijski zmesi, ki sprožijo reakcijo (glej poglavje o kinetiki). Ko izenačimo hitrosti reakcije v levo in desno, dobimo izraz za ravnotežno konstanto.

$$K = k_1/ k_2 = [HI] \times [HI] / [H_2] \times [I_2]$$

Po analogiji s prejšnjim primerom lahko na splošno za poljubno reakcijo:

$$aA + bB + cC \rightleftarrows mM + nN + oO$$

zapišemo izraz za ravnotežno konstanto:

$$K = [M]^m \times [N]^n \times [O]^o / [A]^a \times [B]^b \times [C]^c$$

Zvezo imenujemo zakon o vplivu koncentracij. To zakonitost sta odkrila leta 1867 C. Guldberg in P. Waage. Osnovna značilnost ravnotežne konstante je njena neodvisnost od začetne sestave reakcijske mešanice. Pri enaki temperaturi je vrednost ulomka konstantna. Če se poveča koncentracija reaktantov [A], [B] in [C], se mora tvoriti med reakcijo več produktov [M], [N] in [O], da se vrednost ulomka ne spremeni.

Na podlagi tega dejstva lahko sicer ravnotežno reakcijo vodimo tako, da npr. produkte odvajamo iz sistema. Če to naredimo, se koncentracije [M], [N] in [O] zmanjšajo. V tem primeru bo ostal kvocient

ravnotežnih koncentracij konstanten le, če se bodo zmanjšale tudi koncentracije reaktantov [A], [B] in [C].

To pa je možno le na ta način, da pride do reakcije med reaktanti. Med ravnotežno konstanto in standardno prosto entalpijo reakcije obstaja zveza:

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

Ta enačba omogoča računanje ravnotežnih konstant iz termodinamskih funkcij. V primeru ko je $\Delta G < 0$ je $K > 1$, kar pomeni, da je kemijska reakcija spontano potekla v smeri od leve proti desni. To pomeni, da v ravnotežnem stanju prevladujejo produkti. V primeru ko je $\Delta G > 0$ je $K<1$, prevladujejo v reakcijski zmesi reaktanti. Velikost konstante nam pove, kako ravnotežna reakcija poteče.

Velika konstanta $\rightarrow$ reakcija je močno pomaknjena v desno, v ravnotežni zmesi prevladujejo produkti.

Majhna konstanta $\rightarrow$ reakcija je močno pomaknjena v levo, v ravnotežni zmesi prevladujejo reaktanti.

Če vplivajo na kemijsko ravnotežje zunanji pogoji, se premakne kemijsko ravnotežje. Kvalitativno obravnava spremembo kemijskega ravnotežja v odvisnosti od zunanjih pogojev kot sta temperatura in tlak, Le Chatelierjev princip: »Sistemi, ki so v dinamičnem ravnotežju, se zunanjim vplivom izognejo tako, da se ravnotežje premakne v tisto smer, ki zunanji vpliv omili«.

1) Ta princip je možno uspešno demonstrirati s taljenjem ledu pod tlakom. Če izvajamo na led tlak, se ravnotežje premakne v smer nastajanja vode in led se stali. Sistem se poskuša izogniti povečanemu tlaku na ta način, da zmanjša prostornino. Led se pretvori v vodo, ki ima manjšo prostornino in se na ta način prilagodi višjemu tlaku.
2) Za ravnotežno reakcijo $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ velja, da se celokupna prostornina pri reakciji zmanjša. Iz štirih molov reaktantov nastaneta dva mola produktov. Ravnotežni sistem se vplivu povišanega tlaka izogne tako, da nastaja med reakcijo več amoniaka, kar ima za posledico, da se celokupni tlak zmesi plinov zmanjša.
3) Ko v primeru eksotermne reakcije $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows H_2O(g)$ povišamo temperaturo (dovajamo toploto), se sistem skuša izogniti motnji tako, da se ravnotežje pomakne v smer razpada vode na elemente. Ta reakcija je endotermna in sistem pri tem porablja toploto ter na ta način kompenzira zunanji vpliv tj. dovajanje toplote.

Temperaturno odvisnost ravnotežne konstante izpeljemo iz zvez tako, da ju odvajamo po temperaturi.

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Pri tem moramo upoštevati, da sta ΔH^o in ΔS^o, temperaturno neodvisni veličini.

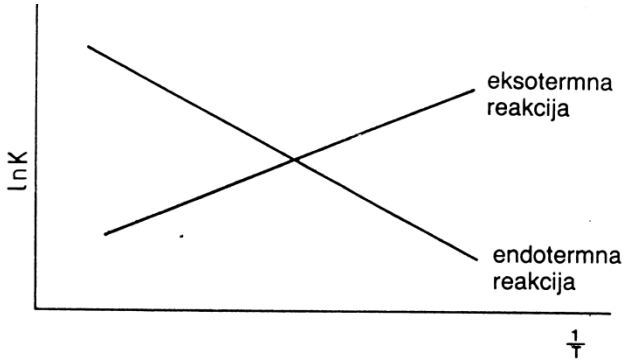
$$d(\ln K)/dT = \Delta H^o/RT^2$$

$$d(\ln K)/d(1/T) = -\Delta H^o/R.$$

Končna oblika te zveze je:

$$\ln K = \ln K_1 + \Delta H^o/R(1/T_1 - 1/T).$$

K je ravnotežna konstanta pri temperaturi T in K_1 je konstanta pri temperaturi T_1. Iz te enačbe lahko dobimo standardno reakcijsko entalpijo ΔH^o, če nanašamo $\ln K$ v odvisnosti od $1/T$. Naklon premice je enak $-\Delta H^o/R$.



Slika 9.1: Odvisnost ravnotežne konstante *K* od temperature - van't Hoffov zakon

9.2 Ionske reakcije

Če zmešamo raztopini dveh elektrolitov, lahko iz ionov nastanejo nove spojine. Do reakcije pride, če iz ionov nastanejo zelo stabilne spojine, ki ne disociirajo, ali pa so reakcijski produkti takšni, da se iz sistema odstranijo.

Takšne reakcije imenujemo ionske reakcije. Ravnotežna konstanta reakcije, pri kateri nastane slabo topna snov, ki se izloči iz sistema, je običajno velika. Za ionske reakcije je značilno, da so zelo hitre.

Če zmešamo dve raztopini elektrolitov natrijevega nitrata in kalijevega klorida, ne bomo opazili nobenih sprememb. Hidratizirani ioni elektrolita lahko deloma asociirajo in tvorijo psevdomolekule. Vendar je koncentracija teh začasnih molekulskih tvorb omejena in se sestava raztopine zaradi njih ne spremeni. V primeru, ko zmešamo raztopini srebrovega nitrata in kalijevega klorida, se hitro obori trden srebrov klorid. Reakcijo, ki predstavlja ta proces, lahko zapišemo v obliki:

$$AgNO_3(aq) + KCl(aq) \rightleftarrows AgCl(s) + KNO_3(aq)$$

Če upoštevamo, da so v vodni raztopini srebrovega nitrata in kalijevega klorida prisotni ioni, zapišemo reakcijo v naslednji obliki:

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftarrows AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Ker reagirajo le srebrovi in kloridni ioni, lahko »ione opazovalce« izpustimo in pišemo ionsko enačbo ter pripadajočo konstanto ravnotežja v obliki:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \leftrightarrows AgCl(s)$$

$$K = [AgCl(s)] / [Ag^+][Cl^-] \; K >> 1$$

Ker nastane med reakcijo trdna kristalinična snov, ki je slabo topna, se kemijsko ravnotežje premakne popolnoma na desno, tj., na stran nastanka srebrovega klorida. V bistvu se je srebrov klorid »umaknil« iz kemijskega ravnotežja, ker se pri nastanku te spojine oba Ag^+ in Cl^- vežeta v netopno snov.

Ne samo nastanek trdnih netopnih kristaliničnih snovi, tudi nastanek molekul, ki so lahko v plinastem stanju ali snovi, ki slabo disocirajo, vodi do ionskih reakcij. Obe omenjeni spojini zaradi njunih specifičnih lastnosti drastično vplivata na dogajanje v sistemu. Prvo spojino zaradi plinskega agregatnega stanja odvedemo iz sistema, medtem ko drugo zaradi majhne stopnje disociacije. V tem primeru bo ostala nespremenjena konstanta ravnotežja le, če se bodo zmanjšale tudi koncentracije reaktantov. Sistem skuša nadomestiti izgubo nastalih produktov tako, da se kemijsko ravnotežje premakne popolnoma na desno stran. Rezultat tega dejstva je, da potečejo ionska reakcija vedno do konca.

a) slabo topne spojine:

$Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq)$:

$Pb^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftarrows \mathbf{PbSO_4(s)} + 2H_3O^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$

b) slabo disociirane spojine:

$2NaCl(aq) + Hg(NO_3)_2(aq)$

$2Na^+(aq) + 2Cl^-(aq) + Hg^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) \rightleftarrows \mathbf{HgCl_2(aq)} + 2Na^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$

$NaOH(aq) + HCl(aq)$

$$Na^+(aq) + OH^-(aq) + Cl^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftarrows \mathbf{2HOH(l)} + Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

c) dobro hlapne spojine

$CH_3COONa(aq) + H_2SO_4(aq)$

$CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq) + 2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftarrows \mathbf{CH_3COOH(g)} + Na^+(aq) + H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

$NaCl(aq) + H_2SO_4(aq)$

$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftarrows \mathbf{HCl(g)} + Na^+(aq) + H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

9.3 Topnostni produkt

Spojine se raztapljajo, dokler raztopina ni nasičena. Topnost soli je enaka koncentraciji nasičenih raztopin. Topnost se od snovi do snovi močno razlikuje. Tako je zelo velika v primeru kuhinjske soli, 357g v kg vode pri sobni temperaturi in izjemno majhna v primeru srebrovega klorida, kjer znaša vsega 2×10^{-3} g/kg vode

V nasičenih raztopini je dinamično ravnotežje med nasičeno raztopino in neraztopljeno trdno snovjo. Na primer za srebrov klorid velja:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K_{ravn.} = \left\{ [Ag^+]\,[Cl^-] \,/\, [AgCl] \right\}_{ravn.}$$

Zaradi neskončno razredčene raztopine AgCl(aq) lahko smatramo, da je koncentracija trdne snovi [AgCl] stalna in jo lahko priključimo k ravnotežni konstanti $K_{ravn.}$. Produkt koncentracij izrazimo z novo konstanto, ki jo imenujemo topnostni produkt.

$$K_{sp} = \left\{ [Ag^+][Cl^-] \right\}_{ravn.}$$

Preprost laboratorijski eksperiment nas lahko prepriča, da je omenjeno ravnotežje res dinamično. V primeru, ko dodamo nasičeni raztopini nekaj trdnega AgCl, markiranega z izotopom ^{112}Ag, lahko že po eni uri ugotovimo radioaktivnost vodne faze.

Preglednica 9.1: Topnostni produkti K_{sp} nekaterih znanih slabo topnih spojin pri 25 °C

Spojina	K_{sp}	Spojina	K_{sp}
$CaCO_3$	$4{,}8 \times 10^{-9}$	$Fe(OH)_3$	$2{,}0 \times 10^{-30}$
$PbCl_2$	$1{,}6 \times 10^{-5}$	$Fe(OH)_2$	$7{,}9 \times 10^{-16}$
$BaCO_3$	$5{,}1 \times 10^{-9}$	$Zn(OH)_2$	$2{,}0 \times 10^{-17}$
AgCl	$1{,}8 \times 10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$1{,}1 \times 10^{-11}$
AgI	$8{,}3 \times 10^{-17}$	$Ca(OH)_2$	$5{,}5 \times 10^{-6}$

Topnostni produkt določamo lahko na več načinov: od električnih meritev pa do titracije in termogravimetrične analize. Na osnovi analize koncentracije srebrovih in kloridnih ionov lahko izrazimo topnostni produkt te soli kot:

$$K_{sp} = \left\{ [Ag^+]\,[Cl] \right\}_{ravn.} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

V ravnotežju je v raztopini število enih in drugih ionov enako $[Ag^+] = [Cl^-]$. Na osnovi te enakosti je možno izraziti koncentracijo enih ionov s topnostnim produktom:

$$K_{sp} = \left\{ [Ag^+]\,[Cl^-] \right\}_{ravn.} = [Ag^+]^2_{ravn.}$$

Koncentracija srebrovih ionov je enaka:

$$[Ag^+]_{ravn.} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-10}} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Na osnovi topnostnega produkta je mogoče načrtovati spremembo koncentracije enega izmed ionov pri dodatku skupnega iona - učinek skupnega iona. Ta načrtovanja so zasnovana na Le Chatelierjevem principu. Povečana koncentracija kloridnih ionov pri dodatku NaCl povzroči premik ravnotežja, tako da se vpliv dodatka teh ionov zmanjša. To pa pomeni, da se mora del soli oboriti. Na ta način se bo zmanjšala koncentracija na novo vnešenih kloridnih ionov in vrednost $K_{ravn.}$ se ohrani.

Med topnostnim produktom K_{sp} in topnostjo (s) (koncentracija nasičene raztopine v mol/L), velja za poljuben elektrolit, katerega disociacijo opišemo z enačbo:

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{m+} + mB^{n-}$$

$$s \qquad ns \qquad ms$$

naslednja zveza: $K_{sp.} = [A^{m+}]^n \times [B^{n-}]^m = (ns)^n (ms)^m = n^n m^m s^{n+m}$

Iz te zveze dobimo za topnost izraz:

$$s = (K_{sp} / n^n m^m)^{1/(n+m)}$$

Če uporabimo zgornji zapis za topnost poljubne slabo topne spojine, npr. za As_2S_3, dobi topnostni produkt naslednjo obliko: $K_{sp}(As_2S_3) = [As^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3$ in za topnost As_2S_3 dobimo:

$$s = (K_{sp} / n^n m^m)^{1/(n+m)} = (K_{sp} / 4 \times 27)^{1/5}$$

V primeru As_2S_3 ima topnostni produkt vrednost: $K_{sp}(As_2S_3) = 4 \cdot 10^{-50}$ [mol/L]. Izračunana topnost s za As_2S_3 z uporabo te enačbe je: $s = (K_{sp} / 4 \times 27)^{1/5} = (4 \cdot 10^{-50}/108)^{1/5} = 4{,}07 \times 10^{-11}$ [mol/L].

9.4 Disociacija šibke kisline

Močnih kislin, pri katerih je stopnja disociacije velika $\alpha \approx 1$ je sorazmerno malo, npr. HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, $HClO_3$ in H_2SO_4. Vse ostale kisline, ki jih seveda ni malo, so šibke. Mnogo šibkih kislin uporabljamo dnevno: ocetna, ogljikova, mlečna, vinska, citronska, borova in mnoge druge. Naša razvrstitev kislin po jakosti temelji na velikosti konstante disociacije. Močne kisline disociirajo popolnoma, šibke kisline pa le deloma. Ravnotežje ocetne kislina v vodni raztopini je podano z naslednjo enačbo:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$K_c = \left\{ \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]} \right\}_{ravn.}$$

V ravnotežju je koncentracija vode skoraj konstantna $[H_2O] = 55{,}5$ mol/L, ker je delež vode, ki je protolitsko reagiral majhen. Koncentracijo vode $[H_2O]$ lahko zato vključimo v ravnotežno konstanto K_a.

$$K_a = \left\{ \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right\}_{ravn.}$$

V primeru šibkih kislin lahko dobimo zvezo med K_a in $[H_3O^+]$, če predpostavimo, da je koncentracija nedisociirane kisline $[CH_3COOH]$ enaka začetni koncentraciji kisline (c_a) in da sta koncentraciji oksonijevega iona $[H_3O^+]$ in acetatnega iona $[Ac^-]$ enaki, saj nastaneta pri disociaciji ene molekule oba iona. Približek za koncentracijo oksonijevih ionov kisline se v tem primeru glasi:

$$[H_3O^+] = (K_a \cdot c_a)^{1/2}$$

Primer: za 1M raztopine ocetne kisline $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, brez prisotnosti skupnih ionov, lahko ocenimo koncentracijo oksonijevih ionov, če uporabimo prej predlagano zvezo, tj.

$$[H_3O^+] = (K_a \cdot c_a)^{1/2}$$

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[CH_3COOH\,] = c_a = 1 \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = (K \cdot c_a)^{1/2} = (1{,}8 \times 10^{-5} \times 1)^{1/2}$$

$$[H_3O^+] = 4{,}25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Mnogokrat uporabljamo namesto vrednosti za K_a njen logaritem, pri tem velja $pK_a = -\log K_a$.

V okviru te definicije pomeni večja vrednost pK_a manjšo disociacijsko konstanto kisline. Ocetna kislina je tipična organska kislina, ki ima majhno disociacijsko konstanto, zato jo prištevamo med šibke kisline.

Kisline, ki lahko oddajo več kot en proton, imenujemo poliprotonske (večprotonske) kisline. Za te kisline je značilno, da je vsaka naslednja stopnja disociacije mnogo manjša od predhodne. To je posledica naraščajočega negativnega naboja iona, ki otežuje disociacijo pozitivnega protona. Kot primer navajamo fosforjevo(V) kislino:

1.stopnja

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \qquad K_1 = 7{,}92 \times 10^{-3}$$

2. stopnja

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6{,}17 \times 10^{-8}$$

3. stopnja

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \qquad K_3 = 4{,}37 \times 10^{-13}$$

$K_1 > K_2 > K_3$

Kislina	K_a	pK_a
CH_3COOH	$1{,}76 \times 10^{-5}$	4,75
HF	$5{,}62 \times 10^{-4}$	3,25
HOCl	$3{,}72 \times 10^{-8}$	7,43
H_2SO_4	10^3	–3
HSO_4^-	$1{,}2 \times 10^{-2}$	1,92
$HClO_4$	10^9	–9
HNO_3	20	–1,3
H_2CO_3	$4{,}6 \times 10^{-7}$	6,3

Preglednica 9.2: Disociacijske konstante nekaterih kislin v vodi pri 25 °C

Disociacijsko konstanto kisline lahko izrazimo z logaritmom pK_a = –logK_a. Večja vrednost pK_a pomeni v tem primeru manjšo disociacijsko konstanto kisline $K_a = 10^{-pKa}$.

9.5 Protolitska ravnotežja v vodnih raztopinah, disociacija vode in pH

Tudi kemijsko čista voda prevaja električni tok. Specifična prevodnost vode pri 20 °C je 4×10^{-6} $\Omega^{-1}m^{-1}$, kar kaže, da so v čisti vodi prisotni ioni. V vodi pride do protolitske reakcije (avtoionizacije), kar lahko opišemo z naslednjo enačbo:

$$2H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Ker je koncentracija vode [H_2O] zaradi majhne stopnje protolize praktično konstantna, jo lahko vključimo v konstanto za protolitsko ravnotežje vode. Protolitsko ravnotežje v čisti vodi pri 25 °C podaja naslednja enačba (aktivnost vode je 1):

$$[H_3O^+]\,[OH^-] / [H_2O]^2 = 3{,}26 \times 10^{-18}$$

Če upoštevamo gostoto vode: $\rho(H_2O, 25^oC) = 0,9997\ g/cm^3$

in izračunamo koncentracijo vode : $[H_2O] = 999{,}7\ g\ L^{-1} / 18\ g\ mol^{-1} = 55{,}4\ mol / L$

$$[H_3O^+]\,[OH^-] / 55{,}49^2 = 3{,}26 \times 10^{-18}$$

dobimo ionski produkt vode: $[H_3O^+]\,[OH^-] = 100{,}38 \times 10^{-16} = 10^{-14} = K_w \left\{ mol^2/L^2 \right\}$

Na osnovi ravnotežja pri protolizi vode lahko ugotovimo iz vrednosti za ionski produkt vode K_w koncentracijo oksonijevih ionov v čisti vodi. Ker nastaneta pri ionizaciji vode iona OH^- in H_3O^+, bo v nevtralni raztopini veljalo $[H_3O^+] = [OH^-]$ ter $[H_3O^+] = K_w^{1/2} = 1 \times 10^{-7}$ mol/L. Iz zveze za ionski produkt vode sledi, da povečanje koncentracije ene vrste ionov, npr. [OH^-], zaradi dodane baze zmanjša koncentracijo ionov H_3O^+ in obratno. Zato lahko karakteriziramo raztopine baz s koncentracijo oksonijevih ionov namesto z [OH^-].

Povezava med koncentracijo obeh vrst ionov v vodnih raztopinah je:

$$[H_3O^+] = K_w / [OH^-]$$

9.6 Koncentracija vodikovih ionov in definicija pH

Posebnost raztopin kislin je dejstvo, da se lahko vrednost za koncentracijo oksonijevih ionov [H_3O^+] spreminja za več redov velikosti. Zaradi tega se je izkazalo za smiselno uvesti novo veličino, pH

raztopine. Uvedel jo je Sørensen leta 1909. pH je definiral kot negativni logaritem koncentracije vodikovih ionov: pH(raztopine) = –log[H^+].

V novejšem času, ko se je povečalo znanje o raztopinah, so definirali pH raztopine kot pH = – log[a_H], pri čemer je a_H aktivnost oksonijevih ionov. Ta definicija velja v celem koncentracijskem območju. Za zmerne koncentracije do 0,1 mol/L velja definicija pH = –log[H_3O^+]. V kislih raztopinah je pH < 7, v bazičnih raztopinah pH > 7. Podobno kot pH je definiran pOH: pOH = – log[OH^-], pri tem velja, da je vsota pH + pOH = 14.

9.7 Disociacija šibke baze

Ravnotežje pri disocijaciji šibkih baz obravnavamo podobno kot pri šibkih kislinah. Raztapljanje amoniaka v vodi je tipičen primer šibke baze. Med raztapljanjem amoniaka v vodi se vzpostavi

$$K_c = \left\{ \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]\,[H_2O]} \right\}_{ravn} \qquad NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH$$

Izračun koncentracije hidroksidnih ionov poteka na podoben način kot pri šibkih kislinah.

$$K_b = \left\{ \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \right\}_{ravn} \qquad pK_b = -\log K_b$$

Preglednica 9.3: Disociacijske konstante za nekatere baze v vodi pri 25 °C

Baza	K_b	pK_b
NH_3	$1{,}77 \times 10^{-5}$	4,75
$C_2H_5NH_2$	$5{,}62 \times 10^{-4}$	3,25
$(C_2H_5)_2NH$	$9{,}55 \times 10^{-4}$	3,02
$C_6H_5NH_2$	$3{,}80 \times 10^{-10}$	9,42

Disociacijsko konstanto baze lahko izrazimo z logaritmom pK_b = –logK_b. Večja vrednost pK_b pomeni v tem primeru manjšo disociacijsko konstanto baze $K_b = 10^{-pKb}$.

Za 1 M raztopino amoniaka lahko ocenimo koncentracijo hidroksidnih ionov, če upoštevamo podobno zvezo kot pri izračunu koncentracije oksonijevih ionov pri kislinah $[OH^-] = (K_b c_b)^{1/2}$. Pri tem upoštevamo enake argumente kot pri šibkih kislinah, da je koncentracija amoniaka enaka začetni koncentraciji, $[NH_3] = c_b$ Pri reakciji ene molekule amoniaka z molekulo vode, dobimo en hidroksidni in en amonijev ion, kar pomeni $[NH_4^+] = [OH^-]$.

V 1M raztopini amoniaka $[NH_3]$ = 1mol/L s konstanto $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$ je koncentracija hidroksidnih ionov, če uporabimo prej omenjeno zvezo naslednja:

$$[OH^-] = (K_b\, c_b)^{1/2} = (1{,}8 \times 10^{-5} \times 1)^{1/2} = 4{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

Koncentracijo ionov OH^- lahko izračunamo iz vrednosti K_b in začetne koncentracije baze. V praksi je bolj smotrno, če izrazimo lastnosti baz s koncentracijo oksonijevih ionov, ki niso neposredno vključeni v ravnotežje disociacije baz, z zvezo:

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+].$$

9.8 Hidroliza (protoliza)

Spremembo koncentracije oksonijevih ionov zaradi prisotnosti soli imenujemo hidroliza soli. Če imamo v vodni raztopini prebitek oksonijevih ionov, je raztopina kisla. Če je v vodni raztopini prebitek ionov OH^-, je raztopina alkalna. Vodne raztopine nekaterih soli KCl, KNO_3 so nevtralne. Ioni nekaterih soli

reagirajo z molekulami vode, če nastanejo slabo disociirane snovi ali težko topne snovi. Takšno reakcijo imenujemo hidroliza.

Močna baza in šibka kislina: Natrijev acetat ima v vodni raztopni šibak bazični karakter, medtem ko je raztopina natrijevega karbonata bazična: $K_{\text{hidrol.}}(CH_3COO^-) < K_{\text{hidrol.}}(CO_3^{2-})$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows OH^-(aq) + CH_3COOH(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows OH^-(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Konstante protolize ionov je možno izračunati iz konstante kislin in baz. Tudi v tem ravnotežju se poslužujemo približka, da je koncentracija $[H_2O] = 55{,}5$ mol/L konstantna, z istim argumentom kot pri šibkih kislinah in bazah in jo vključimo v konstanto ravnotežja:

$$K_{\text{hidrol.}} = \left\{ \frac{[OH^-]\,[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_2O]} \right\}_{\text{ravnot.}} = \left\{ \frac{[OH^-]\,[CH_3COOH]\;[H_3O^+]}{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]} \right\}_{\text{ravnot.}} = K_W/K_a$$

Pri protolizi se H^+ veže na acetatni ion, OH^- pa ostane v prebitku $[H^+] < [OH^-]$, pH > 7

Če predpostavimo, da sta koncentraciji ocetne kisline in hidroksidnih ionov enaki, $[CH_3COOH] = [OH^-]$, ker pri protolitski reakciji vode nastane ena molekula ocetne kisline in ostane en ion OH^-, potem je koncentracija ionov OH^- enaka izrazu:

$$[OH^-]^2 = K_{\text{hidrol.}}\, c_s$$

$$[OH^-]^2 = (K_W/K_a)\, c_s$$

Pri tem pomeni c_s koncentracijo soli v raztopini, $c_s = [CH_3COO^-]$.

Kot za soli šibkih kislin, velja podobno sklepanje za soli šibkih baz. Vodna raztopina amonijevega klorida je šibko kisla, medtem ko je vodna raztopina heksaakvaželezovega(III) iona močno kisla:

$$K_{\text{hidrol.}}([Fe(H_2O)_6]^{3+}) > K_{\text{hidrol.}}(NH_4^+)$$

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_{\text{hidrol.}} = \left\{ \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+][H_2O]} \right\}_{\text{ravnot.}} = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = K_W/K_b$$

Pri protolizi odda ion NH_4^+ vodi proton, zato nastane prebitek oksonijevih ionov, $[H_3O^+] > [OH^-]$, pH < 7. Če predpostavimo, da sta koncentraciji nastalega amoniaka in oksonijevih ionov enaki $[NH_3] = [H_3O^+]$, ker pri protolitski reakciji nastane ena molekula amoniaka in en ion H_3O^+, potem je koncentracija ionov H_3O^+, nastalih pri protolitski reakciji, enaka izrazu:

$$[H_3O^+]^2 = (K_{\text{hidrol.}})\, c_s$$

$$[H_3O^+]^2 = (K_W/K_b)\, c_s$$

Pri tem pomeni c_s koncentracijo soli v raztopini, $c_s = [NH_4^+]$

Preglednica 9.4: Konstante protolitskih ravnotežij

Protolitska reakcija	$K_{hidrol.}$	$pK_{hidrol.}$
$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$	$6{,}3\times 10^{-10}$	9,2
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$	$6{,}3\times 10^{-3}$	2,2
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + CH_3COOH$	$4{,}0\times 10^{-11}$	10,3
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$	$1{,}2\times 10^{-5}$	4,9
$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$	$1{,}2\times 10^{-5}$	4,9

9.8.1 Praktična uporaba hidrolize

Bazične reakcije soli slabih kislin in močnih baz ter kisle reakcije soli šibkih baz in močnih kislin uspešno uporabljamo v vsakdanjem življenju. Ko nevtraliziramo močno žveplovo(VI) kislino, ki se nahaja v avtomobilskih akumolatorjih, raje uporabljamo sodo Na_2CO_3, kot natrijev hidroksid NaOH, ki je dražji in zlasti zaradi agresivnosti nepraktičen za tako uporabo.

Še bolj znan primer je nevtralizacija želodčne kisline (HCl) z bazično soljo $NaHCO_3$. Ugodna bazična reakcija sode nevtralizira želodčno kislino. Prav tako je možno nevtralizirati razlito dušikovo kislino s »peno«, ki vsebuje Na_2CO_3, in jo uporabljajo na letališčih za gašenje.

Zaradi pojava hidrolize se sorazmerno hitro stara papir. Zlasti starejše knjige propadajo v sorazmerno kratkem času. Papir v starih knjigah vsebuje aluminijev sulfat, $Al_2(SO_4)_3$, ki se je dodajal z namenom, da prepreči razlitje črnila po papirju. Aluminijev sulfat je bil ceneno in uspešno sredstvo, ki je služilo temu namenu. Pri normalnih pogojih hranjenja knjig (temperatura, vlažnost) pride do hidrolize. Pri tem se sprošča žveplova(VI) kislina, ki razjeda celulozna vlakna in papir v knjigah propada. Ta proces je sorezmerno počasen, vendar nikoli ne preneha. Danes namesto aluminijevega sulfata uporabljajo $CaCO_3$, kar podaljša življenjsko dobo knjigam od 40 na 300 let.

9.9 Odvisnost hidrolize od koncentracije (pufrske raztopine)

Pufrske raztopine imajo to odliko, da se njihov pH le malo spreminja, ko jim dodamo npr. kislino. Pomembne so v živih organizmih, kjer mora večina procesov potekati pri točno določeni vrednosti pH. V območju, kjer sta koncentracija šibke kisline in koncentracija njene soli približno enaki, se pri dodatku kisline pH zelo malo spreminja. To področje imenujemo pufrsko območje.
Protolitsko ravnotežje je v vodnih raztopinah odvisno od pH. Lahko ga določimo s pomočjo znanih vrednosti K_a. Za protolitsko ravnotežje v primeru šibke kisline in njene soli velja:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = [H_3O^+]\,[A^-] / [HA]$$

$$[H_3O^+] = K_a\,[HA] / [A^-]$$

Pri tem je $[A^-]$ enaka koncentraciji soli. Zveza za pH pufrske raztopine ima obliko;

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$$

Za primer uporabe enačbe naj služita ocetna kislina in njena sol: CH_3COOH in $NaCH_3COO$. Po analogiji s protolizo šibke kisline dobimo v primeru ocetne kisline naslednjo zvezo:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$K_a = [H_3O^+]\,[CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$$

V tem primeru imamo skupne acetatne ione, ki jih posreduje dodana sol, natrijev acetat (etanoat), $NaCH_3COO$, ki popolnoma disociira. Koncentracija acetatnih ionov $[CH_3COO^-]$ je enaka koncentraciji soli c_s. Disociacija kisline med hidrolizo je relativno majhna, zato jo lahko nadomestimo s koncentracijo nedisociirane kisline.

$NaCH_3COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad \alpha \approx 1$
$[CH_3COO^-] = [NaCH_3COO] = c_s$ = koncentracija soli
$[CH_3COOH]$ = koncentracija kisline c_a
$[H_3O^+]\ c_s/c_a = K_a$
$[H_3O^+] = K_a\ c_a/c_s$
Enačbo običajno pišemo v obliki:

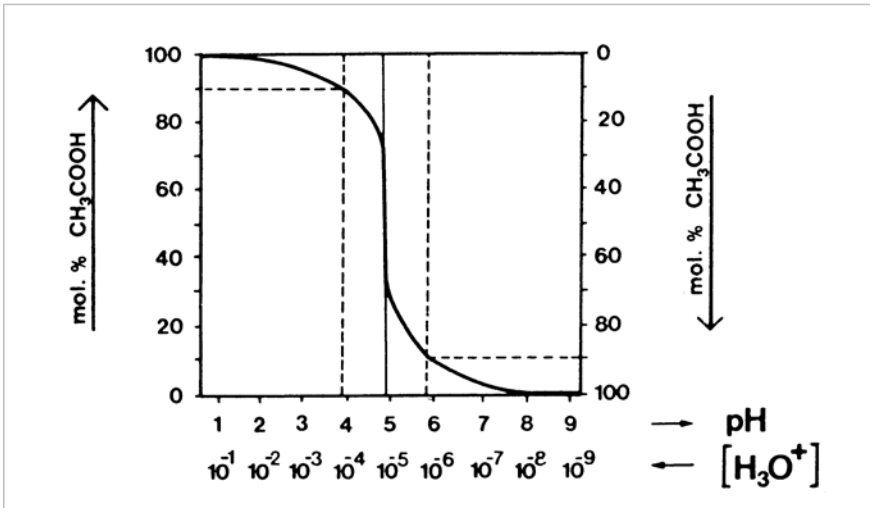
$$pH = pK_a + \log c_s/c_a \qquad \text{(Henderson-Hasselbach)}$$

Sporočilo enačbe: pH raztopine (pufra) je odvisen od logaritma razmerja c_a/c_s, tj. $\log c_a/c_s$. Zaradi tega se bo pH raztopine s spremenjenim razmerjem koncentracij pri dodatku kisline sorazmerno malo spremenil.

Pufrske raztopine so pomembne zlasti pri bioloških procesih, kjer je delovanje encimov povezano z določenim in konstantnim pH-jem krvi, med 7,35-7,45. Uravnava ga razmerje med koncentracijo hidrogenkarbonatnih ionov in ogljikove kisline. Za pH krvi 7,3 mora biti razmerje med koncentracijo $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ okoli 10, pK = 6,38 (preglednica 9.2)

$$pH = pK_{H_2CO_3} + \log[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$

V sistemu etanoata in etanojske kisline (acetata in ocetne kisline) se s spreminjanjem razmerja koncentracij ocetne kisline in acetanih ionov, tj. $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ oziroma c_a/c_s, pH raztopine spremija v skladu s krivuljo na sliki 9.2.



Slika 9.2: Odvisnost pH od molskega razmerja ocetne kisline in acetatnih ionov.

10 VODIKOV PEROKSID IN REDOKS SISTEMI

10.1 Vodikov peroksid

V sistemu vodik - kisik je možna poleg spojine H_2O še spojina H_2O_2 - vodikov peroksid. Spojina ne nastane neposredno iz elementov. Tvorbena entalpija je manjša od vrednosti za vodo. Določena je bila posredno, z uporabo Hessovega zakona:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -573{,}6 \text{ kJ}$$

$$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H = -196{,}8 \text{ kJ}$$

$$2H_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2H_2O_2(l) \qquad \Delta H = -473{,}6 \text{ kJ}$$

H_2O_2 nastane kot primarni produkt oksidacije vodika, ki takoj razpade. Podobno potekajo druge reakcije oksidacije z molekularnim kisikom preko tvorbe peroksidov, kot npr. oksidacija cinka:

cinkov peroksid $\qquad Zn + O_2 \rightarrow ZnO_2$

cinkov oksid $\qquad ZnO_2 + Zn \rightarrow 2ZnO$

H_2O_2 pridobivamo iz spojin, ki imajo peroksidno skupino, oziroma O_2^{2-}, npr. iz barijevega peroksida in žveplove kisline, s hidrolizo peroksodižveplove(VI) kisline ali po antrakinonskem postopku:

$$BaO_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(l)$$

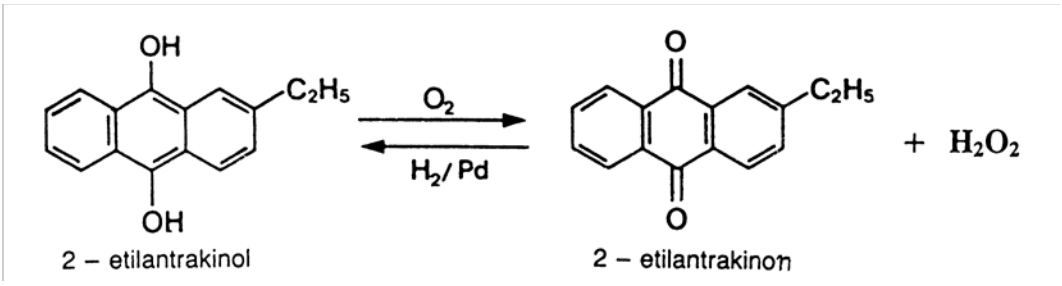
Peroksodižveplovo(VI) kislino dobimo z anodno oksidacijo žveplove(VI) kisline:

$$2HSO_4^- - 2e^- \rightarrow H_2S_2O_8$$

S hidrolizo peroksodižveplove(VI) kisline dobimo vodikov peroksid:

$$H_2S_2O_8(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(aq) + H_2O_2(aq)$$

Z antrakinonskim postopkom pridobivao večje množine peroksida. Oksidacija 2-etilantrakinola s kisikom da 2-etilantrakinon in vodikov peroksid (slika 10.1). Z vodikom in katalizatorjem paladijem reduciramo 2-etilantrakinon v izhodiščno spojino 2-etilantrakinol. V tehnološkem postopku pridobivanja peroksida iz antrakinona sta surovini vodik in kisik.



Slika 10.1: Sinteza peroksida po antrakininskem postopku

10.1.1 Fizikalne lastnosti

Vodikov peroksid je pomembna spojina. Fizikalne lastnosti spojine: polarna kovalentna vez, polarna molekula, dipolni moment molekule je večji od dipolnega momenta vode, polarno topilo, molekule so

asociirane. H_2O_2 je tekočina: tališče –0.89 °C, pri vrelišču 152 °C razpade, gostota je 1,5 g/cm^3, z vodo se meša v vsakem razmerju. Iz vodnih raztopin dobimo 100 % peroksid z destilacijo v vakuumu.

10.1.2 Kemijske lastnosti

Vodikov peroksid je močan oksidant. V industriji ga uporabljajo za beljenje papirja, za izdelavo natrijevega perborata kot dodatek k pralnim praškom. Kot oksidant je uporabno belilno sredstvo za beljenje, v medicini pa za razkuževanje. Njegova prednost pred drugimi belilnimi sredstvi je ta, da je razkrojni produkt po oksidaciji voda, ki je okolju prijazna spojina. Za domače potrebe se uporablja za dezinfekcijo in za »blajhanje« las. V koncentrirani obliki (85-98 %), je tudi izvrstno in ceneno pogonsko gorivo pri raketah. Peroksid moramo uskladiščiti v posodah, ki ne reagirajo s peroksidom oziroma ne povzročajo njegovega katalitičnega razpada. Takrat lahko pride do eksplozije. Primerne posode so iz jekla, stekla ali plastike.

Vodikov peroksid je nestabilna spojina, ki rada razpada tudi eksplozivno:

$$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H = -196{,}8 \text{ kJ}$$

Razpad peroksida katalizira mnogo snovi, zlasti delci z veliko specifično površino. Razpad katalizirajo tudi ioni težkih kovin. Zelo učinkovit katalizator je manganov dioksid. Po drugi strani pa obstajajo inhibitorji, ki močno zavrejo razpad peroksida kot npr. fosforjeva(V) kislina, $Na_4P_2O_7$ (natrijev difosfat) in razne organske kisline.

H_2O_2 ima rahlo kisle lastnosti, kar lahko opišemo z enačbo:

$$H_2O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HO_2^-(aq) \qquad K_a = 1{,}5 \times 10^{-12}$$

Peroksidni ion O_2^{2-} tvori razne soli kot npr. Na_2O_2 in BaO_2, ki razmeroma lahko hidrolizirata:

$$Na_2O_2(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow H_2O_2(aq) + 2NaOH(aq)$$

Vodik v H_2O_2 lahko zamenjamo tudi s kislinskim preostankom in dobimo peroksokisline $HO_3S–O–O–SO_3H$ (peroksodižveplova kislina)

$$H_2O_2(aq) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2S_2O_8(aq) + 2H_2O(l)$$

10.1.3 Oksidativne in reduktivne lastnosti peroksida

Povezane so z razpadom peroksida na vodo in kisik. Standardni elektrodni potencial za reakcijo

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O \qquad E^o = 1{,}77 \text{ V}$$

V kislih in bazičnih raztopinah je vodikov peroksid lahko oksidant oziroma reducent:

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

Ker nastane med reakcijo OH^-, so oksidativne lastnosti bolj izražene v kislem mediju. Oksidira npr. železo, jod in žveplo: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, $I^- \rightarrow I^o$, $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

$$2Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2OH^-(aq)$$
$$2KI(aq) + H_2O_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow I_2(aq) + K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$
$$PbS(s) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$$

Specifični reagent za dokazovanje H_2O_2 je $TiO(SO_4)$, titanilov sulfat, ki preide pri reakciji s peroksidom v rumen titanov peroksodisulfatni ion $[Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}$.

$$TiO(SO_4)(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow [Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq)$$

Reduktivne lastnosti peroksida so slabše izražene kot oksidativne:

$$H_2O_2 - 2e^- \rightleftarrows O_2 + 2H^+ \qquad E^o = -0{,}69 \text{ V}$$

Zaradi nastanka ionov H^+ so reduktivne lastnosti bolj izražene v alkalnem mediju. H_2O_2 je reducent samo proti močnejšim oksidantom, npr:

$$5H_2O_2(aq) + 2KMnO_4(aq) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow 2MnSO_4(aq) + 5O_2(g) + K_2SO_4(aq) + 8H_2O(l)$$

$$H_2O_2(aq) + PbO_2(s) + 2HNO_3(aq) \rightarrow Pb(NO_3)_2(aq) + 2H_2O + O_2(g)$$

Če reagira vodikov peroksid kot reducent, nastane plinast kisik.

Poleg vodikovega peroksida poznamo še divodikov trioksid, molekula te spojine ije sestavljena iz dveh atomov vodika in treh atomov kisika in ima empirično formulo H_2O_3. Je soroden z vodo in vodikovim peroksidom. Tako kot vodikov peroksid, je tudi divodikov trioksid zelo neobstojen. Zelo hitro razpade na molekulo vode (H_2O) in molekulo kisika (O_2).

10.2 Oksidacija in redukcija

Oksidacija je proces, pri katerem atom ali molekula izgubi elektron. Redukcija je proces, kjer atom oziroma molekula pridobita elektron. Oksidacija in redukcija nastopata vzajemno v reakcijah, kjer eden izmed (v reakciji udeleženih) atomov odda elektrone, medtem ko jih drugi atom sprejme.

10.2.1 Redoks reakcije in protolitske reakcije

Redoks reakcije so formalno podobne protolitskim reakcijam. Pri redoks reakcijah prehajajo elektroni, pri protolitskih reakcijah pa prehajajo protoni iz snovi z manjšo afiniteto do protona, k snovi z večjo afiniteto do protona. Pri kislinsko baznem ravnotežju tekmujeta dve bazi za proton. Močnejša baza sprejme od kisline proton, v ravnotežju prevladuje konjugirana kislina. Pri redoks sistemu močnejši reducent lažje odda elektron, v ravnotežju prevlada oksidirana oblika tega reducenta. Podobno kot imamo par kislina in konjugirana baza pri protolitski reakciji, imamo pri redoks reakcijah redoks par:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

$$\text{OKSIDANT} + e^- \rightleftarrows \text{REDUCENT}$$

protolitska reakcija	redoks reakcija
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$	$Na + 1/2Br_2 \rightarrow Na^+ + Br^-$

10.2.2 Določitev oksidacijskega števila

Z oksidacijskimi števili prikazujemo gostoto elektronov okrog jedra atoma. Ta števila nam povedo, kakšna je elektronska gostota v atomu v primerjavi s stanjem v čistem elementu. Oksidacijsko število je iz dveh delov, iz predznaka in iz števila:

a) oksidacijsko število čistega elementa je enako nič Mg(0), Fe(0), $Cl_2(0)$, $H_2(0)$, $O_2(0)$;
b) oksidacijsko število vodika je vedno +1, razen v kovinskih hidridih, kjer je –1. HCl(+1), $CH_4(+1)$, $H_2O(+1)$ in NaH(–1);
c) oksidacijsko število kisika je vedno –2 razen v peroksidih, kjer je –1 in v kisikovem difluoridu OF_2 kjer je +2, $CO_2(–2)$, $H_2O(–2)$, $KMnO_4(–2)$ in $H_2O_2(–1)$;
d) oksidacijsko število enoatomnega iona je enako naboju iona $Na^+(+1)$, $Fe^{3+}(+3)$ in $Br^-(–1)$;
e) vsota oksidacijskih števil vseh atomov v formuli spojine je nič /CH_4/ –4 + 4(+1) = 0 /H_2SO_4/ 2(+1) + 6 + 4(–2) = 0;
f) vsota oksidacijskih števil vseh atomov v formuli večatomnega iona je enaka naboju iona /SO_4^{2-}/ +6 + 4(–2) = –2 in /NO_3^-/ +5 + 3(–2) = –1.

10.2.3 Identifikacija redoks enačbe

Najprej določimo vsa oksidacijska števila atomov ter nato ugotovimo, ali se oksidacijska števila atomov v enačbi med reakcijo spremenijo.

$$PbO + 2HCl \rightleftarrows PbCl_2 + H_2O$$

$$PbO_2 + 4HCl \rightleftarrows PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Redoks reakcije so kemijske reakcije, v katerih se spreminja oksidacijsko število elementov.

V mnogih primerih so redoks reakcije povezane z ionskimi reakcijami ali z nastankom koordinacijskih spojin. Klasičen primer redoks reakcije je reakcija vodika s kisikom v vodo. Reakcijo lahko zapišemo kot vsoto dveh delnih reakcij:

$2\times (H^o - e^- \rightleftarrows H^{+1})$ reducent odda elektron, se oksidira

$O^o + 2e^- \rightleftarrows O^{-2}$ oksidant sprejme elektrona, se reducira

Pri vsaki redoks reakciji potekata istočasno oksidacija in redukcija. Potek redoks reakcije: število oddanih elektronov je enako številu sprejetih elektronov. Celokupna redoks reakcija ima obliko:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

10.2.4 Urejanje redoks enačb

Za urejanje redoks reakcij uporabljamo običajno način z oksidacijskimi števili.

Neurejena enačba:

$$\text{»}Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^-\text{«}$$

$Fe^{+2} - e^- \rightarrow Fe^{+3}$	$2\times$	reducent
$2O^{-1} + 2e^- \rightarrow 2O^{-2}$	$1\times$	oksidant

$$2Fe^{2+} + 1H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

$$2 \times (+2) = 2 \times (+3) + 2 \times (-1)$$

Vsota nabojev ionov reaktantov je enaka vsoti nabojev ionov reakcijskih produktov.

Neurejena enačba:

$$\text{»}KI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + KOH\text{«}$$

$I^{-1} - e^- \rightarrow I^o$	$2\times$	reducent
$2O^{-1} + 2e^- \rightarrow 2O^{-2}$	$1\times$	oksidant

$$2KI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2KOH$$

Neurejena enačba:

$$\text{»}H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O\text{«}$$

$2O^{-1} - 2e^- \rightarrow O_2^o$	$\times 5$	reducent
$Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$	$\times 2$	oksidant

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

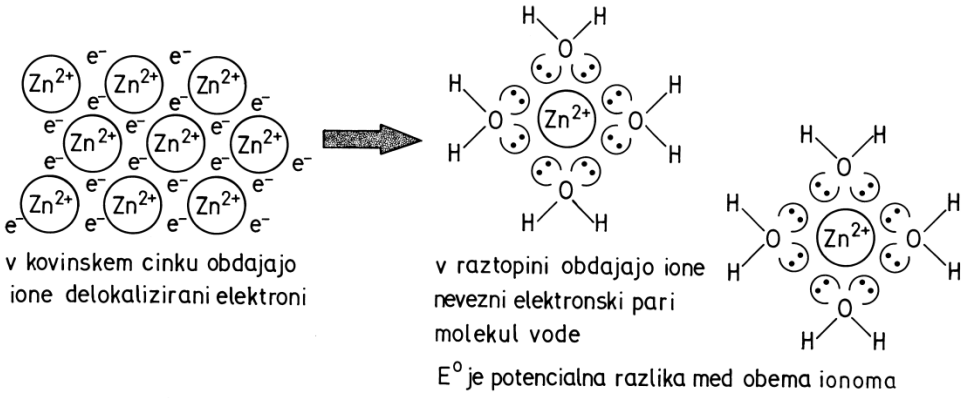
Pri redoks reakcijah je lahko ista snov hkrati oksidant in reducent. Takšno reakcijo imenujemo reakcija disproporcionacije. Za primer lahko služi disproporcionacija klora.

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

10.2.5 Povod za redoks reakcije

Redoks reakcije potečejo zato, ker elementi, ioni in spojine različno močno vežejo elektrone. Redoks reakcije se manifestirajo v standardnih elektrodnih potencialih. Sprememba gostote elektronov okrog

atomov pri oksidaciji ali redukciji pomeni, da obstaja med oksidiranimi in reduciranimi oblikami elementov razlika v električnem potencialu. V kovinskem cinku obdajajo ione delokalizirani elektroni, medtem ko v raztopini obdajajo ione nevezni elektronski pari molekul vode, slika 10.2, zato obstaja med tema oblikama določen električni potencial, ki je merilo za oksidacijo cinka.



Slika 10.2: Shematski prikaz oksidacije cinka v vodnih raztopinah

Oksidacija cinka poteka npr. pri reakciji protonov H^+ s kovinskim cinkom:

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightleftarrows H_2(g) + ZnCl_2(aq)$$

$$Zn^o - 2e^- = Zn^{2+}$$

$$H^+ + e^- = H$$

Če merimo potencialno razliko v voltih za to reakcijo, pri standardnih pogojih: P = 101,3 kPa in c = 1 mol/L, dobimo merilo za sposobnost oddajanja oziroma sprejemanja elektronov cinka. Vodikov ion močneje privlači elektron kot cinkov atom, zato pride do reakcije, oksidacije, cinka.

10.3 Galvanski členi

Baker močneje veže elektrone kot vodik, zato ne izpodriva vodika iz kislin. Če prideta v stik kovinski baker in razredčena žveplova(VI) kislina, ne pride do sprememb. Po drugi strani pa se med reakcijo cinka s hidratiziranimi bakrovimi ioni v raztopini bakrovega sulfata izloča baker:

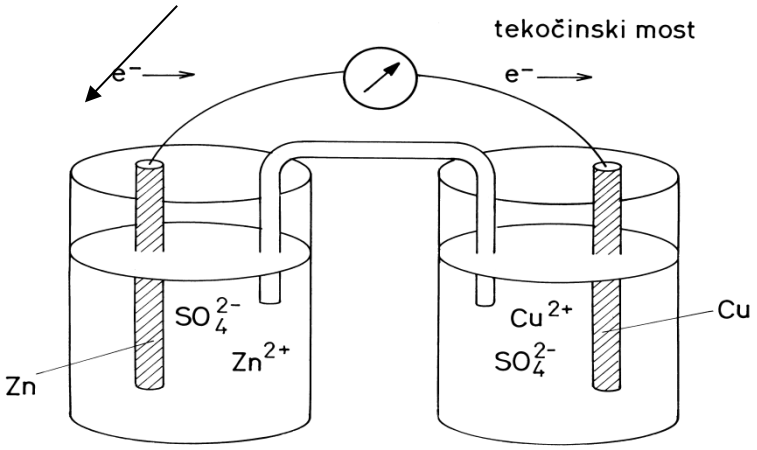
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftarrows Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

Cink slabše veže elektrone kot baker, zato izpodriva bakrove ione iz raztopine. Reakcijo lahko formalno prikažemo, kot da je sestavljena iz dveh procesov:

oksidacija: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

redukcija: $2e^- + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$

Reakcijo lahko izvedemo neposredno tudi tako, da potopimo kovinski cink v raztopino, ki vsebuje (hidratizirane) bakrove(II) ione. Pri reakciji nastanejo(hidratirani) cinkovi(II) ioni, medtem ko se baker izloči v trdnem stanju. Reakcije lahko izvedemo tudi ločeno v galvanskih členih, tako da prostorsko ločimo proces oksidacije od procesa redukcije. Prenos elektronov pa omogočimo z električnim vodnikom.



Slika 10.3: Galvanski člen Cu/Zn, sestavljen iz dveh polčlenov Zn^{2+} (aq)/Zn in Cu^{2+}(aq)/ Cu

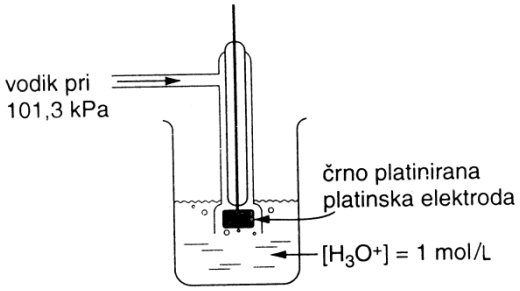
Bakrov polčlen je bakrova palica potopljena v raztopino bakrovega(II) sulfata, medtem ko je cinkov polčlen sestavljen iz cinkove palice in raztopine cinkovega(II) sulfata. Polčlena sta povezana z električnim vodnikom in tekočinskim mostom. Napetost galvanskega člena, sestavljenega iz dveh polčlenov, lahko merimo:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightleftarrows Cu(s) + ZnSO_4(aq)$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad E^o = -0{,}763\ V$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^o = +0{,}337\ V$$

Poznamo več standardnih polčlenov. Med njimi je najpomembnejši standardni vodikov polčlen, ki je sestavljen iz platinske elektrode, ki jo obliva plinast vodik (P = 101,3 kPa), potopljene v žveplovo kislino z aktivnostjo 1, (slika 10.4).



Slika 10.4: Standardna vodikova elektroda

10.4 Redoks potenciali in njihova uporaba

Redoks potencial (E) imenujemo napetost člena, ki je sestavljen iz določenega polčlena in standardne vodikove elektrode. Standardni redoks potencial (E^o) merimo pri standardnih pogojih, pri tem so koncentracije hidratiziranih ionov 1 mol/L. Standardni potenciali za vodikov, cinkov in bakrov polčlen so:

$$E^o(H_3O^+/H_2) = \quad 0{,}0\ V$$

$$E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\ V$$

$$E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}35\ V$$

Glede na vrednost standardnega potenciala razvrstimo lahko vse redoks pare v vrsto (preglednica 10.1). *Po dogovoru navajamo v redoks vrsti redukcijske potenciale*. Negativni potencial imajo standardni potenciali polčlenov, ki so glede na standardni vodikov polčlen reducenti. V sklopu tega dogovora bo predznak normalnega potenciala za nek polčlen ustrezal dejanskemu naboju elektrode v galvanskem členu.

Napetost galvanskega člena izračunamo iz redoks oziroma napetostne vrste tako, *da po definiciji od bolj pozitivnega standardnega potenciala odštejemo bolj negativni potencial.* V primeru galvanskega člena Zn/Cu dobimo napetost:

$$E = +0.337\ \text{V} - (-\ 0{,}763\ \text{V}) = 1{,}1\ \text{V}$$

Jakosti reducentov in oksidantov so v redoks vrsti kvantitativno opredeljene. Reducenti in oksidanti so v redoks vrsti razvrščeni po napetosti polčlenov. Tako npr. lahko neki reducent oksidiramo le z oksidanti, ki imajo bolj pozitiven redoks potencial. Kot primer lahko navedemo kalijev manganat(VII) v kisli raztopini (E^o = +1,52 V). Z njim lahko oksidiramo bromidne ione do broma (E^o = +1,08 V). Ne moremo pa oksidirati fluoridnih ionov do fluora, ker je standardni potencial za to reakcijo E^o = 2,87 V.

Magnezij je močnejši reducent od cinka in železa. V razredčenih kislinah se raztapljajo vse kovine, ki imajo negativni standardni potencial: Mg, Al, Zn, Fe in Pb. Med reakcijo se razvija vodik. Kovine s pozitivnim standardnim potencialom (Cu, Ag, Hg in Au) se v razredčenih kislinah ne raztapljajo.

Elementi Zn, Fe in vsi ostali elementi z bolj negativnim redoks potencialom izpodrivajo iz raztopine baker in vse ostale elementa, ki ležijo v elektronapetostni vrsti pod njimi. Poljuben reducent lahko oksidiramo z oksidantom, ki ima bolj pozitiven elektrodni potencial in je v napetostni vrsti pod njim. Na primer magnezij in cink sta močnejša reducenta od železa. To je pomembno pri katodni zaščiti železa.

Katodna zaščita je način zaščite površine neke kovine na tak način, da jo naredimo za katodo galvanskega člena. Najbolj preprost način je, da povežemo kovino, ki jo hočemo zaščititi z drugo kovino, ki jo žrtvujemo, da bo delovala kot anoda galvanskega člena in bo korodirala. Katodna zaščita se uporablja za zaščito cele vrste kovinskih konstrukcij od cevovodov za vodo ali gorivo, rezervoarjev, mostov, ladij oz. kovinskih ogrodij pri železobetonu. Galvanske anode, ki so izbrane so bolj aktivne, imajo bolj negativno napetost kot kovina, ki jo hočemo zaščititi. Npr., če želimo zaščititi žlezno površino pred korozijo jo povežemo cinkom ali magnezijem. Cink $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$ $E^o = -0{,}76$ V oz. magnezij $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mg$ $E^o = -2{,}37$ V sta je bolj negativna kot železo $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$ $E^o = -0{,}44$ V in bosta delovala kot katodi. Obe kovini se uporabljata za katodno zaščito železnih konstrukcij.

Galvanski člen, ki se bo formiral bo imel za anodo cink oz magnezij in za katodi železo. Napetost tega galvanskega člena bo E^o *(Fe)* - E^o *(Zn)* = – 0,44 – (–0,76 V) = 0,34 V. V tem primeru je cink izvor elektronov saj bo deloval kot anoda in bo korodiral saj se bo oksidiral. Za resnično katodno zaščito se bo površina železa polarizirala bolj negativno in gonilna sila za korozijo železne površine bo odstranjena.

Anoda v galvanskem členu, tj., cink, bo korodiral in se porabljal tekom delovanja galvanskega člena, dokler ga ne bomo zamenjali. Polarizacija je rezultat pretoka elektronov iz anode na katodo. Gonilna sila tega pretoka je razlika med elektrokemičnim potencialom med anodo in katodo

Izvor potenciala je lahko tudi zunanja napetost s katero polariziramo železo bolj negativno, kot npr., pri avtomobilu, kjer je karoserija povezana s katodo akumulatorja.

Pregled periodnega sistema in primerjava z elektronegativnostjo elementov pokaže, da morata imeti elementa Li in F, ki ležita na skrajnih robovih periodnega sistema, ekstremne in različne elektrodne potenciale:

$$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li \qquad E^o = -3{,}03\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 \qquad E^o = 0{,}0\ V$$

$$F_2 + 2e^- \rightleftarrows 2F^- \qquad E^o = 2{,}87\ V$$

Nekje na sredi med množico različnih elektrodnih potencialov je po definiciji izbran standardni elektrodni potencial vodika kot nič. Običajno razvrstimo elemente v tako imenovano napetostno vrsto, preglednica 10.1.

Med standardno napetostjo galvanskega člena in standardno prosto entalpijo velja zveza:

$$\Delta G^o = -zFE^o$$

Pri tem pomenijo: F (Faraday) je 96500 C, C = A·s (coulomb) in z je število elektronov, ki so udeleženi pri redoks reakciji. Na osnovi te zveze lahko določimo iz meritev standardnih napetosti galvanskih členov nekatere termodinamske funkcije.

Preglednica 10.1: Standardni elektrodni potenciali nekaterih reprezentativnih elementov

$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li$	$E^o = -3{,}03$ V
$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na$	$E^o = -2{,}714$ V
$K^+ + e^- \rightleftarrows K$	$E^o = -2{,}92$ V
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ca$	$E^o = -2{,}87$ V
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mg$	$E^o = -2{,}37$ V
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$	$E^o = -0{,}76$ V
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$	$E^o = -0{,}44$ V
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni$	$E^o = -0{,}25$ V
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn$	$E^o = -0{,}13$ V
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$	$E^o = -0{,}12$ V
$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$	$E^o = 0{,}0$ V
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$	$E^o = +0{,}337$ V
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	$E^o = +0{,}799$ V
$Br_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Br^-$	$E^o = +1{,}08$ V
$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$	$E^o = +1{,}359$ V
$Au^+ + e^- \rightleftarrows Au$	$E^o = +1{,}50$ V
$Mn^{7+} + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+}$	$E^o = +1{,}52$ V
$F_2 + 2e^- \rightleftarrows 2F^-$	$E^o = +2{,}87$ V

10.5 Nernstova enačba

Na elektrodne potenciale vpliva več dejavnikov, kot npr. tlak plinov, temperatura, navzočnost ligandov, pH in koncentracija ionov. Med temi parametri je prav gotovo najpomembnejša odvisnost elektrodnega potenciala od koncentracije ionov, ki jo zajema Nernstova enačba.

V primeru, ko poteka neka reakcija z enačbo**:**

$$aA + bB = cC + dD$$

je odvisnost spremembe proste entalpije ΔG od koncentracije snovi, izražena v obliki:

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln Q$$

pri čemer je Q reakcijski kvocient - razmerje med koncentracijami reaktantov in produktov. Pri ravnotežu $\Delta G = 0$ velja zveza $\Delta G^{o} = -RT\ln K$. Pri tem pomeni K reakcijski kvocient v ravnotežnem stanju.

$$Q = [\,c_C\,]^c\,[\,c_D]^d / [c_A]^a\,[\,c_B]^b$$

Ko snovi niso v svojih standardnih stanjih, velja zveza $\Delta G = -zFE$. Če upoštevamo enačbe za ΔG, Q in ΔG^{o}, dobimo Nernstovo enačbo, ki povezuje standardno napetost člena z reakcijskim kvocientom:

$$E = E^{o} - (RT/zF)\ln Q$$

pri tem je E^{o} standardna napetost člena. Tako na primer dobimo za Daniellov člen $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ z reakcijskim kvocientom $Q = [Zn^{2+}(aq)]/[Cu^{2+}(aq)]$ in $z = 2$ izraz za napetost galvanskega člena v obliki:

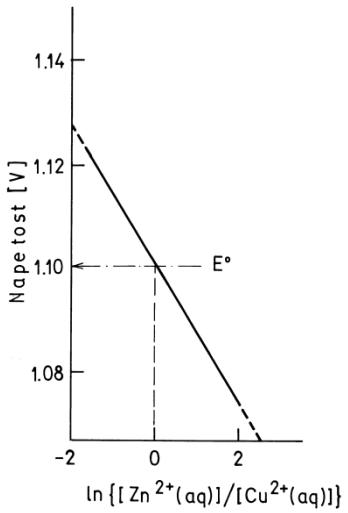
$$E = E^{o} - RT/zF\left\{\ln [Zn^{2+}(aq)]/[Cu^{2+}(aq)]\right\}$$

pri tem upoštevamo, da so aktivnosti trdnih snovi enake ena. Iz grafa med napetostjo galvanskega člena in $\ln[Zn^{2+}(aq)]/[Cu^{2+}(aq)]$ lahko dobimo standardno napetost galvanskega člena pri vrednosti abscise nič. V primeru, ko je napetost člena $E^{o} = 0$ in je reakcija v členu v ravnotežju $Q = K$ (ravnotežna konstanta), dobimo $E^{o} = RT/zF\ \ln K$. Enačba povezuje ravnotežno konstanto s standardnim potencialom.

Z merjenjem napetosti lahko na preprost način določamo pH raztopine. Napetost člena, v katerem je polčlen vodikova elektroda, je sorazmeren z aktivnostjo vodikovih ionov in pH. Elektroda za merjenje pH je v osnovi vodikova elektroda, potopljena v raztopino, v kateri želimo določiti pH. Druga elektroda je običajno nasičena kalomelska elektroda. Funkcija kalomelske elektrode je ta, da zagotavlja znano in konstantno napetost polčlena. V tem primeru bo celotna napetost galvanskega člena sestavljena iz napetosti obeh polčlenov in bo v bistvu odvisna le od napetosti vodikove elektrode oziroma od koncentracije vodikovih ionov v raztopini, ki ji želimo meriti pH:

nasičena kalomelska elektroda || raztopina || vodikova elektroda

$$E = E^{o} + RT/F\ \ln[H^{+}(aq)] = E^{o} + (2{,}3RT/F)\log [H^{+}(aq)] = E^{o} - (59{,}2\text{mV}) \times \text{pH}$$



Slika 10.5: Odvisnost napetosti galvanskega člena od ionske koncentracije

10.6 Elektroliza

Preglednica, ki nam omogoča oceno spontanosti redoks reakcij razkriva še eno pomembno informacijo. Kako oksidirati oziroma reducirati elemente na skrajnih koncih elektronapetostne vrste? Če velja, da moramo za oksidacijo oziroma redukcijo nekega elementa v vrsti uporabiti elemente z višjim oziroma nižjim standardnim potencialom, potem se upravičeno zastavlja vprašanje, kaj narediti na skrajnih koncih omenjene vrste oziroma periodnega sistema nasploh npr. v primeru Cs^+ in F^-. To sta elementa z najmanjšo in največjo elektronegativnostjo. Odgovor je preprost – elemente lahko oksidiramo ali reduciramo tudi z električnim tokom. Pri tem prevzame vlogo oksidanta oziroma reducenta elektroda. Pri elektrolizi imamo pozitivno anodo in negativno katodo, ki sta povezani z izvorom enosmerne napetosti. Na katodi je prebitek elektronov - tam poteka redukcija. Na anodi, ki sprejema elektrone, pa poteka oksidacija. Z elektrolizo lahko izvedemo vrsto kemičnih reakcij, ki sicer ne bi bile možne:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

$Na^{+1} + e^- = Na^o$ katodna redukcija

$2Cl^{-1} = Cl_2{}^o + 2e^-$ anodna oksidacija

Da elektroliza poteče, je potreben določen potencial, tj. razkrojni potencial (E_Z), ki je odvisen od elektrolita:

$$Na^{+1} + e^- = Na^o \qquad E^o = -2{,}714 \text{ V}$$

$$Cl_2{}^o + 2e^- = 2Cl^{-1} \qquad E^o = +1{,}36 \text{ V}$$

$$E_Z = E^o(\text{anion}) - E^o(\text{kation}) = 1{,}36 \text{ V} - (-2{,}714 \text{ V}) = 3{,}474 \text{ V}$$

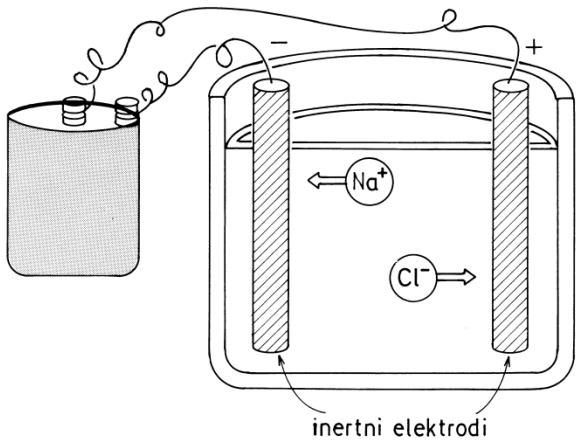
Dejanski razkrojni potencial je višji od izračunanega zaradi polarizacije elektrod. Nastanek kovinskega natrija in plinastega Cl_2 iz NaCl ni spontan proces, razen pri temperaturi nad 900 ^oC. Med elektrolizo mora enosmerni tok dovesti energijo za to reakcijo.

Elektroni iz anode, kjer poteka oksidacija, tečejo po žici na katodo. Enosmerni tok prisili elektrone, da tečejo v nasprotni smeri, kot jo določa napetost, ki bi jo dajal ustrezen galvanski člen in bi bila posledica spontane kemijske reakcije na elektrodah:

$Na^o = Na^+ + e^-$ $\qquad$ $Cl_2{}^o + 2e^- = 2Cl^-$

Pri elektrolizi natrij in klor ne smeta priti v stik, ker bi reagirala spontano in eksplozivno in tvorila natrijev klorid. Elektrolizo taline shematsko prikazuje slika 10.6.

Med pomembnimi načini uporabe elektrolize je nedvomno industrijsko pridobivanje cele vrste tehnično pomembnih elementov, kot npr. aluminija, magnezija, klora, fluora, vodika, bakra. Tehnologija postopka za pridobivanje posameznega elementa je izpeljana odvisno od njegove reaktivnosti.



Slika10.6: Elektroliza taline NaCl

10.7 Korozija

Najbolj znan korozijski proces je gotovo rjavenje železa. Tudi pri tem procesu potekajo redoks reakcije. Škoda, ki jo povzroča korozija železa, je ogromna. Ključna reakcija rjavenja je oksidacija železa, ki predstavlja delno reakcijo v redoks sistemu:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s) \qquad E^o = -0{,}44\ V$$

V nevtralni atmosferi lahko drugo delno reakcijo (redukcijo) zapišemo:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq) \qquad E^o = +\ 0{,}401\ V$$

Če združimo obe delni rakciji, dobimo za rjavenje železa enačbo:

$$O_2 + 2H_2O + 2Fe \rightarrow 2Fe(OH)_2 \qquad E^o = +\ 0{,}841\ V$$

V prisotnosti kisika se ioni Fe^{2+} oksidirajo v ione Fe^{3+}. Pri tem se izloča rdečerjavo obarvan netopni hidratiziran železov(III) oksid, ki je v bistvu rja. Ta ne ščiti železa, marveč se z njega lušči v kosmičih. Predmeti iz železa se spreminjajo v okside iz katerih smo jih prvotno pridobili.

$$2Fe(OH)_2(s) + O_2(aq) + (x-1)H_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)$$

Z zaščito upočasnimo korozijo. Železo lahko zaščitimo tudi tako, da ga povežemo z bolj elektronegativno kovino, npr. s cinkom oziroma z magnezijem. V tem primeru bo magnezij anoda, železni predmet pa bo katoda. Na ta način lahko zaščitimo železne konstrukcije oziroma ladje. Zaradi dotoka elektronov iz magnezija se ioni Fe^{2+} ne bodo več tvorili, železo bo zaščiteno pred korozijo. Prav tako tanka plast cinka na površini zaščiti železno pločevino pred rjavenjem.

10.8 Uporaba elektrokemičnih procesov

Pomembna aplikacija elektrokemičnih procesov so galvanski členi - baterije. Te so zelo pomembne v vsakdanjem življenju. Delovanje baterij je povezano z redoks vrsto. Izkoriščajo dejstvo, da je prosta energija, sproščena pri kemijskih reakcijah, enaka električnemu delu:

$$\Delta G = -\text{ električno delo} = -zFE.$$

10.8.1 Leclanchéjev galvanski člen

Za praktično uporabo moramo najti varen in cenen vir električnega dela, ki ga dobimo iz ustrezne kemijske reakcije. Leta 1866 je G. Leclanché patentiral suhi galvanski člen, ki ga uporabljamo še danes. Osnovo člena predstavlja redoks reakcija - oksidacija cinka in redukcija vodika. Na anodi poteka oksidacija Zn, ki je ohišje galvanskega člena:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

$$2NH_4^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2NH_3(aq) + H_2(g)$$

Na grafitni katodi, ki je obdana z MnO_2, teče redukcija. Elektrolit je pasta, prepojena z nasičeno raztopino NH_4Cl. Če seštejemo obe reakciji polčlenov, dobimo

$$Zn(s) + 2NH_4^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2NH_3(aq) + H_2(g) \qquad E^o_{člen} = 1{,}6\ V$$

Vodik, ki se sprošča pri reakciji, se v prisotnosti MnO_2 oksidira preko reakcije

$$H_2(g) + 2MnO_2(s) \rightarrow 2MnO(OH)(s)$$

Sproščeni NH_3 reagira z $ZnCl_2$ v topen kompleks $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, ki ostane v elektrolitu baterije.

$$4NH_3(aq) + ZnCl_2(s) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2(aq)$$

Drugi tip suhega člena je alkalni člen. Ta je podoben Leclanchéjevemu, le da ima KOH kot elektrolit. Napetost tega člena je 1,5 V.

Med praznjenjem alkalnega člena potekata na elektrodah cinka in grafita reakciji:

$$Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2e^- \text{ (na anodi)}$$

$$2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH)(s) + 2OH^-(aq) \text{ (na katodi)}$$

Celokupna reakcija: $Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2MnO(OH)(s)$

10.8.2 Svinčev akumulator in Ni-Cd akumulator (revezibilni galvanski člen)

Pomembni so tudi tako imenovani sekundarni členi oziroma akumulatorji. Največ se uporablja svinčev akumulator, ki sestoji iz PbO_2 in Pb elektrod v razredčeni žveplovi(VI) kislini. Pri praznjenju poteka na anodi reakcija

$$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$$

Nastali elektroni potujejo preko vodnika in vstopajo v člen na PbO_2 elektrodi. Tam poteka redukcija svinca iz Pb^{+4} v Pb^{+2}:

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

Reakcija, ki zajema obe elektrodi med praznjenjem svinčevega akumulatorja, je vsota obeh reakcij:

$$\begin{array}{c} Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \\ PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \end{array} \qquad \begin{array}{l} E^o = 0{,}356V \\ E^o = 1{,}685V \end{array}$$

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad E^o = 2{,}041V$$

En člen ustvari napetost približno dveh voltov. V avtomobilih je v akumulatorju po šest členov, ki dajo skupno 12 V napetosti. Proces kemijskih reakcij se pri polnjenju akumulatorja obrne. Če povzamemo reprezentativne reakcije, ki potekajo v svinčevem akumulatorju pri obratovanju, dobimo zvezo.

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \underset{\text{polnjenje}}{\overset{\text{praznjenje}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

Drugi pomemben reverzibilni galvanski člen (akumulator) je Ni-Cd akumulator z napetostjo 1,5 V. Nikelj – kadmij reverzibilni člen je zelo razširjen, ker ga lahko obnovimo in ima mnogo daljšo življenjsko dobo kot klasični Leclanchéjev suhi člen. Uporablja se v ročnih urah, računalnikih, v fotografskih aparatih in drugje:

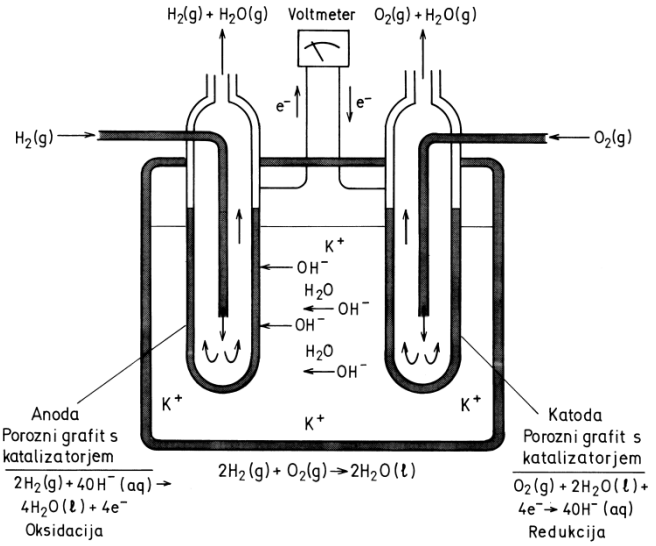
$$Cd(s) + 2OH^-(aq) \rightleftarrows Cd(OH)_2(s) + 2e^-$$

$$NiO_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftarrows Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$$

$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftarrows Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$$

Kemijske reakcije potekajo na elektrodah in razkrojni produkti se izločajo na površini elektrod. Med reakcijami se ne sprošča plinska faza, zato lahko baterijo tesno zapremo, kar poveča njeno praktično uporabo.

10.8.3 Gorivni člen O_2/H_2



Slika 10.7: Shema gorivnega člena na osnovi O_2/H_2

Gorivni členi pretvarjajo energijo kemijske reakcije v električno energijo. Predstavljajo potencialni vir električne energije, pri katerem je izkoristek pretvorbe energije iz kemijske v električno velik. Eden izmed prvih uporabljenih gorivnih členov je uporabljal zmes vodik – kisik.

Gorivni člen O_2/H_2 so razvili in uporabljali pri vesoljskih poletih. V gorivnem členu se kisik reducira na porozni katodi iz grafita, ki je impregnirana s fino porazdeljeno platino, ki služi kot katalizator:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$$

Hidroksidni ioni potujejo skozi elektrolit (alkalna raztopina) na anodo, ki je prav tako iz poroznega grafita. Na anodi se vodik oksidira v vodo:

$$H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$$

Celokupna reakcija v gorivnem členu je vsota obeh "delnih reakcij" in predstavlja gorenje vodika:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$$

$$2(H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-)$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Po kratkem razmisleku pridemo do ugotovitve, da gorivni člen omogoča pretvorbo energije, ki se sprošča pri tvorbi kemijske vezi O–H v električno energijo.

11 ŽLAHTNI PLINI IN VAN DER WAALSOVE SILE

Žlahtne pline je leta 1893 odkril John W. Rayleigh na osnovi razlike v gostoti dušika, ki ga je dobil iz zraka (ρ =1,257 g/L) in dušika, pripravljenega iz dušikovih spojin – amonijevega nitrata(III) (ρ = 1,251 g/L). Zaradi konstantno višjih gostot dušika iz zraka je sklepal, da mora vsebovati zrak neko neznano snov. Pozneje je ugotovil, da so v zraku prisotni v majhnih količinah žlahtni plini. W. Ramsay je leta 1895 ugotovil, da preostane pri gorenju magnezija v dušiku iz zraka vedno majhna količina plina ter ugotovil, da je to nov element argon. Pozneje je s frakcionirno destilacijo izoliral še elemente neon, kripton in ksenon.

Sprva so jih imenovali redki plini, potem inertni plini in sedaj so žlahtni plini. Prvo ime je bilo neustrezno saj se je izkazalo, da je npr. argona (Ar) v naravi več kot CO_2. Drugo ime je postalo neustrezno potem, ko so sintetizirali prve ksenonove fluoride. Za elemente VIII. glavne skupine se je ohranilo ime žlahtni plini, ker so ti elementi sorazmerno slabo reaktivni.

Preglednica 11.1: Razširjenost žlahtnih plinov v naravi

Žlahtni plini	Prostorninski delež (%) v atmosferi
He-helij (*helios* = sonce)	$2{,}24 \times 10^{-4}$
Ne-neon (*neos* = nov)	$1{,}82 \times 10^{-3}$
Ar-argon (*argos* = len)	0,93
Kr-kripton (*kryptos* = skrit)	$1{,}14 \times 10^{-3}$
Xe-ksenon (*xenos* = redek)	$8{,}7 \times 10^{-7}$
Rn-radon	–

11.1 Pridobivanje žlahtnih plinov

Žlahtne pline pridobivamo v glavnem s frakcionirno destilacijo tekočega zraka ali iz mineralov, v katerih so žlahtni plini zajeti. Helij nastaja pri radioaktivnih procesih v notranjosti zemlje in je primešan zemeljskemu plinu, prav tako argon in ksenon. Radon je produkt radioaktivnega razpada v radioaktivnih nizih elementov ^{235}U, ^{238}U in ^{232}Th. Tudi sam radioaktivno razpada in je zato zdravju zelo škodljiv (glej § 21.5.7).

11.2 Fizikalne lastnosti

Vsi žlahtni plini so plini z nizkim vreliščem. So tekoči v ozkem temperaturnem intervalu. Vrelišča in tališča naraščajo sorazmerno z atomsko maso. Žlahtni plini ne tvorijo molekul, zato so v plinastem stanju kot atomi. Razmerje specifičnih toplot je zato enako kot za monoatomne »molekule« plinov C_P/C_V = 5/2. Tekoči helij obstaja v dveh modifikacijah, od katerih ima ena tisočkrat manjšo viskoznost od samega plina.

Preglednica 11.2: Fizikalne lastnosti žlahtnih plinov

Element	A_r	Vrelišče °C	Tališče °C	T_k °C	$\Delta H_{izparilna}$ kJ/mol
He	4,00	–269	–272	–268	0,09
Ne	20,00	–246	–249	–229	1,84
Ar	39,94	–185	–189	–122	6,27
Kr	83,80	–152	–157	–64	9,66
Xe	131,3	–108	–112	16	13,67
Rn	222,0	–65	–113	104	17,97

11.3 Kemijske lastnosti

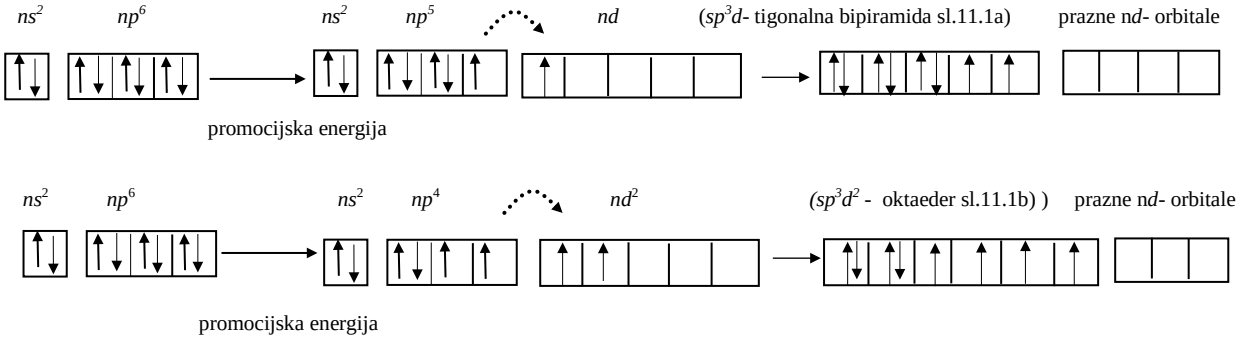
Preglednica 11.3: Ionizacijske energije in promocijske energije

Element	1. ionizacijska energija kJ/mol	Promocijska energija kJ/mol
He $1s^2$	2371	–
Ne [He] $2s^2\ 2p^6$	2080	1601
Ar [Ne] $3s^2\ 3p^6$	1520	1109
Kr [Ar]$3d^{10}\ 4s^2 4p^6$	1352	955
Xe[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	1170	801
Rn [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	901	656

Elektronska konfiguracija kaže, da ni neveznih valenčnih elektronov ali praznih valenčnih orbital. Vse elektronske lupine so pri žlahtnih plinih zapolnjene, zato ne morejo tvoriti kemijskih vezi. Stabilnost teh struktur se odraža v visokih ionizacijskih energijah.

Zgradbo ksenonovih spojin kot npr. ksenonovega difluorida in tetrafluorida razložimo z nastankom hibridnih orbital. V primeru ko atomi ksenona vključijo v vezavo prazne *d*-orbitale, za kar potrebujejo promocijsko energijo-glej shemo, pride lahko do nastanka hibridnih orbital.

Spodaj sta shematsko prikazana nastanka sp^3d *in* sp^3d^2 hibridnih orbital.



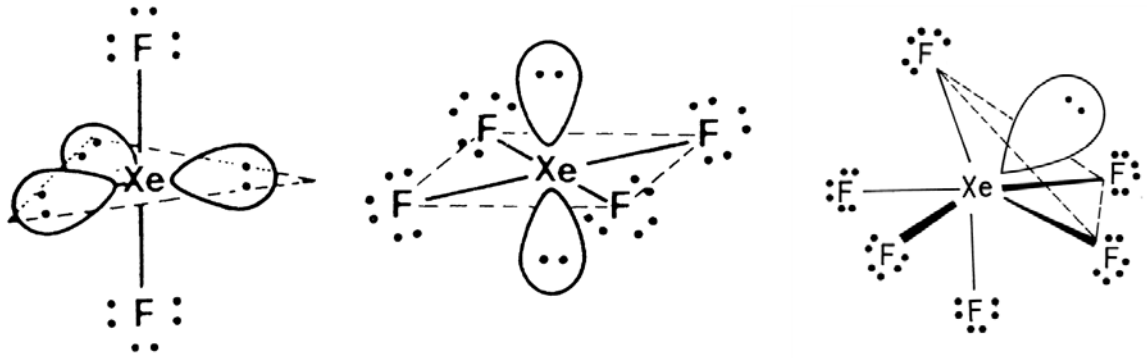
Ionizacijska energija in promocijska energija se z rastočim vrstnim številom nižata, ker je pri večji atomski masi in večjem radiju atoma elektron bolj oddaljen od jedra in je privlak jedra manjši. Vzporedno narašča možnost nastanka kemijskih vezmi, ki so dejansko znane pri Kr, Xe in Rn. Elektronska konfiguracija pojasnjuje tudi osnovno kemijsko lastnost žlahtnih plinov, tj., da so kemijsko dokaj inertni in skorajda ne tvorijo spojin. Šele v šestdesetih letih prejšnjega stoletja so sintetizirali prve spojine z žlahtnimi plini.

11.3.1 Kemija ksenona

Prvo spojino žlahtnih plinov je sintetiziral N. Bartlett. Najprej je sintetiziral spojino $[O_2^+][PtF_6^-]$. Glede na ionizacijski potencial molekule kisika-O_2 (1177 kJ/mol), in atoma ksenona Xe (1170 kJ/mol), je predpostavil možnost nastanka spojine s ksenonom. Poskus je domnevo potrdil. Prva sintetizirana spojina s Xe je bila $Xe^+[PtF_6^-]$. Edini element, s katerim Xe neposredno reagira, je fluor, ki je najbolj elektronegativen element.

Za spojine ksenona je značilna razširitev njegovega okteta. Oktet razširi tako, da uporabi d-orbitale, ki jih aktivira s promocijsko energijo, ter oblikuje ustrezne hibridne orbitale. Obliko molekul ksenonovih fluoridov lahko obravnavamo s pravili koncepta o odboju valenčnih elektronskih parov (VSEPR), glej §

5.1.3. V molekuli XeF_2 (sp^3d) ima centralno atom pet parov elektronov, dva vezna in tri nevezne. Osnovna oblika je trigonalna bipiramida. V molekuli XeF_4 (sp^3d^2) pa je šest parov, štirje vezni in dva nevezna. Osnovna oblika je zato oktaeder, medtem ko so atomi fluora kvadratno planarno porazdeljeni. Struktura molekule XeF_6 je popačena okoli trigonalne osi. Trikotna ploskev, ki jo tvorijo atomi fluora, se razširi zaradi neveznega elektronskega para (slika 11.1c).



Slika 11.1: Strukturni modeli: a) XeF_2 (sp^3d), b) XeF_4 (sp^3d^2) in c) XeF_6 (sp^3d^3)

11.3.2 Binarni fluoridi

Pridobivamo jih v glavnem z direktno sintezo iz elementov pri povišanem tlaku in temperaturi. So v glavnem brezbarvni kristali, ki z vodo hidrolizirajo.

Za binarne fluoride sta značilni dve reakciji: dvojna zamenjava z oksidi in močna sposobnost oksidacije.

Ksenonov difluorid sintetiziramo pri tlaku 1 bara in temperaturi 400 ^oC ali s fotosintezo pri sobni temperaturi in tlaku 1 bara:

$$Xe(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_2(s)$$

Deluje kot oksidant: $2XeF_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Xe(g) + 4HF(g) + O_2(g)$

Ksenonov tetrafluorid tvori brezbarvne kristale: sinteza poteka pri tlaku 6 barov in temperaturi 400 ^oC:

$$XeF_2(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_4(s)$$

Deluje kot oksidant: $XeF_4(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Xe(g) + O_2(g) + 4HF(g)$

Ksenonov heksafluorid tvori brezbarvne kristale; sinteza poteka pri tlaku 60 barov:

$$XeF_4(s) + F_2(g) \rightarrow XeF_6(s)$$

Dvojna zamenjava z oksidi: $XeF_6(s) + 3H_2O(l) \rightarrow XeO_3(s) + 6HF(aq)$

$$2XeF_6(s) + 3SiO_2(s) \rightarrow 2XeO_3(l) + 3SiF_4(l)$$

Oksidi fluoridi: ksenonov oksid tetrafluorid: $XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF$

Oksidi: ksenonov trioksid (XeO_3):

Brezvodni XeO_3 je močno eksploziven. Nevodna raztopina ne prevaja električnega toka. V alkalnih raztopinah je v ravnotežju s $HXeO_4^-$:

$$XeO_3(g) + OH^-(aq) \rightleftarrows HXeO_4^-(aq) \qquad K = 10^4$$

$HXeO_4^-$ disproporcionira na Xe^{+8} in Xe^o

$$2HXeO_4^-(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftarrows XeO_6^{4-}(aq) + Xe(g) + 2H_2O(l) + O_2(g)$$

$Ba_2XeO_6 \times 1{,}5\ H_2O$ - barijev perksenat

$Na_4XeO_6 \times 8\ H_2O$ - natrijev perksenat

Kompleksni fluoridi:

– rubidijev heptafluoridoksenat: $XeF_6 + RbF \rightarrow Rb\,[XeF_7]$

– rubidijev oktafluoridoksenat: $2Rb[XeF_7] \rightarrow XeF_6 + Rb_2[XeF_8]$

Ksenonov difluorid reagira z močnimi Lewisovimi kislinami in tvori ksenonove fluoridne katione:

$$XeF_2 + SbF_5 \rightarrow\ ]XeF]^+\,[SbF_6]^-$$

11.4 Uporaba žlahtnih plinov

Uporabljamo jih za svetlobna telesa. Neonovo rdečo barvo megla slabo absorbira, zato se uporabljajo neonove rdeče svetilke za signalne naprave. Zaradi inertnosti uporabljamo argon kot inertno atmosfero pri kemijskih procesih, v katerih se hočemo izogniti vplivu zraka. Helij ima majhno molsko maso in je pripraven za hlajenje v posebnih primerih. Zaradi zelo nizkega tališča –272,1 ^oC je pomemben pri tehniki doseganja nizkih temperatur.

Zaradi majhne topnosti ga uporabljamo v zmesi z zrakom pri potapljanju. Z uporabo te zmesi lahko preprečimo kesonsko bolezen, ki nastane zaradi topnosti dušika v krvi pod povišanim tlakom. S helijem polnimo balone. S kriptonom in ksenonom polnimo žarnice. Zaradi velike molske mase plina slabo odvajata toploto. Odvedena toplotna energija je manjša in več energije se porabi za svetilnost žarnice, zato se poveča izkoristek žarnice pri obratovanju.

11.5 Medmolekulske ali van der Waalsove sile – molekulske vezi

Med molekulami obstajajo interakcije, ki jih mnogokrat ne moremo opisati s čistimi ionskimi ali kovalentnimi vezmi. Te interakcije pripisujemo van der Waalsovim silam. Imenujemo jih po nizozemskem fiziku J. D. van der Waalsu, ki je osnoval omenjeni koncept.

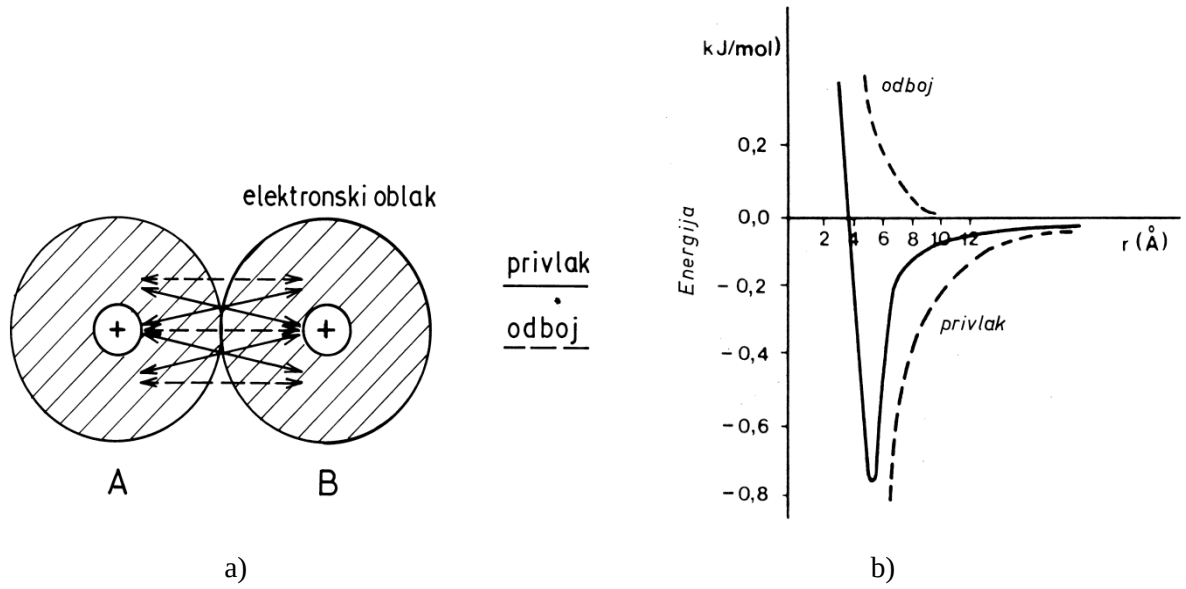
Model je osnovan na medsebojnem privlaku negativnega naboja elektronov enega atoma (A) s pozitivnim atomom drugega atoma (B) in obratno. Poleg tega se elektroni obeh atomov odbijajo. Prav tako se odbijata pozitivni jedri obeh atomov A in B (slika 11.2 a). Močne odbojne med atomi nastanejo, ko se atoma približujeta drug drugemu in pride do odboja elektronskih oblakov atomov. Odbojne in privlačne sile so v ravnotežju pri medsebojni razdalji okoli 4×10^{-10} m (Å = 10^{-10} m). Med to razdaljo in približno 10×10^{-10} m delujejo elektrostaske privlačne sile (slika 11.2 b).

Tipične razdalje medmolekulskih vezi za H_2, N_2, Ar, Kr, CH_4 so od 3 Å do 6 Å. Pri krajših razdaljah pa pričnejo delovati odbojne sile med molekulami. Posledica interakcij med molekulami so različna agregatna stanja snovi.

Privlačne sile poskušajo povezati molekule v strukture z najugodnejšo razporeditvijo, čemur nasprotuje termično gibanje. V plinastem stanju je vpliv privlačnih sil zanemarljiv. Pri povečanem tlaku in nizki temperaturi se molekule približajo, interakcija med njimi (privlak) se močno poveča in plin se utekočini. Pri še nižjih temperaturah se tekočina spremeni v trdno snov. Medmolekulske sile so šibke in z rastočo razdaljo med molekulami zelo hitro upadejo.

Posledica teh medmolekulskih sil so: neidealnost plinov, solvatacija in sile, ki vežejo atome žlahtnih plinov v tekočem in trdnem agregatnem stanju.

Medmolekulske sile so v bistvu sile elektrostatskega privlaka in so odvisne od porazdelitve nabojev v molekuli. Porazdelitev naboja v molekuli pa je odvisna od tipa kemijske vezi v spojini. V odvisnosti od tipa kemijske vezi v molekulah, ki se privlačijo, in od samega mehanizma privlaka, delimo medmolekulske sile na: orientacijske medmolekulske sile, indukcijske medmolekulske sile in disperzijske medmolekulske sile.

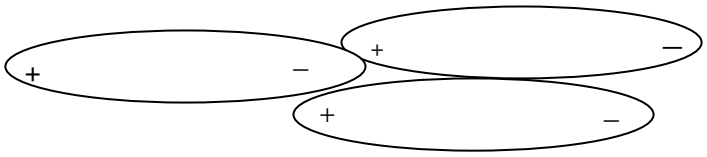


Slika 11.2: a) Elektrostatske sile v van der Waalsovi vezi in
b) energija van der Waalsove interakcije med dvema sosednjima atomoma

11.5.1 Orientacijske medmolekulske sile

Med polarnimi molekulami delujejo privlačne sile. Molekule se orientirajo tako, da se nasprotno nabiti poli molekul privlačijo. Orientaciji nasprotuje toplotno gibanje molekul 3/2 *kT*. Orientacija je tem močnejša, čim večji je dipolni moment molekule (μ). Sila privlaka močno pada z razdaljo (r) med molekulami. Energija vezi, ki je posledica orientacije, je:

$$E_{\text{ori.}} = -2/3 \cdot 1/kT \cdot (\mu^2 \times \mu^2) / r^6$$



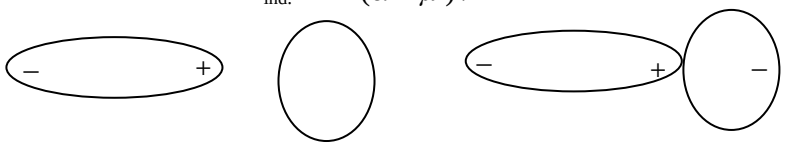
Slika 11.3: Shema delovanja orientacijskih sil

11.5.2 Indukcijske medmolekulske sile

Do interakcije med molekulami pride lahko tudi v primeru, ko nimajo vse permanentnega dipola. V tem primeru polarna molekula inducira dipol v nepolarni molekuli – s svojim električnim poljem permanentnega dipola polarizira elektronski oblak nepolarne molekule. Sile med molekulami, ki izvirajo iz takega elektrostatskega privlaka, so neodvisne od temperature in jih imenujemo indukcijske sile. Indukcija je tem močnejša, čim večji je permanentni dipolni moment polarne molekule (μ) in čim lažje se molekula polarizira.

Polarizabilnost molekule (α) je tem večja, čim lažje se z zunanjim električnim poljem vpliva na porazdelitev elektronov v molekuli. Molekule z mnogimi elektroni imajo večjo polarizabilnost α. V primerjavi z atomom helija (He) ima atom ksenona (Xe) 20-krat večjo polarizabilnost, molekula CCl_4 pa ima 50-krat večjo polarizabilnost od atoma helija (preglednica 11.4) Jakost indukcije močno upade z razdaljo med molekulami (r). Energija vezi, ki je posledica indukcije, je:

$$E_{\text{ind.}} = -2(\alpha \times \mu^2) / r^6$$

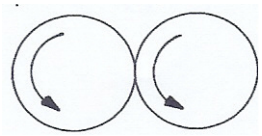


Slika 11.4: Shematski prikaz mehanizma

11.5.3 Disperzijske medmolekulske sile

Polarne sile so prisotne tudi med nepolarnimi molekulami CH_4, BF_3, C_6H_6, oziroma atomi He, Ne. Porazdelitev nabojev v nepolarni molekuli ali atomu je v povprečju sicer enakomerna, vendar se zaradi gibanja naključno spreminja. V zelo kratkih časovnih obdobjih je naboj nehomogeno porazdeljen in atom oziroma molekula lahko kaže značilnosti dipola. Zaradi gibanja elektronov se atomi in molekule obnašajo kot dipoli, ki rotirajo z veliko frekvenco (ν_o). Dva dipola, ki rotirata z enako frekvenco, se lahko med seboj tako orientirata, da se v določenih časovnih presledkih privlačita. Privlak molekul se okrepi v trenutku, ko sta molekuli orientirani tako, da druga drugi inducirata dipol. Energija vezi, ki je posledica disperzijskih sil:

$$E_{\text{disp.}} = -3\, h\nu_o(\alpha \times \alpha) / 4r^6$$



Slika 11.5: Shematsko prikazan privlak dveh molekul zaradi disperzijskih sil

Preglednica 11.4: Energije van der Waalsovih interakcij nekaterih reprezentančnih molekul

Molekula	Dipolni moment (D) $3{,}38\ 10^{-30}\ mC$	Polarizabilnost (α) $Å^3$	$E_{orient.}$ kJ/mol	$E_{indukc.}$ kJ/mol	$E_{dispr.}$ kJ/mol	$E_{celotna}$ kJ/mol	$T_{vrel.}$ °C	$\Delta H_{izp.}$ kJ/mol
He	0	0,2	0	0	0,0029	0,0029	–269,0	0,09
N_2	0	1,8	0	0	0,268	0,268	–195,8	5,61
Xe	0	4,0	0	0	1,089	1,089	–108,2	13,03
CCl_4	0	10,5	0	0	7,54	7,54	77,7	17,35
CO	0,12	2,0	0	0	0,29	0,29	–192,2	6,03
HI	0,38	5,4	0,0012	0,0059	2,09	2,10	–35,5	18,18
HBr	0,78	3,6	0,0235	0,0168	0,92	0,96	–67,1	17,64
HCl	1,03	2,6	0,0712	0,0218	0,46	0,55	–83,8	16,17
NH_3	1,50	2,2	0,3143	0,0381	0,34	0,69	–33,4	23,38
H_2O	1,84	1,5	0,7165	0,0394	0,16	0,92	100,0	39,47

Tabela prikazuje delež energij treh vrst molekulskih vezi v celotni energiji molekulske vezi. Za primerjavo so podani še podatki o temperaturah vrelišč in izparilnih entalpijah, izračunanih za medmolekulsko razdaljo 0,5 nm. Molekule, ki so velike in sestavljene iz atomov z velikim masnim številom ter imajo sorazmerno dosti orbital in se lahko polarizirajo, npr. molekule HCl in HBr, imajo velike indukcijske prispevke. Po drugi strani pa imajo molekule s permanentnim dipolom, na primer molekula vode (H_2O) in amoniaka (NH_3), sorazmerno velike prispevke na račun orientacijskih sil.

12 KOMPLEKSNE ALI KOORDINACIJSKE SPOJINE

V tekstu smo večkrat omenili kovalentne vezi. Poleg tega smo obravnavali tudi koordinacijske vezi, zlasti v povezavi z Lewisovo teorijo o kislinah. Poudarili smo, da nastane koordinacijska vez pri interakciji donorja elektronov z akceptorjem elektronov. Ta vez se tvori v spojinah med molekulami, atomi ali ioni, ki sicer lahko obstajajo tudi druge brez drugega. Stabilne koordinacijske spojine nastanejo na primer iz ionov Fe^{2+} v kombinaciji s cianidnimi ioni CN^{-}: $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Kompleks, ki nastane iz samostojnih ionov, je lahko zelo stabilen. Raztopina, ki vsebuje sol $K_4[Fe(CN)_6]$, ne kaže nobenih značilnosti ionov Fe^{2+} in CN^{-}. Veliko kovinskih ionov tvori koordinacijske spojine. Med drugim tvori tudi aluminijev ion z molekulami vode kompleksni ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (glej § 7.8.4).

