

PIERWIASTKI PIERWSZEGO OKRESU RDZENIOWEGO

A. Wykład

2.1. Neon

Do pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego, które omówimy w tym rozdziale, należą: *neon, fluor, tlen, azot, węgiel* oraz *bor*. Specyficzna struktura ich rdzeni, zbudowanych z jąder atomowych o dwuelektronowym jedynie otoczeniu, jest przyczyną szczególnych właściwości połączeń tych pierwiastków. Wynikają one ze słabego ekranowania jądra dwuelektronową powłoką rdzeniową oraz z małej jej polaryzowalności. Elektroujemność pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego jest znacznie większa od elektroujemności odpowiadających im ładunkiem rdzenia pierwiastków dalszych okresów. Silne oddziaływanie na elektrony walencyjne powoduje, iż jedynie w połączeniach pierwiastków pierwszego okresu pojawiają się trwałe wiązania wielokrotne typu $\sigma\pi\pi$ oraz wiązania wodorowe. Bardziej elektroujemne pierwiastki, takie jak fluor, tlen, azot, często występują w otoczeniu koordynacyjnym rdzeni pierwiastków mniej elektroujemnych.

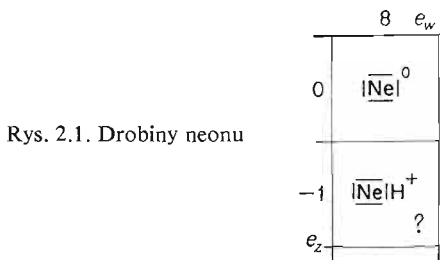
Otrzymanie trwałych związków tzw. *gazów szlachetnych* zmusza do rewizji poglądów na trwałość ich zewnętrznej powłoki elektronowej, która była traktowana jako niewalencyjna. Jedynie słusznym w tej sytuacji będzie przyjęcie założenia, iż gazy szlachetne, począwszy od neonu, mają ośmiododatnie rdzenie i czteroorbitalową elektronową powłokę walencyjną. Założenie tego rodzaju w stosunku do neonu ma charakter formalny, gdyż dotychczas nie otrzymano połączeń tego pierwiastka ani z fluorem, ani z tlenem, ani z innymi pierwiastkami. Można jedynie podejrzewać istnienie kationu NeH^+ , który byłby izosterem (drobiną o identycznej strukturze elektronowej) jonów H_2F^+ , H_3O^+ i H_4N^+ . W tym ujęciu neon byłby najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem spośród pierwiastków pierwszego okresu jak i spośród pierwiastków dalszych okresów, w których elektrony walencyjne są związane w sposób chemicznie nieodwracalny.

Jedynymi drobinami *neonu* (rys. 2.1), których istnienie stwierdzono z całą pewnością, są elektroobojętne drobinę z kompletem elektronów *sp*:



Zbiory makroskopowe tych w pełni symetrycznych, trudno odkształcalnych drobin jednordzeniowych są oczywiście w normalnych warunkach gazami trudnymi do skroplenia. Temperatura wrzenia pod normalnym ciśnieniem wynosi zaledwie 27,13 K.

Izosteryczne z neonem Ne^0 drobin y pierwiastków pierwszego okresu: F^- , O^{2-} , N^{3-} , pojawiają się jako podstawniki koordynacji w otoczeniu mniej elektroujemnych rdzeni



(CF_4 , CO_3^{2-} , CN_2^{2-}). Wydaje się, że brak zdolności neonu do tworzenia tego typu połączeń wynika z zerowości bilansu ładunku drobin y Ne^0 i mniejszej jej polaryzowalności oraz z bardzo dużej elektroujemności rdzenia neonu Ne^{8+} , co powoduje, iż wiązanie koordynacyjne byłoby w tym przypadku całkowicie spolaryzowane w kierunku neonu.

Znaczna elektroujemność neonu jest przyczyną, dla której neon nie występuje w związkach jako centrum koordynacji w stosunku do takich podstawników, jak F^- czy O^{2-} . Podstawnik bowiem w trwałych związkach zawiera pierwiastek o większej elektroujemności od rdzenia centralnego.

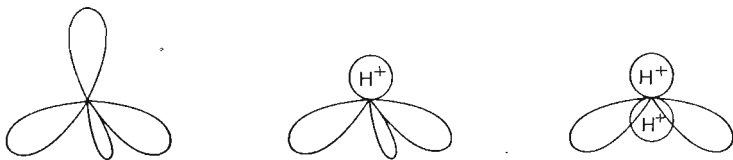
2.2. Fluor i jego związki

Chemia *fluoru* jest bez porównania bogatsza niż chemia neonu, mimo iż różnorodność prostych drobin tworzonych przez fluor jest stosunkowo niewielka. Prosta drobina fluoru — *anion fluorkowy* — należy bowiem do elementów strukturalnych występujących w otoczeniu koordynacyjnym innych pierwiastków.

Mniejsza niż neonu elektroujemność fluoru powoduje, iż obok izosterycznych z neonem Ne^0 drobin F^- można przez utlenianie anodowe odłączyć od anionu fluorkowego jeden elektron i spowodować powstanie dwurdzeniowych drobin F_2^0 . Uproszczone obliczenia metodą orbitali molekularnych prowadzą do wniosku, że w drobinie tej występuje jedno wiązanie pojedyncze oraz dwanaście elektronów w sześciu orbitalach zrównoważonych:

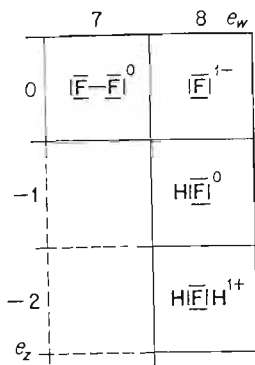


Mniejsza elektroujemność fluoru oraz jednoujemny ładunek drobin y jednordzeniowej z kompletem elektronów *sp* powoduje znacznie większą łatwość niż w przypadku Ne^0 wnikania protonów w orbitale walencyjne anionu fluorkowego F^- i tworzenia drobin HF^0 , H_2F^+ o następującej strukturze:



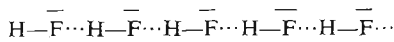
Klasyfikacja prostych drobin fluoru może być ujęta w osiach e_z i e_w , co przedstawiono na rys. 2.2.

Fluorowodór jest związkiem, którego drobiny mają dość znaczny moment dipolowy i z tego względu, podobnie jak woda, jest w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury ciekłą o temperaturze wrzenia 19,4°C. Ciekły fluorowodór ma znaczną stałą dielektryczną (83,6 w temp. 0°C), której wartość jest bardzo zbliżona do wartości stałej dielektrycznej



Rys. 2.2. Drobiny fluoru

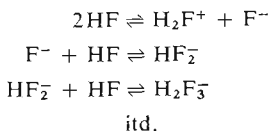
wody. Podobieństwo ciekłego fluorowodoru do wody i ciekłego amoniaku jest związane ze zdolnością jego drobin do łączenia się w większe zespoły poprzez tzw. *wiązanie protonowe*:



Mechanizm tego wiązania nie został całkowicie wyjaśniony. Ponieważ nie można sądzić, aby proton w mostku wodorowym angażował elektrony dwóch orbitali walencyjnych złączonych w ten sposób rdzeni fluoru, przeto najprościej oddającym rzeczywistość jest elektrostatyczne rozważenie mechanizmu wiązania przy założeniu, że dodatnie protony oddziałują na skupiony w zewnętrznej sferze anionoidów fluorkowych ładunek ujemny. Proton przy tym oscyluje tu od jednego do drugiego orbitalu, jak to wynika ze schematu:



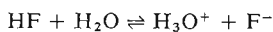
Fluorowodór ma zdolność nie tylko do łączenia się między sobą mostkami wodorowymi, ale również do wiązania się z anionami fluorkowymi, w związku z czym *autodysocjację fluorowodoru*, przebiegającą zresztą w bardzo niewielkim stopniu, przedstawiają równania:



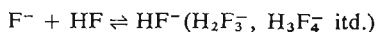
Iloczyn jonowy reakcji autodysocjacji fluorowodoru jest bardzo niewielki, $I = 10^{-10}$, stąd i bardzo niska przewodność właściwa czystego fluorowodoru, wynosząca w temp. 0°C $1,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Zbliżona do wody polarność fluorowodoru sprzyja dobrej jego rozpuszczalności w wodzie, a silniejsze wiązanie protonów przez orbitale tlenu (iloczyn jonowy autodysocjacji

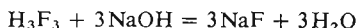
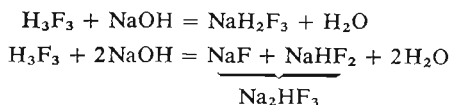
wody jest ok. 10 tysięcy razy mniejszy) sprzyja dysocjacji fluorowodoru w tym rozpuszczalniku:



Stała dysocjacji fluorowodoru w wodzie nie jest jednak znaczna i wynosi $K = 7,2 \cdot 10^{-4}$. W miarę wzrostu stężenia fluorowodoru zwiększają się możliwości tworzenia bardziej złożonych anionów:



Zgodnie z rozpuszczalnikową teorią kwasów i zasad, wodne roztwory fluorowodoru są kwasami mającymi pozornie, dzięki zdolności anionów fluorkowych do wiązania fluorowodoru, charakter kwasów wielozasadowych. Zobojętnianie kwasu fluorowodorowego mocnymi zasadami prowadzi — w zależności od stechiometrycznego stosunku do zasady — do następujących soli:



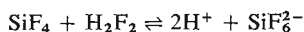
Obok tzw. soli obojętnych kwasu fluorowodorowego typu MF znamy więc jedno- i dwuwodorofluorki (tzw. sole kwaśne) typu MHF₂ i MH₂F₃ oraz fluorki o jeszcze większym udziale fluorowodoru, jak np. KF · 3HF (KH₃F₄).

Aniony fluorkowe F⁻ mogą tworzyć układy makroskopowe wraz z drobinami o przeciwnym znaku, powiązane wiązaniem jonowym. Czyste wiązanie jonowe występuje tylko wtedy, gdy elektroujemność pierwiastka tworzącego kation jest bardzo mała. Fluorki litowców i berylów mogą być przykładami związków o prawie czystym wiązaniu jonowym. Jednak już w przypadku kationów glinowych jako przeciwjonów, oddziaływanie Al—F ma charakter częściowo kowalencyjny, a w przypadku pierwiastków bardziej elektroujemnych anion fluorkowy może być traktowany jako ligand związany spolaryzowanym wiązaniem kowalencyjnym, jak np. w SiF₄⁰, SiF₆²⁻ itp. Różnorodność tego rodzaju związków jest duża, niewiele mniejsza zapewne od różnorodności koordynacyjnych drobin tlenowych.

Anion fluorkowy w odróżnieniu od anionu tlenkowego jest podstawnikiem jednoujemnym, który po związaniu protonu traci swój ładunek. Wiele faktów z zakresu chemii związków tlenowych i chemii związków azotowych przemawia za tym, że ligand z nielicznymi wyjątkami tylko wtedy jest silnie związany z centrum koordynacji, gdy jego bilans ładunku jest ujemny, a w związku z tym jego walencyjna powłoka elektronowa łatwiej polaryzowalna. Dołączenie protonu do ligandu tlenkowego prowadzi do utworzenia jednoujemnego podstawnika OH⁻, występującego między innymi w kwasach: azotowym HNO₃ i siarkowym H₂SO₄. Dołączenie następnego protonu okazuje się już niemożliwe, gdyż podstawnik straci wtedy ujemny bilans ładunku.

Rozpatrując z tego punktu widzenia związki z fluorem i wodorem, takie jak np. kwas fluorokrzemowy H₂SiF₆, z którego wywodzą się fluorokrzemiany, np. K₂SiF₆, można uważać, że powinny one być nietrwałe, gdyż podstawnik fluorkowy już po przyłączeniu pierwszego protonu traci ujemny bilans ładunku. W takiej sytuacji kwasy fluorokrzemowe są albo całkowicie zdysocjowane na jony, albo w stanie niezdisocjowanym są mieszaninami fluorków i fluorowodoru. Dysocjację kwasu fluorokrzemowego przedstawilibyśmy

więc następująco:



W równowadze tej rolę niezdisocjowanych drobin kwasu fluororkrzemowego pełni układ $\text{SiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{F}_2$.

Z chwilą, kiedy tak rozumiany kwas fluororkrzemowy (czy jakiś inny kwas fluorowy) znajdzie się w środowisku, którego drobinny mają zdolność do wiązania kationów wodorowych (silniejszą niż fluorowódór), powstają roztwory mocnych, całkowicie zdysocjowanych kwasów, jak np. $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$.

Drobinny, w których fluor jest podstawnikiem koordynacyjnym, omówimy wraz z innymi drobinami tworzonymi przez dany pierwiastek, stanowiący centrum koordynacji. Fluorowe drobinny siarki np. omówimy wraz z innymi związkami siarki, podobnie fluorowe drobinny fosforu, krzemu itd. W tym miejscu przedstawimy jedynie ogólną klasyfikację drobin fluorowych w układzie osi e_z i e_w , oznaczając przez Z pierwiastek centralny (rys. 2.3). Zauważmy, że drobinny opisane taką samą wartością liczby e_z mają identyczny skład

e_z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	e_w
8	ZF_8									
7	ZF_7	$(\text{ZF}_7)_2$								
6	ZF_6	$(\text{ZF}_6)_2$	ZF_6							
5	ZF_5	$(\text{ZF}_5)_2$	ZF_5	$(\text{ZF}_5)_2$						
4	ZF_4	$(\text{ZF}_4)_2$	ZF_4	$(\text{ZF}_4)_2$	ZF_4					
3	ZF_3	$(\text{ZF}_3)_2$	ZF_3	$(\text{ZF}_3)_2$	ZF_3	$(\text{ZF}_3)_2$				
2	ZF_2	$(\text{ZF}_2)_2$	ZF_2	$(\text{ZF}_2)_2$	ZF_2	$(\text{ZF}_2)_2$	ZF_2			
1	ZF	$(\text{ZF})_2$	ZF	$(\text{ZF})_2$	ZF	$(\text{ZF})_2$	ZF	$(\text{ZF})_2$		
0	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	

Rys. 2.3. Drobinny fluorowe pierwiastków głównych

pierwiastkowy, przy czym zarówno drobiny o parzystych liczbach e_w jak i drobiny o nieparzystych liczbach e_w mają analogiczne składy stechiometryczne. W przypadku określonego pierwiastka centralnego Z drobiny te różnią się od siebie ładunkiem, którego wartość zmienia się zgodnie ze zmianą sumy liczb e_z i e_w .

Obok drobin, w których rdzeń fluoru jest otoczony ośmioma elektronami walencyjnymi, fluor tworzy tylko jeden rodzaj drobin z mniejszą liczbą elektronów walencyjnych, w których na rdzeń fluoru przypada jedynie 7 elektronów, co — jak wynika z uprzednich rozważań — jest możliwe w układzie dwurdzeniowym $|\overline{F}-\overline{F}|$. Bardzo duża elektroujemność fluoru sprawia, iż występuje on w przyrodzie jedynie w otoczeniu ośmioelektronowym jako F^- , na ogół w postaci fluorków, np. CaF_2 , a wolny fluor F_2^0 jest otrzymywany przez utlenianie anodowe anionów fluorkowych.

Duża reaktywność wolnego fluoru i jego zdolność do rugowania ze związków pierwiastków mniej elektroujemnych, a nawet tlenu związanego w wodzie (woda pali się w strumieniu fluoru: $F_2 + H_2O = H_2F_2 + \frac{1}{2}O_2$), uniemożliwia prowadzenie elektrolizy w roztworze wodnym. Z tego też względu proces prowadzi się w układzie stopionych soli fluorowodoru, a w szczególności wodorofluorków, których temperatury topnienia są niewysokie ($KF \cdot HF$ topi się już w temp. $260^\circ C$, a fluorki o większej zawartości fluorowodoru nawet w temperaturze poniżej $100^\circ C$).

Duże trudności materiałowe, jakie pojawiają się przy otrzymywaniu tak niezwykle czynnego pierwiastka, są zmniejszane tym, iż reaguje on żywo z wieloma tworzywami metalicznymi (np. ze stałą, z miedzią i innymi) wytwarzając na ich powierzchni szczelne warstewki produktów reakcji — fluorków, które izolują dość skutecznie wewnątrz metalu przed atakiem wolnego fluoru.

Wolny fluor jest gazem o zielonkawym zabarwieniu i silnych właściwościach utleniających. Utlenia on nie tylko tlen, tworząc fluorki tlenu, ale również w bezpośrednich reakcjach utlenia niektóre pierwiastki należące do grupy gazów szlachetnych. Fluor jest tzw. pierwiastkiem czystym i występuje na powierzchni skorupy ziemskiej w postaci jednej tylko odmiany izotopowej ^{19}F . Jądro o takim składzie protonowo-neutronowym ma oczywiście spin jądrowy o wartości $\frac{1}{2}$, dzięki czemu położenie rdzeni fluoru, podobnie jak rdzeni wodoru, może być lokalizowane w drobinach bardziej złożonych metodą rezonansu jądrowego.

2.3. Tlen i jego związki

Tlen — pierwiastek o sześcioudodatnim rdzeniu, zbudowanym jedynie z jądra atomowego i 2 elektronów s — ma pod wieloma względami cechy zbliżone do fluoru. Jako pierwiastek bardzo silnie elektroujemny, tlen tworzy przede wszystkim struktury z ośmioma elektronami walencyjnymi, w postaci których występuje w najrozmaitszych układach. Dwuujemne aniony tlenkowe mają większą od swych analogów — anionów fluorkowych — zdolność wiązania protonów i tworzenia drobin: *anionów wodorotlenkowych* OH^- , *wody* H_2O oraz *kationów hydroniowych* H_3O^+ . Mniejszą trwałością odznaczają się drobiny, w których na jeden rdzeń tlenu przypada 7 elektronów walencyjnych; są to *drobiny nad-tlenkowe* O_2^{2-} będące analogami strukturalnymi wolnego fluoru F_2^0 oraz wywodzący się z nich *nadtlenek wodoru* H_2O_2 . W drobinach tlenu o zerowym bilansie ładunku na każdy

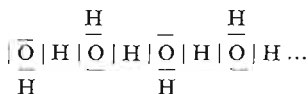
rdzeń przypada 6 elektronów walencyjnych, skutkiem czego pierwiastek ten w stanie wolnym występuje w postaci drobin dwurdzeniowych O_2^0 , związanych wiązaniem podwójnym. Bardziej szczegółowe rozpatrzenie struktury elektronowej tej drobinu metodą orbitali molekularnych $\sigma_b^2\sigma_a^2\pi_b^2\pi_b^{*2}\sigma_b^1\pi_a^1\pi_a^1$ prowadzi do wniosku, iż w jej sferze walencyjnej występują 2 elektrony niesparowane nadające jej moment magnetyczny, odpowiadający dwóm nie-

	6	7	8 e_w
0	$\underline{\underline{O}}^{\times\times}\underline{\underline{O}}^0$	$ \underline{\underline{O}}-\underline{\underline{O}} ^2$	$ \underline{\underline{O}} ^2$
-1		$H \underline{\underline{O}}-\underline{\underline{O}} H^0$	$ \underline{\underline{O}} H^{1-}$
-2			$H \underline{\underline{O}} H^0$
-3			$H \underline{\underline{O}} H^{1+}$ H
e_z			

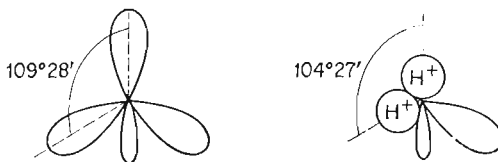
Rys. 2.4. Drobinu tlenu

sparowanym spinom $\underline{\underline{O}}^{\times\times}\underline{\underline{O}}$. Omówione proste drobinu tlenu zostały ujęte klasyfikacyjnie na rys. 2.4.

Najtrwalszymi związkami tlenu są takie, w których występuje on z ośmioma elektronami walencyjnymi. Ze zrozumiałych przyczyn za najważniejszy związek tlenu uznajemy wodę. Woda, występująca w stanie ciekłym pod ciśnieniem 1 atm w zakresie temperatur 0–100°C (a więc w dość szerokim zakresie), podobnie jak fluorowodór asocjuje łącząc się w większe drobinu wiązaniem protonowym:



8 elektronów walencyjnych obsadza 4 zhybryzowane orbitale przy rdzeniu tlenu. Powstała hybryda sp^3 ma strukturę tetraedryczną — 4 orbitale skierowane są ku narożom czworościanu foremnego opisanego na rdzeniu centralnym. W stanie bezprotonowym elektrony tak rozmieszczonych orbitali odpychają się z jednakowymi siłami, co zapewnia pełną symetrię układu. Wprowadzenie protonów w obręb tylko dwóch orbitali narusza równowagę powodując zmniejszenie się sił odpychających między orbitalami protonowanymi, skutkiem czego struktura tetraedryczna zostaje w pewnym stopniu odkształcona. Orbitale protonowane znajdują się nieco bliżej siebie niż pozostałe i kąt między protonami a tlenem będzie mniejszy od kąta utworzonego z dwóch wierzchołków czworościanu i jego środka, wynoszącego 109°28':

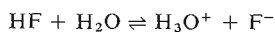


Wiązanie wodór–tlen jest oczywiście dość silnie spolaryzowane w kierunku tlenu (nie tak silnie co prawda jak to miało miejsce w przypadku fluorowodoru, gdyż elektroujemność tlenu jest nieco mniejsza). Polaryzacja wiązań i kąтова struktura wody dobrze tłumaczą znaczny moment dipolowy tej drobin i wywodzącą się stąd dużą stałą dielektryczną ciekłej wody, wynoszącą w temp. 0°C ok. 81.

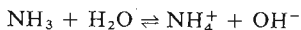
Woda jest zatem rozpuszczalnikiem polarnym, w którym oddziaływania między ładunkami przeciwnie naładowanych jonów są 80 razy mniejsze niż w próżni (w stanie krystalicznym). Stąd też łatwość wyzwalań się jonów z wiązania jonowego — łatwa rozpuszczalność w wodzie wielu związków jonowych, których roztwory są z reguły mocnymi elektrolitami.

Rozpuszczalność w wodzie związków polarnych jest z reguły znaczna, a wiele polarnych cieczy miesza się z wodą we wszystkich stosunkach. Związki niepolarne natomiast rozpuszczają się w wodzie źle. Przykładem związku polarnego jest alkohol metylowy, który miesza się z wodą w każdym stosunku, a przykładem związku niepolarnego jest benzen, którego rozpuszczalność w wodzie jest bardzo mała.

Istotne cechy wody jako rozpuszczalnika wynikają z jej zdolności do wiązania kationów wodorowych i tworzenia naładowanych drobin H_3O^+ , zwanych *kationami hydroniowymi*. Woda ma dzięki temu zdolność do wiązania protonów wchodzących w skład innych drobin, jeśli tylko zostaną one w niej silniej związane. Na przykład po wprowadzeniu fluorowodoru do wody następuje przyłączenie przez wodę protonów wchodzących w skład fluorowodoru:



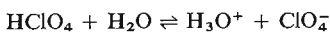
Proces ten jest możliwy dzięki temu, że bardziej spolaryzowane wiązanie fluor–wodór jest słabsze niż mniej spolaryzowane wiązanie tlen–wodór. Reakcja przebiega w niewielkim stopniu i — jak to podawano poprzednio — roztwory wodne fluorowodoru są słabymi kwasami. Przejście jednak chociaż części protonów z otoczenia rdzeni fluoru do otoczenia rdzeni tlenu świadczy o znacznej różnicy w oddziaływaniu tych dwóch pierwiastków na jony wodorowe. Oczywiście, jeśli wprowadzi się do wody drobinę oddziałującą na protony silniej niż woda, to nie ulegną one takiemu rozszczepieniu, a raczej spowodują rozszczepienie drobin wody. Amoniak rozpuszczony w wodzie reaguje z nią w minimalnym stopniu następująco:



Woda i podobne do niej rozpuszczalniki (fluorowodór, amoniak) powodują więc, obok wyzwalań z więzi jonowej soli, specyficzny rodzaj dysocjacji związków zawierających protony. Związki, w których protony są związane słabiej niż w wodzie, dysocjują w roztworach wodnych podobnie jak fluorowodór, a połączenia wiążące protony mocniej — podobnie jak amoniak.

Nie zawsze jest łatwo ocenić, czy protony będą związane mocniej w drobinach H_2O , szczególnie wtedy, gdy mamy do czynienia ze związkami wielopierwiastkowymi o bardziej złożonej budowie. Niewątpliwy wpływ ma tu ładunek $n+$ rdzenia centralnego Z, który może znacznie osłabić wiązanie między wodorem a rdzeniem Y ligandu: $\text{Z}^{n+}\text{Y}^{a-}\text{H}^+$. Im większy jest ten ładunek i większa elektroujemność pierwiastka Z, tym protony są słabiej związane z ligandami. Anionoidy wodorotlenkowe w związkach koordynacyjnych silnie

elektroujemnych pierwiastków na wysokich stopniach utlenienia z łatwością tracą proton na rzecz wody:



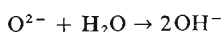
Tego rodzaju reakcji ulegają więc związki o charakterze kwasowym, będące donorami protonów w stosunku do wody. W wyniku procesu otrzymujemy roztwór o odczynie kwaśnym, zawierający jony dodatnie, identyczne z jonami pochodzącymi z autodysocjacji rozpuszczalnika.

Obok dysocjacji kwasowej możliwa jest w roztworach wodnych zasadowa dysocjacja drobin zdolnych do akceptacji protonów, jeżeli związek wprowadzony do wody ma, podobnie jak amoniak, walencyjne dublety elektronowe wiążące protony mocniej niż analogiczne dublety w wodzie. Następuje wówczas zjonizowanie drobin kosztem rozszczepienia drobin wody, jak w przypadku dysocjacji amoniaku. Przykładów tego rodzaju można, oczywiście, przytoczyć wiele.

Autodysocjacja wody, ze względu na jeszcze silniejsze niż we fluorowodorze wiązanie protonów, przebiega jednostopniowo z utworzeniem kationów hydroniowych:



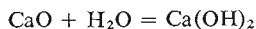
Drugi stopień dysocjacji wody ($\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^+$) jest, przy zastosowaniu najczulszych dzisiaj znanych metod badawczych, niedostrzegalny. Istnienie *anionów tlenkowych* w wodzie jest więc w zasadzie niemożliwe. Reagują one bowiem z drobinami wody tworząc *aniony wodorotlenkowe*:



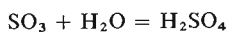
Równowaga tej reakcji jest praktycznie całkowicie przesunięta na korzyść anionów OH^- (ocenia się, że stała równowagi tej reakcji jest większa od 10^{22}).

Reakcje tlenków z wodą polegają właśnie na przekształceniu się anionów czy anionoidów tlenkowych w aniony wodorotlenkowe, przy czym — jak widzimy — z każdego anionu (anionoidu tlenkowego) powstają dwa aniony wodorotlenkowe. Reakcja ta przebiega na ogół tym łatwiej, im większy jest udział wiązania jonowego między anionem tlenkowym a jego partnerem w związku chemicznym. Często jednak już drobiną o nieznacznej polaryzacji wiązania: pierwiastek centralny–tlen, reagują łatwo z wodą, jeśli pierwiastek centralny znajduje się na wysokim stopniu utlenienia i ma wolne, obsadzone jedynie w wyniku polimeryzacji, stany walencyjne, jak np. ma to miejsce w przypadku trójtlenku siarki.

W zależności od stopnia utlenienia pierwiastka centralnego i jego elektroujemności, powstałe w wyniku reakcji anionu tlenkowego z wodą związki mają charakter zasad, gdy stopień utlenienia pierwiastka centralnego i elektroujemność są małe:



lub kwasów, gdy wysoki stopień utlenienia pierwiastka centralnego i jego większa elektroujemność powodują znaczną polaryzację wiązania tlen–wodór i wynikającą stąd łatwość do odszczepiania kationów wodorowych:



Wiele tlenków nie reaguje jednak z wodą łatwo. Można by tu wymienić liczne tlenki na średnich stopniach utlenienia pierwiastków rodzin głównych o niezbyt dużej elektroujemności, np. antymonu (Sb_2O_3), glinu (Al_2O_3), a nawet magnezu (MgO) oraz większość tlenków pierwiastków przejściowych i wewnątrzprzejściowych. Brak zdolności do reakcji

z wodą należy wyjaśnić nie tyle stałym stanem skupienia tych związków, ile charakterem wiązania tlen–pierwiastek centralny. Okazuje się, że łatwo reagują z wodą tlenki zasadowe słabo elektroujemnych pierwiastków na +1 stopniu utlenienia, nieco trudniej reagują z wodą tlenki pierwiastków na +2 stopniu utlenienia. Tlenki pierwiastków na stopniach utlenienia +3, +4 praktycznie z wodą nie reagują, chyba że pierwiastek centralny odznacza się dużą elektroujemnością. Tlenki pierwiastków na wyższych stopniach utlenienia reagują z wodą tym łatwiej, im większa jest elektroujemność pierwiastka.

Wskutek braku ładunku elektrycznego drobiny wody nie występują w powiązaniu koordynacyjnym w drobinach złożonych. Dopiero aniony wodorotlenkowe i aniony tlenkowe wchodzi w skład połączeń koordynacyjnych. Drobiny wody natomiast, ze względu na swój znaczny moment dipolowy, mogą wiązać się siłami dipol–jon, dipol–dipol czy dipol–dipol indukowany z drobinami naładowanymi lub pozbawionymi ładunku, tworząc tzw. *hydraty*. Do ciekawszych połączeń tego rodzaju należą hydraty gazów szlachetnych, np. $\text{Ne}(\text{H}_2\text{O})_6$.

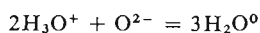
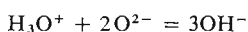
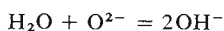
Drobiny wody są natomiast często spotykanymi ligandami w związkach kompleksowych i wchodzi w skład wielu kationów kompleksowych, takich jak np. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Dokonując przeglądu właściwości chemicznych prostych drobin tlenu na –2 stopniu utlenienia stwierdzimy, iż z połączeń zestawionych na rys. 2.4 wybitne cechy kwasowe wykazują drobin H_3O^+ , podczas gdy aniony O^{2-} — jako silne akceptory protonów — są zasadami. Brak zdolności utleniających tych związków (są one pozbawione całkowicie zdolności do wiązania elektronów) oraz brak cech redukcyjnych (tlen należy obok fluoru do najbardziej elektroujemnych pierwiastków i dlatego jego cechy redukcyjne na –2 stopniu utlenienia są minimalne) kierują nasze zainteresowania ku znaczeniu tych drobin w procesach kwasowo-zasadowych.

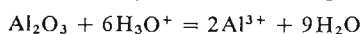
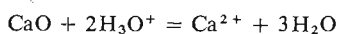
Do najważniejszych reakcji kwasowo-zasadowych należą procesy przebiegające między kationami hydroniowymi a anionami wodorotlenkowymi, prowadzące do otrzymania wody:



Obok tej fundamentalnej reakcji, której znaczenie omówiliśmy w pierwszym tomie podręcznika, wskażemy tu na rzadziej rozpatrywane procesy, w których z dwóch różnych struktur otrzymujemy jeden rodzaj drobin. Z klasyfikacji przedstawionej na rys. 2.4 wynika, iż obok klasycznej *reakcji zobojętniania* są możliwe inne analogiczne reakcje:



Mniejsze znaczenie ma reakcja między kationami hydroniowymi a anionami tlenkowymi, prowadząca do otrzymania wody. Jest ona traktowana jako reakcja zobojętniania tlenków zasadowych lub amfoterycznych mocnymi kwasami:

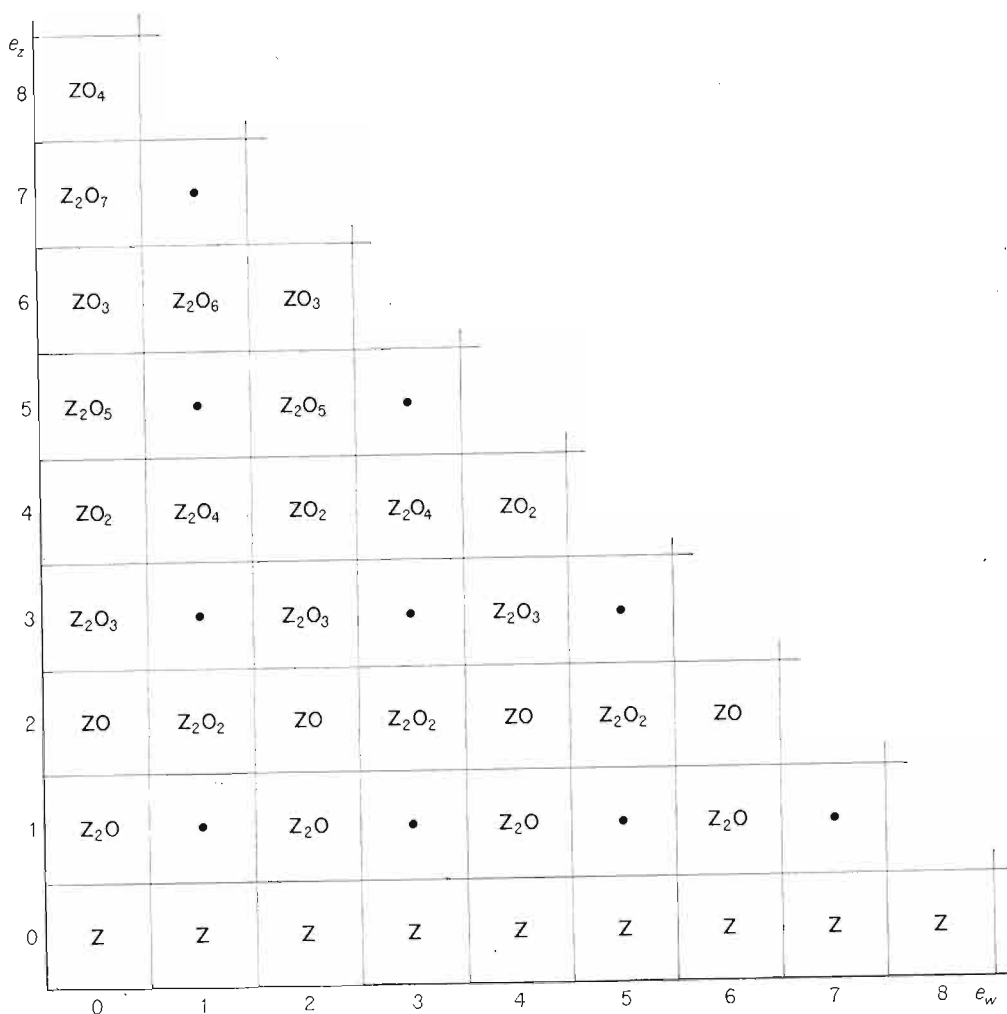


Najmniej poznanym procesem jest niewątpliwie reakcja między kationami hydroniowymi a anionami tlenkowymi, w wyniku której otrzymuje się aniony wodorotlenkowe. Przyczyny należy upatrywać w fakcie, iż już woda reaguje bardzo energicznie z anionami

tlenkowymi, dając aniony wodorotlenkowe. Badanie reakcji między kationami hydro-
niowymi a anionami tlenkowymi należałoby więc prowadzić w środowisku niewodnym.

Aniony wodorotlenkowe i tlenkowe występują w związkach chemicznych o wiązaniu
jonowym: tlenkach i wodorotlenkach pierwiastków słabo elektroujemnych oraz w otocze-
niu koordynacyjnym rdzeni pierwiastków o znacznej elektroujemności. Drobinę tę, sta-
nowiącą bardzo liczną klasę związków tlenowych, będą omawiane szczegółowo przy okazji
przedstawiania związków poszczególnych pierwiastków. Tu jedynie wskażemy na ogólną
klasyfikację prostych drobin tlenowych pierwiastków głównych wyższych okresów, ozna-
czając przez Z elektroujemny pierwiastek rodziny głównej (rys. 2.5).

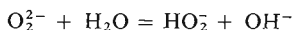
Obok trwałych drobin tlenu z kompletem elektronów walencyjnych zwrócimy uwagę na
dwurdzeniową drobinę O_2^{2-} , która budowę elektronową przypomina wolny fluor F_2 .
Anion nadtlenkowy, podobnie jak anion tlenkowy, może być bezpośrednim elementem
struktury układów makroskopowych, obok odpowiednich przeciwjonów, np. kationów



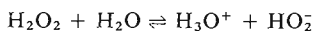
Rys. 2.5. Drobinę tlenowe pierwiastków głównych

sodowych lub wapniowych w nadtlenkach Na_2O_2 , CaO_2 , lub też może być ligandem najczęściej obok anionów tlenkowych, jak to ma miejsce w anionie nadtlenojednosiarczanowym SO_5^{2-} .

