

doru do  $\text{SnCl}_2$  zaś stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  redukując się do  $\text{SO}_2$  utlenia cynę do  $\text{SnSO}_4$ .

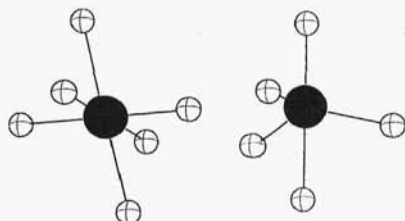
Właściwości kwasowe faz węglowców w ich reakcjach z silnymi zasadami, np. zasadowymi tlenkami, są słabo zbadane. Przykładem takiej reakcji jest reakcja węgla z tlenkiem wapnia zachodząca w wysokich temperaturach



### 3.3.5.3. Jednopierwiastkowe aniony węglowców

Mniejsza elektroujemność pierwiastków czwartej grupy, w porównaniu z poprzedzającymi je w poszczególnych okresach pierwiastkami grupy piątej, jest przyczyną tworzenia przez nie znacznie mniejszej liczby anionów, i to zarówno obejmujących niewielką liczbę rdzeni, jak i anionów o budowie polimerycznej. Węgiel tworzy olbrzymią liczbę połączeń z wodorem, obejmujących praktycznie dowolną liczbę rdzeni węgla. Mimo to, tworzy jedynie niewielką liczbę jednopierwiastkowych anionów różniących się budową od anionów, które tworzą pozostałe węglowce. W związkach węgla z pierwiastkami o najmniejszej elektroujemności (I, II grupa i lantanowce), występują jedynie dwa typy anionów –  $\text{C}_2^{2-}$  i  $\text{C}_3^{4-}$ , a ośmioelektronowy anion węglkowy  $\text{C}^{4-}$  stabilizuje się jedynie z nielicznymi kationami, o większej elektroujemności, z którymi tworzy wiązanie w znacznej mierze kowalencyjne, np. w  $\text{Be}_2\text{C}$  i  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Ostatnio otrzymano szereg anionów wywodzących się z fullerenów, a głównie z  $\text{C}_{60}$ . Stopniowa redukcja  $\text{C}_{60}$  może prowadzić do kolejnych, o coraz wyższych ładunkach, ujemnych anionów:  $\text{C}_{60}^-$ ,  $\text{C}_{60}^{2-}$ ,  $\text{C}_{60}^{3-}$  itd.

Aniony węglkowe  $\text{C}^{4-}$ , izoelektronowe z  $\text{Ne}^0$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{N}^{3-}$ , ze względu na duży ładunek i silne właściwości redukujące, nie stabilizują się w układach z kationami pierwiastków o najmniejszej elektroujemności, lecz jedynie z kationami silniej wiążącymi elektrony, z którymi tworzą wiązania w znacznej mierze kowalencyjne, np.  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .  $\text{Be}_2\text{C}$  krystalizuje w typie sieci anty- $\text{CaF}_2$  z sześciennym otoczeniem anionów węglkowych przez kationy  $\text{Be}^{2+}$ . W  $\text{Al}_4\text{C}_3$  część anionów  $\text{C}^{4-}$  ma zdeformowane kątowno otoczenie ośmiościenne z jednakowymi odległościami C-Al wynoszącymi 216 pm, a część ma koordynację w postaci bipiramidy trygonalnej, z odległościami w pozycjach ekwatorialnych wynoszą-



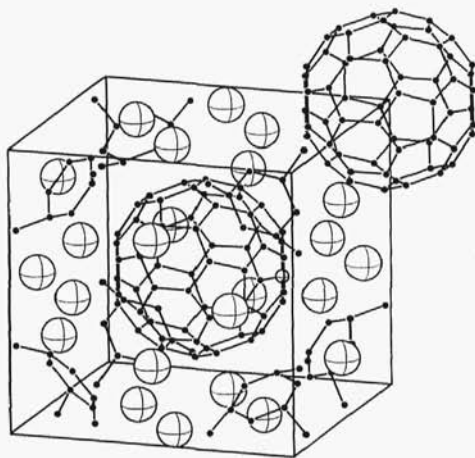
Rys. 130. Otoczenie anionów  $C^{4-}$  w  $Al_4C_3$

cymi 195,3 pm i nierównymi odległościami aksjalnymi 193,3 pm i 217,5 pm (rys. 130).

