



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

Chemia nieorganiczna
Chemia sp. Chemia kryminalistyczna

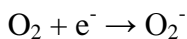
TLEN I JEGO ZWIĄZKI



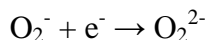
Tlen jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na ziemi i tworzy tlenki z większością pierwiastków. Stan skupienia tych tlenków zmienia się od gazów (o bardzo niskich temperaturach wrzenia), jak np. CO i NO, do trudno topliwych tlenków, takich jak BeO, TiO₂, HfO₂, Ta₂O₅ itp. Różnorodność związków tlenu znacznie wzrasta jeżeli oprócz związków, w których tlen występuje na II stopniu utlenienia uwzględnione zostaną te związki, w których tlen występuje na I stopniu utlenienia (nadtlenki) oraz na połówkowym stopniu utlenienia -1/2 (ponadtlenki).

Atomy tlenu łącząc się ze sobą mogą tworzyć cząsteczki di-, tri- i tetraatomowe: O₂, O₃, O₄ (cząsteczki O₄ występują w ciekłym tlenie dwuatomowym i są nietrwałe).

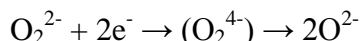
Cząsteczka tlenu może przyłączać elektrony, tworząc aniony w których tlen występuje na różnych stopniach utlenienia:



jon ponadtlenkowy (-1/2)

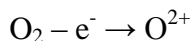


jon nadtlenkowy (-1)



jon tlenkowy

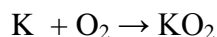
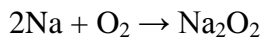
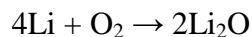
Utrata elektronów przez cząsteczkę tlenu prowadzi do powstania kationów:



kation tlenowy

Spośród anionów tlenkowych największą trwałością charakteryzują się aniony posiadające parzystą liczbę elektronów – jon tlenkowy O²⁻ i jon nadtlenkowy O₂²⁻.

Podczas stopniowej redukcji cząsteczki tlenu powstają reaktywne formy z nieparzystą liczbą elektronów (aniony tlenkowe), takie jak:



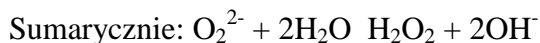
Są one szeroko badane w aspekcie ochrony zdrowia człowieka. Wchodząc w reakcje niespecyficzne ze składnikami komórek, modyfikują je i uszkodzają, co przyczynia się między innymi do powstawania miażdżycy, chorób reumatycznych i nowotworowych.

Podział i struktura związków nadtlenowych.

Związki nadtlenowe o charakterze jonowym

Związki nadtlenowe o budowie jonowej (z izolowanym jonem nadtlenkowym) tworzą pierwiastki 1 i 2 grupy układu okresowego. Nadtlenki te są substancjami bezbarwnymi lub z barwą pogłębiającą się do żółtawej.

Rozpuszczane w wodzie ulegają reakcji hydrolizy która w przypadku nadtlenków litowców przebiega szybko, zaś w przypadku nadtlenków berylowców zachodzi powoli. Produktami tej reakcji są nadtlenek wodoru i odpowiedni wodorotlenek:



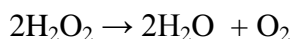
Nadtlenki wapnia i magnezu znalazły zastosowanie w rolnictwie, ogrodnictwie, leśnictwie (poprawiają warunki tlenowe gleby), przemyśle spożywczym (jako polepszacze), w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, a także w instalacjach komunalnych do usuwania przykrych zapachów

Związki nadtlenowe z kowalencyjnie związanym jonem nadtlenkowym.

Związki nadtlenowe tej grupy tworzą niemetalę a więc pierwiastki o elektroujemności większej niż 1,8. Jony nadtlenkowe w tych związkach spełniają rolę mostka między dwoma takimi samymi lub różnymi atomami niemetalu, np.:



Najważniejszym związkiem należącym do tej grupy jest nadtlenek wodoru. W stanie czystym nadtlenek wodoru jest niebieską, lepką cieczą, wrzącą w temperaturze 150 °C, łatwo mieszającą się z wodą w każdym stosunku. Jest on związkiem nietrwałym i łatwo ulega rozkładowi do wody i do tlenu według równania:

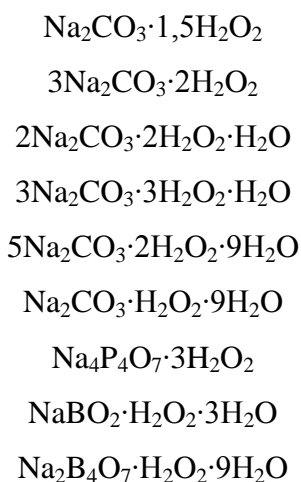


Rozkład H_2O_2 ulega przyspieszeniu w wyniku podwyższenia temperatury oraz działania substancji katalizujących, takich jak rozdrobniona platyna i srebro, MnO_2 , a nawet zmatowiona powierzchnia szkła. Znane są także substancje które hamują rozkład H_2O_2 i do nich należą kwas fosforowy, mocznik, gliceryna.