Aniony nadtlenkowe wiążą protony nieco słabiej niż woda. Różnica jest jednak stosunkowo niewielka, dzięki czemu nadtlenki w reakcji z wodą tworzą aniony wodoronadtlenkowe i wodorotlenkowe:



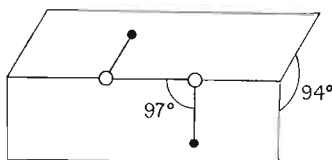
Nadtlenek wodoru rozpuszczony w wodzie dysocjuje:



Iloczyn jonowy dla tej reakcji wynosi ok. 10^{-12} , co w porównaniu z iloczynem jonowym autodysocjacji wody 10^{-14} wskazuje na fakt, iż nadtlenek wodoru jest mocniejszym donorem protonów niż woda.

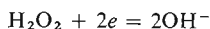
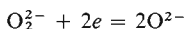
Znaczenie procesów kwasowo-zasadowych w drobinach dwurdzeniowych tlenu z 14 elektronami jest niewielkie w porównaniu z procesami utleniania-redukcji, w których nadtlenki i nadtlenek wodoru mogą występować z reguły jako bardzo silne utleniacze.

Czysty nadtlenek wodoru jest cieczą o większej niż woda lepkości, istniejącą w znacznie szerszym niż woda zakresie temperatur (od $-0,1$ do 150°C). Stała dielektryczna nadtlenku wodoru jest nieco wyższa niż wody i w temp. 25°C wynosi 93. Drobiną nadtlenku wodoru ma strukturę kątową:

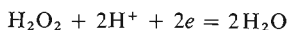


Nadtlenek wodoru jest zasocjowany poprzez mostki protonowe w jeszcze większym stopniu niż woda.

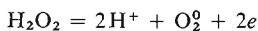
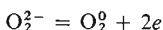
Aniony nadtlenkowe czy nadtlenek wodoru przechodząc w aniony tlenkowe (czy wodę) przekształcają wiele drobin odbierając elektrony, w miejsce których mogą zostać wprowadzone utworzone aniony tlenkowe. Nadtlenki oraz nadtlenek wodoru mogą reagować zarówno w reakcjach red-ox jak i w procesach sprzężonych jako donory anionów tlenkowych, zgodnie z następującą przemianą jednostkową:



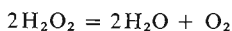
albo:



Względem mocniejszych od siebie utleniaczy nadtlenki i nadtlenek wodoru zachowują się jak reduktory przechodząc w wolny tlen, zgodnie z procesem jednostkowym:

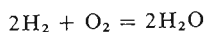


Nadtlenki oraz nadtlenek wodoru ulegają poza tym dość łatwo dysproporcjonacji na tlen i anion tlenkowy bądź wodę:

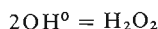


Na podstawie tablicy klasyfikacyjnej połączeń tlenowych (rys. 2.4) stwierdzamy, że aniony nadtlenkowe oraz nadtlenek wodoru można otrzymać albo przez redukcję tlenu O_2 , albo przez utlenianie anionów tlenkowych, albo wreszcie w synproporcjonacji tlenu i anionów tlenkowych. Wszystkie trzy metody są znane i pozwalają na uzyskanie związków nadtlenowych z dobrymi wydajnościami.

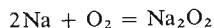
Redukcja tlenu O_2 prowadzi najczęściej poprzez nadtlenki do tlenków. Chodzi więc jedynie o wyodrębnienie pośredniego produktu reakcji. Nagłe oziębienie płomienia palnika tleno-wodorowego (redukcja tlenu wodorem) „zamraża” stany pośrednie procesu:



i pozwala na wykrycie w produktach wcale nie tak bardzo małych ilości nadtlenku wodoru. Jednym ze stadiów pośrednich tego łańcuchowego procesu są rodniki wodorotlenkowe, łączące się z sobą po nagłym oziębieniu:

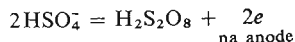


Z dużo lepszą wydajnością uzyskuje się nadtlenki prowadząc redukcję tlenu elektromi faz metalicznych pierwiastków słabo elektroujemnych, a w szczególności litowców oraz berylowców:

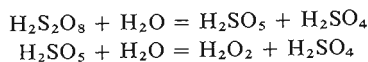


Obydwie te metody jednak nie znajdują technicznego zastosowania. Pierwsza ze względu na minimalną wydajność, druga zaś ze względu na znaczny koszt wytwarzania wolnych litowców i berylowców.

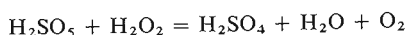
Obecnie znaczenie techniczne mają wyłącznie metody utleniania anionów tlenkowych w procesie elektrolizy na anodzie:



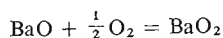
i późniejszej hydrolizy:



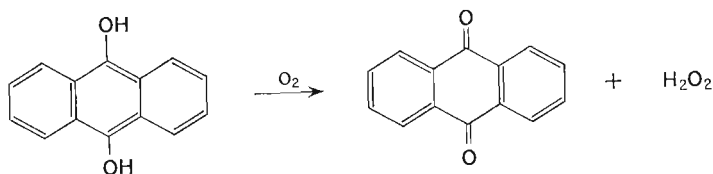
Nadtlenek wodoru musi być szybko oddestylowany pod zmniejszonym ciśnieniem, w przeciwnym bowiem przypadku reaguje on z kwasem nadtlenosiarkowym z wydzieleniem tlenu:



Utlenienie anionów tlenkowych tlenem to synproporcjonacja prowadząca do związków nadtlenowych. Reakcja taka niegdyś była realizowana na skalę techniczną; utleniano w ten sposób tlenek barowy do nadtlenku w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury:



Obecnie jest również stosowana bardzo złożona metoda otrzymywania nadtlenku wodoru, polegająca na utlenianiu pochodnych antrahydrochinonu tlenem, w wyniku czego otrzymuje się odpowiednie antrachinony i nadtlenek wodoru:

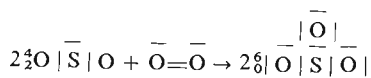


W warunkach znaczniejszego deficytu elektronów w układzie, tj. w sytuacji, gdy na jeden rdzeń tlenu przypada zaledwie 6 elektronów, tlen tworzy łatwo trwale drobiny O_2^0 , które zgodnie z obliczeniem metodą orbitali molekularnych mają 4 dublety elektronowe zrównoważone oraz wiązanie podwójne, w którym dwa elektrony należy uznać za niesparowane. Droбина O_2^0 ma zatem budowę:



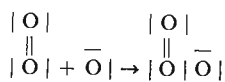
Istnienie w strukturze niesparowanych elektronów tłumaczy dobrze paramagnetyzm tlenu, zarówno w stanie gazowym, ciekłym jak i stałym. Duża energia *dysocjacji homolitycznej*, tj. rozpadu na nienafadowane atomy — rodniki (117 kcal/mol), znacznie większa od energii dysocjacji fluoru F_2^0 (37 kcal/mol) i znacznie mniejsza od energii dysocjacji azotu N_2^0 (225,8 kcal/mol), w której to cząsteczce występuje potrójne wiązanie, wskazuje na istnienie podwójnego wiązania mimo obecności niesparowanych elektronów.

Wolny tlen jest mocnym utleniaczem i łączy się bezpośrednio z wieloma pierwiastkami, a jedynie fluor i chlor przewyższają go w tym względzie. Tłumaczy się to nie tylko większą elektroujemnością fluoru, ale również łatwiejszym do zerwania wiązaniem pojedynczym występującym w drobinach F_2^0 i Cl_2^0 . Tlen jako reagent jest akceptorem elektronów, a powstałe w reakcji aniony tlenkowe mogą wchodzić w miejsce związanych przez tlen dwóch elektronów. Dlatego też tlen jest utleniaczem a jednocześnie donorem anionów tlenkowych (w miejsce zwolnionych dubletów elektronowych), jak to ma miejsce np. przy utlenianiu dwutlenku siarki:



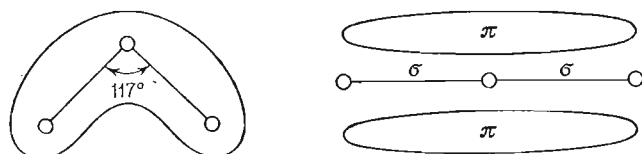
Tlen jest więc reagentem powodującym sprzężony proces typu redac. Dwutlenek siarki bowiem w rozpatrywanej przemianie reaguje jak reduktor i kwas.

W miarę przechodzenia od fluoru do węgla wzrasta zdolność pierwiastków do tworzenia łańcuchów homordzeniowych. Fluor struktur takich nie tworzy, tlen wykazuje zdolność do tworzenia bardzo krótkich drobin łańcuchowych (składających się z 3 lub 4 rdzeni tlenu), azot tworzy łańcuchy nawet ośmiordzeniowe, a węgiel ma nieograniczoną zdolność tworzenia drobin złożonych, w których występują powiązane z sobą rdzenie węgla. Przykładem takiej łańcuchowej drobiny jest odmiana alotropowa wolnego tlenu — *ozon*, który powstaje zawsze wtedy, gdy obok tlenu cząsteczkowego pojawiają się rodniki O^0 . Rodniki takie tworzą się stosunkowo prosto, przy „nieparzystej stechiometrii” i stosunkowo wolnym przebiegu procesu utleniania tlenem bądź też gdy tlen poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, względnie cichym wyładowaniom elektrycznym. Rodniki tlenowe O^0 łączą się łatwo z cząsteczkami tlenu:

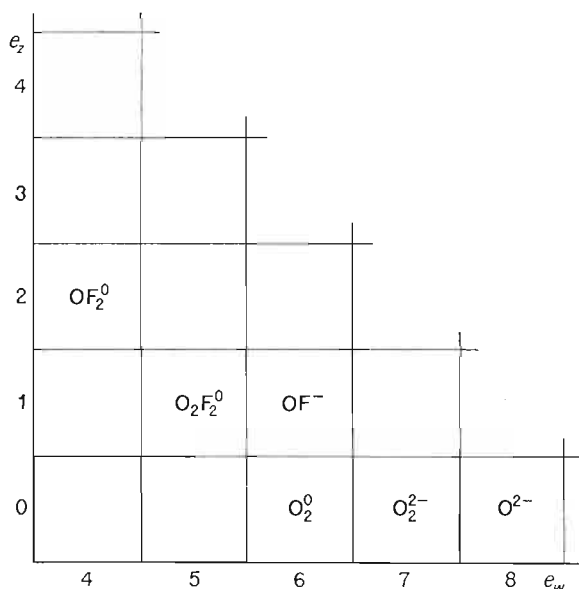


Wiele faktów doświadczalnych wskazuje na to, iż ozon O_3^0 ma budowę kątową ze zdecentralizowanym wiązaniem π . Wskazuje na to długość wiązania wynosząca 1,278 Å, w porównaniu z wiązaniem O—O w nadtlenukach wynoszącym ok. 1,4 Å i podwójnym wiązaniem w O_2^0 wynoszącym 1,21 Å. Za delokalizacją wiązania podwójnego przemawia również

fakt równych odległości między rdzeniami tlenu w drobinie. Strukturę ozonu można więc sobie wyobrazić następująco:

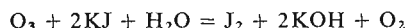


Drobina O_3^0 nie jest jednak trwała. Wiązanie między rdzeniami tlenu jest tu dużo łatwiejsze do zerwania niż w drobinie O_2^0 i dlatego ozon jest znacznie mocniejszym utleniaczem niż wolny tlen. Utlenianie ozonem przebiega dwustopniowo. W pierwszej fazie tworzą się drobiny tlenu, które ewentualnie biorą udział w dalszym utlenianiu. Zdarza się często, że utleniany obiekt reaguje z ozonem, a działanie utleniające tlenu jest już zbyt słabe. Ozon np. utlenia wodne roztwory jodków do wolnego jodu, podczas gdy tlen jest utleniaczem zbyt

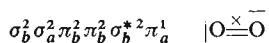


Rys. 2.6. Fluorowe drobiny tlenu

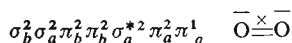
słabym do tego, aby przeprowadzić aniony jodkowe w wolny jod. W takiej sytuacji ozon „utlenia tylko jednym tlenem”:



W warunkach jeszcze większego deficytu elektronów dla tlenu, podczas działania wolnego fluoru z domieszką tlenu na czern platynową, można otrzymać związek o składzie $O_2^+PtF_6^-$, w skład którego wchodzi kationy O_2^+ , których struktura — zgodnie z przewidywaniem — powinna być następująca:



Warto tu może od razu wspomnieć o jednoujemnych anionach O_2^- , które wchodzi w skład tzw. *ponadtlenków*, np. KO_2 . Anion ten winien mieć strukturę:



Jeden niesparowany elektron tłumaczy dobrze paramagnetyzm tego jonu.

Zarówno kation O_2^+ jak i anion O_2^- nie mieszczą się w klasyfikacji drobin prostych przede wszystkim z tego względu, że mają one ułamkowe liczby e_w (5,5 i 6,5). Mają one charakter „zamrożonych” rodników, przy niewątpliwie rodnikowej strukturze są bowiem trwałe w normalnych temperaturach.

Tworzenie takich dość trwałych struktur rodnikowych nie jest cechą jedynie tlenu, jak to wykazemy później, analogiczne struktury spotkamy wśród tlenowych połączeń azotu.

Chemia tlenu jako centrum koordynacji jest bardzo uboga. Jedynymi ligandami, które mogą spełnić warunek większej elektroujemności pierwiastka będącego podstawnikiem koordynacji od pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji w przypadku tlenu są aniony fluorkowe. Udało się otrzymać zaledwie trzy drobinę proste, w których fluor stanowi otoczenie koordynacyjne tlenu. Są to drobin OF_2^0 , $O_2F_2^0$ oraz prosty anion OF^- . Zgodnie z wartościami liczb e_z i e_w tlenu w tych drobinach, można je przedstawić w klasyfikacji fluorowych drobin tlenu (rys. 2.6). Obok tych trzech drobin prostych znane są dwie drobin bardziej złożone, w których występują łańcuchy tlenowe; są to drobin O_3F_2 i O_4F_2 .

Dwufluorek tlenu OF_2 jest trwalszy od fluorku tlenu O_2F_2 , który rozkłada się już powyżej temp. $-50^\circ C$ na tlen i fluor. Anion OF^- , izoster F_2 i O_2^{2-} , występuje m.in. w połączeniach koordynacyjnych jako ligand.

2.4. Azot i jego związki

Pierwiałkiem pierwszego okresu rdzeniowego poprzedzającym tlen jest *azot*, którego rdzeń jest obdarzony pięciოდodatnim ładunkiem. Pierwiałek ten jest mniej elektroujemny zarówno od fluoru jak i od tlenu, należy jednak jeszcze do pierwiałków o znacznej elektroujemności. W związku z tym azot obok najprostszych połączeń homordzeniowych tworzy zarówno drobin, w których stanowi centrum koordynacji otoczone podstawnikami tlenkowymi, wodorotlenkowymi lub fluorkowymi, jak też drobin, w których występuje w otoczeniu koordynacyjnym mniej elektroujemnych pierwiałków.

Porównując pod tym względem azot z omówionymi uprzednio tlenem i fluorem, należy zwrócić uwagę na to, że w miarę zmniejszania się elektroujemności pierwiałków w tym okresie wzrasta różnorodność tworzonych przez nie związków, w których występują one jako centrum koordynacji. Fluor w ogóle nie tworzy tego rodzaju drobin, tlen tworzy kilka drobin, w których występuje jako pierwiałek centralny z fluorem, azot może być otoczony koordynacyjnie ujemnymi podstawnikami fluorkowymi, tlenkowymi i wodorotlenkowymi, a poprzedzający azot pierwiałek węgiel tworzy związki koordynacyjne z anionami fluorkowymi, tlenkowymi i wodorotlenkowymi oraz podstawnikami: azotkowymi N^{3-} , imidkowymi NH^{2-} i amidkowymi NH_2^- .

Różnorodność drobin homordzeniowych oraz wywodzących się z nich drobin protonowanych wzrasta również w tym samym kierunku. Fluor tworzy zaledwie 4 w zasadzie rodzaje drobin: F^- , HF , H_2F^+ i F_2 , tlen tworzy ich już 7: O^{2-} , OH^- , H_2O , H_3O^+ , O_2^{2-} , H_2O_2 i O_2^0 (inne nie wymienione tutaj drobin homordzeniowe mają bądź charakter rodnikowy, bądź nie zalicza się ich do drobin prostych). Azot natomiast tworzy 11 prostych drobin homordzeniowych bezprotonowych i protonowanych, które są zestawione w systemie klasyfikacyjnym przedstawionym na rys. 2.7.

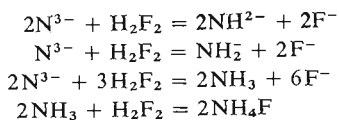
W środowisku redukującym w stosunku do azotu, tj. takim, gdzie obok azotu występują pierwiastki o mniejszej od niego elektroujemności, których elektrony walencyjne mogą być związane przez azot, istnieją jedynie najprostsze jednordzeniowe drobiny N^{3-} , zwane

	5	6	7	8 e_w
0	$ \text{N}\equiv\text{N} ^0$	$ \ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}} ^{2-}$	$ \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}} ^{4-}$	$ \ddot{\text{N}} ^{3-}$
-1		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}=\ddot{\text{N}} \\ \\ \text{H} \end{array}^0$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\ddot{\text{N}} \\ \\ \text{H} \end{array}^{2-}$	$ \ddot{\text{N}}\text{H} ^{2-}$
-2			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{N} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}^0$	$ \ddot{\text{N}}\text{H} ^{1-}$
-3				$\text{H} \ddot{\text{N}}\text{H} ^0$
-4				$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \ddot{\text{N}}\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}^{1+}$
e_z				

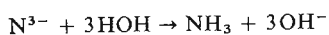
Rys. 2.7. Drobiny azotu

anionami azotkowymi, lub też ich pochodne powstałe wskutek związania przez anion azotkowy odpowiedniej liczby protonów.

Jak to już omówiono w poprzednim paragrafie, anion azotkowy wiąże protony silniej niż fluorkowy i tlenkowy, gdyż wiązanie między azotem i wodorem jest mniej spolaryzowane niż wiązanie między tlenem i wodorem oraz fluorem i wodorem. Dzięki temu aniony azotkowe wchodzące w skład soli — *azotków* (których przykładem może być azotek sodowy Na_3N lub magnezowy Mg_2N_3) protonują się bardzo łatwo nie tylko pod wpływem mocniejszych kwasów, ale już pod działaniem wody, a tym bardziej fluorowodoru:



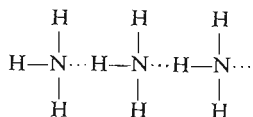
Takie stopniowe prowadzenie procesu jest jednak trudne i mogłoby mieć miejsce tylko w przypadku działania na azotek w stanie stałym gazowym fluorowodorem, przy czym ze względu na trudności dyfuzji w fazie stałej otrzymuje się i w takich warunkach w rezultacie amoniak, który jako gaz opuszcza powierzchnię ciała stałego, odkrywając ją dla dalszego działania fluorowodoru. Kationy soli (azotku) tworzą z anionami fluorkowymi odpowiedni fluorek, który jako ciało stałe pozostaje na powierzchni, nie pokrywając jej jednak szczelnie. Podobnie przebiega reakcja z wodą. Działając na azotek parą wodną, otrzymujemy w końcowym efekcie amoniak w myśl równania reakcji:



Reakcja z wodą zatrzymuje się jednak na utworzeniu anionów OH^- , tlen bowiem wiąże protony silniej niż fluor.

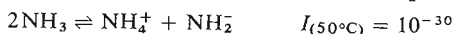
Amoniak w normalnych warunkach jest gazem, gdyż jego moment dipolowy jest mniejszy niż moment dipolowy wody i fluorowodoru. Temperatura wrzenia amoniaku pod normalnym ciśnieniem wynosi $-33,35^{\circ}\text{C}$, krzepnięcia $-77,8^{\circ}\text{C}$. Zakres istnienia ciekłego amoniaku pod normalnym ciśnieniem jest zatem znacznie mniejszy od zakresu istnienia wody i fluorowodoru jako cieczy.

Amoniak w stanie ciekłym jest zasocjowany wskutek tworzenia się między jego drobinami mostków wodorowych:

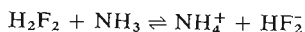


Stała dielektryczna ciekłego amoniaku w pobliżu temperatury wrzenia wynosi ok. 22 (wody ok. 80). Jest ona jednak na tyle wysoka, że i w amoniaku jony soli ulegają wyzwoleniu z więzi jonowej, choć w mniejszym stopniu niż w wodzie i ciekłym fluorowodrze.

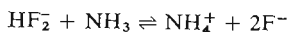
Autodysocjacja amoniaku przebiega w minimalnym stopniu, o wiele rzędów wielkości mniejszym niż autodysocjacja wody. W wyniku tego procesu powstają dwa jony:



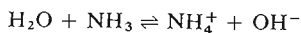
Duża zdolność do wiązania protonów powoduje, iż w ciekłym amoniaku łatwiej dysocjują związki zawierające protony niż w wodzie i fluorowodrze. Fluorowódor np. jest mocniejszym kwasem w roztworze ciekłego amoniaku niż w roztworze wodnym:



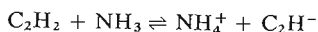
Wyrażna jest również dalsza dysocjacja fluorowodoru przebiegająca też w znaczniejszym stopniu niż w wodzie:



Znaczniejszą kwasowość wykazuje w ciekłym amoniaku także woda:



Interesującym jest fakt, że i niektóre węglowodory nienasycone ulegają, chociaż w niewielkim stopniu, dysocjacji w roztworze ciekłego amoniaku. Słabsze wiązanie protonów w prostych drobinach węgla, w których większa liczba elektronów jest zlokalizowana między czterododatnimi rdzeniami tego pierwiastka, jak to ma miejsce np. w acetylenie $\text{HC}\equiv\text{CH}$, sprzyja elektrolitycznemu rozpadowi w ciekłym amoniaku:

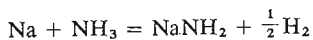


Silne wiązanie protonów w amoniaku i jego stosunkowo znaczny moment dipolowy są przyczynami wyjątkowej cechy tego rozpuszczalnika — zdolności do rozpuszczania metalicznego sodu i innych litowców i berylówców, które z wodą i fluorowodrem reagują niezwykle żywo, wypierając z nich wodór. Bardziej stężone roztwory tych pierwiastków w amoniaku mają połysk metaliczny, a po odparowaniu amoniaku otrzymuje się znów fazę metaliczną. W stanie rozpuszczonym istnieje (między innymi) stan równowagi między elektrycznie obojętnymi atomami litowca lub berylówca, jego jonami i solwatowanymi przez amoniak elektronami:



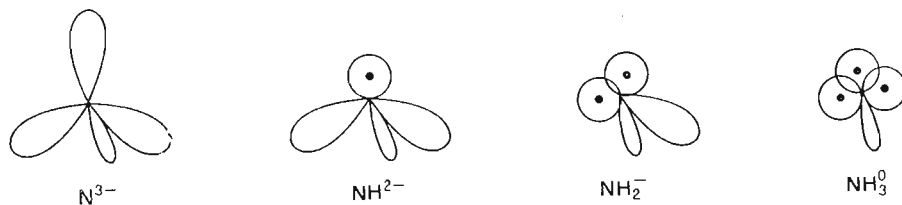
Roztwory te, obok zdolności do przenoszenia ładunków, wykazują cechy redukujące, dzięki czemu znajdują zastosowanie w preparatyce jako bardziej selektywne reduktory niż wolne

metale. Mimo znacznej trwałości roztworów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych w ciekłym amoniaku, sód (niezdysocjowany) redukuje wodór związany z azotem, przechodząc w amidek sodowy:



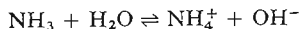
Proces ten zapoczątkowany fotochemicznie jest katalizowany przez sole pierwiastków przejściowych, np. przez chlorek żelazowy FeCl_3 .

Struktura przestrzenna amoniaku wynika z wypełnienia orbitali sp rdzenia azotu czterema parami elektronowymi, z których trzy są podstawione protonami. Zmiany strukturalne zachodzące w miarę stopniowego protonowania anionu azotkowego są więc następujące:



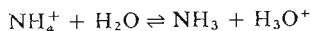
Dokładniejsze badania wskazują, że rdzenie azotu oscylują względem protonów z dużą częstotliwością, rzędu 10^{10} Hz. Zjawisko to ma miejsce niewątpliwie dzięki niewielkiej, wynoszącej zaledwie 0,25 eV barierze energetycznej, rozdzielającej dwa krańcowe położenia azotu.

Amoniak rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze, ulegając w niej dysocjacji w myśl równania:



Równowaga ta jednak w bardzo niewielkim stopniu jest przesunięta na korzyść jonów, a stała równowagi K w normalnych warunkach ciśnienia wynosi ok. 10^{-5} (ściślej $K = 1,81 \cdot 10^{-5}$ w temp. 25°C). Roztwór wodny amoniaku jest zatem słabą zasadą Arrheniusa, w której rolę cząsteczek niezdysocjowanych spełnia amoniak rozpuszczony w wodzie.

Sole wywodzące się z tej zasady — sole amonowe — ulegają więc hydrolizie wskutek tego, że jony amonowe, choć w ograniczonym stopniu, reagują z wodą odtwarzając amoniak i kationy hydroniowe:



Stała równowagi tej reakcji wynosi $5,5 \cdot 10^{-10}$ w temp. 25°C . Stąd też sole amonowe mocnych kwasów wykazują w roztworach wodnych odczyn słabo kwaśny.

Kation amonowy w związkach przypomina kation potasowy. Sole amonowe są dość łatwo rozpuszczalne w wodzie, podobnie jak i sole potasowe, a nieliczne, jak np. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ i K_2PtCl_6 , rozpuszczają się trudno. Ważną cechą soli amonowych jest łatwość, z jaką sublimują i dysocjują termicznie (rozkład homolityczny na elementy elektrycznie obojętne, w odróżnieniu od rozpadu heterolitycznego na naładowane elementy struktury). W temperaturze ok. 300°C np. chlorek amonowy ulega rozpadowi na amoniak i chlorowodór w procesie endotermicznym:



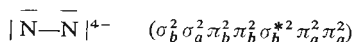
Warto podkreślić, że sole amonowe, zgodnie z rozpuszczalnikową definicją kwasów i zasad, są w roztworze wodnym czy w roztworze fluorowodorowym solami, przechodzą

bowiem do roztworu w postaci innych jonów niż jony powstające z autodysocjacji rozpuszczalników. Natomiast w ciekłym amoniaku sole amonowe są kwasami ze względu na występujące w nich kationy NH_4^+ identyczne z jonami dodatnimi, pochodzącymi z autodysocjacji. Zasadami w ciekłym amoniaku są oczywiście w pierwszym rzędzie amidki, jak np. NaNH_2 , a cechy silnych zasad mają również imidki i azotki (podobnie jak w wodzie tlenki o budowie jonowej).

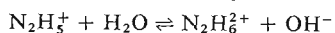
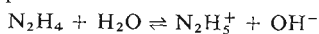
Amidkami i imidkami nazywamy jedynie te połączenia anionu NH_2^- i NH^{2-} , w których udział wiązania jonowego jest bardzo wyraźny, a więc przede wszystkim związki typu soli z kationami litowców i berylówców. Podobnie i do *azotków* zaliczamy jedynie związki jonowe z anionem azotkowym. Drobiny te mogą być jednak również podstawnikami koordynacji. Odpowiednie związki noszą wówczas nazwę *amin*, *imin* lub *połączeń azotowych*.

Amoniak, mający zerowy bilans ładunku, nie może być podstawnikiem koordynacji przy pierwiastkach silniej elektroujemnych, łatwo natomiast kompleksuje przy jonach pierwiastków przejściowych, tworząc jony kompleksowe, jak np. kation czteroamminomiedziowy $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Przy niewielkim deficycie elektronów azot nie jest już zdolny do tworzenia drobin jednordzeniowych z wypełnionymi orbitalami *sp*. Gdy na 1 rdzeń azotu przypada jedynie 7 elektronów, powstaje drobina dwurdzeniowa o budowie analogicznej do wolnego fluoru i anionu nadtlennkowego:

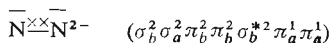


Drobina ta w stanie bezprotonowym nie została jednak otrzymana. Dobrze natomiast zostały poznane drobin y protonowane N_2H_4^0 , będące jedynymi elementami budowy związku chemicznego zwanego *hydrazyną*. Hydrazyna w warunkach normalnych jest cieczą w zakresie temperatur 2–114°C. Stała dielektryczna hydrazyny jest znaczna i wynosi ok. 50. Wodne roztwory hydrazyny mają odczyn zasadowy, hydrazyna bowiem, podobnie jak i amoniak, wiąże protony z wody. W odróżnieniu od amoniaku jest ona zasadą słabszą i „dysocjuje” w wodzie dwustopniowo:



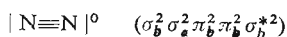
W tym przypadku, podobnie jak w przypadku dysocjacji amoniaku w wodzie, rolę cząsteczek niezdisocjowanych hydrazyny jako słabej zasady spełnia hydrazyna rozpuszczona w wodzie. Obok hydratu (wodzianu) hydrazyny (wodorotlenku hydrazyny) znane są jej sole, których przykładem może być siarczan hydrazyny $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Dwuimid jest kolejną drobiną prostą o większym od hydrazyny deficycie elektronów. Jest on analogiem elektronowym cząsteczki tlenu O_2 i ma następującą budowę elektronową:



Dwuujemna drobina bezprotonowa N_2^{2-} nie została poznana, a sam dwuimid nie należy do związków trwałych i do niedawna wysuwano jeszcze wątpliwości odnośnie jego istnienia.

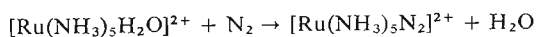
Ostatnią trwałą drobiną szeregu prostych drobin homordzeniowych azotu jest drobina N_2^0 z potrójnym wiązaniem. Jej struktura elektronowa może być obliczona metodą orbitali molekularnych, podobnie jak i struktury innych drobin homodwurdzeniowych w tym okresie:



Drobiny N_2 tworzą w normalnych warunkach gazowe zbiory makroskopowe o temperaturze wrzenia wynoszącej 77,3 K. Ciekły azot istnieje w niewielkim zakresie temperatur i krzepnie już w temp. 63,1 K.

Drobiny wolnego azotu powiązane wiązaniem potrójnym, jako elektrycznie obojętne, nie mogą być podstawnikami koordynacji. Jak się jednak okazuje, mogą one tworzyć otoczenie ligandowe związku kompleksowego. Tak zwane *kompleksy π z azotem* wzbudzają ostatnimi czasy ogromne zainteresowanie.

Azot N_2^0 wchodzący w skład powietrza jest podstawowym substratem do otrzymywania innych związków azotu, a przede wszystkim amoniaku i kwasu azotowego, które są substratami do dalszych syntez. Drobiny N_2^0 są jednak chemicznie dość biernie. Energia dysocjacji drobin N_2^0 jest znaczna. Na rozbić jednego mola N_2^0 na rodniki (atomy azotu) należy dostarczyć 225,8 kcal. Skompleksowany azot jest bardziej reaktywny i dlatego upatruje się w wiązaniu azotu atmosferycznego w kompleks możliwości poważnego uproszczenia syntezy związków azotowych. Przykładem kompleksowego połączenia z ligandami N_2^0 może być:



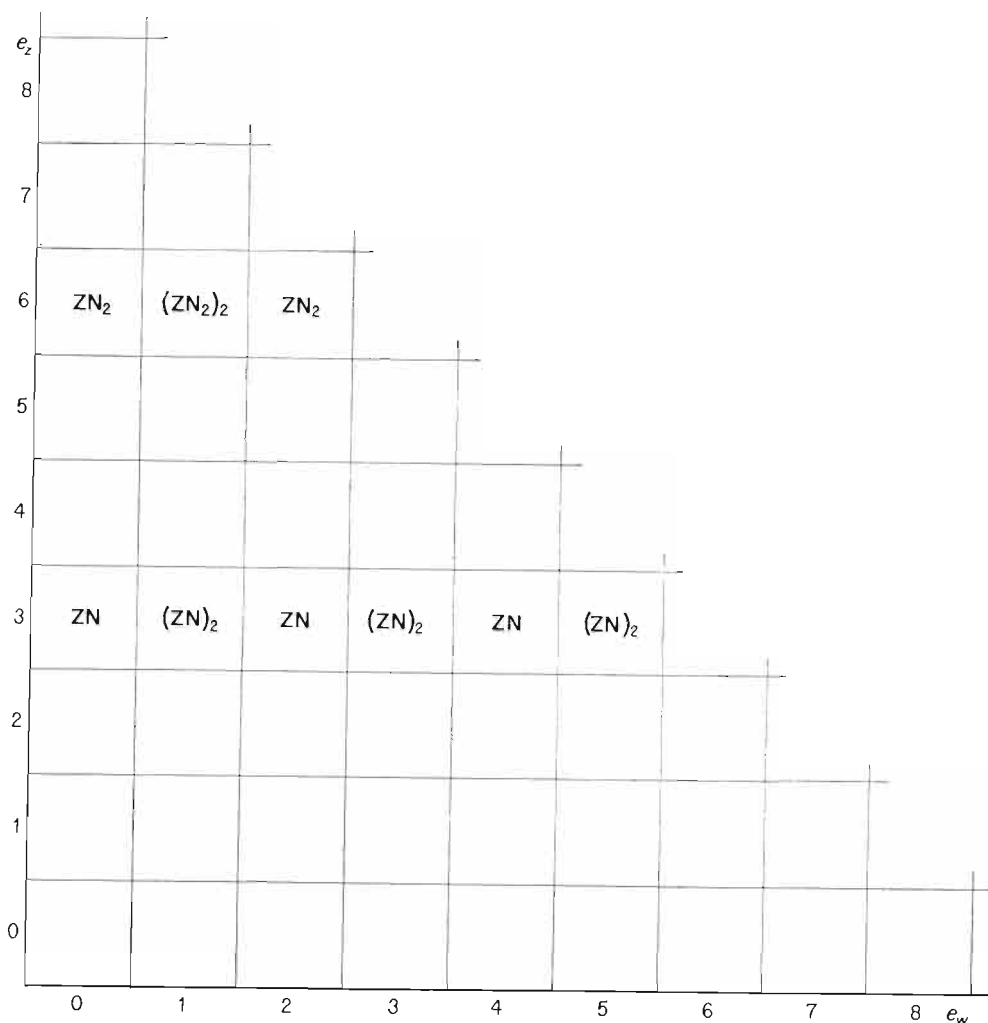
Azot jako pierwiastek o mniejszej elektroujemności niż tlen i fluor tworzy zarówno związki, w których występuje w otoczeniu koordynacyjnym, jak i związki, w których jest centrum koordynacji.

Związki koordynacyjne z azotem jako ligandem stanowią obszerną klasę połączeń. Podobnie jak mówi się o związkach fluorowych czy tlenowych różnych pierwiastków, tak mówi się również o połączeniach z azotem. Różnorodność ligandów, które tworzy azot, jest nieco większa niż w przypadku tlenu i fluoru. Rozpatrując jedynie drobiny jednordzeniowe stwierdzimy, że w przypadku fluoru podstawnikiem koordynacji mógł być tylko anionoid fluorkowy F^- . W przypadku tlenu natomiast anionoidy tlenkowe i wodorotlenkowe. Ze względu na większy ładunek ujemny jednordzeniowej drobinie azotu z kompletem elektronów *sp*, w otoczeniu koordynacyjnym mogą pojawić się 3 typy podstawników, a to *anionoidy azotkowe* N^{3-} , *imidkowe* NH^{2-} i *amidkowe* NH_2^- .

