

Charakter kwasowo-zasadowy tlenków pierwiastków

Tlenki niektórych pierwiastków mogą reagować z wodą. W reakcjach tych mogą powstawać zasady (wodorotlenki) albo kwasy. Tlenki innych pierwiastków nie reagują z wodą, ale mogą powstawać przez rozkład odpowiednich zasad, kwasów lub amfoterów, to jest substancji łączących charakter zasadowy z kwasowym. Tlenki takie mogą brać udział w reakcjach z – odpowiednio – kwasami lub zasadami, tworząc sole.

Mówimy więc o tlenkach zasadowych, kwasowych i amfoterycznych. Stosuje się też pojęcie: **bezwodnik**, odpowiednio, zasadowy, kwasowy, amfoteryczny. Tak więc, zwykle, tlenek zasadowy to bezwodnik zasadowy itd. Istnieją też tlenki obojętne, które nie reagują z wodą, nie są też produktami rozkładu kwasów, czy wodorotlenków.

Charakter zasadowy wykazują tlenki metali na niskich stopniach utlenienia, czyli metali I, II, czasem III-wartościowych.

W ustaleniu charakteru tlenku skorzystać możemy, z pewnymi zastrzeżeniami, z układu okresowego wydawnictwa Adamantan. Charakter ten oznaczony jest barwną „kropką”:

Charakter tlenku przy typowej wartościowości (kwasowy, zasadowy, amfoteryczny)

196,966569	1 3
2,4	← Wartościowość (typowa, rzadko spotykana)
890	Au
79	
[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	
Złoto	

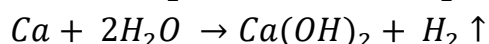
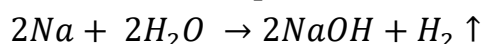
Na powyższym przykładzie odczytujemy, że tlenek złota trójwartościowego ma charakter amfoteryczny.

Tlenki metali 1. i 2. grupy układu okresowego, z wyjątkiem tlenku berylu, są bezwodnikami zasadowymi. Reagują przy tym z wodą, tworząc odpowiednie wodorotlenki, np.:

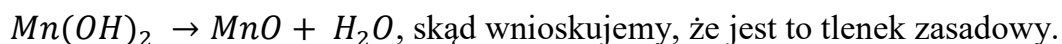


$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (wodorotlenek wapnia, w technice: tzw. wapno gaszone; tlenek wapnia to wapno palone)

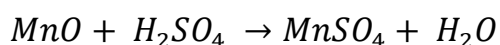
Warto zauważyć, że metale 1. i 2. grupy (poza berylem) reagują też z wodą, tworząc wodorotlenki, np.:



Tlenki większości innych metali nie reagują z wodą, ale otrzymać je można przez rozkład odpowiednich wodorotlenków. Na przykład, tlenek manganu(II) można otrzymać przez rozkład wodorotlenku manganu(II), wykazującego charakter zasadowy:



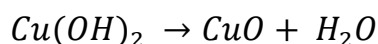
O charakterze zasadowym tego tlenku świadczą również jego reakcje z kwasami, np.



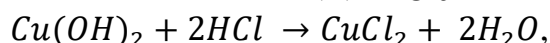
Dla przypomnienia: *mangan tworzy związki, w których wykazuje różne wartościowości, zatem w nazwach jego związków – obowiązkowo – podajemy (lub w inny sposób „kodujemy”) wartościowość tego pierwiastka.*

Tutaj: zastrzeżenie do oznaczeń charakteru tlenków w układzie okresowym. Otóż, jako zasadowe oznaczono różne tlenki, które wykazują właściwości amfoteryczne, lecz ich charakter zasadowy przeważa. Przykładem są oba tlenki żelaza, tlenek miedzi(II) itd.

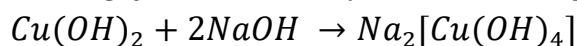
W szczególności tlenek miedzi(II) (czyli, tradycyjnie, tlenek miedziowy – końcówka „-owy” wskazuje na wartościowość wyższą z dwóch możliwych/typowych), reaguje z kwasami, dając sole, z których z kolei można otrzymać wodorotlenek, rozkładający się według równania:



Wodorotlenek miedzi(II) reaguje z rozcieńczonymi kwasami, np.,



ale reaguje też ze stężonymi zasadami, np.



Kolejne przypomnienie: *powstały związek (o nazwie: tetrahydroksomiedzian(II) sodu), to związek kompleksowy, w którym jon centralny, Cu^{2+} , połączony jest wiązaniami koordynacyjnymi z czterema ligandami, jonami OH^- , liczba koordynacyjna jonu miedziowego wynosi 4, a wypadkowy ładunek jonu kompleksowego to -2 .*

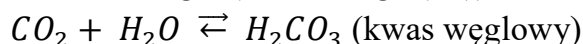
Do typowych amfoterów zalicza się wodorotlenek glinu, Al(OH)_3 i wodorotlenek cynku, Zn(OH)_2 . Zatem tlenki: Al_2O_3 i ZnO to bezwodniki amfoteryczne. Tlenki te, w odpowiednich warunkach, w wysokiej temperaturze mogą reagować bezpośrednio i z kwasami, i z zasadami.

