

## PIERWIASTKI DRUGIEGO OKRESU RDZENIOWEGO

### A. Wykład

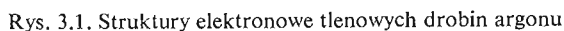
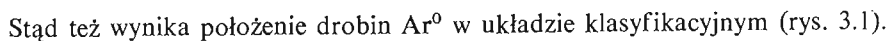
#### 3.1. Argon

Do pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego, które omówimy w tym rozdziale, należą: *argon, chlor, siarka, fosfor, krzem i glin*.

Silniejsze niż u pierwiastków pierwszego okresu przesłonięcie jądra atomowego dziesięcioma elektronami rdzeniowymi  $K^2L^8$  powoduje, iż pierwiastki te mają mniejszą elektroujemność niż odpowiadające im pierwiastki pierwszego okresu rdzeniowego. Chlor np. jest mniej elektroujemny niż fluor, a fosfor jest mniej elektroujemny niż azot. Wzrost ładunku rdzenia przy przejściu od pierwiastka do pierwiastka powoduje odpowiednie zwiększenie się elektroujemności, natomiast wzrost liczby powłok elektronowych rdzeni pociąga za sobą zmniejszenie się elektroujemności. Na tej podstawie można przewidywać, że elektroujemność pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego jest zbliżona do elektroujemności tych pierwiastków okresu pierwszego, których ładunek rdzenia jest o jeden mniejszy. Tak więc elektroujemność chloru jest zbliżona do elektroujemności tlenu, elektroujemność fosforu do elektroujemności węgla, a elektroujemność krzemu do elektroujemności boru. Należy podkreślić, że wpływ ładunku na elektroujemność jest nieco mniejszy niż wpływ liczby powłok elektronowych pierwiastków tych dwóch okresów i dlatego tlen jest nieco bardziej elektroujemny niż chlor, a węgiel niż fosfor. Tym faktem można wyjaśnić podobieństwa pierwiastków leżących na liniach ukośnych w układzie okresowym, występujące szczególnie wyraźnie między pierwiastkami pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego.

Zasadnicze różnice między strukturami oraz właściwościami związków pierwiastków pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego wynikają nie tylko z zasadniczo innego przesłonięcia jądra elektronami (rdzeń pierwiastka pierwszego okresu jest dwuelektronowy, a rdzeń pierwiastka drugiego okresu jest dziesięcioelektronowy), ale i z odmiennej struktury walencyjnej. Silniejsze przesłonięcie jądra atomowego powoduje zmniejszenie trwałości wiązań podwójnych i potrójnych typu  $\sigma\pi p$  oraz zanik zdolności do tworzenia wiązań wodorowych.

Omawianie pierwiastków drugiego okresu zaczniemy od *argonu*. Założenie, iż rdzeń argonu jest ośmiododatni, ma — podobnie jak w przypadku neonu — znaczenie formalne (por. p. 2.1), gdyż elektroujemność tego pierwiastka jest tak duża, że wiąże on nieodwracalnie 8 elektronów, tworząc jeden tylko rodzaj drobin  $\text{Ar}^0$ :



Elektroobojętne i pozbawione momentu dipolowego, jednordzeniowe drobiny argonu tworzą oczywiście zbiory makroskopowe, które w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury są gazami. Ze względu na większą liczbę powłok elektronowych drobiny-atomy argonu polaryzują się łatwiej niż atomy neonu, a znacznie łatwiej niż atomy helu. Stąd też siły wzajemnego oddziaływania między atomami argonu są większe niż między atomami

neonu i helu, co znajduje swój wyraz w wartościach temperatur wrzenia tych pierwiastków. Argon wrze pod normalnym ciśnieniem w temp. 87,29 K, natomiast neon wrze w temp. 27,13 K, a hel w temp. 4,18 K.

Całkowita bierność chemiczna argonu, szeroki zakres temperaturowy istnienia fazy gazowej oraz pokaźne ilości tego pierwiastka na powierzchni skorupy ziemskiej sprzyjają jego szerokiemu praktycznemu zastosowaniu jako chemicznie nieczynnej atmosfery ochronnej.

### 3.2. Chlor i jego związki

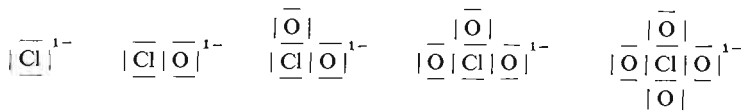
Zmniejszenie ładunku rdzenia o jeden powoduje tak znaczne zmniejszenie się elektroujemności, że *chlor*, pierwiastek o siedmiododatnim rdzeniu, w odróżnieniu od argonu nie wiąże elektronów walencyjnych w sposób nieodwracalny. Elektroujemność chloru jest jednak na tyle znaczna, że najtrwalszą drobiną, jaką tworzy ten pierwiastek, jest *anion chlorkowy*  $\text{Cl}^-$  — izoster elektrycznie obojętnych drobin argonu. Anion chlorkowy otoczony ośmioma elektronami zajmuje tę samą pozycję w układzie klasyfikacyjnym co anion fluorkowy.

W warunkach pewnego deficytu elektronów rdzenie chloru mogą tworzyć drobinę dwurdzeniową z 14 elektronami, związane pojedynczą parą elektronów  $\sigma$ :

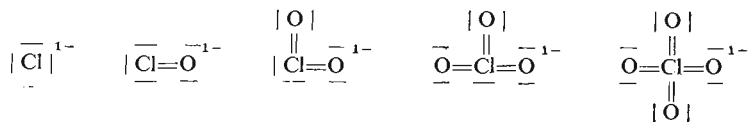


Chlor jest pierwiastkiem silnie elektroujemnym i niemożliwe jest wytworzenie środowiska utleniającego, w którym na jeden rdzeń chloru mogłoby przypadać mniej niż 7 elektronów. Otrzymano zatem tylko dwie drobinę homordzeniową:  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Cl}_2^0$ . Z tych dwóch drobin metodą koordynacji można wyprowadzić formalnie inne drobinę, w których elektrony walencyjne zostaną zastąpione podstawnikami koordynacji, utworzonymi z pierwiastków o większej od chloru elektroujemności. Podstawnikami koordynacji mogą zatem być jedynie aniony fluorkowe i aniony tlenkowe.

Nasze rozważania rozpoczniemy od lepiej poznanych *drobin tlenowych chloru*. Biorąc za podstawę wywodu aniony chlorkowe, można przez zamianę dubletów elektronowych na podstawniki tlenkowe wyprowadzić kolejno proste aniony: *podchlorynowy*, *chlorynowy*, *chloraowy* i *nadchloraowy*:

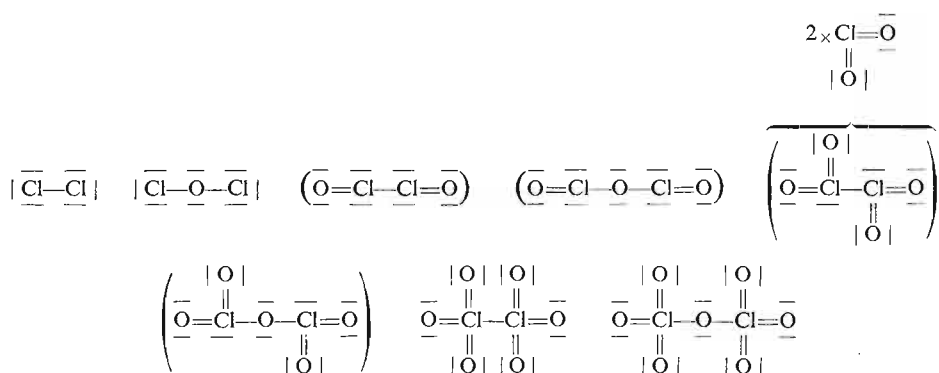


Ze względu na małe przesłonięcie jądra tlenu i niezbyt duże jądra chloru elektronami rdzeniowymi oraz bliskość orbitali *d* chloru, w układ wiązań między chlorem a tlenem poza elektronami  $\sigma$  zostaje wciągnięta jeszcze jedna para elektronowa, przez co powstaje wiązanie podwójne typu  $\sigma\pi d$ . Wzory elektronowe *anionów kwasów tlenowych chloru* są więc następujące:

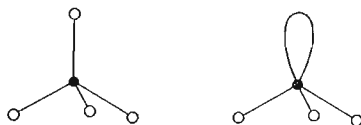




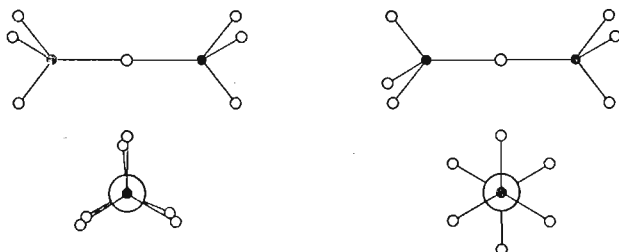
Z elektroobojętnej dwurdzeniowej drobin  $\text{Cl}_2$  wyprowadzimy *tlenki chloru*, które ob-  
sadzają w klasyfikacji linię  $e_z + e_w = 7$ . Nie wszystkie jednak z możliwych tu struktur  
zostały otrzymane; znane są zaledwie 4 tlenki chloru, a to:  $\text{Cl}_2\text{O}$ , monomeryczny  $\text{ClO}_2$ ,  
który podobnie jak  $\text{NO}_2$  ma charakter rodnika,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  oraz  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . W przedstawionym  
pełnym wywodzie koordynacyjnym w nawiasach podano wzory drobin nie otrzymanych:



Struktury geometryczne tlenowych drobin chloru wywodzą się analogicznie jak struk-  
tury drobin tlenowych innych pierwiastków tego okresu z czworościanu foremnego, który  
przedstawia sobą układ rdzeni w drobinie  $\text{ClO}_4^-$ . Podstawniki tlenkowe są rozmieszczone  
względem centralnego rdzenia chloru tak jak naroża czworościanu względem środka tej  
figury. Wywód struktur geometrycznych jest — jak to wskazano na rys. 3.3 — bardzo pros-  
ty. W linii  $e_z + e_w = 8$  kolejne struktury można wyprowadzić przez odejmowanie kolej-  
nych podstawników tlenkowych. Zasadniczy układ strukturalny jest zachowany dzięki  
temu, iż w miejsce podstawników tlenkowych zostają wprowadzone elektrony. Prawdopo-  
dobieństwo spotkania elektronów jest silnie zagęszczone w tym samym miejscu, w któ-  
rym znajdował się uprzednio podstawnik tlenkowy. Można to zaznaczyć wrysowując  
w miejsce podstawnika tlenkowego zhybrydyzowany orbital:

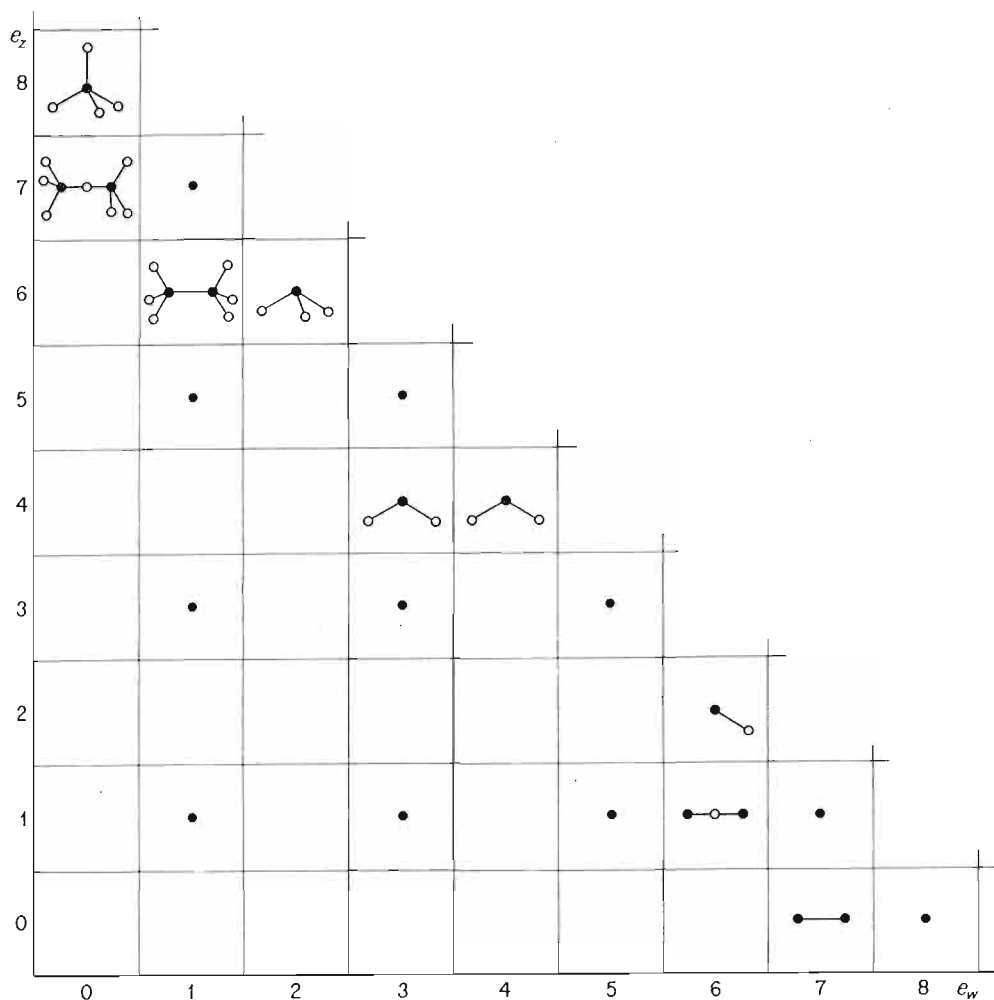


Struktury tlenków chloru wywodzą się z drobin  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , w której znajdziemy 2 powiązane  
wierzchołkami czworościany. Należy tu podkreślić, że z dwóch możliwych konformacji  
podstawników tlenkowych — naprzeciwległej i naprzemianległej — trwalsza jest konfor-  
macja naprzemianległa jako energetycznie nieco uboższa:



konformacja naprzeciwległa

konformacja naprzemianległa



Rys. 3.3. Budowa przestrzenna tlenowych drobiny chloru

Pierwiastki o znacznej elektroujemności tworzą elektroobojętne drobiny tlenowe, rozmieszczone w klasyfikacji w linii  $e_z + e_w = e_0$ , gdzie  $e_0$  jest ładunkiem rdzenia rozpatrywanego pierwiastka. Tlenki argonu, gdyby można było je otrzymać, miałyby wzory identyczne z wzorami jednoujemnych anionów tlenowych chloru i byłyby rozmieszczone w linii  $e_z + e_w = 8$ . Zmiana ładunku rdzenia centralnego przy przejściu od drobiny argonu do drobiny chloru powoduje, iż w miejsce obojętnych drobiny argonu, np.  $\text{Ar}^0$ , pojawiają się drobiny izosteryczne  $\text{Cl}^-$ , a w następnej linii  $e_z + e_w = 7$  tlenki chloru o zerowym bilansie ładunku. Jak zobaczymy w następnym paragrafie, siarka powtórzy tlenowe struktury chloru, z tym, że ładunek drobiny ulegnie odpowiedniemu zwiększeniu i pojawi się nowa linia tlenków  $e_z + e_w = 6$ .

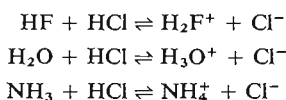
Przechodząc z kolei do omówienia właściwości chemicznych oraz metod otrzymywania tlenowych drobiny chloru możemy stwierdzić, że wszystkie ujemne drobiny tlenowe chloru zestawione na rys. 3.2 istnieją w stanie bezprotonowym. Drobiny protonowe natomiast są —

z wyjątkiem kwasu nadchlorowego  $\text{HClO}_4$  i chlorowodoru  $\text{HCl}$  — nietrwałe i nie udało się ich wyodrębnić. Istnieją one jedynie w roztworach, przede wszystkim w rozcieńczonych roztworach wodnych.

Najtrwalszą z przedstawionych tu drobin jest anion chlorkowy i w tej postaci chlor występuje na powierzchni skorupy ziemskiej. Substratem wyjściowym do otrzymania innych związków chloru są zatem chlorki, a przede wszystkim chlorek sodowy, którego naturalne złoża noszą nazwę soli kamiennej.

Przedstawimy teraz bardziej szczegółowo właściwości chemiczne *anionu chlorkowego*, w którym chlor jest na  $-1$  stopniu utlenienia. Rozpoczynając od właściwości kwasowo-zasadowych tego elementu struktury stwierdzamy na podstawie jego położenia w klasyfikacji, że anion chlorkowy może reagować jedynie jako zasada — akceptor protonów. Ma on jednak znacznie mniejszą zdolność do wiązania protonów niż anion fluorkowy i jest słabszą od niego zasadą Brönsteda. *Chlorowódór*  $\text{HCl}$  jest w normalnych warunkach gazem łatwym do skroplenia, gdyż drobin  $\text{HCl}$  mają dość znaczny moment dipolowy. W odróżnieniu od fluorowodoru drobin  $\text{HCl}$  nie wiążą się wiązaniami protonowymi, przez co są zawsze monomeryczne. Fakt ten odbija się w sposób zasadniczy na mniejszej różnorodności soli wywodzących się z chlorowodoru jako kwasu. Znamy tylko jeden typ soli — sole obojętne, w których występują aniony chlorkowe.

Chlorowódór jako związek o polarnych drobinach rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach polarnych zwłaszcza wówczas, gdy są one zbudowane z drobin mających zdolność do wiązania protonów. Rozpuszczeniu towarzyszy bowiem w takiej sytuacji dysocjacja elektrolityczna. W zależności od zdolności drobin rozpuszczalnika do przyłączania protonów roztwory chlorowodoru mają charakter słabszych lub mocniejszych kwasów. Rozpatrując *dysocjację chlorowodoru* w takich polarnych rozpuszczalnikach, jak fluorowódór, woda i amoniak, łatwo przewidzieć, iż rozpuszczeniu chlorowodoru będą towarzyszyły następujące akty dysocjacji:



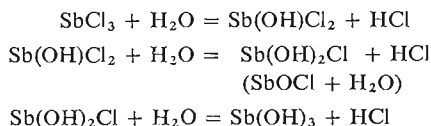
Proces dysocjacji chlorowodoru we wskazanych rozpuszczalnikach polega na kwasowo-zasadowej przemianie Brönsteda, związanej z przemieszczeniem się kationów wodorowych. Zdolność do wiązania protonów, jak to omówiono w rozdz. 2, wzrasta w szeregu od fluorowodoru do amoniaku, stąd też najkorzystniejsze warunki dla omawianej przemiany występują w ciekłym amoniaku, nieco mniej korzystne w wodzie, a najmniej sprzyjające w ciekłym fluorowodorze. Okazuje się, że zarówno w ciekłym amoniaku jak i w wodzie chlorowódór jest kwasem mocnym, tj. całkowicie zdysocjonowanym na jony. Bardziej ograniczona natomiast jest dysocjacja chlorowodoru w ciekłym fluorowodorze.

Układy makroskopowe, zawierające chlor w ośmioelektronowym otoczeniu walenyjnym, są zbudowane albo z elektrycznie obojętnych drobin chlorowodoru, albo z anionów chlorkowych i kationów pierwiastków o bardzo małej elektroujemności, takich jak sód, potas, magnez, wapń itd. Kationy te tworzą z anionami chlorkowymi w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury jonowe ciała stałe. Mały ładunek anionów chlorkowych ogranicza siłę wiązania jonowego, tak że w rezultacie sole kwasu solnego — *chlorki* — topią się w niezbyt wysokich temperaturach, nie przekraczających na ogół  $1000^\circ\text{C}$ . W stanie

stopionym sole te przewodzą dobrze prąd elektryczny, co wskazuje na jonową budowę również i powstałej fazy ciekłej.

Chlor jest jednak pierwiastkiem o dużej elektroujemności, porównywalnej z elektroujemnością tlenu, dzięki czemu aniony chlorkowe mogą z pierwiastkami o większej elektroujemności tworzyć wiązania kowalencyjne i wchodzić w skład drobin kilkurdzeniowych w charakterze podstawników koordynacji. Połączenia te są analogami związków fluorowych omówionych w rozdz. 2 wraz ze związkami fluoru, tlenu i azotu z poszczególnymi pierwiastkami. Charakter kowalencyjny mają nie tylko połączenia z chlorem pierwiastków niemetalicznych, takich jak siarka ( $\text{SCl}_6$ ) czy fosfor ( $\text{PCl}_5$ ), ale również połączenia pierwiastków metalicznych o większej elektroujemności, takich jak np. antymon ( $\text{SbCl}_3$ ) i inne.

Chlorki o wiązaniu jonowym są w wodzie łatwo rozpuszczalne, z wyjątkiem zaledwie kilku, tj. chlorku srebrowego  $\text{AgCl}$ , miedziawego  $\text{CuCl}$ , rtęciawego  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , talawego  $\text{TlCl}$  oraz ołowianego  $\text{PbCl}_2$ . Chlorki pierwiastków metalicznych bardziej elektroujemnych, w których występuje większy udział wiązania kowalencyjnego, ulegają w wodzie hydrolizie, gdyż wodorotlenki pierwiastków bardziej elektroujemnych są z reguły trudno rozpuszczalnymi w wodzie słabymi zasadami Arrheniusa:



Niektóre z tych chlorków można jednak przeprowadzić do roztworu wodnego pod warunkiem, że rozpuszcza się je najpierw w niewielkiej ilości stężonego kwasu solnego, a dopiero potem rozcieńcza wodą. Takie postępowanie pozwala na uniknięcie hydrolizy związanej z wytrąceniem się trudno rozpuszczalnych wodorotlenków lub zasadowych soli.

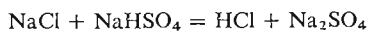
*Chlor* występuje w przyrodzie w postaci najtrwalszych związków, jakimi są sole chlorowodoru — chlorki, wywodzące się z mocnych zasad sodowej, potasowej itp. Ze względu na łatwą rozpuszczalność chlorki sodu, potasu, magnezu i wapnia występują w wodzie morskiej. Tworzą również pokłady wewnątrz skorupy ziemskiej, powstałe na ogół po odparowaniu wody z jezior słonych lub mórz. Wszystkie inne związki chloru otrzymuje się w sposób sztuczny i odznaczają się one znaczną reaktywnością bądź to w sensie kwasowo-zasadowym, bądź w sensie utleniająco-redukującym.

*Chlorowodór* otrzymuje się z chlorków przez działanie w odpowiednich warunkach związkami chemicznymi, które mogą pełnić rolę protonodawców. Działając na stały chlorek sodowy np. 80%-owym kwasem siarkowym, otrzymuje się chlorowodór w dwóch etapach:

1) w niskiej temperaturze przebiega reakcja:



2) w temperaturze podwyższonej natomiast zachodzi proces:

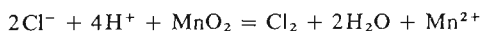


Reakcje te przebiegają z wydajnością blisko 100% dzięki temu, że w warunkach procesu powstający chlorowodór opuszcza środowisko reakcji jako substancja gazowa.

*Chlor* w ośmioelektronowym otoczeniu jest trwały, a jego potencjalne właściwości redukujące ujawniają się dopiero w reakcjach z bardzo mocnymi utleniaczami, które wiążą

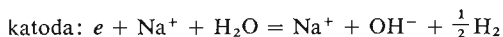


elektrony jeszcze mocniej niż rdzeń chloru. Działanie tego rodzaju utleniaczy prowadzi do otrzymania wolnego chloru  $\text{Cl}_2$ , jak to ma miejsce np. w reakcji:



W rozdziale poświęconym chemii pierwiastków przejściowych omówione będą szczegółowo przyczyny, dla których dwutlenek manganu  $\text{MnO}_2$  jest utleniaczem w środowisku kwaśnym.

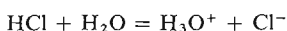
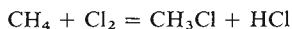
Na skalę przemysłową otrzymuje się chlor przez utlenianie anodowe wodnych roztworów chlorków:



Na katodzie redukuje się wodór z wody, ze względu na znaczną wartość nadnapięcia dla redukcji kationów sodowych.

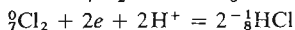
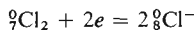
Wolny chlor tworzy drobiny dwurdzeniowe, w których występuje 14 elektronów walencyjnych. Drobiny  $\text{Cl}_2$  zatem, podobnie jak drobiny  $\text{F}_2$ , są związane wiązaniem pojedynczym. Drobiny chloru, ze względu na większą liczbę elektronów rdzeniowych przesłaniających ładunki jąder atomowych, są jednak dużo łatwiej odkształcalne niż drobiny fluoru. Znajduje to wyraz w znacznej różnicy temperatur wrzenia pod normalnym ciśnieniem ciekłego fluoru i chloru, które wynoszą dla fluoru  $-188^\circ\text{C}$ , a dla chloru  $-34,6^\circ\text{C}$ . Różnica w polaryzowalności tych drobin wpływa również na zakres istnienia faz ciekłych. Ciekły chlor istnieje w zakresie ok.  $70^\circ\text{C}$ , a ciekły fluor w zakresie ok.  $35^\circ\text{C}$ .

Wolny chlor jest najważniejszym półproduktem do otrzymywania innych związków chloru. W rozdziale drugim omówiono reakcje węglowodorów z wolnym chlorem prowadzące do otrzymania chloropochodnych węglowodorów, które są substratami do otrzymywania wielu innych pochodnych węglowodorów. W reakcji chlorowania węglowodorów powstają ubocznie znaczne ilości chlorowodoru, z którego otrzymuje się kwas solny:

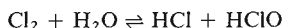


Ponieważ w ten sposób uzyskuje się znaczne ilości kwasu solnego, zarzucono metodę otrzymywania kwasu solnego z chlorków przez działanie kwasem siarkowym.

Wolny chlor jest mocnym utleniaczem i reaguje bezpośrednio z wieloma pierwiastkami tworząc chlorki, zarówno o wiązaniu jonowym jak i o wiązaniu kowalencyjnym. Jako reagent może mieć on cechy albo typu ox, gdy wiąże elektrony przechodzące w aniony chlorkowe, albo też typu oxbas, gdyż obok elektronów może wiązać również protony, w wyniku czego przekształca się w chlorowodor:

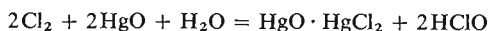


Stosunkowo łatwo można przeprowadzić wolny chlor w anion *kwasu podchlorawego*, ponieważ jako drobina o nieparzystym  $e_w$  ulega dysproporcjonacji przy udziale donorów anionów tlenkowych. Chlor reaguje powoli z wodą dając kwas podchlorawy i kwas solny:

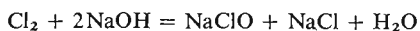


Proces dochodzi do stanu równowagi, który można przesunąć w kierunku produktów reakcji m.in. przez usuwanie obydwu lub jednego z produktów. Działając np. bardzo słabą

zasadą można wytworzyć warunki, w których zobojętnieniu ulegnie jedynie chlorowódór. Taką zasadą jest np. tlenek rtęciowy  $\text{HgO}$ . Wytrząsając wodny roztwór chloru z tlenkiem rtęciowym, doprowadzamy do uzyskania z dobrą wydajnością wodnego roztworu kwasu podchlorawego:

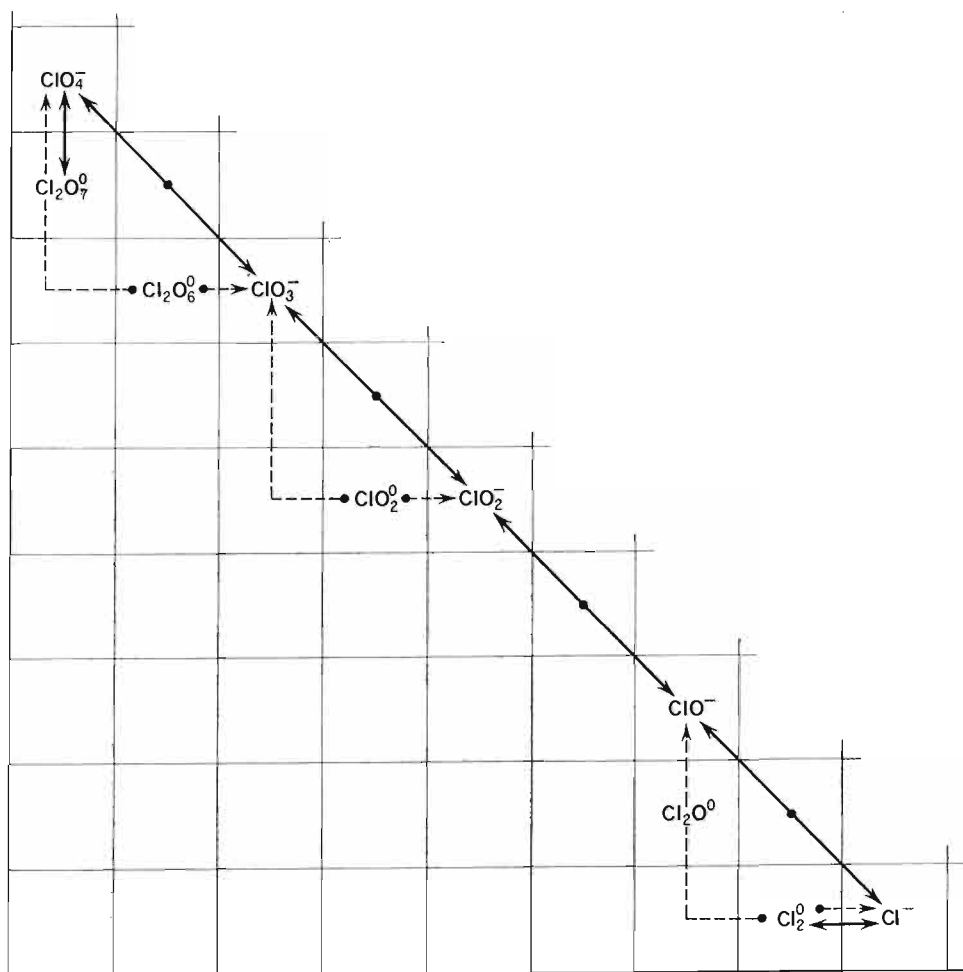


Podczas działania mocną zasadą na wodny roztwór chloru otrzymuje się odpowiedni *podchloryn* i chlorek:



Omówione reakcje dysproporcjonacji wolnego chloru w środowisku zasadowym łatwo można przewidzieć na podstawie położenia drobiny  $\text{Cl}_2$  w tablicy klasyfikacyjnej. Na rysunku 3.4 zestawiono przemiany łączące proste tlenowe i beztlenowe drobiny chloru.

*Kwas podchlorawy* istnieje tylko w roztworze i nie udało się go otrzymać w stanie wolnym. *Podchloryny*, mimo iż są również niezbyt trwałe, można wykrystalizować z roztworu wod-

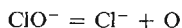


Rys. 3.4. Reakcje tlenowych drobin chloru

nego i otrzymać w stanie stałym. Zarówno roztwory kwasu podchloraowego jak i podchloryny w roztworze i w stanie stałym są bardzo mocnymi utleniaczami typu sprzężonego oxbas. Reagują łatwo przekształcając się w chlorki zgodnie z równaniem:



Nawet bardzo słabe reduktory ulegają działaniu tego mocnego utleniacza, który może ulegać również rozkładowi z wydzielaniem wolnego tlenu:

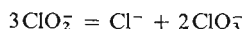


Wytworzony tlen rodnikowy, tzw. tlen *in statu nascendi*, ma dużo mocniejsze właściwości utleniające niż tlen cząsteczkowy. Tego rodzaju rozkładowi ulega kwas podchloraowy, natomiast podchloryny ulegają łatwo dysproporcjonacji w linii  $e_z + e_w = 8$ . Jak wynika z tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.4), podchloryny mogą przekształcić się w chloryny i chlorki:

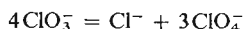


Reakcja ta wskazuje na tendencję drobin o niesymetrycznym otoczeniu elektronowo-ligandowym rdzenia centralnego do przekształcania się w drobiny o otoczeniu składającym się wyłącznie z elektronów albo z podstawników koordynacji. Znaczna trwałość anionów chlorkowych i wysoka symetria otoczenia rdzenia chloru w tym anionie sprzyja przebiegowi dysproporcjonacji.

Chloryny dysproporcjonują z kolei z utworzeniem chloranów i chlorków. Stosunki stechiometryczne tego procesu wynikają z wzajemnego rozmieszczenia w klasyfikacji drobin substratu i spodziewanych produktów. Przekształceniu jednej drobin  $\text{ClO}_2^-$  w anion chlorkowy musi odpowiadać przekształcenie dwóch drobin  $\text{ClO}_2^-$  w anion chloranowy  $\text{ClO}_3^-$ :



Chlorany są nieco trwalsze, ale i one dysproporcjonują stosunkowo łatwo w myśl równania reakcji:



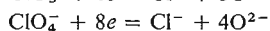
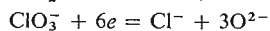
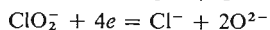
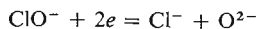
Jak widzimy, ostatecznymi produktami dysproporcjonacji są drobiny, w których przy rdzeniu centralnym znajdują się symetrycznie rozmieszczone bądź tylko elektrony, bądź tylko podstawniki koordynacji.

Wszystkie aniony tlenowych kwasów chloru są akceptorami protonów, tym silniejszymi, im słabszy kwas Arrheniusa powstaje w wyniku reakcji. Jak wspomniano wielokrotnie, moc kwasu tlenowego w sensie Arrheniusa zależy od promienia i stopnia utlenienia rdzenia centralnego. Najsłabszym kwasem Arrheniusa spośród rozpatrywanych jest kwas podchloraowy, w którym chlor znajduje się na +1 stopniu utlenienia ( $e_w = 6$ ), najmocniejszym zaś kwas nadchlorowy zawierający przy  $e_w = 0$  chlor na +7 stopniu utlenienia. Najmocniejszym protonobiorcą — zasadą Brönsteda — jest anion podchlorynowy  $\text{ClO}^-$ , słabszym chlorynowy  $\text{ClO}_2^-$ , jeszcze słabszym chloranowy  $\text{ClO}_3^-$ , a najsłabszym nadchloranowy  $\text{ClO}_4^-$ .

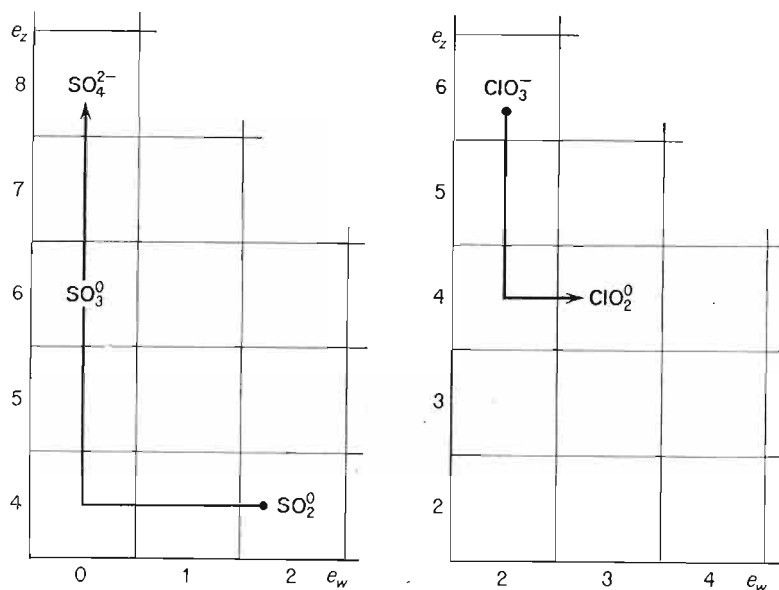
Pośród wymienionych kwasów większe znaczenie ma jedynie kwas nadchlorowy, który jest najtrwalszy spośród kwasów tlenowych chloru dzięki swej symetrycznej budowie i można go otrzymać w stanie czystym. Kwas nadchlorowy jest najmocniejszym kwasem tleno-

wym, gdyż żaden inny pierwiastek o równie małym rdzeniu, na tak wysokim stopniu utlenienia, nie tworzy kwasu tlenowego.

Sole tlenowych kwasów chloru i same kwasy tlenowe są bardzo mocnymi utleniaczami, co wyjaśniono na przykładzie podchlorynów i kwasu podchlorawego. Jednak chlorany reagują jako utleniacze mniej energicznie niż podchloryny, a stosunkowo najsłabsze właściwości utleniające spośród tych mocnych utleniaczy mają nadchlorany i kwas nadchlorowy. W procesie utleniania sprzężonym z reakcją zasadową związki te przekształcają się w chlorki:

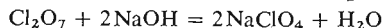
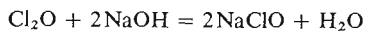


Spśród *tlenków chloru*, które można przewidzieć na podstawie tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.2), otrzymano jedynie 4 połączenia:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  i  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Wszystkie one są nietrwałe i rozkładają się stosunkowo łatwo, eksplodując. Mają mocne właściwości utleniające. Nierodnikowe tlenki chloru, zgodnie z ich położeniem w linii  $e_z + e_w = 7$ , winny być zbudowane z drobin o dwurdzeniowym centrum koordynacji. Tlenek  $\text{ClO}_2$  jest zamrożonym rodnikiem z nieparzystą liczbą elektronów walencyjnych.



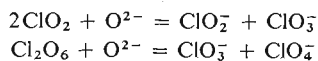
Rys. 3.5. Otrzymywanie dwutlenku chloru  $\text{ClO}_2$

Jedynie tlenki o parzystych  $e_w$  a o nieparzystej liczbie podstawników tlenkowych ulegają prostej anionizacji, w wyniku której otrzymuje się odpowiednie kwasy tlenowe lub ich sole:



Pozostałe dwa tlenki mogą zostać przekształcone w kwasy tlenowe lub ich sole tylko w reakcji dysproporcjonacji przy udziale donora anionów tlenkowych, w typowej dla drobin

o nieparzystym  $e_w$  przemianie:

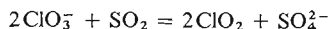


Wszystkie te reakcje zaznaczono w tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.4).

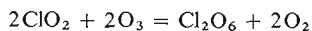
Tlenki chloru są związkami dość trudnymi do otrzymania. *Podtlenek chloru*  $\text{Cl}_2\text{O}$ , bezwodnik kwasu podchlorawego, można otrzymać przez dysproporcjonację chloru, działając gazowym chlorem na świeżo przygotowany, stały tlenek rtęciowy:



*Dwutlenek chloru*  $\text{ClO}_2$  można otrzymać przez redukcję chloranu połączoną z jednoczesną deanionizacją (rys. 3.5). Proces nie ma charakteru jednostkowego, może być jednak przeprowadzony, jeśli dobierze się reagent, który reaguje akurat przeciwnie do planowanej reakcji substratu głównego. Reagentem takim może być dwutlenek siarki, który przechodząc w anion siarczanowy ulega analogicznemu, choć dwukrotnie dalszemu przemieszczeniu w klasyfikacji w przeciwnym kierunku:

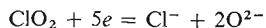


Tlenki chloru można by przekształcać wzajemnie działając utleniaczami, np. ozonem:



Jednak tlenki chloru, jako bardzo mocne utleniacze, redukują się zbyt łatwo, by można było zatrzymać proces redukcji przed osiągnięciem jej końcowego produktu, jakim są aniony chlorkowe. Dlatego też praktycznie niewykonalne jest przejście od tlenku chloru na wyższym stopniu utlenienia do tlenku na niższym stopniu utlenienia przez działanie reduktorem.

Ostatnio szczególnie reaktywne tlenki chloru, jak np.  $\text{ClO}_2$ , są stosowane na szerszą skalę jako energiczne utleniacze a jednocześnie zasady jonotropowe. Przekształcenie się ich jako reagentów ma jednak złożony charakter, ponieważ przechodzą w aniony chlorkowe:



Reakcja ta nie jest więc procesem sprzężonym.

Chlor jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem w tym okresie. Ma już zdolność do łączenia się z tlenem, ale połączenia te mają silne właściwości utleniające. Następny pierwiastek — *siarka* — tworzy m.in. drobinę tlenową izostrukтурalną z drobinami tlenowymi chloru, o bez porównania większej trwałości.

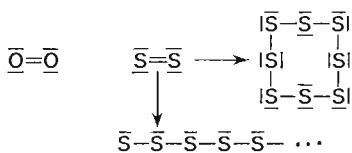
### 3.3. Siarka i jej związki

*Siarka* jest pierwiastkiem o mniejszej od chloru elektroujemności, odpowiadającej mniejszemu ładunkowi rdzenia siarki. W zakresie drobin beztlenowych siarka tworzy przede wszystkim dwuujemne aniony z kompletem elektronów walencyjnych w stanach *sp*.

Przy pewnym deficycie elektronów — w warunkach utleniających, które łatwiej jest uzyskać w przypadku siarki niż w przypadku chloru ze względu na jej mniejszą zdolność do wiązania elektronów — siarka tworzy drobin dwurdzeniowe z 14 elektronami, będące odpowiednikiem strukturalnym drobin  $\text{Cl}_2^0$ . Zastąpienie w strukturze siedmiododatnich rdzeni chloru sześciოდodatnimi rdzeniami siarki zmienia bilans ładunku, wskutek czego izosteryczna z wolnym chlorem drobina siarki ma ładunek dwuujemny:



Przy jeszcze większym deficycie elektronów siarka tworzy drobin, w których na jeden rdzeń przypada średnio 6 elektronów. W pierwszym okresie rdzeniowym tego rodzaju drobin z 6 elektronami są powiązane wiązaniem podwójnym. W okresie drugim, ze względu na silniejsze przesłonięcie jąder atomowych elektronami rdzeniowymi, wiązania wielokrotne nie są trwałe. W miejsce drobin prostych z podwójnymi czy potrójnymi wiązaniami o wypełnionych stanach walencyjnych  $sp$  pojawiają się bardziej złożone struktury (łańcuchowe lub pierścieniowe), w których dochodzi do trwałego wypełnienia omawianych stanów walencyjnych elektronami dopiero w układzie wielordzeniowym. Porównajmy drobinę tlenu o zerowym bilansie ładunku z drobinami siarki:

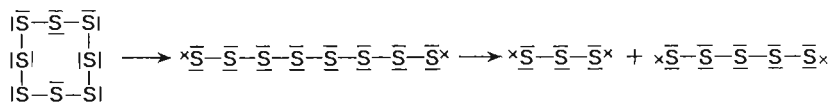


Każdy z rdzeni siarki w strukturze łańcuchowej, z wyjątkiem rdzenia skrajnego, znajduje się w otoczeniu 8-elektronowym, w którym część elektronów jest wspólna dla sąsiadujących z sobą rdzeni, dzięki czemu orbitale walencyjne  $sp$  wszystkich rdzeni siarki są wypełnione elektronami. Należy tu podkreślić, że wszystkie wiązania między rdzeniami siarki w drobinach łańcuchowych i pierścieniowych są wiązaniami typu  $\sigma$ , mimo iż w nietrwałej drobinie  $\text{S}_2$  występują elektrony wiążące typu  $\sigma\pi p$ . Podane tu struktury stanowią wybrane przykłady. Łańcuchy tworzone przez rdzenie siarki mogą mieć różną długość, podobnie jak i pierścienie mogą być zbudowane z różnej liczby rdzeni siarki. Fakt, że siarka wolna tworzy tak wiele różnych odmian strukturalnych (odmian alotropowych), wynika właśnie z nietrwałości wiązania podwójnego, co prowadzi do dużej różnorodności struktur pierwiastków tego okresu, nie tylko w polu o  $e_w = 6$  i  $e_z = 0$ , ale generalnie w linii o  $e_z + e_w = 6$ . W tej bowiem linii u pierwiastków okresu pierwszego występują wiązania podwójne między rdzeniem centralnym a ligandami tlenkowymi. Pozostawiając te zagadnienia do szerszego rozważenia przy okazji omawiania struktur tlenowych drobin siarki, zatrzymamy się tutaj nad jej *odmianami alotropowymi*.