Na rysunku 2.8 zestawiono w tablicy klasyfikacyjnej drobiny azotowe w ich rzucie bezprotonowym. Warto zauważyć, że liczba klasyfikacyjnych pól nie obsadzonych drobinami azotu jest większa niż w przypadku drobin tlenowych. Znaczne luki w zakresie danych eksperymentalnych dotyczących struktury uniemożliwiają w tej chwili dokładne precyzowanie zasad wykluczania możliwości istnienia drobin opisanych pewnymi wartościami e_z i e_w . Należy jednak przypuszczać, że w trwałych prostych drobinach azotowych liczby e_z mogą przybierać przede wszystkim wartości będące wielokrotnościami liczby 3. Znamy jednak wiele związków, zwłaszcza o $e_w = 0$, których skład stechiometryczny wskazuje na istnienie drobin o wszystkich możliwych wartościach liczby e_z . Drobiny azotowe, podobnie jak tlenowe i fluorowe, będziemy omawiać przy rozpatrywaniu chemii poszczególnych pierwiastków.

Dużo węższą klasę związków stanowią połączenia koordynacyjne azotu z podstawnikami fluorkowymi, wodorotlenkowymi i tlenkowymi. W pierwszym rzędzie omówimy właściwości tych ostatnich.

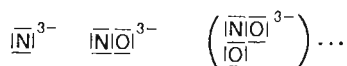
Tlenowe i wodorotlenowe drobiny azotu w ich rzucie bezprotonowym zostały ujęte w klasyfikacji przedstawionej na rys. 2.9. Sumaryczne wzory tych połączeń mogą być łatwo wyprowadzone z drobin beztlenowych formalnym przejściem typu oxbas tj. przez zastę-



Rys. 2.8. Drobiny azotowe pierwiastków głównych

powanie par elektronowych w strukturze beztlenowej dwuujemnymi podstawnikami tlenkowymi. Przy takiej operacji nie ulega więc zmianie sumaryczny ładunek drobin.

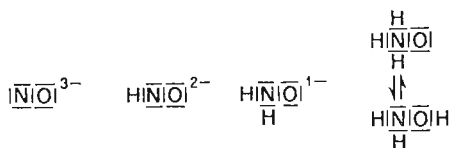
Biorąc za podstawę drobinę N^{3-} , wywiedziemy z niej w ten sposób drobinę NO^{3-} , NO_2^{3-} itd.:



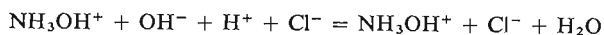
Spośród możliwych tu struktur tylko pierwsza jest trwała, ale w postaci drobin protonowanej — *hydroksyloaminy* o składzie NH_3O (NH_2OH).

Przewidzenie struktury drobin protonowanej, proste w przypadku drobin homordzeniowych, komplikuje się nieco wtedy, gdy w skład rozpatrywanej drobin wchodzi rdzenie różnych pierwiastków. Protony umieszczają się oczywiście tam, gdzie zostaną mocniej

czysto elektrostatycznych. W przypadku drobiny NO_3^- pierwszy i drugi proton zostaną związane przez azot. Następny natomiast proton może być związany albo przez azot, albo przez tlen. Stąd w hydroksyloaminie występują dwie znajdujące się w dynamicznej równowadze odmiany strukturalne:


$$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$$

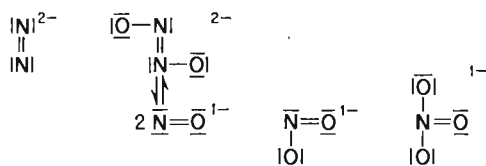
Działanie kwasami na wodne roztwory hydroksyloaminy prowadzi do otrzymania jej soli, które są znacznie od niej trwalsze:



Obok chlorku hydroksyloaminy poznano wiele innych soli, a w szczególności siarczan hydroksyloaminy $2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; w takiej postaci znajduje się hydroksyloamina w handlu.

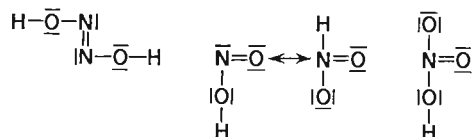
Nie otrzymano dotychczas tlenowych drobin azotu, które można by było wyprowadzić z następnej struktury homordzeniowej tego pierwiastka — rzutu bezprotonowego hydrazyny, mimo że analogiczne drobinę węgla są trwałe i zostały dobrze poznane. Ostatnio co prawda udało się zidentyfikować spektralnie indywiduum o składzie H_2NO będące rodnikiem wywodzącym się z drobin $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, która jest pochodną hydrazyny w takim sensie, jak hydroksyloamina H_3NO jest pochodną amoniaku.

Kolejną strukturą, którą weźmiemy pod uwagę, będzie rzut bezprotonowy dwuimidu N_2^{2-} . Drobiną ta — jak wiadomo — ma wiązanie podwójne. Ponieważ i tlen wykazuje tendencje do tworzenia wiązań wielokrotnych z innymi pierwiastkami omawianego okresu, wywód drobin koordynacyjnych komplikuje się nieco w tym sensie, że drobin tlenowe azotu o $e_z + e_w = 6$, szczególnie przy wyższych wartościach e_z , mają jednordzeniowe centrum koordynacji:



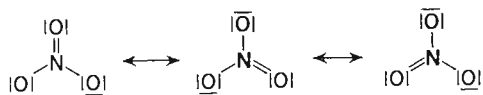
Jedynie pierwszy w omawianym szeregu połączeń — *anion podazotynowy* — ma dwurdzeniowe centrum koordynacji. Struktura ta jednak znajduje się niewątpliwie w równowadze z drobinami NO^- . *Aniony azotynowy* NO_2^- i *azotanowy* NO_3^- zawierają już jedynie jeden rdzeń azotu w pozycji centralnej.

Wszystkie rzuty bezprotonowe tlenowych drobin azotu w linii $e_z + e_w = 6$ są znane i występują w solach kwasów podazotawego, azotawego i azotowego. Nieco mniej trwałymi natomiast są kwasy, które powstają wskutek związania kationów wodorowych. Przy rozważaniu sposobów związania protonów należy wziąć pod uwagę, że (jak stwierdzono dość wiadczaźnie na podstawie rozpatrzenia wielu różnych struktur) protony nie lokują się przy rdzeniach związanych wiązaniem wielokrotnym, a jedynie przy rdzeniach połączonych wiązaniem pojedynczym. Kiedy natomiast pojawia się większa różnorodność możliwości związania protonu w różnych pozycjach, lokują się one zgodnie z zasadą mniejszej polaryzacji wiązania, o której była mowa przy dyskusji struktury hydroksyloaminy. Często powstają w takim przypadku *odmiany tautomeryczne*, będące z sobą w stanie równowagi:



Mimo iż jeden z rdzeni tlenu jest związany w anionie azotynowym i azotanowym wiązaniem podwójnym a pozostałe pojedynczym, wszystkie podstawniki koordynacji są w obydwu

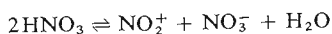
anionach równocenne. Tłumaczy się to swoistą delokalizacją wiązania π , które oscyluje między poszczególnymi podstawnikami. Wyrażano to założeniem istnienia [tzw. *struktur rezonansowych*] będących z sobą w równowadze:



Dopiero związanie protonu wyróżnia jeden z podstawników, wpływając przede wszystkim na zwiększenie jego odległości od centrum koordynacji. W pełni symetryczny anion azotanowy ulega odkształceniu po przyłączeniu protonu:

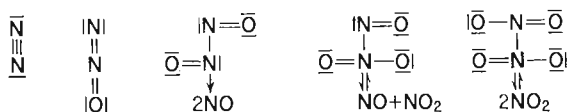


Kwas azotawy w stanie czystym nie został otrzymany, kwas azotowy natomiast jest cieczą krzepnącą w temp. $-41,5^\circ\text{C}$, a wrzącą w temp. 84°C . Ulega on daleko posuniętej autodysocjacji przebiegającej według schematu:

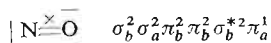


Sole tlenowych kwasów azotu są trwałe i dobrze rozpuszczalne w polarnych rozpuszczalnikach, a w szczególności w wodzie.

Elektroobojętne tlenowe drobinny azotu to drobinny dające się wyprowadzić formalnie z wolnego azotu N_2 , rozmieszczone w klasyfikacji na prostej $e_z + e_w = 5$ (wartość ładunku rdzenia azotu). Ogólnie tlenki obsadzają w klasyfikacji pola o $e_z + e_w = e_0$, gdzie e_0 jest ładunkiem rdzenia centralnego. Wywód wzorów elektronowych pozbawionych ładunku tlenowych drobin azotu, z uwzględnieniem tendencji do tworzenia wiązań podwójnych przez tlen oraz małej trwałości mostków tlenowych w drobinach tego okresu, przedstawia się następująco:



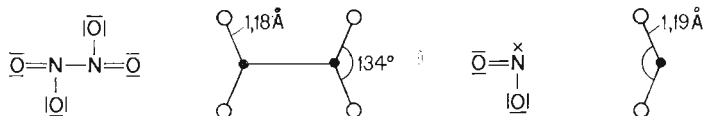
Przedstawione tlenki mają podwójne centrum koordynacji. Okazuje się jednak, że wyprowadzone struktury są często trwałe jedynie w bardzo obniżonej temperaturze (jak np. N_2O_2). W temperaturach wyższych natomiast trwałością odznaczają się struktury rodnikowe, z nieparzystymi często liczbami elektronów w sferze walencyjnej. Dotyczy to przede wszystkim tlenku azotu, który tylko w bardzo niskich temperaturach i w stanie stałym jest zbimeryzowany w postaci N_2O_2 . W stanie gazowym natomiast występuje zawsze jako NO o strukturze dającej się obliczyć metodą orbitali molekularnych:



Tlenek o składzie N_2O_3 istnieje również tylko w niskich temperaturach i w stanie stałym. W stanie gazowym jest w znacznej mierze zdysocjowany na NO i NO_2 .

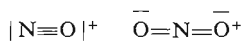
Jedynie N_2O_4 istnieje rzeczywiście w stanie gazowym w zwykłych temperaturach. Jednak i on jest w równowadze z monomerem NO_2 . W temperaturze topnienia ($-11^\circ C$) N_2O_4 nie zawiera prawie wcale domieszki w postaci NO_2 , w temp. $140^\circ C$ natomiast dysocjacja N_2O_4 na monomery NO_2 jest całkowita.

Monomeryczna drobina NO_2 różni się od N_2O_4 zabarwieniem i momentem magnetycznym (NO_2 jest ciemnobrunatny i paramagnetyczny). Układ makroskopowy zbudowany z drobin N_2O_4 jest natomiast bezbarwny, a same drobin są pozbawione momentu magnetycznego. Struktury elektronowe i przestrzenne tych drobin są następujące:



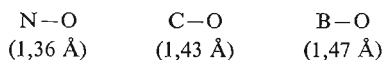
Ostatni z tlenków N_2O_5 ma inną strukturę — kationowo-anionową: $NO_2^+ \cdot NO_3^-$ i dlatego nie został wpisany w pozycji $e_z = 5$, $e_w = 0$.

Obok wymienionych drobin, ujemnych i elektrycznie obojętnych, znajdziemy jeszcze w układzie klasyfikacyjnym dwie drobin o dodatnim bilansie ładunku. Odpowiadająca im drobina beztlenowa N^+ , która powinna leżeć bezpośrednio za N_2^0 , nie została otrzymana. Kationy nitroniowy NO_2^+ i nitrozyłowy NO^+ występują w wielu połączeniach i mają następujące struktury elektronowe:



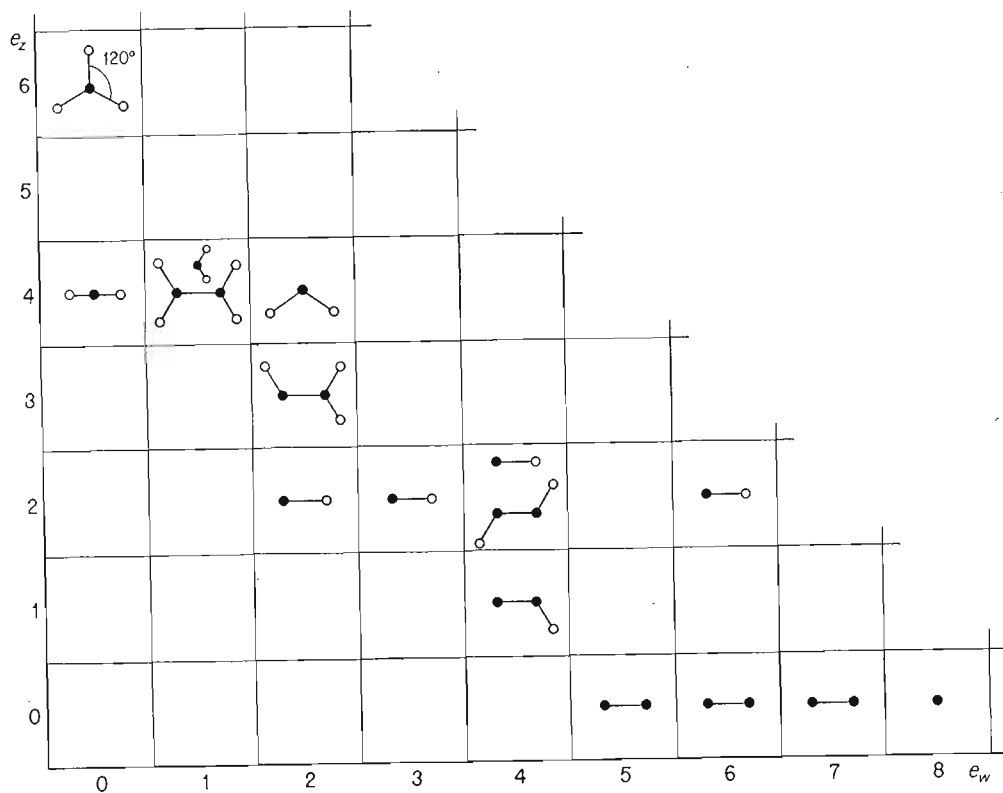
Należy tu podkreślić, że pięciotlenek azotu N_2O_5 jest azotanem nitroniowym $NO_2^+ \cdot NO_3^-$. Z innych połączeń tych kationów można wymienić ich nadchlorany: NO_2ClO_4 i $NOCIO_4$.

Struktury przestrzenne bezprotonowych rzutów drobin tlenowych azotu są płaskie i wywodzą się z płaskiej trójkątnej struktury anionu azotanowego. Zostały one zestawione na rys. 2.10. Łatwo tu zauważyć prawidłowości zmian budowy przestrzennej przy przejściu od drobin do drobin, zwłaszcza w liniach o $e_z + e_w = \text{const}$. Te przestrzenne struktury są w sensie ogólnym (pomijając odległości między rdzeniami) wspólne dla wszystkich drobin tlenowych w danym okresie. W przypadku tlenowych drobin azotu, węgla i boru struktury anionów: azotanowego NO_3^- , węglanowego CO_3^{2-} i boranowego BO_3^{3-} opisanych tymi samymi wartościami $e_z = 6$ i $e_w = 0$, są płasko-symetryczne typu trójkąta foremnego. Odległości międzyatomowe natomiast zmieniają się, ale w sposób „monotoniczny”:

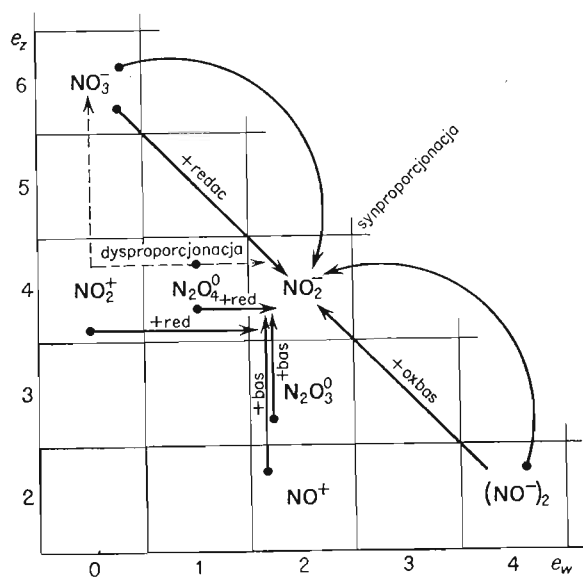


Klasyfikacja rzutów bezprotonowych tlenowych drobin azotu, przedstawiona na rys. 2.8, dostarcza informacji o metodach otrzymywania oraz właściwościach chemicznych klasyfikowanych połączeń. Można bowiem z jednej strony ustalić typ reakcji, który od różnych substratów prowadzi do syntetyzowanego związku, a z drugiej strony przewidzieć możliwości udziału związku w procesach chemicznych.

Rozpatrzmy pierwsze z poruszonych zagadnień na przykładzie syntezy anionu azotowego NO_2^- . Załóżmy, że drobinę tę chcemy otrzymać z drobin stanowiących jej bezpośrednie otoczenie klasyfikacyjne, a więc z drobin, które mają możliwie najwięcej elementów strukturalnych syntetyzowanego związku.

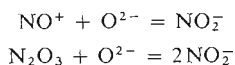


Rys. 2.10. Struktury przestrzenne tlenowych drobin azotu

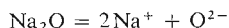


Rys. 2.11. Metody syntezy jonu azotynowego

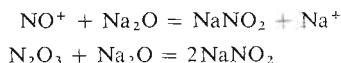
Na rysunku 2.11 zestawiono bezpośrednie otoczenie klasyfikacyjne anionu azotynowego, oznaczając strzałkami przejścia prowadzące od różnych drobin, traktowanych jako substraty główne, do anionu NO_2^- . Zgodnie z jednolitą teorią kwasów i zasad oraz utlenia-czy i reduktorów wszystkie wskazane przemiany przekształcania różnych drobin w anion azotynowy są prostymi pojedynczymi przejściami, łatwymi do zdefiniowania w świetle jednolitej teorii. Omówmy krótko wskazane w klasyfikacji metody syntezy NO_2^- . Jeśli za substrat główny uznamy kation nitrozyłowy NO^+ lub też trójtlenek dwuazotu N_2O_3 , to na podstawie klasyfikacji stwierdzimy, że podczas przekształcania tych drobin w anion azotynowy wzrasta liczba e_z , a zatem drobinę przekształcą się w anion azotynowy reagując jak kwasy jonotropowe, wiążące odpowiednią liczbę anionów tlenkowych:



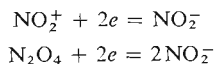
Aby dokonać tego rodzaju przekształcenia, należy oczywiście podzielać odpowiednio mocną zasadą jonotropową, która dostarczy anionów tlenkowych. Zasadą taką może być np. tlenek sodowy:



Pełne równanie przemiany będzie więc miało postać:



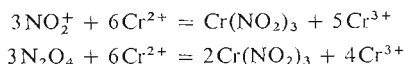
W innym procesie przekształci się w anion azotynowy kation nitroniowy lub N_2O_4 . W przemianie tej zmieni się jedynie wartość liczby e_w , która ulegnie zwiększeniu. Drobinę NO_2^+ i N_2O_4 aby przekształcić się w NO_2^- muszą reagować jak utleniacze wiążące odpowiednią liczbę elektronów:



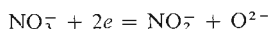
Aby przeprowadzić ten proces należy więc dobrać odpowiedni reduktor. Bardzo silne właściwości redukujące mają sole chromawe Cr^{2+} , przechodzące w sole chromowe:



Pełne równanie reakcji będzie się więc przedstawiać następująco:



Anion azotynowy można również otrzymać z anionu azotanowego w procesie, w którym NO_3^- reaguje w reakcji sprzężonej jako utleniacz i zasada, uwalniając 2 aniony tlenkowe i wiążąc w to miejsce 2 elektrony:



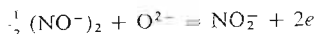
Dobranie odpowiedniego reagenta jest jednak w tym przypadku trudniejsze. Winien to być oczywiście związek, który z anionami azotanowymi reaguje jak reduktor i sprzężony kwas, wiążąc odpowiednią liczbę anionów tlenkowych, a uwalniając elektrony. Nie może on jednak być zbyt mocnym utleniaczem, gdyż mógłby przekształcić anion azotanowy w $(\text{NO}^-)_2$. Właściwym reagentem okazuje się dla takiego przekształcenia anion siarczynowy przechodzący w SO_4^{2-} :



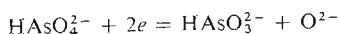
A zatem:



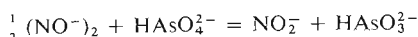
Anion azotynowy można również otrzymać z podazotynu, który reagując jak sprzężony reduktor i kwas może utworzyć NO_2^- :



I w tym przypadku sprzężony utleniacz i zasada muszą być tak dobrane, aby zaplanowana reakcja zatrzymała się na anionie azotynowym i nie przebiegła dalej do utworzenia anionu azotanowego. Można by zaproponować jako utleniacz i zasadę jonotropową anion arsenianowy AsO_4^{3-} lub wodorooarsenianowy HAsO_4^{2-} :



Równanie reakcji będzie więc następujące:

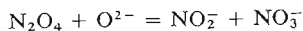


Warto zauważyć, że przemieszczenie się reagenta w klasyfikacji jest akurat odwrotne do przekształcenia się substratu głównego. Przedstawiono to na rys. 2.12.

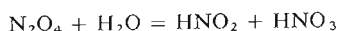
Obok omówionych prostych przejść prowadzących do otrzymania anionu azotynowego z różnych drobin pod działaniem różnych reagentów, należy rozważyć jeszcze możliwości otrzymania związku w reakcjach „bezreagentowych”, którymi są przemiany dys- i synproporcjonacji. Jak wynika z rozmieszczenia drobin na rys. 2.11, anion azotynowy można otrzymać z synproporcjonacji azotanów i podazotanów:



Możliwe jest również uzyskanie anionów azotynowych przez dysproporcjonację N_2O_4 . Wyraźną zdolność do tego typu przemian mają drobinę opisane nieparzystymi wartościami liczby e_w i to nie tylko azotu, ale wszystkich w ogóle pierwiastków. W obecności donorów anionów tlenkowych drobinę tlenkową różnych pierwiastków o nieparzystym e_w ulegają przekształceniu w dwie nowe drobinę o mniejszej i większej parzystej wartości e_w , przy czym liczba e_z utworzonej drobinę o mniejszej wartości e_w jest o 2 większa. W obecności donorów anionów tlenkowych N_2O_4 przekształca się w anion azotanowy i azotynowy:

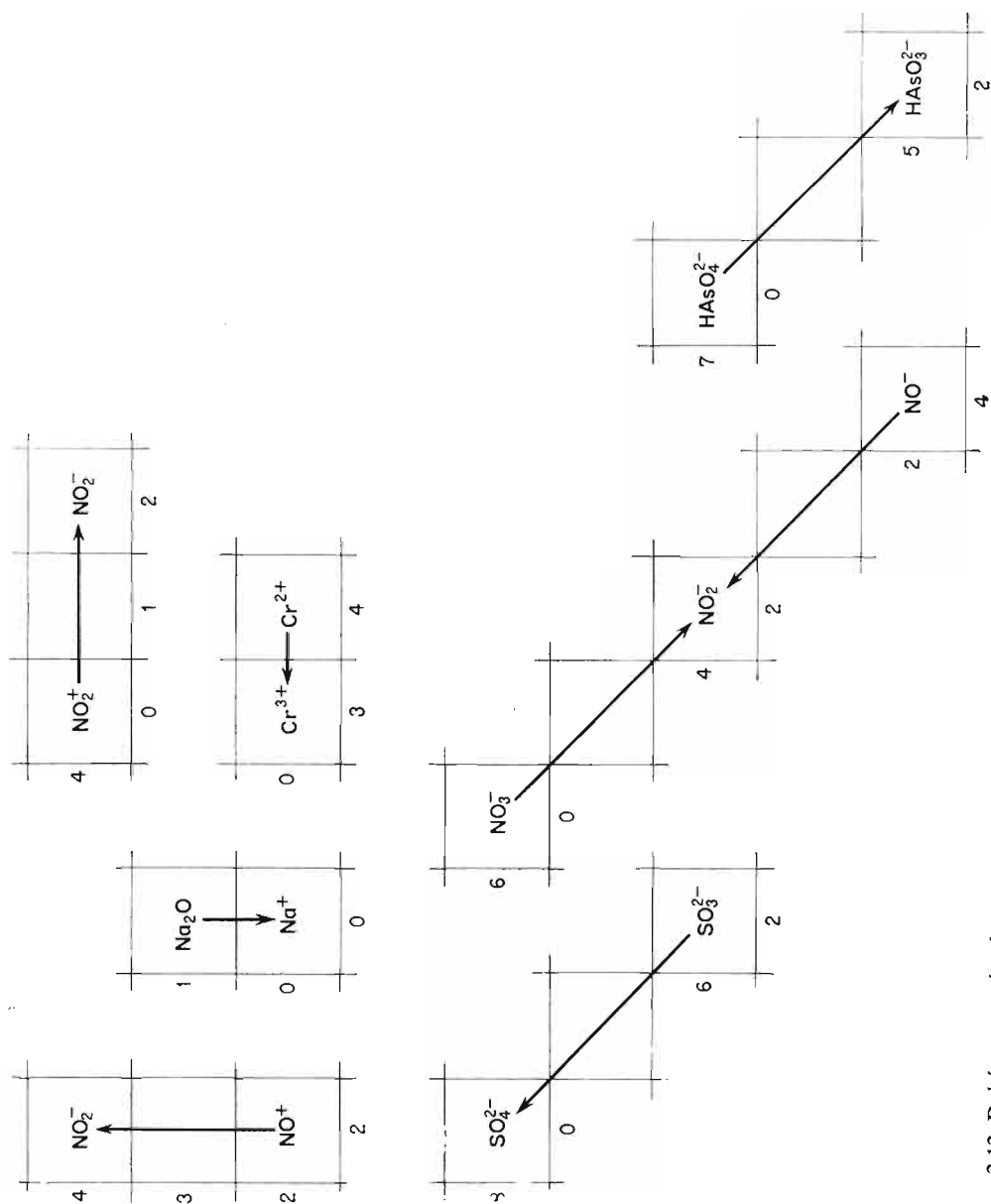


Dysproporcjonacja tego typu przebiega szczególnie łatwo pod wpływem wody:



W procesie dysproporcjonacji — jak widzimy — obok produktu pożądanego otrzymujemy równomolową ilość innego produktu. Reakcję dysproporcjonacji N_2O_4 zaznaczono na rys. 2.11 strzałkami linią przerywaną.

Należy jednak podkreślić, że z tablicy klasyfikacyjnej wynikają jedynie możliwości otrzymania związku chemicznego różnymi metodami oraz charakter reagenta, który należy zastosować w celu pożądanego przekształcenia struktury substratu głównego. Układ zmienionych niezależnych bowiem, jakim jest przedstawiona klasyfikacja, nie zawiera żadnych informacji o tym, jak mocnymi kwasami czy zasadami, reduktorami czy utleniaczami są rozmieszczone w nim drobinę. Dopiero poprowadzenie prostopadłej do układu osi współrzędnych, na której można odkładać wyrażone liczbowo cechy tych drobin jako wartości funkcji, pozwala na w miarę dokładne dobranie reagentów. Układ nie zawiera również



Rys. 2.12. Dobór reagentów do syntezy azotynów

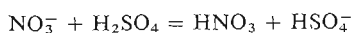
żadnych informacji o strukturze fazowej mieszaniny substratów oraz szybkości procesów jak i równowagi, do której dochodzą. Uzyskujemy z niego przede wszystkim niezbędną pierwszą informację najogólniejszego charakteru o możliwościach teoretycznych syntezy wybranego związku.

Jak zobaczymy później, jakościowy dobór odpowiednich reagentów jest możliwy po określeniu prawidłowości zmian cech drobin pierwiastków, przy uwzględnieniu ich następstwa w układzie okresowym. Ścisłejsze przewidywania w zakresie szybkości procesów i równowag, do których one dochodzą, są możliwe na gruncie rozważań termodynamicznych, z którymi studiujący zaznajamia się dopiero w ramach chemii fizycznej. Jest to jeden z najistotniejszych, ale równocześnie najtrudniejszych problemów chemii, który często jeszcze dzisiaj jest rozstrzygany drogą bezpośredniego eksperymentu — prób prowadzenia pożądaných procesów przy użyciu różnych reagentów w różnych stanach skupienia i w różnych warunkach stężeń, ciśnień i temperatur. Zagadnienia te w pewnej mierze zostały omówione w pierwszym tomie niniejszej książki, w rozdziale poświęconym problemom kinetyki, statyki i termodynamiki chemicznej.

W praktyce laboratoryjnej oraz przemysłowej nie zawsze można oprzeć się na substracie stanowiącym bezpośrednie otoczenie związku chemicznego, który chcemy otrzymać. Dobór substratu, zwłaszcza do otrzymania związków w skali technicznej, zależy od rodzajów związków występujących w przyrodzie (na powierzchni skorupy ziemskiej) w większych ilościach. Podstawowym substratem np. do otrzymywania różnych związków azotu jest wolny azot N_2 , występujący w dużych ilościach w atmosferze ziemskiej. Nieliczne jedynie drobinę prostą można otrzymać z wolnego azotu przez pojedyncze proste przejście, a drobinę położoną klasyfikacyjnie dalej otrzymuje się metodą bardziej złożoną, składającą się z większej liczby prostych procesów.

Rozpatrzmy na przykład *metody syntezy kwasu azotowego* na skalę techniczną w ich rozwoju historycznym.

Jedną ze starszych była metoda uzyskiwania kwasu azotowego z azotanu sodowego, występującego w przyrodzie pod nazwą saletry chilijskiej, oraz azotanu potasowego, znanego pod nazwą saletry indyjskiej. Działając stężonym kwasem siarkowym i wykorzystując łatwiejszą lotność kwasu azotowego, doprowadzano do związania jednego z protonów kwasu siarkowego przez anion azotanowy:

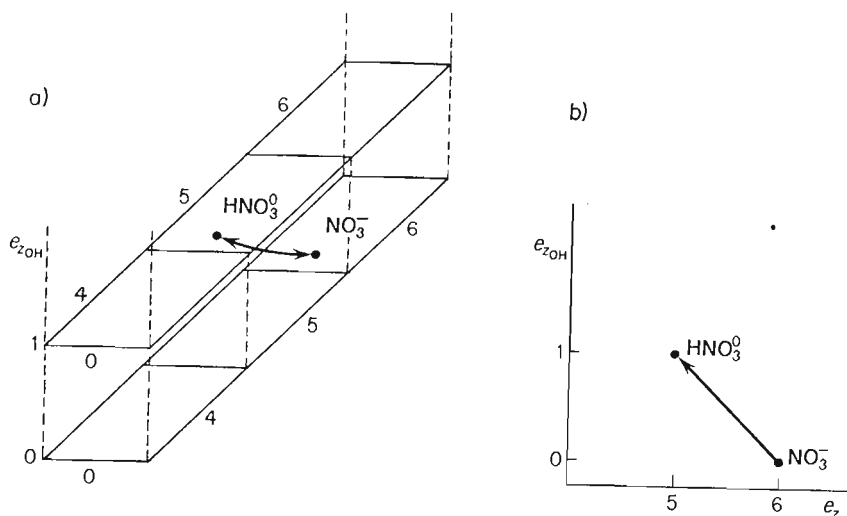


Tę prostą przemianę można przedstawić w trójosiowym systemie klasyfikacyjnym, którego podstawę stanowi klasyfikacja rzutów bezprotonowych tlenowych drobin azotu (rys. 2.10), prostopadle do której poprowadzono oś dla odłożenia liczby protonów, dzięki czemu uzyskano możliwość rozmieszczenia w przestrzeni klasyfikacyjnej również i drobin protonowanych. Odpowiedni fragment omawianego systemu klasyfikacyjnego przedstawiono na rys. 2.13. Na rysunku 2.13a przedstawiono fragment systemu trójosiowego, a na rys. 2.13b — interesujący nas jego przekrój.

Jak zatem widzimy, początkowo otrzymywano kwas azotowy z substratu występującego w przyrodzie i zawierającego możliwie największą liczbę elementów strukturalnych pożądanego produktu — kwasu azotowego.

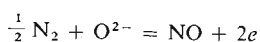
Źródła saletry chilijskiej ulegały wyczerpywaniu, a zapotrzebowanie na kwas azotowy wzrastało, musiano więc sięgnąć do innego substratu, klasyfikacyjnie znacznie odległego

szego od kwasu azotowego, tzn. do azotu N_2 występującego w przyrodzie w postaci wolnej. Pierwszą opracowaną metodą syntezy kwasu azotowego była metoda polegająca na otrzymaniu tlenku azotu w drodze bezpośredniej syntezy z azotu i tlenu. Przepuszczając mie-

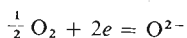


Rys. 2.13. Anion azotanowy i kwas azotowy w systemie klasyfikacyjnym

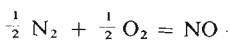
szanie tlenu i azotu przez łuk elektryczny, dzięki raptownemu chłodzeniu produktów uzyskiwano z kilkuprocentową wydajnością tlenek azotu NO . Z klasyfikacyjnego punktu widzenia reakcja ta jest procesem, w którym azot reaguje w sprzężonej przemianie typu redac:



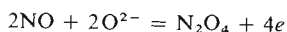
Reagentem oxbas jest tlen:



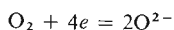
Sumarycznie zatem mamy:



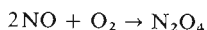
Otrzymany tlenek łatwo pod wpływem tlenu przekształca się w analogicznej reakcji w N_2O_4 :



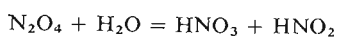
I w tym przypadku reagentem jest tlen:



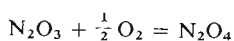
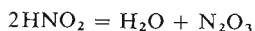
zatem:



Otrzymany tlenek N_2O_4 poddaje się dysproporcjonacji z wodą i uzyskuje równomolowe ilości kwasu azotowego i azotawego:

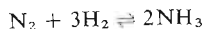


Kwas azotawy rozkłada się następnie na wodę i trójtlenek azotu, który zostaje zawrócony do procesu i utleniony do N_2O_4 :

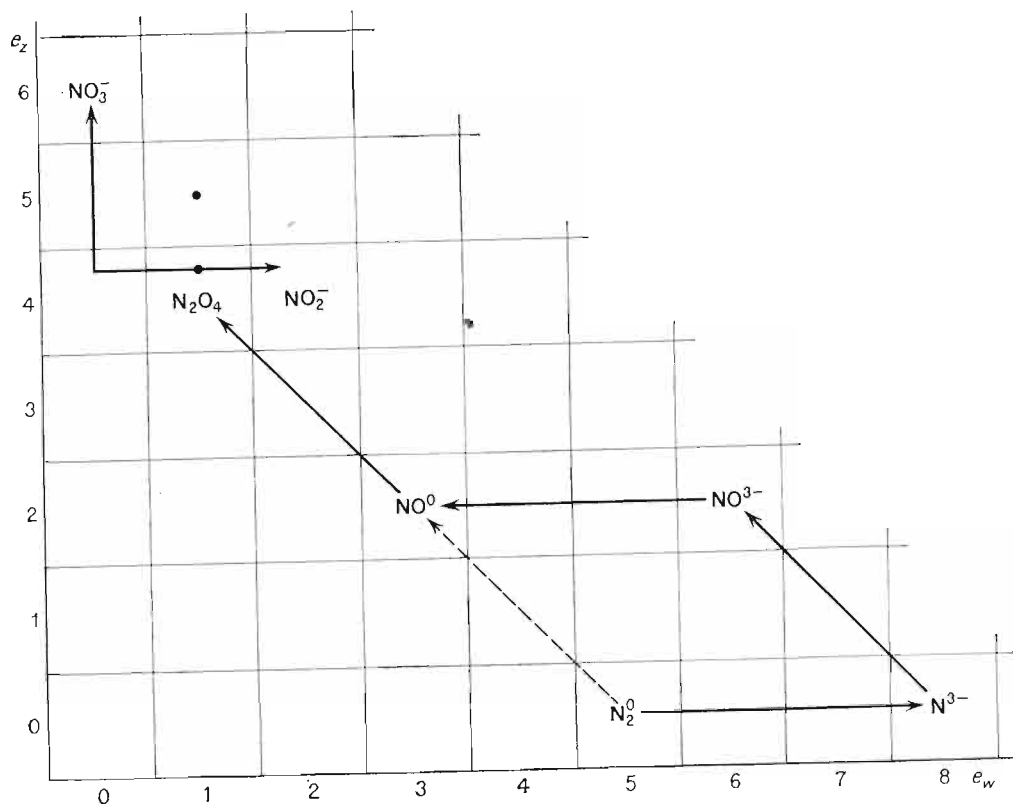


Na rysunku 2.14 przedstawiono — w klasyfikacji rzutów bezprotonowych — przebieg tej syntezy.

