

Svojstva i primjena metalnih oksida

Ištoković, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:084664>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Petra Ištoković

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

SVOJSTVA I PRIMJENA METALNIH OKSIDA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Željka Soldin

Zagreb, 2021.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

28. rujna 2021.

Mentor rada: prof.dr.sc. Željka Soldin

Potpis:

| | |
|---|------------|
| SADRŽAJ | iii |
| SAŽETAK | iv |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. METALNI OKSIDI | 2 |
| 2.1. Alkalijski metali | 2 |
| 2.1.1. <i>Svojstva oksida alkalijskih metala</i> | 2 |
| 2.2. Zemnoalkalijski metali | 3 |
| 2.2.1. <i>Svojstva oksida zemnoalkalijskih metala</i> | 3 |
| 2.3. Metali d-bloka | 4 |
| 2.3.1. <i>Svojstva oksida metala 2. niza d-bloka</i> | 4 |
| 2.4. Metali p-bloka | 11 |
| 2.4.1. <i>Svojstva oksida metala p-bloka</i> | 11 |
| 2.5. Primjena metalnih oksida | 13 |
| § 3. LITERATURNI IZVORI | 16 |

§ Sažetak

Ovaj završni rad prikazuje pregled metalnih oksida po skupinama odnosno periodama periodnog sustava elemenata. Prikazani su najvažniji načini pripreve, svojstva, struktura te karakteristične reakcije metalnih oksida alkalijskih (metali 1. skupine) i zemnoalkalijskih metala (metali 2. skupine) te oksida metala p-bloka i 1. niza metala d-bloka. Opisani su binarni, ali i mješoviti metalni oksidi. S obzirom na zanimljiva optička, električna, magnetska i mehanička svojstva metalnih oksida oni nalaze vrlo rasprostranjenu primjenu u različitim granama industrije. U posebnom je poglavlju prikazana moguća primjena ovih oksida.

§ 1. UVOD

Kisik je najzastupljeniji element na Zemlji s volumnim udjelom od 21 % u atmosferi i masenim udjelom od približno 47 % u Zemljinoj kori. Vrlo je reaktivan pri povišenoj temperaturi te tvori najmanje jedan binarni oksid sa svim poznatim kemijskim elementima. Oksidi se javljaju u svim agregacijskim stanjima, ali su najzastupljeniji oni u čvrstom stanju. Sposobnost kisika da tvori veliki broj različitih spojeva leži u nekoliko čimbenika. Kisik je vrlo elektronegativan element s koeficijentom elektronegativnosti od 3,5 na Paulingovoj ljestvici što ga čini drugim po redu najelektronegativnijim elementom poslije fluora. Elektronegativnost se može opisati kao sposobnost atoma u molekuli da privuče vezni elektronski par. Drugi važan čimbenik je visok elektronski afinitet (tendencija atoma za privlačenjem dodatnog elektrona) kisika. Osim navedenog kisik ostvaruje jake ionske ili kovalentne veze s većinom kemijskih elemenata.¹

Metalni oksidi su kristalne krutine koje se sastoje od metalnog kationa i oksidnog aniona, a prema kiselobaznim svojstvima ih je moguće podijeliti na bazične, amfoterne i kisele okside. Bazičnost se smanjuje niz skupinu u periodnom sustavu elemenata, dok kiselost raste porastom oksidacijskog broja elementa koji tvori oksid. S obzirom na tip kemijske veze metalni oksidi se mogu podijeliti na ionske i kovalentne okside.²

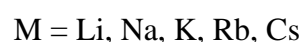
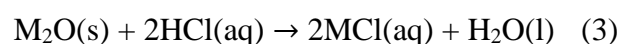
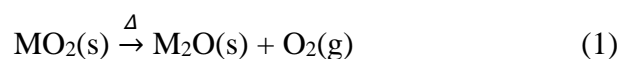
§ 2. METALNI OKSIDI

2.1. Alkalijski metali

Alkalijski metali (Li, Na, K, Rb, Cs i Fr) su elementi 1. skupine periodnog sustava koje karakterizira zajednička elektronska konfiguracija valentne ljuske ns^1 . To su elementi male elektronegativnosti i vrlo reaktivni te uz zagrijavanje reagiraju s većinom drugih elemenata. Litij je najmanje reaktivan dok je cezij najreaktivniji. Metali 1. skupine imaju veliki metalni radijus koji se povećava s povećanjem atomskog broja elementa. Posljedica toga je vrlo mala prva energija ionizacije. Tvore spojeve s oksidacijskim stanjem metalnog iona I.^{3,4}

2.1.1. Svojstva oksida alkalijskih metala

Alkalijski metali s kisikom tvore tri vrste binarnih spojeva: okside, peroksidi i superoksidi. Oksidi sadržavaju oksidni ion O^{2-} . Peroksidi se sastoje od peroksidnog iona, O_2^{2-} , koji sadrži kovalentnu jednostruku kisik-kisik vezu, dok superoksidi sadrže superoksidni anion O_2^- .² Ovisno o reakcijskim uvjetima moguće je prirediti okside svih alkalijskih metala, ali je opaženo da teži alkalijski metali zbog stabilizacije većeg kationa većim anionom imaju veći afinitet prema nastajanju peroksida i superoksida. Zagrijavanjem metala u suvišku zraka ili u kisiku nastaju litijev oksid (Li_2O), natrijev peroksid, Na_2O_2 i superoksidi kalija, rubidija i cezija (MO_2 , $M = K^+, Rb^+, Cs^+$), Natrijev peroksid pod visokim tlakom i visokom temperaturom može prijeći u superoksid, NaO_2 .³ Najstabilniji oksidi će biti oni s najmanjim kationom alkalijskog metala. Oksidi alkalijskih metala mogu se pripremiti termičkom razgradnjom peroksida i superoksida (1). Oksidi alkalijskih metala su ionski spojevi te u reakciji s vodom tvore bazičnu otopinu metalnog hidroksida (2). Hidroksidi alkalijskih metala su jake baze, a bazičnost im se povećava po skupini periodnog sustava elemenata prema dolje. Reagiraju s kiselinama u kiselobaznoj reakciji (neutralizacija) u kojoj nastaju sol i voda. Reakcija oksida alkalijskog metala s klorovodičnom kiselinom (3).²