Niewątpliwie najlepiej zostały poznane stałe odmiany siarki, a wśród nich przede wszystkim *siarka rombowa* i *siarka jednoskośna*. Są one zbudowane z pierścieniowych drobin  $\text{S}_8$ . Odmiana rombowa jest odmianą niskotemperaturową, trwałą poniżej temp.  $95,5^\circ\text{C}$ , podczas gdy siarka jednoskośna jest odmianą wysokotemperaturową, trwałą od temp.  $95,5^\circ\text{C}$  do temperatury topnienia wynoszącej  $119^\circ\text{C}$ . Pierścienie  $\text{S}_8$  nie są płaskie. W obydwu omawianych odmianach siarki występują identyczne pierścienie, w których kąty między

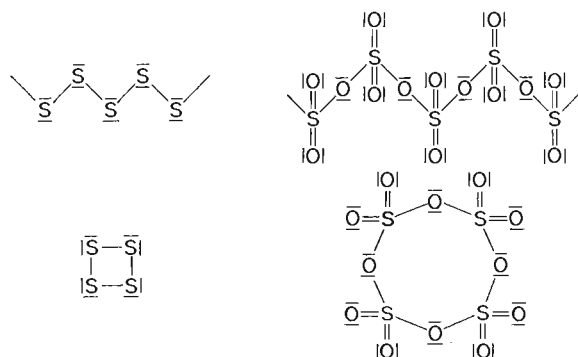
rdzeniami siarki są zbliżone do kątów w czworościanie i wynoszą prawie  $108^\circ$ . Różnica między tymi odmianami alotropowymi polega więc jedynie na innym rozmieszczeniu w sieci krystalicznej takich samych elementów struktury. Dużo mniej poznana jest inna odmiana alotropowa stałej siarki, krystalizująca w układzie heksagonalnym, której podstawowym elementem struktury są pierścieniowe drobiny  $S_6$ . Można ją otrzymać jedynie z tiosiarczanów w określonych warunkach.

Siarka ciekła w pobliżu temperatury topnienia jest, jak wiadomo, jasnożółta, ruchliwą cieczą, która w miarę podwyższania temperatury przybiera barwę brunatną przy jednoczesnym wzroście lepkości. Przypuszcza się, że pierścienie  $S_8$  w temperaturach powyżej temperatury topnienia nie są trwale i ulegają rozerwaniu z utworzeniem drobin łańcuchowych, zbudowanych z niewielkiej liczby rdzeni siarki. Drobiny te mają charakter rodników:

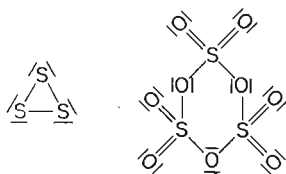


W miarę podwyższania temperatury zmienia się nie tylko stosunek liczby drobin łańcuchowych do drobin pierścieniowych  $S_8$  (jak i innych drobin pierścieniowych  $S_6$  i  $S_4$  powstających w wyniku zamykania się w pierścienie wytworzonych rodników łańcuchowych), ale następuje również łączenie się rodników w długie łańcuchy, co powoduje przede wszystkim wzrost lepkości. Maksimum wzrostu długości łańcuchów i minimum stężenia drobin pierścieniowych osiąga się w temp.  $200^\circ\text{C}$ . Wreszcie w temp.  $444^\circ\text{C}$  siarka wrze — tworzą się drobiny pierścieniowe  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  oraz drobiny  $S_2$ . W miarę podwyższania temperatury fazy gazowej zmniejsza się udział drobin cięższych  $S_8$  i  $S_6$  na korzyść lżejszych  $S_4$  i  $S_2$ . W wysokich temperaturach siarka gazowa jest zbudowana z drobin  $S_2$  o podwójnym wiązaniu.

Podobnie jak wolna siarka tak i *tlenki siarki*, które mogą być formalnie wyprowadzone z siarki wolnej, odznaczają się różnorodnością strukturalną, tworzą bowiem zarówno drobiny łańcuchowe jak i pierścieniowe. Uwidocznia się to szczególnie w trójtlenku siarki, który może być wyprowadzony z siarki wolnej przez zastąpienie par elektronowych sfery walencyjnej podstawnikami tlenkowymi. Dochodzimy w ten sposób zarówno do łańcuchowych jak i pierścieniowych odmian tego związku:



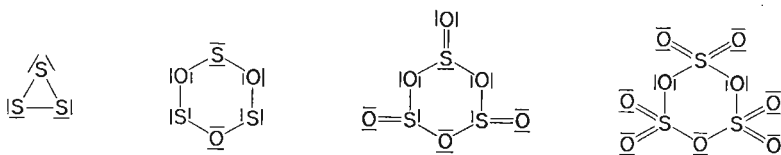
Trwalszymi okazują się tu pierścienie zbudowane z trzech rdzeni siarki i tyluż rdzeni tlenu, wywodzące się formalnie z nieistniejącej drobin  $S_3$ :



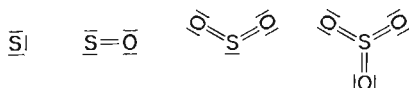
Złożone drobiny trójtlenku siarki, podobnie jak złożone drobin siarki, istnieją trwale w niższych temperaturach, a przede wszystkim w stanie stałym. Już ciekły trójtlenek siarki jest mieszaniną trimeru  $S_3O_9$  o budowie pierścieniowej oraz monomeru  $SO_3$ , który ma charakter rodnika. W stanie gazowym trójtlenek siarki jest monomerem:



Podobnej różnorodności strukturalnej w stanie stałym można by się spodziewać i u pozostałych dwóch tlenków siarki, przede wszystkim można się spodziewać istnienia drobin  $S_3O_3$  i  $S_3O_6$ . Najtrwalsze odmiany tlenków siarki wywodziłyby się zatem formalnie z pierścienia  $S_3$  w następujący sposób:



W normalnych jednak warunkach ciśnienia i temperatury tlenek i dwutlenek siarki są gazami zbudowanymi, podobnie jak i gazowy trójtlenek siarki, z cząsteczek monomerycznych:

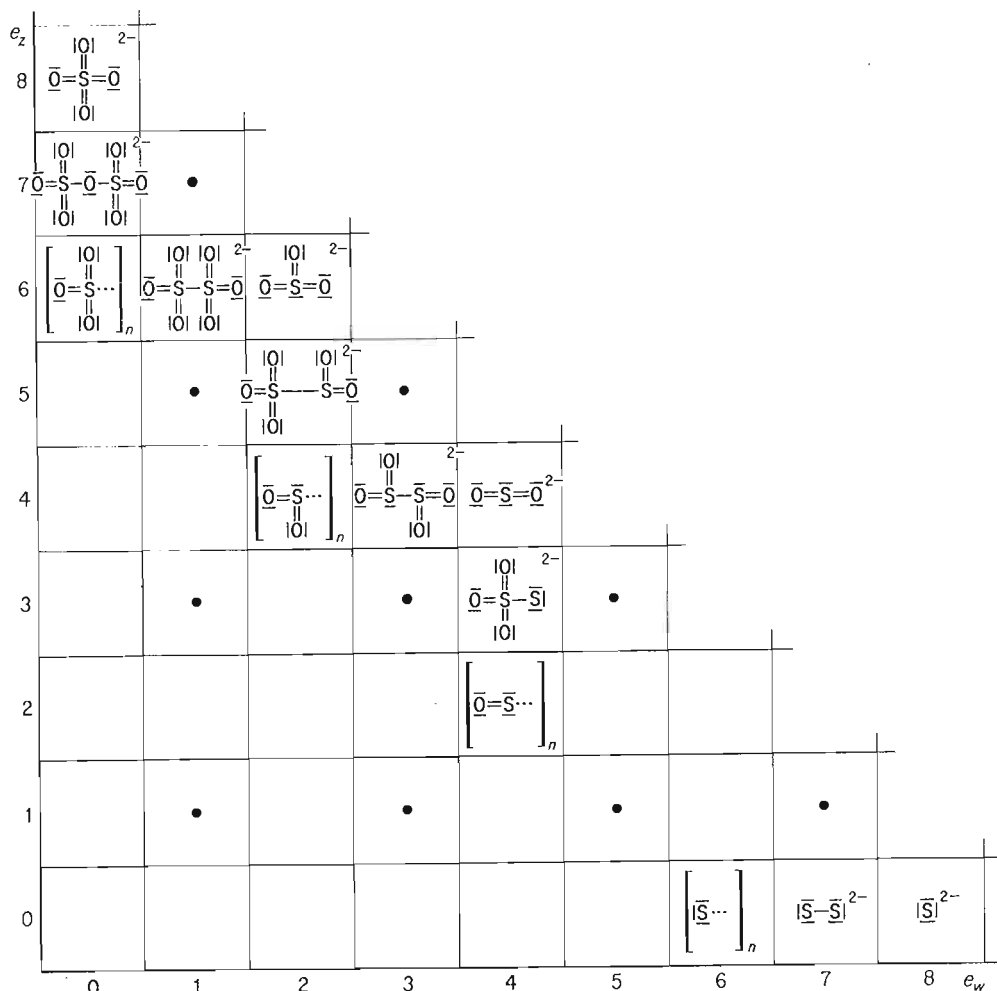


Mają one, podobnie jak atom siarki, charakter rodnikowy.

Wolna siarka i tlenki siarki są położone w linii  $e_z + e_w = 6$ , charakteryzującej się w tym okresie różnorodnością strukturalną.

Powstaje pytanie, które z wymienionych drobin należy uznać za proste: czy monomery o charakterze rodników, czy też którąś z drobin o bardziej złożonej strukturze. Mimo iż wiele przemawia za uznaniem za drobin proste monomerów, dla podkreślenia odmienności drobin opisanych liczbami  $e_z + e_w = 6$  w okresie drugim, w stosunku do drobin opisanych takimi samymi liczbami w okresie pierwszym, za proste uznamy trimeryczne drobin wywodzące się z  $S_3$ .

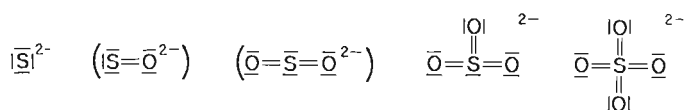




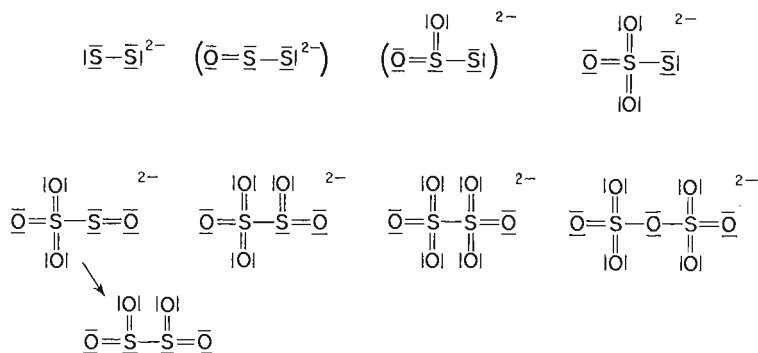
Rys. 3.6. Struktury elektronowe tlenowych drobin siarki

Na rysunku 3.6 zestawiono wzory elektronowe tlenowych drobin siarki. Aniony kwasów tlenowych wywodzą się z drobin  $S^{2-}$  i  $S_2^{2-}$  przez formalne zastępowanie podstawnikami tlenkowymi par elektronowych, podobnie jak to miało miejsce w przypadku wyprowadzania tlenowych drobin chloru z anionów chlorkowych  $Cl^-$  i drobin chloru. Wskutek mniejszej elektroujemności siarki nie wszystkie drobin tlenowe są jednak trwałe. Do nie otrzymanych należą przede wszystkim drobin tlenowe opisane wyższymi wartościami  $e_w$ .

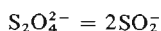
Z anionu siarczkowego można w ten sposób wyprowadzić dwuujemne drobin tlenowe siarki, z których pierwsza nie została otrzymana, istnienie drugiej z kolei jest wątpliwe, a dopiero aniony siarczynowy i siarczanowy istnieją w wielu związkach chemicznych:



Ze względu na identyczny z tlenem ładunek rdzenia, siarka w strukturach jest w pewnym sensie równoważna tlenowi. Stąd też pochodzi pewna odmienność struktur wyprowadzanych z  $S_2^{2-}$  w porównaniu ze strukturami wyprowadzonymi z izosterycznych do  $S_2^{2-}$ ,  $Cl_2^0$  i  $P_2^{4-}$ . Zostaje tu naruszona zasada symetrycznego wprowadzania podstawników tlenkowych. Koordynacja odbywa się tak, jak gdyby do rdzenia siarki  $S^{2-}$  został najpierw przyłączony podstawnik  $S^{2-}$ , później podstawniki  $O^{2-}$  aż do wyczerpania wolnych elektronów przy jednym rdzeniu siarki, a dopiero następnie zostają dołączone kolejne podstawniki tlenkowe do drugiego rdzenia siarki. Mostek tlenowy w tej sytuacji pojawia się dopiero w drobinie  $S_2O_7^{2-}$ . Wywód koordynacyjny prowadzi zatem do następujących struktur (w nawiasach podano wzory drobin nie otrzymanych):



Warto zwrócić uwagę na to, że izosterem drobin  $S_2O_4^{2-}$  jest nie istniejąca drobina  $Cl_2O_4^0$ , umieszczona w tym samym polu klasyfikacyjnym opisanym liczbami  $e_z = 4$  i  $e_w = 3$ . Trwałą drobiną chloru okazał się tu rodnik  $ClO_2$ . Stwierdzono, że drobina  $S_2O_4^{2-}$  jest w równowadze z rodnikową odmianą monomeryczną:

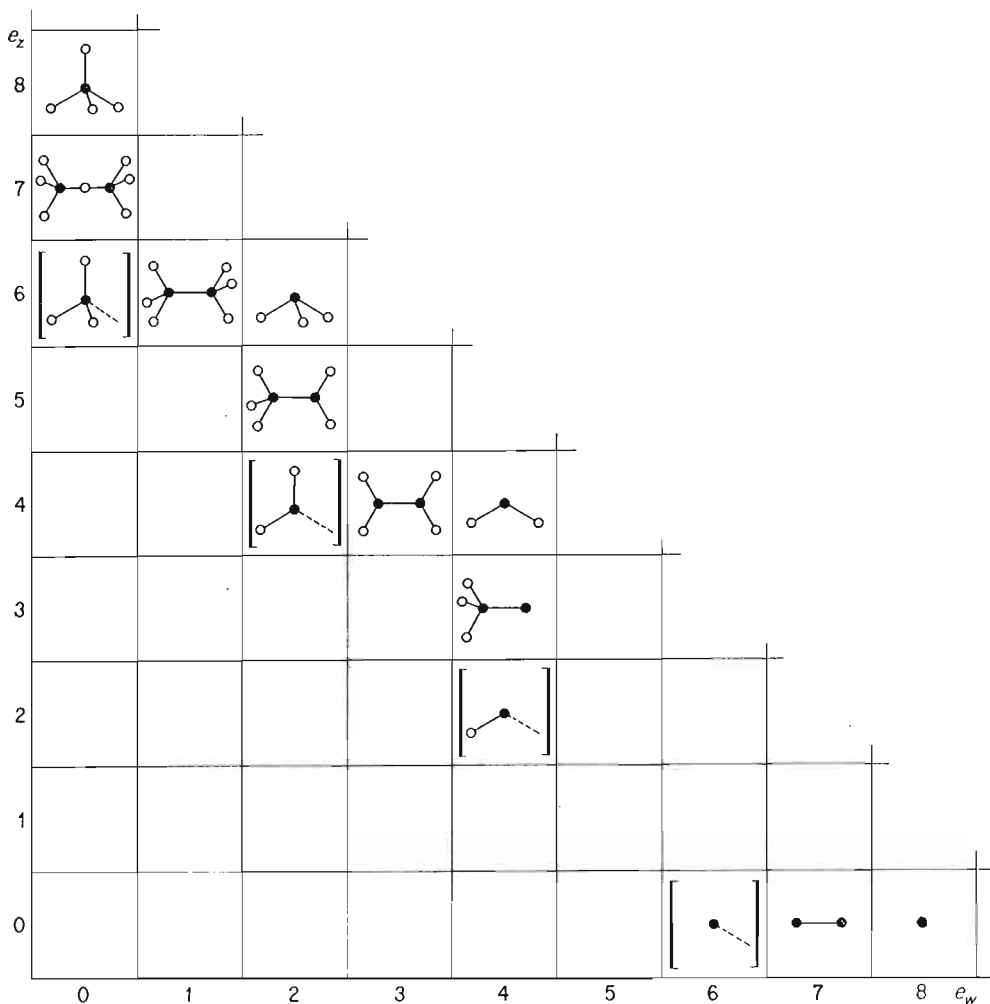


rodnik  $ClO_2$  ma więc swój odpowiednik wśród związków siarki.

Struktury geometryczne tlenowych drobin siarki, podobnie jak struktury tlenowych drobin chloru i — jak zobaczymy później — struktury tlenowych drobin fosforu, krzemu i glinu, z wyjątkiem monomerów tlenków siarki, wywodzą się z czworościanu — anionu siarczanowego  $SO_4^{2-}$ . Na rysunku 3.7 przedstawiono budowę drobin tlenowych siarki. Jedynie w linii  $e_z + e_w = 7$  pojawiają się nietypowe dla pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego niesymetryczne struktury, wywodzące się jednak z czworościanu.

Nazewnictwo tlenowych drobin siarki jest stosunkowo proste. Dwie obdarzone ujemnymi ładunkami drobin, opisane przez  $e_w = 0$ , to aniony *siarczanowy* i *dwusiarczanowy*, zwany często *pirosiarczanowym* (z dwurdzeniowym centrum koordynacji). W linii  $e_w = 2$  występują również dwa aniony: *siarczyny* i *dwusiarczyny*, zwany też *pirosiarczyny*. Anion  $S_2O_6^{2-}$  o  $e_w = 1$  nazywamy *podsiarczanowym*, a anion  $S_2O_4^{2-}$  o  $e_w = 3$  *podsiarczyny*. Wreszcie anion  $S_2O_3^{2-}$  nosi nieprawidłową nazwę *tiosiarczanowego*.

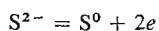
Właściwości chemiczne beztlenowych i tlenowych drobin siarki, których rzuty bezprotonowe przedstawiono na rys. 3.6, wynikają z położenia siarki w układzie okresowym. Jest ona pierwiastkiem mniej elektroujemnym niż chlor i jej drobin tlenowe nie mają właściwości utleniających. Drobin z elektronami walencyjnymi są z reguły mocniejszymi



Rys. 3.7. Budowa przestrzenna tlenowych drobin siarki

reduktorami niż odpowiadające im połączenia chloru, gdyż rdzeń siarki słabiej wiąże elektrony.

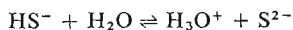
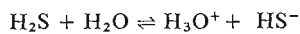
Rozważmy właściwości poszczególnych drobin siarki i reakcje wiążące poszczególne struktury; zestawiono je na rys. 3.8. *Aniony siarczkowe*, ze względu na swoje położenie w tablicy klasyfikacyjnej, nie mogą reagować jak utleniacze, gdyż stany walencyjne *sp* mają obsadzone elektronami. Jako reduktory są one bardziej czynne niż izosteryczne z nimi aniony chlorkowe. W reakcjach utleniania-redukcji są raczej słabymi reduktorami, przekształcając się w przemianie:



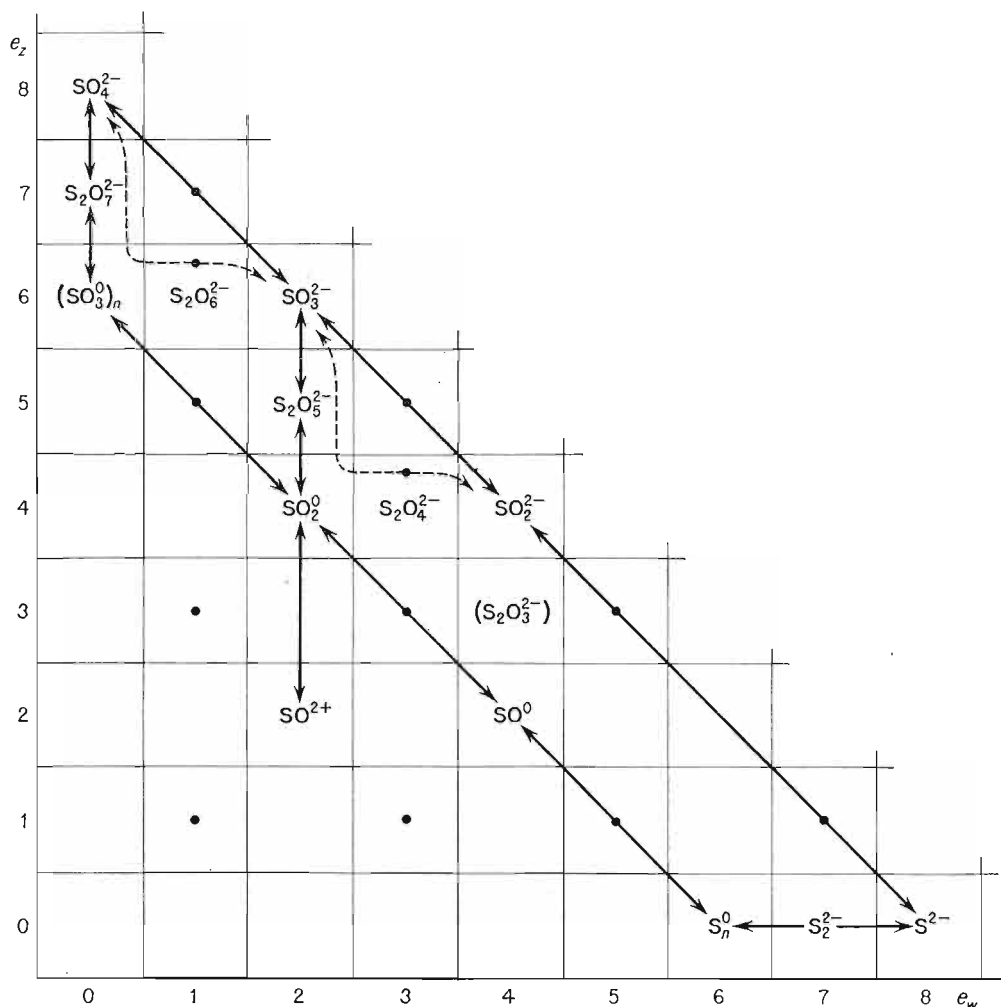
Rozpatrując właściwości kwasowo-zasadowe stwierdzamy, że aniony siarczkowe nie reagują jak kwasy, gdyż nie mają zdolności do wiązania anionów tlenkowych bez zmiany liczby  $e_w$ . Są one natomiast mocnymi zasadami Brönsteda — wiążąc protony przekształcają się w *aniony siarczkowe*  $HS^-$  i wreszcie *siarkowodór*  $H_2S$ . Duża zdolność do wiązania pro-

tonów powoduje, iż powstałe aniony siarczkowe oraz siarkowodor są słabymi kwasami Arrheniusa i tylko w nieznacznym stopniu dysocjują w wodzie na jony.

Drobiny siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$  są polarne, jednak ich moment dipolowy jest mniejszy niż moment dipolowy chlorowodoru, ze względu na mniejszą polaryzację wiązania  $\text{H}-\text{S}$  niż wiązania  $\text{H}-\text{Cl}$ . W normalnych warunkach ciśnienia i temperatury siarkowodor jest gazem. Rozpuszcza się on w wodzie znacznie słabiej niż chlorowodor. Nasycony roztwór siarkowodoru w wodzie jest ok. 0,1 molowy. W roztworze wodnym siarkowodor dysocjuje dwustopniowo:



Wartość pierwszej stałej dysocjacji  $K_1 = 10^{-7}$ , drugiej  $K_2 = 10^{-14}$ . Stężenie anionów siarczkowych czy wodorosiarczkowych w roztworze wodnym zależy — jak to wynika z podanych równań — w znacznym stopniu od stężenia jonów wodorowych. W środowisku

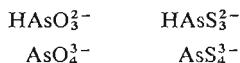


Rys. 3.8. Reakcje tlenowych drobin siarki

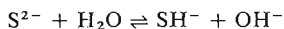
kwaśnym dysocjacja siarkowodoru jest cofnięta, a stężenie anionów wodorosiarczkowych i siarczkowych można wyznaczyć z równania na stałą równowagi po wstawieniu odpowiedniej wartości stężenia kationów  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy założonym stężeniu siarkowodoru.

Aniony siarczkowe i wodorosiarczkowe mogą wchodzić w skład układów makroskopowych wraz z jonami o przeciwnym znaku. Związki te, zwane *siarczkami* lub *wodorosiarczkami*, mają charakter soli, w których wiązanie jonowe jest dobrze wykształcone jedynie wówczas, gdy przeciwjon jest utworzony z pierwiastka o małej elektroujemności. Ma to miejsce przede wszystkim w przypadku siarczków litowców i berylowców, tj. pierwiastków pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, oraz dalej położonych pierwiastków trzeciej grupy. Wyraźny udział wiązania jonowego występuje również w siarczkach pierwiastków przejściowych na niskich stopniach utlenienia, gdy o ich elektroujemności decydują elektrony  $s$  (elektroujemność  $s$ ).

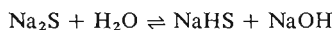
Z pierwiastkami o większej elektroujemności tworzy siarka związki o większym udziale wiązania kowalencyjnego. Przykładem tych związków mogą być siarczki arsenu i antymonu  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Gdy rdzeń centralny ma mniejszą elektroujemność niż siarka, możliwe jest tworzenie drobin z siarką jako ligandem. Drobiny te mają struktury analogiczne do struktur drobin tlenowych. *Siarkoarseniny* są analogami tlenoarseninów, a *siarkoarseniany* — tlenoarsenianów:



Sole siarkowodoru — *siarczki* — ulegają hydrolizie wynikającej ze zdolności anionu siarczkowego do wiązania kationów wodorowych z wody:



Dobrze rozpuszczalne siarczki, wywodzące się z mocnych zasad Arrheniusa, do których należą siarczki litowców i berylowców, łatwo przechodzą w wodzie w wodorosiarczki przy jednoczesnym zalkalizowaniu roztworu wskutek tworzenia się anionów wodorotlenkowych:

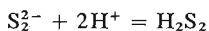


Siarczki bardzo słabych zasad, np. siarczek glinowy, są całkowicie rozkładane przez wodę.

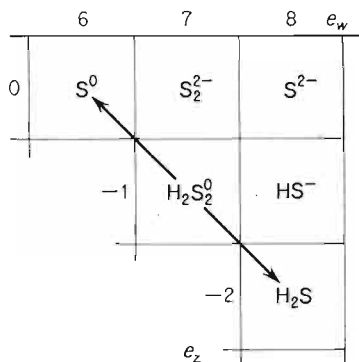
Siarczki pierwiastków przejściowych są z reguły trudno rozpuszczalne. Ze względu na możliwość występowania pierwiastków przejściowych na różnych stopniach utlenienia, skład ich siarczków wykazuje odchylenia od prostych wzorów stechiometrycznych. Siarczek chromu  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  np., hydrolizujący całkowicie w roztworze wodnym podobnie jak siarczek glinowy, ma w rzeczywistości skład od  $\text{Cr}_{0,67}\text{S}$  do  $\text{Cr}_{0,69}\text{S}$ . Wiązanie między pierwiastkiem przejściowym a siarką w siarczkach jest mniej spolaryzowane niż w odpowiednich tlenkach, gdyż tlen jest pierwiastkiem o większej elektroujemności niż siarka. Stąd tendencje do tworzenia z pierwiastkami przejściowymi i średnio elektroujemnymi pierwiastkami głównymi faz o właściwościach półprzewodnikowych. Zmniejszony udział wiązania jonowego a jednocześnie niezbyt silne oddziaływanie rdzeni na elektrony wiążące sprzyja ich łatwemu przechodzeniu do pasma przewodzenia.

Aniony dwusiarczkowe  $\text{S}_2^{2-}$  w reakcjach chemicznych mogą reagować nie tylko jak reduktory, ale również jak utleniacze. Ich właściwości utleniające są jednak bez porównania słabsze niż analogicznych drobin  $\text{Cl}_2^0$ . Z położenia w tablicy klasyfikacyjnej wynika, że

mogą one brać udział w reakcjach kwasowo-zasadowych tylko jako zasady — akceptory protonów. Anion dwusiarczkowy wiąże protony dość silnie, w wyniku czego powstaje *dwusiarkowodor*:

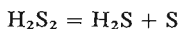


Anion dwusiarczkowy wchodzi w skład soli — *dwusiarczków*, takich jak  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{CaS}_2$  itp.

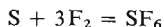


Rys. 3.9. Dysproporcjonacja dwusiarkowodoru

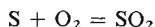
Podobnie jak inne drobiny o nieparzystym  $e_w$ , dwusiarkowodor ulega łatwo dysproporcjonacji na siarkę i siarkowodor (rys. 3.9):



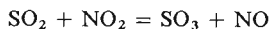
Wolna siarka jest pierwiastkiem o średniej reaktywności. Łatwiej reaguje z mocnymi utleniaczami, takimi jak fluor  $\text{F}_2^0$ , tlen  $\text{O}_2^0$ , chlor  $\text{Cl}_2^0$ , tworząc drobiny, w których stanowi centrum koordynacji. Jest zatem reduktorem wiążącym jednocześnie proste aniony w procesie red-ac:



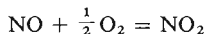
W przypadku reakcji z fluorem wszystkie elektrony wolnej siarki, przypadające w liczbie 6 na jeden rdzeń, mogą być łatwo podstawione przez aniony fluorkowe. Reakcja z mniej od fluoru elektroujemnym tlenem prowadzi jedynie do otrzymania dwutlenku siarki:



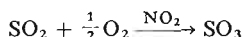
a dalsze utlenianie wolnym tlenem jest niemożliwe bez użycia odpowiedniego katalizatora, którym może być np. dwutlenek azotu:



Zastosowany reagent przemienia się w procesie jako utleniacz i sprzężona zasada, co wynika z tablicy klasyfikacyjnej przedstawionej na rys. 3.10. Tlenek azotu reaguje bezpośrednio z tlenem:



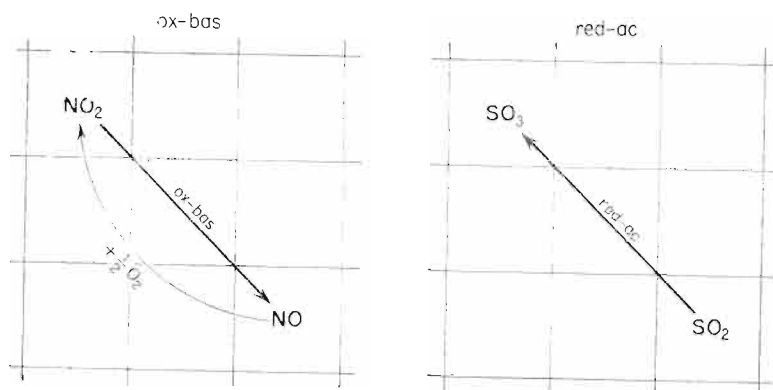
W obecności zatem tlenków azotu, które są przenośnikami tlenu, przebiega reakcja:



Dwutlenek azotu, biorąc udział w procesie jako katalizator, pozwala na przeprowadzenie reakcji inną drogą, poprzez procesy o mniejszej energii aktywacji.

Wolna siarka ma nie tylko właściwości słabego reduktora, ale również i słabego utleniacza, przekształcając się w siarczki lub siarkowodor. Reaguje ona bezpośrednio z wie-

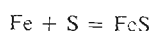
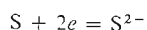
loma pierwiastkami o mniejszej elektroujemności, a szczególnie łatwo z tymi, które są zdolne do utworzenia faz metalicznych. Reaktywność stałej siarki jest oczywiście mniejsza niż siarki stopionej czy gazowej. (Jak wiadomo, reaktywność ciał stałych jest mniejsza



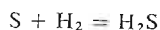
Rys. 3.10. Utlenianie dwutlenku siarki

ze względu na ograniczone możliwości zderzania się z sobą reagujących drobin, tym bardziej wtedy, gdy oba substraty są ciałami stałymi).

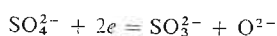
Siarka ciekła lub gazowa jest dobrym utleniaczem faz metalicznych — wiąże łatwo elektrony z utworzeniem anionów siarczkowych:



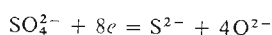
Wolna siarka jest bez porównania słabszym utleniaczem niż wolny chlor i z wodorem reaguje bez porównania trudniej. Powyżej temperatury wrzenia siarki przebiega jednak proces:

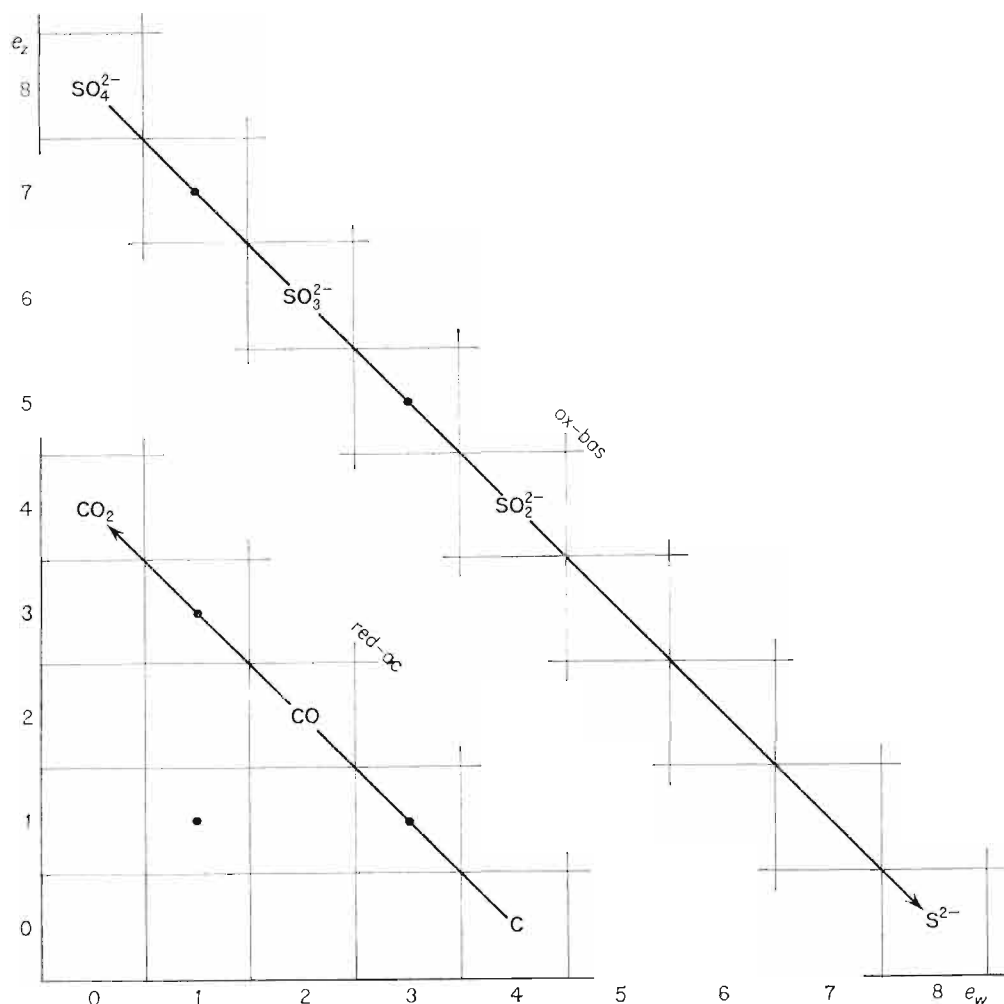


Przejdźmy z kolei do omówienia właściwości chemicznych drobin o  $e_w = 0$  (rys. 3.8). Siarka w anionie siarczanowym ze względu na brak elektronów walencyjnych, podobnie jak siarka w anionie dwusiarczanowym czy też w trójtlenku siarki, nie może być reduktorem. Ma natomiast właściwości utleniacza — akceptora elektronów. Wiązaniu elektronów przez aniony siarczanowe — jak to wynika z rys. 3.8 — musi towarzyszyć jednocześnie uwalnianie anionów tlenkowych. Anion siarczanowy jest więc reagentem typu ox-bas. Mniejsza elektroujemność siarki powoduje, iż właściwości utleniające anionów siarczanowych w porównaniu z właściwościami utleniającymi anionów nadchloranowych są znacznie słabsze — siarczany należą do utleniaczy słabych i wchodzi w reakcje jedynie z mocnymi reduktorami; przekształcają się wówczas następująco:



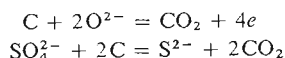
Dobranie takiego reduktora jest jednak bardzo trudne, gdyż najtrwalszymi drobinami siarki są siarczany i siarczki. Z reguły więc pod wpływem silnego reduktora będzie reakcja:





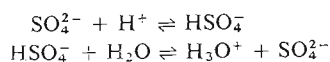
Rys. 3.11. Redukcja siarczanów

Takim mocnym reduktorem jest rozżarzony węgiel, przekształcający się w dwutlenek węgla:



Przebiegnie więc proces przedstawiony na rys. 3.11.

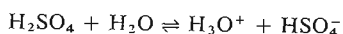
Aniony siarczanowe w zakresie cech kwasowo-zasadowych mogą być jedynie zasadami Brönsteda, wiążąc kationy wodorowe. Zdolność do wiązania pierwszego protonu jest dość znaczna — powstaje *anion wodorosiarczanowy*. Otrzymany anion wodorosiarczanowy jest tylko w pewnym stopniu zdysocjowany na jony i może być traktowany jako kwas Arrheniusa średniej mocy:



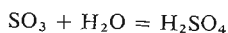
Stała dysocjacji  $K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 10^{-2}$ . Następny proton jest już związany bardzo słabo, dzięki czemu kwas siarkowy w roztworze wodnym jest w swym pierwszym



stopniu dysocjacji mocnym kwasem Arrheniusa:

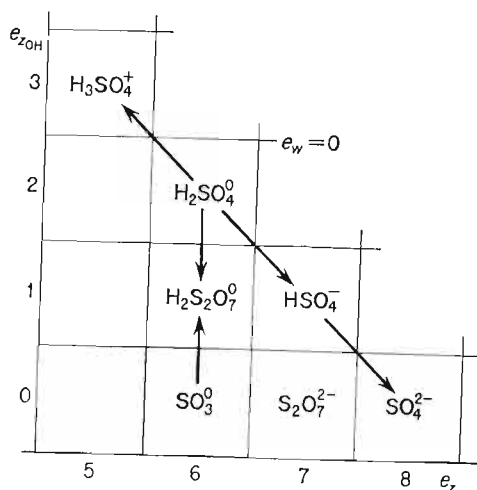


W roztworze wodnym równowaga tej reakcji jest przesunięta całkowicie w prawo. Stąd też trudno znaleźć reagent, który mógłby stać się donorem protonów reagujących z anionami wodorosiarczanowymi  $\text{HSO}_4^-$ . Praktycznie więc anion siarczanowy jest zasadą Brönsteda wiążącą tylko jeden proton. Kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  można jednak otrzymać inną metodą. Łatwo bowiem przebiega reakcja trójtlenku siarki z wodą:

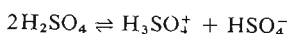


Czysty *kwas siarkowy* jest układem dość złożonym, znajduje się bowiem w równowadze z innymi drobinami tlenowymi siarki i ich protonowanymi pochodnymi położonymi na

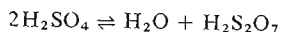
Rys. 3.12. Właściwości kwasowo-zasadowe kwasu siarkowego



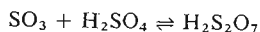
linii  $e_w = 0$ . Równowagi te zestawiono na rys. 3.12. Sam kwas siarkowy (bezwodny lub bardzo stężony) dysocjuje na jony:



Znajduje się on również w równowadze z kwasem dwusiarkowym (pirosiarkowym):



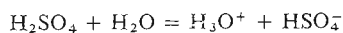
W stężonym kwasie siarkowym rozpuszczają się dobrze różne związki polarne, a w szczególności trójtlenek siarki, co umożliwia istnienie równowagi:



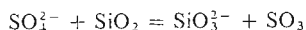
Roztwory trójtlenku siarki w kwasie siarkowym noszą nazwę *oleum*.

Kwas siarkowy jest cieczą oleistą o wysokiej temperaturze wrzenia. Mała lotność kwasu siarkowego jest przyczyną uniemożliwiającą jego otrzymanie przez działanie kwasami na siarczany. Nie znamy bowiem kwasu mocniejszego lub równie mocnego jak kwas siarkowy, o mniejszej jednak lotności, umożliwiającej uzyskanie w drodze wymiany protonów kwasu siarkowego, który w odpowiedniej temperaturze opuszczałby środowisko reakcji jako substancja gazowa, tak jak to ma miejsce w przypadku otrzymywania łatwo lotnego chlorowodoru przez działanie na chlorki trudno lotnym, silnym donorem protonów.