Inna metoda otrzymywania związków azotu, a w szczególności kwasu azotowego z wolnego azotu występującego w powietrzu, polega na redukcji N_2 do amoniaku:



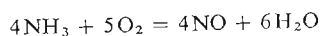
Zgodnie z regułą Le Chateliera równowaga tej reakcji jest przesunięta korzystnie w warunkach wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury, gdyż proces jest egzotermiczny i przebiega



Rys. 2.14. Metody syntezy kwasu azotowego w klasyfikacji rzutów bezprotonowych

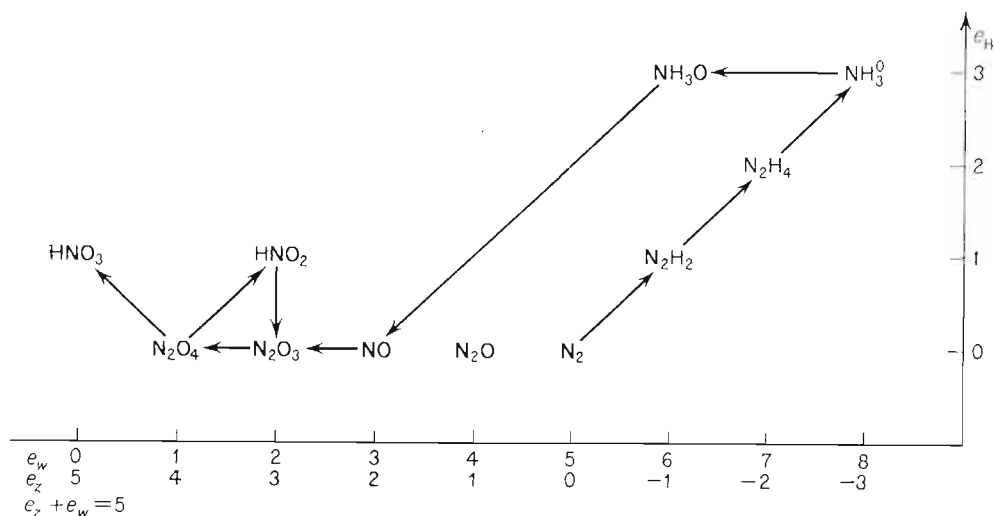
ze zmniejszeniem liczby cząsteczek reagującej fazy gazowej. Ze względu jednak na kinetykę procesu, reakcję prowadzi się w temperaturach kilkuset stopni i pod ciśnieniem ok. 1000 atm.

Otrzymany amoniak jest z kolei utleniany katalitycznie tlenem, w wyniku czego otrzymuje się tlenek azotu:



Proces utleniania jest trudny do przeprowadzenia, gdyż końcowym produktem utleniania amoniaku okazuje się być wolny azot i woda. Tlenek azotu bowiem — jak stwierdzono wcześniej — jest związkiem w normalnych warunkach termodynamicznie nietrwałym. Dalsze przekształcanie NO odbywa się w taki sam sposób jak w uprzednio opisanej metodzie. Na rysunku 2.14 linią ciągłą zaznaczono stosowaną obecnie metodę otrzymywania kwasu azotowego, polegającą na związaniu wolnego azotu wodorem i przejściu przez amo-

niak. Posługując się klasyfikacją rzutów bezprotonowych drobin należy pamiętać, że wszystkie drobinę danego pierwiastka pozbawione ładunku elektrycznego leżą na prostej $e_z + e_w = e_0$ (gdzie e_0 — ładunek rdzenia pierwiastka centralnego). W przypadku azotu zatem drobinę takie leżą na linii $e_z + e_w = 5$. Elektrycznie obojętne drobinę protonowane są



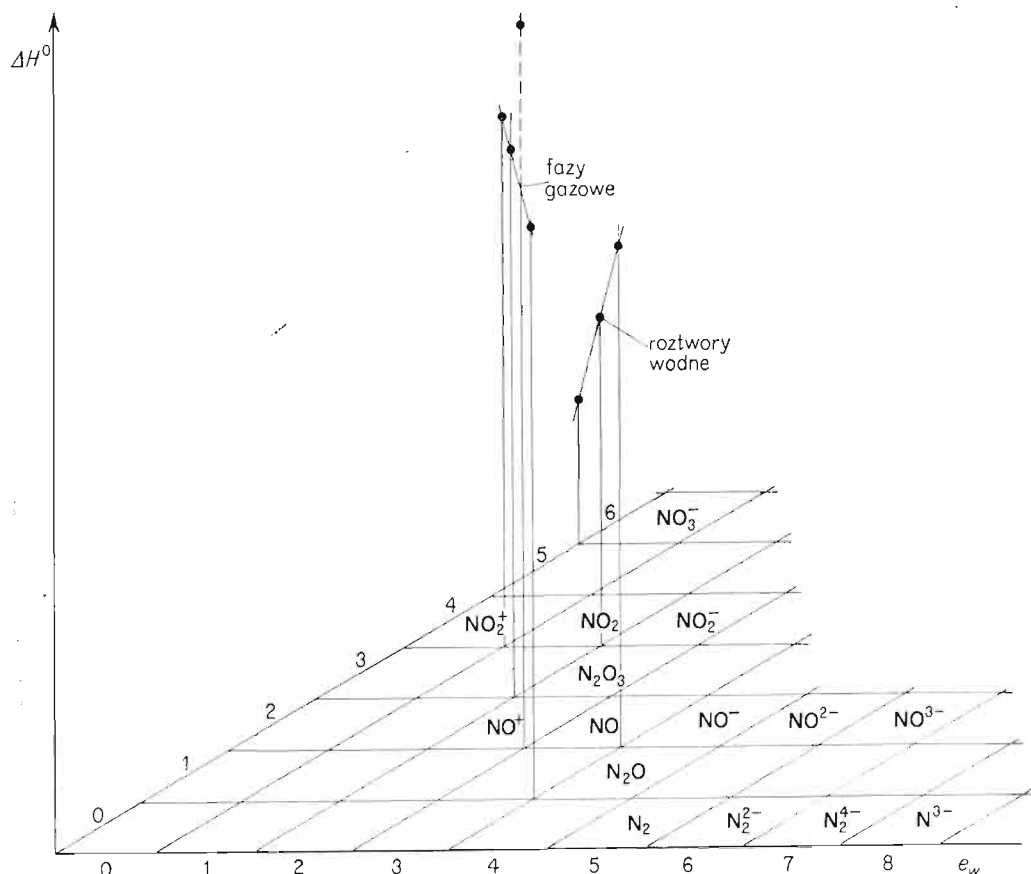
Rys. 2.15. Metoda syntezy kwasu azotowego w przekroju klasyfikacyjnym $e_z + e_w = 5$ (e_H — liczba protonów)

więc odpowiednio przesunięte w stosunku do swych obdarzonych ładunkiem rzutów bezprotonowych. Na rysunku 2.15 przedstawiono amoniakalną metodę otrzymywania kwasu azotowego w przekroju pełnej klasyfikacji drobin tlenowych i wodorowych azotu, przechodzącym przez prostą $e_z + e_w = 5$.

Przy pewnej wprawie nietrudno wyobrazić sobie pełną klasyfikację na podstawie klasyfikacji rzutów bezprotonowych. W miarę potrzeby korzysta się jednak również z przekroju pełnej klasyfikacji.

Spośród metod syntezy związków, które można zaproponować na podstawie ich klasyfikacji, do realizacji na skalę laboratoryjną wybiera się te, które nie wymagają specjalnej aparatury, mniej troszcząc się o koszty syntezy. W produkcji wielkoprzemysłowej natomiast o wyborze metody otrzymywania związku chemicznego — spośród przewidywanych przez teorię — decydują głównie parametry ekonomiczne i techniczne.

Właściwości prostych drobin tlenowych, wodorowych i tlenowodorowych azotu rozpatrzmy również na podstawie omawianego systemu klasyfikacyjnego. Mniejszą wagę przywiążemy do właściwości fizycznych czy fizykochemicznych, które mogą być odkładane jako wartości funkcji na osi poprowadzonej w stosunku do klasyfikacji traktowanej jako układ zmiennej niezależnej. Porządkowanie wartości cech fizycznych w celu ich przewidywania (dla połączeń nieznanymi) prowadzi się z reguły w takich przekrojach ogólnego systemu klasyfikacyjnego, w których związki leżą na jednej prostej, a co najwyżej na płaszczyźnie. Tylko wtedy bowiem stosunkowo łatwo można wykreślić wartości cechy fizycznej drobinę. Dla przykładu zestawiono wartości normalnej molowej entalpii tworzenia drobin ΔH^0 w stanie gazowym i w roztworze wodnym (rys. 2.16).



Rys. 2.16. Wartości normalnej molowej entalpii tworzenia w różnych przekrojach klasyfikacyjnych tlenowych drobin azotu

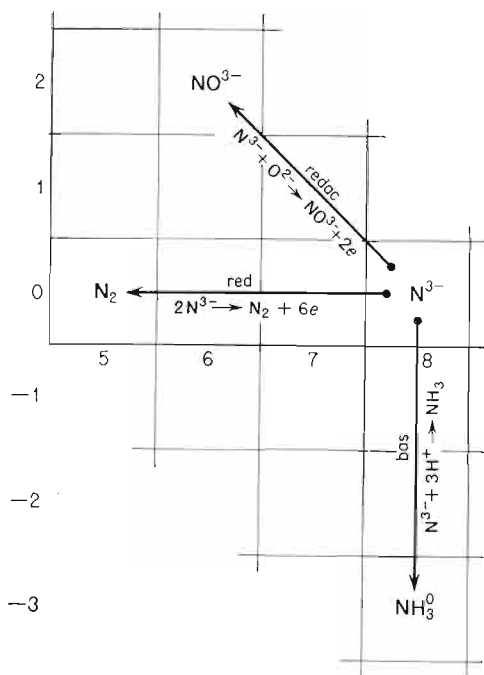
Dużo większe znaczenie będzie dla nas miała możliwość ustalenia właściwości chemicznych rozpatrywanych drobin w sensie ich udziału w różnych reakcjach chemicznych, a przede wszystkim ich znaczenia jako reduktorów, utleniaczy, kwasów, zasad oraz jako sprzężonych reagentów typu oxbas i redac.

Z punktu widzenia właściwości chemicznych możemy podzielić drobinę w klasyfikacji na drobinę mogące mieć w zasadzie wszystkie podane cechy, mogące więc w zależności od partnera reagować zarówno jak reduktory, utleniacze, kwasy, zasady, jak i sprzężone reagenty redac i oxbas. Drobiny takie leżą w środku klasyfikacji, otoczone ze wszystkich stron innymi drobinami.

Drugą, obszerniejszą na ogół grupę będą stanowiły drobinę, których reaktywność jest ograniczona albo w zakresie red-ox, albo w zakresie oxbas przez ich położenie na skraju klasyfikacji drobin danego pierwiastka.

Rozpatrzmy właściwości *anionu azotkowego*, drobinę opisaną liczbami $e_w = 8$, $e_z = 0$. Anion ten, wskutek swego skrajnego położenia wynikającego z wypełnienia elektronami wszystkich orbitali walencyjnych przy rdzeniu azotu, nie może być akceptorem elektronów, a więc nie może reagować jak utleniacz typu ox ani typu oxbas. W procesach chemicznych

N^{3-} może brać udział tylko jako reduktor, niezbyt jednak mocny, gdyż azot jest pierwiastkiem o dość znacznej elektroujemności i jego drobiny o $e_w = 8$ są trwałe. Anion azotkowy nie może być protonodawcą, a więc nie może reagować jak kwas Brönsteda, a co najwyżej jak kwas jonotropowy mający zdolność do akceptacji anionów tlenkowych i to nie w czystej przemianie ac-bas, a w procesie sprzężonym, w którym jednocześnie reaguje jak reduktor. Anion azotkowy natomiast jest mocną zasadą Brönsteda (słabszą jedynie od anionu węglkowego C^{4-}), co wynika z niewielkiej polaryzacji wiązania azot-wodór oraz małego promienia rdzenia azotu. Na rysunku 2.17 przedstawiono reaktywność anionu azotkowego.



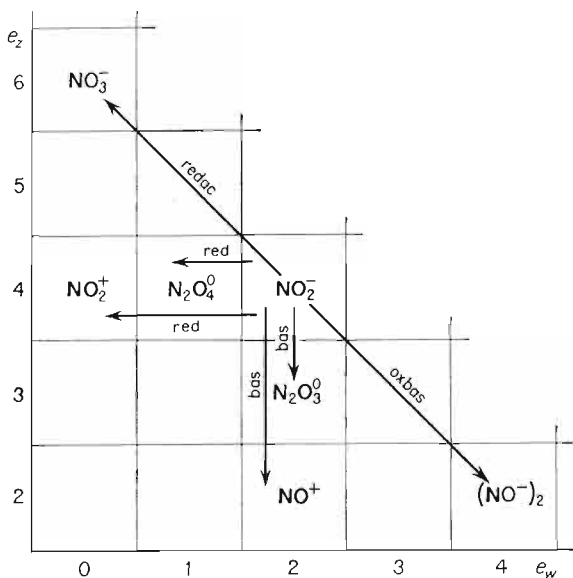
Rys. 2.17. Reaktywność anionu azotkowego

Rozpatrzmy z kolei inną drobinę krańcową — *anion azotanowy*. W procesach red-ox może on brać udział jedynie jako utleniacz, będący jednocześnie donorem anionów tlenkowych. Ze względu na znaczną elektroujemność azotu, anion azotanowy jest stosunkowo mocnym utleniaczem sprzężonym typu oxbas. Jak wynika z klasyfikacyjnego położenia anionów azotanowych, mogą one brać udział w procesach kwasowo-zasadowych jako zasady będące albo donorami anionów tlenkowych, albo akceptorami protonów, co przedstawiono na rys. 2.18. Anion azotanowy jednak jest słabą zasadą — jest słabym akceptorem kationów wodorowych i reaguje w tym sensie tylko z mocnymi i trudno lotnymi protonodawcami. Nie jest również zbyt mocnym donorem anionów tlenkowych w czystych procesach kwasowo-zasadowych, reagując tylko z mocnymi akceptorami anionów tlenkowych.

Mniej ograniczone możliwości reagowania ma anion azotynowy, który zgodnie z pozycją w systemie klasyfikacyjnym (rys. 2.19) może reagować jako reduktor red oraz jako sprzężony reagent redac lub oxbas i wreszcie jako zasada w sensie zdolności do wiązania protonów i zdolności do oddawania anionów tlenkowych. Utleniająco-redukujące właściwości anionu azotynowego są mniej więcej zrównoważone, tak że jest on stosowany w wielu przypadkach zarówno jako sprzężony utleniacz jak i reduktor.

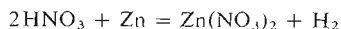
The diagram is a 3D plot with axes e_H , e_F , and e_O . The e_H axis is vertical, with a tick mark at 1. The e_F axis is horizontal to the right, with tick marks at 0, 1, and 2. The e_O axis is diagonal, pointing towards the bottom-left. The plot shows several planes and regions. Regions are labeled with numbers 1 through 6. Chemical species are labeled: HNO_3^0 , NO_3^- , NO_2^+ , NO_2^- , and NO_3^- . Arrows indicate the direction of increasing stability for each species. For example, an arrow labeled $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{O}_2^-$ points from the NO_3^- region towards the NO_2^+ region. Another arrow labeled $\text{NO}_3^- + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2^-$ points from the NO_3^- region towards the NO_2^- region. The regions are separated by planes, some of which are dashed.

Rys. 2.19. Reaktywność anionu azotowego

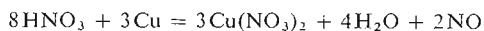


Stwierdzamy zatem, że zdolność do odszczepiania protonów związanych z anionami tlenkowymi maleje wraz ze zwiększeniem się liczby e_w . Im większa zatem wartość e_w , tym

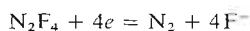
słabiej zdysocjowany na jony tlenowy kwas Arrheniusa. Kwas azotowy zatem jest kwasem mocnym, azotawy słabszym, a podazotawy jeszcze słabszym. Stwierdzamy więc, że kationy wodorowe w kwasie azotowym HNO_3 są związane słabo i mogą łatwo reagować jak utleniacze. Właściwości utleniające kwasu azotowego wynikają również z właściwości utleniających protonów:



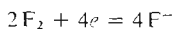
i są porównywalne z właściwościami utleniającymi innych kwasów Arrheniusa o podobnej mocy. Ze słabymi reduktorami, z którymi protony nie reagują, mogą reagować aniony azotanowe. Takim słabym reduktorem jest np. miedź nie roztwarzająca się w kwasach, których działanie utleniające wynika jedynie z utleniających właściwości kationów wodorowych. Miedź roztwarza się, jak wiadomo, w kwasie azotowym dzięki utleniającym właściwościom anionów azotanowych, których część przekształca się w tej reakcji w tlenek azotu:



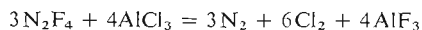
W otoczeniu koordynacyjnym azotu mogą, oprócz tlenu i grup wodorotlenowych, wystąpić inne pierwiastki o większej od azotu elektroujemności, np. fluor i chlor. Klasyfikacja *fluorowych drobin azotu* jest przedstawiona na rys. 2.20. Obok elektrycznie obojętnych drobin N_2F_2 , N_2F_4 i NF_3 (N_2F_6) znamy drobin z protonami H_2NF , HNF_2 , których rzuty bezprotonowe ujęto w tablicy jako NF^{2-} i NF_2^- . Anionoid fluorkowy jako jednoujemny podstawnik koordynacyjny nie ma zdolności do wiązania protonów. Przyłączenie bowiem kationu wodorowego prowadzi do powstania drobin HF , która jako elektroobojętna nie utrzyma się przy centralnym rdzeniu azotu. Protony zatem mogą być związane jedynie przez wolne pary elektronowe przy azocie. Stąd też drobina H_2NF ma charakterystyczne ugrupowanie aminowe H_2N , a drobina HNF_2 ma charakterystyczne ugrupowania iminowe HN . Protony związane są z azotem dość silnie i nie oddysocjują łatwo w wodzie. Fluorowe drobin azotu, z wyjątkiem trójfluorku, są nietrwałe i mają zastosowanie jako silne środki fluorujące, wchodzące w reakcje z uwolnieniem azotu:



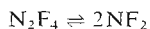
Reakcja jest zbliżona do działania wolnego fluoru:



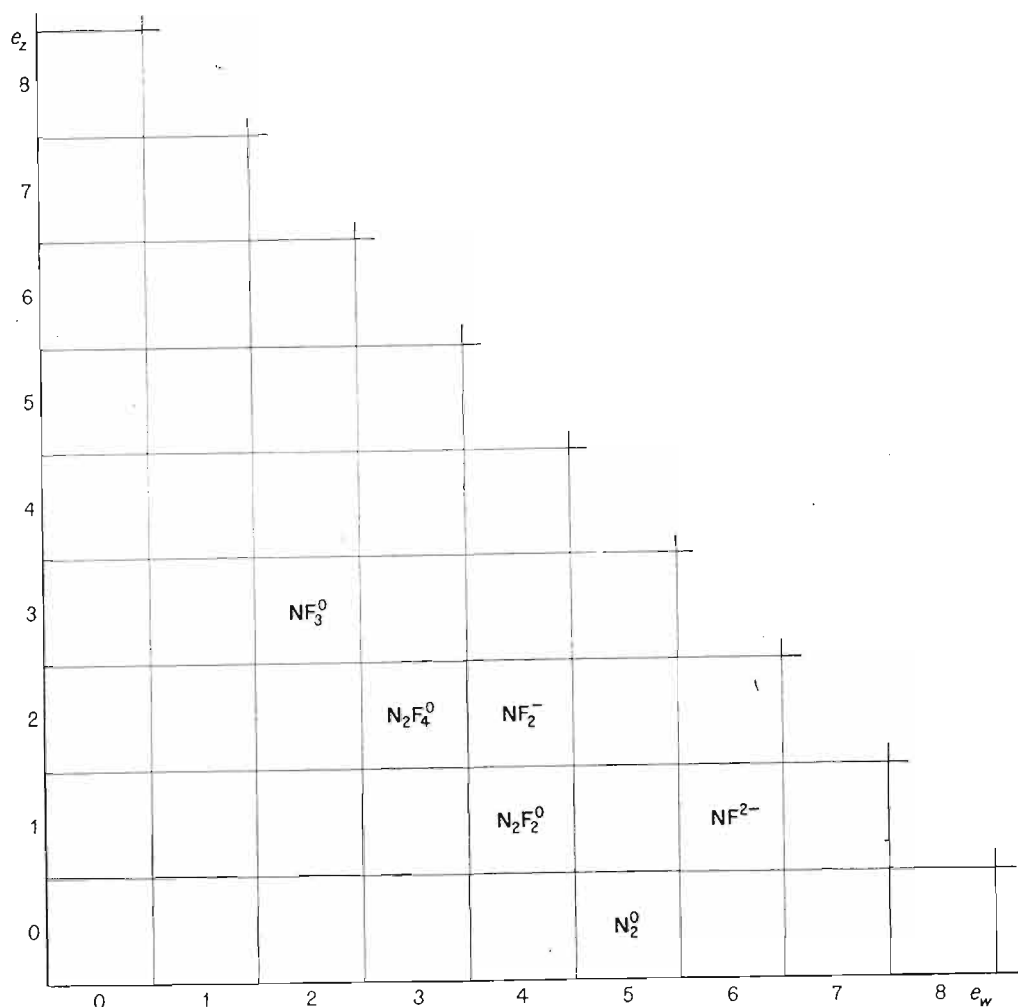
Działanie utleniające N_2F_4 jest na tyle silne, iż utlenia on aniony chlorkowe do wolnego chloru:



Podobnie jak tlenki azotu tak i fluorki występują często w nieparzystoelektronowych odmianach monomerycznych odznaczających się dość dużą trwałością. Drobina N_2F_4 np. jest w równowadze ze stosunkowo trwałą odmianą monomeryczną:



Znane są wreszcie heteropodstawnikowe drobin azotu, w skład których obok fluoru wchodzi tlen — *fluorek nitrozyłu* NOF i *fluorek nitrylu* NO_2F . Właściwości tych połączeń



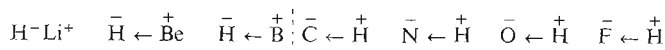
Rys. 2.20 Fluorowe drobiny azotu

nie świadczą o ich budowie jonowej, nie można ich więc traktować jako soli, tym bardziej, że są one mocnymi utleniaczami, podobnie jak inne połączenia fluorowe azotu.

2.5. Węgiel i jego związki

Węgiel — pierwiastek o czterododatnim rdzeniu — ma elektroujemność zbliżoną do elektroujemności wodoru, dzięki czemu wiązanie między węglem a wodorem jest prawie czystym wiązaniem kowalencyjnym. Kolejne pierwiastki pierwszego okresu rdzeniowego o wyższych liczbach atomowych (wyższych ładunkach rdzeni) od węgla tworzą z wodorem coraz bardziej spolaryzowane wiązania, co usprawiedliwia traktowanie wodoru jako dodatniego elementu drobiny. Natomiast pierwiastki tego samego okresu o niższych od węgla

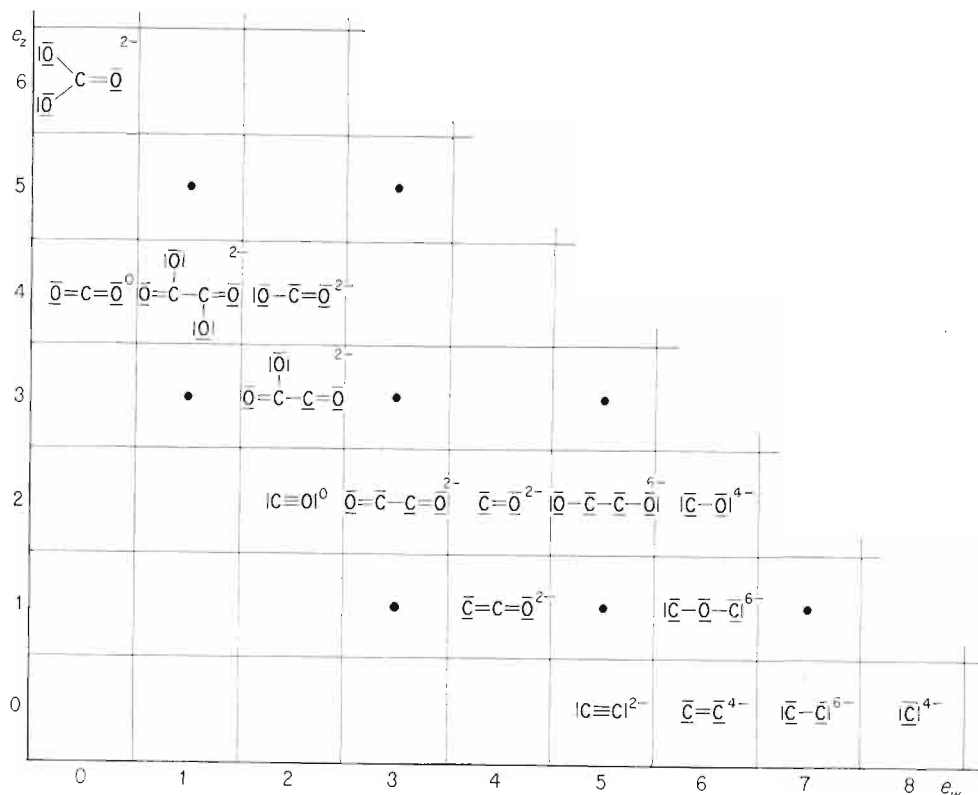
ładunkach rdzenia tworzą z wodorem wiązania spolaryzowane w przeciwnym kierunku, tak że wodór jest w tym przypadku ujemnym elementem struktury w drobinie, a wreszcie może stać się niezależnym anionem H^- , jak to ma miejsce w wodorku litowym:



Okazuje się więc, że elektrony walencyjne węgla wiążą protony najsilniej, dzięki czemu protonowane drobin węglą są szczególnie trwałe.

Zdolność tworzenia homordzeniowych drobin łańcuchowych wzrasta w związku z tym z jednej strony w kierunku od tlenu do węgla, a z drugiej strony od berylu do węgla, osiągając swoje maksimum w związkach tego właśnie pierwiastka. Pozostawiając omówienie złożonych węglowodorów oraz ich pochodnych do rozdziału szóstego, zajmiemy się tu jedynie tzw. *prostymi drobinami węgla*, do których zaliczymy drobin homodwudzeniowe oraz drobin heterordzeniowe z węglem jako centrum koordynacji, w otoczeniu którego wystąpią ligandy zbudowane z pierwiastków bardziej od węgla elektroujemnych, a więc ligandy fluorkowe, tlenkowe, wodorotlenkowe, azotkowe, imidkowe, amidkowe itp.

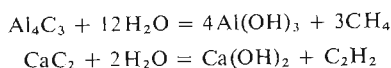
Rozważania rozpoczniemy od drobin homordzeniowych oraz tlenowych. Klasyfikację rzutów bezprotonowych tych drobin przedstawiono na rys. 2.21. Porównując klasyfikację bezprotonowych drobin azotu z klasyfikacją bezprotonowych drobin węgla stwierdzamy, że obydwa te pierwiastki tworzą podobny zestaw drobin, które na ogół są identyczne pod względem strukturalnym, zarówno w sensie struktury elektronowej jak i przestrzennej,



Rys. 2.21. Budowa elektronowa tlenowych drobin węgla

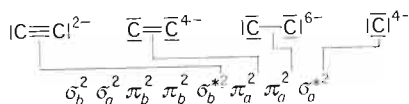
a różnią się od siebie ładunkiem. Nic dziwnego, gdyż rdzeń węgla jest czterododatni, podczas gdy rdzeń azotu jest obdarzony pięcioma ładunkami elementarnymi. Stąd też drobiny węgla przy takiej samej strukturze elektronowo-podstawnikowej są obdarzone odpowiednio większym ładunkiem ujemnym lub mniejszym dodatnim. Anion azotanowy np. jest obdarzony jednym elementarnym ładunkiem ujemnym, podczas gdy anion węglanowy o identycznej budowie jest dwuujemny. Czterotlenek azotu N_2O_4 ma zerowy bilans ładunku, a izoelektronowy z nim anion szczawianowy jest dwuujemny (centrum koordynacji składa się z dwóch rdzeni węgla i dlatego ładunek ujemny wzrósł o 2 jednostki). Większa zdolność węgla do wiązania protonów sprawia, iż ujemne heterordzeniowe drobiny o $e_w \geq 2$ na ogół nie istnieją w stanie bezprotonowym.

Znane są tylko dwie drobiny homordzeniowe w stanie bezprotonowym: anion C^{4-} i anion C_2^{2-} . Anion węglkowy C^{4-} występuje zarówno w związkach typu soli z pierwiastkami o bardzo małej elektroujemności, np. z glinem Al_4C_3 , jak i w związkach z pierwiastkami bardziej elektroujemnymi, np. z krzemem, w których spełnia on rolę jak gdyby czteroujemnego podstawnika koordynacyjnego. Ze względu na swój znaczny ładunek, anion węglkowy tworzy jednak nieliczne tylko tego typu drobiny. Drugą drobiną jest anion C_2^{2-} występujący np. w acetylenku wapniowym CaC_2 . Drobiny bezprotonowe węgla, występujące w połączeniach typu soli, wiążą łatwo protony zarówno od fluorowodoru jak i wody oraz amoniaku, tworząc odpowiednie drobiny protonowane — węglowodory:



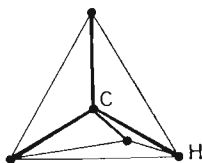
Pozostałe drobiny homordzeniowe są znane jedynie w stanie protonowanym.

Przedstawione w klasyfikacji rzuty bezprotonowe drobin homordzeniowych, zgodnie z przewidywaniem na podstawie metody orbitali molekularnych, mają następujące struktury elektronowe:



Mają zatem identyczną strukturę elektronową jak opisane tymi samymi liczbami e_z i e_w drobiny azotu.

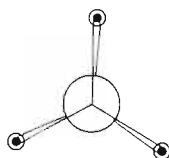
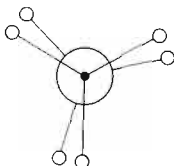
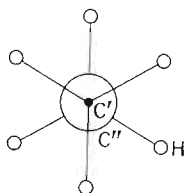
Z wymienionych drobin bezprotonowych wywodzą się węglowodory: C_2H_2 — *acetylen*, C_2H_4 — *etylen*, C_2H_6 — *etan*, CH_4 — *metan*. Struktura tych połączeń wynika ze struktury metanu, w którym rdzenie wodoru wnikają w orbitale walencyjne skierowane ku narożom czworościanu foremnego opisanego na rdzeniu węgla:



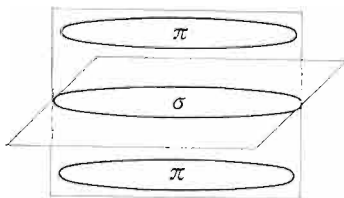
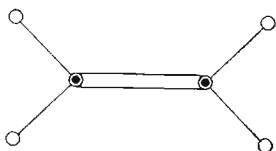
Drobina C_2H_6 ma strukturę przestrzenną wynikającą jak gdyby z połączenia dwóch takich czworoscianów:



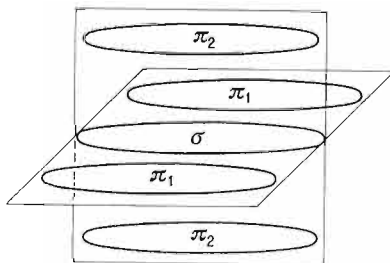
Dwa fragmenty CH_3 , tworzące drobinę *etanu*, obracają się wokół wiązania pojedynczego. Dokładniejsze badania prowadzą do wniosku, że spośród dwóch w zasadzie możliwych tu konformacji: równoległej i przeciwległej, energetycznie uboższym i nieco trwalszym jest układ przeciwległy, a równoległy — jako energetycznie bogatszy — jest nieco mniej prawdopodobny. Dwie krańcowe odmiany konformacyjne jak i jeden ze stanów pośrednich najlepiej przedstawić patrząc na drobinę wzdłuż jej osi:



W przypadku C_2H_4 obrót wokół wiązania podwójnego jest już niemożliwy i dlatego *etylen* ma budowę trwalszą:



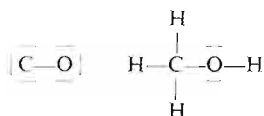
Ostatni wreszcie z omawianych węglowodorów — *acetylen*, mający tylko po jednym protonie przy każdym rdzeniu węgla, tym bardziej nie wykazuje zdolności do rotacji wokół wiązania między rdzeniami węgla, gdyż jest ono potrójne:



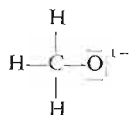
Odległość między rdzeniami węgla w drobinach dwurdzeniowych zależy od krotności wiązania, maleje wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa znalezienia elektronów między dodatnio naładowanymi rdzeniami. Wyraża się ją przez tzw. długość wiązania, która wynosi: dla $C-C$ $d = 1,55 \text{ \AA}$, dla $C=C$ $d = 1,33 \text{ \AA}$, dla $C\equiv C$ $d = 1,20 \text{ \AA}$.

Zaledwie cztery węglowodory uznajemy za *proste*: tzn.: metan, etan, etylen i acetylen. Okazuje się, że są one elementami składowymi bardzo zróżnicowanej i obszernej grupy złożonych związków — węglowodorów. Związki te zostaną omówione w rozdz. 6 poświęconym złożonym drobinom pierwiastków pierwszego okresu.

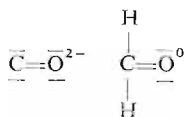
Przejdziemy teraz do omówienia budowy i właściwości chemicznych *prostych drobin tlenowych węgla*, których rzuty bezprotonowe zestawiono na rys. 2.21. Ze względu na omówioną uprzednio małą polarność wiązania węgiel–wodór, drobin bezprotonowe węgla, które mają wolne pary elektronowe przy rdzeniu pierwiastka centralnego, wiążą protony bardzo mocno i nie występują na ogół w stanie bezprotonowym. Protony obsadzają więc — w sposób w zasadzie nieodwracalny — pary elektronowe zlokalizowane przy centralnych rdzeniach węgla. Jeśli jednak sprotonowanie tych elektronów nie doprowadza do uzyskania drobin o zerowym bilansie ładunku, dalsze niezbędne do osiągnięcia zerowego bilansu ładunku protony zostają przyłączone do podstawników tlenkowych. Rdzenie wodoru zlokalizowane w orbitalach elektronowych tlenu są związane wyraźnie słabiej, dzięki czemu biorą one stosunkowo łatwo udział w przemianach chemicznych prowadzących do otrzymania drobin o ujemnym bilansie ładunku, pozbawionych związanych z tlenem protonów. Nie znany jest np. rzut bezprotonowy CO^{4-} . Znana jest natomiast elektrycznie obojętna drobina protonowana — *alkohol metylowy*:



Drobiny takie pod działaniem metalicznego sodu przechodzą stosunkowo łatwo w *alkoholan sodowy* (w tym przypadku *metylan sodowy*), w którego skład obok kationów sodowych wchodzi ujemne drobin o strukturze:

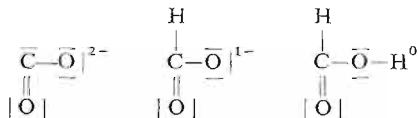


W drobinie CO^{2-} , która jest rzutem bezprotonowym *aldehydu mrówkowego*, występują dwie pary elektronowe w sferze walencyjnej centralnego rdzenia węgla. Protonowanie tej drobin prowadzi więc do struktury:

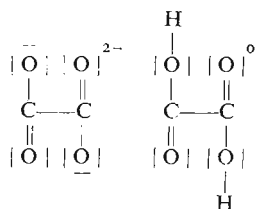


Utworzenie drobin ujemnej przez odjęcie protonu jest w tym przypadku niemożliwe.

