

3.3.5. Pierwiastki IV grupy, węglowce

3.3.5.1. Ogólna charakterystyka węglowców

Do węglowców zaliczamy pierwiastki bloku *sp* o czterododatnich łądunkach rdzeni: węgiel, krzem, german, cynę i ołów. Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 41.

3.3.5.2. Jednopierwiastkowe związki węglowców

Najwięcej faz jednopierwiastkowych tworzy węgiel, a najstabilniejszą jego fazą jest grafit. Faza ta jest zbudowana z płaskich, równoległych warstw, oddalonych od siebie o 335,4 pm. Warstwy są utworzone przez rdzenie węgla, z których każdy tworzy, leżące w płaszczyźnie warstwy, trzy wiązania dwuelektronowe σ o długości C-C 141,5 pm z sąsiednimi rdzeniami. Prowadzi to do utworzenia płaskich pierścieni sześciocłonowych. W płaszczyznach, za pośrednictwem pozostałych elektronów (1 elektron na każdy rdzeń węgla), tworzy się zdelokalizowane wiązanie typu π . Sposób wzajemnego ułożenia warstw może być różny, w normalnej odmianie heksagonalnej α -grafitu, sekwencja warstw jest typu ABAB..., a w odmianie romboedrycznej (β -grafit) typu ABCABC... Przesunięcie względem siebie warstw ilustruje rys. 127.

Obie formy przechodzą jedna w drugą, $\alpha \rightarrow \beta$ w trakcie ucierania, a odwrotne przejście $\beta \rightarrow \alpha$ następuje podczas ogrzewania powyżej 1298 K. Różnica w entalpii tworzenia obu odmian jest niewielka i wynosi ok. 0,59 kJ/mol.

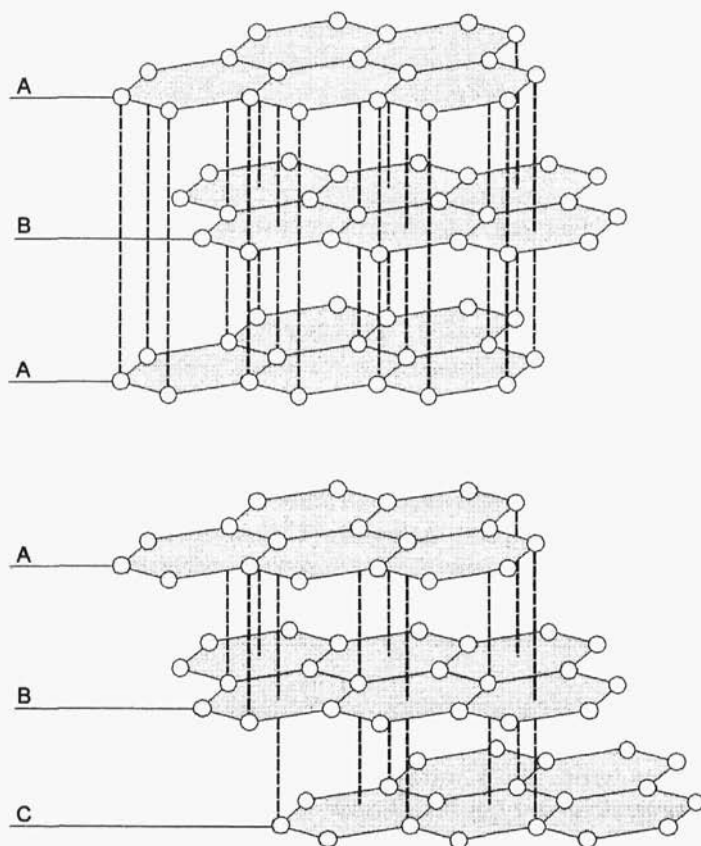
Drugą odmianą węgla jest diament. W polimerycznej przestrzennie strukturze diamentowej każdy rdzeń węgla tworzy cztery wiązania kowalencyjne typu σ o długości 154,45 pm. Również struktura diamentowa ma dwie odmiany, normalną regularną i niezwykle rzadko spotykaną jako minerał lonsdaleit lub sztucznie otrzymywaną, heksagonalną odmianę typu wurcytu. Komórki elementarne tych odmian i sposób łączenia rdzeni węgla przedstawiono na rys. 128.