Stosunkowo słabe związanie jednego z dwóch protonów kwasu siarkowego sprawia, iż reaguje on energicznie z wodą:



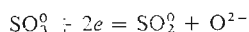
skutkiem czego prężność pary wodnej nad stężonym kwasem siarkowym jest bardzo mała i związek ten znajduje zastosowanie do osuszania gazów. Kwas siarkowy ma zdolność do wiązania wody konstytucyjnej, na co wskazano przy omawianiu syntezy eteru dwumetylowego z alkoholu metylowego pod wpływem stężonego kwasu siarkowego. Anion siarczanowy nie ma zdolności do wiązania podstawników tlenkowych, może natomiast być ich donorem, a więc również zasadą w sensie jonotropowym. Działając mocnymi kwasami jonotropowymi, np. krzemionką  $\text{SiO}_2$ , można w odpowiednich warunkach (przez stąpienie) otrzymać trójtlenek siarki:



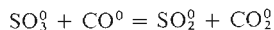
Równowaga tej reakcji jest jednak w niewielkim tylko stopniu przesunięta na korzyść trójtlenku siarki.

Jak wynika z naszych dotychczasowych rozważań, kwas siarkowy tworzy dwa szeregi soli: sole obojętne, np.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , oraz wodorosole, np.  $\text{NaHSO}_4$ .

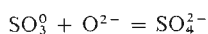
*Trójtlenek siarki* i aniony siarczanowe mają zbliżone właściwości utleniające. Jak wynika z klasyfikacji tlenowych drobin siarki, trójtlenek siarki może brać udział w procesach utleniania-redukcji jako reagent typu ox-bas, przekształcając się w dwutlenek siarki:



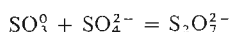
Jako słaby utleniacz związek ten reaguje jednak tylko z mocniejszymi reduktorami, np. z tlenkiem węgla:



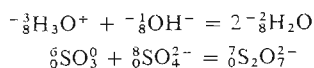
Zastanawiając się nad właściwościami kwasowo-zasadowymi trójtlenku siarki łatwo przewidzieć, iż ze względu na elektroobojętność drobin nie ma on zdolności do wiązania protonów, jest natomiast silnym akceptorem anionów tlenkowych i przekształca się, reagując jak kwas jonotropowy, w aniony siarczanowe:



W przypadku niedoboru anionów tlenkowych nie przereagowany trójtlenek siarki reaguje z anionami siarczanowymi w procesie kwasowo-zasadowym, analogicznym do reakcji synproporcjonacji, w wyniku którego powstają aniony dwusiarczanowe:

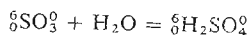


Tego rodzaju przemianę można traktować jako reakcję zobojętniania kwasu jonotropowego  $\text{SO}_3^0$  zasadą jonotropową  $\text{SO}_4^{2-}$ , w wyniku czego otrzymuje się drobinę, podobnie jak w przypadku reakcji zobojętniania w roztworze wodnym, opisane pośrednimi wartościami liczby  $e_z$ :

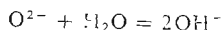


Trójtlenek siarki reaguje również bardzo żywo z wodą. Reakcja ta przebiega tak gwałtownie, że trójtlenek siarki wiąże się z wodą znajdującą się w stanie pary nad powierzchnią cieczy, tworząc mgłę kwasu siarkowego, która nie pochłania się już w wodzie. Aby tego uniknąć, prowadzi się reakcję w warunkach obniżonej prężności pary wodnej, a więc np.

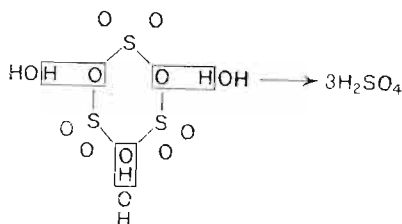
w roztworze soli lub kwasu siarkowego o odpowiednim stężeniu. I ten proces ma charakter kwasowo-zasadowy, aczkolwiek liczba  $e_z$  siarki nie ulega zmianie:



Reakcji kwasowo-zasadowej ulegają ligandy:

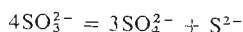
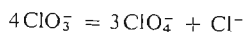


Reakcji tej ulega nie tylko monomeryczny gazowy  $\text{SO}_3$ , ale również stały trójtlenek siarki. Jak się wydaje, działaniu wody ulegają przede wszystkim mostki tlenowe:

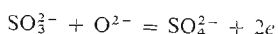


Przechodząc do omówienia właściwości chemicznych tlenowych drobin siarki położonych wewnątrz systemu klasyfikacyjnego, wskażemy na fakt przewagi ich właściwości redukujących nad utleniającymi. Wynika to z mniejszej elektroujemności siarki i znacznej trwałości drobin siarki opisanych wartością  $e_w = 0$ . Drobinny chloru położone wewnątrz klasyfikacji mają wyraźną przewagę właściwości utleniających i przekształcają się w aniony chlorkowe. Kierunek przemian analogicznych drobin siarki — ze względu na mniejszą jej elektroujemność — jest przeciwny. Są one przede wszystkim reduktorami i przekształcają się bądź w  $\text{SO}_3^0$ , bądź w  $\text{SO}_4^{2-}$ , mimo że mają potencjalne cechy utleniaczy, które ujawniają się jednak dopiero w reakcjach z silniejszymi reduktorami. Drobinny siarki przekształcają się wówczas w siarkę wolną lub w siarczkę.

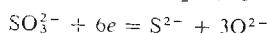
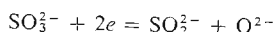
Silna tendencja do dysproporcjonacji tlenowych drobin chloru, np. anionu chloranowego, powodowana trwałością anionów chlorkowych, jest zachowana, chociaż w zmniejszonym stopniu, u analogicznych tlenowych drobin siarki, z tą tylko różnicą, iż przyczyną tej przemiany jest znaczna trwałość anionów siarczanowych:



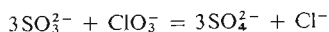
Aniony siarczynowe mają wyraźne cechy reduktorów, w reakcji z utleniaczami łatwo przekształcają się w siarczany. Właściwości redukcyjne anionów siarczynowych są sprzężone oczywiście z właściwościami kwasowymi polegającymi na jednoczesnej akceptacji podstawników koordynacji:



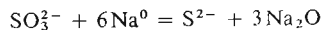
Siarczyny należą do ważnych reagentów stosowanych często w praktyce preparatywnej. Właściwości utleniające siarczynów są niezwykle słabo zaznaczone, ujawniają się one w przypadku reakcji z bardzo mocnymi reduktorami. Produktem może tu być albo hipotetyczny ciągle anion  $\text{SO}_2^{2-}$ , albo leżący w tej samej linii  $e_z + e_w = 8$  anion siarczkowy  $\text{S}^{2-}$ :



Łatwo można znaleźć utleniacz, z którym anion siarczyny reaguje jak reduktor, np.:

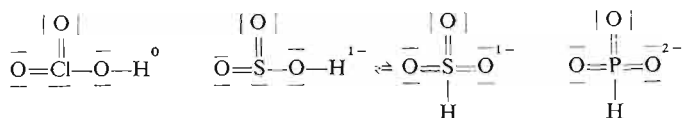


trudniej jednak dobrać reduktor, z którym siarczyn reagowałby jak utleniacz. Można oczywiście zaproponować węgiel lub tlenek węgla, które nawet siarczany przeprowadzają w siarczki w podwyższonej temperaturze. Wystarczająco mocnymi reduktorami są również różne fazy metaliczne:

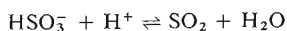


Anion siarczyny, ze względu na swe krańcowe z punktu widzenia właściwości kwasowo-zasadowych położenie w klasyfikacji, nie wykazuje cech kwasowych. Nie ma bowiem zdolności ani do wiązania anionów tlenkowych, ani też do odszczepiania protonów. Może on reagować jedynie jak zasada i to w dwojaki sposób: albo wiążąc kationy wodorowe, albo oddając aniony tlenkowe.

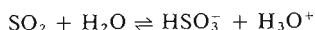
Anion siarczyny, w odróżnieniu od chloranowego, wiąże pierwszy proton albo przez podstawnik tlenkowy, albo też przez parę elektronową rdzenia siarki. Wiązanie między siarką a wodorem jest bowiem nieco tylko mniej spolaryzowane niż wiązanie między tlenem a wodorem. Izosteryczne z anionami siarczynowymi aniony chloranowe wiążą protony jedynie poprzez elektrony podstawników tlenkowych. Odmiana kwasu chlorowego, w której występowałoby wiązanie chlor-wodór, nie jest znana. W miarę zmniejszania się elektroujemności pierwiastka centralnego wzrasta zdolność do wiązania protonów przez elektrony wolne centrum koordynacji, tak że w rezultacie w przypadku anionu wodorosiarczynowego występują dwie odmiany tautomeryczne. Natomiast izosteryczne jednowodorofosforyny  $\text{HPO}_3^{2-}$  są znane w postaci jednej tylko odmiany z protonami związanymi przez centralny rdzeń fosforu. Ze względu na mniejszą elektroujemność fosforu, wiązanie P—H jest jeszcze mniej spolaryzowane, a zatem trwalsze. Znamy więc jedną odmianę kwasu chlorowego, dwie odmiany anionu wodorosiarczynowego i jedną odmianę anionu jednowodorofosforynowego:



Dalsze protonowanie wodorosiarczynów prowadzi do otrzymania *kwasu siarkawego*  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , który nie jest jednak związkiem trwałym i rozkłada się łatwo na wodę i *dwutlenek siarki*:



Dwutlenek siarki w reakcji z wodą daje z kolei:

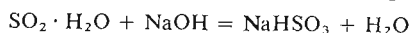
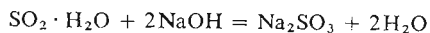


Reakcja dochodzi więc do równowagi, w której w zależności od stężenia kationów wodorowych wytwarza się więcej lub mniej dwutlenku siarki. Rolę niezdisocjowanych cząsteczek kwasu siarkawego pełni, podobnie jak w przypadku kwasu węglowego, tlenek rozpuszczony w wodzie. Aniony siarczynowe wiążą protony dość energicznie i są w związku z tym mocnymi zasadami Brönsteda. Nic zatem dziwnego, że powstały kwas  $\text{HSO}_3^-$  jest słabym

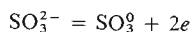
kwasem Arrheniusa. Natomiast pierwsza stała dysocjacji kwasu siarkawego w wodzie w warunkach normalnych ma wartość typową dla kwasów średniej mocy:

$$K = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

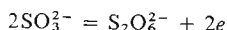
Alkalizowanie roztworów kwasu siarkawego prowadzi do otrzymania wodorosiarczynów i siarczynów:



Aniony siarczynowe powinny również wykazywać czyste cechy redukujące i pod wpływem utleniaczy nie mających zdolności do przekazywania jednocześnie anionów tlenkowych powinny przekształcać się w trójtlenek siarki:

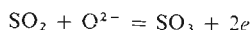


lub też:

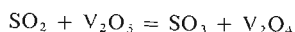


Przemiany takie są jednak bardzo trudne do zrealizowania, ponieważ reduktory są z reguły donorami podstawników koordynacji i tylko w przypadku słabej zdolności do ich wiązania można prowadzić reakcje, w których po uwolnieniu pewnej liczby elektronów nie następuje przyłączenie równoważnej liczby podstawników koordynacji. Trójtlenek siarki, jako mocny akceptor anionów, przekształciłby się od razu w aniony siarczanowe. Można natomiast przez bardzo ostrożne utlenianie doprowadzić do przekształcenia anionów siarczynowych w aniony podsiarczanowe  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

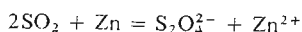
Właściwości redukujące mają również inne drobiny siarki, opisane liczbą  $e_w = 2$ . Reduktorem jest więc też dwutlenek siarki. Jak już wskazano omawiając utlenianie siarki wolnej, dwutlenek siarki nie reaguje bezpośrednio z tlenem, natomiast w reakcjach nawet z niezbyt mocnymi utleniaczami zachowuje się jak reduktor:



Działanie redukcyjne dwutlenku siarki jest więc sprzężone z wiązaniem podstawników tlenkowych — przemianą kwasową. Pięciotlenek wanadu np. reaguje z dwutlenkiem siarki jednocześnie jak utleniacz i zasada:

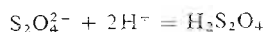
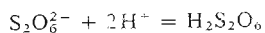


Czterotlenek wanadu łatwo reaguje z tlenem z powietrza, przekształcając się z powrotem w pięciotlenek wanadu  $\text{V}_2\text{O}_5$ , jest zatem katalizatorem — przenośnikiem tlenu, w obecności którego dwutlenek siarki jest w rezultacie utleniany tlenem gazowym do trójtlenku siarki. Dwutlenek siarki reaguje również albo jako utleniacz w procesie sprzężonym, z utworzeniem siarki wolnej, albo też jako reduktor niesprężony. Działając na dwutlenek siarki silnym reduktorem, jakim jest metaliczny cynk, można w reakcji red-ox dojść do podsiarczynów:



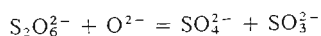
Spśród drobin siarki o podwójnym centrum koordynacji, odznaczających się przede wszystkim właściwościami redukcyjnymi, zajmijmy się najpierw anionami *podsiarczanowymi*

$S_2O_6^{2-}$  i *podsiarczynowym*  $S_2O_4^{2-}$ . W sensie kwasowo-zasadowym aniony te mogą reagować jedynie jak akceptory protonów — zasady z utworzeniem odpowiednich kwasów:

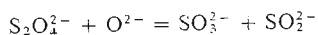


Drugiego z podanych kwasów nie udało się otrzymać w stanie wolnym, a jego istnienie w roztworach nie jest całkowicie pewne.

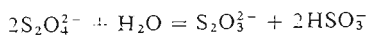
Do charakterystycznych przemian drobin opisanych nieparzystymi liczbami  $e_w$  należą reakcje dysproporcjonacji, które przebiegają szczególnie łatwo w obecności donorów anionów tlenkowych. Podsiarczany rozkładają się na siarczany i siarczyny:



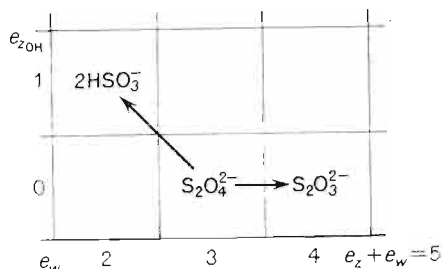
Analogicznej reakcji powinny ulegać podsiarczyny:



Łatwiej jednak przekształcają się one w tiosiarczany i wodorosiarczyny pod działaniem wody:



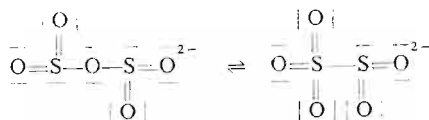
Jest to dość wyjątkowy przebieg dysproporcjonacji drobin o nieparzystym  $e_w$ , w której przekształca się ona również w drobinę o dwurdzeniowym centrum koordynacji. Przebieg tego procesu, w odpowiednim przekroju klasyfikacji, przedstawiono na rys. 3.13. Podsiar-



Rys. 3.13. Rozkład podsiarczynów

czyzny w środowisku kwaśnym rozkładają się łatwo z wydzieleniem siarki, podobnie jak i tiosiarczany.

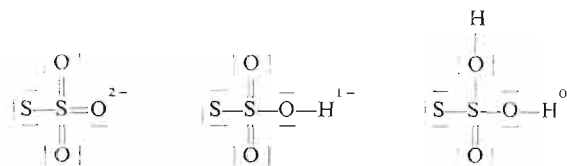
Wreszcie przejdziemy do omówienia właściwości położonych wewnątrz klasyfikacji drobin o dwurdzeniowym centrum koordynacji, które są opisane parzystymi wartościami liczby  $e_w$  i które wbrew oczekiwaniom nie zawierają mostków tlenowych. Zagadnienie to nie jest co prawda całkowicie rozstrzygnięte w przypadku *anionu dwusiarczynowego*. Poznano niewątpliwie zarówno sole, w których występuje mostek tlenowy, jak i sole o niesymetrycznym otoczeniu podstawnikami tlenkowymi. Należałoby przyjąć istnienie dwóch odmian tej drobin, będących być może z sobą w stanie równowagi:



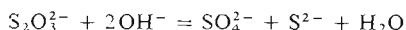
Właściwości chemiczne anionu dwusiarczynowego wynikają z jego położenia w klasyfikacji. Może on reagować zarówno jak kwas jak i zasada. Odmiana z bezpośrednio powięza-

nym centrum koordynacji składa się jak gdyby z dwutlenku siarki i anionu siarczynowego, które przekształcając się jak reduktory przechodzą łatwo w siarczany, gdyż utleniacze są najczęściej również donorami anionów tlenkowych.

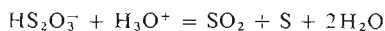
Nieco więcej uwagi poświęcimy właściwościom *anionu tiosiarczanowego*. Ma on zdolność do wiązania kationów wodorowych i tworzenia *kwasu tiosiarkowego*, bardzo nietrwałego w warunkach normalnych. Protony zostają związane z podstawnikami tlenkowymi:



Anion tiosiarczanowy jest względnie trwały, mimo to w środowisku alkalicznym rozkłada się łatwo na siarczan i siarczek:

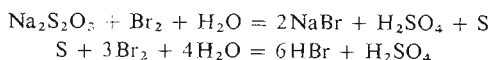


Brakujący do dysproporcjonacji anion tlenkowy pochodzi z anionu wodorotlenkowego, który przekształca się w wodę. W środowisku kwaśnym anion tiosiarczanowy wiąże jeden proton i rozpada się na dwutlenek siarki, siarkę i wodę:



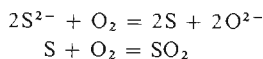
Akceptorem anionów tlenkowych jest w tym przypadku kation hydroniowy. Te złożone procesy dysproporcjonacji przedstawiono na rys. 3.14.

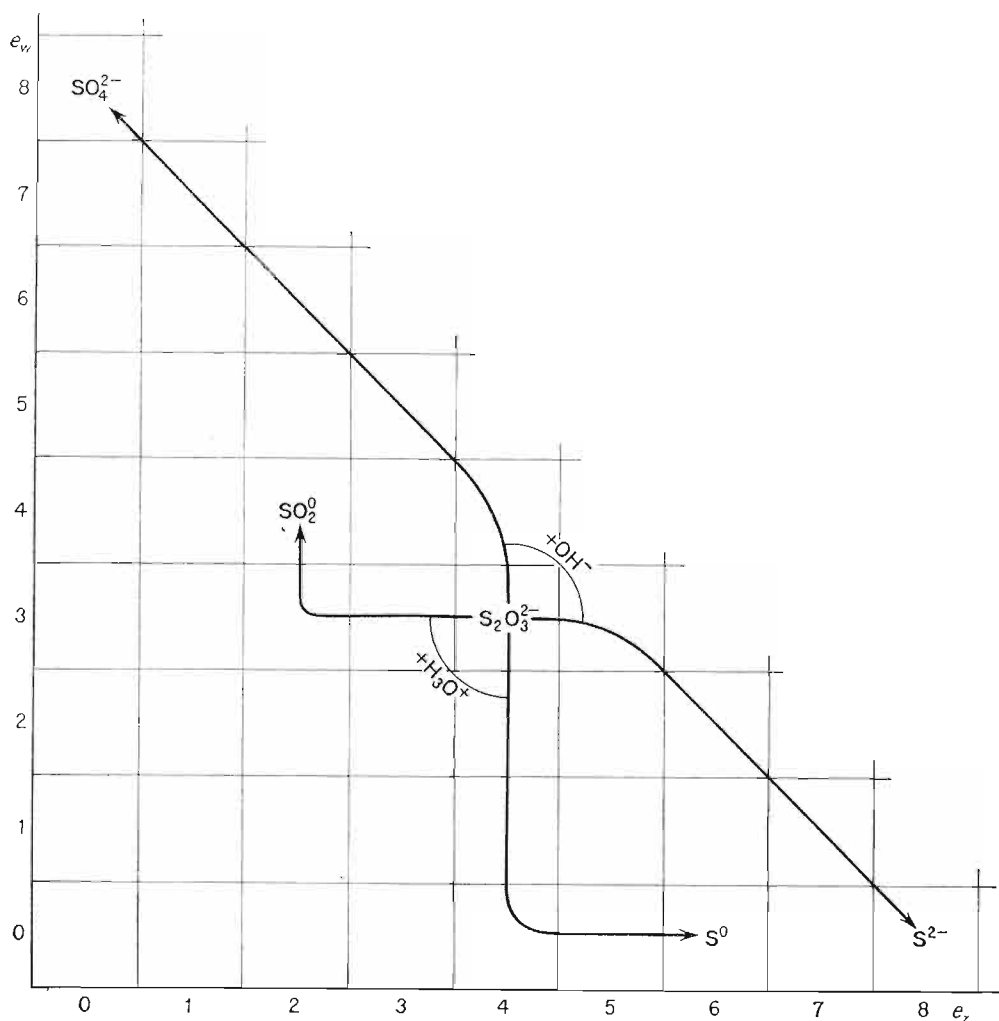
Tiosiarczany są dość silnymi reduktorami, reagującymi szczególnie energicznie z mocnymi utleniaczami, np. bromem:



Metody otrzymywania tlenowych drobin siarki są — ogólnie biorąc — łatwe do przewidzenia na podstawie tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.8). Należy tylko ustalić, w postaci jakich drobin występuje siarka w przyrodzie. Jedynymi trwałymi drobinami silnie elektroujemnego pierwiastka chloru są aniony chlorkowe występujące w układach różnych związków chemicznych na powierzchni skorupy ziemskiej. Siarka jest mniej elektroujemna niż chlor i tworzy trwałe drobinę zarówno w pełnym otoczeniu koordynacyjnym  $\text{SO}_4^{2-}$ , jak i w pełnym otoczeniu elektronowym  $\text{S}^{2-}$ . Przy podobnej trwałości tych dwóch krańcowo względem siebie położonych drobin można się spodziewać występowania również wolnej siarki, tym bardziej że jest ona ciałem stałym nie reagującym z tlenem atmosferycznym w warunkach ciśnienia i temperatury istniejących na powierzchni skorupy ziemskiej.

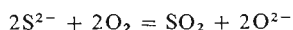
Substratami do otrzymywania prostych drobin siarki mogą zatem być siarczany, siarczki i wolna siarka. Aby rozstrzygnąć, który z substratów jest najdogodniejszy, należy porównać ich reaktywność. Najtrwalszymi z wymienionych związków i substancji prostych są siarczany. Dogodniejszymi zatem substratami do otrzymywania tlenowych połączeń siarki okazują się siarczki i wolna siarka. Najważniejszym półproduktem technicznym do syntezy związków siarki jest dwutlenek siarki, otrzymywany na szeroką skalę z wymienionych tu źródeł naturalnych siarki. Ten gazowy związek otrzymuje się przez utlenianie tlenem atmosferycznym siarczków lub siarki:



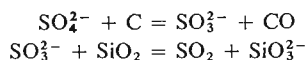


Rys. 3.14. Przebieg dysproporcjonacji tiosiarczanów w zależności od środowiska

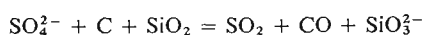
Utlenianie siarczków można prowadzić w jednej reakcji, która jest sumą wskazanych wyżej dwóch procesów:



Od pewnego czasu do otrzymywania dwutlenku siarki stosuje się również siarczany. Proces jest trudny do prowadzenia, jednak działając w podwyższonej temperaturze koksem jako reduktorem oraz dwutlenkiem krzemu jako kwasem jonotropowym wiążącym aniony tlenkowe, udaje się przeprowadzić reakcję, która w jednym etapie doprowadza do otrzymania  $SO_2$ . Na proces ten składają się następujące przemiany elementarne:



Sumarycznie zatem reakcja przebiega według następującego równania bilansowego:

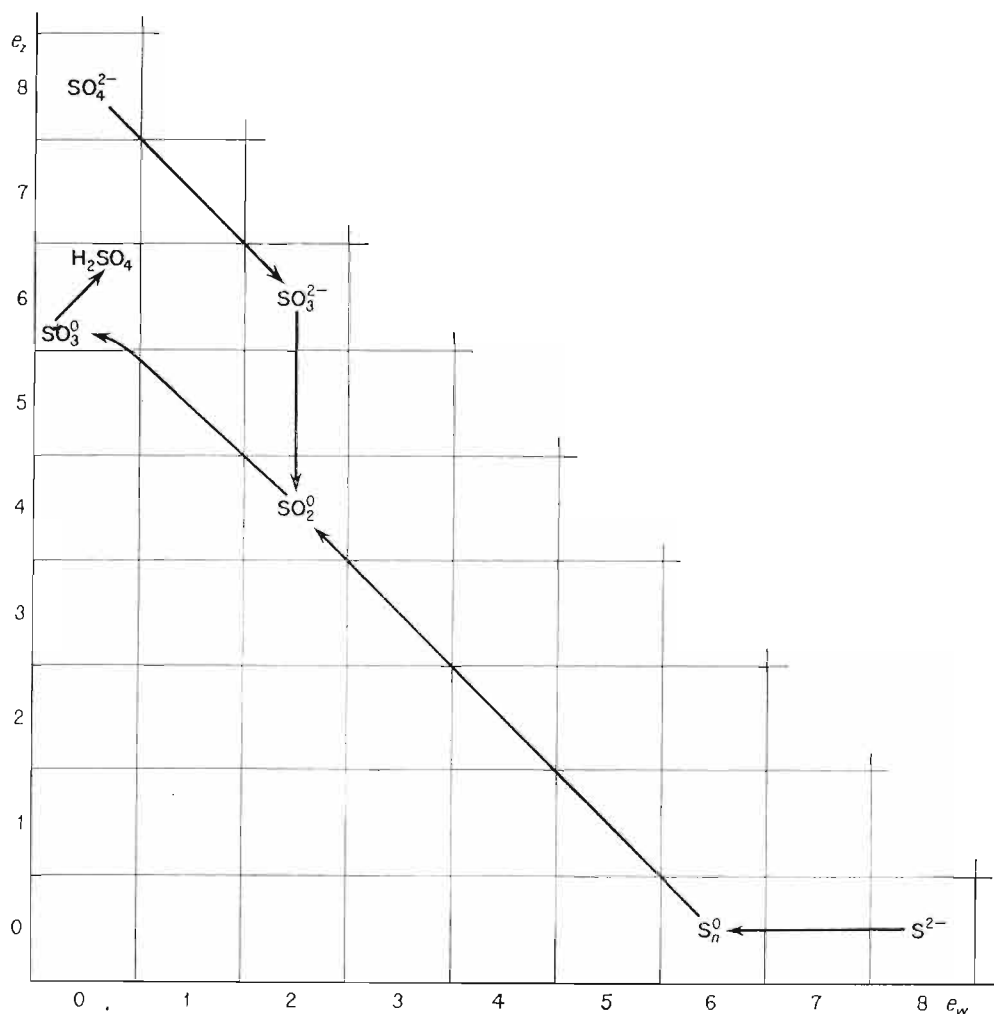




Metody otrzymywania  $\text{SO}_2$  zestawiono na rys. 3.15. Na podstawie tablicy klasyfikacyjnej można przewidywać i inny przebieg procesu, w którym najpierw pod działaniem dwutlenku krzemu powstaje trójtlenek siarki, redukowany później do dwutlenku. Stapianie jednak siarczanów z krzemionką nie prowadzi do otrzymania trójtlenku siarki. Okazuje się więc, że anion siarczanowy w warunkach procesu jest na tyle słabą zasadą jonotropową, że nie przekazuje anionów ze swego otoczenia koordynacyjnego dwutlenkowi krzemu. Innymi słowy — krzemionka jest zbyt słabym kwasem jonotropowym i nie powoduje przekształcenia siarczanów w trójtlenek siarki, reaguje dopiero z siarczynami, które okazują się być silniejszymi od siarczanów donorami anionów tlenkowych.

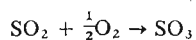
Reaktywność dwutlenku siarki czyni zeń dogodny substrat do otrzymywania innych tlenowych drobin siarki.

Do najważniejszych związków siarki należy *kwas siarkowy*, ważny półprodukt do otrzymywania siarkowych pochodnych organicznych oraz jeden z szerzej w praktyce stosowanych mocnych i mało lotnych kwasów. Jak już podkreślono uprzednio, kwas siarkowy otrzymuje



Rys. 3.15. Otrzymywanie dwutlenku siarki i kwasu siarkowego

się przez utlenianie dwutlenku siarki, uzyskiwanego jedną z trzech omówionych metod, w obecności katalizatorów będących przenośnikami tlenu (rys. 3.15):

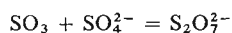


W wyniku uwodnienia trójtlenku siarki otrzymujemy kwas siarkowy:

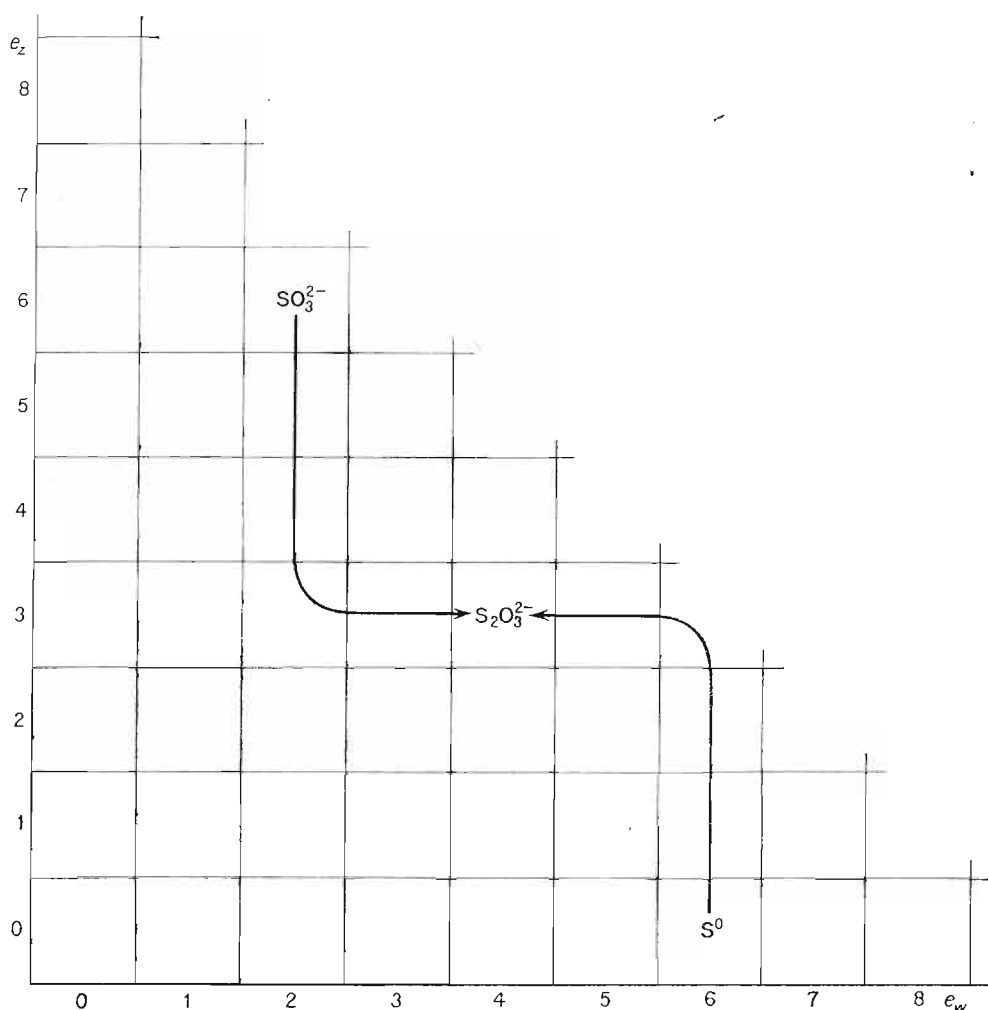
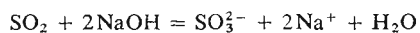


Z kwasu siarkowego można przejść z kolei do najrozmaitszych siarczanów.

*Dwusiarczany* (pirosiarczany) można otrzymać „zobojętniając” siarczany trójtlenkiem siarki:

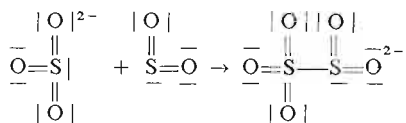


Bezpośrednio z dwutlenku siarki uzyskuje się siarczyny, należy jednak podzielać mocną zasadą:

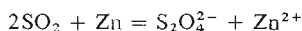


Rys. 3.16. Otrzymywanie tiosiarczanów

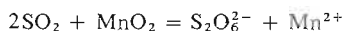
*Dwusiarczyny* (pirosiarczyny), podobnie jak dwusiarczany, otrzymuje się działając na siarczyn dwutlenkiem siarki. Przy znacznej zdolności siarki do tworzenia trwałych wiązań S—S stosunkowo łatwo powstaje odmiana o niesymetrycznym rozmieszczeniu podstawników tlenkowych:



Z dwutlenku siarki można przejść również bezpośrednio nie tylko do *anionów podsiarczynowych*:



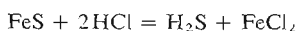
ale również do *podsiarczanowych*. W tym celu należy na dwutlenek siarki podzielać zasadą jonotropową, która jednocześnie ma właściwości utleniające. Warunki te spełnia np. dwutlenek manganu  $\text{MnO}_2$ , który w stosunku do dwutlenku siarki reaguje jak donor anionów tlenkowych, przekształcając go w anion siarczynowy, utleniany z kolei jonem manganowym  $\text{Mn}^{4+}$  do anionu podsiarczanowego. Reakcja przebiega według następującego równania:



Z dwutlenku siarki jako substratu można również otrzymać *tiosiarczany*. W tym celu dwutlenek siarki przeprowadza się najpierw w siarczyn, który podczas ogrzewania z siarką przechodzi w tiosiarczan. Ta metoda otrzymywania, ujęta w tablicy klasyfikacyjnej na rys. 3.16, będąca swoistą synproporcjonacją, wskazywałaby na właściwe położenie anionu tiosiarczanowego w polu opisanym liczbami  $e_z = 3$  i  $e_w = 4$ .

Rozpatrując szerzej możliwości otrzymywania różnych związków tlenowych z jednego reaktywnego substratu, jakim jest  $\text{SO}_2$ , nie należy zapominać o innych możliwościach syntezy prostych drobin siarki z innych substratów, wynikających z ich wzajemnego rozmieszczenia w układzie klasyfikacyjnym. Dla przykładu rozpatrzmy kilka możliwości otrzymywania siarczynów (rys. 3.17).

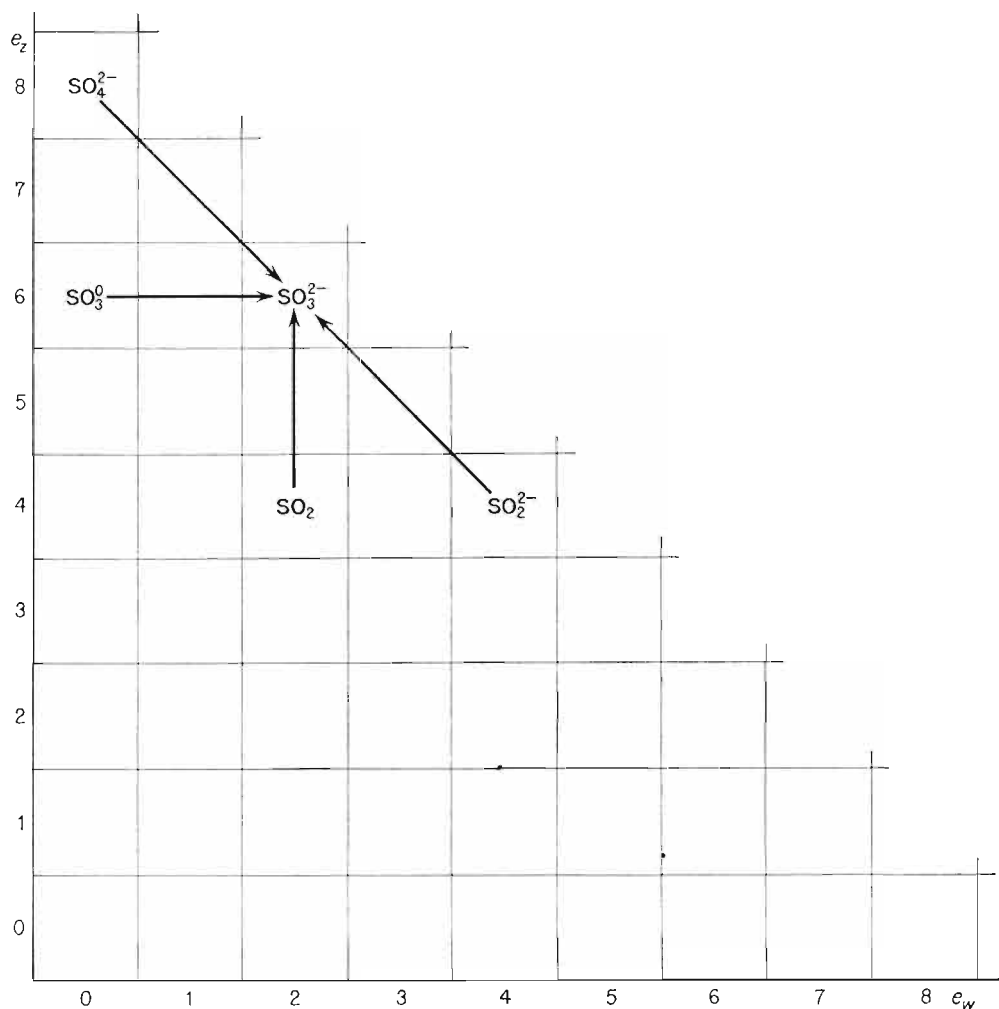
*Drobiny beztlenowe siarki* otrzymuje się z występujących w przyrodzie siarczków i wolnej siarki. *Siarkowodór* uzyskuje się działając na siarczki wodnymi roztworami mocnych kwasów:



*Dwusiarczki* otrzymuje się w reakcji synproporcjonacji siarczków z siarką:



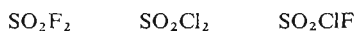
W otoczeniu koordynacyjnym siarki mogą występować nie tylko podstawniki tlenkowe, ale również fluorkowe i chlorkowe, ponieważ pierwiastki te są bardziej od siarki elektroujemne. Bezpośrednie fluorowanie siarki prowadzi do otrzymania *sześciofluorku*  $\text{SF}_6$ , który jednak nie jest jedyną fluorową drobiną siarki. Otrzymano również drobinę  $\text{SF}_4$  oraz dwie drobinę o podwójnym centrum koordynacji, a mianowicie  $\text{S}_2\text{F}_2$  oraz  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ . Należy pamiętać, że w zakresie drobin fluorowych, dzięki jednorodności podstawnika, istnieją drobinę opisane nieparzystymi wartościami zarówno liczby  $e_z$  jak i  $e_w$ .



Rys. 3.17. Otrzymywanie siarczynów

Różnorodność elektroodpornych drobiny z chlorem jest nieco mniejsza. Obok  $S_2Cl_2$  otrzymano  $SCl_2$  oraz  $SCl_4$ .

Poznano również wiele drobiny heteropodstawnikowych, w skład których obok pod-  
stawników tlenkowych wchodzi podstawniki fluorkowe i chlorkowe. Otrzymano *fluorki*,  
*chlorki* i *chlorofluorki siarczyny*:



oraz *tionylu*:

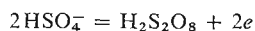


Przykładem związków heteropodstawnikowych siarki o ujemnym bilansie ładunku jest kwas fluorosulfonowy  $HSO_3F$ .

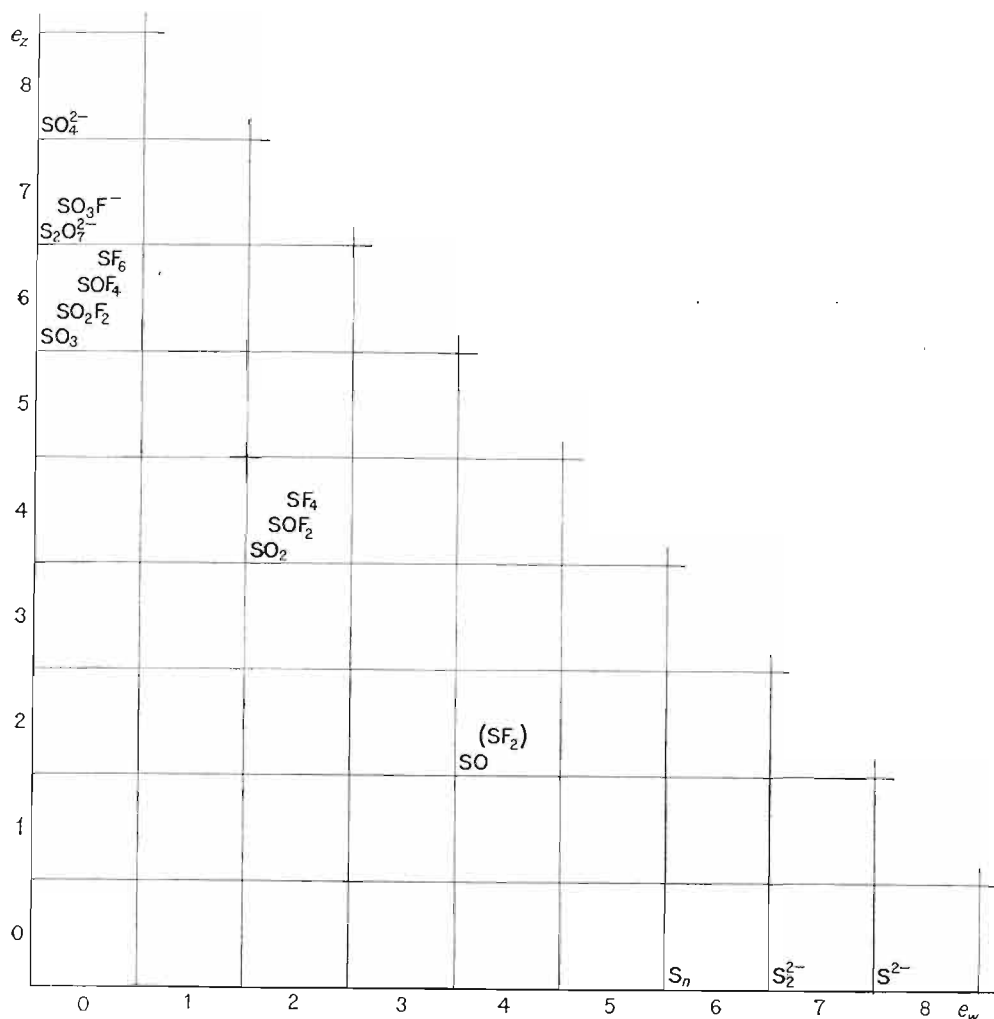
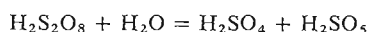
Na rysunku 3.18 zestawiono fluorowe, tlenowe i fluorotlenowe drobiny siarki.