Rzut bezprotonowy *kwasu mrówkowego* CO_2^- również nie istnieje, gdyż przy rdzeniu węgla znajduje się jedna para elektronowa zawsze obsadzona protonem. Brakujący do zrównoważenia ujemnego ładunku proton wiąże się z tlenem w sposób odwracalny:



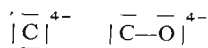
Natomiast rzut bezprotonowy *kwasy szczawiowego*, w postaci anionu szczawianowego $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, istnieje w wielu związkach chemicznych — solach kwasu szczawiowego — jako *anion szczawianowy*. Brak wolnych par elektronowych przy węglu powoduje, iż oba brakujące do zrównoważenia ładunku protony zostają związane elektronami walencyjnymi tlenu:



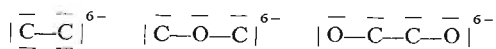
Porównując struktury elektronowe drobin węgla i drobin azotu zestawione na rys. 2.21 i 2.10, łatwo wskazać na liczne podobieństwa w budowie elektronowej drobin o analogicznych składach. Różnice strukturalne występują tylko w dwóch przypadkach drobin o $e_z = 2$. Wśród drobin tlenowych węgla brak analogu strukturalnego tlenku azotu N_2O . Odpowiednikiem tego połączenia jest rzut bezprotonowy gliksalu $\text{C}_2\text{O}_3^{2-}$. Podobnie i kwas podazotawy $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, który nieoczekiwanie okazał się bimerem, ma swój monomeryczny odpowiednik w drobinach węgla — aldehyd mrówkowy H_2CO . Pozostałe tlenowe drobin węgla mają identyczne struktury elektronowe jak drobin tlenowe azotu opisane tymi samymi liczbami e_z i e_w . Porównując strukturę elektronową tlenowych drobin węgla i azotu, można wyprowadzić szersze wnioski dotyczące rozkładu elektronów w elektroujemnych drobinach tlenowych pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego.

Stwierdzimy przede wszystkim występowanie wiązań wielokrotnych typu πp zarówno między rdzeniami centralnymi, jak i między rdzeniami centralnymi a podstawnikami tlenkowymi. Te ostatnie występują zawsze w drobinach o niższych wartościach e_w ($e_w \leq 4$). Powoduje to, iż wartość liczby e_z w tlenowych drobinach pierwiastków tego okresu nie przekracza 6.

Struktury tlenowych drobin węgla można wyprowadzić podobnie jak to zrobiono w przypadku drobin azotu — metodą koordynacji podstawników tlenkowych wokół rzutów bezprotonowych drobin węglowych o $e_z = 0$. Zaczniemy od drobin C^{4-} , w której tylko jedną parę elektronową można formalnie zastąpić podstawnikiem tlenkowym:



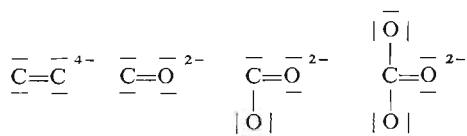
W zakresie wyższych wartości e_w ($e_w \geq 4$) liczba e_z , podobnie jak wśród drobin azotu, nie przekracza wartości 2. Stąd też z rzutu bezprotonowego etanu można formalnie wyprowadzić dwie drobin (rzut bezprotonowy eteru dwumetylowego CH_3OCH_3 i glikolu etylenowego $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$):



Znaczna liczba elektronów walencyjnych powoduje, iż w omówionych drobinach nie występują wiązania wielokrotne.

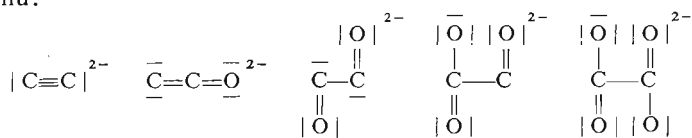
W nieco bardziej złożony sposób przebiega wywód wzorów elektronowych drobin tlenowych z rzutu bezprotonowego etylenu C_2^{4-} . Ponieważ pierwsze podstawniki tlenkowe wprowadzamy w miejsce elektronów wiązań, przeto w przypadku wiązania podwójnego,

po wprowadzeniu dwóch podstawników tlenkowych w miejsce dwóch par wiążących, dochodzimy do dwóch drobin o pojedynczym centrum koordynacji:



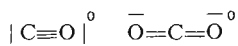
Znaczniejszy deficyt elektronów walencyjnych przy węglu sprzyja powstaniu wiązania podwójnego, co dla przypadku rzutu bezprotonowego aldehydu mrówkowego H_2CO łatwo również obliczyć metodą orbitali molekularnych. Dalsza koordynacja podstawników tlenkowych przebiega prosto, prowadząc do rzutów bezprotonowych kwasu mrówkowego H_2CO_2 i kwasu węglowego H_2CO_3 .

Pierwsza drobina, którą wywiedziemy z rzutu bezprotonowego acetylenu (rzut bezprotonowy ketenu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$), ma strukturę asymetryczną. I w tym przypadku, podobnie jak w przypadku podtlenku azotu N_2O , można mieć wątpliwości, czy obydwie rdzenie węgla traktować równocennie i umieścić tę drobinę w polu opisanym liczbami $e_z = 1$ i $e_w = 4$. Ta asymetryczna struktura, podobnie jak i niesymetryczna struktura drobin $\text{C}_2\text{O}_3^{2-}$ (rzut bezprotonowy kwasu gliksalowego), wynika z nietrwałości mostków tlenowych w drobinach tlenowych pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego opisanych niższymi wartościami e_w . Po tych wyjaśnieniach zrozumiałym będzie wywód strukturalny drobin tlenowych z acetylenu:



W przedstawionym szeregu jedynie rzut bezprotonowy gliksalu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ oraz rzut bezprotonowy kwasu szczawiowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mają w pełni symetryczne rozłożenie podstawników tlenkowych i elektronów.

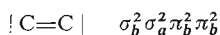
Przechodząc z kolei do drobin tlenowych obsadzających linię $e_z + e_w = 4$ tlenków węgla, oprzemy się w wywodzie wzoru strukturalnego tlenku węgla na metodzie orbitali molekularnych, wyprowadzając zeń z kolei strukturę elektronową dwutlenku węgla:

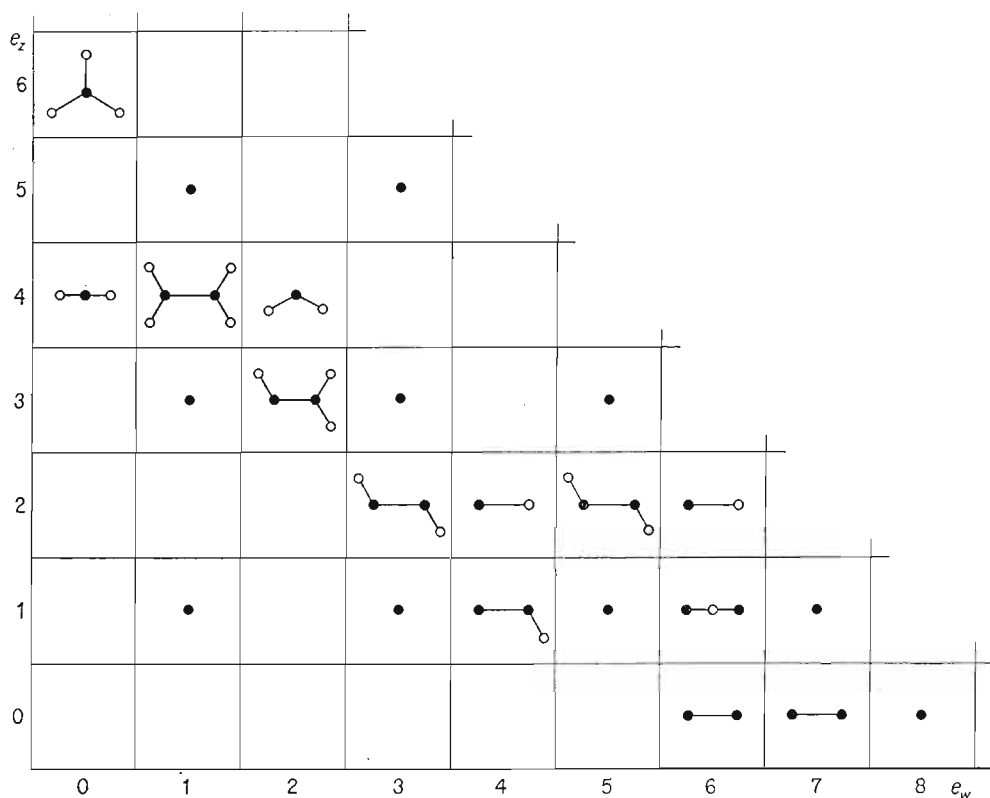


Struktury przestrzenne tlenowych drobin węgla są płaskie i identyczne ze strukturami przestrzennymi tlenowych drobin azotu. Zestawiono je na rys. 2.22. Stwierdzamy więc, że struktury drobin należących do tego samego okresu i opisanych tymi samymi liczbami e_z i e_w wykazują daleko idące podobieństwa.

Dyskutując przedstawione na rys. 2.21 tlenowe i beztlenowe drobinę węgla nie omówiliśmy jeszcze budowy węgla wolnego, który w tym stanie tworzy struktury zawierające 4 elektrony walencyjne na każdy czterododatni rdzeń węgla.

Niewiele wiadomo na temat prostych drobin węgla na zerowym stopniu utlenienia, zbudowanych z jednego, dwóch lub trzech rdzeni atomowych. Na przeszkodzie stoją tu trudności eksperymentalne. Jedno, co można stwierdzić z całą pewnością, to to, iż drobin C_0^2 , dla których na podstawie metody orbitali molekularnych można przewidywać budowę:

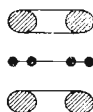
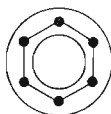




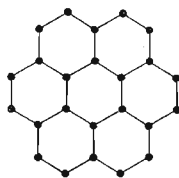
Rys. 2.22. Budowa przestrzenna tlenowych drobin węgla

istnieją jedynie w bardzo wysokich temperaturach, tylko wtedy bowiem znaczna energia kinetyczna równoważy tendencję do polimeryzacji. W temperaturach niższych drobiny te łączą się w makroukłady, które zostały szczegółowo zbadane.

W nieekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury węgiel tworzy zatem skondensowane ciała stałe dwóch zasadniczych typów. Trwałą — w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury — odmianą węgla jest *grafit*, odmiana, w której ujawniają się częściowo cechy metaliczne wskutek niezbyt dużej elektroujemności tego pierwiastka. Wynikają one ze słabszego oddziaływania rdzeni węgla na wiążące elektrony π_b , które łatwo ulegają delokalizacji. Zjawisko to występuje w wielu węglowodorach aromatycznych, np. w *benzenie* i jego pochodnych. Obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów π_b w tych związkach łączą się tworząc kilka lub więcej stanów elektronowych różniących się bardzo mało od siebie (rodzaj pasma analogicznego do pasma podstawowego w fazie metalicznej). Struktury aromatyczne związków pierścieniowych są wskutek tego płaskie — wszystkie rdzenie węgla leżą na jednej płaszczyźnie:

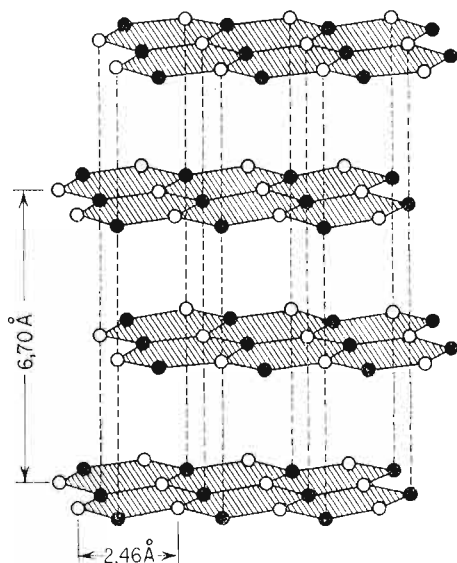


Obok drobin jednopierścieniowych znany szereg wielopierścieniowych aromatycznych pochodnych benzenu, w których delokalizacja elektronów rozciąga się na cały obszar drobiny złożonej. Przykładem takiego związku o stosunkowo małej liczbie rdzeni węgla jest *koronen*:

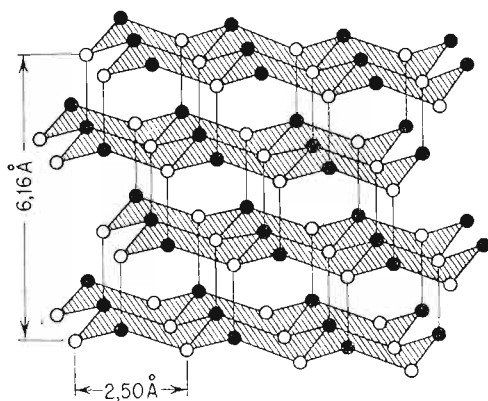


Znane są oczywiście połączenia o bardziej rozbudowanej strukturze. Warto zauważyć, że rdzenie węgla zawarte we wnętrzu drobiny koronenu są pozbawione protonów, które mogą się lokalizować jedynie przy zewnętrznych rdzeniach mających jedną wolną parę elektronową.

Jeśli rozbudować tego rodzaju drobinę aż do wymiarów makroskopowych, to wówczas układ będzie zbudowany praktycznie tylko z rdzeni węgla powiązanych z sobą pojedynczymi wiązaniami kowalencyjnymi i zdelokalizowanymi elektronami π o cechach gazu elektronowego, występującego w fazie metalicznej. Sama zatem płaszczyzna, zawierająca rdzenie węgla, jest obdarzona ładunkiem dodatnim $n+$ (gdzie n — liczba rdzeni węgla we wnętrzu struktury) i jest otoczona swobodnymi elektronami. Taki stan sprzyja łączeniu się z sobą płaszczyzn za pomocą zdelokalizowanych elektronów w trójwymiarowy układ makroskopowy. Taką właśnie strukturę ma *grafit* (rys. 2.23). Odległości między rdzeniami węgla



Rys. 2.23. Struktura grafitu



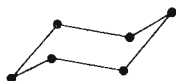
Rys. 2.24. Struktura diamentu

połączonymi wiązaniem kowalencyjnym w makropłaszczyznach są stosunkowo niewielkie i wynoszą 1,415 Å. Odległości między płaszczyznami, a więc w kierunku znacznie słabszego wiązania metalicznego, są większe i wynoszą 3,35 Å.

Ta struktura warunkuje wiele właściwości grafitu ważnych z punktu widzenia praktycznych zastosowań. Przede wszystkim dobrą przewodność elektryczną oraz ciepłą — wynikające z obecności gazu elektronowego, co przy znacznej odporności chemicznej grafitu predestynuje go do stosowania jako materiału do budowy elektrod i urządzeń do wymiany ciepła. Inne zastosowanie grafitu wynika z istnienia w jego strukturze płaszczyzn poślizgu, prostopadłych do kierunku wiązania metalicznego, dzięki czemu grafit stosuje się jako smar (stąd też zastosowanie grafitu do wyrobu ołówków). Istnienie gazu elektronowego pomiędzy płaszczyznami powiązanymi wiązaniem kowalencyjnym powoduje również zdolność grafitu do spowalniania neutronów, z czym wiąże się jego zastosowanie jako moderatora w stosach atomowych. Grafit jest jednym z najciekawszych materiałów o dużej rozpiętości „wyspecjalizowanych” cech; jest on jednym z najlepszych przykładów potwierdzających tezę, iż zastosowania praktyczne substancji wynikają z jej właściwości.

Grafit nie jest jednak jedyną odmianą wolnego węgla. W wysokich temperaturach i pod bardzo wysokimi ciśnieniami (setek tysięcy atm) tworzy się inna odmiana — *diament*, w której wszystkie rdzenie węgla są z sobą związane wiązaniem kowalencyjnym (rys. 2.24).

Ścisłejsze upakowanie rdzeni węgla w diamencie odpowiada faktowi większego ciężaru właściwego diamentu w stosunku do grafitu (diament $3,51 \text{ g/cm}^3$, grafit $2,22 \text{ g/cm}^3$). Warto zauważyć, że i w diamencie została zachowana „sześciokątna” struktura, z tą różnicą, że wskutek zaniku delokalizacji elektronów „sześciokąty” te są powyginane w formie „fotelików” — w postaci strukturalnej dobrze znanej w nasyconych pierścieniach węglowodorowych, np. w *cykloheksanie* C_6H_{12} :

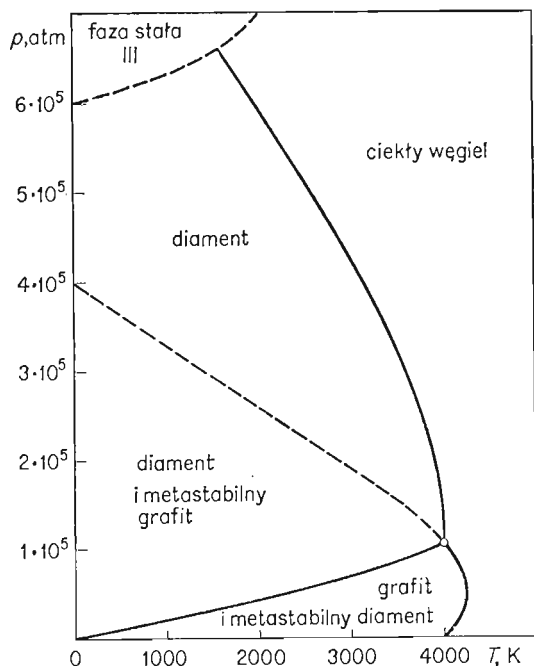


Wraz z zanikiem wiązania metalicznego zmienia się też wygląd zewnętrzny ciała stałego. W odróżnieniu od nieprzezroczystego grafitu o ciemnoszarej barwie, z połyskiem przypominającym połysk metaliczny, diament jest przezroczystym bezbarwnym ciałem stałym o dużym współczynniku załamania światła (stąd jego znaczenie jako kamienia ozdobnego). Poza tymi mniej istotnymi cechami zewnętrznymi zmiana struktury powoduje zanik wielu cech fizycznych i pojawienie się w to miejsce zupełnie odmiennych właściwości. Diament nie przewodzi prądu elektrycznego, ma niewysokie przewodnictwo cieplne i jest w odróżnieniu od grafitu niezwykle twardy — najtwardszy (obok borazonu BN) ze wszystkich ciał stałych, gdyż jest powiązany czystym wiązaniem kowalencyjnym. Podobne struktury, które mogą być tworzone przez pierwiastki o czterododatnich rdzeniach, położone w układzie okresowym poniżej węgla (krzem, german), nie odznaczają się tak dużą twardością, gdyż wiązanie kowalencyjne jest w tych przypadkach słabsze ze względu na mniejszą elektroujemność pierwiastków o bardziej rozbudowanej elektronowej strukturze rdzenia.

Szczegółowe badania wykazały, że odmianą termodynamicznie trwałą w zwykłych warunkach jest grafit, którego ciepło tworzenia przyjmuje się za równe zero. Diament w stosunku do grafitu jest połączeniem endotermicznym, a jego normalne molowe ciepło tworzenia wynosi $+0,69 \text{ kcal/mol}$. Obszary istnienia grafitu i diamentu przedstawiono na wykresie fazowym (rys. 2.25). Diament utworzony pod wysokim ciśnieniem jest trwały w warunkach normalnych dzięki temu, że szybkość przemiany diamentu w grafit, mimo korzystnego położenia równowagi, jest praktycznie równa zero. Tego rodzaju układy, które swoją trwa-

łość zawdzięczają bliskiej zeru szybkości przemiany w odmianę termodynamicznie trwałą, nazywamy *metastabilnymi*.

Poświęćmy z kolei nieco uwagi układom makroskopowym tworzonym przez inne wymienione w klasyfikacji (rys. 2.22) beztlenowe i tlenowe drobiny proste węgla. Nieliczne z nich, mogące występować w postaci rzutów bezprotonowych albo innych elementów



Rys. 2.25. Wykres fazowy węgla

struktury obdarzonych ładunkami ujemnymi, tworzą układy makroskopowe o wiązaniu jonowym, w skład których wchodzi kationy pierwiastków o małej elektroujemności. Powstałe układy makroskopowe mają charakter soli i są w normalnych warunkach ciałami stałymi. Zakresy istnienia ciekłych faz związków jonowych, w skład których wchodzi drobiny węgla, są na ogół wąskie, stąd też często po osiągnięciu odpowiedniej temperatury połączenia te sublimują. Przykładami takich związków mogą być węgliki, np. Mg_2C , acetylenki, np. CaC_2 , sole kwasu mrówkowego, np. $NaHCO_2$, sole kwasu szczawiowego, np. BaC_2O_4 , sole kwasu węglowego, np. Na_2CO_3 , oraz niektóre inne.

Elektrycznie obojętne drobiny, których ładunek jest zbilansowany obecnością odpowiedniej liczby protonów, tworzą układy makroskopowe o znacznie słabszym oddziaływaniu międzydrobinowym, dipolowo-indukowanym w przypadku drobin symetrycznych, a dipolowym w przypadku układów niesymetrycznych, takich jak np. alkohol metylowy CH_3OH czy aldehyd mrówkowy H_2CO . W normalnych warunkach drobiny takie tworzą albo układy gazowe, albo też ciekłe. Temperatury topnienia pod normalnym ciśnieniem są z reguły niższe dla drobin zawierających jeden rdzeń węgla, a wyższe dla drobin o dwurdzeniowym centrum koordynacji. Na przykład temperatura topnienia metanu wynosi $-184^\circ C$, a etanu jest o $12^\circ C$ wyższa ($-172^\circ C$). Temperatura topnienia wzrasta również ze wzrostem liczby wiązań elektronowych w drobinie, co wynika ze wzrostu polaryzowalności. Temperatury topnienia w szeregu etan, etylen, acetylen wynoszą odpowiednio:

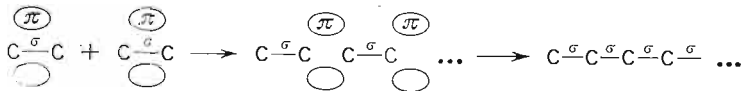
–172, –169,4 i –82°C. Wszystkie te węglowodory są gazami, których temperatury wrzenia wynoszą od –80 do –160°C. Zmiany temperatur wrzenia, wynikające ze zmiany struktury węglowodoru, nie układają się w tym szeregu monotonicznie.

W miarę wzrostu liczby podstawników tlenkowych wzrasta tendencja do tworzenia układów ciekłych lub stałych. Porównując z sobą temperatury topnienia makroskopowych układów drobin o jednordzeniowym centrum koordynacji czy też układów drobin o dwurdzeniowych centrach koordynacji dochodzimy do wniosku, że protony wywierają znacznie mniejszy wpływ na temperaturę topnienia niż znacznie od nich cięższe podstawniki tlenkowe. Alkohol metylowy np. jest cieczą o temperaturze krzepnięcia $-97,8^{\circ}\text{C}$ i temperaturze wrzenia $64,5^{\circ}\text{C}$, a aldehyd mrówkowy, w którym na jeden rdzeń węgla przypada również jeden podstawnik, jest gazem o temperaturze wrzenia -21°C i temperaturze krzepnięcia -92°C , a więc zbliżonej do temperatury krzepnięcia alkoholu. Kwas mrówkowy natomiast, w którym na jeden rdzeń węgla przypadają dwa podstawniki tlenkowe, jest cieczą, ale o bez porównania wyższej temperaturze krzepnięcia, wynoszącej $8,4^{\circ}\text{C}$.

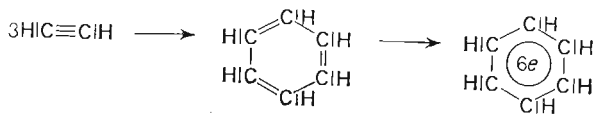
Podobne prawidłowości można zaobserwować w drobinach o dwurdzeniowym centrum koordynacji. Eter dwumetylowy C_2H_6O jest gazem, który skrapla się w temp. $-24^\circ C$, a powstała ciecz krzepnie w temp. $-140^\circ C$. Glikol etylenowy $C_2H_6O_2$, drobina zawierająca o jeden rdzeń tlenu więcej, jest już w zwykłych warunkach cieczą o temperaturze krzepnięcia $-17,4^\circ C$. Również w zakresie tych drobin wzrost liczby wiązań wielokrotnych powoduje zwiększenie temperatur topnienia. Gliksal, przy identycznym stosunku liczby rdzeni węgla do liczby rdzeni tlenu jak w glikolu, jest cieczą krzepnącą w temp. $+15^\circ C$. Kwas szczawiowy i kwas gliksalowy są ciałami stałymi.

Warto tu jeszcze wskazać na zależność przedziału temperaturowego, w którym istnieje faza ciekła, od liczby wiązań wielokrotnych. Ciekły etan np. istnieje w zakresie ponad 80°C, etylen w zakresie ok. 60°C, a acetylen zaledwie w zakresie kilku stopni. Podobną prawidłowość obserwujemy wśród drobin prostych z tlenkowymi podstawnikami koordynacyjnymi. Alkohol metylowy jako ciecz istnieje w zakresie ok. 150°C, podczas gdy aldehyd mrówkowy w zakresie 70°C. Glikol etylenowy ma zakres istnienia fazy ciekłej przekraczający 200°C, a ciekły glioksal istnieje w zakresie tylko 35°C. Temperatury topnienia i wrzenia makroskopowych układów tlenowych prostych drobin węgla oraz prostych drobin bez-tlenowych zestawiono w tabl. 2.1.

Węglowodory są w zasadzie związkami mało reaktywnymi, odznaczającymi się dużą trwałością zwłaszcza wtedy, gdy w ich strukturze brak wiązań wielokrotnych. *Metan* i *etan* są zatem chemicznie bierne. Reaktywność etylenu jest większa, acetyleny natomiast dość znaczna. Elektrony wiązań wielokrotnych oddziałują na siebie odpychająco, w wyniku czego *etylen* wykazuje pewną zdolność do polimeryzacji, tworząc bardziej złożone związki:



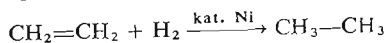
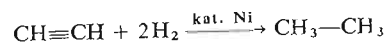
Acetylen natomiast w podwyższonej temperaturze i w obecności odpowiednich katalizatorów stosunkowo łatwo tworzy węglowodór pierścieniowy — *benzen*:



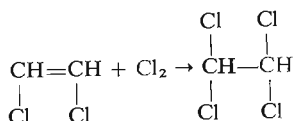
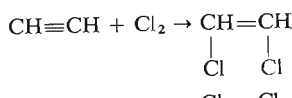
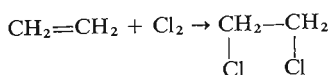
Temperatury topnienia i wrzenia prostych drobin węgla

Nazwa związku	Wzór związku	Temperatura topnienia, °C	Temperatura wrzenia, °C
Metan	CH ₄	-184	-161,4
Etan	C ₂ H ₆	-172	-88,9
Etylen	C ₂ H ₄	-169	-103
Acetylen	C ₂ H ₂	-81,8	-83,6
Węgiel	C ₂ ⁰		~ + 4000 (subl.)
Alkohol metylowy	CH ₄ O	-97,8	+ 64,5
Eter dwumetylowy	C ₂ H ₆ O	-140	-24,9
Glikol etylenowy	C ₂ H ₆ O ₂	-17,4	+ 197,5
Aldehyd mrówkowy	CH ₂ O	-92	-21
Kwas mrówkowy	H ₂ CO ₂	+ 8,4	+ 100,5
Glioksal	C ₂ H ₂ O ₂	+ 15	+ 51
Kwas glioksalowy	H ₂ C ₂ O ₃	+ 98	—
Kwas szczawiowy	H ₂ C ₂ O ₄	+ 185,5	—

Obok wynikającej z istnienia wiązania wielokrotnego zdolności etylenu i acetyleny do polimeryzacji, należy podkreślić inne właściwości chemiczne powodowane istnieniem niespolaryzowanego wiązania wielokrotnego. Należy tu przede wszystkim wymienić zdolność tych drobin do rozszczepiania i przyłączania innych drobin prostych, np. wodoru:

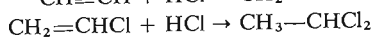
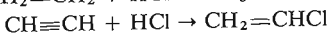


Jeszcze łatwiejsze okazuje się przyłączenie do wiązania podwójnego drobin fluorowca:

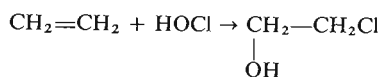


Rozpatrując te proste reakcje w klasyfikacji morfologicznej (rys. 2.26) łatwo stwierdzić, iż należą one do przemian sprzężonych. Prosty węglowodór zawierający wiązanie wielokrotne przekształca się w procesie oxbas reagując jako akceptor elektronów i jednocześnie akceptor protonów. W reakcjach z fluorowcami natomiast węglowodory reagują jako donory elektronów i jednocześnie akceptory anionów — są to przemiany typu redac.

Obok omówionych tu *procesów symetrycznego przyłączania do wiązania wielokrotnego* wskażemy na możliwości *przyłączeń niesymetrycznych*, których przykładami mogą być reakcje z fluorowcowodorami:

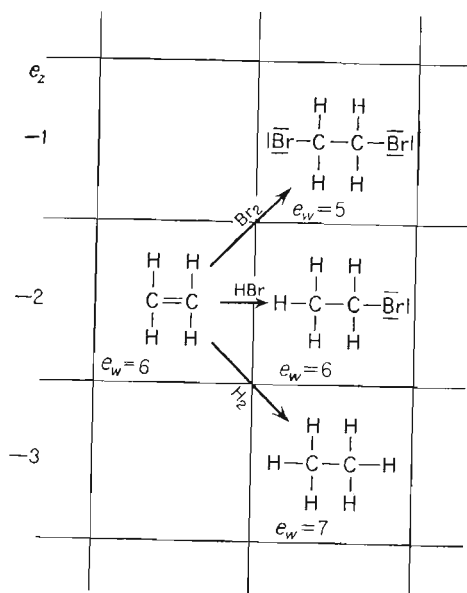


Innym przykładem przyłączenia niesymetrycznego, które prowadzi do otrzymania drobin heteropodstawnikowej, może być reakcja etylenu z kwasem podchlorawym:

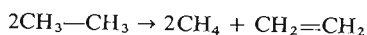


Przejście od węglowodorów zawierających wiązania wielokrotne (acetylenu, etylenu) do etanu — jak widzieliśmy — jest stosunkowo łatwe dzięki reaktywności wiązania wielo-

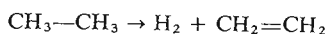
Rys. 2.26. Reakcje drobin o wiązaniach wielokrotnych w klasyfikacji morfologicznej



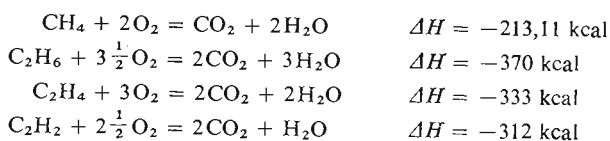
krotnego. Przyłączenie cząsteczkowego wodoru do acetylenu czy etylenu zwiększa liczbę elektronów wolnych e_w i prowadzi do powstania w końcowym efekcie etanu. Proces odwrotny jest znacznie trudniejszy. Można jednak w odpowiednich warunkach, w temp. ok. 800°C, spowodować rozkład termiczny (pirolizę) etanu, w wyniku której otrzymuje się etylen oraz metan:



Reakcja ta ma jednak przebieg bardziej złożony i obok wskazanego procesu przebiega również reakcja, w wyniku której powstaje wodór:



Selektywne wprowadzenie tlenu do węglowodoru jest trudne zwłaszcza wtedy, kiedy nie występują w nim wiązania wielokrotne. W podwyższonej temperaturze węglowodory łatwo reagują z tlenem (palą się), dając dwutlenek węgla i wodę:



Podobnie przebiega proces spalania innych węglowodorów. Im więcej rdzeni węgla i rdzeni wodoru w węglowodorze, tym większa jest ilość ciepła wydzielonego w procesie spalania

jednego mola węglowodoru. Podobnie węgiel, zarówno w postaci grafitu jak i w postaci diamentu, po doprowadzeniu do odpowiedniej temperatury — temperatury zapłonu — pali się w tlenie zawartym w powietrzu:



Bardzo ważnym procesem, który często towarzyszy reakcji spalania węgla, jest syngazifikacja węgla i dwutlenku węgla, w wyniku której powstaje tlenek węgla:



Zgodnie z regułą Le Chateliera–Brauna równowaga tego procesu jest przesunięta tym bardziej na korzyść CO, im wyższa temperatura (proces jest endotermiczny) i im niższe ciśnienie (reakcja przebiega ze wzrostem liczby drobin w fazie gazowej). W rezultacie podczas spalania węgla w wysokiej temperaturze CO₂ łatwo reaguje z rozżarzonym węglem, przechodząc w tlenek,

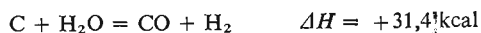
Przy niedoborze powietrza proces spalania węgla przebiega z utworzeniem tlenku węgla:



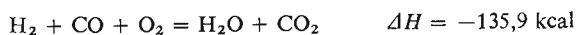
Proces ten jest prowadzony na skalę techniczną w celu otrzymania gazu generatorowego — paliwa gazowego. Zgazowaniu poddaje się koks, przeprowadzany w tlenek węgla przez spalanie go w niedomiarze powietrza. Otrzymany tlenek reaguje łatwo z tlenem (pali się w powietrzu po zainicjowaniu reakcji):



Pierwiastkowy węgiel i tlenek węgla są tanimi i stosunkowo szeroko stosowanymi reduktorami o cechach kwasowych, które w miejsce przekazanych elektronów wiążą jednocześnie odpowiadającą im liczbę podstawników tlenkowych. Zdolność węgla do łączenia się z tlenem jest tak znaczna, że w podwyższonych temperaturach — jeśli działa się parą wodną na rozżarzony koks — wiąże on tlen z wody z jednoczesnym uwolnieniem wodoru:

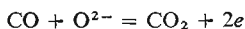


Reakcję tę wykorzystuje się do otrzymania gazu wodnego, którego wartość opałowa jest większa od wartości opałowej gazu generatorowego:

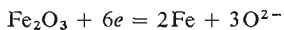


Porównując reakcje spalania gazu wodnego i gazu generatorowego należy wziąć pod uwagę, że jeden mol wodoru i jeden mol tlenku węgla w gazie wodnym zostały utworzone z jednego mola węgla, podczas gdy na utworzenie dwóch moli CO gazu generatorowego zużyto dwa mole węgla. W przeliczeniu zatem na zużyty do otrzymania paliwa gazowego węgiel, uzyskany efekt energetyczny w wyniku spalania gazu wodnego jest dwukrotnie większy. Proces otrzymywania gazu wodnego jest jednak endotermiczny i wprowadzona para wodna, wskutek reakcji z rozżarzonym koksem, obniża dość gwałtownie jego temperaturę i po dość krótkim czasie reakcja ulega zahamowaniu, gdyż para wodna nie reaguje z oziębionym koksem. Z tego też względu najczęściej prowadzi się zgazowanie koksu w szeregu cykli przemianowych, w których uzyskuje się gaz generatorowy w procesie egzotermicznym, rozżarzając koks poddany zgazowaniu, po czym następuje cykl z parą wodną, by po niezbyt dużym ochłodzeniu koksu przejść na cykl z tlenem itd. W wyniku takiego procesu otrzymuje się gaz mieszany wodno-generatorowy.