Izolowane rdzenie węgla występujące w wielu węglkach tworzą mocne wiązania kowalencyjne, nadając im szereg unikalnych cech, m.in. dużą twardość, wysoką temperaturę topnienia, w wielu przypadkach dobre przewodnictwo metaliczne i dużą odporność na działanie czynników chemicznych, predestynując te związki do wielu zastosowań technicznych.

Anion  $C_2^{2-}$  tworzy wiązanie jonowe jedynie z kationami I grupy i kationami wapniowców, odległości C-C w tym dziesięcioelektronowym, mającym potrójne wiązanie anionie, wynoszą 120 pm w  $Li_2C_2$ , 120 pm w  $Na_2C_2$ , 119 pm w  $CaC_2$ . W związkach lantanowców o stechiometrii  $LnC_2$ , które otrzymano z prawie wszystkimi lantanowcami, oraz  $Ln_2C_3$ , które tworzą m.in. La, Ce, Pr, Tb, występują dwurdzeniowe drobiny  $C_2$ . Przypisanie im odpowiedniego ładunku jest trudne ze względu na znaczny udział wiązania metalicznego w tych fazach. Odległości C-C w tych związkach wynoszą dla  $Ln_2C_3$ , a właściwie  $Ln_4(C_2)_3$ , ( $Ln - La, Pr, Nd, Dy, Tb$ ) od 123,6 pm do 124,0 pm, natomiast w  $LnC_2$  ( $Ln - La, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$ ) oraz dla analogicznych faz Lu i Y są znacznie dłuższe i wynoszą od 127,5 pm do 130,2 pm. Porównując te odległości ze standardowymi odległościami C-C dla wiązań pojedynczych, podwójnych i potrójnych, które wynoszą odpowiednio 154 pm, 134 pm i 120 pm, bardziej zbliżone do  $C_2^{2-}$  są drobiny w  $Ln_2C_3$  (inaczej  $Ln_4(C_2)_3$ ), a w  $LnC_2$  są bliższe  $C_2^{2-}$  z wiązaniem podwójnym, świadczy to o częściowej lokalizacji elektronów przewodnictwa w orbitalach antywiązących  $C_2^{2-}$ . Drobiny  $C_3^{4-}$ , izoelektronowe z  $N_3^-$ , występują w związku  $Mg_2C_3$ , mają one budowę liniową z symetrycznym układem wiązań podwójnych i odległościami C-C wynoszącymi 133 pm. W fazach  $Ho_4C_7$  i  $Y_4C_7$  występują

również, oprócz izolowanych rdzeni węgla, układy powiązanych trzech rdzeni węgla  $C_3$ , lecz są to już układy kątowe (kąt C-C-C wynosi  $168-169^\circ$ ) z asymetrycznymi odległościami wynoszącymi w fazie  $Ho_4C_7$  126,8 pm i 137,7 pm, wiązania są więc pośrednie między pojedynczymi i podwójnymi, i również świadczą o częściowej lokalizacji swobodnych elektronów w orbitalach drobinowych  $C_3^{4-}$ . Węgiel tworzy szereg klasterowych anionów wywodzących się z fullerenów, a ich liczba, jaką można otrzymać z poszczególnych fullerenów, jest sprawą otwartą. Dotychczas otrzymano sole z anionami o małych ładunkach, wywodzącymi się głównie z  $C_{60}$ , np.  $K_3C_{60}$ ,  $Cs_6C_{60}$ . Fragment struktury  $Cs_6C_{60}$ , z regularną komórką elementarną, pokazano na rys. 131. Istnieją również doniesienia o otrzymaniu związków, w których kationy są umieszczone wewnątrz sfery fullerenowej.