12.1 Nastanek koordinacijskih spojin

Nastanek koordinacijskega kompleksa je povezan z nastankom koordinativne vezi. Za tako vez mora biti na razpolago akceptor z delno zasedenimi atomskimi orbitalami in donorji (ioni ali molekule ali atomi), imenovanimi ligandi, ki imajo nevezni elektronski par v zunanji orbitali. Nastanek koordinacijske vezi lahko opišemo s splošno enačbo:

$$M^{z+} + n(:L) \rightarrow M(:L)_n^{z+}$$

Ioni prehodnih elementov, npr. Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, so idealni akceptorji za koordinacijske spojine, ker imajo le deloma zasedene *d*-orbtale. Tudi številni drugi ioni so lahko koordinacijski ioni, npr. Al^{3+}, Ag^{+} in mnogi drugi, ki imajo proste *d*-orbitale. Potrebni pogoj za nastanek koordinacijske spojine je tudi ta, da mora centralni ion ali atom dejansko obstajati pri pogojih sinteze. Koordinacijska spojina mora nastati neposredno iz centralnega atoma in ligandov. Kot primer lahko služita koordinacijski spojini s centralnim ionom Al^{3+} ali ionom prehodnega elementa bakra Cu^{2+}:

$$Al^{3+} + 6F^{-} \rightarrow [AlF_6]^{3-}$$

Bakrov ion Cu^{2+} koordinativno veže molekule vode. Nastali heksaakvabakrov(II) ion je svetlo modre barve.

$$Cu^{2+} + 6H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_6]^{2+}$$

12.1.1 Nastanek in značilnosti koordinacijskih spojin

Tipični donorji (ligandi), ki zelo pogosto nastopajo v koordinacijskih spojinah, so: NH_3, H_2O, CO, CN^{-}, Cl^{-} in OH^{-}. Koordinacijsko število *n* je število najbližjih sosedov, vezanih s koordinacijsko vezjo na centralni ion, glej npr. enačbo za nastanek koordinacijskih spojin $M(:L)_n^{z+}$.

Na osnovi omenjenih značilnosti kompleksnih spojin je razvidno, da lahko kompleksni ion nastane na različne načine. Nastanek spojine je povezan z dvema odločilnima pogojema: obstojnostjo gradnikov, ki vstopajo v reakcijo, in njihovo komplementarnostjo, tj. da je eden donor in drugi akceptor.

Načini, kako nastane koordinacijska spojina, so odvisni od gradnikov (delcev), udeleženih pri nastanku koordinacijske spojine. Poznamo več različnih načinov, npr:

a) nastanek koordinacijske spojine iz atoma Ni in molekul CO:

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$$

b) nastanek koordinacijske spojine iz dveh vrst ionov:

$$CuCl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[CuCl_4]$$

$$AgCl + 2KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$$

c) nastanek koordinacijske spojine iz iona in molekule:

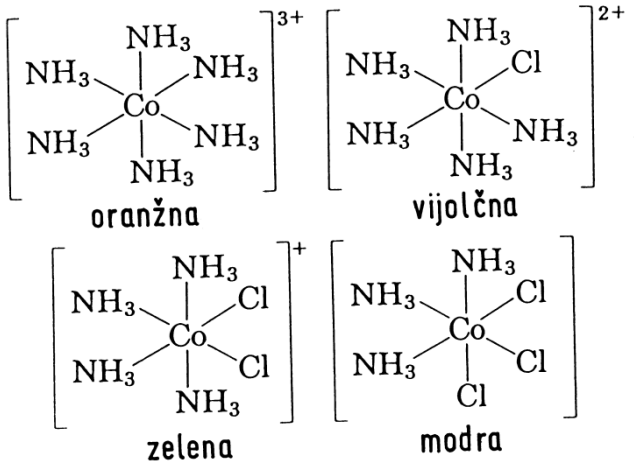
$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$$

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\ SO_4$$

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]\ Cl$$

Formula koordinacijske spojine pove sorazmerno malo o značaju same spojine. Za razumevanje lastnosti koordinacijskih spojin je treba poznati dejansko strukturo spojine. Pionirsko delo na področju koordinacijskih spojin je opravil švicarski kemik A. Werner (1866-1919). Na osnovi obširnega znanstvenega dela je poglobil znanje o kemiji koordinacijskih spojin. Z izvirnimi in poglobljenimi eksperimenti je v mnogih primerih ugotovil strukturo in geometrijo razporeditve ligandov ter povezal strukturo koordinacijskih spojin z njihovimi fizikalnimi in kemijskimi lastnostmi.

Kot tipičen primer vpliva razporeditve ligandov na lastnosti koordinacijskih spojin lahko služijo koordinacijske spojine, pripravljene iz centralnega iona Co^{3+} in ligandov NH_3 ter Cl^-: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ (oranžna), $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ (vijolična), $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ (zelena) ter $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ (modra), slika 12.1.



Slika 12.1: Struktura kobaltovih(III) kompleksov

V odvisnosti od sestave in strukture kompleksnih spojin, sl.12.1, se spreminjajo njihove fizikalne in kemijske lastnosti, med temi je barva ene od karakterističnih sprememb.

Podobno pride do zamenjave ligandov molekul vode v heksaakvabakrovem(II) ionu z molekulami amoniaka. Pri tem nastane temnomoder diakvatetraminbakrov(II) ion. Do zamenjave pride, ker je ligand NH_3 močnejši od liganda H_2O. Vrstni red jakosti ligandov je naveden v § 12.1.3.

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4H_2O$$

1) Spojine spreminjajo barvo od oranžne, vijolične, zelene do modre v primeru, ko zamenjamo ligande NH_3, ki povzročajo relativno močno kristalno polje in močan razcep *d*-nivoja Δ_o z ioni Cl^-, ki so slabši ligandi (§ 12.1.3). Absorbirana svetloba kompleksa kobalta ima komplementarno barvo spojine in je v tem primeru modra (480 nm), zelena (530 nm), rumena (580 nm) in oranžno/rdeča (610 nm). Iz omejenih valovnih dolžin je razvidno, da se valovna dolžina absorbirane svetlobe veča, kar je v skladu z zmanjševanjem velikosti razcepa pri zamenjavi liganda. Med valovno dolžino absorbirane svetlobe in velikostjo razcepa d-nivojev velja zveza $\Delta_o = EN_A = h\nu N_A = hc/\lambda \times N_A$. Pri tem pomenijo; *E* je energija

razcepa, *d* elektronskega nivoja v kristalnem polju, ki ga povzročajo ligandi, *c* hitrost svetlobe, λ valovna dolžina absobirane svetlobe in N_A Avogadrova konstanta.

2) Močno se spreminja električna prevodnost raztopin kompleksov; $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, $CoCl_3 \cdot 3NH_3$

Disociacija in prevodnost kobaltovih kompleksov:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$\rightarrow$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	+	$3Cl^-$	prevoden
$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$	$\rightarrow$	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	+	$2Cl^-$	prevoden
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$	$\rightarrow$	$[CoCl_2(NH_3)_4Cl_2]^+$	+	Cl^-	prevoden
$[CoCl_3(NH_3)_3Cl_3]$	$\rightarrow$	ne disociira			neprevoden

Prve tri koordinacijske spojine disocirajo in njihove vodne raztopine prevajajo električni tok. Zadnja je neelektrolit in ne prevaja. Med njimi je velika razlika v električni prevodnosti v odvidsnosti od števila ionov nastalih po disociaciji.

3) Ko se ligandi vežejo na centralni ion, so vse koordinacijske vezi v centralnem ionu zapolnjene z elektronskimi pari ligandov. Nastane stabilen kompleksni ion. S koordinacijskimi vezmi povezani ligandi s centralnim atomom niso več na razpolago za kemijske reakcije. Dokaz za to je nereaktivnost obeh ligandov NH_3 in centralnega atoma Ag, ko se vežejo v kompleks.

$$2NH_3 + AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Kisline ne bodo odstranile skupin NH_3 iz kompleksnega iona $[Ag(NH_3)_2]^+$. Prav tako Cl^- ioni ne bodo oborili Ag^+ ionov iz kompleksnega iona.

12.1.2 Zgradba koordinacijske spojine in kemijska vez

Razlaga kemijske vezi in elektronske strukture v koordinacijskih spojinah je osnovana na eksperimentalno določenih oblikah molekule oziroma iona. Pomembni podatki pri razlagi elektronske strukture koordinacijskih spojin so: magnetni moment spojine, električna prevodnost, vidni spekter in UV spekter oziroma barva spojine. V začetku dvajsetih let so bili narejeni prvi koraki pri ugotavljanju tipa vezi v koordinacijskih spojinah. Uporabili so Lewisovo teorijo o skupnem elektronskem paru in kovalentni vezi. Bistvo take vezi, ki jo tvorita centralni ion in ligand, je možnost, da h kemijski vezi ligand prispeva kompleten elektronski par. V običajni kovalentni vezi prispevata oba partnerja elektrone. Vez je dobila ime koordinativna oziroma semipolarna vez. Ligand je donor elektronskega para (Lewisova baza), centralni atom ali ion pa akceptor elektronskega para (Lewisova kislina).

V glavnem poznamo tri koncepte, s katerimi je možno vsaj deloma razložiti in napovedati njihove kemijske in fizikalne lastnosti: a) teorijo valenčnih vezi (VB), b) teorijo kristalnega polja CFT(v razširjeni obliki Teorijo polja ligandov, LFT) in c) teorijo molekulskih orbital (MO).

a) Teorijo valenčnih vezi smo omenjali v poglavju 4. Po analogiji s primeri navedenimi v 4. poglavju, je bistvo tega pristopa hibridizacija orbital centralnega iona. Karakterističen primer je izveden za ion Al^{3+} pri nastanku kompleksnega iona $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, §7.8.4. Velika pomanjkljivost tega koncepta je, da s težavo razloži magnetne lastnosti, ki so za nekatere koordinacijske spojine vitalnega pomena.
b) Teorijo kristalnega polja je uporabna pri razlagi magnetnih lastnosti koordinacijskih spojin. Ne samo to, tudi barvo koordinacijskih spojin je možno predvideti s to teorijo. Osnovna predpostavka tega modela je elektrostatska stabilizacija kompleksa in stabilizacija *d*-elektronov centralnega iona pod vplivom električnega polja ligandov.
c) Teorija molekulskih orbital, ki se uporablja pri razlagi koordinacijskih spojin, je od vseh treh pristopov najbolj primerna za kvantitativno obravnavo koordinacijskih kompleksov. Z razvojem računalnikov in programske opreme je danes možno izračunati in interpretirati elektronsko strukturo koordinacijskih spojin.

12.1.3 Cepitev *d*-nivojev in stabilizacija koordinacijskih spojin v luči kristalnega polja

Stabilizacija koordinacijske spojine oziroma centralnega iona je povezana z razporeditvijo *d*-elektronov po energijskih nivojih centralnega iona. Centralni atom ima *d*-elektrone, ki imajo enako energijo, če je atom izoliran. V primeru, ko je centralni atom pod vplivom električnega polja sosednjih atomov - ligandov, ki ga obdajajo, se energija *d*-orbital spremeni.

Gre za pojav, ko se zaradi elektrostatskega odboja med elektroni v *d*-orbitalah in nabojem ligandov energija *d*-orbital zaradi njihove različne orientacije v prostoru spremeni. Energije *d*-orbital, ki so najbolj izpostavljene elektrostatskemu odboju, tj. tistih *d*-orbital, ki so pri določeni koordinaciji ligandov usmerjene neposredno proti ligandom, se zvišajo, medtem ko se energije neizpostavljenih orbital, ki so usmerjene stran od njih, znižajo.

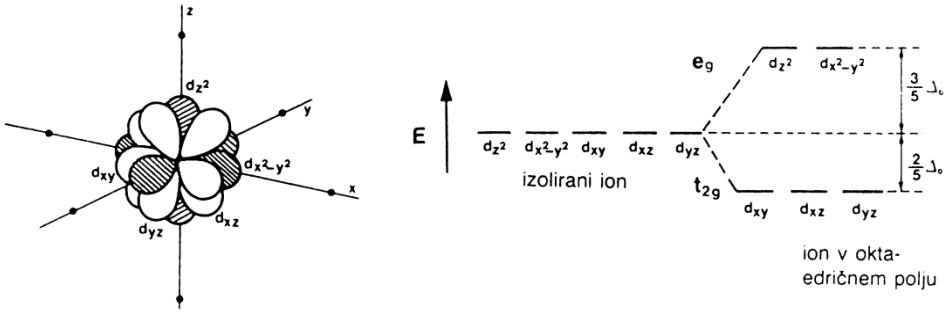
Oktaedrična porazdelitev in tetraedrična porazdelitev ligandov sta najobičajnejši. V oktaedričnem polju so po tem konceptu energije $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbital zvišane zaradi odboja z ligandi. Te orbitale so usmerjene vzdolž koordinatnih osi, na katerih so v oktaedrični koordinaciji tudi ligandi.

Negativni naboj ligandov in elektroni v *d*-orbitalah, ki so usmerjene proti ligandom v oktaedrični koordinaciji, povzroča odboj in zviša energijo teh orbital ter sili elektrone, da zapolnijo druge *d*-orbitale, ki so usmerjene v manj izpostavljene smeri in ne čutijo tako velikega elektrostatskega odboja, npr. d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. Te imajo v primeru oktaedrične koordinacije in ustreznega električnega polja nižjo energijo.

Do stabilizacije pride, ker so nižje ležeče orbitale bolj zasedene od ostalih. Kovina mora imeti najmanj enega in največ 9 elektronov od možnih desetih v *d*-podlupinah, če pričakujemo tovrstno stabilizacijo. Zaradi tega je stabilizacija kompleksov na osnovi polja ligandov možna le pri prehodnih elementih in je deloma odgovorna za večjo težnjo prehodnih kovin, da tvorijo komplekse, oziroma za večjo stabilnost koordinacijskih kompleksov prehodnih elementov z določenimi oksidacijskimi števili, npr. pri železu Fe^{+2}/Fe^{+3}, (glej § 12.1.4). Velikost stabilizacije prehodnih elementov je močno odvisna od števila elektronov v *d*-orbitalah ter od geometrije in jakosti polja ligandov.

V primeru, ko imamo tetraedrično porazdelitev ligandov, so najbolj izpostavljene d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-orbitale. Te so v tetraedrični simetriji orientirane proti električno nabitim ligandom in imajo, obratno kot v oktaedrični koordinaciji, višjo energijo.

Cepitev nivojev in ustrezna zasedba razcepljenih nivojev prispevajo tudi karakteristične lastnosti ionov, magnetni moment, barvo, strukturo in stabilnost kompleksa. Te lastnosti so odvisne od porazdelitve elektronov med energijskimi nivoji centralnega iona. Velikost razcepa $\Delta_o = EN_A$ kJ/mol je odvisna od jakosti električnega polja, ki ga ustvarjajo ligandi : $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O \approx O^{2-} < NCS^- < py \approx NH_3 < dipy < NO_2^- < CN^-$

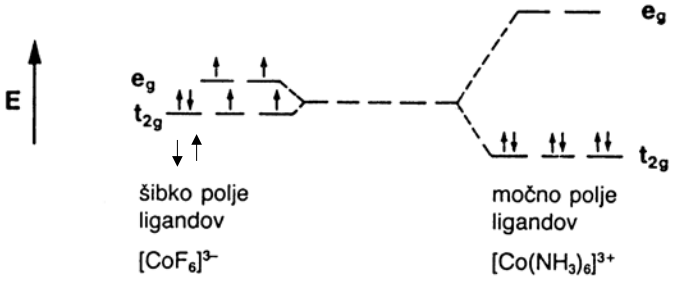


Slika 12.2: Razcep *d*-nivoja v oktaedričnem polju ligandov

Barva koordinacijskih spojin je odvisna od elektronskih prehodov med razcepljenimi energijskimi nivoji, ki jih običajno označimo kot t_{2g}, e_g, slika 12.2.

Koordinacijske spojine prehodnih elementov so skoraj vse obarvane, ker je energija prehoda v vidnem delu spektra. Če so vsi *d*-elektronski nivoji polni, do elektronskih prehodov ne more priti. Centralni ion ima v odvisnosti od ligandov lahko različno barvo, ker je velikost razcepa Δ_o odvisna od jakosti polja,

ki ga ustvarjajo ligandi. Na osnovi teorije kristalnega polja je možno razložiti tudi magnetne lastnosti koordinacijskih spojin.



Slika 12.3: Shematsko prikazani energijski nivoji *d*-elektronov v primeru močnega in šibkega oktaedričnega kristalnega polja

Elektroni se porazdelijo po energijskih nivojih in zasedejo najnižje energijske nivoje. Vendar v primeru, ko je razcep obeh energijskih nivojev relativno velik (npr. ligandi NH_3, CN^-), zapolnijo elektroni orbitale v parih in ne napolnijo ostalih više ležečih orbital. V primeru, ko je polje ligandov šibko (npr. v primeru ligandov F^-, OH^-), je razcep *d*-nivoja Δ_o majhen. Energija tega razcepa je primerljiva korelacijski energiji nastanka elektronskega para (↑↓).

Elektroni najprej vedno zapolnijo v skladu s Hundovim pravilom vse enake energijske nivoje posamično in šele nato tvorijo pare. V primeru, ko je razcep *d*-nivojev majhen, pa bodo raje zapolnili posamično vse višje ležeče energetske nivoje kot pa tvorili elektronske pare. Rezultat take porazdelitve so nesparjeni elektroni z nekompenziranim spinom in z ustreznim magnetnim momentom. V tem primeru ima lahko centralni ion magnetni moment in spojina bo paramagnetna.

12.1.4 Stabilnost koordinacijskih spojin in značilne kemijske reakcije

Stabilnost koordinacijskih spojin je povezana z njihovim obnašanjem v kemijskih reakcijah. Običajno obravnavamo dva načina stabilnosti, tj termodinamsko in kinetično stabilnost. Pri termodinamski stabilnosti proučujemo spremembe proste entalpije in konstanto disociacije:

$$\Delta G = -RT\ln K$$

$$[M\,L_n]^{x+} \rightleftarrows M^{x+} + nL \qquad K = [M^{x+}][L]^n / [ML_n]^{x+}$$

Sprememba prosta entalpije ΔG je neposredno povezana s konstanto disociacije (K). Majhna konstanta disociacije ($\ln K < 0$) je povezana s pozitivno spremembo proste entalpije za reakcijo disociacije, spojina bo stabilna.

Preglednica 12.1: Konstante disociacije nekaterih znanih kompleksov

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$K = 8\times10^{-15}$
$[Ag(NH_3)_2]^{+} \rightleftarrows Ag^{+} + 2NH_3$	$K = 6\times10^{-9}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$	$K = 2\times10^{-54}$
$[Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4CN^-$	$K = 5\times10^{-31}$
$[Ag(CN)_2]^{-} \rightleftarrows Ag^{+} + 2CN^-$	$K = 1\times10^{-20}$

Naslednji aspekt stabilnosti je kinetična stabilnost. Pri tem bomo omenili primer iz poglavja o kinetiki in tam opisano primerjavo med reakcijami sinteze NO_2 in H_2O. Kompleks je lahko termodinamsko nestabilen, vendar je kinetično stabilen in ne bo disociiral, podobno kot zmes vodika in kisika, ki je termodinamsko nestabilna, vendar je kinetično stabilna. Zato uporabljamo mnogokrat izraz inerten za termodinamsko stabilen kompleks in izraz labilen za kinetično nestabilen kompleks.

Kompleksi disociirajo po stopnjah. Vsaka individualna stopnja ima svojo konstanto disociacije K_1, K_2, K_3. Ne smemo pričakovati, da bo v vodni raztopini disociacija $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksa potekala po shemi:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad \rightleftarrows \quad Cu^{2+} + 4NH_3$$

marveč bo potekala po več individualnih stopnjah.

K termodinamski stabilnosti koordinacijskih spojin prispeva mnogo faktorjev. Med njimi ima ionski potencial (ionska moč) centralnega iona (q/r) odločilno vlogo. Za dvovalentne katione prve prehodne skupine je vrstni red termodinamske stabilnosti naslednji:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

S teorijo kristalnega polja je možno razložiti stabilnost nekaterih koordinacijskih spojin, zlasti tistih s centralnimi ioni omenjenimi zgoraj.

Vrednost konstante disociacije se zmanjšuje z naraščanjem števila ligandov. Podlaga za tako sklepanje je dejstvo, da se zaradi zmanjševanja efektivnega naboja centralnega iona, na katerega so že vezani ligandi, in tudi zaradi steričnih ovir, naslednji ligandi težje vežejo.

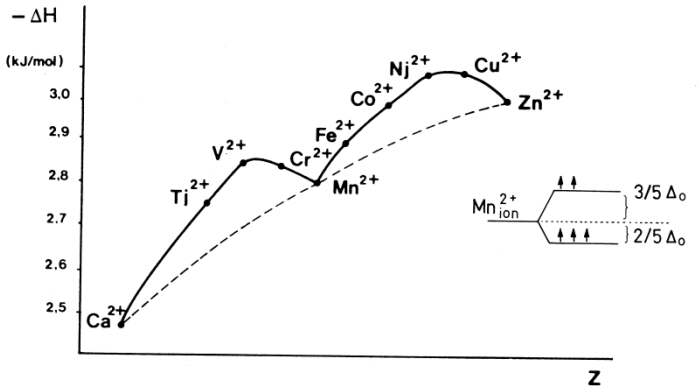
Celotna konstanta disociacije je produkt konstant posameznih stopenj. Pomemben proces pri nastanku koordincijske vezi je izmenjava koordiniranih molekul vode z drugimi ligandi. Neposredna zveza med strukturo in stabilnostjo koordinacijske spojine ni ugotovljena, je pa znano, da lahko s teorijo kristalnega polja razložimo povečano stabilnost nekaterih koordinacijskih spojin.

Povečano stabilnost nekaterih koordinacijskih spojin prehodnih elementov je možno razložiti s teorijo polja ligandov (kristalnega polja), če upoštevamo dejstvo, da elektroni v energetsko nižjih (stabilnejših) t_{2g} – orbitalah prispevajo k nižji celotni energiji. Pri tem imamo v mislih oktaedrično koordinirano kompleksno spojino, pri kateri je centralni ion v oktaedričnem poju, ki ga povzroča električni naboj ligandov. Na sliki 12.4 je grafično prikazana sprememba hidratacijskih entalpij kationov M^{2+} v prvi vrsti prehodnih elementov. Ta je v posredni zvezi s stabilnostjo akva-spojine $[M(H_2O)_6]^{2+}$

$$\Delta G = \Delta H_{hidrt.} - T\,\Delta S_{hidrt.} \quad \text{in} \quad \Delta H_{hidrt.} < 0$$

Dodatna stabilnost akva-spojine je odvisna od porazdelitve elektronov po orbitalah razcepljenih energijskih nivojev *d*-orbital v centralnem atomu. Hidratacijska entalpija ionov Ti^{2+} in zlasti V^{2+} je večja od pričakovane, medtem ko je hidratacijska entalpija iona Mn^{2+} enaka pričakovani. Večja hidratacijska entalpija pomeni večjo stabilnost akva-kompleksa. Po enostavnem premisleku bi morala hidratacijska entalpija naraščati z vrstnim številom, saj se pri enakem naboju radij zmanjšuje. To v bistvu povečuje električno polje okrog centralnega iona oziroma moč iona se povečuje, kar ima za posledico, da je vezan sloj vode debelejši. Pri tem se sprošča tudi večja energija hidratacije $\Delta H_{hidrt.}$. Meritve kažejo, da so hidratacijske energije večje od pričakovanih in tudi stabilnost je večja od pričakovane. Večjo stabilnost Ti^{2+} in V^{2+} lahko razložimo na osnovi dejstva, da imata omenjena iona v akva-spojinah dva elektrona (ion Ti^{2+}) in in tri elektrone (ion V^{2+}), v t_{2g} orbitalah, ki so energetsko nižje.

V primeru Mn^{2+}, ko so zasedeni vsi nivoji (tj. dva z višjo in trije z nižjo energijo), je sprememba energije zaradi razcepa nivojev nič, saj velja $3\times2/5\ \Delta_o = 2\times3/5\Delta_o$, slika 12.4. Zato se izračunana hidratacijska entalpija ujema z izmerjeno. Podobno opazimo v primeru Zn^{2+}. V tem primeru ne pride do stabilizacije, ker ima cink polno *d*-lupino (d^{10}) in v bistvu porazdelitev elektronov po razcepljenih *d*-nivojih odpade. Ion kalcija pa sploh nima na razpolago ustreznih *d*-elektronov.



Slika 12.4: Hidratacijska entalpija za ione M^{2+} prve prehodne vrste in shematsko prikazana porazdelitev petih valenčnih elektronov iona Mn^{2+} po razcepljenih *d*-nivojih v polju ligandov

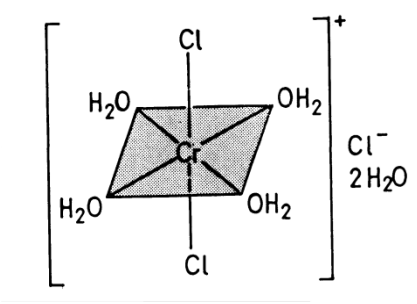
12.1.5 Izomerija koordinacijskih spojin

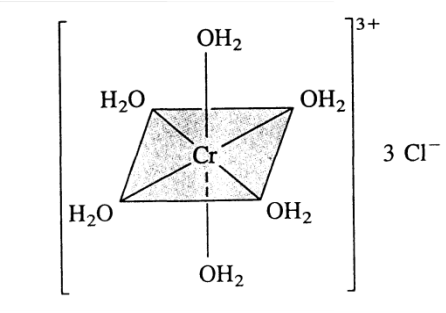
Direktna vezava centralnega iona in njegovo koordinacijsko število sta odgovorna za mnogo zanimivih lastnosti koordinacijskih spojin. Koordinacijski števili 4 in 6 sta najbolj zastopani v kemiji koordinacijskih spojin. Vendar so pogosta tudi koordinacijska števila od 2 do 10. Tesno povezane z geometrijo koordinacijskih spojin so njihove stereokemijske značilnosti. V primeru, ko sta možni dve ali več porazdelitev ligandov v koordinacijskem kompleksu, nastanejo izomeri, oziroma, če je prostorski razpored ligandov pri spojinah z enako sestavo različen, dobimo izomere.

Spojine s koordinacijskimi števili 4 lahko npr. obstajajo v dveh geometrijskih oblikah(izomerah): v obliki tetraedra ali v kvadratno planarni obliki. Zgradbo prve koordinacijske spojine lahko razložimo s tetraedrično hibridizacijo sp^3, medtem ko lahko zgradbo druge oblike spojine razložimo s planarno kvadratno hibridizacijo sp^2d.

Poznamo več vrst izomerij: hidratacijska, ionizacijska, geometrijska, koordinacijska in optična.

Hidratacijska izomerija

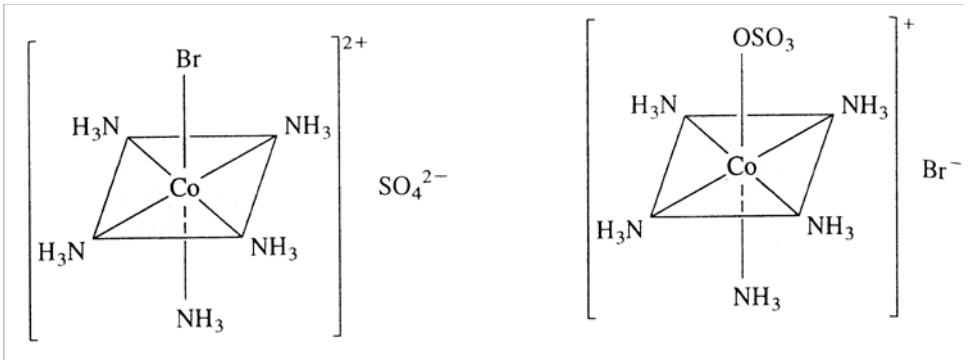




$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

tetraakvadikloridokromov(III) klorid dihidrat (zelen) heksaakvakromov(III) klorid (vijoličast)

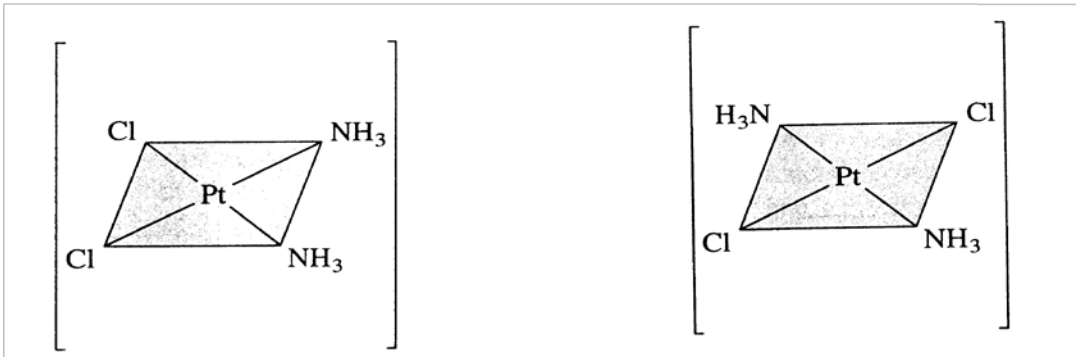
Ionizacijska izomerija



$[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$

pentaaminbromokobaltov(III) sulfat (vijoličast) pentaaminsulfatokobaltov(III) bromid (rdeč)

Geometrijska izomerija

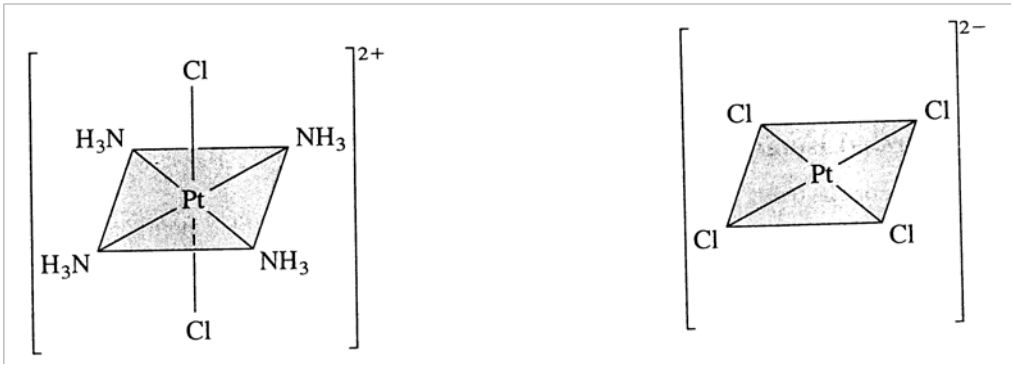


cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

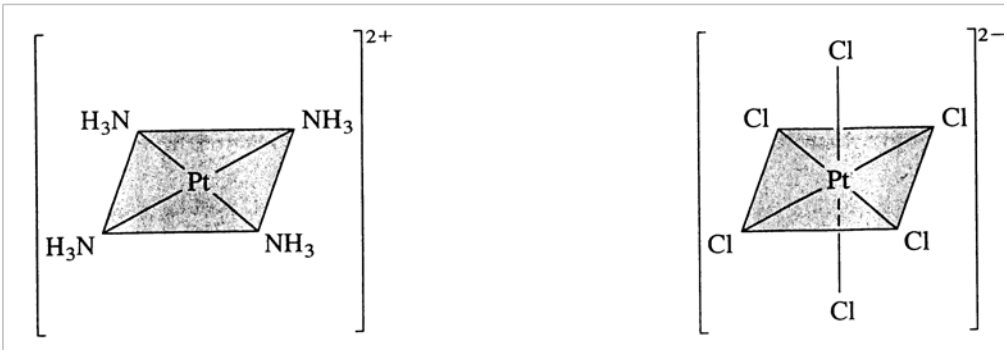
cis-diamindikloridoplatina(II) (oranžen) *trans*-diamindikloridoplatina(II) (rumen)

Koordinacijska izomera

med $[PtCl_2(NH_3)_4]^{2+}[PtCl_4]^{2-}$ in $[Pt(NH_3)_4]^{2+}[PtCl_6]^{2-}$



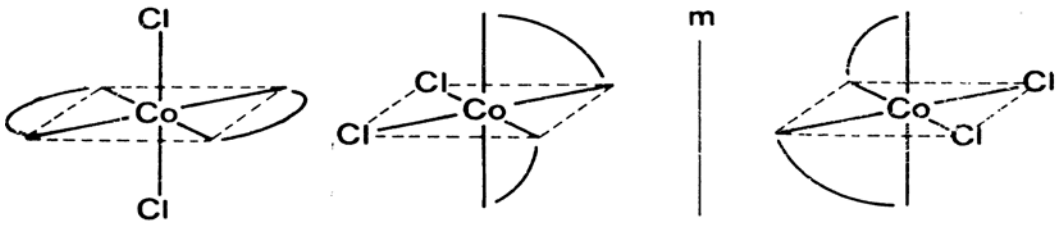
$[PtCl_2(NH_3)_4]^{2+}$tetraamindikloridoplatinov(II) $[PtCl_4]^{2-}$ tetrakloridolatinat(II)



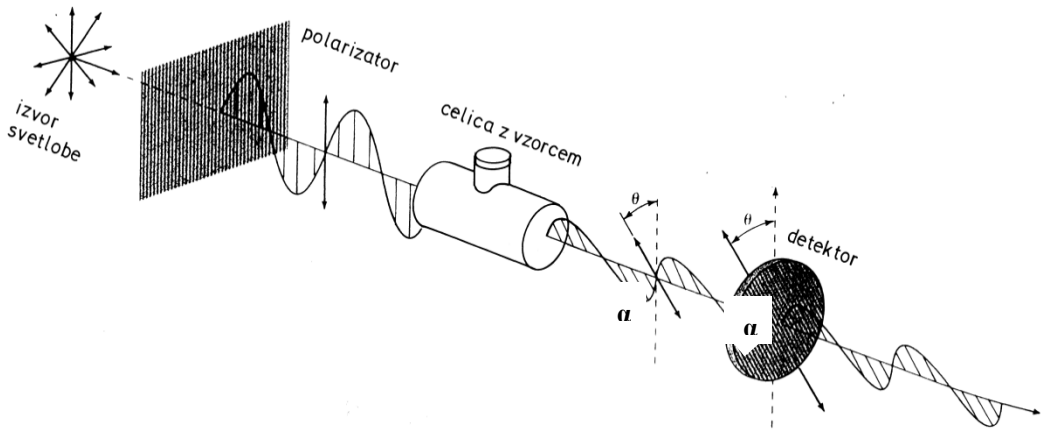
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ tetraaminplatinov(II) $[PtCl_6]^{2-}$ heksakloridoplatinat(IV)

Optična izomerija

Optična izomerija je pogosta pri oktaedričnih koordinacijskih spojinah in deloma pri tetraedričnih. Koordinacijski spojini z enako sestavo imata prostorski razporeditvi ligandov, katerih ena je zrcalna slika druge. Slika prikazuje optično aktivni *cis*-izomer.



Slika 12.5: Zgradba trans-izomera in cis-izomera $[CoCl_2(en)_2]Cl$, ki je optično aktiven



Slika 12.6: Shema, ki prikazuje učinek optično aktivne snovi na polarizirano svetlobo

Optično aktivna snov rotira ravnino polarizirane svetlobe za kot α, če prehaja svetloba skozi optično aktivno snov. Poznamo desnosučne in levosučne optično aktivne snovi.

12.1.6 Nomenklatura koordinacijskih spojin

Centralni atom pišemo v formuli na prvem mestu. Koordinacijski ion oziroma molekulo pišemo v oglatem oklepaju. Ime kovine v kationu ima končnico –ov (-ev) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ – tetraakvadikloridokromov(III) klorid, ime kovine v anionu ima končnico -at: $K[CrF_4O]$ - kalijev tetrafluoridooksidokromat(V). Ime kovine v molekularni koordinacijski spojini nima končnice. Vrstni red ligandov pišemo po abecednem redu. Poimenujemo jih tudi po abecednem redu: $K_2[Cr(CN)_2(NH_3)O_2(O_2)]$ - kalijev amindicianidodioksoperoksokromat(VI). Negativni ligandi imajo končnico –o (-ido, -ato): F^- - fluorido, S_2^{2-} - disulfido. Nevtralni ligandi nimajo končnice: NH_3 - amin, H_2O - akva. Pozitivni ligandi imajo končnico –ium. Pri označevanju števila ligandov uporabljamo grške številnike: $K[AgF_4]$ - kalijev tetrafluoridoargentat(III).

12.2 Kelatni učinek in uporaba kompleksnih spojin

Različni ligandi se vežejo z različno jakostjo. Preseneča sorazmerno velika konstanta stabilnosti kelatnih ligandov. Ti so običajno velike organske molekule, ki tvorijo več vezi s centralnim ionom. Ti večvezni ligandi se vežejo na centralni atom preko dveh ali več donorskih atomov (etilendiamin ali etan-1,2-diamin).

Veliko povečano stabilnost kompleksa pripisujemo kelatnemu učinku. Pri zamenjavi liganda se sprosti več molekul ligandov iz prvotne koordinacijske sfere centralnega iona. Pri tem se poveča entropija sistema ter stabilnost nastalega kompleksa. Kelatni učinek je pomemben v analizni kemiji in biologiji.

Značilna rdeča barva pri dodatku butandion-dioksimov preiskovanim raztopinam z nikljevimi ioni nastane bisdimetilglioksimnikelj(II), slika 16.1, ki je dokaz za Ni^{2+}.

Intenzivna rdeča barva kompleksnega pentaakvatiocianatnegaželezovega(III) iona $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ je značilna za Fe^{3+} ione (§ 16.6.8).

Za odstranjevanje kalcijevih ionov iz vode lahko uporabimo reagent EDTA (etilendiamintetraocetna kislina), ki ga običajno označimo s formulo H4Y. Ta obda kalcijeve ione in tvori zelo stabilen kompleks

$$Ca^{2+}_{(aq)} + H_4Y_{(aq)} \rightarrow CaH_2Y_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}.$$

Tudi hemoglobin in klorofil imata značilno rdečo oziroma zeleno barvo, ki je posledica vezave štiriveznih porfirinskih obročev z železom oziroma magnezijem.

V analitski kemiji ločujemo ione na osnovi topnosti njihovih koordinacijskih spojin. Iona Ag^+ in Hg_2^{2+} se obarjata kot AgCl in Hg_2Cl_2. Z dodatkom amoniaka lahko AgCl spremenimo v topen kompleks $[Ag(NH_3)_2]^+$, Hg_2Cl_2 pa v netopno zmes NH_2Hg_2Cl in Hg, tako lahko ločimo oba elementa.

Podobno kemijsko ločitev lahko opravimo z Zn^{2+} in Al^{3+}. Z amoniakom tvorimo topen kompleks $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, aluminij z amoniakom ne tvori kompleksa temveč netopen produkt $Al(OH)_3(H_2O)_3$.

Ioni bakra Cu^{2+} tvorijo intenzivno modro barvo v kompleksu z amoniakom $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Kobaltov(II) ion tvori tetraedrični kompleksni anion $[CoCl_4]^{2-}$, ki je modre barve. Če kloridne ione zamenjamo z molekulami vode, se spremeni barva v rožnato:

$$[CoCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l) \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq)$$

Ta sprememba lahko služi za test vlažnosti. V eksikatorju spremeni silikagel prepojen s to spojino barvo iz modre v rožnato, če je vlažen.

Pomemben moder kompleks je berlinsko modrilo, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, ki se je uporabljalo za barvanje vojaških uniform in pri kopiranju načrtov.

13 ZGRADBA KRISTALOV

13.1 Kristali

Trdne snovi so lahko v neurejenem (amorfnem) ali pa v urejenem stanju. Amorfno je na primer steklo. Večina trdnih snovi je v kristalnem stanju, za katerega je značilen periodičen razpored gradnikov. Njihova osnovna značilnost je urejenost in ponovljivost. Model kristalne mreže je prostorska mreža, sestavljena iz točk. Vsaka točka v mreži ima enako okolico. V primeru, ko vsako točko zaseda en atom, dobimo model kristalne mreže. Kristal opišemo navadno tako, da kot osnovno celico navedemo značilno razporeditev najmanjše ponovljive skupine atomov v mreži. Osnovna celica ima vse značilnosti kristala.

Ravne ploskve, ki omejujejo kristale, so posledica pravilne notranje zgradbe kristalov. Pri proučevanju kristalov uporabljamo simetrijske elemente. Ti simetrijski elementi se v prostoru ponavljajo glede na štiri osnovne simetrijske elemente in njihove kombinacije: translacija, zrcaljenje skozi ravnino, rotacija in inverzija

V tridimenzionalnem prostoru imajo osnovne celice lahko le šest različnih oblik – kristalnih sistemov (singonij).

triklinski

$$a \neq b \neq c \qquad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{o}$$

monoklinski

$$a \neq b \neq c \qquad \alpha = \gamma = 90^{o} \qquad \beta \neq 90^{o}$$

ortorombski

$$a \neq b \neq c \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$$

tetragonalni

$$a = b \neq c \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$$

heksagonalni

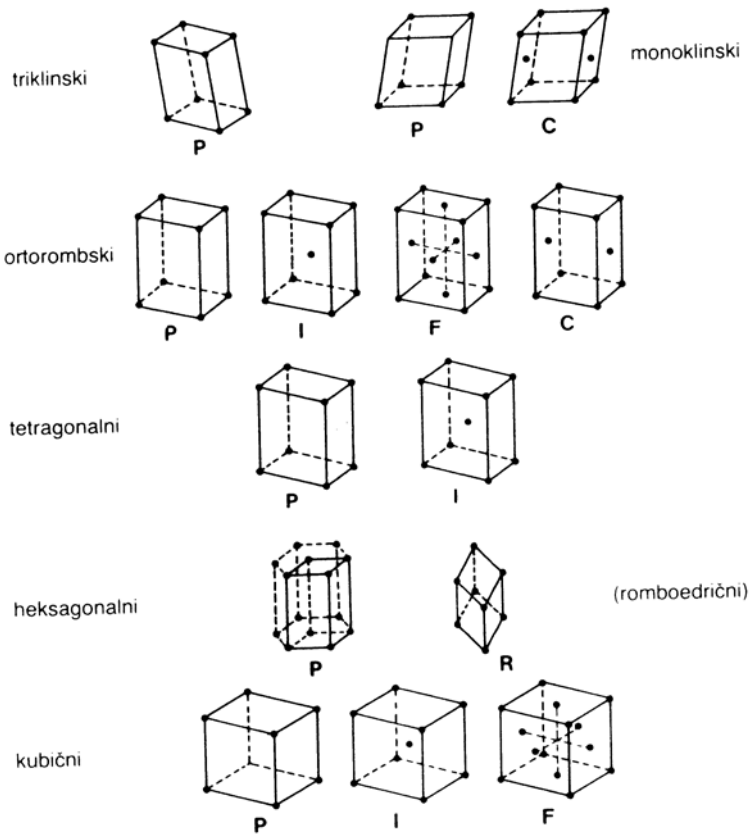
$$a = b \neq c \qquad \alpha = \beta = 90^{o} \qquad \gamma = 120^{o}$$

kubični

$$a = b = c \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$$

Glede na simetrijski kriterij imamo štiri tipe osnovnih celic: primitivno (P), telesno centrirano (I), ploskovno centrirano (F) in celico s centriranima dvema nasprotnima ploskvama (A, B, C). Ob upoštevanju šestih kristalnih sistemov in možnih tipov osnovnih celic dobimi 14 osnovnih Bravaisovih celic (slika 13.1).

Vsak objekt ima simetrijo ene od 32 kristalografskih točkovnih skupin. Točkovna skupina je kombinacija treh osnovnih simetrijskih elementov (rotacije, refleksije in inverzije). Ob upoštevanju simetrijskih elementov točkovnih skupin in 14 Bravaisovih mrež dobimo 230 možnih kombinacij, ki jih imenujemo prostorske skupine.



Slika 13.1: Osnovne celice in kristalni sistemi

13.2 Uklon rentgenskih žarkov

Osnove strukturne analize z rentgensko difrakcijo temeljijo na valovnem značaju rentgenskih žarkov in njihovih interakcijah s periodično ponavljajočo se atomsko mrežo. Rentgenski (RTG) žarki se pod vplivom atomov v kristalu uklanjajo in interferirajo v točno določenih smereh. Atomi postanejo pod vplivom vpadnega snopa rentgenskih žarkov sami vir valovanja z enako valovno dolžino. Žarki, ki se sipljejo na atomu v snovi, imajo lastnosti elektromagnetnega valovanja.

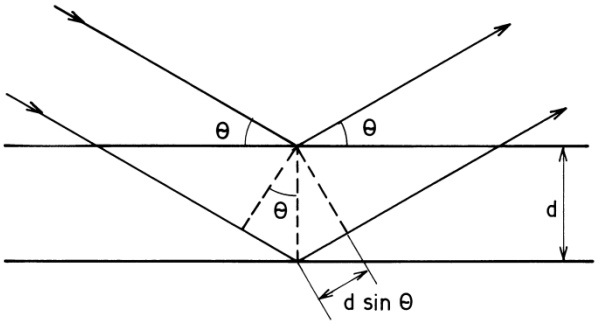
Atomi v snovi so električni sistemi na nanonivoju, ki ga zunanje elektromagnetno polje visoke energije popači, tako da se elektroni v atomih med seboj razmaknejo. Ker so atomi v kristalni snovi razporejeni v periodične nize, lahko elektroni zanihajo z enako frekvenco kot elektromagnetno valovanje vpadnega rentgenskega snopa, to pa povzroči emitiranje rentgenskega sevanja.

Odboj rentgenskih žarkov na kristalnih ploskvah je v bistvu absorpcija in nato emisija rentgenskega sevanja. Uklonjeni snop rentgenskih žarkov je v prostoru koherenten, kar omogoča medsebojno interferenco. Za interferenčne ojačitve prvega reda velja, da je uklonski kot vpadnega žarka glede na kristalno ravnino enak uklonskemu kotu emitiranega (odbitega) žarka. Do uklona rentgenskega žarka pride samo na snoveh, pri katerih so razdalje med osnovnimi gradniki velikosti valovne dolžine vpadnega žarka. V kristalih je razdalja med gradniki velikosti valovne dolžine vpadne svetlobe. Če uporabimo rentgensko cev z bakreno katodo, imajo rentgenski žarki karakteristično valovno dolžino $\lambda_{cu} = 1{,}542 \cdot 10^{-10}$ m.

S pomočjo Braggovega zakona lahko s preprosto zvezo med vpadnim kotom in odbojnim kotom rentgenskih žarkov ter povišano intenziteto določimo osnovne vrednosti razdalj znotraj kristala, ki ga preiskujemo. Difrakcijo od vzporednih mrežnih ravnin, ki so med seboj oddaljene za vrednosti reda velikosti $d\ 10^{-10}$m, lahko izrazimo z Braggovim pogojem:

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

Pri tem je d razdalja med kristalnimi ravninami, nλ celoštevilčni mnogokratnik valovne dolžine odbitega rentgenskaga sevanja in θ je kot med vpadnim žarkom in horizontalnimi mrežnimi ravninami. Slika 13.2 prikazuje shemo interference sipanih rentgenskih žarkov in Braggov pogoj za konstruktivno interferenco.



Slika 13.2: Braggov pogoj in uklon rentgenskih žarkov na kristalu

13.3 Oznake kristalnih ravnin

Razporeditev atomov v osnovni celici opišemo s koordinatami. Koordinatno središče izberemo v poljubni točki (000). Mesta drugih atomov označimo glede na izhodišče s splošno oznako (u,v,w). Položaj atomov v osnovni celici izražamo z deležem roba osnovne celice. Atom v centru celice ima koordinate (1/2, ½, 1/2) in atom, ki je diagonalno nasproten izhodišču, ima koordinate (1, 1, 1).

Smeri v kristalih označujemo z oglatim oklepajem. Smer [1 1 1] povezuje točko (1 1 1) z izhodiščem. Tudi točko (1/2 1/2 1/2) in (3 3 3) povezuje z izhodiščem ista smer. Če poteka smer v smeri negativne osi, to zaznamujemo z minusom [−1 1 1].

Za lažje proučevanje kristalnih struktur je pomemben formalizem predstavitve kristalografskih ravnin. V ta namen so vpeljali oznake ravnin, tj. Millerjeve indekse, ki označujejo odseke na kristalnih oseh. Splošna oznaka indeksov ravnin je (*h, k, l*). Ta način označevanja ravnin omogoča enostavno določanje lege ravnin iz rentgenskih meritev.

Določitev Millerjevih indeksov poteka po naslednji shemi:

a) ravnini določimo presečišča na kristalografskih oseh,

b) določimo obratne vrednosti,

c) najdemo najmanjši skupni imenovalec,

d) Millerjevi indeksi so števci dobljenih ulomkov.

Neka ravnina seka os x v razdalji 1 enote od izhodišča, os y v razdalji 1/2 enote od izhodišča in je vzporedna z osjo z (tj. seka jo v neskončnosti). Presečišča te ravnine so (1, ½, ∞). Obratne vrednosti indeksov so (1, 2, 0). Tako pripadajo presečiščem 1, 1, 1/2 in 1, 1, ∞ ravnine (1, 1, 2) in (1, 1, 0).

Enote velikosti odsekov so lahko enake kot v kubičnih strukturah ali pa različne kot v primeru triklinske strukture. Vzporedne ravnine imajo enake oznake. Ravnini (1, 1, 3) in (2, 2, 6) imata isto orientacijo. Ravnine z negativnim odsekom označimo s predznakom k indeksu, kot na primer (−1, −1, −2).

Pri določanju kristalnih struktur so pomembne razdalje med ravninami. Označujemo jih z *d*. Oznaka d_{hkl} predstavlja razdaljo med ravninami na pravokotni osi, ki veže ravnine s koordinatnim izhodiščem. Pri obravnavanju struktur kristalov so pomembne razdalje med kristalnimi ravninami *d*. Običajno jih označimo z d_{hkl}, pri čemer pomenijo *h, k, l* Millerjeve indekse. Povezavo razdalje med ravninami d_{hkl}, Millerjevimi indeksi *hkl* in konstantami osnovne celice *a, b* in *c* dobimo lahko iz ustrezne geometrijske sheme na sliki 13.4.

Na osnovi pravila o pravokotnih trikotnikih lahko napišemo enakost

$$d/(ah^{-1}) = bk^{-1}/\,[(a/h)^2 + (b/k)^2]^{1/2}$$

$$d^2 = 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2]$$

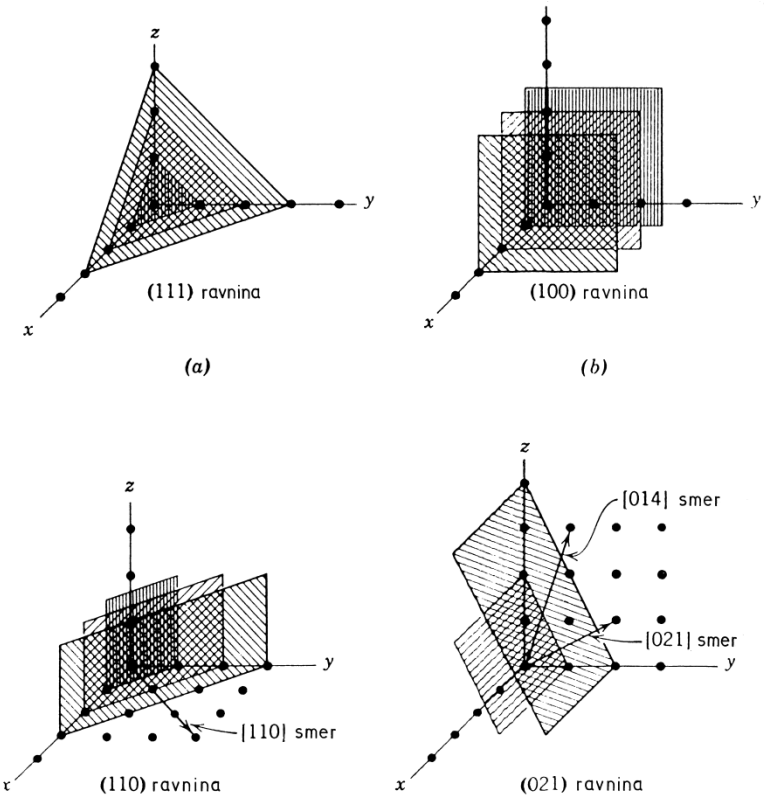
na enak način lahko izvedemo podobno zvezo v treh dimenzijah:

$$d^2_{hkl} = 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]$$

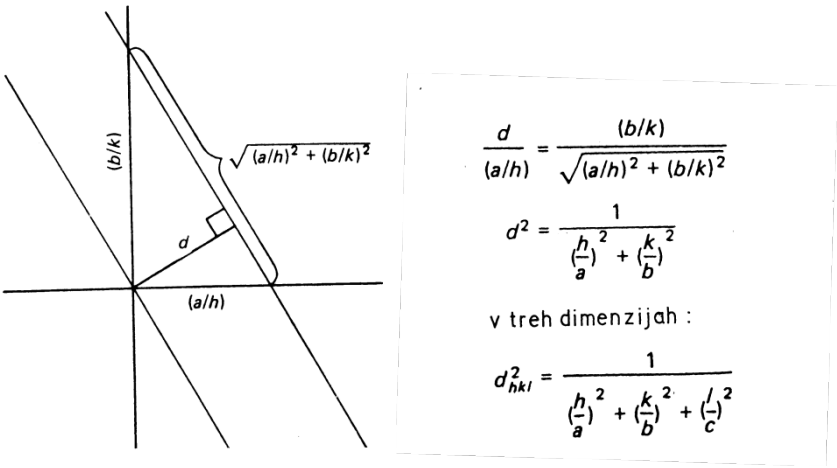
V primeru kubičnega sistema, kjer velja $a = b = c$, dobi zveza med stranico osnovne celice a, razdaljo med ravninami d in Millerjevimi indeksi hkl naslednjo obliko:

$$d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$$

Pri ploskovno centrirani kocki je razdalja med ravninami hkl (2 2 0), $d_{220} = (a^2/8)^{1/2}$.



Slika 13.3: Millerjevi indeksi in smeri v kristalu



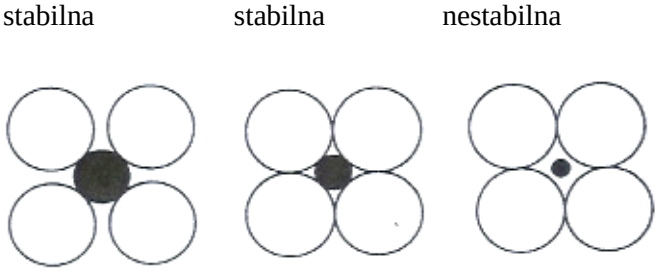
Slika 13.4: Geometrijska shema povezave med indeksi kristalnih ravnin *hkl* in razdaljo med njimi za ortogonalni sistem

13.4 Vrste kristalnih struktur

Kristalna struktura neke snovi je v veliki meri odvisna od tipa vezi in od privlačnih sil med strukturnimi enotami. Privlačne sile so lahko omejene na določeno smer v kristalu, kot je to primer pri tipičnih kovalentnih vezeh ali pa delujejo v vseh smereh enakomerno kot pri ionskih vezeh oziroma ionskih kristalih, kovinah in pri van der Waalsovih silah.

Pomeben faktor, ki določa strukturo kristala, je tudi je sestava kristala. V enostavnih primerih imamo lahko sestavo AB ali AB_2, pri čemer pa so lahko v strukturi tudi večatomni ioni kot npr. NH_4^+, SO_4^{2-} in podobno.

V ionskih kristalih, v katerih so enostavni ioni povezani s pretežno elektrostatskimi silami, so strukture razmeroma enostavne. V taki strukturi je koordinacijsko število iona odvisno od razmerja velikosti ionov. Za stabilno strukturo mora razmerje med velikostjo kationa in aniona (r_+/r_-) ustrezati geometrijskemu faktorju, značilnemu za dano kristalno strukturo, glej § 5.2 in sliko 5.11.



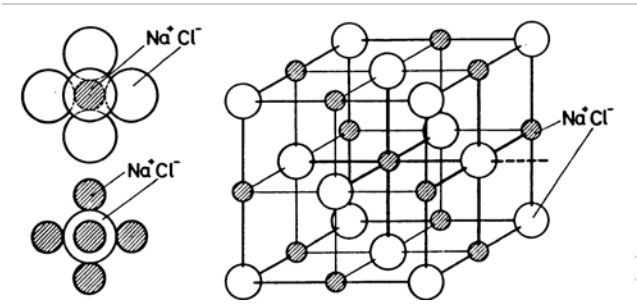
Slika 13.5: Stabilna in nestabilna koordinacija v ionskih kristalih

To razmerje je za različne strukture različno in je za tetraedrično koordinacijo (4) najmanj $r_+/r_- = 0{,}225$, za oktaedrično koordinacijo (6) najmanj $r_+/r_- = 0{,}41$, za koordinacijo 8 (kocka) najmanj $r_+/r_- = 0{,}73$ ter najmanj $r_+/r_- = 0.65$ za dodekaedrično kordinacijo (12). Najpogostejša koordinacijska števila v ionskih strukturah so 8, 6 in 4. To so števila, ki ustrezajo koordinacijskim poliedrom kocki, oktaedru in tetraedru.

13.4.1 Pregled najpomembnejših vrst kristalnih struktur

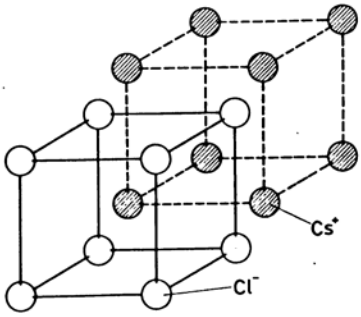
Strukture poimenujemo običajno po snoveh, pri katerih so te strukture prvič ugotovili. Tako poznamo natrij-kloridno strukturo (NaCl), cezij-kloridno strukturo (CsCl), sfaleritno strukturo (cinkov sulfid), fluoritno strukturo (kalcijev fluorid, CaF_2), rutilno strukturo (titan(IV) oksid, TiO_2), perovskitno strukturo (kalcijev titanat(IV), $CaTiO_3$) in spinelno strukturo ($MgAl_2O_4$).

Strukturo natrijevega klorida imajo mnogi ionski kristali s sestavo AB npr. CaO, SrO, BaO, MnO, FeO….). Razmerje radijev v NaCl je $r_+/r_- = 0{,}52$. Tako razmerje radijev omogoča, da je okoli vsakega natrijevega iona 6 kloridnih ionov in obratno, to pomeni, da je koordinacija v strukturi natrijevega klorida 6 : 6. Na ta način nastane struktura, ki ima zgradbo ploskovno centrirane kocke, slika 13.6.



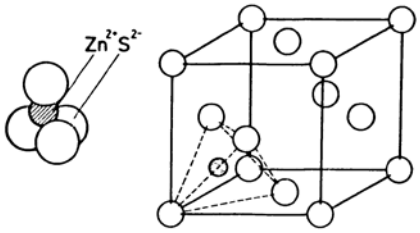
Slika 13.6: Struktura natrijevega klorida

V primeru, ko se ioni med seboj po velikosti močno razlikujejo, postane stabilnejša struktura tipa CsCl. Struktura cezijevega klorida je karakterizirana z visokim razmerjem med premerom ionov $r_+/r_- = 0{,}93$. To razmerje radijev omogoča koordinacijo osem, struktura v cezijevem kloridu ima koordinacijo 8 : 8, slika 13.7.



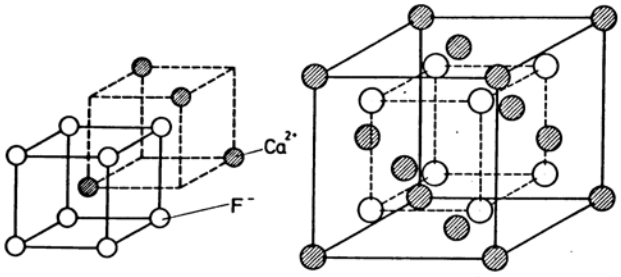
Slika 13.7: Struktura cezijevega klorida

Struktura sfalerita (ZnS), slika 13.8, je določena z razmerjem radijev $r_+/r_- = 0{,}40$. Ta velikost razmerja radijev ionov omogoča, da je okoli cinka koordinacija štirih ionov S^{2-} in obratno. Slika 13.8 prikazuje tetraedersko razporeditev ionov S^{2-}. V središču teh tetraedrov se nahajajo ioni cinka Zn^{2+}.



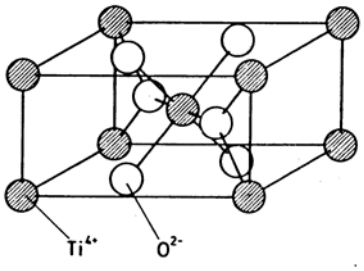
Slika 13.8: Struktura sfalerita (ZnS)

Za strukturo fluorita (CaF_2), slika 13.9, je značilno razmerje radijev $r_+/r_- = 0{,}73$ in stehiometrija 1 : 2. Razmerje radijev omogoča koordinacijo Ca^{2+} z 8 fluoridnimi ioni. Zaradi stehiometrije je F^- koordiniran s štirimi Ca^{2+}. Koordinacija strukture je zaradi tega 8 : 4. Ioni F^- so razvrščeni v oglišča kocke, medtem ko je za razliko od CsCl samo polovica oglišč kocke zapolnjena z atomi Ca^{2+}.



Slika 13.9: Struktura fluorita (CaF_2): a) predstavljena na osnovi strukture CsCl in b) na osnovi strukture sfalerita

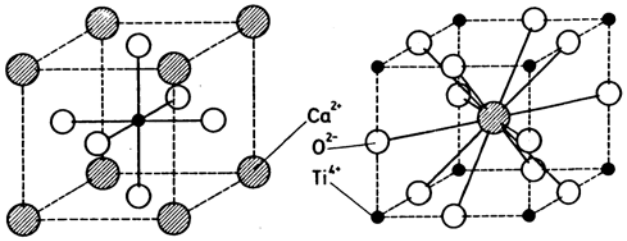
Za strukturo rutila (TiO_2), slika 13.10, je značilna koordinacija 6 : 3, ki jo določa razmerje radijev r_+/r_- = 0,49 in stehiometrija kristala 1 : 2. Zaradi tega bo vsak ion Ti^{4+} obdan s šestimi ioni O^{2-} in vsak kisikov ion O^{2-} obdan s tremi ioni Ti^{4+}, ki so razvrščeni v ogliščih prostorsko centrirane kocke.



Slika 13.10: Struktura rutila (TiO_2)

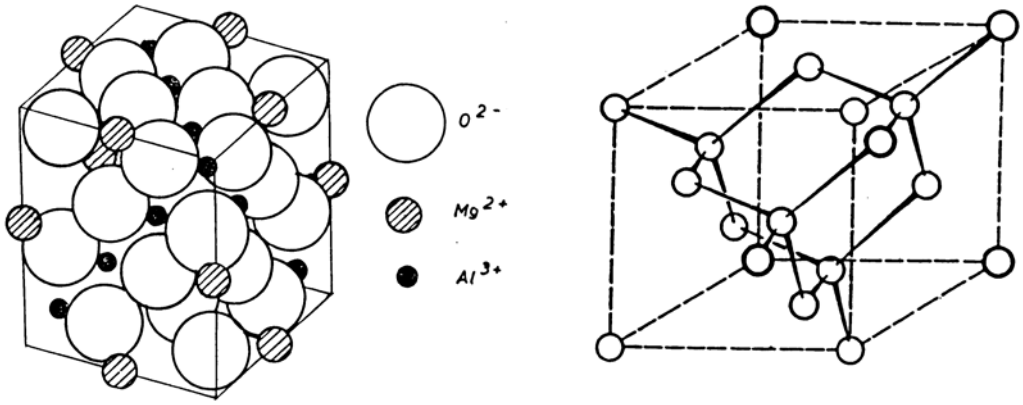
Struktura perovskita ($CaTiO_3$) je ena izmed tipičnih struktur mešanih oksidov, ki vsebujejeo v kristalni rešetki dve vrsti kationov. Manjši kationi Ti^{4+} so razvrščeni v središču prostorsko centrirane kocke, v ogliščih pa se nahajajo ioni Ca^{2+}. Koordinacija ionov je razvidna iz slike 13.11.

Perovskiti titanatov $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ so tehnično pomembna skupina ternarnih oksidov. Značilno za to strukturo je oktaedrično koordiniran kation z manjšo velikostjo, tj. Ti^{4+}, ki omogoča mehanizem spontane polarizacije in feroelektričnost. Nekatere od teh spojin so pomembne v elektroniki, ker imajo feroelektrične lastnosti.



Slika 13.11: Struktura perovskita ($CaTiO_3$): a) koordinacija titana in b) koordinacija kalcija

Velika skupina ternarnih oksidov s splošno formulo AB_2O_4 ima strukturo minerala spinela, $MgAl_2O_4$, v kateri tvorijo atomi kisika gost kubičen sklad. V spinelu sta del oktaedrskih mest in del tetraedrskih mest zasedena s kationi. Spinelno strukturo imajo mnoge ternarne oksidne spojine $CaAl_2O_4$, $MeFe_2O_4$ (Me = Mn, Zn, Co, Cr, Ni, Cu ..). Spineli na osnovi železovega oksida so ferimagnetni in so zato tehnično zelo pomembni materiali.



a) b)

Slika 13.12: a) struktura spinela in b) diamanta

Velika večina struktur, ki so pomembne za kemijo in mineralogijo, je odvisna od resonace med ionsko in kovalentno strukturo. Ionski značaj prevladuje v soleh, kovalentni pa v bolj zapletenih strukturah. Kovalentna vez prevladuje v relativno majhnem številu kristalov.

Najpopolnejši primer take strukture je struktura diamanta, slika 13.12, pri kateri so atomi teraedrično koordinirani. Primeri takih struktur so še SiC, AlN in druge, preglednica 13.1.

Tej strukturi je podobna struktura wurtzita, ki ima prav tako koordinacijo 4. Razlika med tema dvema strukturama je majhna, prav tako je majhna razlika v mrežni energiji. Posledica tega je, da lahko pri določenih termodinamskih pogojih nastaneta oba tipa strukture. Pri proučevanje teh struktur se je izkazalo, da je za ta tip strukture pomembno le, da ima vsak atom štiri tetraedrično razporejene kovalentne vezi.

To pa lahko zagotovimo tudi v primeru, ko sta atoma, ki tvorita to strukturo, enako odmaknjena od IV. skupine periodnega sistema. Elementi IV. skupine periodnega sistema se povezujejo s štirimi kovalentnimi vezmi. V tem primeru bo s koordinacijo 4 zagotovljeno skupno 8 veznih elektronov, potrebnih za nastanek štirih veznih elektronskih parov v kovalentni strukturi sfalerita oziroma wurtzita. Preglednica 13.1 prikazuje spojine, ki ustrezajo temu strukturnemu principu.

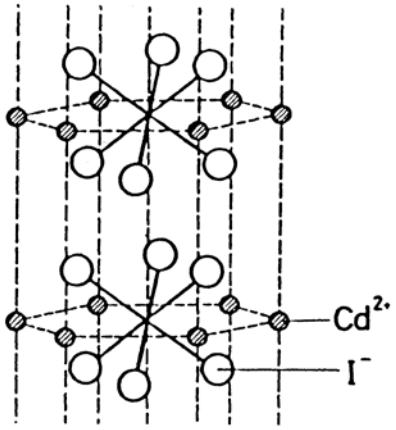
Preglednica 13.1: Skupina spojin s strukturo ZnS - sfalerita (Z) oziroma wurtzita (W)

Kristal	Tip strukture	Oksidacijska stanja x + y = 8	Medatomska razdalja nm
BeO	W	2–6	0,164
C	Z	4–4	0,154
AlN	W	3–5	0,187
SiC	Z, W	4–4	0,189
AlP	Z	3–5	0,236
Si	Z	4–4	0,235
BeSe	W	2–6	0,220
ZnO	W	2–6	0,235
CuCl	Z	1–7	0,234
ZnS	Z	2–6	0,235
CdS	Z, W	2–6	0,252

Plastovito strukturo gradijo spojine, katerih vezi imajo manj izrazit ionski in delno kovalentni značaj.

V spojinah nekaterih halogenidov (kadmija ali srebra) se spreminja značaj vezi zaradi močne polarizacije velikih ionov Cl^-, Br^-, I^- s strani sosednjih kationov z veliko ionsko močjo, kot sta Cd^{2+} in Ag^+. Čim bolj se zaradi polarizacije anionov s strani kationov poveča elektronska gostota med

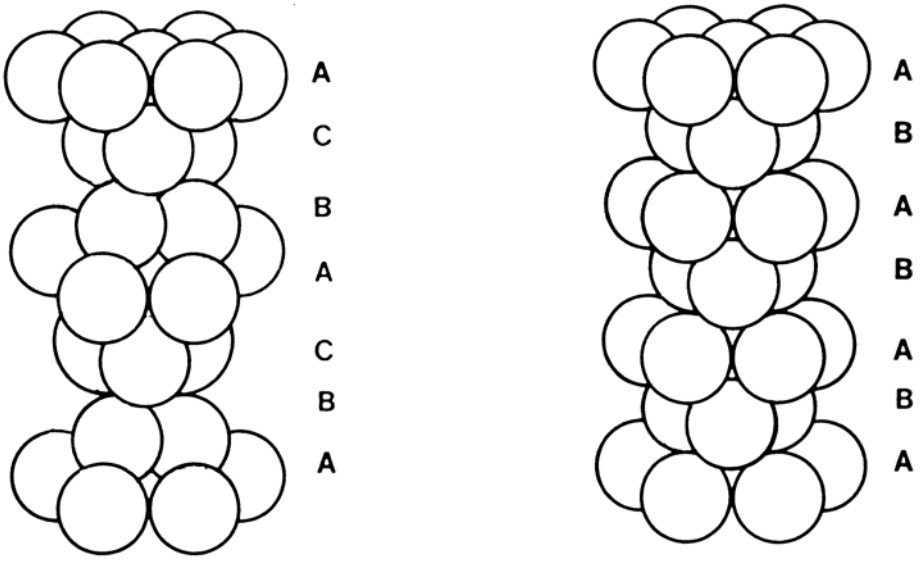
partnerjema v vezi, tem večji postane delež kovalentne vezi. Te vezi so bolj prostorsko usmerjene in vodijo lahko do nastanka plastovitih kristalnih struktur. Na sliki 13.13 je tipični predstavnik s plastovito strukturo CdI_2. Podobno strukturo tvori večina kovinskih hidroksidov, ki vsebujejo OH^- ione, ki tvorijo s kovinami manj ionske vezi.



Slika 13.13: Plastovita struktura CdI_2

Atomi v kovinah tvorijo kristalne mreže, v katerih je vez izključno kovinska. Če prevladuje v strukturi en sam tip vezi med atomi, pravimo, da je homodesmična. Vse kovine imajo enostavno zgradbo in kažejo kovinske lastnosti. Veliko večino kovin lahko obravnavamo kot prave kovine. Sem spadajo alkalijske in zemeljskoalkalijske ter prehodne kovine.

Z nekaj izjemami imajo kovine v glavnem zgradbo najgostejšega kubičnega oziroma heksagonalnega sklada s koordinacijo 12, slika 13.14. Okoli 82 % kovin kristalizira na tak način. V manjši meri kristalizirajo v strukturi telesno centrirane kocke.

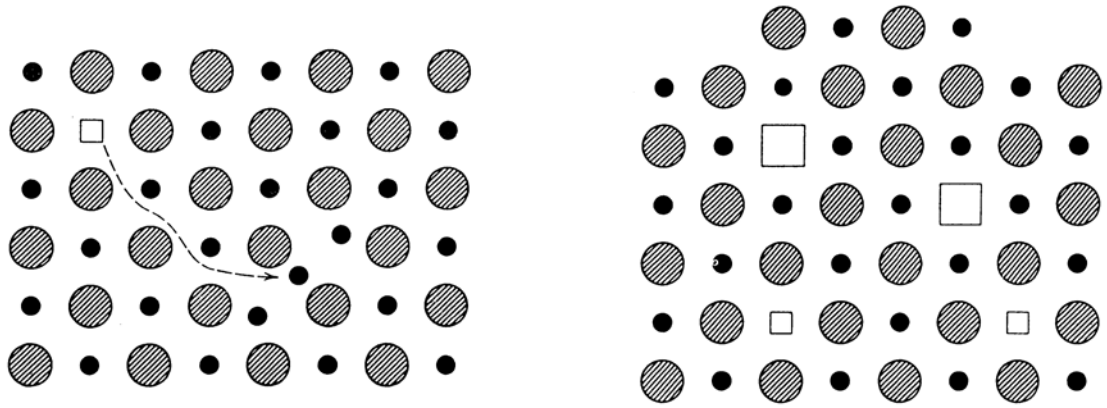


a) **b)**

Slika 13.14: a) zgradba kubičnega in b) heksagonalnega najgostejšega sklada

Kristali imajo ponavadi napake. Na določenem mestu je v kristalu namesto atoma vrzel, ki pa mora biti električno nevtralizirana (Frenkel). V nekaterih primerih se nahaja atom izven svojega regularnega mesta na intersticijah (Schottky).

Slika 13.15 prikazuje strukturi kristala z obema tipoma napak: Frenkelovim tipom, kjer se nahaja atom na intersticijah, in Schottkyevim tipom napake s prazninami (vrzelmi) na kationskih in anionskih mestih v kristalni mreži.



a) **b)**

Slika 13.15: Napake v kristalni mreži a) Frenkelov tip napak in b) Schottkyjev tip napak

Pomembna lastnost kristalov je izomorfija. Za spojine z analogno sestavo kristalov in enako zunanjo obliko pravimo, da so izomorfne, kot so npr. Ag_3PO_4 in Ag_3AsO_4 ali $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Izomorfne spojine kristalizirajo v isti prostorski skupini in imajo podobno velikosti osnovne celice. Za te spojine je značilno, da tvorijo zmesne kristale. Zmesni kristali nastanejo med izomorfnimi snovmi tako, da se enako veliki gradniki osnovne celice naključno porazdelijo na istih legah v kristalni strukturi, kot npr Cr^{3+} in Al^{3+} v aluminijevem galunu: $Al_{1-x}Cr_xK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

13.5 Glavne skupine periodnega sistema z (*ns*) in (*np*) elektroni

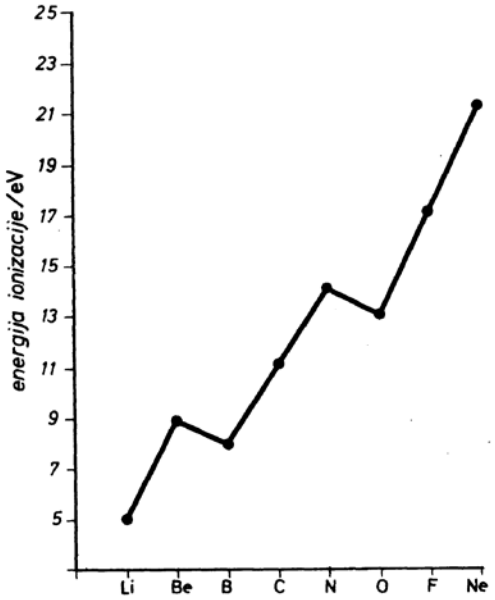
To so elementi *s*-bloka in *p* bloka v katerih elektroni zapolnjujejo *ns* in *np*–orbitale. Poznamo osem skupin, ki pripadajo *s*- oziroma *p*-bloku periodnega sistema. Označujemo jih po navadi kot: I., II., III., IV., V., VI., VII. in VIII. glavna skupina periodnega sistema. To so reprezentativni elementi periodnega sistema. Pri konstantnem glavnem kvantnem številu *n* narašča z vrstnim številom *Z* skupno število elektronov. Vzporedno s številom elektronov vzdolž periode padajo kovinske lastnosti elementov glavnih skupin in naraščajo nekovinske. Poleg tega se veča maksimalna stopnja oksidacije elementov v različnih spojinah.

Postopno padanje kovinskih lastnosti lahko uskladimo z naraščanjem ionizacijskih energij izoliranih atomov.

Preglednica 13.2: Prve ionizacijske energije elementov druge periode od Li do Ne

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5,39 eV	9,32 eV	8,3 eV	11,26 eV	14,54 eV	13,61 eV	17,41 eV	21,58 eV
543,1 kJ/mol	899,1 kJ/mol	800,0 kJ/mol	1086,2 kJ/mol	1402,6 kJ/mol	1312,9 kJ/mol	1679,5 kJ/mol	2081,8 kJ/mol

Sprememba energij ionizacije je preglednejša, če prikažemo ionizacijske energije v odvisnosti od vrstnega števila druge periode v obliki grafa.



Slika 13.6: Prva ionizacijska energija atomov elementov od Li do Ne

Nepravilnosti, ki jih na diagramu opazimo v primeru parov elementov druge periode kot so npr.berilij in bor (Be-B) ter dušik in kisik (N-O), lahko razložimo na osnovi ustrezne elektronske kofiguracije:



Stabilna elektronska konfiguracija berilija Be $2s^2$ s popolnjenimi *2s*-orbitalami nudi večji odpor odvzemu enega elektrona. Po drugi strani pa je v primeru bora lažje odstraniti elektron iz *p*-orbitale, ki leži energetsko višje. Podoben pojav povzroča anomalijo v ionizacijskih energijah pri parih elementov N in O.



Atom dušika ima do polovice zapolnjene *2p*-orbitale in doseže s tem določeno stabilnost; kisik ima en elektron več in orbitala ni več polovično zapolnjena, kar zmanjša njeno stabilnost (odboj med elektronoma v isti orbitali).

Vzporedno s povečanjem števila *s*- in *p*-elektronov v skupinah reprezentativnih elementov se lahko povečuje tudi najvišja možna oksidacijska stopnja elementov. Vendar v drugi periodi pri kisiku ne opazimo spojin s stopnjami oksidacije +6, medtem ko fluor sploh ne tvori kemijskih spojin s pozitivno oksidacijsko stopnjo. Neon pa sploh ne tvori kemijskih spojin. Podobne pojave opazimo v tretji in četrti periodi, vendar ta pojav ni več tako izrazit. Prav tako elementi po germaniju dosežejo zelo težko maksimalno oksidacijsko število.

Elektroni v *p*-lupini so z naraščanjem naboja jedra, ob zapolnjevanju *p*-lupine, izpostavljeni povečanemu elektostatskemu privlaku s strani naboja jedra. Pri vstopu novih elektronov v *p*-lupino se povečuje efektivni naboj jedra in vzporedno s tem stabilnost *p*-elektronov.

Z naraščanjem naboja jedra postane stabilizacija *p*-elektronov tako intenzivna, da več kot samo kompenzira efekt odbojnega delovanja dveh elektronov v orbitalah (Paulijeve odbojne sile), marveč tudi poveča stabilnost *p*-elektronom do take mere, da ima kisik maksimalno oksidacijsko število +2 npr. v OF_2. Fluor lahko tvori le eno kovalentno vez npr. v HF, neon pa sploh ne tvori kemijskih vezi. Ta pojav slabi, ko se poveča kvantno število do $n = 3$, ker so 3*p*-orbitale bolj oddaljene od jedra.

V višjih periodah pride do povečanja stabilnosti *ns*-elektronov. *4s*-orbitale se stabilizirajo zaradi naraščanja naboja jedra skozi prvo vrsto prehodnih elementov. Ta stabilizacija se še nadaljuje z naraščanjem naboja pri zapolnjevanju 4*p*-orbital. Na ta način postanejo 4*s*-elektroni še bolj stabilni, če se pomaknemo po četrti periodi $n = 4$ na desno. Zaradi povečane stabilnosti se ti elektorni vse težje angažirajo pri tvorbi kemijske vezi.

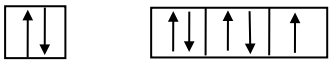
Podobno se dogaja s stabilnostjo 5*s*-elektronov in zlasti 6*s*-elektronov. Vzadnejem primeru se močno poveča naboj jedra elementov 6. periode po vstopu elementov lantanoidov v periodni sistem. Zaradi neobičajno povečane stabilnosti 6*s*-elektronov, imenujemo te elektrone »inertni s-elektronski par«. Posledica tega pojava je nestabilno maksimalno oksidacijsko stanje pri: Tl^{3+}, Pb^{4+} in Bi^{5+}. Najbolj značilna posledica tega pojava pa je nenormalno nizko tališče živega srebra Hg, ki je –38,9 ^{o}C, § 28.1.1.

14 VII. glavna skupina periodnega sistema (halogeni)

Ime halogen je grškega izvora in pomeni 'solotvoren', torej odraža sposobnost halogenov, da tvorijo s kovinami soli. Klor je dobil ime po grški besedi '*chloros*' (rumenozelen), brom po '*bromos*' (smrad), jod zaradi vijoličnih par '*iodes*' (vijoličen) in astat zaradi nestalnosti '*astatos*' (nestalen).

Elektronska konfiguracija (ns^2 np^5)

(n je število periode)



Preglednica 14.1: Elektronska konfiguracija elementov VII. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
fluor	F	9	[He] $2s^2 2p^5$
klor	Cl	17	[Ne] $3s^2 3p^5$
brom	Br	35	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$
jod	I	53	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2 5p^5$
astat	At	85	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

Vsi halogeni elementi imajo enako elektronsko konfiguracijo v zadnji lupini. Razlikujejo se samo po številu elektronov. Zaradi tega velikost atomov halogenov raste z atomskim številom. V preglednici 14.2 so navedeni podatki za kovalentne, ionske in van der Waalsove polmere atomov ter vrelišča in tališča elementov. Za element astat podatki niso navedeni. Astat je radioaktiven element s kratko razpolovno dobo (8 ur). Zaradi tega ga ni mogoče pripraviti v zadostnih količinah za preiskave.

Preglednica 14.2: Fizikalne lastnosti elementov VII. glavne vertikale

Element	Kovalentni radij nm	van der Waalsov radij nm	Ionski radij (X^-) nm	Tališča ^oC	Vrelišča ^oC
fluor	0,072	0,135	0,136	–219,61	–187,52
klor	0,099	0,180	0,181	–101	–34,06
brom	0,114	0195	0,195	–7,3	58,8
jod	0,133	0,215	0,216	113,7	184,5
astat	-	-	-	-	-

14.1 Struktura in značilnosti elementov

Halogeni imajo v elementarnem stanju dvoatomne molekule, v katerih so atomi povezani s kovalentnimi vezmi. Vezi med posameznimi molekulami so šibke, ker delujejo izključno van der Waalsove sile. Te sile so večje pri atomih, ki imajo večjo molsko maso in večjo polarizabilnost (α). Zaradi tega so veliko močnejše pri bromu in jodu, kar se vidi po sorazmerno visokih tališčih in vreliščih teh dveh elementov v primerjavi z ostalimi elementi te skupine.

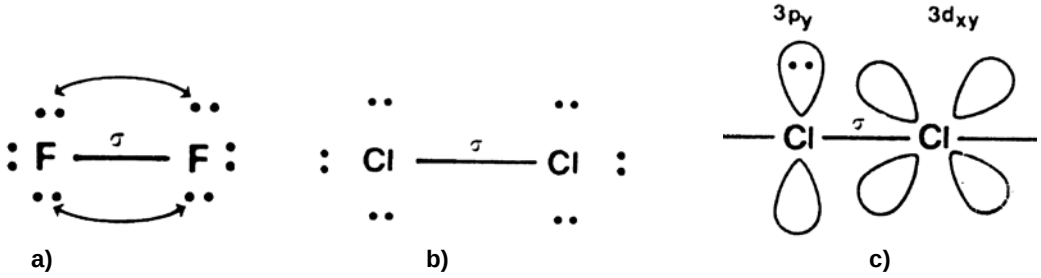
Ionizacijska energija pada po skupini navzdol vzporedno z naraščanjem velikosti atomov. Halogeni imajo relativno velike prve ionizacijske energije. To dejstvo kaže na lastnost, da zelo težko oddajo elektrone. Ionizacijska energija pada po vertikali in jod ima prvo ionizacijsko energijo podobno kot nekatere kovine, zaradi tega kaže v nekaterih spojinah rahel kovinski značaj.

Halogeni imajo visoke vrednosti elektronegativnosti, ki padajo po skupini navzdol. Ta lastnost kaže, da je za nje značilna težnja po sprejemanju elektronov, torej delujejo kot oksidanti. Med njimi ima največjo elektronegativnost fluor, ki je v kemijskih reakcijah močan oksidant. Velika elektronegativnost fluora močno prispeva k polarnosti vezi. S kovinami, ki imajo elektronegativnost manjšo od 2, tvori fluor soli z ionskim značajem. Klor in brom tvorita ionske spojine samo z najbolj elektropozitivnimi elementi, medtem ko jod tudi s temi elementi ne tvori pretežno ionskih spojin.

Preglednica 14.3: Disociacijske energije in razdalja vezi

X	Razdalja X–X Nm	Disociacijska energija kJ/mol
F_2	0,144	158
Cl_2	0,198	244
Br_2	0,228	193
I_2	0,266	152

Ko z naraščajočim atomskim radijem narašča razdalja med atomi v molekuli pada jakost vezi. Posledica tega je sprememba disociacijske energije. V halogenih elementih pride do anomalije. Pričakovali bi, da bo vez najmočnejša pri molekuli fluora, vendar kaže najmočnejšo vez med atomi molekula klora. Od klora proti jodu se manjša jakost vezi. Pri fluoru slabijo vez med atomoma Paulijeve odbojne sile med neveznimi elektronski pari, ki so pri majhnem fluorovem atomu (sl.14.1a) relativno skupaj.



Slika 14.1: Vez v molekulah klora Cl_2 in fluora F_2;
a) slabljenje σ-vezi med fluorovimi atomi zaradi odboja elektronskih parov,
b) zaradi večje razdalje med neveznimi elektronskimi pari ni odboja med klorovimi atomi v molekuli in
c) vzvratna vez v molekuli Cl_2

Vezi v ostalih halogenih so močnejše zaradi prekrivanja polnih $3p_x$- in $3p_y$-orbital enega atoma s praznimi *d*-orbitalami drugega atoma, zato nastopa vzvratna vez (back bonding), (slika 14.1c). Zaradi omenjenih lastnosti se fluor razlikuje od ostalih elementov skupine. Ne samo fluor, temveč vsi elementi druge periode se razlikujejo od ostalih v skupinah zaradi istega vzroka - ker nimajo možnosti dodatne vezave ki jih ponujajo *d*-orbitale, in ker imajo zaradi relativne majhnosti manjšo energijo vezi kot ostali elementi v skupini.

Pri fluoru opazimo tudi anomalijo v elektronski afiniteti, ki je nenormalno majhna (preglednica 14.4). To je posledica dejstva, da novi elektron vstopa v gosto valenčno lupino in naleti na odboj sedmih elektronov v njej. Povprečna razdalja med elektroni v atomu fluora je manjša kot pri kloru, zato ta efekt pri kloru ni tako izrazit.

Po teoriji molekulskih orbital (MO) je v molekulah halogenov z elektronskimi pari zapolnjenih 5 veznih in 4 razvezne orbitale. Vsak atom fluora da na razpolago 9 elektronov. Ti elektroni se porazdelijo po energijskih nivojih tako, da gre 10 elektronov v vezne, 8 elektronov pa v razvezne orbitale (glej tabelo 5.1). Presežek elektronov, ki dejansko tvorijo vez, je 2:

F_2 $[(\sigma\ 1s)^2(\sigma^*1s)^2\ (\sigma\ 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_z 2p)^2(\pi_y\ 2p)^2(\pi_z{}^*2p)^2(\pi_y{}^*2p)^2]$

- vezni elektroni σ, π 10
- razvezni elektroni $^*\sigma^*$, π^* 8
- presežek veznih elektronov 2
- energija disociacije 1,65 eV $F_2 \rightarrow 2F$

Preglednica 14.4: Energija ionizacije, elektronegativnost, standardni potencial, energija vezi, hidratacijska entalpija in elektronska afiniteta elementov VII. skupine

X	Energija ionizacije $X = X^+ + e^-$ kJ/mol	Elektro-negativnost Δ	Standardni potencial* V	Energija vezi X–X kJ/mol	Hidratacijska entalpija kJ/mol	Elektronska afiniteta $X + e^- = X^-$ kJ/mol
F	1679	4,0	2,87	159	–506	–345
Cl	1254	3,0	1,35	244	–385	–362
Br	1138	2,8	1,08	193	–352	–341
I	1013	2,5	0,53	151	–305	–317

$$^*X_2 + 2e^- \rightleftarrows 2X^-$$

Standardni potenciali padajo vzporedno z elektronegativnostjo elementa. Fluor ima največji standardni (oksidacijski) potencial, kot je to razvidno iz podatkov za elektronegativnost posameznih elementov. Vendar preslikava elektronegativnosti na stadardni potencial ni zadostna informacija, ker je elektronegativnost lastnost atoma, medtem ko je standardni potencial lastnost molekule. Elektronegativnost elementa izraža le nagnjenje danega elementa do oksidacije. To težnjo najlepše opazimo, če enačbo $X_2(g) + 2e^- \rightleftarrows 2X^-(aq)$, ki izraža standardni potencial elementa, razstavimo na njene osnovne reakcijske stopnje:

$X_2(g) \rightleftarrows 2X(g)$ disociacijska energija (E_{vezi})

$2X(g) + 2e^- \rightleftarrows 2X^-(g)$ elektronska afiniteta ($E_{el.af.}$)

$2X^-(g) \rightleftarrows 2X^-(aq)$ entalpija hidratacija ($\Delta H_{hidr.}$)

$X_2(g) + 2e^- \rightleftarrows 2X^-(aq)$ standardni potencial (V)

Te tri enačbe oziroma njihove energije $E_{vezi} + E_{el.\ af.} + \Delta H_{hidr.}$ določajo standardni potencial elementa. Fluor ima visok normalni potencial zlasti zaradi svoje visoke hidratacijske entalpije in manjše energije vezi. Zaradi majhnega radija ima fluor veliko ionsko moč (q/r) in močno privlači molekule vode. Kljub temu, da ima klor od fluora večjo elektronsko afiniteto, ima zaradi mnogo manjše energije hidratacije in večje jakosti vezi manjši standardni potencial.

Preglednica 14.5: Standardni oksidacijski potenciali halogenov

X			F	Cl	Br	I
$X_2(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$	standardni potencial (E^o)	V	2,87	1,36	1,09	0,54
$X_2(g) \rightarrow 2X(g)$	disociacijska energija (E_{vezi})	kJ/mol	159	244	193	151
$2X(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$	elektronska afiniteta ($E_{el.af}$)	kJ/mol	–345	–362	–341	–317
$2X^-(aq) \rightarrow 2X^-(aq)$	energija hidratacija ($\Delta H_{hid.}$)	kJ/mol	–506	–385	–352	–305
Σ	Σ	kJ/mol	–692	–503	–500	–471

Halogeni imajo po več izotopov. Fluor ima enega, klor ima dva naravna izotopa in enega umetnega, brom ima dva, medtem ko ima jod več izotopov.

Astat, kot najtežji element halogenov nima nobenega stabilnega izotopa. Čeprav ima astat 20 znanih izotopov je astat ($^{211}_{85}$At) z razpolovno dobo 7.21 ure med najbolj stabilnimi izotopi astata. Glede na stabilnost tega elementa, ga je stalno v zemeljski skorji okoli ene unče (28.3 g) in je najredkejši

zemeljski element. Umetno je bil narejen prvič leta 1940 v pospeševalniku (ciklotronu 30 milijonov eV) iz $^{209}_{83}$Bi z reakcijo:

$$^{209}_{83}\text{Bi} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{211}_{85}\text{At} + 2\,^{1}_{0}n$$

14.2 Tvorba kemijskih vezi v skupini halogenov

Elektronska konfiguracija $s^2p_x^2p_y^2p_z^1$ v halogenih omogoča tvorbo kemijskih vezi na različne načine. Halogeni elementi pri tvorbi vezi sprejmejo en elektron kot v primeru fluora. Lahko pa elektrone tudi oddajo, kot v primeru ostalih elementov skupine. Ko atom halogena sprejme en elektron, nastane halogenidni ion X^-. Ta proces je povezan z elektronsko afiniteto elementa, ki jo je možno oceniti na podlagi Haber-Bornovega procesa.

Od velikosti mrežne energije $U_{mrež}$ bo odvisno, ali bo nastanek ionskega kristala možen oziroma ali je ustrezna elektrostatska energija dovolj velika, da bodo vsi endotermni procesi pri nastanku kristala kompenzirani (glej §15.2).

Gradniki v pretežno ionskih kristalih so halogenidni ioni. Najstabilnejše so spojine z elektropozitivnimi elementi prve in druge skupine. Po drugi strani pa je zaradi velike prve ionizacijske energije, ki je med 1679 kJ/mol in 1138 kJ/mol, praktično nemogoč nastanek kationov pri elementih VII. skupine, razen pri jodu, kjer je ionizacijska energija mnogo nižja ($E_{ioniz.}$ = 1013 kJ/mol). V raztopinah so znani Cl_2^+, Br_2^+ in I_2^+ ioni.

Halogeni s svojim samskim elektronom pogosto tvorijo kovalentno σ-vez, na primer v dvoatomnih molekulah X–X, v alkil halogenidih R–X in v hidridih X–H. Ostali halogeni razen fluora lahko tvorijo po več kovalentnih vezi. V atomu klora so 3*d*- orbitale po energiji blizu *3s*- in *3p*-orbitalam ter lahko služijo pri razširitvi okteta. Ti elementi lahko uporabijo vseh sedem razpoložljivih elektronov in razširijo oktet tako da nastane do sedem kovalentnih vezi. V teh kovalentno zgrajenih večatomnih ionih se lahko klor veže z največ štirimi kisikovimi atomi, pri čemer uporabi *s*- , *p*- in *d*-orbitale. Fluorov atom je v drugi periodi in te možnosti, da bi lahko uporabil *d*-orbitale, nima.

Po drugi starni pa je fluor mnogo bolj reaktiven od ostalih halogenov zaradi medsebojnega odboja elektronskih parov (slika 14.1a). Ta pojav se bo še pojavil pri slabljenju vezi med atomoma kisika -O-O- v peroksidu in slablenju vezi med atomoma dušika =N-N= v hidrazinu, kjer prav tako pride do odboja neveznih elektronskih parov na ustreznih atomih. Poleg tega so heteronuklearne vezi s fluoron izredno močne. Velika elektronegativnos fluora prinese v vez velik ionski delež poleg kovalentne vezi. Vez H-F je med najmočnejšimi znanimi enojnimi vezmi (568 kJ/mol). Vez fluora s kovinami je izjemno stabilna zaradi majhne velikosti fluoridnega iona in prispeva veilko k mrežni energiji zaradi velike ionske moči (velika gostota nabija-ionska moč).

V molekuli klorove(VII) kisline, slika 14.5, imamo koordinirane / vezane štiri kisikove atome v obliki tetraedra. Elektronsko zgradbo molekule lahko opišemo s tetraedrično hibridizacijo klorovih *s*- , *p*-orbital. V te štiri ekvivalentne sp^3- orbitale prispeva atom klora štiri elektrone. Ostali trije elektroni klora so v 3*d*-orbitalah in tvorijo tri $\pi_{d\text{-}p}$ vezi z elektroni iz *p*-orbital koordiniranih atomov kisika, slika 14.5.

Jod je večji in ima lahko koordinacijo šest. V molekuli ortoperjodove kisline (H_5IO_6), slika 14.6, imamo koordiniranih 5 OH skupin, ki se vežejo na atom joda s σ-vezmi preko atoma kisika, in en atom kisik. Vezi okoli centralnega atoma joda so razporejene oktaedrično. Elektronsko zgradbo molekule lahko opišemo z oktaedrično hibridizacijo jodovih *s*-, *p*-, in *d*-orbital. V teh šestih ekvivalentnih sp^3d^2-orbital prispeva atom joda šest elektronov. Preostali, sedmi elektron joda, ki se nahaja v *d*-orbitali joda, tvori s kisikovo *p*-orbitalo, $\pi_{d\text{-}p}$ vez, slika 14.6.

Atom joda se lahko veže tudi s sedmimi atomi, npr. v molekuli IF_7. V tej molekuli so atomi fluora razporejeni okoli joda v obliki pentagonalne bipiramide. Elektronsko zgradbo molekule lahko

razložimo s heptagonalno hibridizacjo jodovih *s*-, *p*-, in *d*-orbital. V sedem ekvivalentnih sp^3d^3- orbital prispeva jod vseh sedem valenčnih elektronov, slika 14.7c.

Glede na elektronsko konfiguracijo imajo halogeni lahko oksidacijska števila od –1 do +7. Fluor ima formalni oksidacijski števili –1 in 0. Primeri spojin klora z naraščajočimi oksidacijskimi števili, –1, 0, +1, +3, +4, +5, in +7 so: HCl, Cl_2, HClO, $HClO_2$, ClO_2, $HClO_3$ in $HClO_4$.

14.3 Pridobivanje halogenov in lastnosti

V zemeljski skorji je elementa fluora okoli 0,066 %. Najpomembnejši minerali, ki ga vsebujejo so: fluorit (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6) in fluoroapatit ($3Ca_3(PO_4)_2{\cdot}CaF_2$). Klora je največ od vseh halogenov, okoli 0,19 %. Nahaja se v mineralih silvinu (KCl), NaCl in karnalitu ($KCl{\cdot}MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Broma je v naravi približno $8{\cdot}10^{-4}$ %. Najpomembnejša bromova spojina je bromokarnalit, $K(Cl,Br){\cdot}Mg(Cl,Br)_2{\cdot}6H_2O$, ki se nahaja v Mrtvem morju.

Joda je v naravi okoli $6{\cdot}10^{-5}$ %. Nahaja se pretežno kot primes, npr. 0,1 % $NaIO_3$ v čilskem solitru in do 0,4 % v morskih algah. Astat (At) je kratkoživ izotop. Nastane v radioaktivnih razpadnih nizih.

14.3.1 Fluor

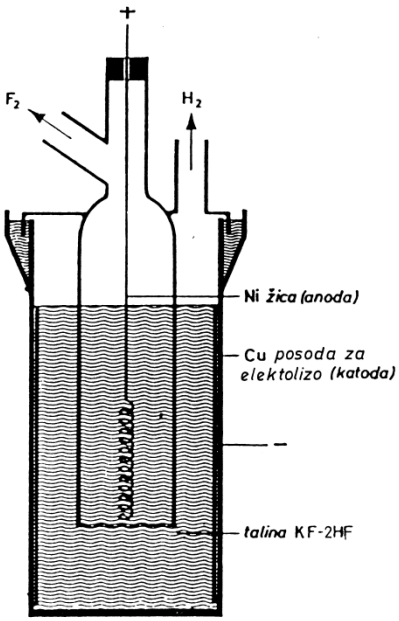
Halogeni elementi so zelo elektronegativni, zato jih v naravi ne najdemo v elementarnem stanju. Pridobivamo jih v glavnem z anodno oksidacijo iz spojin z oksidacijskim številom –1:

$2X^-(aq) \rightarrow X_2(g) + 2e^-$

Pri ostalih halogenih je drugače. Pri teh elementih poznamo pozitivna oksidacijska stanja, ker imamo na razpolago močnejše oksidante od njih. Njihova elektronegativnost je manjša od kisikove. S kisikom tvorijo okside, okso kisline in okso soli. Pri halogenih s pozitivnim oksidacijskim številom so stabilna oksidacijska stanja +1, +3, +5 in +7. Ker je fluor najmočnejše oksidacijsko sredstvo, ga lahko pridobivamo samo z anodno oksidacijo.

Fluor pridobivamo z elektrolizo taline z anodno oksidacijo fluoridnih ionov. Elektrolit pri elektrolizi je vodikov fluorid, ki mora biti popolnoma brez vode, sicer pride do eksplozivnih reakcij.

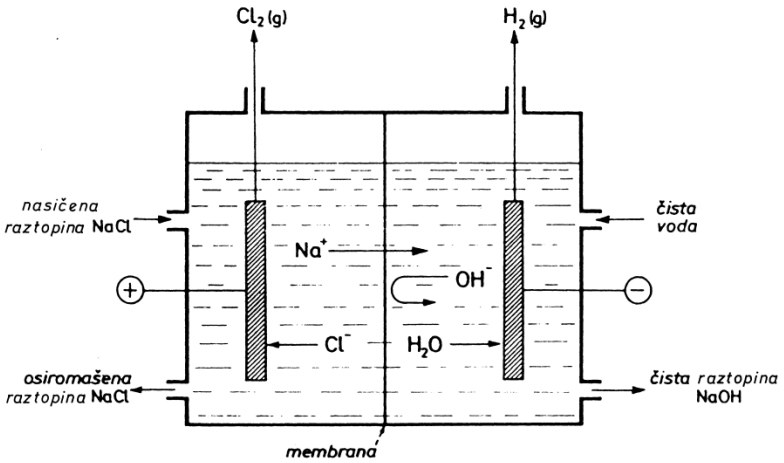
Zaradi majhne prevodnosti vodikovega fluorida $1{,}6 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ se dodaja talini KF, tako ima talina s sestavo $KF{\cdot}2HF$ tališče okoli 66 °C. Elektroliza taline $KF{\cdot}2HF$ se izvaja v posodah iz bakra pri okoli 100 °C. Elektrode so iz oglja ali niklja. Posebno pomembno je, da se pri elektrolizi vodik loči od fluora, ker sicer zmes reagira eksplozivno. Fluor shranjujemo v posodah iz niklja ali v jeklenkah s posebnimi ventili.