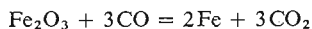
Jako reagent typu redac większe znaczenie ma jednak tlenek węgla niż węgiel, ze względu na jego gazowy stan skupienia. Jest on w technice stosowany przede wszystkim do redukcji różnych tlenków i otrzymywania metali w stanie wolnym. Tlenek węgla reaguje z regułą w następującym procesie jednostkowym:



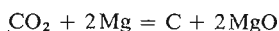
Otrzymanie żelaza z tlenku jest możliwe w następującym procesie jednostkowym:



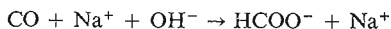
a zatem:



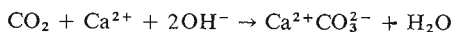
Z położenia dwutlenku węgla w tablicy klasyfikacyjnej można by wysnuć wniosek, że powinien on mieć właściwości utleniające i jednocześnie zasadowe, wyrażające się w zdolności do akceptacji elektronów i uwalniania anionów tlenkowych. Właściwości te są jednak niesłychanie słabo zaznaczone i dwutlenek węgla reaguje w ten sposób jedynie z bardzo silnymi reduktorami, np. z metalicznym magnezem:



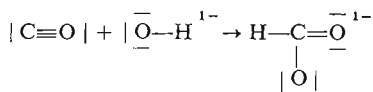
Omówiwszy właściwości utleniająco-redukujące tlenku i dwutlenku węgla przejdziemy z kolei do przedstawienia ich właściwości kwasowo-zasadowych w sensie jonotropowym. Położenie w klasyfikacji morfologicznej obydwu tlenków wskazuje na to, iż nie są one donorami anionów tlenkowych, gdyż nieznanne są takie połączenia z tlenem tego pierwiastka, które przy tych samych wartościach liczby e_w byłyby opisane mniejszymi liczbami e_z . Brak ładunku obydwu tych drobin uniemożliwia również wiązanie protonów. Tlenek i dwutlenek węgla mogą w reakcjach kwasowo-zasadowych brać udział jako kwasy — akceptory anionów tlenkowych. Zarówno CO jak i CO_2 reagują z zasadami, tworząc drobiny o ujemnym bilansie ładunku. Tlenek węgla pod wpływem wodorotlenków litowców przechodzi w *anion mrówczanowy*:



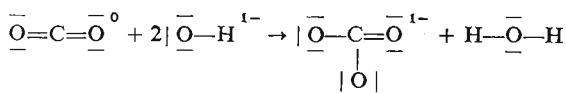
Podobnie dwutlenek węgla w reakcji z wodorotlenkami litowców i berylówców tworzy *węglany*:



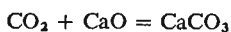
Istotna różnica w reakcji tlenku węgla i dwutlenku węgla z zasadami polega na obecności pary elektronowej przy rdzeniu węgla, zarówno w CO jak i w produkcie reakcji. Powoduje to związanie przez węgiel obydwu elementów tworzących grupę OH^- :



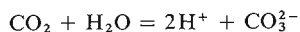
Dwutlenek węgla natomiast nie ma wolnych elektronów przy rdzeniu węgla, wskutek czego reaguje z grupami wodorotlenkowymi z wydzieleniem wody:



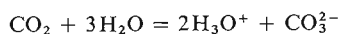
Dwutlenek węgla reaguje też łatwo z tlenkami:



a nawet w pewnym stopniu z wodą:

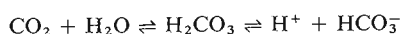


Zapis ten ma oczywiście charakter skrócony, tworzące się kationy hydroniowe ujęto jako H^+ . Pełny zapis tej reakcji przedstawia się następująco:



Należy podkreślić, że tlenek węgla ze względu na inny mechanizm reakcji nie ulega działaniu wody i należy do nielicznych tlenków pierwiastków silnie elektroujemnych, które z wodą nie tworzą kwasów. Tlenek węgla nie tworzy też z wodą zasady. Tlenki takie nazywa się *obojętnymi*.

Kwas węglowy jest kwasem słabym, w którym obok drobin H_2CO_3 występuje w wodzie znaczna ilość nie przereagowanego, uwodnionego dwutlenku węgla. Podczas rozpuszczania dwutlenku węgla w wodzie, wskutek bardzo wolno przebiegającej reakcji z wodą, prowadzącej do otrzymania słabo zdysocjowanego H_2CO_3 , rolę drobin niezdysocjowanych pełnią głównie uwodnione drobin CO_2 :



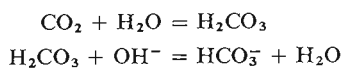
Stała dysocjacji $K_1 = 4,16 \cdot 10^{-7}$ przy uwzględnieniu zarówno niezdysocjowanego H_2CO_3 jak i $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jako drobin niezdysocjowanych. Wzór na pierwszą stałą dysocjacji kwasu węglowego można więc zapisać w następujący sposób:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

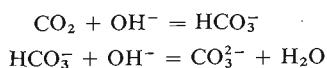
Druga stała dysocjacji:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,84 \cdot 10^{-11}$$

Zobojętnianie rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla, będącego w równowadze z kwasem węglowym, prowadzi — w zakresie $\text{pH} < 8$ — do otrzymania anionu wodorowęglanowego w reakcji anionów wodorotlenkowych z utworzonymi drobinami kwasu węglowego:

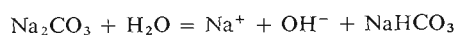


Przy większym stężeniu anionów wodorotlenkowych pojawia się możliwość „bezpośredniej” reakcji z dwutlenkiem węgla. Przy $\text{pH} > 10$ przebiegają następujące reakcje:



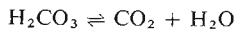
W zakresie $8 < \text{pH} < 10$ przebiegają obydwa wymienione procesy.

Sole kwasu węglowego — *węglany* — są zatem solami słabego kwasu i dlatego ulegają hydrolizie. Wodne roztwory węglanów utworzonych z mocnych zasad mają więc odczyn zasadowy:

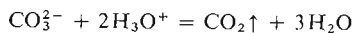


Pośród dwóch rodzajów soli kwasu węglowego, *węglanów* i *wodorowęglanów*, z reguły słabiej rozpuszczalne są węglany. Jedynie węglany litowców (z wyjątkiem Li_2CO_3) są dość dobrze rozpuszczalne w wodzie. Węglany natomiast, w których występują kationy o wyższych ładunkach dodatnich, są trudno rozpuszczalne.

Węglany w roztworze i w fazie stałej reagują łatwo z kwasami Arrheniusa. Rezultatem takiego procesu jest jednak głównie dwutlenek węgla a nie kwas węglowy, który łatwo rozpada się na dwutlenek węgla i wodę:

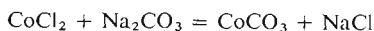


Równowaga tej reakcji jest przesunięta znacznie na korzyść dwutlenku węgla ($K = 600$). Reakcja węglanów z kwasem przebiega więc następująco:

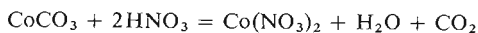


CO_2 jako substancja gazowa opuszcza środowisko reakcji.

Mała rozpuszczalność węglanów w wodzie oraz łatwość przekształcenia ich w dowolną sól niezbyt słabego kwasu jest przyczyną znaczenia preparatywnego tych połączeń. Otrzymywanie azotanów, octanów, chlorków itp. związków określonego kationu przeprowadza się często na skalę laboratoryjną w ten sposób, że po wyizolowaniu soli, w skład której wchodzi interesujący nas kation, np. Co^{2+} , w celu zamiany anionu np. chlorkowego na np. azotanowy, wytrącamy trudno rozpuszczalny węglan:



Otrzymany węglan kobaltawy odmywamy od roztworu chlorku sodowego wodą, a następnie działamy nań kwasem azotowym:

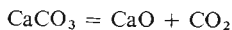


Węglany mogą więc być substratem głównym do otrzymywania innych soli, zwłaszcza łatwo rozpuszczalnych.

Znaczna zdolność anionów węglanowych do wiązania protonów i przechodzenia w dwutlenek węgla opuszczający środowisko reakcji powoduje, iż węglany są stosowane często jako reagenty o charakterze zasadowym, zwłaszcza do zobojętnienia kwaśnych roztworów, np.:



W podwyższonych temperaturach węglany ulegają łatwo rozkładowi na dwutlenek węgla i tlenek kationu soli, np.:

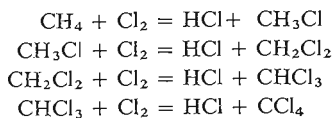


Metoda ta jest często stosowana w celu otrzymywania tlenków różnych pierwiastków na skalę przemysłową.

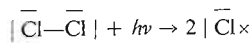
Omówiwszy najważniejsze połączenia węgla, zaliczane tradycyjnie do chemii nieorganicznej, przejdziemy z kolei do przedstawienia właściwości chemicznych innych, wskazanych w klasyfikacji prostych drobin tlenowych węgla, które zalicza się — zgodnie z panującymi zwyczajami — do chemii organicznej. Porównując tablicę prostych tlenowych drobin węgla z tablicą klasyfikacyjną prostych tlenowych drobin azotu, nietrudno uzasadnić sztuczność podziału prostych drobin węgla na „organiczne” i „nieorganiczne”. Słuszniejszym jest chyba podział drobin na proste i złożone.

Wzmiankowano już uprzednio, że w wyniku silnie egzotermicznej reakcji między tlenem i węglowodorami, biegnącej po jej zapoczątkowaniu, otrzymuje się w rezultacie tlenek lub dwutlenek węgla oraz wodę. Chcąc wprowadzić zatem tlen do węglowodoru, należy działać reagentem łagodniejszym i dopiero później przekształcać uzyskany produkt.

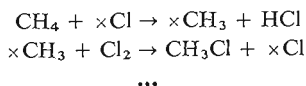
Dobre wyniki uzyskuje się przez działanie chlorem jako utleniaczem. Chlor reaguje z metanem łatwo, w wyniku czego otrzymuje się kilka produktów reakcji:



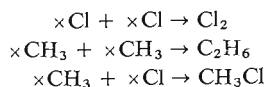
Reakcje te przebiegają łańcuchowo, co rozpatrzmy na przykładzie pierwszego z wymienionych procesów. Pierwszy etap polega na rozbiciu drobin chloru na atomy — rodniki pod wpływem kwantu energii promienistej lub cichego wyładowania elektrycznego:



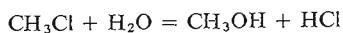
Otrzymane rodniki reagują z utworzeniem nowych rodników:



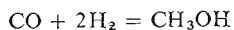
Łańcuch reakcji może być przerywany przez zderzenie dwóch rodników:



Otrzymane chloropochodne można po rozdzieleniu przekształcać w inne, np. tlenowe drobiny węgla. Działając np. na jednochlorometan wodą, otrzymuje się alkohol metylowy:



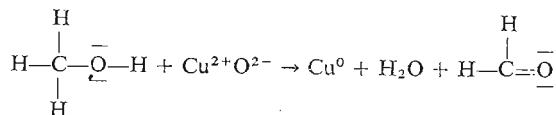
Jak widzimy, bezpośrednie przejście od metanu do *alkoholu metylowego* jest trudne i dotychczas nie zostało zrealizowane. Podobna sytuacja występowała w przypadku amoniaku — analogu metanu, którego utlenianie w niedomiarze tlenu prowadziło do otrzymania tlenku azotu, a następnie czterotlenku N_2O_4 . Podobnie w wyniku utleniania metanu uzyskuje się tlenek, a następnie dwutlenek węgla. Z tablicy klasyfikacyjnej drobin prostych wynika, że alkohol metylowy można otrzymać również z innych substratów, np. z tlenku węgla przez jego redukcję. W obecności katalizatora $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ w temp. ok. 400°C biegnie reakcja wyrażona równaniem:



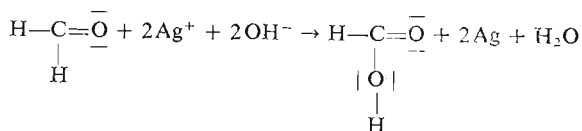
Reakcja przebiega ze zmniejszeniem liczby cząsteczek, a zatem zwiększenie ciśnienia przesuwa równowagę w kierunku metanolu. Wodór działa tu jako reagent dostarczający jednocześnie elektronów (red) i protonów (ac), powodując przekształcenie CO w reakcji ox-bas, co przedstawiono na odpowiednim wycinku klasyfikacji (rys. 2.27). Jak widać z klasyfikacji, alkohol metylowy można również otrzymać przez redukcję aldehydu H_2CO . Należy podkreślić, że drobiny o pojedynczym centrum koordynacji przekształcają się łatwo w drobiny o również pojedynczym centrum koordynacji, a drobiny z dwoma rdzeniami centralnymi w odpowiednie drobiny również z dwoma rdzeniami centralnymi. Z tego względu trudno otrzymać alkohol metylowy przez redukcję wskazanych na rys. 2.27 drobin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ i $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_2$.

W naszych rozważaniach uznamy alkohol metylowy za substrat główny do otrzymania innych tlenowych drobin węgla o pojedynczym centrum koordynacji. Utlenianie alko-

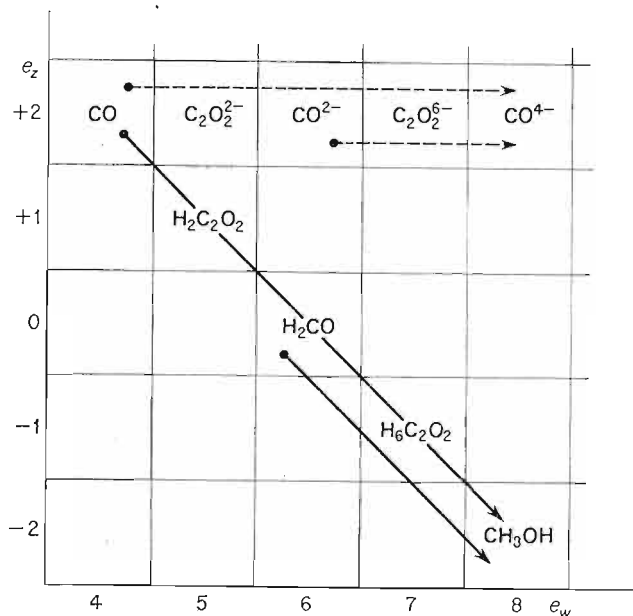
holu metylowego, połączone z jednoczesnym wiązaniem protonów, prowadzone dostatecznie ostrożnie, powinno dać w wyniku *aldehyd mrówkowy*. Utleniaczem spełniającym takie warunki jest tlenek miedziowy CuO. Kation miedziowy Cu²⁺ jest w tej reakcji akceptorem dwóch elektronów, anion tlenkowy natomiast wiąże protony:



Aldehyd mrówkowy łatwo jest utlenić do *kwasu mrówkowego* działając utleniaczem, który byłby równocześnie donorem anionów tlenkowych. Amoniakalny roztwór wodny wodorotlenku srebra(I) działa jednocześnie jak utleniacz i zasada:



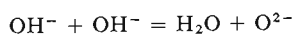
Kwas mrówkowy można otrzymać również i z innych substratów, np. z tlenku węgla przez działanie zasadą, co zostało omówione uprzednio. Dalsze utlenianie kwasu mrówkowego do węglowego jest już trudniejsze i wymaga stosowania mocniejszych utleniaczy.



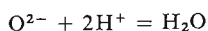
Rys. 2.27. Synteza alkoholu metylowego

Alkohol metylowy może być stosunkowo łatwo przeprowadzony w *eter*. Rozpatrując położenie alkoholu metylowego i eteru w klasyfikacji (rys. 2.28) stwierdzimy, że przejście to odbywa się w reakcji, która z punktu widzenia przemiany rzutów bezprotonowych jest procesem zasadowym (rys. 2.28a). Rozpatrując jednak położenia drobin protonowanych w układzie osi e_z-n (gdzie n — liczba rdzeni wodoru przypadających na jeden rdzeń węgla),

łatwo wykazać, że przejście od alkoholu metylowego do eteru nie zmienia liczby e_z węgla, a proces kwasowo-zasadowy przebiega w obszarze ligandów i polega na wydzieleniu wody:



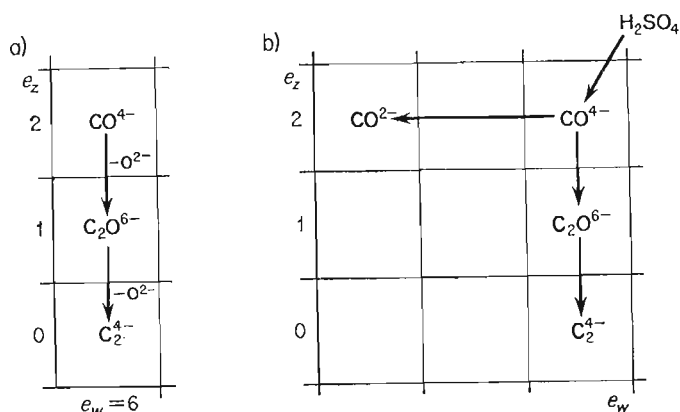
Przejście z kolei od eteru do *etyleny* polega na reakcji kwasowo-zasadowej przebiegającej między protonami i anionami tlenkowymi:



Reakcja taka przebiega pod wpływem działania reagentów wiążących mocno wodę, takich jak np. stężony kwas siarkowy. Działając kwasem siarkowym na alkohol metylowy otrzymuje się eter dwumetylowy i niewielką ilość etyleny:



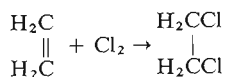
Kwas siarkowy, zwłaszcza stężony, ma nie tylko właściwości odwadniające, ale reaguje też jak niezbyt mocny utleniacz. Dlatego też działając na alkohol metylowy kwasem siarkowym otrzymuje się pewną ilość aldehydu mrówkowego, będącego produktem utlenienia



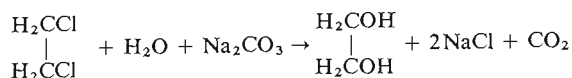
Rys. 2.28. Przekształcenie alkoholu w eter

alkoholu. Na tym przykładzie widzimy, że klasyfikacja morfologiczna pozwala ocenić zachowanie się związku chemicznego (metanolu) pod działaniem reagenta, który przejawia jednocześnie różne właściwości (rys. 2.28b).

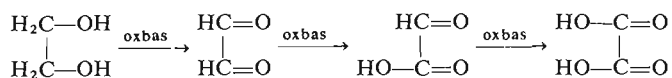
Tak jak alkohol metylowy był dla nas punktem wyjścia do otrzymania drobin o pojedynczym centrum koordynacji, tak *glikol etylenowy* będzie związkiem, z którego otrzymamy przykładowo drobiny o podwójnym centrum koordynacji. Zgodnie z uprzednimi rozważaniami, glikol etylenowy najłatwiej otrzymać z *etyleny* $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ przez chloro-



która poddana hydrolizie przechodzi w glikol:

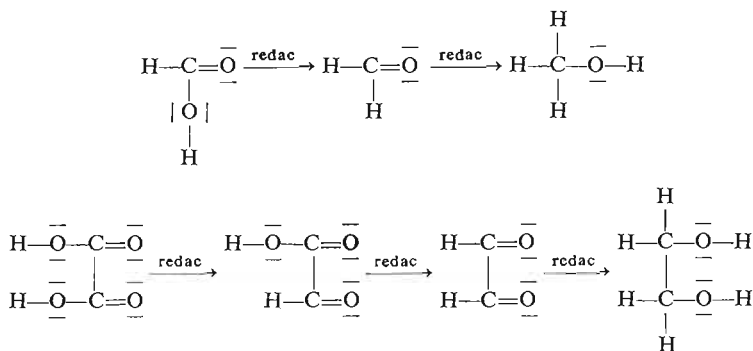


Podczas utleniania glikolu otrzymuje się *gliksal*, a dalej *kwask gliksalowy* i wreszcie *kwask szczawiowy*:



Węgiel jest pierwiastkiem o mniejszej elektroujemności niż azot, dzięki czemu jego połączenia na wyższych stopniach utlenienia, a zwłaszcza związki tlenowe, są trwalsze niż odpowiadające im połączenia azotu i wykazują znacznie słabsze właściwości utleniające. Kwask azotowy i azotany są mocnymi utleniaczami, natomiast ich odpowiedniki strukturalne z chemii węgla, tj. kwask węglowy i węglany, nie mają właściwości utleniających. Podobnie i kwask azotawy jest chemicznie znacznie bardziej czynny od kwasu mrówkowego, który jest związkiem trwałym i w odróżnieniu od kwasu azotawego możliwym do wyodrębnienia. Elektroujemność węgla nie jest jednak na tyle mała, by jego związki z większą liczbą elektronów były nietrwałe, zwłaszcza w stanie sprotonowanym. Stąd i właściwości redukujące związków węgla, choć wyraźniejsze, nie są jednak zbyt silnie zaznaczone. Ten stan rzeczy powoduje, iż łatwo jest przekształcać drobiny tlenowe węgla działając zarówno utleniaczami, jak i reduktorami.

Omówiliśmy dość szczegółowo reakcje utleniania alkoholu metylowego, aldehydu mrówkowego, glikolu itd. Nieco trudniej przebiegają reakcje odwrotne do omówionych, w wyniku których np. z kwasu mrówkowego poprzez aldehyd dochodzi się do alkoholu metylowego czy też z kwasu szczawiowego do glikolu:



Liczba rodzajów podstawników koordynacyjnych, które mogą wystąpić w otoczeniu rdzenia pierwiastka, wzrasta w miarę oddalania się od neonu wraz ze zmniejszeniem się elektroujemności.

Jak przedstawiano, w otoczeniu rdzenia fluoru mogły znajdować się tylko elektrony w otoczeniu rdzenia tlenu i podstawniki fluorkowe, a w otoczeniu rdzenia azotu występują obok elektronów podstawniki tlenkowe i wodorotlenkowe oraz fluorkowe i chlorkowe.

Różnorodność podstawników koordynacyjnych, które mogą w sposób trwały występować w otoczeniu rdzenia węgla, jest jeszcze większa niż to miało miejsce w przypadku azotu. Węgiel jest bowiem pierwiastkiem o mniejszej elektroujemności i wiele drobin prostych pierwiastków bardziej elektroujemnych od węgla może wystąpić w jego otoczeniu koordynacyjnym. Można tu wymienić wszystkie ujemne aniony fluorowców: F^- , Cl^- , Br^- i I^- , omówione już drobiny z podstawnikami O^{2-} i OH^- jak również analogiczne S^{2-} i SH^- i wreszcie trzy typy podstawników zawierających azot: N^{3-} , NH_2^- , NH_2^- .

Omówimy drobiny, w których jako podstawniki występują pierwiastki pierwszego okresu rdzeniowego: fluor, tlen i azot. Natomiast jedynie wspomnimy o ich analogach zbudowanych z pierwiastków o tych samych ładunkach rdzeni (pierwiastków tej samej grupy), położonych niżej w układzie okresowym.

Siarka, jak już powiedzieliśmy, tworzy dwa typy podstawników, podobnie jak tlen, występujących w drobinach o strukturze identycznej ze strukturą połączeń tlenowych. Znane są analogiczne do alkoholi *tioalkohole*:

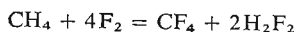


oraz analogiczne do eterów *tioetery*:



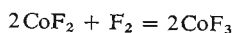
Ponieważ siarka nie tworzy wiązań wielokrotnych, nie otrzymano trwałych analogów połączeń tlenowych, w których występują wiązania wielokrotne między centrum koordynacji a podstawnikiem i np. *tioaldehydy* mają inną budowę (są polimerami). Na podstawie tego przykładu można się zorientować, w jakim zakresie chemia pierwiastka uznanego za reprezentatywny (tlenowe połączenia węgla) jest powtarzana przez pierwiastek należący do tej samej grupy (siarkowe połączenia węgla).

Fluor reaguje z węglowodorami jeszcze intensywniej niż tlen. Węglowodory palą się w gazowym fluorze, a produktem reakcji jest *czterofluorek węgla* i fluorowodor:

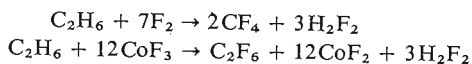


Z tego też powodu pochodne fluorowe węglowodorów, zwłaszcza te, w których elektrony walencyjne są tylko częściowo zastąpione podstawnikami fluorkowymi, otrzymuje się metodami pośrednimi, podobnie jak i analogiczne drobiny tlenowe.

Łagodniejszym czynnikiem fluorującym jest trójfluorek kobaltu, otrzymywany podczas przepuszczania fluoru przez warstwę fluorku kobaltowego:



Nie działa on jednak na tyle łagodnie, aby w produktach reakcji fluorowania można było otrzymać drobiny węgla, w których obok fluoru występowałyby również protony (z elektronami częściowo zastąpionymi przez F^-). Nie rozrywa on natomiast wiązań między rdzeniami węgla. Porównajmy działanie fluoru i fluorku kobaltowego na etan:



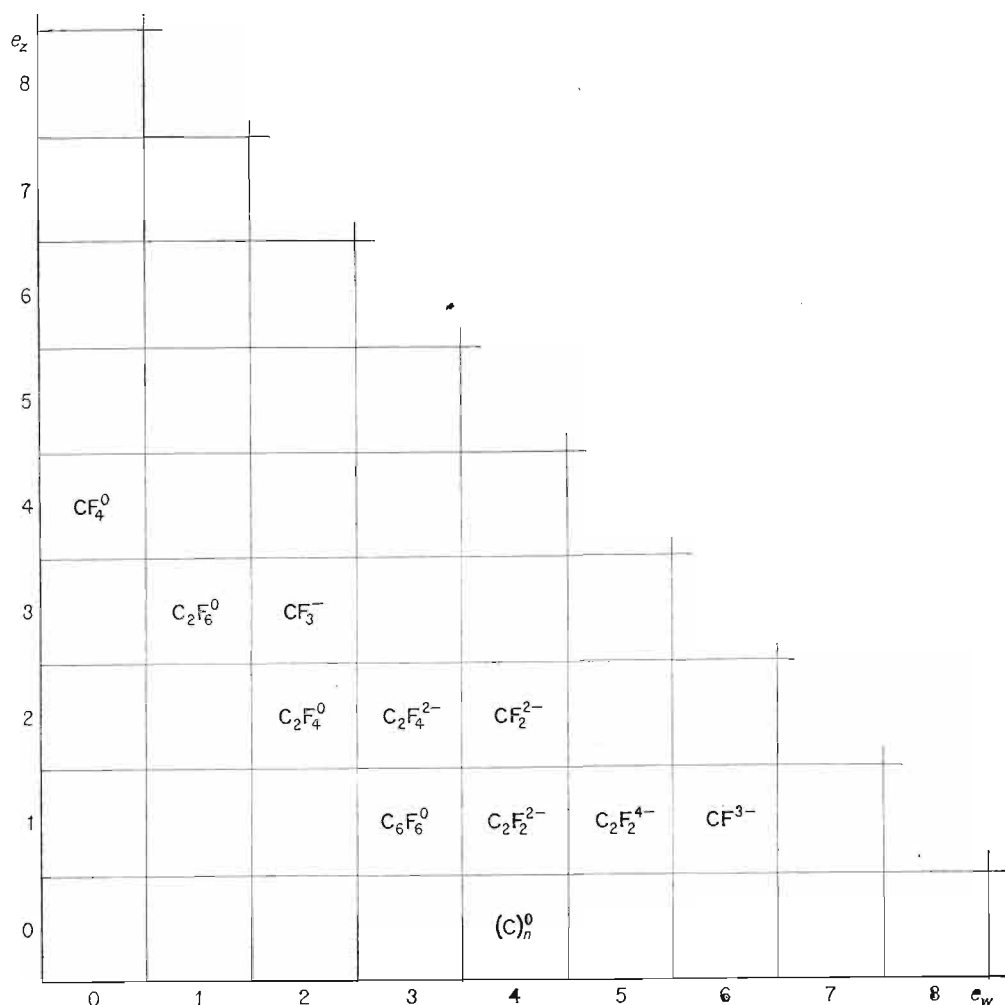
Stosunkowo łatwo natomiast można wprowadzić fluor działając gazowym fluorowodorem na etylen. Reakcja taka przebiega jednak z niewielką wydajnością:



Reakcja jest odwracalna, ponieważ jednopodstawione fluoropochodne węglowodorów nie są trwałe i łatwo tracą fluorowodor tworząc z powrotem związek nienasycony. Równowaga podanej reakcji nie jest zatem w znaczniejszym stopniu przesunięta w kierunku produktu — *jednofluoroetanu*.

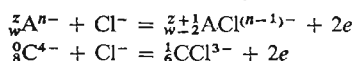
W klasyfikacji morfologicznej drobin prostych (rys. 2.29) zestawiono fluorowe drobiny węgla.

Działanie chloru jest bez porównania łagodniejsze. Można dzięki temu stosunkowo łatwo uzyskać drobiny, w których nie wszystkie elektrony walencyjne pierwiastka centralnego są zastąpione przez podstawniki koordynacji. Przebieg chlorowania metanu w klasyfikacji



Rys. 2.29. Fluorowe drobiny węgla

morfologicznej przedstawiono na rys. 2.30. Należy podkreślić, że, podobnie jak w przypadku drobin tlenowych, chlorowe drobiny ujemne istnieją tylko w stanie sprotonowanym, przy czym nie stwierdzamy tu istnienia odstępstw od tej ogólnej reguły. Racja chlorowania metanu, którą przedstawiliśmy uprzednio, prowadząca do jedno-, dwu- i tróchlorometanu a wreszcie czterochloru węgla, została zaznaczona na rys. 2.30 strzałkami. Przesunięcie „ruchem konia szachowego” przy wprowadzeniu podstawnika chlorowego wynika z faktu, iż dwa elektrony zostają tu zastąpione jednym ładunkiem ujemnym. Powoduje to oczywiście odpowiednie zmniejszenie ładunku rzutu bezprotonowego drobin albo odpowiadającej mu liczby protonów. Takie wprowadzenie podstawnika koordynacji musi spowodować powstanie drobin leżących w kolejnej linii $e_z + e_w = \text{const}$, której suma liczb e_z i e_w jest o 1 mniejsza. Jest to szczególny typ procesu sprzężonego, w którym produkt reakcji w stosunku do substratu jest opisany liczbą e_w o 2 mniejszą i liczbą e_z o 1 większą:



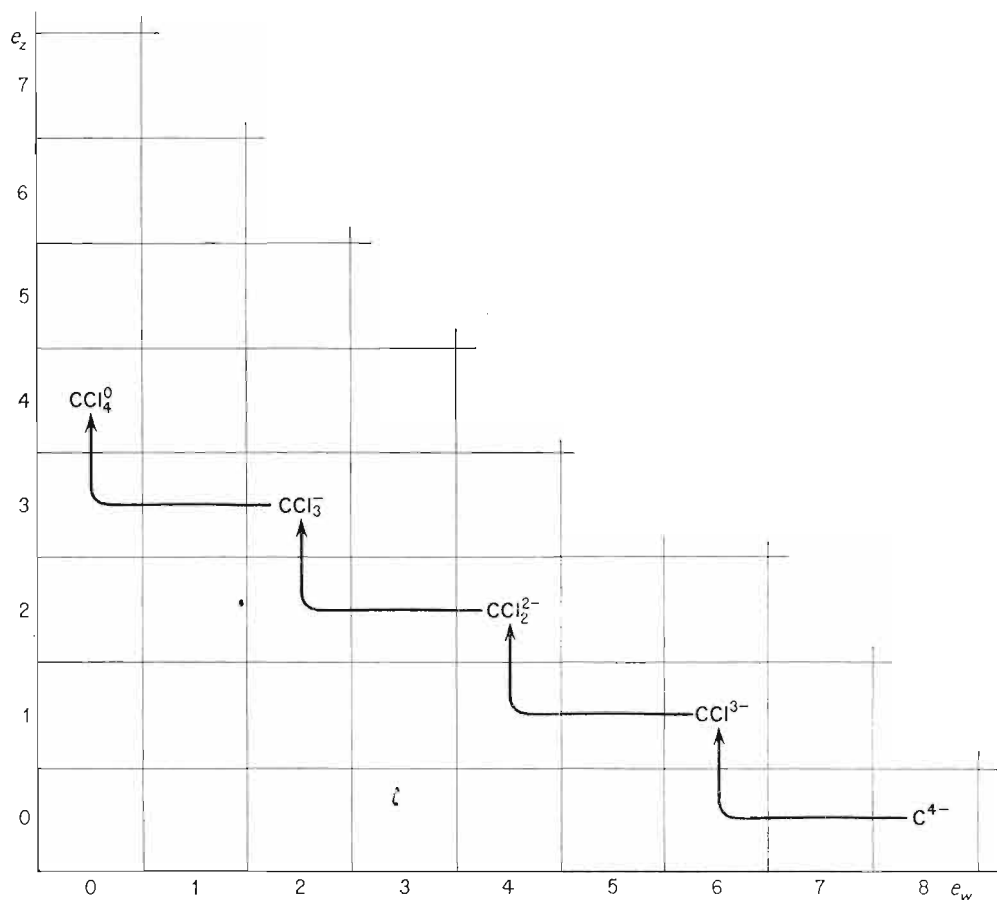
Spośród drobin tlenowych reagentem typu oxbas jest m.in. wolny tlen O_2 , który może związać 4 elektrony z utworzeniem 2 anionów tlenkowych, a te z kolei mogą zostać związane przez centrum koordynacji, reagujące tym samym jak kwas pod działaniem zasady. Podobnie i w przypadku drobin chlorowych Cl_2^0 jest akceptorem dwóch elektronów, a jednocześnie dzięki temu donorem dwóch anionów chlorkowych.



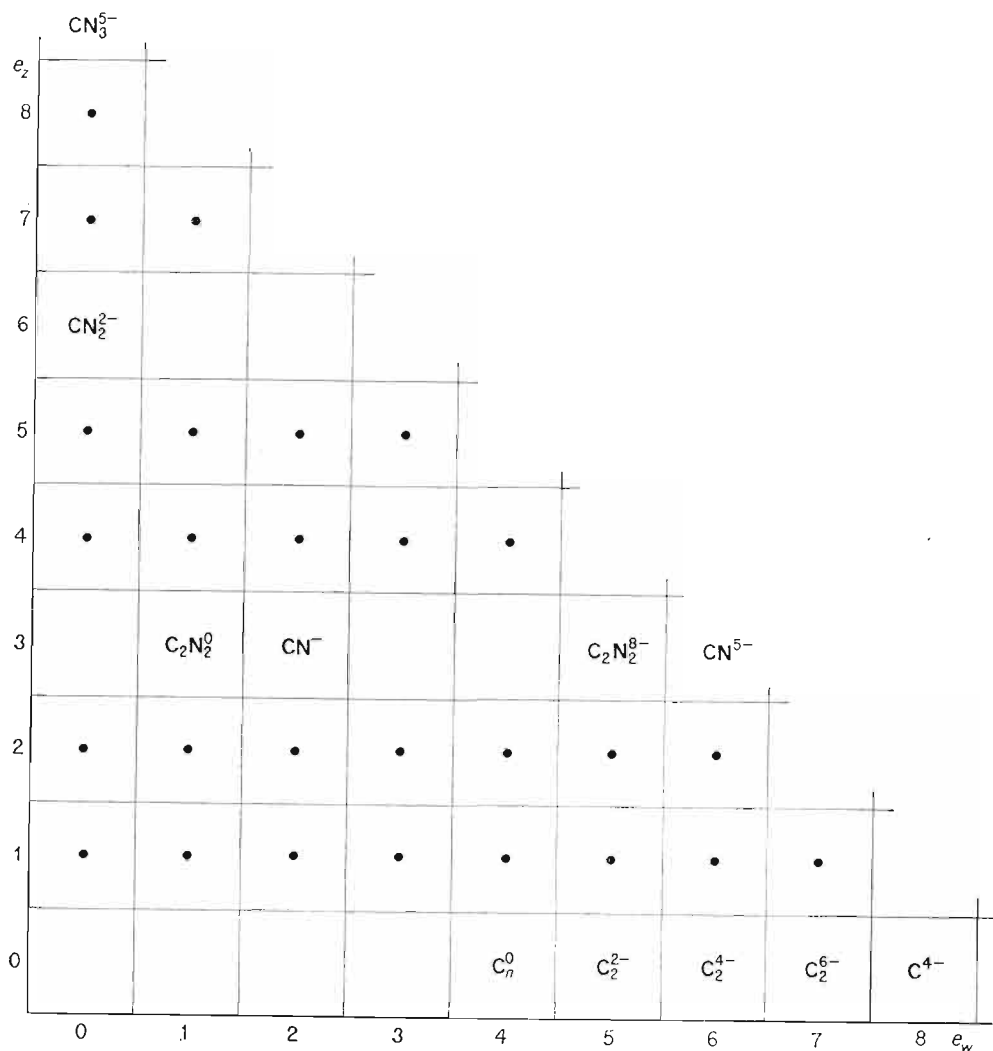
W reakcji biorą udział jeszcze protony, czego bezpośrednio nie ujmuje klasyfikacja rzutów bezprotonowych. Dlatego też, mimo związania 2 elektronów w procesie chlorowania, wprowadza się do węglowodoru tylko jeden podstawnik chlorkowy, później drugi itd.

Analogiczne do pochodnych chlorowych są drobin y proste, w których jako podstawniki występują jony bromkowe i jodkowe.

W klasyfikacji prostych drobin fluorowców żadne pola klasyfikacyjne nie były ze względu na charakter ligandów wykluczone, natomiast w klasyfikacji prostych drobin tlenowych względy strukturalne wykluczają pola klasyfikacyjne opisane nieparzystymi wartościami liczb e_z i e_w . Liczba wykluczeń strukturalnych pól klasyfikacyjnych prostych drobin z ligandami, w skład których wchodzi azot, wydaje się być jeszcze większa. Drobin y



Rys. 2.30. Przebieg chlorowania metanu w klasyfikacji morfologicznej

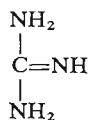


Rys. 2.31. Azotowe drobin węgl

azotowe znajdziemy zawsze w liniach, dla których wartość e_z jest całkowitą wielokrotnością liczby 3. Drobin protonowane są względem nich oczywiście odpowiednio przesunięte. Należy zwrócić uwagę, że fluor może występować w otoczeniu koordynacyjnym pierwiastków tylko jako ligand bezprotonowy F^- . Tlen może występować jako ligand bezprotonowy O^{2-} oraz protonowany OH^- . Wśród ligandów azotowych wyróżniamy aż 3 typy: N^{3-} , NH_2^- i NH_2^- .

