

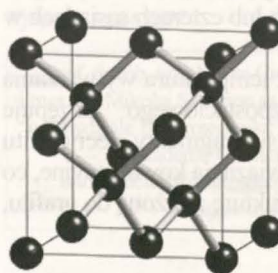
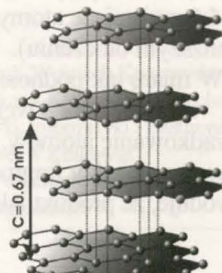
Adam BIELAŃSKI (Kraków)

WĘGIEL — PIERWIASEK O STU OBLICZACH

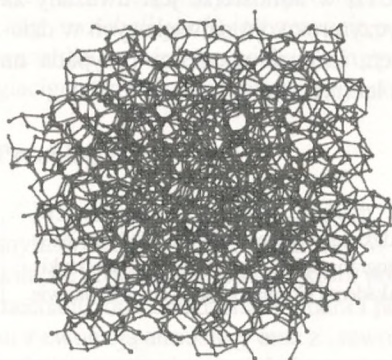
Węgiel, pierwiastek o liczbie atomowej $Z = 6$ i strukturze elektronowej $1s^2 2s^2 2p^2$, pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej zajmuje czternaste miejsce pośród wszystkich pierwiastków. Stanowi on 0,02% zewnętrznej warstwy naszego globu dostępnej badaniom naukowym. Najwięcej węgla zawiera litosfera, warstwa skalna, gdzie znajduje się on głównie w postaci węglanów wapnia i magnezu. Geochemicy szacują, że zawartość węgla w tej warstwie jest rzędu $2,9 \cdot 10^{16}$ ton. W postaci ditlenku występuje on w hydrosferze ($2,7 \cdot 10^{13}$ ton) i atmosferze ($6,7 \cdot 10^{11}$ ton). Podobnego rzędu ilość węgla związanego w formie najróżnorodniejszych związków organicznych występuje według tego oszacowania w biosferze ($3 \cdot 10^{11}$ ton). Tylko wyjątkowo spotyka się w przyrodzie węgiel w postaci wolnego pierwiastka a mianowicie jako diament i grafit. W ostatnich latach otrzymano i poznano jednak cały szereg nowych odmian węgla elementarnego (pierwiastkowego) ciekawych nie tylko ze względów naukowych, ale również znajdujących zastosowania w najnowszej technice.

Diament i grafit różnią się diametralnie swoimi właściwościami. Diament jest przezroczysty, należy do najbardziej twardych substancji dotąd poznanych, nie przewodzi prądu elektrycznego. Grafit jest czarny (pochlania

światło widzialne o wszystkich długościach fali), jest bardzo miękki, dobrze przewodzi prąd elektryczny. Te różnice właściwości fizycznych są wynikiem różnic w strukturze atomowej obydwu odmian alotropowych. W diamencie każdy atom węgla sąsiaduje bezpośrednio z czterema innymi atomami, z którymi jest połączony czterema silnymi kowalencyjnymi wiązaniami chemicznymi (ryc. 1) utworzonymi z wykorzystaniem wszystkich jego czterech elektronów walencyjnych. Powstaje w ten sposób ciągła struktura (sieć przestrzenna), w której nie można wyróżnić pojedynczych cząsteczek lub ich ugrupowań. W odróżnieniu od

Ryc. 1. Struktura diamentu.
źródło: www.wikipedia.plRyc. 2. Struktura grafitu.
źródło: www.wikipedia

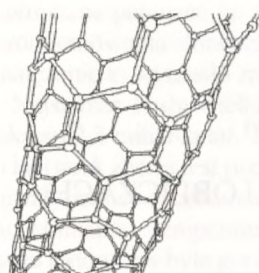
ciągłej, nieprzerwanej struktury diamentu, struktura grafitu jest warstwowa (ryc. 2). W obrębie danej warstwy każdy atom węgla sąsiaduje tylko z trzema innymi atomami połączonymi z nim trzema wiązaniami kowalencyjnymi. Te ostatnie powstają przy udziale tylko trzech elektronów walencyjnych. Czwarty elektron walencyjny jest słabo związany i może być łatwo przesuwany pod wpływem przyłożonego z zewnątrz napięcia elektrycznego; jest więc nośnikiem prądu elektrycznego. Z obecnością łatwo związanych elektronów wiąże się także zdolność grafitu do pochłaniania światła widzialnego o różnych długościach fali. Pomiedzy poszczególnymi warstwami nie wytwarzają się żadne wiązania chemiczne; działają tylko słabe siły zwane siłami międzycząsteczkowymi. Dzięki temu warstwy te można pod naciskiem mechanicznym stosunkowo łatwo od siebie oderwać i w tym kryje się tajemnica miękkości grafitu.