Slika14.2: Pridobivanje fluora z elektrolizo taline KF·2HF

14.3.2 Klor

Tudi klor dobivamo večinoma z elektrolizo. Elektrolit je nasičena vodna raztopina NaCl. Anoda je ali živosrebrna ali jeklena. Halogenidne ione oksidiramo s pomočjo električnega toka (elektrolize) ali z močnimi oksidanti. Tudi klora v naravi ni v elementarnem stanju. Zaradi zelo pozitivnega oksidacijskega potenciala se nahaja v naravi večinoma v oksidacijskem stanju –1. Industrijsko se klor danes pridobiva izključno z elektrolizo koncentrirane raztopine NaCl.



Slika 14.3: Pridobivanje klora z elektrolizo raztopine NaCl po membranskem postopku

Pri elektrolizi vodne raztopine NaCl imamo poleg ionov Na^+ še ione Cl^-, molekule H_2O in nekaj ionov H^+ ter OH^-.

Na katodi poteka reakcija: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

Na anodi pa poteka reakcija: $2Cl^-(aq) \rightarrow 2e^- + Cl_2(g)$

Pri tem postopku je zelo pomembna selektivna polprepustna membrana. Membrana je iz polimerov tetrafluoroetilena in vinil sulfurilklorida. Zaradi velike razlike v elektronegativosti med fluorom in ogljikom ima membrana delno negativen naboj in zavrača negativne ione OH^- pri elektrolizi, medtem

ko ioni Na^+ prehajajo skoznjo in z ioni OH^-, ki nastajajo na katodi, tvorijo raztopino natrijevega hidroksida (slika 14. 3).

V laboratoriju pridobivamo klor z oksidanti, ki imajo večji oksidacijski potencial kot klor ($Cl_2/2Cl^-$ +1,28 V). To so npr. F_2, $KMnO_4$ in MnO_2 (z oksidacijskim potencialom Mn^{+4}/Mn^{2+} (+1,5 V). Fluor izpodriva iz spojin vse ostale halogene. Analogno klor izpodriva brom iz njegovih spojin, brom pa izpodriva jod iz spojin:

$$NaX(aq) + 1/2F_2(aq) \rightarrow NaF(aq) + 1/2X_2(g) \qquad X = Cl, Br \text{ in } I$$

Klor in ostale halogene lahko pripravimo tudi z oksidacijo ustreznega natrijevega halogenida v koncentrirani žveplovi kislini z manganovim(IV) oksidom ali $KMnO_4$. Splošna enačba je:

$$2NaX(s) + MnO_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow X_2(g) + MnSO_4(aq) + Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

(X = Cl, Br, I)

$$2MnO_4^-(aq) + 10Cl^-(aq) + 16H^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5Cl_2(g) + 8H_2O(l)$$

Klor je rumenozelen strupen plin, ki se uporablja v glavnem kot belilno sredstvo v industriji celuloze, za proizvodnjo tetraklorometana (topilo), vinil klorida, natrijevega hipoklorita in kislin klora.

V preteklosti so pridobivali klor z oksidacijo klorovodikove kisline:

$$4HCl(g) + MnO_2(s) \rightarrow Cl_2(g) + MnCl_2(aq) + H_2O(l)$$

Dobljeni Mn^{2+} so nato reoksidirali z zračnim kisikom:

$$2MnCl_2(s) + 2CaO(s) + O_2(g) \rightarrow 2MnO_2(s) + 2CaCl_2(s)$$

Postopek ni bil ekonomičen saj je bila izkoriščena po tem postopku le polovica klora. Podoben postopek se tudi uporablja za pridobivanje klora iz odpadnega vodikovega klorida s kisikom. Kot katalizator služi bakrov klorid $CuCl_2$.

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2Cl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Brom pridobivamo v industrijskem merilu s kloriranjem lužin, ki preostanejo pri kristalizaciji NaCl iz morske vode:

$$2Br^-(aq) + Cl_2(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(aq)$$

Jod dobivajo s kloriranjem pepela morskih alg ali z redukcijo kalcijevega jodata:

$$Ca(IO_3)_2(aq) + 5SO_2(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow I_2(aq) + CaSO_4(aq) + 4H_2SO_4(aq)$$

14.3.3 Fizikalne in kemijske lastnosti halogenov

Pri sobni temperaturi je fluor rumenozelen plin, klor zelenorumen plin, brom rjavordeča tekočina in jod črnorjavi kristali s kovinskim leskom. V litru vode se raztaplja 6,5 g klora, 33,6 g broma in 0,33 g joda. Halogeni pri tem deloma reagirajo z vodo.

Fluor je zaradi svoje velike elektronegativnosti in zaradi šibke vezi v molekli kemijsko zelo aktiven. Vse reakcije fluora so močno eksotermne zaradi majhne disociacijske energije vezi v molekulah fluora ter močnih kovalentnih vezi X–F, ki nastanejo. V primeru ionske spojine, pa je vzrok velika mrežna ali hidratacijska entalpija, kar je posledica majhne velikosti atoma oziroma iona fluora. Fluor se zaradi svoje reaktivnosti neposredno spaja z večino elementov. Izjeme so helij, neon in argon.

Reakcija s kisikom poteka pri nizki temperaturi in nizkem tlaku pod vplivom električnega polja ali UV svetlobe. Reakcija z vodikom pa poteka eksplozivno že pri sobni temperaturi in v temi.

Pri fluoriranju nastanejo spojine z najvišjimi oksidacijskimi števili: PF_5, SF_6, IF_7. Fluor oksidira celo klor in burno reagira s spojinami, ki vsebujejo vodik (H_2S, NH_3, H_2O). Reakcija poteka eksplozivno:

$$2H_2O(l) + 2F_2(g) \rightarrow O_2(g) + 4HF(aq)$$

Med kisikovimi fluoridi sta obstojni dve spojini OF_2 in O_2F_2 (slednja le pri nizki temperaturi). Fluor napada skoraj vse kovine. Nekatere se prevlečejo s fluoridi, ki preprečujejo nadaljnjo reakcijo. Intenzivno reagira z maščobami. Če so kovine onesnažene z maščobami, pride do burne reakcije in zaradi sproščene toplote segreta kovina reagira popolnoma s fluorom. Železna volna gori v fluoru kot bombaž na zraku.

Kljub njegovi reaktivnosti so številne njegove spojine nestrupene. Zato so fluoride ogljika uporabljali namesto amoniaka v hladilnih sistemih. To so t.i. freoni: fluorotriklorometan ($CFCl_3$), difluorodiklorometan (CF_2Cl_2) in difluoroklorometan (CHF_2Cl). Naslednja uporaba fluora izkorišča polimerizacijske sposobnosti tetrafluoroetena (C_2F_4). Podobno kot eten lahko polimerizira tudi tetrafluoroeten. Dobimo polimeren material s komercialnim imenom teflon, ki je kemijsko zelo inerten.

Klor se obnaša podobno kot fluor. Zlasti burno reagira z alkalijskimi in zemeljskoalkalijskimi elementi. V vlažni atmosferi korodira kovine. Nekovine, kot so žveplo, fosfor in vodik, oksidira neposredno. Tudi klor reagira z mnogimi spojinami, zlasti s hidridi (H_2O, CH_4) ter z nenasičenimi organskimi spojinami:

$$H_2S(aq) + Cl_2(aq) \rightarrow 2HCl(g) + S(s)$$
$$C_{10}H_{16}(s) + 8Cl_2(g) \rightarrow 16HCl(g) + 10C(s)$$
$$C_2H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + 2C(s)$$

Za brom in jod so značilne podobne reakcije kot za klor, le da potekajo počasneje in pri višjih temperaturah. Jod kot najbolj elektropozitiven element med halogeni tvori molekulske spojine, v katerih predstavlja pozitivni del molekule.

Halogeni imajo značilne fiziološke lastnosti – so strupeni, učinkujejo zlasti na sluznico – klor so uporabljali kot bojni strup: HF prodira skozi tkivo do kosti. Nekatere spojine halogenov so pomembne v človekovem organizmu: NaCl je v krvni plazmi, HCl je v želodcu, jod pa v ščitnici.

14.3.4 Uporaba halogenov in njihov vpliv na zdravje

Fluor (F^-) je v sledovih pomemben element za zdravje ljudi, to so današnje ugotovitve. Do te ugotovitve je prišlo postopoma. Zgodba se prične z mladim dentistom F. McKay-em, ki je 1901 končal šolanje in se zaposlil v Colorado Springsu in tam odprl stomatološko ordinacijo. Hitro je ugotovil, da ima veliko število meščanov rjave zobe nekateri celo čokoladno rjave zobe. Tega ni zasledil v takratni dentalni literaturi. Relativno hitro so ugotovili, da je to povezano z njihovo pitno vodo, ki je vsebovala 13.7 ppm fluorida v vodi. Zamenjava pitne vode je odpravila ta pojav. Poleg tega so ugotovili, da imajo te osebe neverjetno malo zobne gnilobe – kariesa. Nacionalna zdravstvena organizacija v ZDA je na osnovi testa s 5000 pacienti določila, da je 1 ppm fluorida v vodi primerna koncentracija za utrjevanje zobne sklenine proti gnilobi. Leta 1944 so v zvezni državi Michigen uvedli dodatek fluora v pitno vodo in v 15 letnem projektu ugotovili, da se je pri mladoletnih osebah znižala zobna gniloba za več kot 60 %.

Fluor v sledovih ščiti zobe pred napadom bakterij in pospeši rast kosti. V zelo majhnih koncentacijah (0,7 – 1,2 ppm) dodajajo fluor v obliki spojin SnF_2 oziroma NaF zobnim pastam. Ponekod v Severni Ameriki dodajajo fluor oz. njegove spojine pitni vodi, vendar ne več kot 1 ppm. Fluor vnašamo po naravni poti v naše telo s pitno vodo in prehrano, tj. žitarice, sadje, meso, ribe, in čaj. Zlasti termalna voda, ki je v stiku z minerali, ki vsebujejo fluor, vsebuje lahko nekaj več fluoridnih ionov. Če F^- zamenja v kalcijevem hidroksiapatitu $Ca_5[(PO_4)_3\,OH]$ z OH^- dobimo kalcijev fluoroapatit $Ca_5[(PO_4)_3\,F_{0,5}OH_{0,5}]$, ki je bolj obstojen proti kislemu mediju, saj se raztaplja v bolj kislem mediju pH = 4,5 in varuje sklenino pred napadom kislega okolja, ki ga povzročajo bakterije. Poleg tega tudi podobno učinkuje v kosteh, ki postanejo bolj odporne proti osteoporozi. Večje množine fluora nad 1 ppm so škodljive. Fluoridoza, ki jo povzroča večja množina fluora v telesu je posledica nastanka debele plasti bogate na kalciju na kosteh / skeletu. Ta poraščenost kosti povzroča deformacijo skeleta, poleg tega pa prevelika množina fluora v telesu, počrni zobe /nastanek temnih lis/ ter povzroča prebavne motnje in vpliva na ledvice.

Kloriranje javnih voda je najpomembnejša uporaba klora v dnevni rabi. Sem prištevamo: i) kloriranje odpadnih vod, ii) kloriranje pinih vod in iii) kloriranje vod v javnih kopališčih. Eni izmed masovnih uporab klora je vnašanje klora v odpadne vode za ubijanje bakterij. Dvoatomne molekule klora hitro hidrolizirajo do hipokloraste in klorove kisline:

$$Cl_2\,(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCl(aq) + HOCl(aq)$$
$$HOCl(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + OCl^-(aq)$$

Nastanek HOCl(aq) in $OCl^-(aq)$ skupaj pripišemo *prostemu uporabnemu kloru.* Klor ubije bakterije tako, da oksidira encime bistvene za metabolizem bakterij. Podobno dezinficiramo pitno vodo. Zlasti pomembna je zaščita pitne vode pred bakterijami »Salmonella typhi« s katerimi se najhitreje okužimo. Tveganje za stranske učinke ob uporab klora je minimalno. Največkrat gre za reakcijo kora z organskimi snovmi in nastanek majhne količine mutagenih snovi, ki spreminjajo genetski material, po navadi DNK organizma in s tem poveča pogostost mutacij naravnega sistema. Ker veliko mutacij povzroča raka, so mutagene snovi po navadi tudi rakotvorne.

Za kloriranje voda v kopališčih se običajno uporabljajo soli hipokloraste kisline natrijev hipoklorit NaClO. Sol deluje podobno kot klor so pa soli bolj prikladne in cenejše.

Klor se uporablja za beljene saj razbarva cvetove rož in zeleno listje. Belila za domačo uporabo so 5 % raztopine soli NaClO ali $Ca(OCl)_2$. Barva telesa se pojavi zaradi absorpcije določene frekvence vidne (bele) svetlobe, preostala frekvenca obarva predmet. Sestava molekul, ki obarvajo predmet vsebuje kromoforje, tj., skupine atomov z delokaliziranimi elektroni, ki povzročajo barvo. Kot npr. azo skupina –N=N-, nitro skupina $–NO_2$ ali nitrozo skupina –N=O. Belila kot je klor oksidirajo snovi in odstranijo delokalizirane elektrone in s tem razbarvajo snovi.

Srebrov bromid je znan že več kot 150 let kot spojina občutljiva na svetlobo. Črno bela fotografija je osnovana na sposobnosti, da AgBr porazdeljen v tanki plasti filma absorbira vidno svetlobo in generira srebrove in klorove atome.

$$Ag^+ + Br^+ + (h\nu) \rightarrow Ag + Br$$

Prisotnost srebrovih atomov povzroča temne pike na filmu. Močneje osvetljeni deli filma so v negativu temnejši. Nastane slika, ki je obratna sliki, ki jo je povzročila vidna svetloba.

Sredi devetnajstega stoletja so odkrili, da kalijev oz. natrijev bromid delujeta pomirjevalno, vplivata na centralni živčni sistem (možgani in hrbtenjača). Dosti se uporabljajta za praške proti glavobolu in celo proti epilepsiji.

Ob pomanjkanju joda v hrani, se žleza ščitnica poveča. Tako se postopoma razvije golša. Pomen joda v prehrani so spoznali že zelo zgodaj. Golšavost so opisovali tudi Egipčani, stari Grki, Arabci a tudi v srednjem veku ni bila prezrta. Iz zapiskov starih Rimljanov je razvidno, da so poznali golšavost v Alpah in so jo povezovali s kvaliteto vode. Leta 1811 je odkrit elementarni jod. B. Courtois, ki ga je odkril, ga je prvi povezal z obolenjem ščitnice in s povečano golšavostjo v posameznih področjih. Povečano golšavost so opazili predvsem v gorskih predelih, kjer se je zaradi erozije jod izpral iz zemlje. Tako je padla tudi vsebnost joda v rastlinah in živalih, ki so jih ljudje uživali kot hrano, uživali pa so sol iz kamenih rudnikov, ki vsebuje le malo joda. Tako so sredi 19 stoletja pričeli z raziskavami golšavosti najprej v Švici in Avstriji. Večina držav danes uporablja za jodiranje soli jod v obliki kalijevega jodida (KI). Od 1930 se je soli dodajalo 5 mg KI na kg soli. Pri nas je bila to praksa vse do 1955. leta, ko se je količina dodanega joda povečala na 10 mg na kilogram soli. Za normalno delovanje organizma človek potrebuje 35 do 50 mg joda letno, kar je približno 96-137 mikro gramov joda dnevno.

V poglavju o ozonu (glej § 6.3.2) smo predstavili nastanek atmosferskega ozona in njegovo vlogo pri zaščiti pred UV sevanjem. Plast ozona v stratosferi se je resno stanjšala v osemdesetih letih zaradi delovanja spojin halogenov z ogjikovodiki - freoni. Te spojine je prvi sintetiziral T. Midgjay leta 1930, kot inertne neškodljive, negorljive nadomestke za amoniak v haldilnikih. Za demonstacijo neškodljivosti tega plina, ga ja na kongresu Am Chem. Soc. 1930 leta celo inhalirali in ugasnil z njim svečo. Njegova uporaba se je izjemno razširila v svetu na uporabo za topila, v sprejih za lase in deodorandih.

Sinteza je bila enostavna preko tetra klor metana.

$$CCl_4 + HF\ (SbF_5, 100\ ^oC) \rightarrow CFCl_3 + HCl$$

Leta 1974 sta M. Molin in F. Sherwood Rowland odkrila mehanizem, ki proizvaja iz freonov aktiven klor (radilal) in »požira« ozon:

$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl + \bullet Cl$$
$$\bullet Cl + O_3 \rightarrow \bullet ClO + O_2$$
$$\bullet ClO + O \rightarrow \bullet Cl + O_2$$

Celokupna enačba v tej shemi je: $O + O_3 \rightarrow 2O_2$

Na ta način en klor požre do 10^4 molekul ozona predno se veže na kako spojino in postane neaktiven.

Da nastane velika ozonska luknja ravno nad antarktiko oz. na polih je povezano z nizkimi temperaturami, ki se tvorijo zlasti v antarktičnih zimah, kjer nastanejo na polih področja z izjemno nizkimi temperaturami do -80 ^oC. Tam se formirajo stratosferski oblaki (SO -stratospheric clauds) z definirano kristalno zgradbo. Pri tem je treba povedati, da klor škodljiv za ozon se ne nahaja prosto v stratosferi marveč se sprosti v reakcijah iz (SO). Njegova akumulacija v (SO) z nastankom $ClONO_2$ poteka na naslednji način:

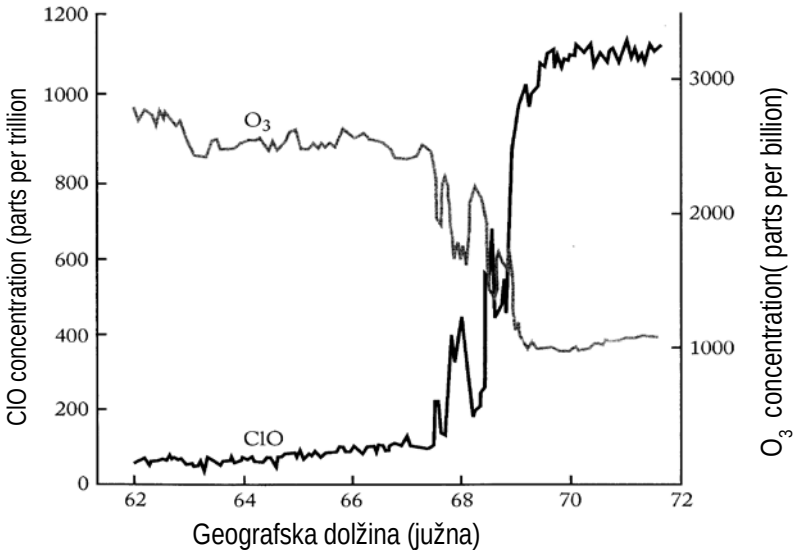
$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2$$
$$CH_4 + Cl \rightarrow HCl + CH_3$$

Pri izjemno nizkih temperaturah pa potekajo reakcije, ki sproščajo za ozon škodljiv klor

$$HCl + ClONO_2 \rightarrow HNO_3 + Cl_2$$

ter nato v prisotnosti svetlobe: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$

Ko se pojavi sonce in preneha polarna noč se generira aktivni klor in ozonska luknja se pojavi. Z meritvami ClO in ozona vzdolž meridiana so pri južni dolžini 68° zabeležili močan padec koncentracije ozona in porast ClO, kar je bil direkten dokaz o predlaganem mehanizmu / nastanka ozonske luknje nad južnim polom, slika



Slika 14.4 Koncentracija klorovega oksida (temnejša linija) in ozona vzdolž južne dolžine

14.4 Spojine z vodikom

14.4.1 Vodikovi halogenidi: HF, HCl, HBr in HI

Vodikove halogenide je možno sintetizirati neposredno iz elementov. Intenzivnost reakcije pri sintezi iz elementov je v skladu z elektronegativnostjo elementov VII. skupine.e

Preglednica 14.6: Standardne tvorbene entalpije ΔH_{tvor} in značilnosti reakcij

Reakcija	Tvorbena entalpija (ΔH_{tvor}) kJ/mol	Opis reakcije
$1/2\ H_2 + 1/2\ F_2 \rightarrow HF$	–270	eksplozivna reakcija
$1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \rightarrow HCl$	– 92	fotokemična eksplozivna reakcija
$1/2\ H_2 + 1/2\ Br_2 \rightarrow HBr$	–36	ravnotežna reakcija / majhen izkoristek
$1/2\ H_2 + 1/2\ I_2 \rightarrow HI$	+26	ravnotežna reakcija/ katalizator

Standardne tvorbene entalpije vodikovih halogenidov odražajo spremembo reaktivnosti elementov vzdolž VII. glavne skupine. V tej skupini elektronegativnost in nekovinski značaj elementov skupine skoraj »zvezno« padata od fluora do joda. Vzporedno s tem se zmanšuje tvorbena entalpija reakcij.

Vodikov fluorid pridobivamo lahko po sulfatnem postopku ali iz elementov:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(aq) + 2HF(g)$$

$$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$$

V laboratoriju pridobivamo iz soli in fosforne kisline:

$$NaCl(s) + H_3PO_4(l) \rightarrow NaH_2PO_4(s) + HCl(g)$$

$$NaBr(s) + H_3PO_4(l) \rightarrow NaH_2PO_4(s) + HBr(g)$$

$$NaI(s) + H_3PO_4(l) \rightarrow NaH_2PO_4(s) + HI(g)$$

Za pridobivanje vodikovega klorida uporabljamo v glavnem tri postopke. a) sulfatni postopek, b) sintezo iz elementov in c) regeneracijo odpadnega vodikovega klorida pri kloriranju organskih spojin.

a) sulfatni postopek:

$$NaCl(s) + H_2SO_4(aq, konc.) \rightarrow NaHSO_4(s) + HCl(g)$$

b) sinteza iz elementov:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

Ta metoda da zelo čist HCl. Za zgorevanje zmesi plinov uporabljamo poseben gorilnik.

Klor reagira z vodikom pod vplivom svetlobe, ki ga aktivira:

$$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$$

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

Verižno reakcijo ovirata procesa rekombinacije, ker zmanjšujeta koncentracijo radikalov H in Cl:

$$H + H \rightarrow H_2$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

c) vodikov klorid pridobivamo tudi pri reakcijah klora in organskih molekul, kot so metan, benzen itd.

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

$$C_6H_6(l) + Cl_2(g) \rightarrow C_6H_5Cl(l) + HCl(g)$$

Vodikov bromid in jodid lahko pridobivamo iz halogenidov podobno kot klor. Analogna reakcija kot med NaCl in H_2SO_4 za NaBr in NaI ni primerna, ker H_2SO_4 oksidira NaBr in NaI. Treba je uporabiti H_2SO_4 nižje koncentracije ali H_3PO_4.

Vodikov bromid dobimo lahko tudi s hidrolizo fosforjevega tribromida, medtem ko vodikov jodid dobimo s hidrolizo fosforjevega trijodida.

$$2P + 3Br_2 \rightarrow 2PBr_3$$

$$2PBr_3 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 6HBr$$

Hidroliza fosforjevega trijodida vodi do vodikovega jodida:

$$2P + 3I_2 \rightarrow 2PI_3$$

$$2PI_3 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 6HI$$

14.4.2 Fizikalne lastnosti vodikovih halogenidov

Preglednica 14. 7: Fizikalne lastnosti vodikovih halogenidov

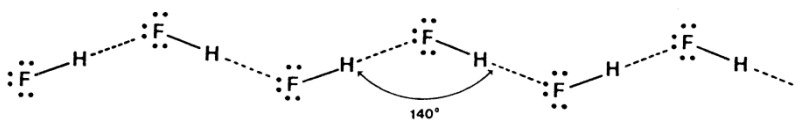
HX	M_r	Vrelišče ^oC	Tališče ^oC	H–X nm	Polarnost vezi naboj na halogenu	Stopnja disociacije α (%)
HF	20	19,5	–83,0	0,092	–0,45	8,0
HCl	36	–85,0	–114,2	0,128	–0,17	92,5
HBr	81	–66,8	–86,8	0,141	–0,12	93,5
HJ	128	–35,3	–50,8	0,162	–0,05	95,0

Tabela potrebuje komentar. Polarnost vezi pomeni, da je vezni elektronski par premaknjen za toliko proti fluoru, da ima ta negativen naboj 0,45 naboja elektrona. α je stopnja disociacije v 0,1M vodni raztopini podana v %. Vezi v spojinah vodika s halogeni so polarno kovalentne.

Polarnost vezi pada po vertikali v skladu s padanjem elektronegativnosti. Razdalja med atomi narašča po vertikali navzdol. Z naraščajočo razdaljo pada jakost vezi in s tem tudi termična stabilnost spojin.

Vzporedno z upadanjem jakosti vezi narašča stopnja disociacije vodikovih halogenidov v vodnih raztopinah. Vrelišče in tališče naraščata z naraščanjem M_r, izjema je HF. Vodne raztopine spojin vodikovih halogenidov so kisle. Proti močnim oksidantom nastopajo vodikovi halogenidi kot reducenti. Reduktivne lastnosti od fluora proti jodu naraščajo.

Vodikov fluorid ima glede na ostale vodikove halogenide anomalno visoko vrelišče, (19,5 ^oC v primerjavi z vreliščem HCl –85 ^oC). Vzrok za to anomalijo je vodikova vez. Molekule HF zaradi močnih vodikovih vezi asociirajo v večje agregate, $(HF)_x$. Plinasti HF postane monomeren šele pri 90 ^oC, pri + 30 ^oC pa ustreza njegova povprečna molska masa formuli $(HF)_3$.



HF ima kot voda velik dipolni moment, zato je dobro topilo, podobno kot voda, s katero se meša v vseh razmerjih. Topnost ostalih vodikovih halogenidov je omejena. Pri 0 ^oC in 101,3 kPa se raztopi v 1L vode; 507 L HCl, 612 L HBr in 425 L HI. Raztopljeni vodikovi halogenidi z vodo protolitsko reagirajo.

14.4.3 Kemijske lastnosti vodikovih halogenidov

Vzporedno z zmanjševanjem vezne energije se zmanjšuje termična obstojnost vodikovih halogenidov.

Preglednica 14.8: Stopnja termične disociacije vodikovih halogenidov (%)

HX	Tvorbena entalpija kJ/mol	Stopnja termične disociacije pri 300 ^{o}C	Stopnja termične disociacije pri 1000 ^{o}C
HF	–270	-	-
HCl	–92	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$	0,01
HBr	–36	0,003	0,5
HI	+25	19	33

V tekočem vodikovem fluoridu pride do protolitskega ravnotežja. Konstanta ravnotežja je večja kot pri vodi.

$$HF + HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^- \qquad K = 10^{-10}$$

Nastali fluoridni ioni se solvatirajo, vežejo se z molekulami HF:

$$F^- \overset{HF}{\rightleftarrows} HF_2^- \overset{HF}{\rightleftarrows} H_2F_3^- \overset{HF}{\rightleftarrows} H_3F_4^- \rightleftarrows \ldots$$

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^- \qquad\qquad F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

$$[H^+]\,[F^-] / [HF] = 7 \cdot 10^{-4} \qquad\qquad [HF_2^-] / [F^-]\,[HF] = 5$$

Nizka stopnja disociacije HF v vodnih raztopinah vodi do dveh ravnotežij:

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O+ + F^- \qquad [H_3O^+]\,[F^-] \,/\, [HF]\,[H_2O] = K = 7 \cdot 10^{-4}$$

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^- \qquad [HF^{2-}] \,/\, [F^-]\,[HF] = K = 5{,}1$$

Le redka snov se obnaša v HF kot kislina. BF_3, SnF_4, AsF_5, BiF_5 močno vežejo fluoridne ione in se obnašajo kot Lewisove kisline:

$$SbF_5 + 2HF \rightarrow H_2F^+ + SbF_6^-$$

Dušikova kislina je v vodni raztopini močna kislina, v tekočem vodikovem fluoridu pa je baza.

$$HNO_3 + HF \rightarrow H_2NO_3^+ + F^-$$

Vodikov fluorid je v vodi šibka kislina zaradi močne kovalentne vezi, ki močno zmanjša stopnjo disociacije(α) in zaradi močnih vodikovih vezi. Ostali vodikovi halogenidi so v vodnih raztopinah zelo močne kisline. (pK_a) vrednost za HCl je –7,4, za HBr je –9, in za HI je –10. Stopnja protolize v 0,1 M raztopini je pri HF 8 %, pri HCl 92,5%, pri HBr 93,5 % in pri HI 95,0 %. V manjši meri nastanejo v vodni raztopini HCl, HBr in HI ioni HCl_2^-, HBr_2^-, HI_2^-, ki so neobstojni.

Raztopine vodikovih halogenidov imenujemo halogenovodikove kisline: fluorovodikova, klorovodikova, bromovodikova in jodovodikova kislina. Klorovodikova kislina ima visok parni tlak. Čista HCl se dobi z dodatkom koncentrirane H_2SO_4, ki veže vodo. Tako dobimo suh HCl. Za HCl je značilna azeotropija. Pri destilaciji koncentrirane klorovodikove kisline izhaja iz raztopine najprej več HCl kot vode. V raztopini se zmanjšuje koncentracija vodikovega klorida, medtem ko vrelišče raztopine narašča. Pri temperaturi 110 ^{o}C in tlaku 101 kPa se koncentraciji HCl v raztopini in parni fazi izenačita pri masnem deležu 20 % HCl.

Vodikov fluorid je edini od halogenovodikov, ki reagira s silicijevim dioksidom (steklom):

$$SiO_2(s) + 4HF(aq) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)$$

14.4.4 Halogenidi

Halogenidi elektropozitivnih elementov so soli halogenovodikove kisline. Delimo jih na: a) ionske, b) molekulske/kovalentne halogenide, c) psevdohalogenide.

a) **Ionski halogenidi**

Ionski halogenidi tvorijo kristale, ki so sestavljeni iz izoliranih halogenidnih ionov, povezanih s kationi z ionsko vezjo. To velja zlasti za halogenide I. in II. skupine. Z naraščanjem naboja kationa narašča delež kovalentne vezi, npr. v seriji spojin KCl , $CaCl_2$, $ScCl_3$ in $TiCl_4$. V tem primeru gre za pojav, ko se z večanjem oksidacijskega števila kationa povečuje njegov polarizacijski učinek in se povečata elektronska gostota med partnerjema in delež kovalentne vezi. Kovalentni delež vezi narašča tudi v sami vrsti halogenidov zaradi zmanjševanja elektronegativnosti. Zato je npr. AlF_3 ionska spojina, $AlCl_3$ ima plastovito strukturo, $AlBr_3$ in AlI_3 pa imata dimerne molekule. Halogenidi z ionskim značajem so v vodi dobro topni, z nekaj izjemami, kot npr. CuCl, AgCl in Hg_2Cl_2.

Na tem mestu velja poudariti dejstvo, da se lastnosti halogenov in njihovih spojin zelo počasi spreminjajo z naraščajočim vrstnim številom, zato so razlike v skupini mnogo manjše kot v drugih skupinah *p*-bloka. Razlike med fluorom in jodom so mnogo manj dramatične kot med ogljikom in kositrom.

b) **Molekulski halogenidi**

Molekulski halogenidi, BCl_3, PCl_3 in $SiCl_4$ imajo v kristalih izolirane molekule, povezane z molekulskimi vezmi. Praviloma imajo nizka tališča oziroma vrelišča in so pogosto hlapni. Zanje je značilno, da v vodi hidrolizirajo.

$$BCl_3(s) + 3H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(l) + 3HCl(g)$$

$$PCl_3(s) + 3H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(l) + 3HCl(g)$$

$$SiCl_4(s) + 4H_2O(l) \rightarrow H_4SiO_4(l) + 4HCl(g)$$

Halogenidni ioni so lahko tudi ligandi v kompleksnih ionih $[BF_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[ICl_4]^-$.

c) **Psevdohalogenidi**

Večatomne ione, ki imajo podobne lastnosti kot halogenidi, imenujemo psevdohalogenidne ione. To so npr. CN^-, SCN^-, $SeCN^-$ in azidni ion N_3^-, (glej § 16.6.8).

14.5 Spojine halogenov s kisikom

Preglednica 14.9: Pregled oksidov in oksokislin

OF_2 O_2F_2	Cl_2O ClO_2 Cl_2O_6 Cl_2O_7	Br_2O BrO_2 BrO_3	 I_2O_5 I_2O_7
	HClO $HClO_2$ $HClO_3$ $HClO_4$	HBrO $HBrO_3$ $HBrO_4$	HIO HIO_3 HIO_4

Kisikovi fluoridi (OF_2) in (O_2F_2): Binarne spojine kisika s fluorom imenujemo kisikove fluoride, ker je fluor bolj elektronegativen kot kisik. Binarne spojine ostalih halogenov pa so oksidi. Med kisikovimi fluoridi sta obstojni dve spojini OF_2 in O_2F_2. Slednja je obstojna le pod –100 °C. Sinteza OF_2 poteka iz fluora in NaOH.

$$2F_2(g) + 2NaOH(s) \rightarrow 2NaF(s) + OF_2(g) + H_2O(l)$$

Struktura OF_2 je podobna strukturi vode. Kisikov difluorid je brezbarven plin, močno deluje na sluznico in dihalne organe. Vrelišče ima pri –144,8 °C, v tekočem stanju je rumene barve. S hidroksidom reagira v kisik in fluorid:

$$OF_2(g) + 2NaOH(s) \rightarrow 2NaF(s) + O_2(g) + H_2O(l)$$

Reagira z mnogimi kovinami in nekovinami, v zmesi z vodno paro eksplodira:

$$OF_2(g) + H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2HF(g) \qquad \Delta H^o = -312{,}6\ kJ$$

Sam ni eksploziven, pač pa pri segrevanju in osvetlitvi razpada.

Dikisikov difluorid O_2F_2 dobimo pri temni (tihi) razelektritvi v zmesi elementov v električnem polju pri znižanem tlaku, je oranžne barve in ima tališče pri –163,5 °C in vrelišče pri –57 °C. Struktura spojine je podobna strukturi vodikovega peroksida.

Klorov oksid (Cl_2O) dobimo iz klora in živosrebrovega oksida ali industrijsko iz klora in natrijevega karbonata.

$$2Cl_2 + 2HgO \rightarrow Cl_2O + HgO \cdot HgCl_2$$

$$2Cl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + 2NaCl + Cl_2O$$

Spojina Cl_2O eksplozivno razpada. Struktura spojine je podobna strukturi vode.

Diklorov oksid (ClO_2) nastane tudi pri komproporcionaciji klorove(III) in klorove(II) kisline

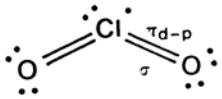
$$HClO_2 + HClO_3 \rightleftarrows H_2O + 2ClO_2$$

Tehnično se dobi z redukcijo kloratov(V) z oksalno kislino ali z redukcijo kloratov(V) z SO_2:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + 2ClO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2KClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2KHSO_4$$

ClO_2 je rumen plin in ima en samski elektron.



ClO_2 z vodo reagira in disproporcionira. Nastaneta dve kislini: klorova(V) in klorova(III) kislina.

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$$

Klorov dioksid se uporablja kot oksidant v preparativni kemiji in industrijskih postopkih. V papirni industriji se uporablja za beljenje celulozne pulpe, ker celulozna vlakna obeli, pri tem pa jih ne poškoduje.

Diklorov heptaoksid (Cl_2O_7) nastane, če klorovi(VII) kislini odvzamemo vodo:

$$2HClO_4(l) \rightarrow Cl_2O_7(l) + H_2O(l)$$

Diklorov heptaoksid Cl_2O_7 je na mehanske udarce občutljiva brezbarvna oljnata tekočina in je anhidrid klorove(VII) kisline.

Bromovi oksidi so manj obstojni. Poznamo Br_2O in BrO_2. Sinteza Br_2O poteče pri reakciji broma z živosrebrovim oksidom, obstojen je le pod –40 °C. Sinteza BrO_2. poteče ob reakciji elementov pri hladni razelektritvi pri nizki temperaturi.

$$2Br_2 + HgO \rightarrow HgBr_2 + Br_2O$$

$$Br_2 + 2O_2 \rightarrow 2BrO_2$$

Med vsemi binarnimi spojinami halogenov s kisikom so najbolj stabilni jodovi oksidi. I_2O_5 nastane pri segrevanju jodove(V) kisline pri 240 °C:

$$2HIO_3 \rightarrow H_2O + I_2O_5$$

Je eksotermna spojina ΔH_{tvor} = –158 kJ/mol. Z vodo tvori jodovo(V) kislino in kvantitativno reagira z ogljikovim oksidom. Z njim lahko preprosto določimo koncentracijo ogljikovega oksida v zraku:

$$5CO(g) + I_2O_5(s) \rightarrow I_2(s) + 5CO_2(g)$$

14.6 Sinteze oksospojin z reakcijami disproporcionacije

Elementarni klor se v vodi dobro raztaplja in delno reagira z vodo, pri tem disproporcionira:

$$Cl_2(g) \rightleftarrows Cl_2(aq) \qquad K = 6 \cdot 10^{-2}$$

$$Cl_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCl(aq) + HOCl(aq) \qquad K = 4 \cdot 10^{-4}$$

Ravnotežje lahko pomaknemo v smer nastanka reakcijskih produktov, če odvajamo enega od produktov, npr. z vezavo vodikovih ionov oziroma kloridnih ionov s HgO. Z vezavo ionov H^+ s hidroksidnimi ioni dobimo klorate(I). Ta reakcija je termodinamsko ugodnejša:

$$2Cl_2(g) + H_2O(l) + 2HgO(s) \rightleftarrows HgO \cdot HgCl_2(s) + 2\,HOCl(aq)$$

$$Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaClO(aq) + H_2O(l) \qquad K = 7 \cdot 10^{15}$$

Klorati(I) so neobstojni in razpadejo:

$$3NaClO(s) \rightarrow 2NaCl(s) + NaClO_3(s) \qquad K = 1 \cdot 10^{27}$$

Opisana reakcija ima višjo reakcijsko konstanto kot predhodna, vendar je relativno počasna. Če uvajamo klor v vodno raztopino natrijevega hidroksida pri 75 °C, nastane kvantitativno natrijev klorat(V):

$$3Cl_2(g) + 6NaOH(aq) \rightarrow 5NaCl(aq) + NaClO_3(aq) + 3H_2O(l) \quad (75^oC)$$

Termodinamsko ugodna je nadaljnja disproporcionacija kloratov, ki pa je počasna. Hitrost reakcije se poveča v talini pri okoli 400 °C, kjer se tudi prične razpad klorata v kisik in klorid:

$$4NaClO_3(s) \rightarrow NaCl(s) + 3NaClO_4(s) \qquad K = 10^{29}$$

$$NaClO_4(s) \rightarrow NaCl(s) + 2O_2(g)$$

Preglednica 14.10: Ravnotežne konstante *K* reakcij sintez oksospojin halogenov

Shema reakcije	X = Cl	X = Br	X = I
$X_2(g, l, s) \rightleftarrows X_2(aq)$	$6{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-1}$	$1{,}3\cdot10^{-1}$
$X_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HX(aq) + HXO(aq)$	$4{,}2\cdot10^{-4}$	$7{,}2\cdot10^{-9}$	$2{,}0\cdot10^{-13}$
$X_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftarrows X^-(aq) + XO^-(aq) + H_2O$	$7{,}5\cdot10^{15}$	$2{,}0\cdot10^{8}$	$3{,}0\cdot10^{1}$
$3XO^-(aq) \rightleftarrows 2X^-(aq) + XO_3^-(aq)$	10^{27}	10^{15}	10^{20}
$4XO^-(aq) \rightleftarrows 2X^-(aq) + 3XO_3^-(aq)$	10^{29}	-	10^{-53}

14.6.1 Klorova(I) kislina (hipoklorasta kislina)

Klorova(I) kislina in kloratni(I) ion sta shematsko prikazani tako:



Klorova(I) kislina je šibka kislina. Bromova(I) kislina in jodova(I) kislina sta še šibkejši:

$$HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + ClO^-(aq) \qquad K_a = 3\cdot10^{-8}$$

$$K_a(HBrO) \approx 10^{-9} \qquad K_a(HIO) \approx 10^{-11}$$

Klorova(I) kislina (HClO) razpade pod vplivom sončne svetlobe in pri tem oddaja kisik, je močan oksidant:

$$HClO(l) \rightarrow HCl(l) + O(g)$$

$$HClO(l) + H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + H_2O(l) \qquad E_o = +1{,}69\ V$$

Med klorovimi kislinami je klorova(I) kislina najmanj obstojna in je najmočnejši oksidant. Klorova(I) kislina je obstojna le v 25 % vodni raztopini. Pri koncentriranju raztopine nastane diklorov oksid:

$$2HClO(l) \rightarrow Cl_2O(g) + H_2O(l)$$

Klorati(I) imajo praktično uporabo in jih uporabljamo v vsakdanjem življenju. Uporabljamo jih tudi v sintezni kemiji zaradi močnih oksidacijskih lastnosti.

Če uvajamo klor v raztopino natrijevega hidroksida, dobimo čistilno in razkuževalno sredstvo "varekino". V rabi je tudi "klorovo apno", ki je kalcijev klorat(I) klorid:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(s) \rightarrow NaClO(s) + NaCl(s) + H_2O(l) \qquad \text{– belilni lug »varekina«}$$

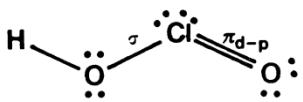
$$Cl_2(g) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow Ca(ClO)Cl(s) + H_2O(l) \qquad \text{– klorovo apno}$$

Raztopine kloratov(I) razpadajo v prisotnosti katalizatorjev (MnO_2, Co_3O_4), pri čemer nastane kisik:

$$2ClO^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + O_2(g)$$

14.6.2 Klorova(III) kislina (klorasta kislina)

Klorova(III) kislina:



Klorovo(III) kislino lahko dobimo z disproporcionacijo klorove(I) kisline:

$$2HClO \rightleftarrows HCl + HClO_2 \qquad K_a = 10^{-5}$$

Klorovo(III) kislino sintetiziramo posredno s klorovim dioksidom ali iz barijevega klorata(III) in žveplove(VI) kisline. ClO_2 je mešan anhidrid:

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HClO_2$$

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_2$$

Klorate(III) in klorate(V) dobimo z disproporcionacijo:

$$2ClO_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O$$

Če dodamo reakcijski zmesi H_2O_2, se med reakcijo nastali klorat(V) sproti reducira v klorat(III), pri tem izhaja kisik. V tem primeru reakcija poteka kvantitativno:

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2 + 2H_2O$$

$HClO_2$ je šibka kislina, v vodnih raztopinah razpada in je oksidant.

V vodni raztopini disociira: $HClO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + ClO_2^- \qquad K_a = 10^{-3}$

Je oksidant v kislem mediju. $HClO_2(aq) + 3H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \qquad E_o = +1{,}57\ V$

$$ClO_2^-(aq) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

14.6.3 Klorova(V) kislina

Klorova(V) kislina $HClO_3$ je razmeroma močna kislina. 30% vodna raztopina kisline je obstojna. Dobimo jo iz $Ba(ClO_3)_2$ in H_2SO_4 ali z disproporcionacijo HClO:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_3$$

$$3HClO \rightarrow 2HCl + HClO_3$$

$HClO_3$ lahko dobimo iz ClO_2 kot mešanega anhidrida. Kislina je oksidant:

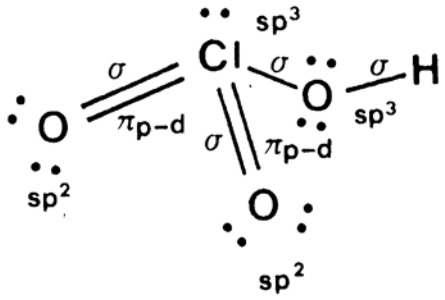
$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$$

$$HClO_3(l) + 5H^+(aq) + 6e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 3H_2O(l) \qquad E_o = +1{,}48\ V$$

Alkalijske klorate(V) dobimo z disproporcionacijo kloratov(I) pri 75 °C ali z uvajanjem klora v raztopino NaOH pri 75 °C:

$$3NaClO(s) \rightarrow 2NaCl(s) + NaClO_3(s) \qquad K = 10^{27}$$

Klorati(V) so slabši oksidanti kot klorati(I). Pri segrevanju klorati(V) oddajajo kisik. Njihove zmesi s fosforjem in žveplom so eksplozivne. Uporabljajo se za vžigalne mase.



Slika 14.5: Klorova(V) kislina

14.6.4 Klorova(VII) kislina (perklorova kislina)

Klorovo(VII) kislino lahko pripravimo iz barijevega klorata(VII) z žveplovo kislino:

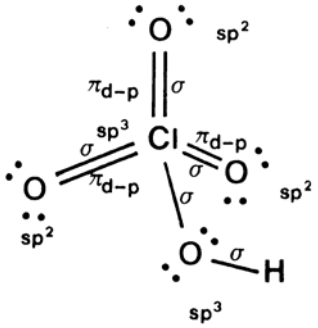
$$Ba(ClO_4)_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow BaSO_4(s) + 2HClO_4(l)$$

Pri segrevanju $HClO_4$ eksplozivno razpade. Klorate(VII) dobimo lahko tudi z disproporcionacijo kloratov(V):

$$4NaClO_3(s) \rightarrow NaCl(s) + 3NaClO_4(s) \qquad K = 10^{29}$$

Pri segrevanju eksplozivno razpadejo: $NaClO_4(s) \rightarrow NaCl(s) + 2O_2(g)$

Struktura klorove(VII) kisline je tetraedrična. Klorati(VII) so dobro topni in so izomorfni z manganti(VII), npr. $KMnO_4$.



Slika 14.6: Klorova(VII) kislina

Klorova(VII) kislina je najmočnejša kislina in je tudi močan oksidant:

$$HClO_4(s) \rightleftarrows H^+(aq) + ClO_4^-(aq) \qquad pK_a = -9$$

$$ClO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 8e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 4H_2O(l) \qquad E_o = +0{,}56\ V$$

Diklorovheptaoksid Cl_2O_7 je anhidrid klorove(VII) kisline:

$$Cl_2O_7(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HClO_4(l)$$

Z destilacijo v vakuumu lahko pripravimo čisto 100% klorovo(VII) kislino, ki je brezbarvna in neviskozna tekočina (ρ = 1,76 g/cm^3). Eksplodira v zmesi z organskimi snovmi. Razredčena vodna raztopina kisline je obstojna in nima oksidacijskih lastnosti.

Vžigalice, možnarji, pirotehnika in vesoljska plovila so povezani z gorenjem. Kemija gorenja se je pričela z iznajdbo smodnika pred 1000 leti na Kitajskem. Takrat so smodnik uporabljali za izdelavo pirotehničnih sredstev. Današnji smodnik je brezdimen in drugačen od klasičnega smodnika, ki je zaradi oglja črne barve. Klasičen smodnik se sestoji iz oksidanta $NaNO_3$ ter žvepla in oglja, ki služita

kot gorivo. Primerna sestava naštetih snovi zato hitro gori tudi v zaprtem protoru brez prisotnosti zraka ter med gorenjem proizvede veliko množino plinov. Danes se uporablja smodnik pri izdelavi pirotehničnih snovi. Z nekaterimi spojinami obarvajo plamen in naredijo gorenje imenitnejše. Plamen obarvajo: $Sr(NO_3)_2$-rdeče, $Ba(NO_3)_2$-zeleno, $CuSO_4$-zeleno, železovi opilki povzročajo zlatorumene iskre in titanovi opilki bele iskre.

Danes uporabljajo proizvajalci večinoma amonijev perklorat in kot gorivo aluminijev prah. Zmes perklorata in aluminija je bila pogonsko gorivo ameriškega vesoljskega vozila – Space Shutle. Za eno izstrelitev tega vozila so porabili 700 ton perklorata. Tudi vžigalice uporabljajo za gorenje oksidant kalijev perklorat in kot gorivo rdeč P_4S_3.

14.7 Lastnosti oksokislin klora

Preglednica 14.11: Pregled in lastnosti oksokislin klora

Spojina	Polarnost (naboj na kisiku)	Konstanta disociacije (K_a)	Značaj
HClO	–0,52	$3 \cdot 10^{-8}$	šibka kislina
$HClO_2$	–0,35	10^{-3}	šibka kislina
$HClO_3$	–0,26	(10^3)	močna kislina
$HClO_4$	–0,21	10^9	zelo močna kislina

Če si deli klor elektrone z več kisikovimi atomi, se negativni naboj na O zmanjša. Manjši ko je naboj na kisikovem atomu v ternarni kislini, laže se odcepi H^+. V tem primeru je stopnja disociacije večja, zato je tudi kislina močnejša. Voda lahko deluje kot kislina, vendar ima prevelik naboj na kisiku in težko odcepi vodik. Naboj na O v vodi je –0,24. Čim večje je oksidacijsko število, tem močnejša je oksokislina dane nekovine (glej § 7).

Preglednica 14.12: Oksidacijski potenciali soli oksokislin klora

Oksidacijske lastnosti	Standardni potencial (E_o) V
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,89
$ClO_2^-(aq) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 4OH^-(aq)$	+0,78
$ClO_3^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 6OH^-(aq)$	+0,63
$ClO_4^-(aq) + 4H_2O(l) + 8e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 8OH^-(aq)$	+0,56

Oksidacijski potencial se z naraščanjem oksidacijskega števila manjša in zanj velja obratno sklepanje kot za jakost kisline. Močneje ko je vezan elektron, večji bo oksidacijski potencial, tj. tem teže bo atom "oddal" elektron. Soli so slabši oksidanti kot proste kisline.

Preglednica 14.13: Oksidacijski potenciali oksokislin klora

Oksidacijske lastnosti	Standardni potencial (E_o) V
$HClO(aq) + H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + H_2O(l)$	+1,69
$HClO_2(aq) + 3H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 2H_2O(l)$	+1,57
$HClO_3(aq) + 5H^+(aq) + 6e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 3H_2O(l)$	+1,48
$HClO_4(aq) + 7H^+(aq) + 8e^- \rightleftarrows Cl^-(aq) + 4H_2O(l)$	+1,36

Kisline so močnejši oksidanti zato, ker vodikov ion (proton) s svojim močnim električnim poljem močno polarizira oksoanione. Ti se deformirajo, postanejo manj obstojni in bolj reaktivni. Vpliv polarizacije je najmanjši pri ionu ClO_4^-, ki je zaradi simetrične strukture najbolj obstojen.

14.8 Sinteza in lastnosti oksospojin broma

Bromovo(I) kislino dobimo podobno kot klorovo(I) kislino z raztapljanjem broma v vodi. Je šibka kislina, $K_a = 2 \cdot 10^{-9}$:

$$Br_2(l) + H_2O(l) \rightarrow HBrO(l) + HBr(l)$$

$$HBrO \rightarrow H^+ + BrO^-$$

Bromova(I) kislina (HBrO) disproporcionira in je močan oksidant:

$$3HBrO \rightarrow 2HBr + HBrO_3$$

$$HBrO + H^+ + 2e^- \rightarrow Br^- + H_2O \qquad E^o = +1{,}33\ V$$

Bromovo(V) kislino ($HBrO_3$) dobimo z reakcijo oksidacije in disproporcionacije broma, pri čemer klor izpodrine brom iz vodikovega bromida:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

Bromova(V) kislina ($HBrO_3$) je močna kislina in močan oksidant:

$$HBrO_3 \rightarrow H^+ + BrO_3^-$$

$$HBrO_3 + 5H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O \qquad E^o = +1{,}44\ V$$

14.9 Sinteze in lastnosti oksospojin joda

Jod disproporcionira po enačbi:

$$I_2 + 2KOH \rightarrow KIO + KI + H_2O$$

Jodova(I) kislina (HIO) je amfoterna spojina:

$$HIO(l) \rightleftarrows H^+(aq) + IO^-(aq) \qquad K_a = 2 \cdot 10^{-11}$$

$$HIO(l) \rightleftarrows I^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2 \cdot 10^{-10}$$

HIO je oksidant:

$$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftarrows I^- + H_2O \qquad E^o = +1{,}43\ V$$

Jodovo(V) kislino dobimo z disproporcionacijo jodove(I) kisline:

$$3HIO \rightarrow 2HI + HIO_3$$

$$5HIO \rightarrow HIO_3 + 2I_2 + 2H_2O$$

Sintezo jodove(V) kisline (HIO_3) lahko izvedemo tudi preko oksidacije joda s klorom:

$$I_2(s) + 5Cl_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2HIO_3(aq) + 10HCl(aq)$$

HIO_3 tvori v vodi malo topne bele kristale, ki razpadejo pri 200 °C v anhidrid in vodo:

$$HIO_3 \rightarrow H^+ + IO_3^-$$

$$2HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O$$

HIO_3 je močan oksidant:

$$HIO_3 + 5H^+ + 6e^- \rightleftarrows I^- + 3H_2O \qquad E^o = +1{,}08\ V$$

$$2HIO_3 + 10H^+ + 10e^- \rightleftarrows I_2 + 6H_2O \qquad E^o = +1{,}20\ V$$

Jodovo(VII) kislino (HIO_4) dobimo z oksidacijo jodove(V) kisline s klorom:

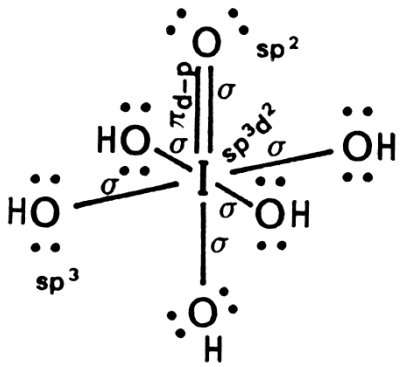
$$HIO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + HIO_4$$

$$HIO_4 + 2H_2O \rightarrow H_5IO_6$$

Ortoperjodova (heksaoksojodova(VII)) kislina H_5IO_6 nastane, če jodova(VII) kislina HIO_4 še veže vodo. Jodov atom je velik, zato ima lahko koordincijsko število 6.

Ortoperjodova kislina je pentapronska $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-7}$ in je močan oksidant:

$$H_5IO_6 + 7H^+ + 6e^- \rightleftarrows I^- + 6H_2O$$



Slika 14.7: Ortoperjodova(VII) kislina

Kemijska nomenklatura oksokislin: ko obravnavamo oksokisline, pišemo v formuli za kislino na prvem mestu vedno vodik. Ime glavne kisline, tj. ime kisline, v kateri je element v oksidacijskem stanju enakemu številu skupine (izjema so halogeni tam je pomembno oksidacijsko stanje (V)) se izpelje iz imena elementa s pripono –ova ali –eva; npr. klorova ($HClO_3$), borova, žveplova, silicijeva, fosforjeva kislina itd.

V primeru, da je v kislini en atom kisika manj, ji dodamo pripono –asta: klorasta kislina ($HClO_2$). Če sta dva atoma kisika manj, dobi predpono –hipo in pripono –asta: npr. hipoklorasta kislina (HClO). V primeru, ko ima kislina več kisika kot glavna kislina, dobi predpono –per; perklorova kislina ($HClO_4$).

V mnogo primerih se uporablja enostavnejši sistem, po katerem uporabljamo poimenovanje kislin po centralnem atomu, ki dobi pridevniško obrazilo –ova ali –eva ter oznako oksidacijskega števila. Število kisikovih atomov označimo z grškimi številniki di-, tri-, tetra- itd.: npr tetraokso klorova(VII) kislina. Imena kislin je možno še poenostaviti tako, da izpustimo število in ime liganda okso: npr. klorova(VII) kislina.

14.10 Spojine halogenov med seboj - medhalogenske spojine

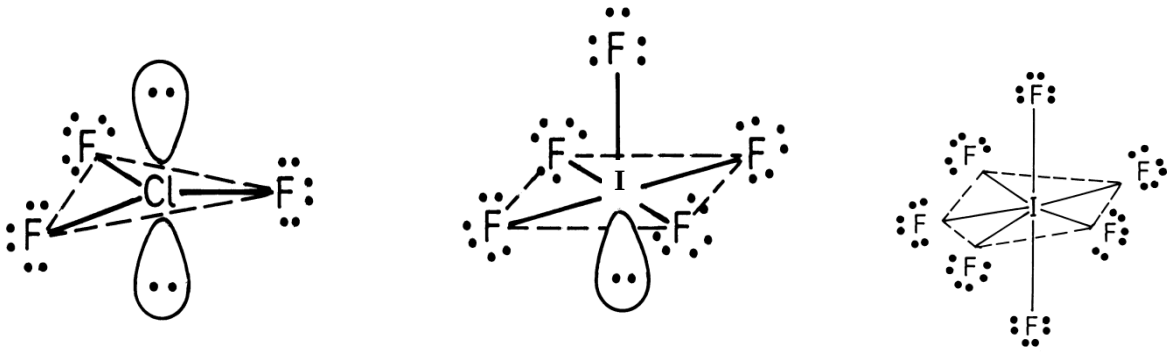
Halogeni reagirajo tudi med seboj v medhalogenske spojine in polihalogenidne anione. Nastanek medhalogenskih spojin je povezan z razširitvijo okteta in vključitvijo d-orbital. Nastanejo ustrezne hibridne orbitale odvisno od geometrije nastalih spojin. Mehanizem nastanka hibridnih orbital je sličen tistemu, predstavljenemu pri obravnavi ksenonovih fluoridov (§11.3). Medhalogenske spojine imajo formulo XY_n, pri tem je Y bolj elektronegativen halogen, n je lahko 1, 3, 5 ali 7 (preglednica 14.14). Končno obliko molekul lahko predvidevamo na osnovi modela VSEPR (slika 14.8).

V preglednici so navedene vse znane medhalogenske spojine. Spojine nastanejo neposredno iz elementov.

Preglednica 14.14: Medhalogenske spojine

ClF^{*} brezbarven	$ClF_3{}^{**}$ brezbarven	$ClF_5{}^{*}$				
BrF^{*} rdeč	$BrF_3{}^{**}$ brezbarven	$BrF_5{}^{**}$ brezbarvna		$BrCl^{*}$ rjav		
		$IF_5{}^{**}$ Brezbarvna	$IF_7{}^{*}$ brezbarven	ICl^{***} Rdeča	$ICl_3{}^{***}$ rumena	IBr^{***} rjavo rdeča

plin, **tekočina, ***trdna snov



*a) b) c)

Slika 14.8: Strukturni modeli molekul a) ClF_3 (sp^3d), b) ClF_5 (sp^3d^2) in c) IF_7 (sp^3d^3)

Spojine so neobstojne, reaktivne in so močni oksidanti. Reaktivnost fluoridov narašča s številom fluorovih atomov v molekuli. Fluoridi halogenov so uporabna fluorirna sredstva zaradi avtoionizacije:

$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^{+} + BrF_4^{-}$$

Bromov trifluorid tvori koordinacijske spojine s snovmi, ki vežejo fluoridni ion, ali s snovmi, ki ga oddajo:

$$BrF_3 + AuF_3 \rightleftarrows [BrF_2]\,[AuF_4]$$

$$BrF_3 + KF \rightleftarrows K[BrF_4]$$

Binarne medhalogenske spojine nastanejo neposredno iz elementov:

$$I_2 + Cl_2 \rightarrow 2ICl$$

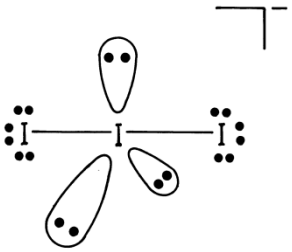
Fizikalne lastnosti so podobne obema elementoma, ki tvorita spojino. Če dodamo prebitek Cl_2 steče reakcija naprej:

$$2ICl + 2Cl_2 \rightarrow I_2Cl_6$$

Prebitek fluora reagira pri 250 ^{o}C s klorom do ClF_3, ki je brezbarven in močan reagent za fluoriranje. Polihalogenidni ioni nastanejo, ko reagirajo medhalogenske spojine s halogenidnimi ioni. Fluor ne more zasesti centralnega položaja, ker ne more razširiti okteta.

Najbolj pogosti so linearni polihalogenidni anioni z zgradbo YX_2^- / $[X–Y–X]^-$. Najobičajnejši je trijodidni ion I_3^-. Elementarni jod z nepolarnimi molekulami je bolj topen v vodni raztopini KI kot pa v vodi:

$$I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$$



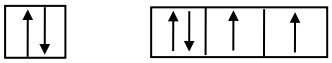
Slika 14.9: Zgradba iona $I_3^-(aq)$

15 VI. glavna skupina periodnega sistema (halkogeni)

VI. skupina periodnega sistema obravnava elemente: kisik (O), žveplo (S), selen (Se), telur (Te) in polonij (Po). Skupno ime elementov izvira iz grščine in pomeni "tisti, ki tvorijo rude". Selen in telur sta redka elementa. Polonij je radioaktiven element in je v sledovih med produkti radioaktivnega razpada; izolirala ga je Marie Curie.

Elektronska konfiguracija elementov skupine: ns^2 np^4

(n je število periode)



Preglednica 15.1: Elektronska konfiguracije posameznih elementov VI. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
kisik	O	8	[He]$2s^2 2p^4$
žveplo	S	16	[Ne]$3s^2 3p^4$
selen	Se	34	[Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^4$
telur	Te	52	[Kr]$4d^{10}$ $5s^2 5p^4$
polonij	Po	84	[Xe]$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$

15.1 Struktura in značilnosti elementov

Halkogeni elementi imajo podobno elektronsko konfiguracijo. Razlikujejo se samo po številu elektronov. Velikost atomov halkogenov narašča z vrstnim številom. Iz elektronske konfiguracije se vidi, da imajo atomi halkogenov v zadnji lupini po dva nevezna elektrona v p-orbitalah. Zaradi geometrije p-orbital, ki sta med seboj pravokotni, lahko pričakujemo tvorbo σ- in π-vezi. Zaradi majhnega premera atoma lahko tvori kisik oba predvidena tipa vezi. Stabilne dvoatomne molekule s σ- in π-vezmi ima samo molekula O_2, pri kateri je možno prekrivanje π-orbital. Pri ostalih so možna le σ-prekrivanja.

Preglednica 15.2: Fizikalne lastnosti elementov VI. glavne skupine

Element	Kovalentni radij nm	Van der Waalsov radij Nm	Ionski radij X^{2-} nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC
Kisik	0,074	0,140	0,140	–219	–183
Žveplo	0,104	0,185	0,184	119	444,6
Selen	0,114	0,200	0,198	220	685
Telur	0,133	0,220	0,211	450	1390
Polonij	0,153	-	-	282	962

Paramagnetizem kisika je možno razložiti s teorijo molekulskih orbital (MO). Vsak kisikov atom da na razpolago štiri 2p-elektrone, dva 2s-elektrona in dva 1s-elektrona. Ti elektroni se porazdelijo po molekulskih energetskih nivojih tako, da zasede 10 elektronov vezne molekulske orbitale, 6 elektronov pa razvezne orbitale. Od teh sta dva samska elektrona, ki povzročata paramagnetizem v $(\pi_z^* 2p)^1$ $(\pi_y^* 2p)^1$ razveznih orbitalah, Elektronska zgradba molekule kisika po teoriji molekulskih orbital (MO) (tabela 5.1):

O_2 [$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_z 2p)^2(\pi_y 2p)^2$ $\mathbf{(\pi_z^* 2p)^1\ (\pi_y^* 2p)^1}$]

- vezni elektroni	10
- razvezni elektroni*	6
- presežek veznih elektronov	4
- energija vezi	5,1 eV, $O_2 \rightarrow 2O$

Preglednica 15.3: Energija ionizacije, elektronegativnost, standardni potencial, energija vezi in elektronska afiniteta elementov VI. skupine

Simbol	Energija ionizacije X = $X^+ + e^-$ kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial** V	Energija vezi –X–X– (σ) kJ/mol	Elektronska afiniteta $X + e^- = X^-$ kJ/mol
O	1312	3,50	+0,40	139	–142
S	1003	2,44	–0,48	213	–200
Se	940	2,48	–0,92	184	–212
Te	869	2,01	–1,14	138	–222
Po	-	1,76	-	-	-

** $1/nX_n + 2e^- \rightleftarrows X^{2-}$

Podobno kot v VII. skupini se z naraščajočo relativno atomsko maso elementa spreminja energija enojne vezi σ (–X–X–) v skupini. Relativno majhna energija enojne vezi med dvema atomoma kisika –O–O– (138,8 kJ/mol), ki je manjša od energije enojne vezi med dvema atomoma žvepla –S–S– (212,8 kJ/mol), je posledica odboja samskih elektronskih parov, podobno kot pri molekuli fluora (slika 14.1). Zaradi šibkejše vezi med atomi kisika so tudi nekatere kisikove spojine bolj reaktivne od analognih žveplovih, kar je tudi glavni razlog, da se kisikovi atomi ne vežejo v daljše verige.

Med vrelišči in tališči halkogenov so večje razlike kot pri halogenih. To je povezano s kristalno zgradbo elementov VI. skupine. Molekulski kristal kisika pri temperaturi tališča sestavljajo dvoatomne molekule kisika. Žveplo vsebuje v ortorombski in monoklinski modifikaciji molekulskega kristala večje in bolj polarizabilne molekule S_8, zato ima tudi višje tališče. V kristalih selena in telurja so atomi med seboj vezani v neskončne verige, povezane med seboj. Zato imata selen in telur še višja tališča. Za razliko od halkogenov so molekulski kristali halogenov sestavljeni izključno iz dvoatomnih molekul.

Pri selenu elektronegativnost nekoliko naraste v primerjavi z žveplom. Četrta perioda je prva dolga perioda s prehodnimi elementi, zaradi katerih se poveča efektivni naboj jedra in s tem elektronegativnost.

Ostali elementi VI. skupine zaradi velikosti svojih atomov ne morejo tvoriti dvoatomnih molekul pri sobni temperaturi. Če upoštevamo, da ima vsak atom na razpolago dva samska elektrona v orbitalah, ki sta pravokotni druga na drugo, lahko pričakujemo nastanek strukturno bolj zahtevnih molekul z več atomi.

Najenostavnejši način "nasičenja vezi" je nastanek verig S_n. Pri tem se porabita oba prosta *p*-elektrona. Kot med vezmi v verigasti molekuli S_8 je manjši od 90 ^{o} kar bi ustrezalo optimalni vezavi *p*-orbital. Zato pride do slabše vezave med atomi (slabše prekrivanje atomskih orbital).

To omogoča različne alotropske modifikacije tudi pri selenu in telurju, odvisno od pogojev priprave. Pri tvorbi teh struktur ostane pravilo vezave nespremenjeno, tj. vsak atom tvori dve σ-vezi.

Značilnost elementov VI. skupine je tvorba verig. Ta lastnost je izražena zlasti pri žveplu. Atomi žvepla so medsebojno povezani v obročaste molekule S_8 ali v verige (μ - žveplo), v katerih je do 1000 atomov.

Podobno kot pri elementarnem žveplu, se v žveplovih spojinah tvorijo verige žveplovih atomov, npr. v polisulfidih Na_2S_X in polisulfanih H_2S_X, v polisulfanmonosulfonskih kislinah $H_2S_xO_3$ in v polisulfandisulfonskih kislinah $H_2S_xO_6$. Tudi v strukturah elementarnega selena in telurja so neskončne

verige. V spojinah teh elementov so zaradi večjih atomov in šibkejših medatomskih vezi verige halkogenov krajše.

Zaradi pravokotne orientacije *p*-orbital je ena od možnih vezav vezava v molekulo S_4. Taka oblika ni pogosta in jo najdemo le pri žveplu in selenu-Se_4. Bolj pogosta je osematomna molekula oziroma verige, ki so se sposobne vezati v različne zgradbe. Zaradi teh lastnosti, tj. nastanek različnih možnih načinov vezav molekul žvepla-S_8 med seboj, ob sorazmerno enako velikem vložku energije, je žveplo izrazit polimorfen element. Znanih je okoli deset trdnih alotropskih modifikacij (glej § 15.4), podobno se obnašata selen in telur (glej § 15.5 in 15.6)

Kisik ne kaže težnje po tvorbi verig razen v primeru ozona O_3. Kisik je bolj elektronegativen (3,5) od ostalih elementov skupine (2,4 do 2,0). Zaradi tega so vezi v spojinah žvepla, selena in telurja pretežno kovalentne in manj polarne v primerjavi z vezmi kisika v polarnih spojinah.

15.2 Kemijska vez elementov VI. skupine in nastanek ionske kristalne mreže

Z vezavo dveh elektronov nastanejo anioni X^{2-} oziroma O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, ki so gradniki pretežno ionskih kristalnih mrež. Nastanek ionov X^{2-} je endotermni proces zaradi dodatnega elektrona pri nastanku konfiguracije žlahtnih plinov:

$$s^2p_x^2p_y^1p_z^1 + 2e^- \rightarrow s^2p_x^2p_y^2p_z^2$$

kisik $O + e^- \rightarrow O^-$	$E_{el.af} = -142$kJ/mol
kisik $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$	$E_{el.af} = 801$kJ/mol
žveplo $S + e^- \rightarrow S^-$	$E_{el.af} = -200$kJ/mol
žveplo $S^- + e^- \rightarrow S^{2-}$	$E_{el.af} = 589$kJ/mol

Nastanek ionskih kristalov omogoča velika mrežna energija ($U_{mrež}$), ki se sprošča pri nastanku kristalne mreže in kompenzira vse endotermne procese ($I_{ioniz.}$, $\Delta H_{subl.}$, $E_{el.af.}$, $\Delta H_{disoc.}$), ki spremljajo nastanek ionske mreže.

$$U_{mrež.} + \Delta H_{reak.} = I_{ioniz.} + \Delta H_{subl.} + E_{el.af.} + \Delta H_{disoc.} \quad \text{(Haber-Bornn §.3.2.6)}$$

$$\Delta H_{reak.} = [I_{ioniz.} + \Delta H_{subl.} + E_{el.af.} + \Delta H_{disoc}] - U_{mrež.}$$

Pogoj $\Delta H_{reak.} < 0$ za nastanel ionskih kristalov bo izpolnjen v primeru dovolj velike mrežne energije $U_{mrež}$

Glavni prispevek k mrežni energiji (preko 90%) je elektrostatski privlak. Ostalo prispevajo odbojne sile (glej §5.2). Energija kristalne mreže $U_{mrež}$ je odvisna od naboja in radija ionov, ki tvorijo kristalno mrežo. V enačbi pomenita r_A in r_B radij kationa in aniona, $r_A + r_B = R$ in $Q = ze$ je naboj iona.

$$U_{mrež} \propto Q^2/(r_A+r_B) = z^2e^2/R$$

Energija kristalne mreže, ki jo tvorijo oksidni ioni O^{2-}, je večja od energije mreže, ki jo tvorijo sulfidni anioni S^{2-} z enakim kationom, r_A. Pri enakem naboju imajo oksidni anioni manjši polmer.

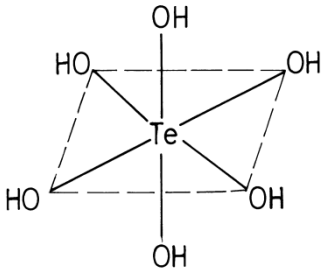
$$r(O^{2-}) < r(S^{2-})$$

$$U_{mrež}(O^{2-}) > U_{mrež}(S^{2-})$$

Medtem, ko so anioni elementov VI. skupine pogosti, pa zaradi sorazmerno visokih ionizacijskih energij niso znani kationi elementov VI. skupine O^{2+} oziroma S^{2+}, ne v hidratirani obliki in ne v kristalih. Zaradi dveh samskih elektronov v *p*-orbitalah tvorijo elementi VI. skupine spojine z dvema kovalentnima σ-vezema pod kotom. V zaporedju molekul H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te se valenčni kot zmanjšuje: 104°, 92°, 91°, 89°. Pri molekuli vode potrebujemo koncept sp^3-hibridizacije za razlago njene strukture, pri ostalih molekulah - H_2S, H_2Se in H_2Te, kjer so koti med vezmi $\approx 90^o$, pa lahko strukturo razložimo s *p*-orbitalami (kot med njimi je 90°). Stereokemična opažanja kažejo, da je zaradi

omenjene »pravokotne« vezave pri ostalih hidridih elementov VI. skupine nastanek vodikove vezi oviran, glej § 16.2.

Kisikov atom tvori največ štiri kovalentne σ-vezi, lahko pa tvori tudi π-vezi. Žveplov atom lahko uporabi *d*-orbitale in tvori do 6 kovalentnih vezi, kot npr. v SF_6. V oksospojinah je žveplov atom največ štirištevno koordiniran s kisikovimi atomi, kot npr. v sulfatnem ionu: 4 tetraedrične σ-vezi(sp^3) in dve *d*-vezi(π-*3d*). Selen in telur tvorita podobne vrste kovalentnih vezi kot žveplov atom. Telurjev atom je večji, zato je možna višja koordinacija. Telurjeva kislina H_6TeO_6 ima oktaedersko koordinacijo (sp^3d^2), podobno kot H_5IO_6.



Kisik ima lahko formalno naslednja oksidacijska števila: –2, –1, –1/2, 0, +1, +2. Nekaj pomembnejših kisikovih spojin; –2 (O^{2-}, H_2O), –1 (O_2^{2-}, H_2O_2, Na_2O_2), –1/2 (O_2^{-}, HO_2, KO_2), 0(O_2), +1(O_2^{2+}, O_2F_2), +2(OF_2). Najobstojnejša oksidacijska števila pri kisiku so –2 in 0.

Žveplo ima lahko formalno oksidacijska števila: –2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6. Nekaj pomemnejših žveplovih spojin; –2 (H_2S, S^{2-}), 0 v elementarnem stanju, +2 (H_2SO_2, SCl_2), +3 ($Na_2S_2O_4$), +4 (SO_2, Na_2SO_3), +5 ($H_2S_2O_6$), +6 (H_2SO_4, SO_4^{2-}). Najobstojnejša oksidacijska števila žvepla so: –2, +4 in +6. Najvažnejša oksidacijska stanja pri selenu in telurju so: –2, 0, +4 in +6.

15.3 Pridobivanje in lastnosti halkogenov

V zemeljski skorji je okoli 49 % kisika, okoli 0,3 % žvepla, $1{,}3\cdot10^{-6}$ % selena in 10^{-6} % telurja. Elementarno žveplo se nahaja in pridobiva na Siciliji, v Severni Ameriki in na Poljskem. Mnogo je žvepla v sulfidih in sulfatih.

a) sufidne rude: pirit (FeS_2), halkopirit ($CuFeS_2$), sfalerit (ZnS) in galenit (PbS)

b) sulfatne rude: sadra ($CaSO_4\cdot 2H_2O$), barit ($BaSO_4$) in Glauberjeva sol ($Na_2SO_4\cdot10H_2O$)

15.3.1 Pridobivanje žvepla

a) iztaljevanje elementarnega žvepla (Frasch)

b) oksidacija H_2S

c) redukcija SO_2

a) Posebno bogata nahajališča žvepla so v Louisiani in Texasu v ZDA. Te zaloge so okoli 200 m pod zemljo. Ker so zaloge žvepla pod plastjo peska, žvepla ni mogoče kopati. Pridobivajo ga na ta način, da skozi cevi vpihujejo vodno paro in komprimiran zrak. Na ta način skozi dodatno cev iztisnejo na površje staljeno žveplo, ki je sorazmerno čisto (98-99 %). Ta postopek se imenuje Fraschev postopek.

b) H_2S je neželena primes plinov, ki jih dobimo pri uplinjevanju premoga (koksarniški plin, svetilni plin), zato ga kemijsko vežemo na Fe_2O_3:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O \quad \text{-vezava } H_2S$$

$$Fe_2S_3 + 3/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3S \quad \text{-oksidacija mase}$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2S + 3/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3S + 3H_2O$$

Žveplo odstranimo iz mase s CS_2 ali pa maso predelamo v H_2SO_4.

Oksidacija H_2S:

kontaktna oksidacija H_2S - Clausov postopek

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -519{,}2\ kJ$$

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O \qquad \Delta H = -146{,}5\ kJ$$

$$3H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow 3S + 3H_2O \qquad \Delta H = -665{,}7\ kJ$$

Za 200 - 300 m^3 H_2S potrebujemo 1 m^3 boksita na uro (boksit je katalizator).

c) redukcija SO_2, ki ga dobimo pri praženju(žganju) sulfidnih rud.

SO_2 uvajamo v peč z vročim koksom in prestrežemo pare žvepla

$$SO_2 + C \rightarrow CO_2 + S$$

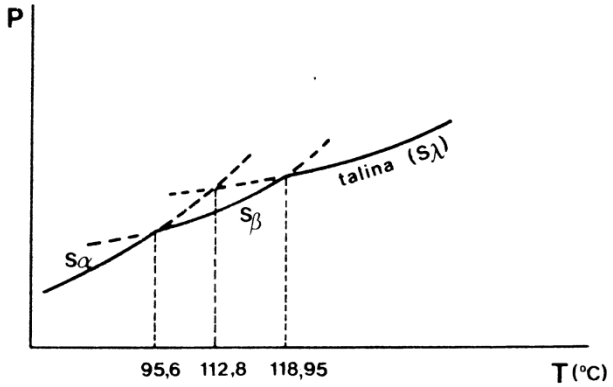
15.4 Lastnosti žvepla in uporaba

Žveplo ima več alotropskih modifikacij kot kisik. Alotropija je pojav, da element nastopa v različnih modifikacijah, ki prehajajo drug v drugo, če spreminjamo zunanje pogoje (temperaturo oziroma tlak).

enantiotropne modifikacije - reverzibilni prehodi

monotropne modifikacije - ireverzibilni prehodi

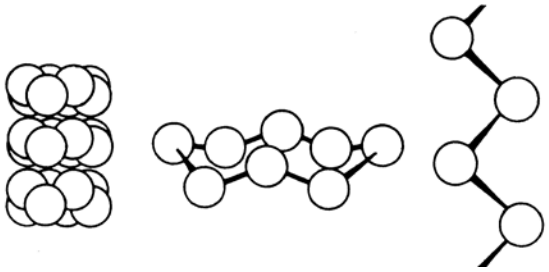
Pomembna lastnost žvepla je, da tvori obroče in verige. Termodinamsko najbolj stabilna oblika žvepla pri sobni temperaturi je rombsko žveplo, α-žveplo (S_α). Majhne rombske kristale sestavljajo kroni podobni obroči, molekule S_8. Ko se temperatura povečuje, nastanejo druge bolj stabilne alotropske oblike, slika 15.1.



Slika 15.1: Fazni diagram žvepla

Pri 95,6 °C postane alotropska oblika monoklinskega žvepla, -S_β bolj stabilna (oblika igličastih kristalov) in je prav tako sestavljeno iz obročev S_8. Pri 118,9 °C se monoklinsko žveplo stali. Medmolekulske vezi se deloma prekinejo in žveplo postane sprva redko tekoče (S_λ). Pri nadaljnjem segrevanju postane tekočina bolj viskozna, ker se obroči S_8 cepijo in nastanejo prepletene verige žvepla dolge tudi do več stotisoč atomov. Pri višjih temperaturah se viskoznost zaradi cepljenja dolgih verig zmanjša. Če hitro ohladimo to viskozno tekočino, tako da jo zlijemo v mrzlo vodo, se verige ohranijo in dobimo plastično maso, ki jo imenujemo plastično žveplo - S_μ.

Nad 500 °C preidejo molekule S_8 v S_2. Nad 400 °C je delež molekul S_2 vse večji in dolžina vezi je 1,887 Å, kar odgovarja dvojni vezi. Molekule postanejo paramagmetne. Nad 1800 °C razpade S_2 na atome.



a) **b)** **c)**

Slika 15.2: a) zgradba ortorombskega žvepla (α-žveplo), b) zgradba molekule S_8 in c) zgradba verige poližvepla (μ-žvepla)

Alotropske modifikacije žvepla - amorfno žveplo:

- α-žveplo - rumene barve, kristalizira rombsko
- β-žveplo - rumene barve, kristalizira monoklinsko
- λ-žveplo - talina (obroči S_8) rumeno rdeče barve
- μ-žveplo - talina (verige S_n) rjavo rdeče barve

Plastično žveplo je podhlajena talina μ-žvepla. Alotropske modifikacije prehajajo druga v drugo odvisno od termodinamskih pogojev (slika 15.1)

α-žveplo (ortorombsko) ⇄ β-žveplo (monoklinsko)

λ-žveplo (redko tekoča tekočina) ⇄ μ-žveplo (plastično žveplo)

Velike količine žvepla uporabljamo za pridelavo žveplove(VI) kisline (glej § 15.10.5). Druga velika uporaba žvepla je pri vulkanizaciji. Žveplo tvori mostovne vezi med molekulami kavčuka v gumi in poveča obrabno trdnost gume. Danes si ne moremo predstavljati uporabnih pnevmatik brez vulkanizacije. Že leta 1830 je Charles Goodyear odkril postopek pri katerem je segreval žveplo in kavčuk ter dobil prožen in vsestransko uporaben material - gumo. Žveplo se uporablja še v farmaciji za izdelavo preparatov, ki vsebujejo kot primes žveplo, za izdelavo klasičnega smodnika, za žveplanje sodov in pri proizvodnji vžigalic.

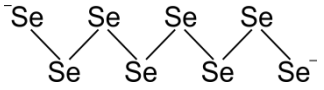
15.5 Selen

Selen navadno spremlja žveplo v rudah. Pri praženju sulfidnih rud se v prahu nabira SeO_2, ki je za razliko od plinastega SO_2 trden. Poleg tega nastaja selen pri proizvodnji žveplove(VI) kisline. Nastaja kot stranski produkt v svinčenih komorah ter pri elektrolitskem čiščenju bakra – anodno blato.

$$Se + 4HNO_3 \rightarrow SeO_2 + 4\ NO_2 + 2H_2O$$

Tudi selen tvori obročaste molekule Se_8 ali verige Se_n. V odvisnosti od temperature se velikost molekul selena spreminja:

$$Se_8 \xrightarrow{80\ ^oC} Se_n \xrightarrow{220\ ^oC} \text{talina} \xrightarrow{688\ ^oC} \text{pare} \xrightarrow{900\ ^oC} Se_2$$



Molekule selena tvorijo dve modifikaciji rdečega selena (α-selen in β-selen) in eno modifikacijo polkovinskega selena Se_n. α-selen in β-selen sta sestavljena iz molekul Se_8, sivi polkovinski selen pa je zgrajen iz verig Se_n. Je krhek in ima polprevodne lastnosti.

Električna prevodnost selena se spreminja, če ga osvetlimo, zato se uporablja za fotoelektrične celice v nekaterih kamerah in v fotokopirnih strojih, kjer je nanos ogljika v prahu na tiskalni boben odvisen od elektrostatskega privlaka selena.

Pri proizvodnji stekla se dodaja steklu, ker razbarva zeleno obarvana stekla. Stekla so zeleno obarvana zaradi prisotnosti nečistoč železa. Sam selen obarva stekla rdeče in tvori z zeleno barvo stekla komplementarno barvo tako, da je končni efekt razbarvanje stekla.

Selen je element, ki v sledovih učinkuje na človekov organizem in ima med drugim pomembno vlogo pri preprečitvi in zaviranju rakastih obolenj, kot v zadnem času pogosto poročajo. Ocenjujejo, da je potrebna dnevna količina za odraslega človeka okoli 100 mikrogramov selena.

15.6 Telur

Telur je v zemeljski skorji bolj redek kot žveplo in selen. Nahaja se v spojinah in v elementarnem stanju. Večinoma ga najdemo kot primes v sulfidih:

$$\xrightarrow{452\ ^oC} \qquad \xrightarrow{994\ ^oC}$$

$$Te_8 \rightarrow Te_n \rightarrow \text{talina} \rightarrow \text{pare } (Te_2)$$

Telur ima le modifikacijo, ki je podobna sivemu selenu. Je srebrno sive barve in krhka. Sivi kovinski telur zgrajen iz verig Te_n, kristalizira heksagonalno in je podoben polkovinski modifikaciji selena. Fotoefekt je slabše izražen kot pri selenu.

Preglednica 15.4: Primerjava lastnosti elementarnih halkogenov

Element	Modifikacije	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC
kisik	O_2 O_3	–218,75	–182,97
žveplo	α, β, λ, μ	118,85*	444,6*
selen	α, β	220,2**	684,9**
telur	α, β	450	1390
polonij	Po	282	962

*monoklinsko žveplo, **heksagonalni selen (Se_n)

Komentar k preglednici: od kisika do polonija narašča kovinski značaj elementov. Od žvepla naprej tvorijo elementi poliatomne verige ali obročaste molekule. Tališča in vrelišča elementov sorazmerno hitro naraščajo z molsko maso. Pri elementu poloniju (Po) se tališče in vrelišče nepričakovano znižata. Opisan pojav je povezan z vplivom $6s^2$ elektronskega para. Senčenje 6s-elektronskega para v atomu je slabo in jedro z večjim efektivnim nabojem močneje privlači 6s-elektrone, ki se zaradi tega ne udeležujejo dovolj intenzivno v kovinski vezi. Slabša vez pomeni nižje tališče oziroma vrelišče kovine.

15.7 Sinteza in lastnost spojin halkogenov z vodikom

Najpomembnejše spojine halkogenov z oksidacijskim številom –2 so spojine z vodikom. Od kisika do telurja močno pade elektronegativnost in s tem tudi stabilnost spojin z vodikom.

Preglednica 15.5: Opis sinteze spojin halkogenov z vodikom iz elementov

Kemijska reakcija	Opis reakcije	Tvorbna entalpija (ΔH_{tvor}) kJ/mol
$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$	eksplozivno	–285,5
$H_2 + S = H_2S$	staljeno S in H_2 pri 200 °C	–20,61
$H_2 + Se = H_2Se$	Se in H_2 nad 400 °C	29,68
$H_2 + Te = H_2Te$	Te in atomarni H	99,5

Vodikove halkogenide pogosto pridobivamo iz sulfidov, selenidov, teluridov in kislin:

$$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S$$

Preglednica 15.6: Fizikalne lastnosti spojin elementov VI. skupine z vodikom

Spojina	M_r	Tališče °C	Vrelišče °C	Kot-vezi H–X–H	Polarnost naboja na vodiku	Konstanta disociacije K_a
H_2O	18	0,0	100	104 °	+0,12	$1{,}3\cdot10^{-16}$
H_2S	34	–85,5	–60,3	92 °	+0,05	$0{,}8\cdot10^{-7}$
H_2Se	80	–65,7	–41,3	91 °	+0,06	$1{,}9\cdot10^{-4}$
H_2Te	129	–51,0	–2,3	89 °	+0,01	$2{,}3\cdot10^{-3}$

Vrelišča in tališča skupine kažejo podobno anomalijo kot vrelišča in tališča spojin elementov VII. skupine z vodikom. Anomalno visoko vrelišče vode je posledica tridimenzionalne vodikove vezi (§ 6.4). Polarnost vezi pada, ker se manjša razlika v elektronegativnosti. Pri ostalih raste temperatura tališča in vrelišča zaradi večje molske mase in s tem večje polarizabilnosti (α), močnejših disperzijskih sil ter zato močnejših molekulskih vezi (§ 11.5.3).

15.8 Kemijske lastnosti

Molekule spojin halkogenov z vodikom so povezane med seboj s šibkimi van der Waalsovimi vezmi. Spojine H_2X so šibke dvobazne kisline, ki disociirajo v dveh stopnjah:

$$H_2X \rightarrow H^+ + HX^- \quad K_{a1}$$

$$HX^- \rightarrow H^+ + X^{2-} \quad K_{a2}$$

H_2S, H_2Se in H_2Te se sorazmerno dobro topijo v vodi, so šibke kisline ter protolitsko reagirajo z vodo. Sulfidni ion z vodo protolitsko reagira, zato imajo vodne raztopine pH večji od 7

$$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$$

Sorazmerno velika razlika v stopnji disociacije med H_2O in H_2S je posledica vodikove vezi. H_2O je reducent. Konstante disociacije (K_1) po vertikali naraščajo v istem smislu, kot slabi vez med atomi zaradi razlik v atomskih radijih. Soli so v glavnem malo topne. Tvorijo normalne in hidrogen soli, npr. natrijev hidrogensulfid (NaHS) in natrijev sulfid (Na_2S). Topne so le soli alkalijskih kovin in hidrogen soli. Vodotopne soli hidrolizirajo.

Spojine halkogenov z vodikom so reducenti. H_2S je reducent, H_2Se in H_2Te sta še močnejša reducenta:

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$

$$H_2S + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O + S$$

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$$

Reduktivne lastnosti po vertikali navzdol naraščajo vzporedno z standardnimi potenciali (glej preglednico 15.3). Vodikov sulfid je nevaren krvni strup in ima neprijeten vonj, zato ga zaznamo že pri koncentraciji 10 ppm (cm^3/m^3). Vodikov selenid je še močnejši strup. Povzroča lahko poškodbe na sluznici in očeh.

15.9 Sulfidi

Hidrogensulfidi in sulfidi so formalno soli vodikovega sulfida. Sulfidi so pomemben vir surovin za metalurgijo. Poznamo sulfide večine elementov. Dobimo jih direktno ali z uvajanjem plinastega H_2S v raztopine kovinskih soli, kot npr.

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS + H_2SO_4$$

So večinoma težko topni in jih uporabljamo v kvantitativni kemijski analizi. V kislih raztopinah je koncentracija sulfidnih ionov majhna. Pri koncentracijah $[H_3O^+] = 1\ mol/dm^3$ in $[H_2S] = 10^{-1}\ mol/dm^3$ znaša iz ravnotežne konstante ocenjena koncentracija sulfidnih ionov $[S^{2-}] = 10^{-21}\ mol/dm^3$. V tem primeru bi se oborili le sulfidi, pri katerih je topnostni produkt pri tej koncentraciji sulfidnega iona presežen, kot so npr. pri PbS, HgS, CuS, As_2S_3, NiS in ZnS:

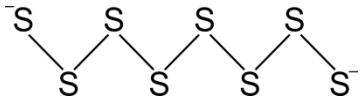
$$[H_3O^+]^2\ [S^{2-}]/[H_2S] = K_{a1}\ .\ K_{a2} = 10^{-20}$$

Sulfidni ion je polarizabilen, zato imajo sufidi nasprotno od oksidov znaten kovalentni značaj. Električno polje kationov povzroči premik elektronov anionov v prostor med atomoma in s tem poveča delež kovalentne vezi, zlasti če so anioni polarizabilni. Mrežne energije teh kristalov so velike. Mnogi kristali z močno polariziranimi ioni so obarvani: ZnS (črn), CdS (rumen) in Sb_2S_3 (rdeč).

15.9.1 Polisulfidi

Pri reakciji sufidov z žveplom v raztopini ali v talini nastanejo polisufidi:

$$Na_2S + (x-1)S \rightarrow Na_2S_x$$



Za polisulfidni anion je značilna verižna struktura s tetraedrskimi koti med vezmi. Končna atoma imata negativen naboj.

Nekateri polisulfidi so tehnično pomembni. V usnjarski industriji se uporablja kalcijev polisufid kot depilator za odstranjevanje dlak. Specifična reakcija polisulfida je reakcija s keratinom beljakovinskih vlaken.

Med polisulfide štejemo tudi železov disufid FeS_2; pirit in markazit sta polimorfni modifikaciji s strukturo NaCl.

Zaradi protolitske reakcije polisulfidov so njihove vodne raztopine alkalne. Pri nakisanju raztopin polisulfidov dobimo žveplo in vodikov sulfid:

$$Na_2S_x + 2HCl \rightarrow 2NaCl + (x-1)S + H_2S$$

V močno kislih raztopinah polisulfidov nastanejo polisulfani H_2S_x, ki so nestabilni in razpadejo na H_2S in žveplo:

$$Na_2S_x + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S_x$$

$$H_2S_x \rightarrow H_2S + (x-1)S$$

Hranilnik električne energije na osnovi natrij-žveplove baterije. Pri nadomestnih gorivih za osebna vozila se vse pogosteje razvijajo električne baterije z možnostjo polnjenja – hranilniki električne energije. Natrij-žveplova baterija je nedvomno potencialni kandidat za uporabo v električnih avtomobilih. Baterija se sestoji iz notranje anode (negativna) – staljen natrij in zunanjo katodo (pozitivna) staljeno žveplo. Med obema elektrodama je trden β - Al_2O_3 ki je dober ionski prevodnik. Baterija deluje pri 350 ^oC in ustvari napetost $E^o = 2.08$ V. Natrij se oksidira $Na \rightarrow Na^+ + e$ in pošlje elektron preko zaključenega električnega kroga - opravi električno delo, do žvepla, ki se reducira v sulfid $n/8\ S_8 + 2e \rightarrow S_n^{2-}$. Po drugi strani pa natrijevi ioni prehajajo skozi aluminijev oksid do žvepla in tvorijo natrijev polisulfid in služijo kot proti ioni ter zaključijo električni krogotok.

$$Na\ (l)\ +\ n/8\ S_8\ (l) \rightarrow Na_2S_n\ (l) \qquad E^o = 2.08\ V$$

Relativno cenena, lahka in trajna predstavlja natrij-žveplova baterija odločeno kandidatko za širšo uporabo v avtomobilsi industriji. Edina slaba stran je sorazmerno dolgo penjenje baterija 15-20 ur.

15.10 Spojine žvepla s kisikom

Žveplo tvori štiri okside in dva peroksida: dižveplov oksid (S_2O), žveplov oksid (SO), dižveplov trioksid (S_2O_3), žveplov dioksid (SO_2), žveplov trioksid (SO_3), dižveplov heptaoksid (S_2O_7) in žveplov tetraoksid (SO_4). Oksidacijska števila žvepla v oksidih so: +1, +2, +3, +4, +5 in +6.

15.10.1 Žveplov dioksid

Žveplov dioksid dobimo na več načinov:
a) z gorenjem žvepla na zraku:

$$S\ +\ O_2\ \rightarrow\ SO_2 \qquad \Delta H = -295{,}53\ kJ$$

b) s praženjem pirita:

$$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow\ Fe_2O_3\ + 4SO_2$$

c) v laboratoriju ga pridobivamo z močnimi kislinami iz natrijevega hidrogensulfata(IV).

$$NaHSO_3 + H_2SO_4\ \rightarrow\ NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

15.10.1.1 Fizikalne lastnosti SO_2 in uporaba

Žveplov dioksid je brezbarven plin neprijetnega vonja, je zadušljiv in draži dihalne organe. Kritični pogoji omogočajo, da se lahko utekočini pri nizkem tlaku. Vrelišče ima pri –10 ^oC, tališče pa pri –72 ^oC. Ima sorazmerno veliko izparilno toploto, ki znaša pri temperaturi vrelišča 388 kJ/mol. Pri izparevanju se močno zniža temperatura, zato se je SO_2 nekoč uporabljal v kompresijskih hladilnikih. Tekoči SO_2 je dobro polarno topilo za anorganske in organske snovi. Uporablja se, kadar hočemo preprečiti protolitske reakcije med sintezo. V vodi se dobro raztaplja. Topnost SO_2 v vodi je 80 L/L pri 0 ^oC in 101,3 kPa.

Največ žveplovega dioksida se porabi pri predelavi v SO_3 in proizvodnji H_2SO_4. Kot srednjemočan reducent se uporablja namesto klora za beljenje volne, svile in slame (reduktivno beljenje). Določene množine se uporabljajo pri pridelavi brezalkoholnh pijač, za sušenje sadja in proizvodnjo džema, ker preprečuje razvoj bakterij in glivic. Veliko se ga uporablja za dezinfekcijo vinskih sodov.

15.10.1.2 Kemijske lastnosti SO2

Oksidacijsko število žvepla v žveplovem dioksidu je +4, kar je vmesna stopnja med +6 in –2. Zaradi tega lahko pričakujeemo, da je žveplov dioksid oksidant ali reducent. Žveplov dioksid je reducent, ker ima žveplo težnjo, da se oksidira v oksidacijsko stanje, kakršno ima v žveplovi(VI) kislini:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows SO_2 + 2H_2O \qquad E_o = -0{,}17\ V$$

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 \qquad (S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6})$$

Žveplov dioksid (SO_2) reducira kalijev manganat(VII) in kalijev dikromat(VI) do manganovih(II) in kromovih(III) soli, pri čemer se oksidira do žveplove(VI) kisline. Raztopine živosrebrovih soli reducira do elementarnega živega srebra.

Če vodimo npr. SO_2 preko finega prahu PbO_2, dobimo svinčev sulfat(VI):

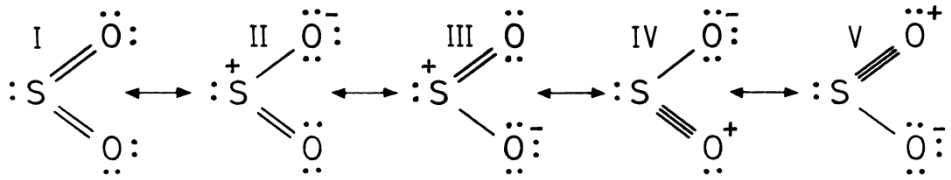
$$SO_2 + PbO_2 \rightarrow PbSO_4$$

Žveplov dioksid je lahko tudi oksidant: $S^{+4} + 4e^- \rightarrow S^o$

Tako npr. oksidira vodikov sulfid: $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$

Žveplov dioksid je anhidrid žveplove(IV) kisline H_2SO_3: $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

Ker so atomi kisika v molekuli SO_2 močno vezani, pride do izraza oksidativno delovanje žvepla le v stiku z močnimi reducenti, kot so na primer Mg, Al, K, Na, Ca.
Žveplov dioksid ne vzdržuje gorenja, zato je gorenje žvepla konkurenčna reakcija npr. pri gorenju ogljika. Žveplo, ki ga dodamo v kurišče dimnika, v katerem so se vnele saje, porabi ves razpoložljiv kisik in saje prenehajo goreti.
Molekula SO_2 je polarna, kar pomeni, da ne more biti linearna. Valenčni kot med vezmi je 119°. Dolžini vezi v molekuli sta enaki in znašata 0,1432 nm. Ker je dolžina normalne enojne vezi S–O 0,170 nm in dvojne vezi S=O 0,146 nm, mora biti v resonančnih strukturah molekule, ki nastane z vključitvijo *d*-orbitale žvepla (bočno prekrivanje *d*-orbitale žvepla s *p*-orbitalo kisika oziroma doniranje kisikovega elektronskega para v prazno *d*-orbitalo žvepla) prisoten znaten delež dvojne in celo trojne vezi. Zgradbo lahko predstavimo z resonanco med petimi kanonskimi strukturami. Prispevek struktur I, IV in V je odločilen za razlago relativno kratke vezi S–O v molekuli SO_2:



Tako zgradbo molekule potrjuje tudi reakcija adicije s KF, kjer nastane kalijev fluorosulfat(IV) - KSO_2F. Anion F^- se veže na ustrezni del polarne molekule, kjer prevladuje pozitivni naboj, kar tudi potrjuje predpostavljeno zgradbo SO_2.

15.10.1.3 Kisli dež

Žveplov dioksid, ki nastane pri gorenju fosilnih goriv v termoelektrarnah ali iz naravnih virov pri delovanju vulkanov, povzroča dež, ki je že nekoliko kisel zaradi dušikovih oksidov NO_x iz izpušnih plinov avtomobilov in raztopljenega CO_2. Vse to je kisli dež.

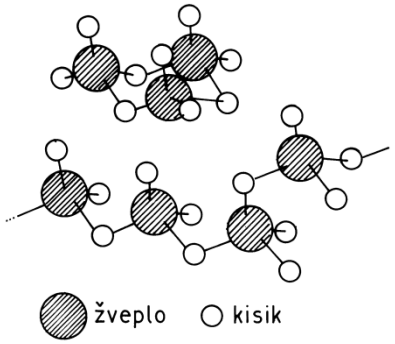
Kisli dež napada apnenec, marmor, spira snovi iz zemlje in zniža pH vode v rekah in jezerih. Iz glin izpira aluminij in ostale katione ter poveča prisotnost aluminijevih kationov, kar škoduje ribam. Posebno zaskrbljujoč pa je vpliv kislega dežja na gozdove. Z uporabo $Ca(OH)_2$ zmanjšajo koncentracijo žveplovega dioksida v dimnih plinih termoelektrarn.

15.10.2 Žveplov trioksid

Nastane pri oksidaciji dioksida v prisotnosti katalizatorjev:

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H = -91{,}7\ kJ$$

Reakcija je sicer eksotermna, vendar se vzpostavi pri višjih temperaturah ravnotežje. Ravnotežna reakcija je termodinamsko ugodnejša pri nižji temperaturi 400-500 ^{o}C. Pri tej temperaturi je reakcija počasnejša, potrebni so katalizatorji, kot npr. platina ali vanadijev(V) oksid.



Slika 15.3: Obročna in verižna struktura SO_3

Žveplov trioksid je trdna polimorfna snov. Znane so tri modifikacije, α in β (verige) ter γ (obroči). Iz plinske faze se pri sobni temperaturi izkristalizirajo igličasti kristali. V plinski fazi so monomerne molekule. Trdna faza pa sestoji iz polimernih verig, vezanih preko kisikovih mostov.

Žveplov trioksid je bela hlapna snov, ki močno reagira z vodo. Žveplov trioksid SO_3 je zelo higroskopen, je anhidrid žveplove(VI) kisline:

$$SO_3(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq) \qquad \Delta H = -73{,}6 \text{ kJ}$$

Je tipična Lewisova kislina in tvori adukte z močnimi bazami (amoniak, piridin). Z amoniakom tvori v razmerju 1:1 sulfurilov imid, ki polimerizira, prav tako kot SO_3:

$$SO_3 + NH_3 \rightarrow SO_2(NH) + H_2O$$

V laboratoriju ga dobimo s termičnim razkrojem žveplove(VI) kisline in sulfatov ali pri segrevanju hidrogensulfatov:

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$$

$$2MHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} M_2S_2O_7 \xrightarrow{-SO_3} M_2SO_4 \rightarrow SO_3 + M_2O$$

Je oksidant $S^{+6} + 2e^{-} \rightarrow S^{+4}$ in oksidira baker do oksida: $SO_3 + Cu \rightarrow CuO + SO_2$

S kovinskimi oksidi burno reagira: $SO_3 + MO \rightarrow MSO_4$ Tako npr. barijev oksid zažari, ko pride v stik z SO_3. Uporablja se v glavnem za proizvodnjo žveplove(VI) kisline.

