Alotropske modifikacije

Panić, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:762663

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







BARBARA PANIĆ

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	26. kolovoza 2015.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	16. lipnja 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	16. rujna 2016.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak iv
§ 1. Uvod 1
§ 2. Prikaz odabrane teme 2
2.1. Ugljik 2
2.2. Fosfor 11
2.3. Sumpor 15
2.4. Kisik 19
2.5. Željezo 21
§ 3. Literaturna vrela 24

§ Sažetak

Alotropske modifikacije su različiti molekulski ili kristalni oblici istog elementa. Iako se radi o istom elementu, alotropi zbog razlike u strukturi imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. Čitav niz elemenata (ugljik, željezo, kositar, selenij, bor, silicij, kobalt…) javlja se u više alotropskih modifikacija. U ovom radu opisane su alotropske modifikacije ugljika, fosfora, sumpora, kisika i željeza.

Poznate su tri alotropske modifikacije ugljika i to grafit, dijamant i fulereni. Grafit može kristalizirati u heksagonskom (α-forma) ili u romboedarskom (β-forma) kristalnom sustavu. Prirodni dijamant kristalizira u kubičnom, a sintetički dijamant u heksagonskom kristalnom sustavu. Kod fulerena se različiti broj ugljikovih atoma povezuje u kavezaste strukture različitih oblika.

Fosfor ima više alotropskih modifikacija, a najpoznatije su bijeli, crveni i crni fosfor. Bijeli fosfor kristalizira u kubičnom i heksagonskom kristalnom sustavu, a crveni i crni u više kristalni sustava.

Alotropske modifikacije sumpora su izgrađene od prstenastih i lančastih jedinki koje se u kristalnoj strukturi slažu na različite načine. Najvažniji alotropi sumpora (α, β i γ sumpor) su građeni od S_8 prstenastih molekula.

Kisik, element bez kojeg ne bismo mogli živjeti, javlja se u dvije alotropske modifikacije; kisik (O_2) kojeg udišemo i ozon (O_3) koji nas štiti od prekomjernog UV zračenja sa Sunca.

Željezo, jedan od tehnički najvažnijih metala, također dolazi u obliku α-, β-, γ- i δ-željeza.

§ 1. Uvod

Riječ *alotropija* je grčkog podrijetla. Nastaje od grčkih riječi *allos* (drugi) i *tropos* (način). Pojam alotropija prvi je put upotrijebio J. J. Berzelius 1841. godine kako bi opisao opažene razlike u kristalnim strukturama ugljika, sumpora i silicija. Različite kristalne forme ovih elemenata do tada su bile nazvane izomerima. Dugi niz godina su znanstvenici prilično neuspješno pokušavali definirati pojam alotropije. U današnje vrijeme korištenjem suvremenih analitičkih tehnika moguće je detaljno izučavati strukturu tvari te se i alotropija može lakše definirati.[1]

Alotropija je pojavljivanje istog elementa u dva ili više različita molekulska ili kristalna oblika što je uzrok različitih kemijskih i fizikalnih svojstava alotropa.[2]

Alotropske modifikacije se vrlo često objašnjavaju na primjeru ugljika. Ugljik se javlja u više alotropskih modifikacija od kojih su najpoznatiji te najbolje istraženi grafit i dijamant. Kada govorimo o kemijskim svojstvima ovih dviju alotropskih modifikacija važno je naglasiti izrazitu kemijsku inertnost dijamanta nasuprot dobre reaktivnosti grafita. Poznato je da grafit relativno lako daje spojeve s drugim elementima. Od opaženih razlika u fizikalnim svojstvima, možda je najzanimljivija njihova razlika u tvrdoći. Grafit se zbog svoje mekoće primjenjuje kao sredstvo za pisanje u olovkama, dok je dijamant najtvrđa poznata tvar u prirodi. Razlika u fizikalnim i kemijskim svojstvima uzrokovana je razlikama u načinu povezivanja i slaganja ugljikovih atoma u kristalnoj strukturi. Alotrop je stabilan kada se pri određenim uvjetima temperature i tlaka ne mijenja, a nestabilan kada pri određenim uvjetima prelazi iz jedne alotropske modifikacije u drugu. Prijelaz može biti brz ili izrazito spor, odnosno može se događati kroz nekoliko sekundi ili pak godinama. Alotropska modifikacija elementa kod kojeg pri određenim uvjetima postoji stabilnija forma, ali do prijelaza ne dolazi naziva se metastabilnim. Metastabilna modifikacija ugljika je dijamant.[3]

§ 2. Prikaz odabrane teme

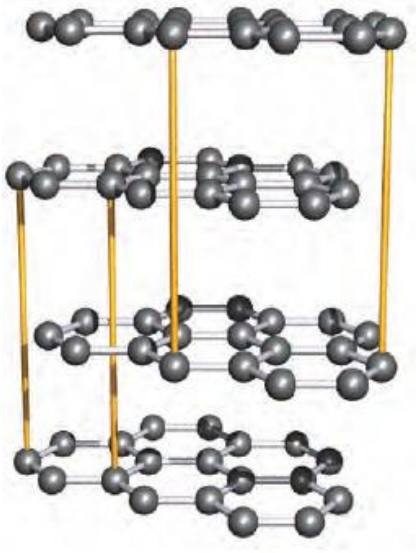
2.1. Ugljik

Ugljik je poznat od prapovijesnih vremena, naročito zbog drva koje se od davnina koristi za zagrijavanje i pripremanje hrane, a uglavnom se sastoji od ugljika. Kemijski simbol ugljika je C, atomski broj 6, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^2$. Ime mu potječe od latinske riječi *carbo* i francuske *charbon* što znači „*drveni ugljen*“. Poznate alotropske modifikacije ugljika su grafit, dijamant i fulereni.

2.1.1. Grafit

Struktura grafita je slojevita. Slojevi su građeni od šesterokuta sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma. Razmak između slojeva je 3,35 Å. Unutar pojedinog sloja duljina C–C veza iznosi 1,42 Å. Ove udaljenosti upućuju na to da su ugljikovi atomi unutar sloja povezani kovalentnim vezama, dok među susjednim slojevima prevladavaju slabe van der Waalsove interakcije. Upravo se zbog ovih slabih interakcija grafit lako cijepa i koristi kao mazivo. Gustoća grafita je 2,25 g cm^{-3}.[4]

Poznate su dvije kristalne forme grafita. Najstabilnija i najzastupljenija forma grafita je heksagonski ili α-grafit. Slojevi se unutar α-grafita slažu na način ABABAB (Slika 1), a u romboedarskom ili β-grafitu opaženo je ABCABC slaganje. Mljevenjem je moguće α-formu grafita prevesti u β-formu, dok se prijelaz iz β-forme u α-formu događa tek pri temperaturama iznad 1298 K.