W otoczeniu siarki mogą pojawiać się i bardziej złożone dwurdzeniowe podstawniki nadtlenkowe  $O_2^{2-}$ . W sposób trwały mogą one istnieć jedynie wówczas, gdy przy centralnym rdzeniu siarki nie występuje walencyjne otoczenie elektronowe, a więc gdy siarka znajduje się na najwyższym stopniu utlenienia, odpowiadającym wartości  $e_w = 0$ . Otrzymywanie tych drobin polega na utlenianiu podstawników tlenkowych na anodzie, co omówiono w p. 2.3. Ze związków tych otrzymuje się nadtlenek wodoru.

W wyniku utleniania anionu wodorosiarczanowego na anodzie otrzymuje się *kwas nadtlenodwusiarkowy (kwas dwunadsiarkowy)*:

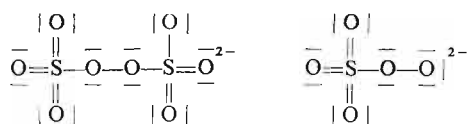


Działając wodą przeprowadza się kwas nadtlenodwusiarkowy w *kwas nadtlenojednosiarkowy (kwas jednonadsiarkowy, tzw. kwas Caro)*:

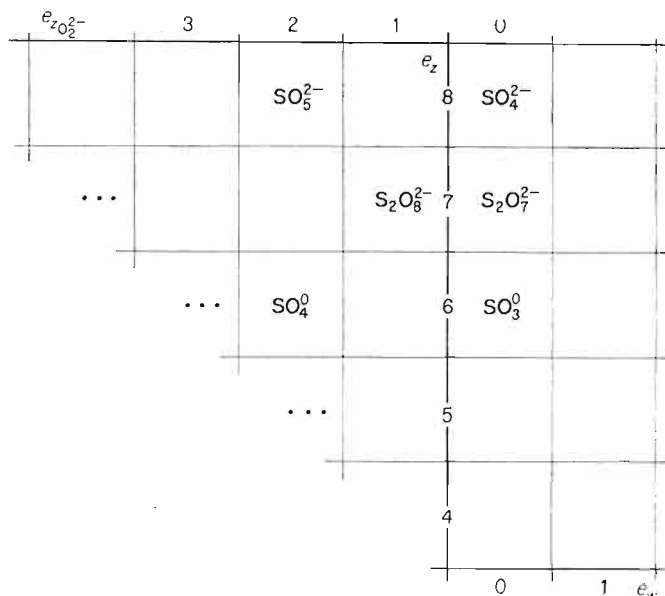


Rys. 3.18. Klasyfikacja drobin fluorowych, tlenowych i fluorotlenowych siarki

Obydwe drobiny mają charakter drobin heteropodstawnikowych zgodnie z wzorami strukturalnymi:

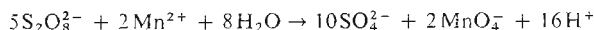


i jako takie mogą być ujęte w układzie klasyfikacyjnym (rys. 3.19).



Rys. 3.19. Nadtlenowe drobiny siarki

*Nadtlenojednosiarczany i nadtlenodwusiarczany (jednonadsiarczany i dwunadsiarczany)* oraz kwasy, z których się wywodzą, mają silne właściwości utleniające, spowodowane obecnością podstawników nadtlenkowych. Aniony nadsiarczanowe utleniają np. jony manganawe do nadmanganianowych:

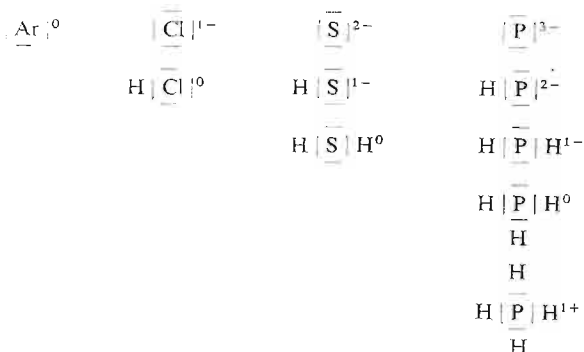


### 3.4. Fosfor i jego związki

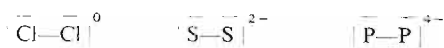
W miarę przesuwania się w układzie okresowym od argonu poprzez chlor, siarkę do fosforu, ładunek rdzeni pierwiastków maleje, co pociąga za sobą zmniejszanie się elektroujemności. Elektrony walencyjne są słabiej wiązane przez rdzenie fosforu i dlatego drobin tego pierwiastka o maksymalnym wypełnieniu wolnych stanów walencyjnych elektronami są mniej trwałe. *Aniony fosforkowe*  $\text{P}^{3-}$  — izoelektronowe z pozbawionymi ładunku drobinami argonu, jednoujemnymi anionami chlorkowymi i dwuujemnymi anionami siarczkowymi — mimo swej reaktywności istnieją w sposób trwały zarówno w stanie bezprotonowym (w fosforkach typu  $\text{Na}_3\text{P}$ ), jak i w stanie sprotonowanym ( $\text{PH}_3$ ).

Z położenia fosforu w układzie okresowym wynika, że powinien on mieć elektroujem-

ność zbliżoną do elektroujemności węgla (jest obdarzony co prawda większym ładunkiem dodatnim, ale ma o jedną powłokę rdzeniową więcej). W związku z tym można przewidywać, iż fosfor wiąże protony dość silnie, co znajduje swe potwierdzenie w istnieniu dodatnio naładowanych drobin fosforu — *kationów fosfonowych*  $\text{PH}_4^+$ :



Drobiny takie mogą w sposób trwały istnieć jedynie w środowisku redukującym albo przynajmniej w nicutleniającym. Mniejsza elektroujemność fosforu sprzyja bowiem tworzeniu drobin o pewnym deficycie elektronów. Drobiny te są szczególnie trwałe wtedy, kiedy w miejsce elektronów zostaną podstawione proste aniony, takie jak chlorkowy, fluorkowy i tlenkowy. Znane są jednak również drobin bezpodstawnikowe, w których na 1 rdzeń fosforu przypada mniej niż 8 elektronów. Należy tu przede wszystkim wymienić *dwufosforowodór*  $\text{H}_4\text{P}_2$  wywodzący się z rzutu bezprotonowego  $\text{P}^{4-}$ , który jest strukturalnym analogiem drobin chloru  $\text{Cl}_2^0$  i anionu  $\text{S}_2^{2-}$ :



*Fosforowodory* są słabo poznaną grupą związków. Przyczyniła się do tego ich silna toksyczność, nieprzyjemna woń, łatwopalność, a przede wszystkim — jak dotychczas — brak szerszych zastosowań praktycznych tych połączeń.

Prowadząc porównanie bezpodstawnikowych drobin fosforu z bezpodstawnikowymi drobinami siarki, chloru i argonu, można przewidywać istnienie fosforowodorów o bardziej złożonej strukturze, w których na 1 rdzeń fosforu przypadałoby 6 elektronów. Powinny one wykazywać wiele cech strukturalnych wolnej siarki. Możliwym powinno więc być otrzymanie fosforowodorów łańcuchowych i pierścieniowych, w których układ i wzajemne powiązanie rdzeni fosforu byłoby analogiczne do różnorodnych układów rdzeni siarki w drobinach, w których  $e_w = 6$ . **Przypuszczenie** to potwierdza fakt łatwego stosunkowo rozkładu dwufosforowodoru, który przekształca się w bezpostaciowe ciało stałe o zmiennym składzie, zbliżonym do składu  $\text{P}_2\text{H}$ . Nie jest to niewątpliwie indywiduum chemiczne, a mieszanina być może wolnego fosforu i owego  $\text{PH}$  — analogu wolnej siarki.

W porównaniu z drobinami bezpodstawnikowymi siarki, chloru czy argonu w fosforze pojawia się nowy typ — wolny fosfor, w którego drobinach na 1 rdzeń fosforu przypada 5 elektronów.

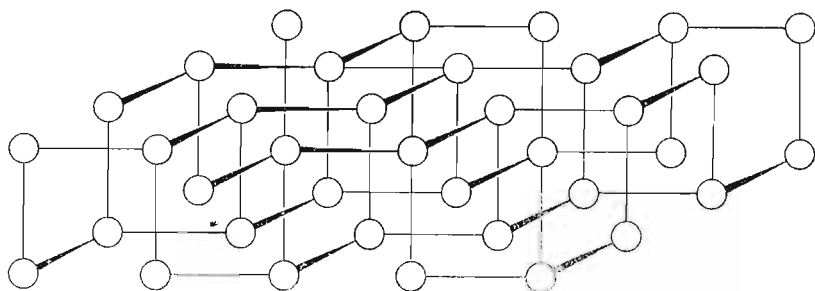
Teoria orbitali molekularnych przewiduje dla takiego przypadku możliwość istnienia drobin dwurdzeniowej z potrójnym wiązaniem. Jak jednak wiemy, wiążące elektrony  $\pi$  ulegają w tym okresie łatwemu poślizgowi prowadzącemu do polimeryzacji. Przebieg jednak tego procesu, w przypadku drobin o wiązaniu potrójnym, jest nieco bardziej zło-

żony niż w przypadku drobin siarki o podwójnym wiązaniu. Prowadzi to do powstania w zasadzie jednego tylko rodzaju drobin —  $P_4$ :



W drobinie tej w rezultacie wytwarzają się wiązania typu  $\sigma$ . Tetraedryczne drobin  $P_4$  są jedynymi składnikami fosforu białego.

Polimeryzacja drobin  $P_2$  pod wysokimi ciśnieniami przebiega w inny sposób, w wyniku czego powstają makrodrobin o budowie przestrzennej, w których rdzenie fosforu są rozmieszczone w zygzakowatych warstwach, a każdy rdzeń fosforu jest powiązany z trzema innymi rdzeniami wiązaniem pojedynczym (*fosfor czarny*). Układ przypomina nieco sytuację, z jaką spotykaliśmy się w przypadku grafitu — odległości między rdzeniami fosforu w warstwach są mniejsze od odległości między rdzeniami fosforu należącymi do różnych



Rys. 3.20. Budowa czarnego fosforu

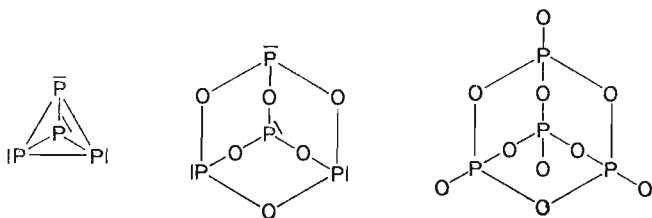
warstw. Jednak to trzecie, dłuższe wiązanie nie ma w pełni charakteru wiązania metalicznego, tak jak to jest w graficie (rys. 3.20).

Struktura *czarnego fosforu* nie jest zbyt dobrze poznana. Przypuszcza się, że stanowi on roztwór fosforu czarnego w białym.

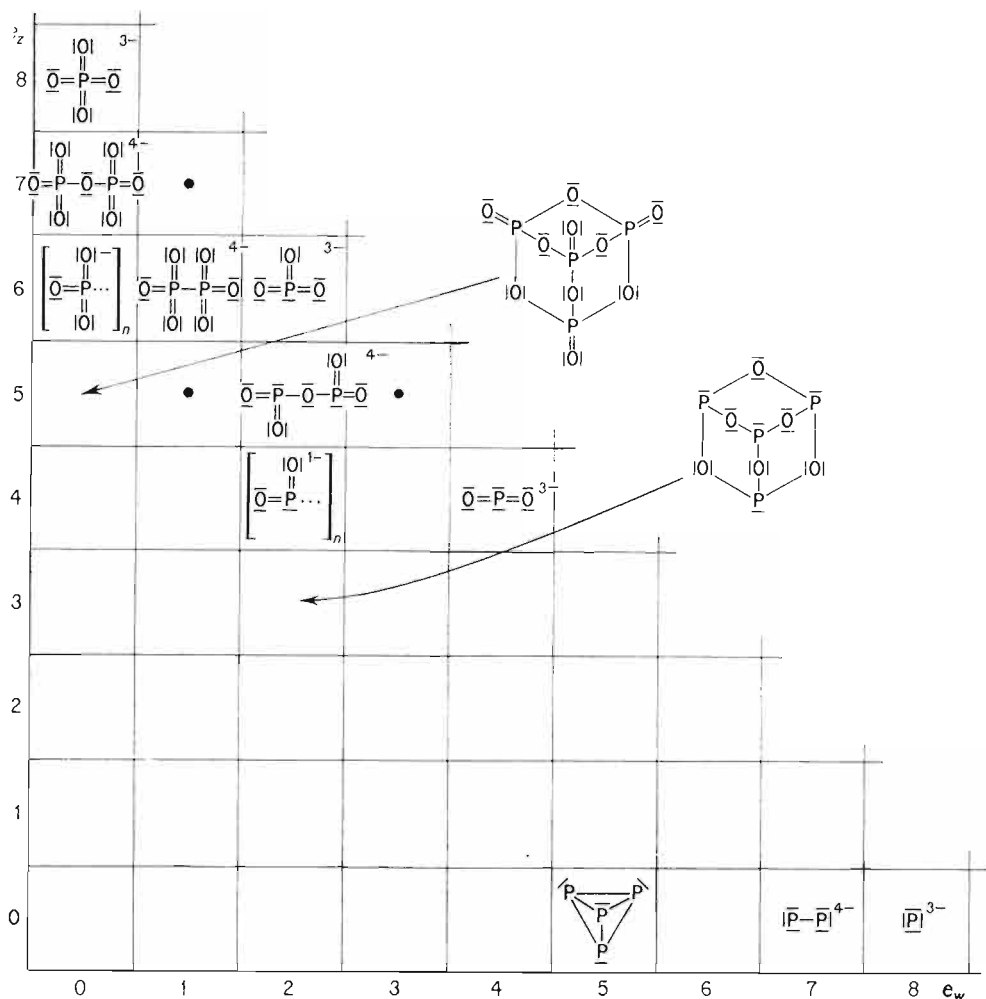
W wyższych temperaturach, podobnie jak w przypadku siarki, pojawiają się monomeryczne drobin  $P_2$ .

W tablicy klasyfikacyjnej przedstawionej na rys. 3.21 zestawiono beztlenowe drobin fosforu obok rzutów bezprotonowych drobin tlenowych. W stosunku do tablicy klasyfikacyjnej tlenowych drobin siarki, pojawiają się tu drobin nowego typu, wywodzące się z  $P_4^0$  i leżące na linii  $e_z + e_w = 5$ . Jak widać, elektroujemność fosforu jest jeszcze na tyle duża, że drobin o dodatnim bilansie ładunku, w których na 1 rdzeń fosforu przypadałoby mniej niż 5 elektronów, nie zostały dotychczas poznane.

Wywód koordynacyjny *tlenków fosforu* z drobin  $P_4$  przedstawia się następująco:



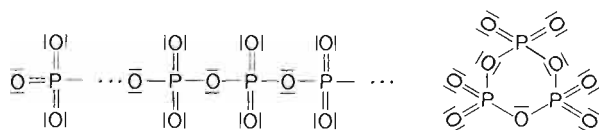




Rys. 3.21. Struktury elektronowe tlenowych drobin fosforu

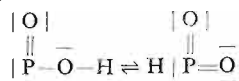
Nie stwierdzono istnienia odmian tlenków fosforu, które można by wyprowadzić przez koordynację tlenu wokół rdzeni fosforu czarnego.

Pozostałe tlenowe drobiny fosforu są izostrukuralne z tlenowymi drobinami siarki. W linii  $e_z + e_w = 6$  (rys. 3.21) znajdują się monomeryczne drobinys obdarzone jednoujemnym ładunkiem i mające, podobnie jak monomeryczne drobinys siarki położone w tej linii, charakter rodników. Monomery te mają zdolność do polimeryzacji — tworzą drobinys łańcuchowe lub pierścieniowe, co przedstawimy na przykładzie *anionu metafosforanowego*:



Struktura metafosforanów wykazuje podobną różnorodność jak struktura trójtlenku siarki. Metafosforyny wywodzące się z kwasu metafosforowego  $\text{HPO}_2$  są mniej zbadane.

Zbliżona do węgla elektroujemność fosforu umożliwia łatwą stabilizację protonów w obrębie wolnych elektronów rdzenia fosforu. Stąd można się spodziewać dwóch odmian tautomerycznych *kwasu metafosforowego*:



Odmiana z protonami przy fosforze nie ma charakteru kwasu Arrheniusa. Jak zobaczymy później, protony takie nie są zdolne do oddysocjowania w roztworach wodnych.

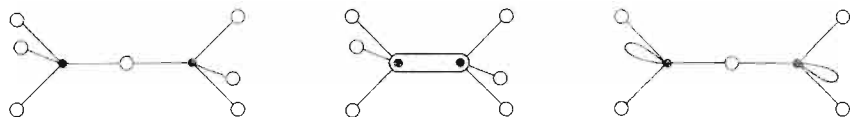
Trzeci możliwy w tej linii związek, który byłby analogiem tlenku siarki SO, nie został dotychczas otrzymany.

W linii  $e_z + e_w = 7$  (rys. 3.21) drobiny mają już struktury typowe w tym okresie i brak jest odchyień występujących wśród drobin siarki. W drobinach o nieparzystych wartościach liczby  $e_w$  rdzenie fosforu są bezpośrednio związane z sobą. W drobinach o parzystych liczbach  $e_w$  rdzenie fosforu są połączone poprzez mostki tlenowe. Wreszcie w linii  $e_z + e_w = 8$  znajdziemy rzuty bezprotonowe tzw. ortokwasów fosforu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  i  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Ładunki drobin zmieniają się o jednostkę (w przeliczeniu na jeden rdzeń fosforu) przy przejściu od jednej do drugiej linii o  $e_z + e_w = \text{const}$ . I tak ładunki w linii  $e_z + e_w = 5$  są zerowe,  $e_z + e_w = 6$  jednoujemne,  $e_z + e_w = 7$  dwuujemne (czteroujemne na dwa rdzenie fosforu) i wreszcie w linii  $e_z + e_w = 8$  są trójujemne.

Struktury przestrzenne tlenowych drobin fosforu zestawiono na rys. 3.22. Wywodzą się one ze struktury drobin  $\text{PO}_4^{3-}$  — z czworościanu foremnego. Przesuwając się w klasyfikacji w linii  $e_w = 0$ , znajdujemy poniżej drobin  $\text{PO}_4^{3-}$  drobinę  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  zbudowaną z dwóch połączonych wspólnym wierzchołkiem czworościanów. Uznając za najprostszy polimer rodnika  $\text{PO}_3^-$  trójrzeniową drobinę pierścieniową  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  stwierdzimy, że następna struktura w omawianej linii klasyfikacyjnej jest kombinacją trzech czworościanów. Budowa ostatniej drobin w tym szeregu, tj.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , wynika z przestrzennej kombinacji czterech czworościanów  $\text{PO}_4^{3-}$  powiązanych poprzez mostki tlenowe.

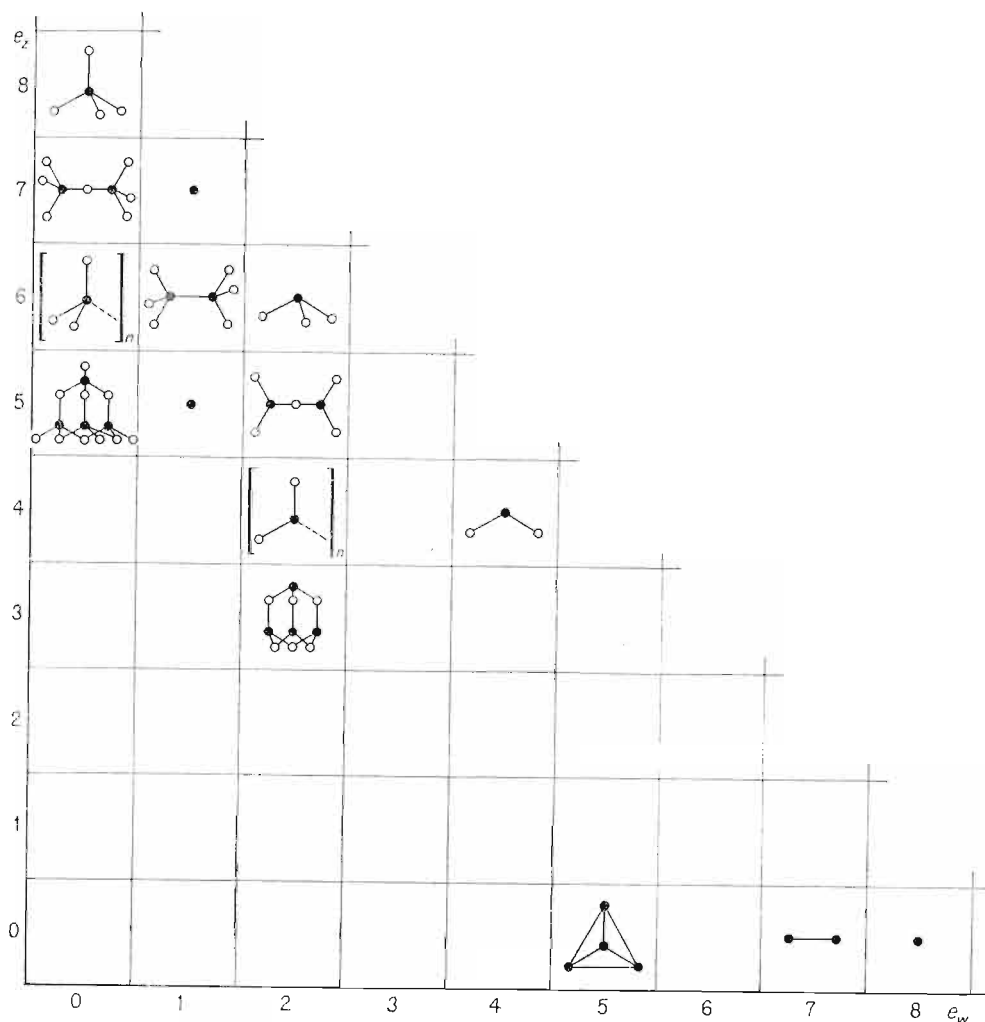
Struktury pozostałych tlenowych drobin fosforu łatwo wyprowadzić z opisanych czterech struktur podstawowych z zachowaniem warunków  $e_z + e_w = \text{const}$  przez usunięcie odpowiedniej liczby podstawników tlenkowych i wprowadzenie w ich miejsce par elektronowych:



W przedstawionych na rys. 3.22 strukturach uwzględniono jedynie rdzenie atomowe, pominięto natomiast wolne elektrony walencyjne.

Nomenklatura tlenowych drobin fosforu niewiele różni się od nomenklatury tlenowych drobin siarki.

Drobiny na najwyższym stopniu utlenienia, których  $e_w = 0$ , to drobiny fosforowe. A więc *tlenek fosforowy*  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , znany również pod tradycyjną nazwą *pięciotlenku fosforu*, która została utworzona jeszcze wtedy, kiedy sądzono, że drobiny te są *monomeryczne* i mają wzór  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ostatnimi czasy wprowadza się, zwłaszcza w literaturze obcej, nazewnictwo ściślej związane ze składem stechiometrycznym drobin, nazywając  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  *czterofosfordziesiątlenkiem* lub też — co chyba jest mniej zreczne — *dziesięciotlenkiem czterofosforu*.



Rys. 3.22. Struktury przestrzenne tlenowych drobin fosforu

Dla odróżnienia trzech anionów fosforanowych stosuje się w nazewnictwie drobin wywodzących się z monomeru  $\text{PO}_3^-$  przedrostek meta- ze wskazaniem liczby monomerów występujących w drobinie. Wskazane na przykład drobin  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  i  $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$  nazywamy odpowiednio *anionami trójmetafosforanowym* i *polimetafosforanowym*. Analogiczna jest nomenklatura odpowiednich kwasów. Drobin  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , nazywane niegdyś anionami pirofosforanowymi (jako że powstawały w wyniku prażenia wodorofosforanów), nazywa się obecnie częściej *anionami dwufosforanowymi*, sole — *dwufosforanami*, a kwas  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — *kwasem dwufosforowym*. Wreszcie drobin  $\text{PO}_4^{3-}$  nazywa się *anionami ortofosforanowymi*, ich sole — *ortofosforanami* i kwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — *kwasem ortofosforowym*.

Jedyna drobina, która występuje w linii  $e_w = 1$ , to  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  — *anion podfosforanowy*. Sole, w skład których wchodzi, to *podfosforany*, a wywodzący się z niej kwas  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  nazywa się *podfosforowym*.

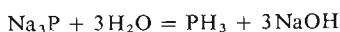
Większa różnorodność drobin w linii  $e_w = 2$  zmusza znów do stosowania bardziej rozbudowanego nazewnictwa, odpowiadającego w pełni nazewnictwu drobin fosforowych

położonych w linii  $e_w = 0$ . Wszystkie te drobiny są drobinami fosforowymi, a więc tlenek  $P_4O_6$  to *tlenek fosforawy* lub *trójtlenek fosforu* czy wreszcie *sześciotlenek czterofosforu*. Podobnie z anionami *meta-*, *dwu-* i *ortofosforynowymi*. Nie otrzymano dotychczas drobin fosforu o  $e_w = 3$  i dlatego *kwadem podfosforawym* — łamiąc w tym miejscu zasadę nomenklaturową — nazwano kwas  $H_3PO_2$ , analog kwasów ortofosforowego i ortofosforowego; jego rzut bezprotonowy znajdziemy na rys. 3.21.

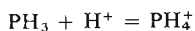
Rozpatrzmy z kolei właściwości chemiczne beztlenowych i tlenowych drobin fosforu. Mniejsza elektroujemność fosforu sprawia, iż jego drobin beztlenowe z pełnym otoczeniem elektronowym mają mocniejsze właściwości redukujące niż omówione już analogiczne drobin pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego (chloru i siarki).

Ze względu na swe położenie w układzie klasyfikacyjnym, drobin  $P^{3-}$  nie mogą mieć ani cech utleniaczy, ani cech kwasów. Nie mogą bowiem z wiązać ani elektronów, ani podstawników tlenkowych. Mogą natomiast wykazywać cechy elektronodawców — reduktorów i protonobiorców — zasad.

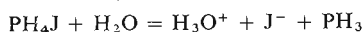
*Aniony fosforkowe* mają znaczną zdolność do wiązania protonów i są mocnymi zasadami Brönsteda. Pod działaniem wody np. hydrolizują z utworzeniem fosforowodoru:



Anion fosforkowy jest zatem mocniejszym protonobiorcą niż aniony siarczkowe i chlorkowe, które z wodą tak nie reagują. Chlorki jako sole mocnego kwasu nie ulegają hydrolizie, a siarczki ulegają jej tylko w pewnym stopniu i to z utworzeniem głównie anionów wodorosiarczkowych  $HS^-$ . W związku z tym trudno otrzymać aniony wodorofosforkowe typu  $PH_2^-$  i  $PH^-$ , gdyż już tak słaby protonodawca jak woda powoduje utworzenie obojętnych drobin  $PH_3$ . *Fosforowódór*  $PH_3$ , zwany przez analogię do amoniaku  $NH_3$  *fosforiakiem*, ma cechy zarówno kwasu jak i zasady Brönsteda. W reakcji z mocnymi protonodawcami reaguje z utworzeniem *kationów fosfonowych*:

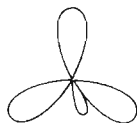
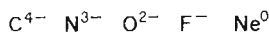


Gazowy  $PH_3$  w reakcji np. z jodowodorem  $HJ$  tworzy jodek fosfonowy  $PH_4J$ . Kationy fosfonowe  $PH_4^+$  są z kolei dość mocnymi protonodawcami, a sole fosfonowe są łatwo rozkładane przez wodę, w wyniku czego powstaje fosforiak:



Na przykładzie protonowanych drobin wywodzących się z  $P^{3-}$  omówimy szerzej zagadnienia strukturalne dotyczące drobin z protonami pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego.

W protonowanych drobinach pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego — fluorowodorze, wodzie, amoniaku i metanie — rozmieszczenie orbitali elektronów walencyjnych oraz orbitali elektronów walencyjnych podstawionych protonami niewiele odbiegało od tetraedrycznego. Nie odkształcony układ tetraedryczny występował zarówno w drobinach bezprotonowych, jak też w drobinach, w których wszystkie orbitale były podstawione protonami:



W drobinach o mniejszej symetrii: w amoniaku i w wodzie, wskutek różnic w oddziaływaniu między parami elektronowymi podstawionymi protonami i swobodnymi, dochodzi do odkształcenia układu tetraedrycznego. Pary elektronowe podstawione protonami odpychają się słabiej niż niepodstawione, w bilansie bowiem wolna para elektronowa ma ładunek dwuujemny, podczas gdy podstawiona protonem ma ładunek jednoujemny. Gdy rdzeń centralny jest mały — jak to ma miejsce w okresie pierwszym — siły odpychające w sferze walencyjnej, chociaż różnią się znacznie, to prowadzą do niewielkiego tylko zniekształcenia. Kąt  $\text{H—C—H}$  w metanie wynosi  $109^{\circ}27'$ , a więc dokładnie tyle, ile wynosi kąt między środkiem czworościanu a dwoma jego wierzchołkami. Kąt  $\text{H—N—H}$  w amoniaku jest mniejszy (ok.  $108^{\circ}$ ), a kąt  $\text{H—O—H}$  w wodzie jest jeszcze mniejszy (ok.  $105^{\circ}$ ).

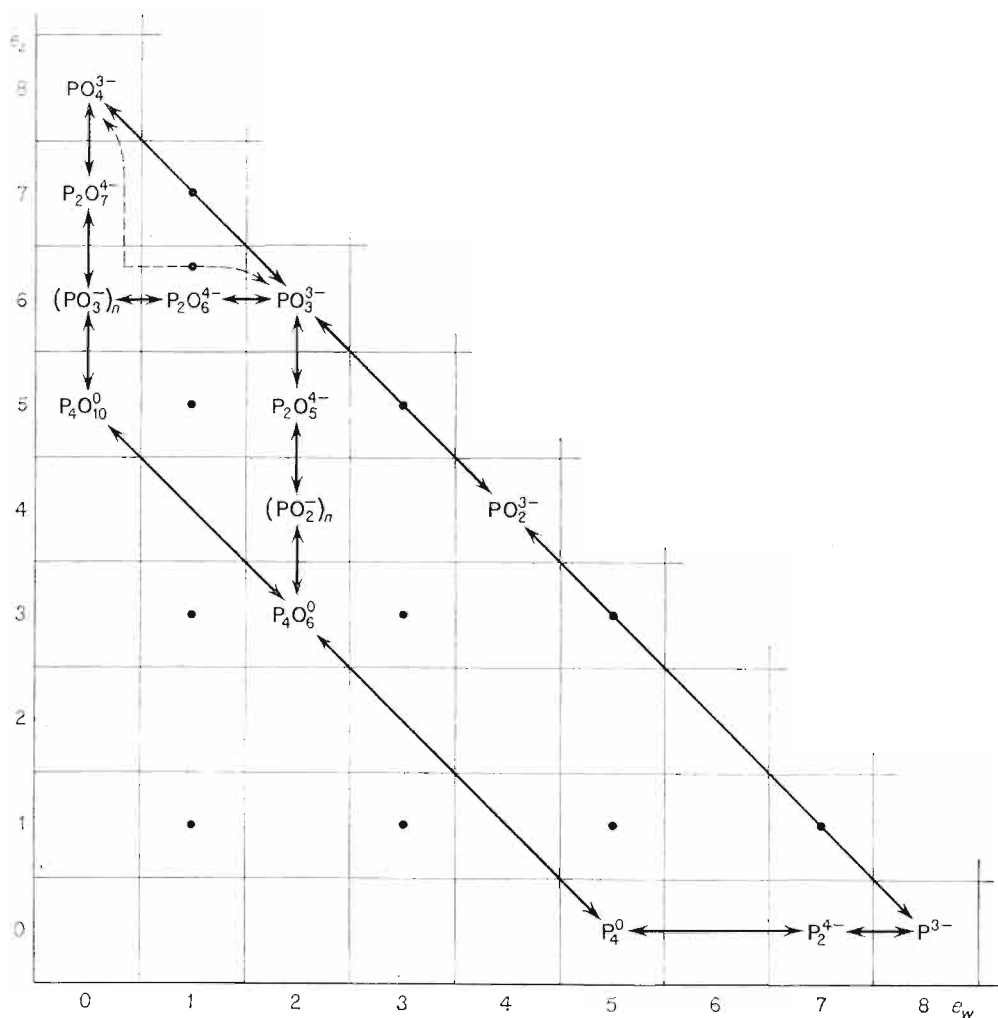
Te niewielkie stosunkowo odkształcenia w protonowanych drobinach pierwszego okresu rdzeniowego pogłębiają się w analogicznych drobinach okresu następnego wskutek większego promienia rdzenia. Oddziaływania w sferze walencyjnej pierwiastków drugiego okresu są mniejsze, co powoduje uwydatnienie się różnic w oddziaływaniu między elektronami sparowanymi a zespołami para elektronowa–proton. Stąd też kąt  $\text{H—S—H}$  w siarkowodorze wynosi tylko ok.  $92^{\circ}$  i podobnie w fosforowodorze  $\text{PH}_3$  kąt  $\text{H—P—H}$  ma wartość blisko  $94^{\circ}$ . Krzemowodor  $\text{SiH}_4$  jest już zbudowany ściśle tetraedrycznie i kąt  $\text{H—Si—H}$  ma tu wartość  $109^{\circ}27'$ .

Fosforiak ma zatem budowę asymetryczną — ma kształt piramidy trygonalnej z rdzeniem fosforu w wierzchołku i trzema niezbyt odległymi od siebie protonami w podstawie; można by więc spodziewać się, iż będzie on miał wyraźny moment dipolowy. Dipolowość fosforiaku jest jednak niewielka, gdyż wiązanie fosfor–wodór jest słabo spolaryzowane. Powoduje to słabą rozpuszczalność fosforiaku w polarnych cieczach, takich jak np. woda. Należy podkreślić, iż mimo niewielkiego spolaryzowania wiązanie wodór–fosfor w fosforowodorch jest słabsze niż wiązanie w odpowiadających im związkach pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego z wodorem.

Fosforiak i fosforki są mocnymi reduktorami, łatwo tracą elektrony na korzyść utleniaczy, przekształcając się w drobiny fosforu na wyższych stopniach utlenienia, na ogół przy jednoczesnym wiązaniu w miejsce straconych elektronów odpowiedniej liczby podstawników tlenkowych.

*Dwufosforowodor*  $\text{H}_4\text{P}_2$ , analog hydrazyny  $\text{H}_4\text{N}_2$ , którego rzut bezprotonowy jest z kolei analogiem anionu dwusiarczkowego i wolnego chloru, ma mniejszą zdolność do wiązania protonów i dotychczas, nawet pod działaniem mocnych kwasów, nie otrzymano soli, w których występowałyby kationy  $\text{H}_5\text{P}_2^+$ . Nie udało się ustalić z całą pewnością obecności w bardziej złożonych fosforkach anionów  $\text{P}_2^{4-}$ , a budowa takich połączeń, jak np.  $\text{K}_2\text{P}_5$ , nie została we wszystkich szczegółach wyjaśniona.

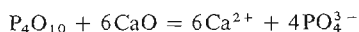
W każdym razie drobiny  $\text{P}_2^{4-}$  wiążą protony mocniej i łatwo powstaje z nich dwufosforowodor. Mimo potencjalnych cech utleniacza, drobina  $\text{P}_2^{4-}$  tylko pod działaniem silniejszych reduktorów może ulec przekształceniu w  $\text{PH}_3$ , a jej właściwości redukujące przeważają znacznie nad znikomymi właściwościami utleniającymi. Wielokrotnie już podkreślaliśmy, że przechodząc w układzie okresowym od argonu poprzez chlor, siarkę do fosforu a następnie krzemu, równolegle ze zmniejszaniem się elektroujemności pierwiastków wzrastają właściwości redukujące drobin, w których elektrony walencyjne znajdują się w otoczeniu rdzenia centralnego, a maleją właściwości utleniające drobin o  $e_w = 0$ . Już na tej podstawie łatwo przewidzieć, że tlenowe drobiny fosforu o  $e_w = 0$  są mało reaktywne w sensie pro-



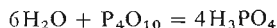
Rys. 3.23. Reakcje tlenowych drobin fosforu

cesów red-ox. Mają one co prawda potencjalne cechy akceptorów elektronów — utleniaczy, jednak ujawniają się one dopiero w reakcjach z mocnymi reduktorami. Omawiając cechy chemiczne tych drobin zwrócimy uwagę przede wszystkim na ich właściwości kwasowo-zasadowe.

Tlenek  $P_4O_{10}$ , ze względu na swe położenie w układzie klasyfikacyjnym (rys. 3.23) i zerowy bilans ładunku, w procesach kwasowo-zasadowych może brać udział jedynie jako kwas jonotropowy, wiążąc podstawniki tlenkowe. Jest on mocnym kwasem jonotropowym reagującym nie tylko z anionami tlenkowymi pochodzącymi z tlenków:

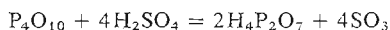


ale również z wodą:

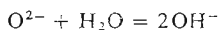


Przy innych stosunkach stechiometrycznych reagentów, przy mniejszym udziale podstawników tlenkowych czy wodorotlenkowych, tlenek  $P_4O_{10}$  reaguje z utworzeniem meta- lub dwufosforanów czy też kwasów meta- lub dwufosforowych.

Mocne właściwości kwasowe w sensie jonotropowym tego tlenku podkreśla fakt jego zdolności do wiązania tzw. wody konstytucyjnej z innych kwasów:

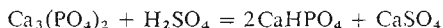


W reakcjach z wodą procesowi kwasowo-zasadowemu ulegają jedynie podstawniki tlenkowe, podczas gdy liczba  $e_z$  centralnego rdzenia fosforu pozostaje bez zmian. Proces polega zatem na wyrównaniu struktur:

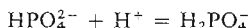
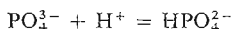


Jeśli tlenek  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wiąże mocniej podstawniki tlenkowe, to anion  $\text{PO}_4^{3-}$  winien być słabym donorem anionów tlenkowych. I tak też jest rzeczywiście. Aniony fosforanowe występujące w solach, np.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , są słabymi anionodawcami, nieznaczne są również ich właściwości jako utleniaczy — akceptorów elektronów, gdyż fosfor jest pierwiastkiem słabiej elektroujemnym.

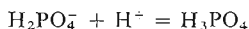
Aniony fosforanowe łatwiej natomiast reagują jako zasady — akceptory protonów. Działając mocnymi kwasami na fosforany można otrzymać anion jednowodorofosforanowy, anion dwuwodorofosforanowy i wreszcie kwas fosforowy. Należy oczywiście działać kwasem mocniejszym od powstającego kwasu fosforowego:



co zapiszemy krótko:



Trudniej już będzie reakcja:

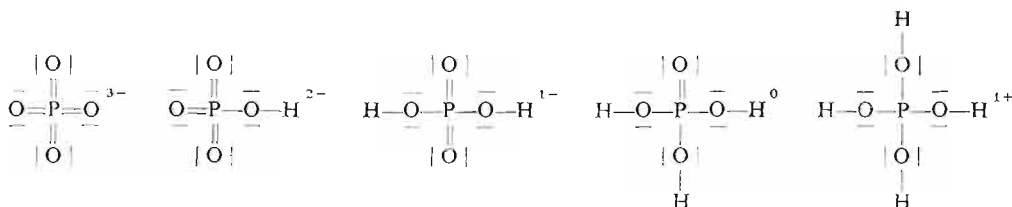


im mniejszy bowiem ładunek anionu, tym słabiej zostają związane protony.

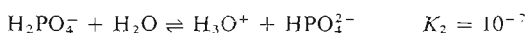
Stężony kwas ortofosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ulega w niewielkim stopniu autodysocjacji:



Aniony ortofosforanowe ulegają zatem wielostopniowemu protonowaniu:



Kwas ortofosforowy rozpuszcza się w wodzie dobrze, ulegając trójstopniowej dysocjacji. Należy on do kwasów średniej mocy i równowaga pierwszego stopnia dysocjacji nie jest całkowicie przesunięta na korzyść zdysocjowanych drobin. Dalsza dysocjacja przebiega w coraz mniejszym stopniu, na co wskazują wartości kolejnych stałych dysocjacji kwasu ortofosforowego:

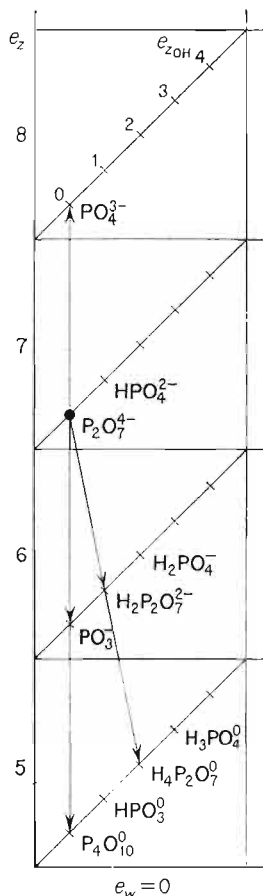


Kwas ortofosforowy jest więc kwasem trójzasadowym, który łatwo można przekształcić w 3 rodzaje soli: *obojętne fosforany*, *jednowodorofosforany* i *dwuwodorofosforany*, np.:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Stosunkowo najlepiej rozpuszczalne w wodzie, zgodnie

z przewidywaniami, są dwufosforany, słabiej rozpuszczalne są jednowodorofosforany, a najsłabiej obojętne ortofosforany, zwłaszcza wtedy, kiedy anion  $\text{PO}_4^{3-}$  tworzy związek chemiczny z przeciwjonami o wyższym ładunku dodatnim, np. z  $\text{Ca}^{2+}$ .

Aniony wodorofosforanowe mogą w reakcjach zachowywać się zarówno jak kwasy Arrheniusa lub Brönsteda oraz jak zasady Brönsteda.