15.10.3 Ostali oksidi žvepla

S_2O nastane pri razelektritvi v pari S in SO_2. Je brezbarven plin in v vodi disproporcionira:

$$3S + SO_2 \rightarrow 2S_2O$$

$$S_2O + 2H_2O \rightarrow H_2S + H_2SO_3$$

SO nastane pri reakciji žveplovih par in žveplovega dioksida med hladno razelektritvijo ali med gorenjem žvepla v čistem kisiku pri znižanem tlaku (5-10 mm Hg)

$$1/8S_8 + 1/2O_2 \rightarrow SO \qquad \Delta H = -64{,}2 \text{ kJ}$$

S_2O_3 nastane pri reakciji žvepla s tekočim trioksidom. Je modro zelena trdna neobstojna snov:

$$S + SO_3 \rightarrow S_2O_3$$

S_2O_7 nastane pri reakciji med žveplovim dioksidom in kisikom oziroma ozonom pod vplivom tihe (hladne) razelektritve. S_2O_7 je neobstojna oljnata tekočina:

$$2SO_2 + 3/2O_2 \rightarrow S_2O_7$$

$$2SO_2 + O_3 \rightarrow S_2O_7$$

Je anhidrid peroksodižveplove kisline:

$$S_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8$$

SO_4 dobimo pri reakciji zmesi žveplovega dioksida in kisika, ki je aktivirana s temno razelektritvijo.

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_4$$

SO_4 je neobstojen in razpade:

$$2SO_4 \rightarrow S_2O_7 + O$$

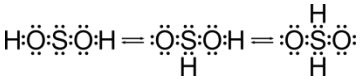
15.10.4 Oksospojine žvepla

15.10.4.1 Žveplova(II) kislina - H_2SO_2 (dioksožveplova(II) kislina)

Dobimo jo s hidrolizo SCl_2: $SCl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_2 + 2HCl$

Je oksidant in oksidira I^- do joda, Fe^{2+} pa do Fe^{3+}: $H_2SO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows S + 2H_2O \quad E^o = + 0{,}43$ V

H_2SO_2 ima več tavtomernih oblik. Tavtomerija je pojav, pri katerem se lahko proton v neki molekuli ali ionu premesti na drugo mesto, tako da obstajata dve različni spojini v ravnotežju:



Znani so derivati vseh treh tavtomerov, kot npr. žveplov diklorid (SCl_2), ki je derivat prve spojine in dimetil sulfon, ki je derivat tretje spojine $(CH_3)_2SO_2$.

15.10.4.2 Žveplova(IV) kislina (H_2SO_3)

V vodni raztopini žveplove(IV) kisline so v ravnotežju hidrogensulfatni(IV) in sulfatni(IV) ion:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \quad K_{a1} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \quad K_{a2} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$$

Žveplova kislina H_2SO_3 deluje lahko kot reducent v primeru, ko se oksidira v žveplovo(VI) kislino in kot oksidant ko se reducira do žvepla:

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \quad \text{reducent } E^o = -0{,}20 \text{ V}$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows S + 3H_2O \quad \text{oksidant } E^o = + 0{,}43 \text{ V}$$

Če uvajamo v vodno raztopino natrijevega hidroksida SO_2, dobimo natrijev hidrogensulfat(IV) – $NaHSO_3$. Natrijev sulfat(IV) dobimo pri nevtralizaciji natrijevega hidrogensulfata(IV) z natrijevim hidroksidom:

$$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$$

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3$$

Od hidrogensulfatov(IV) je pomemben kalcijev hidrogensulfat(IV), $Ca(HSO_3)_2$, ki nastane pri uvajanju SO_2 v vodno suspenzijo kalcijevega hidroksida. Uporablja se v papirni industriji pri proizvodnji celuloze za izluževanje lignina iz lesa.

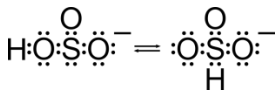
Natrijev disulfat(IV), $Na_2S_2O_5$, je mogoče pripraviti, če sušimo natrijev hidrogensulfat(IV) pri 105 °C:

$$2NaHSO_3 \rightarrow H_2O + Na_2S_2O_5$$

Je močnejši reducent od sulfatov(IV). Z žveplovo(VI) kislino nastane sulfat(VI) in sprošča se SO_2:

$$Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2SO_2 + H_2O$$

Pri majhnih koncentracijah hidrogensulfatnih ionov HSO_3^- sta prisotni v raztopinah v ravnotežju dve obliki iona. Obstajata dve različni spojini v ravnotežju:



Podobno kot SO_2 delujejo tudi hidrogensulfatni ioni. Uporabljajo se za konzerviranje vloženega sadja in domačega vina. Redoks lastnosti ionov HSO_3^- so podobne kot pri SO_2. Natrijev sulfat(IV), ki se uporablja v prehranski industriji, je lahko v neprimerni količini potencialno nevaren za astmatika, ker odvzema krvi kisik.

15.10.4.3 Tiosulfati in tiožveplova kislina

Tudi nastanek tiosulfatnega iona je povezan z reakcijo iona SO_3^{2-}. Pri segrevanju suspenzije žvepla v vodni raztopini natrijevega sulfata(IV) poteka reakcija:

$$8SO_3^{2-}(aq) + S_8(s) \rightarrow 8SSO_3^{2-}(aq)$$

$$8Na_2SO_3 + S_8 \rightarrow 8Na_2S_2O_3$$

V raztopini nastane natrijev tiosulfat, ki se izloča iz raztopine v obliki v velikih brezbarvnih kristalov $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Če dodamo kislino, poteka obratna reakcija:

$$2H^+(aq) + SSO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_2(g) + S(g) + H_2O(l)$$

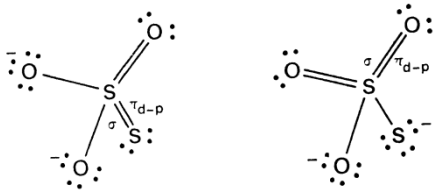
Tiožveplova(IV) kislina v vodni raztopini ni obstojna. Dobimo jo pri reakciji med H_2S in SO_3 v etru ali z reakcijo med klorožveplovo kislino in vodikovim sulfidom v brezvodnem polarnem topilu:

$$H_2S + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_3$$

$$HSO_3Cl + H_2S \rightarrow H_2S_2O_3 + HCl$$

Tiosulfatni ion $S_2O_3^{2-}$ (SSO_3^{2-}) ima tetraedrično obliko in je lahko ligand v koordinacijskih spojinah. Uporabljamo ga kot fiksir pri črno-beli fotografiji.

Izmerjena razdalja med atomoma žvepla v tiosulfatu (S–S) je 0,199 nm. Izmerjeni razdalji za dvojno vez (S=S) in enojno vez (S–S) sta 0,188 nm 0,208 nm. Izmerjeno razdaljo vezi med atomoma žvepla v tiosulfatu je možno pojasniti s prisotnostjo dveh kanonskih oblik tiosulfatnega(VI) iona.



Slika 15.4: Tiosulfatni ion

Fotografija je povezana s tiosulfati. Odkritje H. Schulza leta 1727, da srebrov nitrat na svetlobi potemni, je postalo temelj prve fotografije. Danes so fotografske emulzije narejene iz želatine, v kateri so majhni kristali AgBr. Po osvetlitvi filma nastane nerazvita slika, v kateri so se nekateri ioni reducirali do atomov srebra z elektroni, ki so jih pri trenutni osvetlitvi oddali bromidni ioni:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e^-$$

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

Zrna, ki vsebujejo majhno število srebrovih atomov, so v stopnji razvijanja občutljiva za nadaljnjo redukcijo, so katalizatorji za selektivno in popolno redukcijo srebra s šibkim reducentom v teh aktiviranih oziroma osvetljenih zrnih. Kot šibek reducent uporabljamo benzen-1,4-diol (hidrokinon), Preostala zrna srebrovega bromida odstranimo v stopnji fiksiranja z nastankom topne koordinacijske

spojine. Natrijev tiosulfat reagira s srebrovim bromidom, ki ni bil osvetljen, po naslednji reakcijski shemi:

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$

Natrijev tiosulfat je uporaben reducent. Reakcijo uporabljamo za odstranjevanje manjših množin klora po beljenju npr. tkanin:

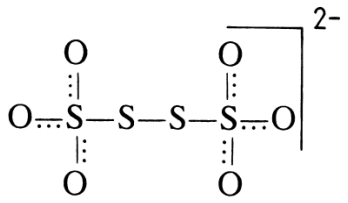
$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HCl$$

Pomembna reakcija je še redukcija joda. Reakcijo uporabljamo za določevanje oksidantov. Oksidant izpodrine jod, ki ga določamo:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Pri tem nastane tetrationatni ion $S_4O_6^{2-}$:

$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$



15.10.4.4 Žveplova(VI) kislina H_2SO_4

Najpomembnejša med žveplovimi spojinami je žveplova(VI) kislina. Tehnološki postopek pridobivanja žveplove kisline z oksidacijo SO_2 s kisikom v prisotnosti vodne pare in katalizatorja (NO, NO_2) je znan že več kot 250 let.

Danes je v rabi predvsem kontaktni postopek, pri katerem pridobivamo SO_3 prav tako z oksidacijo SO_2, vendar je katalizator platina oziroma vanadijev(V) oksid. Slaba stran tega postopka je pogosta kontaminacija katalizatorja:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq) \qquad \Delta H = -89{,}2 \text{ kJ}$$

Brezvodno kislino dobimo z uvajanjem SO_3 v koncentrirano žveplovo(VI) kislino. V vodni raztopini je žveplova(VI) kislina v ravnotežju z hidrogensulfatnim(VI) ionom in s sulfatnim ionom:

$$H_2SO_4(aq) \rightleftarrows HSO_4^-(aq) \rightleftarrows SO_4^{2-}(aq)$$

Vodna raztopina H_2SO_4 je močna kislina:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \qquad K_{a1} = 10^3$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2SO_4 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows SO_2 + 3H_2O \qquad \text{oksidant } (E_o = +0{,}17 \text{ V})$$

Fizikalne lastnosti: čista kislina je tekočina brez barve in vonja. Je viskozna in vre pri 338 °C. Tališče ima pri 10,4 °C. Pri segrevanju oddaja SO_3. V kemiji je pomembna, ker lahko reagira kot kislina, oksidant ali kot dehidratacijsko sredstvo. Izkoriščamo njeno majhno hlapnost.

Iz soli izpodriva bolj hlapne kisline, kot npr. dušikovo kislino. Zelo močno veže vodo v hidrate $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 4, 6, 8), zato se uporablja kot sušilno sredstvo. Iz spojin odstrani vodik in kisik v razmerju, v kakršnem sta v vodi. Če deluje na papir ali les ali nasploh na ogljikove hidrate, preostane črna penasta masa ogljika.

Koncentrirana kislina reagira kot oksidant, torej drugače kot njene razredčene raztopine:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnO + H_2O + SO_2$$
$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$$
$$Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

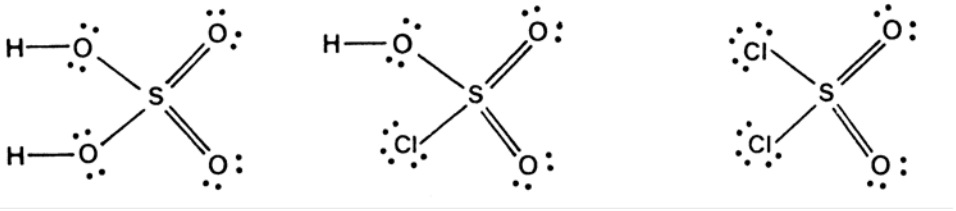
Železo in krom se v koncentrirani žveplovi(VI) kislini pasivirata, tj. na površini kovine nastane zaradi delovanja koncentrirane kisline nepropustna, mehansko in kemijsko obstojna tanka plast na osnovi oksida. Zato lahko koncentrirano H_2SO_4 prevažamo v jeklenih cisternah.

V koncentrirani H_2SO_4 se oksidirajo tudi kovine baker, srebro in živo srebro, ki se v razredčeni kislini ne topijo:

$$2Ag + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2O + SO_2 + H_2O$$
$$Ag_2O + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2O$$

Skupine OH v H_2SO_4 lahko zamenjamo s halogeni in dobimo halogeno žveplove kisline:

žveplova(VI) kislina klor žveplova kislina sulfurilov klorid



Slika 15.5: Žveplova(VI) kislina in njeni derivati

Uporaba žveplove(VI) kisline v industriji je mnogostranska. Največje količine kisline uporabljajo pri proizvodnji umetnih gnojil, pri proizvodnji superfosfata (§ 16.9), pri pridobivanju nekaterih mineralnih kislin kot npr. HCl, H_3PO_4 in v organski industriji pri uvajanju sulfo skupin $-SO_3H$ v organske derivate. Prav tako je poraba kisline velika pri proizvodnji svinčevih akumulatorjev. Pomebnost žveplove kisline: Že v rimskem imperiju so uporabljali živalska gnojila za povečanje pridelka. Okoli leta 1760 je B. Franklin uporabil kemična (umetna) gnojila. To so bile soli.

Danes je približno 1/3 pridelane hrane odvisne od umetnih gnojil. Med pomembnimi surovinami za umetna gnojila sta kalcijev fosfat, $Ca_3(PO_4)_2$ in fluoroapatit, $Ca_5(PO_4)_3F$. Fosforne kamenine so pomembne surovine za umetna gnojila zlasti v ZDA, ki je največji proizvajalec hrane na svetu. Tam so tudi največje zaloge kalcijevih fosfatov. Vendar so brez žveplove kisline mineralni fosfati zaradi slabe topnosti neuporabni za gnojila. Pri obdelovanju fosfatov z žveplovo kislino dobimo topen kalcijev dihidrogenfosfat $Ca(H_2PO_4)_2$, ki ga lahko uporabimo za gnojilo.

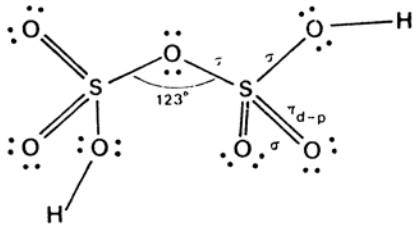
15.10.4.5 Dižveplova(VI) kislina ($H_2S_2O_7$)

Koncentrirana žveplova(VI) kislina lahko raztaplja velike množine SO_3. Nastane zmes, ki ji pravimo oleum. V primeru, ko raztopimo relativno velike množine SO_3 v koncentrirani kislini, se iz oleuma izkristalizira dižveplova(VI) kislina. Alkalijske soli dižveplove(VI) kisline nastanejo pri segrevanju ustreznih hidrogensulfatov(VI) na 150 ^oC do 200 ^oC:

$$2NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Nad 300 ^oC oddajo disulfati žveplov trioksid SO_3:

$$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3$$



Slika 15.6: Dižveplova(VI) kislina ($H_2S_2O_7$)

15.10.4.6 Peroksožveplova(VI) kislina (H_2SO_5) in peroksodižveplova(VI) kislina ($H_2S_2O_8$)

Pri anodni oksidaciji koncentrirane žveplove(VI) kisline na platinski elektrodi dobimo perokso kisline:

$$2HSO_4^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$$

Če razredčimo koncentrirano raztopino peroksodižveplove(VI) kisline, nastane v raztopini peroksožveplova(VI) kislina H_2SO_5:

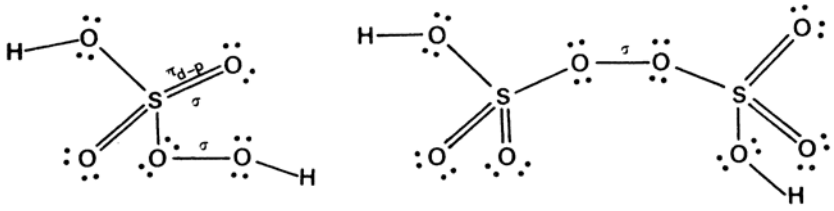
$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$

Sinteza čistih kislin poteka tudi v brezvodnem mediju iz H_2O_2 in klor žveplove kisline (HSO_3Cl)

$$H_2O_2 + HSO_3Cl \rightarrow H_2SO_5 + HCl$$

$$H_2SO_5 + HSO_3Cl \rightarrow H_2S_2O_8 + HCl$$



a) **b)**

Slika 15.7: a) peroksožveplova kislina in b) peroksodižveplova kislina

15.10.4.7 Dižveplova(V) kislina (ditionova kislina), $H_2S_2O_6$, in disulfati(V) (ditionati)

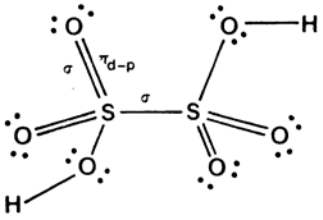
Nastane z oksidacijo žveplovega dioksida ali sulfatnega(IV) iona:

$$2SO_2(aq) + MnO_2(s) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + S_2O_6^{2-}(aq)$$

V razredčenem stanju močna kislina sicer disproporcionira, obstojnejše pa so njene soli, ki termično razpadejo nad 260 ^oC:

$$H_2S_2O_6 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2$$

$$Na_2S_2O_6 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2$$



Slika 15.8: Dižveplove(V) kisline

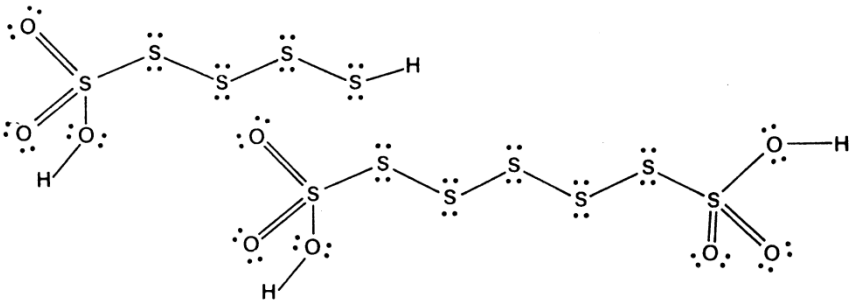
15.10.4.8 Polisulfanmonosulfonska kislina ($H_2S_xO_3$) in polisulfandisulfonska kislina ($H_2S_xO_6$) (politionske kisline)

Sinteza poteka pri nizki temperaturi v dietiletru iz polisulfana (H_2S_x) in SO_3:

$$H_2S_{x-1} + SO_3 \rightarrow H_2S_xO_3$$

$$H_2S_{x-2} + 2SO_3 \rightarrow H_2S_xO_6$$

Glavne značilnosti strukture politionske kisline so verige žveplovih atomov od x = 3 do 10.

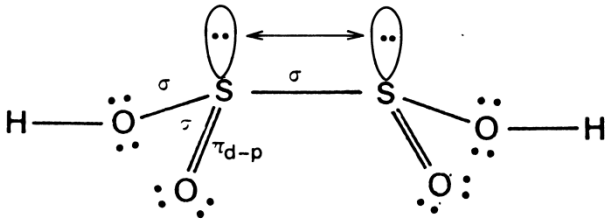


Slika 15.9: Polisulfanmonosulfonska kislina ($H_2S_xO_3$) in polisulfandisulfonska kislina ($H_2S_xO_6$)

15.10.4.9 Dižveplova(III) kislina $H_2S_2O_4$ (ditionska kislina)

Pri redukciji natrijevega hidrogensulfata(IV) in žveplovega dioksida s cinkom nastaneta cinkov sulfat(VI) in natrijev disulfat(III) (natrijev dition):

$$2NaHSO_4 + SO_2 + Zn \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_4 + 2H_2O$$



Slika 15.10: dižveplova(III) kislina

$H_2S_2O_4$ je značilna po sorazmerno dolgi vezi S–S 0,239 nm, ki je posledica odboja neveznih elektronskih parov v *cis*-položaju. Posledica šibke vezi med žveplovima atomoma so močne redukcijske lastnosti:

$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows S_2O_4^{2-} + 4OH^- \qquad E_o = -1{,}12\ V$$

Posledica šibke vezi je disproporcionacija:

$$S_2O_4^{2-} \rightleftarrows SO_2 + SO_2^{2-}$$

Iz soli lahko z močnejšimi kislinami pripravimo razredčene vodne raztopine dižveplove(III) kisline, ($H_2S_2O_4$).

15.10.5 Tehnološki postopek pridobivanja žveplove kisline (H_2SO_4)

15.10.5.1 Komorni postopek

Tehnološki postopek pridobivanja žveplove kisline poteka z oksidacijo SO_2 s kisikom v prisotnosti vodne pare in katalizatorja (dušikov dioksid NO_2 - homogena kataliza). Moderni ekonomični postopek je izveden s stolpi - to je zaprt kontinuirni postopek, pri katerem so izgube reaktantov in katalizatorja minimalne.

SO_2 in zrak vstopata spodaj v Gloverjev stolp. Protitočno po polnilu polzi nitroza, ki je z NO_2 nasičena koncentrirana H_2SO_4. Najpomembnejša sestavina nitroze je nitrozilžveplova kislina $(NO)HSO_4$.

Nitroza reagira z vročim SO_2 in H_2O pri 400 °C v H_2SO_4. Pri tem procesu razpadejo ostale sestavine, npr. HNO_3. Na vrhu zapuščajo Gloverjev stolp pri 100 °C NO_2, SO_2 in zrak z manj kisika. Iz Gloverjevega stolpa izteka 82 % kislina H_2SO_4.

I. Reakcije v Gloverjevem stolpu:

$$\begin{aligned} SO_2 + 2H_2O + 2(NO)HSO_4 &\rightarrow H_2SO_4\,(80\%) + 2NO \\ 4HNO_3 &\rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2 \\ 2NO + O_2 &\rightarrow 2NO_2 \end{aligned}$$

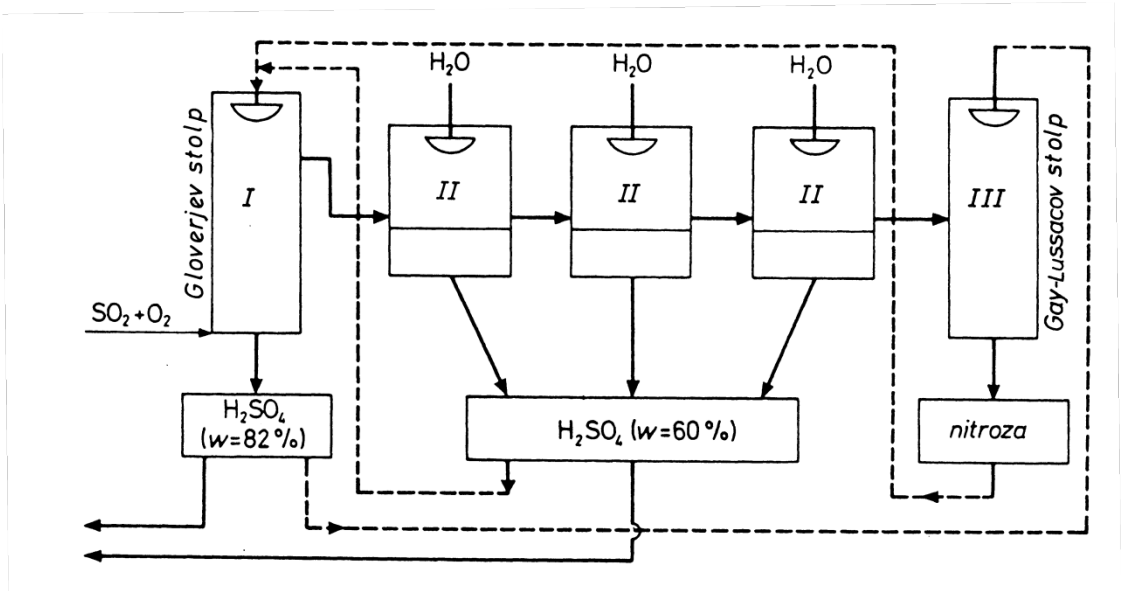
Ta 82% H_2SO_4 kislina se prečrpa v Gay Lussacov stolp, kjer se obnavlja nitroza.

III. Reakcije v Gay Lussacovem stolpu: $H_2SO_4 + 2NO_2 \rightarrow (NO)HSO_4 + HNO_3$

II. Reakcije v komorah:

$$\begin{aligned} 2NO_2 + H_2O + SO_2 &\rightarrow (NO)HSO_4 + HNO_2 \\ (NO)HSO_4 + H_2O &\rightarrow H_2SO_4 + HNO_2 \\ 2HNO_2 &\rightarrow H_2O + NO_2 + NO \\ 2NO + O_2 &\rightarrow 2NO_2 \end{aligned}$$

V komorah se postopoma porabi ves SO_2 in NO_2. V zadnji komori ostane kot ostanek le še pretežno dušik, ker se kisik med reakcijo porablja. Iz komor izhaja produkt, to je 60 % H_2SO_4 , ki jo lahko neposredno uporabljajo za proizvodnjo umetnih gnojil, npr. superfosfata, amonijevega sulfata. Bolj koncentrirano žveplovo kislino za proizvodnjo HCl, fosforjeve(V) kisline ter za uporabo v organski sintezni kemiji za sulfuriranje dobimo z izparevanjem razredčene kisline.



Slika 15.11: Shema postopka pridobivanja žveplove(VI) kisline, reakcije v stolpih in komorah I, II in III

15.10.5.2 Kontaktni postopek

$$\begin{aligned} S + O_2 &\rightleftarrows SO_2 & \Delta H &= -296\ \text{kJ} \\ SO_2 + 1/2O_2 &\rightleftarrows SO_3 & \Delta H &= -98\ \text{kJ} \\ \hline S + 3/2O_2 &\rightleftarrows SO_3 & \Delta H &= -395\ \text{kJ} \end{aligned}$$

Oksidacija SO_2 je eksotermni proces. Zmes se med oksidacijo segreje do 600 ^oC, pri čemer se ravnotežje premakne na levo stran in izkoristek reakcije, tj. nastanka SO_3, se zmanjša. Zato pline ohladijo na 400 ^oC, s čimer se poveča izkoristek reakcije in obenem upočasni reakcija nastanka SO_3. Za povečanje hitrosti reakcije se uporabljata katalizatorja platina ali vanadijev pentaoksid (V_2O_5):

$$2VO_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows V_2O_5$$

$$V_2O_5 + SO_2 \rightleftarrows 2VO_2 + SO_3$$

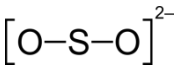
$$1/2O_2 + SO_2 \rightleftarrows SO_3$$

Dobljeni žveplov trioksid (SO_3) raztapljamo v 98 % raztopini kisline **H_2SO_4**. Pri uvajanju žveplovega trioksida v vodo se namreč zaradi močno eksotermne reakcije zmes segreje in nastane aerosol (megla). Po razredčenju dobimo žveplovo kislino:

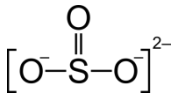
$$H_2O + H_2S_2O_7 \rightarrow 2H_2SO_4$$

15.10.6 Shematski pregled skeletov nekaterih pomembnejših oksokislin žvepla in ustrezne kemijske nomenklature

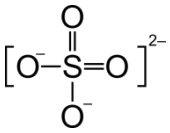
Običajno uporabljamo imena kislin in njihovih soli, ki so napisana v močnem tisku.



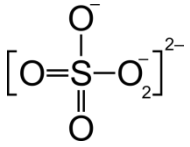
H_2SO_2: dioksožveplova (hipožveplasta kislina), **žveplova(II) kislina, sulfat(II**)



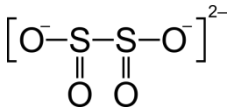
H_2SO_3: trioksožveplova (žveplasta kislina) **žveplova(IV) kislina, sulfat(IV)(**sulfit)



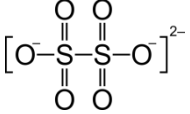
H_2SO_4: tetraoksožveplova kislina, **žveplova(VI) kislina, sulfat(VI)**



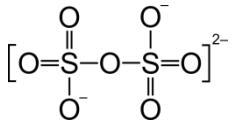
H_2SO_5: peroksožveplova kislina, **peroksožveplova(VI)kislina, peroksosulfat(VI)**



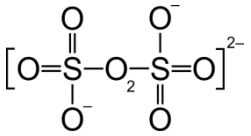
$H_2S_2O_4$: tetraoksodižveplova kislina (ditionasta kislina), **dižveplova(III) kislina, disulfat(III) (**ditionit**)**



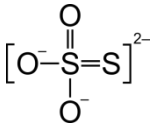
$H_2S_2O_6$: heksaoksodižveplova kislina (pirožveplova kislina), **dižveplova(V)kislina, disulfat(V) (**ditionat**)**



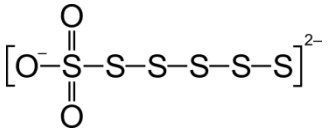
$H_2S_2O_7$: heptaoksodižveplova kislina (pirožveplova kislina) **dižveplova(VI) kislina, disulfat(VI) (**pirosulfat)



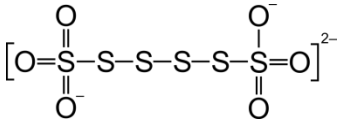
$H_2S_2O_8$: peroksodižveplova kislina, **peroksodižveplova(VI) kislina, peroksodisulfat(VI)**



$H_2S_2O_3$: **tiožveplova(VI) kislina, tiosulfati(VI)**



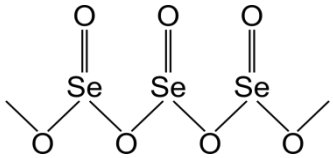
$H_2S_xO_3$: **polisulfanmonosulfonska kislina(**politionske kisline**)**



$H_2S_xO_6$: **polisulfandisulfonska kislina(**politionske kisline**)**

15.11 Sinteze in lastnosti spojin selena s kisikom

Selen in telur gorita na zraku, pri čemer nastaneta dioksida, ki sta polimerna:



$Se + O_2 \rightarrow SeO_2$ $\quad \Delta H_{tvor} = -225{,}1$ kJ/mol

$Te + O_2 \rightarrow TeO_2$ $\quad \Delta H_{tvor} = -322{,}3$ kJ/mol

Selenov dioksid se raztaplja v vodi, pri čemer nastane šibka selenova(IV) kislina (selenasta kislina) H_2SeO_3.

-SeO_2 je anhidrid selenaste kisline: $SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

$H_2SeO_3 \rightleftarrows H^+ + HSeO_3^-$ $\quad K_{a1} = 4 \cdot 10^{-3}$

$HSeO_3^- \rightleftarrows H^+ + SeO_3^{2-}$ $\quad K_{a2} = 0{,}9 \cdot 10^{-8}$

H_2SeO_3 je srednje močan oksidant: $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows Se + 3H_2O$ $E_o = 0{,}74$ V

Selenovo(VI) kislino (H_2SeO_4) je možno pripraviti z oksidacijo selenove(IV) kisline s klorom:

$$H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SeO_4 + 2HCl$$

$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

Je močnejši oksidant od žveplove(IV) kisline. V kislem oksidira kloridne ione v klor. Selenatni(VI) ion ima skoraj enake dimenzije kot sulfatni(VI) ion, zato so selenati(VI) in sulfati(VI) izomorfni.

Selenova(VI) kislina je v obliki brezbarvnih igličastih kristalov s tališčem 57 °C:

$$H_2SeO_4 \rightarrow 2H^+ + SeO_4^{2-}$$

$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2SeO_3 + H_2O$ (močan oksidant) $E_o = 1{,}15$ V

Selenova(VI) kislina termično razpade pri 210 °C: $H_2SeO_4 \rightarrow H_2SeO_3 + O$

Pri tihi razelektritevi zmesi selena (Se) in kisika O_2 nastane SeO_3.

SeO_3 je anhidrid kisline H_2SeO_4: $SeO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4$

15.12 Sinteze in lastnosti spojin telurja s kisikom

TeO_2 je bel prah, slabo topen v vodi, ki nastane pri oksidaciji telurja s koncentrirano HNO_3:

$$Te + 4HNO_3 \rightarrow TeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

TeO_2 je amfoteren:

$$TeO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2TeO_3 + 2H_2O$$

$$TeO_2 + 4HCl \rightarrow TeCl_4 + 2H_2O$$

Zelo močni oksidanti oksidirajo telur do telurjeve(VI) in ortotelurjeve(VI) kisline. Orto je predpona za večjo vsebnost vode v formuli oksokisline elementa z istim oksidacijskim številom:

$$Te + HClO_3 + H_2O \rightarrow HCl + H_2TeO_4$$

$$Te + HClO_3 + 3H_2O \rightarrow HCl + H_6TeO_6$$

15.13 Pregled lastnosti spojin elementov VI. skupine s kisikom

Preglednica 15.7: Primerjava lastnosti spojin halkogenov s kisikom

Snov	Tališče °C	Vrelišče °C	Polarnost vezi (naboj na kisiku)	Kislinsko-bazne lastnosti
SO_2	–72,5	–10	–0,08	šibka kislina
SeO_2	-	315(s)	–0,07	šibka kislina
TeO_2	700	-	–0,13	amfoteren
SO_3	16,8	44,8	–0,06	močna kislina
SeO_3	118,0	(180)	–0,06	močna kislina
TeO_3	d > 70	-	-	šibka kislina

V primerjavi z oksidi halogenov so oksidi halkogenov obstojne spojine. Žveplo se veže s kisikom z dvojnimi vezmi, zato je SO_2 plinast, SeO_2 in TeO_2 pa sta trdna, ker so molekule polimerne, preko kisikovega atoma vezane na dva različna atoma Se ali Te (kisikov most –O–). Razlike v strukturi (povezava atomov med seboj) se jasno odraža na vreliščih in tališčih. Polarnost vezi po vertikali navzdol pada in je v skladu s spremembo elektronegativnosti. V trioksidih je naboj na kisiku še manjši

kot v dioksidih, kar se odraža tudi na kislinsko-baznih lastnostih oksidov. Vsi oksidi so kot oksidi nekovin anhidridi kislin. Kislost po vertikali navzdol pada, tako da je TeO_2 že amfoteren.

Preglednica 15.8: Lastnosti oksokislin(IV)

Kislina	K_{a1}	K_{a2}	Lastnosti
H_2SO_3	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-7}$	reducent
H_2SeO_3	$4\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-8}$	oksidant
H_2TeO_3	$3\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-8}$	oksidant

Preglednica 15.9: Normalni potenciali oksokislin(VI)

Kislina	K_{a1}	K_{a2}	E_o^* (V)
H_2SO_4	10^3	$1{,}3\cdot10^{-2}$	+0,20
H_2SeO_4	močna kislina	močna kislina	+1,15
H_2TeO_4	$6\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-11}$	+1,02

$$^*XO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2XO_3 + H_2O$$

Kisline tipa H_2XO_3 so slabše disociirane kot kisline tipa H_2XO_4, kar je v skladu z razliko v naboju na kisiku. Kislost pada po vertikali navzdol, kakor pada elektronegativnost halkogenov. Telurjeva kislina presenetljivo zelo slabo disociira, kar je povezano z nastankom kompleksnih hidroksido anionov v vodnih raztopinah. Pri kislinah tipa H_2XO_4 se močno spremenijo oksidativne sposobnosti pri selenu in telurju, do izraza pride vpliv s-elektronskega para. Vpliv s-elektronskega para se odraža tudi v termični stabilnosti spojin šestvalentnega telurja s kisikom.

15.14 Spojine halkogenov s halogeni

Razlike v elektronegativnosti med halogeni in halkogeni so razmeroma majhne, halogenidi halkogenov zato nimajo lastnosti kislin.

15.14.1 Fluoridi

Preglednica 15.10: Fluoridi halkogenov

O_2F_2	OF_2	-	-
S_2F_2	SF_2	SF_4	SF_6
-	-	SeF_4	SeF_6
-	-	TeF_4	TeF_6

Vez med fluorom in halkogeni je polarno kovalentna. Polarnost vezi narašča v smeri O $\rightarrow$ Te. Fluoridi so plinasti razen SeF_4 in TeF_4, kar kaže na šibke van der Waalsove sile med molekulami. Fluoridi so zelo reaktivni, so fluorirna sredstva in v vodi hidrolizirajo.

Heksafluoridi so izjemno nereaktivni, še zlasti SF_6. Stabilnost heksafluoridov je povezana z njihovo simetrično strukturo. Oktaeder fluorovih atomov mehansko ščiti koordinirano žveplo v najvišjem oksidacijskem stanju pred reaktanti. Spojina je kinetično zelo stabilna.

Žveplov heksafluorid je nestrupen, inerten in termično obstojen plin. Je poleg radona Rn (M_r = 222) plin z največjo molsko maso SF_6 (M_r = 146). Če ga vdihnemo zniža frekvenco glasu, obratno od helija. Je zelo dober izolator, saj ga zaradi elektronegativnosti fluora težko ioniziramo in se ga lahko uporablja v napravah, ki delujejo pri visokih napetostih; v transformatorjh, pospeševalnikih delcev in rentgenskih napravah. Uporablja se še pri jedkanju in čiščenju v polvodniški industriji ter za zaščito magnezija med proizvodnjo in kot sredstvo za zaščito pred oksidacijo, vžigom ali nitriranjem. V medicini ga uporabljajo kot kontrastno sredstvo pri ultrazvočnih preiskavah.

15.14.2 Kloridi

Spojine kisika s klorom so klorovi oksidi in ne kisikovi kloridi!

Preglednica 15.11: Kloridi halkogenov

Cl_2O	S_2Cl_2	SCl_2	SCl_4	$SOCl_2$	SO_2Cl_2
ClO_2	Se_2Cl_2	$SeCl_2$	$SeCl_4$	-	-
Cl_2O_7	-	$TeCl_2$	$TeCl_4$	-	-

Polarnost vezi je manjša kot pri fluoridih. Stabilnost žveplovih kloridov upada z rastočim številom klorovih atomov. Dižveplov diklorid je odlično topilo za žveplo. Uporablja se za hladno vulkanizacijo kavčuka. Stabilnost kloridov narašča v vrsti S $\rightarrow$ Te, ker narašča stabilnost vezi. Kloridi so močno reaktivni in v vodi hidrolizirajo:

$$SCl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl + 2H_2$$

15.14.3 Bromidi in jodidi

Preglednica 15.12: Bromidi in jodidi halkogenov

Br_2O	S_2Br_2	-	-
BrO_2	Se_2Br_2	$TeBr_2$	-
BrO_3	$SeBr_4$	$TeBr_4$	TeI_4

Stabilnost vezi je manjša kot pri kloridih zaradi razlik v atomskih radijih. Najbolj obstojni so bromidi teluridov. Bromidi in jodidi so zelo reaktivni in v vodi hidrolizirajo podobno kot kloridi.

Tvorijo tudi koordinacijske spojine s splošno formulo: $[SeX_6]^{2-}$, $[TeX_5]^-$ in $[TeX_6]^{2-}$, pri čemer je X = Cl, Br in I npr. : $H_2[SeBr_6]$, $H_2[TeBr_6]$ in

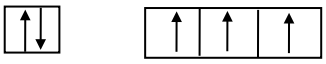
16 V. glavna skupina periodnega sistema

Znotraj te skupine se popolnoma spremenijo lastnosti elementov. Lažja elementa dušik in fosfor imata izrazite nekovinske lastnosti. Oba tvorita izključno kisle okside. Oba srednja elementa arzen in antimon sta polkovini in tvorita le amfoterne okside, medtem ko je bizmut že kovina. Njegovi oksidi so bazični.

Dušik je plin, fosfor je trdna nekovina, medtem ko ima bizmut kovinski sijaj. Te lastnosti je možno predvideti iz elektronske zgradbe elementov in elektronegativnosti.

Elektronska konfiguracija: (ns^2 np^3)

(n je število periode)



16.1 Struktura in značilnosti elementov

Elektronska konfiguracija izoliranih atomov je ns^2np^3 s tremi samskimi elektroni v treh *p*-orbitalah. Pomembno za vezavo v molekule je dejstvo, da so te orbitale pravokotno druga proti drugi v prostoru.

Preglednica 16.1: Elektronska konfiguracija elementov V. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
dušik	N	7	[He] $2s^2\,2p^3$
fosfor	S	15	[Ne] $3s^2\,3p^3$
arzen	As	33	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^3$
antimon	Sb	51	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^3$
bizmut	Bi	83	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2 6p^3$

Kot je razvidno iz preglednice, se elementi V. skupine razlikujejo po številu elektronov v notranjih lupinah. Zaradi tega premer atomov narašča od dušika proti bizmutu. Vzporedno s tem se spreminjajo fizikalne in kemijske lastnosti.

Preglednica 16.2: Fizikalne lastnosti elementov V. glavne skupine

Element	Kovalentni radij nm	Van der Waalsov radij Nm	Ionski radij X^{3-} nm	Ionski radij X^{3+} nm	Tališče °C	Vrelišče °C
dušik	0,074	0,135	0,171	-	–210	–195
fosfor	0,110	0,180	0,212	-	44,1*	280
arzen	0,121	0,195	0,222	0,069	817**	610
antimon	0,141	0,215	0,245	0,090	630	1440
bizmut	0,152	-	0,250	0,104	271	1420

*beli fosfor, **pri tlaku 36 at

16.1.1 Kemijska vez med elementi V. skupine

V skladu z elektronsko konfiguracijo (glej preglednico 16.1) imajo elementi V. skupine na razpolago tri samske elektrone v *p*-orbitalah. V primeru stabilne dvoatomne molekule se morajo vezati vsi trije elektroni. Pričakujemo lahko nastanek enega čelnega prekrivanja *p*-orbital in dveh bočnih prekrivanj. Stabilne dvoatomne molekule s σ- in π-vezmi v V. vertikali ima samo dušik, pri katerem je možno prekrivanje π-orbital, pri ostalih elementih z večjimi atomi pa so možna le σ-prekrivanja (glej sl. 17.1).

Elektronska zgradba molekule dušika po teoriji molekulskih orbital (MO):

$$N_2\ [(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2\,(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2\mathbf{(\sigma 2p)^2(\pi_x 2p)^2(\pi_y 2p)^2}\,]$$

–	vezni elektroni	10
–	razvezni elektroni *	4*
–	presežek veznih elektronov	6
–	energija vezi	9,7 eV, $N_2 \rightarrow 2N$

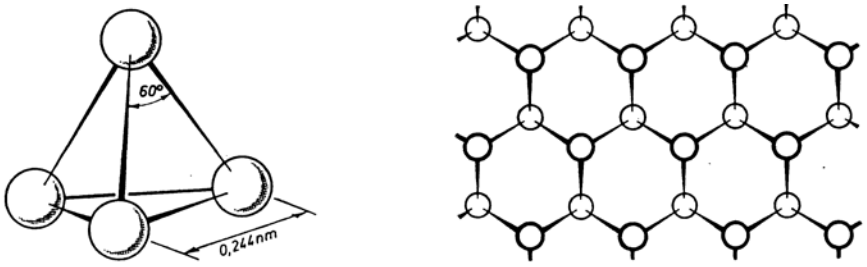
Molekuli dušika ostane presežek 6 veznih elektronov v treh molekulskih veznih orbitalah – dveh π- in eni σ-. Energija trojne vezi 9,7 eV (936,3 kJ/mol) je sorazmerno velika in je največja med molekulami elementov prve periode. Zato sodi dušik med najmanj reaktivne snovi, tabela 5.1.

Ostali elementi imajo dvoatomne molekule le pri visokih temperaturah. Zato obstaja v plinastem stanju pri normalnih pogojih le dušik. Atomi ostalih elementov v skupini so preveliki in ne morejo tvoriti več vezi hkrati, ker odpade bočno prekrivanje orbital. Pojav je podoben kot v primeru kisika, kjer lahko pride zaradi majhne velikosti atomov do bočnega prekrivanja *p*-orbital. Pri fluoru bočne vezave ni, ker so *p*-orbitale polne. Ostali elementi v skupini tvorijo molekule in obenem zasitijo vezi tako, da se vežejo v večje prostorske tvorbe.

Fosfor tvori molekule s strukturo tetraedra. Pri tvorbi molekule P_4 porabi za vezavo vse tri proste elektrone v 3*p*-orbitalah. Kot med vezmi v tetraedru P_4 je 60 ^{o} in ne 90 ^{o}, kot bi pričakovali v primeru optimalne vezave *p*-orbital. Posledica tega je slabše prekrivanje *p*-orbital pri tvorbi molekule in s tem slabša vezivna energija. P_4 molekula ni stabilna, zato so možne različne alotropske modifikacije fosforja, odvisno od pogojev priprave. Pri tvorbi teh struktur ostane pravilo vezave isto t.j. tri σ-vezi iz treh neveznih *p*-elektronov. Podobno velja za ostale elemente te skupine As, Sb in Bi.

Ena izmed možnih alotropskih modifikacij ima plastovito strukturo, pri kateri se atomi vežejo v šesterokotnike, ki so med seboj povezani. Pri tem so prvi sosedje v eni ravnini in preostali atomi v drugi ravnini. Plasti so med seboj povezane s slabšimi medmolekulskimi vezmi. Plastovite strukture dajo tudi optimalno vezavo samskih elektronov. Strukture arzena (As), antimona (Sb) in bizmuta (Bi) so podobne, le razdalja med plastmi se manjša: R_2/R_1 znaša za fosfor (P) 1,3, za arzen 1,25, antimon 1,15 in za bizmut 1,14. Pri tem je R_2 razdalja med plastmi in R_1 je dolžina vezi . Pri bizmutu (Bi) je struktura bolj izotropna, kar je povezano z bolj izraženim značajem kovine.

Elementi VI. skupine z elektronsko konfiguracijo $ns^2np^4 \equiv ns^2(\boldsymbol{p_x^2 p_y^1 p_z^1})$ tvorijo verige, medtem ko tvorijo elementi V. skupine z elektronsko konfiguracijo $ns^2np^3 \equiv ns^2(\boldsymbol{p_x^1 p_y^1 p_z^1})$ plasti – valovite plastovite strukture, v katerih so atomi piramidalno koordinirani.



Slika 16.1: Tetraeder As_4 in plastovita struktura arzena.

Preglednica 16.3: Elektronegativnost, standardni potencial, energija vezi in elektronska afiniteta elementov V. glavne skupine

X	Energija ionizacije $X = X^+ + e^-$ kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial (E^o) V	Energija vezi =X–X= kJ/mol	Elektronska afiniteta $X + e^- = X^-$ kJ/mol
N	1398	3,0	$+1{,}45^{*}$ / $+0{,}94^{**}$	160	4,8
P	1051	2,1	–0,50 / – 0,28	214	–74,3
As	1012	2,0	+0,25 / +0,56	134	-
Sb	820	1,9	+0,21 / + 0,58	126	–193
Bi	771	1,9	+ 0,32 / +1,60	104	–96

* $X^{3+} + 3e^- \rightleftarrows 1/nX_n$ ** $X^{5+} + 2e^- \rightleftarrows X^{3+}$

16.2 Način kemijske vezave v V. skupini

Za elemente V. skupine so značilne predvsem kovalentne spojine, saj so skoraj na sredini periode. Način vezave v tej skupini je pogojen z elektronsko konfiguracijo petih elektronov v najvišjem energijskem nivoju. Elementi V. skupine lahko tvorijo spojine, v katerih imajo oksidacijska stanja od –3 do +5. Pri tem je treba upoštevati, da bodo spojine s parnim oksidacijskim številom paramagnetne in nestabilne. Da dosežejo elementi oksidacijsko stanje –3 morajo vezati tri elektrone.

Za sprejem treh elektronov in nastanek elektronske konfiguracije žlahtnih plinov je potrebna prevelika energija 2093 kJ/mol. Poleg tega je še treba pretrgati trojno vez. Pri molekuli dušika N_2 je energija vezi 936,3 kJ/mol. Le v ekstremnih primerih, ko je zaradi nekaterih najbolj elektropozitivnih elementov sproščene dovolj mrežne energije (glej § 15.2), da nastane ionska zgradba z dušikovimi anioni, pride do nastanka ionske strukture, kot npr. v Li_3N. To je tudi edini znani primer nastanka spojine iz molekulskega dušika pri sobni temperaturi.

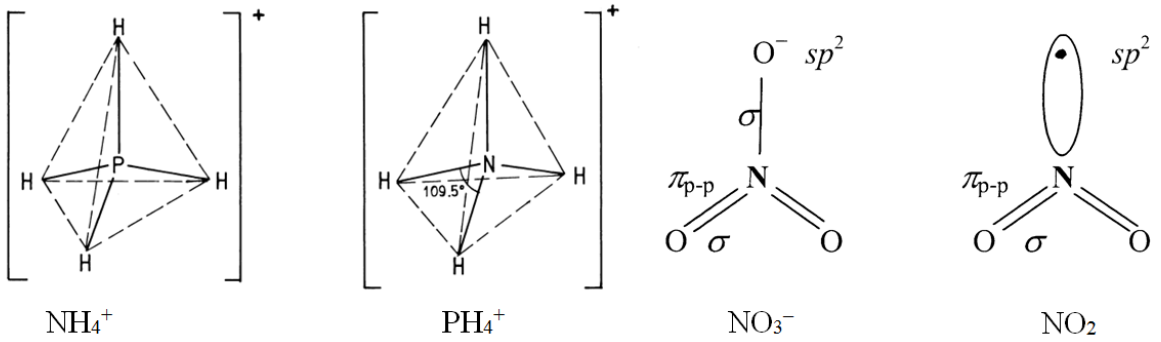
Natrijev nitrid Na_3N in magnezijev nitrid Mg_3N_2 nastaneta pri višjih temperaturah. Nastanek fosfidnega iona iz elementarnega fosforja je energetsko ugodnejši, za nastanek je potrebno le 1460 kJ/mol. V tem primeru je sproščena mrežna energija manjša. Znano je sorazmerno malo ionskih fosfidov, npr. Na_3P, Mg_3P_2, Ca_3P_2. Anione tvorita le dušik in fosfor, katione pa antimon in bizmut.

Prav tako je nastanek kationov z odvzemom treh elektronov energijsko neugoden proces. Ionizacijska energija za tri elektrone znaša v primeru dušika 8450 kJ/mol, za fosfor pa 5830 kJ/mol. Taka energija močno presega vse možne vire iz kemijskih reakcij in mrežnih energij oziroma solvatacijske energije v primeru raztopin.

Elementi V. skupine imajo po tri nevezne elektrone in lahko tvorijo po tri kovalentne vezi, kot npr. v spojinah XH_3, XCl_3, XBr_3, XR_3 (R- organski radikal). Molekule so piramidalne, valenčni kot se zmanjšuje z vrstnim številom. Kot tipični primeri lahko služijo hidridi. Spojine imajo piramidalno zgradbo z različnimi valenčnimi koti: NH_3 (107°) je šibka baza in tvori vodikove vezi, medtem ko PH_3 (93°), SbH_3 (92°) in AsH_3 (91°) nimajo bazičnih lastnosti in ne tvorijo vodikove vezi. Z manjšim kotom med vezmi se povečuje inertnost neveznega elektronskega para.

V primeru molekule amoniaka, kjer je kot med vezmi H–N–H 107° ne moremo opisati zgradbe molekule z *np*-orbitalami, ki so med seboj pravokotne, pač pa s hibridnimi sp^3-orbitalami. Posebnost take molekulske zgradbe je sorazmerno izpostavljen nevezni elektronski par v eni izmed sp^3-orbital, sl.5.6. Ta nevezni elektronski par lahko tvori vodikovo vez, oziroma deluje kot donor eletronskega para – Lewisova baza. Pri ostalih hidridih V. skupine PH_3, AsH_3 in SbH_3, kjer je kot med vezmi H–X–H okoli 90°, lahko opišemo zgradbo molekul z *np*-orbitalami, ki so pravokotne med seboj. Elektronska zgradba molekule v tem primeru je taka, da ostane elektronski par bliže jedru v *ns*-orbitali, ki ni tako izpostavljena kot sp^3-orbitale. Zaradi tega se poveča inertnost elektronskega para in zaradi tega molekule ostalih hidridov ne delujejo kot Lewisove baze.

Elementi V. skupine lahko tvorijo več kovalentnih vezi. Ker je dušik element druge periode in ne more uporabiti za vezavo *d*-orbital, je njegovo maksimalno število kovalentnih vezi 4. Tvori največ štiri tetraedrično razporejene σ-vezi (NH_4^+, PH_4^+). Doseže jih z sp^3-hibridizacijo. Zanj so značilne tudi močne $\pi_{p\text{-}p}$-vezi, kot na pr. v spojinah NO_2 (O=N=O), v N_2 (N≡N), v NO_3^- in v oksokislinah oziroma njihovih soleh:



NH_4^+ PH_4^+ NO_3^- NO_2

Dušik ima naslednja oksidacijska števila: –3 (NH_3, N^{3-}), –2 (N_2H_4), 0 (N_2), +1 (N_2O), +2 (NO), +3 (HNO_2, NO_2^-, NCl_3), +4 (NO_2, N_2O_4), in +5 (HNO_3, NO_3^-).

Fosfor ima naslednja oksidacijska števila: –3 (PH_3, P^{3-}), –2 (P_2H_4), 0 (elementarno stanje), +1 (H_3PO_2), +3 (H_3PO_3, HPO_3^{2-}, PCl_3), +4 ($H_4P_2O_5$, $P_2O_6^{4-}$) in +5 (H_3PO_4). Podobno kot dušik tvori fosfor tetraedrične strukture s štirimi σ vezmi.

Arzen, antimon in bizmut imajo oksidacijska števila: –3 (spojine z vodikom), 0 (elementi), +3 (trihalogenidi MX_3) in oksidi (M_2O_3) ter +5 v oksidih (M_2O_5), kislinah H_3AsO_4 in pentahalogenidih MX_5.

16.3 Pridobivanje in lastnosti elementov V. glavne skupine

16.3.1 Dušik

V človeku dostopnem delu zemlje je masni delež dušika 0,33 % (prostorninski delež v zraku je 78,1 %). Največ dušika v naravi je v elementarnem stanju v ozračju. Poleg tega se nahaja dušik v spojinah v beljakovinah in v $NaNO_3$ (čilski soliter) in v $Ca(NO_3)_2$, ki se pridobiva industrijsko.

V industrijskem merilu pridobivamo dušik s frakcionirno destilacijo utekočinjenega zraka oziroma z vezavo zračnega kisika z ogljikom. Ta postopek se uporablja pri sintezi amoniaka:

$$4N_2 + O_2 + 2C \rightarrow 4N_2 + 2CO$$

V laboratoriju ga dobimo iz spojin:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

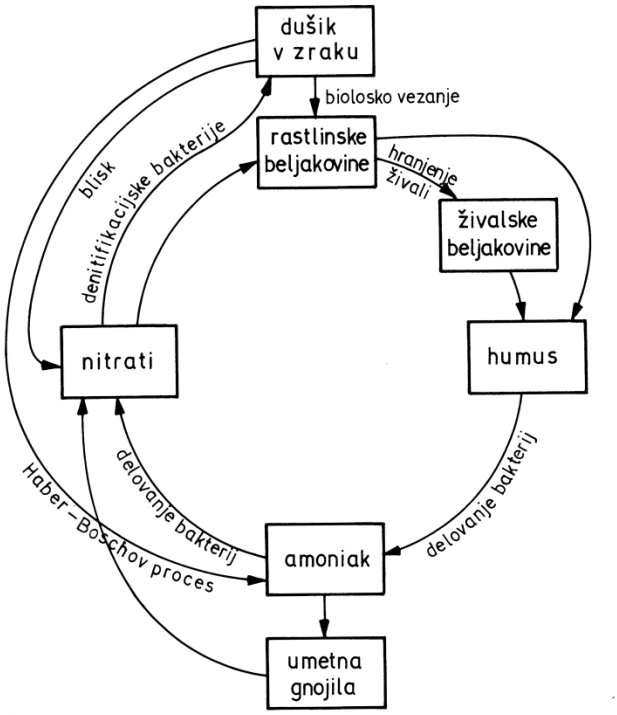
Dušik iz zraka lahko neposredno vežejo nekateri mikroorganizmi in ga vgradijo v beljakovine. Taka biološka vezava dušika (fiksacija) je značilna za bakterije na koreninah stročnic (fižol, grah, detelja). Ta vezava predstavlja začetno stopnjo v prehranjevalni verigi. Ostale stopnje so del dušikovega cikla in so prikazane na sliki 16.2.

Dušik iz zraka se veže tudi med bliski:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$$

To je atmosferska vezava dušika. Pri motorjih z notranjim izgorevanjem nastanejo oksidi NO_x, ki so eden od povzročiteljev kislega dežja in smoga. Potreba po umetnih gnojilih je narekovala razvoj postopkov za vključitev dušikovih spojin v dušikov cikel oziroma v zemljo kot umetno gnojilo. Primer industrijske fiksacije dušika je Haber-Boschev postopek pridobivanja NH_3.

Zaradi nereaktivnosti se dušik uporablja za inertno atmosfero v metalurgiji in pri kemijskih procesih, kjer je prisotnost kisika nezaželena. Tekoči dušik je varno in ekonomično hladilno sredstvo s temperaturo –196 °C.



Slika 16.2: Dušikov cikel

16.3.2 Fosfor

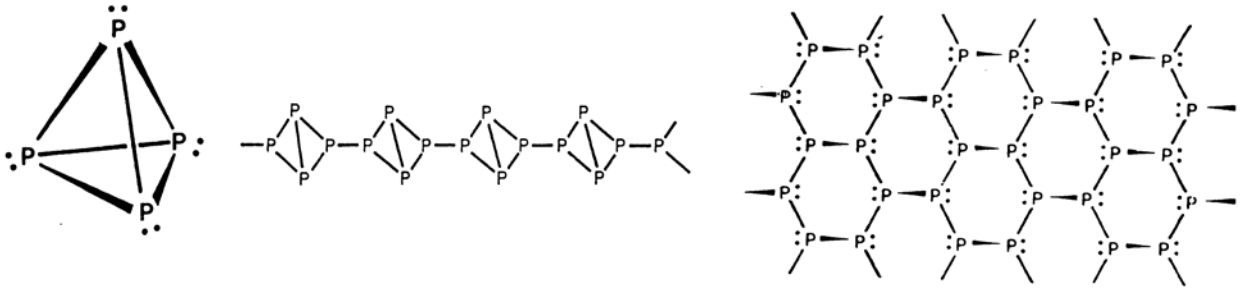
V naravi ga je $7 \cdot 10^{-2}$ %. Najpomembnejši vir fosforja so minerali fosforit $Ca_3(PO_4)_2$, apatit $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,F)_2$, vivianit $Fe_3(PO_4)_2$, vavelit $4AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$ in monacit $CePO_4$. Pridobivamo ga iz fosforjevih rud v elektropečeh z redukcijo pri 1400 °C s koksom v prisotnosti SiO_2. Pri hitrem ohlajanju fosforjevih par se kondenzira beli fosfor:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Preglednica 16. 4: Alotropske modifikacije fosforja in lastnosti

Modifikacije	Gostota g/cm^3	Tališče °C	Lastnosti in zgradba
beli P	1,83	44,1	strupen, reaktiven, topen v CS_2, metastabilen, pri 250 °C preide → rdeči P, tetraedri P_4
rdeči P	2,20	589,5	ni strupen, manj reaktiven, netopen v CS_2,
vijolični P	2,36	620	med seboj povezane verige
črni P	2,70	-	ni strupen, prevaja električni tok, plastovita struktura (nastane pod tlakom 30 kbar)

Gostota alotropskih modifikacij fosforja narašča vzporedno s tesnejšo povezavo fosforjevih atomov.



a) **b)** **c)**

Slika 16.3: Zgradba alotropskih modifikacij fosforja: a) beli fosfor, b) črni fosfor in c) rdeči fosfor

Beli fosfor je veliko bolj reaktiven od ostalih modifikacij fosforja, predvsem zaradi majhnega valenčnega kota v molekulah P_4 (P-P-P kot je 60°), ki povzroča napetosti v molekulah. Če beli fosfor segrevamo brez prisotnosti zraka preide v polimeren manj reaktiven in nestrupen rdeči fosfor. Zaradi oksidacije se na zraku sveti (grško ime – *phos*(luč)-*phorus*(nosilec) "nosilec luči"). Ta pojav je povezan s kemiluminescenčno reakcijo, kjer se sprošča svetloba. Beli fosfor ima formulo P_4 v plinskem in trdnem stanju. Disociacija molekul se prične nad 800 ^{o}C. V vodi je netopen, medtem ko se topi dobro v CS_2. Znan je eksperiment, ko z raztopino belega fosforja impregniramo list papirja. Ko odpari CS_2, se fino porazdeljen reaktiven fosfor P_4 vžge pri sobni temperaturi. Letno proizvedejo milijon ton fosforja za predelavo v fosforjevo kislino, fosforjeve halogenide in sulfide. Zaradi svoje reaktivnosti, se je sprva uporabljal beli fosfor za vžigalice, ki je zmešan z žveplom deloval kot vžigalna zmes. Danes uporabljajo rdeči fosfor ali spojine fosforja z žveplom P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10}, ki delujejo podobno, vendar niso strupene. Zanimiva je tudi uporaba fosforja za vžigalne naprave, kot je Molotvka, ki je sestavljena iz steklenice bencina in fosforja. Ob razbitju steklenice pride do eksplozije in gorenja.

16.3.3 Arzen

Nahaja se v arzenidnih, sulfidnih in oksidnih rudah: arzenopirit (FeAsS), avripigment (As_2S_3), realgar (As_4S_4) in arzenolit (As_2O_3). Pridobivamo ga iz sulfidnih rud s praženjem brez pristopa zraka z oksidacijskim praženjem in redukcijo z ogljem:

$$FeAsS \rightarrow FeS + As$$

$$As_2S_3 + 9/2O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3SO_2$$

$$As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As + 3CO$$

Znani sta dve alotropni modifikaciji: rumeni, nekovinski arzen (As_4) in sivi, polkovinski arzen s plastovito strukturo, ki prevaja električni tok, slika 16.1. Nahaja se v več monotropnih modikacijah. Najobstojnejši je sivi kovinski arzen. Kristali so zelo krhki, imajo kovinski sijaj ter prevajajo električni tok.-polprevodniki. Kovinska modifikacija se tali pri 817 ^{o}C. Pri standardnem tlaku sublimira (633°C). V parah so molekule As_4, nad 800°C pa molekule As_2.

16.3.4 Antimon

Pridobivamo ga iz sulfidnih rud, kot sta antimonit (Sb_2S_3) in antimonov sijajnik ($4Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$), z metalurškimi postopki. Rudo talimo v loncu v plamenski peči:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$$

$$Sb_2S_3 + 9/2O_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 3SO_2$$

$$Sb_2O_3 + 3C \rightarrow 2Sb + 3CO$$

Poznamo dve alotropni modifikaciji: rumeni zelo nestabilni nekovinski Sb in sivi polkovinski antimon, ki prevaja električni tok, podobno kot pri arzenu. Antimon v glavnem uporabljamo za izdelavo zlitin. Njegova glavna lastnost je, da zmehča zlitine v nasprotju s kositrom, ki jih utrdi, kot npr. pri bronu (Cu-Sn). Znane so zlitine antimona s svincem in kositrom za uporabo v tiskarstvu. Poleg tega se uporablja antimon v polvodniški tehniki za izdelavo IR detektorjev in svetlečih diod.

16.3.5 Bizmut

Pridobivamo ga iz sulfidnih rud, kot sta bizmutov sijajnik (Bi_2S_3) in bizmutov oker (Bi_2O_3), s praženjem sulfidov in redukcijo oksidov:

$$Bi_2S_3 + 9/2\ O_2 \rightarrow Bi_2O_3 + 3SO_2$$

$$Bi_2O_3 + 3C \rightarrow 2Bi + 3CO$$

Najbolj stabilno oksidacijsko stanje bizmuta je +3. Bizmut je v oksidacijskem stanju +5 oksidant, oksidira $NaBiO_3$ v brezbarvni Mn^{2+} in vijoličast MnO_4^-.

Bizmut je srebrnobela kovina z rdečkasto barvo. Zgradba kristalne mreže je podobna arzenu in antimonu. Zanimivost pri bizmutu je, da po strjevanju poveča prostornino podobno kot voda. Atomi bizmuta so večji od antimona zato so vezi med atomi slabše. Ne nahaja se v amorfni obliki. Kovinski bizmut se uporablja za pripravo lahkotaljivih zlitin s tališčem pri 60 °C, Woodova kovina (Bi- 6 delov, Pb-2dela, Sn-1 del in Cd - 1 del). Te kovine se talijo v vroči vodi. Uporabljajo se lahko za varovalke in za odlitke lesenih predmetov. Ker se pri ohlajanju razširi, zelo dobro reproducira podobo predmeta. Poleg tega se uporabljajo bizmutove spojine v medicini. Bizmutov subsalicitat HOC_5H4CO_2BiO za zdravljenje želodčnega čira medtem, ko se uporablja bizmutov (III) oksid za mazila proti hemoroidom.

16.4 Sinteze in lastnosti spojin elementov V. skupine z vodikom

Preglednica 16.6 razkriva nekatere zanimive lastnosti hidridov V. skupine. Spojine imajo polarno kovalentno vez. Pojavi se naboj na vodiku. Polarnost vezi se po predznaku spreminja. Hidridi V. skupine s polarno kovalentno vezjo imajo piramidalno strukturo molekul. Elektronsko zgradbo spojin elemetov V. skupine z vodikom lahko razložimo s štirimi ekvivalentnimi sp^3-hibridnimi orbitalami. Tri hibridne orbitale sodelujejo pri nastanku kovalentnih vezi s tremi vodikovimi atomi, četrto pa zaseda nevezni elektronski par. Zaradi odboja med njim in tremi veznimi elektronskimi pari je kot med vezmi manjši od 109,5° (idealni tetraedrični kot).

Preglednica 16.5: Hidridi elementov V. skupine

NH_3 amoniak	N_2H_4 hidrazin	HN_3 vodikov azid
PH_3 fosfan	P_2H_4 difosfan	-
AsH_3 arzan	As_2H_4 diarzan	-
SbH_3 stiban	-	-
BiH_3 bizmutan	-	-

Preglednica 16.6: Nekatere pomembne fizikalne lastnosti hidridov

Hidrid	M_r	Tališče °C	Vrelišče °C	Polarnost vezi naboj na H	$\Delta H_{tvorbena}$ kJ/mol
NH_3 amoniak	17	–77,7	–33,4	+0,06	–45,9
PH_3 fosfan	34	–133,7	–88	–0,01	+9,2
AsH_3 arzan	79	–116	–62	+0,02	+75,2
SbH_3 stiban	124	–88	–17	–0,01	+34
BiH_3 bizmutan	212	-	22,0	–0,03	-

Molekule hidridov so vezane med seboj s šibkimi medmolekulskimi van der Waalsovimi silami. Šibke medmolekulske sile pogojujejo relativno veliko hlapnost, nizka tališča in vrelišča hidridov. Izjema je amoniak (NH_3), kjer delujejo močne vodikove vezi med molekulami. Tališče in vrelišče amoniaka izstopata in sta nenormalno visoka v primerjavi z ostalimi hidridi skupine. Vsi hidridi V. skupine razen NH_3 so neobstojni in eksotermno razpadejo na elemente, preglednica 16.6. Neobstojnost narašča z razliko v atomskih radijih. Vse spojine te skupine z vodikom so strupene.

16.4.1 Hidridi fosforja, arzena, antimona in bizmuta

Ostale hidride sintetiziramo običajno z delovanjem kislin na fosfide, arzenide in bizmutide. Fosfidi s kislino dajejo fosfan, arzenidi arzan, antimonidi stiban in bizmutidi bizmutan:

$$Mg_3P_2 + 6HCl \rightarrow 2PH_3 + 3MgCl_2$$

$$Mg_3As_2 + 6HCl \rightarrow 2AsH_3 + 3MgCl_2$$

$$Mg_3Sb_2 + 6HCl \rightarrow 2SbH_3 + 3MgCl_2$$

$$(Mg,Bi)\ \text{zlitina} + 6HCl \rightarrow 2BiH_3 + 3\,MgCl_2$$

Fosfor lahko disproporcionira in tvori fosfan:

$$4P + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$$

16.4.2 Kemijske lastnosti hidridov XH_3

Amoniak in fosfin sta bazi – oba vežeta protone (reagirata s kislinami):

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

$$PH_3 + H^+ \rightarrow PH_4^+$$

Arzen, antimon in bizmut ne tvorijo kationov analognih amonijevemu ionu NH_4^+. To je posledica različne oblike teh molekul v primerjavi z molekulo amoniaka. Pri teh treh spojinah se kot med vezmi H–X–H, ki jih tvorijo atomi vodika s centralni atomom, približuje 90°, glej razlago v § 16.2.

NH_3 in PH_3 sta reducenta in na zraku gorita:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$$

AsH_3 je reducent in se na zraku vname:

$$2AsH_3 + 3/2O_2 \rightarrow 2As + 3H_2O$$

$$2SbH_3 + 4O_2 \rightarrow Sb_2O_5 + 3H_2O$$

Reduktivne lastnosti elementov V. skupine naraščajo po vertikali navzdol. V brezvodnem mediju lahko zamenjamo vodik v hidridih s kovino in dobimo imide, ki pri segrevanju preidejo v nitride:

$$2XH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

$$NH_3 + Ca \rightarrow CaNH + H_2$$

Kalcijev imid pri segrevanju razpade:

$$3CaNH \rightarrow Ca_3N_2 + NH_3$$

16.4.3 Amoniak

Amoniak je najpomembnejša spojina dušika. Njegova glavna prednost pred ostalimi dušikovimi spojinami je ta, da je najbolj cenen vir atmosferskega dušika za izkoriščanje v uporabne namene. Med temi je najpomembnejši pridobivanje mineralnih gnojil. Pridobivanje amoniaka poteka s sintezo iz elementov in je danes najvažnejši industrijski postopek za predelavo oziroma za kemijsko vezavo (fiksacijo) zračnega dušika. Postopek za izdelavo amoniaka je razvil nemški kemik Fritz Haber ℓ.1909. V industrijskem merilu ga je vpeljal Karl Bosch 1915. leta.

Ta postopek je omogočal proizvodnjo umetnih gnojil. Danes so umetna gnojila potrebna za pridelavo hrane za okoli eno tretjine prebivalstva. Ta tehnologije je tudi omogočila Nemcem, da so v I. svetovni vojni začeli proizvajati strelivo (smodnik) iz sintetiziranega natrijevega nitrata (V). Iz amoniaka so sintetizirali po Ostwaldovem postopku dušikovo (V) kislino in nitrate (V) po tem, ko je angleška mornarica preprečila uvoz Čilskega solitra - natrijevega nitrata iz Južne Amerike (Čile). S tem so se izognili blokadi in nadaljevali z aktivnostmi v I. svetovni vojni.

Ravnotežna reakcija med vodikom in dušikom je eksotermna ravnotežna reakcija:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\ NH_3 \qquad K = 10^3 \qquad \Delta H = -45{,}98\ \text{kJ/mol}$$

Z naraščajočo temperaturo se ravnotežna konstanta zmanjšuje in pri višji temperaturi je ravnotežna koncentracija amoniaka manjša. Optimalni pogoji sinteze amoniaka so: relativno visok tlak in relativno nizka temperatura. Kot katalizator se uporablja železo.

Preglednica 16.7: Prostorninski delež NH_3 (%) v ravnotežju z reaktanti

T / P	1 bar	100 barov	200 barov
400 ^oC	0,44	25,1	36,3
600 ^oC	0,05	4,5	8,3

Reakcijsko zmes pripravimo tako, da v plinski generator na razžarjeni koks izmenoma vpihavamo zrak (eksotermna reakcija) in vodno paro (endotermna reakcija):

$$4N_2 + O_2 + 2C \rightarrow 4N_2 + 2CO \qquad \Delta H = -220{,}7\ \text{kJ}$$

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO \qquad \Delta H = +131{,}9\ \text{kJ}$$

Ogljikov oksid odstranimo z vodno paro:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta H = -41{,}2\ \text{kJ}$$

Dobljeni CO_2 raztopimo v vodi pri povišanem tlaku.

Izparilna toplota amoniaka je zaradi vodikove vezi velika (1367 kJ/kg), zato je primeren za uporabo v hladilnih sistemih. Amoniak je dobro topen v vodi: pri 0 ^oC in 1 baru je topnost 1176 L/kg, pri 20 ^oC pa 702 L/kg. NH_3 je polarno je topilo za ionske in polarne snovi. Amoniak ima glede na ostale homologne hidride V. skupine visoko tališče (–77 ^oC) in vrelišče(–33 ^oC). V amoniaku delujejo v trdni in tekoči fazi močne vodikove vezi, podobno kot v vodi. Iz nasičene raztopine izkristalizira hidrat $NH_3 \cdot H_2O$ s tališčem –79 ^oC. V laboratoriju dobimo amoniak s previdnim segrevanjem amonijevih soli s hidroksidi:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

16.4.4 Kemijske lastnosti amoniaka

Amoniak je zelo obstojna snov. Iz njega pridobivamo s katalitičnim sežigom dušikove okside, ki so surovina za tehnološko pridobivanje dušikove(V) kisline (HNO_3):

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -1256\ \text{kJ}$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -894\ \text{kJ}$$

V amoniaku ima dušik oksidacijsko število –3 in deluje kot reducent, pri reakcijah nastane dušik:

$$8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Cl$$

$$2NH_3 + 3ClO^- \rightarrow N_2 + 3Cl^- + 3H_2O$$

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

Kljub temu, da je amoniak običajno reducent, se v prisotnosti močnejših reducentov, kot sta kalij in natrij, reducira. Pri teh reakcijah ostane oksidacijsko število dušika –3, medtem ko se vodik reducira.

Amoniak reagira z raztaljenim natrijem, pri čemer nastanejo amidi. Pri segrevanju nastanejo iz amidov imidi in na koncu natrijev azid:

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

$$2NaNH_2 \rightarrow Na_2NH + NH_3$$

$$3Na_2NH \rightarrow 2Na_3N + NH_3$$

Značilna reakcija vodne raztopine amoniaka je obarjanje kovinskih hidroksidov. Zaradi neveznega elektronskega para je amoniak Lewisova/Brønstedova baza. Reagira s protonom. V vodni raztopini je amoniak šibka baza:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = [NH_4^+]\cdot[OH^-] / [NH_3] = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Ionski produkt amoniaka je: $2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$

$$[NH_4^+]\ [NH_2^-] = 10^{-30}$$

Kot Lewisova baza molekule amoniaka lahko zamenjajo molekule vode-ligande v akva ionih elementov *d*-bloka:

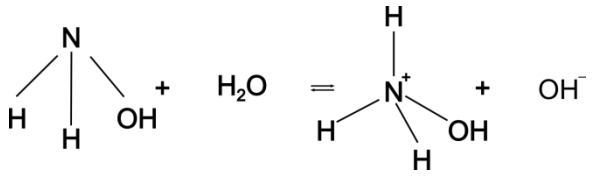
$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Amoniak tvori adukte z Lewisovimi kislinami, z akceptorji elektronskega para, npr. BF_3–NH_3. Amoniak tvori dobro topne ionske spojine: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)NO_3$, velikost iona NH_4^+ je podobna velikosti iona K^+.

Glavni karakteristiki amoniaka sta, da je reducent zaradi majhnega oksidacijskega števila dušika in Lewisova baza zaradi neveznega elektronskega para na dušikovem atomu.

16.4.4.1 Hidroksilamin (NH_2OH)

NH_2OH dobimo s katodno redukcijo zmesi H_2SO_4 in HNO_3. NH_2OH je šibkejša baza kot amoniaka in je reducent.

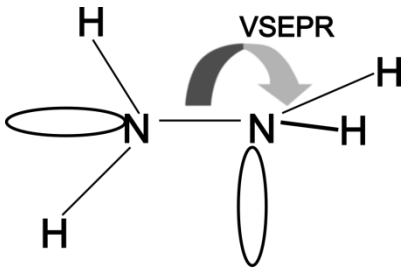


$$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_b = 6 \cdot 10^{-9}$$

16.4.5 Hidrazin (H_2N–NH_2)

Hidrazin dobimo z oksidacijo amonijaka z natrijevim kloratom(I). Po Olin Raschigovem postopku iz leta 1907 se hidrazin proizvaja iz natrijevega hipoklorita (NaClO) in amonijaka. Proces temelji na reakciji kloramina z amonijakom, ki se industrijsko proizvaja po Haber-Boschevem postopku. Hidrazin dobimo z oksidacijo amoniaka z natrijevim kloratom(I). Med reakcijo ne smejo biti prisotni kovinski ioni, sicer poteče oksidacija do dušika:

$$2NH_3 + NaOCl \rightarrow NH_2–NH_2 + NaCl + H_2O$$



Druga možna pot za sintezo hidrazina je oksidacija sečnine z natrijevim hipokloritom:

$$(H_2N)_2C=O + NaOCl + 2\ NaOH \rightarrow N_2H_4 + H_2O + NaCl + Na_2CO_3$$

Hidrazin se lahko sintetizira tudi iz amonijaka in vodikovega peroksida po Puckovem postopku:

$$2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2N\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

Pred nedavnim so odkrili, da hidrazin proizvajata neka vrsta kvasovk in bakterija, ki živi v oceanih. Oba mikroorganizma sta edina znana organizma, ki v naravi proizvajata hidrazin.

Hidrazin je tekočina. Tališče ima pri 1,4 ^{O}C in vrelišče pri 113,3 ^{o}C. Ima strukturo, ki je v skladu s pravilom o odboju valenčnih elektronskih parov (VSEPR). Hidrazin je obstojna spojina, vendar pri višji temperaturi eksplozivno razpade:

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$

Hidrazinov hidrat je obstojen in se meša z vodo v vseh razmerjih:

$$N_2H_4 + H_2O \rightarrow N_2H_4 \cdot H_2O$$

Hidrazin je močnejši reducent od amoniaka. Reducira Cu^{2+} v Cu_2O in Hg^{+} do Hg. Normalni potencial za reakcijo:

$$N_2 + H_2O + 4e^- \rightleftarrows N_2H_4 + 4OH^- \qquad E^o = -1{,}6\ V$$

Hidrazin je dvoprotonska baza in je šibkejša baza kot amoniak. Tvori dve vrsti soli: hidrazinijeve(1+) soli, npr. N_2H_5F in hidrazinijeve(2+) soli npr. $N_2H_6F_2$.

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^- \qquad K_{b1} = 8\cdot10^{-7}$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad K_{b2} = 8\cdot10^{-16}$$

Difosfan P_2H_4 nastane pri hidrolizi fosfidov in hitro razpada, diarzan As_2H_4 pa je komajda obstojen.

$$3P_2H_4 \rightarrow 2P + 4\ PH_3$$

Večina hidrazina se porabi kot prekurzor za penilna sredstva. Nekatere spojine, med katere spadata azodikarbonamid in izobutironitril, dajejo 100-200 mL plina na gram prekurzorja.

Kot sredstvo za sproščanje plina v avtomobilskih zračnih blazinah se v podobni reakciji uporabljata hidrazin in natrijev nitrit ($NaNO_2$).

Hidrazin se uporablja tudi kot pogonsko gorivo vesoljskih plovil in sredstvo za zmanjšanje koncentracije raztopljenega kisika in uravnavanje pH vode v velikih industrijskih parnih kotlih. Hidrazin se je kot raketno gorivo prvič uporabil med drugo svetovno vojno v prvem raketnem letalu Messerschmitt 163. Hidrazin kot enokomponentno raketno gorivo se uporablja tudi za pogon manevrirnih servo motorjev vesoljskih plovil in kot pomožno gorivo za pogon pristajalnih raket. V vseh enokomponentnih hidrazinskih motorjih gre hidrazin preko katalizatorja, na primer molibdenovega nitrida nanošenega na površino glinice. Hidrazin na katalizatorju eksotermno razpade na amonijak, dušik in vodik.

$$3\ N_2H_4 \rightarrow 4\ NH_3 + N_2$$
$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2\ H_2$$
$$4\ NH_3 + N_2H_4 \rightarrow 3\ N_2 + 8\ H_2$$

Poleg navedenega se hidrazin v zmesi z vodikovim peroksidom (H_2O_2) ali dušikovim tetra-oksidom (N_2O_4) tudi uporablja kot raketno gorivo. Uporabljen je bil pri pristanku na Luni v okviru projekta Apollo:

$$N_2H_4 + 2H_2O_2 \rightarrow 4H_2O + N_2$$

16.4.6 HN_3-vodikov azid (dušikovodikova kislina)

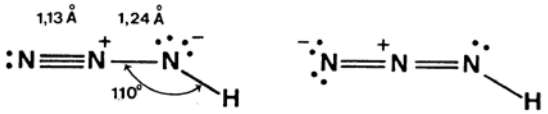
Pri sintezi vodikovega azida izhajamo iz spojin, ki že imajo dva med seboj vezana atoma dušika. Dobimo ga pri oksidaciji hidrazina z dušikovo(III) kislino, pri reakciji didušikovega oksida z natrijevim amidom in pri segrevanju natrijevega azida z nehlapno močno kislino, npr. z žveplovo kislino:

$$HNO_2 + N_2H_4 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

$$NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow HN_3 + NaHSO_4$$

Vodikov azid je tekočina z vreliščem pri 37 °C in tališčem pri –80 °C. Glede na eksperimentalno določene dolžine vezi mora imeti tudi molekula dušikovodikove kisline več kanonskih struktur:



Vodikov azid je šibka kislina. Soli so azidi:

$$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^- \qquad K = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$$

Dušikovodikova kislina rada eksplodira. Azidi so pretežno ionsko zgrajene trdne snovi. Lastnosti so odvisne od polarizacijske moči kationa. Kationi I in II skupine tvorijo obstojne azide, ki pri segrevanju počasi razpadejo. Uporabljajo se za pripravo čistih kovin v fotocelicah. Azidi težkih kovin kot npr. $Pb(N_3)_2$, AgN_3 eksplozivno razpadajo v elemente.

$$2HN_3 \rightarrow H_2 + 3N_2 \qquad \Delta H = -526{,}7 \text{ kJ}$$

Dušikovodikova kislina je oksidant:

$$HN_3 + 2e^- \rightarrow N_2 + NH^{2-}$$

$$Cu + 3HN_3 \rightarrow Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$$

Močnejši oksidanti od joda oksidirajo vodikov azid do dušika. Značilna je reakcija z dušikovo(III) kislino, ki jo je možno uporabiti pri analizi azidov:

$$HN_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

Fosfazeni so spojine v katerih sta med seboj neposredno s kovalentno vezjo povezana fosfor in dušik –P=N–. Nekateri fosfazeni - klorofosfazeni so polimerni z monomerno enoto –RR'P=N– (R in R' sta aloksi, amin ali halogeni) in imajo lastnosti podobne kavčuku.

$$n(Cl_2PN)_3 \rightarrow Cl_2PN)_{3n}$$

Polifosfazeni lahko reagirajo z vlago, pri tem se sprošča HCl, kar izniči njihove elastične lastnosti. So gumi podobni materiali, odporni proti gorenju, vodoodporni in uporabni za cevi za gorivo. Uporabljajo ga tudi za umetne srčne zaklopke.

16.5 Nitridi in fosfidi

Nitridi so spojine dušika z elementi, ki so manj elektronegativni od dušika.

Glede na tip vezi, ki v spojini prevladuje, obravnavamo:

a) ionske nitride in fosfide

b) kovalentne nitride in fosfide ter

c) intersticijske nitride in fosfide

V ionskih nitridih vsebuje kristalna struktura nitridne ione N^{3-}. Take nitride tvorijo elementi I. in deloma II. skupine Mg, Ca, Sr, ter še Zn in Cd. Za nastanek omenjene strukture morajo nastati ustrezni gradniki mreže anioni in kationi. Pri tem velja pogoj, da mora biti mrežna energija *U* dovolj velika, da omogoči vse potrebne endotermne procese, ki spremljajo nastanek gradnikov za ionsko mrežo (glej § 3.2.6 in 15.2)

a) Ionski nitridi hidrolizirajo. Z vodo reagirajo, pri čemer nastane NH_3. Podobno kot pri ionskih hidridih, kjer imamo hidridne ione H^-, hidrolizirajo ionski nitridi, ker imamo v mreži nitridne ione N^{3-}. Oboji odvzamejo vodi protone. V prvem primeru se izloči vodik, v drugem nastane amoniak.

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

b) Kovalentni nitridi so zgrajeni iz molekul. Nastanejo tako, da se ustvari med atomi polarno kovalentna vez. Razlika v elektronegativnosti je premajhna, da bi prišlo do ionskega tipa vezave. Medmolekulske sile v teh spojinah so dosti slabše od ostalih pravih kemijskih vezi. Zato te spojine praviloma ne tvorijo kristalne mreže. Pri normalnih pogojih so v tekočem oziroma plinskem stanju zaradi medmolekulskih sil. Med najpomembnejše kovalentne nitride štejemo: S_4N_4, P_3N_5. Nekateri kovalentni nitridi, zlasti nitridi dušika z elementi IIIB in IVB skupine so polimerni kot npr. BN, AlN in Si_3N_4. Nekateri med njimi vsebujejo nitridni ion N^{3-} in z vodo protolitsko reagirajo ob nastanku amoniaka:

$$AlN + 3H_2O \rightarrow NH_3 + Al(OH)_3.$$

Intersticijski nitridi nastanejo tako, da se dušikovi atomi vgradijo v oktaedrične praznine najgostejših skladov kovinske strukture - večinoma v prehodne elemente. Glede na število oktaedrskih praznin imamo v spojini en atom N na atom kovine npr. CrN, VN. Ker imajo intersticijski nitridi kovinsko strukturo, so prevodni, imajo višjo gostoto, trdoto in tališče ter so relativno nereaktivni. Nastanejo v glavnem pri segrevanju elementov.

Podobno nitridom tvori fosfor ionske, kovalentne in intersticijske fosfide z elektropozitivnimi elementi, npr. Na_3P, Ca_3P_2, ki z vodo reagirajo v PH_3. Kovalentni fosfidi Si_3P_4 so polimerni in netopni v vodi, medtem ko imajo kovinski fosfidi CuP, MnP, NiP_3 zapletene zgradbe.

Amidi, imidi, nitridi, fosfidi, arzenidi in antimonidi hidrolizirajo po naslednji shemi:

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$$

$$CaNH + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + NH_3$$

$$Mg_3X_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2XH_3 \qquad X = N, P, As, Sb$$

16.6 Oksidi dušika

Iz dušikove(V) kisline se da na različne načine pripraviti večina dušikovih oksidov.

Preglednica 16.8: Pregled fizikalnih lastnosti dušikovih oksidov

Oksid	Tališče (^oC)	Vrelišče (^oC)	$\Delta H_{tvorbena}$ (kJ/mol)
N_2O_5	30 (subl.)	-	–43
N_2O_4	–11	21,1 (razpada)	9
NO_2	-	-	33
N_2O_3	–111	2	83
NO	–163	–151	180
N_2O	–91	–88	82

16.6.1 Didušikov oksid (N_2O)

N_2O z relativno molekulsko maso $M_r = 44$ je brezbarven plin s tališčem pri –91 °C in vreliščem pri –88 °C. Dobimo ga pri avtoredukciji amonijevega nitrata in pri reakciji dušikovodikove kisline z dušikovo(V) kislino (HNO_3):

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

$$HN_3 + HNO_3 \rightarrow 2N_2O + H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_3 \rightarrow 2N_2O + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Zelo pripraven je način sinteze N_2O iz amonijevega sulfata in natrijevega nitrata, ki je veliko bolj varen kot segrevanje amonijevega nitrata, sodeč po katastrofi iz leta 1947, ko je ladja polna amonijevega nitrata v pristanišču v Teksasu eksplodirala in naredila za 67 miljonov $ škode. Amonijev nitrat se uporablja kot osnova v gospodarskih razstrelivih (npr. amonal).

Didušikov oksid so nekoč zaradi fiziološkega učinka, ki ga povzroča, pogosto imenovali smejalni plin. Topi se v vodi, deluje anestetično in ni strupen. Didušikov oksid je eden prvih uporabljenih anestetikov in ga v zmesi s kisikom še vedno uporabljamo za blažitev porodnih bolečin.

Poleg tega ima didušikov oksid 100 krat večji učinek tople grede kot ogljikov dioksid in je za H_2O, CO_2 in CH_4 četrti na seznamu toplogrednih plinov. Nastaja pod vplivom bakterij v zemlji in morju in je sestavnidel naše zemlje od nekdaj. Z razkrojem umetnih gnojil in pri izgorevanju motorjev z notranjim izgorevanjem nastaja. Je zelo stabilen in dolgo časa vzdržuje efekt toplegrede.

Je zelo dobro pogonsko gorivo in se lahko dodaja h gorivu, saj ima več kisika na razpolago kot zrak. Poleg tega so njegovi razkrojni produkti podobni sestavi zraka. V prehrambeni industriji se uporablja za pripravo »erosola« na osnovi smetane. Je izjemno topen v maščobah in ko izpari na zraku ostane le pena maščobe - smetane.

Molekula didušikovega oksida je linearna z dolžino N–N vezi 0,113 nm in dolžino O–N vezi 0,119 nm. Dolžina prve vezi je po velikosti med razdaljo dvojne in trojne vezi med atomoma dušika, medtem ko je druga vez po velikosti med razdaljo enojne in dvojne vezi med dušikom in kisikom. Z dvema možnima kanonskima strukturama in njunim ustreznim deležem lahko pojasnimo dolžini obeh N–N in N–O vezi:



N_2O je izoelektronski s CO_2. Oba imata enako maso in podobne fizikalne lastnosti (izosterni spojini). Zmes vodika in didušikovega oksida pri vžigu eksplodira. Prav tako zmes N_2O z amoniakom:

$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O \qquad \Delta H = -367{,}5 \text{ kJ}$$

$$3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O$$

N_2O je relativno stabilen. Nad temperaturo 800 °C razpade v elemente:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

16.6.2 Dušikov oksid (NO)

NO ali dušikov(II) oksid je plin brez barve in je slabo topen v vodi. V molekuli ima 11 valenčnih elektronov, zato ga uvrščamo med molekule z lihim številom elektronov. V nasprotju z NO_2, NO ne kaže težnje po dimerizaciji, tj. tvorbi N_2O_2. Po drugi strani pa je NO zelo reaktiven in hitro reagira s kisikom v rjav NO_2. Dušikov oksid NO je lahko ligand in je strupen kot CO.

Dušikov oksid NO je lahko oksidant in reducent. Kot reducent preide v nitratni ion NO_3^- ($NO \rightarrow NO_3^-$), kot oksidant pa v amoniak NH_3 ($NO \rightarrow NH_3$).

Sintetiziramo ga lahko z oksidacijo atmosferskega dušika. Reakcija poteče z majhnim izkoristkom, če pihamo zrak skozi električni lok (Birkeland–Eydejev postopek).

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

Pri oksidaciji bakra s HNO_3 nastane zmes NO in NO_2:

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \text{ (na zraku)}$$
$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Dušikov oksid dobimo tudi pri katalitičnem sežigu amoniaka:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

NO se zlahka oksidira na zraku in je reducent:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

S halogeni reagira v nitrozilov klorid:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

NO je tudi oksidant:

$$NO + Mg \rightarrow 1/2N_2 + MgO$$

Zmes NO in H_2 eksplodira:

$$NO + H_2 \rightarrow 1/2\ N_2 + H_2O$$

NO je lahko donor elektronov, ki tvorijo koordinativno vez v kompleksu:

$$4NO + FeSO_4 \rightarrow [Fe(NO)_4]SO_4$$

V laboratoriju ga najpreprosteje pripravimo z redukcijo nitrata(III) s kalijevim jodidom:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightleftarrows 2NO + 2H_2O + I_2$$

16.6.3 Dušikov dioksid (NO_2)

Dušikov dioksid ali dušikov(IV) oksid je temnorjav plin in daje smogu v mestih rjavkasto barvo. Tudi dušikov dioksid ima liho število elektronov. Ima en neparni elektron, preko katerega se veže v dimer N_2O_4. Dimer je brez barve in termično nestabilen:



Preglednica 16.9: Termični razpad N_2O_4 ($N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$)

$T_{razp.}$ (°C)	Delež razpada (%)
21 (vrel.)	-
50	40
100	90
135	100

Dušikov dioksid dobimo tudi pri termičnem razkroju nitratov težkih kovin:

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

Dušikov dioksid reagira z vodo, nastane zmes dušikove(III) kisline (HNO_2) in dušikove(V) kisline (HNO_3):

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

16.6.3.1 Smog

Dušikovi oksidi NO_x nastajajo v naravi med atmosferskimi razelektritvami pri visokih temperaturah in v majhnih količinah pri izgorevanju v avtomobilskih motorjih ali pečeh. Dušikov oksid (NO) je radikal, ker ima nevezni elektron in ker lahko reagira z dežjem v dušikove kisline, ki škodujejo rastlinam in živalim.

Poleg tega je njihov vpliv zelo škodljiv v področjih s toplim in suhim podnebjem. Tam se dušikovi oksidi dalj časa zadržujejo v atmosferi. V velikih mestih je zaradi velikega števila avtomobilov koncentracija dušikovih oksidov NO_x sorazmerno visoka.

Ultravijolični žarki povzročajo disociacijo dušikovega dioksida:

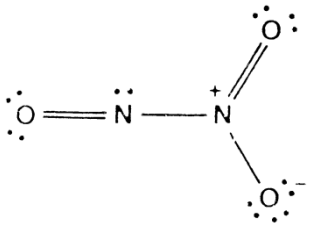
$$NO_2 + UV \rightarrow NO + O$$

Reaktivni atomarni kisik, ki pri reakciji nastane tvori s kisikom iz atmosfere ozon (O_3). Ozon, ki je sicer koristen v stratosferi, kjer zadržuje ultravijoločne žarke, deluje škodljivo v človekovem okolju. Reagira z ogljikovodiki iz avtomobilskih izpušnih plinov in s hlapi bencina ter tvori onasneževalce posebne vrste, ki so zelo škodljivi ljudem. Te onasneževalce imenujemo z akronimom »smog«.

16.6.4 Didušikov trioksid (N_2O_3)

Didušikov trioksid je čist le v trdnem agregatnem stanju in je svetlo modra kristalinična snov. V tekočem stanju je modrozelena tekočina in razpada na dušikov dioksid in dušikov oksid. Didušikov trioksid (N_2O_3) je v tekočem stanju nestabilen in deloma disproporcionira v dušikov(IV) in dušikov(II) oksid že pri –100 °C. V tekoči fazi pri 25 °C razpade 90 % spojine:

$$N_2O_3 \rightarrow NO_2 + NO$$



Slika 16.4: Zgradba N_2O_3

Dušikov trioksid je anhidrid dušikove(III) kisline:

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

$$N_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

Reagira laže z NaOH v $NaNO_2$ kot s H_2O v HNO_2.

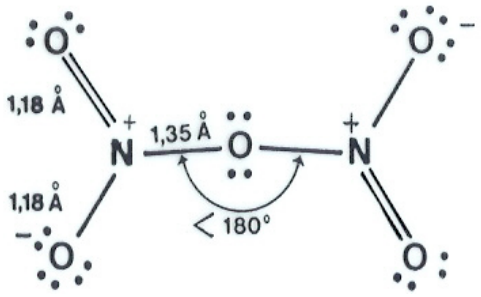
16.6.5 Didušikov pentaoksid (N_2O_5)

Ta plin tvori brezbarvne kristale s tališčem 30 °C. Je anhidrid dušikove(V) kisline. Če kislini HNO_3 odvzamemo vodo s P_2O_5, dobimo didušikov pentaoksid. N_2O_5 je močan oksidant, ker razpade v didušikov tetraoksid in kisik. V prisotnosti vlage se pretvori v dušikovo(V) kislino:

$$2HNO_3 \rightarrow H_2O + N_2O_5$$

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

Didušikov pentaoksid je monomeren. Pri –196 °C se N_2O_5 kondenzira in nastane trdna bela snov s strukturo, ki vsebuje molekule N_2O_5. Pri –70 °C pride do fazne spremembe, nastane druga modifikacija pentaoksida, ki je zgrajena iz ionov $(NO_2)^+(NO_3)^-$. Nitrilov ion NO_2^+ oziroma $O{=}N^+{=}O$ je izoelektronski z molekulo CO_2 O=C=O.



Slika 16.5: Struktura didušikovega pentaoksida

16.6.6 Dušikova(V) kislina (HNO_3)

Dušikova(V) kislina je najpomembnejša dušikova kislina. Čista, brezvodna kislina je malo viskozna, brezbarvna tekočina; tališče –41,6 °C, vrelišče 84,1 °C in gostota 1,522 g/cm^3. Znan je postopek pridobivanja kisline preko NO, ki ga dobimo z oksidacijo amoniaka pri 850 °C in 5 barov s platinskim katalizatorjem. NO se naknadno oksidira v NO_2, ki je mešan anhidrid, in se veže z vodo. Postopek je znan pod imenom Wilhelm-Ostwaldov postopek:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Končna reakcija sinteze je: $4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$

HNO_3 dobimo tudi iz soli (čilskega solitra $NaNO_3$) in nehlapnih kislin:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

HNO_3 razpade pod vplivom svetlobe. Prevaja električni tok, ker ionizira, pri čemer se proton »preseli« in ioni prevajajo električni tok (avtoionizacija):

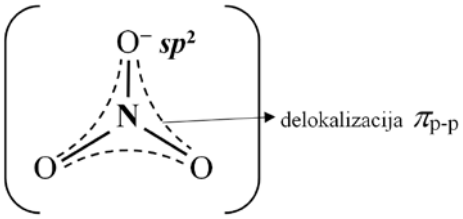
$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

Dušikova(V) kislina razpada pod vplivom sončne svetlobe v dušikov dioksid:

$$4HNO_3(aq) \rightarrow 4NO_2(aq) + 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Dušikova(V) kislina je zelo reaktivna in se obnaša kot kislina, oksidant in reagent za nitriranje. Odlikuje se po kislinskih reakcijah, ki so posledica prisotnosti kisikovih atomov z veliko elektronegativnostjo, ki stabilizirajo anion z delokalizacijo naboja:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$



V vodnih raztopinah je močna kislina. Kislina sama in njene soli nitrati so oksidanti.

Oksidira nekovine, kot so npr. fosfor in žveplo, do oksokislin. Sama kislina se reducira do oksidov z nižjim oksidacijskim stanjem:

$$S + 6HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2H_2O + 6NO_2$$

$$P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + H_2O + 5NO_2$$

Dušikova kislina je močan oksidant:

$$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + \mathbf{3}H_2O \qquad E^o = 0{,}94\ V$$

Nitrati med segrevanjem oddajo kisik:

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + 1/2O_2$$

S hidroksidi tvori HNO_3 soli, pri reakciji s karbonati izhaja ogljikov dioksid:

$$CO_3^{2-}(aq) + HNO_3 \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NO_3^-(aq)$$

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + H_2O \qquad \text{zlatotopka}$$

Nitrati težkih kovin pri višji temperaturi razpadajo:

$$Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

Vsi nitrati so topni v vodi v glavnem zaradi sorazmerno majhne mrežne energije, ki je posledica enkrat nabitega sorazmerno velikega nitratnega iona z delokaliziranim nabojem preko treh kisikovih atomov. Ker so nitrati dobro topni v vodi, jih ne najdemo v naravi, razen $NaNO_3$, ki se nahaja v izredno sušnem področju, puščava Atakama v Čilu.

Dušikova kislina je uporabno nitrirno sredstvo in se proizvaja v milijonih ton. Večino je porabijo za proizvodnjo amonijevega nitrata za umetna gnojila, del pa za razstreliva, npr. za nitroglicerin, nitroceluzo in trinitrotoluen (TNT). Učinkovitost reakcije eksplozije nitroglicerina je razvidna iz enačbe. Iz 4 molekul reaktanta dobimo pri eksploziji 29 molekul produktov v plinastem agregatnem stanju:

$$4(CH_2ONO_2)_2(CHONO_2)(l) \rightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + O_2(g)$$

16.6.7 Dušikova(III) kislina (HNO_2)

Dušikovo(III) kislino lahko pripravimo iz nitratov(III) z močnimi kislinami ali z uvajanjem zmesi NO_2 in NO v vodo:

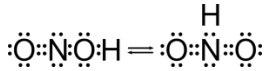
$$NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_2 + NaHSO_4$$

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

Vodna raztopina dušikove(III) kisline je bledo modre barve zaradi prisotnosti trioksida N_2O_3. Koncentrirati je ne moremo, ker je termično nestabilna in disproporcionira:

$$3HNO_2(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l) + 2NO(g)$$

Poznamo tavtomerni obliki dušikove(III) kisline:



V vodni raztopini je šibka kislina: $HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^-$ $\qquad K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$

$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + 2H^+ + 2e^-$ je reducent: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

$2HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftarrows NO + H_2O$ je lahko oksidant: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

Tvori nitrozilove spojine:

$$HONO + HX \rightarrow NOX + H_2O$$

$NOHSO_4$-nitrozilov hidrogensulfat, NOCl-nitrozilov klorid.