Slika 1: Prikaz strukture α-grafita[4]

Ugljikov atom ima 4 valentna elektrona, a u grafitu svaki C atom radi tri σ-veze. Zbog toga od svakog atoma u grafitu zaostaje po jedan delokalizirani π-elektron koji je odgovoran za električnu vodljivost grafita. Električna vodljivost α-forme grafita je ovisna o usmjerenju. U smjeru paralelnom sa slojevima šesterokuta električni otpor pri 293 K iznosi $1{,}3\times10^{-5}$ Ω m dok u smjeru okomitom na slojeve šesterokuta ugljikovih atoma električni otpor iznosi 1 Ω m.

Grafit se oksidira kisikom iz atmosfere pri 970 K. Reagira i s vrućom HNO_3 pri čemu nastaje aromatski spoj $C_6(CO_2H)_6$.

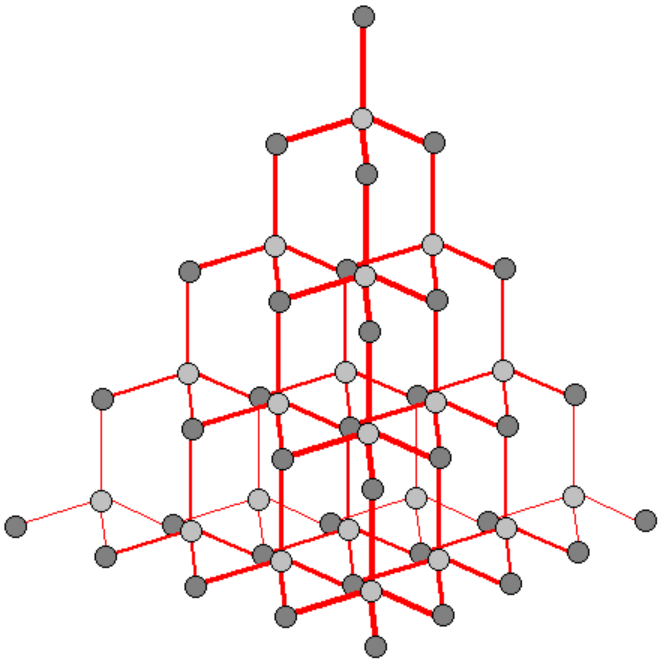
Zbog mogućnosti razmicanja slojeva i ugradnje drugih atoma ili iona za grafit je karakteristično nastajanje interkalacijskih spojeva, koji se mogu podijeliti u dvije glavne skupine:

1. Bezbojni izolatori u kojima slojevi ugljika postaju iskrivljeni zbog zasićenja i gube delokalizirane π-elektrone. Najpoznatiji ovakav primjer je polimerni ugljikov monofluorid CF koji se dobiva reakcijom fluora i ugljika pri 720 K. CF ima slojevitu strukturu i koristi se kao sredstvo za podmazivanje. Otporniji je od grafita na atmosfersku oksidaciju pri visokim temperaturama.

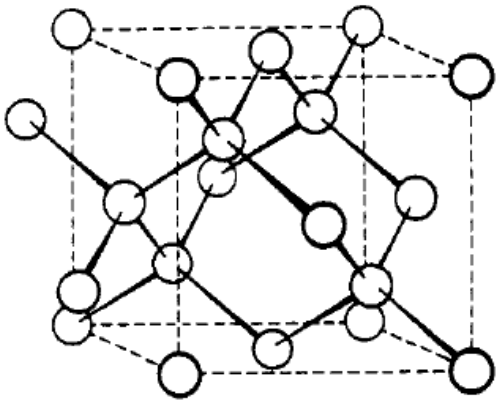
2. Obojeni vodiči električne struje u kojima je zadržana planarnost slojeva i delokalizacija π-elektrona. Najpoznatiji primjer je KC_8 koji pokazuje bolju električnu vodljivost od α-grafita.[4]

2.1.2. Dijamant

Struktura dijamanta sastoji se od trodimenzionalne rešetke tetraedarski koordiniranih ugljikovih atoma (Slika 2). Dijamant u prirodi kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu. Kubična jedinična ćelija dijamanta prikazana je na slici 3.



Slika 2: Prikaz strukture dijamanta[5]



Slika 3: Prikaz jedinične ćelije dijamanta[6]

Kod sintetičkih dijamanata te nekih meteorita pronađena je heksagonska kristalna forma. Gustoća dijamanta je 3,51 g cm^{-3}. Udaljenost između ugljikovih atoma u dijamantu od 1,514 Å odgovara vrlo jakoj kovalentnoj vezi što dijamant čini najtvrđom tvari pronađenoj u prirodi (10 na Mohs-ovoj ljestvici). Talište dijamanta je oko 4000 °C. Dijamant gori na zraku pri 800 °C.[7]

Dijamant je vrlo dobar izolator. U kristalnoj strukturi svaki ugljikov atom tetraedarski je okružen sa četiri susjedna ugljikova atoma. Zbog ovakvog načina vezanja nema slobodnih elektrona koji bi vodili struju. Električni otpor dijamanta iznosi 1×10^{11} Ω m.[4]

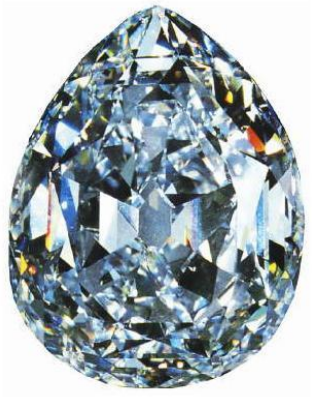
Toplinska vodljivost dijamanta iznosi 530 J m^{-1} K^{-1} s^{-1} te zbog toga kao i zbog svoje velike tvrdoće ima veliku primjenu u industriji. Koristi se za proizvodnju različitih alata kao što su kirurški instrumenti, oštrice za bušenje, za rezanje stakla i slično. Dijamant rasipa svjetlost i sjaji zbog velike moći refleksije svijetlosti i visokog indeksa loma (n=2,41) te se kao takav uvelike koristi u proizvodnji nakita. Zbog svih navedenih karakteristika, dijamant se smatra najdragocjenijim i najpoželjnijim dragim kamenom.

Na sobnoj je temperaturi prelazak dijamanta u grafit termodinamički povoljan proces, ali kinetički izrazito nepovoljan. Dijamant predstavlja metastabilno stanje ugljika što znači da on postoji bez vidljivih promjena iako je termodinamički nestabilan s obzirom na grafit.[4]

$$\text{C(dijamant)} \rightarrow \text{C(grafit)} \qquad \Delta_r G°(298\text{K}) = -2{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sintetički se dijamanti mogu dobiti iz grafita pri vrlo visokim tlakovima (>100 kbar) i visokim temperaturama (1200-2800 K) uz katalizatore kao što su krom, željezo, platina i dr. Boja sintetičkih dijamanta ovisi o temperaturi, a mogu se pripremiti kristali kvalitete do maksimalno 1 karata (0,200g).[8]

Prirodni dijamanti su također raznobojni, a najvrijedniji su oni bezbojni ili slabo plavičasti. Najveća nalazišta dijamanata u prirodi su u Južnoj Africi. Ondje je 1905. godine pronađen najveći dijamant na svijetu-Cullinan koji je težio 621,2 g (3106 karata). On je brušen na 9 velikih i 96 manjih kamena od kojih su dva najveća Cullinan I (530,4 karata) (Slika 4) i Cullinan II (317,4 karata) u vlasništvu kraljevske obitelji Velike Britanije.

