

Alotropia pierwiastków

Zjawisko alotropii pierwiastków jak i polimorfizm czy izomorfizm bezpośrednio związane są z budową substancji chemicznych. Można powiedzieć, że w pewnym sensie zależą od struktur krystalograficznych. Musimy jednak wiedzieć, na czym polega, a także kiedy występuje każde z tych zjawisk. W swojej pracy spróbuję je krótko scharakteryzować.

Zacznijmy od zjawiska, które dotyczy najprostszej substancji chemicznej, czyli pierwiastka. Jest nim oczywiście:

Alotropia - czyli występowanie tego samego pierwiastka chemicznego w dwóch lub więcej formach. Formy te są zwane odmianami alotropowymi (i muszą występować w tym samym stanie skupienia).

Odmiany alotropowe mogą się różnić budową krystaliczną (np.. diament i grafit są odmianami alotropowymi węgla), lub liczbą atomów występujących w cząsteczce (np. tlen tworzy cząsteczki dwuatomowe O_2 , i trójatomowe O_3 - zwane ozonem). Każda odmiana alotropowa jest trwała w pewnym zakresie temperatury i ciśnienia. Odpowiednia zmiana tych warunków może spowodować określoną przemianę alotropową. Najciekawszym przykładem przemiany alotropowej jest przemiana fosforu czerwonego w biały. (którą zapewne każdy już przeprowadzał). Warunkiem tej przemiany jest dostarczenie energii w postaci temperatury, i zapewnienie beztlenowej atmosfery (co zapobiegnie samozapłonowi powstającego białego fosforu). Odmiany alotropowe różnią się między sobą budową, a co za tym idzie właściwościami fizycznymi i niejednokrotnie aktywnością chemiczną. (przykładem może być wyżej wymieniony fosfor biały, który jest tak aktywny, że przy kontakcie z tlenem atmosferycznym następuje jego samozapłon, gdy fosfor czerwony nie wykazuje takiej właściwości). Większość odmian alotropowych ma stan stały, jedynym przykładem alotropii w fazie gazowej jest ozon.

Najbardziej znane pierwiastki tworzące odmiany alotropowe to:

- **węgiel** - występuje w formie diamentu, grafitu, fularenu, nanorurek i bezpostaciowej

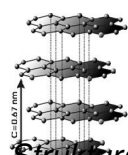
sadzy,

- **fosfor** - występuje w postaci: fosforu czerwonego, fosforu białego, fosforu czarnego i fosforu fioletowego,
- **siarka** - występuje w formie romboidalnej, jednokośnej i polimerycznej. Oprócz wyżej wymienionych odmian alotropowych siarki, warto wspomnieć o siarce plastycznej, czyli siarce bezpostaciowej.

Wiele odmian alotropowych tworzy również, selen oraz azotowce. Aby bardziej zrozumieć zjawisko alotropii, opiszę odmiany alotropowe węgla. Do niedawna, mogliśmy wspomnieć o dwóch odmianach alotropowych węgla, jednak rozwój chemii spowodował odkrycie wielu odmian krystalograficznych:

Grafit - to substancja o barwie grafitowej. Mało reaktywna, gęstość wynosi około $2,3\text{g/cm}^3$. Grafit zawiera atomy węgla w hybrydyzacji sp^2

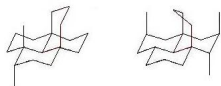
. Wszystkie atomy powiązane są trzema wiązaniami kowalencyjnymi, tworząc ogromną sieć w postaci płaszczyzny. Każdy atom posiada jeden niesparowany elektron na niezhybryzowanym orbitalu p, dzięki któremu grafit przewodzi prąd elektryczny. Struktura grafitu składa się z luźno do siebie związanych warstw, dlatego grafit nadaje się do pisania (rysik w ołówku), warstwy od siebie się odrywają. Poszczególne warstwy składają się - sześciocząłonowych "aromatycznych" wkładów cyklicznych, podobnych do benzenu.



Struktura grafitu

Diamant - Bardzo ceniona odmiana węgla. Jest najtwardszym z minerałów spotykanych w przyrodzie. Jego twardość spowodowana jest tym, że diament tworzy kryształy kowalencyjne - wszystkie wiązania są kowalencyjne. Atom węgla jest w hybrydyzacji sp^3 . Jego gęstość wynosi $3,5\text{g/cm}^3$. Jest półprzewodnikiem elektryczności i dobrym przewodnikiem

ciepła, trudno topliwy.