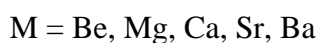
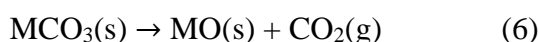
Boje oksida alkalijskih metala variraju od bijele do narančaste. Li_2O i Na_2O su kristalne tvari bijele boje, K_2O je blijedo žut, Rb_2O žut dok je Cs_2O narančasto obojen.³

2.2. Zemnoalkalijski metali

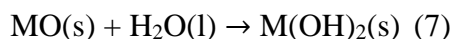
Zemnoalkalijski metali (Be, Mg, Ca, Sr, Ba i Ra) pripadaju drugoj skupini periodnog sustava elemenata s elektronskom konfiguracijom valentne ljuske ns^2 te se u spojevima javljaju u oksidacijskom stanju II. Spojevi berilija, zemnoalkalijskog metala najmanjeg radijusa imaju kovalentni karakter te se po svojstvima razlikuju od ionskih spojeva ostalih zemnoalkalijskih metala. Zbog malog atomskog radijusa ionizacijske energije berilija su vrlo visoke te vrlo teško nastaje Be^{2+} -ion.

2.2.1. Svojstva oksida zemnoalkalijskih metala

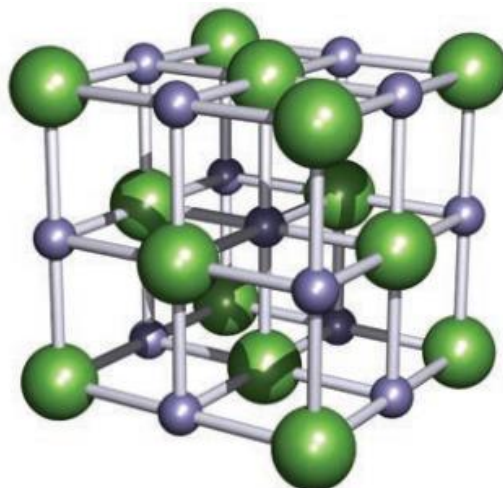
Zemnoalkalijski metali tvore okside, MO , i peroksidge, MO_2 . U reakciji berilija s kisikom dolazi do pasivizacije metala zbog stvaranja zaštitnog oksidnog sloja na površini metala. Berilijev oksid se dobiva gorenjem berilija ili njegovih spojeva u struji kisika (4). Berilijev oksid je u vodi netopljiva bijela krutina koja kristalizira po tipu vurcita (polimorf cinkova (II) sulfida). Pri zagrijavanju svi zemnoalkalijski metali reagiraju s kisikom te tvore okside (5). No, uobičajena metoda pripreme oksida ovih elemenata je termička razgradnja njihovih karbonata (6).



MgO , CaO , SrO i BaO kristaliziraju po tipu natrijeva klorida, prikazano slikom 1. Talište im se snižava povećanjem veličine kationa zemnoalkalijskog metala.³ Oksidi zemnoalkalijskih metala su ionski spojevi te u reakciji s vodom tvore bazičnu otopinu metalnog hidroksida (7).² Magnezijev oksid u reakciji s vodom polako prelazi u Mg(OH)_2 koji je u vodi slabo topljiv. Oksidi Ca, Sr i Ba reagiraju brzo i egzotermno s vodom, a nastala otopina veže ugljikov(IV) oksid iz atmosfere.



Bazičnost se smanjuje niz skupinu periodnog sustava elemenata čineći MgO najbazičnijim oksidom. Reakcijom stroncijeva odnosno barijeva oksida s kisikom pri visokim temperaturama i tlakovima nastaju odgovarajući peroksid, SrO_2 i BaO_2 .³



Slika 1. Prikaz strukture natrijeva klorida

(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 189)

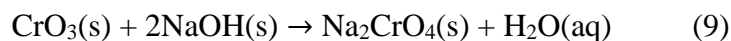
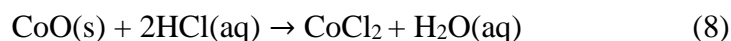
2.3. Metali d-bloka

Metali d-bloka protežu se kroz treću (1. niz elemenata), četvrtu (2. niz elemenata) i petu (3. niz elemenata) periodu u periodnom sustavu elemenata. Ovi metali (osim metala 12. skupine; Zn, Cd i Hg) se često nazivaju prijelaznim metalima. Ovi metali popunjavanju 3d (1. niz), 4d (2. niz) i 5d (3. niz) atomske orbitale te ih u pravilu karakterizira velika tvrdoće te dobra električna i termička vodljivost. Svi metali d-bloka osim Mn, Zn, Cd i Hg, na sobnoj temperaturi kristaliziraju po tipu kubične volumno centrirane, guste kubične ili guste heksagonske slagaline.³