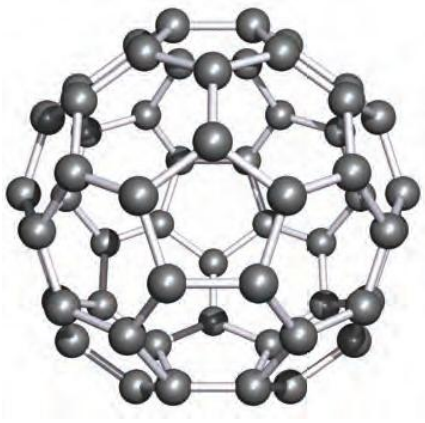


Slika 4: Cullinan I[9]

2.1.3. Fulereni

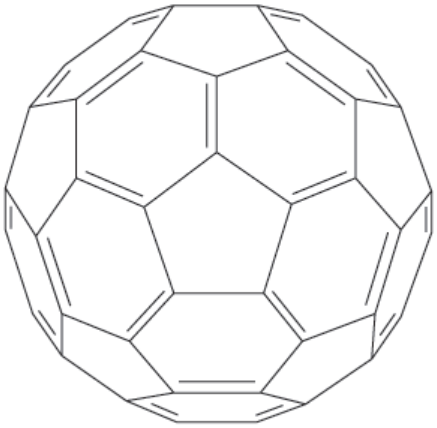
Alotropske modifikacije ugljika u kojima se ugljikovi atomi povezuju u kavezaste strukture nazivamo fulerenima. Harold Krot i Richard Smalley su 1985. godine stavili grafit u uređaj za isparavanje materijala i izložili ga snažnom laserskom zračenju te tako priredili novu alotropsku modifikaciju ugljika. Iz dobivenih masenih spektara evaporata ustanovljeno je da su najstabilniji fulereni građeni od C_{60} i C_{70}.[10]

Richard Buckminster Fuller bio je američki arhitekt po kojemu su kavezaste strukture, građene od različitog broja ugljikovih atoma, dobile ime. Poznat je po konstrukciji velikih geodetskih kupola u kojima se naprezanje jednoliko raspoređuje po cijeloj konstrukciji koja čini dio krnjeg ikozaedra. Upravo se zato najvažniji predstavnik fulerena C_{60} naziva *buckminsterfulleren*. C_{60} ima strukturu krnjeg ikozaedara odnosno oblik nogometne lopte (Slika 5). Sastoji se od 12 peterokuta koji su okruženi s 20 šesterokuta na način da se peterokuti međusobno ne povezuju.



Slika 5: Prikaz strukture C_{60}[4]

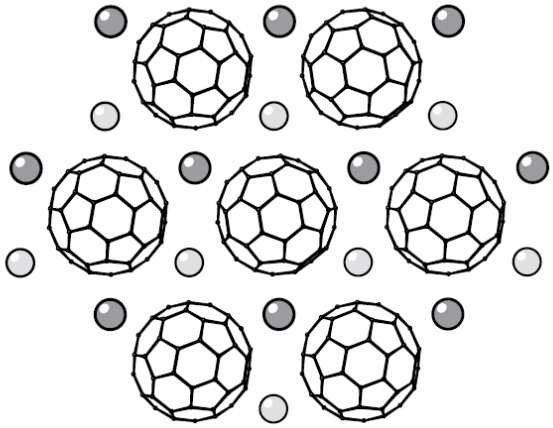
Svi ugljikovi atomi u C_{60} su ekvivalentni što se vidi iz činjenice da ^{13}C-NMR spektar C_{60} sadrži samo jedan signal. Svaki ugljikov atom povezuje se s tri susjedna ugljikova atoma koji su usmjereni u vrhove trokuta. Opaženo je vrlo malo odstupanje od planarnosti. Udaljenost C-C veze koja spaja dva šesterokuta iznosi 1,39 Å, dok C-C veza između peterokuta i šesterokuta iznosi 1,46 Å. Ovakve udaljenosti između ugljikovih atoma ukazuju na prisutnost dvostruke i jednostruke veze u strukturama fulerena (Slika 6).[4]



Slika 6: Prikaz lokaliziranih jednostrukih i dvostrukih C-C veza u C_{60}[4]

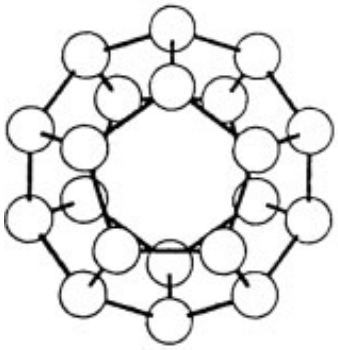
Kristalna struktura C_{60} sadrži gusto pakirane sfere među kojima postoje šupljine. Kristali su mekani poput grafita pa je također moguće umetanje atoma ili iona u šupljine. Uz pretpostavku da atomi kalija zauzimaju sve tetraedarske i oktaedarske šupljine između sfera,

dobiva se spoj formule K_3C_{60} (Slika 7). Ovaj spoj ima metalna svojstva te postaje supravodič na temperaturama nižim od 18 K.[11]

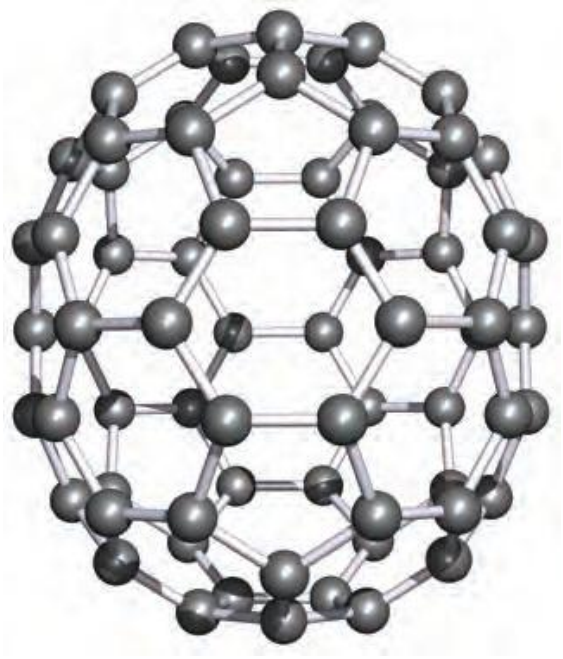


Slika 7: Prikaz pakiranja C_{60} molekula i K^+ iona u K_3C_{60}[11]