Znane są również dwie dalsze białe odmiany węgla, minerał szaoit, otrzymywany również sztucznie i tzw. węgiel-VI. Dokładna budowa obu odmian nie jest znana, wydaje się, że są one zbudowane z połączonych ugrupowań karbenowych $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, tworzących szereg odmian.

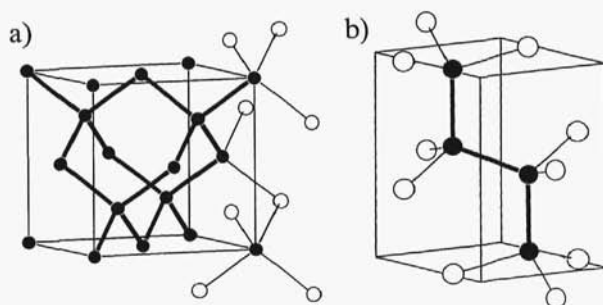
Tablica 41

Charakterystyka rdzeni węglowców

Pierwiastek		C	Si	Ge	Sn	Pb
Właściwości						
Liczba atomowa		6	14	32	50	82
Skład izotopowy [%]		12-98,892	28-92,27	70-20,55	112-9,95	204-1,4
		13-1,108	29-4,68	72-27,37	114-0,65	206-24,1
		14-śladowo	30-3,05	73-7,67	115-0,34	207-22,1
				74-36,74	116-14,24	208-52,4
				76-7,67	117-7,57	
				118-24,01	119-8,58	
				122-4,71	124-5,98	
Masa atomowa [j.m.a.]		12,011 ± 1	28,0855 ± 3	72,59 ± 3	118,710 ± 7	207,2 ± 1
Struktura rdzenia		K ²	K ² L ⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸ N ¹⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸ N ³² O ¹⁸
Energia jonizacji rdzeni [eV]		392	166	93,5	81	67
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie		1e	45,1	45,7	40,7	42,3
		2e	33,4	34,2	30,5	31,9
		3e	16,8	15,9	14,6	15,0
		4e	8,15	7,89	7,34	7,41
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [pm]		180	272000	1,5	2,1	13
Promienie jonowe [pm] [A ³⁺ + 2e]				65	93	118
Promienie atomowe [pm]		77	134	139	158	174



Rys. 127. Grafit: a) heksagonalny, b) romboedryczny



Rys. 128. Odmiany diamentu: a) regularna, b) heksagonalna

Omówione dotąd fazy węgla miały budowę polimeryczną, warstwową lub przestrzenną. W 1985 roku stwierdzono, badając za pomocą spektrometru masowego produkty rozkładu grafitu w wysokich temperaturach, tworzenie się jonów węgla o wysokich masach cząsteczkowych, a zwłaszcza dużo o masie C_{60}^+ . W toku dalszych prac okazało się, że w warunkach łuku elektrycznego lub lasera, pod zmniejszonym ciśnieniem, z grafitu tworzą się trwałe cząsteczki węgla o masach C_{60} , C_{70} i większe, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak benzen, toluen czy heksan. Frakcjonowana krystalizacja pozwala na ich rozdzielenie i otrzymanie jako nowych faz węgla o budowie drobinowej. Związki te nazwano *fullerenami*. Najprostszy i najstabilniejszy z tych związków jest zbudowany z drobin C_{60} . Kształt drobin C_{60} pokazano na rys. 49. Kulista drobina, o średnicy 710 pm, jest zbudowana z rdzeni węgla tworzących układ pierścieni pięcio- i sześciocłonowych zamkniętych w powierzchnię kulistą. Odległości C-C w drobinie C_{60} wynoszą 139,1 i 145,5 pm. Do specyficznego rodzaju związków, zawierających cząsteczki fullerenów, zaliczyć należy otrzymane ostatnio ich addukty zawierające uwężnione wewnątrz atomy gazów szlachetnych Ne, Ar, Kr i Xe.

