

A szén és vegyületei

(27. fejezet)

A szénsoport a periódusos rendszer negyedik főcsoportját alkotja. Képviselői között megtalálhatjuk a szenet (C), szilíciumot (Si), germániumot (Ge), ónt (Sn) és ólmot (Pb). Nemfémes képviselői közé csak a szenet és a szilíciumot soroljuk, jelen fejezetben velük és vegyületeikkel ismerkedünk meg.

A szén (C) jellemzése

Általános jellemzői

A szén már ősidők óta ismert elem. A periódusos rendszer hatodik eleme. Vegyértékelektron-szerkezetét tekintve $2s^2 2p^2$ konfigurációval írható le, két párosítatlan elektronja és egy teljesen üres atompályája van a p-alhéján. Kémiáját ez, valamint az a tény határozza meg, hogy nincsenek üres d-pályái. Vegyületeiben négy vegyértékű.

Általában (vannak kivételek) mind a négy külső elektronjával kötést létesít. Oxidációs száma -4 és +4 között változhat. Elektronegativitása 2,5, atomja kisméretű, nehezen polarizálható, ezért a nemesgázszerkezet elérése érdekében ionképzésre nem hajlamos (vagyis nem vesz fel vagy ad le négy elektront).

Több izotópja ismert, melyek közül a 12-es tömegszámú van túlsúlyban. A relatív atomtömeg és az anyagmennyiség fogalmát is ehhez az izotóphoz viszonyítják. Emellett létezik még a 13-as és 14-es tömegszámú izotópja, melyek közül a ^{14}C radioaktív (a kormeghatározásnál használják). Elemi állapotban és vegyületeiben is igen gyakori elem a Földön. Hegységalkotó kőzetekben (mészkö, CaCO_3) (dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ill. kőszénként fordul elő hatalmas mennyiségben.

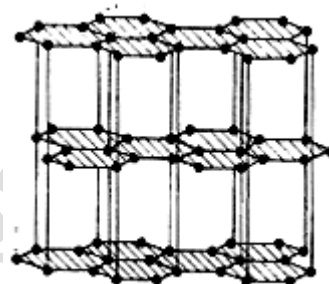
Három allotróp módosulata ismert: grafit, gyémánt és fullerének. Elemi állapotban kevés helyen és kis mennyiségben előfordul gyémántként, a gyémánthoz képest nagyobb gyakorisággal grafitként. Az allotróp módosulatokat más területeken és más célból használják.

Allotróp módosulatai

Grafit

Sötétszürke színű, puha, szilárd allotróp szén módosulat. A grafit egy különleges anyag, három rácstípus jegyeit viseli magán:

- Magas olvadásponttal rendelkeznek és fizikai oldószere nincs, ez atomrácsra utal (a rétegekben belül a szénatomokat kovalens kötés tartja össze);
- Halmazában delokalizált elektronok találhatók és emiatt vezeti az elektromos áramot, ez a fémrácsra jellemző;
- Puha, írni lehet vele, ez molekularácsra jellemző (a rétegek között másodrendű kölcsönhatások vannak).



Mi ennek az oka? Rácsszerkezetében hat szénatomból álló hatszögek találhatók, melyek egymáshoz kapcsolódva alkotnak egy grafitréteget. A rétegben minden szénatom három elektron által három másikkal létesít kovalens kötést, a negyedik elektron (mivel a szénnek 4 külső elektronja van) delokalizálódik. (mivel a kovalens kötés erős, ezért a rétegeket és a hatszögeket nagy energiával lehet csak szétszedni, és emiatt magas a grafit olvadáspontja). A kötésszög 120° . Ezekből a hatszögekből álló rétegek egymáson helyezkednek el, amelyeket másodrendű kölcsönhatások tartanak össze. Vagyis lényegében egy grafittömb ilyen hatszögekből álló rétegekből épül fel. A rétegek egymáson könnyen elcsúsznak, ez az oka, hogy a grafittal lehet írni.

Grafitot elektródként, ceruzabélként, elektromos kemencéknél és atomreaktoroknál használják főként.