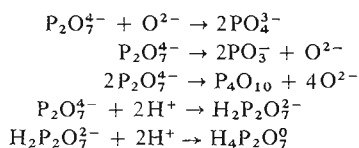
Pomiędzy anionami ortofosforanowymi a tlenkiem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  rozmieszczono w tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.23) jeszcze dwie drobiny, a mianowicie  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  oraz  $(\text{PO}_3)_n$ . Aniony



Rys. 3.24. Reakcje kwasowo-zasadowe anionu dwufosforanowego

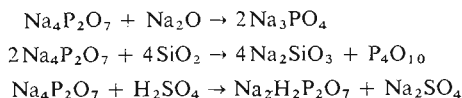
dwufosforanowe i metafosforanowe wywodzące się z monomeru  $\text{PO}_3^-$ , podobnie jak omówione już drobiny fosforu o  $e_w = 0$  na najwyższym, +5 stopniu utlenienia, nie wykazują szczególnych właściwości utleniających, są natomiast dość reaktywne w sensie kwasowo-zasadowym.

Aniony dwufosforanowe  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  mogą reagować jako kwasy i jako zasady (rys. 3.24), czego przykładem są następujące przemiany:

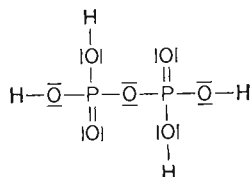




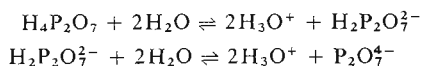
Anion dwufosforanowy wykazuje więc cechy zasady lub kwasu, w zależności od partnera, z którym reaguje. Oto przykłady procesów, w których aniony dwufosforanowe, wchodzące w skład soli, reagują w przedstawiony w równaniach elementarnych sposób:



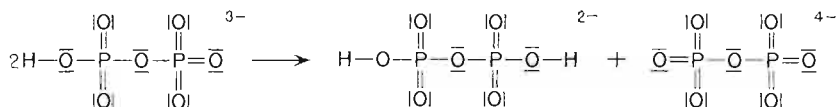
Dalsze protonowanie anionu dwuwodorodwufosforanowego prowadzi do otrzymania *kwasu dwufosforowego*, który jest również kwasem średniej mocy. Rozpatrując budowę tego związku:



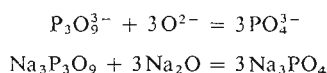
stwierdzimy, iż w wyniku symetrycznego rozłożenia protonów w drobinie o podwójnym centrum koordynacji dysocjacja tego związku w wodzie będzie przebiegać właściwie dwustopniowo:



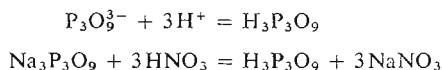
Tego rodzaju ujęcie wynika z bardzo małej różnicy między pierwszą a drugą stałą dysocjacji, znacznie mniejszej wartości trzeciej stałej dysocjacji i bardzo zbliżonej do niej wartości czwartej stałej dysocjacji kwasu dwufosforowego. Z kwasu tego wywodzą się więc dwa szeregi soli: *obojętne dwufosforany*, np.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , oraz *dwuwodorodwufosforany*, np.  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Jedno- i trójwodorodwufosforany są nie tylko trudniejsze do otrzymania, ale i mało trwałe, łatwo bowiem przekształcają się w drobinę o symetrycznym rozkładzie, protonów, skutkiem czego powstają układy będące mieszaninami dwóch związków chemicznych, np.:



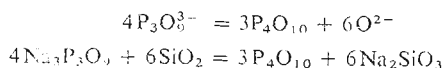
Podobnie znaczną swobodę reagowania jako kwas lub zasada mają *aniony metafosforanowe* nie znane w postaci monomerycznej, a jedynie w postaci pierścieniowych lub łańcuchowych polimerów. Przyjmując podobnie jak w przypadku trójtlenku siarki za drobinę prostą trimer  $(\text{PO}_3^-)_3$ , wskażemy na następujące typy procesów kwasowo-zasadowych, w których bierze on udział jako kwas:



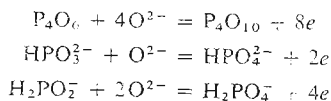
albo też jako zasada:



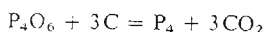
Reakcja ta przebiega dzięki temu, że kwas azotowy jest znacznie mocniejszym kwasem Arrheniusa od kwasu metafosforowego. Innego typu cechy zasadowe anionów trójmetafosforanowych ujawniają się w reakcji z krzemionką:



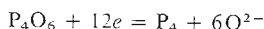
Tlenowe drobiny fosforu położone poza liniami  $e_z = 0$  i  $e_w = 0$  odznaczają się reaktywnością nie tylko w sensie kwasowo-zasadowym, ale mogą być również reagentami typu red-ox. Posiadając potencjalnie możliwości reagowania zarówno jako reduktory jak i utleniacze, drobiny te odznaczają się wybitnymi właściwościami redukującymi, najczęściej związanymi ze sprzężonymi właściwościami kwasowymi. Wiele z nich bierze zazwyczaj udział w reakcji jako donory elektronów i akceptory podstawników tlenkowych. Drobiny te są mocnymi reduktorami — mocniejszymi niż odpowiadające im drobiny siarki. Z tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.23) wynika, że ich sprzężone działanie typu redac polega na następujących przekształceniach:



Z bardzo mocnymi reduktorami drobiny te mogą reagować jak utleniacze, przechodząc w wolny fosfor lub w fosforki — pochodne  $\text{P}^{3-}$ . Oczywiście reduktor musi być reagentem sprzężonym typu redac. Pod działaniem węgla drobiny  $\text{P}_4\text{O}_6$  przekształcają się w wolny fosfor:



co odpowiada przekształceniu się drobiny fosforu jako reagenta typu oxbas:



Takie właściwości drobin fosforu o  $e_w \neq 0$  ujawniają się tylko w reakcjach z bardzo mocnymi reduktorami.

Przechodząc do omówienia właściwości kwasowo-zasadowych tlenowych drobin fosforu leżących wewnątrz tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.23) stwierdzimy, że w miarę wzrostu liczby  $e_w$  (zmniejszania się stopnia utlenienia) wzrasta zdolność do wiązania protonów przez podstawniki tlenkowe (im mniejszy stopień utlenienia pierwiastka centralnego, tym słabiej spolaryzowane jest wiązanie między tlenem a wodorem w podstawniku  $\text{OH}^-$ , a więc tym mocniej związane są protony). Równocześnie wraz ze zwiększaniem się liczby  $e_w$  (zmniejszaniem się stopnia utlenienia) maleje zdolność do wiązania anionów tlenkowych.

Porównując w związku z tym właściwości zasadowe, przejawiające się w zdolności anionów dwufosforanowych  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  i podfosforanowych  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  do wiązania protonów, stwierdzimy, że aniony podfosforanowe są nieco mocniejszymi akceptorami protonów niż aniony dwufosforanowe, w wyniku czego kwas  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  jest kwasem nieco słabszym od kwasu  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (oczywiście w sensie Arrheniusa). Podobnie jak w kwasie dwufosforowym tak i w podfosforowym wartości dwóch pierwszych stałych dysocjacji są do siebie bardzo zbliżone i znacznie większe od prawie równych dwóch następnych stałych dysocjacji. Stąd też i w przypadku podfosforanów drobinami trwałymi są jedynie drobiny  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  oraz  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$  obok drobin kwasu  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .

Można w ten sposób z kolei przewidzieć, że tlenek  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  jest mocniejszą zasadą jonotropową i mocniej wiąże aniony tlenkowe niż niższy tlenek  $\text{P}_2\text{O}_6$ .

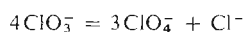
Bardzo znaczne różnice właściwości zasadowych drobin tlenowych fosforu pojawiają się wtedy, kiedy protony mogą być wiązane przez pary elektronowe fosforu albo przez pary elektronowe tlenu. Porównajmy pod tym względem właściwości *anionu jednowodorofosforanowego* i *jednowodorofosforynowego*. Jak wynika z ich budowy, protony zajmują w nich jakościowo różne pozycje. Proton związany przy fosforze w anionie fosforynowym nie jest zdolny do udziału w reakcjach chemicznych jako kwas i to nie tylko jako kwas Arrheniusa, ale również jako kwas Brönsteda. Anion wodorofosforynowy może więc reagować jedynie jako akceptor protonów. Protony są znacznie słabiej związane przez podstawniki tlenkowe zwłaszcza wtedy, gdy centrum koordynacji znajduje się na wysokim stopniu utlenienia. Warto zapamiętać, że anion fosforynowy  $\text{PO}_3^{3-}$  jest jedną z najmocniejszych zasad Brönsteda. Na podstawie przeprowadzonego rozumowania łatwo już przewidzieć właściwości kwasowo-zasadowe drobin  $\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$  i  $(\text{PO}_2^-)_n$ . I w tych drobinach występują przy rdzeniu fosforu wolne pary elektronowe, zdolne do wiązania protonów.

Przedstawiwszy w sposób ogólny właściwości chemiczne tlenowych drobin fosforu, tj. ich zachowanie się w procesach chemicznych w charakterze reagentów w stosunku do innych drobin, przejdziemy obecnie do omówienia metod otrzymywania tlenowych i bez-tlenowych drobin fosforu. I w tym przypadku posłużymy się tablicą klasyfikacyjną, pozwalającą na określenie typu reagenta, który należy zastosować w celu pożądanego przekształcenia struktury, czy też procesów typu synproporcjonacji lub dysproporcjonacji, odbywających się bez udziału reagentów i prowadzących również do otrzymania pożądaných produktów reakcji.

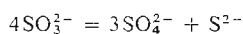
Rozważania nasze rozpoczniemy od omówienia reakcji dysproporcjonacji i synproporcjonacji oraz analogicznych procesów kwasowo-zasadowych, którym mogą ulegać tlenowe drobin y fosforu.

Zwróćmy tu uwagę przede wszystkim na typowe reakcje dysproporcjonacji i synproporcjonacji, z którymi zapoznaliśmy się już podczas omawiania właściwości chemicznych tlenowych drobin pierwiastków należących do tego samego okresu, tj. chloru i siarki.

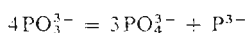
Tlenowe drobin y chloru i siarki, leżące w linii  $e_z + e_w = 8$ , opisane różnymi od zera i od 8 liczbami  $e_w$ , ulegają dysproporcjonacji z utworzeniem drobin o  $e_w = 8$  i  $e_w = 0$ , położonych na tej samej linii  $e_z + e_w = \text{const}$ . Dysproporcjonacji tej ulegają łatwo drobin y chloru:



drobin y siarki nieco trudniej, ale również z dobrą wydajnością:

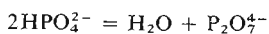


ulegają jej zapewne i tlenowe drobin y fosforu:

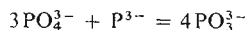


Sprawę komplikuje tu jednak fakt wystąpienia istotnych trudności w otrzymaniu bezprotonowych anionów fosforynowych, a jednowodorofosforyny ulegają bardziej złożonemu przekształceniu, już chociażby ze względu na nietrwałość i dużą zdolność do akceptacji protonów anionów jednowodorofosforkowych  $\text{PH}^{2-}$ , które powinny powstawać w pierwszym stadium reakcji. Procesy te przebiegają w fazie stałej w odpowiednio podwyższonej

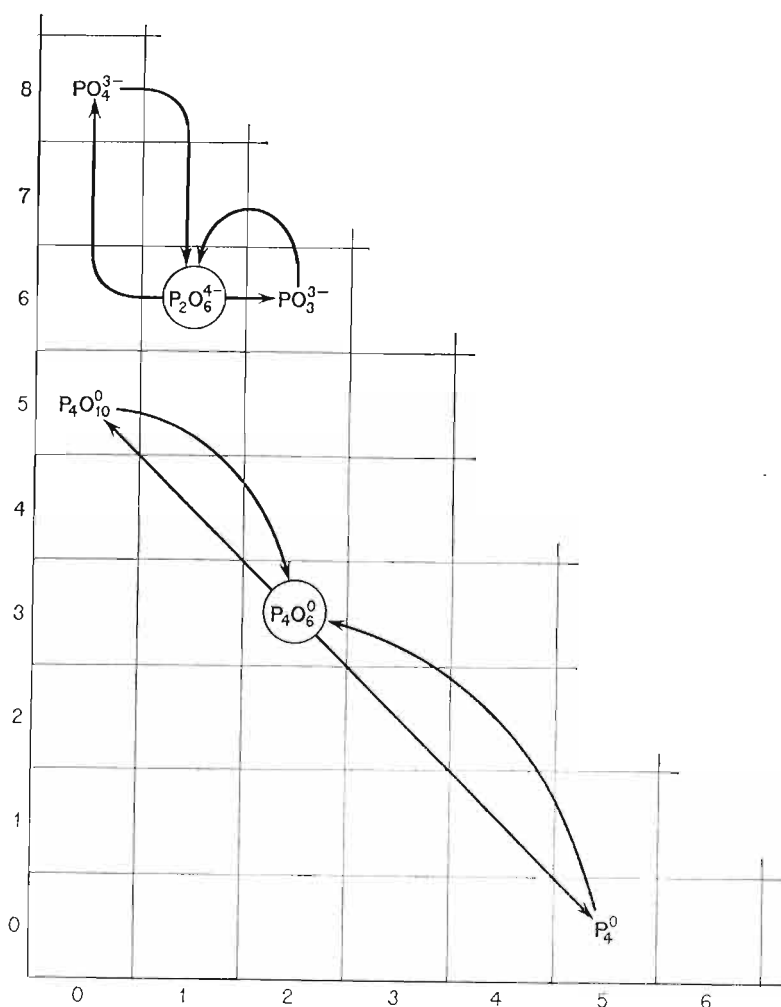
temperaturze. Można się tu zatem spodziewać również odłączania wody, w wyniku czego otrzymywano by w produktach reakcji nie wodorofosforan, a dwufosforan:



Należy spodziewać się również reakcji odwrotnej, w której z fosforków i fosforanów dochodziłoby się do fosforynu. Proces taki można by proponować jako metodę syntezy bezprotonowych fosforynów:



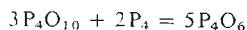
Szanse przebiegu tego rodzaju procesu są jednak niewielkie, gdyż od symetrycznych drobin  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{P}^{3-}$ , o jednorodnym otoczeniu rdzeni fosforu, dochodzi się w tej reakcji do niesymetrycznej drobin  $\text{PO}_3^{3-}$ , o mieszanym otoczeniu rdzenia centralnego, składającym się z trzech podstawników tlenowych i jednej pary elektronowej. Drobiną taką powinna być



Rys. 3.25. Typowe dys- i synproporcjonacje tlenowych drobin fosforu

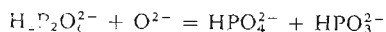
mniej trwała niż drobiny stanowiące układ substratów. Reakcja ta nie była jednak badana bardziej szczegółowo i zagadnienie otrzymywania tą drogą anionów  $\text{PO}_3^{3-}$  jest otwarte.

W podobnych procesach biorą udział drobiny o zerowym bilansie ładunku położone w linii  $e_z + e_w = 5$ . Aczkolwiek nie stwierdzono, że tlenek  $\text{P}_4\text{O}_6$  ulega dysproporcjonacji, w wyniku której obok wolnego fosforu  $\text{P}_4$  powstaje tlenek  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , i szanse na tego rodzaju rozkład nie są zbyt duże ze względu na znaczną reaktywność wolnego fosforu, to proces odwrrotny udaje się prowadzić w odpowiednich warunkach (rys. 3.25). Przedstawia go równanie:



Przy tej okazji warto wspomnieć o pseudosynproporcjonacji tlenków  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i  $\text{P}_4\text{O}_6$  prowadzącej do heterodrobinowego związku chemicznego o składzie stechiometrycznym  $\text{P}_2\text{O}_4$ , który jest zbudowany z równomolowych ilości  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i  $\text{P}_4\text{O}_6$ .

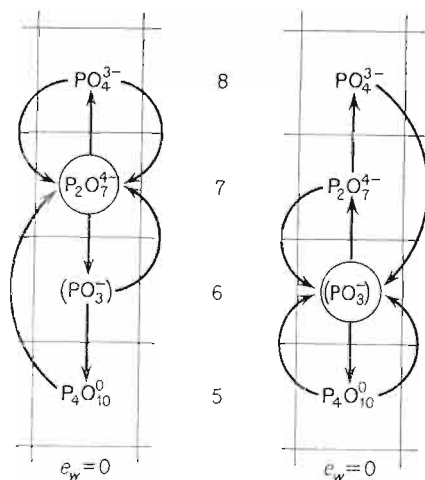
Dysproporcjonacji ulegają również tlenowe drobiny fosforu o nieparzystych wartościach liczby  $e_w$ , np. aniony podfosforanowe  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , które w środowisku donorów anionów tlenkowych przekształcają się w aniony fosforynowe i fosforanowe. Z omówionych uprzednio względów łatwiej dysproporcjonują dwuwodoropodfosforany  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ :



W odróżnieniu od analogicznych przekształceń drobin chloru i siarki, dysproporcjonacja pochodnych kwasu podfosforowego jest znacznie trudniejsza do przeprowadzenia. Nie znaleziono dotychczas warunków, w których bezprotonowe dwupodfosforany ulegałyby takiemu przekształceniu, a opisany rozkład jest zakłócony towarzyszącym mu wydzielaniem się wody, co prowadzi w rezultacie do otrzymania innych związków fosforu.

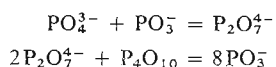
Analogiczne do dys- i synproporcjonacji procesy kwasowo-zasadowe rozpatrzmy na przykładzie tlenowych drobin fosforu o  $e_w = 0$  (rys. 3.26). Nie stwierdzono tu procesów

Rys. 3.26. „Dys- i synproporcjonacje” kwasowo-zasadowe drobin fosforu o  $e_w = 0$

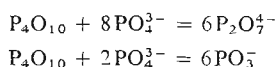


odpowiadających dysproporcjonacji, polegających np. na rozszczepieniu struktury  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  na  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Reakcje odwrótne natomiast zostały w znacznej mierze zbadane. Ze względu na większą liczbę tlenowych drobin fosforu o  $e_w = 0$ , w zależności od stosunków

stechiometrycznych i od użytych substratów, można przewidywać następujące procesy między różnymi drobinami fosforu, prowadzące do wyrównania struktury:



W reakcjach tych nie uwzględniliśmy spolimeryzowania anionów metafosforanowych  $\text{PO}_3^-$ , by nie komplikować współczynników stechiometrycznych oraz by pominąć interesujące skądinąd rozważania związane ze strukturą metafosforanów stosowanych jako substraty czy też otrzymywanych w wyniku reakcji. Sytuacja komplikuje się nieco wtedy, gdy substraty reakcji są klasyfikacyjnie przedzielone dwiema różnymi drobinami, jak to ma miejsce w przypadku reakcji między tlenkiem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  a anionem ortofosforanowym  $\text{PO}_4^{3-}$ . O charakterze otrzymanych produktów decydują tu obok warunków prowadzenia procesu również stosunki stechiometryczne. W wyniku reakcji można otrzymać zarówno dwufosforany jak i metafosforany, a w granicznych przypadkach tylko dwufosforany albo tylko metafosforany:



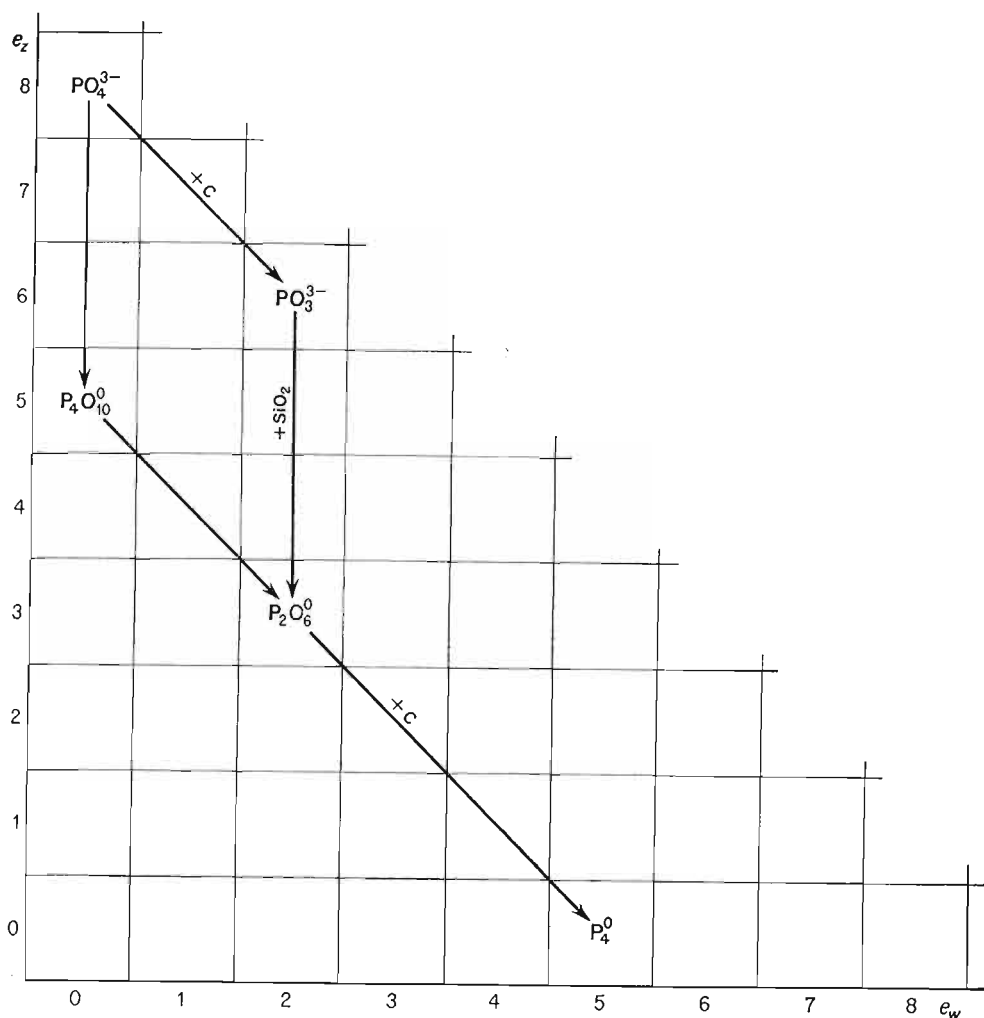
Procesy dys- i synproporcjonacji jak i odpowiadające im reakcje kwasowo-zasadowe są jednak rzadziej wykorzystywane do syntezy tlenowych drobin fosforu.

Aby wskazać na główne problemy związane z otrzymywaniem tlenowych pochodnych fosforu, należy zastanowić się przede wszystkim nad występowaniem tego pierwiastka w przyrodzie. W miarę przesuwania się w układzie okresowym od argonu poprzez chlor, siarkę do fosforu, wskutek zmian elektroujemności zmienia się i trwałość połączeń na różnych stopniach utlenienia. Argon występuje w przyrodzie jedynie w postaci drobin  $\text{Ar}^0$ , podobnie jak i silnie elektroujemny chlor, który na powierzchni skorupy ziemskiej istnieje jedynie w pełnym otoczeniu elektronowym w drobinie  $\text{Cl}^-$ . Mniej elektroujemna siarka — jak stwierdziliśmy — występuje w przyrodzie zarówno w postaci anionów siarczkowych  $\text{S}^{2-}$  jak i w pełnym otoczeniu koordynacyjnym w postaci anionów  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz w postaci siarki wolnej. Fosfor jako mniej elektroujemny niż siarka występuje w przyrodzie w postaci anionów  $\text{PO}_4^{3-}$  i ich pochodnych. Aniony fosforanowe są dość trwałe, podstawowym zatem zagadnieniem z punktu widzenia syntezy innych związków fosforowych jest naruszenie trwałości struktury tych anionów i przeprowadzenie ich w drobinę o większej reaktywności, a w szczególności w wolny fosfor  $\text{P}_4^0$ . Można tego dokonać przez stosowanie odpowiednich reagentów.

Rozpatrując fragment tablicy klasyfikacyjnej tlenowych drobin fosforu (rys. 3.27) łatwo wykazać istnienie dwóch dróg prowadzących od anionów fosforanowych do wolnego fosforu. Jedna z nich prowadzi poprzez ortofosforyny do tlenku  $\text{P}_4\text{O}_6$ , a następnie do pożądanego produktu reakcji — wolnego fosforu, druga natomiast prowadzi do tlenku  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , który następnie pod działaniem reagenta o sprzężonych cechach redac może być przekształcony w  $\text{P}_4$ .

Kwasem jonotropowym, który w wysokiej temperaturze mógłby wiązać podstawniki tlenkowe i przekształcać aniony tlenowych kwasów fosforu w odpowiedni tlenek, jest krzemionka  $\text{SiO}_2$ . Krzemionkę najczęściej stosuje się do przeprowadzania takich reakcji na skalę przemysłową ze względu na jej niską cenę. Dogodnym reduktorem sprzężonym redac jest węgiel przekształcający się w reakcji w  $\text{CO}_2$ .

Według pierwszej z wymienionych dróg należy najpierw zrealizować przejście od fosforanu do fosforynu działając reduktorem typu redac. Trudność polega tu na znalezieniu takiego reduktora, który by nie działał zbyt silnie i nie spowodował przejścia fosforanu



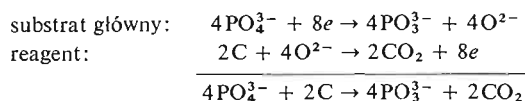
Rys. 3.27. Otrzymywanie wolnego fosforu

w fosforek. Z tego względu korzystne jest prowadzenie procesu od razu w obecności kwasu jonotropowego powodującego przejście z linii  $e_z + e_w = 8$  na linię o  $e_z + e_w = 5$ , w której leży pożądaný produkt  $P_4$ . Kwasem takim jest krzemionka. Podczas stapiania fosforanów jednocześnie z krzemionką i węglem przebiega proces składający się z następujących etapów:

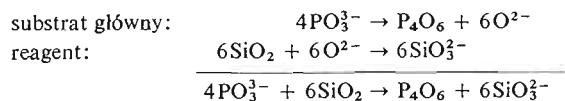
- 1)  $4PO_4^{3-} + 2C \rightarrow 4PO_3^{3-} + 2CO_2$
- 2)  $4PO_3^{3-} + 6SiO_2 \rightarrow P_4O_6 + 6SiO_3^{2-}$
- 3)  $P_4O_6 + 3C \rightarrow P_4 + 3CO$

Omówmy te reakcje bardziej szczegółowo:

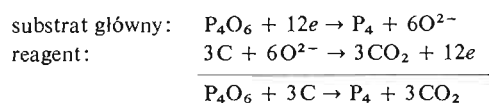
1) redukcja sprzężona fosforanu do fosforynu:



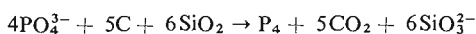
2) deanionizacja fosforynu do tlenku:



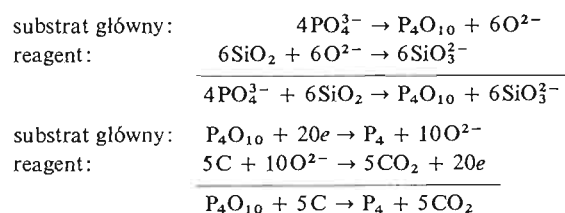
3) redukcja sprzężona tlenku do fosforu wolnego:



Sumując podane reakcje jednostkowe dochodzimy do ogólnego równania procesu:

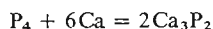


Druga droga, prowadząca przez tlenek  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , jest trudniejsza do realizacji, gdyż aniony fosforanowe wiążą podstawniki tlenkowe dość silnie. Nie można jednak wykluczyć możliwości częściowego reagowania fosforanu z krzemionką i zachodzenia podczas stapiania fosforanów z węglem i krzemionką następujących procesów:

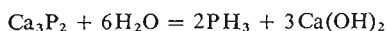


Ten dwuetapowy proces prowadzi według identycznego równania stechiometrycznego do otrzymywania wolnego fosforu z ortofosforanu.

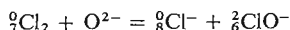
Wolny fosfor, zwłaszcza fosfor biały, jest bardzo reaktywny, dzięki czemu stanowi on często stosowany substrat do otrzymywania innych związków fosforu. Reaguje on energicznie z litowcami i berylownicami tworząc fosforki, z których można otrzymywać z kolei fosforowodór oraz inne związki fosforu na ujemnych stopniach utlenienia. Przejście polega oczywiście na redukcji fosforu metalem:



Duża zdolność do wiązania protonów powoduje, że już pod działaniem wody fosforki przekształcają się w fosforowodór (rys. 3.28):

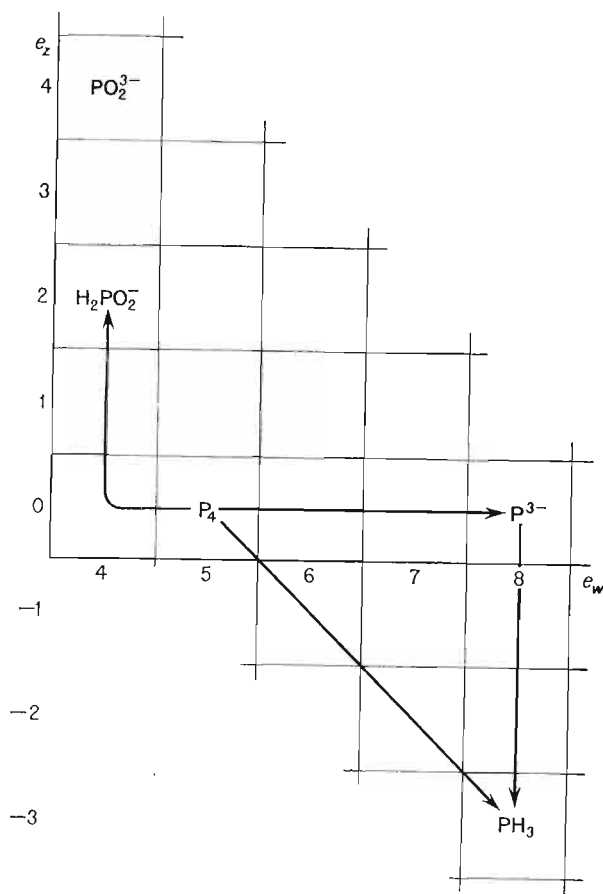


Drobiny  $\text{P}_4^0$  są opisane nieparzystą liczbą  $e_w$ . Należałoby się więc spodziewać, iż będą one łatwo dysproporcjonować. Drobina czterordzeniowa jednak dysproporcjonuje inaczej niż dwurdzeniowa. Przypomnijmy, że opisana również nieparzystą liczbą  $e_w$  drobina  $\text{Cl}_2^0$  w obecności donorów tlenkowych przekształca się następująco:



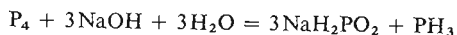


Analogiczna przemiana drobin  $P_4$ , przy uwzględnieniu mniejszej trwałości anionów fosforowych, przebiegnie dopiero w ten sposób, że przejściu jednego rdzenia fosforu w stan  $P^{3-}$  będzie odpowiadało przejście trzech rdzeni fosforu w stan  $P^+$ . Jak wynika z rys. 3.28, w obecności anionów tlenkowych na skutek dysproporcjonacji  $P_4$  powinniśmy otrzymać jeden



Rys. 3.28. Otrzymywanie fosforiaku

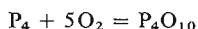
anion fosforowy i trzy bezprotonowe aniony podfosforynowe  $PO_2^{3-}$ . Prowadząc jednak proces w środowisku wodnym przy udziale wodorotlenku sodowego jako zasady, uzyskujemy w rezultacie dwuwodoropodfosforyn oraz fosforiak:



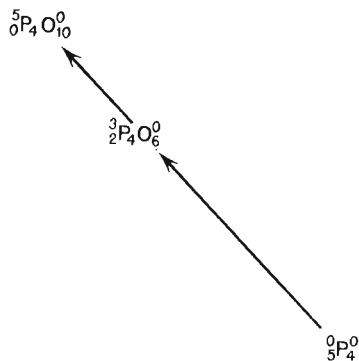
Aczkolwiek proces ten jest niewątpliwie głównym procesem dysproporcjonacji  $P_4$ , to równolegle ze znacznie jednak mniejszą wydajnością przebiega dysproporcjonacja drobin  $P_4$ , dająca w wyniku dwufosforowodór  $P_2H_4$  oraz inne fosforowodory, w których fosfor występuje na -2 stopniu utlenienia.

Rozpatrując w dalszym ciągu wolny fosfor jako podstawowy substrat do otrzymania innych połączeń tego pierwiastka, omówimy krótko *syntezę tlenków fosforu*  $P_4O_{10}$  i  $P_4O_6$ . Odpowiedni fragment klasyfikacji przedstawiono na rys. 3.29. Biały fosfor pali się nie

tylko w czystym tlenie, ale również w powietrzu — produktem spalania w nadmiarze tlenu jest tlenek  $P_4O_{10}$ :

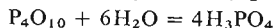
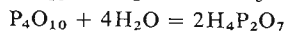
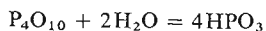


Niższy tlenek fosforu  $P_4O_6$  otrzymuje się w procesie synproporcjonacji fosforu  $P_4$  i tlenku  $P_4O_{10}$ ; powstaje on również przy niepełnym spalaniu fosforu przy ograniczonym dostępie tlenu.

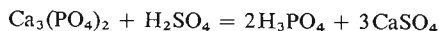


Rys. 3.29. Otrzymywanie tlenków fosforu

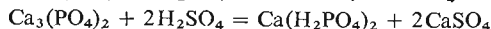
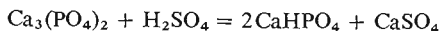
Przez uwadnianie tlenku  $P_4O_{10}$  dochodzi się do kwasów: metafosforowego, dwufosforowego i wreszcie ortofosforowego:



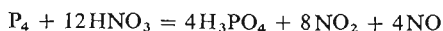
Oczywiście kwas ortofosforowy jako kwas niezbyt mocny może być otrzymany i z reguły jest otrzymywany z fosforanów występujących w przyrodzie przez działanie mocniejszym od niego kwasem siarkowym:



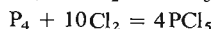
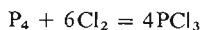
Ponieważ siarczan i fosforan wapniowy należą do związków trudno rozpuszczalnych, więc działając kwasem siarkowym na zawiesinę fosforanu wapniowego otrzymuje się w roztworze jedynie kwas fosforowy. Ograniczając ilość kwasu siarkowego można oczywiście otrzymać jednowodorofosforany i dwuwodorofosforany:



Kwas ortofosforowy można jednak uzyskać również i bezpośrednio z wolnego fosforu  $P_4$  działając utleniaczem, który jednocześnie będzie donorem podstawników tlenkowych. Jako reagent można zastosować np. kwas azotowy działający tu w sposób dość złożony (rys. 3.30):

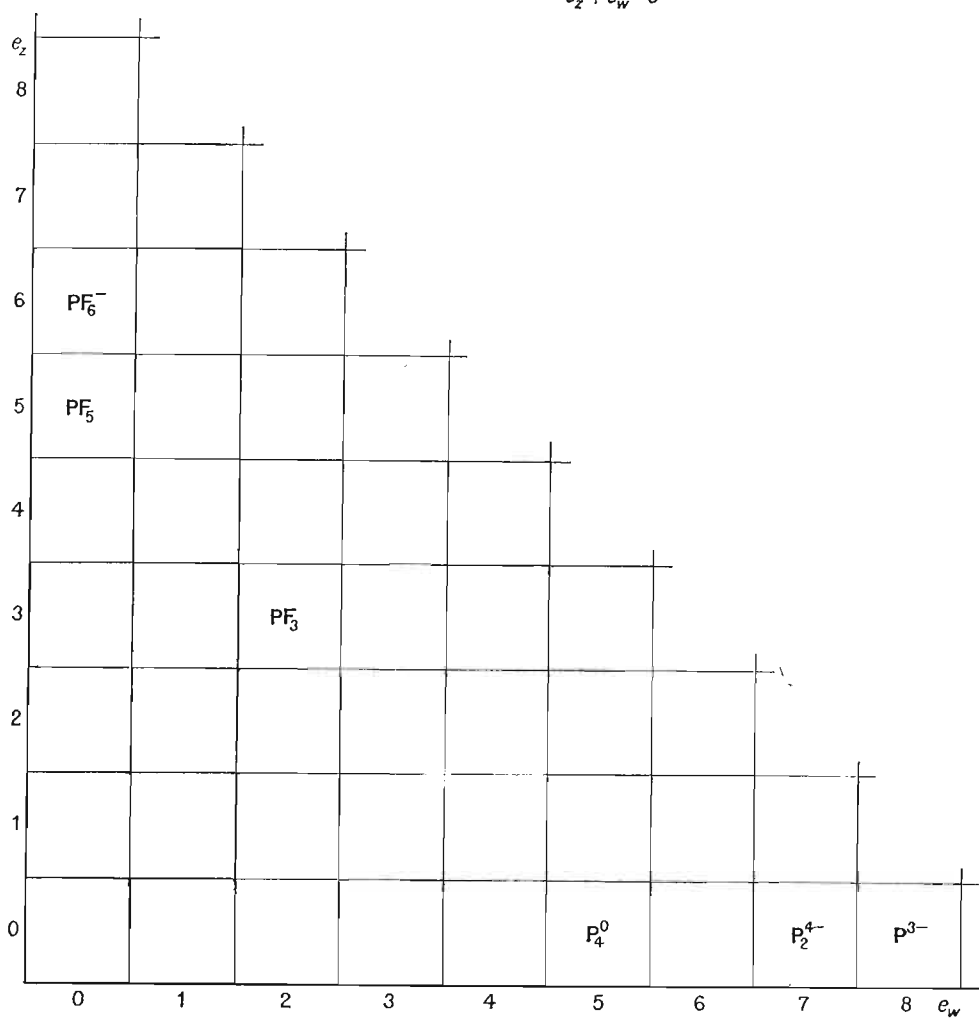
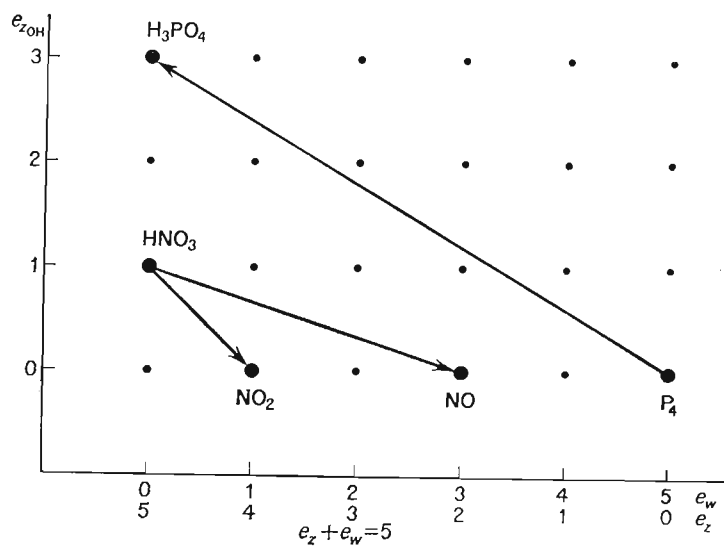


Wreszcie wolny fosfor łączy się bezpośrednio z pierwiastkami niemetalicznymi, a przede wszystkim z fluorowcami:



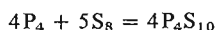
Podobnie, chociaż bez porównania energiczniej reaguje fosfor z fluorem, a z kolei mniej energicznie z bromem. Fluorowe związki fosforu zestawiono na rys. 3.31.