C_{20} je najmanji mogući fuleren, građen je od 12 peterokuta (Slika 8). Najstabilniji fuleren je C_{60} te iza njega C_{70} koji je građen od 12 peterokuta i 25 šesterokuta i elipsoidnog je oblika (Slika 9). Utvrđeno je da, neovisno o njegovoj veličini, svaki fuleren sadrži 12 peterokuta.[11]



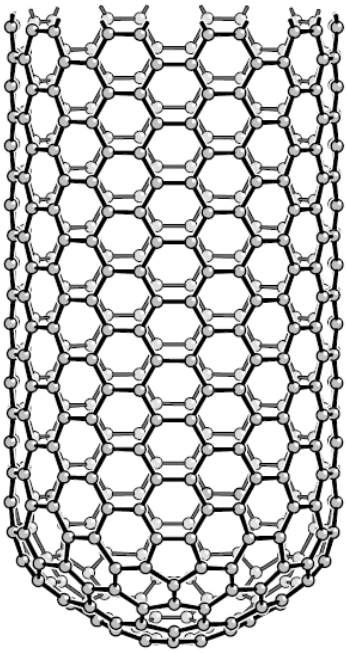
Slika 8: Prikaz strukture fulerena C_{20}[7]



Slika 9: Prikaz strukture fulerena C_{70}[4]

Broj mogućih izomera fulerena C_n je to veći što je veći parni broj *n* jer se broj izomera povećava otprilike proporcionalno s n^9. Tako C_{60} ima 1812 mogućih izomera, C_{70} 8149, C_{100} 285 913 mogućih izomera i to u slučaju da se enantiomeri smatraju istim izomerom. Fulereni imaju široku primjenu u različitim područjima industrije i znanosti.

Ugljikove nanocjevčice otkrivene su 1991. godine. Njihova struktura podsjeća na izduženi kavez sličan valjku (Slika 10). Građene su od mreže šesteročlanih prstenova ugljikovih atoma. Nanocjevčice se uvelike proučavaju u različitim tehnološkim područjima, posebice kod pronalaženja novih izvora električne energije.[4]



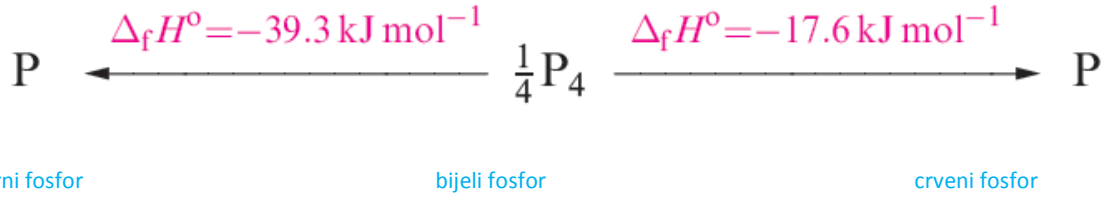
Slika 10: Prikaz strukture ugljikovih nanocjevčica[11]

2.2. Fosfor

Fosfor je, u želji da dobije Kamen mudraca, otkrio alkemičar Henning Brandt 1669. godine iz urina. Simbol fosfora je P, atomski broj 15, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Ime mu potječe od grčke riječi *phosphoros* što znači „*onaj koji nosi svjetlo*“. Poznato je jedanaest alotropskih modifikacija fosfora, od kojih je barem pet kristalnih. Najpoznatiji i najbolje istraženi alotropi fosfora su bijeli, crveni i crni fosfor.[4]

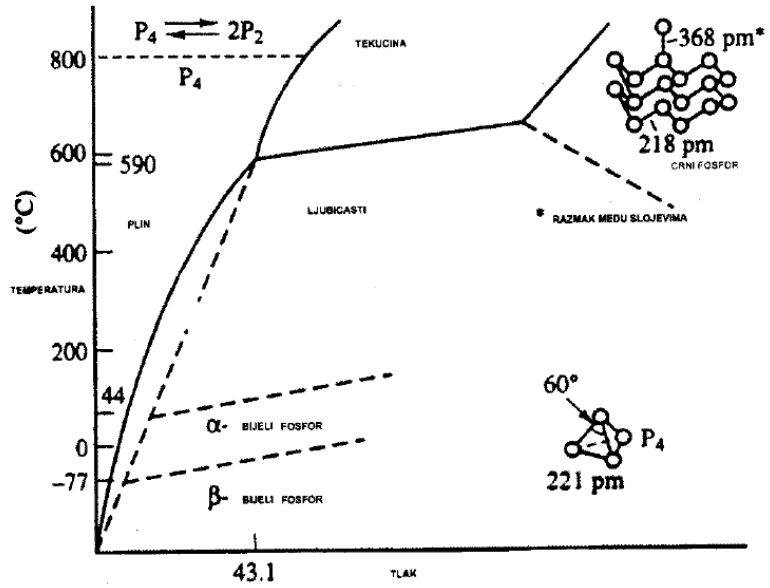
2.2.1. Bijeli fosfor

Bijeli fosfor je mekan poput voska, a stajanjem na zraku poprima žutu boju. Građen je od teraedarskih P_4 molekula u kojima su atomi fosfora povezani jednostrukim kovalentnim vezama duljine 221 pm. Bijeli fosfor se definira kao standardno stanje, no on je zapravo metastabilan. I crveni i crni fosfor su termodinamički stabilniji alotropi (Slika 11). Manja stabilnost i velika reaktivnost bijelog fosfora tumači se velikom napetošću tetraedarske P_4 molekule. Ovako velika napetost posljedica je malih međuveznih kuteva koji iznose 60°.[4]



Slika 11: Termodinamička stabilnost fosfora[4]

Svi alotropi fosfora taljenjem daju tekućinu koja sadrži P_4 molekule koje su prisutne i u pari iznad 797 °C. Pri visokim temperaturama (otprilike 1730 °C) molekule P_4 su u ravnoteži s dimernim molekulama fosfora P_2. Atomi fosfora su u dvovalentnoj molekuli povezani trostrukom kovalentnom vezom čija duljina iznosi 187 pm.