2.3.1. Svojstva oksida metala 2. niza d-bloka

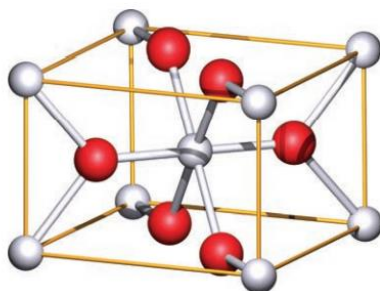
Oksidi metala d-bloka s oksidacijskim stanjem metala I, II i III su ionski spojevi građeni od metalnog kationa i oksidnog aniona. Oni pripadaju bazičnim oksidima te u reakciji s vodenim otopinama kiselina daju sol (8). Oksidi metala d-bloka s oksidacijskim stanjem metala IV, V i VI su kovalentni spojevi te sadrže kovalentnu vezu metal-kisik. Ovi oksidi pripadaju

kiselim oksidima i reagiraju s lužnatim otopinama tvoreći soli (9).²



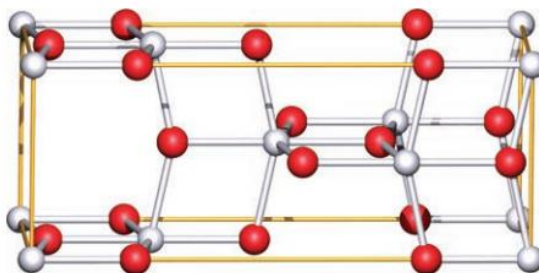
Oksidi u kojima je oksidacijsko stanje metala +4 često imaju amfoterna svojstva što znači da se u reakcijama mogu ponašati kao kiseline i kao baze. Primjer amfoternog oksida je vanadijev(IV) oksid, VO_2 . U reakciji s neoksidirajućim kiselinama nastaje plavi oksovanadijev(IV) kation (vanadilni kation), $[\text{VO}]^{2+}$, dok u reakciji s lužinama nastaju homopolianioni poput $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$.³

Titanij u reakciji s vrućom dušičnom kiselinom tvori hidratizirani titanijev(IV) oksid, TiO_2 . Posjeduje svojstvo polimorfije te postoji u dvije polimorfne forme: rutil (slika 2.) i anatas (slika 3.).



Slika 2. Prikaz strukture rutila

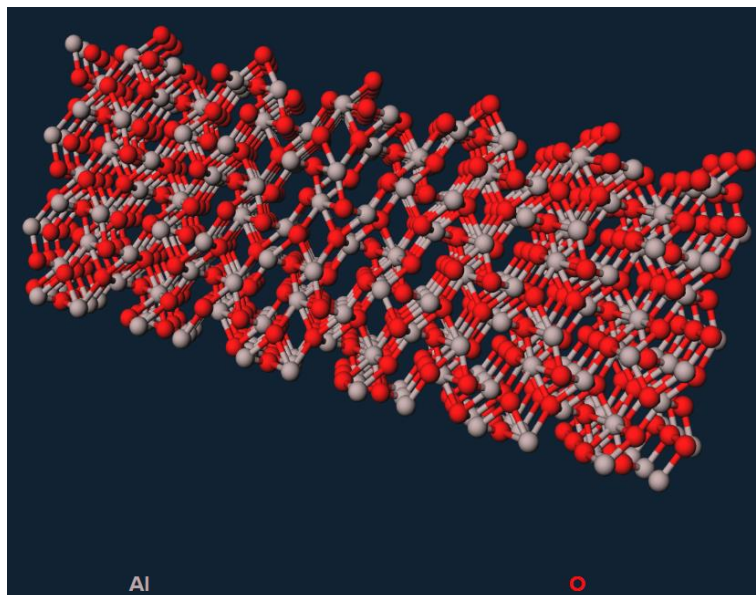
(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 192)



Slika 3. Prikaz strukture anatas

(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 205)

U odsutnosti zraka, iz lužnate otopine TiCl_3 taloži titanijev(III) oksid, Ti_2O_3 kojeg je moguće prirediti i redukcijom TiO_2 s titanijem pri visokim temperaturama. Ovaj oksid je ljubičasto-crna, netopljiva krutina koja kristalizira po tipu korunda (Al_2O_3). Struktura korunda prikazana je na slici 4.

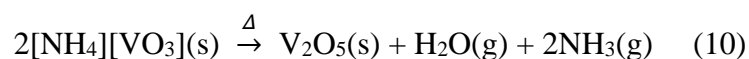


Slika 4. Prikaz strukture korunda

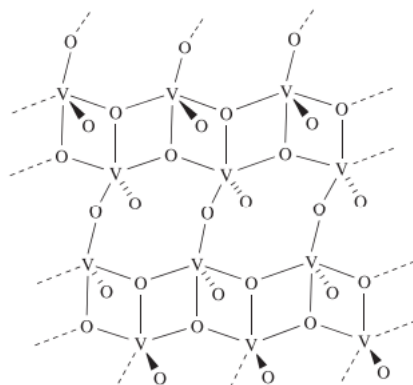
(izvor: <https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/corundum/>)

Crni titanijev(II) oksid nastaje zagrijavanjem TiO_2 i titanija u vakuumu. Vodič je električne struje koji kristalizira po tipu natrijeva klorida. Nestehiometrijski je spoj u čijoj kristalnoj strukturi 1/6 kationskih i anionskih mjesta nije popunjena.