Znaczenie praktyczne mają roztwory wodne nadtlenu wodoru. 3% roztwór H_2O_2 zwany wodą utlenioną znalazł zastosowanie w medycynie jako środek do odkażania ran oraz w kosmetyce. 30% roztwór zwany perhydrolem znalazł zastosowanie w syntezach organicznych i procesach utleniania. Stężone roztwory nadtlenu wodoru 80-98% znalazły zastosowanie w technice raketowej, w przemyśle chemicznym, elektrochemicznym i kosmetycznym. Nadtlenek wodoru jest silnym środkiem utleniającym. Pod jego działaniem wydziela się jod z zakwaszonych roztworów KI. Utlenia wiele barwników organicznych. W obecności silnych utleniaczy wykazuje własności redukujące. Na skalę przemysłową nadtlenek wodoru otrzymuje się metoda antrachinonową. W metodzie tej 2-etyloantrachinon rozpuszczony w mieszaninie rozpuszczalników organicznych poddawany jest w obecności katalizatora palladowego lub niklowego redukcji do 2-etyloantraceno-9,10-diolu. Przez roztwór przepuszczane jest następnie powietrze co prowadzi do wydzielenia nadtlenu wodoru oraz regeneracji 2-etyloantrachinonu.

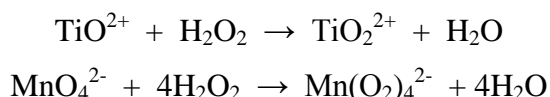
Do związków nadtlenowych z kowalencyjnie związanym jonem nadtlenkowym zaliczamy również peroksokwasy. Peroksodikwasy wyprowadza się z kwasów di- przez podstawienie mostka tlenowego mostkiem nadtlenkowym, np. $\text{HO}_3\text{S-O-SO}_3\text{H}$ i $\text{HO}_3\text{S-O-O-SO}_3\text{H}$. Dla kwasów tych możliwa jest również izomeria: HO-nM-O-O-nM-OH i HO-nM-O-nM-O-O-H (peroksokwasy symetryczne i peroksokwasy asymetryczne). Peroksokwasy w stanie wolnym są nietrwałe i występują tylko w roztworze lub w postaci soli.

Peroksohydraty powstają podczas krystalizacji odpowiednich związków w obecności nadtlenu wodoru. W połączeniach tych nadtlenek wodoru spełnia rolę cząsteczki solwatuującej. Wiele znanych wcześniej związków nadtlenowych musiało być uznanych, po ponownym przebadaniu za peroksohydraty. Niektórymi ważnymi peroksohydratami są:



Związki nadtlenowe ze skoordynowanymi jonami O_2^{2-} .

Związki nadtlenowe ze skoordynowanymi jonami O_2^{2-} powstają z kationami o wysokim stopniu utlenienia. Kation taki może deformować powłokę elektronową jonu nadtlenkowego tak, że będzie ona wciągnięta w powłokę elektronową kationu. W wyniku tego powstanie jedno dodatkowe wiązanie bardzo podobne do wiązania koordynacyjnego. Związki nadtlenowe typu koordynacyjnego tworzą się szczególnie łatwo przez bezpośrednią wymianę jonu tlenkowego na jon nadtlenkowy:



Są one intensywnie zabarwione (żółte, pomarańczowe, czerwone, niebieskie) i dlatego mogą być wykorzystywane do analitycznych oznaczeń pierwiastków przejściowych.

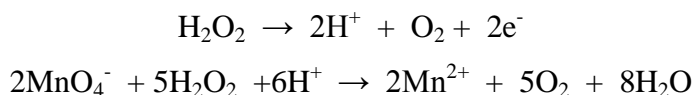
Właściwości chemiczne związków nadtlenowych

Związki nadtlenowe są reaktywne i szeroko stosowane w syntezie organicznej i nieorganicznej. Mogą działać jako utleniacze i reduktory, ulegać dysproporcjonowaniu, wymieniać jon nadtlenkowy, ulegać homo- i heterolitycznemu rozszczepieniu, zaś w środowisku wodnym są w mniejszym lub większym stopniu podatne na hydrolizę.

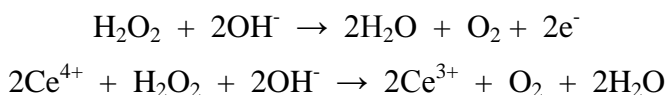
Związki nadtlenowe mogą zarówno przyjmować, jak i oddawać elektrony, czyli mogą spełniać rolę utleniacza i reduktora, są zatem tzw. amfoterami red-ox. Kierunek opisanych przemian często zależy od środowiska reakcji.