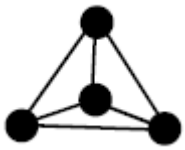


Slika 12: Fazni dijagram fosfora[12]

Bijeli fosfor se dobiva reakcijom redukcije fosfata s ugljikom :

$2Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + 10C \rightarrow P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO$ (1427°C)

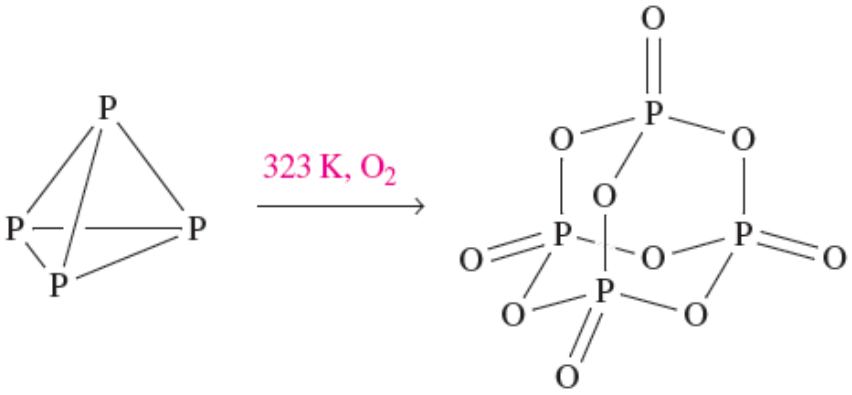
Poznate su dvije kristalne forme bijelog fosfora: kubična α-forma i heksagonska β-forma. Gustoća α-forme je 1,83 g cm^{-3}. Tali se na 44,1 °C, a vrije ne 280,5 °C. α-forma prelazi u β-formu snižavanjem temperature na -76 °C (Slika 12). U obje kristalne strukture nalazimo tetraedarske P_4 molekule (Slika 13).[13]



Slika 13: Prikaz tetraedarske P_4 molekule[13]

Bijeli fosfor je, kao što je već ranije navedeno, vrlo reaktivan na zraku, čuva se pod vodom jer se u vodi ne otapa niti s njom kemijski reagira. Topljiv je u mnogim drugim otapalima poput PCl_3, PBr_3, CS_2, NH_3, benzena, dietil-etera. Reagira sa svim halogenim elementima dajući PX_3 ili PX_5, ovisno o stehiometriji reaktanata P_4 i X_2.

Bijeli fosfor se pri temperaturama višim od 30 °C na zraku spontano zapali te nastaje fosforov(V) oksid (Slika 14). U nedostatku kisika nastaju oksidi s nižim oksidacijskim brojem fosfora.[14] Bijeli fosfor na vlažnom zraku pokazuje svojstvo kemiluminiscencije. Dolazi do emisije zelene svjetlosti te polaganog nastajanja P_4O_8 i O_3.[4]



Slika 14: Prikaz reakcije oksidacije bijelog fosfora u P_4O_{10}[4]

Zbog svojstva samozapaljivosti bijeli fosfor je u 2. svjetskom ratu korišten u izradi zapaljivih bombi koje su stvarale užarenu kišu tekućeg fosfora i uzrokovale vrlo teške opekline. Korišten je i u izradi šibica, no ovakva primjena je nakon nekog vremena zabranjena zbog izrazite tosičnosti bijelog fosfora. Letalna doza bijelog fosfora za čovjeka iznosi 50 mg. Izloženost parama fosfora može uzrokovati teška oštećenja pluća, dok su deformacije vilične kosti te otpadanje zubi bile vrlo česta pojava kod radnika koji su radili u pogonima za proizvodnju šibica.

2.2.2. Crveni fosfor

Zagrijavanjem bijelog fosfora u inertnoj atmosferi pri otprilike 267 °C nastaje crveni fosfor. Postoji nekoliko formi crvenog fosfora, a fizikalna svojstva (boja, gustoća i dr.) ovise o uvjetima sinteze. Dobro poznata i okarakterizirana forma crvenog fosfora je Hittorf-ov fosfor (Slika 15), koji se još naziva i ljubičasti fosfor. Kristalna struktura Hittorf-ova fosfora građena je od isprepletenih lanaca koji se na izrazito složeni način povezuju u slojeve. Veza između atoma fosfora je jednostruka kovalentna i iznosi približno 222 pm.[4]

Crveni fosfor je manje reaktivan od bijelog fosfora, ali reaktivniji od crnog fosfora. Zbog manje reaktivnosti sigurniji je i lakši za rukovanje. Gušće i kompaktnije slaganje u kristalnoj strukturi rezultira većom gustoćom od bijelog fosfora (oko 2,16 g cm^{-3}) te višim talištem (oko 600°C). Crveni fosfor kemijski reagira s halogenim elementima, sumporom i metalima. Nije topljiv u organskim otapalima i ne reagira s lužinama. Na zraku se zapali iznad 247 °C. Nije otrovan, a u današnje doba se koristi u izradi šibica, u pirotehnici, za dobivanje amonijevog fosfida te u sredstvima za usporavanje gorenje.

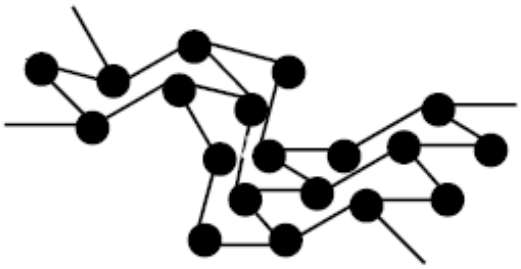


Slika 15: Prikaz strukture Hittorf-ovog fosfor[13]

2.2.3. Crni fosfor

Crni fosfor je termodinamički najstabilnija forma elementarnog fosfora. Javlja se u tri kristalna i jednom amorfnom obliku. Dobiva se iz bijelog pri vrlo visokim tlakovima (otprilike 12 000 bara) i pri temperaturi od 200°C . Crni fosfor koji nastaje na ovaj način je ili amorfan ili kristalizira u rompskom sustavu (ρ =2,69 g cm^{-3}). Povećanjem tlaka nastaje romboedarska (ρ=3,56 g cm^{-3}) ili kubična modifikacija (ρ =3,88 g cm^{-3}). Rompski crni fosfor svojom strukturom i električnom vodljivošću podsjeća na grafit. Sastoji se od dvoslojne rešetke šesteročlanih prstena (Slika 16) u kojima udaljenost između atoma fosfora unutar sloja iznosi 220 pm, a najkraća P-P udaljenost između susjednih slojeva je 390 pm.[13]

Crni fosfor je kinetički inertan i netopljiv u organskim otapalima. Na temperaturi višoj od 550 °C nepovratno prelazi u crveni fosfor.[14]



Slika 16: Prikaz rompske forme crnog fosfora[13]

2.3. Sumpor

Sumpor je jedan od najstarijih poznatih elemenata. Već prije 4000 godina drevni Egipćani koristili su elementarni sumpor u medicinske i vjerske svrhe. Spaljivali su ga kako bi dobili plin za izbjeljivanje tkiva i tekstilnih vlakana. U prirodi se može pronaći u blizini vulkana i termalnih izvora.[15]