Uwaga: wartościowość metalu w tlenku-bezwodniku jest zawsze taka sama, jak w odpowiadającym mu wodorotlenku, czyli odpowiada liczbie grup $-\text{OH}$ we wzorze wodorotlenku.

Tlenki niemetalu są zwykle bezwodnikami kwasowymi. **Charakter kwasowy** mają też tlenki metali na wysokich stopniach utlenienia, np. tlenek manganu(VII), tlenek chromu(VI) i in.

Przykłady:

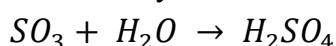
Ditlenek węgla (tlenek węgla(IV)):



$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ (kwas siarkowy(IV), czyli kwas siarkawy – końcówka nazwy „-awy” oznacza wartościowość niższą z dwóch możliwych/typowych)

Tlenek siarki(IV), SO_2 , utlenia się w obecności odpowiedniego katalizatora do tlenku siarki(VI):

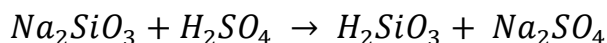
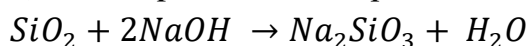
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, ten, z kolei, reaguje z wodą, dając kwas siarkowy(VI), czyli, po prostu, kwas siarkowy, według nazewnictwa tradycyjnego (kończówka „-owy” – wartościowość wyższa z dwóch):



Podobnie zachowuje się tlenek chromu(VI), a więc tlenek metalu na wysokim stopniu utlenienia:



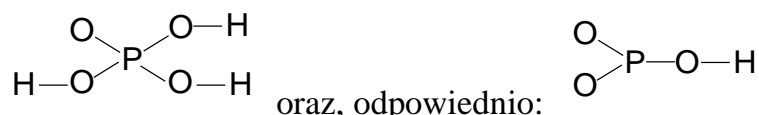
Ditlenek krzemu, SiO_2 , jest przykładem bezwodnika kwasowego, który nie reaguje z wodą, można go nawet w specjalnych warunkach w wodzie rozpuścić. Reaguje on jednak w wysokiej temperaturze z mocnymi zasadami, dając sole, krzemiany. Z soli tych można uzyskać nierozpuszczalny w wodzie kwas krzemowy (a właściwie uwodniony ditlenek), co, w uproszczeniu, zapisać można tak:



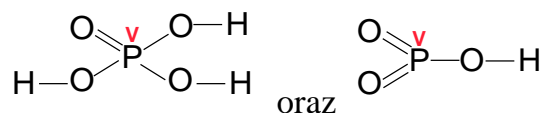
Trochę bardziej skomplikowana jest kwestia bezwodnika kwasu fosforowego(V). Tradycyjnie przyjmowano, że jest to pięcioletek fosforu (tlenek fosforu(V)), o wzorze P_2O_5 . Jednakże faktyczny wzór tego tlenku, to P_4O_{10} . Czyli:

$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$. Pełna nazwa tego kwasu, to kwas ortofosforowy(V), istnieje bowiem również kilka innych kwasów tlenowych z pięciowartościowym atomem fosforu, np. kwas metafosforowy(V), HPO_3 . Nie jest jednak wielkim błędem używanie wzoru P_2O_5 , jako wzoru bezwodnika fosforowego.

Warto w tym miejscu przypomnieć, w jaki sposób można ustalić wartościowość atomu pierwiastka tworzącego kwas. Trzeba podkreślić, że chodzi o typowe kwasy tlenowe. W cząsteczkach takich kwasów atom centralny, czyli atom pierwiastka tworzącego kwas, połączony jest wyłącznie z atomami tlenu. Atomy wodoru są również połączone wyłącznie z atomami tlenu. Rozważmy wzory strukturalne kwasów H_3PO_4 i HPO_3 . Rysujemy najpierw symbol atomu centralnego, symbole atomów tlenu – równomiernie wokół niego, łączymy je początkowo symbolem wiązania pojedynczego z symbolem atomu centralnego i z odpowiednią liczbą symboli atomów wodoru:



. Następnie dorysowujemy brakujące symbole wiązań, dla uzupełnienia liczby wiązań każdego atomu tlenu do dwóch i ustalamy liczbę wiązań – wartościowość atomu centralnego:



. Zatem oba kwasy zawierają atomy fosforu pięciowartościowego i konieczne jest użycie dodatkowych określeń dla ich odróżnienia. Warto wiedzieć, że kwas ortofosforowy(V) jest zwykle nazywany, po prostu, kwasem fosforowym, jako że jest to najpopularniejszy kwas tlenowy fosforu. Pamiętać należy, że istnieje cały szereg kwasów „nietypowych”, dla których taka prosta metoda nie sprawdzi się. Przykładem może być tzw. kwas Caro, H_2SO_5 . Można spróbować narysować jego wzór strukturalny, wiedząc że nazwa systematyczna to kwas nadtlenosiarkowy, a atom siarki może być najwyższej sześciowartościowy.