Krzem tworzy tylko jedną nieciśnieniową regularną fazę (Si-I) o strukturze diamentu z odległościami Si-Si 235,2 pm. Pod ciśnieniem $\sim 13,0$ GPa w temp. 293 K otrzymuje się metaliczną, tetragonalną fazę Si-II o strukturze typu białej cyny. W literaturze są podawane jeszcze dwie metastabilne odmiany ciśnieniowe – regularna o sieci wewnętrznie centrowanej (Si-III), otrzymywana pod ciśnieniem 13,0 GPa i heksagonalna odmiana typu wurcytu (Si-IV), otrzymywana przez ogrzewanie fazy Si-III do temp. 473–873 K, po zmniejszeniu ciśnienia.

German tworzy również jedną nieciśnieniową, regularną fazę typu diamentu Ge-I, która pod ciśnieniem 100 GPa przechodzi w fazę Ge-II typu białej cyny z odległościami Ge-Ge 247,9–248,8 pm. Znana jest również faza tetragonalna Ge-III, z odległościami Ge-Ge 243,9–255,0 pm, otrzymana pod ciśnieniem 12 GPa, oraz faza regularna Ge-IV z komórkami wewnętrznie centrowanymi, otrzymana pod ciśnieniem 90 GPa w temperaturze 193 K.

Cyna tworzy dwie, stabilne pod ciśnieniem 0,1 MPa odmiany, niskotemperaturową – α -Sn (Sn-II), typu regularnego diamentu, na-

zwaną również *cyną szarą*, oraz metaliczną odmianę wysokotemperaturową, tetragonalną – β -Sn (Sn-I), zwaną *cyną białą*. Przejście fazowe zachodzi w temp. 286,35 K i jest w pobliżu tej temperatury bardzo powolne. W odmianie diamentowej cztery wiązania wokół każdego rdzenia cyny mają długość 280 pm, a dalszych 12 rdzeni w drugiej sferze koordynacyjnej znajduje się w odległości 459 pm, w odmianie tetragonalnej rdzenie cyny mają liczbę koordynacyjną 6, a odległości Sn-Sn wynoszą 4×302 pm i 2×318 pm, kąty pomiędzy wiązaniami Sn-Sn-Sn wynoszą $4 \times 94^\circ$ i $2 \times 149,5^\circ$, w dalszej sferze koordynacyjnej znajduje się 12 dalszych rdzeni cyny w odległościach 4×377 pm i 4×441 pm. Zmiana liczby koordynacyjnej, obok delokalizacji elektronów, powoduje zmieszenie odległości pomiędzy rdzeniami cyny i jest przyczyną zwiększenia gęstości cyny białej o ok. 26% w porównaniu z gęstością cyny szarej.

Ołów tworzy pod ciśnieniem 0,1 MPa regularną, zewnętrze centrozaną fazę metaliczną Pb-I, która pod ciśnieniem 13,0 GPa ulega przemianie w fazę heksagonalną najgęstszego upakowania. Charakterystyka krystalograficzna faz jednopierwiastkowych węglowców jest zestawiona w tablicy 42, a właściwości fizykochemiczne w tabl. 43.

Zachowanie się faz węglowców w reakcjach jako określonych reagentów chemicznych przedstawiono schematycznie w układzie e_z - e_v , na rys. 129.

Fazy węglowców wykazują wszystkie typy reaktywności, z ograniczeniami wynikającymi głównie z różnic w elektroujemności, mogą więc być:

- utleniaczami (ox), ulegając redukcji do różnych anionów jednopierwiastkowych;
- reduktorami (red), utleniając się do stabilnych kationów;
- utleniaczami sprzężonymi (oxbas), głównie w reakcjach z wodorem, redukując się i wiążąc kationy wodorowe lub też w reakcjach z mniej elektroujemnymi pierwiastkami stając się ligandami w ich sferach walencyjnych po związaniu elektronów;
- reduktorami sprzężonymi (redac), gdy utleniając się, równocześnie wiążą w swoich stanach walencyjnych utworzone proste aniony jako ligandy;
- kwasami (ac), wiązaniu prostych anionów zasad towarzyszy dysproporcjonacja red-ox faz węglowców na aniony jednopierwiastkowe