Rys. 131. Fragment struktury  $Cs_6C_{60}$

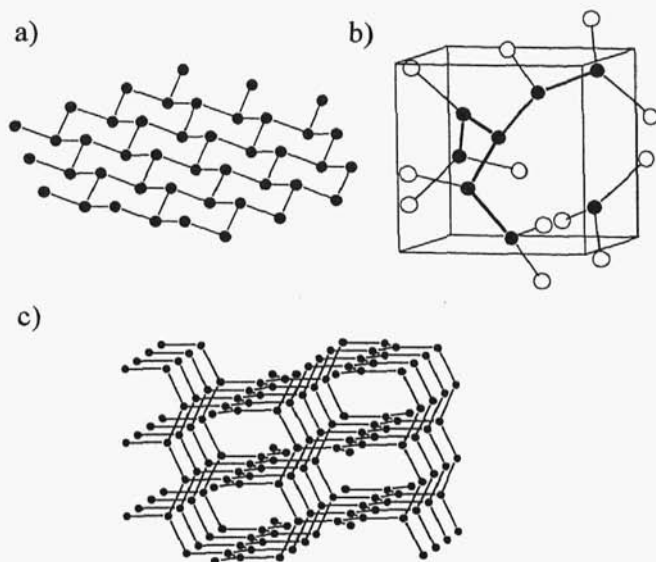
Pozostałe pierwiastki tej grupy wykazują już znacznie większe analogie pomiędzy strukturami tworzonych przez nie anionów jednopierwiastkowych. Analogiczne do  $C^{4-}$ , ośmioelektronowe drobiny  $Si^{4-}$ ,  $Ge^{4-}$ ,  $Sn^{4-}$ ,  $Pb^{4-}$  są stabilizowane przez dwudodatnie kationy II grupy, np. w  $Mg_2Si$ ,  $Ca_2Si$ ,  $Sr_2Si$ ,  $Ba_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$ . W  $Mg_2Si$ , krystalizującym w typie struktury anty- $CaF_2$ , anion  $Si^{4-}$  ma  $lk = 8$  z odległościami Si-Ca wynoszącymi 277 pm, również taką strukturę mają pozostałe związki  $Mg_2Z$ . W  $Sr_2Si$  i  $Ba_2Ge$

aniony  $Z^{4-}$  mają  $lk = 9$  w postaci trójściennie nakrytej trójkątnej przyzmy z odległościami Si-Sr 316 – 381 pm i Ge-Ba 336 – 405 pm.  $Ca_2Si$  krystalizuje w typie sieci anty-PbCl<sub>2</sub>, w której anion  $Si^{4-}$  jest otoczony przez 7 kationów wapniowych.

Inne związki zawierające izolowane rdzenie węglowców są albo fazami typowo metalicznymi, szczególnie cyna i ołów, lub kowalencyjnymi jak krzem, który tworzy krzemki o właściwościach zbliżonych do węglików. Węglowce praktycznie nie tworzą typowych, czternasto-elektronowych drobin dwurdzeniowych  $Z_2^{6-}$ , jak wcześniej omawiane pierwiastki grup VII, VI i V. Można do nich jedynie zaliczyć układy dwurdzeniowe  $Z_2$ , które pojawiają się, często obok izolowanych rdzeni, w metalicznych fazach węglowców z metalami I i II grupy, np. w  $Li_2Si$ ,  $Li_7Si_2$  i  $Sr_5Si_3$  z odległościami Si-Si wynoszącymi odpowiednio: 237, 238 i 248 pm, w  $Li_9Ge_4$  z odl. Ge-Ge 244,4 pm,  $Sr_5Sn_3$  i  $Ba_5Sn_3$  289 pm i w  $Li_8Pb_3$  291 pm. Dla porównania długości wiązań pojedynczych Z-Z, np. w  $Si_2F_6$  i  $Si[Si(CH_3)_3]_4$  wynoszą odpowiednio 232 i 236 pm, a w  $Ge_2H_6$  241 pm.