16.6.8 Ostale dušikove spojine

V to skupino spadajo spojine dušika, ki jih imenujemo psevdohalogenidi, ker imajo podobne lastnosti kot halogeni oziroma odgovarjajoči halogenidi. Mednje štejemo: cianide CN^-, cianate OCN^-, tiocianate SCN^-, selenocianate $SeCN^-$ in azide N_3^-. Ustrezne molekule niso znane pri vseh psevdohalogenidih. Od navedenih psevdohalogenidov so znane le pri cianidu – dician $(CN)_2$, tiocianatu – tiocian $(SCN)_2$ in selenocianatu – selenocian $(SeCN)_2$

a) Psevdohalogeni reagirajo s hidroksidi podobno kot halogeni in disproporcionirajo:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + OCl^- + 2H_2O$$
$$(CN)_2 + 2OH^- \rightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

b) Psevdohalogenidi reagirajo z drugimi nenasičenimi molekulami podobno kot halogeni:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + (SCN)_2 \rightarrow C_2H_4(SCN)_2$$

c) Psevdohalogenidi tvorijo slabo topne soli z nekaterimi kovinami kot npr. srebro, živo srebro(I), baker(I): $AgCl, Hg_2Cl_2, CuCl \equiv AgCN, Hg_2(CN)_2, CuCN$

d) Psevdohalogenidi tvorijo podobno kot halogeni spojine med seboj: CN–SCN

Med psevdohalogenidi so najpomembnejši cianidi. Natrijev cianid (NaCN) in kalijev cianid (KCN) lahko dobimo z reakcijo med kalcijevim cianamidom ($CaCN_2$), ogljikom in natrijevim karbonatom:

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCN + CaCO_3$$

Intenziven razvoj najlona in drugih polimernih materialov je narekoval cenejši izvor cianidov, kot npr. s sintezo iz amoniaka oziroma z direktno sintezo iz elementov:

$$NH_3 + CO \rightarrow HCN + H_2O \quad \text{pri } 500 – 700\ ^oC$$
$$H_2 + 2C + N_2 \rightarrow 2HCN$$

Vodikov cianid je tekočina z vreliščem 25 ^oC. Dobro se topi v vodi, raztopina cianovodikove kisline reagira slabo kislo: $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$ $K_a = 7 \cdot 10^{-10}$

Cianidi reagirajo alkalno: $CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$

Vodikov cianid je zelo strupen. Prav tako so soli strupene. HCN je krvni strup in ne sme priti v stik z rano. Cianidni ion lahko oksidira: $2CN^- \rightarrow (CN)_2 + 2e^-$

Tvori koordinacijske spojine – heksacianidokomplekse z Fe^{2+} in Fe^{3+} / $[Fe(CN)_6]^{4-}$ in $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Več kot 30 elementov tvori podobne koordinacijske spojine.

Alkalijski tiocianati (rodanidi) nastanejo, če segrevamo homogeno suspenzijo cianida in amorfnega žvepla:

$$CN^- + S \rightarrow SCN^-$$

Ustrezna kislina HSCN se dobro topi v vodi in je sorazmeroma močna kislina $K_a = 8 \cdot 10^{-2}$.

Tudi kalijev in natrijev tiocianat (KSCN, NaSCN) tvorita podobno kot cianidi s kovinami koordinacijske spojine. Med njimi je pomemben rdeči kompleksni ion $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$. V analizni kemiji ga uporabljajo za dokazovanje Fe^{3+} ionov **(**glej § 12.2**)**.

16.7 Spojine fosforja s kisikom

Fosfor tvori več oksidov in oksospojin v katerih ima različna oksidacijska števila.

Preglednica 16.10: Spojine fosforja s kisikom

+1	+2	+3	+4	+5	+5
		P_4O_6	$(PO_2)_x$	P_4O_{10}	
H_3PO_2	$H_4P_2O_4$	$(HPO)_{2x}$		$(HPO_3)_x$	
		H_3PO_3		H_3PO_4	H_3PO_5
		$H_4P_2O_5$	$H_4P_2O_6$	$H_4P_2O_7$	$H_4P_2O_8$

16.7.1 Fosforjev(III) oksid (P_4O_6)

Fosforjev(III) oksid je bela strupena voskasta kristalinična snov s tališčem pri 22,5 ^oC in vreliščem pri 173,1 ^oC. Struktura molekule P_4O_6 ima obliko tetraedra z atomi fosforja v ogliščih. Vsak atom kisika je v strukturi vezan na dva različna atoma fosforja, slika 16.6.

Fosforjev(III) oksid nastane, če pri gorenju fosforja dovajamo razmeroma majhne količine kisika in je temperatura reakcije relativno nizka. Reakcija je močno eksotermna:

$$4P + 3O_2 \rightarrow P_4O_6 \qquad \Delta H = -1638 \text{ kJ/mol}$$

Fosforjev(III) oksid je anhidrid fosforjeve(III) kisline: $P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$

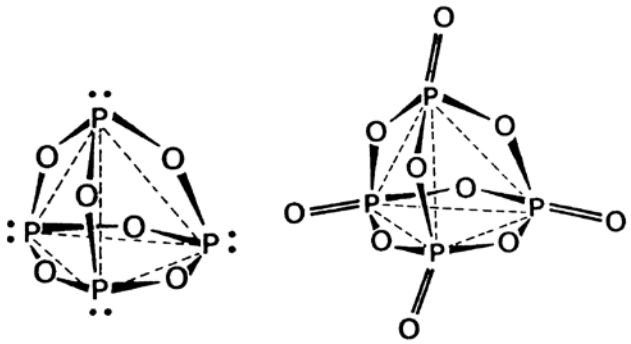
16.7.2 Fosforjev(V) oksid (P_4O_{10})

Pri nadaljnjem gorenju fosforjevega(III) oksida v prisotnosti kisika dobimo P_4O_{10}. Del sproščene energije med oksidacijo se sprošča v obliki svetlobe – fosforescenca:

$$P_4O_6 + 2O_2 \rightarrow P_4O_{10}\ (P_2O_5)_2 \qquad \Delta H = -1341 \text{ kJ}$$

Kristalna struktura fosforjevega(V) oksida vsebuje molekule P_4O_{10}. Struktura molekul je podobna strukturi P_4O_6, le da imamo v primeru P_4O_{10} na vsak atom fosforja v oglišču tetraedra z dvojo vezjo vezan še en kisikov atom. P_4O_{10} je anhidrid fosforjeve(V) kisline:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_4$$



a) **b)**

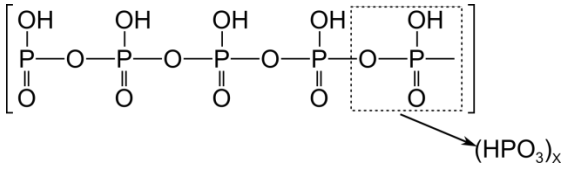
Slika 16.6: Strukturni model molekul a) P_4O_6 in b) P_4O_{10}

Fosforjev(V) oksid močno veže vodo in je učinkovito sušilno sredstvo. Je amfoterna bela kristalinična snov s tališčem pri 563 ^oC. Oksid veže vodo in nastane metafosforjeva kislina. Pri ponovni vezavi vode dobimo difosforjevo(V) kislino in nato pri vezavi še ene molekule vode ortofosforjevo kislino oziroma fosforjevo(V) kislino:

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow (HPO_3)_2$$
$$(HPO_3)_2 + H_2O \rightarrow H_4P_2O_7$$
$$H_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

16.8 Oksokisline fosforja

Pri reakciji fosforjevega(V) oksida z vodo nastane politrioksofosforjeva(V) (metafosforjeva) kislina $(HPO_3)_x$. Monomerna oblika, analogna dušikovi(V) kislini (HNO_3), ni znana. Struktura polimerne kisline je naslednja:



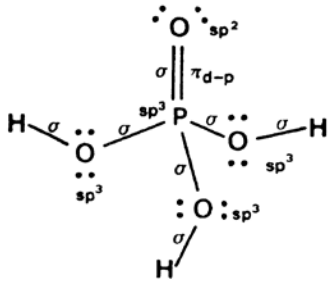
Skupine PO_3^{3-} so povezane med seboj prek kisikovih mostov. Pri segrevanju vodne raztopine politrioksofosforjeve(V) kisline dobimo tetraoksofosforjevo(V) kislino ali fosforjevo(V) kislino (ortofosforjevo kislino): H_3PO_4

$$x/4\ P_4O_{10} + x/2\ H_2O \rightarrow (HPO_3)_x$$

$$(HPO_3)_x + xH_2O \rightarrow x\ H_3PO_4$$

16.8.1 Fosforjeva(V) kislina (H_3PO_4)

Fosforjeva(V) kislina je kristalinična snov brez barve s tališčem pri 42,3 °C in gostoto ρ = 1,88 g/cm^3. Z vodo se meša v vsakem razmerju. Fosforjevo(V) kislino pridobivamo z dodajanjem vode fosforjevemu(V) oksidu (anhidrid kisline). Kislina je zelo viskozna zaradi povezovanja molekul kisline v tekočini z močnimi vodikovimi vezmi.



Slika 16.7: Strukturni model fosforjeve(V) kisline

Molekula kisline H_3PO_4 je izostrukturna z molekulama H_2SO_4 in $HClO_4$. Talina H_3PO_4 prevaja električni tok zaradi protolitske reakcije:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

V nasprotju z dušikovo kislino ni oksidant. Z vodo protolitsko reagira v treh stopnjah. Konstanta kisline se zmanjšuje, ker je v negativnih ionih proton močneje vezan.

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 1{,}1\cdot10^{-2}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 1{,}2\cdot10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 1{,}8\cdot10^{-12}$$

Znane so tri vrste soli:

NaH_2PO_4 – natrijev dihidrogenfosfat(V)

Na_2HPO_4 – natrijev hidrogenfosfat(V)

Na_3PO_4 – natrijev fosfat(V)

Večina alkalijskih fosfatov(V) je dobro topnih. Enako vsi natrijevi fosfati. Od kalcijevih soli je topen dihidrogenfosfat(V). Fosfati težkih kovin Ag, Sn, Bi, Zn, Hg , Cr in Fe so netopni. V prehrambeni

industriji je pomemben natrijev dihidrogen fosfat Na_2HPO_4 Dodaja se živinski hrani in kot emulgator pri izdelavi namaznega sira.

Tehnološki postopek za pridobivanje fosforjeve(V) kisline je povezan z redukcijo kalcijevega fosfata do belega fosforja v elektropečeh ter njegovo oksidacijo in vezavo vode:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3SiO_2(s) + 5C(s) \rightarrow 5CO(g) + 2P(g) + 3CaSiO_3(s)$$

$$2P + 5/2\ O_2 \rightarrow P_2O_5$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \text{ (poenostavljena shema)}$$

Pridobivamo jo lahko tudi iz kalcijevega fosfata(V) s kislino ali s hidrolizo fosforjevega pentaklorida:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Fosforjevo(V) kislino uporabljamo v živilski industriji in za pridobivanje superfosfata.

Osnovna uporaba kisline je za pridobivanje umetnih gnojil. Večina mineralnih fosfatov je netopnih, zato jih obdelamo s fosforjevo kislino in izboljšamo topnost (§ 16. 9). Na ta način pospešimo njihovo kroženje skozi ekosistem. Pomembna uporaba je še protikorozijska zaščita proti rjavenju avtomobilskih karoserij. Pri tem izkoriščamo netopen železov fosfat, ki prekrije pločevino. Fosforjeva(V) kislina se dodaja pijači Cocacola, da se ji izboljša okus.

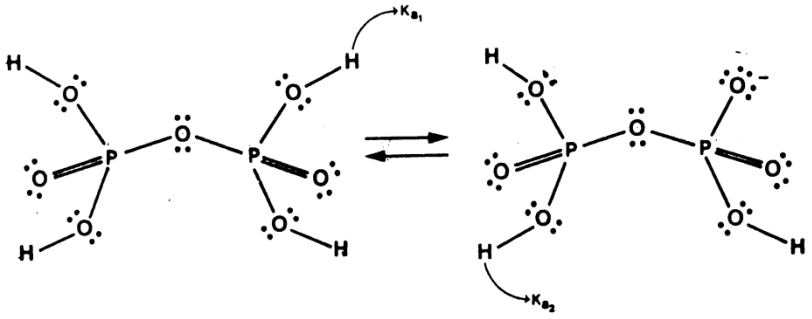
16.8.2 Difosforjeva(V) kislina ($H_4P_2O_7$)

V koncentriranih vodnih raztopinah fosforjeve kisline pride do nastanka vodikovih vezi, deloma pa pride do kondenzacije v difosforjevo(V) kislino. Nad 250 °C se prične intenzivna polikondenzacija fosforjeve(V) kisline. V prvi fazi dve molekuli kisline odcepita molekulo vode in se povežeta preko kisikovega mostu –O– v $H_4P_2O_7$. Kondenzacija poteka lahko še naprej do verigastih molekul.

Difosforjeva(V) kislina je tetraprotonska. Konstanti protolize K_{a1} in K_{a2} imata podobne vrednosti, ker se v drugi stopnji protolize odcepi proton iz skupine OH na drugem atomu fosforja, medtem ko ostane negativni naboj, zaradi prve stopnje protolize, na kisiku prvega atoma fosforja:

$$K_{a1} = 1{,}4 \cdot 10^{-1} \qquad K_{a2} = 1{,}1 \cdot 10^{-2} \qquad K_{a3} = 2{,}9 \cdot 10^{-7} \qquad K_{a4} = 3{,}6 \cdot 10^{-9}$$

Glede na podobni konstanti protolize tvori kislina le dve vrsti soli: $Na_2H_2P_2O_7$ in $Na_4P_2O_7$.



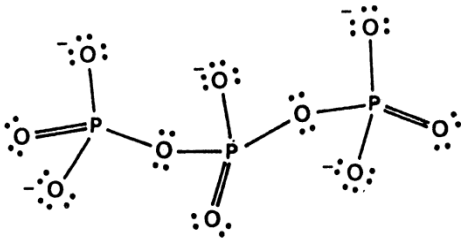
Slika 16.8: Strukturni model difosforjeve(V) kisline

Nad 250 °C se polikondenzacija fosforjeve(V) kisline nadaljuje. Nastanejo verižne polifosforjeve(V) kisline $H_{x+2}P_xO_{3x+1}$ in ciklične polimetafosforjeve(V) kisline $H_xP_xO_{3x}$:

$$\xrightarrow{-x/2H_2O} \qquad \xrightarrow{(1-x/2)H_2O} \qquad \xrightarrow{-H_2O}$$

$$xH_3PO_4 \rightarrow x/2\ H_4P_2O_7 \rightarrow H_{x+2}P_xO_{3x+1} \rightarrow H_xP_xO_{3x}$$

Ena izmed pomembnejših polifosforjevih kislin je trifosforjeva kislina $H_3P_3O_{10}$. Stabilnost trifosfatnega iona $P_3O_{10}^{5-}$ pojasnimo z več možnimi kanonskimi strukturami.

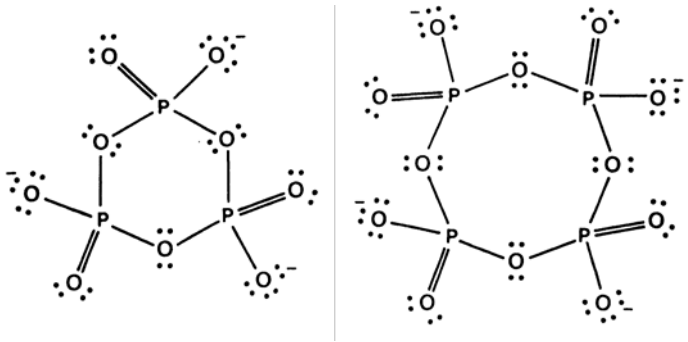


Slika 16.9: Strukturni model trifosfatnega iona

Poleg polikislin poznamo polifosfate(V) in sicer nizkomolekularne polifosfate(V) $M_{x+2}P_xO_{3x+1}$ (x = 2-10) in nizkomolekularne polimetafosfate(V) $M_xP_xO_{3x}$, ki imajo ciklično strukturo. Dobimo jih s segrevanjem dihidrogenfosfatov:

$$xNaH_2PO_4 \xrightarrow{-(x-1)H_2O} Na_xH_2P_xO_{3x+1} \xrightarrow{-H_2O} Na_xP_xO_{3x}$$

Soli so metafosfati: trimetafosfat $Na_3P_3O_9$ $(NaPO_3)_3$ in tetrametafosfat $Na_4P_4O_{12}$ $(NaPO_3)_4$. Natrijev trimetafosfat (Grahamova sol) se topi v vodi in izobori težke kovine kot npr. Ag^+ in Pb^{2+}, medtem ko veže Ca^{2+} ione v topen kompleks. To je pomembno, ker onemogoča izločanje Ca^{2+} s karbonatom. Zaradi tega se uporablja za mehčanje vode v pralnih praških. Najpomembnejši med polifosfati je pentanatrij–tripolifosfat ($Na_5P_3O_{10}$), ki prav tako kompleksno veže Ca^{2+} in tudi Mg^{2+} ione. Uporablja se v pralnih praških.



Slika 16.10: Strukturni model trimetafosfatnega in tetrametafosfatnega iona

16.8.3 Peroksodifosforjeva(V) kislina ($H_4P_2O_8$) in peroksofosforjeva(V) kislina (H_3PO_5)

Pri anodni oksidaciji fosfatov(V) ali fosforjeve(V) kisline dobimo peroksodifosforjevo kislino ($H_4P_2O_8$), ki daje pri reakciji z vodo zmes fosforjeve(V) kisline in peroksofosforjeve(V) kisline (H_3PO_5):

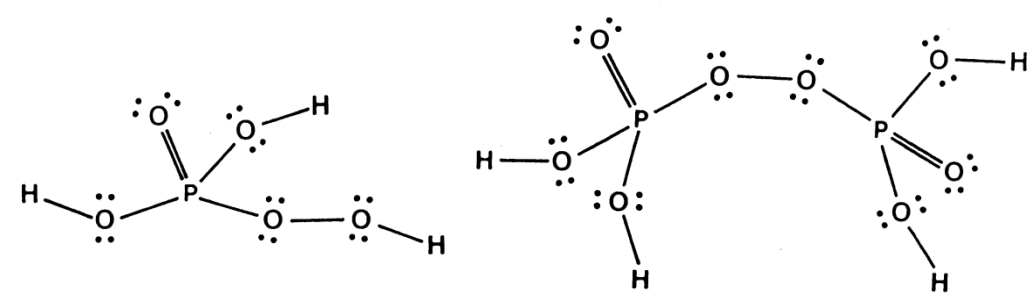
$$2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2e^-$$

$$H_4P_2O_8 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_3PO_5$$

Peroksofosforjeva(V) kislina nastane tudi pri redukciji koncentriranega vodikovega peroksida s fosforjevim(V) oksidom (P_4O_{10}):

$$P_4O_{10} + 4H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_3PO_5$$

Kislin in njune soli so močni oksidanti. Struktura je analogna ustreznim žveplovim spojinam.

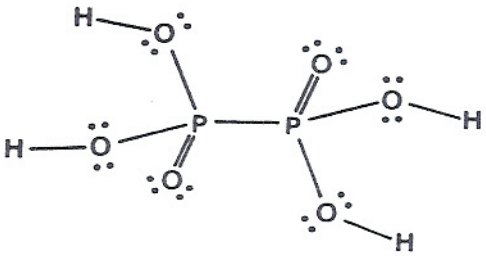


Slika 16.11: Strukturni model peroksofosforjeve kisline in peroksodifosforjeve kisline

16.8.4 Difosforjeva(IV) kislina ($H_4P_2O_6$)

Kislina nastane pri počasni oksidaciji belega fosforja na vlažnem zraku:

$$2P + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_6$$



Slika 16.12: Strukturni model difosforjeve(IV) kisline

Molekula je dvojedrna, s fosforjevima atomoma, povezanima med seboj. Je tetraprotonska kislina. Tvori brezbarvne kristale s tališčem 55 °C. Glede na podobni konstanti protolize tvori dve vrsti soli:

$$K_{a1} = 2 \cdot 10^{-3} \qquad K_{a2} = 6 \cdot 10^{-3} \qquad K_{a3} = 5 \cdot 10^{-8} \qquad K_{a4} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Pri segrevanju disproporcionira:

$$H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$$

16.8.5 Fosforjeva(III) kislina (H_3PO_3)

Pri reakciji fosforjevega(III) oksida z vodo nastane fosforjeva(III) kislina:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

Zaradi slabega izkoristka pa uporabljamo za pripravo kisline sintezo iz halogenidov:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

Kislina je obstojna v čistem kristaliničnem stanju. Brezbarvni kristali imajo tališče 73,6 °C. Za kislino je karakteristična vez P–H, ki je šibko polarna. Zaradi tega se proton ne more odcepiti in fosforjeva(III) kislina je samo dvoprotonska.

Primarni fosfati(III) so šibko kisli:

$$H_3PO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_3^- \qquad K_{a1} = 8 \cdot 10^{-3}$$

Sekundarni fosfati(III) so šibko alkalni:

$$H_2PO_3^- \rightleftarrows H^+ + HPO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$$

Če segrevamo brezvodno kislino, ta disproporcionira:

$$H_3PO_3 + 3H_3PO_3 \rightarrow P H_3 + 3H_3PO_4$$

Kislina je močan reducent ter reducira srebro in baker: $Ag^+ \rightarrow Ag^o : Cu^{2+} \rightarrow Cu^o$

$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^o = +0{,}275V$$

16.8.6 Fosforjeva (I) kislina (H_3PO_2)

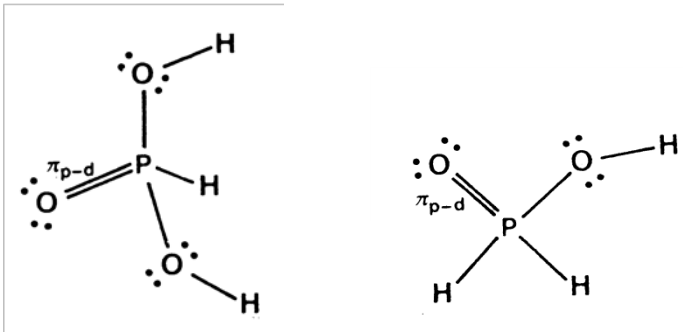
Fosforjevo(I) kislino dobimo pri disproporcionaciji belega fosforja v vroči vodi ali pri reakciji fosfina PH_3 z jodom. Soli fosforjeve(I) kisline dobimo pri disproporcionaciji belega fosforja v vročih koncentriranih raztopinah alkalijskih hidroksidov:

$$4P + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$$

$$PH_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_2 + 4HI$$

$$4P + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$$

H_3PO_2 tvori brezbarvne kristale s tališčem pri 55 °C.



Slika 16.13: Strukturni model fosforjeve(III) kisline in fosforjeve(I) kisline

V strukturi fosforjeve(I) kisline (H_3PO_2) sta dva vodikova atoma vezana na atom fosforja, zato je kislina samo enobazna. Soli H_3PO_2 – fosfati(I) (hipofosfiti) so topni. Kislina pri segrevanju razpade oziroma termično disproporcionira:

$$H_3PO_2 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_2^- \qquad K_a = 8{,}5 \cdot 10^{-2}$$

$$H_3PO_2 + 2H_3PO_2 \rightarrow PH_3 + 2H_3PO_3$$

$$H_3PO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + 4H^+ + 4e^-$$

H_3PO_2 je reducent, reducira srebro, baker in živo srebro: $Ag^+ \rightarrow Ag^o$; $Cu^{2+} \rightarrow Cu$; $Hg^+ \rightarrow Hg^o$; vendar je slabši reducent od fosforjeve(III) kisline (H_3PO_3).

16.9 Umetna gnojila

Za rast rastlin so potrebni v glavnem trije elementi: dušik, fosfor in kalij. Ker rastline pri rasti te tri elemente vežejo, morajo biti zmeraj prisotni. Poleg teh so za rast rastlin potrebni še sledovi drugih elementov, kot npr. bakra in bora.

Dušikova gnojila sestavljajo v glavnem nitrati(V), amonijeve soli in kalcijev cianamid.

Najpomembnejša gnojila so KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ in NH_4HSO_4.

Kalcijev cianamid reagira z vodo, pri čemer nastane amoniak:

$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

Fosforjeva gnojila so fosfati(V). $Ca_3(PO_4)_2$ je netopen, zato ga je treba spremeniti v $Ca(H_2PO_4)_2$, ki je topen. Predelava apatitov z žveplovo kislino poteka po sledeči kemijski enačbi:

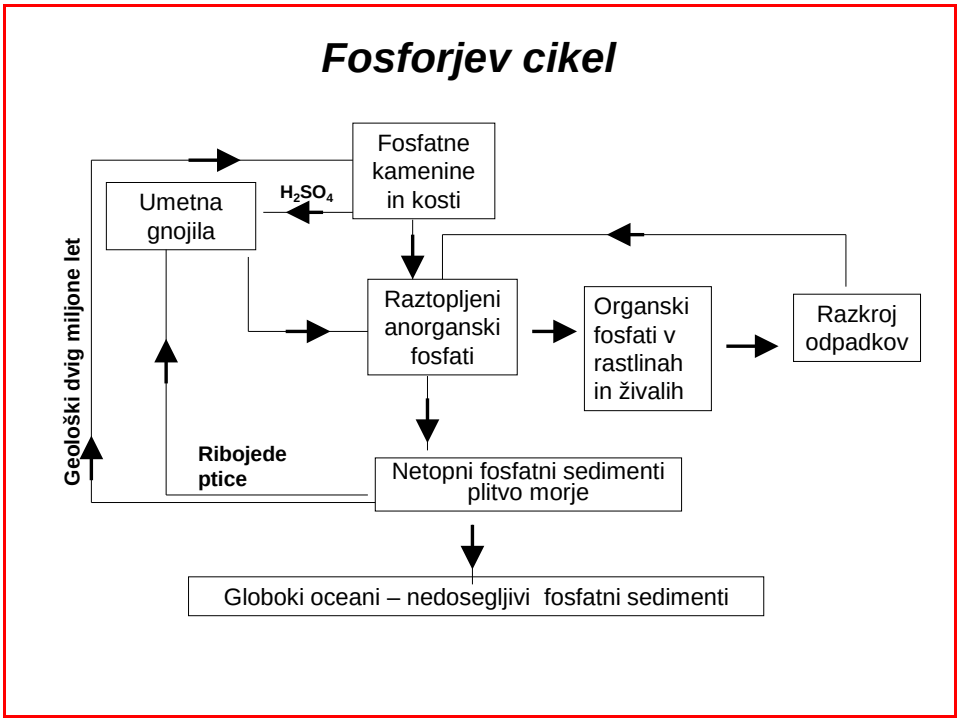
$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HF$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \qquad \text{(superfosfat)}$$

Superfosfat in amonijev fosfat $(NH_4)_3PO_4$ predstavljata pomembni mineralni gnojili. Predelava apatitov s fosforjevo(V) kislino je učinkovitejša, a tudi dražja:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \qquad \text{(trojni superfosfat)}$$

Kalijeva gnojila so predvsem kalijeve soli: KCl, KNO_3, K_2SO_4.



16.9.1 Evtrofikacija

Z uporabo umetnih gnojil se sicer poveča pridelek, po drugi strani pa pri izpiranju teh gnojil z obdelovalnih površin lahko pride do ekoloških katastrof. Povečana množina umetnih gnojil v rekah in jezerih pospeši rast vodnih rastlin. To ima za posledico preveliko porabo kisika. V vodi je zato premalo kisika, jezera so "mrtva" in se lahko spremenijo v močvirja. Ta pojav imenujemo evtrofikacija. Eden bolj znanih primerov tega pojava je Blatno jezero, ki je zaradi pretirane rasti vodnih rastlin dobilo zeleno barvo. Manjša jezera lahko regeneriramo, če oborimo fosfate z aluminijevimi solmi. Nitrati pa so vsi topni in jih iz vode ne moremo odstraniti.

16.10 Oksidi, oksosoli in spojine arzena, antimona in bizmuta

16.10.1 Spojine arzena s kisikom

Arzenov trioksid ali arzenik je strupen. Smrtna doza je okoli 0,1 g. Protisredstvo je sveže oborjeni železov(II) hidroksid. Oksid arzena je podvržen polimorfnim spremembam:

$$As_2O_3 \text{ (amorfna)} \rightleftarrows As_2O_3 \text{ (kubična)}$$

$$As_2O_3 \text{ (kubična)} \rightleftarrows As_2O_3 \text{ (monoklinska)}$$

Arzenov(III) oksid ima kovalentno zgrajene molekule. Kubična oblika vsebuje molekule As_4O_6. Dejanska formula in struktura sta enaki kot pri P_4O_6, medtem ko ima monoklinska oblika plastovito strukturo, slika 16.1.

Arzenik As_2O_3 se uporablja kot strup za miši, podgane, za konzerviranje kože in za bistrenje in barvanje stekla.

Pri prehodu iz ene polimorfne modifikacije v drugo se sprošča energija (triboluminiscenca).

Arzen gori na zraku:

$$2As + 3/2O_2 \rightarrow As_2O_3$$

Arzenov oksid je topen v vodi in v raztopinah hidroksidov, je anhidrid kisline H_3AsO_3

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3$$

Arzenov(III) oksid reagira s kislinami in z bazami, je torej amfoteren:

$$AsCl_3 \xleftarrow{HCl} As_2O_3 \xrightarrow{KOH} KAsO_2$$

$$As^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows H_3AsO_3$$

Arzenova(III) kislina (H_3AsO_3) je tribazna kislina:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_3^-$$

$$H_2AsO_3^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_3^{2-}$$

$$HAsO_3^{2-} \rightleftarrows H^+ + AsO_3^{3-}$$

Znani sta dve obliki kisline orto oblika H_3AsO_3 in meta oblika $HAsO_2$

$$As_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HAsO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3$$

Kislina je neobstojna. Znane so njene soli – arzeniti, t.j. MH_2AsO_3, M_2HAsO_3 in M_3AsO_3. Alkalijski elementi tvorijo večinoma lahko topne spojine – dihidrogenarzenate, npr. KH_2AsO_3. Arzenasta kislina deluje kot reducent oziroma oksidant odvisno od kislosti medija (pH):

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O \qquad E^o = -0{,}56\ V$$

$$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftarrows As + 3H_2O \qquad E^o = 0{,}76\ V$$

Redukcija oziroma oksidacija joda: $I^o \rightarrow I^-$ v alkalnem in $I^- \rightarrow I^o$ v kislem.

Arzenasta kislina-arzenova(III) kislina z dodatkom $SnCl_2$ izloči rjavo siv arzen ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$). Reakcija steče še naprej do nastanka arzana AsH_3 ob sprostitvi atomarnega vodika ($H^+ + e^- \rightarrow H$)

Arzenova(V) kislina (H_3AsO_4) kristalizira kot hidrat $H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$. Kislino dobimo z oksidacijo arzena:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 4NO_2 + 2H_3AsO_4$$

Kislina reagira protolitsko z vodo v treh stopnjah:

$$H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^- \quad \text{dihidrogenarzenati} \qquad K_{a1} = 5{,}6\cdot10^{-3}$$

$$H_2AsO_4^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_4^{2-} \quad \text{hidrogenarzenati} \qquad K_{a2} = 1{,}7\cdot10^{-9}$$

$$HAsO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + AsO_4^{3-} \quad \text{arzenati} \qquad K_{a3} = 4\cdot10^{-12}$$

Arzenova(V) kislina (H_3AsO_4) je malo slabša od fosforjeva (V) kisline (preglednica 16.4). Znane so soli vseh treh stopenj, t.j. MH_2AsO_4, M_2HAsO_4 in M_3AsO_4. Po lastnostih so podobni fosfatom. Ta podobnost se opazi pri nastanku izomorfnih spojin. Če raztopini arzenata AsO_4^{3-} dodamo NH_4Cl, Mg^{2+}in NH_3, nastane amonij-magnezijev arzenat(V) NH_4MgAsO_4, ki je izomorfen z NH_4MgPO_4. Znanih je še več reakcij, ki so karakteristične za fosfate(V).

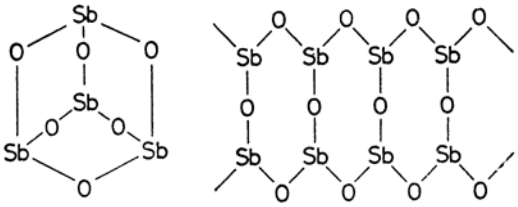
H_3AsO_4 je v nasprotju s H_3PO_4 oksidant. Pri segrevanju nad 300 °C odda vodo, pri čemer nastane njen anhidrid (As_2O_5). As_2O_5 je bela higroskopna steklasta masa, ki pri segrevanju razpade:

$$As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2 \qquad \Delta H = 274{,}2 \text{ kJ}$$

16.10.2 Spojine antimona s kisikom

Antimonov(III) oksid (Sb_2O_3) nastopa v dveh polimorfnih modifikacijah – v kubični z molekulami Sb_4O_6 in v ortorombski obliki s kristalno strukturo, ki vsebuje polimerne dvojne verige.

$$Sb_2O_3 \text{ (kubični)} \overset{557\ ^oC}{\rightleftarrows} Sb_2O_3 \text{ (rombski)}$$


Sb
O
Sb
O
Sb
O

$$2Sb + 10HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

$$2SbCl_5 + 5H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 10HCl$$

Antimonov(V) oksid reagira z vodnimi raztopinami hidroksidov. Iz vodnih raztopin antimonatov(V) SbO_4^{3-} izkristalizirajo heksahidroksidoantimonati(V), npr. $K[Sb(OH)_6]$. V kislih raztopinah je prisotna enobazna kislina $H[Sb(OH)_6]$.

Antimonov(IV) oksid (Sb_2O_4) je bel prah s stukturo $Sb[SbO_4]$. V vročini postane rumen (termokromija). Nastane pri segrevanju antimonovega tri- in pentaoksida na zraku:

$$Sb_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow Sb_2O_4 \leftarrow Sb_2O_5 - 1/2O_2$$

16.10.3 Spojine bizmuta s kisikom

Bizmutov(III) oksid je bazičen. S koncentriranimi halogenovodikovimi kislinami nastanejo raztopine trihalogenidov. Bizmutov oksid se raztaplja tudi v koncentrirani žveplovi in dušikovi kislini.

Pod posebnimi pogoji lahko dobimo bizmutov(III) sulfat; $Bi_2(SO_4)_3$, in bizmutov(III) nitrat pentahidrat $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Hidrokside dobimo, če kislim raztopinam bizmuta(III) dodamo hidroksidne ione:

$$BiCl_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3 + 3NaCl$$

Pri segrevanju hidroksid oddaja vodo in prehaja preko oksid-hidroksida v oksid:

$$2\ BiOOH \rightarrow Bi_2O_3 + H_2O$$

Močni oksidanti kot npr. klor, manganati(VII) in peroksodisulfati(VI) oksidirajo bizmutov(III) hidroksid v prisotnosti alkalijskih oziroma zemeljskoalkalijskih hidroksidov v bizmutate(V).

Bizmutati $MeBiO_3$ oziroma Me_3BiO_4 so močni oksidanti. Kalijev bizmutat(V) ($KBiO_3$) je zelo močan oksidant. Bi_2O_5 dobimo tudi z oksidacijo Bi_2O_3 z močnimi oksidanti (ozon, klor, klorati(I)). V čisti obliki ni znan. Oksid ni obstojen in oddaja kisik že pri 100 ^oC.

16.11 Primerjava spojin elementov V. skupine s kisikom

Preglednica 16.11: Primerjava oksidov(III) V. skupine

Spojina	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Polarnost vezi naboj na kisiku	Kislinsko–bazne lastnosti
N_2O_3	–102	razpade	– 0,10	šibka kislina
P_4O_6	23,8	173	–	srednjemočna kislina
As_4O_6	315		–0,12	amfoteren ali šibka kislina
Sb_4O_6	655	-	–0,18	amfoteren
Bi_2O_3	817		–0,20	šibka baza

Z oksidacijskim stanjem +3 in +5 imamo kompletne serije oksidov. V drugih oksidacijskih stanjih pa niso znani vsi oksidi. Dušikovi oksidi so »molekulski« oksidi. Oksidi ostalih elementov pa so preko kisikovih mostov povezani v večje enote - molekule (X_4O_6, X_4O_{10}) ali pa v še bolj med seboj povezane strukture kot npr. As_2O_3 (monoklinska struktura), Sb_2O_3 (rombska struktura) in Bi_2O_3 (heksagonalna struktura). Struktura oksidov se odraža v topnosti in temperaturi njihovega tališča. Oksidi fosforja(III) se dobro topijo v vodi. Vzrok za razlike v topnosti in višanju tališča je naraščanje medmolekulskih sil.

Preglednica 16.12: Primerjava oksidov(V) V. skupine

Spojina	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Polarnost vezi naboj na kisiku	Kislinsko–bazične lastnosti
N_2O_5	30	Razpade	– 0,05	močna kislina
P_4O_{10}	422 (5 barov)	-	–0,13	srednjemočna kislina
As_2O_5	razpade nad 400 ^oC	-	–0,09	srednjemočna kislina
Sb_2O_5	razpade	-	–0,13	amfoteren
Bi_2O_5	razpade	-	–0,15	šibka baza

Pentaoksidi so termično manj obstojni kot trioksidi. Pentaoksidi arzena, antimona, in bizmuta oddajajo kisik. Pozna se vpliv *s*–elektronskega para. Polarnost vezi v trioksidih je večja kot v pentaoksidih, kar se odraža na kislinsko–baznih lastnostih. Pri tri- in pentaoksidih polarnost vezi po vertikali navzdol narašča in s tem v zvezi se zmanjšujejo »kisle« lastnosti.

Preglednica 16.13: Lastnosti oksokislin(III)

Kisline	K_1	Standardni potencial (E^o) V*
HNO_2	$4{,}5\cdot10^{-4}$	0,0
H_3PO_3	$8\cdot10^{-3}$	0,27
H_3AsO_3	$6\cdot10^{-10}$	0,08
$HSbO_2$		ni reducent
$Bi(OH)_3$		ni reducent je baza

$^*HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$

$^*H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3PO_3 + H_2O$

$^*HAsO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3AsO_2 + H_2O$

Preglednica 16.14: Lastnosti oksokislin(V)

Kisline	K_{a1}	Standardni potencial (E^o)V
HNO_3	močna kislina	0,9
H_3PO_4	$1{,}1\cdot10^{-2}$	ni oksidant
H_3AsO_4	$5{,}6\cdot10^{-3}$	0,6
$H[Sb(OH)_6]$	-	0,75
H_3BiO_4	-	močan oksidant

$^*2HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows N_2O_4 + 2H_2O$

$^*H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O$

$^*H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3SbO_3 + H_2O$

Oksokisline se razlikujejo po stopnji hidratacije oksidov v meta- in orto-oblike. Oksokisline(III) so šibkejše kot okso kisline(V). Kislost pada po vertikali, tako da je $Bi(OH)_3$ že baza.

Oksokisline(III) so reducenti, vendar reduktivne lastnosti po vertikali padajo (vpliv s-elektronskega para). Oksokisline(V) so oksidanti, izjema je H_3PO_4.

Pri orto-oblikah se konstante disociacije naglo manjšajo $K_1>K_2>K_3$. Različne oksokisline elementa z istim oksidacijskim številom ločimo s predponama orto- in meta- za večjo oziroma manjšo vsebnost vode. Oksokisline kondenzirajo, izjemi sta HNO_2 in HNO_3. Končni produkt kondenzacije so anhidridi kislin, tj.oksidi.

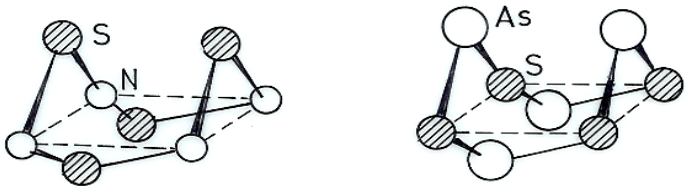
16.12 Pregled spojin elementov V. skupine z žveplom

Kemija žveplovih spojin kaže sorodnost s kemijo kisikovih spojin, vendar je ta sorodnost pri spojinah dušika samo formalna, ker je dušik bolj elektronegativen kot žveplo in so spojine nitridi! Kemija spojin fosforja z žveplom tudi formalno ne kaže veliko sorodnosti s kemijo fosforjevih oksidov. Sistem fosfor-žveplo je drugačen, ker nastajajo trdne raztopine. Znani sta dve spojini dušika in žvepla, tetražveplov tetranitrid in tetražveplov dinitrid. Dobimo ju pri reakciji med žveplom in tekočim amoniakom:

$$4NH_3 + 10S \rightarrow S_4N_4 + 6H_2S$$

Pri taljenju rdečega fosforja in žvepla v inertni atmosferi nastane v odvisnosti od razmerja obeh elementov pet fosforjevih sulfidov: P_4S_3, P_4S_5, P_4S_6, P_4S_7 in P_4S_{10}. Struktura je podobna strukturi fosforjevih oksidov, npr. P_4S_6, P_4O_6 in P_4S_{10}, P_4O_{10}; ostale spojine imajo podobne strukture.

Kemija spojin arzena, antimona in bizmuta z žveplom je zelo sorodna kemiji oksidov teh elementov, saj imajo sulfidi arzena in antimona izrazito kisle lastnosti in tvorijo tudi ustrezne tiokisline. Bizmutov sulfid pa prav tako kot bizmutov oksid nima kislih lastnosti.



Slika 16.15: Struktura S_4N_4 in As_4S_4

16.13 Halogenidi elementov V. skupine

Preglednica 16.15: Halogenidi elementov V. skupine

NF_3	NCl_3	NBr_3	NI_3	-	-	-
PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	PF_5	PCl_5	PBr_5
AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3	AsF_5	-	-
SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbI_3	$SbBr_5$	$SbCl_5$	-
BiF_3	$BiCl_3$	$BiBr_3$	BiI_3	BiF_5	-	-

Dušikovi trihalogenidi NX_3 imajo kovalentno piramidalno zgradbo. Nastanejo med reakcijo amoniaka s halogenom. Trihalogenidi so hlapni, kar kaže na njihov pretežno kovalentni značaj:

$$NH_3 + 3X_2 \rightarrow NX_3 + 3HX$$

NF_3 je sorazmerno obstojen, medtem ko so ostali neobstojni. Razlog je naraščanje valenčnega kota v piramidalnih trihalogenidnih molekulah ter večanje razdalj med atomi in s tem šibkejše vezi. V nasprotju z NH_3 ni Lewisova baza, ker močno elektronegativni atom fluora povzroči, da je nevezen elektronski par na dušiku neaktiven, ne deluje kot donor. Medtem, ko je polarnost vezi $^{\delta-}N–H^{\delta+}$ v NH_3 taka, da je dušik negativen je v NF_3 polarnost obratna in je dušik v vezi $^{\delta+}N–F^{\delta-}$pizitiven.

NCl_3 je oljnata tekočina, ki pri segrevanju eksplodira. Vez Cl–N je skoraj ne polarna, ker imata oba elementa enaki elektronegativnosti. Dušikov triklorid je kot plin stabilen in se uporablja za beljenje moke. NBr_3 je temnordeča viskozna eksplozivna oljna tekočina. Dušikov trijodid NI_3 pa eksplodira že ob najrahlejšem dotiku. Dušik je bolj elektronegativen kot jod in vez je polarna v obratnem smislu kot pri dušikovem trifluoridu $^{\delta-}N–I^{\delta+}$. Formalno je oksidacijsko število dušika –3 in vsakega joda +1.

Dušikovi trihalogenidi hidrolizirajo, pri tem nastane amoniak. Enako hidrolizirajo bromidi in jodidi:

$$NCl_3 + 3HOH \rightarrow NH_3 + 3HClO$$

Fosforjevi trihalogenidi (PX_3) in pentahalogenidi (PX_5) nastanejo neposredno iz elementov. Z vodo dajo fosforjevo(III) kislino oziroma fosforjevo(V) kislino.

Podobno hidrolizirajo tudi drugi halogenidi fosforja:

$$P + 3/2Cl_2 \rightarrow PCl_3$$

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

Arzenovi trihalogenidi AsX_3 so kovalentno zgrajeni. Nastanejo iz oksida in ustrezne kisline:

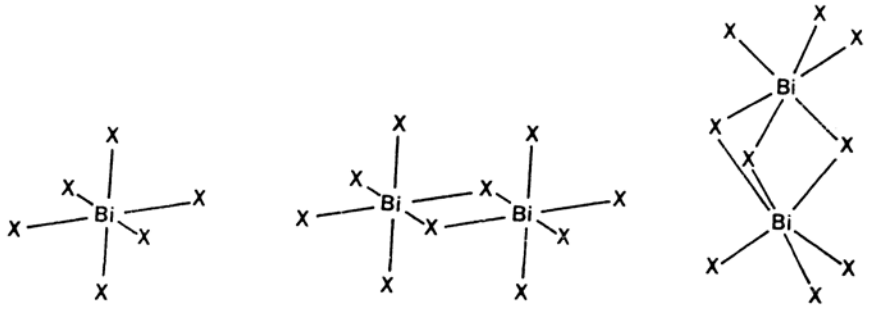
$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Antimonov trifluorid SbF_3 dobimo z reakcijo med Sb_2O_3 in vodikovim fluoridom:

$$Sb_2O_3 + 6HF \rightarrow 2SbF_3 + 3H_2O$$

Pri bizmutovih trihalogenidih se tip vezi že spremeni zaradi večje razlike v elektronegativnosti med elementoma. Podobno velja za spojine arzena in antimona z jodom. Močneje izražen ionski značaj vezi v teh spojinah se kaže v slojastih kristalih jodidov arzena, antimona in bizmuta.

BiF_3 ima ionsko kristalno zgradbo in tvori koordinacijske spojine BiX_6^{3-}, kjer oktaedri večinoma niso izolirani: $Rb_3[BiX_6]$, $K_4[Bi_2X_{10}]$.



Slika 16.16: Struktura bizmutatnih(III) ionov: $[BiX_6]^{3-}$, $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ in $[Bi_2X_9]^{3-}$

17 IV. glavna skupina periodnega sistema

V skupino spadajo ogljik (C), silicij (Si), germanij (Ge), kositer (Sn) in svinec (Pb). Podobno kot pri V. skupini se elementi IV. skupine ločijo po kislinsko-bazičnih lastnostih. Najlažji član skupine, ogljik, je nekovina s kislimi lastnostmi. Naslednja člana IV. skupine silicij (Si) in germanij (Ge) sta polkovini z manj izraženimi kislimi lastnostmi. Zadnja dva člana skupine kositer (Sn) in svinec (Pb) sta kovini.

Preglednica 17.1: Elektronska konfiguracije elementov IV. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
ogljik	C	6	[He] $2s^2 2p^2$
silicij	Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$
germanij	Ge	32	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
kositer	Sn	50	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2 5p^2$
svinec	Pb	82	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10} 6s^2 6p^2$

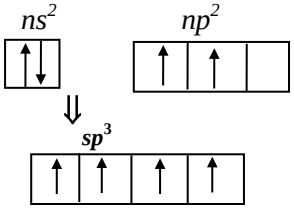
17.1 Struktura in kemijske vezi elementov IV. skupine

Skupina ima elektronsko konfiguracijo ns^2np^2 z dvema samskima elektronoma v *np*-orbitalah in dvema elektronoma v *ns*-orbitali, ki ju je možno »povišati« v nezasedeno tretjo *np*-orbitalo. Na ta način dobimo štiri samske elektrone, enega v *ns*- in tremi v *np*-orbitalah. S temi orbitalami lahko tvorimo štiri linearne kombinacije, tj. štiri ekvivalentne sp^3-orbitale (glej § 5.1.2).

Elektronska konfiguracija osnovnega sanja ns^2np^2

(*n* je število periode)

Vzbujeno stanje in nastanek sp^3-hibridnih orbital:



Z elektronsko konfiguracijo ns^2np^2 elementi IV. skupine ne morejo tvoriti dvoatomnih molekul. Dva atoma ogljika se lahko povežeta z dvema π-vezema in eno σ-vezjo, vendar jima ostane še en samski elektron, ki se nahaja v hibridni sp^3 orbitali, ki je usmerjena v nasprotno smer od vezi med atomoma in med njima se ne more ustvariti vez. Zaradi tega se vsak atom ogljika s kovalentnimi vezmi poveže s štirimi atomi ogljika. Medsebojni položaj atomov ogljika je v skladu z geometrijo sp^3-orbital, slika 5.6.

Tako strukturo imata še germanij in kositer, pri katerih postaja vez zaradi manjše elektronegativnosti manj kovalentna in šibkejša. Tako je vez Sn–Sn dosti šibkejša od vezi C–C. Jakost vezi se kaže tudi v tališčih elementov IV. skupine. Ogljik ima najvišje tališče v skupini, ki nato pada v smeri proti germaniju in kositru.

Preglednica 17.2: Lastnosti elementov IV. skupine periodnega sistema

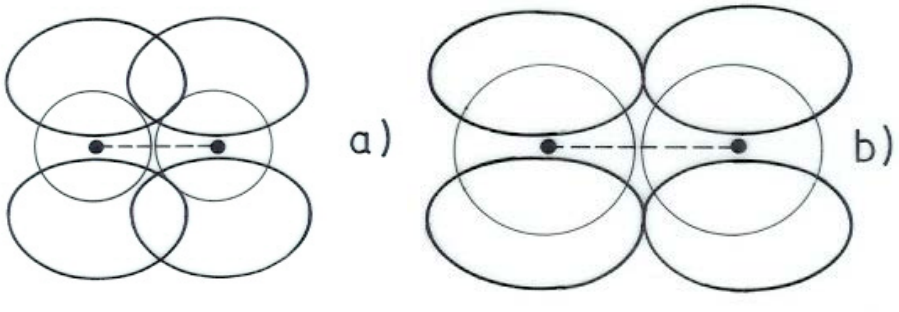
Simbol elementa	Kovalentni radij X nm	Ionski radij X^{4-} nm	Ionski radij X^{4+} nm	Ionski radij X^{2+} nm	Tališče °C	Vrelišče °C
C	0,077	0,260	-	-	3500	4200
Si	0,117	0,271	0,041	-	1420	2400
Ge	0,122	0,272	0,053	0,093	959	2700
Sn	0,141	0,294	0,071	0,102	232	2260
Pb	0,154	0,313	0,084	0,132	327	1600

Pri elementih IV. skupine narašča značaj kovin v skladu z vse manjšo elektronegativnostjo. Elementi IV. skupine imajo oksidacijsko število dva in štiri: C +4, Si +4, Ge +4, +2, Sn +4, +2, Pb +2, +4. Z

naraščanjem vrstnega števila in pojemanjem elektronegativnosti se pojavi prehod iz nekovinskega značaja v kovinskega značaj, ki je pri elementih te skupine zelo izrazit.

Ogljik tvori razvejano kovalentno strukturo (diamant, grafit in fulereni), po drugi strani pa tvori svinec kovinski gosti sklad. SiO_2 in CO_2 sta kisla oksida, medtem ko sta $Sn^{2+}(aq)$ in $Pb^{2+}(aq)$ stabilna kationa.

Ogljik se kot prvi element v skupini razlikuje od ostalih, ker je njegov atom majhen in ima možnost bočnega prekrivanja ter lahko tvori večkratne vezi (slika 17.1). Ostali elementi IV. skupine so preveliki in nimajo možnosti bočnega prekrivanja. Zato je CO_2 plin, SiO_2 pa trdna snov s kristalno strukturo. Odsotnost *d*-orbital daje ogljikovim spojinam kinetično stabilnost. Silicij in ostali elementi skupine reagirajo z Lewisovimi bazami, kot npr. s H_2O.



Slika 17.1: Vezava p_π-p_π in relativna velikost orbital v primerjavi z velikostjo atomov:
a) bočno prekrivanje v vezi C–C in
b) bočno prekrivanje *p*-orbital v vezi Si–Si ni možno zaradi prevelike oddaljenosti jeder v molekuli

Preglednica 17.3: Elektronegativnost, standardni potencial, energija vezi in elektronska afiniteta

Simbol elementa	Ionizacijska energija $X = X^+ + e^-$ kJ/mol	Elektro-negativnost Δ	Standardni potencial (E^o) V	Energija vezi ≡X–X≡ kJ/mol	Elektronska afiniteta $X + e^- = X^-$ kJ/mol
C	1090	2,5	CO_2/C + 0,2	347	–122
Si	781	1,7	SiO_2/Si – 0,86	176	–119
Ge	762	2,0	GeO_2/Ge – 0,10	167	–116
Sn	704	1,7	Sn^{2+}/Sn –0,14	155	–120
Pb	713	1,5	Pb^{2+}/Pb –0,13	-	–101

17.2 Način kemijske vezave v IV. skupini

Elektronska konfiguracija $s^2p_x^1p_y^1$ je neprimerna za nastanek negativno nabitih ionov. Take ione poznamo le pri ogljiku C^{4-} pri karbidih, kot sta npr. Be_2C in Al_4C_3. V teh spojinah prispeva k mrežni energiji tudi velik delež kovalentne vezi. Več je znanih karbidov, v katerih nastopa ogljik kot anion C_2^{-2} npr. Na_2C_2 in CaC_2.

Če hočemo narediti katione C^{2+} oziroma C^{4+} in odvzeti ogljiku elektrone, potrebujemo veliko energije, okoli 14287 kJ/mol, kar je za C^{4+} kation vsota prvih štirih ionizacijskih energij. Ostali elementi skupine imajo mnogo nižje ionizacijske energije. Pri siliciju in germaniju lahko izjemoma pričakujemo štirivalentne katione. Za kositer in svinec je obstoj kationov Sn^{2+}, Sn^{4+} in Pb^{2+}, Pb^{4+} značilen pretežno za ionskie kristale in raztopine, kjer so v hidratizirani obliki.

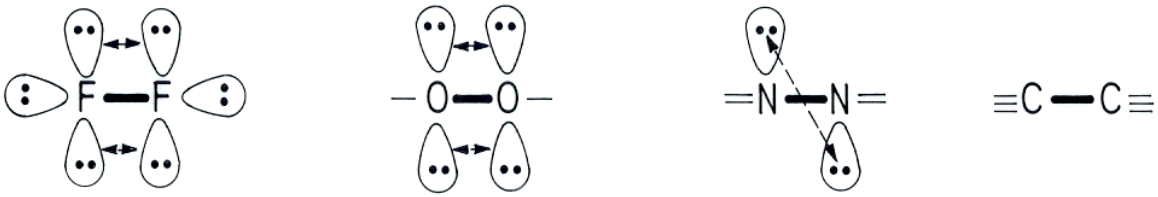
V tej skupini bi pričakovali glede na elektronsko konfiguracijo $s^2p_x^1p_y^1$ nastanek spojin EX_2. Nastanejo pa spojine EX_4 in to ne samo pri ogljiku, temveč tudi pri siliciju in germaniju. Pri kemijski reakciji se sprosti dovolj energije za promocijo elektronov *2s* v *2p* in hibridizacijo sp^3. Taka hibridizacija nudi 4 ekvivalentne vezi s tetraedrsko porazdelitvijo. S tem procesom nastanejo možnosti za nastanek spojin s štirimi vezmi ogljika, npr. v metanu CH_4, kar je v organski kemiji za ogljik karakteristično. Za ogljik je

značilna tudi sp^2-hibridizacija kot v grafitu, H_2CO_3, C_2H_4, C_6H_6 in drugje. Poleg tetraedrične in planarne razporeditve je za ogljik značilna tudi linearna hibridizacija, kot npr. v CO in C_2H_2. Ogljikov atom, ki je sp^2-hibridiziran lahko tvori še eno $\pi_{p\text{-}p}$ vez, medtem ko ogljik, ki je *sp*-hibridiziran, lahko tvori še dve $\pi_{p\text{-}p}$-vezi, kot pri molekuli dušika N_2.

Pri ostalih elementih od silicija do svinca so možna večja koordinacijska števila zaradi vključevanja *d*-orbital in zaradi večje velikosti atomov, kot npr. v ionih SiF_6^{2-}, $SnCl_6^{2-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$.

V IV. skupini periodnega sistema opazimo dve posebnosti - zelo veliko število ogljikovih spojin po eni strani ter veliko število silikatov (mineralov), po drugi strani. Slednje obravnava geologija. Eden izmed bistvenih vzrokov za veliko število organskih spojin je velika težnja ogljikovih atomov, da se med seboj povezujejo v verige, dvo- in trodimenzionalno in to zaradi možnih oblik hibridizacije sp^3, sp^2 in *sp*. Hidratizacija je eden od načinov razlage vezi in ne razlog za različne načine povezovanja. Pri tem igrata pomembno vlogo velika energija vezi med dvema ogljikovima atomoma C–C, ki znaša 347 kJ/mol in je višja od katerega koli para v 2. oziroma 3. periodi ter velika energija C–H vezi (414 kJ/mol). Poleg tega pa je razlika v elektronegativnosti med vodikom (2,20) in ogljikom (2,50) relativno majhna. Zato so vezi C–H praktično nepolarne in se pri večini kemijskih reakcij ne pretrgajo, še zlasti ne zaradi solvatacije v raznih topilih.

Pri elementih druge periode fluoru, kisiku in dušiku je energija vezave manjša od vezne energije elementov tretje periode, tj. od klora, žvepla in dušika, zaradi odboja neveznih elektronskih parov. Teh v primeru ogljikovih spojin ni, zato je energija vezi C–C za polovico večja od energije vezi Si-Si. To prikazuje naslednja shema:



Silicij kot najbližji element tvori malo ogljiku podobnih spojin. Takšne spojine so npr. silani Si_nH_{2n}. Majhno število teh spojin je zaradi sorazmerno majhne energije vezi Si–Si 175 kJ/mol. Po drugi strani pa preseneča zelo velika energija vezi Si–O 368 kJ/mol. Velika energija Si-O vezi je posledica vzvratne vezave med prazno *3d*-orbitalo elementov tretje periode (silicija) in polno 2*p*- orbitalo elementov druge periode (kisika).

Takšne vezi so prisotne v silikatih in alumosilikatih. Nastanejo formalno pri kondenzaciji silicijeve kisline (H_4SiO_4), § 17.9. Zaradi tega so obstojni visoko molekularni polisilikatni anioni z eno-, dvo- ali trodimenzionalno povezavo tetraedrov SiO_4 preko vezi Si–O–Si–O–Si–O–Si. Te spojine, silikati, so raznoliki po strukturi in lastnostih in se nahajajo v naravi, § 17.9.1.

17.3 Nahajališča in pridobivanje

V zemeljski skorji so naslednji masni deleži elementov IV. skupine: ogljik 0,12 %, silicij 27,5 %, germanij $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ %, kositer $3 \cdot 10^{-4}$ % in svinec $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ %.

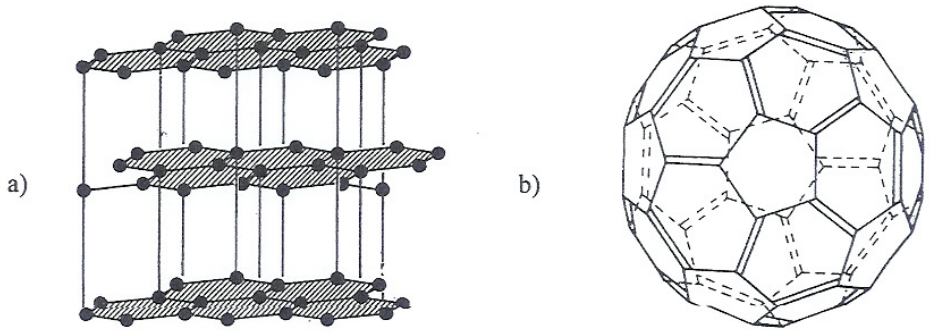
17.3.1 Ogljik

V majhnih množinah se nahaja ogljik v elementarnem stanju kot diamant v južni Afriki in Rusiji in kot grafit v Koreji, Mehiki in Rusiji. Vezan je v fosilnih gorivih (premog, nafta, skriljavci in zemeljski plin), v kalcijevem karbonatu, $CaCO_3$ (kalcit, apnenec, marmor, kreda), v dolomitu $CaMg(CO_3)_2$, v magnezitu $MgCO_3$ in sideritu, $FeCO_3$ ter drugih. Nahaja se še v rastlinah in živalih ter kot ogljikov dioksid v zraku in morski vodi. Prostorninski delež CO_2 v zraku je 0,03 %, masni delež v morski vodi pa 0,005 %. Za primerjavo naj navedemo, da ga je samo v morski vodi mnogo več kot vezanega v rastlinskem svetu.

Ogljik ima tri alotropske modifikacije: diamant, grafit in fuleren. Diamant kristalizira v kubičnem kristalnem sistemu. Koordinacija v diamantu je $C_{4/4}$ zaradi tetraedrično usmerjenih vezi (slika 5.8). Tetraedri so med seboj povezani s kovalentnimi vezmi. Zaradi močnih kovalentnih vezi je kristal obstojen in trd, zato ga uporabljamo za brušenje in rezanje stekla.

Grafit kristalizira v heksagonalnem kristalnem sistemu in ima plastovito strukturo. V tej strukturi ležijo atomi ogljika v vzporednih plasteh v katerih so atomi ogljika v oglišču pravilno razporejenih šesterokotnikov. Plasti so tako razporejene, da ima le polovica atomov v plasteh pravokotno nad sabo in pod seboj atome sosednjih plasti. Tako imamo dve vrsti atomov ogljika z ozirom na njihovo okolico. Zaradi tega se lege atomov ponovijo pri vsaki drugi plasti. Vsak atom ogljika je vezan s σ- vezmi na tri sosednje atome. Vez lahko razložimo s sp^3 hibridizacijo. Elektron nehibridizirane p_z – orbitale, ki leži pravokotno na ravnino-grafitne plast, je delokalizioran po celi plasti kristala in omogoča električno prevodnost grafita v teh plasteh. Med plastmi je razdalja 3,35 Å, medtem, ko je med atomi v plasteh razdalja 1,24 Å. Razdalja med plastmi je prevelika za kemijsko vez in ustreza van der Waalsovi vezi. Zaradi tega je grafit razkolen vzdolž plasti. Strukturo gafita lahko obravnavamo kot molekulsko zgradbo, saj moremo vsako plast obravnavati kot neskončno dvodimenzionalno molekulo.

Fuleren so odkrili konec sedemdesetih let 20. stoletja. Nastane pod posebnimi pogoji, če učinkujemo z električnim oblokom na saje. Fulereni imajo zanimivo zgradbo, podobno nogometni žogi, kjer se v zgradbi skeleta izmenjujejo petčlenski in šestčlenski obroči. Poleg $\sigma(sp^2)$-vezi so po celi strukturi delokalizirani π-elektroni podobno kot v plasteh grafita, slika 13.12 b.



Slika 17.2: Zgradba alotropskih modifikacij ogljika: a) grafit in b) fuleren C_{60}. (Struktura diamanta je na sliki 13.12)

Grafit se uporablja za svinčnike, maziva, talilne lonce, za elektrode in kot moderator v jedrskih reaktorjih.

Oglje in koks dobimo pri segrevanju lesa oziroma premoga brez - dostopa zraka pri 1000 ^oC. uporabljamo ju v metalurgiji pri proizvodnji železa.

Saje so mikrokristaliničen ali deloma amorfen ogljik, ki se sestoji iz delcev velikosti okoli 30-50 nm, setavljenih iz izotropno orientiranih strukturnih enot grafita velikosti 2 nm. To obliko ogljika uporabljamo v velikih množinah kot pigment v črnilih za tiskalnike ter za polnila v avtomobilskih gumah, ker izboljšajo mehanske lastnosti, zlasti poveča obrabno trdnost gume ter poveča obstojnost proti sončni svetlobi.

Aktivno oglje dobimo s kontrolirano pirolizo organskih snovi. Ima veliko specifično površino 1000 m^2/g in adsorbira organske molekule, iz pitne vode ter škodljive molekule iz zraka.

Ogljikova vlakna dobimo pri kontrolirani pirolizi sintetičnih vlaken npr. akrilnih vlaken v inertni atmosferi. Vgrajujemo jih v razločne mehansko odporne plastične materiale. Uporabljajo se za mehansko ojačitev kompozitnih materialov (npr. za turbinske lopatice).. Struktura valken je podobna strukturi grafitnih plasti le, da imamo v tem primeru trakove v smeri osi vlakna.

Saje, oglje in koks dobimo pri segrevanju lesa, kosti in premoga brez - dostopa zraka pri 1000 ^oC. Saje so mikrokristaliničen ali deloma amorfen ogljik, ki se sestoji iz delcev velikosti okoli 30-50 nm,

stavljenih iz izotropno orientiranih strukturnih enot grafita velikosti 2 nm. Grafit lahko proizvedemo v elektropečeh po posebnem postopku. V prvi fazi poteče reakcija:

$$\text{oglje} + \text{Si} \rightarrow \text{SiC}$$

Nato pri visokih temperaturah (2000 ^{o}C) nastane grafit po reakciji:

$$\text{SiC} \rightarrow \text{Si} + \text{C(grafit)}.$$

Vse oblike grafita so pri oksidaciji termodinamsko nestabilne. Nad 1000 ^{o}C nastane CO, pod 1000 ^{o}C pa nastane CO_2:

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$$

$$2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$$

Pri visokih temperaturah ogljik reducira druge nekovine in vodno paro. Zadnja reakcija je bila v preteklosti glavni vir vodika:

$$4\text{C} + \text{S}_8 \rightarrow 4\text{CS}_2 \quad (1000\ ^{o}\text{C})$$

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \ (1000\ ^{o}\text{C})$$

Zaradi plastovite strukture grafita lahko med njegove plasti vrinemo različne ione in dobimo interkalacijske spojine. Vgrajena kisik oziroma fluor zmanjšata prevodnost, medtem ko kalij, brom, jod ali halogenidi $FeCl_3$, VCl_3 povečajo prevodnost zaradi vključitve dodatnih elektronov v prevodni pas. Prav tako kot pri grafitu lahko vrinemo različne ione v zgradbo fulerena in tako modificiramo osnovne lastnosti fulerenov.

Preglednica 17.4: Fizikalne in kemijske lastnosti ogljika

Alotropska modifikacija	diamant	grafit
Tališče (^{o}C)	3700	3500
Gostota (g/cm^3)	3,51	2,22
Sežigna toplota (kJ/g)	32,892	32,734

Pri segrevanju diamanta v odsotnosti zraka pri 1500 ^{o}C dobimo grafit:

$$\text{C diamant} \rightleftarrows \text{C grafit} \qquad \Delta H = -1{,}895\ \text{kJ/mol}$$

In obratno, iz grafita dobimo diamant pri 2400 ^{o}C in 10^{10} Pa (100 000 bar). Kot katalizatorja uporabimo krom in nikelj. Umetni diamanti so majhni, uporabljajo se v glavnem kot abrazivi za izdelavo brusov in vrtalnih glav svedrov.

17.3.2 Silicij

Silicij je v zemeljski skorji zelo razširjen element. Nahaja se v različnih silikatnih mineralih: v kalijevem glinencu, $K(AlSi_3O_8)$, in kaolinu, ki je glavna sestavina gline. SiO_2 nastopa v raznih oblikah: kremen, kremenov pesek, čisti SiO_2 (kamena strela), polžlahtni kamni - obarvan SiO_2 in amorfni (mikrokristalinični) kamni - ahat. Silicij pridobivamo z redukcijo v elektropečeh z ogljikom pri 2500 ^{o}C kot amorfni silicij.

Standardna uporaba tehničnega metalurškega silicija čistoče okoli 99,5 % je namenjena za pridobivanje SiC in mehkomagnetnega transformatorskega železa. Manjši del proizvedenega metalurškega silicija se uporablja za proizvodnjo čistega silicija namenjenega za elektronsko industrijo.

Izhodiščni produkt za proizvodnjo čistega polikristaliničnega silicija je metalurško proizvedeni silicij s karbotermično redukcijo SiO_2 z ogljikom. Čistoča tako pridobljenega silicija je okoli 99,5 %.

$$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C(s)} \Rightarrow \text{Si(l)} + 2\text{CO(g)}$$

Metalurško pridobljen silicij je preveč kontaminiran in ga ni mogoče uporabiti v elektronski industriji za proizvodnjo polprevodnikov, kjer sme biti stopnja onesnaženosti le nekaj ppb.

Za proizvodnjo čistega polikristaliničnega silicija se najpogosteje uporabljajo derivati silana (SiH_4).

Metalurško proizvedeni silicij se zmelje do povprečne zrnavosti – 75 % zrn ima velikost < 45 μm. Zmleti silicij reagira z brezvodno klorovodikovo kislino v reaktorjih pri 302 °C. Reakcija je eksotermna. Pri tem procesu reagira silicij s kislino v triklorosilan

$$Si(s) + 3HCl(l) \Rightarrow SiHCl_3(g) + H_2(g)$$

Reakcija je ravnotežne narave to pa pomeni, da je v termodinamskem ravnotežju prisoten določen odstotek produktov in reaktantov, ki je določen s konstanto ravnotežja. Ker je reakcija eksotermna, se ravnotežje reakcije pomakne na desno v primeru znižanja temperature reakcijske zmesi in 302 °C.

Čisti silicij nasane pri pirolizi triklorosilana na silicijevih palicah v reaktotrju. Triklorosilan razpade na grelnih elementih - palicah iz silicija, kjer se silicij nalaga v polikristalinični obliki. Reaktorji za pridobivanje polokristaliničnega silicija so končna faza v procesu pridobivanja čistega elementarnega polikristaliničnega silicija.

Na grelcih, kjer poteka piroliza, poteka naslednja kemična reakcija:

$$2SiHCl_3(g) + 2H_2(g) \quad \Rightarrow \quad 2\,Si(s) + 6HCl(g)$$

Silicij in germanij kristalizirata v diamantnem strukturnem tipu, grafitu analogna modifikacija ni znana. Silicij je sorazmerno nereaktiven. S kisikom in halogeni se spaja le pri višjih temperaturah nad 600 °C. Z ogljikom tvori karbide pri 1000 °C:

$$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows Si + 2H_2O \qquad E_o = -0{,}86V$$

Silicij tvori svetleče trde oktaedre z gostoto $\rho = 2{,}33\ g/cm^3$. Tališče ima 1423 °C. Prevaja električni tok. Je polprevoden (§ 5.3). Oddaljenost dveh atomov silicija v mreži je 2,34 Å.

Na zraku pri sobni temperaturi je stabilen. Na površini silicija nastane (SiO_2), ki ga ščiti in preprečuje kemijske reakcije. S fluorom se spaja že pri sobni temperaturi. Z ostalimi halogeni se spaja pri povišani temperaturi. Z dušikom se spaja pri 1400 °C in tvori nitride Si_3N_4. S kovinami reagira v silicide v elektropečeh: Ca_2Si, CaSi, $CaSi_2$ (§ 17.6). Klub negativnemu standardnemu potencialu -0,86 V se ne topi v kislinah. Na površini nastaja SiO_2, ki prepreči stik med kislino in silicijem. Raztaplja se v zmesi dušikove in fluorovodikove kisline.

Silicij in germanij intenzivno reagirata s hidroksidi:

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

17.3.3 Germanij

Najpomembnejša minerala germanija sta argirodit (Ag_8GeS_6) in germanit ($Cu_6FeGe_2S_8$). Nahaja se tudi v cinkovih rudah in v premogu. Z raztapljanjem minerala v zmesi dušikove(V) in žveplove(VI) kisline ostane netopen GeO_2, ki ga z vodikom reduciramo do elementarnega germanija. Čisti polprevodniški germanij dobimo podobno kot čisti silicij iz kloridov - s sintezo klorida, hidrolizo klorida do oksida in redukcijo oksida:

$$GeCl_4 + (x+2)H_2O \rightarrow GeO_2 \,.\, xH_2O + 4HCl$$

$$GeO_2 \,.\, xH_2O \rightarrow GeO_2 + xH_2O$$

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Germanij je srebrno bela in zelo krhka kovina. Kristalizira v obliki oktaedra s strukturo diamanta. Razdalja med atomi germanija je 2,45 Å. Temperatura tališča je 959 °C. Germanij je polprevodnik in je bil prvi široko uporabljen material za pripravo tranzistorjev, ker ga je lažje očistiti in ker ima ožji prepovedan energijski pas (0.72 eV) kot silicij (1.11 eV). Če ga dopiramo s pet valentnimi atomi, se močno poveča prevodnost, podobno kot pri siliciju (§ 5.3).

Na zraku je stabilen pri sobni temperaturi. Pri povišani temperaturi zgori v oksid GeO_2. V kislinah, ki niso oksidanti, je netopen npr. v HCl. V kislinah, ki so oksidanti kot npr HNO_3, preide v oksid. V razredčenih hidroksidih je obstojen. V koncentriranih hidroksidih pa nastanejo germanati. Z

raztapljanjem oksida GeO_2 v alkalijskih hidroksidih nastanejo germanati. Poznamo ortogermanate M_4GeO_4 in metagermanate M_2GeO_3.

17.3.4 Kositer Sn

Najpomembnejša minerala kositra sta kasiterit (SnO_2) in stanin (Cu_2FeSnS_4). Glavna nahajališča so na Malajskem polotoku, Indoneziji in Boliviji. Pridobivamo ga metalurško z redukcijo oksida z ogljem. Kositer je tudi polimorfen material.

Znane so tri njegove alotropske modifikacije:

$$Sn_\alpha \overset{13{,}2\ ^oC}{\rightleftarrows} Sn_\beta \overset{161\ ^oC}{\rightleftarrows} Sn_\gamma$$

Sn_α je siv prah z diamantno strukturo. Vsi elementi te skupine razen svinca imajo najmanj eno strukturo z diamantno zgradbo. Sn_β je kovinsko bela kovina in ima kovinske lastnosti, da se taniti v tanke plasti (staniol papir) in se zaradi nizkega tališča uporablja za spajkanje.

Pretvorba iz α v β modifikacijo pri 13 ^oC je počasen proces. Predmeti iz kovinskega kositra se spreminjajo zaradi te pretvorbe pri nizki temperaturi v Sn_α. Ta proces imenujemo "kositrova kuga". Zaradi tega pojava – pretvorba kovinske oblike v nekovinsko obliko, ki je drobljiva, so se drobile pipe na orglah v hladnih katedralah. Zanimiv je dogodek iz pohoda Napoleonove vojske v Rusijo, kjer so se zaradi nizkih temperatur drobili gumbi na vojaških uniformah, ki so bili iz kositra, kar je po mnenju nekaterih poznavalce zgodovine tudi prispevalo h porazu Francozov. Zaradi tega procesa so ogrožene tudi nekatere skulpture iz kositra - Beneški lev.

Kositer je sorazmerno reaktiven element. Kovinska modifikacija kositra se tali pri 232 ^OC. Na zraku pri sobni temperaturi je obstojen. S kisikom in klorom se spaja že pri razmeroma nizkih temperaturah (400 ^oC). S halogeni se spaja v tetrahalogenide -SnX_4. Pri segrevanju se spaja tudi z ostalimi nekovinami kot sta S in P. Pri reakciji z alkalijskimi hidroksidi in s kislinami se izloča vodik:

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Uporablja se za pokositranje, ker je stabilen na vlažnem zraku. Zlasti pri zaščiti železa je uporaben, a je dražji od cinka. Danes se čisti kositer uporablja v glavnem za pripravo zlitin. Uporablja se še pri proizvodnji ploskega stekla (okensko steklo), kjer polni kad s tekočim kositrom preko katere površine se razlije tekoče steklo določene debeline in po prehodu skozi kopel postopom ohlaja. Pomembne so kositrove bronze, ki so zlitine z bakrom. Uporablja se za pripravo spajk, kositer 40 - 70 % in svinec 60-30 % s tališčem do 180 ^oC.

17.3.5 Svinec Pb

Pomembna svinčeva ruda je mineral galenit PbS. Poleg tega se svinec nahaja še v ceruzitu $PbCO_3$, krokitu $PbCrO_4$ in wulfenitu $PbWO_4$. Pridobivamo ga na metalurški način:

$$PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$$

$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$$

$$PbSO_4 + 4C \rightarrow PbS + 4CO$$

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

$$2PbSO_4 + 2SiO_2 \rightarrow 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

$$PbSiO_3 + CO + CaO \rightarrow Pb + CaSiO_3 + CO_2$$

Svinec je modrosiva mehka kovina. Je zelo koven in ima gostoto težo 11,3 g/cm^3. Svinec ima le kovinsko modifikacijo s strukturo kubično najgostejšega sklada. Sveže odrezan svinec ima velik sijaj. Na zraku hitro potemni in dobi temnomodro barvo, ki je posledica nastanka tanke plasti oksida. Ta plast

oksida ščiti svinec pred nadaljnjo oksidacijo. Svinec je piroforen, tj. svinčev prah z majhnimi delci na zraku vname in hitro zgori v oksid. Staljen svinec se najprej oksidira v PbO in zatem v rdeč minij $2PbO \cdot PbO_2$ – Pb_3O_4. Spaja se z drugimi nekovinami kot sta žveplo in halogeni. Destilirana voda in voda brez zraka ne najedata svinca. Svinec polagoma prehaja v hidroksid.

$$Pb + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2.$$

Trda voda z mnogo $Ca(HCO_3)_2$ in $CaSO_4$ manj najeda svinec, ker se na notranji strani cevi izloči bazični svinčev karbonat. V kolikor vsebuje voda ogljikovo kislino nastane svinčev hidrogenkarbonat;

$$Pb + 1/2O_2 + H_2O + 2CO_2 \rightarrow Pb(HCO_3)_2$$

Proti kislinam HCl in H_2SO_4 je odporen, ker nastanejo težko topne soli: kloridi in sulfati, ki so težko topni in zaščitijo površino svinca pred nadaljnjo reakcijo Ostale kisline raztapljajo svinec.

Je mehansko mehak in odporen proti kisiku, vlagi in kemikalijam, ker se obda z zaščitno plastjo. Uporablja se za spajkanje in zaradi velike specifične teže za krogle v nabojih, za balast pri jadrnicah in za zaščito pred ionizirajočim sevanjem.

Svinec so uporabljali do pred kratkim za vodovodne napeljave in kot dodatek k bencinu v obliki spojine tetraetilsvinec (§ 17.7.1). Svinec je strupen in se kopiči v organizmu. V rimskem cesarstvu so uporabljali svinec v različne namene, tudi za čaše za vino. Pridobivali so ga med drugim tudi v Mežici, kjer je bil rudnik svinca. Danes se uporablja največ svinca za elektrode v avtomobilskih akumulatorjih.

17.4 Fizikalne in kemijske lastnosti elementov IV. skupine

Preglednica 17.5: Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti elementov IV. skupine

Elementi	Tališče (^oC)	Vrelišče (^oC)	Alotropija
C	3500	4200	diamant, grafit in fuleren
Si	1413	2400	diamantna struktura
Ge	959	2700	diamantna struktura
Sn	232	2260	Sn_α – diamantna struktura, Sn_β – kovinska oblika in Sn_γ
Pb	327	1600	kubični najgostejši sklad, kovinska oblika

Nekovinska – polkovinska predstavnika IV. skupine ogljik in silicij imata visoki tališči zaradi štirih kovalentnih vezi v prostorski vezavi. Kovinska predstavnika kositer in svinec imata nižji tališči zaradi kovinske vezi.

17.5 Karbidi

Spojine, v katerih se ogljik spaja z bolj elektropozitivnimi elementi, so karbidi. Spojine, pri katerih se spaja z manj elektropozitivnimi elementi fosforjem, dušikom, kisikom, žveplom in halogeni ter vodikom niso karbidi. Ločimo a) ionske karbide, b) kovalentne karbide in c) intersticijske karbide.

a) Ionski karbidi

Ionski karbidi so spojine z najbolj elektropozitivnimi elementi. Imajo ionsko zgradbo in vsebujejo ione C^{4-} (v spojinah Be_2C in Al_4C_3) in ione C_2^{2-} (v CaC_2). Z elementi I. glavne skupine tvori ogljik spojine tipa M_2C_2, medtem ko z elementi II. glavne skupine (razen z berilijem in magnezijem) tvori spojine tipa MC_2. Z lantanoidi tvori karbide tipa $M_2(C_2)_3$. Strukture karbidov so kubične in sorazmerno enostavne.

Podobno kot ionski hidridi reagirajo tudi ionski karbidi z vodo. Karbidni ion C^{4-} reagira z vodo do metana, medtem ko karbidi, ki vsebujejo ione C_2^{2-}, reagirajo z vodo do etina (acetilena):

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Nekatere ionske karbide prehodnih kovin kot npr. Cu_2C, Ag_2C_2, ZnC_2, CdC_2 je možno pripraviti z uvajanjem acetilena v raztopino soli:

$$2AgNO_3 + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 + 2\ HNO_3$$

Ti karbid so nestabilni in eksplodirajo kot npr srebrov karbid, ki eksplozivno razpade na elemente:

$$Ag_2C_2 \rightarrow 2Ag + 2C$$

b) Kovalentni karbidi

Kovalentni karbidi tvorijo kovalentne kristale z visoko trdoto, npr. silicijev karbid (SiC) in borov karbid (B_4C). Dobimo ju pri redukciji SiO_2 oziroma B_2O_3 z ogljikom:

$$3C + SiO_2 \rightarrow SiC + 2CO$$

Silicijev karbid je kubičen, s koordinacijo 4/4. Borov karbid (B_4C) ima zapleteno strukturo, sestavljeno iz skupin B_{12} in verig C_3, razporejenih v strukturi tipa NaCl. Ima visoko trdoto in se uporablja kot abrazivni materiali. Borov karbid se porablja tudi v neprebojnih jopičih. Ima prednost pred ostalimi materiali z visoko trdoto, kot npr Al_2O_3, ker je lažji.

c) Intersticijski karbidi

Pri intersticijskih karbidih se atomi ogljika vgradijo v oktaedrične praznine kovinskega najgostejšega sklada. Imajo večjo gostoto od kovin in tudi višja tališča ter višjo trdoto in kovinsko prevodnost. Prave intersticijske spojine tvorijo elementi z radijem nad 0,13 nm, zlasti *4d*- in *5d*-elementi. ZrC, MoC, WC imajo manjše radije in zato so strukture deformirane. Karbide sintetiziramo iz elementov pri visokih temperaturah nad 1700 ^oC ali z redukcijo nekaterih oksospojin. Nekatere karbide uporabljamo v rezalnih nožih pri obdelavi kovinskih materialov (karbidne trdine) zaradi visoke trdote in žilavosti.

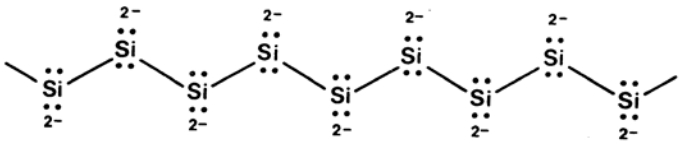
17.6 Silicidi

Silicidi so trdne spojine silicija z elektropozitivnimi elementi in jih ne moremo razvrstiti glede na tip kemijske vezi. Nastanejo iz elementov ali z redukcijo SiO_2 v prebitku kovine. Silicidi reprezentativnih elementov kot Mg, Ca, Sr in B reagirajo s kislinami in tvorijo silane:

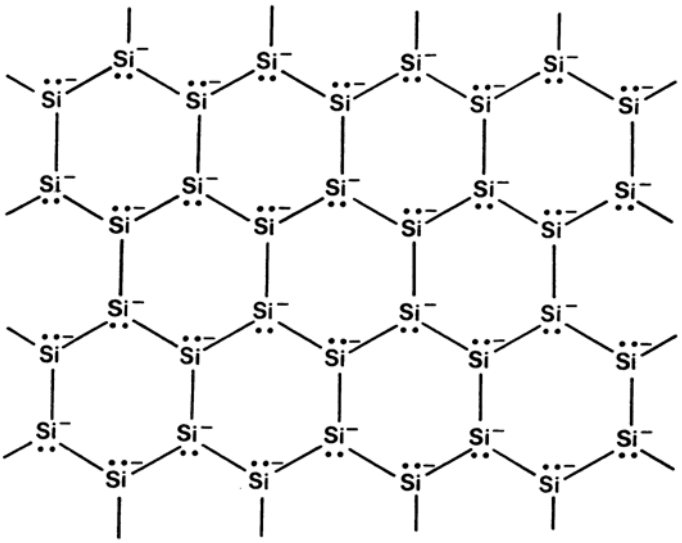
$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

Silicidi prehodnih elementov, npr. Mn_2Si, Cr_4Si_3, so netopni v kislinah. Ca_2Si vsebuje izolirane ione Si^{4+}.

CaSi vsebuje verige $(Si^{2-})_x$ ionov:



$CaSi_2$ vsebuje plasti $(Si^-)_x$:



17.7 Hidridi elementov IV. skupine periodnega sistema

Ogljikovodiki

Najenostavnejši ogljikovodik je metan CH_4, ki je vnetljiv plin brez vonja. Nahaja se v velikih naravnih depozitih pod površino (zemeljski plin) in se izkorišča kot gorivo v gospodinjstvih in industriji.

$$CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H_{sež.} = 882 \text{ kJ/mol}$$

Znani so klatrati metana, ki so kristalinične trdne snovi, ki nastanejo pri nizkih temperaturah, ko kristalizira led okoli molekul metana. Imenujemo jih tudi metanovi hidrati in povzročajo lahko težave pri plinovodih v mrzlih klimatskih razmerah, ko mašijo cevi plinovodov. Sestava najbolj pogostega klatrata je $46H_2O$ $8CH_4$. Nastali so tudi v velikih množinah v globinah oceanov, kjer prevladujejo nizke temperature in tlak. Prav tako so prisotni v »perma frostu«, permanentno zmrznjena površina zemlje (Sibirija). Njihova zaloga ogljika, samo v Arktiki, je 400 Gt.

Vsi valenčni elektroni so pri CH_4 vezani, zato je spojina kemijsko relativno inertna Ne hidrolizira z vodo in reagira s halogeni le, če je izpostavljen UV svetlobi.

$$CH_4(g) + Cl_2(g) + (h\nu) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

Alkani C_nH_{2n+2} so do butana C_4H_{10} plini ($T_{vrelišče}$ = -0,5 ^oC). Ostali z višjim številom n = 5-17 so tekoči in s še višjim številom so trdni.

Silani

Silani Si_nH_{2n+2} tvorijo krajše verige od alkanov. Njihova stabilnost hitro pade z dolžino. Najdaljši silan je heptasilan Si_7H_{16}. Propanov C_3H_8 analog (plin) pri siliciju je trisilan Si_3H_8 (tekoč, $T_{vrel.}$=53^oC). Sam silan SiH_4 je spontano vnetljiv na zraku, reagira divje z halogeni in hidrolizira v kontaktu z vodo.

Tudi ostali silani so mnogo bolj reaktivni od alkanov zaradi *d*-orbital silicijevega atoma. So Lewisove kisline in dovzetne za napad Lewisovih baz. V prisotnosti baz silani hidrolizirajo. Silani so samovnetljivi, gorijo podobno kot alkani. Ta reaktivnost je posledica velikemu atomskemu radiju silicija, ki je izpostavljen nukleofilnim napadom, večji polarnosti Si-H vezi in d- orbitalam, ki olajšajo nastanek aduktov. Vezi med silicijem in vodikom se ne hidrolizirajo v čisti vode. V primeru kisline ali

dodatka hidroksida pa pride do hitre reakcije. Reakcija z akoholom - alkoholiza se močno pospeši v primeru alkoksidov.

Ostali elementi lahko uporabljajo *d*-orbitale, zato so bolj reaktivni.:

$$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2$$

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

Monosilan dobimo pri reakciji silicidov s kislinami. Ostale hidride dobimo z analognimi reakcijami. Monosilan in stanan pripravimo tudi z reakcijami med ustreznim tetrakloridom in litijevim tetrahidridoaluminatom v suhem dietil etru ali tetrahidrofuranu kot topilu:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

Germani, stanani in plumbani

Tudi germanij in kositer tvorita spojine z vodikom vendar v mnogo zmanjšanem obsegu, kot oba predhodnika. Kositer tvori nestabilna stanana SnH_4 in distanan Sn_2H_4. Le svinec tvori samo en plumban PbH_4. Sintetiziramo jih preko reakcije tetrakloridov z $Li[AlH_4]$

$$XCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow XH_4 + LiCl + AlCl_3 \ (X = Ge, Sn, Pb)$$

Obstojnost tetrahidridov elementov skupine po vertikali pada zaradi razlik v atomskih radijih. Spojine imajo dokaj nepolarno kovalentno vez. Struktura molekul je tetraedrična. Med njimi so šibke van der Waalsove sile, kar se vidi po nizkih tališčih in vreliščih spojin.

Vrelišča tetrahidridov elementov IV. skupine naraščajo z molsko maso. Večja ko je molska masa hidrida, močnejše so van der Waalsove sile, ker se poveča polarizabilnost molekul ter posledično disperzijske in indukcijske sile (glej preglednico 11.4) Zaradi odsotnosti vodikovih vezi je vrelišče metana najnižje v celem nizu hidridov IV. skupine, slika 6.4.

Preglednica 17.6: Fizikalne lastnosti hidridov ogljika, silicija, germanija, kositra in svinca

Spojna	Tališče (^oC)	Vrelišče (^oC)	Polarnost vezi naboj na vodiku	$\Delta H_{tvorbena}$ (kJ/mol)
CH_4	–182	–161	+0,01	–17,8
SiH_4	–184	–111	–0,05	–14,8
GeH_4	–165	– 88	–0,01	-
SnH_4	–150	–51	–0,02	razpade
PbH_4	-	–(13,0)	–0,03	neobstojen

Stabilnost tetrahidridov se poveča s substitucijo alkilnih skupin npr., $(CH_3)_3PbH$ razpada šele pri -30 ^oC, medtem ko je $(C_2H_5)_4Pb$ stabilen.

17.7.1 Pomembne organske spojine silicija in svinca

Vezi C-C in Si-C imata podobni energiji (347 kJ/mol in 305 kJ/mol), zato je po analogiji z ogljikovodiki tudi pri siliciju dosti organosilicijevih spojin. Diklorodimetilsilan $(CH_3)_2SiCl_2$ hidrolizira v linearni verižni polimer (silikon) $–(CH_3)_2 –Si–O– \cdots\cdots$

$$n(CH_3)_2SiCl_2 + nH_2O \rightarrow [–(CH_3)_2Si–O–]_n + 2nHCl$$

Silikoni se uporabljajo kot olja za prenosne sisteme v nekaterih avtomobilih.

Tetraetilsvinec $(C_2H_5)_4Pb$ je antidetonator in se je uporabljal kot dodatek bencinu. Tetraetilsvinec je bil v prejšnjem stoletju ena najpomembnejših spojin zaradi velike porabe bencina. V ekološkem smislu je

bil sporen zaradi onesnaževanja okolice s strupenim svincem. Danes se uporablja neosvinčen bencin in pomen teraetilsvinca se je drastično zmanjšal.

17.8 Ogljikovi oksidi in oksospojine

17. 8.1 Ogljikov dioksid

Industrijska proizvodnja ogljikovega dioksida poteka preko gorenja fosilnih goriv in iz karbonatov:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \Delta H = 177{,}6 \text{ kJ}$$

V laboratoriju ga pridobivamo z reakcijo med kislinami in karbonati:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

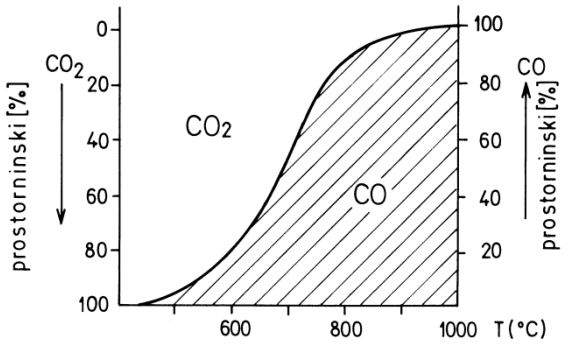
CO_2 ima visoko kritično temperaturo 31 °C in se lahko utekočini pod razmeroma nizkim tlakom 34 barov pri 0 °C. Trdni CO_2 lahko pripravimo tako, da izpustimo iz jeklenke skozi ventil tekoči ogljikov dioksid. Pri tem nekaj CO_2 izpari, poleg tega pa plin ekspandira. Ta dva procesa dovolj ohladita CO_2, da se strdi. Trdni CO_2 sublimira pri –78,48 °C (suhi led). Znana je hladilna zmes trdnega CO_2 in acetona s temperaturo –78 °C.

CO_2 je topen v vodi. V enem litru vode se pri 20 °C in normalnem tlaku raztopi 0,9 L, pri 0 °C pa 1,7 L ogljikovega dioksida. Molekula CO_2 je linearna. Vez je dvojna in polarno kovalentna. Dipola se kompenzirata in navzven molekula ne kaže polarnosti, kar se odraža v šibkih medmolekulskih silah.

CO_2 reagira v dveh zelo pomembnih tehnoloških ravnotežjih: v Boudouardovem ravnotežju in ravnotežju vodnega plina:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO \qquad \Delta H = 172{,}3 \text{ kJ}$$

Gornje ravnotežje je močno odvisno od temperature.



Slika 17.3: Boudouardova krivulja pri tlaku 101,3 kPa

Vodni plin nastane pri reakciji vodne pare z razžarjenim ogljikom (koksom). Pri višji temperaturi (nad 800 °C) poteka reakcija:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad \Delta H = 131{,}12 \text{ kJ}$$

Druga reakcija poteka pri nižji temperaturi. Pri 850 °C je $K = 1$. Ravnotežje ni odvisno od tlaka, saj se celotna množina plina med reakcijo ne spreminja:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41{,}13 \text{ kJ}$$

17.8.2 Ogljikov dioksid in ogljikovi hidrati

Ogljikov dioksid je bistven za življenje. Za rastline je lahek vir ogljika, ki je potreben za njihovo rast. Pri sintezi iz CO_2 in vode ob pomoči sončne energije in klorofila nastanejo ogljikovi hidrati. Klorofil veže sončno svetlobo za fotosintezo:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

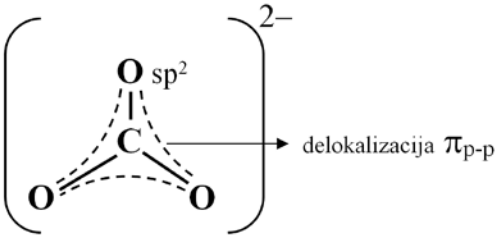
Vezana sončna energija tako postane dostopna za druge oblike življenja.

17.8.2.1 Ogljikov dioksid v atmosferi in njegove posledice

Prostorninski delež ogljikovega dioksida v atmosferi raste zaradi gorenja večjih količin fosilnih goriv - transport, termo centrale, požiganja tropskih gozdov in industrije npr. proizvodnje cementa. Požiganje tropskih gozdov vpliva na količino ogljikovega dioksida, ki se iz atmosfere porabi za fotosintezo. Končne posledice za okolje zaradi povečanja množine ogljikovega dioksida so še v veliki meri neznane, vendar so lahko zelo resne kot npr. zmanjšanje pH morij in jezer zaradi raztopljenega ogljikovega dioksida. Druga možnost je učinek tople grede. Zaradi tople grede se v atmosferi zadržuje več energije in posledica je segrevanje atmosfere. Nekateri strokovnjaki menijo, da se bo do leta 2020 srednja temperatura na zemlji povečala za 0,1 ^{o}C. To bi lahko bilo dovolj, da se pričnejo taliti deli polarnih ledenih kap, kar bi povzročilo poplave v nekaterih nižje ležečih predelih sveta.

17.8.3 Karbonatni ion

Karbonatni ion CO_3^{2-} je trigonalno planaren ion z delokaliziranimi $\pi_{p\text{-}p}$-elektroni, kar poveča njegovo stabilnost. Raztopine topnih soli, npr. Na_2CO_3, so alkalne. Večina karbonatov je netopna zaradi velike mrežne energije dvakratno nabitih ionov. Hidratacijska energija je premajhna, da bi zadostila energijske potrebe pri disociaciji kristalne mreže. Ioni K^+ in Na^+, vgrajeni v kristalno mrežo, povzročajo topnost karbonatov, ker zmanjšajo mrežno energijo. So namreč veliki in imajo relativno majhen naboj, kar zmanjša elektrostatski privlak med gradniki mreže in energijo kristalne mreže:



17.8.4 Ogljikova kislina in karbonati

Pri raztapljanju v vodi se le majhen delež ogljikovega dioksida hidratira. Okrog 0,1% CO_2 reagira z vodo:

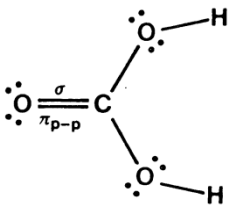
$$H_2O(l) + CO_2(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

Ogljikova kislina je srednje močna kislina:

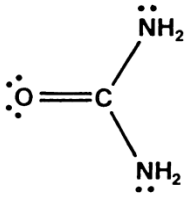
$$K_{a1} = [\,H^+\,][HCO_3^-] \,/\, [\,H_2CO_3] \;=\; 1{,}7 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a2} = [H^+\,][CO_3^{2-}] \,/\, [\,HCO_3^-] \;=\; 4{,}9 \cdot 10^{-11}$$

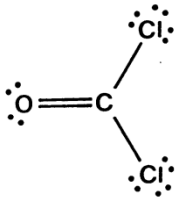
Poznamo nekatere derivate ogljikove kisline, ki jih obravnava organska kemija. To sta sečnina in fosgen, ki je bojni strup:



ogljikova kislina



sečnina



fosgen

Ogljikova kislina tvori dve vrsti karbonatov. Hidrogenkarbonati, razen natrijevega, so topni v vodi. Kalcijev hidrogenkarbonat in karbonat ter njuno ravnotežje v vodi, ki vsebuje CO_2, je glavna posebnost kemije kalcijevih karbonatov. Posledica tega efekta je nastanek krasa:

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2(aq)$$

Soda (Na_2CO_3) je tehnološko najpomembnejši karbonat. Pridobivamo jo lahko po dveh postopkih; a) Solvayev postopek iz leta 1860 poteka ob uporabi surovin NaCl, NH_3 in CO_2 in b) Leblancov postopek iz leta 1791 leta, ki izhaja iz NaCl in H_2SO_4 (glej § 20. 9).

17.8.5 Ogljikov oksid

Nastane pri nepopolnem zgorevanju ter pri reakciji C z vodno paro. V laboratoriju dobimo CO iz metanojske (mravljinčne) in etandiojske (oksalne) kisline in koncentrirane H_2SO_4:

$$HOOCH \rightarrow H_2O + CO$$

$$(COOH)_2 \rightarrow H_2O + CO + CO_2$$

Nastane tudi pri gorenju ogljika z omejeno količino kisika: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$

Ogljikov oksid ima vrelišče pri –191,5 ^oC in tališče pri –204,5 ^oC. Ogljikov oksid je topen v vodi in sicer 0,033 L/L H_2O (0 ^oC). Po fizikalnih lastnostih je podoben dušiku. Oba imata enako elektronsko strukturo in molsko maso, sta torej izosterni spojini. Ker je molekula CO polarna, je bolj reaktivna od dušika. Je zelo strupen, ker se veže na hemoglobin!! Ogljikov oksid je šibka Lewisova baza. Je ligand v karbonilih, npr. $Ni(CO)_4$. Nikljev karbonil dobimo iz finega prahu niklja in CO.

Ogljikov oksid CO gori z modrim plamenom. Je uporaben reducent, kar je njegova najpomembnejša lastnost. Reducira železov(III) oksid do železa. Podobno reducira vrsto kovin do oksidov:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Ogljikov oksid je nevtralen oksid in se ne šteje za anhidrid metanojske kisline. Proces raztapljanja CO v vodi je ekstremno počasen. Uporabljamo ga za sintezo metanola. Ta reakcija predstavlja povezave anorganske kemije in organske:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH\ (300\ ^oC,\ 300\ bar)$$

Pri temperaturi 200 ^oC in pri tlaku 80 bar reagira CO z natrijevim hidroksidom v natrijev metanoat $NaHCO_2$. Ogljikov oksid (ogljikov monoksid) dokažemo lahko z dvema reakcijama, z redukcijo paladija nastane črn amorfni Pd, z redukcijo jodovega oksida pa elementarni jod:

$$Pd^{2+} + CO + H_2O \rightarrow Pd\ (amorfen,\ črn) + CO_2 + 2H^+$$

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2\ (reagira\ s\ škrobom) + 5CO_2$$

Podobno kot z oksidom, tj., CO in CO_2 tvori ogljik spojine z žveplom CS in CS_2.