Właściwości utleniająco-redukujące związków nadtlenowych

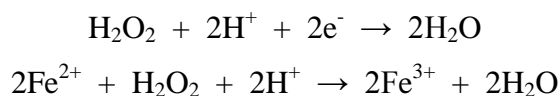
Właściwości redukujące nadtlenku wodoru w środowisku kwaśnym opisuje równanie:



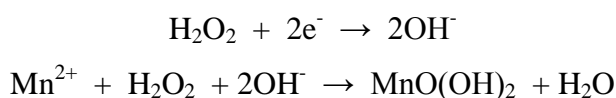
Właściwości redukujące nadtlenku wodoru w środowisku zasadowym opisuje równanie:



Właściwości utleniające nadtlenku wodoru w środowisku kwaśnym opisuje równanie:

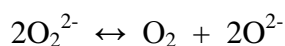


Właściwości utleniające nadtlenku wodoru w środowisku zasadowym opisuje równanie:

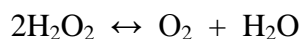


Reakcje dysproporcjonacji

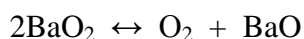
W reakcjach dysproporcjonacji z pośredniego stopnia utlenienia tlenu (-I) powstają równocześnie związki na niższym (-II) i wyższym (0) stopniu utlenienia:



W samorzutnym (katalizowanym) rozpadzie nadtlenku wodoru tworzy się tlen i woda:

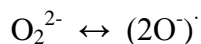


Podczas termicznego rozkładu nadtlenku baru tworzy się tlen i tlenek baru:



Homolityczne lub heterolityczne rozszczepienie.

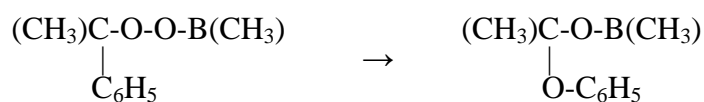
W reakcjach homolitycznego lub heterolitycznego rozszczepienia dochodzi do powstania rodników:



Rozszczepienie zachodzi np. podczas polimeryzacji styrenu do polistyrenu z udziałem $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, w reakcjach utleniania związkami nadtlenowymi w chwili przyjmowania elektronów:

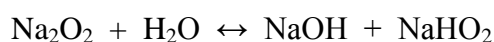
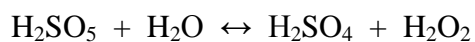


Rozszczepienie heterolityczne grupy nadtlenowej widoczne jest na przykładzie przegrupowania:



Hydroliza związków nadtlenowych.

Jon nadtlenkowy jest anionem słabego kwasu, dlatego związki nadtlenowe podczas ich rozpuszczania w wodzie bardzo łatwo ulegają hydrolizie:



Duża liczba związków nadtlenowych jest w temperaturze pokojowej względnie stabilna, niektóre tylko, jak np. $\text{CrO}_5 \cdot \text{OR}_2$, mogą detonować. W podwyższonej temperaturze wszystkie związki nadtlenowe szybko rozpadają się według schematu reakcji dysproporcjonowania.

Ćwiczenie 1

Preparatyka wodorosiarczanu(VI) potasu KHSO_4

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie z otrzymywaniem wodorosiarczanu(VI) potasu KHSO_4 :



Odczynniki i sprzęt:

K_2SO_4

H_2SO_4 – stężony

parownice porcelanowe 2 szt.

krystalizator

moździerz porcelanowy

cylinder miarowy o objętości 10 cm^3

pipeta o objętości 10 cm^3

bagietka

Wykonanie ćwiczenia:

W porcelanowej parownicy na wadze technicznej odważyć 22,4 g K_2SO_4 . Następnie pod wyciągiem do odważonego K_2SO_4 dodać ostrożnie $6,9 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego. Parownicę wraz z zawartością umieścić na palniku na siatce azbestowej i ostrożnie ogrzewać.

Podczas ogrzewania mieszaninę reakcyjną powoli mieszać. Ogrzewanie prowadzić tak długo aż otrzyma się klarowną jak woda ciecz. Powstałą ciecz przelać do drugiej parownicy umieszczonej w krystalizatorze z zimną wodą. Stwardniała masę przenieść do moździerza i rozdrobnić na kawałki. Otrzymany preparat użyć jako produkt wyjściowy w ćwiczeniu 2.

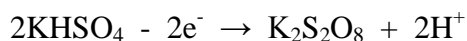
Badanie czystości otrzymanego KHSO_4 .

Odważyć 5 g otrzymanego preparatu w zlewce na 200cm^3 i rozpuścić w 50cm^3 wody. Otrzymany roztwór miareczkować 1M NaOH wobec czerwieni metylowej. Obliczyć zawartość KHSO_4 w preparacie przyjmując, że 1cm^3 1M NaOH odpowiada 0,1362g KHSO_4 .