Krzem, german, cyna i ołów nie tworzą dłuższych anionowych szeregów homologicznych, jak pierwiastki grup VII, VI i V. Brak jest łańcuchowych anionów o skończonej długości z wartościami  $e_v$  zawartymi pomiędzy 7 i 6. Dla  $e_v = 6$ , pierwiastki tej grupy, a głównie krzem i german, tworzą najczęściej polianiony o strukturach łańcuchowych, np.  $Si^{2-}$  w  $CaSi$ , w którym odległości Si-Si w łańcuchu wynoszą 247 pm.

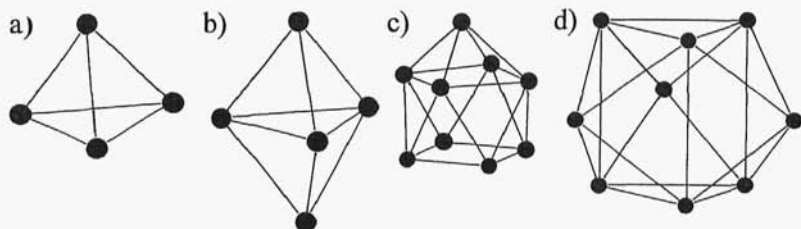
Znacznie więcej anionów tworzą te pierwiastki dla  $e_v$  w przedziale pomiędzy 6 i 4, a głównie pomiędzy 5 i 4. Przy 5 elektronach przypadających na jeden rdzeń krzemu, germanu, cyny, a nawet ołowiu, tworzą się rodziny podsieci anionowych o stechiometrii  $Z^-$ , których struktury nawiązują do struktur faz związków jednopierwiastkowych V grupy, a ich budowa zależy od rodzaju kationu wchodzącego w skład związku. Oprócz izoelektronowych drobin węgla i azotu w postaci  $C_2^{2-}$  i  $N_2$ , wystąpią tu klasterowe analogi cząsteczek białego fosforu  $P_4^0$ , w postaci anionów  $Si_4^{4-}$ ,  $Ge_4^{4-}$ ,  $Sn_4^{4-}$  i  $Pb_4^{4-}$  w związkach  $MZ$  ( $M = K, Rb, Cs, Z = Si, Ge$ ) oraz  $KSn$  i  $NaPb$ , a także w  $BaSi_2$ , w którym odległości Si-Si wynoszą 232–247 pm. Również podsieć anionowa w  $\beta$ - $NaSn$  zawiera czworosciennie aniony  $Sn_4^{4-}$ , z odległościami Sn-Sn wynoszącymi  $2 \times 301$  i  $4 \times 310$  pm. W anionach  $Z_4^{4-}$  każdy z rdzeni tworzy trzy wiąza-



Rys. 132. Budowa podsieci anionowych  $X^-$  węglowców w związkach: a) w heksagonalnych odmianach  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{BaGe}_2$ ,  $\text{BaSi}_2$  (ciśnieniowa),  $\text{SrGe}_2$  (ciśnieniowa), b) w regularnych odmianach  $\text{SrSi}_2$ ,  $\text{BaSi}_2$  (ciśnieniowa), c) w tetragonalnych odmianach  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{SrSi}_2$

nia, lecz z małymi kątami pomiędzy nimi. Możliwe są inne układy rdzeni tworzących trzy wiązania, lecz ze znacznie większymi kątami między wiązaniami. Należą do nich układy warstwowe, jak w czarnym fosforze, czy fazach arsenu i antymonu oraz przestrzenne, które występują w odmianach czerwonego fosforu lub w fosforze Hittorfa. Sposoby połączenia rdzeni węglowców w polimerycznych podsieciach anionowych o stechiometrii  $Z^-$  pokazano na rys. 132. W  $\text{CaSi}_2$  i  $\text{BaGe}_2$  oraz w odmianach ciśnieniowych  $\text{BaSi}_2$  i  $\text{SrGe}_2$  występują warstwowe heksagonalne podsieci anionowe (rys. 132a). W  $\text{SrSi}_2$  oraz w ciśnieniowej odmianie  $\text{BaSi}_2$ , występuje regularna przestrzenna podsieć anionowa (rys. 132b). Ponadto  $\text{CaSi}_2$  i  $\text{SrSi}_2$  tworzą tetragonalną, przestrzenną, podsieć anionową, w której sposób połączenia rdzeni pokazano na rys. 132c.