17.9 Silicijeve kisline in silikati

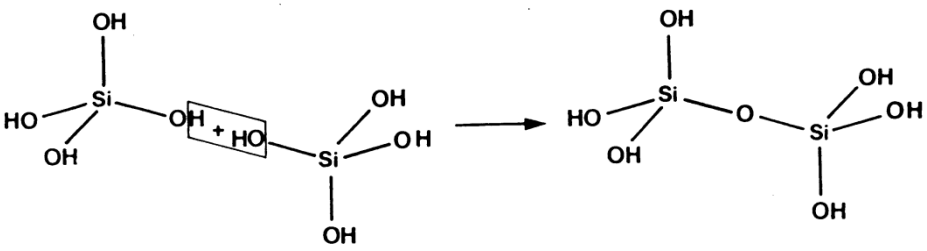
Silicijevo kislino (H_4SiO_4) dobimo lahko s hidrolizo klorida ali iz silikatov z močnimi kislinami:

$$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4HCl$$

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 2\ NaCl$$

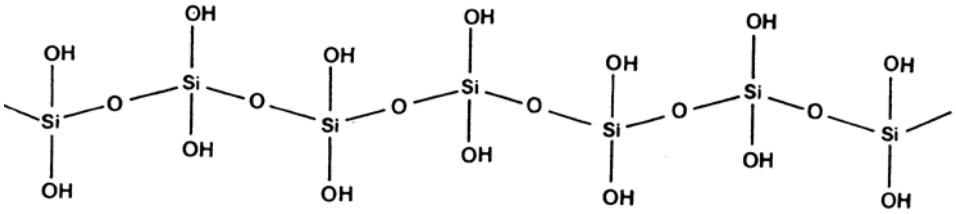
H_4SiO_4 je šibka kislina $K_a = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$. Obstojna je le nekaj časa pri pH = 3,2, sicer se polikondenzira:

(orto)silicijeva kislina (H_4SiO_4) disilicijeva kislina ($H_6Si_2O_7$)

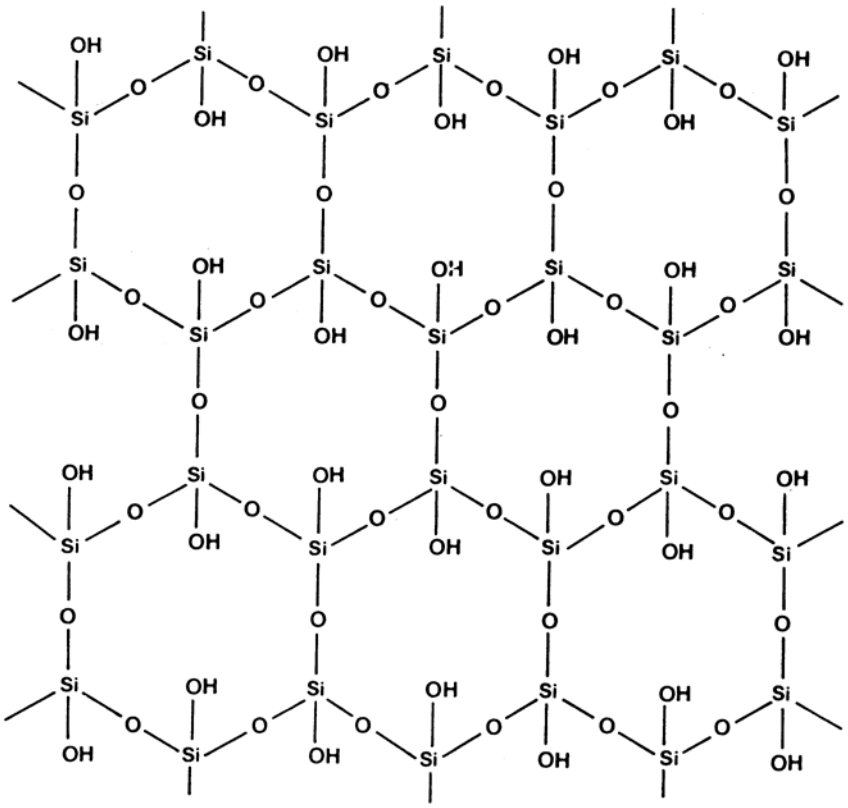


verižna polisilicijeva kislina

$(H_2SiO_3)_x$



plastovita polisilicijeva kislina $(H_2Si_2O_5)_x$



Končni produkt polikondenzacije kisline je SiO_2. Osnovna gradbena enota silikatov so stabilni tetraedri SiO_4^{4-} z močno Si–O vezjo, ki so lahko vezani preko oglišč skupnega kisika. V alumosilikatih so ioni Si^{4+} naključno zamenjani z Al^{3+}. Poznamo otočaste silikate in take z neskončnimi polioni, ki imajo lahko verižno, plastovito ali trodimenzionalno mrežo.

Zaradi zelo zapletene prostorske zgradbe se silicijev dioksid ne raztaplja v vodi. S taljenjem z alkalijami in bazičnimi oksidi nastanejo soli silikatnih kislin, ki jih imenujemo s skupnim imenim *silikati*. Od silikatov so v vodi topni le alkalijski silikati.

17.9.1 Otočasti silikati

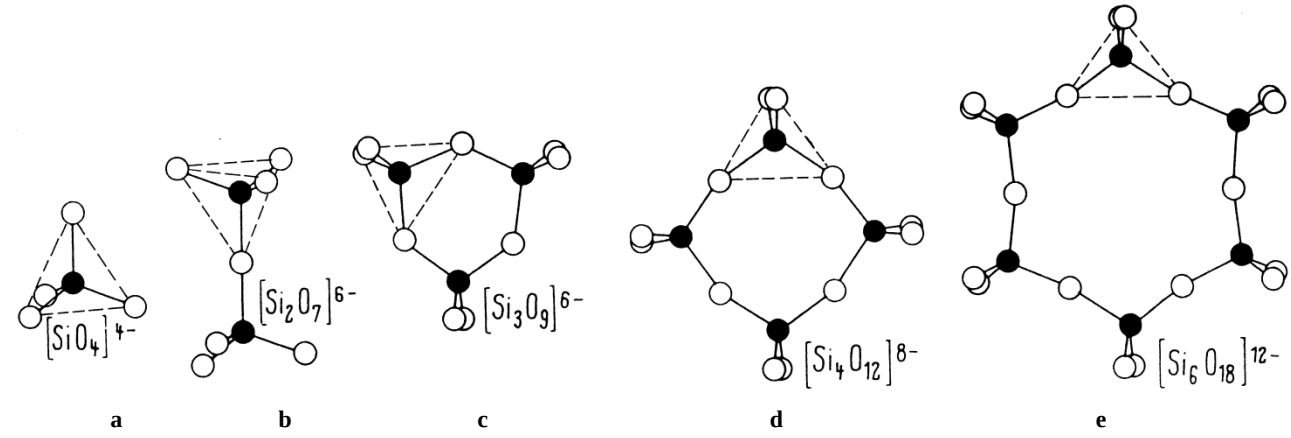
a) Ortosilikati; ionski kristali z izoliranimi skupinami SiO_4^{4-} v kristalni strukturi. Minerali s to zgradbo so: fenakit $Be_2(SiO_4)$, forsterit $Mg_2(SiO_4)$, olivin, $(Mg,Fe)_2(SiO_4)$, cirkon, $Zr(SiO_4)$, in granat, $Ca_2Al_2(SiO_4)$

b) Disilikati vsebujejo anione $Si_2O_7^{6-}$. Tipična minerala s to zgradbo sta: thorveitit, $Sc_2(Si_2O_7)$ in barisilit, $Pb_3(Si_2O_7)$

c) Ciklični trisilikati imajo po tri SiO_4^{4-} skupine povezane v obroč $Si_3O_9^{6-}$: bentonit, $BaTi(Si_3O_9)$, in wollastonit, $Ca_3(Si_3O_9)$, sta minerala s to zgradbo.

d) Ciklični tetrasilikati so sestavljeni iz 4 tetraedrov SiO_4^{4-} v obroč $Si_4O_{12}^{8-}$.

e) Ciklični heksasilikati so sestavljeni iz 6 tetraedrov SiO_4^{4-} v obroč $Si_6O_{18}^{12-}$. Tipičen mineral iz te skupine je mineral beril, $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$.



Slika 17.4: Zgradba otočastih silikatov

17.9.2 Silikati z neskončnimi verigami

f) V silikatih z enojnimi verigami so tetraedri SiO_4^{4-} povezani v neskončne verige. Anione z enojno verigo $(SiO_3^{2-})_x$ vsebujejo pirokseni – enstatit, $Mg^{2+}(SiO_3^{2-})$, in β-wollastonit, $CaSiO_3$. Anione $(Si_2O_6^{4-})_x$ vsebujejo pirokseni – diopsit, $CaMg(Si_2O_6)$.

g) V silikatih z dvojnimi verigami sta po dve verigi povezani v dvojno verigo s formulo $(Si_4O_{11}^{6-})_x$ kot pri termolitu $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH, F)_2$.

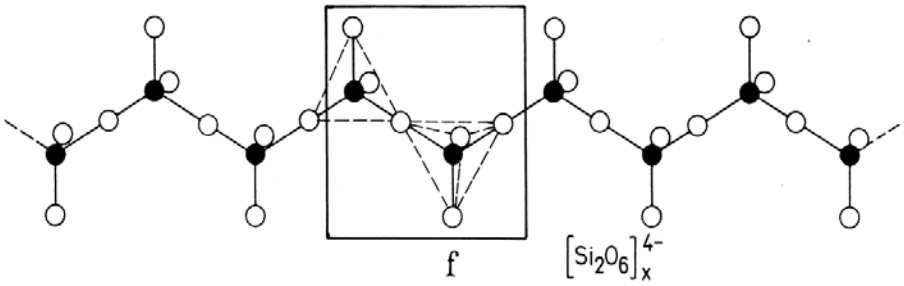
h) Plastoviti silikati imajo tetraedre SiO_4^{4-} povezane v plasti $(Si_2O_5^{2-})_x$. Plasti so vzporedne med seboj in povezane s kationi. Lojevec $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ je tipičen predstavnik te skupine mineralov.

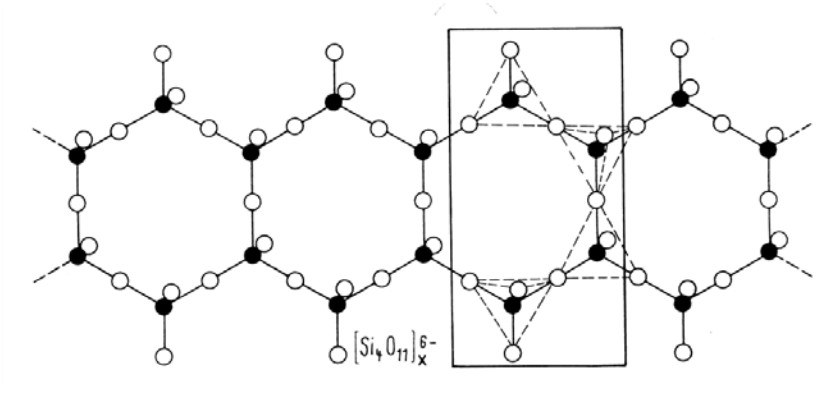
Trodimenzionalni silikati imajo SiO_4^{4-} povezane v trodimenzionalno mrežo. Pri delni zamenjavi silicija z aluminijem nastanejo alumosilikati s tridimenzionalnimi poliioni, kot npr. pri kalijevem glinencu – ortoklazu, $K(AlSi_3O_8)$, kjer je 1/4 Si atomov zamenjanih z atomi Al, oziroma anortitu, $Ca(AlSiO_4)_2$,

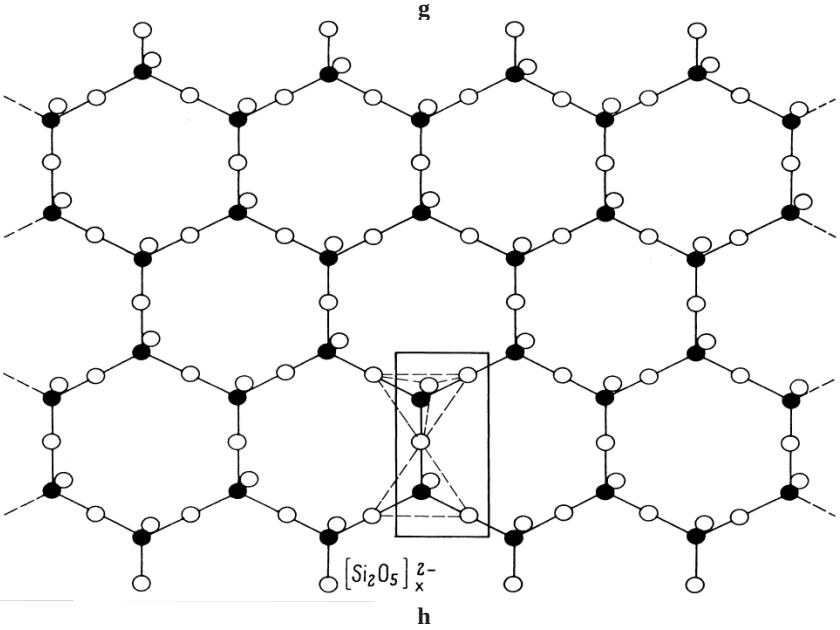
kjer je 1/2 atomov Si zamenjanih z atomi Al. Tudi mineral ultramarin, $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(S_2)$ ima v strukturo vključene aluminijeve atome.

Trodimenzionalno strukturo imajo tudi zeoliti, ki so prav tako alumosilikati. Zanje so značilne votline v strukturi.

Kondenzacije silicijeve kisline ni mogoče kontrolirati. V primeru, ko je skupina OH zamenjana z alkilnimi skupinami, lahko pripravimo posamezne oblike in velikosti polimerov – silikatov. Končni produkt polikondenzacije silicijeve kisline je vedno SiO_2 – silicijev dioksid.







Slika 17.5: Razporeditev SiO_4^{4-} tetraedrov v silikatih: f) v neskončnih verigah, g) v trakovih in h) v plasteh

Poznamo več polimorfnih oblik silicijevega dioksida SiO_2. α- in β-kremen, α- in β-tridimit ter α- in β-kristobalit. α-označuje nizkotemperaturno modifikacijo. Pretvorba α- kremena v β-kremen poteka hitro pri 575 ^oC. Strukturi imata podobno zgradbo. Tudi pretvorbi α- in β-tridimita pri 117 ^oC in α-kristobalita v β-kristobalit pri 250 ^oC potekata hitro zaradi podobne strukture. Po drugi strani pa

potekata pretvorbi β-kremena pri 870 ^{o}C v β-tridimit in pri 1470 ^{o}C v β -kristobalit počasi, ker se morajo prekinjati vezi.

Podhlajeno amorfno talino SiO_2 imenujemo kremenovo steklo. Je mehansko in kemijsko odporno, ima nizek skrček in prepušča UV žarke. Pri segrevanju pri višji temperaturi lahko zaradi nečistoč prekristalizira. Pri tem izgubi večino svojih dobrih lastnosti in ni več uporabna kot kremenovo steklo.

17.9.3 Uporaba silicijevega dioksida in silikatov

Silicijev dioksid je ena izmed pomembnih surovin za pripravo keramičnih materialov. Kremen je pomembna oblika SiO_2. Med drugim ga uporabljamo za kontrolo frekvence oscilatorjev v električnih urah. Kremenov pesek je nečista oblika kremena. Polimerne oblike SiO_2 imajo prostorsko orientirane kovalentne vezi in so netopne v vodi. SiO_2 je pomemben v metalurgiji. Je kisel in reagira v plavžih z bazičnim CaO:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

Osnova struktur silikatov so tetraedri SiO_4^{4-} povezani med seboj. SiO_4^{4-} deli vsa štiri oglišča s sosedi, v ortosilikatih je SiO_4^{4-} gradnik sam. Kompleksnost silikatov se poveča, če ione Si^{4+} zamenjujemo z ioni Al^{3+}. Pomembna silikatna materiala sta azbest in zeoliti. Azbest je imel v preteklosti pomembo mesto med gradivi in se je uporabljal v gradbeništvu. Zaradi kancerogenega učinka ga več ne uporabljajo. Zeoliti imajo zanimivo zgradbo, ki vsebuje luknje in tunele. Uporabljajo se kot molekularna sita in kot ionski izmenjevalci, ker struktura zeolitov lahko izmenjuje katione.

17.9.3.1 Cement

Cement je zelo pomemben material, ki vsebuje silikate. Najbolj znan je portlandski cement, ki ima ime po kamnu iz Portlanda. Vsebuje kalcijev di- in trisilikat ter manjše množine kalcijevega aluminata. Nastane pri segrevanju raznih glin in apnenca pri 1450 ^{o}C:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 8CaCO_3 \rightarrow [2Ca_3SiO_5 + Ca_3Al_2O_6] + 8CO_2$$

Cement se strdi z vezavo vode in CO_2:

$$\text{Cement} + H_2O + CO_2 \rightarrow \text{strjevanje cementa}$$

Cement z večjo vsebnostjo kalcijevega aluminata pripravimo iz boksita. Ti cementi se strdijo tudi pod vodo. Letna proizvodnja cementa v svetu je 1000 milijonov ton.

17.9.3.2 Običajno steklo

Običajno steklo je amorfna podhlajena tekočina, ki jo sestavlja neurejena veriga tetraedrov SiO_4, povezanih med seboj preko oglišč – kisikovih atomov. Osnovni pogoji za nastanek stekla so posebne lastnosti mrežotvorcev:

a) Sposobnost oksida, da tvori majhne poliedre kot osnovne strukturne enote npr.: SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, itd.

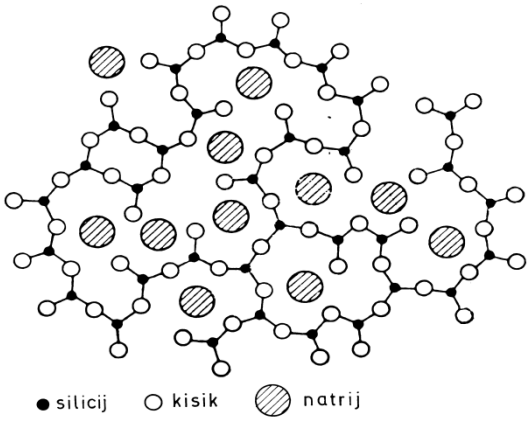
b) Pogoj za nastanek takih poliedrov je jakost vezi, ki je odvisna od električnega polja, ki ga ion ustvarja (Ze/r_o^2). Ta močno izstopa v primeru mrežotvorcev, Si ($Ze/r_o^2 = 1{,}57$), B(1,37) in P(2,1). V primeru ostalih oksidov, modifikatorjev, zlasti alkalijskih oksidov, je ionska moč mnogo manjša, K(0,13), Na(0,19)

c) Poliedri se vežejo preko enega samega kisika.

Z dodatkom velikih alkalijskih ionov (modifikatorjev) prekinemo verige mrežotvorcev in znižamo npr. zmehčišče kremenovega stekla (SiO_2):

$$SiO_2 + CaSiO_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{1500\ ^{o}C} \text{zmes silikatov, } CaSiO_3, Na_2SiO_3$$

Dodatki, ki spremenijo lastnosti stekla: B_2O_3 zmanjša termični raztezek (laboratorijsko steklo-pyreks), PbO poveča lomni količnik, CdSe obarva steklo rdeče, CoO obarva steklo modro, UO_2 obarva oranžno, Cr_2O_3 obarva temno modro, in Fe_2O_3 obarva steklo zeleno. Srebrov klorid povzroča fototropnost-zatemnjenje stekla na sončni svetlobi zaradi disociacije $AgCl \rightarrow Ag + Cl$ in rekombinacija v odsotnosti direktne sončne svetlobe $Ag + Cl \rightarrow AgCl$.



Slika 17.6: Porazdelitev atomov oziroma ionov v natrij-silicijevem steklu

17.9.3.3 Vodno steklo

Topnost alkalijskih silikatov izkoriščamo v uporabne namene. Silikati ostalih kovin so netopni v vodi. V primeru, ko talimo zmes SiO_2 in Na_2CO_3, dobimo različne silikate:

$$SiO_2(s) + Na_2CO_3(s) \rightarrow Na_2SiO_3(l) + CO_2(g)$$

$$2SiO_2(s) + Na_2CO_3(s) \rightarrow Na_2Si_2O_5(l) + CO_2(g)$$

Z raztapljanjem ohlajene taline v vroči vodi pod pritiskom dobimo viskozno raztopino, ki vsebuje v glavne Na_2SiO_3 in $Na_2Si_2O_5$. To viskozno raztopino imenujemo *vodno steklo*. Uporabljamo ga pri izdelavi kislinsko odpornih kitov in za impregnacijo lesa. Če dodamo vodnemu steklu klorovodikovo kislino sprostimo silicijeve kisline z nedoločeno množino vode in stopnjo polimerizacije (kondenzacije). Celotna raztopina se spremeni v »želatinasto« maso, v *silikatni gel*. Če ta gel posušimo, dobimo znano sušilno sredstvo *silikagel.*

Ko posušimo gel, dobimo okrogle delce silicijevega dioksida s porami velikosti do 2,4 nm s specifično površino okoli 800 m^2/g. V te pore se absorbira vlaga, zato je silika gel odlično sušilno sredstvo. Uporablja se ga tudi v laboratorijskih eksikatorjih za vezanje vlage. V ta namen je silika-gel prepojen z indikatorjem za vlago, ki je anion $[CoCl_4]^{2-}$, (§12.2). Prav tako se uporablja kot sušilno sredstvo za gospodinjstvo v obliko škrnicljev, napolnjenih s silikagelom.

17.10 Pregled oksidov elementov IV. skupine

Preglednica 17.7: Pregled spojin elementov IV. skupine s kisikom

Spojina	Tališče °C	Vrelišče °C	Polarnost vezi naboj na kisiku	Kislinsko-bazičnene lastnosti	$\Delta H_{\text{tvorbena}}$ kJ/mol
CO*	–205	–190	–0,16	-	–221
SiO*	-	-	-	-	-
GeO (črn)	-	710	-	zelo šibko kisel	-
SnO(črn)	-	-	–0,25	amfoteren	-
PbO (rumen)	-	-	–0,25	šibka kislina	–434
CO_2*	–56,5	–78,5	–0,11	šibka kislina	–392
SiO_2 (bel)	1710	2580	–0,19	šibka kislina	–857
GeO_2 (bel)	1116	1200	–0,13	amfoteren	–535
SnO_2 (bel)	1500	1950	–0,17	amfoteren	–581
PbO_2 (rjav)	752	-	–0,18	amfoteren	–275

* brezbarven plin

Ogljik v CO je le formalno dvovalenten $:C^{+}:::O:^{-}$ CO je donor elektronov v karbonilih. CO ni anhidrid kisline ali baze. SiO je obstojen predvsem v plinski fazi in je slabo karakteriziran. Pri svincu Pb^{2+} ostane *s*-elektronski par neuporabljen v kemijski vezi. Vezi v monoksidih so polarne in imajo precejšen ionski značaj. CO_2 je monomolekularen. Vsi ostali dioksidi IV. skupine so polimerni. Vežejo se preko kisikovih mostov. Pri večjih atomih od ogljika ni več možna p_{π}-p_{π}-vez med kisikom in elementom IV. skupine. Polimernost oksidov se odraža v zelo visokih tališčih teh spojin in njihovi majhni topnosti. Polarnost vezi v dioksidih je manjša kot pri monoksidih, zato so kislinske lastnosti pri dioksidih bolj izražene kot pri monoksidih. Polarnost vezi oksidov IV. skupine je večja kot polarnost vezi oksidov V., VI., in VII. skupine, zato so ti na splošno manj kisli. Oksidi elementov IV. skupine so termično stabilne spojine z visokimi tvorbenimi entalpijami (ΔH). Veliko razliko v ΔH med SiO_2 in CO_2 si razlagamo z visoko mrežno energijo kristaliziranega SiO_2.

Po skupini navzdol kovinski značaj raste, kar lahko vidimo na primeru oksidov, ki postajajo bolj bazični. Kositrov(IV) in svinčev(IV) oksid sta amfoterna:

$$SnO_2 + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} \text{ (heksahidroksidostanatni(IV) ion)}$$

$$SnO_2 + 4HCl \rightarrow [SnCl_4]^{2-} + 2H_2O$$

Tudi kositrov(II) in svinčev(II) oksid sta amfoterna, reagirata z dušikovo(V) kislino in bazami:

$$PbO + 4OH^- + H_2O \rightarrow [Pb(OH)_6]^{4-} \text{ (heksahidroksidoplumbatni(II) ion)}$$

$$PbO + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

Iz vodnih raztopin dobimo ustrezne soli kot npr. $K_2[Sn(OH)_6]$. Kislina $H_2[Sn(OH)_6]$ v prostem stanju ni znana.

Nekatere soli meta- in ortokislin elementov IV. skupine: M_2CO_3 (karbonat), M_2SiO_3 (metasilikat), M_2GeO_3 (metagermanat), M_2SnO_3 (metastanat), M_2PbO_3 (metaplumbat) in M_4SiO_4 (ortosilikat), M_4GeO_4 (ortogermanat), $M_2Sn(OH)_6$ (hidroksidostanat), M_4PbO_4 (ortoplumbat), M ≡ kovina(I)

Svinčev(II) oksid je polimorfen in lahko obstaja v rumeni ali v rdeči obliki. Uporabljamo ga za glazure in za večanje lomnega količnika stekla. Pri segrevanju na zraku preide v minij, Pb_3O_4 ($PbO \cdot Pb_2O_3$), ki se uporablja za zaščito železnih površin pred korozijo.

17.11 Hidratirani kationi in oksosoli

Kositrov(II) ion je močan reducent. Reducira npr. živosrebrove(II) katione:

$$Hg(II) \rightarrow Hg(I) \rightarrow Hg(0)$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4$$

Sn^{2+} reducira kislo raztopino dikromata(VI) v Cr^{3+}. Pb^{2+} je bolj stabilen od Sn^{2+} in ni reducent. Sn^{2+} in Pb^{2+} sta v amfoternih oborinah hidroksidov. PbI_2 je rumen, medtem ko je PbS črn. Svinčevo belilo tj. svinčev bazični karbonat $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ se je v preteklosti uporabljal kot bela barva. Vendar s časom zaradi reakcije z atmosfero, ki vsebuje sledove H_2S, počrni zaradi nastanka PbS - staranje. Restavracija slik je možna s peroksidom, pri čemer nastane bel $PbSO_4$:

$$4H_2O_2 + PbS(črn) \rightarrow PbSO_4(bel) + 4H_2O$$

Svinec in kositer se zlahka oksidirata, svinec se oksidira do oksidacijskega stanja +2 in kositer do +4. Pri segrevanju reagirata s kisikom iz zraka:

$$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$$

$$Pb + 1/2O_2 \rightarrow PbO$$

Z močnimi oksidi lahko oksidiramo Pb^{2+} v Pb^{4+}, ki je močan oksidant:

$$PbO + 2HNO_3 \rightarrow PbO_2 + H_2O + 2NO_2$$

$$2PbO_2(\text{močan oksidant}) \rightarrow 2PbO + O_2$$

$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$PbO_2 + SO_2 \rightarrow PbSO_4$$

17.12 Halogenidi

Vsi elementi IV. skupine tvorijo tetrahalogenide EX_4, le Sn in Pb tvorita tudi dihalogenide.

Preglednica 17. 8: Spojine elementov IV. skupine s halogeni in njihove lastnosti

1	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4	so kovalentni, nimajo lastnosti soli, ne hidrolizirajo
2	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4	vsi takoj hidrolizirajo do SiO_2
3	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4	delno hidrolizirajo, obstojni v kislih raztopinah
4	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4	delno hidrolizirajo
5	PbF_4	$PbCl_4$	-	-	delno hidrolizirajo

Stabilnost tetrahalogenidov pada od ogljika do svinca. Ogljikov tetraklorid dobimo iz ogljikovega disulfida in klora. CCl_4 je strupen:

$$CS_2 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 2SCl_2$$

Ostale dobimo z direktno sintezo. Za skupino je značilna velika razlika v reaktivnosti med CCl_4 in $SiCl_4$. Prvi je stabilen, medtem ko $SiCl_4$ hidrolizira. Ključno vlogo pri tem igrajo *d*-orbitale, ki se lahko šele v drugi dolgi periodi vključijo v kemijske reakcije:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Silicijev tetrafluorid nastane z reakcijo med silicijevim dioksidom in vodikovim fluoridom:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2[SiF_6]$$

Je obstojen in v odsotnosti vlage nereaktiven. Z vodo reagira tako, da nastane finozrnati SiO_2, uporaben za razne namene, npr. za polnila za kavčuk ter heksafluorosilikat(IV).

Na splošno tetrahalogenidi silicija, germanija, kositra in svinca hidrolizirajo; nimajo še lastnosti soli (nizka tališča) in se stabilizirajo kot anionski kompleksi:

$[SiF_6]^{2-}$ $[GeCl_6]^{2-}$ $[SnX_6]^{2-}$ $[PbX_6]^{2-}$

$$X = F^-, \ Cl^-, \ Br^-, \ I^-$$

Pri siliciju poznamo tudi verigaste halogenide Si_nX_{2n+2} X = Cl, Br, I. Dihalogenidi niso čisto ionske spojine. Dihalogenidi germanija so neobstojni in disproporcionirajo:

$$2\ GeCl_2 \rightarrow GeCl_4 + Ge$$

Dihalogenidi svinca in kositra MX_2 so ionske spojine. Svinčevi dihalogenidi PbX_2 (X = F, Cl, Br, I) so slabo topni. $PbCl_2$ je topen v vroči vodi in netopen v hladni. Obori se kot bela snov, če dodamo kloridne ione raztopini Pb(II) soli. V prebitku HCl dobimo tetrakloridoplumbatni(II) ion:

$$PbCl_2 + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

Kositrovi dihalogenidi se stabilizirajo kot halogenokompleksni anioni: $[SnF_3]^-$, $[SnCl_3]^-$.

18 III. glavna skupina periodnega sistema

V to skupino spadajo elementi: bor (B), aluminij (Al), galij (Ga), indij (In) in talij (Tl). Vsi ti elementi III. skupine imajo bolj izražene kovinske lastnosti kot elementi do sedaj obravnavanih skupin. Vsi elementi razen bora, ki ga lahko smatramo kot polkovino, kažejo tipične kovinske lastnosti.

Preglednica 18.1: Elektronska konfiguracije elementov V. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
bor	B	5	$[He]2s^2 2p^1$
aluminij	Al	13	$[Ne]3s^2 3p^1$
galij	Ga	31	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
indij	In	49	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$
talij	Tl	81	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

18.1 Struktura in kemijske vezi elementov III. skupine

Elektronska konfiguracija elementov je ns^2np^1. V elementarnem stanju imajo vsi razen bora kovinske lastnosti. Vsi razen bora izpodrivajo vodik iz kislih raztopin ($E^o < 0$). Izolirani atomi III. glavne skupine imajo en samski elektron. S sprejemom energije pride lahko do promocije *s*-elektrona v *p*-orbitalo in možna je tvorba sp^2-hibridizacije. Po analogiji z elementi prejšnje skupine bi sklepali, da se bodo elementi III. skupine vezali v plasti s planarno trigonalno koordinacijo. Vendar ni tako.



Raziskave kažejo, da so atomi bora vezani v obliki ikozaedreov, slika 18.2. To napeljuje na domnevo, da elektroni bora ne tvorijo hibridnih orbital, ampak njegovi elektroni delujejo pri vezavi ločeno, kot en *s*- in dva *p*-elektrona. Samski *s*-elektron se veže v poljubni smeri, medtem ko se preostala dva samska *p*-elektrona vežeta pravokotno drug na drugega.

Strukture ostalih elementov kažejo izrazite kovinske lastnosti. Posebnost teh elementov so sorazmerno nizka tališča. Razlog za to sta dve dejstvi; a) da je samo del valenčnih elektronov udeležen pri tvorbi kovinski vezi ter b) da so razdalje med atomi v kovinskih zgradbah neobičajno velike.

V kristalni mreži aluminija vsi elektroni niso popolnoma delokalizini, v vezavi sodeluje manj od treh elektronov. Zaradi tega je tališče samo 8 stopinj višje od magnezija, kar je v primerjavi s tališči njegovih analogov v periodnem sistemu, npr. Ca (803 ^oC) in Sc (1200 ^oC), malo. Galij kristalizira s kompleksno strukturo, v kateri je razdalja med atomi večja od vsote njihovih radijev. Zaradi povečane razdalje med atomi je kovinska vez slabša. To vodi do nenavadno nizkega tališča galija. Podobno se obnašata indij in talij. Pri taliju pride do izraza še stabilizacija $6s^2$-elektronov.

Za elemente III. skupine je značilna velika razlika med temperaturo tališča in vrelišča.

Preglednica 18.2: Kovalentni in ionski radiji ter termične lastnosti elementov III. skupine

Element	Kovalentni radij nm	Ionski radij X^+ Nm	Ionski radij X^{3+} nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC
B	0,090	-	-	2300	2550
Al	0,120	-	0,051	658	2300
Ga	0,135	0,113	0,062	29,5	2000
In	0,150	0,132	0,081	155	1450
Tl	0,155	0,145	0,095	304	1460

18.2 Način kemijske vezave v III. skupini

Zaradi visoke ionizacijske energije (800,7 kJ/mol) ima element bor bolj poudarjene nekovinske lastnosti. Splošna težnja po skupini navzdol je prehod iz nekovinskega značaja v kovinski, kar se kaže v zgradbi in v kemijskem značaju. Bor ima nekovinski značaj in kovalentno zgradbo, njegov oksid je kisel. Aluminij ima strukturo najgostejšega sklada kovin, njegov oksid je amfoteren. Talijev(III) oksid je bazičen. Spojine bora in aluminija se vedejo kot Lewisove kisline. Opazne so tudi razlike med njima. Oba tvorita koordinacijski ion $[E(OH)_4]^-$ z močno Lewisovo bazo OH^-. Le aluminij tvori kompleksni ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Zaradi močne polarizacijske moči iona Al^{3+} je kation $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ kisel kot ocetna kislina in z lahkoto odda topilu proton iz koordinacijsko vezane vode, glej § 7.8.6:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

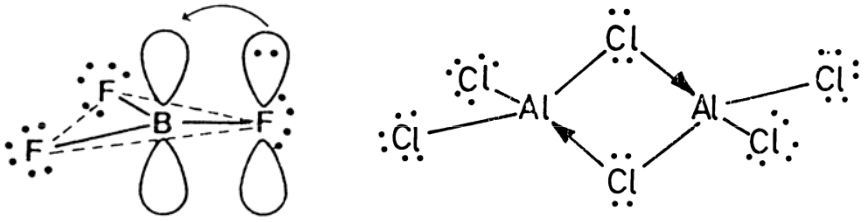
Borov ion z večjo ionsko močjo tako močno spodbuja oddajanje H^+, da borov analog aluminijevemu kompleksnemu ionu ni znan.

Glavna razlika med borom in aluminijem je koordinacijsko število, ki je pri boru štiri pri aluminiju pa šest. Na aluminij se lahko veže tudi do šest skupin. Tako tvorita oba elementa različne kompleksne ione s fluorom: bor tvori $[BF_4]^-$, medtem ko je ustrezna koordinacijska spojina aluminija $[AlF_6]^{3-}$. Aluminij lahko uporablja d-orbitale, medtem ko jih fluor ne more.

Ionizacijska energija bora za prve tri elektrone je 6885 kJ/mol, kar onemogoča nastanek B^{3+} tudi v kristalih, še manj v hidratirani obliki. V nasprotju z značilnostmi bora je za ostale elemente III. skupine značilna kationska kemija.

V vodnih raztopinah imamo heksaakva-ione, poleg tega so ioni Al^{3+}, In^{3+} in Tl^{3+} tudi v kristalnih strukturah, kjer so ioni Al^{3+} običajno šestštevno, le redkeje štirištevno koordinirani. Z naraščajočim vrstnim številom se zmanjšuje obstojnost spojin z oksidacijskim številom +3, v glavnem ne zaradi ionizacijske energije *s*-elektronov, temveč zaradi šibkejših kemijskih vezi, ki jih tvorijo galij, indij in talij. Za talij so značilne spojine z oksidacijskim številom +1.

Spojine, ki jih tvorijo elementi III. skupine z elektronsko konfiguracijo $2s^2 2p^1$ so elektronsko deficitarne. Zaradi premajhnega števila valenčnih elektronov spojine elementov III. skupine ne morejo doseči stabilne oktetne elektronske kofiguracije in se stabilizirajo na različne načine. Tako se npr. stabilizira molekula BF_3 tako, da fluor donira nevezni elektronski par v prazno *p*-orbitalo bora. Zaradi tega mehanizma je vez B-F (646 kJ/mol) najmočnejša znana enojna vez. Po drugi strani pa klor donira elektronski par v prazno hibridno orbitalo sosednjega aluminijevega atoma in doseže stabilno oktetno konfiguracijo, kot to shematsko prikazuje slika 18.1.



Slika 18.1: Stabilizacija vezi v a) trihalogenidih bora in b) dimerizacija $AlCl_3$

Takšna stabilizacija v "molekuli" BH_3 ni mogoča, ker preprosto vodiku primanjkuje elektronov. V tem primeru nastane dimer B_2H_6 (diboran). V diboranu vsak mostovni vodikov atom prispeva v molekulsko orbitalo, ki je razširjena preko treh atomov, po en elektron. V trojedrni vezi (B–H–B) trije elektroni povezujejo med seboj tri atome oziroma, za osem vezi v molekuli diborana je na razpolago dvanajst veznih elektronov, slika 18.4.

Ker so borove in aluminijeve spojine elektronsko deficitarne, so intenzivni akceptorji elektronskega para in močne Lewisove kisline. Stabilen ion BF_4^- nastane, ko BF_3 reagira z F^-.

Akceptor elektronov BH_3 reagira z LiH, pri tem nastane stabilen kompleks (litijev tetrahidridoborat) s koordinacijskim številom 4:

$$\begin{matrix} H \\ H{:}B \\ H \end{matrix} + LiH \rightarrow Li\left[\begin{matrix} H \\ H{:}B{:}H \\ H \end{matrix}\right] = Li[BH_4]$$

Podobno nastanejo adukti - kislinsko bazni kompleksi, pri $H_3B–NH_3$ in $(CH_3)_3N–BCl_3$. Tudi aluminijeve kovalentne spojine so elektronsko deficitarne. $AlCl_3$ je stabilen kot dimer. Aluminij se v molekuli veže prek skupnih robov tetraedra. Aluminijev hidrid je polimeren $(AlH_3)_x$.

Preglednica 18.3: Fizikalne lastnosti elementov III. skupine

Element	Ionizacijska energija kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial (E^o) V		Elektronska afiniteta kJ/mol
B bor	800	2,01	H_3BO_3/B	–0,87	–23
Al aluminij	577	1,47	Al^{3+}/Al	–1,66	–44
Ga galij	579	1,82	Ga^{+3}/Ga	–0,53	–36
In indij	558	1,49	In^{+3}/In	–0,34	–34
Tl talij	589	1,44	Tl^{+3}/Tl	+0,72	–48

18.3 Bor in borove spojine

Masni delež bora v zemeljski skorji je 1,8 %. Nahaja se npr. kot mineral kernelit ($Na_2B_4O_7{\cdot}4H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$), borokalcit ($CaB_4O_7{\cdot}4H_2O$) in borazit ($2Mg_3B_8O_{15}{\cdot}MgCl_2$). Borova spojina boraks je bila znan že v antiki pri izdelavi različnih vrst stekla. Minerali bora so zelo neenakomerno razporejeni po zemljeni površini. Največja nahajališča so v Kaliforniji in Turčiji.

Borova kislina je pomembna izhodna snov. Njena raztopina je blago dezinfekcijsko sredstvo uporabno za oči in usta. Pridobivamo jo lahko iz raztopin mineralov bora. Iz nje je možno s sušenjem pridobiti oksid:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + + 4\ H_3BO_3$$

$$4H_3BO_3 \rightarrow 2B_2O_3 + 6H_2O$$

Rjav amorfni bor dobimo z redukcijo:

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$$

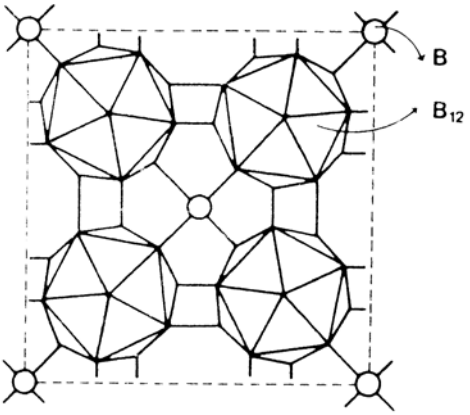
Čisti bor pridobivamo z redukcijo BBr_3 z vodikom. Znane so štiri kristalne modifikacije bora. Med njimi sta dve s tetragonalno in dve z romboedrično kristalno strukturo. Bor je relativno nereaktiven element, zgori šele pri 700 °C. Bor je pri visokih temperaturah zelo močno redukcijsko sredstvo. Pri segrevanju z alkalijskimi kovinami preide v alkalijske boride. Pri rdečem žaru reducira bor vodno paro, pri še višji temperaturi reducira CO in SiO_2. S halogeni in z žveplom se spaja pri 400–700 °C, z dušikom pa pri 900 °C v nitrid. S kovinami tvori boride - trdne nereaktivne snovi s sestavami od M_4B do MB_{12}. Boridi imajo strukturo odvisno od množine bora. Poznamo izolirane atome, verige in trodimenzionalne tvorbe.

Del kemije bora je podoben kemiji silicija, zlasti kar zadeva primerjavo obeh kislin H_3BO_3 in H_4SiO_4. Prav tako sta si oksida B_2O_3 in SiO_2 po kemijskih in fizikalnih in lastnostih podobna. Obstojna sta proti kislinam. Reagirata le s fluorom in vodikovim fluoridom. Tvorita podobne verižne polimerne strukture. Prvi tvori poliborate $(BO_2^-)_x$, drugi pa piroksene $(SiO_3^{2-})_x$. Oba oksida sta steklotvorca zaradi močne vezi s kisikom, Si–O in B–O, ki je posledica velike ionske moči kationov.

Za bor sta značilni visoko tališče in relativna kemijska inertnost. Tako npr. staljen alkalijski hidroksid z borom ne reagira do 500 °C. Kristaliziran bor je izredno trd in kemijsko inerten, medtem ko je amorfni borov prah bolj reaktiven. Na zraku se pri 700 °C oskidira v B_2O_3. Koncentrirana HNO_3 ali H_2SO_4 ga oksidirata v ortoborovo kislino:

$$B + 3HNO_3 \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$$

Bor ima nenavadno zgradbo in več alotropskih oblik. Element bor je polimorfen. Bor je od vseh elementov poleg diamanta najtrši element. Tetragonalna modifikacija (črna modifikacija) na sliki 18.2 ima 50 atomov v osnovni celici. V črni tetragonalni modifikaciji se ikozaedri B_{12} nalagajo v mrežasto zgradbo. Od tega je 48 atomov v 4 ikozaedrih. Pri nizkih temperaturah je obstojna romboedrična oblika temnordeče barve. Pri teh modifikacijah igra zaradi majhnega števila elektronov pomembno vlogo trojedrna vez. Pri sobni temperaturi je slab vodnik električnega toka. Prevodnost se močno poveča, če povišamo temperaturo. Najpomembnejša fizikalna lastnost bora je, da rad ujame nevtrone. Z uporabo bora, ki močno absorbira nevtrone, potrebne za verižno nuklearno reakcijo, lahko le-to nadzorujemo.



Slika 18.2: Zgradba osnovne celice črne modifikacije bora, predstavljena v smeri *c*-osi

18.4 Aluminij in aluminijeve oksospojine

Masni delež aluminija v naravi je 7,3 % in je med elementi na tretjem mestu, za kisikom in silicijem. Mnogo je mineralov, ki vsebujejo aluminij kot kation ali kot alumosilikatni anion. V manjših množinah se nahaja kot korund (Al_2O_3), ki je lahko tudi obarvan žlahtni kamen: rdeč je rubin, moder pa je safir.

Aluminij ima ime po kemijski spojni »alum« (galun) $KAl(SO_4)_2\ 12H_2O$, ki so ga v antiki uporabili kot sredstvo za zaustavljanja krvavenja, ker skrči tkivo in žile ter s tem ustavi pretok krvi v telesu. Friderich

Wőhler, ki je izoliral berilij je tudi izoliral aluminij tako, da je reduciral $AlCl_3$ z natrijem Zaradi dragega postopka izdelave je bil aluminij izjemno drag in na svetovni razstavi v Parizu1855 so ga predstavili javnosti, kot podstavek k Washingtonovemu spomeniku. Tudi na slavnostni večerji, ki jo je priredil Napoleon III v tem času, so samo izbrani gostje lahko uporabili aluminijev jedilni pribor. Ostali gostje pa običajen zlat oziroma srebrn pribor. Leta 1886 sta neodvisno drug od drugega Charles Hall in Paul Héroult odkrila proces elektrolize za sintezo tega elementa. Z elektrolizo zmesi boksita in kriolita sta pridobila kovinski aluminij, kar je pripomoglo do tehnične uporabe aluminija.

Pridobivanje aluminijevega oksida poteka običajno iz boksita. Boksit je zmes mineralov boehmita γ-AlO(OH), diasporja α-AlO(OH) in hidrargilita $Al(OH)_3$. Poleg tega običajno vsebuje še železove in titanove spojine in silikate. Ime ima po kraju Le Baux v Franciji, kjer so nahajališča čistega boksita. Tehnično pomemben je tudi mineral kriolit Na_3AlF_6.

Aluminij pridobivamo z elektrolizo taline aluminijevega(III) oksida, ki ga pridobivamo iz boksita po Bayerjevem postopku. Pri tem poteče reakcija med fino zmletim boksitom in raztopino natrijevega hidroksida v avtoklavu pod tlakom 7 barov in pri temperaturi 180 ^oC. Amfoterni Al_2O_3 in kisli SiO_2 se raztopita v vodni raztopini NaOH. Nastane natrijev tetrahidroksidoaluminat(III), $Na[Al(OH)_4]$. Ostane trdni hidratirani železov(III) oksid, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ in trdni natrijev alumosilikat, $Na_2[Al_2SiO_6]$.

Po filtraciji znižajo pH raztopine $Na[Al(OH)_4]$ z dodatkom CO_2. Na ta način premaknejo kemijsko ravnotežje na desno (Le Chatelier):

$$[Al(OH)_4]^- \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^-$$

tako da nastane v zmesi večji delež $Al(OH)_3$, ki ga odfiltriramo:

$$[Al(OH)_4]^-(aq) + CO_2(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) + HCO_3^-(aq)$$

Iz aluminijevega(III) hidroksida nastane po žganju nad 1000 ^oC α-Al_2O_3, uporaben za elektrolizo:

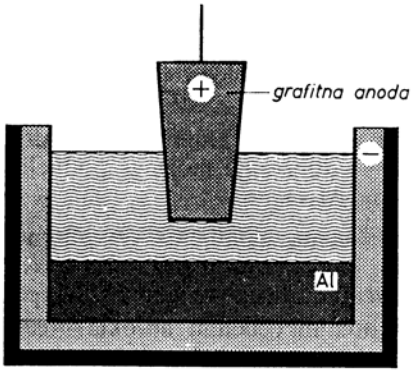
$$2Al(OH)_3(aq) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(l)$$

Zaradi visokega tališča aluminijevega(III) oksida (2500 ^oC) mu običajno dodamo mineral kriolit, $Na_3[AlF_6]$. Na ta način znižamo tališče na 1000 ^oC, kar je primerno za elektrolizo.

Elektroliza: kriolit se stali pri 1000 ^oC in raztaplja do 20 % Al_2O_3. Pri tem se zniža temperatura tališča taline na 900 ^oC (evtektik). Celica za elektrolizo je zgrajena iz železnih plošč, ki so obložene z debelimi grafitnimi ploščami (katoda). Anoda iz čistega petrol-koksa, ki med procesom izrablja. Jakost toka med elektrolizo pri napetosti 5-7 V je 50 000 A.

Reakcije na elektrodah so:

- katoda: $4Al^{3+} + 12e^- \rightarrow 4Al(l)$
- anoda: $3C(s) + 6O^{2-} \rightarrow 3CO_2(g) + 12e^-$
- celotna reakcija: $4Al^{3+} + 3C(s) + 6O^{2-} \rightarrow 4Al(l) + 3CO_2(g)$



Slika 18.3: Shema celice za elektrolitsko pridobivanje aluminija

Tekoči aluminij, ki se izloči na katodi, ima večjo gostoto in se nahaja na dnu posode pod talino, kjer je varen pred reoksidacijo. Aluminij je tipična kovina z zgradbo najgostejšega sklada. Dobro prevaja električni tok in toploto in je lahek ρ = 2,7 g/cm^3. Aluminij ima večjo prevodnost na enoto mase kot baker.

Aluminij je obstojen na zraku kljub veliki afiniteti do kisika. Tanka plast oksida ga ščiti pred kisikom. Na zraku je obstojen zaradi mehansko in kemijsko odporne plasti oksida α-Al_2O_3. Zaradi tega je splošno uporaben. Če površino aluminija amalgamiramo z Hg, ki je stabilen in ne tvori oksida, se bodo ostali atomi aluminija v amalgamu zelo hitro oksidirali. To opazimo pri nastajanju belih nitk, ki po žganju preidejo v glinico. Amalgamiran aluminij močno reagira z vodo;

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+.$$

Zaščitno plast na aluminiju mnogokrat povečajo z anodno oksidacijo, kot npr. pri zaščiti okenskih okvirjev. V elektrolitski kopeli žveplove(VI) kisline se na anodi nastali kisik veže z aluminijem in debelina oksidne plasti na površini se lahko umetno poveča tudi do 20 μm. V kopel lahko dodajamo še barve in dobimo obarvan anodiziran aluminij – gradbeni element moderne arhitekture.

Aluminij se topi v kislinah, ki ne oksidirajo. Pri tem se razvija vodik.

$$Al + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3/2H_2$$

V zelo kislih ali alkalnih raztopinah se ne more tvoriti zaščitni sloj, ker se hidroksid obnaša kot amfoter in se raztaplja (§ 7.8.5). Podobno kot s kisikom se aluminij spaja s halogeni in drugimi nekovinami. Reakcije so očitno eksotermne.

Aluminij je reaktiven, ima sorazmerno velik standardni potencial (E^o = –1,66 V) in veliko reakcijsko entalpijo oksidacije ter se lahko uporablja kot močno uprašen (velika specifična površina prahu) v bombah in skupaj z amonijevim kloratom(VII) kot oksidantom v trdih gorivih za pogon raket:

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

$$\Delta H = -3165 \text{ kJ}$$

Reducira vrsto kovinskih oksidov:

$$2Al + Cr_2O_3 \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

Je dovolj elektropozitiven, da reducira nekovine:

$$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$$

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$

Reducira močne baze:

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$

18.4.1 Aluminijevi hidroksidi

Poznamo več polimorfnih oblik hidroksidov in oksidov. Najpomembnejše modifikacije so hidrargilit, boehmit in korund z naslednjo termično pretvorbeno shemo:

$$\text{hidrargilit } Al(OH)_3 \xrightarrow{150\ ^oC} \text{boehmit } AlO(OH) \xrightarrow{>1000\ ^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3 \text{ (korund)}$$

Končni produkt termičnega razkroja aluminijevega hidroksida je aluminijev(III) oksid, α-Al_2O_3, ki ne reagira s kislinami in je zelo trd.

Aluminijev(III) hidroksid je po naravi amfoteren. Z bazami preide v aluminatni ion AlO_2^-, ki je v vodni raztopini hidratiziran in preide v $[Al(OH)_4]^-$, medtem ko preide aluminijev ion v kompleksni ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \xleftarrow{H_3O^+} Al(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Al(OH)_4]^-$$

Iz vodnih raztopini kristalizirajo običajno kristalohidrati raznih soli $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlK(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – galuni. Aluminij je tudi v strukturah soli koordiniran s šestimi molekulami vode.

18.5 Hidridi elementov III. skupine

Preglednica 18.4: Hidridi elementov III. skupine

Hidridi	Status	Polarnost vezi relativni naboj na H
B_2H_6 - diboran	plin, dimeren	–0,05
AlH_3 - aluminijev hidrid	polimeren	–0,02
InH_3 - indijev(III) hidrid	polimeren	–0,05
InH - indijev(I) hidrid	polimeren	-
TlH - talijev(III) hidrid	polimeren	-
TlH - talijev(I) hidrid	polimeren	-

Hidridi so spojine z vodikom kot nosilcem negativnega naboja. Imajo polarno kovalentno vez.

18.5.1 Hidridi bora in aluminija

Borovi hidridi imajo zelo nenavadno strukturo in jo je možno razložiti le s trojedrnimi vezmi. Diboran dobimo z reakcijo med borovim trikloridom in litijevim tetrahidridoboratom(III) ali z redukcijo klorida ali bromida:

$$BCl_3 + 3Li[BH_4] \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiCl$$

$$2BBr_3 + 6H_2 \rightarrow B_2H_6 + 6HBr$$

V diboranu nastopa hidridni vodik [:H] kot donor v tako imenovani trojedrni vezi in tvori »vodikov most«. V tem primeru imamo povezavo dveh atomov bora preko atoma vodika. Ta skupina B–H–B treh atomov in dveh kemijskih vezi ima na razpolago tri elektrone. Vsak atom prispeva v vez po en elektron, kar je premalo za nastanek dveh popolnih kemijskih vezi s po dvema veznima elektronoma.

Diboran je zelo reaktiven plin, ki se na zraku sam vžge. Pri tem nastane oksid. V preglednicah 18.5 in 18.6 so navedeni hidridi bora s splošno formulo B_nH_{n+4} in B_nH_{n+6}.

Preglednica 18.5: Borovi hidridi s formulo B_nH_{n+4}

Formula	B_2H_6	B_5H_9	B_6H_{10}	B_8H_{12}	$B_{10}H_{14}$	$B_{18}H_{22}$
Ime	diboran(6)	pentaboran(9)	heksaboran(10)	oktaboran(12)	dekaboran (14)	oktaidekaboran(22)
Stanje pri normalnih pogojih	plinasto	tekoče	tekoče	tekoče	trdno	trdno
Hidroliza	hitra	počasna	počasna	-	zelo počasna	-
Splošna stabilnost	na zraku majhna	velika	majhna	-	zelo velika	velika

Preglednica 18. 6: Borovi hidridi s formulo B_nH_{n+6}

Formula	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_6H_{12}	B_8H_{14}	B_9H_{15}	$B_{10}H_{16}$
Ime	Tetraboran(10)	pentaboran(11)	heksaboran(12)	eneaboran(14)	dekaboran(15)	dekaboran(16)
Stanje pri normalnih pogojih	plinasto	tekoče	tekoče	tekoče	tekoče	trdno
Hidroliza	hitra	počasna	počasna	-	-	-
Stabilnost	majhna	zelo majhna	majhna	-	-	velika

Pri segrevanju boranov na višji temperaturi pride do dehidracije pri čemer nastanejo borani višje stopnje- z več atomi bora;

$$2B_4H_{10} \rightarrow 2B_4H_7 + 4H_2$$

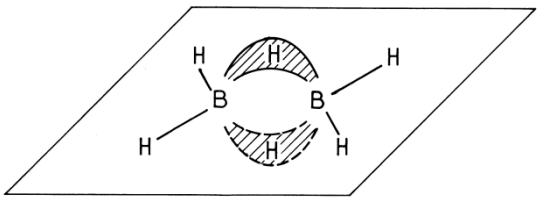
$$2B_4H_7 \rightarrow B_8H_{14}$$

Reducenti kot npr. natrij v etru se veže z heksahidridodiboranom. Pri tem s svojimi elektroni spremeni trojedrno vez v pravo kemijsko vez;

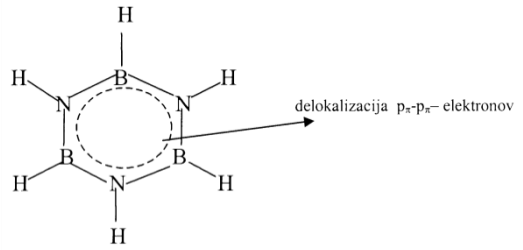
$$Na + B_2H_6 \rightarrow Na_2[B_2H_6]$$

nastane natrijev heksahidridodiborat.

Neobstojni radikal BH_3, ki je močan akceptor, se stabilizira s tvorbo diboranov ali s tvorbo donorskih aduktov, na primer pri tvorbi borazena ($H_3N–BH_3$), ki je izosteren z etanom (C_2H_6) ali borazola ($N_3B_3H_6$), ki je izosteren z benzenom (C_6H_6).



Slika 18.4: Trojedrna vez v diboranu



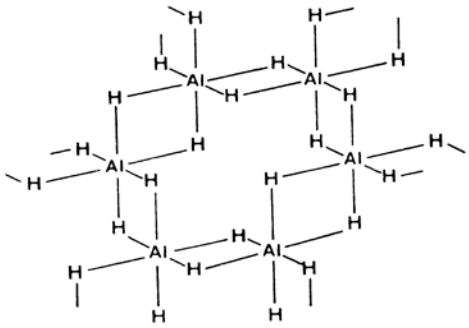
Slika 18.5: Strukturna formula borazola $N_3B_3H_6$

Najpomembnejši borovi hidridi so tetrahidridoborati, spojine ki vsebujejo tetraedrične ione BH_4^-. Tetrahidridoborati so uporabni reducenti, npr. za redukcijo nikljevega(II) klorida in nastanek niklja pri izdelavi kovinskih apretur na umetnih masah, za matrice gramofonskih plošč.

Aluminijev hidrid AlH_3 pripravimo podobno kot diboran, z mešanjem esterskih raztopin aluminijevaga klorida in tetrahidridoaluminata. Pri tem se izloči litijev klorid in ostane bistra raztopina monomernega $AlCl_3$, ki se s časom polimerizira v visoko polimerni $(AlH_3)_x$ Način vezave je podoben kot pri diboranu- trojedrne vezi.

$$AlCl_3 + 3Li[AlH_4] \rightarrow 3LiCl + 4AlH_3$$

V spojini $(AlH_3)_x$ je aluminij šestštevno koordiniran, kar je možno razložiti s trojedrnimi vezmi.



Slika 18.6: Struktura polimernega aluminijevega hidrida $(AlH_3)_x$

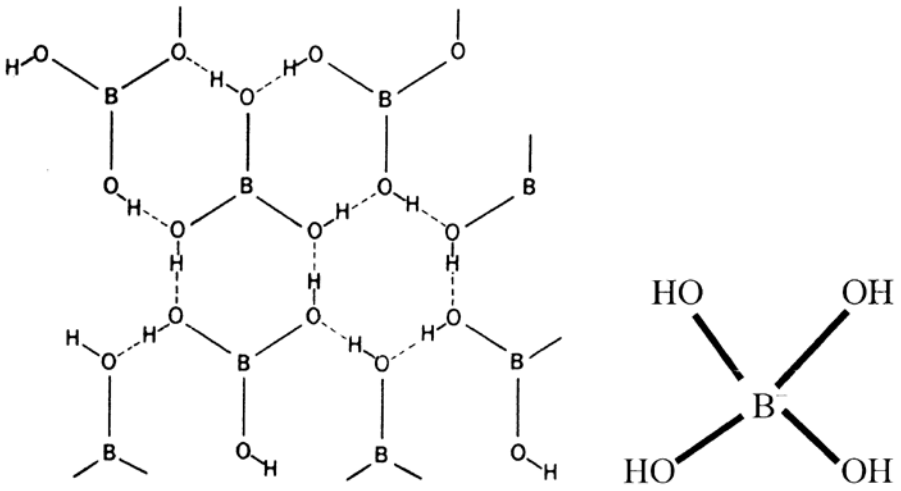
Najpomembnejši derivat aluminijevega hidrida je litijev tetrahidridoaluminat $Li[AlH_4]$, ki je močan mnogostransko uporaben reducent, zlasti v organski kemiji.

18.6 Oksokisline bora

Borovo kislino dobimo iz boratov in klorovodikove kisline. Je trdna snov, sestavljena iz plasti, v katerih so molekule $B(OH)_3$ povezane z vodikovimi vezmi. Pri dehidraciji kisline H_3BO_3 nastanejo razne modifikacije kisline HBO_2. Končni produkt je borov oksid B_2O_3. Borova kislina je topna v vodi. Je šibka enobazna Lewisova kislina in veže ione OH^- iz vode:

$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ + [B(OH)_4]^-$$

Tetrahidroksoboratni anion $[B(OH)_4][B(OH)_4]^-$ ima tetraedrično razporejene hidroksilne skupine



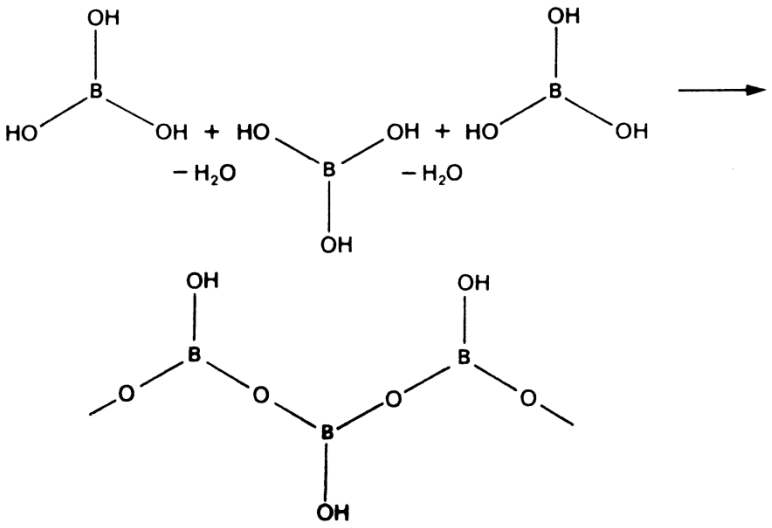
Slika 18.7: Struktura borove kisline z vrisanimi vodikovimi vezmi

Borova kislina lahko kondenzira, znanih je več boratov.

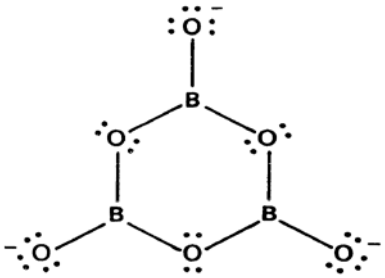
a) Ortoborati vsebujejo izolirane planarne ione BO_3^{3-} kot $Mg_3(BO_3)_2$ in NaH_2BO_3

b) Metaborati so produkti polikondenzacije borove kisline, ki poteka preko kondenzacije in odcepitve vode.

$B(OH)_3$ preide v metaborate tako, da odcepi vodo in se kondenzira:



Metaborati so sestavljeni v trdnem stanju iz verig, kot je to v spojinah $H_2(BO_2)_2$ in $Ca(BO_2)_2$. Trdni metaborati lahko vsebujejo tudi obroče.



c) Poliborati imajo zapleteno strukturo npr. boraks, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Borova kislina in borati so sestavina za perborate, ki se uporabljajo v pralnih praških. Ti borati vsebujejo poleg kristalne vode tudi vodikov peroksid in poleg tega, da mehčajo vodo, delujejo tudi kot belilno sredstvo:

$$H_3BO_3 + NaOH + H_2O_2 + H_2O \rightarrow NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O \text{ (natrijev perborat)}$$

18.7 Oksidi, oksokisline in hidroksidi elementov III. skupine

Preglednica 18.7: Spojine elementov III. skupine s kisikom

Oksid	Tališče ^oC	Polarnost vezi naboj na kisiku	Kislinsko-bazne lastnosti	ΔH_{tvorbe} kJ/mol
B_2O_3 bel	450	–0,24	zelo šibka kislina	–630
Al_2O_3 bel	2027	–0,36	amfoteren	–539
Ga_2O_3 bel	1725	–0,19	amfoteren ali kislina	–490
In_2O_3 bel	-	–0,23	amfoteren ali baza	–464
Tl_2O_3 rjav	717	–0,21	zelo šibka baza	-

Preglednica 18.8: Oksospojine elementov III. skupine

H_3BO_3 –ortoborova kislina	HBO_2 – metaborova kislina	$H_2B_4O_7$ – tetraborova kislina
$Al(OH)_3$ aluminijev hidroksid	AlO(OH) aluminijev oksid hidroksid	-
	GaO(OH) galijev oksid hidroksid	-
-	-	$In_2O_3 \cdot xH_2O$ hidratizirani indijev oksid
-	-	$Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ hidratizirani talijev oksid

B_2O_3 burno reagira z vodo in prehaja v H_3BO_3. Zaradi velike mrežne energije so oksidi malo topni v vodi. Razlika v mrežni energiji se odraža tudi v tališčih oksidov (preglednica 18.7). Tl_2O_3 že pod 100 °C oddaja kisik in prehaja v Tl_2O. Je temne barve kot nekateri nestehiometrični oksidi prehodnih elementov.

Polarnost vezi je precejšnja, kar se odraža v kislinsko-bazičnih lastnostih ali pa so amfoterni. Očitno pa je, da polarnost vezi ni edini faktor, ki vpliva na kislinsko bazične lastnosti oksidov III. skupine po vertikali navzdol. Tvorbene entalpije (ΔH) so visoke, kar kaže, da so trioksidi elementov III. skupine stabilne spojine. Hidratizirane oblike oksidov so različne: oksokislina, hidroksid, oksid hidroksid, hidratizirani oksid. Po vertikali navzdol pada stopnja hidratacije in narašča težnja po kondenzaciji. Disociacija oksokislin oziroma hidroksidov po vertikali navzdol močno pada.

Preglednica 18.9: Lastnosti oksokislin in hidroksidov elementov III. skupine

$H_3BO_3 \rightarrow H^+ + H_2BO_3^-$	$K_{a1} = 6 \cdot 10^{-10}$	$K_{a2} = 2 \cdot 10^{-13}$	$K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$
$Al(OH)_3 \rightarrow H^+ + AlO^-_2 + H_2O$	$K = 4 \cdot 10^{-13}$		
$Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3OH^-$	$K = 2 \cdot 10^{-33}$		
$Ga(OH)_3 \rightarrow H^+ + H_2GaO_3^-$	$K = 1 \cdot 10^{-15}$		
$Ga(OH)_3 \rightarrow Ga^{3+} + 3OH^-$	$K = 5 \cdot 10^{-35}$		

18.8 Halogenidi elementov III. skupine

Preglednica 18.10: Spojine elementov III. skupine s halogeni

BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3	ni dimer*
AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3	dimeri Al_2X_6 X= Cl, Br, I
GaF_3	$GaCl_3$	$GaBr_3$	GaI_3	dimeri Ga_2Cl_6
InF_3	$InCl_3$	$InBr_3$	InI_3	dimeri In_2Cl_6 In_2Br_6 In_2I_6
TlF_3	$TlCl_3$	$TlBr_3$	-	

*se stabilizira s p_π-p_π vezmi, sl. 18.1

Trihalogenidi so spojine z delno polarno kovalentno vezjo in imajo razmeroma nizka tališča, izjema so trifluoridi aluminija, galija, indija in talija, ki so pretežno ionski. Borovi trihalogenidi močno hidrolizirajo. Pri hidrolizi nastane tudi fluoroborova kislina.

Borov trifluorid BF_3 nastane pri reakciji B_2O_3 in HF:

$$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O$$

Borov trifluorid je plin z vreliščem pri –100 °C. Je Lewisova kislina in tvori adukte npr. z etrom:

$$F_3B{-}O(C_2H_5)_2$$

Z vodo reagira podobno kot SiF_4, pri čemer nastane borova kislina in vodikov tetrafluoridoborat(III), ki je močna kislina:

$$4BF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3H[BF_4]$$

$$BX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HX \qquad X = Cl, Br, I$$

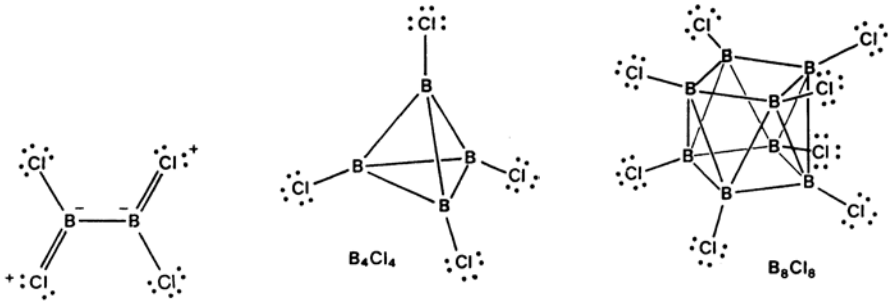
Borov triklorid (BCl_3) nastane z redukcijo in kloriranjem diborovega trioksida:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$$

BCl_3 je plin (vrelišče 12 ^oC) in z vodo reagira v borovo(III) kislino:

$$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$

Tudi BCl_3 je Lewisova kislina in tvori adukte $Cl_3B–N(CH_3)_3$. Tetrakloridoboratni(III) ion je obstojen v kristalnih strukturah z velikimi kationi npr. s tetraetilamonijevim kationom $[N(C_2H_5)_4]^+$ $[BCl_4]^–$.



Slika 18.8: Struktura B_2Cl_4, B_4Cl_4 in B_8Cl_8

Halogenidi aluminija, galija in talija se v vodni raztopini stabilizirajo tako, da tvorijo kompleksne anione.

$$[AlF_6]^{3–} \qquad [AlF_4]^– \qquad [AlX_4]^– \qquad X = Cl, Br, I$$

$$[GaF_6]^{3–} \qquad [GaF_5(H_2O)]^{2–} \qquad [InCl_6]^{3–} \qquad [InCl_5(H_2O)]^{2–}$$

$$[TlX_6]^{3–} \qquad [TlX_4]^{3–} \qquad X = Cl, Br$$

Talij tvori kompletno serijo stabilnih monohalogenidov; TlX X = F, Cl, Br, I , soli, v katerih je talij v oksidacijskem stanju Tl^{+1}, podobno kot nekateri enovalentni kationi K^+, Rb^+, NH_4^+ in Ag^+.

18.9 Boridi in borov nitrid

Boridi: Vse spojine bora z negativnim nabojem imenujemo boridi. Dobimo jih s sintezo iz elementov ali z redukcijo oksidov. Po lastnostih spominjajo na silicide in karbide. Tako npr. reagira magnezijev borid z 10 % HCl v borov hidrid (boran), podobno kot v primeru silicidov reagira silicid s kislino v silan:

$$Mg_3B_2 + 6HCl \rightarrow B_2H_6 + 3MgCl_2$$

Boridi imajo verigasto strukturo, plastovito strukturo in prostorsko orientirano strukturo. Boridi s prostorsko orientirano strukturo so zelo trdi.

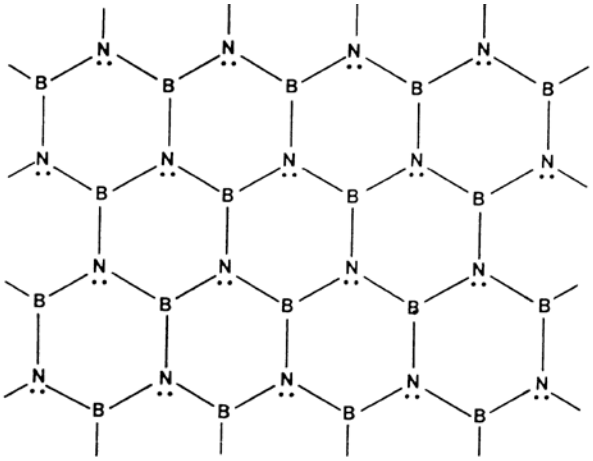
Borov nitrid: Borov nitrid dobimo s sintezo iz elementov ali iz BBr_3:

$$2BBr_3 \xrightarrow[-6HBr]{+6NH_3} 2B(NH_2)_3 \xrightarrow[\text{(segrevanje)}]{-3NH_3} B_2(NH)_3 \xrightarrow{-NH_3} 2BN$$

Sinteza poteka pri 750 ^oC. Heksagonalni borov nitrid (BN) je izosteren z grafitom in ima plastovito strukturo. Razdalja vezi B–N v plasti je 0,145 nm. Razdalja med vzporednimi plastmi, med katerimi

delujejo molekulske vezi, je 0,334 nm. Je bele barve in ni prevoden. Elektronski pari so lokalizirani na dušikovih atomih. Pri visokih temperaturah in tlakih (3000 °C, 70 000 barov) nastane kubična modifikacija borovega nitrida z diamantno strukturo, ki je zelo trda, s trdoto, 16 % nižjo od trdote diamanta.

Uporablja se večinoma za izdelavo brusnih kolutov za brušenje, predvsem železnih predmetov v strojegradnji. Ima prednost pred diamantom, ki med brušenjem železnih predmetov kemično reagira z železom in tvori karbide. Pri tem se hitro obrabi in je zato neuporaben v te namene.



Slika 18.9: Zgradba heksagonalnega borovega nitrida

18.10 Kemija galija, indija in talija

V alumosilikatih in mineralu boksitu so pogosto primesi, ki vsebujejo galijeve in indijeve spojine. V zemeljski skorji je $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ % galija, $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ % indija in $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ % talija. Kemizem galija in indija je zelo podoben kemizmu aluminija. Tvorita podobne soli s podobnimi koordinacijskimi števili.

Galij je odkril spektroskopsko francoski kemik P. E. Lecoq de Boisbaudran 1875 pet let po Mendelejevi objavi periodnega sistema, v katerem ga je prestavil kot eka-aluminij. Napovedal je skoraj enake lastnosti kot so bile potem potrjene.

Pridobiva se kot stranski produkt pri pridobivanju aluminija ali kot stranski produkt iz bakrenih škriljavcev. Čisti galij se pridobiva z elektrolizo raztopine hidroksida. Galij ima zelo nizko tališče 29,5 °C in je primeren za uporabo v visokotemperaturnih termometrih. Pri taljenju galija pride do kontrakcije prostornine kot pri bizmutu. Gostota trdnega galija je 5,9 g/cm^3, medtem ko je gostota tekočega galija 6,1 g/cm^3.

Spojine trivalentnega galija so zelo podobne aluminijevim spojinam, kot npr. $Ga(OH)_3$ in $Al(OH)_3$. Obe spojini sta amfoterni topita se v alkalijskih hidroksidih, nastanejo aluminati in galati. Oba $GaCl_3$ in $AlCl_3$ se kadita na zraku zaradi reakcije z vodo (hidroliza), §18.2 in 7.8.5. Galijev sulfat $Ga_2(SO_4)_3$ daje z amonijevim sulfatom galun kot v primeru aluminija, $GaNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Podobno kot aluminij in bor reagira litijev tetrahidridogalat in galijev klorid, dobimo galijev hidrid;

$$3LiGaH_4 + GaCl_3 \rightarrow 3LiCl + 4GaH_3$$

Indij je odkril spektroskopsko F. Reich 1863, kot rdečo emisijsko črto v cinkovi rudi. Indij je kot galij redek element. Dobi se ga z elektrolizo njegovih soli. Indij je srebrnobela kovina z nizkim talíščem. Na zraku je stabilen, pri višji temperaturi zgori v rumeni In_2O_3. Tudi kemija indija je podobna kemiji aluminija in galija. Tako npr. se indijev hidroksid topi v alkalijskih hidroksidih, indijev sulfat tvori galune, indijev hidrid se dobi podobno kot aluminijev in galijev hidrid iz litijevega tetrahidridoindata in kloridov.

Od vseh treh elementov Ga, In in Tl je talij najbolj razširjen element. Odkril ga je W. Crooks leta 1861. V majhnih množinah se nahaja v mineralu loranditu $TlAsS_2$. Nahaja se v piritu FeS_2 in cinkovi svetlici ZnS. Pri praženju pirita in cinkove svetlice ter pri proizvodnji žveplove kisline ga pridobivamo kot stranski produkt. S segrevanjem v razredčeni žveplovi(VI) kislini in obarjanju dobimo TlCl ali TaI. Čisti talij pridobivamo z elektrolizo soli. Po zunanjem zgledu je podoben svincu. Je mehak in žilav. Njegov standardni potencial je $-0{,}32$ V. Tali se pri 304 ^{o}C. Na vlažnem zraku se hitro oksidira. Pri višji temperaturi zgori s celim plamenom v oksid. Z vodo počasi reagira v hidroksid. Lahko se topi v HNO_3 in H_2SO_4. Največ njegovih spojin je enovalentnih. Talij je zelo strupen in je potrebno z njim ravnati zelo previdno. V prvih 50 letih po odkritju so ugotovili, da je uspešen pri zdravljenju sifilisa, gonoreje, tuberkuloze, driske in putike. Kot strup deluje toksično, po učinku nekje med svincem in živim srebrom. Med drugim povzroča izpadanje las.

Talij se nekoliko razlikuje od aluminija, galija in indija. Talijev(III) oksid je bazičen. Spojine talija z oksidacijskim številom +3 so manj obstojne in so oksidanti (vpliv *s*-elektronskega para):

$$Tl^{3+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq) \rightarrow Tl^{+}(aq) + 2Fe^{3+}(aq)$$

Spojine Tl^+ so obstojne in so glede na ionski radij $r(Tl^+) = 0{,}144$ nm podobne spojinam kalija $r(K^+) = 0{,}133$ nm in srebra $r(Ag^+) = 0{,}126$ nm. Iona Ag^+ in Tl^+ močno polarizirata anione v spojinah.

Za srebro je znan pojav polarizacije anionov v seriji halogenidov, ki se veča z večjo polarizabilnostjo (α) halogenov: AgF (bel), AgCl (bel), AgBr (rumenkast) in AgI (rumen). Podobno se obnašajo talijevi halogenidi. Ker sta velikost in naboj pri Tl^+ podobna kot pri K^+, Ag^+ in NH_4^+, so tudi ustrezne spojine podobne. Če so anioni manj polarizabilni, so talijeve spojine podobne kalijevim spojinam: TlOH je podobno kot KOH močna baza, Tl_2CO_3 in K_2CO_3 sta topna v vodi. Spojine talija(1+) so zelo strupene.

Kljub temu, da so omejeni elementi bolj redki, pa je nekaj njihovih spojin, ki so pomembne in se uporabne. Galijev arzenid GaAs se uporablja za LED diode. $MgGa_2O_4$ je briljantna zelena barva v kserografiji. In_2O_3 in Tl_2O se uporabljata v steklarski industriji medtem, ko TlBr in TI prepuščata IR svetlobo.

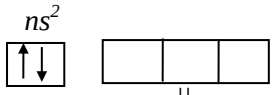
19 II. glavna skupina periodnega sistema

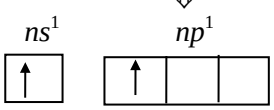
Ta skupina obravnava elemente: berilij, magnezij, kalcij, stroncij in barij. Te elemente pogosto imenujemo zemeljskoalkalijske elemente, ker so kemiki nekoč vse nekovinske snovi netopne v vodi in stabilne pri segrevanju imenovali »zemlja« tj. predvsem snovi MgO in CaO, poleg tega so te snovi kazale izrazite alkalne reakcije.

Elementi II. skupine periodnega sistema so kovine in tvorijo pretežno ionske vezi.

Elektronska konfiguracija osnovnega stanja je:

- osnovno stanje:





- vzbujeno stanje:

Pri beriliju pride do promocije elektrona v *p*-orbitalo. Nastaneta dve *sp*–hibridni orbitali, ki sta usmerjeni pod kotom 180°. Zaradi tega ni možna vezava dveh berilijevih atomov v molekulo.

Pri ostalih elementih II. skupine prevladuje kovinska vez, ki pri Mg ni posebej močna, ker sta udeležena v vezavi le dva elektrona. Od Ca dalje se lahko vključijo v vezavo tudi *d*-elektroni in kovinska vez postane močnejša (višja tališča).

Preglednica 19.1: Elektronske konfiguracije elementov II. glavne skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska kofiguracija
berilij	Be	4	$[He]2s^2$
magnezij	Mg	12	$[Ne]3s^2$
kalcij	Ca	20	$[Ar]4s^2$
stroncij	Sr	38	$[Kr]\ 5s^2$
barij	Ba	56	$[Xe]6s^2$

19.1 Oksidacijska stanja, značilnost vezi ter velikosti atomov in ionov

Oksidacijsko število +2 ter kationa M^{2+} in njegova hidratirana oblika $M^{2+}(aq)$ prevladujeta v kemiji II. skupine. Iz Haber-Bornovega cikla je v vseh primerih elementov skupine razvidno, da je endotermnost nastanka ionov M^{2+} več kot uravnotežena s sorazmerno veliko mrežno energijo. Veliki ionizacijski energiji berilija in magnezija se kažeta v težnji nastajanja kovalentne vezi v spojinah. Ostale kovine elementov II. skupine tvorijo predvsem ionske vezi.

Kovine II. skupine reagirajo kot reducenti, kot kažejo njihovi veliki standardni elektrodni potenciali. Le berilij ni močno elektropozitiven (E^o = –1,85 V), ker ima majhen atom in težko odda elektron. Razmeroma majhni ioni Mg^{2+} in Ca^{2+} so hidratirani.

Iz vodnih raztopin njihove soli pogosto izkristalizirajo kot heksahidrati. Majhni ioni z visokim nabojem imajo močno električno polje. Zaradi majhne velikosti iona Be^{2+} in zaradi tega velike polarizacijske moči, reducira berilij alkalijske raztopine. Pri tem natane tetrahidroksidoberilatni ion in sprošča se vodik:

$$Be(s) + 2OH^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$$

Gonilna sila za to reakcijo je velika jakost vezi med Be^{2+} in ioni OH^-. Berilij je strupen, ker lahko zamenjuje Mg v nekaterih encimih. Atomski in ionski radiji elementov II. skupine se večajo z relativno atomsko maso. Kationi so bistveno manjši od ustreznih atomov zaradi prazne zunanje lupine. Velikost ionov vpliva na strukture spojin. MgF_2 z razmerjem velikosti ionov $r(Mg^{2+})/r(F^-) = 0{,}44$ ima rutilno zgradbo, medtem ko ima CaF_2 razmerje radijev $r(Ca^{2+})/r(F^-) = 0{,}69$, kar je pogoj za fluoritno strukturo.

Berilij ima razmeroma majhen ionski radij in visoko ionizacijsko energijo 1748 kJ/mol, zato zanj niso značilne ionske spojine. Podobno kot se kemizem prvega elementa F, O, N, C in B v posameznih skupinah razlikuje od kemizma ostalih elementov skupine, se v II. skupini od ostalih elementov skupine razlikuje berilij. Tudi v spojinah z močno elektronegativnimi elementi, BeO, BeS, BeF_2, so vezi pretežno kovalentne. V kislih vodnih raztopinah pa je obstojen močno hidratiziran ion $Be^{2+}(aq)$. Večina berilijevih spojin je kovalentnih.

Preglednica 19.2. Fizikalne lastnosti elementov II. glavne skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij nm	Gostota g/cm^3	Tališče ^{o}C	Vrelišče ^{o}C
berilij	0,113	0,030	1,86	1280	2970
magnezij	0,160	0,060	1,74	650	1100
kalcij	0,196	0,094	1,55	810	1439
stroncij	0,213	0,110	2,60	800	1366
barij	0,219	0,129	3,60	850	1737
radij	-	0,152	5,00	960	-

Z naraščanjem atomskih radijev padajo v skupini privlačne sile med atomi. Od kalcija naprej se večajo sile med atomi, zaradi vključevanja *d*-elektronov v vezavo. To se pozna pri zvišanju temperatur tališč in vrelišč pri elementih od magnezija navzdol (od Mg proti Ca).

Vse elemente II. skupine pridobivamo z elektrolizo iz taline halogenidov. Kovine izpodrivajo vodik iz kislih raztopin ($E_o < 0$) in tudi iz vode.

Preglednica 19.3: Energije ionizacije, elektronegativnosti, standardni potenciali, elektronske afinitete in ionske moči elementov II. skupine

Element	Energija ionizacije kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* V	Elektronska afiniteta kJ/mol	Ionska moč e/r
berilij	1748	1,5	–1,85	241	6,6
magnezij	1443	1,2	–2,37	231	3,3
kalcij	1140	1,0	–2,87	156	1,8
stroncij	1059	1,0	–2,89	119	1,2
barij	959	0,9	–1,91	52	1,0
radij	990	0,9	-	-	-

$$^*X^{2+} + 2e^- \rightleftarrows X$$

19.2 Nahajališča in pridobivanje berilija

Masni delež berilija v naravi je okoli $1{,}9 \cdot 10^{-9}$ %. Nahaja se v silikatih: v berilu, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, fenakitu, $Be_2(SiO_4)$ in evklazu, $BeAl(SiO_4)(OH)$. Zeleno obarvan beril (smaragd) vsebuje nečistoče kroma, medtem, ko modro obarvan beril (akvamarin) vsebuje še nekaj železa.

Kovinski berilij pridobivamo z elektrolizo taline s sestavo $2BeO + 5BeF_2$ pri temperaturah nad 1285 ^{o}C oziroma z redukcijo:

$$BeF_2 + Mg \rightarrow Be + MgF_2$$

Berilij je jeklenosive barve, je trd in korozijsko odporen ter pri sobni temperaturi krhek. Pri višji temperaturi ga je možno taniti oziroma valjati. Njegova najpomembnejša fizikalna lastnost je, da prepušča žarke γ in nevtrone. Zato se uporablja v reaktorski tehniki.

Na površini berilija se naredi tanka plast oksida, ki ga ščiti pred nadaljnjo oksidacijo. Raztaplja se v kislinah, ki niso oksidanti, kot pr. HCl, H_2SO_4. Raztaplja se v bazah. Oksid berilija je amfoter kot Al_2O_3.

Berilij se uporablja kot konstrukcijski material za atomske reaktorje. Je zelo dober toplotni prevodnik. Znane so zlitine berilija z bakrom, ki so dobri toplotni prevodniki. 3 % berilija poveča toplotno prevodnost bakra 7x. Zlitine z aluminijem se uporabljajo v vojnem letalstvu in raketah. Poleg tega se bakru tudi izjemno izboljšajo mehanske lastnosti. Berilij je šest krat bolj trden kot jeklo. Pomemben je tudi za izdelavo rentgenskih oken, ker prepušča rentgenske žarke. Je zelo strupen, ker nadomešča magnezij v telesu in povzroča zastrupitev z berilijem - berilozo.

19.3 Nahajališča in pridobivanje magnezija, kalcija, stroncija in barija

Zemeljskoalkalijski elementi so v naravi sorazmerno razširjeni. Masni delež magnezija je okoli 1,3 %, kalcija 2,8 %, stroncija $3 \cdot 10^{-2}$ % in barija okoli $5 \cdot 10^{-2}$ %.

Magnezij in kalcij sta v mineralih: karnalitu, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, olivinu $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, serpentinu $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)H_2O$, enstatitu $Mg[SiO_3]$, grenki soli, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Najpomembnejša spojina na svetu, ki vsebuje Mg, je klorofil, ki veže svetlobo in zaradi fotosinteze omogoča življenje. Kalcij se nahaja v dolomitu, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, kalcitu, $CaCO_3$, sadri, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, v lupinah školjk, v koralah kot $CaCO_3$ ter v apatitu $Ca_5(PO_4)_3F$.

Stroncij se nahaja v mineralih celestinu, $SrSO_4$, in stroncianitu, $SrCO_3$. Pomembna minerala, ki vsebujeta barij, sta barit, $BaSO_4$, in viverit, $BaCO_3$. Elementarni magnezij se pridobiva z elektrolizo brezvodnega magnezijevega klorida, ki se mu doda nekaj NaCl za povečanje prevodnosti ter nekaj kalcijevega klorida, ki poveča gostoto taline in omogoča, da pridobljeni magnezij plava na talini.

Brezvodni $MgCl_2$ se dobi z redukcijo magnezijevega oksida z ogljikom pri 700 ^oC v pretoku klora:

$$MgO + C + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + CO$$

Možnih j še nekaj uporabnih postopkov kot npr.:

$$MgCl_2(s) + 2K(s) \rightarrow 2KCl(s) + Mg(s)$$

In bolj sodoben postopek ferosilicijev postopek:

$$2CaCO_3 \cdot MgCO_3\,(\text{dolomit}) + FeSi \rightarrow Fe + Ca_2SiO_4 + Mg(l) + 4CO_2(g)$$

Kalcij in stroncij se pridobivata z elektrolizo taline klorida, medtem ko se pridobiva barij z elektrolizo vodne raztopine klorida. Pri tem se uporablja živosrebrna katoda. Z destilacijo amalgama se barij loči od živega srebra.

$$CaCl_2(l) \rightarrow Ca(l) + Cl(g)$$

Radij je izolirala Marija Sklodowska (M.S.) iz uranove rude, uranovega oksida (§21.4). Uporabila je 7 ton uranove ruda iz Sudetov – Češka, da je pridobila 1 g elementa radija (Ra), ki je zelo radioaktiven:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Ra(g)$$

Zaradi obsevanja z gama žarki je (M.S.) umrla za levkemijo. Njen laboratorijski dnevnik je tako radioaktiven, da je neuporaben.

Radij emitira alfa žarke (α) in gama žarke (γ). Radij se je po odkritju uporabljal za obsevanje rakastih tvorb in npr. pri premaznih-barvah za urine kazalce, ker je ponoči osvetljeval številke na uri.

19.4 Najpomembnejše fizikalne in kemijske lastnosti elementov II. skupine

Elementi II. skupine so trši kot kovine I. skupine, ker imajo dva valenčna elektrona. Podobno kot pri elementih prve skupine določa redukcijske lastnosti kemizem skupine. Intenzivne so reakcije s kisikom in klorom:

$$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$$
$$Ca(s) + Cl_2(g) \rightarrow CaCl_2(s)$$

Magnezij je lahek element (ρ = 1,74 g/cm^3) srebrno belega sijaja. Na zraku pomotni. Se da dobro kovati in taniti v tanko pločevino. Slabše prevaja električni tok od bakra in aluminija.

Na zraku je obstojen, ker se zaščiti s tanko plastjo oksida, ki je kemično in mehansko odporen. Sicer na zraku zgori s svetlečim plamenom in se zato uporablja v pirotehniki in za osvetlitev pri fotografiranju.

Zelo pomembna je njegova sposobnost, da reducira. Je močan reducent. Pri povišani temperaturi reducira tudi zelo stabilne okside kot SiO_2. Ta je pomemben pri pridobivanju manj elektropozitivnih elementov, kot so: Ti, V, Al, U, Zr, Be, in Hf

Dva primera z Mg in Ca sta navedena:

$$2Mg(s) + TiCl(g) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl(l)$$
$$5Ca(l) + V_2O_5(s) \rightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$

Z hladno vodo reagira zelo počasi, vodna para reagira z magnezijem hitreje. V kislinah se dobro topi.

Vse kovine te skupine razen berilija reducirajo vodo in razredčene kisline do vodika:

$$Mg(s) + H_2O(l) \rightarrow MgO(s) + H_2(g)$$
$$Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Kalcij, stroncij in barij pri segrevanju reducirajo vodik:

$$Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$$

Segrete kovine reducirajo tudi dušik do nitridov:

$$3Mg(s) + N_2(g) \rightarrow Mg_3N_2(s)$$

Magnezij gori celo v CO_2, zato gorečega magnezija ne moremo gasiti s CO_2!

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$$

Najpomembnejša uporaba magnezija je sinteza aluminijevih zlitin, ki so mehansko odporne in se zaradi relativno majhne specifične teže uporablja v letalski industriji. Zanimive so zlitine z visoko vsebnostjo Mg, do 90 % ostalo so Al, Zn, Cu in Si. Te zlitine so kemijsko zelo odporne, celo proti HF. Zlitina 98 % Mg in 2 % Mn je trajno odporna proti vodi. Magnezij uporabljamo pri katodni zaščiti železa, glej § 10.7. Pri tem gre za postopek zaščite dragih železnih konstrukcij in ladij pred korozijo. Postopek izkorišča velik redukcijski potencial magnezija. Poleg tega gori magnezij s svetlim in izjemno vročim plamenom, zato se ga uporablja v zažigalnih bombah z veliko rušilno močjo in termično energijo.

Uporabljamo ga tudi za pridobivanje manj elektropozitivnega titana po Krollovem postopku, ki poteka v argonu:

$$2Mg(s) + TiCl_4(l) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(s)$$

19.5 Hidridi

Preglednica 19.4: Nekatere lastnosti hidridov elementov II. skupine

Spojina	Polarnost vezi /relativni naboj na vodiku/	Struktura	Sinteza	$\Delta H_{tvorbena}$ kJ/mol
BeH_2	–0,17	hidridni mostovi	$BeCl_2 + AlH_3$	-
MgH_2	–0,22	hidridni mostovi	$MgCl_2 + LiAlH_4$	-
CaH_2	–0,27	ionske mreže	iz elementov	–194,8
SrH_2	–0,29	ionske mreže	iz elementov	–177,2
BaH_2	–0,31	ionske mreže	iz elementov pri 260 ^oC	–173,0

Berilijev hidrid ne nastane direktno iz elementov. Je polimeren in zanj je karakteristična trojedrna vez oziroma vez treh centov, kot jo poznamo iz III. skupine elementov. Berilijev hidrid dobimo iz klorida z aluminijevim hidridom:

$$3BeCl_2 + 2AlH_3 \rightarrow 3BeH_2 + 2AlCl_3$$

Ostali imajo ionski značaj. Pripravimo jih direktno iz elementov:

$$Ba(s) + H_2(g) \rightarrow BaH_2(s)$$

Zaradi ionskega značaja reagira hidrid z vodo do vodika:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$$

Vsi hidridi elementov II. skupine so zelene barve in so trdne snovi, kar kaže, da so polimerni oziroma ionski hidridi. Hidridi Ca, Sr, Ba so termično stabilne eksotermne spojine. Imajo ionsko strukturo in jih lahko elektroliziramo v talini LiCl-KCl. Pri tem se vodik izloči na anodi. Vsi hidridi so močni reducenti, na zraku gorijo in z vodo hidrolizirajo po enačbi:

$$MH_2 + 2HOH \rightarrow M(OH)_2 + 2H_2$$

Berilijev in magnezijev hidrid sta sorodna borovim hidridom in aluminijevemu hidridu glede na upadanje jakosti ionske vezi ob naraščajočih atomskih radijih.

19.6 Oksidi in hidroksidi

BeO je podoben Al_2O_3 in je v vodi slabo topen. Vsi ostali oksidi elementov II. vertikale reagirajo z vodo in prehajajo v hidrokside: $MO + H_2O = M(OH)_2$. Bazičnost oksidov elementov II. skupine narašča z naraščajočo polarnostjo vezi. $Be(OH)_2$ je še slabše topen kot $Al(OH)_3$. Topnost in bazičnost hidroksidov po vertikali navzdol naraščata v skladu z večjo stopnjo disociacije pri večjih ionskih radijih zemeljskoalkalijskih kovin.

Preglednica 19.5: Lastnosti oksidov elementov II. glavne skupine

Oksid	Tališče ^oC	Polarnost vezi relativni naboj na kisiku	Kislinsko – bazične lastnosti	$\Delta H_{tvorb.}$ kJ/mol
BeO	2547	–0,43	$Be(OH)_2$ - amfoteren baza	–610
MgO	2802	–0,50	$Mg(OH)_2$ -srednjemočna baza	–602
CaO	2580	–0,57	$Ca(OH)_2$ - močna baza	–635
SrO	2457	–0,59	$Sr(OH)_2$ -močna baza	–589
BaO	1923	–0,61	$Ba(OH)_2$ - močna baza	–555

Berilijev oksid dobimo iz elementov pri segrevanju berilija v kisiku ali pri termičnem razkroju karbonata oziroma hidroksida. Berilijev hidroksid nastane iz raztopin berilijevih soli z obarjanjem s hidroksidi in je amfoteren:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \xleftarrow{H_3O^+} Be(OH)_2 \xrightarrow{OH^-} [Be(OH)_4]^{2-}$$

Poznamo okside in perokside zemeljskoalkalijskih kovin, ki vsebujejo O^{2-} oziroma O_2^{2-} ione. V primeru berilija ni znan peroksid zaradi sorazmerno majhnega berilijevega iona (Be^{2+}). Med peroksidi je znan barijev peroksid (BaO_2), ki lahko reverzibilno odda in veže kisik.

Oksidi so bele barve in so trdne snovi. Dobimo jih s segrevanjem karbonatov oziromna hidroksidov:

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$$

Oksidi imajo visoka tališča npr. MgO nad 2800 °C, zato se uporabljajo kot ognjevzdržni material. Vsi oksidi, razen BeO, ki je amfoteren, so bazični. To je pomembno pri pridobivanju železa, ker CaO reagira s kislimi nečistočami rude SiO_2 ter tvori žlindro:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(s)$$

Kalcijev, stroncijev in barijev oksid reagirajo z vodo in tvorijo hidroksid:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

Gašeno apno se uporablja za uravnavanje pH zemlje oziroma za pripravo malte v gradbeništvu:

$$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq) \rightarrow Ca(HCO_3)_2(aq)$$

S prepihovanjem CO_2 skozi suspenzijo $CaCO_3$ v vodi nastane topni kalcijev hidrogenkarbonat.

19.6.1 Oksosoli

Topnost sulfatov močno pada po vertikali navzdol zaradi majhne hidratacije velikih ionov. Netopni $BaSO_4$ se uporablja za zaščito pred rentgenskimi žarki. $CaSO_4$ hidratizira kot $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in se razširi ter strdi (mavec). Uporablja se v različne namene. Dehidratacija sadre poteka preko naslednjih stopenj:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(\text{sadra}) \xrightarrow{120\,^oC} CaSO_4 \cdot 1/2H_2O(\text{mavec}) \xrightarrow{130\,^oC} CaSO_4(\text{brezvodni mavec}) \xrightarrow{500\,^oC} CaSO_4(\text{štukaturni mavec})$$
$$\xrightarrow{800\,^oC} CaSO_4\,(\text{hidravlični mavec}) \xrightarrow{1200\,^oC} CaSO_4\,(\text{mrtvo žgani mavec}) \xrightarrow{1500\,^oC} CaO_x(SO_4)_{1-x}\ (\text{bazični sulfat}).$$

Karbonati razpadajo od 400 °C ($MgCO_3$) do 900 °C ($CaCO_3$). Nitrati razpadejo do oksidov:

$$Mg(NO_3)_2(s) \rightarrow 2MgO(s) + 2NO(g) + O_2(g)$$

Kalcijev karbonat $CaCO_3$ je pomembna snov v sedimentnih kameninah iz krede v dolomitu. Uporablja se pri proizvodnji cementa in stekla. Marmor je kamenina iz $CaCO_3$, uporablja se v gradbeništvu kot okrasni kamen, npr. za oblaganje stavbenih pročelij. $CaCO_3$ je raztopljen v površinski vodi v obliki $Ca(HCO_3)_2$. S prevretjem vode se iz nje izloči $CaCO_3$, ki ga odstranimo:

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \rightleftarrows CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Barijeve soli dobimo z redukcijo netopnega $BaSO_4$ do sufida pri višji temperaturi ter nato z raztapljanjem sulfidov v kislinah. Barijev sulfat se zaradi velike molske mase uporablja kot dodatek k betonom v jedrskih reaktorjih, kjer zmanjša propustnost γ žarkov in pri rentgenskih preiskavah prebavnih poti pri ljudeh.

Izoborjen barijev sulfat je znan kot mineralna bela barva in v industriji papirja in kozmetike kot polnilo. V zmesi s cinkovim sulfidom ZnS pa se uporablja kot izjemna bela barva, imenovana »litopon«. Litopon dobimo z reakcijo raztopine barijevega sulfida in cinkovega sulfata:

$$Ba^{2+} + S^{2-} + Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow ZnS + BaSO_4$$

Z redukcijo barijevega sulfata z ogljikom dobimo topen sulfid, ki ga uporabimo za sintezo barijevih soli:

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow 4CO + BaS$$

$$BaS + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S$$

$$BaS + 2HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + H_2S$$

19.7 Karbidi

Karbide dobimo pri segrevanju CaO(s) pri 2000 ^oC s koksom. Kot anion nastopa v karbidih s trojno vezjo vezan ogljik (–C≡C–). Z vodo reagira v etin (acetilen), C_2H_2. Pomen etina bo narastel, ko bodo pošle rezerve naravnega plina:

$$CaO(s) + 3C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g)$$

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$$

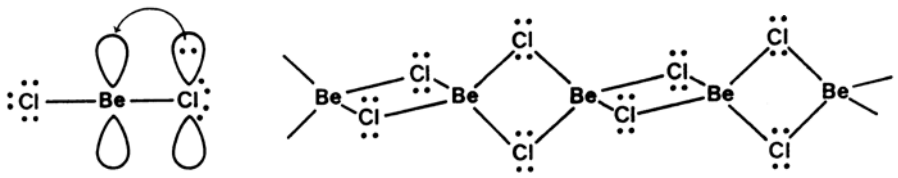
Elementi II. skupine karakteristično obarvajo plamen: Ca opečnordeče, Sr karminasto rdeče in Ba zeleno.

19.8 Halogenidi

Preglednica 19.6: Spojine elementov II. skupine s halogeni

BeF_2	$BeCl_2$	$BeBr_2$	BeI_2
MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgI_2
CaF_2	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaI_2
SrF_2	$CaCl_2$	$SrBr_2$	SrI_2
BaF_2	$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaI_2

Elementi II. Skupine tvorijo kompletno serijo dihalogenidov. Halogenidi berilija so zaradi večje elektronegativnosti berilija v primerjavi z ostalimi elementi skupine pretežno kovalentni. V plinasti fazi obstajajo linearne molekule BeX_2 (X = halogen), ki se stabilizirajo z donacijo neveznih elektronskih parov atomov halogenov v prazne orbitale berilija. V trdnih halogenidih je atom berilija koordiniran s štirimi atomi halogena in doseže maksimalno koordinacijo. V strukturi so BeX_4 -tetraedri povezani med seboj preko skupnih robov, razmerje med atomi je 1:2 oziroma $BeCl_2$, slika 19.1.



Slika 19.1: Shematski prikaz vezave BX_2 v plinasti fazi in v trdni fazi

Kompleksni anioni $[BeF_3]^-$ in $[BeF_4]^{2-}$ so stabilni, podobno kot halogenidi elementov III. glavne skupine $[AlF_6]^{3-}$, $[AlF_4]^-$, $[AlX_4]^-$; X = Cl, Br, I. Od tod podobnost med Be in Al.

Fluoridi so slabo topni. Zaradi majhnega ionskega radija F^- imajo veliko mrežno energijo, ki je s hidratacijo ne moremo nadoknaditi. Ostali halogenidi so dobro topni. Imajo večje ionske radije in zaradi tega manjšo mrežno energijo (veliki ionski radiji - šibke vezi).

Brezvodne halogenide dobimo z neposredno reakcijo iz elementov:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$$

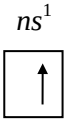
V nasprotju s halogenidi I. skupine so halogenidi II. skupine hidratizirani. Brezvodni $CaCl_2(s)$ je sušilno sredstvo. Kalcijev klorid uporabljamo tudi za posipavanje cest pozimi namesto soli, ker je manj agresiven do avtomobilske pločevine in cestišča ter manj obremenjuje okolje. Dobimo ga kot stranski produkt pri Solvayevem postopku pridobivanja sode. MgF_2 se uporablja za prevleke na lečah, ki potem manj odbijajo svetlobo.

20 I. glavna skupina periodnega sistema

Elementi I. skupine periodnega sistema litij, natrij, kalij, rubidij, cezij in francij so kovine. Te elemente običajno imenujemo s skupnim imenom alkalijske kovine. Izraz prihaja iz arabščine »al-quili«, kar pomeni bel pepel. Pepel rastlin vsebuje namreč opazne množine natrijevega oziroma kalijevega karbonata. Z izrazom »alkalen« označimo običajno snovi z močno bazičnimi lastnostmi.