Węgiel tworzy z azotem niewielką liczbę drobin, których rzuty bezprotonowe zestawiono na rys. 2.31. W linii $e_z = 3$ znajduje się *dwucyjan* C_2N_2 , *anion cyjankowy* CN^- , *etylenodwuamina* $NH_2CH_2CH_2NH_2$, ujęta w rzucie bezprotonowym jako $C_2N_2^{8-}$, oraz *metylamina* CH_3NH_2 o rzucie bezprotonowym CN^{5-} . W linii $e_z + e_w = 6$ wskazano jedynie *anion cyjanoamidowy* CN_2^{2-} (składnik cyjanamidu wapniowego $CaCN_2$) i wreszcie wartości $e_z = 9$ można przypisać rzut bezprotonowy *guanidyny* — związku istniejącego

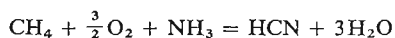
tylko w stanie sprotonowanym, w którym występują dwa podstawniki amidkowe NH_2 i jeden imidkowy NH :



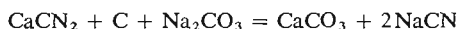
W zakresie drobin azotowych, jak widzimy, rzuty bezprotonowe obsadzają linię opisaną $e_z + e_w = 9$. Położenia drobin istniejących rzeczywiście, tj. drobin protonowanych i niektórych anionów, nie przekraczają jednak wartości $e_z = 6$.

Aby przedstawić podstawowe procesy łączące proste drobinę azotowe, omówimy pokrótce metody otrzymywania *anionów cyjankowych*, które mogą zostać utworzone w prostych procesach utleniania i redukcji, przebiegających w linii $e_z = 3$, oraz w procesach sprzężonych, w których obok reakcji utleniania i redukcji występuje proces kwasowo-zasadowy.

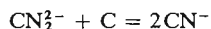
Wprowadzenie azotu do węglowodoru prostego jest trudne. Azot na niższych stopniach utlenienia, a w szczególności azot z 8 elektronami walencyjnymi, nie jest utleniaczem, łatwo jednak powinien wiązać się z węglem, w każdym razie łatwiej niż tlen i fluor, gdyż wiązanie węgiel-azot jest mniej spolaryzowane. Można by zatem spodziewać się, że utleniając metan dostatecznie silnym utleniaczem, w obecności azotu ośmioelektronowego, najlepiej w postaci gazowego NH_3 , można w odpowiednich warunkach otrzymać cyjanowodor. W obecności odpowiednich katalizatorów i w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury udaje się przeprowadzić reakcję:



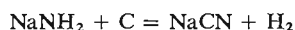
W procesie tym wolny tlen utleniając metan przekształca się w aniony tlenkowe, które jednak zostają wyparte z otoczenia węgla przez podstawniki N^{3-} , a właściwie przez podstawnik NH_2^{2-} . Zauważymy w klasyfikacji rzutów bezprotonowych, że zwolnieniu sześciu elektronów przez metan odpowiada przyjęcie jednego podstawnika azotkowego. Są jednak znane sprzężenia innego typu. Łatwo zauważyć, że aniony CN_2^{2-} i wolny węgiel są położone w identycznych odległościach od anionu cyjankowego CN^- , lecz w przeciwnych kierunkach. Można więc przewidywać możliwość otrzymania anionów cyjankowych w reakcji synproporcjonacji anionów cyjanamidowych z wolnym węglem. I rzeczywiście, stapiając z sodą cyjanamid wapniowy i węgiel otrzymuje się cyjanek:



Uwzględniając jedynie elementy biorące udział w reakcji synproporcjonacji, możemy napisać:



Aniony cyjankowe można również otrzymać działając na węgiel *amidkami*, np. amidkiem sodowym NaNH_2 . Akceptorami elektronów węgla są kationy wodorowe zawarte w jonie amidkowym. Proces ten przebiega w temp. ok. 600°C :

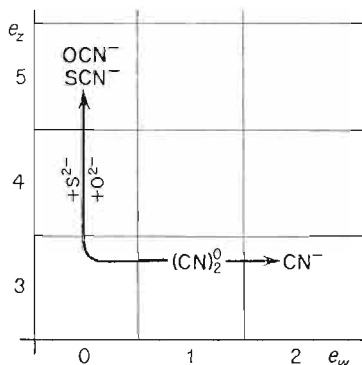


Wreszcie i wśród drobin azotu o nieparzystym e_w można znaleźć drobinę zdolną do dysproporcjonacji. *Dwucyjan* C_2N_2 w obecności anionów azotkowych N^{3-} ulega łatwo rozpadowi na CN^- i CN_2^{2-} :

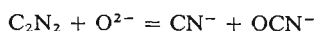


Jest to proces podobny do dysproporcjonacji drobin tlenowych o nieparzystym e_w . Anion cyjankowy, trwały całkowicie w solach, jest silnym akceptorem protonów. W związku z tym kwas cyjanowodorowy HCN jest słabym kwasem Arrheniusa, a jego stała dysocjacji w roztworach wodnych jest rzędu 10^{-10} .

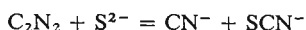
Rys. 2.32. Przekształcanie dwucyjanu pod wpływem anionów tlenkowych i siarczkowych



Obok drobin homopodstawnikowych z fluorem, tlenem czy azotem, węgiel tworzy również proste drobin heteropodstawnikowe. Opisana nieparzystą wartością $e_w = 1$ drobina C_2N_2 dysproporcjonuje również w obecności anionów tlenkowych na aniony cyjankowe i cyjanianowe:



Podobnie w obecności anionów siarczkowych przebiega dysproporcjonacja z utworzeniem jonów tiocyjanianowych (rodankowych) SCN^- :



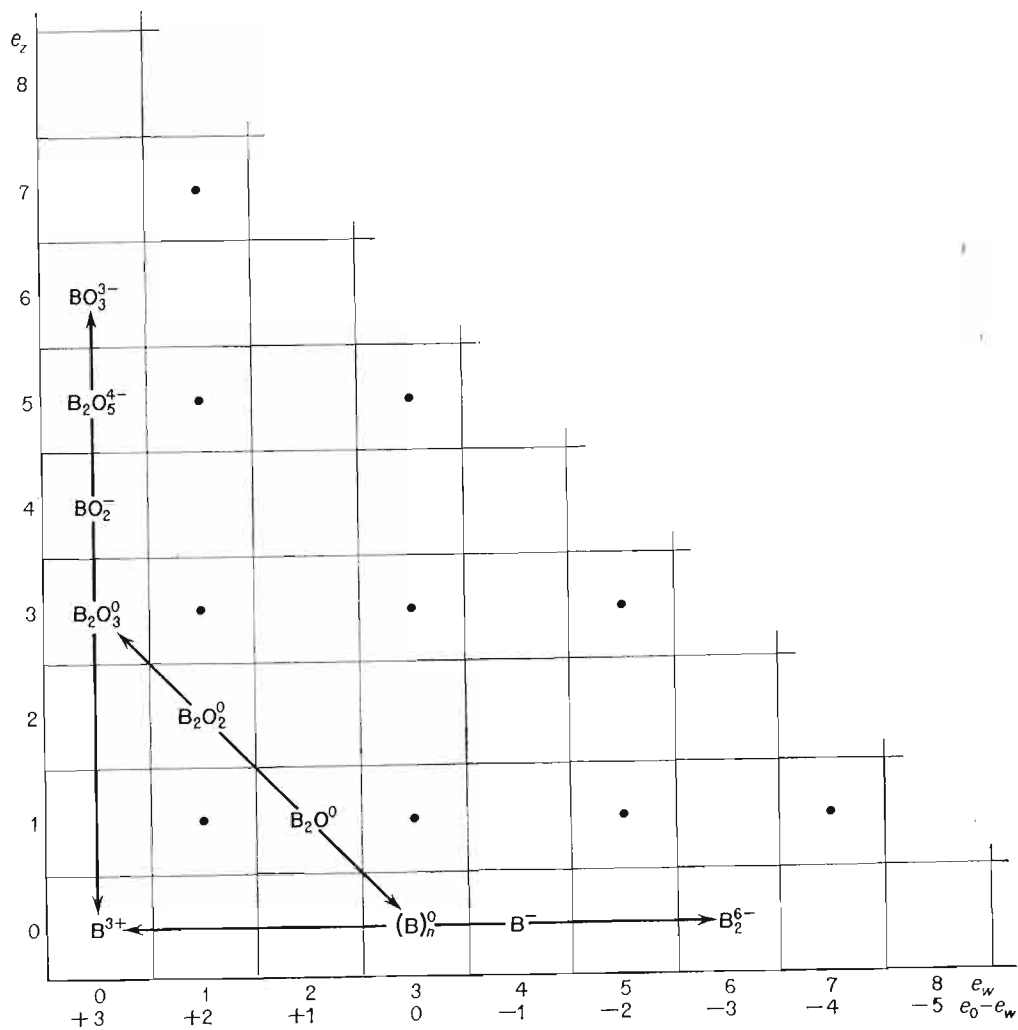
Procesy te są ujęte w tablicy klasyfikacyjnej przedstawionej na rys. 2.32.

2.6. Bor i jego związki

Bor jest ostatnim z rozpatrywanych pierwiastków pierwszego okresu, dwa pozostałe — beryl i lit — zostały omówione w pierwszym rozdziale.

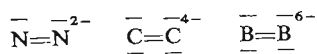
Bor jako pierwiastek o rdzeniu trójwartościowym jest jeszcze mniej elektroujemny niż węgiel. Tworzy on trwałe drobin przede wszystkim na maksymalnym dodatnim stopniu utlenienia, który odpowiada $e_w = 0$. Mniejsza elektroujemność boru powoduje, iż wiązanie bor-bor w drobinach jest słabsze, a zdolność do tworzenia mostków tlenowych większa niż w drobinach azotu czy węgla. Drobin azotu z mostkami tlenowymi nie otrzymano, a otrzymane drobin węgla z trwałymi mostkami tlenowymi były opisane większymi wartościami liczby e_w . Ta jeszcze mniejsza elektroujemność boru powoduje, iż tablica klasyfikacyjna jest obsadzona drobinami boru inaczej niż tablice klasyfikacyjne azotu i węgla. Większość drobin jest skupiona w obszarze małych liczb e_w — z lewej strony tablicy klasyfikacyjnej (rys. 2.33).

Struktury elektronowe tlenowych i beztlenowych drobin boru są analogiczne do odpowiadających im drobin węgla. Ze względu jednak na inne obsadzenie tablicy klasyfikacyjnej, jedynie 4 drobin tworzone przez bor można porównywać w tym względzie z odpo-



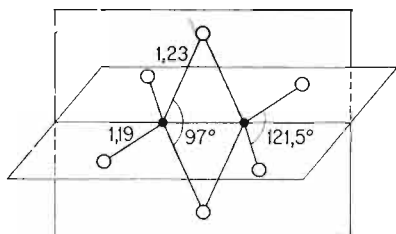
Rys. 2.33. Tlenowe drobiny boru

wiadającymi im drobinami węgla i azotu: B_2^{6-} , (B^{5-}) , BO_3^{3-} i BO_2^- . Spośród prostych drobin beztlenowych drobiną B^{6-} ma budowę analogiczną do drobin C_2^{4-} i N_2^{2-} :



Drobiną tą jednak nie występuje w postaci rzutu bezprotonowego, a jedynie ze związanymi sześcioma jonami wodorowymi. Nieco mniejsza elektroujemność niż wodoru oraz przewyższający liczbę niewiążących par elektronowych ładunek tej drobinę są przyczyną zasadniczej odmienności budowy borowodoru B_2H_6 w porównaniu z etylenem i dwuimidem. Spośród wielu ujęć, tej mimo wszystko ciągle jeszcze dyskusyjnej struktury, wyróżnimy to, które zgadza się najpełniej z przebiegiem zmienności właściwości pierwiastków porównywanych w okresach. Wyróżnimy tu 4 protony związane tak jak w dwuimidzie i w etylenie przez 4 zrównoważone orbitale drobin, znajdujące się w odległości 1,19 Å

od rdzeni boru i tworzące z rdzeniem boru kąt $121,5^\circ$. Dwa pozostałe protony wraz z elektronami wiązania podwójnego tworzą szczególny rodzaj wiązania protonowego. Są one wyraźnie odmienne. Ich odległość od rdzeni boru jest większa i wynosi $1,23 \text{ \AA}$, natomiast kąt, jaki tworzą z rdzeniami boru, wynosi jedynie 97° . Leżą one w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny wyznaczonej położeniami protonów obsadzających orbitale niewiążące:



Obok tej prostej drobiny bor tworzy szereg złożonych *borowodorów*, w których występuje ów szczególny typ wiązania protonowego, nieznany wśród drobin uprzednio omówionych pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego. Analogiem NH_4^+ i CH_4^0 jest anion BH_4^- występujący w solach typu NaBH_4 , którego rzut bezprotonowy B^{5-} odpowiadający pozycji klasyfikacyjnej $e_z = 0$, $e_w = 0$ jest nieznany.

W stanie wolnym bor występuje w kilku odmianach strukturalnych o złożonej budowie krystalicznej, rombowych lub tetragonalnych, które nie zostały jednak należycie do tej pory zidentyfikowane. Pamiętając, że już węgiel tworzył odmianę alotropową — grafit, w której występowało wiązanie metaliczne, łatwo przewidywać, że struktura wolnego boru może być jeszcze bliższa fazom metalicznym. W stanie wolnym wykazuje on wyraźne cechy półprzewodnikowe. Znaczne trudności, jakie pojawiają się przy krystalizacji wolnego boru, spowodowały, iż dopiero w ostatnich czasach udało się otrzymać ten pierwiastek w postaci monokrystalicznej. Wolny bor tworzy z metalami fazy o różnych składach, zwane *borkami*. Mają one szereg niezwykłych cech. Niektóre z nich, jak np. faza o składzie TiB_2 , mają znacznie większe przewodnictwo cieplne i elektryczne niż czyste metale, jak również temperaturę topnienia wyższą o przeszło 1000°C . Fazy te nie mają jednak nic wspólnego z borowodorami, a w szczególności z przedstawioną prostą drobiną B_2H_6 .

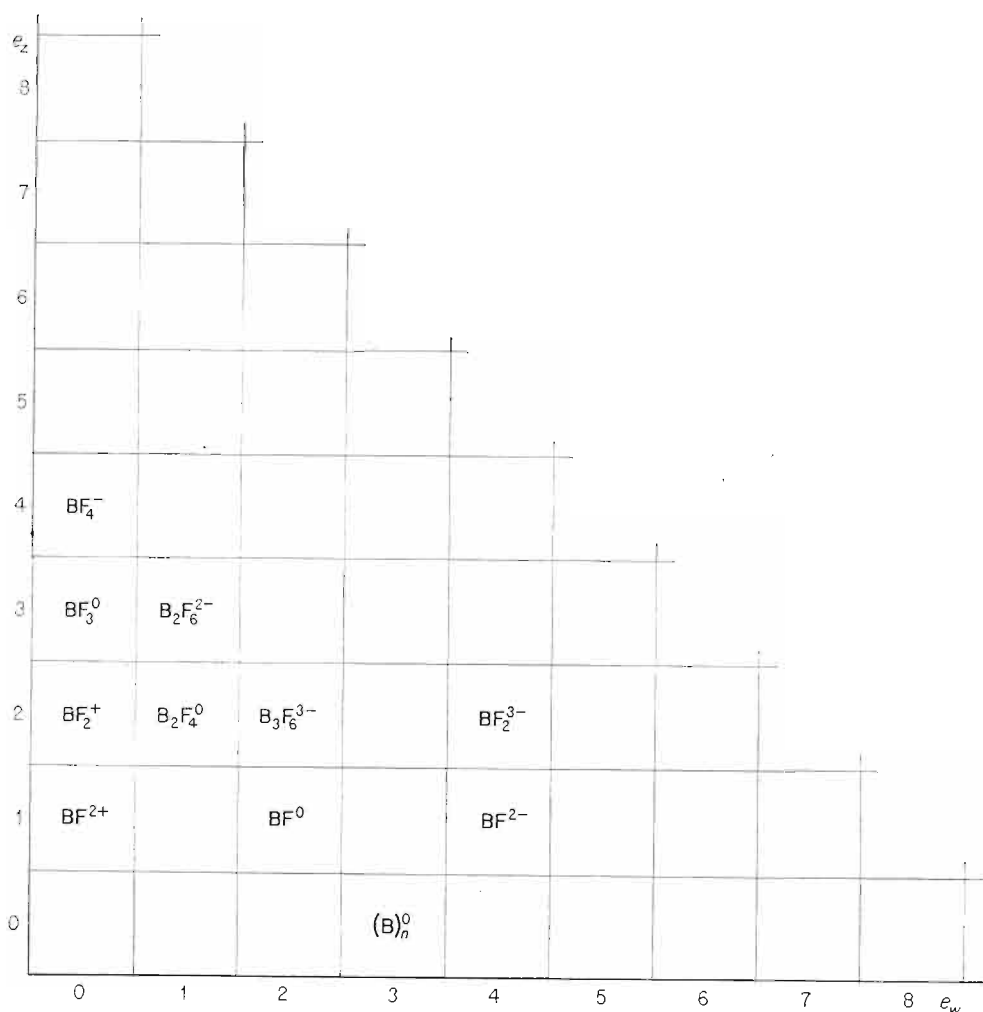
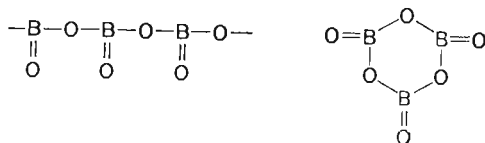
Bor tworzy z tlenem przede wszystkim trwałe drobinę o $e_w = 0$. Wymienimy tu analog anionu węglanowego i azotanowego — *anion ortoboranowy* BO_3^{3-} . Podwójne wiązanie typu $\sigma\pi p$, ze względu na mniejszą elektroujemność boru, nie jest szczególnie trwałe, co sprzyja łatwemu wiązaniu trzech protonów i powstaniu *kwasu ortoborowego* H_3BO_3 . Zgodnie z regułą zmniejszania się zdolności do odszczepiania protonów wraz ze zmniejszaniem się ładunku centrum koordynacji dochodzimy do wniosku, że kwas ortoborowy jest jeszcze słabszym donorem protonów niż kwas węglowy, a otrzymanie jego pełnych soli jest trudne. Mała trwałość wiązania podwójnego umożliwia natomiast przyłączenie anionów wodorotlenkowych i utworzenie anionów typu $\text{B}(\text{OH})_4^-$:



Zgodnie z prawidłowością występującą w pierwszym okresie rdzeniowym struktura BO_3^{3-} jest płaska, podobnie jak struktura kwasu ortoborowego H_3BO_3 . Natomiast aniony $\text{B}(\text{OH})_4^-$ mają strukturę tetraedryczną. W rezultacie proste i bardziej złożone borany krystalizują trudno, tworząc najczęściej szkliste ciała stałe o „nieuspokojonej” budowie, wy-

nikającej z przeciwnych tendencji do tworzenia płaskich (trójkątnych) oraz przestrzennych (tetraedrycznych) otoczeń rdzenia centralnego.

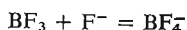
Obok protonowanych drobin $B(OH)_3$ bor tworzy *aniony metaboranowe* BO_2^- o mniejszej liczbie ligandów. Deficyt elektronowy przy centralnym rdzeniu boru nie jest tu jednak równoważony pojawianiem się wiązań wielokrotnych, jak to miało miejsce w węglu i azocie. Rdzeń boru jest bowiem zbyt mało elektroujemny. Łatwo natomiast powstają złożone układy pierścieniowe lub łańcuchowe, w których rdzenie boru są powiązane za pomocą mostków tlenowych. Przykładem niech będzie pierścieniowa i łańcuchowa odmiana BO_2^- :



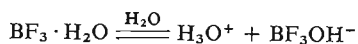
Rys. 2.34. Fluorowe drobiny boru

Obok tych stosunkowo prostych drobin bor tworzy z tlenem szereg związków o jeszcze bardziej złożonej budowie, do których należy m.in. *boraks* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wywodzący się z kwasu o strukturze pierścieniowej, w której obok dwóch elementów BO_3 można wyróżnić dwa elementy strukturalne BO_2 . Tlenowe połączenia boru na niższych stopniach utlenienia są mniej trwałe. Otrzymano trwały tlenek o składzie BO , którego struktura nie została jednak bliżej poznana. Wiadomo tylko, że nie istnieje on w postaci monomerycznej.

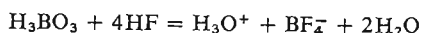
Bor tworzy również szereg interesujących związków z fluorowcami typu BX_3 , do których m.in. należy *trójfluorek boru* BF_3 , drobina o dużej zdolności do wiązania ujemnych podstawników, będąca mocnym kwasem jonotropowym. Wiążąc aniony fluorkowe trójfluorek boru przechodzi w *anion fluoroboranowy*:



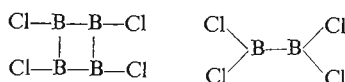
Ma on również zdolność do wiązania anionów wodorotlenowych, w wyniku czego hydrat $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ przekształca się w strukturę jonową:



Kwas fluoroborowy można otrzymać działając na kwas borowy fluorowodorem:



Bor tworzy z mniej elektroujemnymi fluorowcami, np. z chlorem, związki na niższych stopniach utlenienia, a w szczególności B_4Cl_4 i B_2Cl_4 :

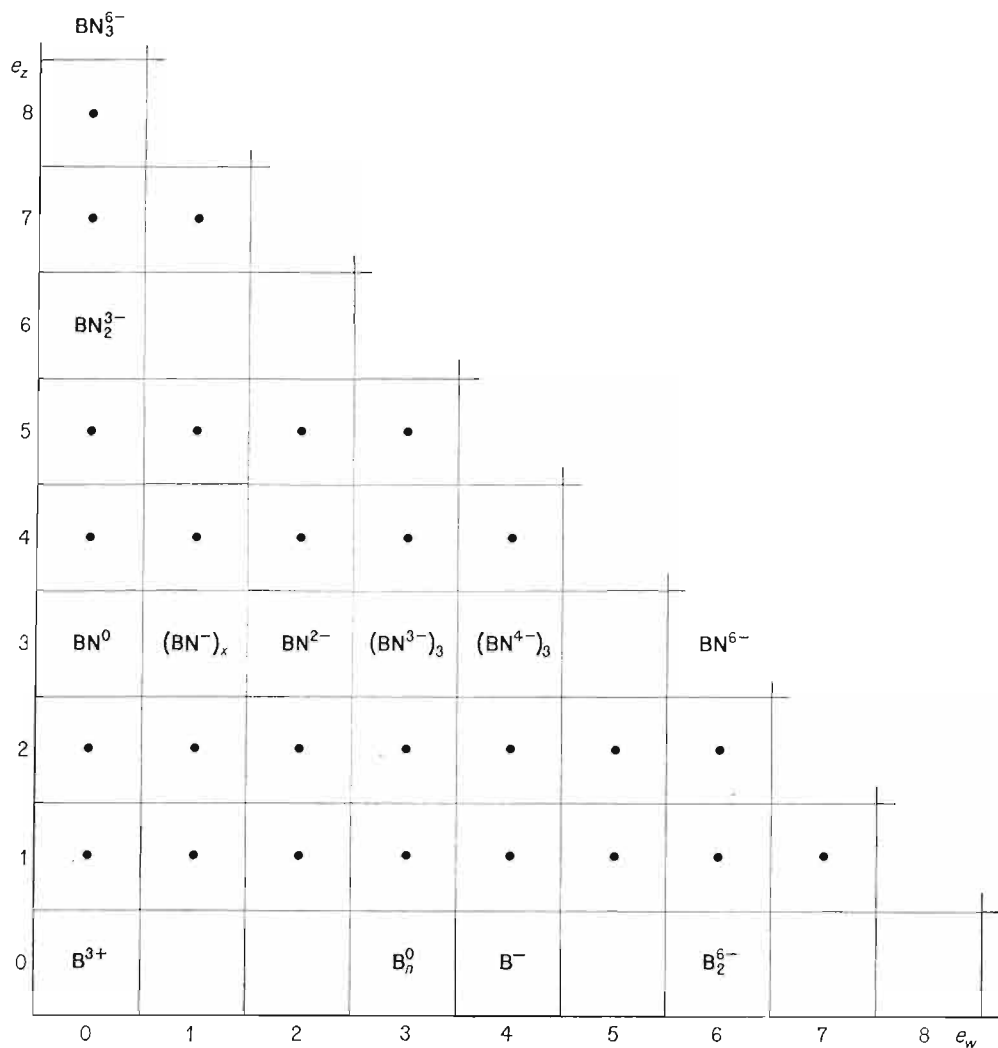


Fluorowe drobin boru zestawiono na rys. 2.34.

Bor, jako pierwiastek o małej elektroujemności, tworzy szereg połączeń z innymi pierwiastkami elektroujemnymi, w których występuje jako centrum koordynacji i wchodzi w skład wielu bardzo złożonych układów. Spośród związków o stosunkowo prostej strukturze wymienimy tu *azotek boru* BN (*borazon*) — ciało stałe o strukturze diamentu, która tworzy się dzięki temu, że na parę $\text{B}-\text{N}$ przypada tyle elektronów walencyjnych, ile na parę $\text{C}-\text{C}$ w elektrycznie obojętnej drobinie. Azotek boru odznacza się wysoką twardością i wysoką temperaturą topnienia. *Azotowe drobin boru* zestawiono na rys. 2.35.

Drobin boru na najwyższym stopniu utlenienia są trwałe. Pozostałe mają właściwości reduktorów. Związki o wysokich liczbach e_z przekształcają się łatwo w bardziej złożone drobin, w których w miejsce podstawników wodorotlenkowych pojawiają się mostki tlenowe.

Duża różnorodność związków boru z tlenem, wodorem oraz z innymi pierwiastkami (bor tworzy związki pierścieniowe z azotem, węglem) sprawia, że bor jest zaliczany do pierwiastków o bogatej chemii, rządzącej się swoistymi prawami, nie mającymi często odpowiedników w chemii innych pierwiastków.



Rys. 2.35. Azotowe drobiny boru

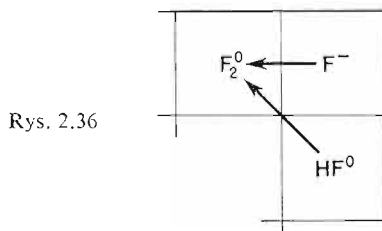
B. Metody eksperymentalne

2.7. Preparatyka pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego i ich związków

Fluor. Jednym z najtrudniejszych do otrzymania w stanie wolnym pierwiastków jest fluor. Znaczna elektroujemność tego pierwiastka powoduje, iż jedyną metodą jego otrzymywania jest utlenianie anodowe fluorków lub wodorofluorków, zawierających cząsteczki fluorowodoru przyłączone poprzez mostki protonowe do anionu fluorkowego. Schemat otrzymywania wolnego fluoru przedstawiono na rys. 2.36.

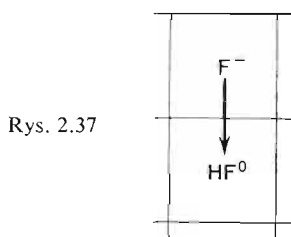
Elektrolizę wodorofluorków prowadzi się w naczyniach miedzianych, które pokrywają się nieprzepuszczalną warstwą fluorku miedziowego. Prosty elektrolizer stosowany do

otrzymywania fluoru składa się z cylindra z blachy miedzianej, pokrytego od zewnątrz azbestem, na który nawinięto obwód grzejny, odizolowany z kolei od wpływów zewnętrznych znów azbestem i umieszczony w cylindrze szamotowym. Wewnątrz cylindra znajduje się stopiony elektrolit — wodorofluorek potasowy. Cylinder miedziany stanowi katodę.

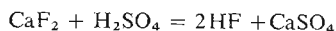


Anoda, na której wydziela się wolny fluor, jest sporządzona z grafitu. Umieszcza się ją w rurze miedzianej z dziurkowanymi od dołu ściankami. Dla kontroli temperatury wprowadza się również termometr w osłonie miedzianej. Przy ok. 2 kg elektrolitu, stopionego w temp. 210°C, stosuje się napięcie 15 V, przy którym prąd osiąga natężenie kilku amperów. W miarę pracy elektrolit ulega zużyciu (na katodzie wydziela się wodór) i wodorofluorek potasowy przekształca się we fluorek potasowy — sól dość trudno topliwą. Gdy temperatura topnienia stopu podniesie się do 300°C, należy elektrolizę przerwać i zregenerować elektrolit fluorowodorem.

Fluorowodór. Otrzymuje się go łatwo przez działanie kwasem siarkowym na fluorki, wykorzystując trudną lotność kwasu siarkowego i łatwą lotność fluorowodoru. Reakcja

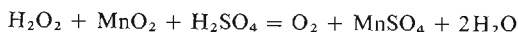


polega na sprotonowaniu anionów fluorkowych (rys. 2.37) i przebiega według równania:

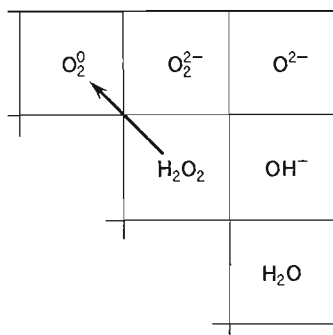


W wyłożonej ołowiem retorcie żeliwnej umieszcza się fluorek wapniowy i stężony kwas siarkowy. Retortę ogrzewa się gazem do temp. 160–240°C. Wydzielający się fluorowodór rozpuszcza się w wodzie w naczyniu bakelitowym.

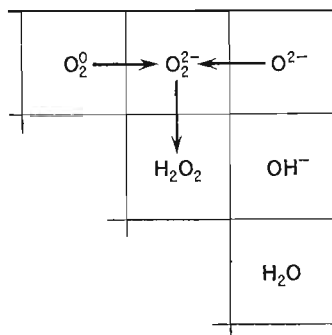
Tlen. Tlen na skalę przemysłową otrzymuje się przez destylację skroplonego powietrza. Wolny tlen jest dostarczany w butlach stalowych pod ciśnieniem. Laboratoryjnie otrzymuje się tlen elektrolitycznie oraz przez rozkład wody utlenionej pod wpływem utleniaczy (rys. 2.38). Omówimy tu dla przykładu otrzymywanie tlenu z dwutlenku manganu i nadutlenku wodoru w aparacie Kippa. Tlen otrzymuje się w myśl reakcji:



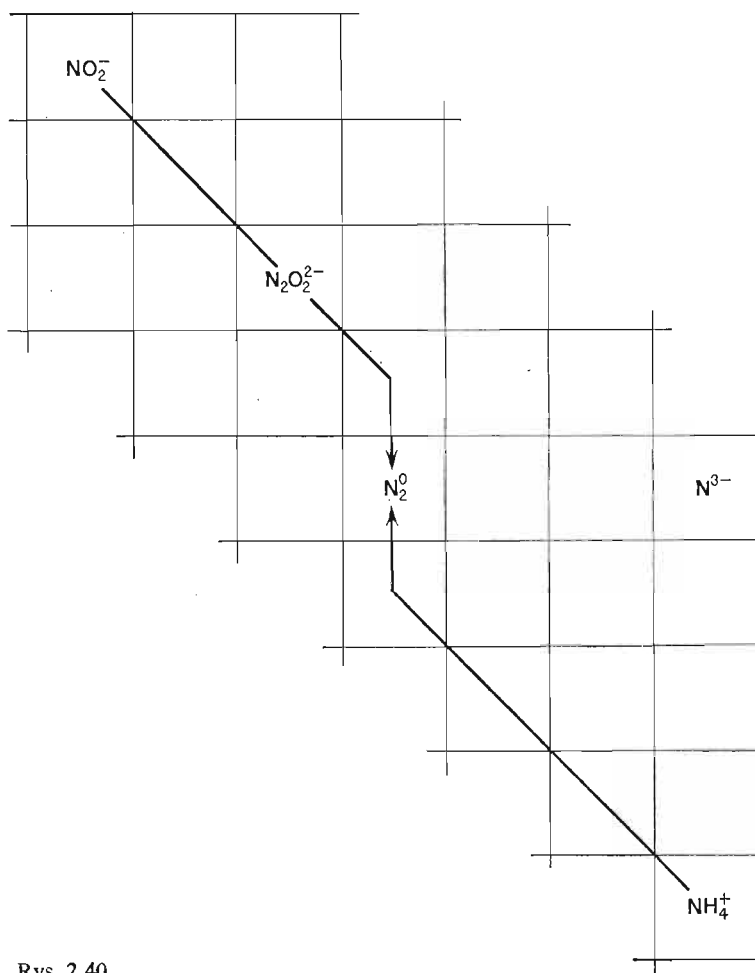
W środkowej części aparatu Kippa umieszcza się na azbeście dwutlenek manganu, a do dolnej i górnej części aparatu wprowadza się silnie zakwaszony kwasem siarkowym roz-



Rys. 2.38



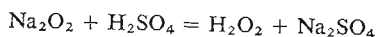
Rys. 2.39



Rys. 2.40

twór nadtlenu wodoru (1 litr 3%-owego H_2O_2 i 150 ml stężonego H_2SO_4). Roztwór styka się z dwutlenkiem manganu tylko podczas pobierania tlenu (po otwarciu zaworu środkowej części aparatu).

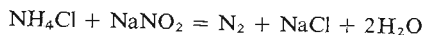
Nadtlenek wodoru. Najłatwiej można go otrzymać przez protonowanie anionu nadtlenukowego O_2^{2-} , powstającego w reakcji synproporcjonacji anionu tlenkowego i wolnego tlenu (rys. 2.39). Metoda otrzymania nadtlenu została omówiona w p. 1.7 na przykładzie nadtlenu barowego. W podobny sposób, a nawet znacznie łatwiej można otrzymać nadtlenek sodowy, który w reakcji z kwasem siarkowym tworzy nadtlenek wodoru:



Reakcja ta przebiega natychmiastowo, problem sprowadza się właściwie do oddestylowania nadtlenu wodoru w próżni.

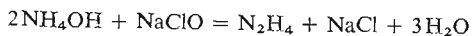
Proces prowadzi się w następujący sposób: do zlewki z wodą destylowaną dodaje się porcjami czysty kwas siarkowy. Roztwór chłodzi się i przy energicznym mieszaniu wprowadza się porcjami nadtlenek sodu, uważając, by temperatura nie przekroczyła 10°C i by roztwór pozostał kwaśny. Do mieszaniny dodaje się wreszcie siarczanu sodowego. Tak otrzymany roztwór poddaje się destylacji próżniowej. W ostatnim odbieralniku gromadzi się 30%-owy roztwór H_2O_2 . Należy zachować następujące warunki: łaźnia wodna powinna mieć temp. 35°C , a ostatni odbieralnik powinien być połączony z próżnią 5–8 mmHg.

Azot. Podobnie jak tlen tak i azot jest otrzymywany na skalę techniczną przez frakcjonowaną destylację powietrza. Laboratoryjnie wolny azot można otrzymać przez synproporcjonację anionu azotynowego i kationu amonowego (rys. 2.40). Reakcja przebiega według równania:

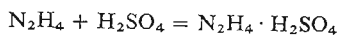


Do kolby destylacyjnej wprowadza się chlorek amonowy i azotyn sodowy oraz wodę. Kolbę po zakorkowaniu lekko ogrzewa się, a wydzielony azot przepuszcza przez płuczkę z nadmanganianem potasowym w celu usunięcia tlenków azotu i suszy nad kwasem siarkowym.