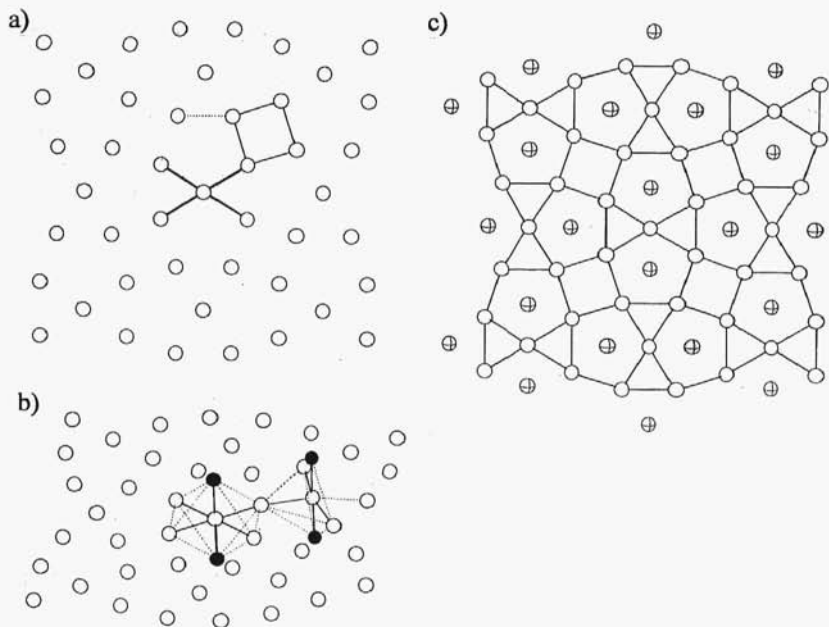
Przy większym deficycie elektronów w stanach walencyjnych rdzeni węglowców, poniżej  $e_v = 5$ , tworzą one izolowane aniony o strukturach klasterowych lub polianiony będące ich skondensowanymi układami, jak np. omówione uprzednio aniony węgla wywodzące



Rys. 133. Klasterowe aniony węglowców: a)  $\text{Ge}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}_4^{2-}$ , b)  $\text{Sn}_5^{2-}$ ,  $\text{Pb}_5^{2-}$ , c)  $\text{Ge}_9^{4-}$ ,  $\text{Sn}_9^{4-}$ ,  $\text{Pb}_9^{4-}$ , d)  $\text{Ge}_9^{4-}$

się z fullerenów. Izolowane klaster o niewielkiej liczbie rdzeni tworzą głównie węglowce z niższych okresów Ge, Sn i Pb. Do najprostszych klasterów należy zaliczyć czworościenne aniony  $\text{Ge}_4^{2-}$  i  $\text{Sn}_4^{2-}$  o  $e_v = 4,5$ , następnie, których struktury pokazano na rys. 133, to  $\text{Sn}_5^{2-}$  i  $\text{Pb}_5^{2-}$  o  $e_v = 4,4$ ,  $\text{Ge}_9^{4-}$ ,  $\text{Sn}_9^{4-}$  i  $\text{Pb}_9^{4-}$  o  $e_v = 4,44$ , oraz  $\text{Ge}_9^{2-}$  o  $e_v = 4,22$ . Aniony te otrzymano m.in. przez redukcję faz germanu, cyny i ołowiu za pomocą metali I grupy, roztworzonych w ciekłym amoniaku i krystalizację w postaci ich soli z udziałem etylenodiaminy, np.  $[\text{Na}_4(\text{en})_5\text{Ge}_9]$ ,  $[\text{Na}_4(\text{en})_7\text{Sn}_9]$ . Sole o składzie  $\{[\text{Na}(\text{crypt})^+]_2[\text{X}_5^{2-}]\}$  (X-Sn,Pb) z anionami  $\text{Sn}_5^{2-}$  i  $\text{Pb}_5^{2-}$  otrzymano w reakcji stopów  $\text{NaSn}_{1-1,7}$  i  $\text{NaPb}_{1,7-2}$  w dimetyloaminie z udziałem kryptandu  $\{[\text{N}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)]_3]\}$ . W analogicznej reakcji z udziałem  $\text{KGe}$  otrzymano złożoną sól  $\{[\text{K}(\text{crypt})^+]_6[\text{Ge}_9^{2-}][\text{Ge}_9^{2-}]\}$ . Aniony  $\text{Sn}_4^{2-}$  i  $\text{Pb}_4^{2-}$  można otrzymać również przez ekstrakcję ze stopów cyny i ołowiu z aktywnymi metalami, tzw. *faz Zintl*.