Značilne elektronske konfiguracije atomov te skupine so ns^1, kjer je n število periode. Elementi I. glavne skupine so kovine in močni reducenti. Poleg tega so ti elementi enovalentni s pretežno ionsko vezjo.

Osnovno stanje:



Preglednica 20.1: Elektronske konfiguracije elementov I. skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
litij	Li	3	[He]$2s^1$
natrij	Na	11	[Ne]$3s^1$
kalij	K	19	[Ar]$4s^1$
rubidij	Rb	37	[Kr] $5s^1$
cezij	Cs	55	[Xe]$6s^1$
francij	Fr	87	[Rn]$7s^1$

Preglednica 20.2: Fizikalne lastnosti elementov I. skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij Nm	Gostota g/cm^3	Tališče ^{o}C	Vrelišče ^{o}C
litij	0,133	0,068	0,53	156	1336
natrij	0,157	0,098	0,97	97	880
kalij	0,203	0,133	0,86	62	760
rubidij	0,216	0,148	1,53	38	700
cezij	0,235	0,167	1,87	28	670
francij	-	-	-	< 28	-

Od vseh elementov skupine je francij (Fr) najmanj elektronegativen, kar se ujema z njegovim položajem v periodnem sistemu.

20.1 Oksidacijska stanja, značilnost vezi in velikost ionov in atomov

Kemijske in fizikalne lastnosti alkalijskih kovin so bolj enotne kot v kateri koli skupini periodnega sistema. Odstopa litij, ker je njegov atom majhen. Vsi so močni reducenti in v raztopinah tvorijo katione. Sorazmerno velik elektrodni potencial litija je posledica velike hidratacijske energije zaradi majhnega iona Li^+. Zaradi velike mrežne energije, ki je posledica majhnega radija Li^+ iona reagira litij z dušikom v Li_3N.

Poleg oksidacijskega števila 0 je v I. skupini pomembno še število +1. Majhna ionizacijska energija prvega elektrona je glavni vzrok, da v spojinah prevladujejo ioni M^+. Druga ionizacijska energije je izjemno visoka, zato je oksidacijsko stanje samo +1.

Preglednica 20.3: Fizikalne lastnosti elementov I. skupine

Element	Ionizacijska energija kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* V	$\Delta H_{\text{hidratacijska}}$ kJ/mol
Li	520	1,0	–3,05	–497
Na	495	0,9	–2,71	–389
K	418	0,8	–2,92	–305
Rb	403	0,8	–2,93	–280
Cs	375	0,7	–2,92	–247

$$^{*}X^{+} + e^{-} \rightleftarrows X$$

Vez med atomi je kovinska. Ker imajo elementi te skupine le en valenčni elektron, je ta vez šibka. To se odraža na nizkih tališčih. Kovinski značaj vezi se odraža v širokem razponu med tališčem in vreliščem. Atomski radiji so veliki, kar se odraža v nizki gostoti alkalijskih kovin. Alkalijske kovine so zelo reaktivne, zato jih hranimo v petroleju. Po svojem položaju v periodnem sistemu so najmočnejši reducenti med elementi, zato jih v elementarnem stanju pridobivamo v glavnem z elektrolizo iz taline kloridov.

20.2 Nahajališča in pridobivanje

Najpomembnejši vir litija sta minerala kastor $(Li,Na)(AlSi_4O_{10})$ in spodumen $(Li,Na)(Si_2O_6)$. Natrij je šesti in kalij sedmi najbolj razširjeni element v zemeljski skorji. Najpomembnejša kalijeva minerala sta karnalit $(KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}H_2O)$ in silvin (KCl). Najpomembnejši natrijev mineral je natrijev klorid (NaCl). Pridobivamo ga iz morske vode. V morski vodi je 30-krat manj kalija kot natrija, ker je manj topen in ga meteorske vode slabše spirajo iz zemeljske površine.

Zaradi velikih negativnih standardnih potencialov pridobivamo elemente I. skupine v industrijskem merilu v glavnem z elektrolizo talin. Litij se pridobiva z elektrolizo staljenega LICl pri 613 °C. Talini se doda običajno nekaj KCl za znižanje tališča. V primeru pridobivanja natrija in kalija uporabljamo kot elektrolit evtektično zmes NaCl/KCl pri 600 °C. Evtektična zmes je zmes dveh faz, ki ima vedno nižje tališče od tališča posameznih čistih faz.

Anoda je iz grafita, katoda je iz jekla:

$$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na(l) \qquad 2Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$$

Natrijev hidroksid pridobivamo z elektrolizo slanice:

Proces na katodi: $2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}(aq) + H_2$

Proces na anodi: $2Cl^{-}(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$

Natrijev hidroksid lahko pridobivamo tudi po karbonatnem postopku:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

Natrijev hidroksid uporabljamo pri: proizvodnji mila, v industriji barv, predelavi celuloze iz lesa, proizvodnji umetne svile, bombaža in čiščenju masti iz olj. Natrij je potreben za uravnavanje pretoka krvi v človeškem telesu, za prenose živčnih impulzov, aktivnost srca ter za določene prebavne funkcije. Natrija rastline ne potrebujejo. Zaradi tega prehrana izključno z rastlinami zmanjša vsebnost natrija v telesu.

Vsi elementi I. skupine so kovine in so mehki zaradi šibke kovinske vezi v kateri je udeležen samo en valenčni elektron. Kovine imajo nizka tališča. Natrij ima tališče pri 98 °C in se uporablja kot hladilno sredstvo v nekaterih jedrskih reaktorjih. Alkalijske kovine imajo zgradbo telesno centrirane kocke in ne najgostejšega sklada, zato imajo manjšo gostoto od aluminija. So močni reducenti, imajo negativni elektrodni potencial in lahko reducirajo npr. kisik, klor in CO_2:

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

$$4K + CO_2 \rightarrow 2K_2O + C$$

Pri reakciji alkalijske kovine z vodo se sprosti H_2, ki se v primeru kalija vžge. Redukcijski potencial kovin zadošča, da reducirajo amoniak:

$$Na(s) + 2NH_3(g) \rightarrow 2NaNH_2(s) + H_2(g)$$

Sinteza tetraetilsvinca, ki je bil antidetonator v bencinu, poteka ob redukciji z natrijem:

$$4Na(s) + Pb(s) + 4CH_3CH_2Cl(g) \rightarrow Pb(CH_3CH_2)_4(s) + 4NaCl(s)$$

Litij zgori z rdečim plamenom v oksid. V vodikovi atmosferi preide v hidrid. Hidridi so odlično sredstvo za hidriranje, npr.:

$$nLiH + EX_n \rightarrow nLiX + EH_n$$

($EX_n = BeCl_2, MgH_2, BF_2, AlCl_3, GaCl_3$). Litij se uporablja za litijeve baterije in za nekatere zlitine.

V baterijah se litij uporablja, ker se lahko oksidira do litijevih ionov v nevodnih sistemih, je lahek in daje relativno velike električne tokove. Izdela se lahko zelo majhne baterije z dolgo dobo delovanja za računalnike in srčne spodbujevalnike. Poleg tega se uporablja za akumulatorje, predvsem za električne avtomobile – hibridna vozila.

Cezij se zaradi izjemno nizke ionizacijske energije – ionizira ga že vidna svetloba-, uporablja za fotoelektrične celice, kjer svetlobni žarek inducira električni tok, ki lahko opravlja različne akcije, kot npr., aktiviranje alarmne naprave in še kaj.

Ostale zanimive uporabe teh elementov izkoriščajo njihove nuklearne lastnosti. Kalij 40 ima razpolovno dobo $1.3\ 10^{9}$ let:

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{40}_{20}Ca\ (89\%) \quad \text{in} \quad {}^{40}_{19}K \rightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{40}_{18}Ar\ (11\%)$$

Človeško telo vsebuje nekaj stotink grama kalija - 40, kar pomeni, da vsako sekundo razpade okoli 500 atomov $^{40}_{19}K$, nastali $^{40}_{18}Ar$ zapusti telo skozi kožo. S tem razpadom je možno določiti starost kateregakoli ostanka na zemeljski skorji, kot npr. hominoida »Lucy«, odkritega 1974. Relativno velika množina $^{40}_{18}Ar$ v atmosferi ($\approx 1\ \%$) je posledica opisanega razpada.

Natrij se topi v tekočem amoniaku, pri čemer nastane modra raztopina natrijevih kationov in solvatiranih elektronov. Ta raztopina prevaja električni tok kot kovine. Natrij se uporablja za proizvodnjo peroksida Na_2O_2 (za beljenje), za NaCN (proizvodnja zlata), za svetilke, ki uporabljajo rumeno svetlobo (Na pare).

Mnogo je bilo poizkusov, da bi izolirali najtežji alkalijski element francij (Fr), ki je bil v Mendeljejevem periodnem sistemu imenovan kot *eka-cesium*. Dobili so ga pri radiokativnem razpadu aktinija:

$$^{227}_{89}Ac \rightarrow {}^{223}_{87}Fr + {}^{4}_{2}He$$

Francij ima najkrajšo razpolovno dobo med elementi - 22 minut. Dokazali so ga tudi v naravi, kjer ga je v zemljini skorji permanentno le eno unčo (28.3 g). Po ekstrapolaciji tališča alkalijskih elementov:

Li (186 ^{o}C), Na (97,5 ^{o}C), K (62,3 ^{o}C), Rb (38,5 ^{o}C), Cs (28,5 ^{o}C)

bi moral biti francij pri sobni temperaturi tekoč.

20.3 Hidridi

Alkalijske kovine so tako močni reducenti, da lahko pri segrevanju reducirajo vodik:

$$2Na(s) + H_2 \rightarrow 2NaH(s)$$

Preglednica 20.4: Hidridi elementov I. glavne skupine

Hidrid	Polarnost vezi relativni naboj na vodiku	$\Delta H_{tvor.}$ kJ/mol
LiH	–0,49	–90,3
NaH	–0,50	–57,7
KH	–0,55	–60,6
RbH	–0,56	–50,1
CsH	–0,57	–83,2

Spojine z vodikom so hidridi. Vez v hidridih je ionska. Sintetiziramo jih direktno iz elementov (M = Li, Na, K, Rb, Cs):

$$2M + H_2 \rightarrow 2MH$$

V talini LiCl-KCl lahko hidride alkalijskih kovin elektroliziramo, pri tem se izloča vodik na anodi. Hidridi alkalijskih kovin so zelo močni reducenti, značilna je reakcija hidridnega iona s protonom.

$$H^- + H^+ \rightarrow H_2$$

Litijev hidrid uporabljamo za pripravo litijevega tetrahidridoaluminata ($LiAlH_4$) in litijevega tetrahidridoborata ($LiBH_4$), ki sta odlična reducenta pri laboratorijskih oziroma industrijskih sintezah:

$$4LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3LiCl$$

20.4 Oksidi peroksidi in superoksidi

Preglednica 20.5: Lastnosti oksidov elementov I. glavne skupine

Oksid	Tališče ^oC	Polarnost vezi relativni naboj na kisiku	Kislinsko - bazne lastnosti	$\Delta H_{tvorbena}$ kJ/mol
Li_2O	1727	–0,80	močna baza	–595
Na_2O	920	–0,81	močna baza	–415
K_2O	490	–0,85	močna baza	–403
Rb_2O	567	–0,86	močna baza	–330
Cs_2O	490	–0,87	močna baza	–318

Alkalijske kovine tvorijo trdne okside. Pri gorenju na zraku nastane lahko več vrst oksidov, Na_2O ter Na_2O_2 in NaO_2, ki v vodi hidrolizirata pri čemer nastane vodikov peroksid:

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

Kalijev superoksid veže CO_2 ob sproščanju kisika. Reakcija se lahko uporablja za čiščenje zraka v zaprtih prostorih npr. v podmornicah:

$$4KO_2(s) + 2CO_2(g) \rightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

Preglednica 20.6: Peroksidi in superoksidi elementov I. glavne skupine

Peroksidi	Superoksidi
Li_2O_2	-
Na_2O_2	NaO_2
K_2O_2	KO_2
Rb_2O_2	RbO_2
Cs_2O_2	CsO_2

Peroksidi so močni oksidanti in se uporabljajo za oksidativne razklope v talini.

20.5 Hidroksidi

Hidroksidi so ionske brezbarvne kristalne snovi, s formulo MOH. Vežejo vodo iz atmosfere. Raztopine so močno bazične, hidrolizirajo beljakovine in lahko povzročajo hude poškodbe roženice!! S kislinami tvorijo soli. Uporabljamo jih kot vir hidroksidnih ionov pri obarjanju, kompleksiranju in hidrolizi. Tehnično pomembna sta NaOH in KOH:

$Cu^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$
$Al^{3+}(aq) + 4OH^{-}(aq) \rightarrow [Al(OH)_4]^{-}(aq)$
$CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow CH_3CO_2^{-}(aq) + C_2H_5OH(aq)$
Pri teh reakcijah sodeluje hidroksidni ion kot Lewisova baza. NaOH se uporablja za hidrolizo maščob pri proizvodnji mil ter kot elektrolit v alkalnih baterijah, glej § 7.3 in § 10.8.1.

20.6 Hidratirani kationi in oksosoli

Ioni natrija in kalija (Na^+ in K^+) so pomembni v živih celicah. Ravnotežna koncentracija Na^+/K^+ v telesu regulira živčne impulze. Oksosoli alkalijskih kovin so v vodi topne in termično stabilne. Karbonati so topni in hidrolizirajo, zato so bazični:

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow OH^{-}(aq) + HCO_3^{-}(aq)$$

Zato lahko kot bazo uporabljamo karbonate Na_2CO_3. Karbonate uporabljamo v steklarski industriji. Li_2CO_3 se uporablja kot zdravilo proti depresiji. $NaHCO_3$, natrijev hidrogenkarbonat oddaja pri segrevanju CO_2 in je zato sestavina pecilnega praška:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Nitrati alkalijskih kovin pri segrevanju razpadejo v nitrate(III) in kisik:

$$NaNO_3(s) \rightarrow NaNO_2(s) + 1/2O_2(g)$$

Soli so v glavnem v vodi topne. Za kvantitativni dokaz alkalijskih kovin se uporablja plamenska reakcija. Litij obarva plamen rdeče, natrij rumeno in kalij vijolično. Tehnično pomembne oksosoli alkalijskih kovin so: Na_2CO_3, $NaNO_3$, K_2CO_3 in K_2SO_4.

20.7 Halogenidi

Halogenidi alkalijskih kovin MX tvorijo brezbarvne ionske kristale. Razen LiF, ki ima veliko mrežno entalpijo zaradi majhnih ionov Li^+ in F^-, so topni v vodi. Halogenidi alkalijskih kovin imajo tipične lastnosti soli in ne hidrolizirajo. Večinoma imajo strukturo NaCl. Izjema so cezijeve soli, ki imajo zaradi velikega iona Cs^+ strukturni tip CsCl, v katerem je koordinacija kationa osem in ne šest, kot v alkalijskih soleh s strukturnim tipom NaCl, slika 13.6. NaCl je pomembna snov za prehrano. Živčni signali so odvisni od transporta ionov Na^+. Krvna plazma vsebuje NaCl. LiI je v Li baterijah, ki se uporabljajo v žepnih kalkulatorjih in srčnih spodbujevalnikih. Spojine s halogeni so tehnično zelo pomembne, zlasti NaCl in KCl. NaCl se uporablja za sintezo industrijskih surovin: Na_2CO_3, NaOH, Na_2SO_4, Na_2SiO_3 in $Na_2B_4O_7$. Morska voda vsebuje okoli 3 % NaCl.

20.8 Pridobivanje Na_2CO_3

Pridobivamo ga lahko po dveh postopkih. Po starejšem Leblancovem postopku iz leta 1791:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2 \quad \text{(redukcija v talini)}$$

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

in danes po novejšem Solvayevem postopku, ki je optimiziran in izrabi stranske produkte sinteze:

$$CO_2(g) + NH_3(g) + NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(aq)$$

Pri teh pogojih netopen $NaHCO_3$ filtriramo ter kalciniramo:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

Vzporedne reakcije, ki povečajo izrabo stranskih produktov:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

KCl je mnogo manj topen v vodi in ga je manj v morski vodi. KOH pridobivamo z elektrolizo raztopine K_2SO_4, ki ga pridobivamo iz $MgSO_4$ in KCl:

$$MgSO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$$

KNO_3 pridobivamo iz $NaNO_3$ in KCl:

$$NaNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + NaCl$$

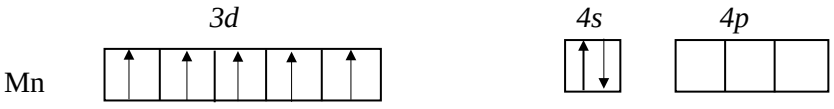
20.9 Splošne lastnosti prehodnih elementov

Pod imenom prehodni elementi razumemo elemente med II. in III. glavno skupino. Ti elementi se razlikujejo po številu elektronov v *3d*-, *4d*- in *5d*-orbitalah. Razen nekaterih izjem imajo vsi ti elementi v zadnjem energetskem nivoju po dva *ns* elektrona. Zaradi tega pozna večina prehodnih elementov oksidacijsko stanje +2. Ker elektroni notranjih lupin ne vplivajo na lastnosti posameznih elementov, so razlike med skupinami prehodnih elementov manj izrazite kot pri elementih glavnih skupin.

Prehodni elementi so kovine in se razlikujejo od kovin I. ter II. glavne skupine po večji gostoti, trdoti in višjem tališču. Druga karakteristična lastnost prehodnih elementov je, da tvorijo spojine z različnimi oksidacijskimi stanji. Mnoge spojine prehodnih elementov so paramagnetne in obarvane. Pomembna lastnost prehodnih elementov je, da lahko tvorijo koordinacijske spojine.

Vse omenjene lastnosti je možno v glavnem razložiti z elektronsko konfiguracijo njihovih atomov. Gostota, trdota in temperatura tališča najprej rastejo z leve proti desni v periodnem sisitemu, ker se povečuje število samskih elektronov v *d*-orbitalah, ki tvorijo večje število vezi s sosednjimi atomi in s tem v zvezi se poveča temperatura tališča. Pri nadaljnjem zapolnjevanju *d*-orbital se zmanjšuje število samskih elektronov, ki tvorijo vezi s sosedi in posledično mehanska trdota in tališče.

Pri prehodu elementov z leve strani periodnega sistema na desno se tudi veča maksimalno oksidacijsko število le-teh ter s tem v zvezi tudi ostala možna oksidacijska stanja. Pri manganu so *d*-orbitale zapolnjene s petimi samskimi elektroni. V primeru ostalih elementov periode tj. Fe, Co, Ni, Cu, Zn se z dodajanjem novih *d*-elektronov zmanjšuje število samskih elektronov in tudi maksimalno oksidacijsko število:



Tako ima železo v *d*-orbitalah skupno šest elektronov, vendar od tega le štiri samske. Ti štirje elektroni in dva *4s*-elektrona, kar je skupno 6 elektronov, omogočajo maksimalno oksidacijsko število +6:

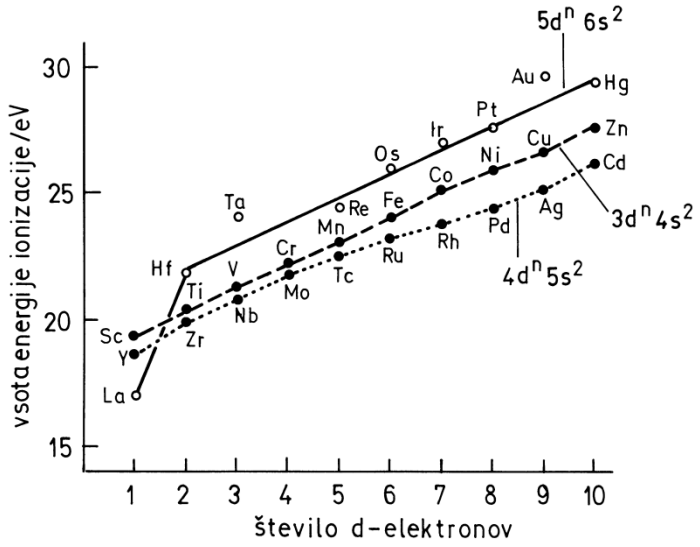


To oksidacijsko število nastopa pri železu zelo redko. Pomemben faktor je vpliv oddaljenosti jedra na stabilost valenčnih elektronov. Z zapolnjevanjem *d*-orbital ostane lupina ista, vendar se naboj jedra močno povečuje. Povečuje se tudi privlačna sila med jedrom in elektroni. Zato se ti elektroni vse težje udeležujejo v kemijskih vezeh. Zato pri železu zelo težko nastanejo spojine z oksidacijskim številom +6.

Pri elementih, ki v periodnem sistemu ležijo pod železom in imajo analogno elektronsko konfiguracijo, so *d*-orbitale in *s*-orbitale znatno bolj oddaljene od jedra. Elektroni so slabše vezani na jedro in se lažje angažirajo v kemijskih vezeh. Tako npr. lahko osmij uporabi vseh šest elektronov, ne samo to, poznamo tudi spojine osmija z oksidacijskim številom +8.

20.9.1 Stabilnost *ns*-elektronov

Pojav povečanja stabilnosti *ns*-elektronov pri elementih šeste periode je možno videti iz slike 20.1, ki prikazuje ionizacijo *ns*-elektronov pri elektronskih konfiguracijah $3d^n4s^2 \rightarrow 3d^n$, $4d^n5s^2 \rightarrow 4d^n$ in $5d^n6s^2 \rightarrow 5d^n$



Slika 20.1: Ionizacijske energije ns^2 elektronov prehodnih elementov v četrti, peti in šesti period

Iz slike je razvidno, kako se stabilnost *ns*-elektronov postopno povečuje v skladu s povečanjem naboja jedra po 4. periodi od Sc do Zn in po 5. periodi od Y do Cd. Presenečа pa velik skok v stabilnosti *6s*-elektronov v šesti periodi po vstopu lantanoidov v periodni sistem. Sodeč po sliki so najbolj stabilni *s*-elektroni v šesti periodi, tj. *6s*-elektroni. Na drugem mestu so elektroni v četrti periodi in najmanj so stabilni elektroni v peti periodi. To izrazito stabilnosti *ns*-elektronov v šesti periodi običajno izrazimo z akronimom *'inertni s^2-elektronski par'*.

Povečana stabilnost *6s*-elektronov se pojavi potem, ko se naboj jedra med polnjenjem 4*f*-orbital močno poveča, pri tem pa 4*f*-orbitale ne prodirajo globlje v notranje lupine. Težišče naboja 4*f*-orbital ostane zunaj notranjih lupin in zato te orbitale ne senčijo *6s*-elektronov pred povečanim nabojem jedra. *6s*-elektroni postanejo zato pri povečanem naboju jedra po vstopu lantanoidov v periodni sistem bolj vezani. Poveča se njihova stabilnost, tj. zviša se ionizacijska energija, kar se vidi tudi iz slike 20.1.

Zaradi tega, ker je ta pojav povezan z vstopom lantanidov v periodni sistem in ker se zaradi njega radij lantanoidov z večanjem vrstnega števila *Z* zmanjšuje, imenujemo ta pojav kot *'lantanoidna kontrakcija'*, § 21.3, preglednica 21.5.

Zaradi močnejšega privlaka *6s*–elektronov s strani jedra in zaradi tega kontrakcije polmera atomov, pride vzporedno s tem pojavom do povečanja ionizacijske energije, elektronegativnosti, gostote in zvišanja tališča elementov, glej npr. preglednici 22.2 in 22.3.

Omenjen pojav je tudi glavni razlog za zmanjšano stabilnost višjih oksidacijskih stanj elementov 6. periode: Bi^{+5}, Pb^{+4} in Tl^{+3}. Pri omenjenih oksidacijskih stanjih teh elementov so udeleženi 6*s*-elektroni, ki so zaradi stabilizacije močneje vezani na jedro kot 6*p*-elektroni.

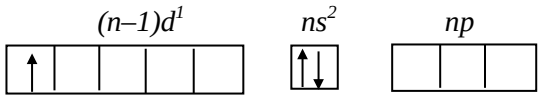
21 III. stranska skupina periodnega sistema

V III. stranski skupini periodnega sistema so elementi skandij, itrij, lantan in aktinij z elektronsko konfiguracijo $(n\text{-}1)d^1ns^2$. So po večini trivalentne kovine. Kemijska vez v njihovih spojinah je pretežno ionska.

Preglednica 21.1: Elektronska konfiguracije elementov III. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska kofiguracija
skandij	Sc	21	[Ar] $3d^1\ 4s^2$
itrij	Y	39	[Kr] $4d^1\ 5s^2$
lantan	La	57	[Xe] $5d^1 6s^2$
aktinij	Ac	89	[Rn] $6d^1\ 7s^2$

- elektronska konfiguracija:



21.1 Značilnosti elementov

Elementi III. stranske skupine periodnega sistema so po svoji elektronski strukturi elementi *d*-bloka. V tej skupini obravnavamo tudi lantanoide (14 elementov) pri katerih se polni 4*f*-podlupina. Lantanoidi in aktinoidi so elementi *f*-bloka elementov periodnega sistema. Ker sta radij lantana in itrija primerljiva z radijem lantanoidov, bo tudi kemizem teh elementov podoben. Elementi III. stranske skupine in lantanoidi so v kemijskih lastnostih sorodni, čeprav se v elektronski strukturi razlikujejo. Aktinoidi se od lantanoidov v kemijskih lastnostih močno razlikujejo, kljub sorodni elektronski strukturi. Aktinoidi so po svojih atomskih številih na koncu periodnega sistema in imajo najtežja jedra. Njihova najbolj značilna lastnost je labilnost njihovih jeder in s tem povezan pojav radioaktivnosti ter jedrskega razpada.

Preglednica 21.2: Fizikalne lastnosti elementov III. stranske skupine

Element	Kristalna zgradba	Gostota g/cm^3	Kovinski radij nm	Ionski radij nm	Tališče ^{o}C	Vrelišče ^{o}C
skandij Sc	heksagonalni najgostejši sklad	3,0	0,162	0,081	1539	2730
itrij Y	heksagonalni najgostejši sklad	4,47	0,180	0,093	1509	2927
lantan La	heksagonalni najgostejši sklad	6,17	0,187	0,115	920	3490
aktinij Ac	-			0,118	1050	

Preglednica 21.3: Ionizacijske energije, elektronegativnosti in standardni potenciali elementov III. stranske skupine

Element	Energija ionizacije kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial (E^o) V	
Sc	625	1,3	Sc^{3+}/Sc	–2,08
Y	688	1,2	Y^{3+}/Y	–2,37
La	533	1,1	La^{3+}/La	–2,52
Ac	-	1,1		

21.2 Pridobivanje in kemijske lastnosti

Elemente te skupine Sc, Y in La pridobivamo z elektrolizo ali metalurško. V naravi jih najdemo skupaj z lantanoidi v silikatnih mineralih. Po kemijski reaktivnosti so podobni zemeljskoalkalijskim kovinam. Bogata nahajališča lantanoidov so redka. Najpomembnejši mineral je monacit (Ln,Th)[(P, Si)O_4], ki vsebuje poleg lantana v manjših količinah še druge redkozemeljske elemente.

Glede na relativno visoke standardne potenciale morajo biti elementi te skupine aktivni. Dejansko z vodo intenzivno reagirajo, vendar so hidroksidi v vodi netopni:

$$2M(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 2M(OH)_3(s) + 3H_2(g)$$

Z naraščanjem vrstnega števila se topnost hidroksidov povečuje. Večji ionski gradniki v mreži zmanjšujejo mrežno energijo in povečuje se topnost:

$$Sc(OH)_3 \quad K_{sp} = 1 \cdot 10^{-27}$$

$$Y(OH)_3 \quad K_{sp} = 1 \cdot 10^{-22}$$

$$La(OH)_3 \quad K_{sp} = 1 \cdot 10^{-19}$$

Elementi te skupine so nagnjeni k temu, da tvorijo v vodnih raztopinah katione z oksidacijskim številom +3. Njihove spojine imajo v glavnem ionski značaj. Ioni so brezbarvni in paramagnetni. Oksidi nastanejo pri gorenju na zraku oziroma z dehidratacijo hidroksidov:

$$2M(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow M_2O_3(s)$$

$$2M(OH)_3(s) \rightarrow M_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

Hidridi elementov III. skupine: ScH_3, YH_3, LaH_3 niso strogo stehiometrični. Po kemijski reaktivnosti so zelo podobni hidridom zemeljskoalkalijskih kovin:

$$LaH_3 + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + La(OH)_3$$

Preglednica 21.4: Oksidi in hidroksidi elementov III. stranske skupine

Oksid	Polarnost vezi relativni naboj na kisiku	Lastnosti hidroksidov
Sc_2O_3	–0,37	$Sc(OH)_3$ šibka baza
Y_2O_3	–0,39	$Y(OH)_3$ srednja baza
La_2O_3	-	$La(OH)_3$ močna baza
Ac_2O_3	-	$Ac(OH)_3$ močna baza

Vsi oksidi so brezbarvni in termično obstojni ter imajo tališča nad 2500 °C. Oksidi reagirajo z vodo in dajo hidrokside, ki so slabo topni. Podobni so $Al(OH)_3$. Bazičnost oksidov narašča po vertikali navzdol. So bolj bazični kot oksidi III. glavne skupine: galija, indija in talija:

$$M_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2M(OH)_3$$

Trihalogenidi tipa MX_3 so dobro topni, tvorijo kristalohidrate, ki pri segrevanju hidrolizirajo in prehajajo v okside. Stabilnost halogenidov proti hidrolizi po vertikali navzdol narašča.

21.2.1 Skandij

Skandij je razširjen podobno kot arzen. Kljub temu ga obravnavamo kot redek element, ker so njegova nahajališča v glavnem raztresena in ga ne najdemo v večjih količinah. Najbolj znan mineral je thorveitit ($Sc_2Si_2O_7$). Pridobivamo ga z elektrolizo taline skandijevega(III) klorida na cinkovi katodi. Elementarni skandij burno reagira z vodo:

$$2Sc(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Sc(OH)_3(s) + 3H_2(g)$$

21.2.2 Itrij in lantan

Itrij najdemo v naravi v mineralu ksenotimu (YPO_4), lantan pa v mineralu monacitu. To je fosfat s približno sestavo $(Ce,La,Nd,Pr)PO_4$. Pridobivamo ju z elektrolizo taline klorida ali z redukcijo brezvodnega klorida z natrijem. Kovinski lantan je sive barve in na zraku hitro reagira ter daje oksid.

21.3 Lantanoidi

Lantanoide pridobivamo iz monacitnega peska $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$, ki vsebuje lahko tudi do 15% torija. Zmleto rudo – monacitni pesek, se razklopi s koncentrirano H_2SO_4. Dobljena zmes vsebuje netopne sulfate lantanoidov, sulfate torija, fosforjevo(V) kislino in prebitek žveplove(VI) kisline. Po odstranitvi žveplove in fosforjeve kisline se preostala zmes (kaša) topi v hladni vodi. Pri tem se raztopijo sulfati lantanoidov in torija. Iz raztopine sulfatov se lantanoide izloči z oksalno kislino. Oksalat torija $Th(C_2O_4)_2$ se nato odstrani z $(NH_4)_2C_2O_4$, ki tvori topen oksalaten kompleks torija. Lantanoidne okside dobimo s termičnim razkrojem oksalatov na zraku:

$$M_2(C_2O_4)_3 \rightarrow M_2O_3 + 3CO_2 + 3\,CO$$

Okside lantanoidov ponovno raztapljamo v H_2SO_4 in dodamo natrijev sulfat. Na ta način ločimo Sc, La in lažje lantanoide do gadolinija, ki se izločijo kot dvojni sulfati, $Na_3M(SO_4)_3$. V raztopini ostanejo poleg itrija Y še težji lantanoidi. Iz oborine dvojnih sulfatov se z dodatkom vročega hidroksida dobijo hidratizirani oksidi. Z razredčeno HNO_3 raztopimo okside vseh lantanoidov prve skupine razen cerijevega oksida, ki se topi v koncentrirani HNO_3.

Lantanoide ločimo med seboj običajno z ionskimi izmenjevalci – sulfatiziranimi polistireni. Protoni SO_3H-skupin se zamenjujejo z lantanoidnimi ioni:

$$SO_3H\text{-smola}(s) + Ln^{3+}(aq) \rightleftarrows Ln\text{-smola} + 3H^+$$

Pri vhodu v kolono se bo najprej vezal La^{3+} in nato po vrsti vsi ostali ioni. Najmočneje se veže La^{3+} in najslabše Lu^{3+}. Manjši ioni so močneje hidratirani. Na dnu kolone se vežejo ioni z manjšim radijem-slabše vezani ioni zaradi večjega hidratacijskega 'plašča' okoli ionov. Ione lantanoidov nato izpiramo iz kolone s slabimi kislinami, kot so citronska kislina in druge, pri tem nastanejo kompleksi z ioni lantanoidov.

Elementarne lantanoide pridobivamo zaradi njihovega sorazmerno visokega standardnega potenciala z redukcijo talin ali redukcijo brezvodnega klorida z natrijem oziroma kalcijem ali z redukcijo brezvodnega fluorida z magnezijem pri temperaturah višjih od 1000 ^oC.

Kovinski lantanoidi so sive barve in kristalizirajo večinoma v najgostejšem heksagonalnem skladu. So reaktivni in močno elektropozitivni s standardnimi potenciali (E^o) za reakcijo:

$$Ln^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Ln$$

so od –2,48 V za lantan (La) do –2,25 V za lutecij (Lu). Na zraku zgorijo v okside. Reagirajo z večino nekovin in tvorijo zlitine. Energija ionizacije pada z vrstnim številom. Kljub temu, da so ionizacijske energije za tretji elektron relativno velike, nastanejo brez večjih težav kationi z oksidacijskim številom +3. Velika energija hidratacije nadoknadi energijo, potrebno za nastanek ionov.
Elektronska kofiguracija lantanoidov je $4f^n6s^2$. Med seboj se razlikujejo v elektronski konfiguraciji predzadnje *4f*-lupine. Atomski in ionski radiji padajo: *'pri atomskih radijih vseh elementov, ki sledijo lantanu v periodnem sistemu, se opazi lantanoidna kontrakcija'*. Elektronegativnost z atomsko maso

lantanoidov narašča. Težji lantanoidi so bolj podobni itriju, lažji pa lantanu. Lantanoidi so si med seboj zelo podobni.
Ločimo jih na osnovi različnih lastnosti spojin v različnih valenčnih stanjih, oziroma na osnovi razlike v topnosti spojin (s frakcionirano kristalizacijo), z ionsko izmenjavo in z ekstrakcijo. Oksidacijska števila lantanoidov so odvisna od elektronske konfiguracije.
Najpogostejše oksidacijsko število je +3. Sicer imajo Ce, Pr, in Tb tudi oksidacijsko število +4, Sm, Eu, Tm in Yb pa imajo poleg oksidacijskega števila +3 še oksidacijsko število +2. Ti oksidacijski števili sta posledica stabilnih elektronskih konfiguracij $4f^0$(Ce^{4+}), $4f^7$(Eu^{2+}, Tb^{4+}) in $4f^{14}$(Yb^{2+}).

Preglednica 21.5: Elektronske konfiguracije lantanoidov in njihovi radiji

Element	Simbol	Vrstno število (Z)	Relativna atomska masa (A_r)	Elektronska konfiguracija in oksidacijsko število	Ionski radij nm	Kovinski radij nm
cer	Ce	58	140,1	$4f^2\ 6s^2$ III, (IV)	0,103	0,1825
prazeodim	Pr	59	140,9	$4f^3 6s^2$ III,(IV)	0,101	0,1820
neodim	Nd	60	144,2	$4f^4 6s^2$ III	0,099	0,1814
prometij	Pm	61	145,0	$4f^5 6s^2$ (II), III	0,098	0,1810
samarij	Sm	62	150,2	$4f^6\ 6s^2$ (II), III	0,096	0,1802
evropij	Eu	63	151,9	$4f^7\ 6s^2$ II , III	0,095	0,1995
gadolinij	Gd	64	157,2	$4f^7 5d^1 6s^2$ III	0,094	0,1787
terbij	Tb	65	158,9	$4f^9\ 6s^2$ III, IV	0,093	0,1763
disprozij	Dy	66	162,5	$4f^{10} 6s^2$ III	0,091	0,1752
holmij	Ho	67	164,9	$4f^{11}\ 6s^2$ III	0,089	0,1743
erbij	Er	68	167,2	$4f^{12}\ 6s^2$ III	0,088	0,1734
tulij	Tm	69	168,9	$4f^{13} 6s^2$ III	0,087	0,1724
iterbij	Yb	70	173,0	$4f^{14}\ 6s^2$ III	0,086	-
lutecij	Lu	71	174,9	$4f^{14} 5d^1 6s^2$ III	0,085	0,1718

Preglednica 21.6: Pomembni fizikalni podatki lantanoidov

Element	Tališče °C	Atomski volumen $4/3\pi r^3$ $(10^{-10}m)^3$	Energija ionizacije kJ/mol	Elektronegativnosti Δ	Standardni potencial* V
Ce	759	21,0	532	1,1	–2,48
Pr	935	20,8	520	1,1	–2,47
Nd	1024	20,6	522	1,2	–2,44
Pm	-	-	-	-	–2,42
Sm	1072	19,9	532	1,2	–2,41
Eu	826	18,9	538	1,1	–2,41
Gd	1312	19,9	585	1,2	–2,40
Tb	1356	19,2	559	1,2	–2,39
Dy	1407	19,0	-	-	–2,35
Ho	1461	18,7	-	1,2	–2,32
Er	1497	18,4	572	1,2	–2,30
Tm	1545	18,1	552	1,2	–2,28
Yb	824	-	591	1,1	–2,27
Lu	1652	17,8	584	1,2	–2,25

$$^{*}Ln^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Ln$$

Elektroni *4f*-orbital so zasenčeni pred zunanjim poljem ligandov s *5s*- in *5p*-podlupinami. Polje ligandov le malo vpliva na *4f*-orbitale in razcepi energij so majhni. Posledica tega je, da ima večina ionov podobne razcepe. Spojine s Ce^{3+} so brezbarvne, spojine z Eu^{3+} so rožnate in spojine s Pr^{3+} so zelene. Lantanoidi se razlikujejo od drugih prehodnih elementov, ker je vez Ln–ogljik šibka in ker *4f*-orbitale ne tvorijo hibridnih orbital. Posledica teh dejstev je odsotnost organokovinskih spojin.

Oksidi Ln_2O_3 nastanejo neposredno iz elementov. Reagirajo s H_2O in CO_2:

$$Ln_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Ln(OH)_3$$

$$Ln_2O_3 + 3CO_2 \rightarrow Ln_2(CO_3)_3$$

Bazičnost hidroksidov $Ln(OH)_3$ se zmanjšuje z naraščanjem vrstnega števila, kar je v skladu z manjšanjem ionskega radija. Med halogenidi so najmanj topni fluoridi. To je posledica velike mrežne energije zaradi majhnih ionov, ki sestavljajo mrežo fluorida redkozemeljskega elementa. Lantanoide zato lahko oborimo z vodikovim fluoridom, ker so fluoridi med halogenidi najmanj topni.

Brezvodne kloride dobimo iz oksidov in amonijevega klorida:

$$Ln_2O_3 + 6NH_4Cl \rightarrow 2LnCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

Soli nastanejo z raztapljanjem oksidov v ustreznih kislinah. Znane so dvojne soli, ki omogočajo ločevanje lantanoidov.

21.4 Aktinoidi

Elektronska struktura aktinoidov je sorodna elektronski strukturi lantanoidov, le da se pri aktinoidih polnijo *5f*- pri lantanoidih pa *4f*-orbitale. Tudi aktinoidov je 14. Pred letom 1940 so bili znani le aktinij, torij, protaktinij in uran.

Preglednica 21.7: Nekatere pomembne lastnosti aktinoidov

Element	Simbol	Vrstno število (Z)	Relativna atomska masa (A_r)	Elektronska konfiguracija	Ionski radij X^{3+} nm	Kovinski radij nm
aktinij	Ac	89	227	$7s^2\,6d^1$	0,118	0,179
torij	Th	90	232	$7s^2\,6d^2$	0,108	0,160
protaktinij	Pa	91	231	$7s^2\,6d^1\,5f^2$	0,103	0,139
uran	U	92	238	$7s^2\,6d^1\,5f^3$	0,105	0,131
neptunij	Np	93	237	$7s^2\,6d^1 5f^4$	0,101	0,151
plutonij	Pu	94	244	$7s^2\,5f^6$	0,100	0,173
americij	Am	95	243	$7s^2\,5f^7$	0,099	0,174
curij	Cm	96	247	$7s^2\,6d^1 5f^7$	0,098	
berkelij	Bk	97	247	$7s^2\,5f^9$		
kalifornij	Cf	98	251	$7s^2\,5f^{10}$		
einsteinij	Es	99	254	$7s^2\,5f^{11}$		
fermij	Fm	100	257	$7s^2\,5f^{12}$		
mendelevij	Md	101	258	$7s^2\,5f^{13}$		
nobelij	No	102	259	$7s^2\,5f^{14}$		
lavrencij	Lr	103	260	$7s^2\,6d^1 5f^{14}$		

Pri lažjih aktinoidih Th, Pa in U je razlika med energijskimi nivoji *5f*- in *6d*-orbital majhna in oksidacijsko število ustreza številu valenčnih elektronov. Pri elementih, ki sledijo uranu (transuranatih) se *5f*-orbitale stabilizirajo proti *6d*-orbitalam in kljub naraščajočemu številu valenčnih elektronov valenca pada. Th, Pa in U so po svojih kemijskih lastnostih zelo podobni elementom IV., V., in VI. glavne skupine.

Aktinoidi so radioaktivni. Najpomembnejši med njimi je uran, ki je osnovno gorivo za jedrske elektrarne. Transuranati so umetni produkti nuklearne tehnike, so neobstojni in slabo raziskani. Pri aktinoidih se polni *5f*-podlupina ob podlupinah *6d* in *7s*. Ionski radiji padajo z naraščajočim vrstnim številom (aktinoidna kontrakcija).

21.4.1 Nahajališča, pridobivanje in kemijske lastnosti pomembnih aktinoidov

Aktinij in protaktinij nastaneta pri naravnem razpadu $^{235}_{92}U$. Težje aktinoide pripravimo umetno. Torija je v zemeljski skorji več kot svinca. Nahaja se v obliki ortofosfatov večinoma v monacitnem pesku $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$, ki ostaja glavna surovina za pridobivanje torija (Th), glej § 21.3.

Izoborjeni torijev-oksalat se odstrani od ostalih lantanoidov z amonijevim oksalatom kot topni oksalatni kompleks:

$$Th(C_2O_4)_2(s) + 2C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow [Th(C_2O_4)_4]^{4-}(aq)$$

Po tem postopku se topni kompleks ponovno spremeni v netopen oksalat z nakisanjem:

$$[Th(C_2O_4)_4]^{4-}(aq) + 4H^{+}(aq) \rightarrow Th(C_2O_4)_2(s) + 2H_2C_2O_4(aq)$$

S segrevanjem oksalata dobimo oksid torija:

$$Th(C_2O_4)_2 \rightarrow ThO_2 + 2CO_2 + 2CO$$

Pridobivanje elementarnega torija je težje, ker se torij rad spaja z vodikom, kisikom, dušikom in ogljikom. Pri segrevanjem torijevega oksida s fosgenom nastane torijev tetraklorid, ki se nato reducira s kalcijem:

$$ThO_2 + 2COCl_2 \rightarrow ThCl_4 + 2CO_2$$

$$ThCl_4 + 2Ca \rightarrow Th + 2CaCl_2$$

Torij se prečisti z razkrojem tetrajodida, ki se ga dobi z reakcijo torijevega prahu in jodovih par:

$$ThI_4 \rightarrow Th + 2I_2$$

Praktično imajo vse spojine torija oksidacijsko število +4. Vsi tetrahalogenidi torija so soli. Sintetiziramo jih iz elementov. Torijev oksid ima bazične lastnosti. Topi se le v fluorovodikovi kislini. Pri tem nastane tetrafluorid–tetrahidrat. Od ostalih soli sta nitrat in sulfat topna, medtem ko je oksalat torija netopen.

Uran je z razširjenostjo 5×10^{-4} % v zemeljski skorji pogostejši kot elementi Sb, Bi, Cd in Ag. Najpogostejša minerala, ki vsebujeta uran, sta uranit (UO_2) in uranova smolna svetlica ($UO_{2.2} - UO_{2.4}$). Po odkritju jedrske cepitve je postal uran zelo pomemben. Izotop urana $^{235}_{92}U$, ki ga je v naravnem uranu okoli 0,72 %, in pri radioaktivnem razpadu emitira nevtrone, je primeren za jedrsko cepitev in jedrsko tehnologijo.

Kemizem urana ima zapleten sistem oksidov zaradi različnih oksidacijskih števil in nestehiometrične sestave uranovih oksidov. Izhodiščna spojina za sintezo večine uranovih spojin je uranil nitrat. Iz uranovega minerala – smolna svetlica, izločimo najprej natrijav uranat s taljenjem z natrijevim karbonatom:

$$U(UO_4)_2 + 3Na_2CO_3 \Rightarrow 3Na_2UO_4 + 2CO_2 + CO$$

Nato doino z dušikovo kislino in natrijevim uranatom uranilnitrat:

$$Na_2UO_4 + 4HNO_3 \Rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

Uranov oksid UO_3 dobimo pri razkroju uranilovega nitrata:

$$2UO_2(NO_3)_2 \rightarrow 2UO_3 + 4\,NO_2 + O_2$$

Ostale okside dobimo iz UO_3 s termično obdelavo oziroma redukcijo:

$$6UO_3 \xrightarrow{\textbf{700 °C}} 2U_3O_8 + O_2$$

$$UO_3 + CO \xrightarrow{\textbf{350 °C}} UO_2 + CO_2$$

Sestava UO_2 se spreminja do $UO_{2,5}$. Pri tem se struktura ne spremeni, ostaja fluoritni tip. Najpomembnejši oksidi urana so UO_2, U_3O_8 in UO_3.

Uranovi oksidi se raztapljajo v HNO_3. Nastanejo spojine, ki vsebujejo ion UO_2^{2+} (uranilov ion). S peroksidi dobimo uranilov peroksid, $(UO_2)O_2 \cdot 2H_2O$. Uranate, ki so obarvani, dobimo iz oksidov in alkalijskih ter zemeljskoalkalijskih karbonatov:

$$2UO_3 + Li_2CO_3 \rightarrow Li_2U_2O_7 + CO_2$$

$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 \rightarrow 2Li_2UO_3 + CO_2 + O_2$$

Znani so halogenidi urana UF_6, UCl_6, UF_5, U_2Cl_{10} in UX_3 (X = Cl, Br, I) Najpomembnejši je uranov heksafluorid UF_6. Z njimi ločimo izotope s pomočjo difuzije v plinski fazi, glej § 1.1. Sinteza uranovih fluoridov poteka preko oksida in vodikovega fluorida:

$$UO_2 + 4HF \rightarrow UF_4 + 2H_2O$$

$$3UF_4 + 2ClF_3 \rightarrow 3UF_6 + Cl_2$$

Kompleksni fluoridi in kloridi nastanejo v nevodnih topilih. Natrijev heptafluoridouranat(VI) razpade nad 100 ^oC:

$$\xrightarrow{100\ ^oC}$$

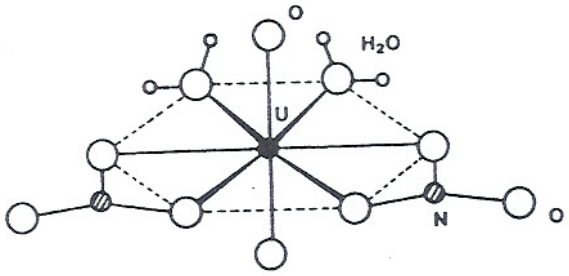
$$UF_6 + NaF \rightarrow Na[UF_7]$$

$$2Na[UF_7] \rightarrow UF_6 + Na_2[UF_8]$$

V vodnih raztopinah ima uran oksidacijska števila +6, +5, +4 in +3. Hidratizirani ioni se vežejo z ligandi. Uranove(III) spojine so močni reducenti. Iz vodnih raztopin kristalizira uranilov nitrat, ki ima sestavo $UO_2(NO_3)_2 \times 2H_2O$. Je topen v različnih topilih, kar omogoča ekstrakcijo urana iz vodnih raztopin (glej § 7.2)

Pri segrevanju UO_2 v pretoku vodikovega fluorida nastane zeleni uranov(IV) fluorid, ki ga reduciramo na čisti kovinski uran z magnezijem. Po drugem postopku pa se UF_4 pretvori v kalijev pentafluorouranat $K[UF_5]$ Iz taline zmesi $K[UF_5]$, kalcijevega klorida in natrijevega klorida pridobivamo z elektrolizo čisti uran. Elementarni uran je srebrnobele barve s tališčem 1132 ^oC. Uranov prah reagira z vodo. Kisline, razen dušikove(V) kisline, ki pasivira površino, topijo uran.

Na splošno pridobivamo aktinoide z redukcijo kloridov ali oksidov s parami Li, Mg ali Ba pri temperaturah 1100-1400 ^oC. Aktinoidi so reducenti in imajo relativno velik standardni potencial. Tipične vrednosti standardnega potenciala (E^o) za reakcijo: $M^{3+} + 3e^- \rightleftarrows M$ so od –1,8 V za uran (U) do –2,30 V za americij (Am).



Slika 21.1: Zgradba spojine $UO_2(NO_3)_2 \times 2H_2O$

21.5 Radioaktivnost

Radioaktivnost je povezana z radioaktivnim sevanjem, ki je posledica radioaktivnega razpada. Izvor radioaktivnosti je atomsko jedro, ki ga sestavljajo jedrski delci - nukleoni. Med najpomembnejše štejemo protone in nevtrone. Radioaktivno sevanje je odkril Henri Becquerel (1852-1908). Pri raziskavah je odkril, da uranove spojine počrnijo fotografsko ploščo, naredijo zrak v bližini vzorca prevoden in povzročijo, da se cinkov sulfid v temi svetlika.

Pri radioaktivnem sevanju gre za tri vrste radioaktivnih žarkov. Žarki α so helijeva jedra in se odklanjajo k negativnemu polu kondenzatorja, žarki β so negativno nabiti in se odklanjajo k pozitivnemu polu kondenzatorja, žarki γ pa imajo veliko energijo in so nevtralni.

21.5.1 Radioaktivni razpad

Radioaktivni razpad se pojavi v glavnem pri elementih z velikim številom protonov in nevtronov. Veliko število protonov v jedru povzroča njegovo nestabilnost. Razpad jedra poteka tako, da se iz jedra izločijo nekateri sestavni deli jedra kot so helijeva jedra He^{2+} (α-delci) ali β-delci (elektroni). Ostale delce, kot so nevtroni in protoni, emitira jedro pri umetnem radioaktivnem razpadu.

Pri emisiji delcev α (α-sevanje) se zmanjša pozitivni naboj jedra za dva in njegova masa za štiri enote. Pri tem nastane jedro elementa, ki je za dve mesti pred izhodnim elementom:

α-sevanje

Nekatere osnovne reakcije α-sevanja:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \text{energija}$$

$$^{222}_{86}\mathrm{Rn} \rightarrow {}^{218}_{84}\mathrm{Po} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \text{energija}$$

$$^{218}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{214}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \text{energija}$$

Radioaktivni Ra postopoma prehaja preko Rn in Po v stabilni Pb

β-sevanje

Osnovna jedrska reakcija β-sevanja je: $n = p^{+} + \mathrm{e}^{-}$

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \rightarrow {}^{227}_{90}\mathrm{Th} + {}^{0}_{-1}\beta + \text{energija}$$

Produkti radioaktivnega razpada so izotopi in izobari. Izotopi in izobari so lahko radioaktivni ali pa tudi ne.

Izotopi imajo enako vrstno število in različno maso:

$^{204}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{207}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{210}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{211}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{212}_{82}\mathrm{Pb}$ $^{214}_{82}\mathrm{Pb}$

Izobari imajo enako maso in različno vrstno število:

$^{227}_{89}\mathrm{Ac}$ $^{227}_{90}\mathrm{Th}$ in $^{40}_{18}\mathrm{Ar}$ $^{40}_{19}\mathrm{K}$ $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$

21.5.2 Hitrost radioaktivnega razpada

Hitrost radioaktivega razpada je podana z enačbo $-\mathrm{d}m/\mathrm{d}t = k \times m$ in je sorazmerna z maso radioaktivne snovi (m):

$$-\int \mathrm{d}m/m = \int k\,\mathrm{d}t$$

$$\ln (m_o/ m) = kt$$

Razpolovna doba je čas, ki je potreben, da razpade polovica mase radioaktivne snovi:

$$\ln (m_o/0{,}5m_o) = k\,t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/\mathrm{k} = 0{,}693 / k$$

Razpolovni čas za Ra je 5×10^{10} s = 1590 let. Razpolovna doba radioaktivnih elementov/ izotopov je ponavadi od nekaj sekund do okoli 10^{9} let in je za vsak radioaktiven element karakteristična. Radioaktivne izotope z majhno razpolovno dobo imenujemo kratkožive izotope, tiste z veliko razpolovno dobo pa dolgožive.

21.5.3 Masni ekvivalent energije pri radioaktivnem razpadu

V razpadnem nizu, po katerem prehaja U v Pb, se sprosti 8 helijevih jeder. Natančno izmerjena masa nastalega svinčevega izotopa je za 0,05 g na mol svinca manjša od tiste, ki jo dobimo, če od mase svinca odštejemo maso osmih helijevih jeder. Pri radioaktivnem razpadu se del mase pretvori v energijo. Na osnovi teh eksperimentalnih ugotovitev je Einstein izračunal masni ekvivalent energije $E = mc^2$. Pri tem pomeni m maso in c hitrost svetlobe; 1 g mase ustreza $8{,}97 \cdot 10^{13}$ kJ energije.

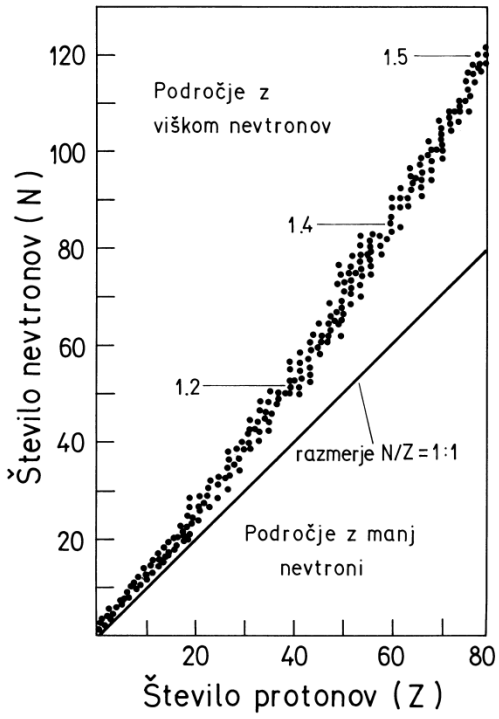
21.5.4 Masni defekt pri izgradnji atomskih jeder

Sile med delci jedra atoma se močno razlikujejo od drugih sil, ki jih poznamo. Dva protona se odbijata s silo sorazmerno naboju in obratno sorazmerno kvadratu njune razdalje – Coulombov zakon. Po drugi strani pa se protona pri razdalji reda velikosti jedra močno privlačita. Če je za primerjavo odboj dveh protonov v jedru 6 enot, je istočasno njun privlak v jedru 240 enot. V jedru, ki ima gostoto 130×10^9 kg/cm^3, vladajo popolnoma drugačne razmere kot v gravitacijskem ali električnem polju.

Te velike sile so združene z veliko količino energije, ki je povezana z jedrskimi spremembami. Sile v jedru običajno opišemo v obliki vezne energije, ki je združena z masno razliko med delci v jedru in izven njega.

Masa atomskega jedra je manjša kot je vsota mas nevtronov in protonov, ki sestavljajo atomsko jedro. To razliko v masi imenujemo masni defekt. Večji ko je masni defekt, višja je energija vezi med nukleoni v jedru in tem bolj stabilno je atomsko jedro. Vsa atomska jedra niso enako stabilna. Nestabilna so predvsem zelo težka jedra. Stabilnost jeder je odvisna tudi od razmerja med številom protonov in nevtronov.

Jedra nestabilnih atomov se lahko stabilizirajo na različne načine: z radioaktivnim razpadom, fisijo (razcepom) atomskih jeder ali s fuzijo (zlivanjem) atomskih jeder.



Slika 21.2: Odvisnost števila nevtronov(N) proti številu protonov(Z) v stabilnih jedrih

V primeru, ko se vrstno število elementa poveča, se razmerje N/Z stabilnih jeder prav tako povečuje. Stabilna jedra so omejena na področje, označeno s pikami – pas stabilnosti, na sliki 21.2, ki leži v

območju, bogatem z nevtroni. Jedra atomov, ki so nad pasom stabilnosti in imajo presežek nevtronov (previsoko razmerje *N/Z*) se stabilizirajo tako, da emitirajo žarke-β:

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}\beta$$

Na ta način jedra popravijo razmerje *N/Z* in se približajo pasu, v katerem so stabilna jedra. Po drugi strani pa jedra atomov, ki ležijo pod pasom stabilnosti (označen s pikami) emitirajo delce α in se na tak način stabilizirajo. Povečajo razmerje med nevtroni in protoni (*N/Z*):

$$^{204}_{82}\mathrm{Pb} \rightarrow {}^{200}_{80}\mathrm{Hg} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Vsi atomi z atomskim številom večjim od *Z* = 83 so nad pasom stabilnosti, so nestabilni in radioaktivno razpadejo, npr.

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$^{210}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

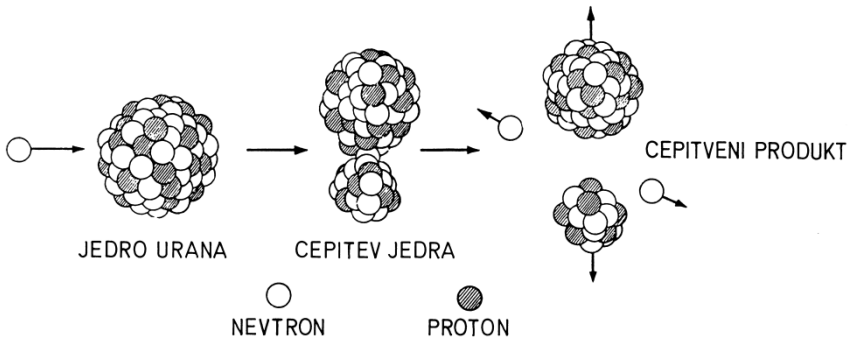
21.5.5 Cepitev jedra (fisija)

Pri fisiji težka nestabilna atomska jedra razpadajo na več lažjih stabilnih jeder. Jedro urana (235) postane nestabilno, če ujame nevtron in razpade (se cepi):

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U}\ (\text{nestabilno jedro}) \rightarrow {}_{36}\mathrm{Kr} + {}_{56}\mathrm{Ba}$$

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U}\ (\text{nestabilno jedro}) \rightarrow {}_{38}\mathrm{Sr} + {}_{54}\mathrm{Xe}$$

Energija cepitve je 1,55 × 10^{13} kJ/mol. Cepitev uranovega jedra sprožijo nevtroni. Pri cepitvi se sprostijo novi nevtroni (2 do 3) in če ti zadenejo na nova uranova jedra, se reakcija cepitve verižno nadaljuje. Ta pogoj je izpolnjen pri določeni 'kritični masi' snovi, ki vsebuje uran. Verižna reakcija se sproži kakor plaz in fisija poteče eksplozivno – jedrska eksplozija.



Slika 21.3: Razcep uranovega jedra pri obstreljevanju z nevtroni

V primeru, ko le del nevtronov, ki se sprosti pri cepitvi, sproži nove cepitve, poteče reakcija kontrolirano in energijo, ki se pri tem sprosti, lahko uporabljamo za pogon električnih generatorjev. V jedrskem reaktorju del sproščenih nevtronov zaviramo tako, da jim zmanjšamo hitrost z moderatorji, kot so grafit ali »težka voda« D_2O. Počasni nevtroni ne morejo sprožiti jedrske cepitve.

Z moderatorji in geometrično razporeditvijo uranskega goriva kontroliramo hitrost cepitve. Z borom ali kadmijem, ki močno absorbirata nevtrone, pa lahko jedrsko reakcijo zaustavimo.

21.5.6 Zlivanje jeder (fuzija)

Pri fuziji se lahko nestabilna jedra združijo v bolj stabilna jedra:

$$^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Energija fuzije je $1{,}88 \cdot 10^9$ kJ/mol. Za fuzijo je potrebna zelo visoka aktivacijska energija. To je več milijonov stopinj Clzija, potrebnih, da se jedri približata na razdaljo velikosti jedra, kjer začnejo delovati jedrske sile (§ 21.5.4). Reakcijo fuzije sprožimo z uranovo jedrsko bombo, katere temperatura dosega vrednosti, potrebne za začetek zlitja jeder vodika, $e^2/\varepsilon_o r = 3/2\ kT$. Pri tem pomenijo e naboj elektrona, ε_o influenčno stalnico in r razdaljo med jedroma, ki sta udeležena v fuziji.

Energije fuzije (zlitja jeder), se za enkrat ne da kontrolirano izkoriščati in se uporablja le kot vodikova bomba. Fuzija je izvor energije na soncu in drugih zvezdah.

21.5.7 Uporaba radionuklidov

Radioaktivni ogljikov izotop $^{14}_{6}\mathrm{C}$ nastaja v zgornji plasti atmosfere:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Radioaktivni ogljik reagira s kisikom v $^{14}CO_2$ in se vgrajuje med fotosintezo v žive organizme. Koncentracija radioaktivnega ogljika ^{14}C v živih organizmih je v tem obdobju konstantna. Po prenehanju rasti organizma se radioaktivni ogljik z razpolovno dobo 5730 let neha vgrajevati, in razpada:

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Množina radioaktivnega ogljika se zmanjšuje v skladu z njegovo razpolovno dobo. Če merimo radioaktivnost snovi ali predmeta, ki nas zanima, lahko izračunamo koncentracijo ogljika, ki ga je vseboval organizem, ko je bil še aktiven. Na ta način lahko posredno določimo tudi starost predmetov.
V mnogih primerih uporabljamo radioaktivne nuklide v zdravstvu. Radioaktivni kobalt za terapijo rakastih tumorjev. ^{24}Na se uporablja za opazovanje krvnega obtoka, radioaktivni jod za opazovanje žleze ščitnice, ^{238}Pu (plutonij) za srčne spodbujevalnike itd. V mnogih primerih jih uporabljamo pri znanstvenih raziskavah (npr. glej § 9.3).
Z obsevanjem samic komarjev dosežemo njihovo sterilnost in nezmožnost za reprodukcijo. Obsevanje sadja prepreči gnitje. V industriji uporabljamo različne izotope z različnim radioaktivnim sevanjem. Ugotavljamo debelino kovin ali poškodbe materialov. Določamo lahko velikost pretoka tekočin skozi cevi ali odkrivamo mesta, kjer pretočne cevi oziroma ventili puščajo.

Zanimiva je tudi teorija o izginotju dinozavrov, ki je zasnovana prav na povečani koncentraciji radioaktivnih nuklidov iridija. Ta raziskava je bila opravljena tako, da so raziskovalci z nevtroni obstreljevali vzorce in inducirali nastanek zelo radioaktivnega izotopa iridija, ki so ga nato izmerili:

$$^{193}\mathrm{Ir} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{194}\mathrm{Ir}$$

Raziskave raziskovalcev so pokazale močno povečanje koncentracije iridija v sedimentih izpred 65 miljonov let, v obdobju, ko so izginili dinozavri. Veliko povečanje koncentracije iridija je posledica padca meteorita na Zemljo v tem obdobju. Na osnovi meritev radioaktivnega iridija je bilo določeno 2300 % povečanje koncentracije iridija v tem obdobju. Padec meteorita na zemljo je dvignil v atmosfero velike količine prahu in podnebje na zemlji se je močno spremenilo. V tistem časovnem obdobju je izumrla večina velikih živali.
Poučna je tudi ugotovitev raziskovalcev o škodljivem vplivu smoga, ki ga povzročajo kadilci na zdravje pasivnih kadilcev. Radon, ki je pogosto prisoten, zlasti v zaprtih prostorih, radioaktivno (α-delci) razpade v polonij, ki je sevalec α. V primeru onesnaženega zraka tj. smoga, ki ga povzročajo kadilci, se radioaktivni polonij adsorbira na delce v smogu in pri vdihovanju onesnaženega zraka smo pod vplivom polonija, ki je kot sevalec alfa zelo nevaren.

21.5.8 Umetni elementi

Z obsevanjem atomskih jeder z α, β in γ-žarki in nevtroni lahko sprožimo jedrske reakcije in umetno spremenimo elemente. Dobimo vrsto radioaktivnih izotopov, ki jih uporabljamo v medicinski tehniki.

Kot izvor sevanja uporabljamo različne pospeševalnike: α-žarke ciklotron, β-žarke betatron, γ-žarke betatron, *n*-(nevtrone) jedrske reaktorje

V letih od 1937 do 1941 so bili sintetizirani trije manjkajoči elementi periodnega sistema: tehnecij (43), astat (85) in francij (87):

$$^{96}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{97}_{43}\mathrm{Tc} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{210}_{85}\mathrm{At} + 3\times {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{225}_{87}\mathrm{Fr} + 2\times {}^{4}_{2}\alpha$$

Pozneje so bili pridobljeni še preostali elementi periodnega sistema, kakršnega poznamo danes, tj. elementi od urana do kopernicija (Cn).

22 Elementi od IV. do VII. stranske skupine

Elementi od IV. do VII. stranske skupine dajejo v svoji maksimalni valenci, ki ustreza številu elektronov v *ns*- in *(n-1)d*-orbitalah, spojine, ki jih lahko primerjamo s spojinami elementov ustreznih glavnih skupin.

Po stabilnosti spojin maksimalne valence se elementi stranskih skupin razlikujejo od elementov glavnih skupin po tem, da v stranskih skupinah stabilnost spojin narašča, medtem ko v glavnih skupinah po skupini navzdol pada. Tudi v tem primeru je to posledica stabilizacije *s*-elektronov zaradi slabo zasenčenega jedra atomov. V elektronegativnosti je med elementi glavnih in stranskih skupin precejšnja razlika. Elementi od IV. do VII. stranske skupine so manj elektronegativni kot elementi od IV. do VII. glavne skupine. Kljub formalni sorodnosti v stehiometrični sestavi se lastnosti spojin elementov glavnih skupin razlikujejo od spojin stranskih skupin.

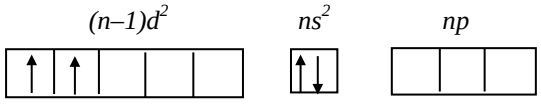
22.1 IV. stranska skupina periodnega sistema

Elektronska konfiguracija skupine je $(n\text{-}1)d^2ns^2$. Elementi so pretežno štirivalentni, lahko pa tudi dvo- ali trovalentni. Spojine z nižjo valenco so bolj obstojne le pri titanu.

Preglednica 22.1: Elektronska konfiguracije elementov IV. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
titan	Ti	22	$[Ar]3d^24s^2$
cirkonij	Zr	40	$[Kr]4d^25s^2$
hafnij	Hf	72	$[Xe]\ 4f^{14}5d^26s^2$

Elektronska konfiguracija:



Elektronske konfiguracije elementov so podobne, vendar celokupno število elektronov raste po vertikali navzdol. Pričakovali bi, da se zato povečuje radij atomov. Vendar imata cirkonij in hafnij enake radije zaradi lantanoidne kontrakcije. Lantanoidi so pred hafnijem.

Zaradi lantanoidne kontrakcije se spremenijo kemijske in fizikalne lastnosti vseh elementov, ki sledijo lantanoidom v periodnem sistemu, oziroma nesorazmerno z lego elementov v stranskih skupinah se spremenijo njihove fizikalne in kemijske lastnosti. Elektronegativnost, ki v glavnih skupinah po vertikali pada, se pri elemetih *d*-bloka v mnogih primerih celo poveča. Medtem ko ionizacijske energije elementov glavnih skupin močno padajo po vertikalah, se v stranskih vertikalah povečajo. Radiji atomov, ki pri elementih glavnih skupin vzdolž vertikale naraščajo, se tu v mnogih primerih celo zmanjšajo. Nesorazmerno močno se poveča gostota, zlasti med drugim in tretjim elementom stranske skupine. Podobno velja za temperaturi tališča in vrelišča, ki se prav tako nesorazmerno močno zvišata. To vse je razvidno iz preglednic, ki podajajo fizikalne in kemijske lastnosti elementov stranskih skupin.

Preglednica 22.2: Fizikalne lastnosti elementov IV. stranske skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij M^{4+} nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
titan	0,147	0,068	1698	3262	4,49
cirkonij	0,160	0,080	1855	4750	6,53
hafnij	0,158	0,081	2222	5127	13,31

Posledica relativno majhnega radija atoma hafnija je njegova velika gostota. Tališča in vrelišča naraščajo, kar je v skladu z naraščanjem jakosti kovinske vezi v smeri titan, cirkonij in hafnij. Na osnovi visokega tališča lahko predpostavimo, da sta v kovinski vezi udeležena oba *s*- in *d*-elektrona.

Preglednica 22.3: Energije ionizacije, elektronegativnosti in standardni potenciali elementov IV. stranske skupine

Element	$E_{\text{ioniz.}}$ I kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ II kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ III kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ IV kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial (E^{o}) V*
titan	655	1306	2498	4132	1,5	–0,95
cirkonij	655	1258	2204	3287	1,4	–1,53
hafnij	665	1425	-	-	1,3	–1,68

*$MO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftarrows M + 2H_2O$

22.2 Viri in pridobivanje

Titan je v naravi, kjer ga je 0,43 %, relativno pogost in ga je več kot npr. elementov N, Cl, C, P ali S. Najpomembnejši minerali, ki vsebujejo titan, so ilmenit ($FeTiO_3$), rutil (TiO_2), titanit, $(Ca,Ti)(SO_4)O$ in perovskit ($CaTiO_3$). Nahajališča titana so močno razpršena, kar daje videz, da je titan v naravi redek.

Tudi cirkonij ni redek element. V naravi ga je $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ %. Nahaja se v mineralu cirkonu $ZrSiO_4$ in bedaleitu ZrO_2.

Hafnija je v naravi $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ %. Nahaja se kot nečistoča v cirkonijevih mineralih. Ne poznamo minerala, ki bi vseboval več hafnija kot cirkonija.

22.2.1 Pridobivanje

Titana ne moremo dobiti z redukcijo z ogljikom, ker nastaneta karbid TiC oziroma nitrid TiN, če poteka reakcija na zraku.

Titan dobimo z redukcijo klorida z magnezijem oziroma natrijem ali z razkrojem jodida. Klorid dobimo z redukcijo oksida ob prisotnosti klora:

$$2TiO_2(s) + 3C(s) + 4Cl_2(g) \rightarrow 2TiCl_4(l) + 2CO(g) + CO_2(g)$$

$$TiCl_4(l) + 2Mg(s) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(s)$$

$$TiCl_4(l) + 4Na(s) \rightarrow Ti(s) + 4NaCl(s)$$

Van Arkelov postopek: Ti reagira z I_2 pri 300 °C, nastali TiI_4 razpade pri 500 °C. Na ugreti W žici dobimo palico iz Ti:

$$TiI_4 \rightarrow Ti + 2I_2$$

Cirkonij pridobivamo podobno kot titan, tj. z redukcijo klorida z magnezijem ali natrijem. Najprej sintetiziramo cirkonijev klorid z redukcijo cirkonijevega silikata ali oksida ob prisotnosti klora:

$$ZrSiO_4(s) + 4C(s) + 4Cl_2(g) \rightarrow ZrCl_4(l) + SiCl_4(g) + 4CO(g)$$

$$ZrO_2(s) + 2C(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow ZrCl_4(l) + 2CO(g)$$

Nato reduciramo cirkonijev tetraklorid z magnezijem ali natrijem:

$$ZrCl_4(l) + 2Mg(s) \rightarrow Zr(s) + 2MgCl_2(s)$$

Podobno kot titan lahko pripravimo cirkonij s termičnim razpadom tetrajodida na volframovi žici:

$$ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2$$

Pridobivanje hafnija je povezano z ločitvijo hafnija od cirkonija. Zaradi podobnosti elementov je ločitev zahtevna. Običajno služijo temu namenu ionski izmenjevalci in različna topnost nekaterih kompleksnih fluoridov. Hafnij se ne pridobiva na industrijskem nivoju zaradi zapletenosti postopkov in je zaradi tega

sorazmerno zelo drag. Majhne količine hafnija je možno dobiti s termičnim razkrojem tetrajodida, postopek je podoben kot v primeru titana in cirkonija:

$$HfI_4 \rightarrow Hf + 2I_2$$

22.2.2 Lastnosti in uporaba

Zaradi odličnih mehanskih in kemijskih lastnosti, odpornosti proti koroziji in majhne gostote pomen titana raste. Titan se kot kovina uporablja tudi za titanova jekla. Pomembne so zlitine z železom, ferotitan. Znano je, da že majhne množine titana močno izboljšajo lastnosti jekel. Svetovna proizvodnja titana je v zadnjih letih močno narasla; od 1 t v letu 1947 do 10^5 t v letu 1985. Zaradi majhne gostote in dobrih mehanskih lastnosti je najpomembnejša uporaba titana v letalski industriji.

Čisti cirkonij je mehkejši od titana. Ne absorbira počasnih nevtronov in je obstojen pri pogojih obratovanja reaktorja. Zato se uporablja za izdelavo 'srajčk' gorivnih palic v jedrski tehniki.

22.3 Spojine z vodikom

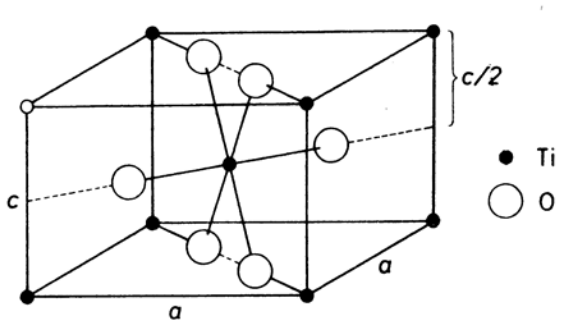
Mejna sestava spojin z vodikom je MeH_2. Spojine titana (Ti), cirkonija (Zr) in hafnija (Hf) z vodikom niso stehiometrične. Topnost vodika v teh spojinah je odvisna od parcialnega tlaka vodika. Vodik je vezan intersticialno. Vodikovi atomi zasedejo praznine (intersticije), ki so med atomi kovine. Pri intersticialnih hidridih se v glavnem ohrani struktura kovine, v kateri se vodik bolj raztaplja kot pa kemijsko veže. Intersticialni hidridi oddajajo vodik v atomarnem stanju, zato jih uspešno uporabljamo kot katalizatorje pri hidrogeniranju, tj. pri uvajanju vodika v organske spojine.

Preglednica 22.4: Lastnosti oksidov elementov IV. stranske skupine

Oksid	Tališče ^oC	Polarnost vezi relativni naboj na kisiku	Kislinsko-bazične lastnosti
TiO_2	1800	–0,26	šibka kislina
ZrO_2	2677	–0,27	amfoteren ali bazičen
HfO_2	2774	–0,29	amfoteren ali bazičen
TiO		–0,31	bazičen
Ti_2O_3		-	bazičen

22.4 Oksidi in oksospojine

Najpomembnejši oksid titana je titanov(IV) oksid (TiO_2). Nahaja se lahko v treh polimorfnih oblikah: rutilu (tetragonalen), anatasu (tetragonalen) in brookitu (ortorombski). Tudi cirkonijev(IV) in hafnijev(IV) oksid sta polimorfna.



Slika 22.1: Zgradba rutila

TiO_2 kot anatas se uporablja kot najpomembnejši beli pigment za obstojno in zdravju neškodljivo belo barvo. Uporabljajo ga v megatonskih količinah, ker zaradi velikega lomnega količnika majhna zrnca pigmenta močno sipajo vpadno svetlobo. Kristali TiO_2 imajo večji lomni količnik od diamanta in bolj intenzivno lomijo svetlobo, vendar so mehkejši in se hitro razijo. Poleg tega se uporablja v kozmetiki za puder in v keramični industriji za emajle.

Pridobivamo ga iz ilmenita $FeTiO_3$ in žveplove kisline. Po reakciji se najprej izloči slabše topen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, nato pa se pri koncentriranju obori še hidratiziran oksid $TiO_2 \cdot xH_2O$. Po žganju na zraku dobimo iz hidratiziranega oksida anatas:

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + TiO(SO_4) + 2H_2O$$

$$TiO(SO_4) + (x + 1)H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot xH_2O + H_2SO_4$$

$$TiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow TiO_2(\text{anatas}) + xH_2O$$

Oksidi elementov IV. skupine na splošno niso molekulski, temveč polimerni. So netopni v vodi in imajo visoka tališča. ZrO_2 ima visoko tališče (2700 ^oC) in ne reagira s kislinami. Ima visoko mehansko trdnost in se uporablja v strojegradnji. Pri visoki temperaturi žgani oksidi so nereaktivni, podobno kot žarjeni Al_2O_3.

Nižji oksidi definirane sestave so znani le pri titanu. Oksidi so lahko nestehiometrični, če jih reduciramo, kot npr. TiO_{2-x}. Po redukciji TiO_2 z vodikom dobimo vijoličen Ti_2O_3, ki je zmes različnih oksidacijskih stanj titana ($TiO \cdot TiO_2$). Z nadaljnjo redukcijo dioksida dobimo titanov(II) oksid:

$$Ti + TiO_2 \rightarrow 2TiO$$

V sistemih kisik-cirkonij in kisik-hafnij so tudi nestehiometrične oksidne faze, ki imajo manj kisika kot ZrO_2 oziroma HfO_2, vendar ne poznamo nižjih oksidov z definirano sestavo kot pri titanu.

Hidratizirane oblike $TiO_2 \cdot xH_2O$, $ZrO_2 \cdot xH_2O$ in $HfO_2 \cdot xH_2O$ imajo mejno sestavo $MO_2 \cdot 2H_2O$ in jih imenujemo titanova, cirkonijeva in hafnijeva kislina.

$TiO_2 \cdot xH_2O$ je dobro topen v raztopinah alkalijskih hidroksidov in tvori enostavne ter kondenzirane titanate: M_2TiO_3, M_4TiO_4, $M_2Ti_2O_5$.

V vodnih raztopinah titanovih(IV) spojin s pH > 8 se izločijo bazične titanove soli, titanov(II) oksid hidrat ($TiO_2 \cdot xH_2O$) in titanov(II) oksid sulfat hidrat ($TiO(SO_4) \cdot H_2O$).

Zaradi večje bazičnosti $ZrO_2 \cdot xH_2O$ in $HfO_2 \cdot xH_2O$ (glej preglednica 22.4) sta praktično oba hidratizirana oksida netopna v lugu, a dobro topna v kislinah.

Vsi elementi te skupine so lahko v oksidacijskem stanju +4. Vendar samostojni ioni M^{4+} ne nastopajo. V vodnih raztopinah imamo okso katione: titanilov TiO^{2+}, cirkonilov ZrO^{2+} in hafnilov HfO^{2+} okso kation.

Perokso spojine titana nastanejo pri reakciji H_2O_2 in titanovih(IV) soli; so rumene barve in vsebujejo titanilov kation TiO_2^{2+}:

$$H_2O_2 + Ti(SO_4)_2 \rightarrow [Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-} + 2H^+$$

22.5 Titanati

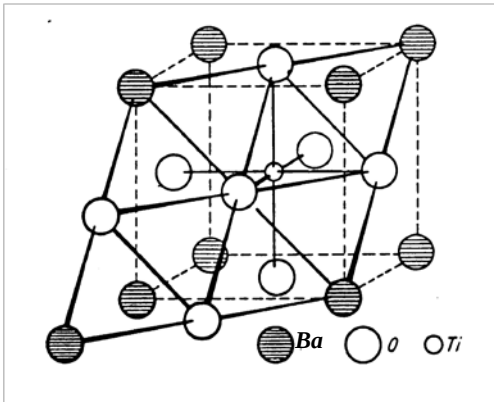
Če žgemo TiO_2, ZrO_2 ali HfO_2 s kovinskimi oksidi, hidroksidi ali karbonati, dobimo titanate, cirkonate in hafnate, ki so glede na strukturo večinoma dvojni oksidi (oksidi z dvema kationoma):

$$TiO_2 + 2ZnO \rightarrow Zn_2TiO_4$$

$$TiO_2 + BaCO_3 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$$

Nekateri dvojni oksidi imajo strukturo perovskita imenovano po mineralu perovskitu ($CaTiO_3$), slika 13.11 Večina titanatov ima popačeno perovskitno strukturo. Odstopanje od idealne strukture je potreben faktor za nekatre uporabne lastnosti. Tako ima npr. ena oblika $BaTiO_3$ (barijevega titanata)

piezoelektrične lastnosti, tj. lahko pretvarja električno energijo v mehansko in se uporablja za ultrazvočne generatorje in gramofone. Titanati z visokimi tališči in visoko kemijsko odpornostjo se uporabljajo za obloge peči pri taljenju stekla.



Slika 22.2: Kristalna struktura $BaTiO_3$

Barijev titanat(IV) ima poleg tega tudi zelo veliko dielektrično konstanto, je feroelektrik in se uporablja kot elektronski keramični material.

22.6 Spojine s halogeni

Halogenide IV. skupine dobimo iz elementov pri povišani temperaturi:

$$Ti + 2F_2 \rightarrow TiF_4$$

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$$

$$ZrC + 4Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 + CCl_4$$

Preglednica 22.5: Halogenidi elementov IV. stranske skupine

TiF_4	$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiI_4
ZrF_4	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4
HfF_4	$HfCl_4$	$HfBr_4$	HfI_4
-	$TiCl_2$	$TiBr_2$	TiI_2
TiF_3	$TiCl_3$	$TiBr_3$	TiI_3
-	$ZrCl_3$	-	-

Poznamo kompletno serijo tetrahalogenidov, di- in trihalogenide pa le pri titanu. Titanov(IV) fluorid, bromid in jodid so trdne snovi, medtem ko je titanov(IV) klorid tekočina. Tetrahalogenidi hidrolizirajo, nimajo lastnosti ionskih soli in tvorijo kompleksne halometalate, npr. $(NH_4)_2[TiF_6]$.

Titanov in cirkonijev(IV) klorid reagirata z vodo. Pri delni hidrolizi nastanejo titanilove in cirkonilove spojine npr.:

$$TiCl_4 + H_2O \rightarrow 2HCl + TiOCl_2 \quad - \text{ titanilov klorid}$$

$$ZrCl_4 + H_2O \rightarrow 2HCl + ZrOCl_2 \quad - \text{ cirkonilov klorid}$$

Končni produkt reakcije je titanov(IV) oksid hidrat ($TiO_2 \cdot xH_2O$), podobno velja za cirkonij.

Tetrahalogenidi titana, cirkonija in hafnija so Lewisove kisline. S halogenidi nastanejo halogenidometalati(IV):

$$TiF_4 + 2KF \xrightarrow{HF} K_2[TiF_6] \quad \text{(kalijev heksafluoridotitanat)}$$

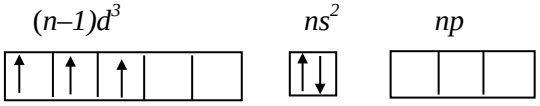
23 Elementi V. stranske skupine periodnega sistema

Elektronska konfiguracija elementov te skupine je $(n\text{-}1)d^3\ ns^2$. Vsi elementi te skupine so kovine. Njihova posebnost je, da so odporni proti koroziji. Elementi imajo pretežno oksidacijska števila +5, lahko pa tudi +4, +3 in +2. Spojine z nižjim oksidacijskim številom so obstojne le pri vanadiju.

Preglednica 23.1: Elektronske konfiguracije elementov V. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
vanadij	V	23	$[Ar]3d^3 4s^2$
niobij	Nb	41	$[Kr]4d^3 5s^2$
tantal	Ta	73	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$

Elektronska konfiguracija:



Preglednica 23.2: Fizikalne lastnosti elementov V. stranske skupine

Element	Kovinski radij Nm	Tališče °C	Vrelišče °C	Gostota g/cm^3
vanadij	0,131	1715	3500	5,98
niobij	0,145	1950	5100	8,56
tantal	0,144	2990	6000	16,69

Skoraj enak radij niobija in tantala vodi do zelo podobnih kemijskih lastnosti obeh imenovanih elementov, podobno kot v prejšnji stranski vertikali med cirkonijem in hafnijem.

Tališča in vrelišča elementov naraščajo, ko gremo po skupini navzdol. To je posledica vpliva povečanja naboja jedra na *3d*-elektrone. Zaradi tega se zmanjša vpliv jedra na *4d*- in *5d*-elektrone, ki se bolj angažirajo pri tvorbi kovinske vezi in drugih kemijskih vezi. Sorazmerno visoka gostota tantala je posledica 'lantanoidne kontrakcije', ki je glavni razlog za to, da je radij atoma tantala relativno majhen glede na njegov položaj v periodnem sistemu.

Preglednica 23.3: Energija ionizacije in standardni potenciali elementov V. stranske skupine.

Element	$E_{ioniz.}$ I kJ/mol	$E_{ioniz.}$ II kJ/mol	$E_{ioniz.}$ III kJ/mol	$E_{ioniz.}$ IV kJ/mol	$E_{ioniz.}$ V kJ/mol	Elektro-negativnost Δ	Standardni potencial * V
vanadij	640	1368	2850	4560	6175	1,6	–0,9
niobij	661	1368	2413	3676	4750	1,6	–0,1
tantal	758	1558	-	-		1,5	–0,8

$$^{*}M^{3+} + 3e^{-} \rightleftarrows M$$

Energije ionizacije so običajne za prehodne elemente. Visoke vrednosti ionizacijske energije za četrti elektron kažejo, da ne moremo pričakovati obstoja kationov M^{4+} in še manj kationov M^{5+}. Negativen in majhen standardni potencial kaže na odpornost elementov proti raztopinam kislin in lugov.

23.1 Pregled skupine

V V. stranski skupini periodnega sistema so elementi vanadij, niobij in tantal, ki imajo 5 valenčnih elektronov. Najbolj obstojne so spojine z oksidacijskim številom +5. Mnoge spojine teh elementov imajo enake formule kot spojine elementov V. glavne skupine, vendar imajo dokaj različne kemijske lastnosti, kot npr. $Na_3VO_3 - Na_3PO_3$, $TaCl_5 - PCl_5$.

23.1.1 Viri, pridobivanje in uporaba

Vanadija je v naravi $9 \cdot 10^{-3}$ %. Pomembnejši minerali so: vanadit, $Pb_5Cl(VO_4)_3$, patronit (VS_4) in carnotit, $K(UO_2)VO_4$. Niobij in tantal sta redkejša, v naravi ju je okoli $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ %. Niobij najdemo v naravi v mineralih s tantalom. V primeru, ko vsebuje mineral več tantala, ga imenujemo *tantalit* v nasprotnem primeru ga imenujemo *kolumbit*. Tantala je v naravi manj kot niobija.

Vanadij, niobij in tantal pridobivamo z redukcijo oksidov z Al, Ca ali C. Sulfidne rude npr. pražijo do oksidov. Surov vanadijev(V) oksid se nato tali z natrijevim karbonatom, pri tem nastane topen natrijev vanadat. Z amonijevim kloridom izoborimo iz raztopine vanadata amonijev metavanadat (NH_4VO_3). Po sergrevanju amonijevega metavanadata dobimo čisti V_2O_5. Z redukcijo čistega V_2O_5 s kalcijem dobimo elementarni vanadij:

$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$$

Zelo čist vanadij se dobi s termičnim razkrojem VI_2. Ferovanadij, ki je pomemben v metalurgiji, pridobivamo z redukcijo zmesi V_2O_5 in Fe_2O_3 z ogljikom v elektropečeh.

Niobij pridobivamo iz minerala *kolumbita*, ki ga talimo s kalijevim karbonatom. Pri tem nastane topen kalijev niobat (K_3NbO_4). Z rahlim nakisanjem raztopine z ogljikovo kislino dobimo niobijev(V) oksid in tudi tantalov oksid. Niobij ločimo od tantala z raztapljanjem oksidov v zmesi $KF \cdot HF$. Iz raztopine najprej izkristalizira manj topen kompleksni tantalat ter nato še bolj topna kompleksna sol niobija.

Čisti vanadij je siv kot jeklo, ni krhek in se da hladno obdelovati. Na zraku obdrži sijaj, v kislinah se počasi raztaplja. Pri visokih temperaturah, nad 1500 °C, se spaja z ogljikom v karbid VC srebrnobele barve. Vanadij je korozijsko obstojen zaradi oksidne plasti. Raztaplja se v HNO_3 in H_2SO_4 ter reagira pri povišani temperaturi z večino nekovin. Ferovanadij se uporablja za vanadijeva jekla.

Niobij in tantal sta prav tako nereaktivna. Elementarni niobij se uporablja za posebna nekorozivna jekla. V zadnjem času se zaradi tega njegova poraba povečuje. Zaradi svoje izjemne kemijske odpornosti se tantal lahko uporablja za kirurški pribor.

Elementi V. stranske skupine ne tvorijo stehiometričnih hidridov. Vodik se veže v kovinah V. stranske skupine intersticialno.

23.2 Oksidi in oksospojine

Oksidi so večinoma polimerni. Kislost oksidov upada z valenco. Oksokisline vanadija kondenzirajo.

Preglednica 23.4: Spojine elementov V. stranske skupine s kisikom

V_2O_5 amfoteren/ kisel	VO_2 amfoteren	V_2O_3 bazičen	VO
Nb_2O_5 amfoteren/ kisel	NbO_2 -	-	NbO
Ta_2O_5 amfoteren/ kisel	TaO_2 kisel	-	-

Vanadijev(V) oksid (V_2O_5) dobimo pri gorenju vanadija v kisiku ali z razkrojem soli:

$$2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

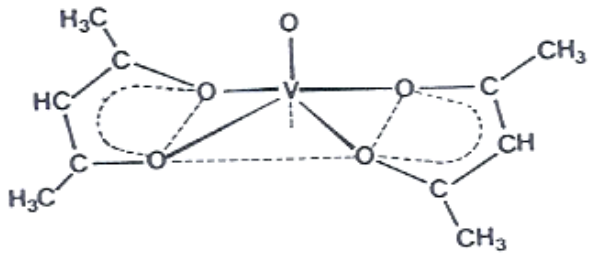
V_2O_5 je oksidant in je kisel. Reducenti (SO_2, H, CO) reducirajo vanadijeve(V) spojine do vanadijevih(IV) spojin. V_2O_5 tvori z močnimi hidroksidi vanadate npr. $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$, ki so derivati ortovanadatne kisline (H_3VO_4). Divanadijev pentaoksid se obnaša podobno kot P_2O_5, ki tvori fosfate.

V močno alkalnih raztopinah vanadatov(V) pride do polikondenzacije:

$$nH_3VO_4 \rightarrow (n-1)H_2O + H_{(n+2)}V_nO_{(3n+1)}.$$

Pri pH 8 - 13 so obstojni ioni HVO_4^{2-}, $HV_2O_7^{3-}$ in $V_3O_{10}^{5-}$. Pri pH 7 nastanejo oranžni dekavanadatni(V) ioni $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Iz teh raztopin je mogoče izolirati spojino $K_2Zn_2V_{10}O_{28}\cdot 16H_2O$ in izopoli kisline. V primerjavi z vanadijevim(V) oksidom sta niobijev(V) oksid in tantalov(V) oksid inertna.

Znana ni niti ena sol z vanadijem v okidacijskem stanju + 4. Oba znana tetrahalogenida VF_4 in VCl_4 sta kovalentni spojini. Znan je le vanadil ion VO^{2+}, ki je v vodni raztopini modre barve. Skupina VO^{2+} je lahko tudi centralni ion v koordinacijskih spojinah kot npr. v spojini [VO(acetilacetonat)$_2$], slika 23.1



Slika 23.1: Zgradba spojine VO(acetilacetonat)$_2$

Vanadijev(IV) oksid (VO_2) je topen v kislinah, v hidroksidih pa nastanejo izopolivanadati(IV) $Na_{12}V_{18}O_{42} \cdot 24H_2O$. Vanadijev dioksid ($VO_2$) dobimo, če segrevamo V_2O_5 pri slabo reduktivnih pogojih.

Vanadijev(III) oksid V_2O_3 s korundno strukturo nastane pri redukciji V_2O_5 in ima bazične lastnosti. Zeleni hidroksid $V(OH)_3$ se izobori, če raztopini, ki vsebujejo V^{3+} ione, dodamo OH^- ione:

$$V^{3+} + 3OH^- \rightarrow V(OH)_3$$

Hidroksid na zraku oksidira, raztaplja se v kislinah. Pri tem nastanejo vanadijeve soli. Najpomembnejše med njimi so: vanadijev(III) sulfat, $V_2(SO_4)_3$, ki rad tvori galune, $MV(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. Vanadijev ion V^{3+} tvori vrsto kompleksov kot npr. $V(CN)_6^{3-}$-heksacianidovanadat(III), $[V(SCN)_6]^{3-}$-heksatiocianatovanadat(III) in – heksakloridovanadat(III) komplekse $[VCl_6]^{3-}$. V kislih raztopinah nastane zelen ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$-heksaaqukvavanadat(III)

Vanadijev(II) oksid VO s strukturo NaCl nastane pri nadaljnji redukciji V_2O_5. Dobro prevaja električni tok in ima bazične lastnosti. V vodnih raztopinah nastane vijoličen ion $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Vanadijeve(II) spojine so reducenti. Voda oksidira V^{2+} ion, pri tem se razvija vodik:

$$V^{2+} + H_2O \rightarrow V^{3+} + OH^- + 1/2H_2$$

23.3 Halogenidi

Preglednica 23.5: Spojine elementov V. stranske skupine s halogeni

VF_5	-	-	-
NbF_5	$NbCl_5$	$NbBr_5$	NbI_5
TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5
VF_4	VCl_4	VBr_4	VI_4
NbF_4	$NbCl_4$	$NbBr_4$	NbI_4
-	$TaCl_4$	$TaBr_4$	TaI_4

Halogenide sintetiziramo na več načinov:

$$VCl_4 + 4HF \rightarrow VF_4 + 4HCl$$

$$4NbF_5 + Nb \rightarrow 5NbF_4$$

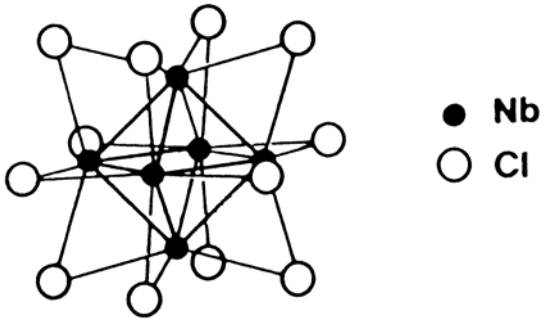
$$2V_2O_5 + 8CCl_4 \rightarrow 4VCl_4 + 8COCl_2 + O_2$$

$$2NbCl_5 + H_2 \rightarrow 2NbCl_4 + 2HCl$$

$$2TaBr_5 + Ta \rightarrow 5TaBr_4$$

Od vanadijevih(V) halogenidov je znan le pentafluorid, ki je močan oksidant. Pri ostalih so znani vsi tetrahalogenidi (MX_4). Prav tako poznamo trihalogenide, ki jih dobimo iz tetrahalogenidov. So trdne spojine s polimernimi strukturami.

Medtem ko je vanadijev(IV) klorid tekočina z monomernimi tetraedrično zgrajenimi molekulami, imajo ostali halogenidi MX_4 in MX_3 polimerne zgradbe. Z redukcijo višjih halogenidov niobija in tantala s kovinami je mogoče pripraviti zanimive spojine, v katerih je osnovni strukturni motiv skupina $M_6X_{12}^{2+}$ (M je Nb ali Ta, X je Cl, Br ali I). V tej skupini so medsebojno povezani atomi kovine v klastre (gl. sliko 23.2).



Slika 23.2: Zgradba iona $Nb_6Cl_{12}^{2+}$

Halogenidi na splošno hidrolizirajo. Reagirajo z vodo, pri tem nastanejo hidratizirani oksidi $M_2O_5 \cdot H_2O$ Fluoridi tvorijo fluoridokompleksne anione:

$[VF_6]^-$ $[NbF_6]^-$ $[NbF_7]^{2-}$ $[TaF_6]^-$ $[TaF_7]^{2-}$ $[TaF_8]^{3-}$

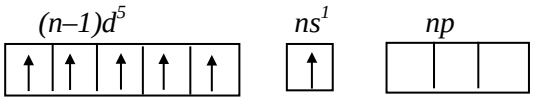
24 Elementi VI. stranske skupine periodnega sistema

Ta skupina vsebuje elemente krom, molibden in volfram z elektronsko konfiguracijo $(n\text{-}1)d^5ns^1$. Podobnost med zadnjima dvema elementoma je še večja kot v predhodni skupini. Ne samo kemijske, tudi fizikalne lastnosti teh elementov so zelo podobne.

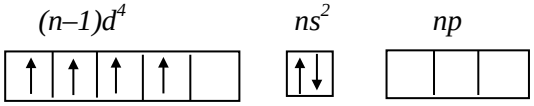
Preglednica 24.1: Elektronske konfiguracije elementov VI. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
Krom	Cr	24	$[Ar]3d^54s^1$
molibden	Mo	42	$[Kr]4d^55s^1$
Volfram	W	74	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$

Elektronska konfiguracija Cr in Mo



W



Elementi VI. stranske skupine Cr, Mo in W imajo po 6 valenčnih elektronov. Najpomembnejše so spojine z oksidacijskim številom +6. Znane so spojine z vsemi možnimi oksidacijskimi števili. Obstojnost spojin z oksidacijskim številom +6 narašča od Cr do W in zmanjšuje se kislost. Oksidi elementov z nižjimi oksidacijskimi števili so bolj bazični.

Preglednica 24.2: Fizikalne lastnosti elementov VI. stranske skupine

Element	Kovinski radij Nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
krom	0,127	1890	2300	7,19
molibden	0,139	2610	4800	10,22
volfram	0,139	3380	5700	19,25

Kovinska radija molibdena in volframa sta enaka, zato so tudi lastnosti obeh elementov zelo podobne. Posebno visoka so tališča elementov te skupine. To je posledica velikega vpliva, ki ga ima naraščanje naboja jedra na *3d*-elektrone in zmanjšanje tega vpliva na *4d*- in posebno *5d*-elektrone. To omogoča, podobno kot v prejšnji V. skupini, večjo udeležbo *5d*-elektronov v kovinski vezi. Podoben je vpliv povečanja naboja jedra na zvišanje gostote.

Preglednica 24.3: Energije ionizacije in normalni potenciali elementov VI. stranske skupine

Element	$E_{\text{ioniz.}}$ I kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ II kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ III kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ IV kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ V kJ/mol	Elektro-negativnost Δ	Standardni potencial* (E^0) V
krom	637	1377	2936	4712	6935	1,6	–0,71
molibden	675	1534	1615	4370	5795	1,8	–0,20
volfram	750	1682	-	-	-	1,7	–0,12

$$^{*}M^{3+} + 3e^{-} \rightleftarrows M$$

Ionizacijske energije imajo pri kromu in molibdenu podobne vrednosti. Ionizacijski energiji I in II sta pri volframu višji zaradi lantanoidne kontrakcije. Sodeč po standardnih potencialih bi morali biti elementi srednjemočni reducenti. Vendar so te kovine kemijsko odporne zaradi pasivacije, tj. tvorbe tanke plasti spojine, ki je kemijsko odporna. Običajno so to spojine na osnovi oksidov. Krom in molibden imata »vzbujeno« elektronsko konfiguracijo, pri kateri elektron iz *s*-orbitale preide v *d*-orbitalo in na ta način dosežeta stabilnejšo, do polovice zasedeno d^5 lupino. Elementi imajo oksidacijska števila od +6 do +2, nižje valence so izrazite le pri kromu. Elementi VI. stranske skupine so kovine z visokimi tališči, na zraku so odporni proti koroziji. Uporabljamo jih kot legirne elemente za plemenita jekla.

24.1 Viri in pridobivanje

Elementa kroma je v naravi $6 \cdot 10^{-3}$ %, molibdena je $1 \cdot 10^{-4}$ % in volframa $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ %. Najpomembnejši minerali, ki vsebujejo elemente VI. skupine, so kromit $FeCr_2O_4$, molibdenit MoS_2, wulfenit $PbMoO_4$, volframit; $(Mn,Fe)WO_4$, in scheelit ($CaWO_4$).

Pri pridobivanju elementarnega kroma najprej segrevajo kromit s kalijevim karbonatom v prisotnosti zraka:

$$4FeCr_2O_4 + 8K_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 8CO_2$$

Z raztapljanjem v vodi se odstrani topen kromat od netopnega železovega(III) oksida. Iz nakisane raztopine izkristalizira kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$). S segrevanjem zmesi kalijevega dikromata in amonijevega klorida se dobi kromov(III) oksid:

$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \rightarrow Cr_2O_3 + 2KCl + N_2 + 4H_2O$$

Z raztapljanjem odstranimo KCl in ostane čisti Cr_2O_3, ki ga reduciramo z aluminijem do elementarnega kroma:

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

Za kromova jekla pridobivamo ferokrom z redukcijo kromita:

$$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO$$

Čisti krom pridobivamo z elektrolizo raztopin soli.