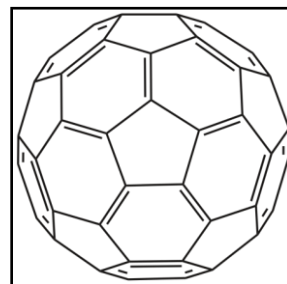
Gyémánt

Tiszta állapotban áttetsző, nagy keménységű anyag (az egyik legkeményebb természetes anyag), szilárd halmazállapotú allotróp módosulat. Az elektromos áramot nem vezeti, nem oldódik semmiben, és nagyon magas az olvadáspontja. A felsorolt tulajdonságainak az oka a rácsszerkezetében rejlik. A gyémánt atomrácson, melynek a rácspontjaiban szénatomok vannak. Minden szén atom négy másikkal létesít egyszeres kovalens kötést tetraéderez formában. Így a gyémánt egy 3 dimenziós kristályrácst alkot, melynek a rácse energiája igen nagy. A szén – szénkötések mindenhol azonos erősségűek.

A gyémánt értéke igen magas, ez annak köszönhető, hogy ritkán fordul elő a természetben, és szebbnél szebb briliánsokat lehet belőle készíteni. Legnagyobb mennyiségben Dél-Afrikában fordul elő. Manapság extrém körülmények között (több mint 5000 MPa nyomás) már képesek előállítani mesterséges gyémántot, azonban ennek az értéke az eredetihez képest alacsony, briliáns készítésére nem alkalmas, mivel nem áttetsző. A mesterséges gyémántot nagy keménysége és szívóssága miatt vágóeszközök és fúrók fejének az anyagaként használják.

Fullerének

A fulleréneket 1985-ben fedezték fel. Molekulaszerkezetük meglehetősen érdekes, focilabdára hasonlító alakzatot képeznek. Számos módosulatuk ismert, melyek közül a leggyakoribb a 60 szénatomból álló, de ezen kívül ismert még a C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} . A C_{60} rácsszerkezetében hatszög és ötszög alakzatokban egy szénatom



három másikhoz kapcsolódik, egy darab kétszeres és két darab egyszeres kovalens kötést alakítva ki. A fullerének apoláris oldószerekben oldódnak, alkalmazhatóságukhoz nagy reményeket fűznek.

Természetes szenek

Ezek nem tiszta elemi szén módosulatok; mindig tartalmaznak számos egyéb szervesetlen-és szerves anyagot.

Tőzeg: A szénképződés kezdeti terméke, elhalt vízinövények levegőtől elzárt, megszenesedett maradványa. Maximális széntartalma: 59%.

Lignit: A legfiatalabb, erősen fás szerkezetű szén. Előnye, hogy nagy mennyiségben és könnyen kitermelhető, hátránya viszont, hogy nagy nedvességtartalma miatt fűtőértéke elég alacsony. Felhasználása leginkább erőművekben történik.

Barnakőszén: Sok millió évvel ezelőtt láperdők eltemetett növényzetéből keletkezett. Elsősorban hőerőművekben égetik el (villamos energia előállításához), ám a barnakőszén tartalmaz olyan anyagokat, amelyek elégetése során jelentős mennyiségű kén-dioxid szabadul fel. Hogy megakadályozzák a kén-dioxid légkörbe jutását, speciális szűrőberendezéseket alkalmaznak, így csökkentve a savas esők kialakulásának lehetőségét.

Feketekőszén: Évmilliókkal ezelőtt a mocsaras területeket vastag üledéktakarók fedték be. A fedőrétegek nyomásának hatására – levegőtől elzártan – a növényi maradványok elszenesedtek. Széntartalma magasabb a barnakőszénénél, mivel a rá nehezedő rétegek nyomása magasabb volt. Értékes nyersanyag a villamosenergia-ipar számára, fűtésre és kátránykészítésre használják.

Antracit: A legöregebb és legértékesebb kőszénfajta. A bányászata e szénfajtának a legbonyolultabb, mivel igencsak ritka, és sokkal több réteg van felette, mint az előbb említett összes többi kőszénénél. Széntartalma meghaladhatja a 97%-ot is. Alig füstöl és kicsi az éghetetlen salakanyag-tartalma.