Tablica 42

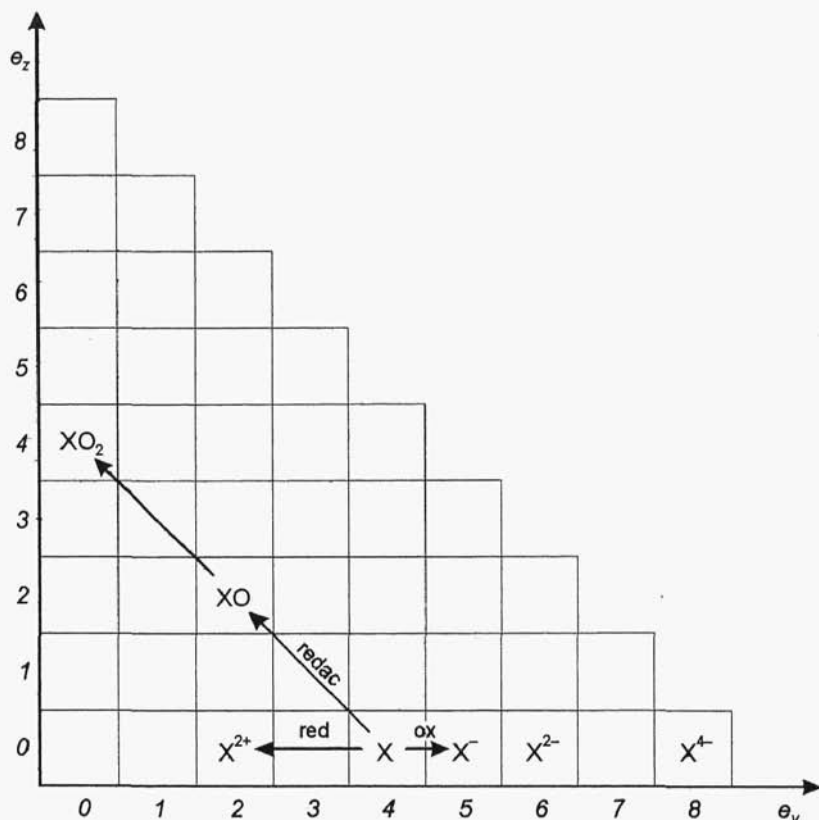
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiałkowych faz węglowców

Fazy węglowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]			Z
				a	b	c	
C _{grafit}	293 K, $p_{\text{nom.}}$	heksagonalny	$P6_3/mc$	245,6		669,6	4
C _{diamant}	293 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fd3m$	356,68			8
C _{60 fullerena}	293 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fm3$	1426,0			4
C _{70 fullerena}	220 K, $p_{\text{nom.}}$	rombowy	$Pbnm$	1001,6	1734,9	1853,0	4
Si-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fd3m$	543,07			8
Si-II	293 K, 13 GPa	tetragonalny	$I4_1/amd$	468,6		258,5	4
Si-III _{metastab.}	293 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Ia3$	663,6			16
Si-IV _{metastab.}	473 – 873 K z Si-III	heksagonalny	$wurcyt$	380		628	
Ge-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fd3m$	565,75			8
Ge-II	293 K, 10 GPa	tetragonalny	$I4_1/amd$	488,4		269,2	4
Ge-III _{metastab.}	293 K, $p_{\text{nom.}}$	tetragonalny	$P4_2/2$	593		698	12
Ge-IV _{metastab.}	193 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Im3m$	695			2
α -Sn, Sn-II	298 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fd3m$	648,32			8
β -Sn, Sn-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	tetragonalny	$I4_1/amd$	583,17		318,13	4
Sn-III	587 K, 3,9 GPa	tetragonalny	$I4/mmm$	381		348	2
Pb-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fm3m$	495,02			4
Pb-II	293 K, 13 GPa	heksagonalny	$P6_3/mmc$	326,5			2