Rys. 3.30. Otrzymywanie kwasu ortofosforowego z wolnego fosforu

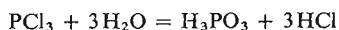


Rys. 3.31. Fluorowe drobiny fosforu

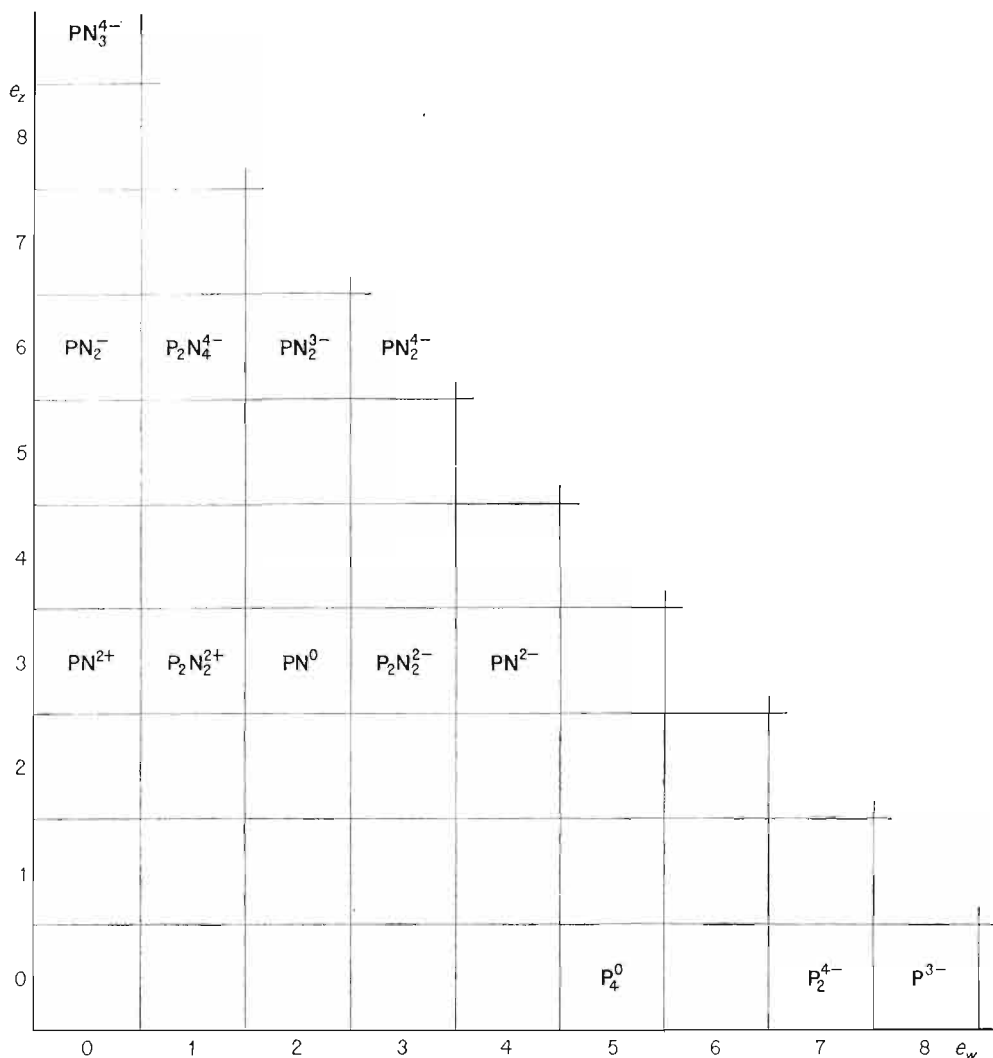
Fosfor łączy się również bezpośrednio z siarką, w wyniku czego powstaje siarczek o strukturze analogicznej do odpowiadającego mu tlenku:



Zarówno chlorek jak i siarczek fosforu pod wpływem wody ulegają rozkładowi przekształcając się w chlorowódz czy siarkowódz i odpowiedni tlenowy związek fosforu. Reakcje hydrolizy tych związków wykorzystuje się często do otrzymania tlenowych połączeń fosforu, w szczególności bardzo łatwy do otrzymania z wolnego fosforu trójdychlorek można z dużą wydajnością przekształcić w kwas ortofosforawy:



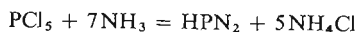
Reakcja ta przebiega bez zmiany liczb  $e_w$  i  $e_z$  fosforu i z punktu widzenia pierwiastka centralnego nie jest procesem ani kwasowo-zasadowym, ani utleniania-redukcji. Zmiana podstawników zachodzi w wyniku procesu kwasowo-zasadowego przebiegającego pomiędzy



Rys. 3.32. Azotowe drobiny fosforu

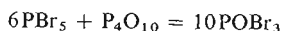
podstawnikami chlorkowymi a wodą, skutkiem czego po przyłączeniu protonu przez chlor podstawnik traci swój ładunek i ustępuje miejsca jednoujemnym anionom  $\text{OH}^-$ . Reakcja ta, ze względu na dobrą wydajność, jest powszechnie stosowana do otrzymywania kwasu fosforowego, którego uzyskanie z drobin tlenowych jest kłopotliwe. Aniony fosforanowe i kwas fosforowy są bowiem trwałe i w celu ich zredukowania należałoby stosować bardzo mocne reduktory, które mogłyby doprowadzić do otrzymania związków fosforu na niższych stopniach utlenienia, granicznie — fosforków lub fosforowodoru (rys. 3.23). Podobna sytuacja występuje przy utlenianiu fosforków czy fosforowodoru, przy czym trudność polega na doborze takiego utleniacza, który nie przekształciłby tego substratu od razu w fosforany. Trzecia wreszcie metoda otrzymywania kwasu ortofosforowego, jak wynika z rys. 3.23, mogłaby polegać na działaniu wodą na  $\text{P}_4\text{O}_6$ , który — jak podano — nie jest zbyt łatwy do otrzymania.

Obok drobin tlenowych, fluorowcowych i siarkowych fosfor tworzy jeszcze drobiny azotowe. Przykładem takiego połączenia może być *fosfam*, związek o składzie  $\text{HPN}_2$ . Otrzymuje się go podczas działania na pięciochlorek fosforu amoniakiem:



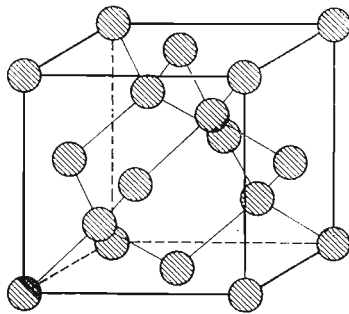
Jako ligandy w tym związku występują dwa aniony azotkowe  $\text{N}^{3-}$ . Silnie związane z fosforem proton powoduje, iż związek ten nie ma właściwości kwasowych. Azotowe połączenia fosforu zestawiono na rys. 3.32 w postaci ich rzutów bezprotonowych.

Otrzymano również szereg połączeń fosforu o różnopierwiastkowych podstawnikach. Należy tu przede wszystkim wymienić *tlenochlorki* i *tlenobromki fosforu*, otrzymywane w reakcji związku fluorowca z fosforem i tlenku fosforu:



### 3.5. Krzem i jego związki

Pierwiałkiem drugiego okresu rdzeniowego, poprzedzającym fosfor, jest *krzem*. Rdzenie krzemu są obdarzone czterododatnim ładunkiem i odznaczają się jeszcze mniejszą elektroujemnością niż pięciododatnie rdzenie fosforu. W związku z tym krzem w stanie

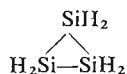


Rys. 3.33. Budowa wolnego krzemu

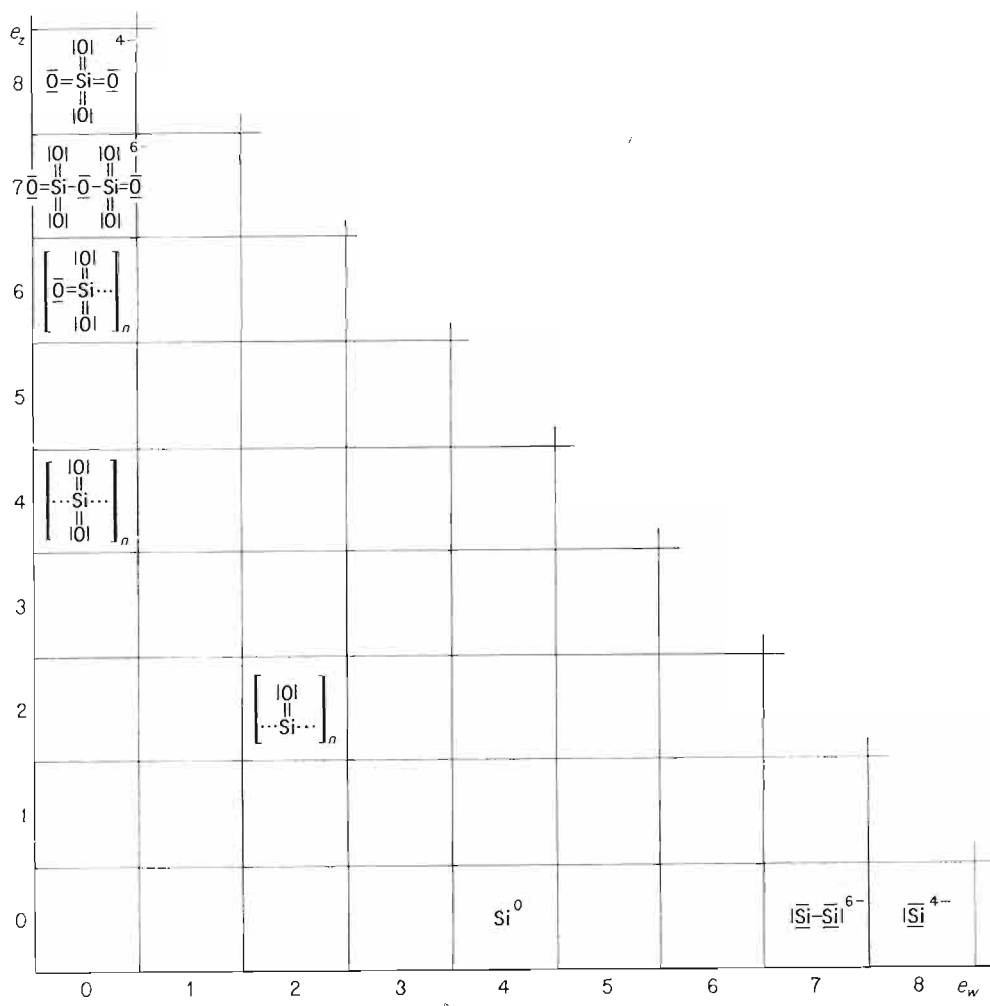
wolnym, krystalizujący w sieci identycznej z siecią diamentu (rys. 3.33), wykazuje już cechy półprzewodnika dzięki temu, że po dostarczeniu odpowiedniej energii elektrony walencyjne tracą więź z konkretnymi rdzeniami i tworzą tzw. gaz elektronowy.

W warunkach silnie redukujących krzem może związać jeszcze większą liczbę elektronów i przejść w stan ośmio- lub siedmioelektronowy, istniejący w drobinach  $\text{Si}^{4-}$  i  $\text{Si}_2^{6-}$ . Występują one albo w tzw. *krzemkach* wraz z dodatnimi przeciwjonami pierwiastków nie mających zdolności do wiązania elektronów, np. w krzemku magnezowym  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , albo w stanie sprotonowanym jako  $\text{SiH}_4$  czy  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

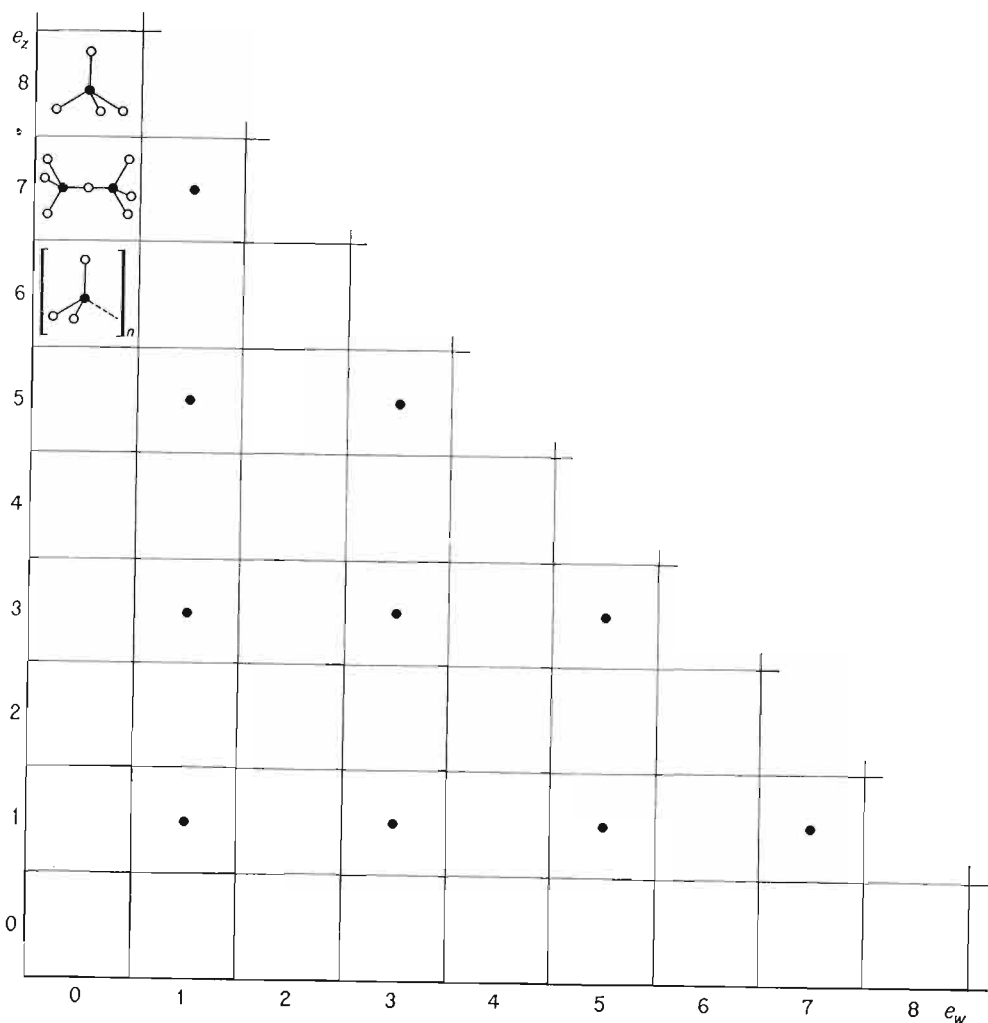
Krzem nie tworzy prostych *krzemowodorów* analogicznych do etylenu i acetylenu, gdyż struktury, w których między rdzeniami krzemu występują wiązania wielokrotne, są niestrawne. Znane są jednak krzemowodory o składzie  $(\text{SiH}_2)_x$ , które prawdopodobnie mają budowę pierścieniową:



oraz krzemowodor o nie wyjaśnionej bliżej strukturze  $(\text{SiH})_x$ . Stwierdza się natomiast (znacznie mniejszą co prawda niż w przypadku węglowodorów) zdolność do tworzenia



Rys. 3.34. Budowa elektronowa tlenowych drobin krzemu

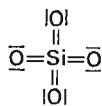
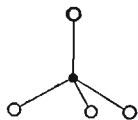


Rys. 3.35. Budowa przestrzenna tlenowych drobin krzemu

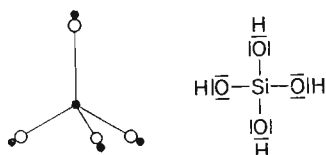
związków łańcuchowych, w których liczba rdzeni krzemu nie przekracza 10. Połączenia te są w sensie strukturalnym analogami węglowodorów nasyconych.

Krzemki i krzemowodory, jak można przewidywać, nie należą do związków trwałych — znacznie trwalszymi są drobiny krzemu powstające z wolnego krzemu w warunkach utleniających. Szczególną trwałością odznaczają się połączenia, w których w otoczeniu centralnego rdzenia krzemu nie występują elektrony walencyjne  $e_w$ .

Podstawową ze strukturalnego punktu widzenia drobiną o  $e_w = 0$  jest *anion ortokrzemianowy*  $\text{SiO}_4^{4-}$  (rys. 3.34 i 3.35). Ma on typową dla tego okresu budowę. Rdzenie tlenu rozmieszczone są względem centralnego rdzenia krzemu w pozycjach wyznaczonych wierzchołkami czworościanu opisanego na rdzeniu centralnym i są połączone z nim wiązaniami podwójnymi typu  $\sigma$ ,  $\pi d$ :



Dołączenie protonów zmienia oczywiście układ wiązań i liczbę  $e_z$ , przy zachowaniu struktury geometrycznej:

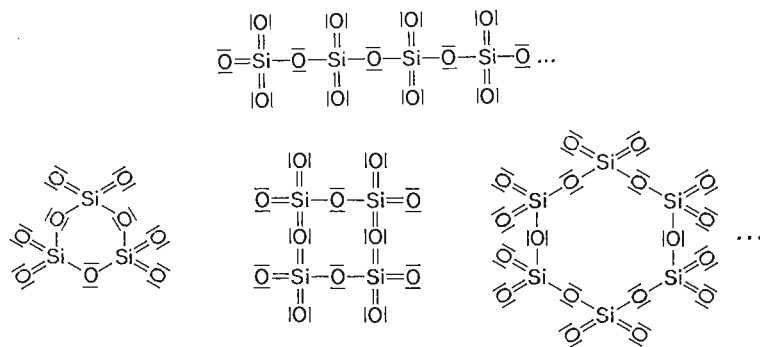


Anion ortokrzemianowy  $\text{SiO}_4^{4-}$  może występować w układach makroskopowych wraz z przeciwjonami, tworząc ortokrzemiany, np. ortokrzemian magnezowy  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , lub też w stanie sprotonowanym jako *kwasy ortokrzemowe*  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Z tej podstawowej struktury wywodzą się drobiny opisane niższymi wartościami  $e_z$ , położone w szeregu o  $e_w = 0$ . Pierwsza z nich — *anion dwukrzemianowy*  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  — ma również typową dla drobin tego okresu strukturę, powstałą w wyniku połączenia poprzez mostek tlenowy dwóch czworościanów  $\text{SiO}_4^{4-}$ :



Drobiny tlenowe położone w linii  $e_z + e_w = 6$  mają w okresie drugim różnorodne struktury, wynikające z nietrwałości wiązań wielokrotnych  $\sigma$ ,  $\pi p$ , występujących między centrum koordynacji a podstawnikami tlenkowymi. Powoduje to, jak stwierdziliśmy na przykładzie trójtlenku siarki i anionów metafosforanowych, powstawanie bardziej złożonych drobin pierścieniowych lub łańcuchowych. Również w zakresie tych struktur drobiny krzemu nie odbiegają od drobin tlenowych omówionych pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego:



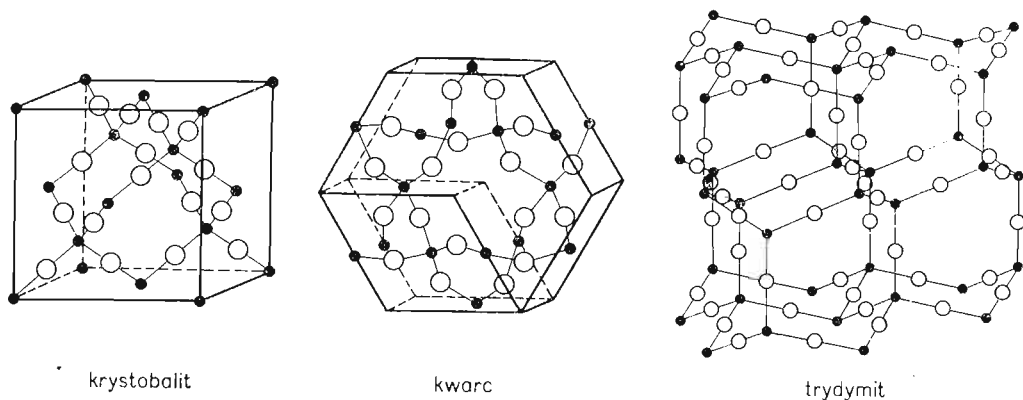
Za najprostszą drobinę spośród wymienionych uznajemy anion trójsiloksyanowy  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ .

Krzem odznacza się bardzo dużą zdolnością do tworzenia najróżnorodniejszych drobin złożonych, w których poszczególne rdzenie krzemu są z sobą powiązane zawsze poprzez pojedynczy mostek tlenowy. Pozostawiając bardziej szczegółowe omówienie tych drobin do dalszego paragrafu stwierdzimy tu jedynie, iż drobiny te powstają w wyniku kondensacji kwasu ortokrzemowego. Pierwszym etapem kondensacji są łańcuchowe metakrzemiany, a ostatnim — dwutlenek krzemu  $(\text{SiO}_2)_n$ . Zatem między metakrzemianami obsadzającymi pole  $e_w = 0$ ,  $e_z = 6$  a różnymi odmianami dwutlenku krzemu  $(\text{SiO}_2)_n$ , który



zamieściliśmy w polu  $e_w = 0$ ,  $e_z = 4$ , w miejsce analogu tlenku fosforu  $P_4O_{10}$  o stosunkowo prostej strukturze pojawia się wielka liczba bardziej złożonych związków, których nie można ująć w klasyfikacji. Niewątpliwie wymaga wyjaśnienia fakt niestwierdzenia w przypadku krzemu anionu o budowie  $P_4O_{10}$ , który miałby wzór  $Si_4O_{10}^{4-}$ . Na tym tle powstaje również pytanie, czy struktura tlenku  $P_4O_{10}$  jest rzeczywiście jedyną jego odmianą i czy fosfor tworzy inne, bardziej złożone drobinny tlenowe.

Różnorodność strukturalna związków krzemu pojawia się nie tylko w linii  $e_z + e_w = 6$ , ale również w liniach  $e_z + e_w = 5$  i  $e_z + e_w = 4$ . Struktury, które mogą występować w polu o  $e_w = 0$  i  $e_z = 4$ , mimo swej złożoności nie wzbudzają wątpliwości klasyfikacyjnych odnośnie umieszczenia ich właśnie w tym polu. Spośród wielu odmian strukturalnych  $SiO_2$  wskażemy jedynie na *kwarce*, *trydymit* i *krystobalit* w ich odmianach wysokotemperaturowych (rys. 3.36).



Rys. 3.36. Budowa krystobalitu, kwarcu i trydymitu

Proste tlenowe drobinny krzemu na niższych stopniach utlenienia, poza tlenkiem  $SiO$  i protonowanymi drobinami  $H_2SiO_2$ , nie zostały dotychczas otrzymane.

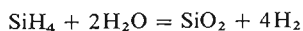
Właściwości chemiczne połączeń krzemu wynikają przede wszystkim z niezbyt znacznej elektroujemności tego pierwiastka i jego zdolności do tworzenia trwałych połączeń z tlenem.

*Krzemki* i *krzemowodory* (*silany*) mają silniejsze właściwości redukujące niż odpowiadające im połączenia fosforu czy siarki. Mimo iż związki te są trwałe w dość znacznym zakresie temperatur (krzemometan  $SiH_4$  rozkłada się na *krzem* i wodór dopiero w temperaturze czerwonego żaru, tj. ok.  $500^\circ C$ ), to reagują one łatwo z tlenem powietrza. Krzemowodory ulegają w powietrzu samozapłonowi i spalają się z powstaniem dwutlenku krzemu i wody.

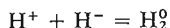
Wpływ na właściwości redukujące krzemowodorów ma stan spolaryzowania wiązania krzem-wodór. Kilkakrotnie podkreślaliśmy, iż wodór ma elektroujemność bardzo zbliżoną do elektroujemności węgla, w wyniku czego polaryzacja wiązania węgiel-wodór jest nieznaczna, a elektrony przesunięte są nieco w kierunku węgla. Krzem, jako pierwiastek leżący w układzie okresowym pod węglem, jest od węgla mniej elektroujemny, w wyniku czego polaryzacja wiązania w krzemowodorach jest przeciwna niż w węglowodorach:



Wodór wiązany w krzemowodorze ma więc zaznaczone cechy anionu wodorkowego. Uwidacznia się to już w reakcji krzemowodorów z wodą. W temperaturze pokojowej krzemometan, chociaż bardzo powoli, reaguje z wodą w następujący sposób:



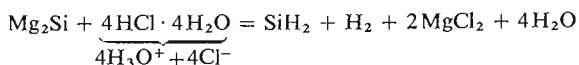
Istota tego procesu sprowadza się do oddziaływania między kationoidami wodorowymi a anionoidami wodorkowymi:



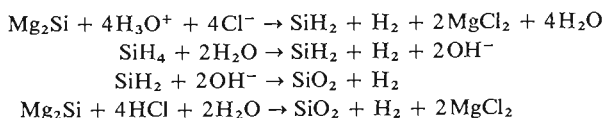
Z przedstawionych faktów wynikają również właściwości kwasowo-zasadowe *anionów krzemkowych*, występujących w krzemkach. Mają one dość ograniczoną zdolność do wiązania protonów i z dobrymi wydajnościami reagują z takimi połączeniami wodorowymi, w których polaryzacja wiązania między wodorem a pierwiastkiem centralnym nie jest znaczna, a które jednocześnie są dość mocnymi donorami protonów. Drobinami, które spełniają te warunki, są niewątpliwie kationy amonowe. Działając bromkiem amonowym jako kwasem Brönsteda na aniony krzemkowe, otrzymujemy z dobrą wydajnością *krzemometan*:



Podobna reakcja z kationami hydroniowymi w roztworach wodnych przebiega ze znacznie gorszą wydajnością, zakłócaną ubocznymi procesami, w których powstały krzemowodór reaguje z wodą z wydzielaniem wodoru. Działając kationami hydroniowymi zawartymi w wodnym roztworze kwasu solnego, wskutek silniejszego oddziaływania między anionoidem wodorkowym powstającego silanu i kationoidem wodorowym z  $\text{H}_3\text{O}^+$ , proces przebiega inaczej:



Powstałe rodniki  $\text{SiH}_2$  polimeryzują oczywiście w pierścienie, charakterystyczne w tym okresie dla drobin leżących w linii  $e_z + e_w = 6$ . Omawianemu procesowi z jonami hydroniowymi towarzyszy dalej posunięta reakcja między powstającym krzemowodorem a kationoidami wodorowymi wody, prowadząca do otrzymania  $\text{SiO}_2$ . Cały proces można przedstawić układem równań:



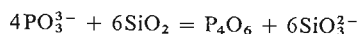
Należy się spodziewać, że fluorowodór — związek, w którym wiązanie fluor-wodór jest jeszcze silniej spolaryzowane w kierunku fluoru — będzie reagował z krzemkami z utworzeniem tylko fluorków:



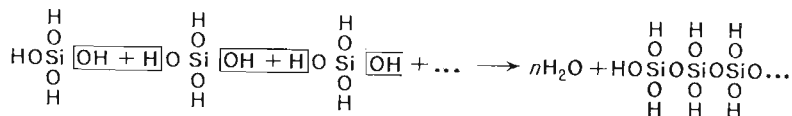
Wskutek zmiany polaryzacji wiązania Si—H w stosunku do polaryzacji wiązań P—H, S—H i Cl—H, aniony krzemkowe  $\text{Si}^{4-}$  formalnie mogą być uznane za zasadę Brönsteda (mają bowiem zdolność do wiązania protonów). Jednakże powstałe z nich krzemowodory nie są kwasami Arrheniusa i nie odszczepiają w roztworach wodnych kationów wodorowych, reagują z wodą w bardziej złożony sposób.

Drobiny krzemu na najwyższym stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ) odznaczają się znaczną trwałością i nie wykazują cech utleniaczy. Z tego względu rozpatrzmy jedynie ich właściwo-

ści kwasowo-zasadowe. Anion ortokrzemianowy  $\text{SiO}_4^{4-}$  jest słabym donorem anionów tlenkowych, natomiast krzemionka  $\text{SiO}_2$ , jak to już wielokrotnie wskazywano, jest zwłaszcza w wyższych temperaturach mocnym kwasem jonotropowym i znajduje szerokie zastosowanie jako reagent odbierający aniony tlenkowe:



Drobiny protonowane — *kwasy krzemowe* — są dość trudne do otrzymania, gdyż nie-  
zwycie łatwo kondensują z wydzieleniem wody, dając mieszaninę złożonych kwasów o zmiennej strukturze:

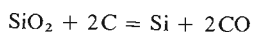


Są to kwasy bardzo słabe, gdyż czterododatni rdzeń krzemu słabo polaryzuje wiązanie między tlenem i wodorem w grupach OH.

Właściwości chemiczne związków krzemu z tlenem na pośrednich stopniach utlenienia nie zostały zbyt dobrze poznane. Z przesłanek ogólnych wynika, iż ich właściwości redukujące przeważają znacznie nad potencjalnymi właściwościami utleniającymi.

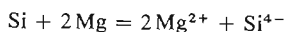
Metody otrzymywania tlenowych i wodorowych związków krzemu wynikają z tablicy klasyfikacyjnej (rys. 3.37). Krzem występuje w przyrodzie w postaci dużej liczby silnie zróżnicowanych pod względem strukturalnym połączeń na najwyższym stopniu utlenienia. Otrzymywanie związków krzemu na niższych stopniach utlenienia jest związane przede wszystkim z możliwością uzyskania wolnego krzemu. Otrzymanie tego pierwiastka w stanie wolnym przez redukcję jego połączeń na najwyższym stopniu utlenienia nie jest jednak proste przede wszystkim dlatego, że występujące w przyrodzie związki krzemu są trudno topliwe.

W technice otrzymuje się tzw. surowy krzem w piecu elektrycznym z krzemionki w postaci piasku, przeprowadzając redukcję w wysokiej temperaturze za pomocą węgla:

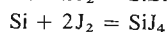
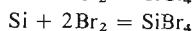
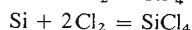
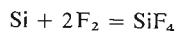


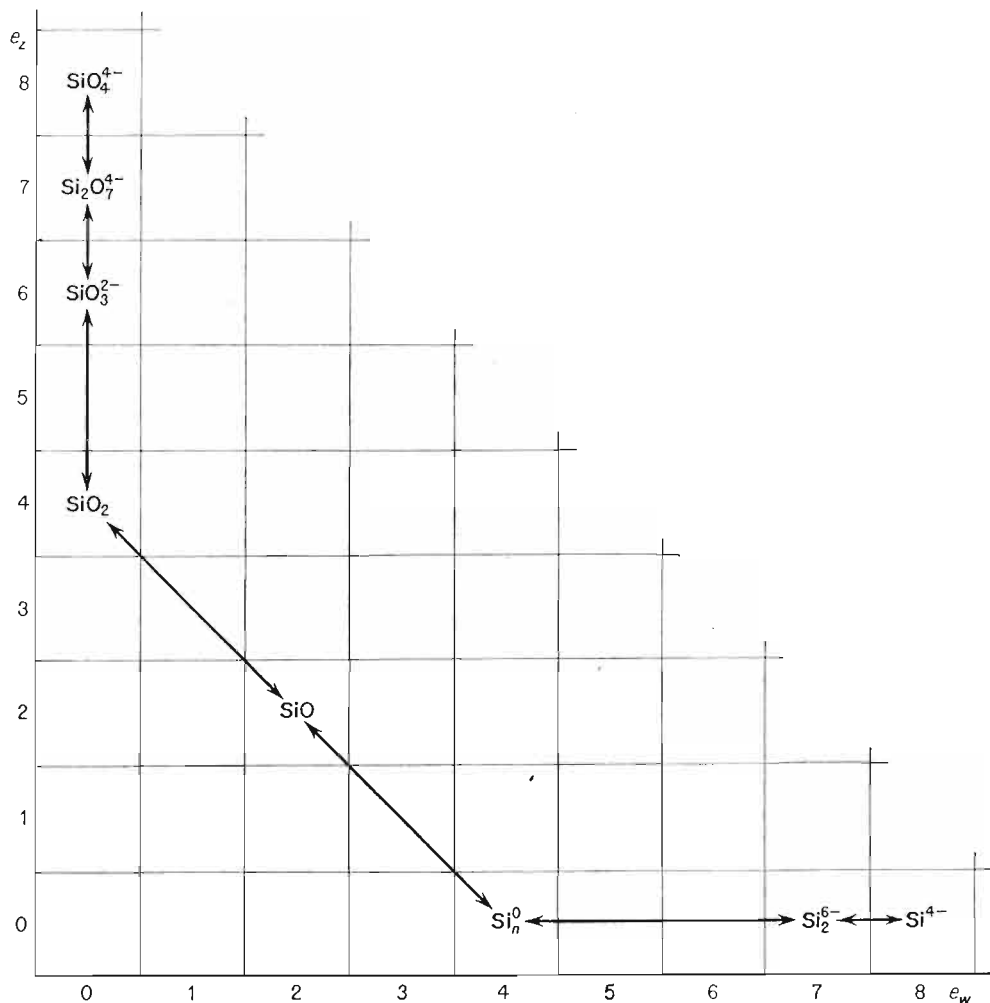
Węgiel reaguje jednak z krzemem tworząc węgliki krzemu, czemu można zapobiec przez dodanie żelaza — pierwiastka łączącego się z węglem łatwiej. Surowy krzem może już stanowić substrat do otrzymania innych związków krzemu, a w szczególności krzemków.

Krzem reaguje łatwo w obojętnej atmosferze (przy braku reagujących gazów, takich jak tlen, azot itp.) z pierwiastkami metalicznymi będącymi silnymi donorami elektronów. W takich warunkach krzem reaguje jako akceptor elektronów, przechodząc w stan ośmioelektronowy:



Krzemki są ważnym substratem do otrzymywania krzemowodorów w reakcjach, które omówiliśmy uprzednio. Z drugiej strony wolny krzem może wchodzić w reakcje jako reduktor. Reaguje on łatwo z pierwiastkami o znaczniejszej elektroujemności. Z fluorowcami tworzy odpowiednie związki krzemu:

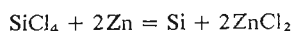




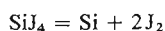
Rys. 3.37. Reakcje tlenowych drobin krzemu

Pierwsza z przedstawionych reakcji przebiega niezwykle energicznie. Krzem pali się we fluorze. Z chlorem reaguje krzem dopiero w podwyższonej temperaturze. Najslabiej reaguje z jodem, mimo to czterojodek krzemu uzyskuje się bez większych kłopotów i z bardzo dobrą wydajnością. *Fluorowcowe połączenia krzemu* są ważnymi substratami do otrzymywania bardziej złożonych i prostych połączeń krzemu oraz czystego krzemu w stanie wolnym.

Czysty krzem można uzyskać przez redukcję czterochlorku krzemu parami cynku:

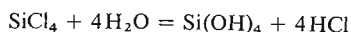


lub też przez rozkład czterojodku krzemu w wysokiej temperaturze w próżni:

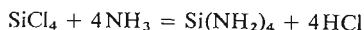


Sz szczególnie czysty krzem półprzewodnikowy otrzymuje się przez rozkład silanów i chlorosilanów.

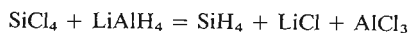
Wszystkie fluorowcowe związki krzemu ulegają łatwo hydrolizie w roztworach wodnych i reakcja taka, podobnie jak to miało miejsce w przypadku fosforu, może być wykorzystana do otrzymywania odpowiednich kwasów tlenowych krzemu:



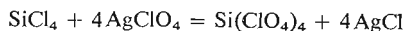
Analogicznie — działając na czterochlorek krzemu amoniakiem — uzyskuje się *czteroamid krzemu*:



Działając na czterochlorek krzemu wodorkami, np. wodoroglinianem litowym, otrzymuje się z dobrą wydajnością *krzemometan*:

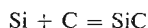
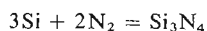
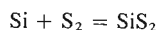
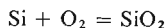


Aby docenić w pełni znaczenie fluorowcowych związków krzemu dla otrzymywania innych jego związków, wskażemy na bardzo ciekawą reakcję między czterochlorkiem krzemu a nadchlorem srebrowym, w wyniku której otrzymuje się *nadchlorek krzemu*:



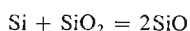
Związek ten, wbrew oczekiwaniom, nie ma czysto jonowej struktury, mimo że wydaje się być związkiem typu soli o oddziaływaniu jonowym między czterododatnimi kationami krzemowymi  $\text{Si}^{4+}$  a anionami mocnego kwasu nadchlorowego. Krzem jednak jest jeszcze na tyle elektryczny, że udział wiązania kowalencyjnego między krzemem a tlenem jest w tym związku bardzo znaczny. Z tego powodu połączenie to w normalnych warunkach jest cieczą, a więc występuje w stanie skupienia nietypowym dla związków czysto jonowych. Nawet więc w tak ekstremalnych warunkach trudno mówić o istnieniu kationów krzemowych  $\text{Si}^{4+}$ . Jest to zrozumiałe, ponieważ dwutlenek krzemu jest mocną zasadą jonotropową.

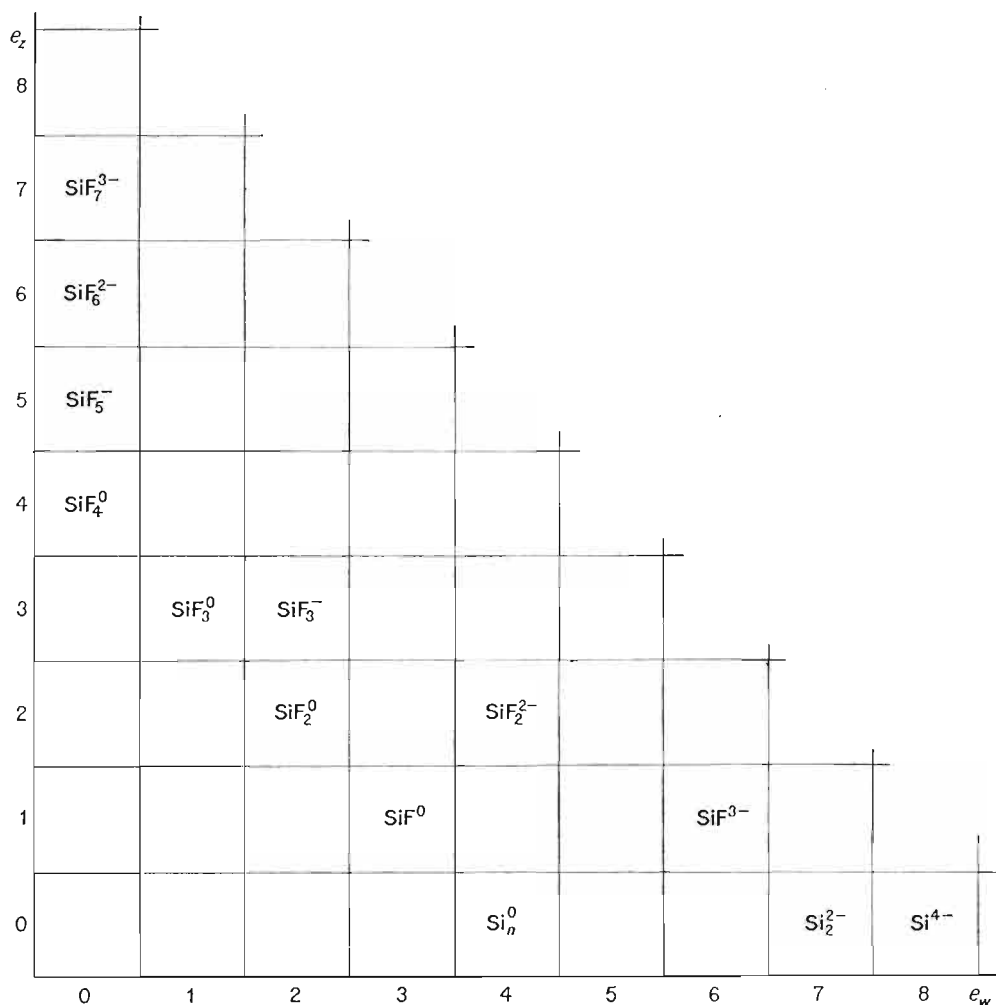
Wolny krzem reaguje bezpośrednio również z innymi pierwiastkami, np. z tlenem, siarką, azotem i węglem. Reakcje te przebiegają w podwyższonych temperaturach (reakcja z azotem dopiero w temp.  $1300^\circ\text{C}$ ):



Klasyfikacja związków krzemu z fluorem, azotem i węglem jest przedstawiona na rys. 3.38, 3.39 i 3.40.

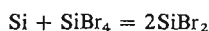
Związki krzemu na niższych stopniach utlenienia, leżące w linii  $e_z + e_w = 4$ , do których należy tlenek  $\text{SiO}$ , są otrzymywane — jak to łatwo przewidzieć — w reakcji synproporcjonacji. Sublimując w wysokiej próżni starannie sproszkowany krzem i sproszkowany kwarc, można uzyskać tlenek krzemu w reakcji:



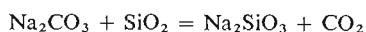
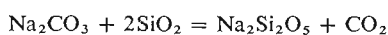


Rys. 3.38. Fluorowe drobiny krzemu

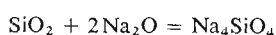
Podobnie przebiega reakcja między czterobromkiem krzemu a krzemem:



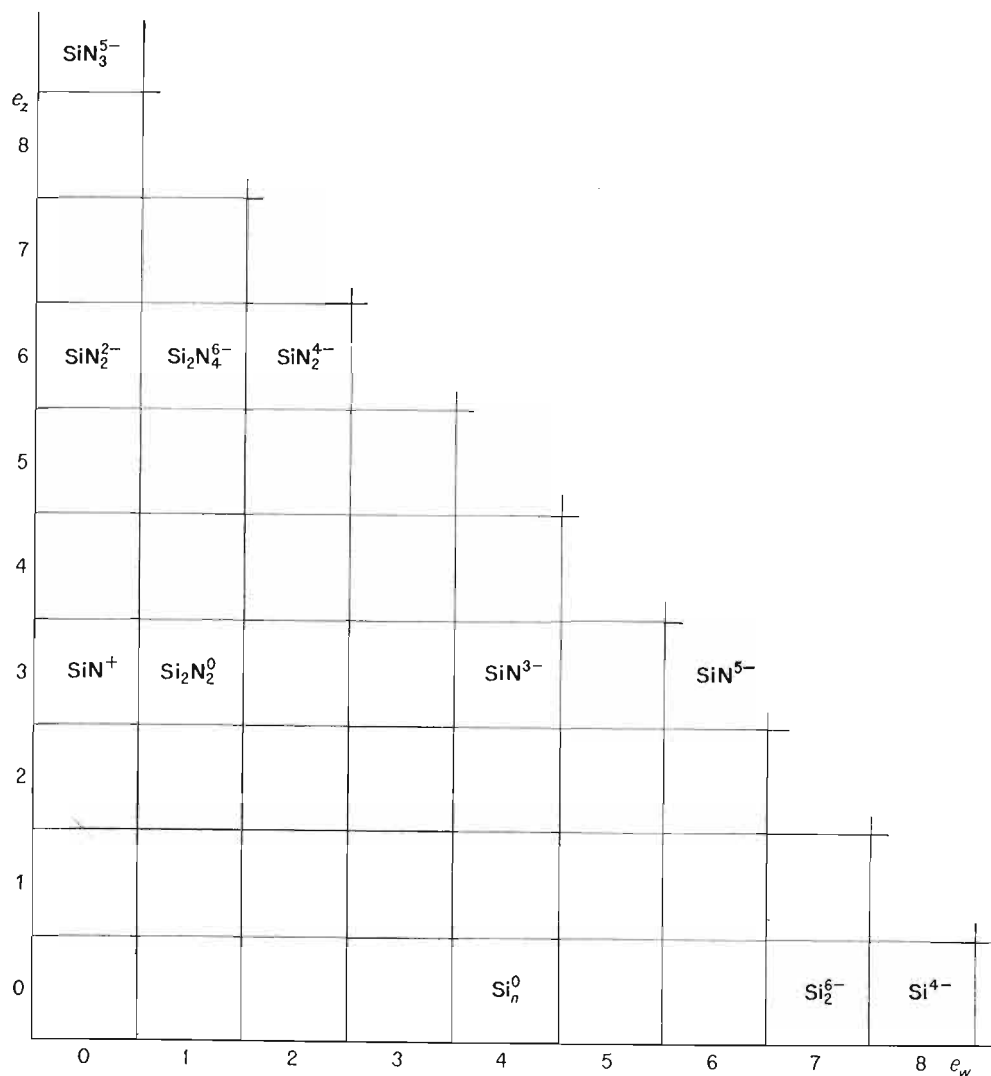
Znacznie trudniej sterować reakcjami, które prowadzą od związku do związku w zakresie połączeń krzemu na najwyższym stopniu utlenienia. Dość dobrze opanowano procesy anionizacji dwutlenku krzemu w wysokich temperaturach, prowadzonej przy udziale węglanów — dość mocnych zasad jonotropowych. W zależności od stosunków stechiometrycznych oraz warunków prowadzenia procesu można przeprowadzić krzemionkę w następujące związki:



Ortokrzemiany można otrzymać podobną metodą, łatwiej jednak w tym przypadku stapiać krzemionkę z tlenkiem sodowym:



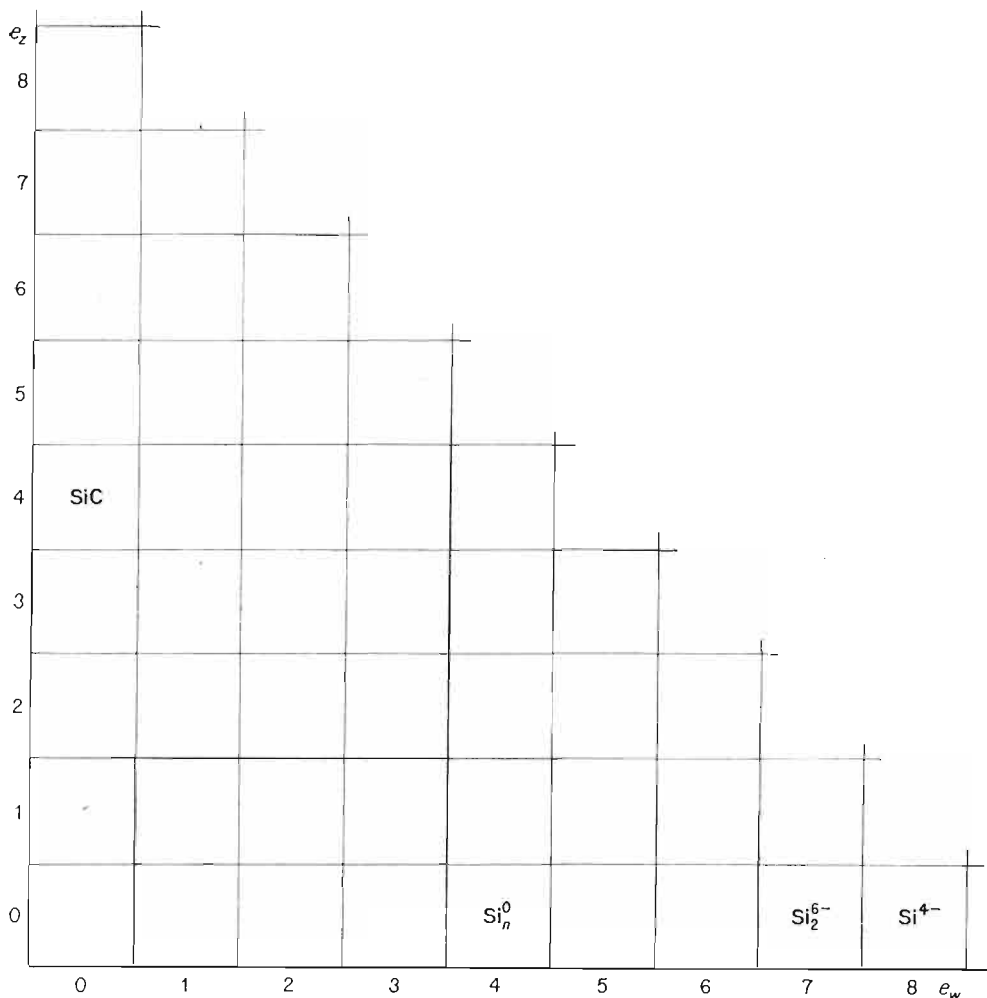
Inna metoda otrzymywania prostych drobin krzemu o  $e_w = 0$  polega na prowadzeniu analogicznej do synproporcjonacji reakcji kwasowo-zasadowej. W procesie takim można np. otrzymywać aniony  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  z anionów ortokrzemianowych i metakrzemianowych:



Rys. 3.39. Azotowe drobin krzemu

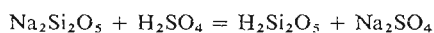
Należy się spodziewać, że działając krzemionką na ortokrzemiany w różnych warunkach temperatury i ciśnienia można w podobnej przemianie otrzymywać najróżniejsze połączenia tlenowe krzemu na +4 stopniu utlenienia tego pierwiastka.