Struktura diamentu a i b

Fulereny - to jedno z nowych odkryć, które zostało odkryte w 1985r. Fulereny można spotkać w szungicie (minerał) i strzałkach piorunowych (tworach w miejscu uderzenia pioruna w ziemię). Fulereny składają się z parzystej ilości atomów węgla. Ich kryształy często przypominają kulę lub sferoidę. Najtrwalsze i najczęściej spotykane to C_{60} i C_{70} . Każdy atom węgla w cząsteczce jest czterowiązalny, czego z reguły nie przedstawia się na schematach. Wewnątrz "piłki" znajdują się orbitale zdelokalizowane. Ciekawe jest że z odmian alotropowych węgla tylko fulereny stanowią czysto węglowe odmiany. Natomiast w sieciach diamentu i grafitu wiązania brzegowe są "wysycane" innymi pierwiastkami, najczęściej atomami wodoru. Fulereny C_{60}

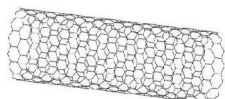
C_{60} nazywany jest futbolanem, ze względu na kształt podobny do piłki nożnej, co widać poniżej:



Fuleren C_{60}

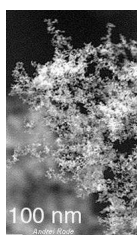
Nanorurki (CNT) - są bliskimi kuzynami fulerenów. Zostały odkryte w 1991 rok. Nanorurki to struktury węglowe, wyglądające jak bardzo rozciągnięte fulereny - kształt ich przypomina tubę, czyli pusty walec. Ich zakończenia przypominają fulereny (są kuliste, często mówi się że

nanorurka to zwinięta płaszczyzna grafitu sklejona brzegami. Ich kształt odpowiada za bardzo ciekawe właściwości, z tego też powodu stosowane są do budowy elementów elektronicznych. Tworzą swoisty tunel, który z łatwością może przewodzić prąd. Kolejną istotną ich cechą jest ich niezwykła wytrzymałość oraz znakomite przewodnictwo cieplne.



Fragment nanorurki węglowej

Nanopianka - odkryta w 2004 roku nowa krystaliczna odmiana węgla. W przeciwieństwie do pozostałych odmian alotropowych nanopianki są przyciągane przez magnes. Ponieważ nanopianka jest wyraźnie widoczna w badaniu za pomocą rezonansu magnetycznego może znaleźć zastosowanie przy badaniach obrazowych mózgu. Natomiast właściwości termiczne pozwoliłyby wstrzykiwać nanopiankę do komórek nowotworowych. Po naświetleniu promieniowaniem podczerwonym komórki guza ulegałyby przegrzaniu. Lecz to tylko założenia, nad którymi cały czas się pracuje.



Nanopianka

Warto wspomnieć jeszcze o karbinach - czyli o węglu w hybrydyzacji sp. Ostatnio odmianą węgla jest odmiana bezpostaciowa "węgiel amorficzny" - atomy węgla nie tworzą żadnych konkretnych ugrupowań (kryształów) Czołowym przedstawicielem węgla amorficznego jest

sadza. Tak więc na przykładzie odmian alotropowych węgla, możemy zaobserwować choćby inne właściwości każdej z odmian alotropowych, a także budowę wewnętrzną.

IZOMORFIZM

Izomorfizm to występowanie różnych substancji o bardzo podobnej lub identycznej postaci krystalicznej. I tak np. struktura typu NaCl czy ZnS, należy do kilkudziesięciu związków o zbliżonym stosunku promienia kationu do promienia anionu i o podobnej polaryzacji. Związki należące do tego samego typu struktury określa się jako izostrukturne. Izotypię wykazują również związki o wiązaniach atomowych, Van der Walsa i metalicznych.

Cechą charakterystyczną substancji izomorficznych jest ich zdolność do tworzenia roztworów stałych, czyli kryształów mieszanych, poprzez podanie ich krystalizacji. Przykładem izomorficznych grup są : kalcyt CaCO_3 , syderyt FeCO_3 i magnezyt MgCO_3 . Inną grupą są: KClO

⁴
, PbSO_4

⁴
i KMnO_4

⁴
.

Zjawisko izomorfizmu polega na tym, że z roztworu lub stopu zawierającego dwie substancje ze sobą izomorficzne wydzielają się w czasie krystalizacji kryształy homogeniczne składające się z obydwu substancji. Skład takich kryształów zależy od składu roztworu z którego one krystalizowały. Izomorfizm wykazują również aluny np. $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i $\text{KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Substancje izomorficzne mają zatem jednakowe stosunki ilościowe między różnymi cząsteczkami tworzącymi kryształ. Zbliżone stosunki wymiarów cząsteczek, także same kąty między analogicznymi ścianami, zbliżoną polaryzację i jednakowy typ wiązania. Substancje także zdolne są do tworzenia w fazie stałej jednorodnych chemicznie mieszanin zwanych kryształami mieszanymi. (wyżej wspomniane;) Prościej mówiąc, jony mogą się wzajemnie zamieniać (zastępować) w sieci krystalicznej (przestrzennej).