Elementarni vanadij je vrlo jak reducens, no pasiviziran je slojem oksida. Zagrijavanjem vanadija s kisikom dobiva se vanadijev(V) oksid, V_2O_5 . Oksid je moguće prirediti i zagrijavanjem amonijevog metavanadata, $[\text{NH}_4][\text{VO}_3]$ (10).



Vanadijev(V) oksid je amfoteran i djelomično topljiv u vodi. U lužnatim otopinama daje različite vanadate ($[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$), dok u otopinama jakih kiselina tvori komplekse koji u strukturi sadrže vanadan kation, $[\text{VO}_2]^+$. Struktura V_2O_5 sastoji se od slojeva preko bridova povezanih kvadratnih piramida (slika 5).

Slika 5. Prikaz strukture vanadijevog(V) oksida, V_2O_5

(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 727)

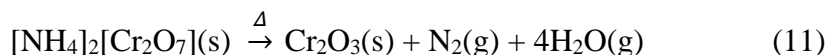
Zagrijavanjem vanadijevog(V) oksida s oksalnom kiselinom, $H_2C_2O_4$ nastaje vanadijev(IV) oksid, VO_2 koji kristalizira po tipu rutila. Vanadijev(IV) oksid je plave boje, ali promjenom temperature mijenja boju (termokromizam). Kao što je već ranije navedeno vanadijev(IV) oksid je amfoteran.

Vanadijev(III) oksid, V_2O_3 crna je krutina koja kristalizira po tipu korunda. Dobiva se parcijalnom redukcijom V_2O_5 vodikom ili zagrijavanjem V_2O_5 s vanadijem pri 1300 K. Bazični je oksid koji otapanjem u kiselini daje $[V(OH)_6]^{3+}$. Vanadijev(II) oksid je siva metalna krutina te se dobiva redukcijom viših oksida pri visokim temperaturama. Nestehiometrijskog je sastava ($VO_{0.8}$ do $VO_{1.3}$). Kristalizira po tipu natrijeva klorida.

Dodatkom koncentrirane sumporne kiseline u otopinu dikromata, $[Cr_2O_7^{2-}]$ nastaje kromov(VI) oksid, CrO_3 . Oksid je ljubičasto-crvena krutina vrlo jakih oksidacijskih svojstava. Tali se na 471 K dok se na nešto višim temperaturama raspada na kromov(III) oksid Cr_2O_3 i kisik. Međuprodukt ove reakcije je kromov(IV) oksid, CrO_2 .

U kristalnoj strukturi CrO_3 se lanaci CrO_4 tetraedara povezuju preko zajedničkih vrhova. Otapanjem u bazičnoj otopini kromov(VI) oksid daje žutu otopinu slabo bazičnih kromatnih iona $[CrO_4]^{2-}$. Kromov(IV) oksid, CrO_2 , je crno-smeđa krutina koja provodi električnu struju. Pripravlja se kontroliranim raspadom kromovog(VI) oksida, CrO_3 . Kristalizira po tipu rutila. Najstabilnije oksidacijsko stanje kroma je III, a krom je u ovim spojevima najčešće oktaedarski koordiniran. Kromov(III) oksid, Cr_2O_3 dobiva se redukcijom kromova(VI) oksida, CrO_3 , ili termičkim raspadom $[NH_4]_2[Cr_2O_7]$ (11). Kristalizira po tipu korunda, poluvodič je i ima

antiferomagnetična svojstva.



Mangan se od svih elemenata 1. serije metala d-bloka javlja u najširem rasponu oksidacijskih stanja. Najpoznatiji oksid mangana je manganov(IV) oksid. Polimorfan je te vrlo često nestehiometrijskog sastava. Stehiometrijski sastav (MnO_2) ima jedino visokotemperaturna β -forma koja kristalizira po tipu rutila. S vrućim koncentriranim kiselinama reagira kao oksidans(12). Hidratizirani oblici MnO_2 su izrazito netopljivi u vodi te talože u obliku tamnosmeđeg taloga.

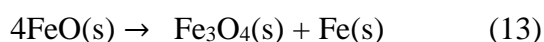


Crni (α -forma) manganov(III) oksid, Mn_2O_3 , dobiva se zagrijavanjem MnO_2 pri 1070 K. U hidratiziranoj formi se dobiva oksidacijom mangana(II) u lužnatoj otopini. Pri visokim temperaturama nastaje oksid miješanih oksidacijskih stanja (spinel) $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Manganov(II) oksid, MnO , dobiva se redukcijom viših oksida mangana s vodikom pri povišenim temperaturama. Može se prirediti i termičkom razgradnjom manganova(II) oksalata. Zelene je boje te poprima strukturu natrijeva klorida (slika 1). Bazični je oksid, netopljiv u vodi, ali topljiv u kiselinama pri čemu nastaje blijedo ružičasta otopina koja sadrži $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ katione.

