

5. 14 SKUPINA ('TETRELNÍ' ELEMENTI)

Periodic table showing the 14th group elements (Carbon group) highlighted in pink. The elements are:

- 6 C
- 14 Si
- 32 Ge
- 50 Sn
- 82 Pb
- 114 Fl

The table also shows other groups (1, 2, 13, 15, 16, 17, 18) and periods (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). A red box highlights the elements from Carbon (C) to Lead (Pb), with red arrows pointing to the element Fluorine (F) below Lead.

ELEMENTI 14.SKUPINE

	Zastupljenost u Zemljinoj kori, w / %	$r_{\text{kov}} / \text{\AA}$	$E_{\text{i}}(\text{I})-E_{\text{i}}(\text{IV})$ /kJ mol ⁻¹	$t_{\text{t}} / ^\circ\text{C}$	χ_{p}	$E(\text{X} - \text{X})$ /kJ mol ⁻¹	KB (element)	$E^\circ(\text{EO}_2 \rightarrow \text{E}^{2+})$ / V	Max. n u E_nH_{n+2}
C	0,12	0,77	1086- 6223	3930	2,5	334	3/4	-	∞
Si	27,5	1,17	786- 4351	1420	1,8	222	4	-	20
Ge	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,22	760- 4409	949	1,8	178	4	-0,3	5
Sn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1,40	707- 3821	232	1,8	167	4/8	-0,094	1
Pb	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,46	715- 4081	327	1,8	155	12	1,458	1
Fl	0	(1,75)	(832- 4400)	(< -60)	?	?	(12)	?	?

Ugljik (simbol od lat. *carbo* – ugljen)

→ među prvim poznatim elementima (za redukciju metala iz ruda od oko 3500-4000. p.n.e.)

→ nemetal

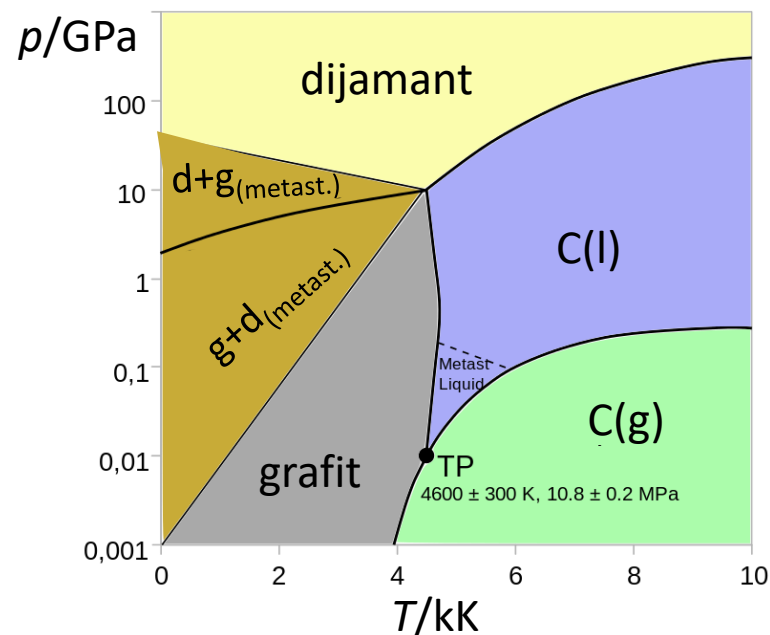
→ $t_{\text{sub}} = 3642\text{ °C}$



ἀδάμας – ispravan, valjan, nepromjenjiv, nesalomljiv...

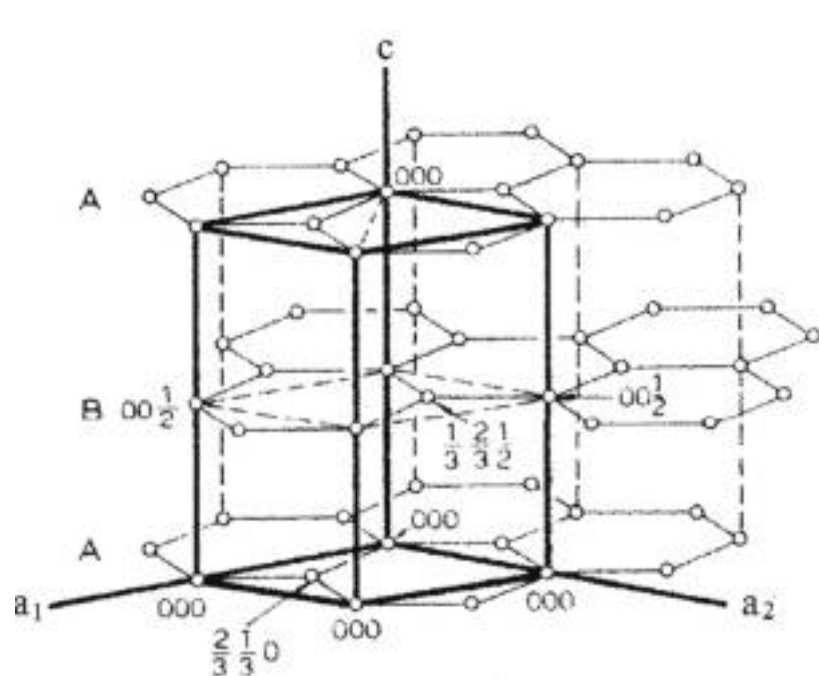
Nastaje na dubinama većim od 180 km

1772., A. L. Lavoisier: dijamant je ugljik

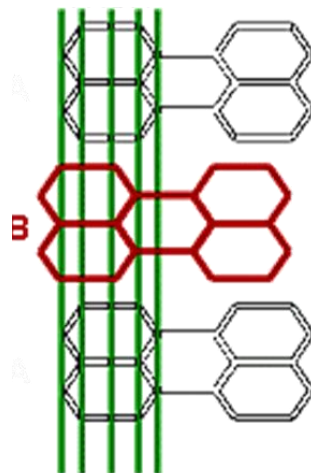


γραφειν – pisati
K. W. Schelle 1779.: MoS_2 i
grafit različite tvari

Grafit



α - grafit
stabilnija forma



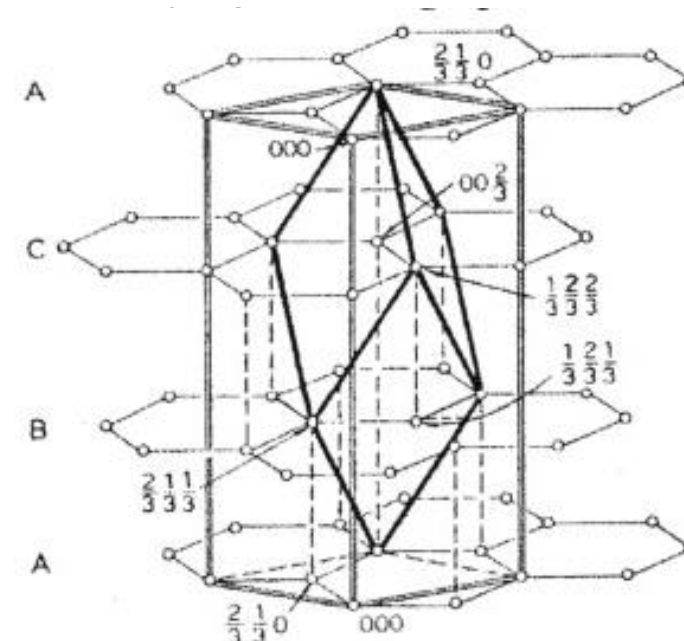
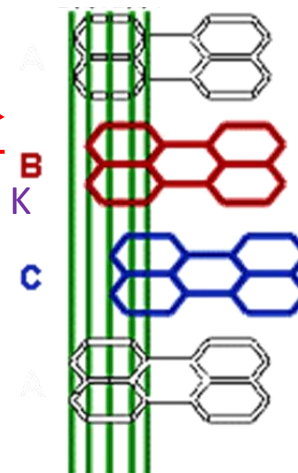
mljevenje



1200-1300 K



β - grafit



α -grafit:

Heksagonski, $P6_3/mmc$ (ili $P6_3mc$)

$a = 0,2461 \text{ nm}$, $c = 0.6708 \text{ nm}$

$Z = 4$

β -grafit:

Trigonski (romboedarski), $R3m$

$a = 0,2566 \text{ nm}$, $c = 1,0062 \text{ nm}$

$Z = 6 [h]$

$a = 0,3635 \text{ nm}$, $\alpha = 39,49^\circ$

$Z = 2 [r]$

Dijamant

Kubični, $Fd\bar{3}m$

$a = 0,3567 \text{ nm}$

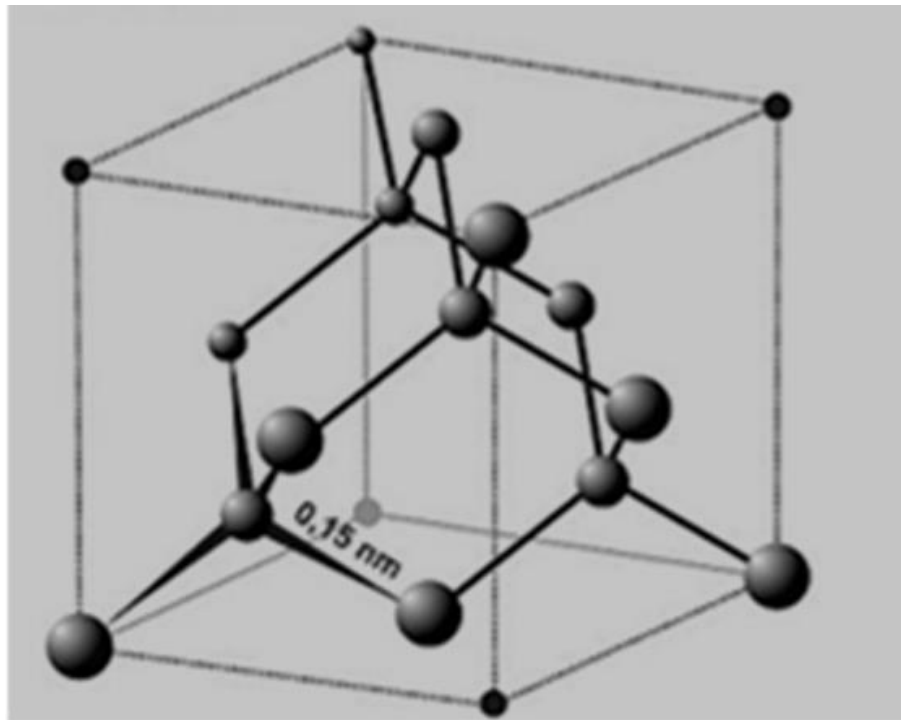
$Z = 8$

[izomorfni alotropi težih članova skupine:

Si: $a = 0,5431 \text{ nm}$

Ge: $a = 0,5658 \text{ nm}$

α -Sn: $a = 0,646 \text{ nm}$]