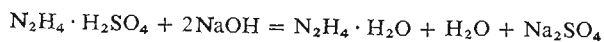
Hydrazyna. Hydrazynę można otrzymać przez utlenienie wodorotlenku amonowego mocnym utleniaczem, np. podchlorynem sodowym. Schemat procesu przedstawiono na rys. 2.41. Podchloryn sodowy reaguje z wodorotlenkiem amonowym w myśl równania reakcji:

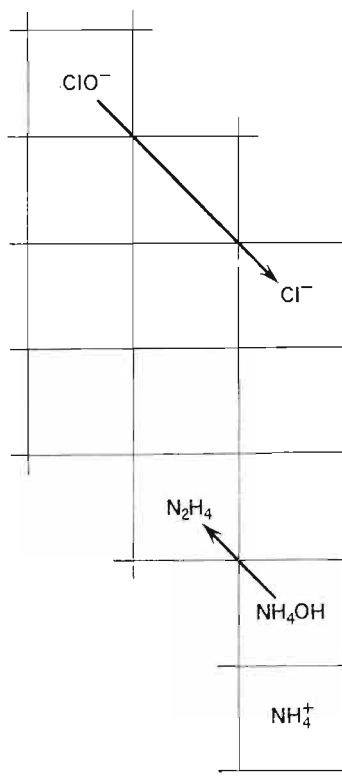


Do dużej parownicy z rozcieńczonym wodnym roztworem amoniaku dodaje się 10%-owego roztworu żelatyny w celu dezaktywacji przeszkadzających w reakcji jonów metali ciężkich. Do otrzymanej w ten sposób mieszaniny dodaje się świeżo przygotowanego roztworu podchlorynu sodowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i odparowuje do 1/3 objętości, następnie chłodzi i odsącza. Do zlewki z przesączem, mieszanym energicznie mieszadłem elektrycznym, wprowadza się powoli z rozdzielacza 40%-owy kwas siarkowy. Zlewkę należy chłodzić lodem, tak by w czasie zubożniania temperatura nie przekraczała kilku stopni Celsjusza. Wytrącony siarczan hydrazyny:



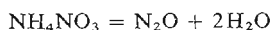
jest wygodną formą przechowywania hydrazyny, z której można otrzymać hydrazynę przez alkalizację:





Rys. 2.41

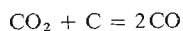
Podtlenek azotu. Jest to gaz o ciekawych właściwościach biologicznych (gaz rozwesalający). Otrzymuje się go w wyniku synproporcjonacji kationu amonowego i anionu azotanowego (rys. 2.42). Reakcja polega na rozkładzie azotanu amonowego:



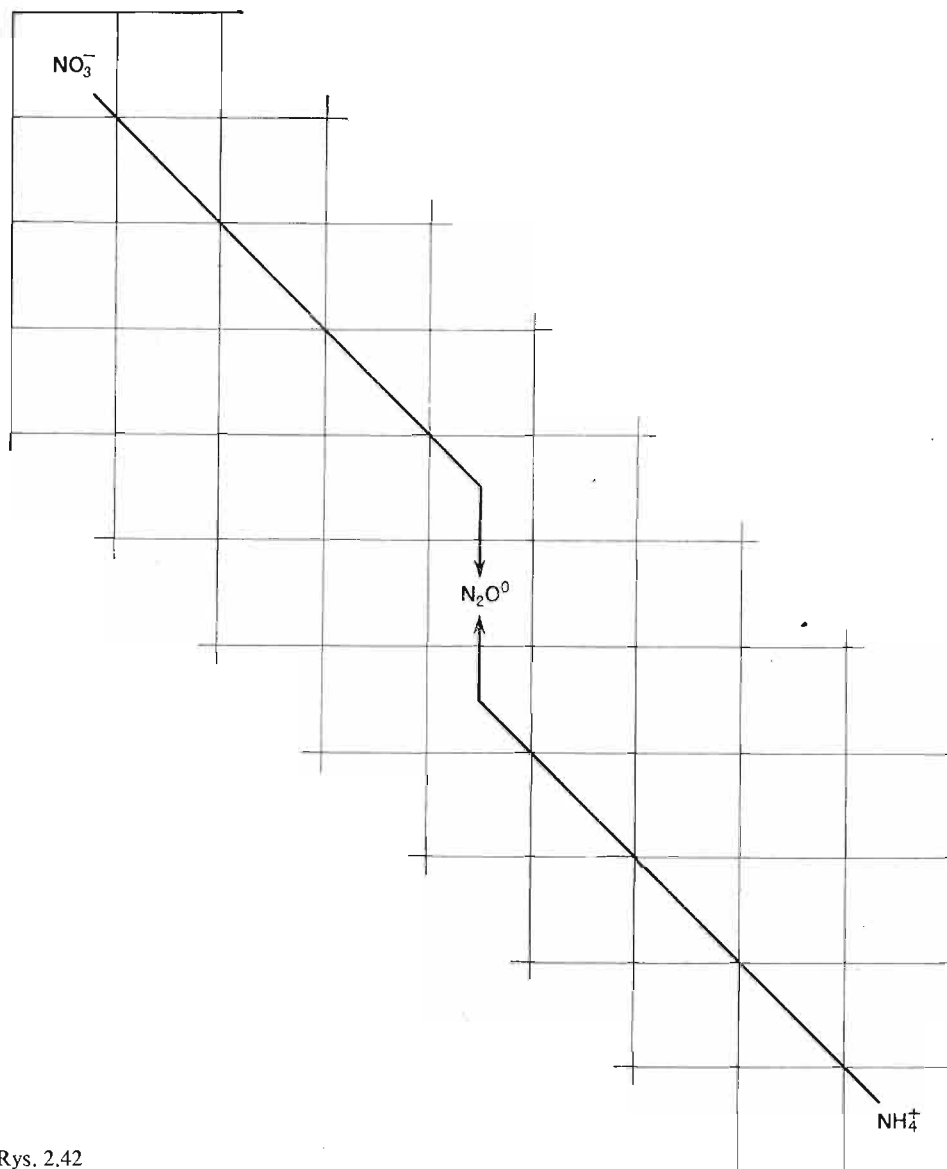
Wysuszony i drobno sproszkowany azotan amonowy miesza się w stosunku 1 : 1 z suchym piaskiem. Mieszaninę wprowadza się do retorty umieszczonej na łaźni piaskowej i ogrzewa ją do temp. 220°C. Wydzielony podtlenek azotu przepuszcza się przez płuczkę z 30%-owym roztworem wodorotlenku potasowego i przez płuczkę z kwasem siarkowym.

Węgiel. Jednym ze sposobów otrzymywania czystego węgla jest metoda polegająca na zwęgleniu starannie oczyszczonego cukru. Proces prowadzi się w retorcie żelaznej. Cukier ogrzewa się najpierw przy ograniczonym dostępie powietrza, aż wydzielą się smoliste i lotne składniki. W końcu ogrzewa się go do czerwonego żaru. Otrzymany węgiel jest prawie czystym pierwiastkiem.

Tlenek węgla. Jedną z ważnych metod otrzymywania tlenku węgla jest synproporcjonacja węgla i dwutlenku węgla (rys. 2.43). Reakcja przebiega według równania:

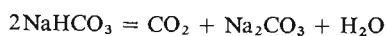


W stalowej rurze żaroodpornej, o długości 1 m i przekroju 3 cm, umieszcza się granulowany węgiel drzewny i ogrzewa w piecu do temp. 600°C. Przez rurę przepuszcza się dwutlenek węgla, którego nadmiar jest pochłaniany w płuczce z wodorotlenkiem potasowym.

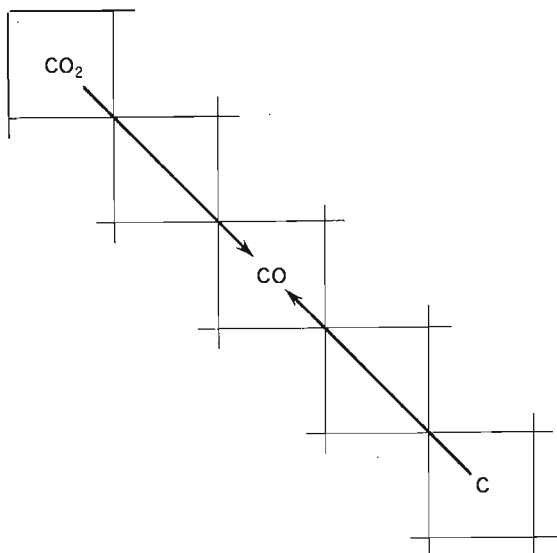


Rys. 2.42

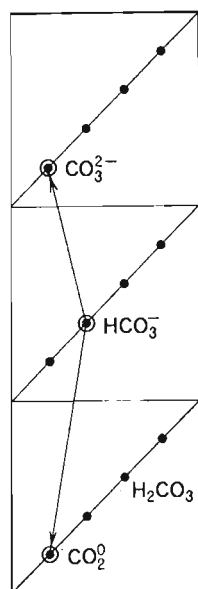
Dwutlenek węgla. Dwutlenek węgla najłatwiej można otrzymać przez rozkład termiczny wodorowęglanu sodowego. Z chemicznego punktu widzenia proces jest dysproporcjonacją kwasowo-zasadową (rys. 2.44) i przebiega według równania:



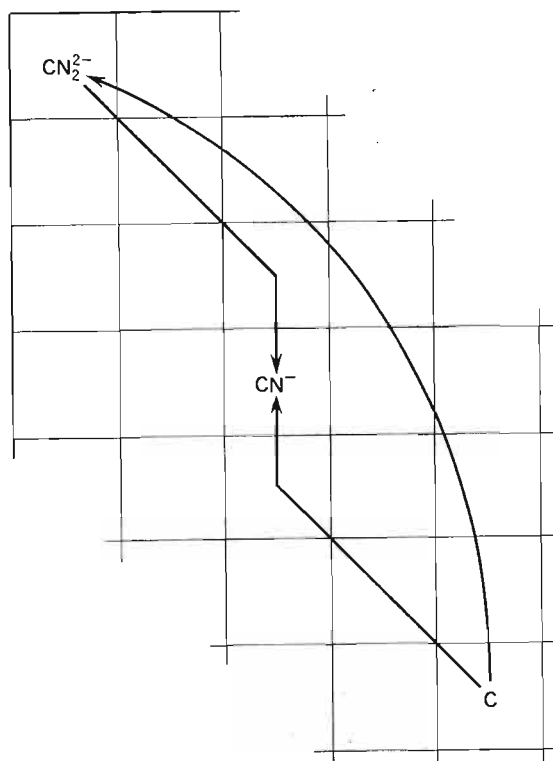
Czysty wodorowęglan sodowy umieszcza się w dużej probówce ze szkła trudno topliwego, zaopatrzonej w korek z rurką szklaną do odprowadzania gazu, i owija azbestem oraz siatką drucianą. Podczas powolnego ogrzewania, po początkowym wydzieleniu wody, otrzymuje się dwutlenek węgla.



Rys. 2.43

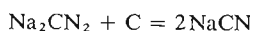


Rys. 2.44

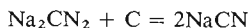
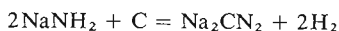


Rys. 2.45

Cyjanek sodowy. Podobnie jak tlenek węgla tak i anion cyjankowy można otrzymać przez synproporcjonację węgla i anionu cyjanamidowego (rys. 2.45). Reakcja przebiega według równania:



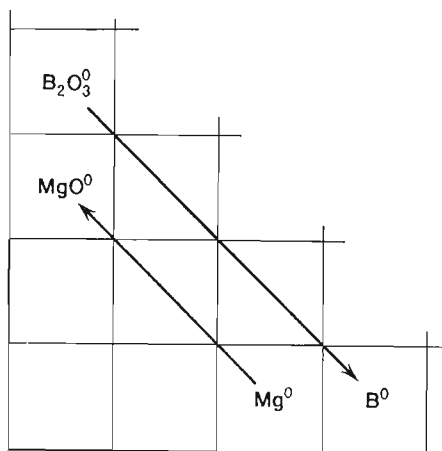
Substancją wyjściową jest amidek sodowy, który w reakcji z węglem daje cyjanamid i wodór. Cały proces można przedstawić następującymi równaniami:



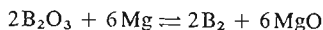
Reakcje prowadzi się w tyglu niklowym, w którym umieszcza się sproszkowaną mieszaninę amidku sodowego i czystego, suchego węgla drzewnego, a następnie umieszcza w piecu elektrycznym. Substraty topi się w temp. 300°C , a następnie podnosi się temperaturę do 600°C , aż przestaną wydzielać się bańki gazu. Drugi etap reakcji przebiega po ogrzaniu do temp. 750°C . Produkty rozpuszcza się w wodzie, odsącza od resztek węgla i odparowuje do sucha.

Bor. Otrzymanie czystego boru jest możliwe w dwustopniowym procesie, którego pierwszym etapem jest silnie zanieczyszczony bezpostaciowy bor o zawartości do 90% czystego pierwiastka. Reakcja polega na redukcji trójtlenku boru metalicznym magnezem (rys. 2.46). Proces prowadzi się w tyglu szamotowym, który od wewnątrz jest zabezpieczono-

Rys. 2.46



ny pastą składającą się z tlenku i chlorku magnezowego. Do tygla wprowadza się mieszaninę trójtlenku boru i wiórek magnezowych. Reakcję zapoczątkowuje się przez punktowe ogrzanie. Przebiega ona samorzutnie z dużym wydzielaniem ciepła. Po oziębieniu produkt reakcji rozdrabnia się i luguje przez wiele dni najpierw wodą z rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie w podwyższonej temperaturze mieszaniną kwasu solnego i fluorowodorowego. Wydajność reakcji jest niewielka i nie osiąga 50%. Przebieg jej obrazuje równanie:

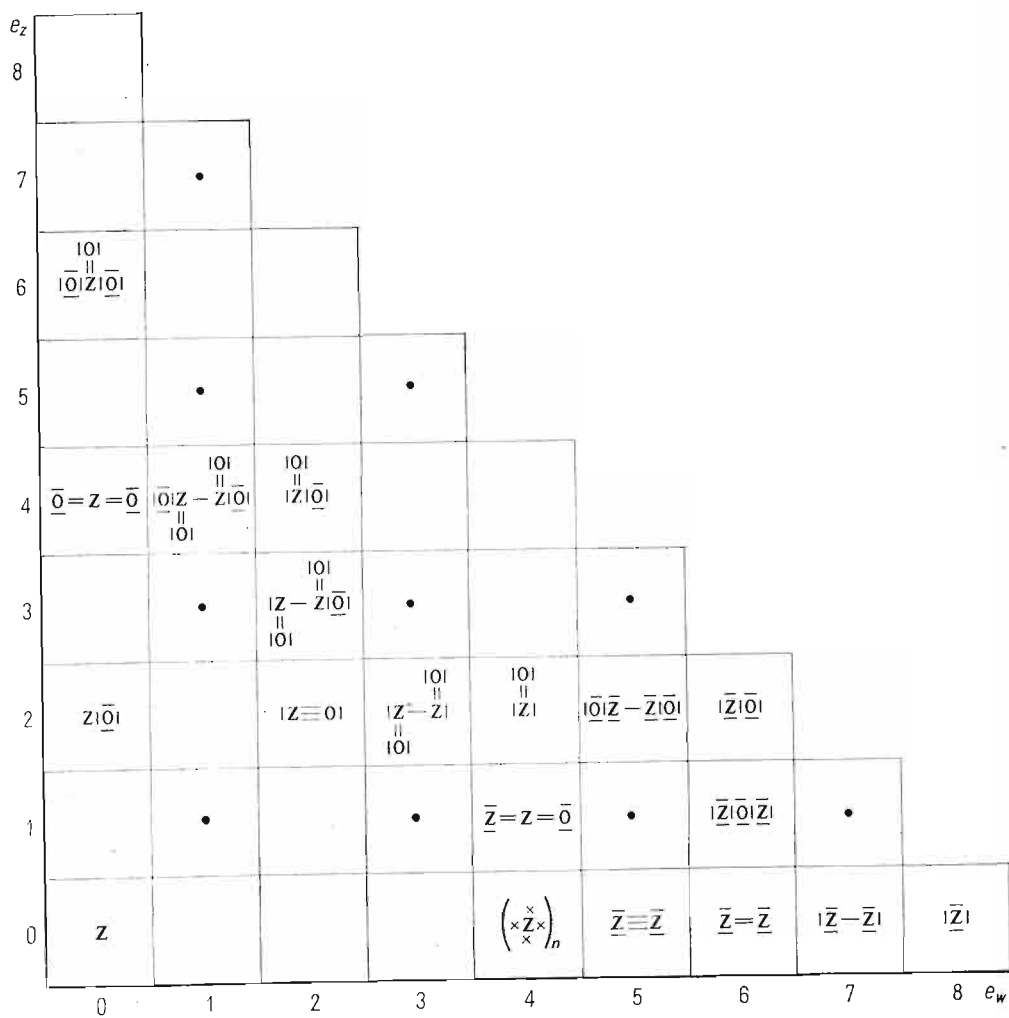


Otrzymanie czystego boru może nastąpić przez rozkład termiczny trójbromku boru BBr_3 . Substratem do otrzymania tego związku jest surowy bor, uzyskany z redukcji magnezem, na który działa się bromem elementarnym.

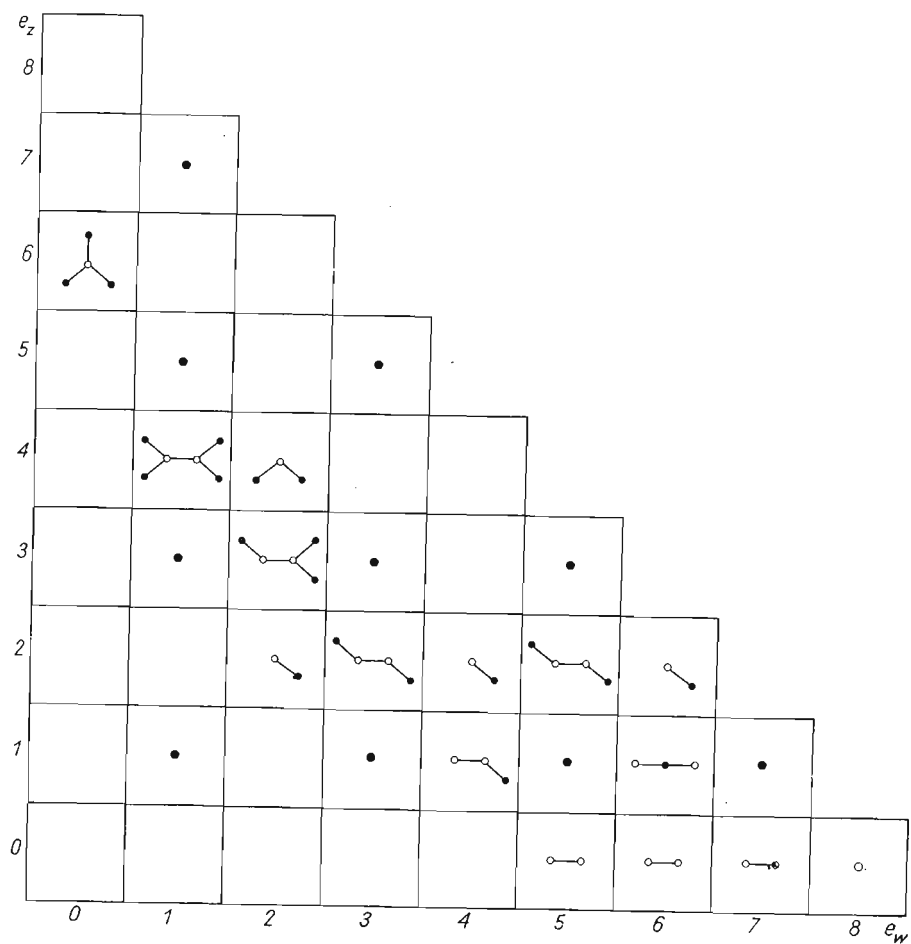
C. Repetytorium

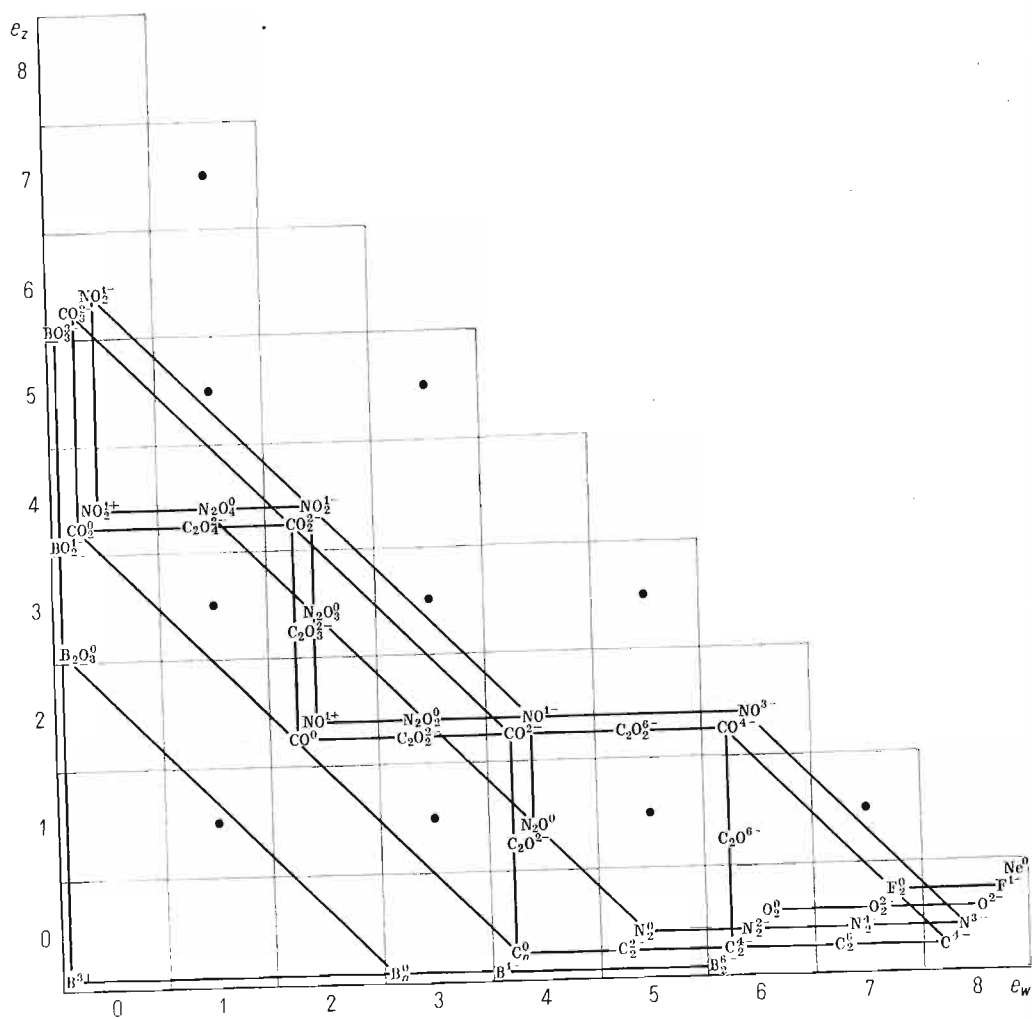
2.8. Przegląd syntetyczny

Struktury elektronowe drobin tlenowych pierwiastków p pierwszego okresu rdzeniowego

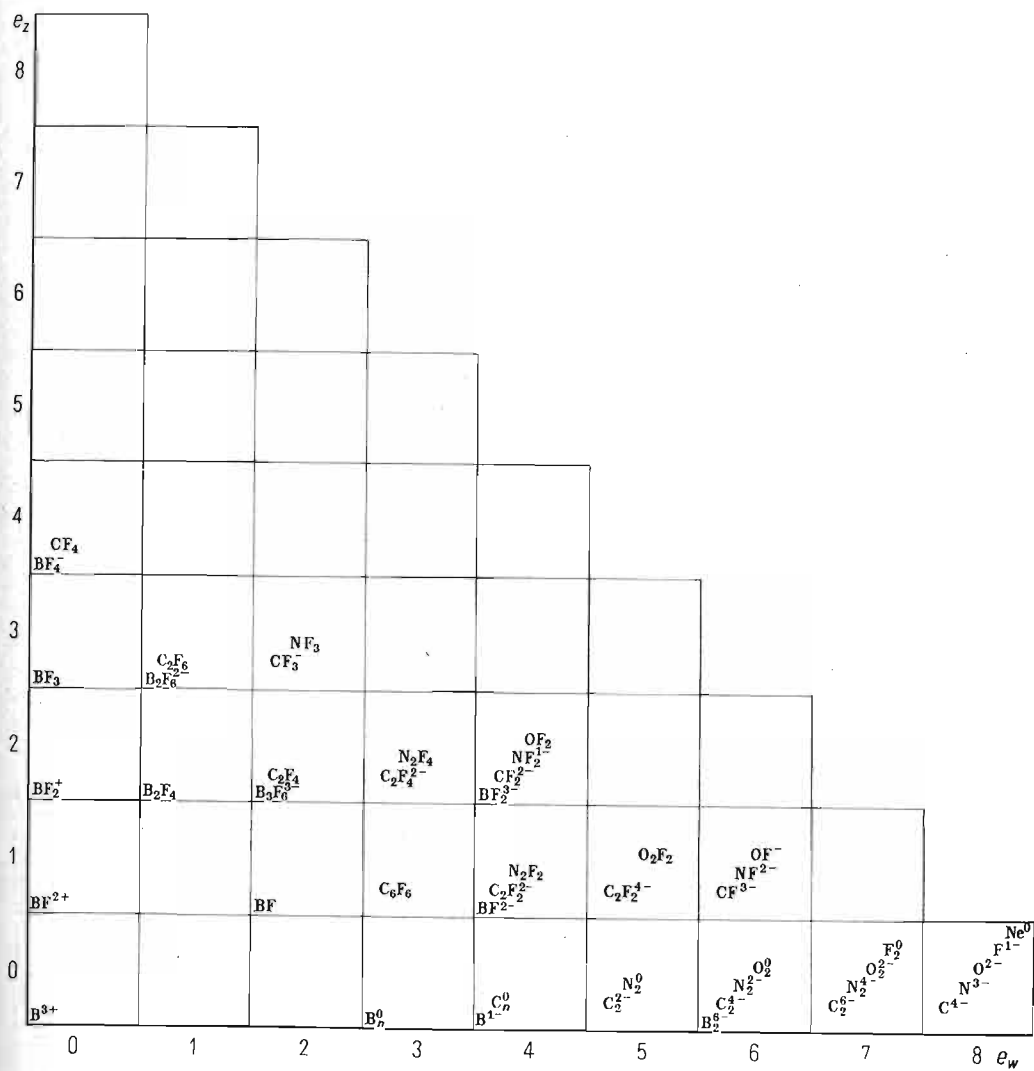


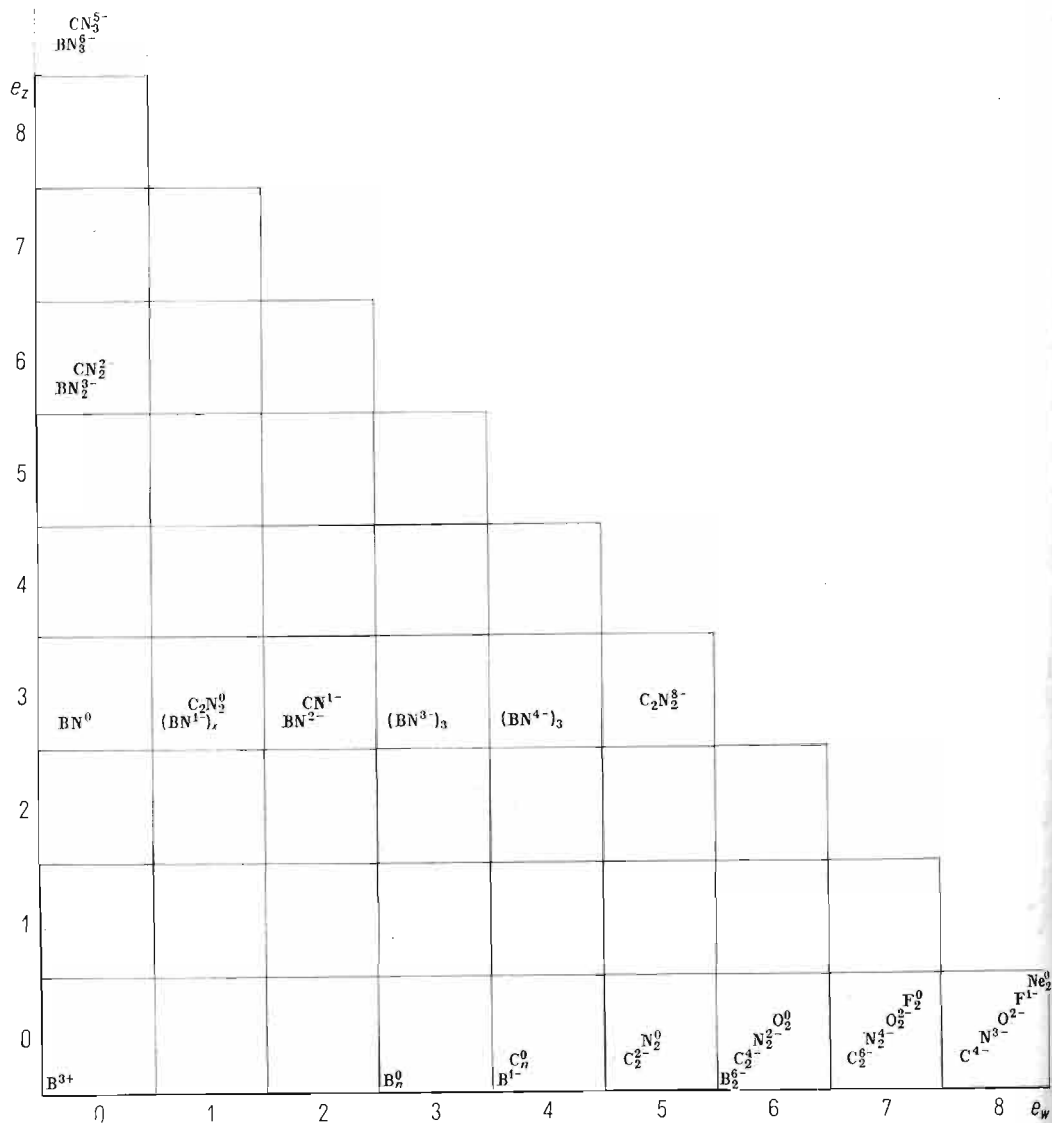
Struktury przestrzenne drobin tlenowych pierwiastków p pierwszego okresu rdzeniowego



Drobiny tlenowe pierwiastków *p* pierwszego okresu rdzeniowego

Drobiny fluorowe pierwiastków *p* pierwszego okresu rdzeniowego





2.9. Pytania

- 2.1. 1. Dlaczego neon nie tworzy połączeń chemicznych z tlenem i fluorem?
2. Czy neon może tworzyć połączenie z wodorem?
3. Podaj zestawienie izosterów drobiny Ne^0 .
- 2.2. 1. Jak można otrzymać wolny fluor?
2. Jaką strukturę ma ciekły fluorowodor?
3. Jak przebiega autodysocjacja fluorowodoru?
4. Podaj główne rodzaje wodorooanionów fluorkowych.
5. Przeprowadź stopniowe zobojętnianie fluorowodoru wodorotlenkiem sodowym.

6. W skład jakich struktur chemicznych mogą wchodzić aniony fluorkowe?
7. Porównaj podstawowe cechy chemiczne anionu fluorkowego i fluoru.
8. W jakiej postaci występuje fluor w przyrodzie?
- 2.3. 1. Wyprowadź metodą orbitali molekularnych wzór drobin wolnego tlenu O_2^0 .
2. Izostere jakiej drobin fluoru jest anion nadtlenny O_2^{2-} ?
3. Czym struktura ciekłej wody przypomina strukturę ciekłego fluorowodoru?
4. Podaj przestrzenną budowę wody i nadtlenu wodoru.
5. Jak dysocjuje fluorowódór w wodzie?
6. Jak przebiega autodysocjacja wody?
7. Omów mechanizm dysocjacji kwasów tlenowych w wodzie.
8. Podaj typy reakcji tlenków z wodą.
9. W skład jakich związków wchodzi aniony O^{2-} , OH^- oraz drobin H_2O ?
10. Czym, z punktu widzenia liczb e_z i e_w , jest reakcja zobojętniania?
11. Jak reagują nadtlenny z wodą?
12. Uporządkuj klasyfikacyjnie metody otrzymywania nadtlenu wodoru.
13. Przedstaw właściwości chemiczne wolnego tlenu.
14. W jakich warunkach powstaje ozon?
15. Jakie połączenia tworzy tlen z fluorem?
- 2.4. 1. Zestaw homodrobinowe drobin neonu, fluoru, tlenu i azotu.
2. Jak dysocjuje fluorowódór a jak amoniak w wodzie?
3. Jak zmienia się iloczyn jonowy autodysocjacji w szeregu: fluorowódór, woda, amoniak?
4. Omów podstawowe cechy amoniaku jako ośrodka dysocjacyjnego.
5. Dlaczego roztwory litowców w ciekłym amoniaku oznaczają się połyskiem metalicznym?
6. Jak zachowuje się w wodzie chlorek amonu?
7. Omów metody otrzymywania amoniaku.
8. Jak reaguje hydrazyna i hydroksyloamina z kwasami?
9. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin azotu.
10. Wypisz tlenowe drobin azotu o nieprawidłowej, z klasyfikacyjnego punktu widzenia, budowie.
11. Wypisz protonowane tlenowe drobin azotu mogące tworzyć odmiany tautomeryczne.
12. Jaki fakt doświadczalny przemawia za delokalizacją elektronów podwójnego wiązania w anionie azotanowym?
13. Przedstaw autodysocjację kwasu azotowego.
14. Jakie struktury świadczą o małej trwałości układów mostkowych $N-O-N$?
15. Podaj odmiany kwasu podazotawego.
16. Jakie właściwości chemiczne mają azotany i azotyny?
17. Podaj metody otrzymywania kwasu azotowego.
18. Jakie drobin azotu mogą ulegać dysproporcjonacji jedynie w środowisku zasadowym?
19. Przedstaw fluorowe drobin azotu.
- 2.5. 1. Zestaw wodorowe drobin fluoru, tlenu, azotu i węgla.
2. Jak zmienia się zdolność do wiązania protonów w szeregu F^- , O^{2-} , N^{3-} , C^{4-} ?
3. Czym różni się strukturalnie ciekły metan od ciekłych: amoniaku, wody i fluorowodoru?
4. Jakie proste homodrobinowe drobin węgla występują w związkach chemicznych w stanie bezprotonowym?
5. Jakie odmiany konformacyjne tworzy etan?
6. Podaj przestrzenny rozkład elektronów wiążących w acetylenie.
7. Jak zmieniają się odległości międzyrdzeniowe w zależności od liczby elektronów wiążących?
8. Czy można otrzymać z węgliku glinu metan działając nań amoniakiem?
9. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin węgla.
10. Jak przebiega protonowanie drobin CO^{4-} i CO^{2-} ?
11. Które spośród drobin tlenowych węgla rzeczywiście istnieją w postaci rzutów bezprotonowych?
12. Wskaż bezprotonowe drobin azotu różniące się strukturalnie od odpowiadających im drobin węgla.
13. Jak przekształca się alkohol metylowy pod wpływem utleniaczy?

14. Jak przekształca się glikol etylenowy pod wpływem utleniaczy?
 15. Jak przekształca się kwas mrówkowy a jak kwas szczawiowy pod wpływem reduktorów?
 16. Przedstaw dysproporcjonację szczawianu sodowego w środowisku zasadowym.
 17. Jak można otrzymać tlenek węgla?
 18. Jaki jest przebieg utleniania węgla?
 19. Jak można otrzymać diament z grafitu?
 20. Omów właściwości chemiczne węglanów.
 21. Omów właściwości chemiczne węglowodorów nienasyconych.
 22. Omów węglowodory jako substraty przemian będących źródłem ciepła.
 23. Omów właściwości chemiczne tlenku i dwutlenku węgla.
 24. Jak przebiega dysocjacja kwasu węglowego w wodzie?
 25. Jak reagują węglany z wodą?
 26. Przedstaw właściwości chemiczne węglanów?
 27. Omów fluorowcowe drobiny węgla.
 28. Jak wprowadzić podstawnik tlenkowy do węglowodorów?
 29. Omów azotowe drobiny węgla.
 30. Omów metody otrzymywania cyjanków.
- 2.6.**
1. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin boru.
 2. Omów budowę borowodoru B_2H_6 .
 3. Przedstaw struktury przestrzenne anionów: BO_3^{3-} , CO_3^{2-} i NO_3^- .
 4. Przedstaw struktury $N_2O_4^0$, $C_2O_4^{2-}$, $B_2O_4^{4-}$.
 5. Omów budowę łańcuchowych i pierścieniowych tlenowych drobin boru o $e_w = 0$.