Željezo najčešće stvara spojeve u oksidacijskim stanjima II i III, spojevi s oksidacijskim stanjima željeza IV i VI su slabo zastupljeni, dok je željezo(VI) vrlo rijetko. Na vlažnom zraku, dolazi do korozije željeza i nastaje hrđa odnosno hidratizirani oksid $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Hrđanje je elektrokemijski proces koji se odvija samo u prisutnosti kisika, vode i elektrolita. Elektrolit može biti voda, ali je korozija efikasnija ako ona sadrže otopljen SO_2 (produkt industrijskog onečišćenja) ili NaCl (posipanje ceste solju u zimskim mjesecima). Željezov(III) oksid javlja se u nekoliko formi. Paramagnetična α -forma javlja se kao crveno-smeđa krutina ili kao gotovo crni kristali. U prirodi se javlja kao mineral hematit koji kristalizira po tipu korunda. β -forma se dobiva hidrolizom $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pri temperaturi od 770 K moguća je pretvorba β -forme u α -formu. Feromagnetična γ -forma priprema se pažljivom oksidacijom Fe_2O_3 . Željezov(III) oksid je netopljiv u vodi i slabo topljiv u kiselinama. Poznato je nekoliko hidrata željezovog(III) oksida. Otapanjem željezovih(III) soli u lužnatoj otopini nastaje crveno-smeđi želatinozni produkt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$) koji otapanjem u kiselinama daje $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ katione, a u koncentriranim otopinama lužina nastaje $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ anion. Grijanjem Fe_2O_3 na 1670 K dobiva

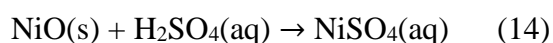
se u crni Fe_3O_4 . Ovaj mješoviti oksid ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) se u prirodi pojavljuje kao mineral magnetit te ima strukturu inverznog spinela.

Željezov(II) oksid, FeO , je crna u vodi netopljiva krutina koja iznad temperature od 200 K kristalizira po tipu natrijeva klorida. Ispod 200 K željezov(II) oksid podliježe faznoj promijeni i postaje antiferomagnetičan. Dobiva se termičkom razgradnjom željezova(II) oksalata u vakuumu. Nastali FeO je potrebno naglo hladiti da bi se spriječila reakcija disproporcioniranja (13).



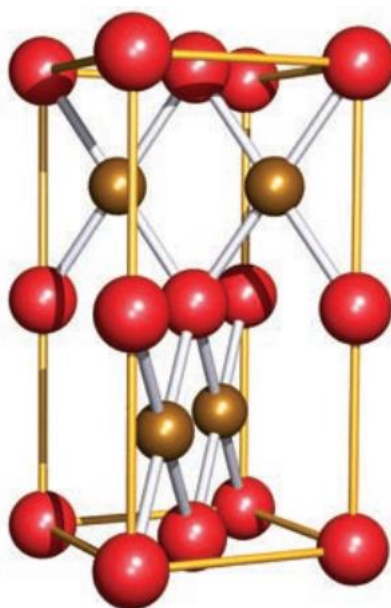
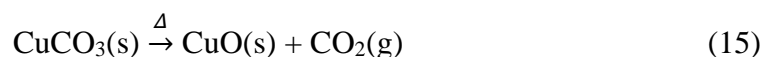
Kobalt je manje reaktivan od željeza te s kisikom reagira jedino pri povišenim temperaturama. Poznato je nekoliko mješovitih oksida kobalta poput Ba_2CoO_4 ili M_2CoO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Zagrijavanjem kobalta u struji kisika nastaje Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) koji kristalizira po tipu spinela te sadrži Co^{2+} u tetraedarskim šupljinama i Co^{3+} u oktaedarskim šupljinama. Lošiji je vodič električne struje od Fe_3O_4 u čijoj su strukturi i Fe^{2+} i Fe^{3+} oktaedarski koordinirani. Poznati su mješoviti oksidi kobalta(III) formule MCoO_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Pripremaju se zagrijavanjem smjesa oksida. Kristalna struktura ovih spojeva je građena od CoO_6 oktaedara koji se povezuju preko vrhova, dok se M^+ ioni nalaze u šupljinama unutar slojeva. Kobaltov(II) oksid je maslinasto zelena u vodi netopljiva u krutina. Dobiva se termičkim raspadom karbonata ili nitrata u odsutnosti zraka te kristalizira po tipu natrijeva klorida. Zagrijavanjem na zraku pri 770 K prelazi u Co_3O_4 .

Niklov(II) oksid, NiO , je antiferomagnetična zelena krutina netopljiva u vodi. Može se dobiti termičkom razgradnjom niklova(II) karbonata ili niklova(II) nitrata. Kristalizira po tipu natrijeva klorida. NiO je bazični oksid i u reakciji s kiselinom daje soli.



Bakrov(II) oksid se dobiva grijanjem elementarnog bakra u kisiku. Može se prirediti i termičkom razgradnjom krutog bakrova(II) nitrata ili bakrova(II) karbonata. Kristalizira po tipu kooperita (slika 6). Bakrov(I) oksid može se dobiti oksidacijom bakra, ali se najčešće dobiva redukcijom bakrovih(II) spojeva u bazičnom mediju. Ovakvo ponašanje bakra(II) u lužnatim otopinama ima svoju primjenu kod dokazivanja reducirajućih šećera. Fehlingova otopina (Cu^{2+} ioni u lužnatoj vodenoj otopini natrijeva tartarata) se dodaje u reducirajući šećer (glukoza) pri

čemu kao produkt reakcije nastaje crveno obojeni bakrov(I) oksid i oksidirani oblik glukoze. Kristalna struktura je slična strukturi β -kristobalita (SiO_2), ali se zbog svojih specifičnosti ovaj strukturni tip naziva strukturom kuprita. Bakrov(I) oksid je netopljiv u vodi, ali je topljiv vodenoj otopini amonijaka. U kiselim otopinama bakrov(I) oksid je podložan disproporcioniranju (16).