Kemijski simbol sumpora je S, atomski broj 16, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Ime mu potječe iz indo-europske riječi *suelphlos*, a znači gori sporo. Alotropija je kod sumpora prilično složena zbog njegove velike sklonosti katenaciji. Otkrivene su mnoge alotropske modifikacije s prstenastim molekulama i lancima različite veličine. Neki od većih prstena mogu se pripremiti taljenjem (iznad 200 °C) komercijalno dostupnog rompskog sumpora (S_8) te zatim hlađenjem do 150 °C te nakon toga sipanjem u tekući dušik. Nastaje smjesa S_7, S_{12}, S_{18} i S_{20} prstenastih molekula koje je moguće odvojiti prekristalizacijom. Alotropi sumpora koji u strukturi sadrže prstenaste molekule obično su žute ili narančaste boje, a karakterizira ih nisko talište. Stabilnost im se prilično razlikuje, a okvirno se može prikazati slijedećim nizom:

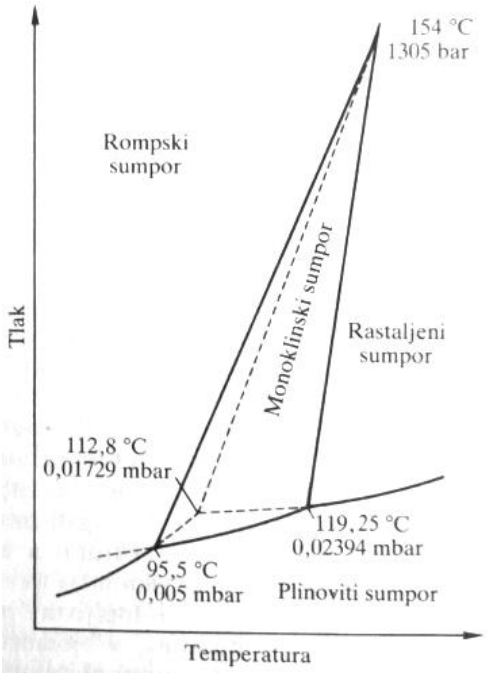
S_8,S_{12}, S_{18}, S_{20} (godine) > S_6, S_9, S_{10}, S_{11}, S_{13} (dani) >> S_7 (minute).[16]

Sumpor je relativno reaktivan element i daje spojeve s gotovo svim elementima periodnog sustava. U direktnoj reakciji nije moguće prirediti spojeve s plemenitim plinovima, dušikom, jodom, indijem, platinom i zlatom. Sumpor na zraku gori plavim plamenom te

dolazi do nastajanja sumporovog(IV) oksida. Dobro se otapa u nepolarnim organskim otapalima dok je u vodi vrlo slabo topljiv.[16]

2.3.1. Alotropske modifikacije sumpora građene od S_8 molekula

Prstenasta molekula koja sadrži 8 atoma sumpora pronađena je u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Ovakva S_8 molekula ima oblik koji podsjeća na krunu (Slika 18). Veze između atoma sumpora su jednostruke, a iznose oko 2,060 Å. Kut između dvije veze, koje povezuju susjedne atome sumpora iznosi 108°, dok je torzijski kut 98°.[11] Sumpor koji je građen od S_8 molekula kristalizira u nekoliko različitih kristalnih sustava, a tri kristalne forme su posebno dobro proučene (Slika 17):



Slika 17: Fazni dijagram sumpora[15]

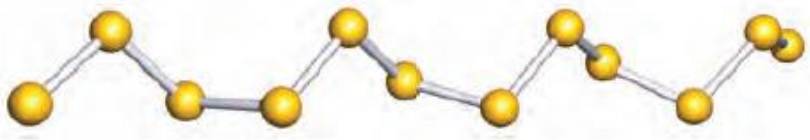
<u>α-forma ili rompski sumpor</u> je termodinamički najstabilnija forma sumpora i javlja se u prirodi u obliku velikih žutih kristala u vulkanskim područjima. Kristalizira u rompskom kristalnom sustavu s duljinama bridova jedinične ćelije: a=10,4646 Å, b=12,8660 Å i c=24,4860 Å. U jediničnoj ćeliji nalazi se 16 S_8 molekula sumpora (128 atoma sumpora). Gustoća rompskog sumpora je 2,069 g cm^{-3}.[17] Pri temperaturi od 94 °C α-forma reverzibilno prelazi u β-formu sumpora. Ukoliko se kristali α-forme brzo griju do 112 °C, dolazi do njihova taljenja prije $\alpha \rightarrow \beta$ transformacije.

Taljenjem α-sumpora nastaje žuta tekućina koja porastom temperature postaje sve tamnija. Iznad 160 °C viskoznost otopine naglo raste i dolazi do pucanja S-S veza, urušavaju se S_8 molekule, te se atomi sumpora spajaju u polimerne lance (S_n) koji sadrže do 10^6 atoma sumpora. Viskoznost je najveća pri temperaturi od 200 °C, a zatim opada sve do temperature vrenja (445 °C). Pri temperaturi vrenja tekućina sadrži smjesu prstenastih S_8 molekula i kratkih lanaca. Pare iznad tekućeg sumpora se uglavnom sastoje od S_8 prstena, a porastom temperature prevladavaju molekule s manjim brojem atoma sumpora. Iznad 600 °C nastaju S_2 molekule dok pri temperaturama višim od 2197 °C dolazi do disocijacije na atome.[4]

Plastični sumpor nastaje naglim hlađenjem rastaljenog sumpora u ledenoj vodi. Plastični sumpor sastoji se od beskonačnih, spiralnih lanaca (Slika 19), a stajanjem polako prelazi u rompski sumpor.



Slika 18: Prikaz strukture S_8 molekule[4]



Slika 19: Prikaz S_n lanca u plastičnom sumporu[4]

β-forma ili monoklinski sumpor nastaje transformacijom iz α-forme. Kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije: a=10,778 Å, b=10,844 Å, c=10,924 Å, β=98,8°. U jedininičnoj ćeliji se nalazi 48 atoma sumpora, tj. 6 molekula. Gustoća β-sumpora je 1,94 g cm^{-3}, a talište iznosi 119 °C.

γ-forma također kristalizira u monoklinskom sustavu, parametri jedinične ćelije su: a=8,442 Å, b=13,025 Å, c=9,356 Å i β=125°. Jedna ćelija sadrži 4 S_8 molekule. Gustoća γ-forme iznosi 2,19 g cm^{-3}. γ-forma kristalizira u obliku svjetlo žutih iglica koje se polako raspadaju na sobnoj temperaturi. Može se dobiti hlađenjem taline S_8 zagrijane iznad 150 °C ili hlađenjem otopine sumpora u ugljikovom disulfidu ili etanolu.[17]

2.3.2. Alotropske modifikacije sumpora građene od S_6 i S_7 molekula

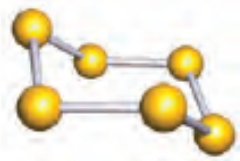
Alotrop elementarnog sumpora koji u strukturi sadrži S_6 molekule kristalizira u trigonskom sustavu. S_6 molekula ima oblik stolca (Slika 20), duljina veze među atomima sumpora iznosi 2,057 Å dok međuvezni kutevi iznose 102°. Torzijski kut je najmanji od svih alotropskih modifikacija sumpora i iznosi 75°.