$d(\text{C-C}) = 0,155 \text{ nm}$ u dijamantu

$d(\text{C-C}) = 0,153 \text{ nm}$ u etanu

$d(\text{C-C}) = 0,142 \text{ nm}$ u grafitu

Lonsdejlit

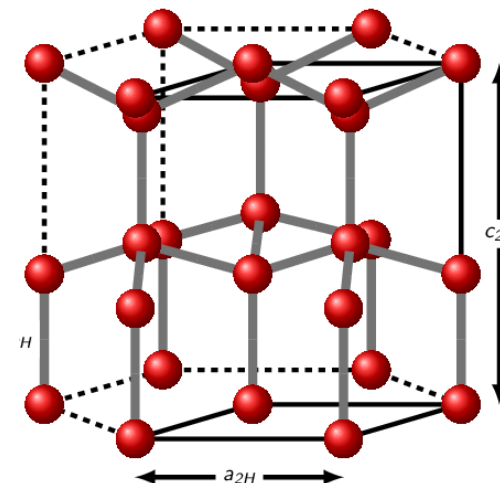
Heksagonski, $P6_3/mmc$

$a = 0,251 \text{ nm}$,

$c = 0,412 \text{ nm}$

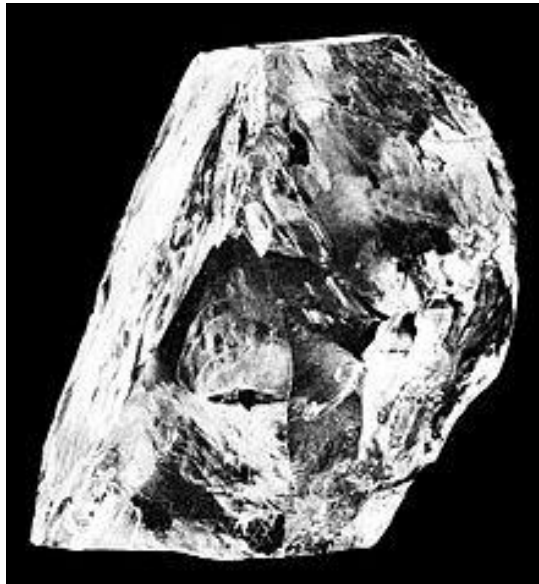
$Z = 4$

[kompresijom grafita (npr. eksplozivom ili pro udaru meteorita), teoretski do 60% tvrdi od kubičnog dijamanta]



Nevažni podatak 1:

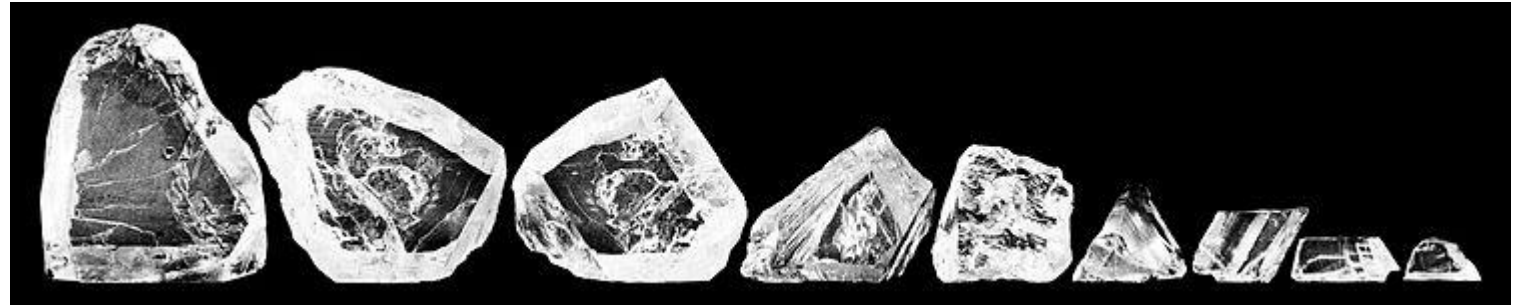
Najveći brušeni bezbojni dijamant poznat kao Cullinan I ili *Velika afrička zvijezda* (530,20 karata = 106,04 g, dimenzija 53 mm x 44 mm x 29 mm) nalazi se u sastavu britanskog kraljevskog žezla i najveći je od 105 dijamanta dobivenih cijepanjem izvornoga Cullinana nađenog 1905. u Južnoj Africi. Do 1992. bio ne najveći brušeni dijamant u opće, kada ga je na vrhu ljestvice smijenio smeđi '*Dijamant zlatnog jubileja*' (545,67 karata = 109,13 g), u vlasništvu tajlandske kraljevske obitelji, izvorno pronađen 1985. u istom rudniku kao i Cullinan.



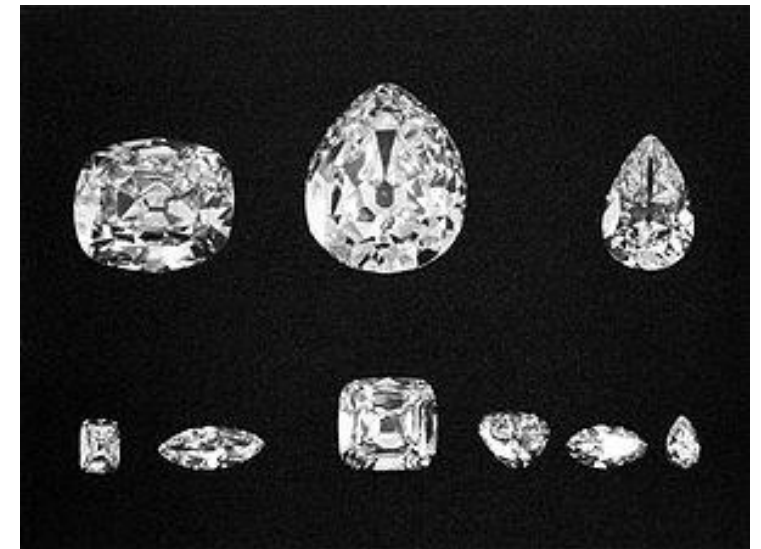
Cullinan – 3106,75 CD

Karat (od *κεράτιον* = sjemenka rogača) antička mjera za masu (ca. 189 mg) – masa zlata u vrijednosti 1 *siliqua* (kasnoantički srebrnjak) = 1/24 *solida* (kasnoantički zlatnik)

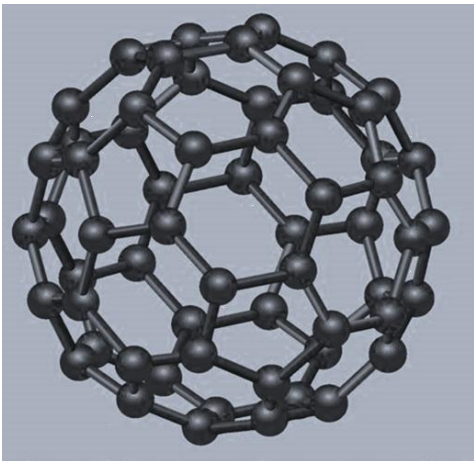
danas: karat (CD) = 200 mg



Cullinan II – IX



‘Nano-ugljici’



Fulereni

(bakminsterfullereni, *buckminsterfullerenes*, *buckyballs*)

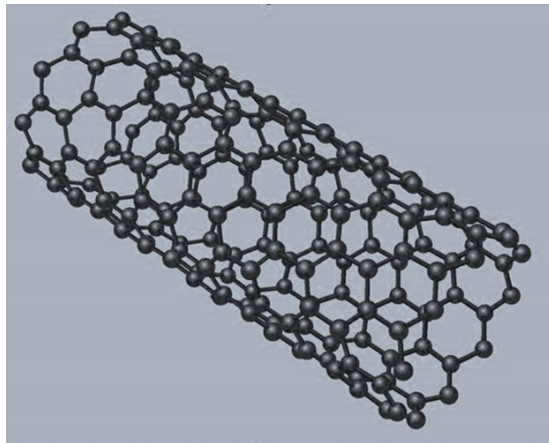
Kroto 1985. ;

grafit, laser, vakuum → C_{60} (Krnji ikozaedar (60 vrhova i 32 stranice = $20 + 12$); $d = 7 \text{ \AA}$; šupljina $5 \text{ \AA}$)

Sferične i elipsoidalne molekule, petero- i šesteročlani prstenovi

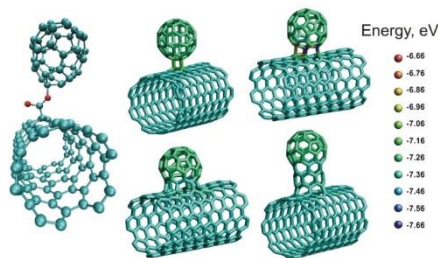
Molekulske krutine

C_n ($n = 20 - 3996$, za sada...).



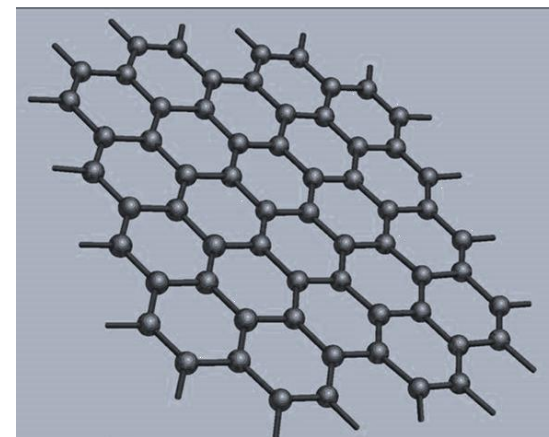
Nanocjevčice (*nanotubes*, *buckytubes*)

1991. – samo šesteročlani prstenovi
poluvodička i metalna svojstva,
fleksibilni



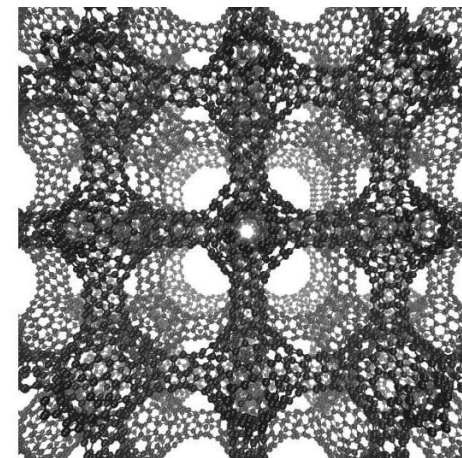
Nanopupoljci (*nanobuds*)

2006. – cjevčice s fullerenskim ‘izdancima’
Petero- i šesteročlani prstenovi



Grafen

2004. - optički transparentan,
poluvodič



Schwartziti

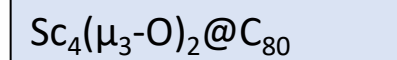
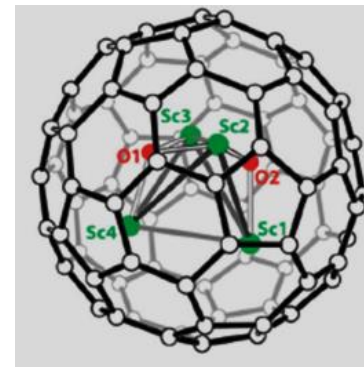
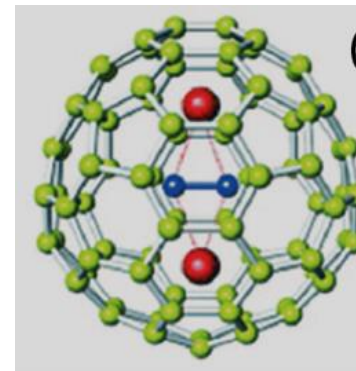
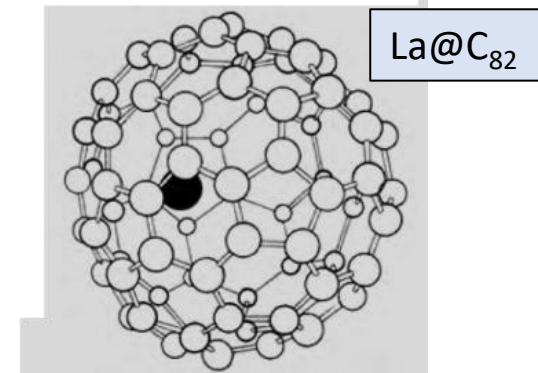
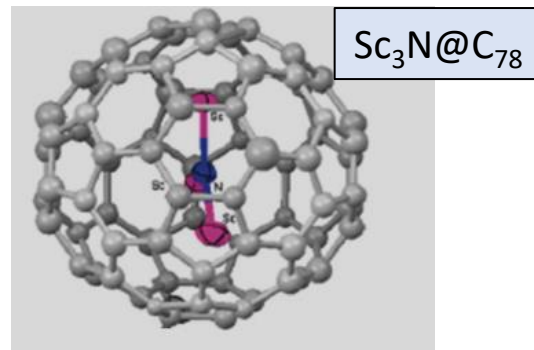
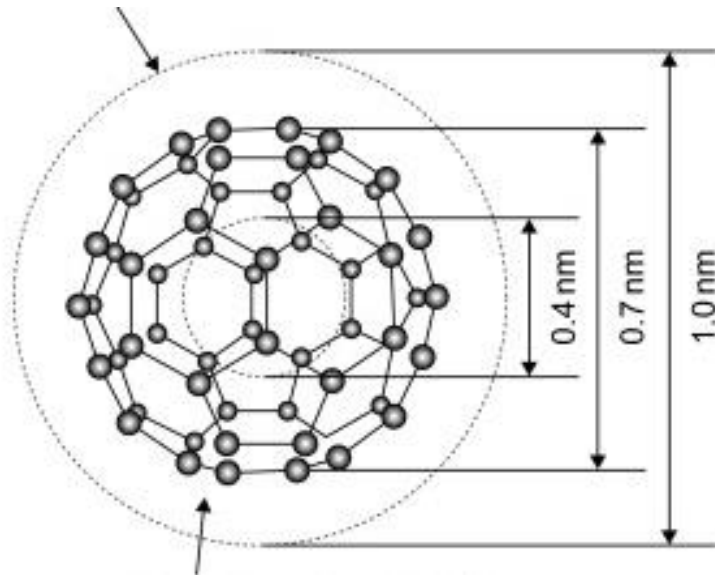
1993. – negativno zakrivljene plohe
Šestero- sedmero- i osmeročlani
prstenovi