Slika 6. Prikaz strukture bakrova(II) oksida, CuO

(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 766)

Cink je metal 12. skupine koji pri sobnoj temperaturi ne reagira niti s kisikom niti s vodom. Međutim zagrijani metal gori na zraku te formira ZnO koji se smatra jednim od najvažnijih spojeva cinka. Cinkov(II) oksid je bijela krutina koja pri 298 K kristalizira po tipu vurcita. Amfoteran je te s kiselinama nastaju otopine koje sadrže $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -ione, dok s lužnatim otopinama nastaju cinkatni ioni ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$).³

2.4. Metali p-bloka

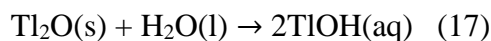
Metale 13. skupine (Al, Ga, In, Tl) karakterizira oksidacijsko stanje III, međutim svi mogu egzistirati i u oksidacijskom stanju I. Kod talija su najstabilniji spojevi u kojima je oksidacijsko stanje talija I. Elektronska konfiguracija valentne ljuske elemenata 13. skupine je $ns^2 np^1$. Aluminij je srebrni metal na čijoj površini se u doticaju sa zrakom stvara sloj oksida - pasivizacija. Galij je sivo-obojen metal niskog tališta. Indij i talij su mekani metali.

Svi elementi 14. skupine osim ugljika su metali (Sn, Pb) ili polumetali (Si, Ge). Za elemente 14. skupine karakteristična su oksidacijska stanja II i IV. Stabilnost oksidacijskog stanja II povećava kako se ide niz skupinu periodnog sustava elemenata.

2.4.1. Svojstva oksida metala p-bloka

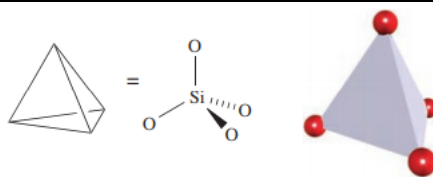
Niz skupinu periodnog sustava elemenata dolazi do povećanja bazičnog karatera oksida. Tako je borov(III) oksid kisel, amfoterni su aluminijev(III) oksid i galijev(III) oksid dok su indijev(III) oksid i talijevi oksidi bazični.

Talijev(I) oksid se priprema zagrijavanjem Tl_2CO_3 u struji dušika. Talijev(I) oksid je topljiv u vodi, a produkt reakcije je hidroksid koji je jaka baza(17). Talijev(III) oksid, Tl_2O_3 , netopljiv je u vodi te se raspada u kiselinama.



Aluminijev(III) oksid se pojavljuje u dvije glavne forme: α - Al_2O_3 (korund) i γ - Al_2O_3 . α - Al_2O_3 je iznimno tvrd i nereaktivan. Dobiva se dehidracijom $Al(OH)_3$ ili $AlO(OH)$ pri 1300 K. Dehidracijom α - $AlO(OH)$ ispod 720 K nastaje γ - Al_2O_3 .

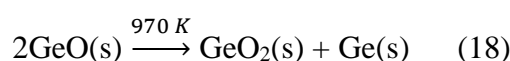
Silicijev(IV) oksid, SiO_2 , je nehlapljiva polimorfna krutina. Osnovna gradbena jedinica svih polimorfa silicijava(IV) oksida je SiO_4 tetraedar (slika 7). Pri atmosferskom tlaku egzistiraju njegova tri polimorfa. Svaki od polimorf je stabilan u određenom temperaturnom intervalu te ima niskotemperaturnu (α) i visokotemperaturnu (β) modifikaciju. α -kvarc ima helikoidalnu lančanu strukturu. Optički je aktivan te ima piezoelektrična svojstva. Piezoelektrični kristal generira električno polje ili podliježe promjenama u položaju atoma kada se na njega primjeni električno polje.

Slika 7. Prikaz strukture SiO₄ tetraedara

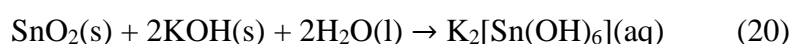
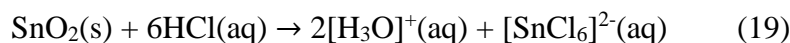
(izvor: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 464)

Germanij, kositar i olovo stvaraju okside općih formula MO i MO₂. Dioksidi, MO₂, su nehlapljive krutine.

Germanijev(IV) oksid, GeO₂ se javlja u dvije kristalne forme, rutila i kvarca. Otapa se u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini stvarajući [GeCl₆]²⁻ anion. Također se otapa u bazičnim otopinama i daje germanate. Germanijev(II) oksid, GeO, se pripravlja dehidratacijom žutog hidrata koji nastaje reakcijom germanijeva(II) klorida, GeCl₂ s vodenom otopinom amonijaka. Moguće ga je pripremiti i zagrijavanjem Ge(OH)₂. GeO je amfoteran te disproporcionira na visokim temperaturama (18).



Kositrov(IV) oksid, SnO₂, kristalizira po tipu rutila, a u prirodi se javlja kao mineral kasiterit. Može se prirediti oksidacijom kositra. Topljiv je u većini kiselina, a u reakciji s klorovodičnom kiselinom nastaje [SnCl₆]²⁻ (19). Ovo je amfoteran oksid pa reagira i s lužinama. U prisutnosti jake lužine nastaje stanatni(IV) ion [Sn(OH)₆]²⁻ (20). Kositrov(II) oksid je pri normalnim uvjetima stabilna tamnoplava krutina slojevite strukture. Amfoteran je i osjetljiv na oksidaciju. Priprema se termičkim raspadom kositrova(II) oksalata.