Dobiva se sljedećom reakcijom:

$S_2Cl_2 + H_2S_4 \rightarrow S_6 + 2HCl$ (85%)

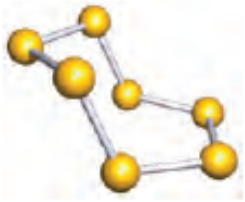
Narančastocrveni kristali koji u strukturi sadrže S_6 molekule mogu se dobiti prekristalizacijom iz toluena ili ugljikovog disulfida . S_6 reagira s nukleofilom 10^4 puta brže nego S_8 što može imati primjenu u organskoj sintezi. Na sunčevoj svjetlosti se S_6 molekula raspada na S_8 i S_{12}.

Parametri jedinične ćelije iznose: *a*=10,818 Å, *c*=4,280 Å, a jedinična ćelija sadrži 18 S_6 molekula. Od svih alotropskih modifikacija sumpora, forme građene od S_6 molekula imaju najveću gustoću koja iznosi 2,209 g cm^{-3}.[17]



Slika 20: Prikaz struktura S_6 molekule[4]

Alotropska modifikacija sumpora građena od S_7 molekula zanimljiva je sa strukturnog aspekta zbog opaženo širokog raspona međuatomskih udaljenosti (199-218 pm) i međuveznih kutova (101,5-107,5°) (Slika 21).[4] Ova forma kristalizira u obliku svijetložutih igličastih kristala. Gustoća S_7 alotropa iznosi 2,090 g cm^{-3} . Jedinična ćelija sadrži 16 molekula S_7 (122 atoma sumpora) dok su parametri jedinične ćelije: *a*=21,77 Å, *b*=20,97 Å, *c*=6,09 Å.[17]



Slika 21: Prikaz strukture S_7 molekule[4]

2.4. Kisik

Kemijski simbol atoma kisika je O, atomski broj mu je 8, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^4$. Poznate su dvije alotropske modifikacije kisika koje se razlikuju po broju kisikovih atoma u molekuli (O_2 i O_3).

2.4.1. Dvoatomna molekula kisika, O_2

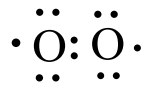
Kisik (O_2) su otkrili 1774. godine Joseph Priestley i Carl Scheele, neovisno jedan o drugom (Slika 22). Volumni udio kisika u atmosferi je 21 %, a kao sastavni dio zraka identificirao ga je 1777. godine Antoine L. Lovoisier. On mu je i dao ime prema grčkoj riječi *oxy genes* što znači *„onaj koji stvara kiselinu“*.[18]

Kisik u prirodi nastaje procesom fotosinteze. On je plin bez boje, okusa i mirisa, slabo je topljiv u vodi, ali ipak dovoljno da je moguć život pod vodom. Topljiv je u mnogim organskim otapalima. Molekula kisika je paramagnetična jer ima dva nesparena elektrona u π^* orbitalama. Duljina veze kisik-kisik iznosi 121 pm.

Industrijski se O_2 proizvodi likvefakcijom i frakcijskom destilacijom zraka. Talište kisika je -218,75 °C, a vrelište -182,96 °C. Kisik se skladišti i transportira u tekućem stanju u kojem poprima svijetloplavu boju. U laboratoriju se O_2 priprema raspadom vodikovog peroksida uz platinu ili manganov (IV) oksid kao katalizatore. Uobičajeno se dobiva i termičkim raspadom spojeva koji su bogati kisikom (KNO_3, $KMnO_4$, $KClO_3$...) ili elektrolizom vodenih otopina lužina uz niklove elektrode.

Elementarni kisik je vrlo jak oksidans. Pri povišenim temperaturama radi spojeve s većinom elemenata. Nalazi se u sastavu velikog broja minerala i kiselina. S alkalijskim i

zemnoalkalijskim metalima radi tri vrste spojeva: okside, perokside i superokside. Duljina veze među atomima kisika u peroksidnom anionu (O_2^-) iznosi 134 pm, a u superoksidnom (O_2^{2-}) 149 pm. Kisik se može oksidirati jedino vrlo jakim oksidirajućim sredstvom kao što je primjerice PtF_6. Oksidacijom molekule kisika nastaje dioksigenilni kation (O_2^+). Udaljenost između atoma kisika u ovom kationu iznosi 112 pm.[4]



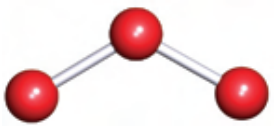
Slika 22: Lewisov prikaz molekule O_2

2.4.2. Ozon, O_3

Ozon je prvi put opazio Van Marum 1785. godine po karakterističnom intenzivnom mirisu koji nastaje kod električnog izbijanja elementarnog kisika (O_2). Upravo zbog toga je ozon dobio ime od grčke riječi *ozein* što znači *„onaj koji ima miris“*. Ozon je plin plavkaste boje. Molekula ozona je savijena, a građena je od tri kisikova atoma. Udaljenost kisik-kisik u molekuli ozona iznosi 128 pm dok je međuvezni kut 117° (Slika 23).[4]

Ozon se najčešće dobiva pomoću uređaja ozonizatora u kojemu se molekule kisika izlože niskim frekvencijama električnih oscilacija. Smjesa koja nastaje u ozonizatoru sadrži nekoliko posto O_3 molekula. Ozon se može dobiti i djelovanjem ultraljubičastog zračenja na molekule O_2 ili zagrijavanjem molekula O_2 iznad 2477 °C.

Talište ozona je -192,5 °C, a vrelište -110,5 °C. Ako se usporedi s kisikom možemo reći da je ozon nestabilna alotropska modifikacija. Vrlo je jako oksidacijsko sredstvo što ima svoju primjenu u postupku pročišćavanja voda. Najvažnija je uloga ozona, koji se nalazi u gornjoj atmosferi Zemlje, apsorpcija UV zračenje koje dolazi sa Sunca. Na taj način ozon štiti površinu Zemlje od prekomjernog izlaganja štetnim UV zrakama. Ozon može primiti elektron te tada dolazi do nastajanja ozonida (O_3^-). Kao primjer ozonida možemo navesti kalijev ozonid, KO_3. Ova crvena krutina je jako oksidacijsko sredstvo. Stabilan je ispod 60 °C, a u reakciji s vodom daje O_2.[19]



Slika 23: Prikaz strukture molekule O_3[4]

2.5. Željezo

Željezo je poznato od davnina i već tada je bilo jedan od najvažnijih elemenata. Još prije 5000 godina pr. Kr. meteoritsko željezo se koristilo za izradu oruđa i oružja, a oko 1500 godina pr. Kr. počinje proizvodnja željeza. Važnost željeza u prošlosti dokazuje i činjenica da je posljednji dio prapovijesti (od 1200 godine pr. Kr. pa do približno nove ere) nazvan *željezno doba*. Željezo je i danas jedan od najvažnijih metala, posebnice njegove legure s ugljikom (različite vrste čelika).[20]