Tablica 43

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz węglowców

Właściwości	Pierwiastek	C	Si	Ge	Sn	Pb
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		2,67 _{grafit} 3,51 _{diamant} 1,65 _{C60}	2,33 _s 2,525 _c	5,32 _s 5,49 _c	7,3 _{β-Sn} 5,85 _{α-Sn} 6,97 _c	11,34 _s 10,68 _c
Temperatura topnienia [K]		3800 _{grafit} 3820 _{diamant} 800 _{C60}	1688	1211	505,1	600,6
Temperatura wrzenia [K]		5100	2628	3100	2543	2013
Praca wyjścia [eV]		4,7 _{diamant}	4,2	4,8	4,38	4,0
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]			370	328,5	302	194
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]		1 $\cdot 10^{-18}$ _{diamant} 7,27 $\cdot 10^{-2}$ _{grafit} 10 $^{-20}$ _{C60}	1 $\cdot 10^{-3}$	2,17 $\cdot 10^{-6}$	9,1	4,84
Szerokość strefy zabronionej [eV]			1,1	0,66		
Potencjał normalny [V]				Ge ²⁺ /Ge -0,45	Sn ²⁺ /Sn -0,136	Pb ²⁺ /Pb -0,126
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]		-6,3 $\cdot 10^{-9}$ _{grafit} -6,2 $\cdot 10^{-9}$ _{diamant}	-1,8 $\cdot 10^{-9}$	-1,33 $\cdot 10^{-9}$	-4,0 $\cdot 10^{-9}$ _{β} +3,3 $\cdot 10^{-10}$ _{α}	-1,4 $\cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		1960 _{graf. równoległe do osi c} 5,7 _{graf. prostopadłe do osi c} 990-2320 _{diamant}	148	60,7	65	35
Ciepło właściwe [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		8,53	20,0	23,35	25,8 _{α} 27,0 _{β}	26,4
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		5,73	18,95	31,1	44,1 _{α} 51,46 _{β}	64,8



Rys. 129. Reaktywność faz węglowców

o mniejszym e_v , z jednoczesnym utworzeniem drobin węglowców o większym e_v , ze związanymi kowalencyjnie anionami zasad.

Praktycznie wszystkie fazy węglowców w reakcjach z fazami metalicznymi pierwiastków o małej elektroujemności w stanie stałym, ciekłym i gazowym, jak i ich roztworami w ciekłym amoniaku, reagują z utworzeniem anionów jednopierwiastkowych. Węgiel w postaci diamentu oraz stały krzem są w tego typu reakcjach mało reaktywne, bardziej reaktywny jest grafit oraz stopiony krzem. Stopiony krzem reaguje z utworzeniem szeregu krzemków, w zależności od stechiometrii, natomiast grafit tworzy z metalami I grupy szczególną grupę związków. W reakcjach z gazowymi fazami potasu, rubidu i cezu, tworzy się szereg faz tzw. *interkalatów grafitu*, o zmien-

nych stechiometriach i różnej barwie: brązowo-czerwone fazy C_8M , stalowo-niebieskie $C_{24}M$, ciemnoniebieskie $C_{36}M$, czarne $C_{48}M$ i czarne $C_{60}M$. Interkalacja litu, sodu i baru zachodzi trudniej, przebiega w wyższych temperaturach (450–500°C) z powstaniem faz o innych stechiometriach – brązowej C_6Li , o barwie miedzianej $C_{12}Li$, stalowej $C_{18}Li$ czy fioletowej dla $C_{64}Na$. Tworzące się fazy trudno uznać za jonowe, gdyż wykazują silniejsze niż grafit właściwości metaliczne, małą oporność i są paramagnetyczne. W fazie C_8Cs odległości między warstwami węgla wynoszą 592 pm, a odległości Cs-C 328,5 pm.

Redukcja fullerenu C_{60} metalami prowadzi do otrzymania szeregu soli z różnie naładowanymi anionami, np. C_{60}^- , C_{60}^{2-} , C_{60}^{3-} , C_{60}^{6-} .

Redukcja faz germanu, cyny i ołowiu za pomocą roztworów metali I grupy w ciekłym amoniaku prowadzi do utworzenia szeregu anionów klastrowych: Sn_4^{2-} , Pb_4^{2-} , Sn_5^{2-} , Pb^{2-5} , Ge_9^{4-} , Ge_9^{2-} , Sn_9^{4-} i Pb_9^{4-} .

Jako czysty reduktor reaguje praktycznie jedynie metaliczny ołów, tworząc kationy Pb^{2+} o słabo wyrażonych właściwościach kwasowych, np. w reakcji z F_2 , Cl_2 czy w reakcji utleniania kationami H^+ w roztworze wodnym przez kwasy:

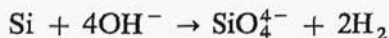


Również właściwości oxbas faz węglowców są ograniczone, wykazuje je praktycznie jedynie węgiel, w katalizowanych reakcjach z dwuwodorem, prowadzących do otrzymania węglowodorów. Mniejsza elektroujemność pozostałych węglowców w stosunku do wodoru ogranicza u nich ten typ reaktywności.