Inkluzija atoma i molekula u fullerene – @ u kemijskoj nomenkalturi

Inkluzijski spojevi – atom (ili molekula) jedne vrste fizički zarobljena u molekuli druge (bez kemijske veze među njima – usp. *klatrati*)

Molekule fulerenâ imaju velike šupljine i uske pore – atomi i molekule prisutni prilikom nastajanja fulerena ostaju zarobljene u njima (*endofulereni*).

1985. – La@C_{60} ; 1993. – He@C_{60} i Ne@C_{60}



Ugljik + metal

Δ

KARBIDI

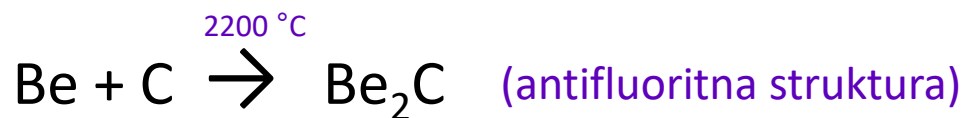
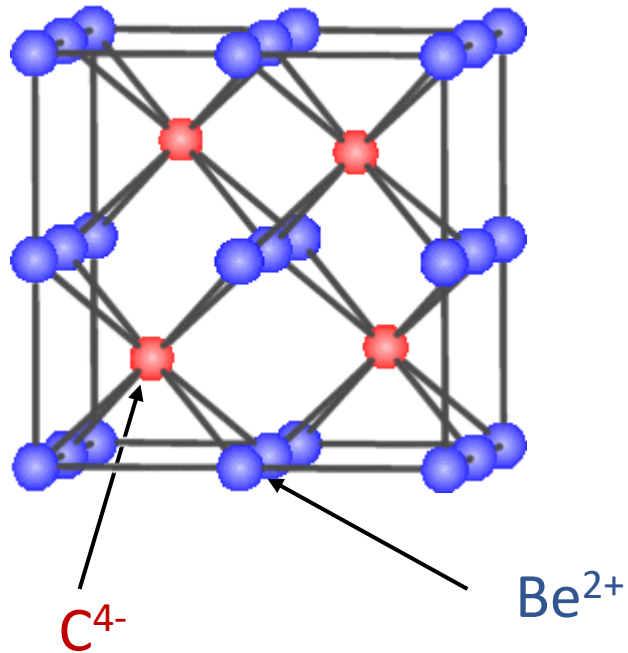
ionski

kovalentni

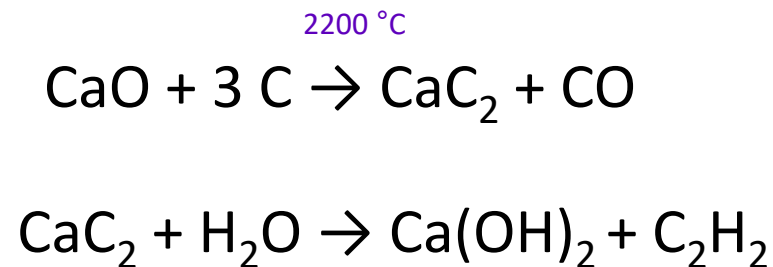
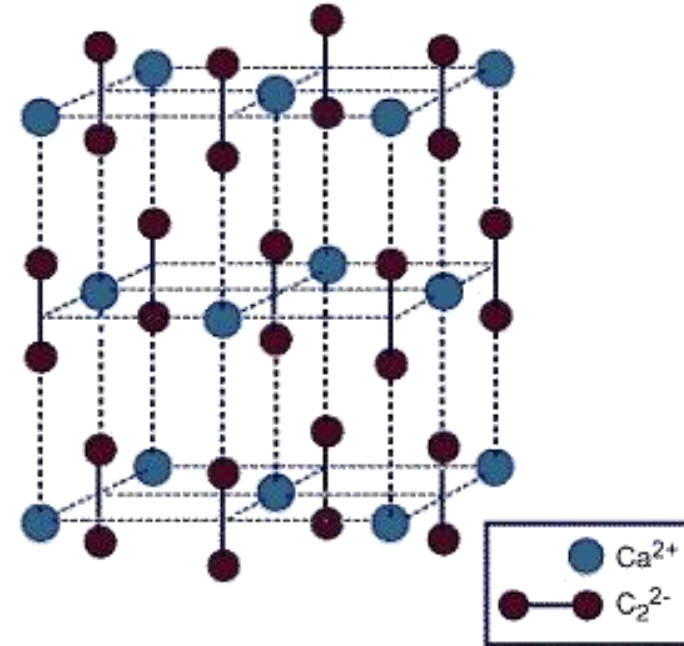
intersticijski

Li	Be									B	
Na	Mg									Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		
Rb	Sr	La	Zr	Nb	Mo	Tl	Ru				
Cs	Ba	Ac	Hf	Ta	W	Re	Os				

Metidi – zasebni atomi C, hidrolizom daju metan

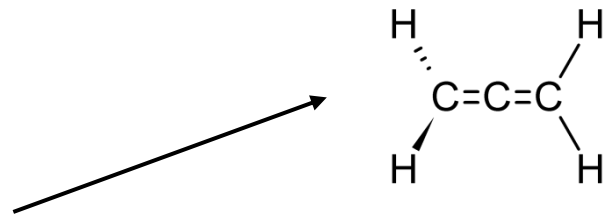
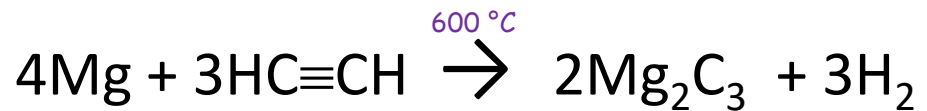
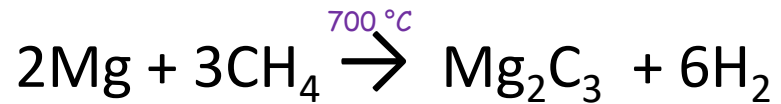


Acetilidi – anioni C_2^{2-} , hidrolizom daju etin (acetilen)
[Većina ionskih karbida – osim njih 3 – su ovoga tipa]

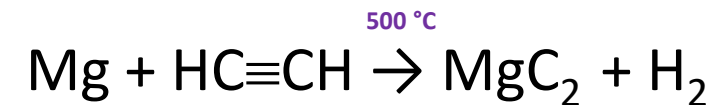
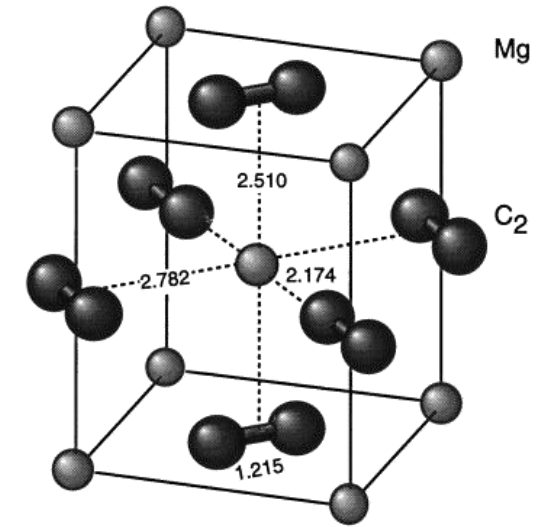


I	II
Li_2C_2	
Na_2C_2	MgC_2
K_2C_2	CaC_2
	SrC_2
	BaC_2

Seskvikarbid (alilid – anioni C_3^{4-} , hidrolizom daju propin – samo magnezijev)



PROPANDIEN (ALEN)

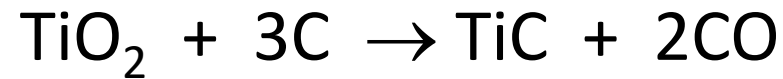


ili



Intersticijski karbidi (metalni karbidi)

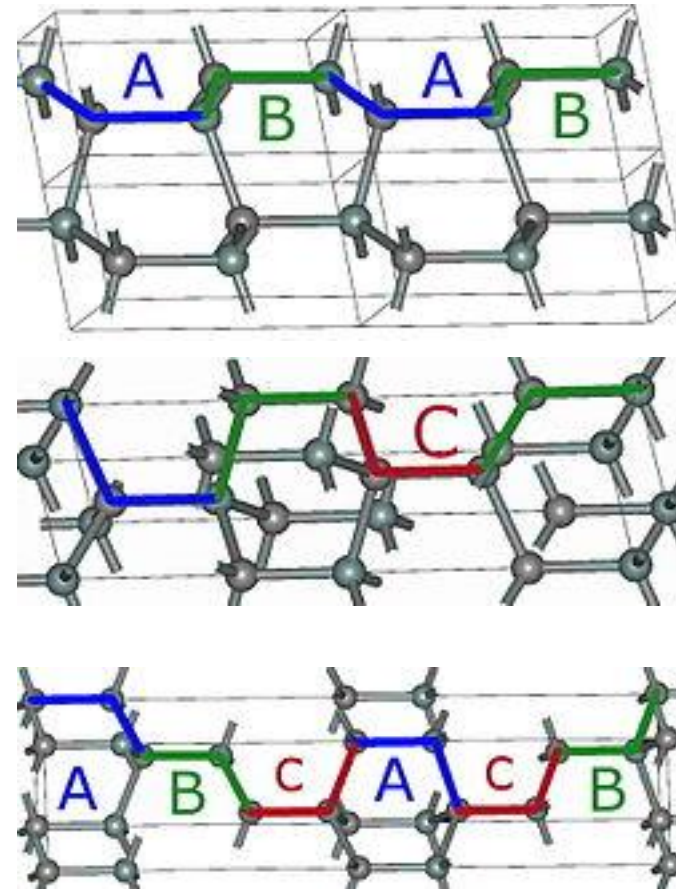
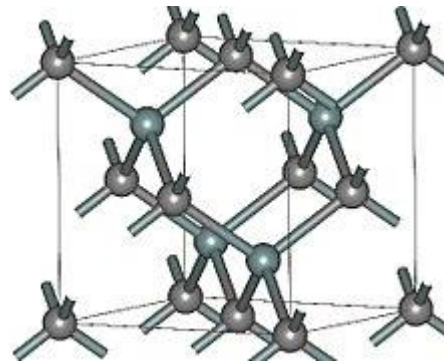
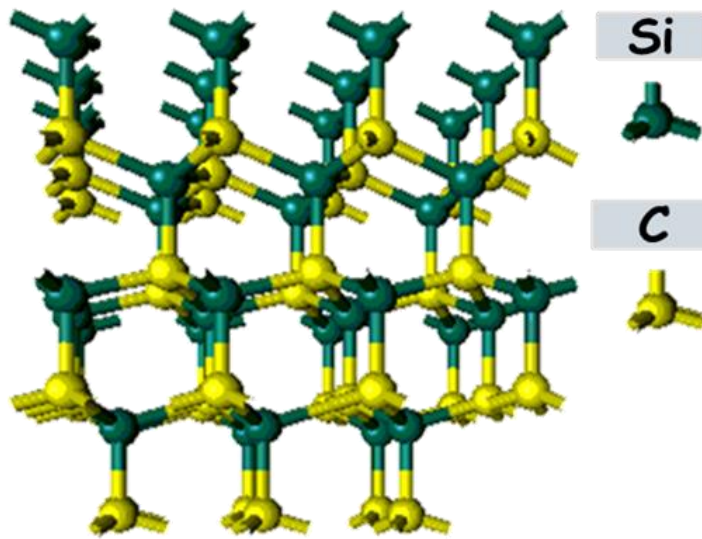
a) Karbidi metala 4., 5. i 6. skupine: približno 1:1, metalna svojstva, tvrdoća (WC najtvrdi materijal), vodiči, visoka tališta (iznad 2800 K)



b) Karbidi metala 7., 8. i dijela 6. skupine: nestehiometrijski spojevi, otapaju se u kiselinama Cr_7C_3 , Mn_4C