Elementarni molibden dobimo pri redukciji MoO_3 s H_2, oksid pa dobimo z oksidacijo MoS_2:

$$MoS_2 + 7/2O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$$

$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$$

V primeru, ko potrebujemo molibden za izdelavo molibdenovega jekla, pripravimo feromolibden s katerim oplemenitimo jeklo. Zmes MoO_3, Fe_2O_3 ter koksa reduciramo v elektropečeh. Na ta način zmanjšamo stroške izdelave specialnih molibdenovih jekel.

Za pridobivanje elementarnega volframa se najprej izvrši razklop volframatov z natrijevim karbonatom v prisotnosti zraka:

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \rightarrow 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

Topen natrijev volframat se nakisa, pri tem se izloči netopna ortovolframova kislina H_2WO_4, ki pri segrevanju razpade v oksid WO_3. Volfram nato pridobivamo z redukcijo WO_3 z vodikom pri 1200 ^oC. Za redukcijo volframa je ogljik neuporaben, ker lahko nastane volframov karbid (WC):

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$

24.1.1 Lastnosti in uporaba

Čisti krom je kovina s srebrnim leskom. Na zraku je obstojen zaradi zaščitne plasti Cr_2O_3. Brez površinske zaščitne oksidne plasti reagira s kislinami. Krom je žilava kovina, ki se da kovati in valjati.

Siv prah molibdena, pridobljenega z redukcijo, je možno staliti v mehansko trdo in krhko kovino, belo kot kositer. Na zraku je zelo obstojen. Obstojen je tudi napram kislinam, ki niso oksidanti. Krom in molibden se uporabljata v metalurgij. Pri višjih temperaturah reagirata oba z nekovinami.

Volfram je kovina svetlega sijaja z izredno veliko mehansko trdoto. Na zraku je zelo obstojen pri sobni temperaturi. Pri rdečem žaru zgori v WO_3. Kisline, vključno z zlatotopko in HF nažirajo volfram zelo počasi. Pri taljenju z alkalijami preide v volframate.

Volfram (W) uporabljamo zaradi njegove visoke temperature tališča za nitke v električnih žarnicah. Volframov prah se stiska in sintra v vodikovi atmosferi. Volframove niti za žarnice izdelujemo tako, da zmes prahu volframa z nekoliko torijevega hidroksida in organske snovi v obliki kaše stiskamo v tanke niti skozi majhne odprtine. Te niti se nato vlečejo skozi peči pri 2400 ^oC, kjer se sintrajo. Nastanejo mehansko odporne volframove nitke, primerne za uporabo v žarnicah.

Žarnice na osnovi volframove nitke je v letih 1903 – 1912 patentiral kemik in metalurg Franjo Hanaman, ki je takrat delal na Tehnični visoki šoli na Dunaju. Ob začetku stoletja je General Electric iz ZDA zaščitil tehnologijo 'vlečenja' nitk iz volframa in se začel pripravljati na velik projekt vpeljave žarnic z volframovimi nitkami. Odkupil je patentno zaščito za žarnice z volframovo nitko. Hanaman je dobil del kupnine ter se posvetil nadaljnjemu študiju. Po doktoratu je postal univerzitetni učitelj na Zagrebški univerzi.

Z vodikom tvorijo elementi VI. skupine intersticiarne nestehiometrične hidride. Volfram se uporablja kot mehansko odporen material, če je vezan v karbidu (WC). Zaradi velike trdote in žilavosti ga uporabljamo v glavah vrtalnih svedrov.

24.2 Oksidi

Preglednica 24.4: Spojine elementov VI. stranske vertikale s kisikom

CrO_3	Cr_2O_5	CrO_2	Cr_2O_3	CrO
MoO_3	Mo_2O_5	MoO_2	-	-
WO_3	-	WO_2	-	-

Obstojnost oksidov maksimalne valence se stabilizira po vertikali navzdol. Kislost oksidov pada po vertikali. Kislost oksidov pada s padajočo valenco. Vsi oksidi razen CrO_3 so slabo topni, kar si razlagamo z razliko v strukturi: CrO_3 je verjetno molekularen, ostali pa so polimerni.

Kromov(VI) oksid (CrO_3) dobimo iz kromatov(VI) ali dikromatov(VI) s H_2SO_4. Kromov oksid CrO_3 je končni produkt polikondenzacije kromove(VI) kisline:

$$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CrO_3 + H_2O$$

CrO_3 je rdeč in je močan oksidant. Pri segrevanju razpade na Cr_2O_3 in kisik:

$$2\ CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3/2O_2$$

Kromov(IV) oksid (CrO_2) nastane pri redukciji CrO_3 s H_2:

$$CrO_3 + H_2 \rightarrow CrO_2 + H_2O$$

Oksidi kroma tvorijo dvojne okside-spinele, kot npr. kromit $FeCr_2O_4$. Kromov(III) oksid dobimo pri razpadu dikromatov:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Molibdenov(VI) oksid MoO_3 in volframov(VI) oksid WO_3, ki ju dobimo pri žganju molibdenovih in volframovih spojin na zraku, nista topna v vodi in kislinah. WO_3 se tali pri 1473 ^oC. Volframov in molobdenov oksid se topita v močnih alkalijah pri tem dobimo molibdate(VI) in volframate(VI): $BaMoO_4$, $PbWO_4$, $CaMoO_4$.

Pri redukciji volframatov (npr. Na_2WO_4) nastanejo volframove bronce (Na_xWO_3), ki imajo v odvisnosti od sestave ($0 < x < 1$) različne barve. Pri $x = 0,9$ je bronca rumena, pri $x = 0,3$ pa je modro vijolična. Volframove bronce so nereaktivne in prevajajo električni tok.

Volframati so derivati monovolframove kisline (H_2WO_4) s sestavo $M^{II}WO_4$. Če nakisamo raztopine topnih volframatov, se reverzibilno kondenzirajo monovolframatni ioni v polivolframatne ione:

$$12\ H_2WO_4 \rightarrow H_8W_{12}O_{40} + 8H_2O$$

Iz bolj kislih raztopin izkristalizirajo metavolframati ($M_6H_2W_{12}O_{41}$ in pri še nižjem $pH < 5$ izpadejo paravolframati ($M_{10}W_{12}O_{41}$). V primeru $pH < 1,5$ izpadejo hidrati polimernega $(WO_3)_x$.

24.2.1 Oksospojne

Kromati nastanejo iz oksida in hidroksida:

$$CrO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$$

Kromati so izomorfni s sulfati(VI) in so topni. V vodnih raztopinah obstaja ravnotežje med rumenimi kromati(VI) in oranžnimi dikromati(VI). V raztopinah je ravnotežje odvisno od pH:

$$CrO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCrO_4^- + H_2O \qquad K = 10^{\,6}$$

$$HCrO_4^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2CrO_4 + H_2O \qquad K = 4,1$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K = 10^{\,22}$$

Običajno navajamo le reakcijo $2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$

V kislih raztopinah so obstojni dikromati(VI), v bazičnih pa kromati(VI). V dikromatu sta dva tetraedra CrO_4^{2-} povezana preko oglišč. Končni produkt polikondenzacije je CrO_3.

V industrijskem merilu pridobivamo natrijev kromat(VI) s segrevanjem zmletega kromita in sode pri 1000 ^oC:

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

Iz natrijevega kromata(VI) lahko pripravimo druge kromate(VI) in dikromate(VI). Kromati(VI) in dikromati(VI) so močni oksidanti v trdnem stanju in raztopinah. Posebno močni oksidanti so dikromati(VI) v kislih raztopinah:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Oksokisline se rade kondenzirajo v izopoli kisline. Tako so znani npr. izopolimolibdati(VI) in izopolivolframati(VI), v katerih so oktaedri MoO_6^{6-} oziroma WO_6^{6-} povezani preko oglišč, kot npr. heptamolibdatni(VI) ion ($Mo_7O_{24}^{6-}$) in oktamolibdatni(VI) ion ($Mo_8O_{26}^{4-}$) ter heksavolframatni(VI) ion ($W_6O_{21}^{6-}$) in dodekavolframatni(VI) ion ($W_{12}O_{39}^{6-}$). Tipični heteropoli kislini sta $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ in $H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$.

Poznamo tudi heteromolibdate in heterovolframate(VI), ki nastanejo, ko raztopinam molibdatov(VI) in volframatov(VI) dodamo raztopine oksospojin reprezentativnih elementov, npr. silikatov(IV) ali fosfatov(V). V primeru uporabe jodatov(VII) dobimo heksavolframatojodatni ion $[I(W_6O_{24})]^{6-}$.

24.3 Kromove soli

Kromove(III) soli dobimo iz kromovega(VI) oksida, kromatov(VI) ali dikromatov(VI):

$$2CrO_3 + 12HBr + 6H_2O \rightarrow 2CrBr_3 \cdot 6H_2O + 3Br_2$$

Iz njihovih raztopin se s hidroksidi obori težko topni $Cr(OH)_3$, ki je amfoteren:

$$Cr^{3+}(aq) \xleftarrow{H^+} Cr(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Kromove(II) soli dobimo pri redukciji vodnih raztopin kromovih(III) soli s kovinskim cinkom. Kromove(II) spojine so močni reducenti in imajo podobno zgradbo kot bakrove(II) spojine.

Perokso spojine kroma dobimo na podoben način kot titanove in vanadijeve. Peroksokromate(VI) dobimo, če kislim raztopinam dikromatov dodamo vodikov peroksid:

$$[CrO(O_2)_2(OH)]^-$$

24.4 Halogenidi

Obstojnost heksahalogenidov narašča od kroma do volframa. Pri kromu je znan samo CrF_6, pri volframu pa WF_6, WCl_6, WBr_6, medtem ko je atom joda prevelik za tvorbo spojine WI_6.

Sintetiziramo jih iz elementov pri povišanem tlaku in temperaturi 500 ^oC:

$$Cr + 3F_2 \rightarrow CrF_6$$

$$2Mo + 5Cl_2 \rightarrow 2MoCl_5$$

$$W + 3Cl_2 \rightarrow WCl_6$$

Ostale halogenide dobimo s segrevanjem ali redukcijo višjih halogenidov:

$$2CrI_3 \rightarrow 2CrI_2 + I_2$$

$$2MoCl_5 + C_2Cl_4 \rightarrow 2MoCl_4 + C_2Cl_6$$

$$MoCl_4 + Mo \rightarrow 2MoCl_2$$

Preglednica 24.5: Spojine elementov VI. stranske skupine s halogeni

CrF_6	-	-	-
MoF_6			-
WF_6	WCl_6	WBr_6	-
CrF_5	-	-	-
MoF_5	$MoCl_5$	$MoBr_5$	
CrF_4	-	-	-
MoF_4	$MoCl_4$	-	-
WF_4	WCl_4	WBr_4	-
CrF_3	$CrCl_3$	$CrBr_4$	CrI_3
MoF_3	$MoCl_3$	$MoBr_3$	-
CrF_2	$CrCl_2$	$CrBr_2$	CrI_2

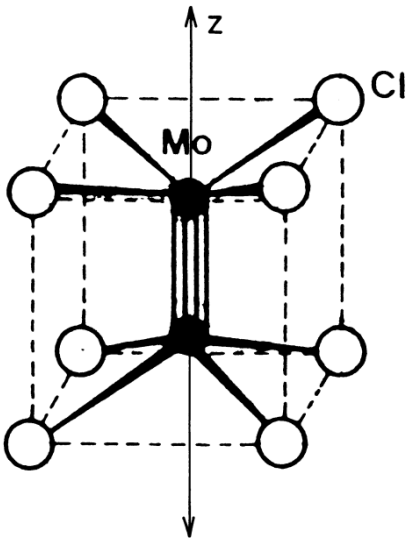
Halogeni višjih valenc hidrolizirajo, halogeni nižjih valenc so proti hidrolizi bolj obstojni. Stabilizirajo se tako, da tvorijo akvakomplekse, kot npr.

$$CrCl_3 + 6H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightarrow [CrCl(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O$$

24.4.1 Koordinacijske spojine

Poznamo mnogo koordinacijskih spojin elementov VI. skupine z oksidacijskimi števili +6, +5, +4, +3 in +2. Po zanimivosti odstopajo spojine, v katerih najdemo četverno vez med atomoma kovine. Ta strukturna značilnost nastopa lahko pri koordinacijskih spojinah vseh treh kovin skupine. V spojinah molibdena, npr., ki vsebujejo $Mo_2X_8^{4-}$ ione, je razdalja četverne vezi Mo–Mo približno 0,21 nm (za primerjavo: razdalja enojne vezi Mo–Mo je 0,264 nm).

V tej intenzivni vezavi sodelujejo: ena σ–vez, prekrivanje p_z-d_{z2} orbital vzdolž z osi, dve π-vezi, bočno prekrivanje med d_{xz}-d_{xz}- in d_{yz}-d_{yz} orbitalami v ravninah xz in yz in ena δ-vez, ki je posledica prekrivanja π-orbital d_{xy}-d_{xy} vzdolž z-osi.



Slika 24.1: Tipična struktura kompleksnega aniona s četverno kovinsko vezjo $Mo_2Cl_8^{4-}$

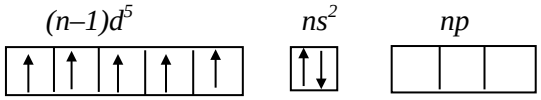
25 Elementi VII. stranske skupine periodnega sistema

Med te elemente spadajo mangan, tehnecij in renij. Elektronska konfiguracija elementov je $(n\text{-}1)d^5ns^2$. Od vseh teh elementov je pomemben edino mangan. Tehnecija v naravi sploh ni, medtem ko je renij izredno redek.

Preglednica 25.1: Elektronske konfiguracije elementov VII. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
mangan	Mn	25	$[Ar]3d^5 4s^2$
tehnecij	Tc	43	$[Kr]4d^5 5s^2$
renij	Re	75	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$

Elektronska konfiguracija:



Tudi kemijske lastnosti teh elementov so si zelo podobne. Tališča rastejo z naraščanjem naboja oziroma vrstnega števila atoma. Vpliv naboja jedra je večji na elektrone v orbitalah *3d* in *4d*, tako da so elektroni v *5d*-orbitalah udeleženi v kovinski vezi.

Preglednica 25.2: Fizikalne lastnosti elementov VII. stranske skupine

Element	Kovinski radij Nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
mangan	0,126	1247	2003	7,21
tehnecij	0,136	2150	5030	11,49
renij	0,137	3180	5500	20,08

Preglednica 25.3: Energija ionizacije, elektronegativnost in standardni potenciali elementov VII. stranske skupine

Element	$E_{ioniz.}$ I kJ/mol	$E_{ioniz.}$ II kJ/mol	$E_{ioniz.}$ III kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^o) V
mangan	705	1476	3201	1,5	–0,74
tehnecij	691	1450	-	1,9	+0,58
renij	747	1577	-	1,9	+0,37

$$^{*}MO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftarrows M + 4H_2O$$

Elementi te skupine imajo sorazmerno visoka tališča. Mangan je v elektrokemijski napetostni vrsti levo od vodika, renij pa je desno od vodika. Mangan je v obliki zlitin »feromagneten«. Uporabljamo ga kot element za izdelavo zlitin z železom za jekla.

25.1 Viri, pridobivanje in lastnosti

Mangana je v naravi 0,064 %. Med prehodnimi elementi je več le železa in titana. Najpomembnejši minerali mangana so: piroluzit, $MnO_{1,7\text{-}2,0}$, manganit, MnO(OH), in hausmanit, Mn_3O_4. Tehnecij najdemo v sledovih, nastane pri radioaktivnem razpadu. Renij je primes pri molibdenovih mineralih, npr. MoS_2.

Čisti mangan Mn pridobivamo z redukcijo manganovega(IV) oksida z aluminijem ali s katodno redukcijo manganovega(II) sulfata(VI):

$$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$$

Običajno pridobivamo feromangan za zlitine. Mangan je srebrno bela kovina, je trd in krhek. Mangan je v elektronapetostni vrsti pred vodikom, zato se pri raztapljanju v kislinah sprošča vodik. Na zraku zgori v Mn_3O_4. Reagira z nekovinami in kislinami. Mangan ima lahko v svojih spojinah oksidacijska stanja: +2, +3, +4, +5, +6, in +7.

Najpomebnejši oksidacijski stanji sta +2 in +7. Kislost oksidov pada s padanjem oksidacijskega stanja.

Renij se pridobiva z redukcijo njegovih spojin z vodikom, običajno iz oksida:

$$ReO_3 + 3H_2 \rightarrow Re + 3H_2O$$

Z raztapljanjem renija v dušikovi kislini dobimo perrenatno kislino:

$$Re + 6H^+ + 7NO_3^- \rightarrow ReO_4^- + 7NO_2 + 3H_2O$$

25.2 Oksidi mangana

Preglednica 25.4: Oksidi mangana

Oksid	Okso spojina	Lastnosti
Mn_2O_7	$HMnO_4$	močno kisel ali močan oksidant
MnO_2	$MnO_2 \cdot 2H_2O$ (piroluzit)	amfoteren ali kisel
Mn_2O_3	$MnO(OH)$ ali $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ (braunit)	šibka baza
MnO	$Mn(OH)_2$	šibka baza

Z večanjem oksidacijskega števila naraščajo kisle lastnosti oksidov: Mn_2O_7 je kisel, MnO_2 je amfoteren, Mn_2O_3 ter MnO sta bazična. MnO je izrazito bazičen, medtem ko je Mn_2O_7 izrazito kisel:

$$MnO + H_2O \rightarrow Mn(OH)_2$$

$$2HMnO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + H_2O$$

Manganov(VII) oksid dobimo iz manganata(VII) in H_2SO_4. Mn_2O_7 je molekulski oksid, ostali oksidi so polimerni. Mn_2O_7 razpade, v zmesi z organskimi gorljivimi snovmi pa eksplodira:

$$2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2$$

Najpomembnejši manganov oksid je manganov(IV) oksid (MnO_2). Dobimo ga s pirolizo manganovega(II) nitrata:

$$Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2$$

Manganov(IV) oksid je oksidant: $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$ $E^o = +1{,}23$ V

Okidira npr. kloridne ione: $MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$

Največ ga uporabljamo v suhih baterijah, kjer služi kot reducent v redoks reakciji, ki poteka v suhem členu (glej § 10.8.1). Po obratovanju suhih členov se "porabljeni" elektroni, ki so poganjali razne električne naprave, 'uskladiščijo' v MnO(OH). Poleg tega se uporablja pri razbarvanju stekla, ker oksidira ione kovin, ki obarvajo steklo. Kot katalizator pospeši sušenje lanenega olja, zato se uporablja v industriji barv in lakov.

Manganov(III) ion ima slabo izražene bazične lastnosti. Z raztapljanjem v kislinah nastane nestabilen Mn^{3+} ion, ki disproporcionira:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+$$

Manganov(III) oksid (Mn_2O_3) je končni produkt oksidacije Mn pri 550 ^oC.

Manganov(II) oksid (MnO) dobimo pri razkroju karbonatov:

$$MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$$

MnO se ne topi v vodi. Raztaplja se v kislinah. Bazični MnO tvori vrsto soli, kot npr. $MnSO_4$ ali beli $MnCO_3$, ki nastane, ko raztopini, ki vsebuje Mn^{2+} ione, dodamo $NaHCO_3$.

Tudi v primeru renija je najobstojnejši oksid Re_2O_7. Nastane pri segrevanju prahu renija na zraku. Oksid se lahko predestilira pri 304 ^oC, vrelišče ima pri 450 ^oC. Raztaplja se v vodi, nastane perrenatna kislina $HReO_4$. Soli kisline so perrenati $MReO_4$. Perrenati preidejo, če jih talimo z alkalijami, v renate (M_2ReO_4). Rdeč renijev(VI) oksid dobimo z redukcijo heptaoksida. Črn renijev(IV) oksid (ReO_2) dobimo z reakcijo Re_2O_7 in kovinskega renija pri 250 ^oC.

25.3 Oksosoli mangana

Malo je spojin z oksidacijskim številom +7. Poleg Mn_2O_7 je pomemben še $KMnO_4$. Dobimo ga z anodno oksidacijo manganovih(IV) spojin. $KMnO_4$ je vijoličen, trden in izomorfen s $KClO_4$. V kislih raztopinah razpada. Soli permanganove kisline so močni oksidanti:

$$4KMnO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 3O_2 + 2K_2SO_4 + 4MnO_2 + 2H_2O$$

Manganatni(VII) ion je v kislih, nevtralnih in bazičnih raztopinah močan oksidant:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

V nevtralnih in šibko bazičnih raztopinah se Mn^{+7} reducira do manganovega(IV) oksida:

$$2KMnO_4 + KI + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + KIO_3$$

Pri večjih pH pa dobimo manganate(VI):

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Manganatni(VII) ion (MnO_4^-) ima tetraedrično zgradbo, nima *d*-elektronov in je vijoličen zaradi absorbcije vidnega dela svetlobe. Mn^{+7} nima *d*-elektronov, absorcijski spekter in barvo razlagamo le s prehodi elektronov med posameznimi molekulskimi energijskimi nivoji.

Manganati(VI) so obstojni v trdnem stanju. V močno alkalni raztopini so temno zelene barve:

$$MnO_2 + 2NaOH + NaNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + NaNO_2 + H_2O$$

V nevtralnih in kislih raztopinah manganati(VI) disproporcionirajo:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O + 2K_2SO_4$$

Pri reakciji manganovega(IV) oksida s kalcijevim hidroksidom dobimo kalcijev manganat(IV):

$$MnO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaMnO_3 + H_2O$$

Spojine z oksidacijskim številom +3 nastanejo kemijsko ali elektrokemijsko. $[Mn(OH)_6]^{3-}$ je obstojen v kislih vodnih raztopinah in je osnova za koordinacijske spojine z ligandi (oksalati itd.). Znani so fluoridomanganati(III) $[MnF_4]^-$, $[MnF_5]^{2-}$ in $[MnF_6]^{3-}$.

Spojine z oksidacijskim številom +2 so najbolj pogoste v trdnem stanju in v raztopini. Tipične manganove(II) spojine so: $MnSO_4{\cdot}5H_2O$, $MnCl_2{\cdot}4H_2O$, $MnCO_3$ in $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Manganove koordinacijske spojine so malo obstojne zaradi neustrezne elektronske konfiguracije. d^5-konfiguracija ni primerna za elektronsko stabilizacijo kompleksa.

Ion MnO_4^- lahko preide v oksoanione z različnimi oksidacijskimi stanji. Pri tem se različno obarva:

+7	+6	+5	+4
$\mathbf{MnO_4^-}$	$\mathbf{MnO_4^{2-}}$	$\mathbf{MnO_4^{3-}}$	$\mathbf{MnO_4^{4-}}$
vijoličast	zelen	moder	rjavkast

Od halogenidov tvorijo kompletno serijo samo dihalogenidi mangana: MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2. Najpomembnejši dihalogenid mangana je $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Znani so še nekateri halogenidi renija; renijev(VII) fluorid-rumene barve, hlapen renijev(VI) fluorid ReF_6, ki nastane pri segrevanju renija in fluora pri 400 ^oC ter nekaj renijevih kloridov: $ReCl_5$, $ReCl_4$ in $ReCl_3$.

26 Elementi VIII. stranske skupine periodnega sistema

Vsi elementi te skupine so kovine. Podobnost teh elementov je v horizontali večja kot v vertikali. Zaradi tega jih obravnavajo tudi ločeno, tj. železo, kobalt in nikelj posebej.

Preglednica 26.1: Elektronska konfiguracija elementov VIII. stranske skupine

Element	Simbol	Elektronska konfiguracija	Element	Simbol	Elektronska konfiguracija	Element	Simbol	Elektronska konfiguracija
železo	Fe	$[Ar]4s^2 3d^6$	kobalt	Co	$[Ar]4s^2 3d^7$	nikelj	Ni	$[Ar]4s^2 3d^8$
rutenij	Ru	$[Kr]5s^1 4d^7$	rodij	Rh	$[Kr]5s^1 4d^8$	paladij	Pd	$[Kr]4d^{10}$
osmij	Os	$[Xe]6s^2 5d^6$	iridij	Ir	$[Xe]6s^2 5d^7$	platina	Pt	$[Xe]6s^1 5d^9$

VIII. stranska skupina zajema tri vertikale elementov prehoda s po 8 valenčnih elektronov (prva vertikala), 9 (druga vertikala), in 10 (tretja vertikala). Porazdelitev elektronov v *s*- in *d*-orbitale ni enotna. Valenčna aktivnost elektronov v *d*-orbitali je v tej skupini manjša kot pri ostalih elementih *d*-bloka, le izjemoma se realizira tudi maksimalna valenca, kot npr. pri OsO_4.

V skupini obstojnost višje valence po vertikali narašča. Z vodikom tvorijo intersticiarne hidride. Posebno v platinskih kovinah se vodik dobro topi, zato so odlični katalizatorji za reakcije hidrogeniranja v organski kemiji. Vsi elementi te skupine so tipične kovine z visokimi tališči, ki naraščajo po vertikali z rastočo relativno atomsko maso. Tališča padajo po horizontali s padajočim številom samskih elektronov. Ru, Rh, Pd, Os, Ir in Pt tvorijo podskupino 'platinskih kovin-platinoidov', ki so kemijsko zelo inertni in jih v naravi najdemo v elementarnem stanju. Elektronegativnost je za kovine sorazmerno visoka.

26.1 Pregled skupine Fe, Ru, Os

Železo ima v *d*-orbitali en *d*-elektron več kot mangan. S tem se pri železu zmanjša število samskih elektronov v primerjavi z manganom za en elektron. Zaradi tega bi moralo biti maksimalno oksidacijsko število pri železu +6. Železo res tvori v nekaterih primerih spojine z oksidacijskim številom +6, kot na primer v feratih, K_2FeO_4. Standardni potencial za reakcijo:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe \qquad E^o = -0{,}44\ V$$

je negativen, kar pomeni, da se železo topi v razredčenih kislinah, preglednica 26.3. Posebnost železa je, da je feromagnetno. Magnetno polje ga močno privlači, iz njega lahko naredimo permanentne magnete. Samski elektroni se v železu lahko spontano uredijo v magnetne domene. Pri delovanju zunanjega magnetnega polja se te domene uredijo in zunanje polje močno privlači železo. Pri višjih temperaturah se spontana ureditev magnetnih momentov v železu podre in železo postane paramagnetno. Za železo je ta temperatura, ki jo imenujemo Curiejeva temperatura, pri 768 ^oC. Za feromagnetizem mora imeti kovina samske elektrone in razdalja med atomi, nosilci samskih elektronov, mora biti ustrezno velika. Mangan ima tudi nesparjene elektrone pa ni feromagneten, ker je razdalja med atomi v kristalni mreži premajhna. Šele z dodatkom bakra se razdalja med atomi toliko poveča, da postane zlitina feromagnetna.

Železo tvori stabilne spojine večinoma z oksidacijskima številoma +2, +3. Spojine z oksidacijskim številom +6 so močni oksidanti, medtem ko ima železo v karbonilih oksidacijsko število 0. Železov Fe^{2+} ion je nestabilen in se oksidira.

Najpomembnejša lastnost železa je, da tvori veliko število uporabnih kovinskih materialov. Je sorazmeno cenen in zelo uporaben material. Ena izmed slabih strani uporabe je korozija, njegova neobstojnost v vlažni atmosferi.

Rutenij in osmij sta elementa, ki sodita v ožjo skupino elementov 'platinoidov'. Sta redka, inertna in predvsem sorazmerno draga.

Preglednica 26.2: Fizikalne lastnosti elementov VIII. stranske skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij (M^{3+}) Nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
železo	0,126	0,067	1539	2735	7,86
rutenij	0,134	0,063	2450	4150	12,43
osmij	0,135	-	3050	5020	22,84

Preglednica 26.3: Energija ionizacije, elektronegativnost in standardni potenciali elementov VIII. stranske skupine

Element	$E_{ioniz.}$ I kJ/mol	$E_{ioniz.}$ II kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^o) V
železo	762	1561	1,46	–0,44
rutenij	710	1619	1,42	+0,45
osmij	839	1640	1,52	+0,85

$^*M^{2+} + 2e^- \rightleftarrows M$

26.1.1 Viri in pridobivanje

Železa je v naravi okoli 3,4 % in je za aluminijem najbolj pogosta kovina. Najpomembnejši minerali, ki vsebujejo železo so: hematit (Fe_2O_3), magnetit, Fe_3O_4 ($FeOFe_2O_3$), goethit, α-FeO(OH), lipidokrokit, γ-FeO(OH), siderit, $FeCO_3$, in pirit, FeS_2. Rutenij in osmij sta manj razširjena kot železo. V zemeljski skorji ju je okoli 10^{-7} %, v glavnem kot primes v bakrovih in nikljevih mineralih.

Železo pridobivamo z redukcijo oksidov z ogljikom oziroma z ogljikovim monoksidom v plavžih. Surovo železo vsebuje od 2 do 4,5 % ogljika v obliki tankih lističev grafita, ki povzročajo krhkost železa (siva litina). Poleg tega vsebuje še 0,6–3,0 % silicija in fosfor ter lahko tudi mangan. Surovo železo je krhko in ga ne moremo kovati. Delež ogljika zmanjšamo s segrevanjem surovega železa s kisikom. Vsebnost ostalih primesi pa zmanjšamo v posebnih napravah (konverterjih) ki imajo bazičnie obloge (MgO, CaO). S hitrim ohlajanjem pripravimo trdo jeklo. Mehanske in korozijske lastnosti jekla izboljšamo z dodatki kovin: vanadij (toplotna vzdržnost), krom in mangan (trdota) ter nikelj in molibden (žilavost in kemijska odpornost).

Kovinsko železo je srebrnobele barve in sorazmerno mehko s tališčem pri 1539 ^oC. Je tehnično najpomembnejša kovina. Nahaja se lahko v treh enantiotropnih modifikacijah: α (do 907 ^oC), γ (do 1400 ^oC) in δ-modifikacija. Je feromagnetno do 768 ^oC ter v suhem zraku obstojno. V prisotnosti vlage nastane $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, hidratizirani železov(III) oksid, ki se lušči, zaradi česar se nadaljuje relativno intenzivna oksidacija železa (rjavenje). Koncentrirana H_2SO_4 in HNO_3 pasivirata železo s tanko plastjo oksida. Sicer se železo raztaplja v kislinah:

$$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$$

Železo je reaktiven element, spaja se s kisikom. Fin prah je piroforen in zgori v kisiku. Železo se tudi neposredno spaja z žveplom, fosforjem, ogljikom in halogeni.

Renij in osmij ne reagirata s kislinami pod 100 ^oC. Z alkalijskimi peroksidi tvorita rutenate(VII) in osmate(VII):

$$2Ru + 7Na_2O_2 \rightarrow 2NaRuO_4 + 6Na_2O$$

26.1.2 Oksidi

Znani so naslednji železovi oksidi: FeO, Fe_2O_3 in Fe_3O_4

Železov(II) oksid (FeO) je nestehiometrična spojina s strukturo NaCl, dobimo ga iz oksalata:

$$Fe(C_2O_4) \rightarrow FeO + CO + CO_2$$

FeO je neobstojen in pri segrevanju disproporcionira:

$$4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$$

Železov(III) oksid (Fe_2O_3) je polimorfna spojina. Nastane pri gorenju železa v kisiku. α-Fe_2O_3 ima strukturo korunda in je paramagneten. γ-Fe_2O_3 ima strukturo spinela z vrzelmi in je feromagneten. α-Fe_2O_3 ima karakteristično opečnordečo barvo. Opeke, narejene iz gline, vsebujejo kot nečistočo železove spojine. Pri žganju gline nastane α-Fe_2O_3, ki obarva predmete iz žgane gline. Je tudi cenen pigment, npr. za barvanje železniških tovornih vagonov.

Železov(II,III) oksid (Fe_3O_4) nastane pri segrevanju Fe_2O_3 nad 1400 ^oC. Spojina ima spinelno strukturo in formulo $FeO \cdot Fe_2O_3$ oziroma $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$:

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2$$

Pri protolizi železovih(III) soli nastane železov(III) oksid hidroksid:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 2FeO(OH) + 3H_2SO_4$$

Hidratiziran železov(III) oksid $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ oborimo z ioni OH^- iz raztopin, ki vsebujejo Fe^{3+} ione.

Rutenij zgori na zraku v RuO_2. Znan je tudi RuO_4. Tudi osmij gori na zraku. Pri gorenju nastane OsO_4. Znan je tudi osmijev(IV) oksid (OsO_2).

26.1.3 Oksospojine

Ferati(VI) nastanejo pri oksidaciji Fe_2O_3 s klorom ali nitrati v raztopinah alkalijskih hidroksidov:

$$Fe_2O_3 + 3Cl_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KCl + 5H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6KNO_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KNO_2 + 2H_2O + 3/2O_2$$

Ferati(VI) so v trdnem stanju obstojni. V kislem in nevtralnih vodnih raztopinah oksidirajo vodo:

$$4K_2FeO_4 + (2x + 4)\ H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 8KOH + 3O_2.$$

Ferati so močni oksidanti. Standardni potencial za reakcijo:

$$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftarrows Fe^{3+} + 4H_2O \qquad E^o = 2{,}2\ V$$

Renijev(VIII) in osmijev(VIII) oksid reagirata s hidroksidi, pri čemer nastanejo rutenati(VII) in (VI) ter dihidridoksotetraoksidosmati(VIII):

$$4RuO_4 + 4NaOH \rightarrow 4NaRuO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$4NaRuO_4 + 4NaOH \rightarrow 4Na_2RuO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$OsO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2[OsO_4(OH)_2]$$

Rutenati in osmati(VI) nastanejo tudi iz kovin v talini alkalijskih hidroksidov in oksidantov:

$$Ru + 2KOH + 3KNO_3 \rightarrow K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

V vodnih raztopinah železovih(II) spojin so prisotni zeleni heksaakvaželezovi(II) ioni, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Standardni potenciali za reakcijo oksidacije Fe^{2+} ionov v kislem mediju je:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^o = 0{,}77\ V$$

V dovolj kislem mediju kisik iz zraka zelo počasi oksidira $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ v $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Zaradi tega so kisle raztopine železovih(II) spojin stabilne dalj časa na zraku. Povsem drugače se obnašajo alkalne raztopine železovih(II) spojin. Standardni potencial za reakcijo je:

$$1/2Fe_2O_3 \cdot xH_2O + e^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^- \qquad E^o = -0{,}56\ V$$

Oksidacija raztopine železovih(II) spojin v alkalnem mediju poteka hitro.

Železove(II) soli dobimo z raztapljanjem železa v kislinah. S hidroksidi se obori zelen $Fe(OH)_2$. Železov prah tvori s hidroksidi modrozelen heksahidroksidoferat(II), $Na_4[Fe(OH)_6]$.

Za vodne raztopine železovih(III) soli je značilna protoliza, ki poteka v stopnjah:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \qquad K = 1\cdot10^{-3}$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+ \qquad K = 5\cdot10^{-4}$$

V alkalnem mediju in pri višjih temperaturah je delež produktov večji. Končni produkt protolize je hidratiziran železov(III) oksid ($Fe_2O_3\cdot xH_2O$) in pri višji temperaturi železov(III) oksid.

Običajno so železove(II) spojine manj obstojne od železovih(III) spojin. Po drugi strani pa so koordinacijske železove(II) spojine bolj obstojne od koordinacijskih železovih(III) spojin. To je posledica elektronske stabilizacije koordinacijskih železovih(II) spojin (glej § 12.1.3), npr:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad E^o = 0{,}36\ V$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^o = 0{,}77\ V$$

Večina koordinacijskih železovih(III) spojin ima oktaedrično koordinacijo. V kompleksih veže Fe^{3+} halogenidne in psevdohalogenidne ione, npr. SCN^-.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + F^- \rightleftarrows [FeF(H_2O)_5]^{2-} + H_2O \qquad K = 10^5$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^{+} + 2H_2O$$

Za Fe^{3+} ione je značilen rdeče obarvan pentaakvatiocianatoželezov(III) ion $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, ki se uporablja za kvantitativno in kvalitativno dokazovanje železa. Pri tej reakciji pride do zamenjave ligandov – na Fe^{3+} ionu koordinirana molekula vode zamenja tiocianatnim ionom (§ 12.2 in 16.6.8).

Pri reakciji med raztopino železove(II) soli in KCN nastane $Fe(CN)_2$, ki se v prebitku raztopi in tvori rumene heksacianidoferatne(II) ione – 'rumena krvolužna sol'

$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Z oksidacijo heksacianidoferata(II) dobimo heksacianidoferat(III) – 'rdečo krvolužno sol':

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$$

Znana je spojina $Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot16H_2O$ (berlinsko modrilo), ki jo dobimo z reakcijo ionov Fe^{2+} z heksacianidoferatnimi(III) ioni. Ta kompleksna spojina je bila nekoč pomembno barvilo (barvilo pruskih vojaških uniform) (glej § 12.2).

26.1.4 Halogenidi

Znani so vsi železovi(II) in železovi(III) halogenidi. Prve dobimo z reakcijo med kovino in vodikovimi halogenidi, druge pa z direktno sintezo iz elementov:

$$Fe + 2HF \rightarrow FeF_2 + H_2$$

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

$$2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$$

$$Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$$

Renij in osmij tvorita heksafluoride RuF_6 in OsF_6 iz elementov pri povišanem tlaku. Oba heksafluorida sta oksidanta. Z vodo reagirata do oksidov:

$$2RuF_6 + 6H_2O \rightarrow 2RuO_2 + 12HF + O_2$$

Fluoride z nižjim oksidacijskim številom pripravimo lahko z redukcijo heksafluoridov:

$$2OsF_6 + H_2 \rightarrow 2OsF_5 + 2HF$$
$$5RuF_6 + Ir \rightarrow 5RuF_5 + IrF_5$$

26.2 Pregled skupine Co, Rh in Ir

Elementi te podskupine imajo po 9 valenčnih elektronov. Najvišja oksidacijska števila so pri kobaltu +5, pri rodiju in iridiju pa + 6. Pri kobaltu so najpomembnejša oksidacijska števila +2 in +3.

Kobalt je podobno kot železo feromagneten. Ima manj nesparjenih elektronov kot železo, vendar je razdalja med atomi v kristalni mreži še primernejša za nastanek feromagnetizma kot pri železu, zato je močan feromagneten material. Ima visoko Curiejevo temperaturo (1150 ^oC). Kobalt tvori stabilne spojine z oksidacijskimi števili: +1, +2, +3 in +4.

Rodij in iridij sta člana ožje skupine elementov platinoidov, sta sorazmerno inertna in redka. Pri njiju prevladujejo višja oksidacijska stanja: +5 in +6.

Preglednica 26.4: Fizikalne lastnosti elementov VIII. stranske skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij (M^{3+}) nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
kobalt	0,126	0,065	1492	3100	8,83
rodij	0,136	0,063	1960	3670	12,42
iridij	0,136	0,066	2454	4530	22,42

Preglednica 26.5: Energija ionizacije, elektronegativnost in standardni potenciali elementov VIII. stranske skupine

Element	$E_{ioniz.}$ I kJ/mol	$E_{ioniz.}$ II kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^o) V
kobalt	758	1644	1,70	–0,28
rodij	748	1743	1,45	+0,65
iridij			1,55	+1,40

$$^*M^{2+} + 2e^- \rightleftarrows M$$

26.2.1 Viri in pridobivanje

Kobalta je v naravi 0,01 %, rodija in iridija pa le 10^{-7} %. Oba spadata med najredkejše elemente. Kobalt se nahaja v glavnem v mineralih, kot sta smaltit $CoAs_2$ in kobaltit CoAsS. Največja nahajališča kobalta so v Katangi in Kanadi. Kobalt pridobivamo iz mineralov. Zmes mineralov, ki se sestoji iz sulfidov kobalta, niklja, bakra in železa se žge na zraku. S tem se odstrani nekoliko žvepla. Nato se dodata SiO_2 in koks. Po žganju se poleg žlindre, ki se sestoji v glavnem iz silikatov železa, izloči 'surovi kamen' z večjo gostoto, ki vsebuje sulfide in arzenide niklja, kobalta in bakra.

Surovi kamen se nato praži s sodo in solitrom. Med tem postopkom žveplo in arzen deloma izparita oziroma nastanejo sulfati in arzenati poleg oksidov bakra, niklja in kobalta. Sulfati in arzenati se izlužijo z vodo, ostanek netopnih oksidov raztopijo v vreli klorovodikovi kislini oziroma žveplovi kislini, kjer se nato z apnenim mlekom frakcionirno izoborijo oksidi. Rezulat tega procesa je čisti kobaltov(III) oksid, ki ga z ogljikom ali aluminijem reducirajo do kovinskega kobalta.

Kobalt je jekleno sive barve in magneten. Kobalt se ne oksidira na zraku. Raztaplja se v kislinah, ki so oksidanti, medtem ko se v ostalih kislinah skoraj ne raztaplja. Kobalt je korozijsko odporen. Pri višjih temperaturah reagira s halogeni, z ogljikom in žveplom.

Rodij in iridij sta zelo obstojna, ne reagirata s kislinami. Pri visokih temperaturah reagirata s halogeni.

Kobalt se uporablja za zlitine in visokoenergijske magnete, $SmCo_5$. Mnogo uporabljajo kobalt za barvanje stekla, 'kobaltovo modrilo'. Steklu ga dodajo v obliki kalij-kobaltovega silikata. V trdinah z WC se uporablja za konice rezilnih orodij. Nahajališča kobalta so sorazmerno redka, kobalt je sorazmerno drag element. Zato je uporaba kobalta omejena in proizvajalci, ki uporabljajo večje množine kobalta, se poskušajo uporabi le-tega izogniti, če je to le mogoče.

26.2.2 Oksidi

Kobalt tvori naslednje okside: CoO, Co_2O_3 in Co_3O_4.

Kobaltov(II) oksid (CoO) nastane z razkrojem karbonatov in ima strukturo NaCl kot FeO in TiO, je amfoteren in reagira z vlago:

$$4CoO + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4CoO(OH)$$

Kobaltov(III) oksid (Co_2O_3) nastane, če raztopinam kobaltovih(III) soli dodamo hidrokside.

Kobaltov(II,III) oksid (Co_3O_4) ima podobno strukturo kot Fe_3O_4. Nastane, če kobaltov(III) oksid segrevamo na zraku pri 500 ^oC.

Rodijev(III) oksid nastane s termičnim razkrojem nitratov:

$$4Rh(NO_3)_3 \rightarrow 2Rh_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

Oksid iridija(III) dobimo s taljenjem kalijevega heksakloridoiridata(III) v prisotnosti kalijevega hidroksida pri 600 ^oC:

$$2K_3[IrCl_6] + 6KOH \rightarrow Ir_2O_3 + 12KCl + 3H_2O$$

26.2.3 Halogenidi

Znani so brezvodni kobaltovi(II) halogenidi CoF_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$ in CoI_2, ki nastanejo pri dehidrataciji heksaakvakobaltatov(II):

$$\text{rožnata barva} \rightleftarrows \text{modra barva}$$

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2 \rightleftarrows CoCl_2 + 6H_2O$$

Ta reakcija se uporablja kot indikator, ki pove, ali je sušilno sredstvo v eksikatorju nasičeno z vlago. Če je sušilno sredstvo nasičeno z vlago se obarva rožnato. Vodna raztopina kobaltovega(II) klorida, če z njo pišemo po papirju, je 'nevidna'. Šele, ko segrejemo papir na 35 ^oC, postane pisava vidna. Kobaltov kompleks odda kompleksno vezano vodo in pisava se obarva modro, pisava postane vidna – *simpatetično črnilo*.

Rodijev(III) fluorid (RhF_3) nastane med segrevanjem rodija v pretoku fluora pri 600 ^oC. RhF_3 je v vodi netopen rdeč prah in za razliko od višjih fluoridov nehlapen. Rodijev(III) klorid $RhCl_3$ in $RhBr_3$ nastaneta ravno tako z neposredno sintezo iz elementov:

$$2Rh + 3Cl_2 \rightarrow 2RhCl_3$$

Vodna raztopina rodijevega(III) klorida je različno obarvana, odvisno od prisotnosti različnih ionov. To kaže na kompleksni značaj teh spojin. Rodijev jodid RhI_3 je v vodi netopna črna oborina, ki nastane z dodatkom jodidnih ionov raztopini rodijevega(III) klorida:

$$[RhCl_6]^{3-} + 3I^- \rightarrow RhI_3 + 6Cl^-$$

Pri segrevanju rodijevega(III) klorida s hidroksidi nastane netopni rodijev(III) hidroksid. Pri raztapljanju rodijevega(III) hidroksida v različnih kislinah dobimo ustrezne soli, kot npr. rodijev(III) nitrat, $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, rodijev(III) sulfat, $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, rodijev(III) perklorat, $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Poznamo vse štiri halogenidokomplekse Rh(III). Najpomembnejši med njimi so heksakloridorodati(III) tipa $M_3[RhCl_6]$, ki jih dobimo iz raztopine rodijevega(III) klorida v prisotnosti alkalijskih kloridov.

Amonijev heksakloridorodat(III) klorid nastane pri dodatku NH_4Cl raztopini $RhCl_6^{3-}$ ionov:

$$RhCl_6^{3-} + 3NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_3[RhCl_6]$$

Znana sta rodijev(VI) in iridijev(VI) heksafluorid, RhF_6 in IrF_6, ki imata oktaedrično zgradbo. Rodijev(V) in iridijev(V) fluorid reagirata z ioni F^- v fluoridometalate, $Cs[RhF_6]$ in $Cs[IrF_6]$.

Od tetrahalogenidov iridija so znani iridijev(IV) fluorid (IrF_4), in iridijev(IV) klorid ($IrCl_4$). Dobimo ju z redukcijo heksafluoridov:

$$2IrF_6 + Ir \rightarrow 3IrF_4$$

Iridijev(IV) klorid nastane, če segrevamo iridij v pretoku klora. Lažje od tetrakloridov nastane natrijev heksakloridoiridat(IV), $Na_2[IrCl_6]$:

$$Ir + 2NaCl + 2Cl_2 \rightarrow Na_2[IrCl_6]$$

Spojine rodija(VI) so omejene na fluoride, ki jih dobimo iz elementov, rodijev(VI) fluorid (RhF_6) in iridijev(VI) klorid ($IrCl_6$).

Kobaltov(III) fluorid nastane iz kobaltovega(II) halogenida in fluora:

$$2CoCl_2 + 3F_2 \rightarrow 2CoF_3 + 2Cl_2$$

Je učinkovito fluorirno sredstvo:

$$4CoF_3 + 2H_2O \rightarrow 4CoF_2 + 4HF + O_2$$

26.2.4 Kobaltove spojine

Ion Co^{3+} ima največjo afiniteto do dušikovih ligandov, npr. do NH_3. Koordinacijske spojine imajo številne strukturne izomere. Priprava kobaltovih(III) koordinacijskih spojin $[Co(NH_3)_nX_{6-n}]$ poteka z oksidacijo vodnih raztopin Co^{2+}:

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

V vodnih raztopinah in v trdnih kobaltovih(II) soleh je prisoten rožnato obarvan obstojen ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Brezvodne soli kobalta so obarvane modro.

Standardni potencial za reakcijo:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^o = 1{,}84\ V$$

Kobaltov(II) sulfat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) tvori temnordeče monoklinske kristale, izomorfne z ostalimi galicami. Tudi kobaltov nitrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kristalizira iz vodnih raztopin v obliki rdečih kristalov. Pri segrevanju kobaltovega nitrata in aluminijevega sulfata dobimo aluminijev – kobaltov spinel ($AlCo_2O_4$) lepe modre barve, *'Thénardovo-modrilo'*. Barva je tako intenzivna, da lahko služi za dokazovanje aluminija. Po podobnem postopku nastane *'Rinmanovo zelenilo'*, ki je kemijsko cink – kobaltov spinel ($ZnCo_2O_4$).

26.3 Pregled skupine Ni, Pd in Pt

Elektronske konfiguracije niklja, paladija in platine so navedene v preglednici 26.1. Ti elementi tvorijo spojine z naslednjimi oksidacijskimi števili: nikelj z oksidacijskimi števili od –1 do +4, paladij in platina z oksidacijskimi števili od 0 do +6. Najpomembnejše oksidacijsko število pri niklju je +2.

Preglednica 26.6: Fizikalne lastnosti elementov VII. stranske skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij (M^{2+}) nm	Tališče ^oC	Vrelišče ^oC	Gostota g/cm^3
nikelj	0,125	0,078	1452	2840	8,90
paladij	0,137	0,050	1552	2930	11,97
platina	0,138	0,052	1769	3830	21,45

Preglednica 26.7: Energija ionizacije, elektronegativnost in standardni potenciali elementov VII. stranske skupine

Element	$E_{\text{ioniz.}}$ I kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ II kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^{o}) V
nikelj	733	1736	1.75	–0,25
paladij	803	1873	1.35	+0,92
platina	868	1748	1.44	+1,20

*$M^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows M$

26.3.1 Viri in pridobivanje

Nikelj, paladij in platina so sorazmerno redki. Niklja je v naravi 0,01%. Platine in paladija pa okoli $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ %. Nikelj se nahaja v spojinah z arzenom, žveplom in antimonom. Paladij in platina sta v sledovih prisotna v rudah bakra in niklja. Nikelj dobimo s praženjem sulfidov na zraku in redukcijo oksida, podobno kot kobalt. Čisti nikelj dobimo z razkrojem karbonila $Ni(CO)_4$.

Nikelj je srebrno bela feromagnetna kovina. Možno ga je kovati in valjati. Nikelj je obstojen na zraku, zato se uporablja tudi pri galvanizaciji, za zaščito manj obstojnih kovinskih površin. Nikelj v zlitinah železa poveča trdnost in žilavost, zato ga uporabljajo za izdelavo topovskih cevi in oklopnih plošč. Znana je zlitina niklja z bakrom, monel, ki je zelo odporna proti koroziji in se uporablja za izdelavo kovancev.

Vsi trije elementi Ni, Pd in Pt so na zraku obstojni. Platina reagira pri povišani temperaturi s talinami hidroksidov, cianidov in sulfidov. Platina absorbira velike količine vodika. Paladij in nikelj absorbirata manj vodika. Vsi elementi te podskupine so znani kot katalizatorji pri reakcijah z vodikom. Platina je zaradi svoje velike inertnosti primerna za laboratorijsko opremo.

26.3.2 Spojine

Nikljeve(IV) spojine so redke. Fluoridonikelati(IV) $M_2[NiF_6]$ (M = K, Rb, Cs) nastanejo pri reakciji:

$$NiF_2 + 2MF + F_2 \rightarrow M_2[NiF_6]$$

Paladij ne tvori tetrahalogenidov. Znani pa so kompleksi paladija(IV): heksakloridopaladatna(IV) kislina $H_2[PdCl_6]$, amonijev heksakloridopaladat(IV), $(NH_4)_2[PdCl_6]$, in kalijev heksakloridopaladat(IV) $K_2[PdCl_6]$.

Poznamo vse platinove(IV) halogenide: PtF_4, $PtCl_4$, $PtBr_4$ in PtI_4. Platinov(IV) fluorid dobimo z reakcijo platinovega(IV) bromida in fluora:

$$PtBr_4 + 2F_2 \rightarrow PtF_4 + 2Br_2$$

PtF_4 je oranžna snov, ki v vodi močno hidrolizira. Platinov(IV) klorid dobimo najenostavneje med segrevanjem heksakloridoplatinove(IV) kisline v pretoku klora pri 300 °C:

$$H_2[PtCl_6] \rightarrow PtCl_4 + 2HCl$$

$PtCl_4$ je zelo higroskopna rjavkasta snov, ki se lahko topi v vodi. Platinov(IV) bromid je slabo topna snov. Dobimo jo med segrevanjem spužvaste platine v bromovodikovi kislini ob prebitku broma. Pri tem najprej nastane heksabromoplatinova(IV) kislina, $H_2[PtBr_6]$. Po sušenju na zraku pride do razpada in nastanka bromida:

$$H_2[PtBr_6] \rightarrow PtBr_4 + 2HBr$$

Vse platinove(IV) koordinacijske spojine imajo obliko oktaedra $[PtL_6]X_4$, $[PtL_4X_2]X_2$, $[PtX_6]^{2-}$, pri čemer je L NH_3 ali amin, X pa je običajno halogenidni anion.

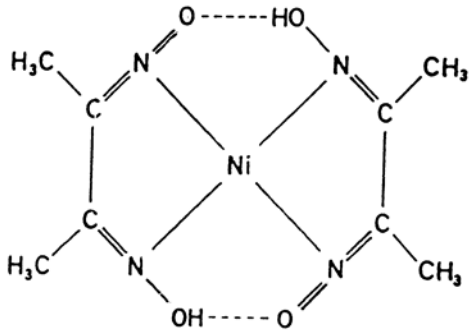
Za pripravo koordinacijske spojine platine izhajamo iz heksakloridoplatinatov(IV), ki jih pripravimo z reakcijo:

$$Pt + 2KCl + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow K_2[PtCl_6] + 2\,NOCl + 4H_2O$$

Podobne spojine so znane za Pd. Od binarnih spojin je znan oksid PtO_2.

Večino nikljevih stabilnih koordinacijskih spojin tvori nikelj z oksidacijskim ševilom nič ali +2. Oksidacijsko število niklja nič imajo npr. karbonili $Ni(CO)_4$. Znanih je mnogo derivatov te spojine, pri katerih se zamenja ligand CO z drugimi nevtralnimi skupinami, kot npr. s fosforjevim(III) halogenidom dobimo tetrakis(trihalofosfan)nikelj(0), $Ni(PX_3)_4$. Oksidacijsko stopnjo niklja nič ima še koordinacijska spojina $K_4[Ni(CN)_4]$.

Med pomembnejšimi koordinacijskimi spojinami z oksidacijskim številom +2 je tudi temno rdeči kompleks bisdimetilglioksimnikelj(II), ki služi tudi kot analitski dokaz za nikelj, slika 26.1.



Slika 26.1: Zgradba bisdimetilglioksimniklja(II)

Nikljeve in platinove spojine +2 so zelo obstojne. Nikljeve(II) soli dobimo z raztapljanjem kovinskega niklja, nikljevih(II) oksidov ali $NiCO_3$ v kislinah. Nikljev(II) sulfat heptahidrat ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) kristalizira iz vodne raztopine nikljevega(II) oksida, hidroksida ali karbonata v žveplovi(VI) kislini. Podobno kot ostale galice tvori dvojne soli, $M_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Na podoben način dobimo nikljev(II) nitrat heksahidrat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Če dodamo raztopini nikljevih(II) soli karbonatne ione, dobimo nikljev(II) hidroksid karbonat, $2NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot H_2O$. V primeru, ko opravimo omenjeno sintezo v atmosferi CO_2 pod pritiskom, dobimo karbonat.

V vodi nastane heksaakvanikljev(II) ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Hidroksidi oborijo $Ni(OH)_2$, ki daje z NH_3 kompleksno spojino:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2$$

Nikljev difluorid ali nikljev(II) fluorid dobimo pri delovanju kisline na kovino:

$$Ni + 2HF \rightarrow NiF_2 + H_2$$

Nikljev klorid dobimo pri segrevanju niklja v atmosferi klora. Tudi nikljev bromid in jodid dobimo pri sintezi iz elementov. Nikljev oksid dobimo pri segrevanju niklja v kisiku ali pri razkroju nitratov:

$$2Ni(NO_3)_2 \rightarrow 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

Hidroksid niklja dobimo, če delujemo na raztopino Ni^{2+} ionov s hidroksidnimi ioni:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Ni(OH)_2$$

Hidroksid je bazičen in se raztaplja v kislinah, pri tem nastanejo Ni(II) soli. Nikljev sufid NiS je znan kot mineral *milerit*. Dobimo ga kot črno oborino pri reakciji sulfidnih ionov v slabo kisli raztopini, ki vsebuje Ni^{2+} ione:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS$$

Paladijev(II) fluorid (PdF_2) je težko topen v vodi. Dobimo ga z redukcijo paladijevega(II) heksafluoridopaladata(IV), $Pd[PdF_6]$, ki ga dobimo iz paladijevega(II) klorida in fluora:

$$2PdCl_2 + 3F_2 \rightarrow Pd[PdF_6] + 2Cl_2$$

Paladijev(II) klorid dobimo iz elementov:

$$Pd + Cl_2 \rightarrow PdCl_2$$

Paladijev(II) bromid dobimo pri raztapljanju kovine v zmesi bromovodikove kisline in broma, medtem ko dobimo PdI_2 z reakcijo kalijevega jodida z raztopino paladijevega klorida:

$$Pd^{2+} + 2I^- \rightarrow PdI_2$$

V prebitku jodidnih ionov dobimo rdeč kompleksni ion $[PdI_4^{2-}]$.

Platinov(II) klorid dobimo direktno iz elementov:

$$Pt + Cl_2 \rightarrow PtCl_2$$

Platinov(II) bromid ($PtBr_2$) je črna snov, netopna v vodi. Dobimo jo s segrevanjem platinovega(IV) bromida:

$$PtBr_4 \rightarrow PtBr_2 + Br_2$$

Platinov(II) jodid nastane pri reakciji jodidnega iona in tetrakloridoplatinatnega(II) iona:

$$[PtCl_4^{2-}] + 2I^- \rightarrow PtI_2 + 4Cl^-$$

Platina in paladij tvorita pri segrevanju kovine na zraku okside:

$$2Pd + O_2 \rightarrow 2PdO$$

Paladijev oksid (PdO) je netopen črn prah, ki je oksidant, ker se reducira do kovine. Platinov oksid dobimo s segrevanjem hidroksida, $Pt(OH)_2$.

Paldijev hidroksid nastane s hidrolizo nitrata v slabo alkalni raztopini. Raztaplja se v kislinah, pri tem nastanejo soli. Zelo znani sta paladijevi soli $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ in $Pd(NO_3)_2$.

Koordinacijske spojine paladija(II) in platine(II) imajo koordinacijo štiri. Dobimo jih iz tetrakloridopaladatov(II), $[PdCl_4]^{2-}$:

$$PdCl_2 + 2Cl^- \rightarrow [PdCl_4]^{2-}$$

Z dodatkom cianidnih ionov k $PdCl_2$ dobimo paladijev(II) cianid. V prebitku cianidnih ionov dobimo tetracianidopaladat(II):

$$PdCl_2 + 2CN^- \rightarrow Pd(CN)_2 + 2Cl^-$$

$$Pd(CN)_2 + 2CN^- \rightarrow [Pd(CN)_4]^{2-}$$

Tetrakloridoplatinat(II) nastane pri raztapljanju platinovega(II) klorida v klorovodikovi kislini:

$$PtCl_2 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2H^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

Znani kompleksi platine(II) so npr. kalijev tetracianidoplatinat(II) trihidrat ($K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$) in barijev tetracianidoplatinat(II) tetrahidrat ($Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$).

27 Elementi I. stranske skupine periodnega sistema

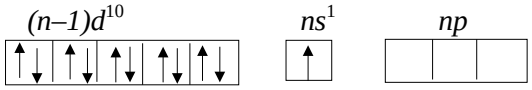
V to skupino periodnega sistema spadajo elementi baker, srebro in zlato. Njihovi atomi imajo elektronsko konfiguracijo $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$. Zaradi enega samskega elektrona v ustrezni *s*-orbitali so uvrščeni ti elementi v I. stransko skupino periodnega sistema. Njihova podobnost s prvo glavno skupino periodnega sistema ni velika, razen da imajo poleg ostalih tudi oksidacijsko število +1. Najpomembnejša oksidacijska števila so pri bakru +1 in +2, pri srebru +1 in pri zlatu +1 ter +3. Srebrove(I) spojine so obstojne, bakrove(I) in zlatove(I) spojine disproporcionirajo v kovinske(II) soli.

27.1 Pregled skupine

Preglednica 27.1: Elektronske konfiguracije elementov I. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
baker	Cu	29	[Ar] $3d^{10}4s^1$
srebro	Ag	47	[Kr] $4d^{10}5s^1$
zlato	Au	79	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$

Elektronska konfiguracija:



Če bi imeli elementi te skupine za vezavo na razpolago res samo en elektron, bi bila njihova kovinska vez šibka in kovine bi imele sorazmerno nizko tališče, podobno kot ga imajo alkalijske kovine. Vendar sorazmerno visoka tališča kažejo, da sodeluje poleg *s*-elektrona pri kovinski vezi najmanj en *d*-elektron.

Preglednica 27.2: Fizikalne lastnosti elementov I. stranske skupine

Element	Kovinski radij Nm	Tališče °C	Vrelišče °C	Gostota g/cm^3
baker	0,128	1083	2350	8,92
srebro	0,143	961	1980	10,50
zlato	0,144	1063	2700	19,32

d-orbitale elementov so popolnoma zasedene z 10 elektroni, vendar je v tej skupini to možno le na račun enega *s*-elektrona zunanje lupine, ki preide v *d*-orbitalo predzadnje elektronske lupine in stabilizira elektronsko konfiguracijo. Kljub formalno napolnjenim *d*-orbitalam so *d*-elektroni še valenčno aktivni, zato je baker dvovalenten in zlato je trivalentno ter srebro občasno dvovalentno. Gibljivost *d*-elektronov se odraža v izjemni električni prevodnosti.

Preglednica 27.3: Energije ionizacije, elektronegativnost in standardni potenciali elementov I. stranske skupine

Element	$E_{\text{ioniz.}}$ I kJ/mol	$E_{\text{ioniz.}}$ II kJ/mol	Ionski radij (M^+) nm	Ionski radij (M^{2+}) nm	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^o) V
baker	733	1928	0,096	0,07	1,75	0,52
srebro	736	2042	0,126	-	1,42	0,80
zlato	876	1947	0,137	-	1,42	1,68

$^*M^{3+} + 3e^- \rightleftarrows M$

Elementi I. stranske skupine so mnogo bolj elektronegativni kot so elementi I. glavne skupine. Vsi elementi te skupine so v elektrokemijski napetostni vrsti desno od vodika. So odporni proti koroziji in jih štejemo med žlahtne kovine. Kovine te skupine so izredno dobri električni prevodniki.

27.1.1 Viri in pridobivanje

V naravi je $3 \cdot 10^{-4}$ % bakra. Nahaja se v rudah. Znan mineral, ki vsebuje baker, je halkopirit ($CuFeS_2$), ki vsebuje še sledove srebra, zlata, platine in paladija. Baker se pridobiva metalurško, s praženjem sulfidov.

Najprej se halkopirit ($CuFeS_2$) segreva, pri tem se odstrani nekoliko žvepla, medtem ko se del železa pretvori v Fe_2O_3:

$$4CuFeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow 2(Cu_2S + FeS) + Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Produkt praženja se s koksom in SiO_2 stali. Železov oksid se pri tem deloma reducira v Fe(II) oksid, ki reagira z kislim SiO_2 v žlindro železovega silikata:

$$Fe_2O_3 + C + 2SiO_2 \rightarrow 2FeSiO_3 + CO$$

Žlindra ima nižjo gostoto in plava na talini bakrovega in železovega sulfida. Po odstranitvi žlindre se sulfida bakra in železa prelijeta v konverter. Pri tem se doda ustrezna množina SiO_2. Vpihuje se komprimiran zrak. Med tem procesom se oksidira najprej žveplo, vezano na železo. Železo odstranimo iz konverterja z žlindro:

$$2FeS + 3O_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2FeSiO_3 + 2SO_2$$

Po odstranitvi žlindre ostane le še talina bakrovega sufida, ki se je tudi delno oksidiral v bakrov oksid. Po redukciji oksida bakra z njegovim sulfidom dobimo surovi baker, ki ga prečistimo z elektrolizo:

$$2Cu_2S(l) + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O(l) + 2SO_2$$

$$Cu_2S(l) + 2Cu_2O(l) \rightarrow 6Cu(l) + SO_2$$

Čisti baker se dobi z elektrolizo. Kot anoda služijo plošče surovega bakra. Za katodo se uporablja tanka pločevina čistega bakra.

Anoda: $Cu \text{ (surovi baker)} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Katoda: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \text{ (čisti baker)}$

V surovem bakru se nahajajo v majhnih množinah tudi srebro, zlato in nekateri platinidi. Med elektrolizo se nabirajo na dnu elektrolitskih celic, ker ne sodelujejo v procesu elektrolize.

Baker se na zraku prevleče s plastjo zelenega bazičnega bakrovega(II) karbonata ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Uporaba bakra je osnovana na njegovi izjemni električni in toplotno prevodnosti. Poleg tega je baker kemijsko in mehansko odporen. Le srebro ima večjo električno prevodnost kot baker. Zaradi tega je elektrotehnika najpomembnejše področje uporabe bakra. Drugo pomembno področje uporabe bakra je metalurgija. Znane so tehnično zanimive zlitine kot npr. medenina – baker/cink in bron – baker/kositer.

Srebra in zlata je v naravi okoli $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ % oziroma $3 \cdot 10^{-7}$ %. Oba elementa sta lahko samorodna. Sicer pa se srebro nahaja v argentitu (Ag_2S). Srebro pridobivamo s cianidnim izluževanjem rud. Pri tem sulfide in samorodno srebro s cianidi pretvorimo v topni cianidoargentat:

$$4Ag + O_2 + 8KCN + 2H_2O \rightarrow 4K[Ag(CN)_2] + 4KOH$$

ki ga potem s cinkom pretvorimo v natrijev cianidocinkat in srebro:

$$2K[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

Če je v zraku H_2S, se srebro prevleče s sulfidom Ag_2S, ki je črn. Srebro se uporablja kot material za posrebrenje površin manj plemenitih kovin in za zlitine. Poleg tega ga uporabljamo za izdelavo ogledal. Pomembne so zlitine z bakrom in zlatom, ki jih ponekod uporabljajo za izdelavo kovancev. Potrebno je omeniti tudi baktericidno delovanje Ag^+ ionov. Voda, ki jo čuvamo v srebrni posodi, ostane dalj časa *sterilna* in pitna.

Zlato dobimo s cianidnim izluževanjem ali z raztapljanjem v živem srebru (Hg). Velike množine živega srebra iz rudnika v Idriji so v 17. stoletju izvažali v Južno Ameriko za pridobivanje zlata:

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

$$2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Kovinsko zlato je zlato rumene barve. Je sorazmerno mehko in se da taniti v izjemno tanke niti. Listi zlata so tanki lahko do debeline 10^{-5} mm. Na zraku je zlato absolutno stabilno. S kisikom se ne spaja tudi pri povišanih temperaturah. Zlato se v glavnem uporablja za izdelavo okrasnih predmetov, za izdelavo nakita in kovance. Zlatu se običajno doda srebro ali baker z namenom, da se mu izboljšajo mehanske lastnosti. Količino zlata v zlitinah označujemo s *karati*. Čisto zlato ima 24 *karatov*. V primeru, ko je predmet iz zlata označen, da ima npr. 18 *karatov* pomeni, da vsebuje zlitina 18 delov zlata in 6 delov druge kovine.

27.1.2 Oksidi in halogenidi I. stranske skupine

Oksidi so slabo topni, v primerjavi z alkalijskimi oksidi so mnogo manj bazični in so temno obarvani. Bakrov(I) oksid Cu_2O je kristaliničen in v večini primerov oržanžnordeče barve. Dobimo ga s segrevanjem kovinskega bakra pri 900 ^oC. Dobimo ga tudi, če dodamo hidroksid raztopini kompleksnega dikloridokupratega(I) iona, $[CuCl_2]^-$:

$$[CuCl_2]^- + OH^- \rightarrow CuOH + 2Cl^-$$

Pri segrevanju hidroksida dobimo oksid:

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$$

Ta reakcija je povezana z dokazovanjem sladkorja v krvi – *Fehlingova reakcija*. Test se izvrši tako, da se raztopini Cu^{2+} ionov doda tartaratni-ion $C_4H_4O_6^{2-}$ in bazo. Zaradi prisotnosti tartaratnega iona se ne izobori bakrov(II) hidroksid, marveč tartaratni kompleks bakra(II) – *Fehlingov reagent*. V primeru, ko se omenjeni raztopini doda sladkor in zmes segreje do vrelišča, bo sladkor, če je v raztopini prisoten, reduciral Cu(II) kompleks v Cu^+ ione, ki bodo v prisotnosti OH^- ionov prešli v rdeči Cu_2O. Nastanek rdečkaste oborine je dokaz za prisotnost sladkorja v raztopini (krvi).

Bakrov(I) oksid je alkalen, v prisotnosti kislin disproporcionira:

$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu + H_2O$$

Ioni Cu^{2+} so paramagnetni, medtem ko so ioni Cu^+ diamagnetni zaradi d^{10}-elektronske konfiguracije. Obstojnost ionov Cu^+ in Cu^{2+} in standardni potenciali:

$$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu \qquad E^o = 0{,}52\ V$$
$$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+ \qquad E^o = 0{,}17\ V$$
$$2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+} \qquad E^o = 0{,}35\ V$$
$$K = [Cu^{2+}] / [Cu^+]^2 = 10^6$$

V vodnih raztopinah bakrove(I) spojine disproporcionirajo v bakrove(II) spojine in baker. Zaradi velike konstante ravnotežja se koncentracija ionov bakra Cu(I) drastično zmanjša in je bakrove(I) spojine težko dobiti. Zato lahko iz vodnih raztopin izoliramo le nekatere slabo topne spojine z redukcijo bakrovih(II) spojin.

Halogenide bakra(I) lahko dobimo z redukcijo bakra z SO_2 ali kalijevim jodidom:

$$2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuCl + H_2SO_4 + 2HCl$$

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + I_2$$

Bakrov(II) oksid CuO je črn kristaliničen prah. Nastane pri segrevanju bakra na zraku ali pri segrevanju nitratov ali hidroksidov na zraku:

$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

CuO je alkalen in se lahko topi v kislinah, pri tem nastanejo različne bakrove(II) soli. Z dodatkom OH^- ionov k raztopini Cu^{2+} ionov se obori moder bakrov(II) hidroksid:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

Bakrov(II) hidroksid se lahko raztaplja v kislinah, ker je bazičen. V prebitku hidroksida se le deloma raztaplja. Z amoniakom tvori intenzivno moder kompleksni ion, tetraaminbakrov(II) ion.

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Srebrov oksid Ag_2O nastane pri segrevanju finega prahu srebra na zraku, pri 300 ^oC in 1,5 MPa.

$$4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$$

Pri 300 ^oC oksid razpade nazaj v elemente. Oksid lahko dobimo tudi pri delovanju hidroksidnih ionov na srebrove ione:

$$AgNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq) + AgOH(s)$$

$$2Ag^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l)$$

Dobimo ga tudi s termičnim razpadom karbonata Ag_2CO_3. Ag karbonat sprosti ves CO_2 pri 210 ^oC, postane črn, veže ga ponovno pri 25 % vlažnosti zraka, pri tem postane rumenozelen.

Srebrov karbonat je v kemiji pomembna spojina, saj je izvor srebra in kot srebro deluje antibakteriocidno. Svetloba in toplota razgradita karbonat. Postane temen na svetlobi. Pri 210 ^oC razpade na Ag_2O. S HCl reagira v AgCl, vodikov peroksid ga reducira v srebro.

Uporablja se kot barva v lončarstvu. V podmornicah ga uporabljajo za vezavo CO_2, iz vode odstrani klor, v kozmetiki se uporablja, ker deluje bakteriocidno. Odstrani vodikove ione iz krvi. Odstrani vodikov sulfid in merkaptansko žveplo iz ogljikovodikov. Je aktivna primes pri antibiotičnih kremah in v zobnih pastah, ker preprečujejo karies. Uporablja se za sintezo prevodnih polimerov. Hranimo ga v zatemnjenih prostorih.

Preglednica 27.4: Spojine elementov I. stranske skupine s kisikom

Cu_2O Amfoteren	CuO Amfoteren ali bazičen	-
Ag_2O amfoteren ali bazičen	-	-
(Au_2O) Bazičen		Au_2O_3 amfoteren ali kisel

Halogenidi so slabo topni in imajo kemijske vezi, ki so običajno bolj kovalentne kot ionske.

Bakrov(I) klorid se dobi pri segrevanju Cu^{2+} in kovinskega bakra v koncentrirani raztopini klorovodikove kisline. V vodnih raztopinah baker(I) disproporcionira na baker(II) in elementarni baker. Iz vodnih raztopin lahko izoliramo slabo topne bakrove(I) soli:

$$Cu^{2+} + Cu + 4Cl^- \rightarrow 2[CuCl_2]^-$$

Po razredčenju nastane oborina belega bakrovega(I) klorida:

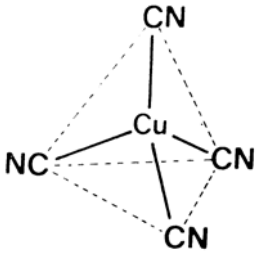
$$[CuCl_2]^- \rightleftarrows CuCl + Cl^-$$

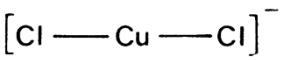
Na podoben način dobimo ostala dva znana bakrova(I) halogenida, tj. CuBr in CuI.

Bakrov(I) cianid dobimo iz bakrovega sulfata in KCN:

$$2CuSO_4 + 4KCN \rightarrow 2CuCN + 2K_2SO_4 + (CN)_2$$

Baker(I) tvori koordinacijske spojine obstojnejše od bakrovih(II) spojin, npr. $[CuCl_2]^-$ in $[Cu(CN)_4]^{3-}$.





Slika 27.1: Značilne strukture bakrovih(I) koordinacijskih spojin

Vodna raztopina bakrovega(I) iona daje v inertni atmosferi z amoniakom bakrovo(I) koordinacijsko spojino, $[Cu(NH_3)_2]Cl$. V primeru, če zamenjamo inertno atmosfero z zrakom, se brezbarvna raztopina oksidira v modro raztopino, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Dvovalentni baker Cu^{2+} prevladuje v kemizmu bakra. Najpomembnejše bakrove(II) spojine so poleg oksidov še halogenidi: CuX_2 (X = F, Cl, Br in I).

Bakrov(II) fluorid (CuF_2) nastane pri reakciji oksida CuO in HF. Ima ionsko zgradbo in se slabo raztaplja v vodi. Bakrov(II) klorid nastane pri raztapljanju oksida ali karbonata v klorovodikovi kislini. Dobimo ga v obliki dihidrata ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), množina vezane vode in barva se spreminjata od vsebnosti vezane vode. Bakrov(II) bromid je rdeče barve, dobimo ga na podoben način kot $CuCl_2$.

Oksosoli dobimo iz bakra in oksokislin:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4NO + 4H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Bakrove oksosoli kristalizirajo kot akvabakrove(II) soli, $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, kjer je baker koordinativno vezan s H_2O in kisikovimi atomi anionov SO_4^{2-}. V vodni raztopini bakrovih(II) soli je heksaakvabakrov(II) ion, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Bakrove spojine, v katerih ima baker oksidacijsko število +3, so redke. Baker(III) je obstojen v koordinacijskih spojinah in v oksidnih superprevodnikih tipa $BaYCuO_4$. V kompleksu $K_3[CuF_6]$ in v spojini $BaYCuO_4$ je baker trivalenten.

Halogenidi srebra so najpomembnejše srebrove spojine. Znani so vsi štirje halogenidi srebra. Od halogenidov srebra je topen le fluorid, ostali so netopni. Fluorid dobimo z raztapljanjem srebrovega oksida v fluorovodikovi kislini:

$$Ag_2O + 2HF \rightarrow 2Ag^+ + 2F^- + H_2O$$

Ostale halogenide dobimo z delovanjem ustreznega halogenidnega iona na raztopino, ki vsebuje srebrove ione Ag^+. Srebrov klorid je trdna bela snov, ki se lahko topi v amoniaku. Pri tem se tvori linearni kompleks. Linearne komplekse tvori tudi s tiosulfatom in cianidom. Podobno se obnašajo srebrovi(I) bromidi in kloridi:

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

$$AgCl + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + Cl^-$$

AgF_2 je edina znana spojina dvovalentnega srebra.

Zlato se lažje raztaplja v prisotnosti ionov, ki tvorijo stabilne kompleksne ione, kot npr. kloridni ioni, tetrakloridoaureatni ion $[AuCl_4]^-$. Pri tem je potreben oksidant, običajno dušikova(V) kislina. Zmes klorovodikove in dušikove kisline v razmerju 3:1 (*zlatotopka*) dobro raztaplja zlato.

Shemo raztapljanja opišemo z naslednjo enačbo:

$$Au + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow [AuCl_4]^- + NO + 2H_2O$$

Znani so zlatovi(I) halogenidi klora, broma in joda. Dobimo jih s segrevanje zlatovih(III) halogenidov:

$$Au_2X_6 \rightarrow 2AuX + 2X_2$$

Vsi trije hlogenidi so trdni in v vodi razpadejo. Znani so vsi štirje zlatovi(III) halogenidi. Zlatov(III) fluorid dobimo iz trdnega $AuBrF_6$:

$$Au + 2BrF_3 \rightarrow AuBrF_6 + ½\ Br_2$$

$$AuBrF_6 \rightarrow AuF_3 + BrF_3$$

Zlatove(III) kloride Au_2Cl_6 in bromide Au_2Br_6 dobimo na podoben način, iz elementov pri 200 ^oC.

Preglednica 27.5: Spojine elementov I. stranske skupine s halogeni

CuF	CuCl	CuBr	CuI
AgF	AgCl	AgBr	AgI
-	AuCl	AuBr	AuI
CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	-
AgF_2	-	-	-
AuF_3	$AuCl_3$	$AuBr_3$	AuI_3

Elementi te skupine tvorijo z vodikom proti hidrolizi odporne intersticiarne hidride z mejno sestavo: CuH, AgH in AuH.

Kloroaureatna kislina se dobi z raztapljanjem zlata v zlatotopki in z izparevanjem te raztopine. Po segrevanju kloroauratne kisline, ki sprosti vodikov klorid, dobimo zlato(III) klorid. Ta reakcija je reverzibilna, saj z raztapljanjem v kislini ponovno dobimo prvotno spojino.

$$Au_2Cl_6 + 2\ HCl \Rightarrow 2\ HAuCl_4$$

V vodni raztopini je kloroaureatna kislina sestavljena iz kvadratno planarnih $[AuCl_4]^-$ ionov in predstavlja običajno prekurzor za zlatove koordinacijske spojine. Če reduciramo kislino z večino kovin, dobimo elementarno zlato. Če spojino reduciramo z dimetil sulfidom, dobimo kloro(dimetil-sulfide) zlato(I), ki je prav tako primerno za prekurzorje za zlatove komplekse. Uporaba kloroaureatne kisline je pogosta pri elektrolitskem čiščenju zlata.

Na splošno se koloidno zlato in zlatovi nanodelci pridobivajo v raztopini z redukcijo kloroaureatne kisline s tri natrijevim citratom.

Koloidno zlato, znano kot nanozlato, je raztopina (ali koloid) zlatih delcev, po velikosti manjših od mikrometra. Koloidna tekočina je intenzivno rdeče barve, kadar so delci manjši od 100 nm ali umazano rumena, kadar so delci večji. Nanodelci so različnih oblik, pogostejše so krogle, kocke, valji, stožci. Že v antičnih časih so uporabljali zlato tudi za barvanje stekla. Sodobno poznavanje koloidnega zlata se je začelo šele z Michaelom Faradeyem leta 1850. Zaradi edinstvenih optičnih, elektronskih in molekularnih lastnosti zlatih nanodelcev so to dandanes predmet dodatnih raziskav. Te zlate nanodelce uporabljajo na različnih področjih, elektronike, v nanotehnologijah in v medicini. Stara egipčanska in kitajska civilizacija sta uporabljali zlato terapijo. V srednjem veku so alkimisti dodajali zlati prah v pijače za zdravljenje artritisa. V antičnem Rimu so uporabljali zlato za zdravljenje aken in kožnih bolezni. Uporaba zlata v medicini novejšega časa se je verjetno začela z delovanjem bakteriologa

Roberta Kocha, ki je okoli 1890 odkril, da zlate spojine preprečujejo rast tuberkoloznih bakterij. Koch je za spoznanja in raziskave o tuberkolozi prejel Nobelovo nagrado.

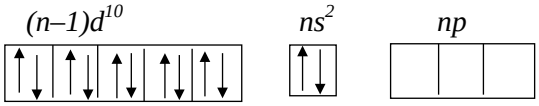
28 Elementi II. stranske skupine periodnega sistema

V to skupino spadajo cink (Zn), kadmij (Cd) in živo srebro (Hg). Elementi te skupine so po svoji elektronski konfiguraciji med elementi *d*-bloka in elementi *p*-bloka. Imajo elektronsko konfiguracijo $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$.

Preglednica 28.1: Elektronska konfiguracije elementov II. stranske skupine

Element	Simbol	Vrstno število	Elektronska konfiguracija
cink	Zn	30	[Ar] $3d^{10}4s^2$
kadmij	Cd	48	[Kr] $4d^{10}5s^2$
živo srebro	Hg	80	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$

Elektronska konfiguracija:



28.1 Značilnosti elementov

Po elektronski strukturi bi jih lahko šteli med prehodne elemente, ker se v tej skupini zaključi polnjenje *d*-orbital predzadnje elektronske oble. Po kemijskih lastnostih se razlikujejo od prehodnih elementov, ker elektroni v zaključenih *d*-orbitalah niso več valenčno aktivni.

Takšne elektronske konfiguracije z zaključenimi orbitalami so stabilne. II. stranska skupina ima zaključene *d*- in *s*-orbitale. Zato se nekatere fizikalne lastnosti teh elementov bistveno razlikujejo od ostalih prehodnih elementov. Tališča teh kovin so bistveno nižja od tališč drugih prehodnih kovin. Poleg tega v nasprotju z ostalimi elementi prehoda tališča po skupini navzdol padajo.

Preglednica 28.2: Fizikalne lastnosti elementov II. stranske skupine

Element	Kovinski radij nm	Ionski radij M^{2+} nm	Tališče °C	Vrelišče °C	Gostota g/cm^3
cink	0,138	0,074	419,4	908,5	7,13
kadmij	0,154	0,097	320,9	767,3	8,64
živo srebro	0,157	0,110	–38,84	356,9	13,54

28.1.1 Kemijske vezi elementov II. stranske skupine

V tej skupini so *d*-orbitale zapolnjene in se njihovi elektroni ne udeležujejo v nobenem pomembnem procesu, tj. niti v kemijski vezavi niti pri tvorbi kovinske vezi. Na razpolago ostaneta samo še dva *ns*-elektrona, podobno kot pri elementih II. glavne skupine. Vendar je status *4s*-, *5s*- in *6s*-elektronov pri II. stranski skupini, kot npr. pri živem srebru $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ bistveno drugačen od statusa teh elektronov v II. glavni skupini, npr. pri bariju $[Xe]6s^2$, ki ima tališče pri 850 °C.

Od barija do živega srebra naraste naboj jedra za 24 enot. Senčenje jedra z elektroni $4f^{14}$ v živem srebru in ostalih elementih 6. periode pa ni učinkovito (glej § 20.9.1) zaradi specifične porazdelitve verjetnosti elektronske gostote *f*-orbital. Zaradi tega *6s*-elektroni, ki so pod vplivom večjega efektivnega naboja jedra, ki jih stabilizira, težko ali pa sploh ne sodelujejo v kemijskih in fizikalnih procesih, tj. pri tvorbi kovinske ali kemijske vezi. Rezultat takega obnašanja *6s*-elektronov so nizka tališča elementov 6. periode.

Tako so na primer kovinske vezi med atomi živega srebra tako šibke, da je živo srebro tekoče celo pri sobni temperaturi. Atomska radija kadmija in živega srebra sta skoraj enaka, kar je pri živem srebru posledica lantanoidne kontrakcije. Velika stabilnost *6s*-elektronov pri živem srebru se odraža tudi pri visokih ionizacijskih potencialih, preglednica 28.3.

Koncept stabilizacije '6s^2 elektronskega para' ter s tem povezane kontrakcije atomov, opisan v § 28.1.1, je nastal v prvi polovici prejšnjega stoletja. V novejšem času pa se je oblikoval koncept, ki je osnovan na relativističnem principu. Osnova koncepta je sprememba relativne mase ($m_{rel.}$) gibajočega se delca z ozirom na njegovo hitrost, $m_{rel.} = m_{mir.}/(1-(v/c)^2)^{1/2}$. V enačbi pomeni $m_{mir.}$ maso mirujočega delca. Približna hitost elektrona v orbitali je podana z izrazom $v \approx (Z/137) \times c$, pri tem pomenijo Z vrstno število in c svetlobno hitrost. Pri težkih atomih je hitrost sorazmerno velika v primerjavi s hitrostjo 1s elektrona v vodiku. Tako je pri živem srebru (Z = 80) hitrost elektrona $v \approx (80/137) \times c = 0{,}58c$. V tem primeru bi se relativna masa elektrona $m_{rel.}$ v orbitali povečala za 23% in $m_{rel.} = 1{,}23\ m_{mir.}$ Ker je masa elektrona v Bohrovem radiju v imenovalcu, $r = n^2h^2/4\pi^2e2m$, se radij orbitale elektrona močno zmanjša. (L. J. Norrby, Why is Mercury Liquid? Or, Why do Relativistic Effects not get into Chemistry Textbooks? J. Chem. Educ. 68(2) 1991).

Sodeč po ionizacijskih potencialih cinka in kadmija se ti dve kovini sorazmerno zlahka oksidirata v vodnih raztopinah. Cink se laže oksidira od ostalih elementov te skupine. Po drugi strani pa ima živo srebro pozitivni standardni potencial (preglednica 28.3), kar mu da značaj žlahtnih kovin.

Preglednica 28.3: Energija ionizacije in standardni potenciali elementov II. stranske skupine

Element	$E_{ioniz.}$ I kJ/mol	$E_{ioniz.}$ II kJ/mol	Elektronegativnost Δ	Standardni potencial* (E^o) V
cink	892	1699	1,6	–0,790
kadmij	854	1600	1,7	–0,400
živo srebro	990	1771	1,9	+0,854

$$^*M^{2+} + 2e^- \rightleftarrows M$$

Zaradi razlik v elektronegativnosti je sorodnost teh elementov z elementi II. glavne skupine minimalna. Elementi II. stranske skupine imajo elektronegativnosti med 1,6 in 1,9, elementi glavne skupine od Ca do Ba pa imajo elektronegativnosti od 1,04 do 0,97. Živo srebro ima najvišjo elektronegativnost med elementi te vertikale, kar je posledica lantanoidne kontrakcije.

28.2 Nahajališča in pridobivanje

Najpomembnejša cinkova ruda je sfalerit ali cinkova svetlica (ZnS), zgradba je kubična. Manj pomembna ruda je $ZnCO_3$. Pridobivamo ga običajno po suhem postopku z redukcijo oksidov. Pri višji temperaturi preide kubični ZnS (sfalerit) v heksagonalni ZnS (wurtzit). V naravi ga je $6 \cdot 10^{-3}$ %. Pridobivamo ga iz oksidov z redukcijo z ogljikovim oksidom CO:

$$ZnS + 3/2O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$$
$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2$$

Pri tem postopku so zaradi izparevanja cinka sorazmerno velike izgube. Zato se v zadnjem času vse bolj uporablja elektrolitski postopek. Cinkov oksid raztopijo v žveplovi kislini in zmes izpostavijo elektrolizi:

$$ZnO + H^+ + HSO_4^- \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Katoda je pločevina iz aluminija, medtem ko je anoda svinec:

Katoda : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

Anoda : $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Približno 50% cinka pridobijo na omenjen način.

Kadmij se nahaja v obliki CdS, mnogokrat kot primes v cinkovih mineralih. Pridobivamo ga vzporedno s pridobivanjem cinka. Od cinka ga lahko ločimo, ker ima nižje vrelišče – frakcionirna destilacija.

Kadmij pridobivamo lahko tudi kot stranski produkt pri elektrolitskem postopku pridobivanja cinka.

Pri elektrolitskem postopku se kadmij obori iz raztopine cinkovega sulfata zaradi ustreznega redoks potenciala, ki je višji pri cinku:

$$Cd^{2+} + Zn \rightarrow Cd + Zn^{2+}$$

Dobljen kadmijev prah se nato raztopi v žveplovi kislini. Z elektrolizo raztopine dobimo na katodi iz aluminija zelo čisti kovinski kadmij.

Živo srebro se nahaja v obliki sulfida, HgS (cinobarit). Pridobivamo ga običajno s segrevanjem sulfida pri povišani temperaturi:

$$HgS + 3/2O_2 \rightarrow HgO + SO_2$$

Cink je kovina modrosrebrne barve, je dober električni prevodnik. Na zraku je obstojen, ker se prevleče z zaščitno plastjo oksida, ki ga ščiti pred nadaljnjo korozijo. Zaradi tega se ga uporablja za zaščito železnih izdelkov pred korozijo – katodna zaščita (§ 10.7). Služi v mnogih primerih za proizvodnjo električnega toka v galvanskih členih, npr. v Leclanchèjevem členu. Poleg tega ga uporabljamo za zlitine, npr. za medenino Cu/Zn. Cink in njegove spojine so strupene. Nekatere organokovinske spojine cinka se uporabljajo pri zaščiti lesa. Cink je v sledovih prisoten v človeškem organizmu in je poleg železa najpomembnejša težka kovina v človeškem telesu (če ne upoštevamo Ca^{2+}, Mg^{2+} in Na^{+}). V zadnjih 15 letih so ga dokazali v 25 proteinih, večinoma v encimih.

Zaradi negativnega normalnega potenciala se cink raztaplja v kislinah. Poleg tega se cink raztaplja tudi v bazah:

$$Zn + 2H_2O + 2OH^{-} \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

Kadmij je mehka srebrnobela kovina, sorazmerno stabilna na zraku. V kislinah - oksidantih, se raztaplja dobro, v ostalih kislinah pa mnogo težje. Tudi kadmij je na zraku obstojen, s kisikom reagira šele pri povišani temperaturi. Za razliko od cinka se ne raztaplja v lugih. Kadmij je bolj 'žlahten' od cinka, preglednica 28.3. Uporablja se v glavnem pri raznih zlitinah in za izdelavo reverzibilnih galvanskih členov - nikelj/kadmijev akumulator. Danes se vse več kadmija uporablja v reaktorski tehniki, ker lahko zavira delovanje reaktorja zaradi absorbcije nevtronov.

Živo srebro je na zraku obstojno. Nad 300 ^{o}C se spaja s kisikom. Živo srebro je hlapno. Tlak pri sobni temperaturi je 10^{-3} mmHg. Živosrebrne pare so strupene. Kopiči se v organizmu in povzroča kronična živčna obolenja. Iz telesa se izloča z urinom zelo počasi. Pare živega srebra proizvajajo v 'električnih ceveh' intenzivno svetlobo v ultravijoličnem spektru. Take živosrebrne svetilke iz kvarčnega stekla, ki prepuščajo UV-žarke, se uporabljajo v razne uporabne namene (solarij, fotokemične reakcije). Živo srebro raztaplja kovine in tvori amalgame. Najbolj znan je zlatov amalgam, ki se uporablja v zobozdravstvu.

Pomembna je raba živega srebra za katode v raznih elektrolitskih procesih. Kot katoda raztaplja kovine, nastanejo amalgami. Kovino se da potem sorazmerno enostavno ločiti z rafinirano destilacijo, npr. pri pridobivanju barija.

Njegove specifične lastnosti - tekoče stanje pri sobni temperaturi, velika gostota, pozitivni temperaturni raztezek - omogočajo uporabo živega srebra v manometrih, termometrih in barometrih.

28.3 Spojine elementov II. stranske skupine

Vsi elementi te skupine tvorijo spojine s kisikom. Oksidi in hidroksidi so slabo topni. Hidroksidi zlahka oddajo vodo in prehajajo v okside.

Preglednica 28.4: Oksidi II. stranske skupine

Oksid	Polarnost vezi relativni naboj na kisiku	Kislinsko-bazične lastnosti	Kemizem
ZnO (bel)	–0,29	amfoteren	$Zn(OH)_2$ ali Na_2ZnO_2
CdO (rumen)	–0,32	amfoteren	$Cd(OH)_2$ ali $BaCdO_2$
HgO (rdeč)	–0,27	šibko bazičen	

Cinkov oksid dobimo s segrevanjem nitratov, karbonatov ali hidroksidov:

$$2Zn(NO_3)_2 \rightarrow 2ZnO + 4NO_2 + O_2$$

Pri sobni temperaturi je bel prah. Uporablja se kot oljna barva – cinkovo belilo in v farmaciji za mazila. Uporablja se za polnilo v gumi in za izdelavo Rinmanovega zelenila:

$$ZnO + Co_2O_3 \Rightarrow CoZn_2O_4$$

Dobimo ga, če segrevamo cinkov oksid in kobaltov nitrat.
Cinkov oksid je kovalentna spojina, v vodi se ne raztaplja. Je amfoteren, raztaplja se v kislinah, kjer dobimo ustrezne soli:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

in bazah, pri tem dobimo različne hidroksidocinkate:

$$Zn(OH)_2 + OH^- \rightarrow [Zn(OH)_3]^-$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Z amoniakom tvori kompleks tetraamincinkov(II) ion:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Kljub sorodnosti v stehiometrični sestavi z oksidi in hidroksidi zemeljskoalkalijskih kovin, so oksidi in hidroksidi te skupine bolj podobni oksidom in hidroksidom III. glavne skupine. Iz vodnih raztopin Zn^{2+} in Cd^{2+} ionov se npr. oborijo hidroksidi.

Cink ima vedno oksidacijsko število +2. Cinkov fluorid dobimo pri raztapljanju oksida v fluorovodikovi kislini. V vodi je slabo topen:

$$ZnO + 2HF \rightarrow ZnF_2 + H_2O$$

Cinkov klorid nastane pri reakciji kovinskega cinka in HCl. $ZnCl_2$ je izredno topen, je tudi higroskopen.

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

Cinkov bromid in jodid sta podobna kloridu, pridobivamo ju na analogen način. Oba sta zelo topna v vodi. Cinkov sulfid (ZnS) se nahaja v naravi kot mineral wurzit. Dobimo ga z uvajanjem (H_2S) v raztopino cinkovih ionov:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS + 2H^+$$

Cinkov sulfat dobimo pri raztapljanju cinkovega oksida, hidroksida ali karbonata v žveplovi(VI) kislini. Iz nasičenih raztopin izkristalizira kot heptahidrat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Oksid kadmija nastane pri segrevanju kadmija na zraku, oziroma med segrevanjem nitrata ali karbonata:

$$Cd(NO_3)_2 \rightarrow CdO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

Raztaplja se v kislinah, pri tem natanejo ustrezne soli. Pri dodatku hidroksidnih ionov se izobori bel hidroksid, ki ima izključno bazične lastnosti. Raztaplja se v prebitku hidroksida:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba[Cd(OH)_4]$$

Raztaplja se v raztopinah cianida ali amoniaka. Pri tem nastajajo kompleksi, kot tetraaminkadmijev(II) ion: $Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

Slabo topen kadmijev fluorid (CdF_2) nastane pri reakciji amonijevega fluorida z raztopino kadmijevih ionov:

$$Cd^{2+} + 2NH_4F \rightarrow CdF_2 + 2NH_4^+$$

Ostali trije halogenidi $CdCl_2$, $CdBr_2$ in CdI_2 nastanejo med neposredno sintezo iz elementov oziroma iz CdO in ustreznih kislin. Iz vodnih raztopin izkristalizirajo kristali z različnim številom molekul vode. Zgradba kadmijevih halogenidov služi lahko kot šolska predstavitev plastovitih kristalnih zgradb, slika 13.13. Kadmijev sulfid dobimo kot rumeno oborino pri uvajanju H_2S v raztopino Cd^{2+} ionov. Kadmijev sulfid se lahko uporablja kot rumena oljna barva – *kadmijevo rumenilo*:

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS + 2H^+$$

Kadmijev sulfat dobimo pri raztapljanju oksida ali hidroksida v žveplovi(VI) kislini. V vodni raztopini je slabo disociiran, $K = 10^{-27}$. Uporablja se za izdelavo normalnega galvanskega člena – Westonov element.

Iz raztopin Hg^{2+} se z dodatkom hidroksida obori (HgO). Živosrebrov oksid je termično nestabilen.

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O$$

$$HgO \rightarrow Hg + 1/2\ O_2$$

Živosrebrov(II) klorid (sublimat) je močno strupen. V njegovi kristalni strukturi so linearne molekule Cl–Hg–Cl. Dobimo ga iz sulfata in NaCl:

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$HgSO_4 + 2NaCl \rightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Srebrov(II) klorid reagira z amoniakom v kompleksni ion z linearno koordinacijo - diaminživosrebrov(II) klorid:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftarrows [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

Živosrebrov bromid nastane kot bela oborina, če raztopini s Hg^{2+} ioni dodamo raztopino bromida:

$$Hg^{2+} + 2Br^- \rightarrow HgBr_2$$

Rdečkast živosrebrov(II) jodid (HgI_2) nastane že pri mehanskem dotiku – trenju joda in živega srebra. Omenjena rakcija je zanimiva s praktičnega vidika, ker omogoča odstranjevanje razlitega živega srebra, npr. v laboratoriju.

Pri obarjanju iz raztopin dobimo rumeni jodid:

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2$$

Živosrebrov(II) sulfid (HgS) se nahaja v naravi kot rdeč mineral cinobarit. Črni sulfid nastane pri obarjanju Hg^{2+} ionov s sulfidnimi ioni:

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS$$

Znane so še oksosoli živega srebra: živosrebrov(II) nitrat dihidrat, ($Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), živosrebrov(II) sulfat hidrat ($HgSO_4 \cdot H_2O$) in živosrebrov(II) perklorat dihidrat ($Hg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$).

Dvovalentni ioni Zn^{2+}, Cd^{2+} in Hg^{2+} tvorijo tetraedrične kompleksne ione, npr. $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ in $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

Preglednica 28.5: Hidridi elementov II. stranske skupine

Hidrid	Polarnost vezi relativni naboj na vodiku
ZnH_2	–0,06
CdH_2	–0,09
HgH_2	–0,06

Vsi hidridi so bele barve in imajo stehiometrično sestavo. Hidridi hidrolizirajo, podobno kot hidridi elementov II. glavne skupine:

$$ZnH_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2H_2$$

S hidridi elementov tretje skupine reagirajo podobno kot hidridi zemeljskoalkalijskih kovin:

$$ZnH_2 + B_2H_6 \rightarrow Zn[BH_4]_2$$

Kemizem halogenidov te skupine je podoben kemizmu halogenidov elementov II. glavne skupine. Elementi tvorijo kompletno serijo halogenidov.

Preglednica 28.6: Halogenidi elementov II. stranske skupine

ZnF_2	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnI_2
CdF_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdI_2
HgF_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgI_2
Hg_2F_2	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2I_2

Spojine z oksidacijskim številom +1 imajo zanimivo zgradbo. V teh spojinah sta kationa povezana med seboj s kovalentno vezjo. Živo srebro je v halogenidih le navidezno enovalentno. V ionu Hg_2^{2+} se ena valenca uporabi za povezavo ionov Hg med seboj. Halogenidi te skupine imajo še delno kovalentni značaj, so razmeroma slabo topni ali pa nastanejo avtokompleksi npr. $ZnCl_2 + ZnCl_2 \rightarrow Zn[ZnCl_4]$. Živosrebrovi halogenidi so tudi v raztopini slabo topni. Spojine z ioni Zn_2^{2+} in Cd_2^{2+} so na splošno neobstojne. Za živo srebro pa je omenjena vez značilna, npr. pri molekuli Hg_2Cl_2.

Vez med atomoma v molekuli je močna. Razdalje med atomi živega srebra v molekulah so: 0,25 nm v Hg_2Cl_2 in 0,26 nm Hg_2I_2. Molekula Cl–Hg–Hg–Cl je linearna.

Živosrebrove(I) spojine dobimo z redukcijo živosrebrovih(II) spojin z elementarnim živim srebrom.

$$Hg(NO_3)_2 + Hg \rightarrow Hg_2(NO_3)_2$$

Viri:

1. Lazarini, F., J. Brenčič, Splošna in anorganska kemija, Državna založba Slovenije, Ljubljana, 1984
2. Volavšek, B., Anorganska kemija, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru, 1976
3. Filipović, I., S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, Zagreb, 1988
4. Atkins, P. W., et al, Kemija, zakonitosti in uporaba, Tehniška založba Slovenije, 1989
5. Whiten, K. H., R. A. Davis, M. L. Peck, General Chemistry with Qualitative Analysis, Sounders College Publishing, Orlando, 1995
6. Sanderson, R. T., Chemical Periodicity, Reinhold, New York, 1962
7. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1980
8. Glen E. Rodgers, Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid-State Chemistry, Brooks /Cole
9. Cengage Learning, Belmont, CA (2002)

Zahvaljujem se Državni založbi Slovenije in Školski Knjigi Zagreb za uporabo slikovnega gradiva. Zahvaljujem se tudi Liljani Per za izdelavo in predelavo slik.

SPLOŠNA IN ANORGANSKA KEMIJA

MIHA DROFENIK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, Slovenija

Delo predstavlja obširno teoretično snov in je osnova za poznavanje področja splošne in anorganske kemije. Predstavlja temeljno delo za vse študente kemijskih oz. naravoslovnih smeri.

GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

This work provides comprehensive coverage of the theoretical foundations of general and inorganic chemistry. It serves as a core reference for all students in chemistry-related degree programmes or other natural sciences.

DOI
https://doi.org/10.18690/um.fkkt.11.2026

ISBN
978-961-286-225-5

Ključne besede:
splošna kemija, anorganska kemija, skupine periodnega sistema, snovi, osnovni kemijski zakoni

Keywords:
general chemistry, inorganic chemistry, groups of the periodic table, substances, fundamental laws of chemistry

Univerzitetna založba Univerze v Mariboru

Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