Mesterséges szenek

Koks: Ásványi szenek levegőtől elzárt helyen történő hevítése során keletkezik. Az egyik legjobb tüzelőanyag, fémkohók olvasztóiban használják.

Faszén: Fa levegőtől elzárt helyen történő hevítése során keletkezik. Befolyásolhatja hatékonyságát az, hogy milyen fából állítják elő. Csekély hamutartalom jellemzi. Leginkább ércek olvasztására használják.

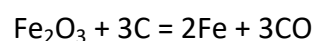
Korom: A szénhidrogének hőbontásakor képződő termék. Széntartalma a korom minőségétől és felhasználásától függ. Általában robbanómotorok és tüzelőberendezések használatakor találkozhatunk vele.

Aktív szén: nagy fajlagos felülettel („fajlagos”, azaz egységnyi tömegre jutó) rendelkező mesterséges szén. A mesterséges szenek önmagukban is nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, azonban az aktív szén esetében a felületet speciális eljárásokkal tovább növelik. Nagy fajlagos felülete révén az aktív szén kiváló adszorbens, vagyis különböző anyagokat, vegyületeket képes megkötni a felületén. E tulajdonsága miatt tisztítószerként és széntablettaként használatos.

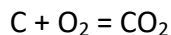
A szén kémiai tulajdonságai

A szén vegyületeiben -4 és + 4 közötti oxidációs számmal rendelkezhet, és kovalens kötés kialakítására hajlamos. Szobahőmérsékleten nem reakcióképes, azonban magasabb hőmérsékleten fémekkel és nemfémekkel is képes vegyülni.

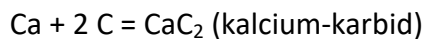
- Redukáló tulajdonságú.
 - Fém-oxidokból a fémet ki tudja redukálni (Al és alkálifémek esetében nem), a fémkohászatban a szenes redukció ezen alapszik:



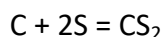
- Éghető, oxigénnel erősen exoterm reakcióban egyesül:



- Fémekkel karbiddá egyesülhet:



- Kénnel szén-diszulfiddá vegyül:

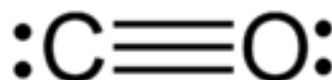


A szén vegyületei

Szén-monoxid

Színtelen, szagtalan, íztelen, rendkívül mérgező, nehezen cseppfolyósítható, gáz halmazállapotú anyag (25 °C, standard nyomás). Molekulaszerkezete különleges. Az oxigén és a szén 2-2 párosítatlan elektronjaikkal kettős kovalens kötést létesítenek egymással. Azonban található a molekulában még egy kötés. Az oxigénatom egy elektronpárjával datív-kötést létesít a szénnel. A datív-kötés lévén mind a két atom nemesgáz szerkezetű. A szénen és az oxigéneken is 1-1 nemkötő elektronpár található.

Molekulaszerkezetét az ábra jól szemlélteti. Érdekes, hogy az oxigénatom a datív-kötés donorja (ő adja a teljes elektronpárt) a szén pedig az akceptor, annak ellenére, hogy az oxigén elektronegativitása egy egységgel nagyobb, mint a széné. A szén-monoxid molekula emiatt apoláris, vízben nem oldódik. Forrás- és olvadáspontja moláris tömegéhez képest alacsony.

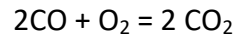


A szén-monoxid fizikai tulajdonságai nagyon hasonlítanak a nitrogénéhez. Ez annak köszönhető, hogy molekulaszerkezetük, molekulatömegük, elektronszerkezetük, a nukleonok száma szinte ugyanaz, úgynevezett izoszterek.

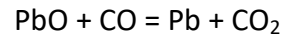
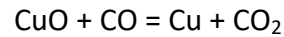
A szén-monoxid standard körülmények között kémiailag igen stabil. A körülmények megváltoztatásával azonban reakcióba vihető.

- Molekulájában a szénatom oxidációs száma +2. Ez azt jelenti, hogy oxidálódni képes (a szénnek a +4-es oxidációs szám a legkedvezőbb), vagyis másokat redukálni tud.