Kovalentni karbidi: SiC , N_xC_y , C_xH_y , $\text{B}_{12}\text{C}_3\ldots$

SiC → KARBORUND

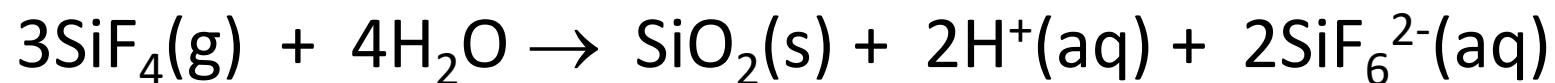
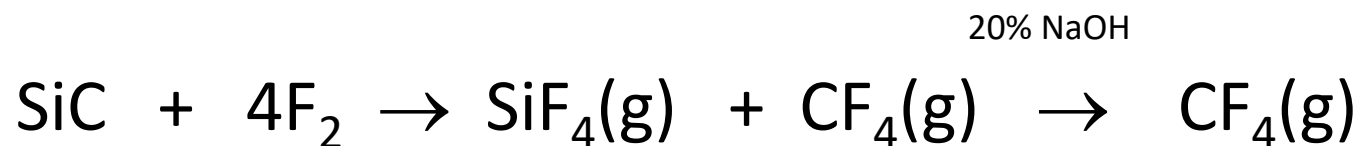


Preko 250 struktura različitih kristalnih struktura (polimorfa)

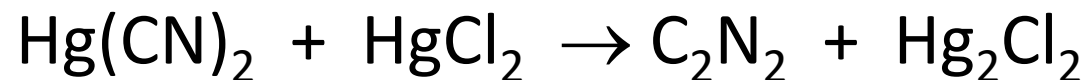
UGLJIKOVI HALOGENIDI I HALKOGENIDI

SPOJ	$t_t/^\circ\text{C}$	$t_v/^\circ\text{C}$	SVOJSTVA
CF_4	-185	-128	stabilan
CCl_4	-23	76	umjereno stabilan; nepolarno otapalo
CBr_4	93	190	raspada se pri vrenju
Cl_4	171		raspada na sobnoj temperaturi
COF_2	-114	-83	polako se raspada u vodi
COCl_2	-118	8	otrovan (fozgen)
COS	-138	-50	zapaljiv, raspada se u vodi
CS_2	-109	46	zapaljiv (zapaljiviji od etera), otrovan
$(\text{CN})_2$	-28	-21	Topljiv u vodi (disproporcionira), otrovan, bezbojan
HCN	-13,4	25,6	otrovan

CF₄ – najjača od svih veza C–X (480 kJ mol⁻¹)



1815. C₂N₂-cijanogen, zapaljivi plin, otrovan



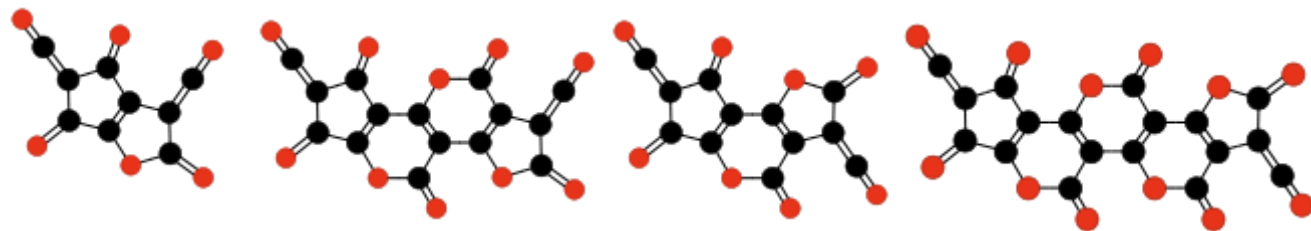
Ugljikovi oksidi

$N(C)/N(O)$

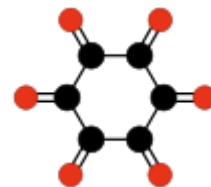
(C_nO_2) – nestabilni s parnim n , metastabilni C_3O_2 i C_5O_2 , najveći potvrđen $n = 21$)



Polimerizira u razne
 $(C_3O_2)_n$



CO



$(CO)_n$

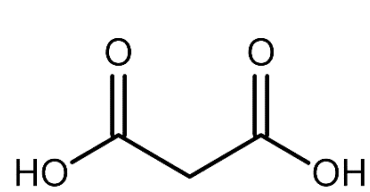


CO_2

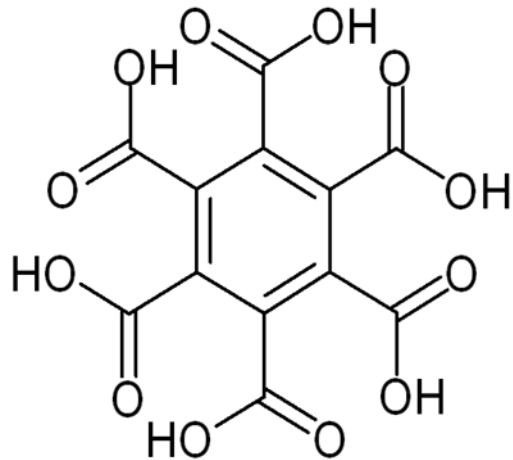
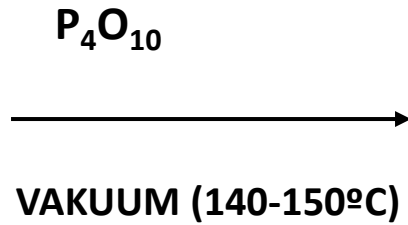
Osim CO nestabilni, ali redukcijom
daju stabilne anione $(CO)_n^{2-}$.

$N(C)$

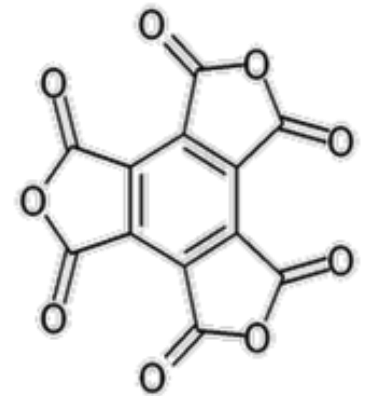
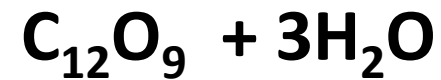
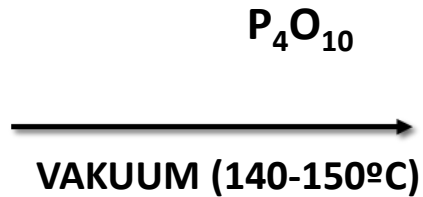
Anhidridi karboksilnih kiselina



MALONSKA KISELINA

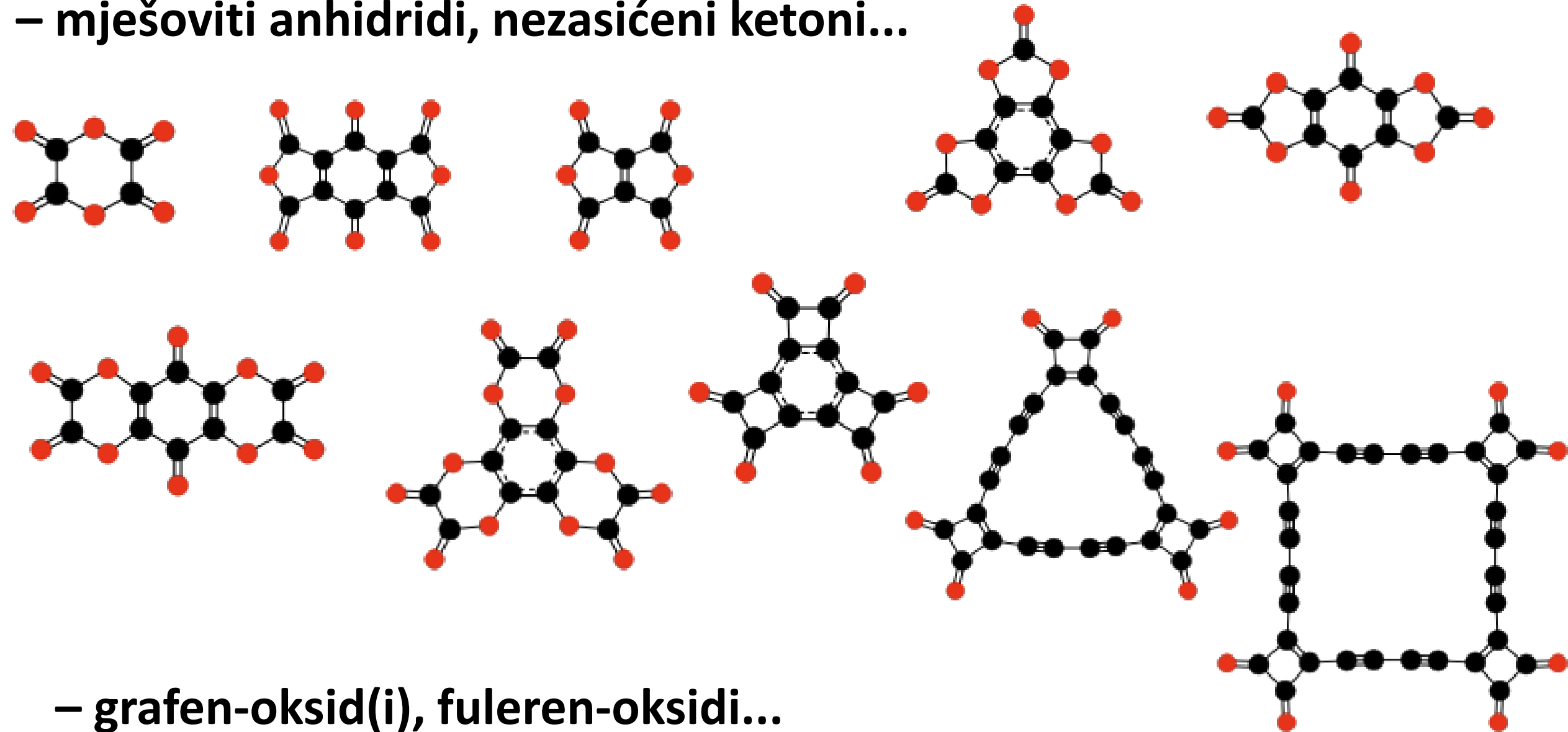


MELITNA KISELINA



Ostali (stabilni) ugljikovi oksidi

– mješoviti anhidridi, nezasićeni ketoni...