Olovov(IV) oksid, PbO₂, također kristalizira po tipu rutila. Reagira s kiselinama te u reakcijama s lužinama nastaje plumbatni(IV)-ion, [Pb(OH)₆]²⁻. Dobiva se iz olovovih(II) spojeva korištenjem jakog oksidacijskog sredstva kakvo je natrijev hipoklorit. Zagrijavanjem PbO₂ dolazi do raspada na PbO u lančanoj reakciji (21).

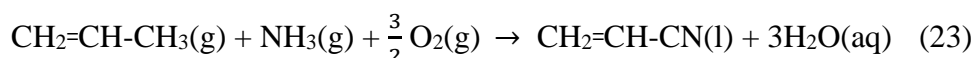


Crveni olovov(II) oksid ima slojevitú strukturu. Amfoteran je te se može pripraviti zagrijavanjem olova na zraku ispod 820 K ili dehidracijom $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Olovo je jedini element 14. skupine koje tvori oksid miješanih oksidacijskih stanja: minij, Pb_3O_4 . Minij se dobiva zagrijavanjem PbO uz nedostatak zraka pri 720 - 770 K. Njegova prava formula je $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$.³

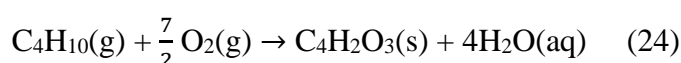
2.5. Primjena metalnih oksida

Titanijev(IV) oksid i cinkov(II) oksid nalaze svoju primjenu u kremama za sunčanje. Cinkov oksid se koristi za zaštitu od širokog raspona UVA zračenja. Taj raspon obuhvaća i UVA1 zračenje u području 340 do 400 nm. Cinkov(II) oksid je vrlo fotosenzitivan te neće reagirati s drugim UV filterima. Za razliku od titanijeva(IV) oksida, cinkov(II) oksid će biti učinkovitiji za zaštitu od UVA zračenja. Međutim on je manje učinkovit za zaštitu od UVB zračenja. Titanijev(IV) oksid štiti od UVA2 zračenja koje se nalazi u području od 315 do 340 nm te od UVB zračenja. On međutim ne štiti od UVA1 zračenja.⁴

Prijelazni metali koji pripadaju metalima d-bloka svoju primjenu nalaze kao katalizatori. Oksidi kroma, željeza, kobalta, molibdena te vanadija su najčešći katalizatori koji kataliziraju reakcije oksidacije i redukcije. Za selektivnu oksidaciju ugljikovodika koriste se mješoviti oksidi molibdena i vanadija. Mješoviti oksidi bizmuta i molibdena kataliziraju selektivnu oksidaciju propena u akrolein (22), te oksidaciju propena u akrilonitril (23).



Vanadijev(V) oksid se uz elementarni fosfor ili molibden također koristi kao katalizator za selektivnu oksidaciju. Primjer takve reakcije je oksidacija n-butana u maleinski anhidrid pri kojoj se vanadij(V) reducira u oksidacijsko stanje IV (24).



Magnetični oksidi koji se još nazivaju feriti su komercijalno najzastupljeniji te sadrže

željezo(III) kao većinsku komponentu. (Mn,Zn) feriti opće formule $Zn^{+2}_xFe^{+3}_{1-x}(Mn^{+2}_{1-xF})O_4$ te (Ni,Zn) feriti pronalaze svoju primjenu u izradi jezgara za induktore ili transformatore te za izradu magnetskih leća koje se nalaze u televizijskim prijemnicima. (Mg,Mn) feriti parcijalno supstituirani aluminijem ili gadolinijem pronalaze primjenu u električnim sklopovim mikrovalnih pećnica te za izradu materijala od kojih se proizvode memorije računala. Fe_3O_4 se može pronaći u magnetskim tonerima uređaja za fotokopiranje te kao magnetska tinta za printanje. $\gamma-Fe_2O_3$ te smjesa $\gamma-Fe_2O_3/Fe_3O_4$ isto kao i feromagnetični CrO_2 mogu pronaći svoju primjenu u izradi magnetskih traka.

Miješani metalni oksidi mogu naći svoju primjenu u izradi senzora. Senzori su materijali koji stvaraju reverzibilni i ponovljiv električni odgovor na razne fizikalne ili kemijske promjene koje se onda mogu koristiti za automatsko kontroliranje određenog procesa. Postoje razni oksidi koji daju električni odgovor na promjene temperature ili tlaka. Primjeri termičkih senzora su termistori koji se sastoje od $BaTiO_3$ i $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ koji imaju velike temperaturne koeficijente otpora. Također krute otopine $BaTiO_3$ i $PbZrO_3-PbTiO_3$ pokazuju velike promjene u otporu kada dolazi do njihovog prijelaza iz feroelektričnih u paraelektrične tvari pa se oni koriste u prekidačima.

Kositrov(IV) oksid se koristi za određivanje prisutnosti ugljikovodičnih plinova. $PbZrO_3$ i γ -kvarc zbog svojeg svojstva piezoelektričnosti mogu proizvesti električni signal pod tlakom stoga svoju primjenu mogu naći u malim glasnim zvučnicima, transformerima te u upaljačima za plin.