- Éghető, kékes lánggal ég és nagy az égéshője:



- Erélyes redukáló tulajdonsága felhasználható fém előállítására fém-oxidokból:



- Fontos vegyipari kiindulóanyag.

- Metanol gyártásához szintézisgázt használnak:



- A hangyasav anhidridje, ipari előállításánál fontos reagens. Vízben oldva nem képződik hangyasav, mert a CO nem oldódik vízben. Lúgokban azonban oldódik, így hangyasav előállításakor a szén-monoxidot lúgban oldják, és a sav sóját kapják, melyet egy nála erősebb sav segítségével fel lehet szabadítani.

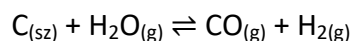


A szénatomon lévő nemkötő elektronpárnak köszönhetően komplexképzésre hajlamos. Komplexképzésben ligandum szerepet játszik. pl. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (nikkel-tetrakarbonil)

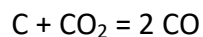
A szén-monoxid laboratóriumban hangyasavból állítható elő tömény kénsav, mint vízelvonószer segítségével:



Iparban a hidrogénnél megismert izzó szén és vízgőz reakciójával állítják elő, melynek a végeredménye a szintézisgáz:



Előállítható szén-dioxid szenes redukciójával is. A folyamat endoterm, az igényelt energiamennyiséget a szén egy részének az elégetésével fedezhető.

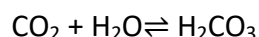


A szén-monoxidot szokás láthatatlan gyilkosnak is nevezni. Nagyon alattomos, ugyanis már kisebb mennyiségben is halálos, de szinte lehetetlen felismerni, mivel színtelen és szagtalan, nehezen indikálható. Fulladásos halált okoz. Mérgező tulajdonsága abban rejlik, hogy nemkötő elektronpárjának köszönhetően csökkenti a vér oxigénszállító képességét azáltal, hogy erősebben tud kötődni a vér hemoglobinjához, mint az oxigén, vagyis képes leszorítani azt a hemoglobintól. Tünetei hirtelen jött émelygés, fejfájás.

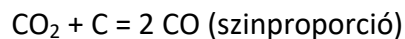
Szén-dioxid

Színtelen, szagtalan, levegőnél nagyobb sűrűségű, a szén-monoxidhoz képest igen csekély mértékben mérgező gáz. Molekulaszerkezetében a két oxigénatom kettős kovalens kötéssel (egy σ és egy π) kapcsolódik a központi szénatomhoz. A kötések polárisak, de a molekula szimmetrikus, lineáris molekulaszerkezet miatt maga a molekula apoláris, kötésszöge 180° . Olvadás- és forráspontja moláris tömegéhez képest alacsony, ami annak köszönhető, hogy molekulái között csupán gyenge diszperziós kölcsönhatás van. -78°C -ra hűtve megszilárdul, és fehér molekulárcsos kristályba rendeződik. Szilárd módosulatát szárazjégnek nevezik. Ezt a nevet onnan kapta, hogy standard körülmények között szublimál, nem képződik „pocsolya”.

Vízben korlátozottan oldódik, de reakcióba is lép vele. Vízben való oldásakor egy gyenge, kétértékű, bomlékony sav, a szénsav keletkezik. A CO_2 a szénsav savanhidridje.

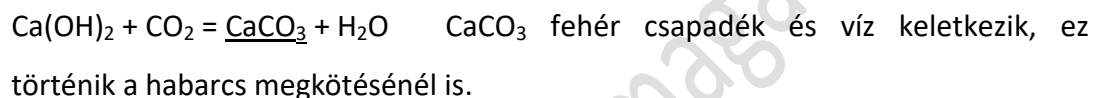


A szén-dioxid standard körülmények között nem túl reaktív. Redoxireakciókban csak oxidálószer lehet, mivel benne a szén tovább már nem tud oxidálódni (maximális oxidációs állapotban van, +4), hanem csak redukálódni.



Mivel nem képes oxidálódni, ezért az égést sem táplálja. A tüzet képes eloltani, ezért szokás használni szén-dioxiddal oltó berendezéseket.