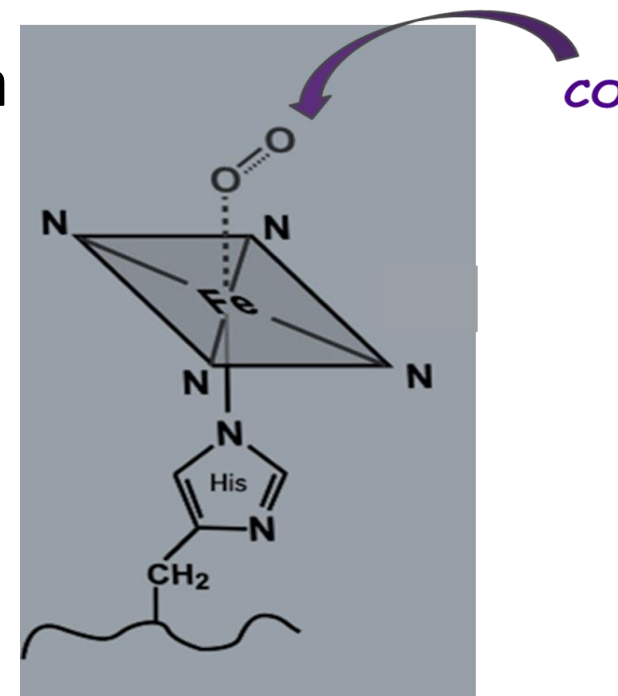
– grafen-oksidi, fuleren-oksidi...

Ugljikov(II) oksid



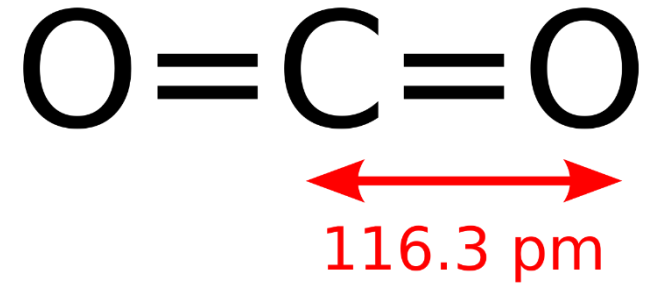
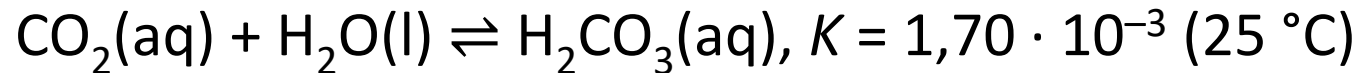
- bezbojan, zapaljiv, netopljiv u vodi
- red veze 2,6; malen dipolni moment (0,122 D), negativan pol na atomu ugljika)
- dobar ligand (sličan cijanidu) – otrovan
- nastaje pri nepotpunom izgaranju ugljika i organskih spojeva
- anhidrid mravlje kiseline (laboratorijsko dobivanje)
- industrijski iz vodene pare i koksa (vodeni plin) ili

Boudouardovom reakcijom (iznad 600 °C)



Ugljikov(IV) oksid

- bezbojan, topljiv u vodi
- u atmosferi (trenutno oko 0,04% volumena)



Ugljična kiselina

- u vodenoj otopini prisutna u malim koncentracijama
- 1991. pripravljena čista (djelovanjem protonskog zračenja na smjesu vodenog i suhog leda)
- u plinu metastabilna (vrijeme poluraspada oko 180 000 godina)

Karbonati

- osim alkalijskih u pravilu netopljivi u vodi (topljivi u kiselinama), hidrogenkarbonati topljiviji
- termička stabilnost (raspad na oksidi i CO₂) opada s Lewisovom kiselošću kationa

Silicij (lat. *silex* – kremen)

→ 1824. Jöns Jacob Berzelius, amorfni silicij; 1854. Henri Étienne Sainte-Claire Deville, kristalni silicij (kubični)

→ polumetal

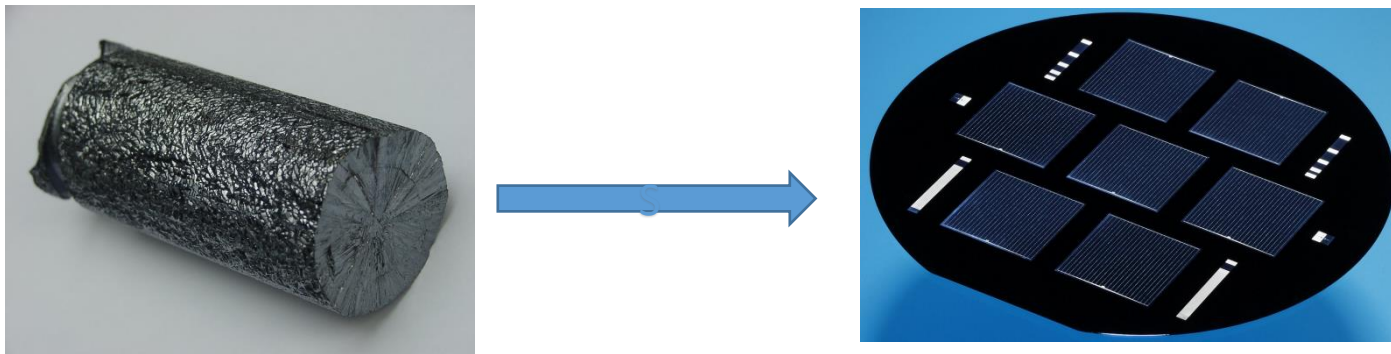
→ drugi najzastupljeniji element u zemljinoj kori ($w = 27,2\%$)

→ $t_t = 1414\text{ }^{\circ}\text{C}$



Kvarc, silikati...

Elementarni Si → žarenjem dioksida s koksom (oko 1 Mt godišnje – elektronika, legure, silikoni)



Silicidi

Ionski, kovalentni i metalni.

Nastaju reakcijom elemenata ili elementarnih metala s SiO_2

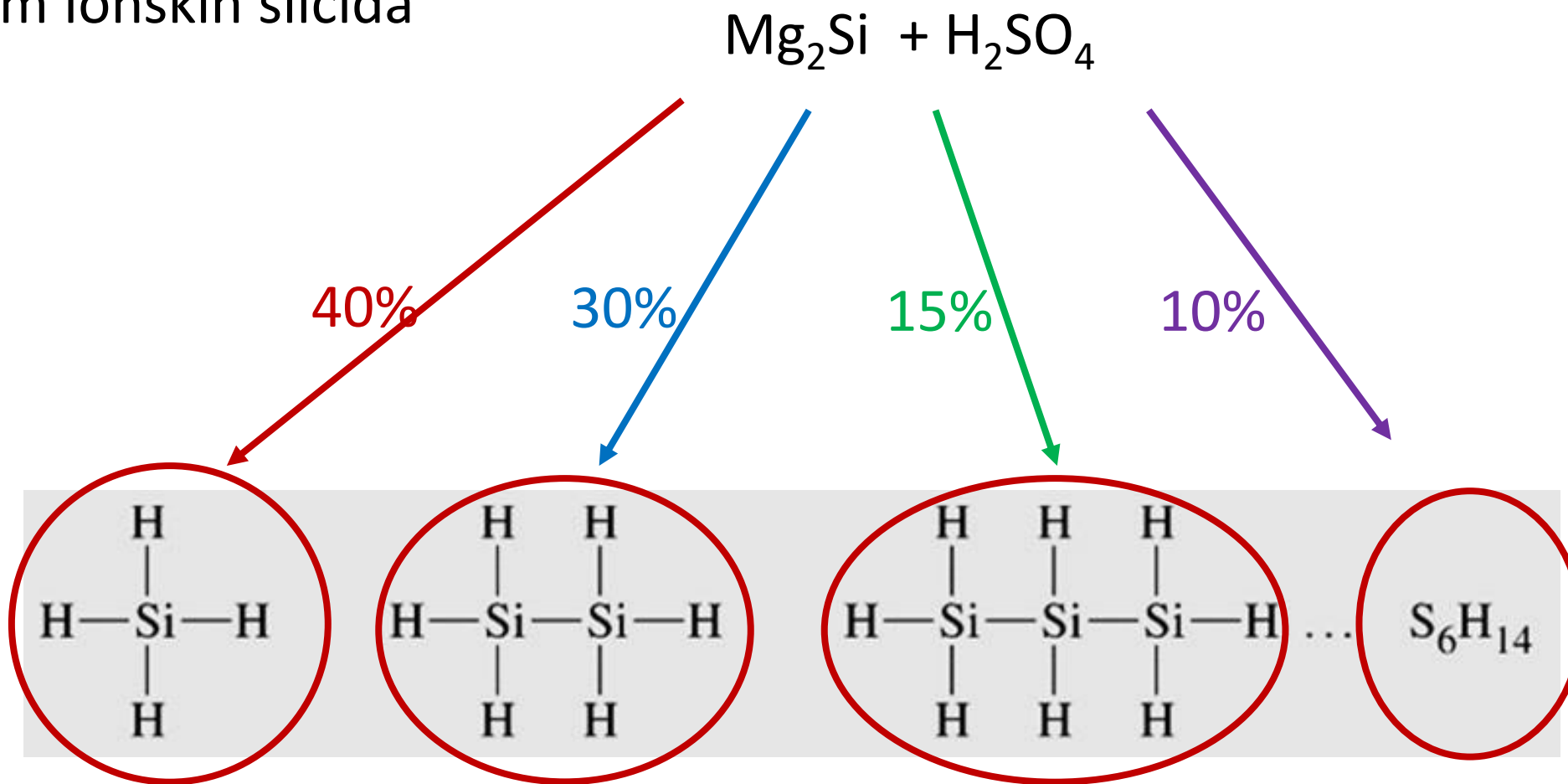
Postoje u skupinama 1-10 (osim Be) – metali skupina 11-15 rade legure (eutektičke smjese) ili se ne miješaju s Si(l)

Često 'neobičnih' stehiometrija (M_6Si , M_5Si , M_4Si , M_{15}Si_4 , M_3Si , M_5Si_2 , M_2Si , M_5Si_3 , M_3Si_2 , MSi , M_2Si_3 , MSi_2 , MSi_3 , MSi_6), alkalijski silicidi sadrže tetraedarski Si_4^{4-} (izoelektronski s P_4)

Općenito sličniji boridima nego karbidima (dijagonalna sličnost)

Silani

Hidrolizom ionskih slicida



Najdulji lanac $\text{Si}_{20}\text{H}_{42}$

Oksidi:

SiO

- Najčešći spoj silicija u svemiru
- U plinu dvoatomna molekula, pri n.o. smeđa sataklasta polimerna krutina
- Osjetljiv na vlagu i zrak – oksidira
- Dobija se grijanjem smjese dioksida i elementarnog silicija iznad 1700 °C



SiO₂

12 kristalnih formi, sve se sastoje od tetraedara SiO₄ s atomima kisika koji premošćuju između dva atoma silicija

Netopliivi u vodi i većini kiselina – topljivi u rastaljenim alkalijskim i zemnoalkalijskim oksidima i hidroksidima -> silikati

MODIFIKACIJE SiO₂

Niskotemperaturni oblici

α-KVARC

α-TRIDIMIT

α-KRISTOBALIT

↓↑ 573 °C

↓↑ 120-160 °C

↓↑ 200-275 °C

870 °C

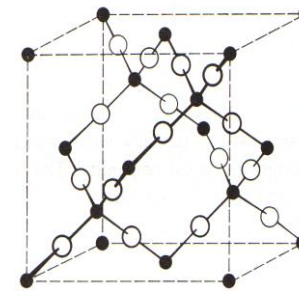
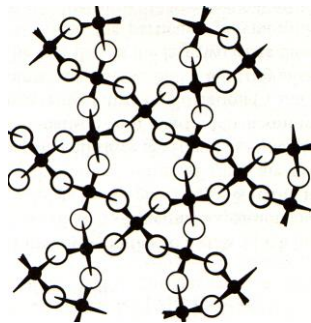
1470 °C