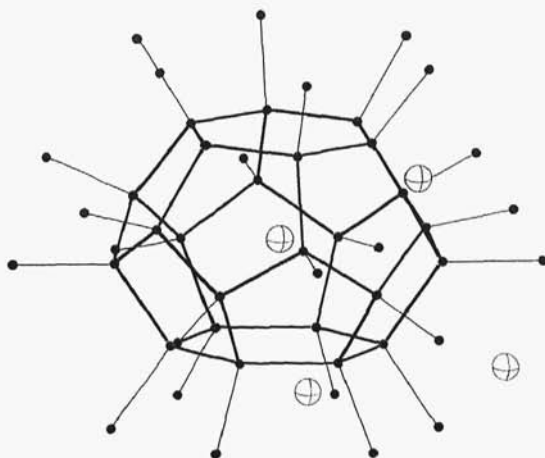
Należy podkreślić, iż aniony  $\text{Sn}_5^{2-}$  i  $\text{Pb}_5^{2-}$  są izoelektronowe i mają identyczną budowę jak kation  $\text{Bi}_5^{3+}$ , natomiast aniony  $\text{Ge}_9^{4-}$ ,  $\text{Sn}_9^{4-}$  i  $\text{Pb}_9^{4-}$  są izoelektronowe z  $\text{Bi}_9^{3+}$  lecz mają odmienną budowę, nie w postaci trójsięienne nakrytej pryzmy, jak w klasterze bizmutu, lecz tworzą jednokrytą pryzmę Archimedesusa. Anion  $\text{Ge}_9^{2-}$ , mający dwa elektrony mniej, ma budowę podobną do  $\text{Bi}_9^{3+}$ . Znana jest również sól  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ , której podsieć anionowa  $\text{Sn}_5^{2-}$  ma budowę polimeryczną, a rdzenie cyny leżące w jednej płaszczyźnie tworzą krótkie wiązania o długości 311 pm (zaznaczone grubą linią na rys. 134a) oraz dłuższe o długości 312,5 pm (zaznaczone linią cienką), wreszcie jeszcze dłuższe, zaznaczone linią przerywaną. Rdzenie cyny jednej warstwy tworzą układ pokazany na rys. 134c. Warstwy są



Rys. 134. Budowa podsieci anionowej w  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ : a) trzy różne odległości Sn-Sn, b) otoczenie Sn w strukturze, c) widok warstwy i położenie kationów  $\text{Li}^+$

do siebie równoległe i położone dokładnie jedna nad drugą w odległości 312,5 pm, tworząc przestrzenny metaliczny układ z rdzeniami cyny mającymi ośmiościenne otoczenie lub w postaci piramidy tetragonalnej (rys. 134b). Kationy  $\text{Li}^+$  znajdują się w pięciokątnych kanałach między warstwami i mają w sąsiedztwie po 10 rdzeni cyny (rys. 134c).