Otrzymywanie wodorosoli i czystych kwasów jest trudniejsze ze względu na omówioną już zdolność skoordynowanych z krzemem grup wodorotlenowych do reakcji kondensacji,

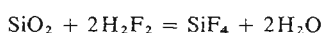


Rys. 3.40. Węglowe drobiny krzemu

w wyniku której po wydzieleniu wody powstają bardziej złożone związki. Innych trudności nie ma, gdyż — jak wspomniano — kwasy tlenowe krzemu są słabe i wystarczy w zasadzie podzielać na odpowiedni krzemian mocnym kwasem: siarkowym, solnym lub azotowym:

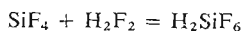


Spośród innych niż tlenowe i wodorowe drobin krzemu, na których istnienie wskazaliśmy przy okazji omawiania reaktywności wolnego krzemu, warto zwrócić uwagę na układ *fluorowych połączeń krzemu* przedstawiony na rys. 3.38. Fluor reaguje bowiem z krzemem łatwo i tworzy z tym pierwiastkiem rozmaite związki. *Czterofluorek krzemu* można uzyskać najróżniejszymi metodami, a między innymi działając fluorowodorem na tlenowe związki krzemu, co przedstawimy na przykładzie krzemionki:

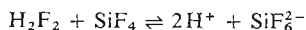




Powstały fluorrek reaguje dalej z fluorowodorem, w wyniku czego może zostać przeprowadzony w *kwask fluorokrzemowy*:



Protonowane drobiny  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  nie mogą być jednak trwałe; kwas fluorokrzemowy jest albo całkowicie zdysocjowany na jony, albo też jest mieszaniną czterofluorku i fluorowodoru. Zapewne mamy tu do czynienia z równowagą:



Przyłączenie protonów do jednoujemnych podstawników fluorkowych prowadzi bowiem do zbilansowania ich ładunku, co pociąga za sobą osłabienie wiązania z centrum koordynacji i utworzenie fluorowodoru.

Drobina  $\text{SiF}_6^{2-}$  może zatem istnieć w sposób trwały jedynie w stanie bezprotonowym w solach — *fluorokrzemianach*, powstających w wyniku zobojętnienia kwasu fluorokrzemowego. Fluorokrzemiany, np.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{BaSiF}_6$ , są typowymi solami.

Krzem tworzy również szereg interesujących połączeń z azotem, do których obok azotku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  należą: *imidek krzemu*  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , przedstawiony na rys. 3.39 w postaci rzutu bezprotonowego  $\text{SiN}_2^{2-}$ , *amidek krzemu*  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  oraz inne połączenia na niższych stopniach utlenienia.

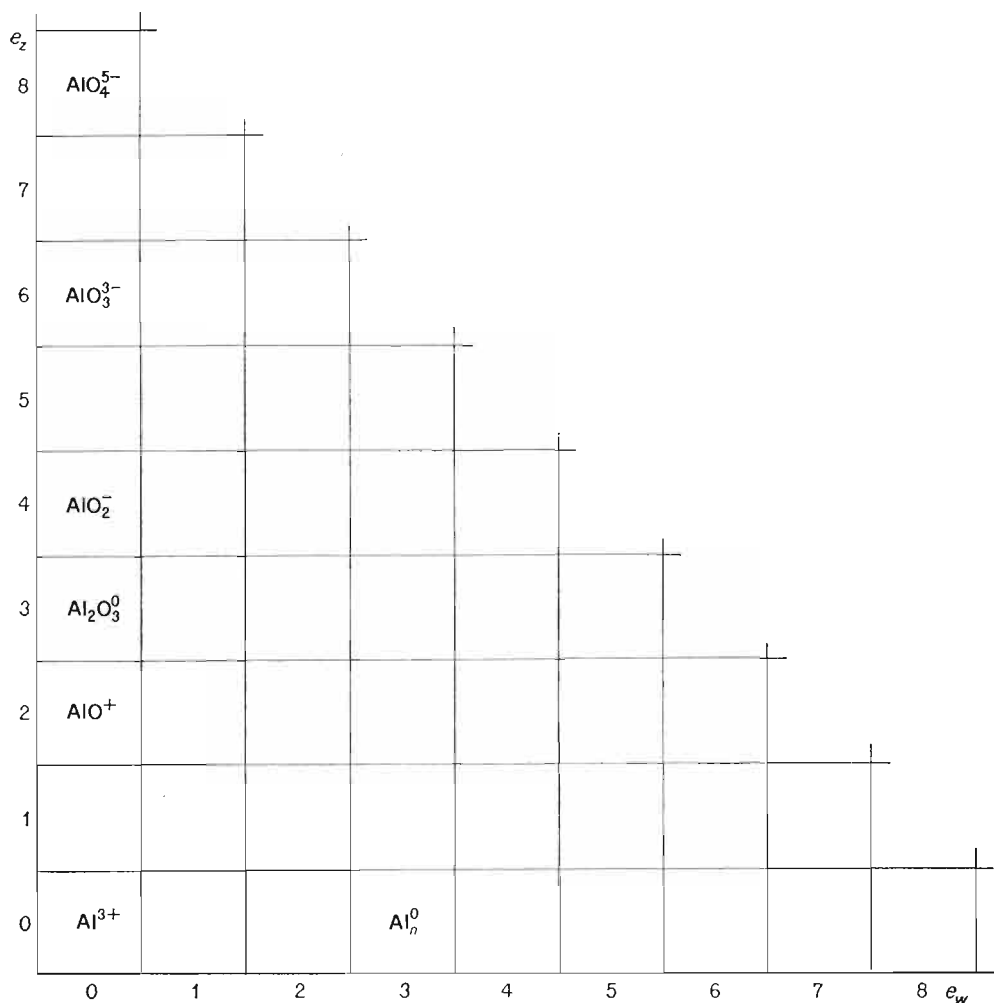
### 3.6. Glin i jego związki

*Glin* jest ostatnim pierwiastkiem drugiego okresu omawianym w tym rozdziale. Rdzeń tego pierwiastka jest obdarzony ładunkiem dodatnim i ma nieznaczną zdolność do wiązania elektronów. Powoduje to małą trwałość drobin z elektronami walencyjnymi. Nawet w stanie wolnym glin tworzy w normalnych warunkach fazę metaliczną, w której rdzenie glinu są powiązane z sobą swobodnymi elektronami gazu elektronowego.

Drobiny glinu na ujemnych stopniach utlenienia nie zostały otrzymane; jego związki z wodorem mają charakter wodorków — połączeń trójwartego glinu z jednoujemnymi anionami wodorkowymi. Obok *wodorku glinu*  $\text{AlH}_3$  znane są również podwójne wodorki typu  $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$ . Bliższe badania tych związków doprowadziły do wniosku, że aniony wodorkowe znajdują się w otoczeniu kationu glinowego i związek może być uznawany za *wodoroglinian litowy*  $\text{LiAlH}_4$ . Świadczy to o niecałkowitej polaryzacji wiązania glin-wodór i pewnym udziale wiązania kowalencyjnego.

Mimo małej zdolności do wiązania elektronów, kation glinowy  $\text{Al}^{3+}$  ma zdolność do utrzymywania podstawników fluorkowych, tlenkowych itp. w połączeniach typu  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{AlO}_3^{3-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$ , które zestawiono w tablicy klasyfikacyjnej tlenowych drobin glinu (rys. 3.41).

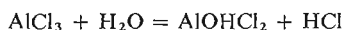
Anion  $\text{AlO}_4^{5-}$ , mający — podobnie jak i aniony innych pierwiastków w tym okresie — budowę tetraedryczną, w stanie bezprotonowym nie jest znany. Dołączenie czterech protonów prowadzi do tzw. *anionu ortoglinianowego*  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , którego ładunek nie może zostać zrównoważony dołączeniem dalszych protonów. W tej sytuacji aniony ortoglinianowe są znane jedynie w układach typu soli — *ortoglinianów*, np.  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ .



Rys. 3.41. Tlenowe drobinny glinu

Aniony  $\text{AlO}_3^{3-}$  nie występują w postaci monomerycznej, co potwierdza ogólne reguły strukturalne drobin pierwiastków omawianego okresu, przedstawione w poprzednich paragrafach.

U glinu pojawia się natomiast zdolność do tworzenia drobin-rdzeni  $\text{Al}^{3+}$ , co wynika z ich niskiego ładunku i małej elektroujemności pierwiastka. *Kationy glinowe* występują w wielu połączeniach o charakterze soli z najróżniejszymi przeciwjonami, jak np.:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlPO}_4$  i inne. Sole te mogą być traktowane jako pochodne słabej zasady Arrheniusa, jaką jest *wodorotlenek glinowy*  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . W roztworach wodnych ulegają zatem hydrolizie, będącej skutkiem zdolności kationów glinowych do wiązania anionów wodorotlenkowych pochodzących z autodysocjacji wody. Hydroliza ta nie jest jednak zbyt daleko posunięta:

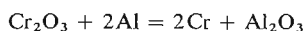
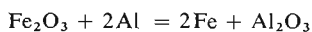


Interesującymi związkami glinu są *sole podwójne*, zwane *alunami*. Należą one do złożonych połączeń heterodrobinowych, w skład których obok kationów glinowych oraz jo-

nów jednododatnich innych metali jako przeciwjony wchodzi drobiny  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz określona liczba drobin wody. Przykładem alunu może być popularny alun glinowo-potasowy  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

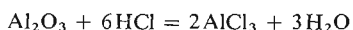
Porównując tablice klasyfikacyjne tlenowych drobin pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego stwierdzimy, iż w miarę zmniejszania się elektroujemności obsadzenie pól klasyfikacyjnych zmienia się w sposób prawidłowy poczynając od prawego pola (neon), a kończąc na polu opisanym liczbami  $e_z = 0$  i  $e_w = 0$  — w glinie.

Glin w stanie wolnym tworzy w normalnych warunkach ciało stałe o charakterze mocnego reduktora. Glin metaliczny reaguje z tlenem w silnie egzotermicznym procesie, a trwałość w warunkach atmosferycznych zawdzięcza *pasywacji* — powierzchnia glinu szybko pokrywa się szczelną, niewidoczną gołym okiem warstwą tlenku glinowego, która chroni wewnątrz metalu przed dalszą reakcją. Omawiane silne cechy redukujące wolnego glinu ujawniają się w wielu reakcjach prowadzonych w wysokich temperaturach. Glin metaliczny redukuje trójtlenek żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , trójtlenek chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i inne tlenki pierwiastków przejściowych z utworzeniem trójtlenku glinu:

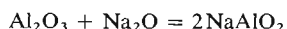


Proces ten jednak musi być zapoczątkowany przez doprowadzenie części mieszaniny stałych substratów do odpowiednio wysokiej temperatury, po czym przebiega on już kosztem wydzielającego się ciepła. W wyniku reakcji otrzymuje się metale w stanie stopionym.

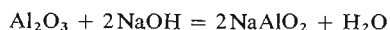
Niski stopień utlenienia glinu w *trójtlenku glinu*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 3.41) sprawia, iż połączenie to reaguje zarówno z kwasami tworząc *sole glinowe*, w których występuje kation  $\text{Al}^{3+}$ , jak i z zasadami tworząc *gliniany*, w których najczęściej występują aniony  $\text{AlO}_2^-$ :



Reakcja ta nie przebiega jednak łatwo i nawet po długim czasie działania kwasem na trójtlenek glinu nie można zauważyć nagromadzenia się większych ilości produktów reakcji. Dużo łatwiej reaguje trójtlenek glinu z zasadami, zwłaszcza w stanie stopionym:



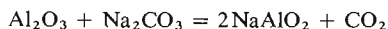
Podobnie przebiega reakcja z wodorotlenkiem sodowym. W wyniku procesu, prowadzonego w wysokiej temperaturze, obok glinianu wydziela się woda:



Funkcję zasady w reakcjach przebiegających w fazie stopionej mogą również pełnić węglany litowców i berylowców, rozkładające się w temperaturze reakcji na dwutlenek węgla i zasadowy tlenek pierwiastka metalicznego:

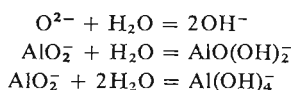


W wyniku tego trójtlenek glinu reaguje z węglanami w następujący sposób:

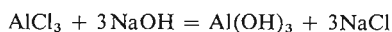


W zależności od stosunków stechiometrycznych można otrzymać w powyższych reakcjach zarówno *metagliniany* — sole anionu  $\text{AlO}_2^-$ , jak i gliniany z większą zawartością anionów tlenkowych, w których występują aniony  $\text{AlO}_3^{3-}$ . Wiązanie między kationami

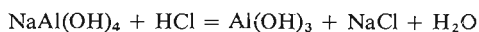
glinowymi a anionami tlenkowymi w glinianach jest silnie spolaryzowane w kierunku podstawników tlenkowych, dzięki czemu stosunkowo łatwo przebiega zamiana podstawników tlenkowych na wodorotlenkowe pod wpływem wody:



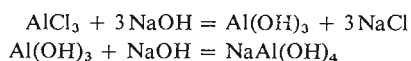
Bezpośrednie otrzymanie wodorotlenku glinowego  $\text{Al}(\text{OH})_3$  z tlenku glinu jest jednak niemożliwe, nie reaguje on bowiem z wodą, podobnie zresztą jak wiele innych tlenków pierwiastków metalicznych o niezbyt małej elektroujemności. Aby otrzymać wodorotlenek glinowy należy albo działać na sole glinowe zasadami w roztworze wodnym:



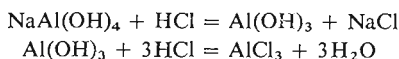
albo też działać kwasami na gliniany, również w roztworach wodnych:



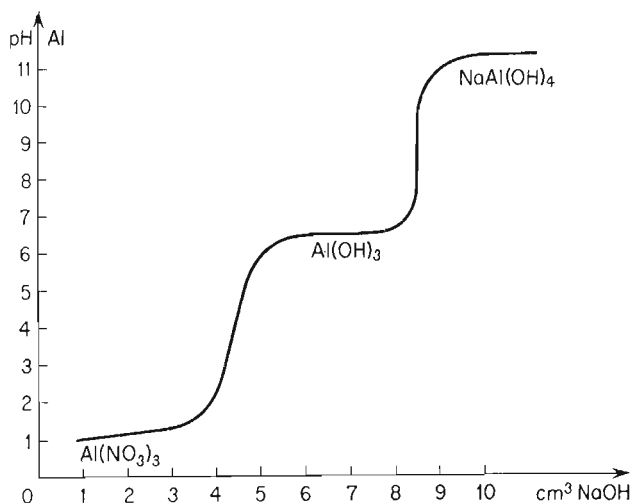
Działając zasadą Arrheniusa w roztworze wodnym na sól glinową, można przejść kolejno do wodorotlenku glinowego, a następnie do glinianu:



Działając zaś kwasem na glinian, możemy przeprowadzić go w sól glinową:



Przebieg tej reakcji może być śledzony pehametrycznie. W tym celu do roztworu soli glinowej dodaje się porcjami zasadę sodową i mierzy zmiany pH. Pierwsze przebiegnięcie



Rys. 3.42. Miareczkowanie pehametryczne azotanu glinowego

krzywej (rys. 3.42) odpowiada początkowi strącania się wodorotlenku glinowego, co, jak wynika z wykresu, następuje już w środowisku kwaśnym. Następujący po raptownym wzroście pH płaski odcinek krzywej odpowiada stabilności wodorotlenku, następny raptowny skok pH jest związany z tworzeniem się glinianu.

Wodorotlenek glinowy w odróżnieniu od tlenku glinowego reaguje łatwo zarówno z kwasami jak i z zasadami. W reakcji z kwasami zachowuje się on jak zasada Arrheniusa, w reakcji z zasadami natomiast jak kwas jonotropowy. Wiele innych wodorotlenków amfoterycznych reaguje w roztworach wodnych w ten właśnie sposób.

Przez odwodnienie wodorotlenku glinowego, następujące w czasie jego ogrzewania w temperaturach poniżej 1000°C, otrzymuje się *metawodorotlenek*:



Dopiero powyżej temp. 1000°C następuje reakcja, w wyniku której otrzymuje się *tlenek glinowy*:

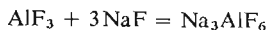


Związki glinu na +3 stopniu utlenienia są trwałe i nie wykazują cech utleniaczy. Jest to zrozumiałe między innymi dlatego, że glin w stanie wolnym jest mocnym reduktorem, elektroujemność bowiem tego pierwiastka jest mała.

Glin, jako pierwiastek o niewielkiej elektroujemności, tworzy oprócz połączeń z tlenem związki z innymi silnie elektroujemnymi pierwiastkami, np. z fluorem, w których występuje jako centrum koordynacji. Do bardziej znanych związków glinu z *fluorem* należą: *fluorek glinu*  $\text{AlF}_3$  oraz *fluorogliniany* — połączenia z większą liczbą podstawników fluorkowych, powstające w wyniku działania na fluorek glinowy fluorkami, przede wszystkim w stanie stopionym:



Najlepiej poznane są jednak połączenia sześciopodstawnikowe:



*Anion sześciofluoroglinianowy*  $\text{AlF}_6^{3-}$  ma budowę oktaedryczną — aniony fluorkowe są rozmieszczone względem rdzenia glinu tak, jak wierzchołki ośmiościanu foremnego względem środka tej figury. Ośmiościenne otoczenie rdzenia glinowego występuje również i w pozostałych wspomnianych fluoroglinianach o mniejszej liczbie podstawników przypadających na jeden rdzeń glinu. Sytuacja taka jest możliwa dzięki komplikacji struktury polegającej na tworzeniu się makrodrobin, w których utrzymywane są wspólne dla kilku rdzeni glinu podstawniki fluorkowe. Tak więc nie istnieją monomeryczne aniony  $\text{AlF}_4^-$  i  $\text{AlF}_5^{2-}$ .

Glin łączy się bezpośrednio również z azotem, tworząc azotek glinowy  $\text{AlN}$ , oraz z węglem, tworząc węgiel glinowy  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Obydwa związki otrzymuje się w wysokich temperaturach.

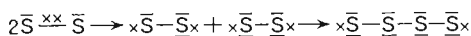
### 3.7. Polimeryzacja i polikondensacja drobin prostych

Szczególną zdolność do tworzenia rozmaitych bardziej złożonych struktur mają drobin pierwiastków należących do drugiego i trzeciego okresu rdzeniowego układu okresowego, których  $e_z + e_w = 6$ . Drobin pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego o  $e_z + e_w = 6$  są trwałe wskutek istnienia, obok wiązań pojedynczych, wiązania podwójnego, dzięki czemu wszystkie orbitale *sp* pierwiastka centralnego są symetrycznie otoczone elektronami. W okresie drugim i trzecim wiązania wielokrotne nie powstają, bądź też nie są

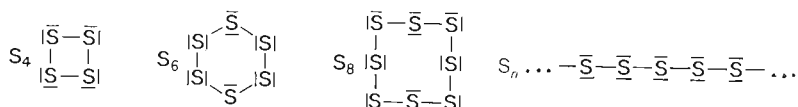
trwałe, co powoduje komplikacje struktury. Porównajmy dla przykładu drobinę  $O_2$  i  $S_2$ . Jak wiadomo, dwurdzeniowa drobina *tlenu* jest trwała dzięki istnieniu podwójnego wiązania:



Analogiczna drobina *siarki* jest trwała tylko w wyższych temperaturach. W temperaturach niższych ruchliwość elektronów wiązania podwójnego sprzyja tworzeniu różnych, bardziej złożonych drobin:

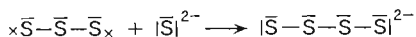


Istnienie wielu odmian alotropowych siarki i selenu bynajmniej nie jest przypadkiem, a wynika z faktu, iż w wolnej siarce czy wolnym selenie na jeden rdzeń pierwiastka przypada 6 elektronów walencyjnych. W istniejących odmianach strukturalnych wolnej siarki stwierdzono obecność zarówno drobin pierścieniowych jak i łańcuchowych o następującej budowie:

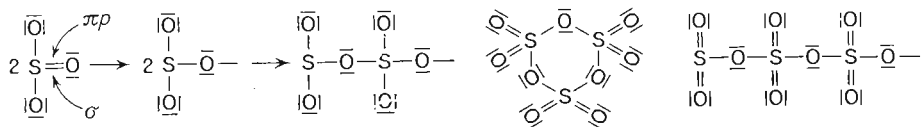


Bardziej trwałymi są drobin pierścieniowe, w których nie występują elektrony niesparowane. Drobin łańcuchowe należą niewątpliwie do mniej trwałych i istnieją w odmianach ciekłych siarki.

Ustabilizowanie struktury łańcuchowej jest w zasadzie możliwe przez dołączenie anionu siarczowego  $S^{2-}$ . Tego rodzaju proces ma miejsce podczas rozpuszczania siarki w siarczках. Dzięki przyłączeniu anionu siarczowego struktura elektronowa drobin łańcuchowej siarki ulega stabilizacji:

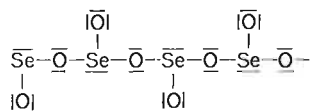


Okazuje się, że opisana tu tendencja do tworzenia drobin bardziej złożonych pojawia się nie tylko wtedy, gdy na jeden rdzeń drobin przypada sześć elektronów, ale również i wtedy, gdy na jeden rdzeń przypada sześć ładunków ujemnych w postaci podstawników koordynacji, takich jak aniony tlenkowe. Rozpatrzmy to na przykładzie *trójtlenku siarki*. Związek ten, podobnie jak wolna siarka, odznacza się różnorodnością strukturalną. Stwierdzono ponad wszelką wątpliwość, że trwałymi odmianami, oprócz drobin monomerycznych  $SO_3$  (trwałych w fazie gazowej), są w niższych temperaturach drobin pierścieniowe i łańcuchowe:

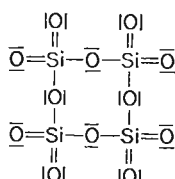
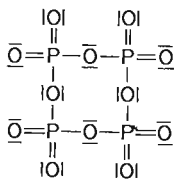
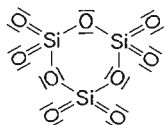
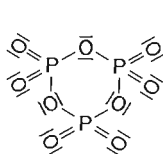


(W schemacie wskazującym mechanizm polimeryzacji nie uwzględniono wiązań podwójnych typu  $\sigma\pi d$  występujących między tlenem a siarką).

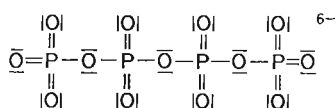
W przypadku mieszanego otoczenia koordynacyjnego elektronowo-podstawnikowego, przy którym spełniony jest warunek  $e_z + e_w = 6$ , zdolność do tworzenia omawianych struktur złożonych jest nieco mniejsza. *Dwutlenek siarki* — jak się wydaje — jest w fazie gazowej monomerem, a po skropleniu tworzy ciecz o budowie cząsteczkowej, która po odpowiednim ochłodzeniu przechodzi w ciało stałe, również o budowie cząsteczkowej. Nie udało się do tej pory stwierdzić, by w ciekłym lub stałym dwutlenku siarki istniały spolimeryzowane drobin  $\text{SO}_2$ . Udało się natomiast wykazać, że stały dwutlenek selenu (pierwiastek trzeciego okresu rdzeniowego o identycznym z siarką ładunku rdzenia) jest zbudowany z drobin łańcuchowych:



Można więc stwierdzić ogólnie, że drobin tlenowe pierwiastków głównych drugiego i trzeciego okresu rdzeniowego, leżące w klasyfikacji w linii  $e_z + e_w = 6$ , odznaczają się zdolnością do tworzenia bardziej złożonych, trwałych drobin pierścieniowych oraz drobin łańcuchowych o charakterze rodników, które mogą być stabilizowane przez połączenie drobin prostej o zamkniętej budowie elektronowej. Przedstawiona tu ogólna zasada znajduje pełne potwierdzenie w chemii tlenowych drobin fosforu i krzemu, leżących w linii  $e_z + e_w = 6$ , a szczególnie drobin złożonych powstałych z drobin typu  $\text{AO}_3$  opisanych przez  $e_w = 0, e_z = 6$ . Jako przykład można podać pierścieniowe metafosforany i pierścieniowe metakrzemiany:

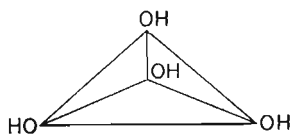


Różnorodność struktur tlenowych drobin *fosforu* i zwłaszcza *krzemu* jest znacznie większa niż tlenowych drobin siarki. Wynika to ze zwiększającej się zdolności do kondensacji kwasów w szeregu  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_4\text{SiO}_4$ . W wyniku tej kondensacji otrzymuje się najróżnorodniejsze połączenia tlenowe. W przypadku połączeń fosforu różnorodność ta nie jest jeszcze tak znaczna, a powstające w wyniku kondensacji kwasu ortofosforowego struktury mogą być traktowane jako liniowo spolimeryzowany metafosforan stabilizowany anionem ortofosforanowym, podobnie jak w wielosiarczках, gdzie wbudowanie jednego anionu siarczowego stabilizuje łańcuch siarki. Przykładem tego rodzaju struktur może być złożony fosforan łańcuchowy:

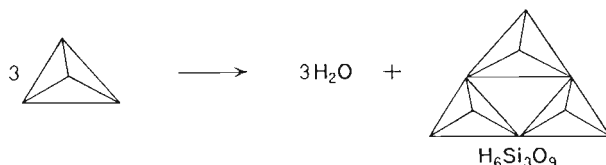


Dużo większą zdolność do polikondensacji ma krzem.

Słaby kwas ortokrzemowy  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  o strukturze tetraedrycznej:

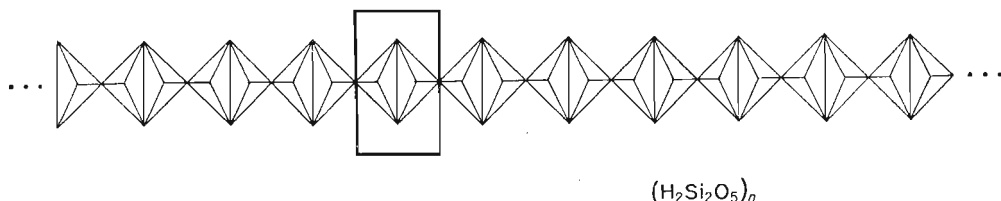
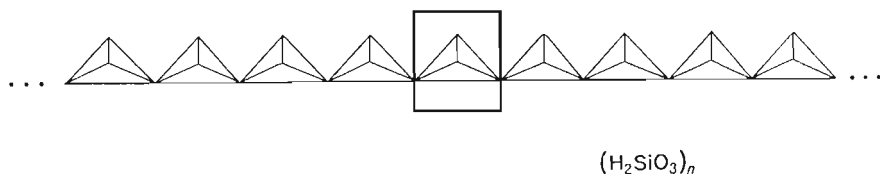
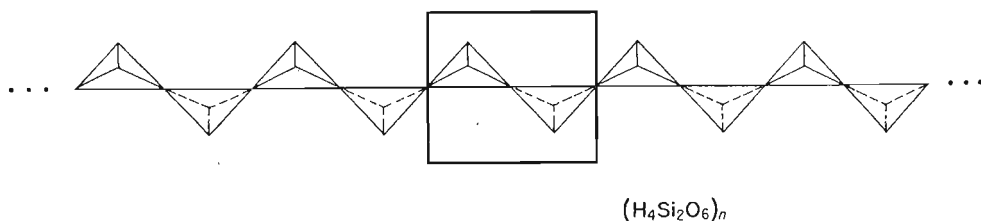


może kondensować w najrozmaitszy sposób, tworząc szereg złożonych kwasów, zarówno pierścieniowych jak i łańcuchowych, z których wywodzą się licznie występujące w przyrodzie sole — *krzemiany*. Skondensowane z sobą 3 cząsteczki kwasu ortokrzemowego tworzą związek o budowie pierścieniowej, zwany *kwasem trójkrzemowym*, który jest analogiem pierścieniowych metafosforanów i pierścieniowego trójtlenku siarki:



Przykładem występującego w przyrodzie *trójkrzemianu* może być *benitoit*  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ . Poza pierścieniowym *kwasem czterokrzemowym*  $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$  znane są również sole *kwasu sześciokrzemowego*, np. występujący w przyrodzie minerał o nazwie *beryl*  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ .

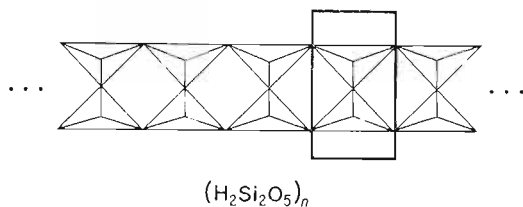
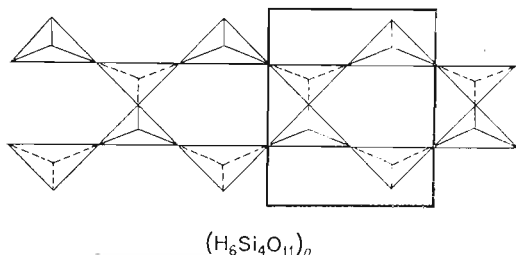
Prócz tych przykładowo podanych kwasów krzemowych o małych drobinach należy wymienić kwasy krzemowe o wielkich drobinach, osiągających wymiary cząstek koloidalnych; również i te kwasy można otrzymać przez kondensację kwasu ortokrzemowego. Wśród tych kwasów wielkocząsteczkowych należy wyróżnić kwasy o budowie łańcuchowej, wstęgowej i warstwowej. Spośród kwasów *łańcuchowych* podamy tutaj schematycznie budowę trzech kwasów, które można otrzymać drogą kondensacji:





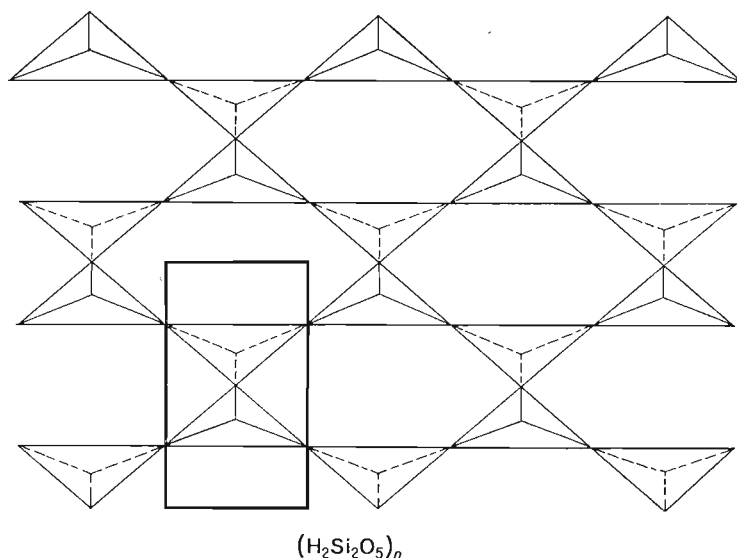
Chcąc przedstawić wzór chemiczny takiego kwasu, musimy zastanowić się nad tym, jaki jest wzór najmniejszego elementu, przez którego wielokrotne powtórzenie da się odtworzyć całą cząstkę. Strukturę pierwszego z tych kwasów można odtworzyć przez wielokrotne powtórzenie (w przestrzeni) dwóch tetraedrów. W skład tych dwóch tetraedrów wchodzi dwa rdzenie krzemu, cztery grupy wodorotlenowe, jeden anion tlenkowy i dwie „połówki” tlenu (tj. anion tlenkowy należący równocześnie do obu sąsiednich tetraedrów, znajdujący się w ich wspólnym narożu). Wzór tego kwasu można zatem zapisać następująco:  $(H_4Si_2O_6)_n$ . Struktura drugiego z przedstawionych kwasów może być odtworzona przez powtórzenie pojedynczego czworościanu o składzie  $H_2SiO_3$ , a trzeciego — przez powtórzenie dwóch czworościanów o wzorze  $H_2Si_2O_5$ . Sole dwóch pierwszych wymienionych kwasów występują w przyrodzie i są znane jako minerały o budowie łańcuchowej, np. *enstatyt*  $(MgSiO_3)_n$ , *diopsyd*  $(CaMgSi_2O_6)_n$ .

Związki dwóch cząsteczek łańcuchowych przedstawionych trzech kwasów stanowią złożone drobiny o budowie *wstęgowej*. Budowa takich kwasów, powstałych z  $(H_4Si_2O_6)_n$  i z  $(H_2SiO_3)_n$ , jest następująca:



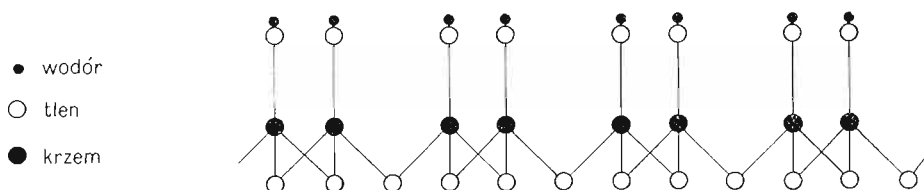
Kondensacja kwasu łańcuchowego o wzorze  $(H_2Si_2O_5)_n$  prowadzi bezpośrednio do otrzymania krzemionki  $(SiO_2)_n$ , reakcji kondensacji ulegają bowiem ostatnie grupy OH, a zatem powstała w ten sposób drobina wstęgowa jest związkiem krzemu (na +4 stopniu utlenienia) z tlenem. Łatwo wykazać, że wzory podanych kwasów wstęgowych można przedstawić sumarycznie jako:  $(H_6Si_4O_{11})_n$  i  $(H_2Si_2O_5)_n$ . Znane są krzemiany wstęgowe będące solami tych kwasów.

Dalsza kondensacja kwasu wstęgowego  $(H_2Si_2O_5)_n$  również prowadzi do otrzymania dwutlenku krzemu, natomiast kondensacja cząsteczek wstęgowych o wzorze  $(H_6Si_4O_{11})_n$  daje w wyniku drobinę kwasu krzemowego o budowie warstwowej:

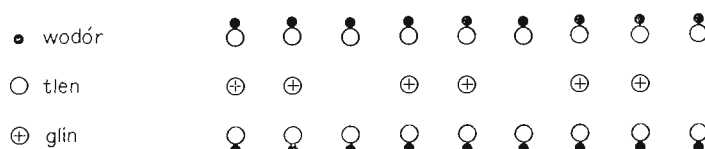


Wiele minerałów występujących w przyrodzie jest solami warstwowego kwasu krzemowego o wzorze  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . Kondensacja kwasu warstwowego prowadzi również do otrzymania krzemionki, gdyż w reakcji kondensacji biorą udział ostatnie grupy OH.

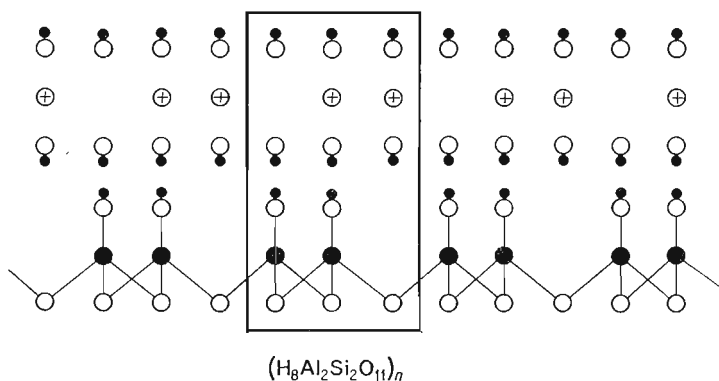
Kwasy krzemowe wykazują zdolność do kondensacji nie tylko z sobą, ale również z innymi wodorotlenkami, np. z wodorotlenkiem glinu, magnezu lub żelaza. Szczególnie ważnymi związkami, które występują powszechnie w przyrodzie jako składniki gliny, są: haloizyt, kaolinit i montmorylonit. Wzory ich można wyprowadzić rozpatrując kondensację kwasu łańcuchowego  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . Na podstawie schematycznego wzoru tetraedrycznego łatwo można przedstawić rzeczywistą strukturę tego kwasu:



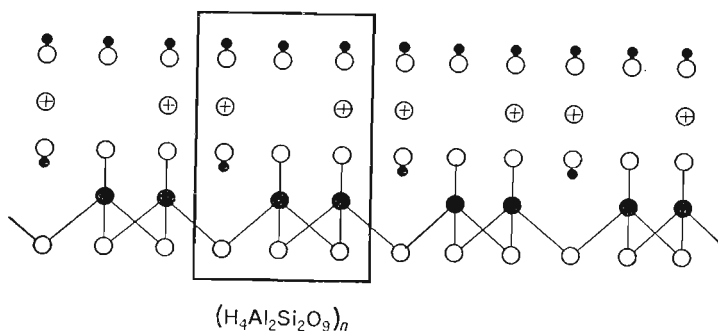
Ugrupowania tlenowo-glinowe w glinokrzemianach wywodzą się jak gdyby z  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o następującej strukturze:



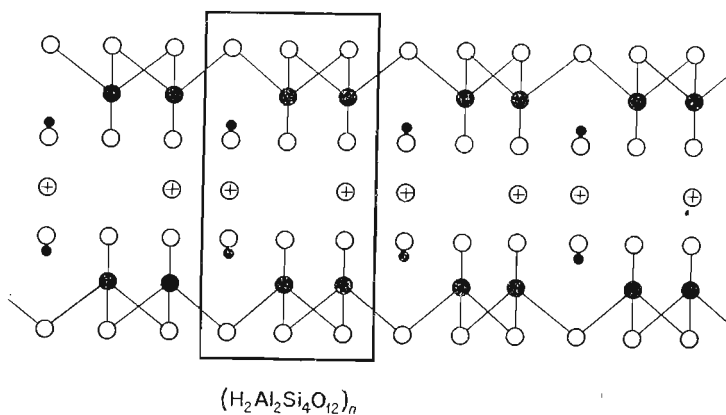
*Haloizyt* jest nieskondensowanym glinokrzemianem o budowie:



Zgodnie z przedstawionymi wyżej zasadami, wzór haloizytu można przedstawić jako  $(\text{H}_8\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11})_n$ . *Kaolinit* jest skondensowanym haloizytem o wzorze  $(\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9)_n$ :



Przeprowadzenie „dwustronnej” kondensacji prowadzi do *montmorylonitu*, minerału o wzorze  $(\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_n$ :

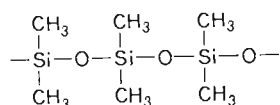


*Żelazokrzemiany*, pochodzące z kondensacji kwasu krzemowego z wodorotlenkiem żelazowym  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mają struktury identyczne ze strukturami omówionych glinokrzemianów.

Do bardzo ważnych związków występujących w przyrodzie należą również *magnezo-krzemiany*, powstałe w wyniku kondensacji wodorotlenku magnezowego  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  z kwasem krzemowym, np. *serpentyń*  $(\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9)_n$ , będący analogiem kaolinitu, oraz *talk*  $(\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12})_n$ , analogiczny do montmorylonitu.