β-KVARC

β-TRIDIMIT

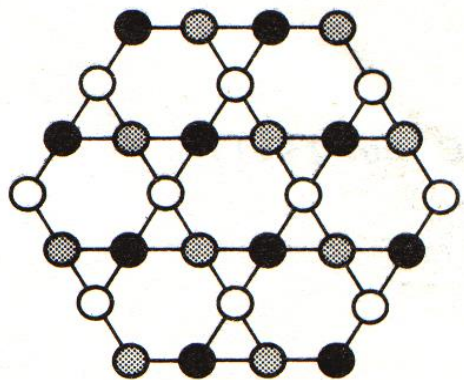
β-KRISTOBALIT

Visokotemperaturni oblici



SiO₂(l) 1710 °C

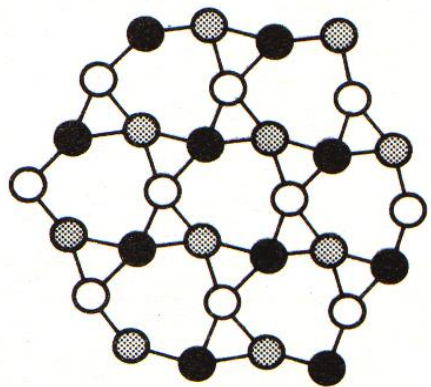
Naglo hlajenje taline – kvarcno staklo



(a)

β -KVARC

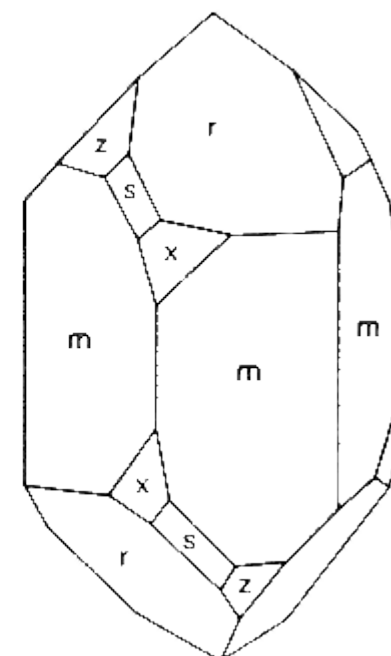
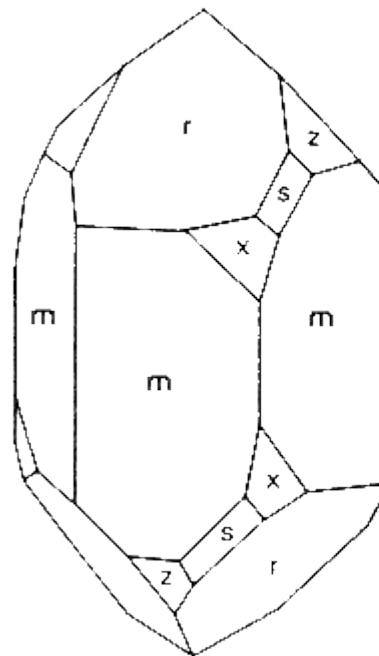
Heksagonski, centrosimetričan



(b)

α -KVARC

Trigonski, kiralan



Silicijeve kiseline:

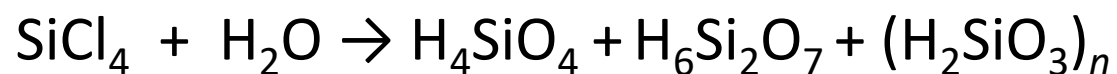
(orto)silicijeva kiselina, H_4SiO_4

pirosilicijeva kiselina $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$

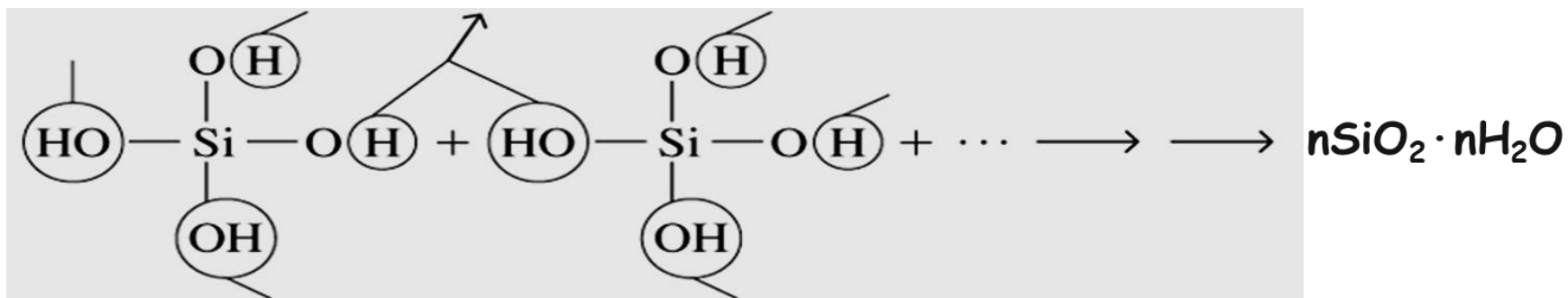
- prisutne u otopini

metasilicijeva kiselina $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$

Kontroliranom hidrolizim silicijevih halogenida:



Potpunom hidroliziom nastaje silika-gel (hidratizirani amorfni silicijev dioksid)



Alkalijski silikati – topljivi u vodi

Vodeno staklo – **viskozna otopina** nastala otapanjem **ohlađene taline silicijevog dioksida i natrijevog karbonata** u vrućoj vodi pod tlakom

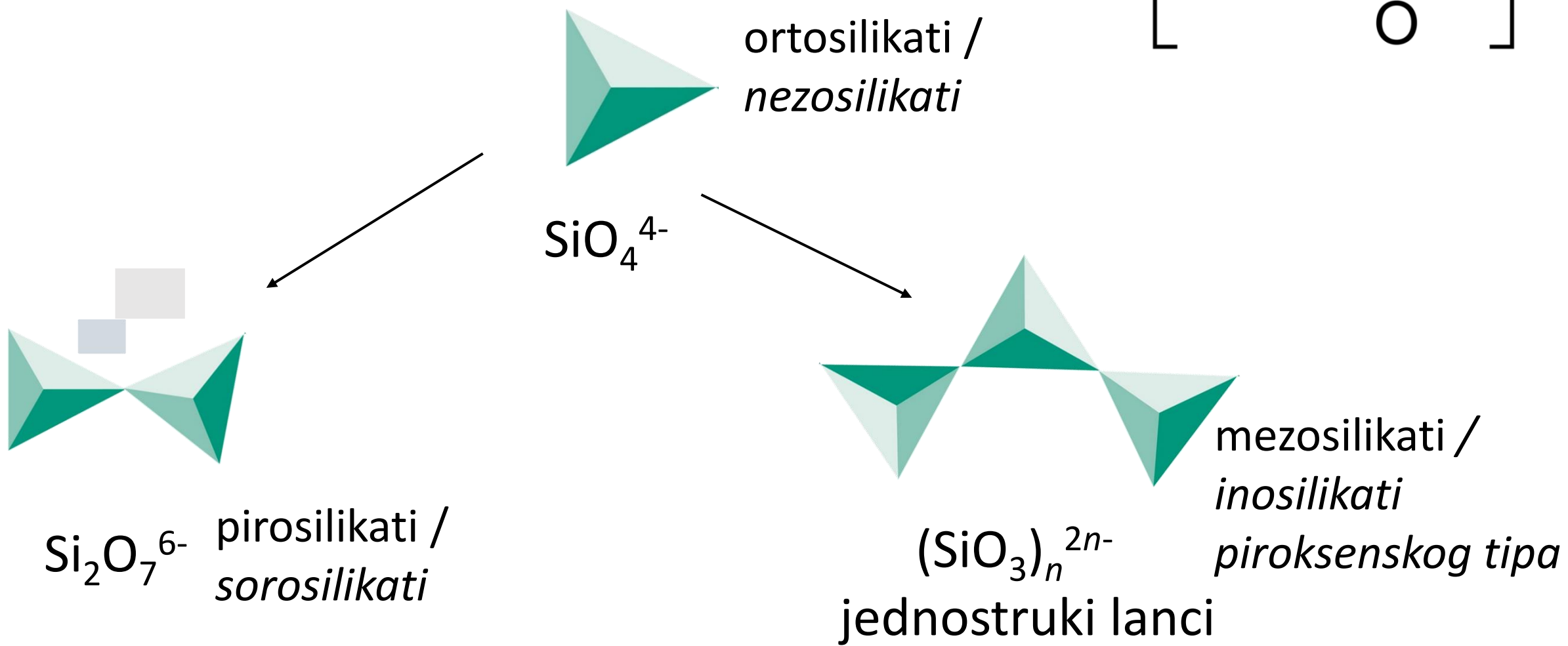


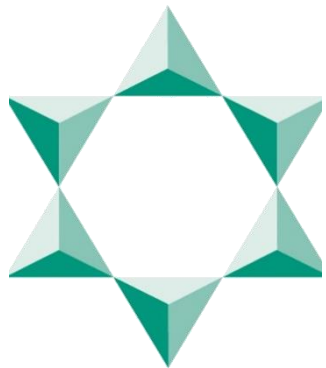
Ostali silikati u pravilu netopljivi – amorfni i kristalni
- minerali



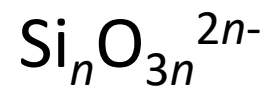
SILIKATI

Tetraedri SiO_4 i njihovo povezivanje

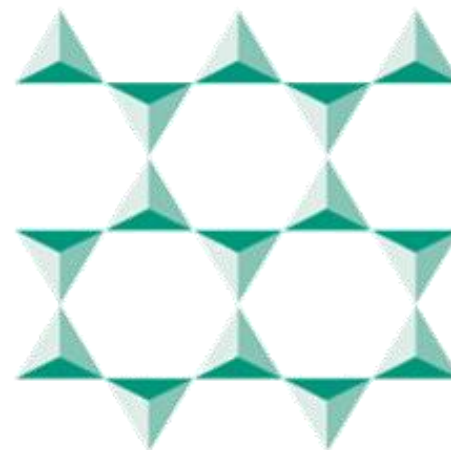




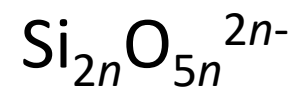
n -člani prstenovi



mezosilikati /
ciklosilikati



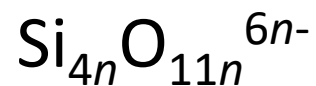
beskonačni slojevi



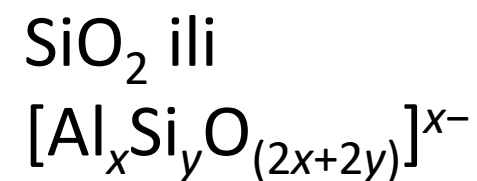
filosilikati



dvostruki lanci



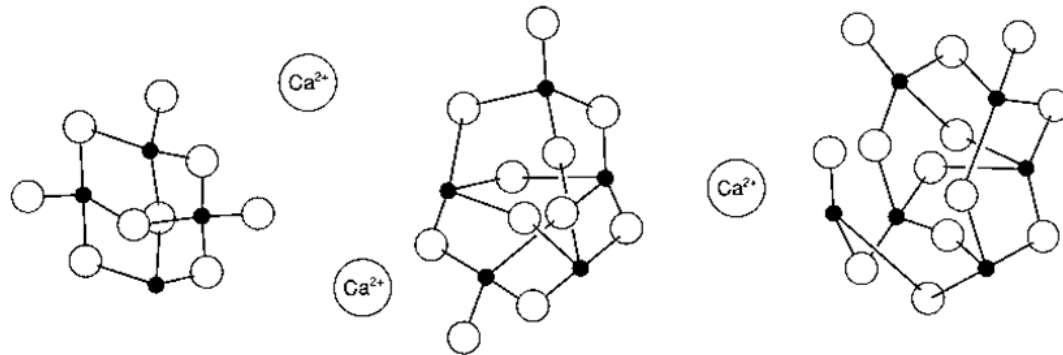
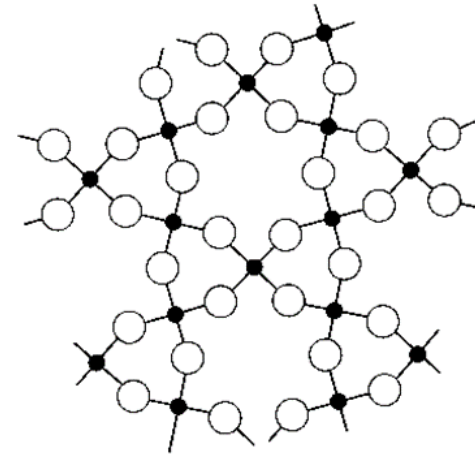
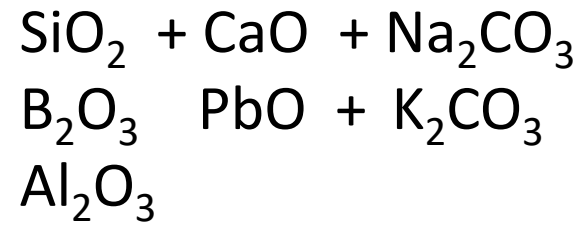
inosilikati
amfibolnog tipa



tektosilikati

Trodimenzijske
strukture

Amorfni silikati – (silikatna) stakla



alumosilikati – $[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2x+2y}]^{x-}$