Oprócz typowych tlenków niemetalu, tworzących stosowne kwasy tlenowe, istnieją przykłady wyjątków. Są to, przede wszystkim, tlenki obojętne, niereagujące z wodą i niebędące bezwodnikami. Są to N_2O (podtlenek azotu, czyli monotlenek diazotu), NO (tlenek azotu, tlenek azotu(II)) oraz CO (tlenek węgla, tlenek węgla(II)). Nietypowym przykładem jest również ditlenek azotu (tlenek azotu(IV)). Związek ten ma charakter kwasowy, bowiem w reakcji z wodą tworzy kwas, a nawet dwa:

$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$, czyli kwasy: azotowy(III) i azotowy(V), których bezwodnikami są, odpowiednio, N_2O_3 i N_2O_5 .

Można zatem powiedzieć, że NO_2 ma charakter kwasowy, ale nie jest bezwodnikiem żadnego kwasu.

Innym wyjątkiem jest fluorek tlenu, OF_2 , silnie utleniający związek, który w reakcji z wodą daje tlen i kwas fluorowodorowy. Natomiast trochę niezwykły tlenek – trójtlenek ksenonu, XeO_3 , zachowuje się „przyzwoicie”, tzn. w reakcji z wodą tworzy stosowny kwas, H_2XeO_4 .

Tlenki azotu i siarki mają wielkie znaczenie praktyczne. Po pierwsze, produkuje się z nich olbrzymie ilości kwasów – azotowego(V) (ponad 40, wg innych danych – ponad 50 mln ton rocznie) i siarkowego(VI) (ponad 240 mln ton rocznie).

Po drugie, tlenki azotu i siarki są uciążliwymi zanieczyszczeniami powietrza, odpowiedzialnymi za kilka szkodliwych efektów środowiskowych.

Powstające w różnych reakcjach spalania w atmosferze powietrza, tlenki azotu są czynnikiem powodującym, w połączeniu z węglowodorami pozostałymi z reakcji niekompletnego spalania, tzw. smog fotochemiczny, czyli smog typu Los Angeles. Zjawisko to występuje podczas słonecznej pogody i polega na powstawaniu pod wpływem światła szeregu szkodliwych związków, na przykład tzw. PAN – nadtlenoazotanów acylowych. Tlenki azotu oraz tlenki siarki, powstające podczas spalania paliw zanieczyszczonych siarką lub jej związkami, w połączeniu z wodą z mgły tworzą tzw. smog (od angielskich słów *smoke* i *fog*, czyli „dymomgła”) klasyczny, czyli smog typu London. Natomiast w połączeniu z wodą w chmurach deszczowych tworzą tzw. kwaśne deszcze, zawierające kwasy tlenowe azotu i siarki.

Z kolei, ditlenek węgla, będący produktem spalania wszystkich typowych paliw, jest jednym z głównych tzw. gazów szklarniowych, to jest obecnych w powietrzu gazów, które pochłaniając promieniowanie podczerwone (IR - *infrared*), powodują stopniowe ocieplanie atmosfery ziemskiej.

Pokazy otrzymywania i reakcji różnych tlenków można obejrzeć w wielu filmach na serwisie YouTube. Przykłady:

Nitrogen - Periodic Table of Videos

<https://www.youtube.com/watch?v=H8XNdqA18-M&feature=youtu.be>

5'50" - podtlenek azotu, N_2O i jego zastosowania

7'00" - NO i NO_2 ,

- otrzymywanie NO_2 z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- zastosowanie NO_2 jako utleniacza w silnikach rakietowych (8:30)
- otrzymywanie NO_2 w reakcji stężonego HNO_3 z Cu (8:45)
- rozpuszczanie NO_2 w nadmiarze HNO_3 (9:50)
- otrzymywanie NO w reakcji rozcieńzonego HNO_3 z Cu (10:20)
- utlenianie NO do NO_2 (10:50)
- NO_x jako zanieczyszczenie powietrza (11:25)

It's Rocket Science! with Professor Chris Bishop

<https://www.youtube.com/watch?v=HESOat2iPzU>

51:20 - spalanie łuczywa w N_2O

52:50 - spalanie CS_2 w N_2O

54:25 - 56:35 - model silnika rakietowego - N_2O w rurze z PMMA (?)

Chemical Curiosities: Surprising Science and Dramatic Demonstrations

https://www.youtube.com/watch?v=ti_E2ZKZpC4

29:25 - 30:30 - spalanie CS_2 w N_2O

1:07:45 - reakcja NO z CS_2 w większej skali (Barking dog reaction - https://en.wikipedia.org/wiki/Barking_dog_reaction)

53:20 - 57:40 - reakcja miedzi z HNO_3 (z historią pewnego młodego chemika)

57:45 - 1:00:50 - dimeryzacja NO_2

To Prepare Oxygen and Examine its Properties (H_2O_2 , spalanie Mg , C)

<https://www.youtube.com/watch?v=CUxFHFGftuU>

Preparation & Properties of Oxygen (kilka metod, tlenki, spalanie)

<https://www.youtube.com/watch?v=He0nYraXtrs>