Krzem, german i cyna tworzą również przestrzenne podsieci anionowe, w których występuje jeszcze większy deficyt elektronów. Do związków z takimi podsieciami należą izostrukturalne sole –  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{K}_8\text{Ge}_{46}$ ,  $\text{K}_8\text{Sn}_{46}$  i  $\text{Cs}_8\text{Sn}_{46}$  (podsieci o  $e_v = 4,174$ ),  $\text{Na}_{10}\text{Si}_{136}$  i  $\text{Na}_{10}\text{Ge}_{136}$  (podsieci o  $e_v = 4,074$ ). Związki te są swego rodzaju klatratami, których podsieć anionowa jest utworzona przez rozerwanie części wiązań w strukturach typu diamentu, przez związanie elektronów przez część rdzeni, a w utworzonych lukach znajdują się kationy metali. Podsieci  $\text{Z}_{46}^{8-}$  mają strukturę podobną do struktur boru oraz borków. Są zbudowane ze skondensowanych



Rys. 135. Budowa elementów podsieci anionowych związków  $M_8X_{46}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn, M} = \text{K, Rb, Cs}$ )

przestrzennie klasterów przedstawionych na rys. 135 z wbudowanymi kationami  $M^+$ .

Aniony jednopierwiastkowe węglowców o  $e_v < 8$  w reakcjach chemicznych wykazują cechy utleniaczy, redukując się w wyniku wiązania elektronów do anionów o większym  $e_v$ , aż do granicznej jego wartości 8. Jako reduktory w tego typu reakcjach najczęściej są używane fazy metaliczne pierwiastków o małej elektroujemności, np.:

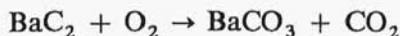
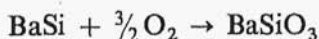


lub też mogą być użyte związki tego samego pierwiastka o większym  $e_v$  w reakcji synproporcjonacji red-ox, np.:

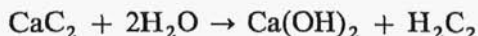
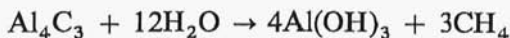


W reakcji tej aniony  $\text{Ge}^{4-}$  pełnią rolę reduktorów, którą również będą spełniały wszystkie aniony, utleniając się do anionów o niższym  $e_v$ , lub do związków jednopierwiastkowych. Aniony mogą również być utleniane przez kationy, szczególnie w wysokotemperaturowych reakcjach rozkładów związków z kationami utleniającymi się łatwo do metalicznych faz gazowych, np. z kationami cięższych litowców. Wszystkie aniony jednopierwiastkowe wykazują również cechy reduktorów sprzężonych w reakcjach, np. z  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ , w któ-

rych przekształcają się w odpowiednie sole tlenowe czy fluorowe (często procesy te są komplikowane przez reakcje następce), np.:



Praktycznie wszystkie aniony węglowców wykazują cechy zasadowe w stosunku do reagentów kwasowych, będących donorami kationów wodorowych, lecz tylko aniony węgla wiążą kationy  $\text{H}^+$  i przekształcają aniony w odpowiednie węglowodory, bez zmiany stopnia utlenienia węgla, np.:



Pozostałe węglowce, o mniejszej elektroujemności od wodoru, po związaniu kationu wodorowego, zmieniają kierunek polaryzacji wiązania, pary elektronowe anionu zostają związane z kationem wodorowym, nabierając cech ligandu  $\text{H}^-$ , kationy wodorowe stają się utleniaczami, np.:



Aniony  $\text{Si}^{4-}$  w tej reakcji są reagentami zasadowymi i redukującymi, a kationy amonowe kwasowymi i utleniającymi. Aniony o  $e_v < 8$  winny również wykazywać cechy kwasowe połączone z dysproporcjonacją red-ox, jak analogiczne drobiny bardziej elektroujemnych pierwiastków. Brak jest jednak danych doświadczalnych dla zobrazowania tego typu przekształceń.

#### 3.3.5.4. Jednopierwiastkowe kationy węglowców

Węglowce tworzą wyjątkowo mało kationów. Jedynie najmniej elektroujemne pierwiastki cyna i ołów tworzą proste kationy  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , które występują w postaci akwojonów w roztworach wodnych oraz w jonowych związkach krystalicznych. W związkach z kationami  $\text{Sn}^{2+}$  występuje jednak znaczny udział wiązania kowalencyjnego, a para elektronowa kationu pełni rolę strukturalną. Fluorek cyny(II) i tlenek cyny(II), w których należałoby oczekiwać największego udziału wiązań jonowych, mają budowę charakterystyczną dla związków