Supstitucija Si^{4+} (57 pm) s Al^{3+} (67 pm) u polisilikatima

1. **Feldspati** → 60% Zemljine kore (ortoklas- $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)

2. **Zeoliti** → 37 prirodnih zeolita i preko 100 sintetskih (hidrotermalna sinteza)

→ „bogat” s Al(III) – hidrofilni; „bogat” s Si(IV) – hidrofobni

→ sredstva za sušenje (molekulska sita);

→ selektivna molekulska apsorpcija (različita veličina šupljina)

→ katalizatori: alkiliranje benzena, oksidacija alkohola

Halogenidi (SiX_4)

Izravnom reakcijom elemenata ili $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Lako hlapljivi, bezbojni i reaktivni

Hidroliziraju (u silicijeve kiseline ili dioksid)

Silil-halogenidi (SiH_3X)

Nestabilni, stabiliziraju supstitucijom vodika organskim skupinama

Prekursori za organosilicijeve spojeve

Siloksani i silseskvioksani

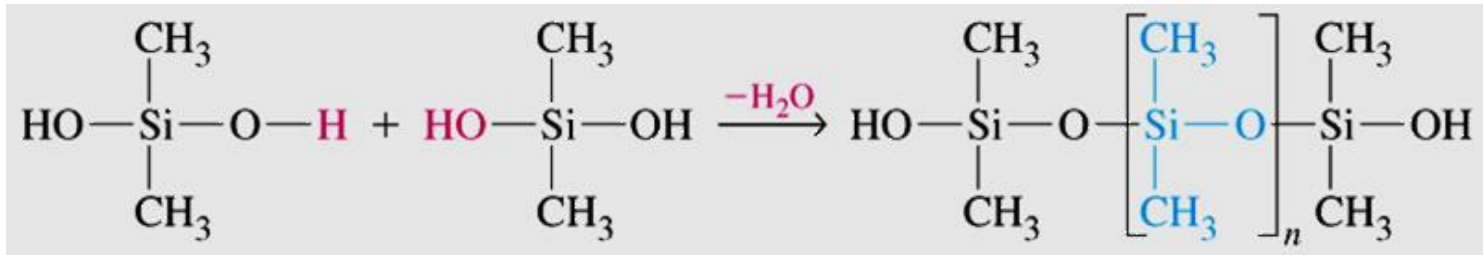
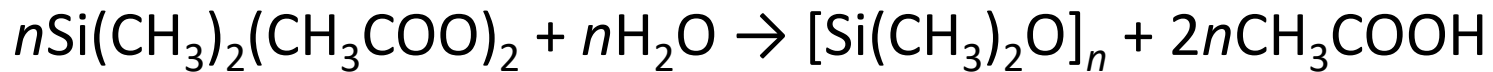
Organosilicijevi spojevi: siloksani ($R_2[Si(R)_2O]_n$) ciklosiloksani ($[Si(R)_2O]_n$)
sileseskvioksani ($[Si(R)O_{3/2}]_n$)

Silikoni = siloksanski polimeri

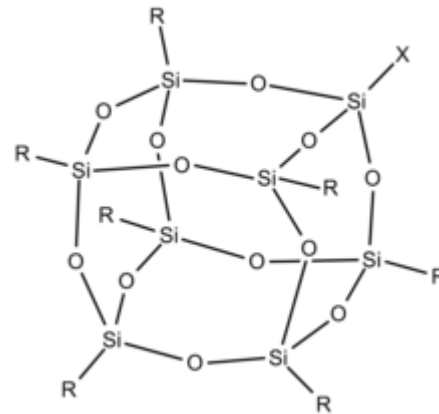
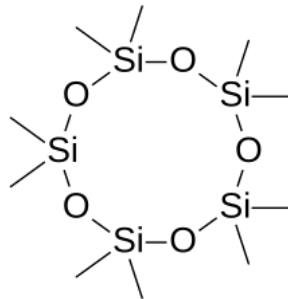
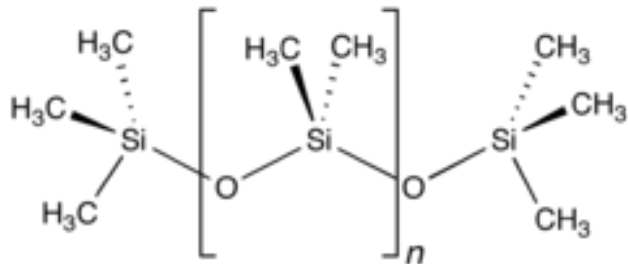
Najčešće hidrolizom di(alkil)di(halogen)silicija



ili ekvivalentnog acetata



Silikonska ulja, masti, gume, smole i kitovi



Germanij (*Germania* – Njemačka)



→ 1886. Clemens Winkler

→ metaloid, poluvodič

→ Najčešće kao primjesa u sulfidnim rudama (Ag i Zn); argirodit, Ag_8GeS_6 i germanit, $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$

→ rane poluvodičke diode (1940-ih) i prvi tranzistori – zamijenjen silicijem; za razne optičke uređaje i kao katalizator (oko 120 t godišnje)

kemijski donekle sličan siliciju



Kositar (fenički *Cassiterid* – Britansko otočje, od toga grčki *κασσιτερος* – kositar; simbol od lat. *stannum* (ranije *stagnum*) – legura srebra i olova)

- poznat od pradavnih vremena, ali u pravilu brkan s olovom (*plumbum album*)
- metal, s nemetalnim niskotemperaturnim alotropom (*kositrena kuga*)
- Neuobičajeno krupni kristali metalnog kositra (škripanje i pucketanje pri savijanju)
- mnoge lako taljive legure
- ‘tvrđi kositar’ (legure 99-85% Sn + Sb, Bi, Cu, Ag) – materijal za posuđe, limenke i folije (*staniol*)



Ingote kositra

(Cornwall, 13 st. p. n. e., nađene u Izraelu)



Olovo (etimologija ?)

- poznat od pradavnih vremena, ali često brkano s kositrom (*plumbum nigrum*)
- metal
- spojevi otrovni (saturnizam) – preko 500000 smrtnih slučajeva godišnje!
- Uporaba – akumulatori, legure, kristalno staklo, municija (ranije i aditivi benzinu, pigmenti (*colica pictorum*), glazure za keramiku, vodovodne i kanalizacijske cijevi...)

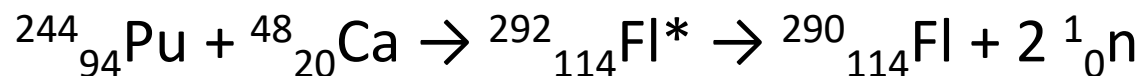
Tipično oksidacijsko stanje Pb(II) – spojevi Pb(IV) jaki oksidansi



Thomas Midgley Jr. (1889.–1944.)
[tetraetilolovo (i freoni)]

Flerovij

pripravljen 1999. (Oganessian i sur.)



2012. Prihvaćeno ime flerovij (prema imenu laboratorija, nazvanom po bivšem ravnatelju instituta G. N. Fljorovu

Najstabilniji izotop ${}^{289}\text{Fl}$ s $t_{1/2} = 2,1 \text{ s}$ (nepotvrđeno ${}^{290}\text{Fl}$ s $t_{1/2}$ do 19 s)

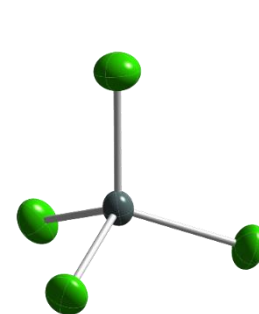
Predviđeno talište $11 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$
(tekućina, a možda i plin pri sobnoj temperaturi)



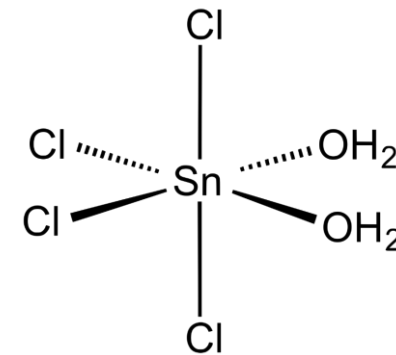
Геóргий Никола́евич Флёров,
(1913.–1990.)

Halogenidi

EX₄ – izravno iz elemenata ili iz oksida i halogenovodika, s težim elementima (Sn, Pb) **Lewisove kiseline** →



u SnCl₄ (l)



u [SnCl₄(H₂O)₂]·3 H₂O(s)

EF₄ – svi elementi skupine (C-Pb); C-Ge plinovi, **Sn i Pb krutine**

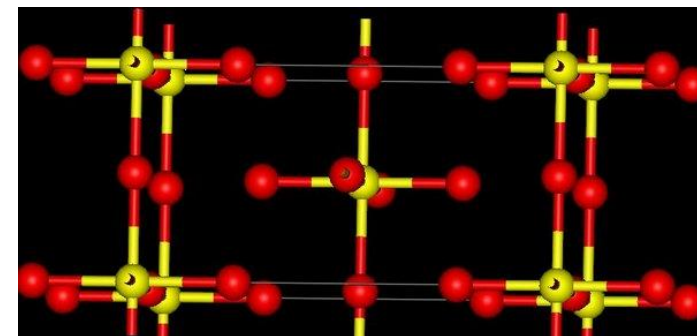
EC₄ – svi elementi skupine (C-Pb); tekućine, viskoznost i sklonost hidrolizi raste s atomskom težinom centralnog atoma; PbCl₄ nestabilan iznad 50 °C.