Ćwiczenie 2

Elektroliza wodnego roztworu KHSO_4

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie z elektrochemiczną metodą otrzymywania perokso disiarczany potasu:



Odczynniki i sprzęt:

KHSO_4

95% alkohol etylowy

eter dietylowy

KI

CH_3COOH (kwas octowy lodowaty)

0,1 M roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

roztwór skrobi

zlewka o objętości 250cm^3

cylinder miarowy o objętości 100cm^3

lejek szklany

elektrolizer laboratoryjny

elektrody platynowe

zlewka o objętości 2dm^3

tygiel Schotta

kolba ssawkowa

eksykator z żelazem krzemionkowym

zlewki o objętości 25cm^2 – 3 szt.

erlenmajerki ze szlifem - 3 szt.

krystalizator

Wykonanie ćwiczenia:

W zlewce o objętości 250 cm³ umieścić otrzymany w ćwiczeniu 1 KHSO₄, dodać 100cm³ wody destylowanej, całość wymieszać delikatnie szklanym termometrem i wstawić do krystalizatora z wodą z lodem. Gdy temperatura roztworu obniży się do ok. 2 °C, wydzielony osad odsączyć na lejku szklanym z sączkiem karbowanym zbierając przesącz bezpośrednio do dużej probówki. Probówkę wraz z zawartością umieścić w otworze pokrywy z pleksi. Pokrywę wraz z probówką umieścić w zlewce o objętości 2 dm³ wypełnionej wodą z lodem. Następnie do probówki z roztworem włożyć dwie elektrody platynowe, podłączyć do elektrolizera (elektroda o mniejszej powierzchni jest anodą (+)). Wyregulować pokrętką natężenie prądu tak, aby wynosiło 1,2 A i prowadzić elektrolizę przez 1,5 godziny. Wydzielony w probówce osad odsączyć na zważonym uprzednio i umieszczonym w kolbie ssawkowej tyglu Schotta, odciągnąć dokładnie ługi pokrystaliczne. Osad w tyglu przemyć 25 cm³ alkoholu etylowego, a następnie 10 cm³ eteru etylowego. Tygiel Schotta wraz z osadem wstawić do ekstatora z żelazem krzemionkowym i po wysuszeniu określić masę otrzymanego preparatu.

Analiza produktu:

W czystych i wysuszonych zlewkach o objętości 25 cm³ sporządzić trzy odważki analityczne produktu, każda o masie 0,25 –0,30 g, przenieść je ilościowo do erlenmajerek ze szlifem , spłukując resztki pozostałe w zlewce wodą z tryskawki. Do każdej erlenmajerki dodać po 2 g KI i 5 cm³ lodowatego kwasu octowego, zakorkować i odstawić na 15 minut. Wydzielony jod odmiareczkować 0,1 M roztworem Na₂S₂O₃ dodając pod koniec miareczkowania kilka kropel roztworu skrobi.

Opracowanie wyników:

Z uzyskanych danych wyliczyć zawartość procentową K₂S₂O₈ w otrzymanym preparacie oraz obliczyć wydajność prądową procesu biorąc pod uwagę poprawkę na czystość produktu.

Zawartość procentową K₂S₂O₈ w otrzymanym: preparacie obliczyć ze wzoru:

$$\%K_2S_2O_8 = \frac{N \cdot M \cdot v}{20 \cdot m}$$

Gdzie: N – stężenie molowe roztworu tiosiarczanu, M- masa molowa $K_2S_2O_8$, v –objętość roztworu tiosiarczanu, m – masa odważki.

Wydajność prądowa (W_I) jest równa ilorazowi masy produktu głównego otrzymanego w danym procesie elektrochemicznym (m_P) przez masę teoretyczną tego produktu (obliczoną na podstawie prawa Faradaya) (m_T) pomnożonemu przez 100.

$$W_I = \frac{m_P}{m_T} \cdot 100$$

W myśl pierwszego prawa Faradaya masa substancji (m) wydzielona na poszczególnych elektrodach jest wprost proporcjonalna do ilości elektryczności która przepłynęła przez roztwór:

$$m = kIt$$

gdzie: I – natężenie prądu [A], t – czas[s], k- równoważnik elektrochemiczny.

Według drugiego prawa Faradaya do wydzielenia jednego mola dowolnej substancji potrzebna jest stała ilość elektryczności, która wynosi 96500 C i nosi nazwę stałej Faradaya (F):

$$m = \frac{Mit}{nF}$$

gdzie: M – masa molowa uzyskiwanej elektrolitycznie substancji [g/mol], n - liczba elektronów biorąca udział w jednostkowym procesie elektrochemicznym.