Przykładem mogą być związki KBr i KCl. Mają identyczne sieci przestrzenne, a promienie ich jonów: Cl^- (1.80Å) i Br^- (1.92Å) niezbyt różnią się od siebie. KCl i KBr są więc izomorficzne. Można przyjąć zasadę jeśli związki chemiczne nie różnią się rozmiarami więcej niż o 15 %, to tworzą one kryształy mieszane (ciągłe), czyli fazę stałą o zmiennym składzie, w której wzajemny stosunek ilościowy (%) składników może się zmieniać od zera do 100%, zależnie od proporcji obu soli w roztworze przed rozpoczęciem krystalizacji.

Ta zdolność wzajemnego zastępowania się jonów lub atomów zwana jest diadochią. Diadochia jest jedną z przyczyn rozproszenia pierwiastków rzadkich w litosferze w postaci roztworów rzadkich. Roztworem stajemy się także stopy metali np. stop złota ze srebrem.

Jeżeli aniony obu soli (np. NaCl, NaI) lub kationy (KCl, NaCl) różnią się rozmiarami zbyt znacznie, kryształy mieszane tworzą się tylko w pewnym ograniczonym zakresie proporcji obu soli. Podobnie ograniczoną zdolność tworzenia kryształów mieszanych wykazują plagioklasy: albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ i anortyt $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Ze względu na podobieństwo wzorów chemicznych rozróżnia się trzy rodzaje kryształów mieszanych:

- obydwa składniki mają analogiczny wzór chemiczny, taką samą wartościowość i zbliżoną objętość molową. SA to tzw rzeczywiste kryształy mieszane np. NaCl - AgCl, lub $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$

- wzór chemiczny składników jest analogiczny, lecz wartościowość cząsteczek składowych różna. Są to tzw. Kryształy Grimma np. BaSO_4 - KBF_4 lub KMnO_4 - BaSO_4
- Składniki tworzą kryształy mieszane różnią się wzorem chemicznym i wartościowością. Kryształy tego typu, zwane są nieprawidłowymi, Są bardzo liczne w przyrodzie, ale mało jeszcze zbadane. Zbliżony typ kryształu mieszanego powstaje, gdy jon o mniejszym ładunku zostanie zastąpiony przez jon podobnej wielkości ale o większym ładunku.

W przyrodzie w postaci roztworów stałych mieszanych występuje większość minerałów.

POLIMORFIZM

Zjawisko **polimorfizmu** polega na tym, że jedna i ta sama substancja, zależnie od warunków występuje w dwóch lub więcej odmianach różniących się postacią krystaliczną i strukturą sieci przestrzennej. Odmiany polimorficzne różnią się właściwościami fizycznymi, a niekiedy właściwościami chemicznymi. Typowym przykładem polimorfizmu jest występowanie węglanu wapnia CaCO_3 w przyrodzie w postaci kalcytu (struktura trygonalna) i aragonitu (struktura rombowa).

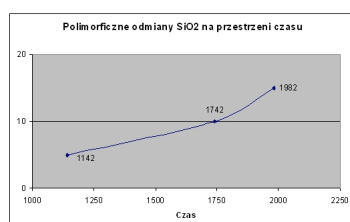
Aragonit jest mniej trwały i samorzutnie przechodzi w kalcyt. Utworzone w odległych epokach złoża wapienia zawierają obecnie właściwie sam kalcyt, choć muszle organizmów z których wytworzył się wapień, zawierały niemal wyłącznie aragonit. Jako drugi przykład polimorfizmu można wymienić dwie odmiany siarczku cynku ZnS występującego w przyrodzie. Odmiana tworząca minerał wurreyt krystalizuje w układzie heksagonalnym, odmiana tworząca minerał zwany blendą cynkową - w układzie regularnym.

Kolejnym przykładem, znanego wszystkim związku, posiadającego odmiany polimorficzne jest krzemionka SiO_2 . Czysty kwarc występuje w stanie naturalnym pod postacią kryształu

górskiego. Częściowo odwodnione żele $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zabarwione śladami metali znane są jako agat, jaspis, chalcedon. Stopiony i szybko ochłodzony kwarc przechodzi w bezpostaciowe szkło kwarcowe. Polimorfizm krzemionki SiO_2

$\cdot n\text{H}_2\text{O}$

O, na przestrzeni lat obrazuje wykres:



1142 - kwarc, 1742 - trydymit, 1982 - krystobalit

Powinniśmy zawsze pamiętać że zjawisko polimorfizmu nie odnosi się do pierwiastków chemicznych, choć jest zjawiskiem podobnym do alotropii.

Artykuł napisał
Barni

Źródła:

L. Pajdowski "Chemia ogólna",
A. Bielański "Chemia ogólna i nieorganiczna",
Słownik encyklopedyczny (wydawnictwo Europa),
R. Marcinkowski "Chemia",
Internet.