EBr₄ – (C-Sn); C-Ge tekućine, Sn krutina (talište oko 30 °C)

EI₄ – (C-Sn); krutine, jakih boja (crvena-žuta)

EX₂ – redukcijom tetrahalogenida (Ge, Sn) ili taloženjem iz vodene otopine (Pb) [C i Si samo kao reaktivni međuprodukti – karbeni i sileni]

(lonske) krutine, bezbojni (F-Br) ili žuti (I)



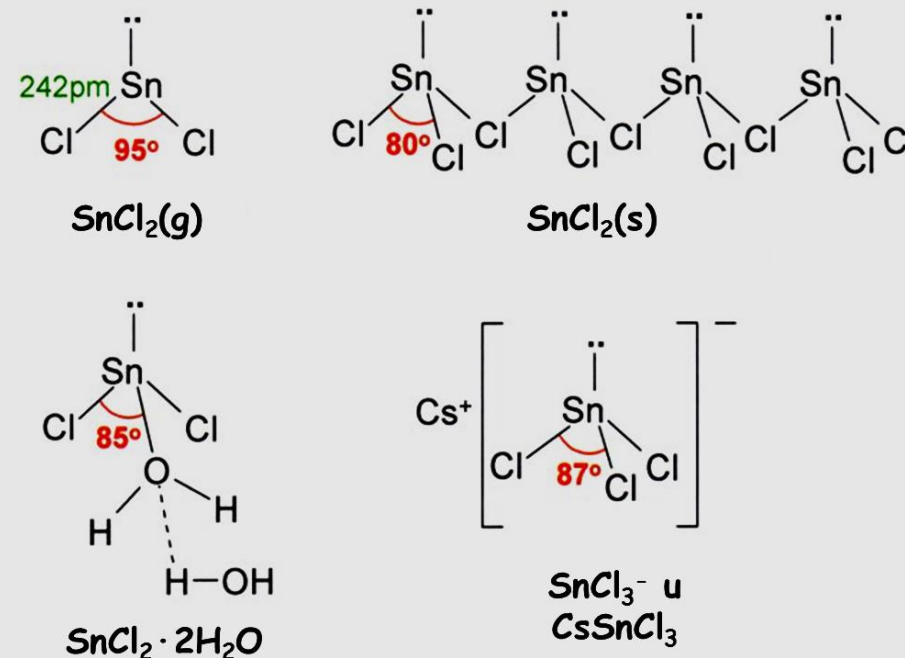
Halogenidi

Hidroliza tetrahalogenida

- hidroliziraju svi osim CX_4 , potpunom hidrolizom nastaje kiselina (Si) ili anhidrid (dioksid Ge-Pb).
- u slučajevima kada je $r(E)/r(X) > 1,2$ hidroliza je nepotpuna – nastaju kompleksi $[EX_n(H_2O)_{6-n}]^{4-n}$ (n opada s razrjeđenjem otopine)
- U istim slučajevima u suvišku halogenida nastaju i $[EX_6]^{2-}$

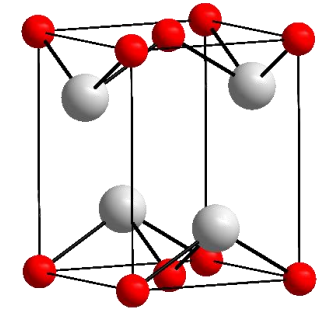
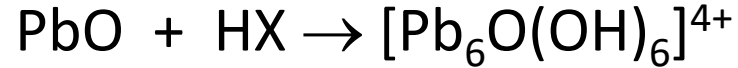
Stereokemija dihalogenida

$SnCl_2$ – djelomično kovalentan – stereokemijski aktivan nepodjeljeni par

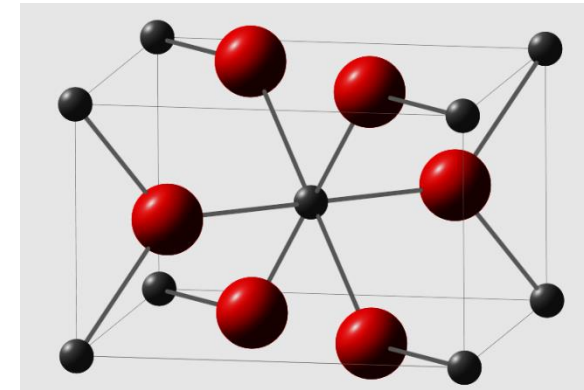
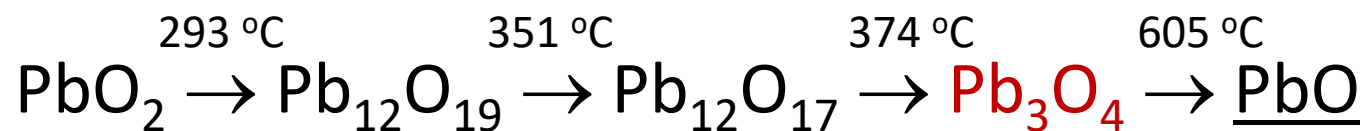
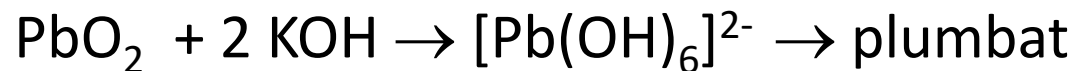
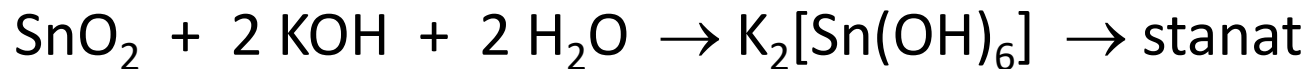


Oksidi

EO – Ge-Pb, amfoterni, slojevite strukture (PbO, SnO)

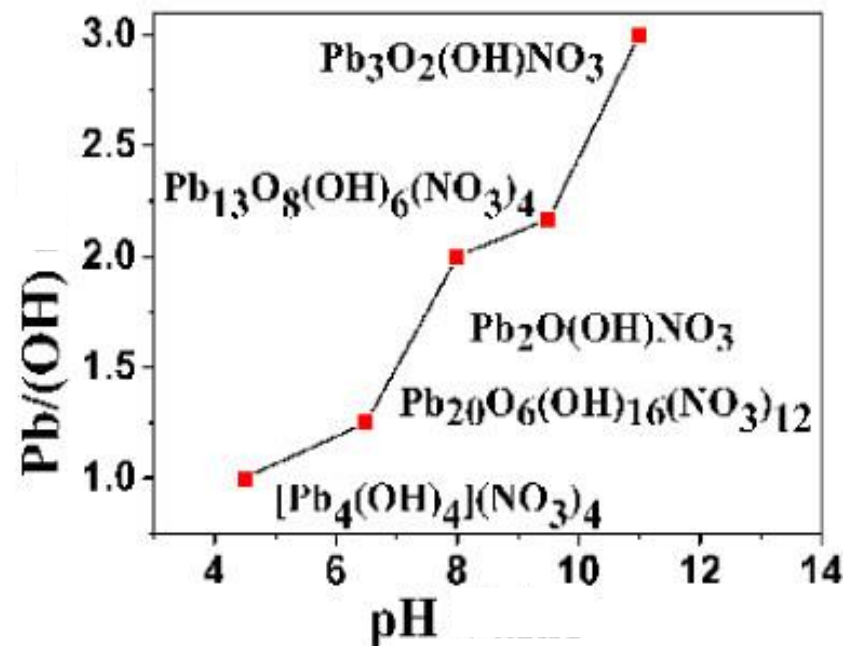
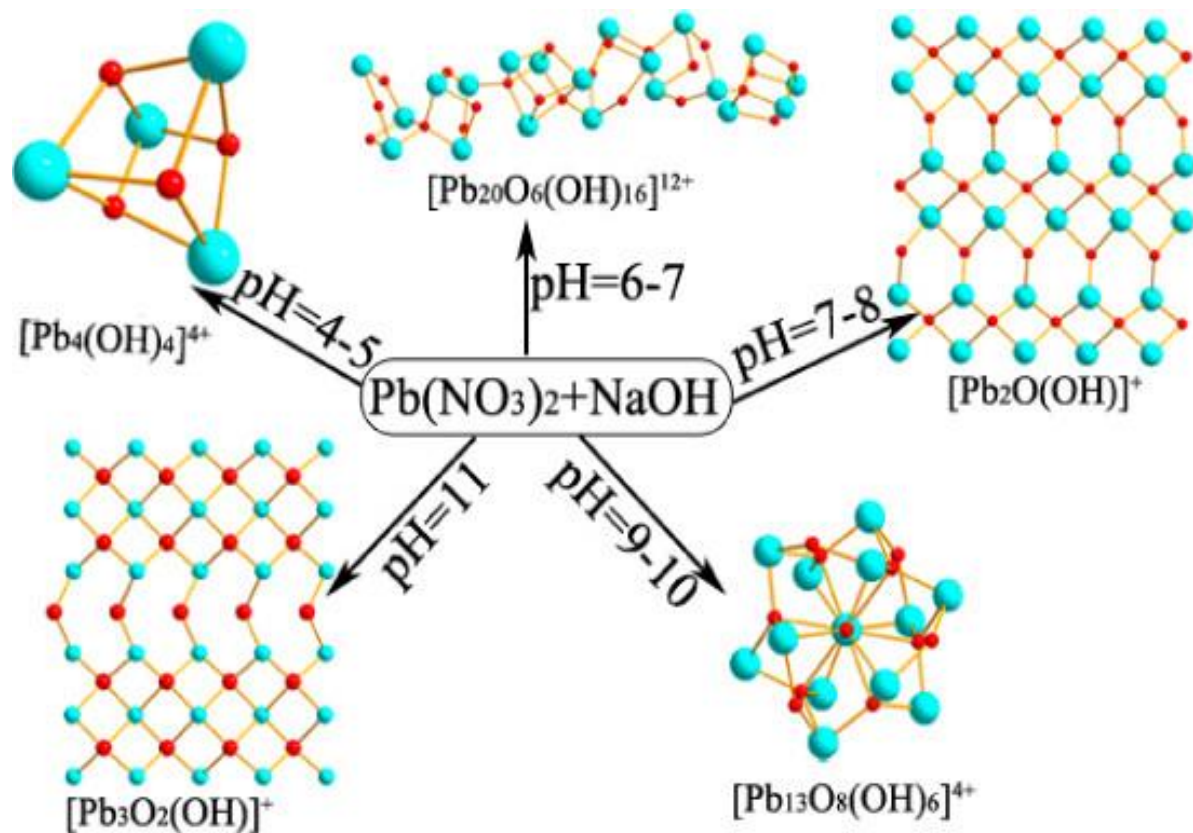


EO₂ – Ge-Pb, primarno kiseli, struktura rutila (GeO₂ iznad 1033 °C kvarca)



struktura rutila

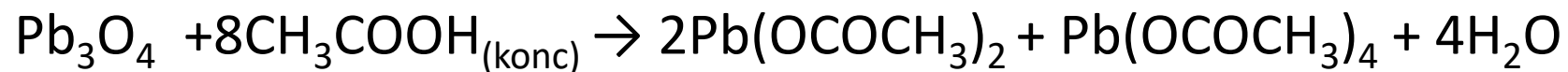
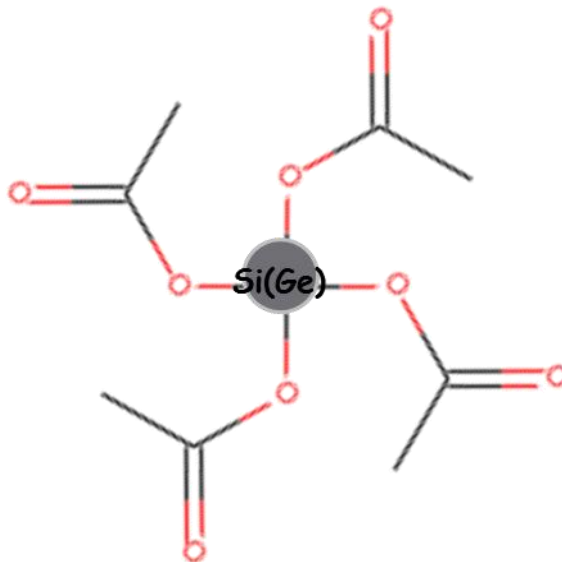
Mješovite oksido/hidroksido vrste



Acetati

Olovov(II) acetat

- uz nitrat, uobičajen izvor Pb(II) u vodenim otopinama (ostaje soli slabo topljive)
- kompleks, sladak (*olovni šećer*)



oksidans u organskoj kemiji (otapa se u nevodenim otapalima)