Silikatna stakla i kvarc se koriste u optičkoj industriji. Njih su u primjeni počeli zamjenjivati alkalijski oksidi koji svoju primjenu pronalaze u obliku nelinearnih optičkih materijala (NLO). NLO se koriste za uporabu s zrakama visokog intenziteta koje generiraju laseri. Njihova uloga je udvostručavanje frekvencije upadne zrake svjetlosti te se koriste za elektroničku obradu optičkih signala visokog intenziteta poput onih koje generiraju laseri zbog čega imaju veliku ulogu u razvoju optičkih računala. NLO sadržavaju $LiIO_3$, KH_2PO_4 i $KTiOPO_4$.

Materijali koji sadrže silikate su stabilni na temperaturama 1000 - 1100 °C te se koriste za izradu porculanskog posuđa te električnih izolatora. Binarni oksidi MgO , Al_2O_3 , TiO_2 i stabilizirani cirkonij se koriste u izradi vatrostalnih opeka za pećnice i peći zbog svog svojstva da se mogu zapaliti i sinterirati pri tlaku na temperaturama od 1500 do 2000 °C.

Kalcijev oksid koji se dobiva raspadom kalcita, CaCO_3 pri temperaturi od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ koristi se u izradi građevinskih materijala i u proizvodnji cementa.

Neutralni i bazični oblici $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se koriste kao stacionarne faze u kromatografiji. Spinel $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ se koristi u proizvodnji cementa.

Oksidi metala d-bloka kao što su cerijevi i neodimijevi oksidi svoju primjenu nalaze u televizijskim ekranima kako bi se uklonila diskoloracija uzrokovana prisutnošću željezova(III) oksida.

Titanijev(IV) oksid može se naći u bojama te kao aditiv u proizvodnji sjajnog papira.¹ Vanadijev(V) oksid ponaša se kao oksidans u reakciji s aromatskim alkoholima.⁶ 'Phillipsov katalizator', koji se sastoji od kromova(VI) oksida i silicijeva(IV) oksida, koristi se u pripremi polietilena. U katalitičkom hidrogeniranju kao katalizator svoju primjenu pronalazi $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ koji sadrži barijev oksid, BaO .⁷ Katalizator koji se sastoji od vanadijevog(V) oksida i titanijevog(IV) oksida se koristi za katalizu reakcije oksidacije n-butena u prisutnosti zraka i vodene pare u octenu kiselinu i acetaldehid uz prisutnost ugljikovih oksida.⁸

Nanočestice kromova(III) oksida su pronašle primjenu u pigmentima.⁹ Kromov(III) oksid koristi se u termičkoj stabilizaciji kolagena.¹⁰ Anionski izmjenjivač koji sadrži manganov(IV) oksid koristi se za odvajanje sulfida iz vode. Odvajaju se adsorpcijom i heterogenom oksidacijom.¹¹

Keramika načinjena od berilijeva oksida posjeduje vrlo veliku termičku vodljivost u temperaturnom rasponu od 300 do 500 K među svim keramičkim materijalima stoga pronalazi primjenu u izradi keramike za elektroničku tehnologiju.¹²

Berilij i berilijev oksid posjeduju nisku gustoću te visoku neutronske moderaciju i sposobnost refleksije. Zbog svojih svojstava pronalaze primjenu u neutronske reflektorima u svemirskim reaktorima.¹³

Nanočestice magnezijeva oksida u obliku cvijeta koriste se za uklanjanje dvovalentnih metala (Co(II) , Cd(II) , Zn(II) ...) iz sintetičkih otpadnih voda.¹⁴ Prah školjkine ljuske ili BiSCaO većinski sadrži kalcijev oksid. Njegove koloidne disperzije u kombinaciji sa spojevima fosfata pronalaze primjenu pri dezinfekciji.¹⁵

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry 2nd Edition*, Wiley Publications, 2005, str. 3405–3447.
2. <https://www.britannica.com/science/oxide#ref278019> (datum pristupa 10. srpnja 2021.)
3. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, str. 326–772.
4. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK537164/> (datum pristupa 23. srpnja 2021.)
5. F. A. Cotton, G. Wilkinskon, P.L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995, str. 288.
6. L.M. Cornaglia, C.A. Sa'nchez, E.A. Lombardo, *Appl. Catal. A: Gen.* **95** (1993) 117–130.
7. H. Lunk, *ChemTexts* **1** (2015) 6
8. W.E. Slink, P.B. DeGroot, *J. Catal.* **68** (1981) 42–432.
9. S. Sangeetha, R. Basha, K. J. Sreeram, S. N. Sangilimuthu, B. U. Nair, *Dyes Pigm.* **94** (2012) 548–552.
10. S. Sangeetha, U. Ramamoorthy, K. J. Sreeram, B. U. Nair, *Colloids Surf. B* **100** (2012) 36–41.
11. L. J. Wilk, A. Ciechanowska, E. Kociolek - Balawejder, *Materials* **13** (2020) 22.
12. G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapier, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin, V. S. Kiiiko, A.L.Ivanovskii, *Refract. Ind. Ceram.* **50** (2009) 465–468.
13. L. L. Snead, S. J. Zinkle, *AIP Conf. Proc.* **746** (2005) 768–775.
14. V. Srivastava, Y. C. Sharma, M. Sillanpää, *Ceram. Int.* **41** (2015) 6702–6709
15. Y. Sato, H. Ohata, A. Inoue, M. Ishihara, S. Nakamura, K. Fukuda, T. Takayama, K. Murakami, S. Hiruma, H. Yokoe, *Polymers* **11** (2019) 1191.