Kemijski simbol željeza je Fe, atomski broj mu je 26, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Simbol Fe dolazi od riječi *ferrum*, latinskog naziva za željezo. Željezo je relativno meki, srebrnkasto-bijeli metal. U elementarnom stanju se rijetko nalazi na površini zemlje jer vrlo brzo oksidira u prisutnosti kisika i vlage. Željezo lako radi spojeve i sa sumporom, halogenim elementima, arsenom, fosforom, silicijem i ugljikom s kojim daje razne vrste legura. Poznate su četiri alotropske modifikacije željeza.[20]

2.5.1. Alotropske modifikacije željeza

α-željezo je najstabilnija alotropska modifikacija željeza pri normalnoj temperaturi. Kristalizira po tipu prostorno centrirane kubične rešetke s bridom jedinične ćelije duljine 0,2866 nm (Slika 24a). α-Fe pokazuje feromagnetična svojstva sve do temperature od 770 °C kada postaje paramagnetično. Time α-Fe prelazi u β-Fe. Prelaskom α- u β-formu struktura ostaje netaknuta pa se te dvije forme često promatraju kao jedna forma (α-željezo).

γ-željezo najstabilnije je na temperaturi iznad 928 °C. γ-Fe kristalizira po tipu plošno centrirane kubične rešetke s duljinom brida jedinične ćelije 0,3647 nm (Slika 24b).

γ-Fe prelazi u σ-formu pri temperaturi od 1411°C. σ-željezo također kristalizira po tipu prostorno centrirane kubične rešetke s duljinom brida jedinične ćelije 0,2932 nm (Slika 24a).

σ-Fe tali se na temperaturi od 1530 °C, a na temperaturi višoj od 3235 °C željezo se nalazi u plinovitom stanju.[21]



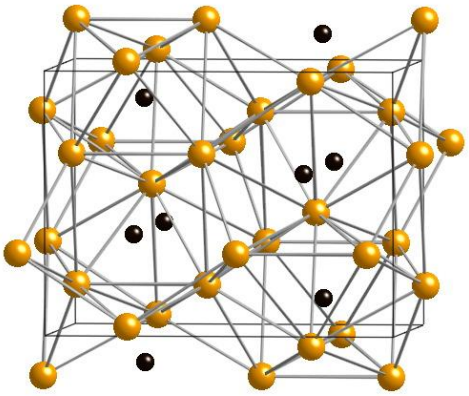
(a) (b)

Slika 24: Prikaz prostorno centrirane (a) i plošno centrirane kubične rešetke (b)[22]

2.5.2. Legure željeza

Željezo dobiva na puno većoj važnosti kada se pomiješa s drugim elementima u legure. Najvažnija legura željeza je čelik odnosno legura željeza s ugljikom. Postoje mnoge vrste čelika s različitim svojstvima. Za proizvodnju kvalitetnog čelika ključno je poznavanje svojstva alotropa željeza. Talina željeza može otopiti ugljik i time se talište spušta na 1125 °C. Na toj temperaturi tekućina se sastoji od γ-Fe koje sadrži 1,8 % otopljenog ugljika i od cementita (Fe_3C), jedinog karbida željeza koji se može izolirati. U strukturi Fe_3C se svaki ugljikov atom nalazi u centru iskrivljene trigonske prizme s duljinom veze željezo-ugljik 1,89-2,15 Å (Slika 26). Daljnim hlađenjem γ-Fe postaje sve siromašnije ugljikom. Na 700 °C u smjesi se nalazi α-Fe i cementit.

Čelik nalazi primjenu u svim područjima, od najvećih građevinskih objekata do pribora za jelo ili igle. Svojstva čelika, ali i drugih legura željeza i ugljika (pr. kovano i lijevano željezo), najviše ovise o prisutnosti drugih elemenata poput primjerice mangana, nikla, kroma, vanadija, molibdena, kobalta, volframa i silicija.[21]



Slika 26: Prikaz struktura Fe_3C[23]

§ 3. Literaturna vrela

1. B. D. Sharma, *J. Chem. Edu.* **64** (1987) 404-407.
2. http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr (preuzeto 4. travnja 2016. god.)
3. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I. dio , IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 301-302.
4. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, II. izdanje, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
5. http://www.uwgb.edu/dutchs/petrology/Diamond%20Structure.HTM (preuzeto 16. ožujka 2016. god.)
6. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, IV. izdanje, Clarendon Press-Oxford, London, 1975, str. 727.
7. T. Frišćić, L. R. MacGillivray, *Carbon: Inorganic Chemistry*, u Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994, str. 626-627.
8. I. Piljac, N. Trinajstić, H.Vančik, *Ugljik*, u Tehnička enciklopedija, sv. 13, Jugoslavenski leksikografski, zavod Miroslava Krleža, Zagreb, 1997, str. 294-295.
9. http://famousdiamonds.tripod.com/cullinandiamonds.html (preuzeto 27. srpnja 2015. god.)
10. A. Graovac, *Fullereni*, u Nove slike iz kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2004, str. 107-116.
11. V. Muller, *Inorganic Structural Chemistry*, II. izdanje, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006, str. 127-129.
12. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Dusikova_skupina.pdf (preuzeto 31. srpnja 2015. god.)
13. P. F. Kelly, *Phosforus: Inorganic Chemistry*, u Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol. 6, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994 , str. 3696-3704.
14. J. Wisniak, *Indian J. Chem. Techn.* **12** (2005) 108-122.
15. M. Pribanić, *Sumpor*, u Tehnička enciklopedija, sv. 12, Jugoslavenski leksikografski, zavod Miroslava Krleža, Zagreb, 1992, str. 403-405.
16. J. D. Woollins, *Sulfur: Inorganic Chemistry*, u Encyclopedoa of Inorganic Chemistry, vol. 7, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994 , str. 4607-4611.
17. B. Meyer, *Chem. Rev.* **76** (1976) 373-378.
18. M. S. Bharara, D.A. Atwood, *Oxygen:Inorganic Chemistry*, u Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol. 6, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994 , str. 3433-3457.
19. J. E. House, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Burlington, 2008, str. 433-438.
20. M. Tkalčec, *Željezo*, u Tehnička enciklopedija, sv. 13, Jugoslavenski leksikografski, zavod Miroslava Krleža, Zagreb, 1997, str. 680-684.
21. N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, sv. 2, Oxford University Press, London, 1962, str. 1323-1325.
22. http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/2%20Osnove%20kristalne%20struktureNANO.pdf (preuzeto 1. travnja 2016. god.)
23. http://som.web.cmu.edu/structures/S055-Fe3C.html (preuzeto 3. travnja 2016. god.)