Lúgokon átvezetve elnyelődik és karbonátokat képez. Laboratóriumi körülmények között egy ilyen jelenséget szokás felhasználni a CO_2 kimutatására:



Többféle módon is előállítható:

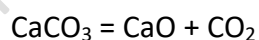
- Valamilyen karbonát (általában CaCO_3) és erős sav reakciójával (általában sósav) könnyedén előállítható laboratóriumban.



- Szesztes erjedéskor a cukorból alkohol mellett szén-dioxid is keletkezik



- Bár ez nem alkalmazott előállítási eljárás, de érdemes tudni, hogy **mészégetésnek** nevezett folyamat során is keletkezik szén-dioxid:

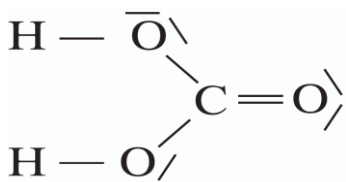


Az iparban nem állítanak elő szén-dioxidot, hanem szén-dioxidban gazdag földgázmezőkből nyerik ki.

A szén-dioxid önmagában nem különösebben veszélyes, sőt az élethez alapvetően fontos! Ugyanis a zöld növények a levegőből megkötött CO_2 , a talajból felvett H_2O és a Naptól érkező energia segítségével, a fotoszintézis folyamatán keresztül építik saját szervezetüket ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, majd ebből cellulóz) és termelik az állatvilág számára az oxigént. Azonban, ha a

koncentrációja egy adott, zárt térben kritikusan megemelkedik, akkor fulladásos halálhoz vezet. Az üvegházhatásért felelős gázok egyik –gyakran emlegetett – képviselője.

Szénsav



A szénsav a szén oxosavja. Kétértékű nagyon gyenge sav. Csak híg vizes oldata létezik, melyben még az első proton leadása is csekély mértékben megy végbe. Molekulaszerkezetét tekintve a központi szénatomhoz egy oxigénatom kettős kovalens kötéssel, illetve két OH-csoport egyes kovalens kötéssel kapcsolódik.

Elméletben két protont tud leadni, a gyakorlatban, vizes oldatában szinte lehangolhatóan kicsi a második proton disszociációja. Ez jól látható a savi állandó értékekből, aminél köztudott, hogy annál erősebb egy sav, minél nagyobb a savi állandója. Figyeljük meg, hogy már az első savi állandó érték is egészen kicsi szám, nem is beszélve a másodikról:



Sav-bázis reakcióban képes részt venni, erősebb lúgok hatására mind a két protont könnyedén le tudja adni.



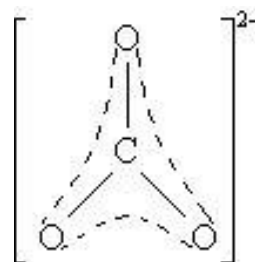
A fenti példán jól látható, hogy a savmaradék anionjai a hidrogén-karbonátion és a karbonátion.

A szénsavat nagy mennyiségben üdítőitalok készítésénél használják. (Itt igazából nem is szénsavat, hanem szén-dioxidot használnak, azt elnyeletve juttatják az üdítő savasságát okozó szénsavat a folyadékba).

A szénsav sói

Bár a szénsav csekély, de a sói nagy jelentőséggel bírnak. Konkrét példák vizsgálata előtt érdemes megvizsgálni a karbonátion szerkezetét!

A szénsav esetében a molekula a különböző ligandumok különböző térigénye miatt nem szimmetrikus síkháromszög alakú. A karbonátion esetében azonban meg tud valósulni a síkháromszög felépítés a delokalizáció által. Ahogy az elektronok delokalizálódnak, az ion töltéseloszlása szimmetrikussá válik.



A valóság persze nem ilyen egyszerű; az ilyen molekulaszervezeteket egyetlen tapasztalati képlet nem tudja megfelelően reprezentálni, ezért szoktak több, úgynevezett határszerkezeti képletet alkalmazni. Jelen esetben, az egyszerűség kedvéért ezektől eltekintünk: a gyakran alkalmazott és jó közelítést adó, fent látható képlettel írjuk le a karbonátiont.

A fontosabb karbonát- és hidrogén-karbonát vegyületekkel a fémek vegyületeinél lesz alkalmunk megismerkedni.