Najczęstsze dla faz węglowców są reakcje, w których reagują one jako reagenty redac. Ten typ reaktywności wykazują fazy węglowców w reakcjach z fazami bardziej od nich elektroujemnych pierwiastków: fluorowców, tlenowców i azotowców, tworząc związki o wiązaniach kowalencyjnych. Do najważniejszych reakcji tego typu należą m.in. reakcje z dwutlenem, zachodzące w podwyższonych temperaturach, prowadzące do otrzymania tlenków. Fazy węgla, krzemu, germanu i cyny utleniają się do tlenków kowalencyjnych, na maksymalnych stopniach utlenienia



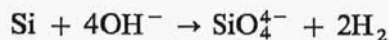
Metaliczny ołów utlenia się do PbO. Podobnie, w łatwiej zachodzących reakcjach z dwufluorowcami, fazy węglowców tworzą kowalencyjne związki AX_4 , z wyjątkiem ołowiu, który tworzy sole PbX_2 . Grafit w reakcjach z dwufluorowcami tworzy szereg interkalatów. W reakcji z F_2 , przebiegającej w temp. 673–773 K, tworzy się fluorrek grafitu, który w zależności od ilości związanego fluoru, ma coraz jaśniejszą barwę, aż przy stechiometrii CF staje się przezroczystym, białym związkiem. W CF zostają związane przez fluor wszystkie wolne elektrony nie tworzące wiązań kowalencyjnych σ , z jednoczesnym związaniem utworzonych anionów fluorkowych mocnym wiązaniem kowalencyjnym, co prowadzi do zmiany płaskich warstw grafitowych w pofałdowane warstwy utworzone ze skondensowanych pierścieni sześciocłonowych o konformacji krzesłowej z aksjalnymi położeniami fluoru. Ciekły Cl_2 tworzy z grafitem połączenie C_8Cl , Br_2 tworzy łatwo szereg interkalatów C_8Br , $C_{12}Br$, $C_{16}Br$, $C_{20}Br$, gdy tymczasem I_2 nie reaguje z grafitem. Węglowce są utleniane również przez stopione wodorotlenki, np.:



Specyficznym typem reakcji są synproporcjonacje faz węglowców z ich drobinami na maksymalnych stopniach utleniania, prowadzące do otrzymania związków na pośrednich stopniach utlenienia, np.:



Fazy węglowców mogą być również reagentami redac w roztworach wodnych. Grafit utlenia się gorącym, stężonym kwasem azotowym do kwasu mellitowego $C_6(COOH)_6$. Krzem nie reaguje z kwasami, łatwo natomiast się utlenia w gorących roztworach zasad, dzięki utleniającym właściwościom anionów OH^-



Bardziej od krzemu reaktywny german, utlenia się powoli w gorących, stężonych roztworach HNO_3 i H_2SO_4 . German jest również utleniany przez stopione wodorotlenki pierwiastków I grupy do germanianów. Gorący, stężony HCl utlenia cynę z wydzielaniem wo-

doru do SnCl_2 zaś stężony H_2SO_4 redukując się do SO_2 utlenia cynę do 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 – C_2^{2-} i C_3^{4-} , a ośmioelektronowy anion węglkowy C^{4-} stabilizuje się jedynie z nielicznymi kationami, o większej elektroujemności, z którymi tworzy wiązanie w znacznej mierze kowalencyjne, np. w Be_2C i Al_4C_3 . Ostatnio otrzymano szereg anionów wywodzących się z fullerenów, a głównie z C_{60} . Stopniowa redukcja C_{60} może prowadzić do kolejnych, o coraz wyższych ładunkach, ujemnych anionów: C_{60}^- , C_{60}^{2-} , C_{60}^{3-} itd.

Aniony węglkowe C^{4-} , izoelektronowe z Ne^0 , F^- , O^{2-} i 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. Be^{2+} , Al^{3+} . Be_2C krystalizuje w typie sieci anty- CaF_2 z sześciennym otoczeniem anionów węglkowych przez kationy Be^{2+} . W Al_4C_3 część anionów 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-