Poza olbrzymią różnorodnością związków będących pochodnymi kwasu ortokrzemowego, których przykłady omówiono, krzem tworzy również szereg bardziej złożonych drobin z wodorem. Związki te noszą ogólną nazwę *silanów* i budową swoją przypominają węglowodory. Krzem występuje w nich na ujemnych stopniach utlenienia.

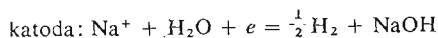
Do ważnych, bardziej złożonych związków należą również *silikony*, tj. związki, w których grupy OH w skondensowanych kwasach krzemowych są zastąpione rodnikami alkilowymi albo arylowymi:



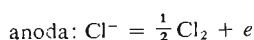
## B. Metody eksperymentalne

### 3.8. Preparatyka pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego i ich związków

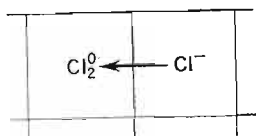
**Chlor.** Wolny chlor otrzymuje się z występujących w przyrodzie chlorków dwiema w zasadzie metodami: albo przez działanie utleniaczem na chlorki (najczęściej  $\text{MnO}_2$  w środowisku kwaśnym), albo przez elektrolizę. W procesie tym na katodzie wydziela się wodór i tworzy wodorotlenek sodowy:



na anodzie natomiast tworzy się chlor:



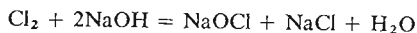
Chemiczne i elektrochemiczne otrzymywanie wolnego chloru z chlorków ujmuje rys. 3.43. Reakcję prowadzi się w specjalnym elektrolizerze, wykonanym z blachy żelaznej. Katodę



Rys. 3.43

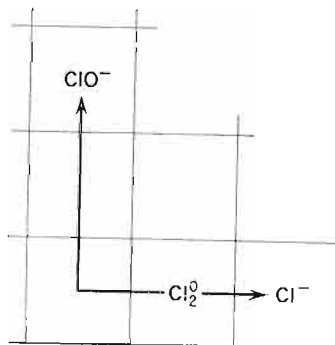
stanowi metaliczne żelazo, anodę zaś pręt grafitowy umieszczony w osłonie dziurkowanej, ograniczającej bezpośrednie mieszanie się elektrolitu. W wyniku elektrolizy prowadzonej pod napięciem 6 V i przy gęstości prądu nie przekraczającej  $0,1 \text{ A/cm}^2$  otrzymuje się trzy produkty: wolny chlor, wolny wodór i roztwór wodorotlenku sodowego, zawierający pewną ilość nie przereagowanego chlorku sodowego.

**Podchloryn sodowy.** Podchloryny otrzymuje się najprościej z wolnego chloru przez dysproporcjonację w środowisku zasadowym (rys. 3.44). W celu otrzymania podchlorynu sodowego wysyca się chlorem wodny roztwór zasady sodowej. Przebiega wówczas reakcja:



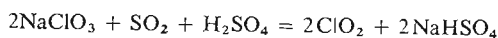
Aby prowadzić nasycanie chlorem w możliwie niskiej temperaturze, do kolby z 50%-owym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego dodaje się lodu i przez rurkę zakończoną

Rys. 3.44



szkłem porowatym wysyca mieszaninę chlorem. Roztwór podchlorynu sodowego zawiera w tym przypadku wynikającą z równania stechiometrycznego ilość chlorku sodowego.

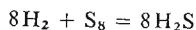
**Dwutlenek chloru.** Aby otrzymać dwutlenek chloru, najlepiej podziać na chloran reduktorem w środowisku kwaśnym. Przykładem tego rodzaju procesu może być reakcja otrzymywania dwutlenku chloru przez działanie na chloran sodowy dwutlenkiem siarki i kwasem siarkowym:



Reakcja przebiega niewątpliwie w kilku etapach, jak to wskazano na rys. 3.45. W pierwszym etapie w wyniku oddziaływania z kwasem siarkowym otrzymuje się kwas chlorowy; równolegle przebiegającym procesem jest zapewne powstawanie anionu wodorosiarczynowego, który w reakcji z kwasem chlorowym daje w wyniku kwas chlorawy i anion wodorosiarczanowy. Kwas chlorawy i chlorowy synproporcjonują z utworzeniem  $\text{ClO}_2$ .

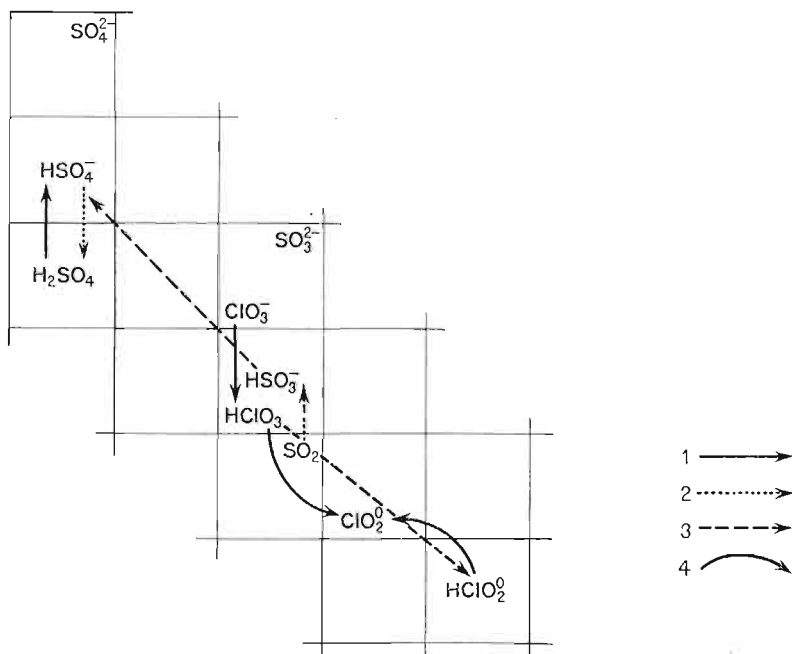
Proces prowadzi się w kolbie trójszyjnej, w której umieszcza się roztwór wodny chloranu sodowego, a następnie powoli z wkraplacza dodaje stężony kwas siarkowy, energicznie chłodząc kolbę wodą. Następnie kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej i przepuszcza przez nią strumień rozcieńczonego azotem dwutlenku siarki. W rezultacie otrzymuje się dwutlenek chloru rozcieńczony azotem, który zapobiega w znacznej mierze jego wybuchowemu rozkładowi.

**Siarkowodor.** Otrzymanie wolnego siarkowodoru o znacznej czystości napotyka na pewne trudności. Uzyskuje się ten związek w drodze bezpośredniej syntezy z wodoru i siarki. Proces charakteryzuje rys. 3.46. Reakcja przebiega według schematu:

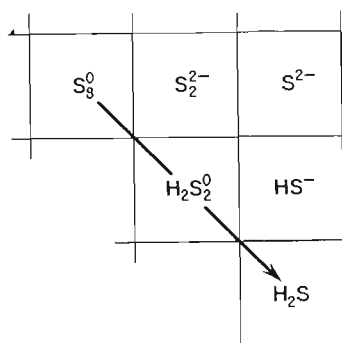


niezbędny jednak jest w tym celu katalizator w postaci pumeksu. Mieszaninę wodoru i siarki sporządza się przepuszczając gazowy wodór nad stopioną siarką w kolbie. Mieszanina

gazów wchodzi do pieca kontaktowego, wypełnionego pumeksem, o temp. 600°C. Otrzymany siarkowodor przepuszcza się przez płuczki z wodą, a następnie przez kolumnę wypełnioną watą szklaną.

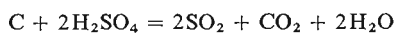


Rys. 3.45



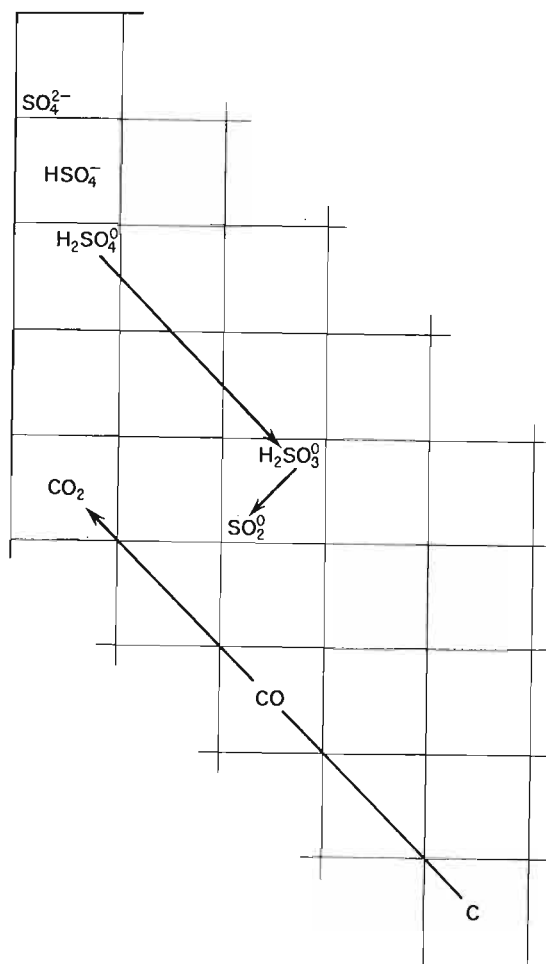
Rys. 3.46

**Dwutlenek siarki.** Jest on często stosowanym reagentem i można go otrzymać w mieszaninie z dwutlenkiem węgla, który nie przeszkadza w wielu reakcjach, w bardzo prosty sposób — działając węglem na kwas siarkowy według schematu przedstawionego na rys. 3.47. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

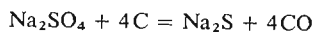


Proces przeprowadza się w kolbie destylacyjnej, w której ogrzewa się mieszaninę węgla oraz stężonego kwasu siarkowego.

Rys. 3.47



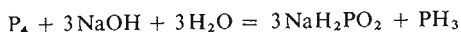
**Siarczek sodowy.** Otrzymywanie siarczku sodowego polega na redukcji węglem anionu siarczanowego (rys. 3.48). Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



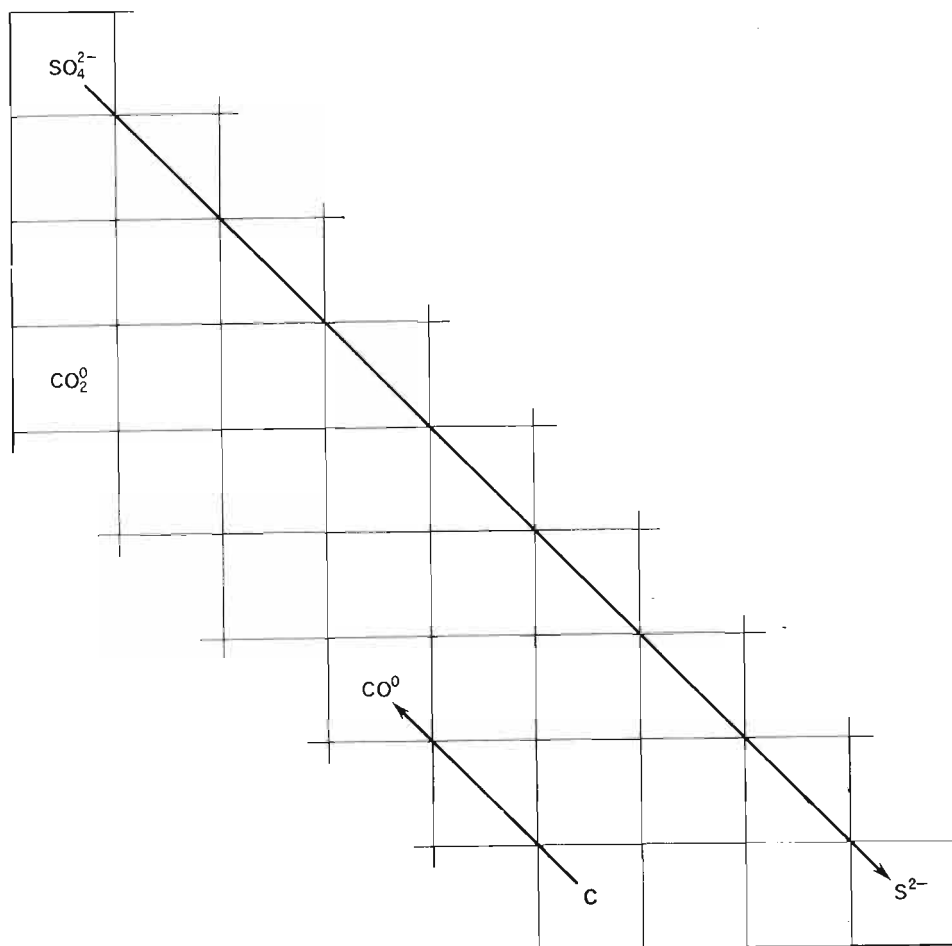
Przeprowadza się ją w tyglu szamotowym, w którym umieszcza się mieszaninę bezwodnego, starannie rozdrobnionego siarczanu sodowego i węgla drzewnego. Tygiel ogrzewa się w piecu muflowym do temp.  $800^\circ\text{C}$ . Po ukończeniu wydzielania się ze stopu tlenku węgla i zaniku reakcji na siarczany (roztwór wodny stopu po dodaniu chlorku barowego nie mętnieje) stop wylewa się na płytę żelazną, kruszy na kawałki i wygotowuje z gorącą wodą. Po odsączeniu przesącz zagęszcza się do krystalizacji, którą prowadzi się chłodząc krystalizator lodem.

**Fosforiak.** Mieszaninę fosforowodorów, zawierającą głównie fosforiak  $\text{PH}_3$ , można otrzymać w drodze złożonej dysproporcjonacji wolnego fosforu, przebiegającej w środowisku zasadowym. Produkty przekształcenia się drobin  $\text{P}_4$  pod wpływem wodorotlenku sodowego przedstawiono na rys. 3.49. Reakcja powstawania  $\text{PH}_3$  przebiega według

następującego równania stechiometrycznego:



Ponieważ niższe fosforowodory, np.  $\text{P}_2\text{H}_4$ , ulegają na powietrzu samozapaleniu, reakcję prowadzi się w atmosferze  $\text{CO}_2$ .



Rys. 3.48

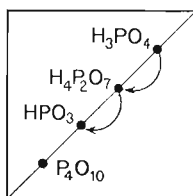
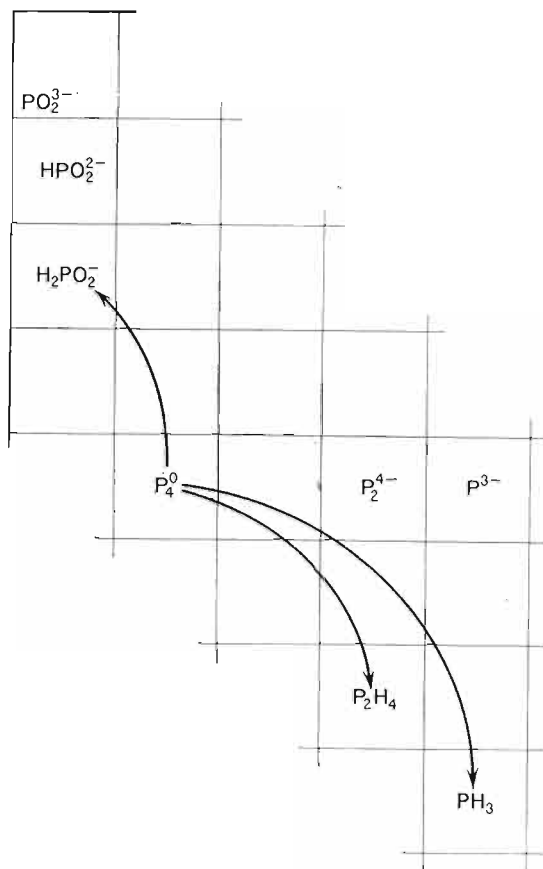
Do kolby okrągłodennej wprowadza się biały fosfor i 30%-owy roztwór wodorotlenku sodowego; po usunięciu powietrza ogrzewa się mieszaninę w strumieniu  $\text{CO}_2$ . Wytworzone gazy przechodzą przez płuczkę, w której zostają pochłonięte niższe fosforowodory w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego. Unoszony przez dwutlenek węgla fosforowódor  $\text{PH}_3$  przechodzi następnie do wieży z wapnem sodowanym, gdzie zostaje pochłonięty dwutlenek węgla, tak że w rezultacie aparaturę opuszcza jedynie gazowy  $\text{PH}_3$ .

**Kwas metafosforowy.** Związek ten otrzymuje się zazwyczaj przez odwadnianie kwasu ortofosforowego (rys. 3.50). Proces przebiega zgodnie z równaniem:





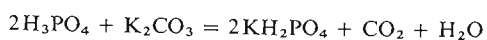
Rys. 3.49



Rys. 3.50

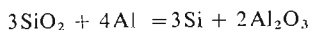
Oddzielenie wody przeprowadza się w złotej parownicy, umieszczonej w łaźni piaskowej o temp. 400°C.

**Dwuwodorofosforan potasowy.** Można go otrzymać przez działanie kwasem ortofosforowym na węglan potasowy. Reakcja, przedstawiona na rys. 3.51, przebiega zgodnie z równaniem:

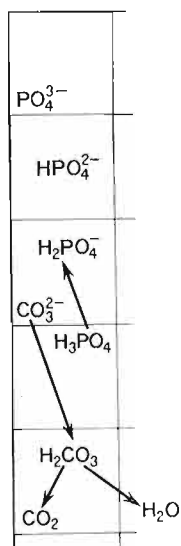


25%-owy kwas ortofosforowy w porcelanowej parownicy ogrzewa się na łaźni wodnej. Roztwór zobojętnia się powoli węglanem potasowym, tak by ciecz miała odczyn obojętny. Do roztworu dodaje się następnie jeszcze nieco 25%-owego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i pozostawia go na przeciąg jednej doby w temp. 0°C w celu wykrystalizowania produktu reakcji.

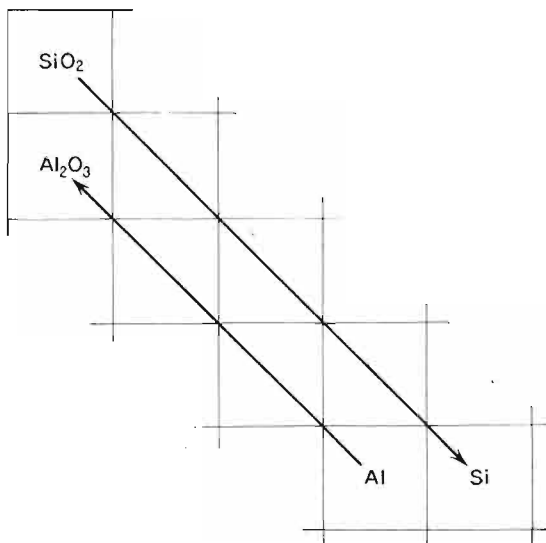
**Krzem.** Otrzymanie metalicznego krzemu w stanie czystym następuje pewne trudności. Produktem przejściowym jest tu krzem surowy, który można otrzymać w procesie aluminotermicznym przedstawionym na rys. 3.52. Reakcja przebiega według równania stechiometrycznego:



Do tygla szamotowego wprowadza się zmielony piasek kwarcowy zmieszany z opiłkami glinowymi i sproszkowaną suchą siarką. W celu ułatwienia zapoczątkowania reakcji



Rys. 3.51



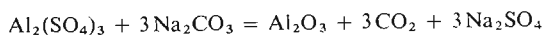
Rys. 3.52

w górnej warstwie formuje się zapłon z opiłków magnezowych i nadtlenu barowego. Tygiel wstawia się do naczynia żelaznego wypełnionego piaskiem (zabezpieczenie przed wylaniem się stopu przy pęknięciu tygla) i ogrzewa w piecu muflowym do temp.  $800^\circ\text{C}$ . Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja, tygiel rozżarza się do białości. Po ochłodzeniu do rozdrobnionego stopu dodaje się stężonego roztworu kwasu solnego, który rozpuszcza powstały tlenek glinu. W roztworze pozostają kryształy wolnego krzemu. Produkt reakcji jest silnie zanieczyszczony. Stanowi on jednak substrat do dalszej przeróbki prowadzonej w celu otrzymania czystego produktu.

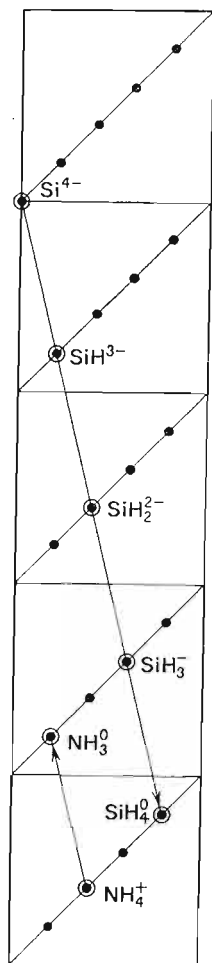
**Krzemometan.** Krzemometan  $\text{SiH}_4$  można otrzymać m.in. z krzemku magnezowego przez ostrożne protonowanie solą amonową. Istotę procesu ujęto na rys. 3.53. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



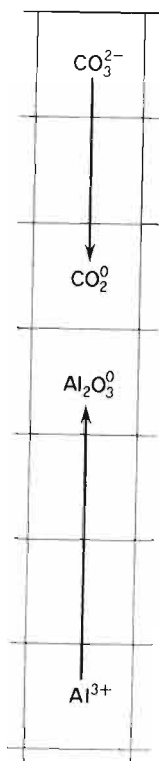
**Tlenek glinowy.** Tlenek glinowy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można otrzymać z jego soli w rozmaity sposób. Dość popularną jest metoda węglanowa, w której kationy glinowe ulegają anionizacji kosztem anionoidów tlenkowych związanych w anionie węglanowym (rys. 3.54). Proces przebiega zgodnie z równaniem:



Reakcję prowadzi się w tyglu porcelanowym, w którym umieszcza się mieszaninę bezwodnego siarczynu glinowego i węglanu sodowego. Mieszaninę praży się do temperatury czerwonego żaru. Po ochłodzeniu zawartość tygla ługuje się wrzącą wodą. Biały osad tlenku glinowego odsącza się i przemywa na sączku aż do zaniku reakcji na alkalia i siarczany.



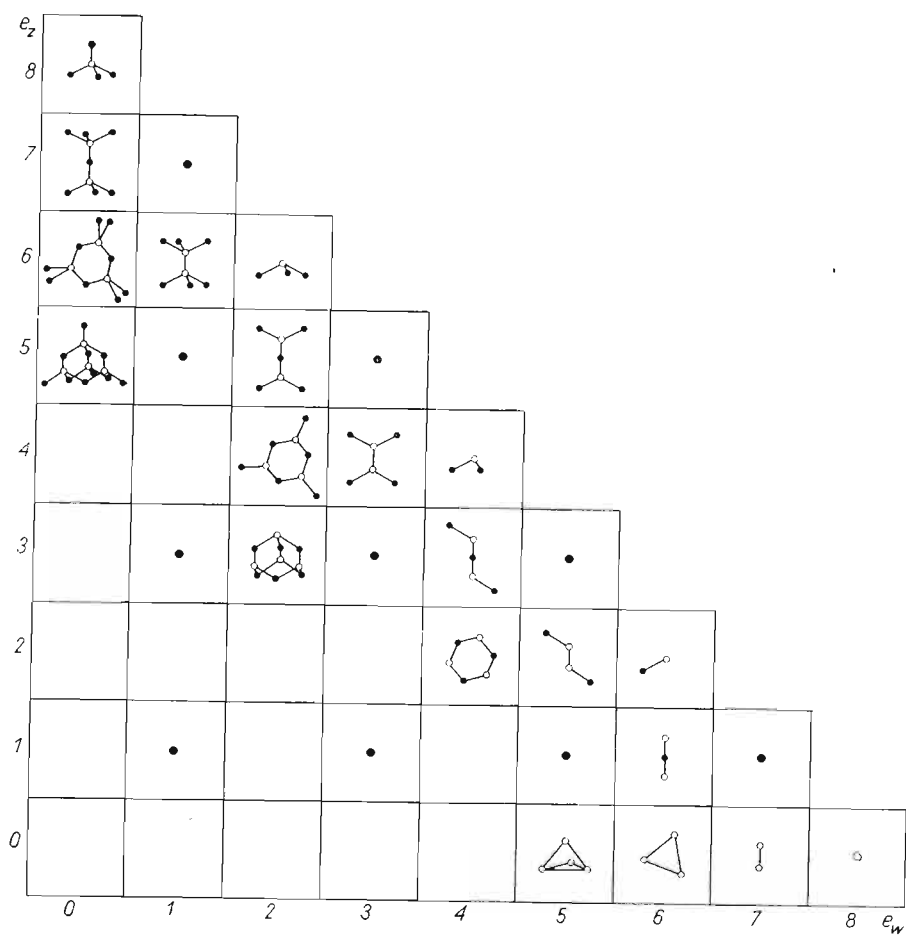
Rys. 3.53



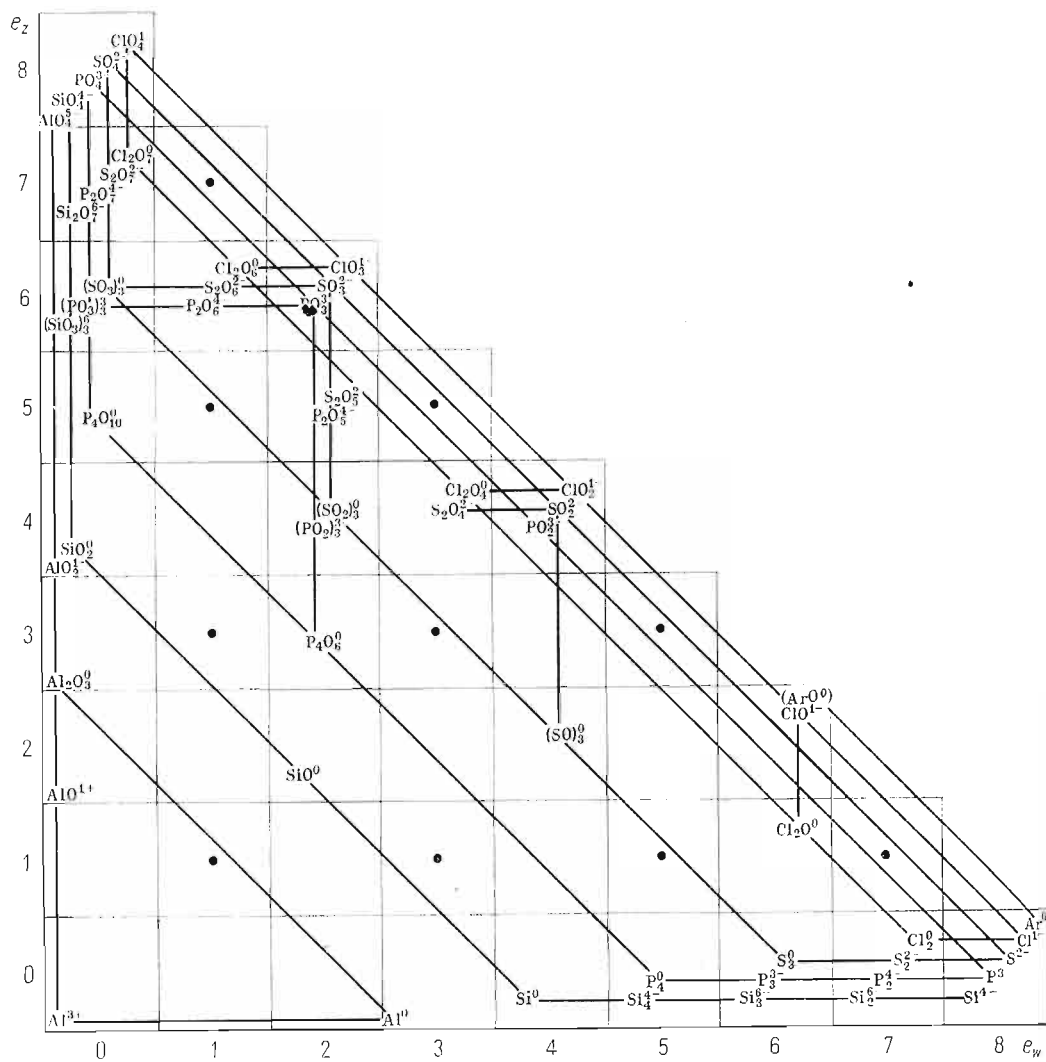
Rys. 3.54



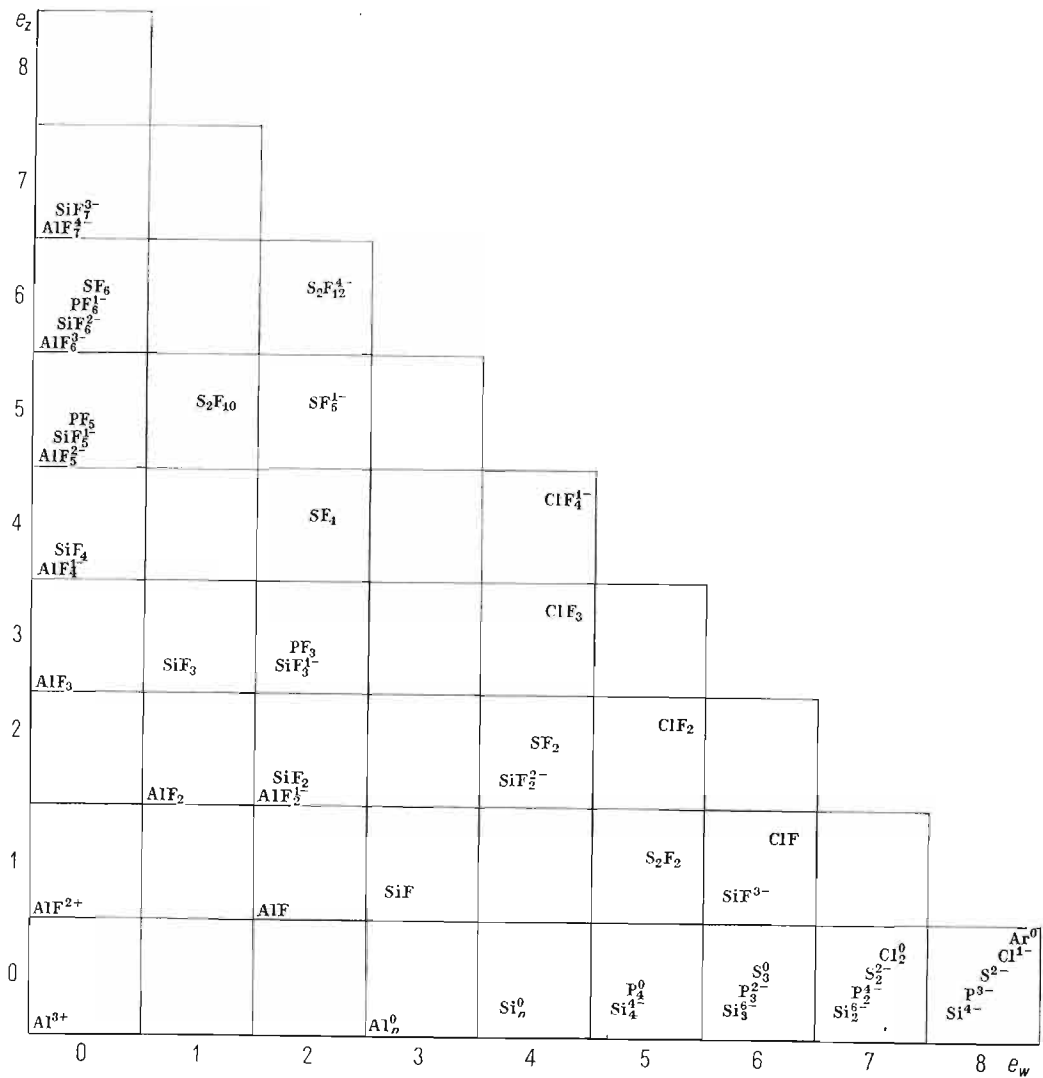
Struktury przestrzenne drobiny tlenowych pierwiastków *p* drugiego okresu rdzeniowego

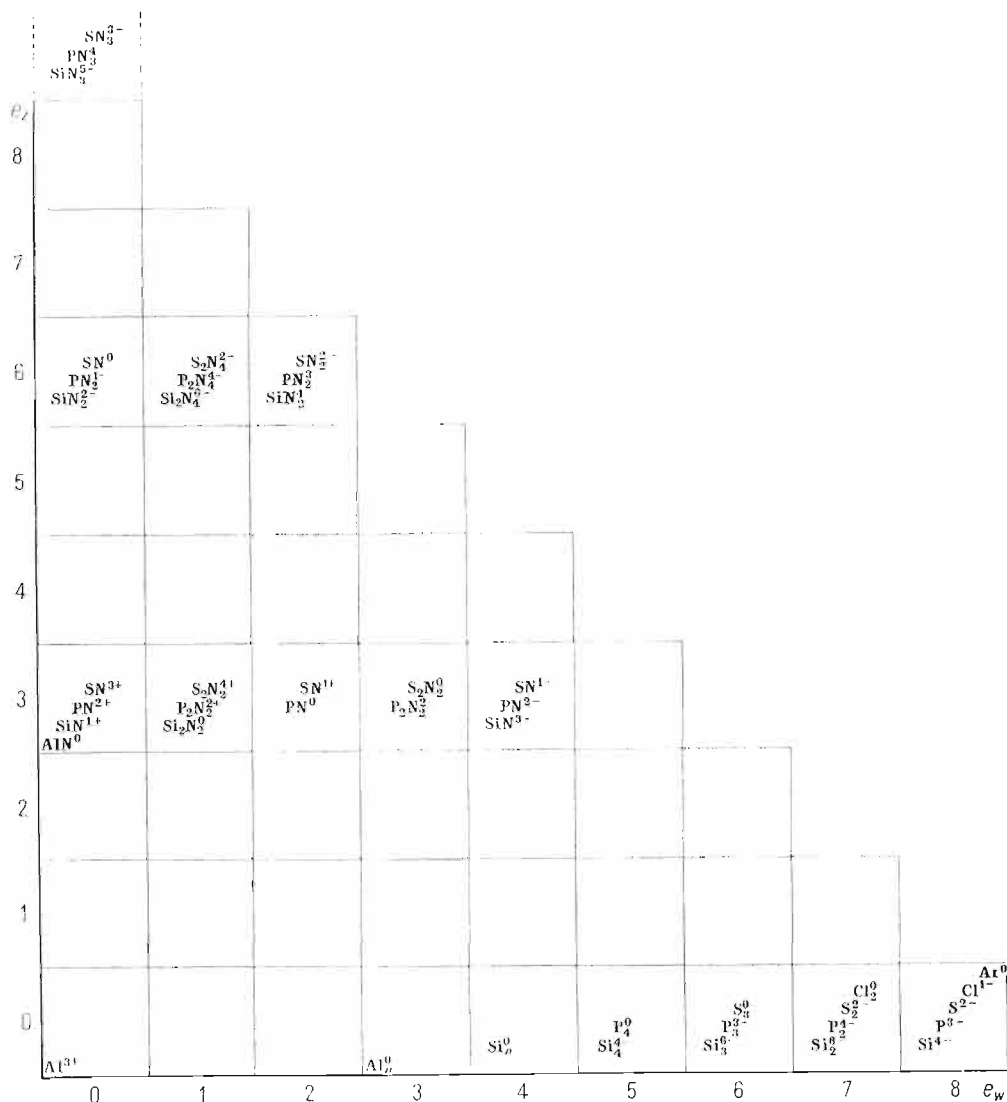


Drobiny tlenowe pierwiastków *p* drugiego okresu rdzeniowego



Drobiny fluorowe pierwiastków *p* drugiego okresu rdzeniowego





### 3.10. Pytania

- 3.1. 1. Porównaj możliwości neonu i argonu tworzenia połączeń z wodorem i tlenem.
2. Omów występowanie argonu w przyrodzie.
3. Omów metody otrzymywania i zastosowanie argonu.
- 3.2. 1. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin chloru.
2. Czym różni się budowa ciekłego chlorowodoru od ciekłego fluorowodoru?
3. Czym różnią się od siebie sole chlorowodoru i fluorowodoru?
4. Omów różnice w budowie elektronowej kwasu chlorowego i azotowego.
5. Który z tlenków chloru tworzy pod wpływem wody dwa kwasy?
6. Przedstaw konformacje tlenku  $Cl_2O_7$ .
7. W jakiej postaci występuje chlor w przyrodzie?
8. Jak można otrzymać kwas solny?



9. Jak można otrzymać wolny chlor?
10. Jakie są przyczyny różnic w produktach reakcji z wodą wolnego fluoru i wolnego chloru?
11. Jaka jest ogólna metoda otrzymywania tlenowych drobin chloru z chlorków?
12. Jak zmienia się moc tlenowych kwasów chloru w zależności od ich położenia w klasyfikacji?
13. Jak przebiega rozkład termiczny podchlorynów, chlorynów i chloranów?
14. Które spośród drobin chloru są najtrwalsze?
15. Omów znaczenie soli tlenowych kwasów chloru jako reagentów.
16. Jak można otrzymać tlenek  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ?
17. Jak można otrzymać tlenek  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ?
18. Jakie jest zastosowanie praktyczne tlenków chloru?
- 3.3. 1. Omów przyczyny, dla których wolna siarka tworzy tyle odmian alotropowych.
  2. Jakie są zależności między liczbą odmian alotropowych wolnej siarki a liczbą odmian strukturalnych jej tlenków?
  3. Zestaw drobin wodorowe tlenu i siarki.
  4. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin siarki.
  5. Omów właściwości chemiczne anionów siarczowego i siarczanowego.
  6. Omów właściwości wodnych roztworów siarkowodoru, wodorosiarczkwów i siarczkwów.
  7. W skład jakich związków chemicznych może wchodzić anion siarczkowy?
  8. Porównaj właściwości chemiczne anionu dwusiarczowego i nadtlenkowego.
  9. Przedstaw stadia utleniania siarki tlenem z powietrza.
  10. Jakie właściwości chemiczne ma kwas siarkowy?
  11. Do jakiego typu reakcji należy reakcja między anionem siarczanowym a trójtlenkiem siarki?
  12. Omów właściwości chemiczne dwutlenku siarki.
  13. Omów właściwości chemiczne kwasu siarkawego.
  14. Porównaj procesy dysproporcjonacji chloranów i siarczynów.
  15. Omów metody otrzymywania kwasu siarkowego z substratów występujących w przyrodzie.
  16. W jakich warunkach przebiega dysproporcjonacja podsiarczynów?
  17. Wskaż tlenowe drobin siarki o niesymetrycznym rozkładzie podstawników tlenkowych.
  18. Przedstaw metody otrzymywania podsiarczanów.
  19. Omów tlenofluorowcowe drobin siarki.
  20. Jak otrzymuje się nadtlenowe drobin siarki?
- 3.4. 1. Przedstaw systematykę tlenowych drobin fosforu.
  2. Jakie tlenowe drobin fosforu wywodzą się z drobin  $\text{P}_4$ ?
  3. Jakie właściwości chemiczne ma anion fosforkowy?
  4. Przedstaw reakcje uzasadniające silne właściwości kwasowe tlenków fosforu.
  5. Przedstaw reakcje „kwasowo-zasadowe” między tlenowymi drobinami fosforu o  $e_w = 0$ .
  6. Porównaj budowę przestrzenną tlenowych drobin fosforu o  $e_w = 0$  z odpowiednimi drobinami siarki i chloru.
  7. Jakie typy soli tworzą tlenowe kwasy fosforu o  $e_w = 0$ ?
  8. Jakie wielkości opisują moc kwasu ortofosforowego?
  9. Omów metody otrzymywania fosforynów.
  10. Jak można otrzymać wolny fosfor z fosforanów?
  11. Omów dysproporcjonację podfosforanów i fosforynów.
  12. Przedyskutuj możliwości synproporcjonacji drobin w linii  $e_z + e_w = 8$  i w linii tlenków.
  13. Jak otrzymuje się fosforowodor?
  14. Omów właściwości chemiczne wolnego fosforu.
  15. Jak przebiega hydroliza trójtlenku fosforu?
  16. Jak reaguje pięciochlorek fosforu z amoniakiem?
  17. Przedstaw drobin fluorowe fosforu.
  18. Jakie podstawniki koordynacji mogą znaleźć się w otoczeniu fosforowych centrów koordynacji?
- 3.5. 1. Porównaj krzemowodory z fosforowodarami i węglowodarami.
  2. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin krzemu.
  3. Porównaj budowę tlenowych drobin krzemu i fosforu oraz krzemu i węgla.
  4. Jak otrzymuje się krzemometan?

5. Jak zmieniają się jonotropowe właściwości kwasowe tlenków  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i  $\text{SiO}_2$ ?
6. Podaj metody otrzymywania wolnego krzemu.
7. Jak reaguje wolny krzem z fluorowcami?
8. Przedstaw znaczenie czterochlorku krzemu w syntezie związków krzemu.
9. Jak można otrzymać tlenek  $\text{SiO}_2$ ?
10. Jakie połączenia tworzy tlen z azotem?
- 3.6. 1. Przedstaw systematykę tlenowych drobin glinu.
2. Porównaj budowę anionów o  $e_w = 0$  w drugim okresie rdzeniowym.
3. W jakich połączeniach występuje struktura  $\text{AlO}_4^{3-}$ ?
4. Omów metody otrzymywania wolnego glinu.
5. Omów reakcje trójtlenku glinu z kwasami i zasadami.
6. Przedstaw kolejne stadia reakcji glinianu z kwasami.
7. Omów metody otrzymywania wodorotlenku glinu.
8. Jak reaguje wolny glin z kwasami i zasadami?
9. Przedstaw drobiny glinu z innymi niż tlen podstawnikami koordynacyjnymi.
- 3.7. 1. Omów homordzeniowe drobiny pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego powstające w wyniku polimeryzacji.
2. Przedstaw łańcuchową i pierścieniową drobiny homordzeniowe pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego.
3. Przedstaw heterordzeniowe drobiny pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego powstające w wyniku kondensacji.
4. Przedstaw łańcuchowe i pierścieniowe drobiny heterordzeniowe pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego.
5. Przedstaw kolejne stadia kondensacji kwasu ortokrzemowego.
6. Omów struktury glinokrzemianów.
7. Omów struktury magnezokrzemianów.
8. Co to są silikony?