Ryc. 3. Węgiel bezpostaciowy — schemat struktury. źródło: www.wikipedia.pl



Ryc. 4. Struktura C_{60} .
źródło: www.wikipedia.pl



Ryc. 5. Nanorurka węglowa — schemat. źródło: www.wikipedia.pl

Od dawna znany był rodzaj węgla określany jako węgiel bezpostaciowy. Powstaje on w czasie termicznego rozkładu materiałów organicznych np. drewna lub kości (węgiel drzewny, węgiel kostny) a także w toku niepełnego spalania węglowodorów. W tym ostatnim przypadku mówimy o sadzy. Właściwości węgla bezpostaciowego zależą od materiału wyjściowego oraz temperatury, w której został on otrzymany. Ogólnie biorąc są to materiały o strukturze nieuporządkowanej (ryc. 3), zawierają atomy o koordynacji 3 lub 4 (zawierające atomy o trzech lub czterech sąsiadach w najbliższym otoczeniu).

W miarę jak podnoszona jest temperatura wytwarzania lub wygrzewania węgla bezpostaciowego następuje porządkowanie atomów, tworzą się fragmenty sieci grafitu a nawet pomiędzy fragmentami wiązania kowalencyjne, co powoduje, że produkt taki ma strukturę zbliżoną do grafitu,

lecz wykazuje znacznie większą twardość. Węgłe bezpostaciowe wytworzone w niskich temperaturach np. rzędu 300°C są bardzo silnie rozdrobnione a łączna powierzchnia mikro- lub nanometrycznych cząstek osiąga wartości kilkuset m^2 na 1 gram. Te ostatnie znajdują zastosowanie jako adsorbenty w maskach gazowych, preparatyce katalizatorów jako nośniki a nawet w medycynie jako lek na biegunki. Z drugiej strony węgle spiekane z odpowiednimi dodatkami w wysokich temperaturach są używane do wyrobu tygli do topienia metali, a także niektórych elementów wszczepianych przez chirurga pacjentom np. sztucznych stawów. Ważnym materiałem okazały się włókna węglowe otrzymywane przez kolejne procesy utleniania i pirolizy (rozkład w wysokiej temperaturze) włókien poliakrylonitrylowych. Wykazują one bardzo dużą wytrzymałość a równocześnie odporność chemiczną. Używa się ich jako nici chirurgicznych, do wyrobu tkanin do filtracji w wysokich temperaturach a także, w połączeniu z materiałami polimerowymi, jako kompozytów o ogromnej gamie zastosowań np. do wyrobu części rowerów, samochodów a nawet instrumentów muzycznych.

Nowy rozdział w chemii węgla elementarnego otworzył odkrycie w 1985 r. nowej postaci tego pierwiastka w formie cząsteczek o kształcie zbliżonym do kuli, oraz w 1990 r. opracowanie metody ich otrzymywania w skali gramowej. Występują one w sadzy węglowej tworzącej się w łuku elektrycznym wytworzonym w obojętnej atmosferze pomiędzy elektrodami węglowymi. Najbardziej znana cząsteczka tego rodzaju zawiera 60 atomów węgla (ryc. 4); niektóre z nich dochodzą nawet do 560 atomów. Wszystkie określamy nazwą fullereny. Fulleren C_{60} reaguje łatwo z fluorowcami, z jonami metali przejściowych tworzy związki kompleksowe, bogatą okazała się chemia jego połączeń organicznych. Przez ogrzewania tego fullereny z litowcami w fazie gazowej powstają związki jonowe takie jak $C_{60}K_3$, w których fulleren jest anionem. Wykazują one ciekawe właściwości nadprzewodnikowe (tracą swój opór elektryczny w najniższych temperaturach).

W latach 1990. okazało się, że w łuku elektrycznym wytworzonym pomiędzy elektrodami węglowymi powstają w odpowiednich warunkach także iglaste kryształki składające się z cząsteczek węgla w kształcie rurek o średnicy kilku nanometrów i osiągających długości do kilku milimetrów. Strukturę takiej nanorurki przedstawia Ryc. 5. Nanorurki około 50 000 razy cieńsze niż włos ludzki odznaczają się bardzo dużą wytrzymałością mechaniczną i można się spodziewać, że znajdą one wiele zastosowań, np. do wyrabiania kompozytów o wysokiej wytrzymałości lub jako adsorbent do magazynowania wodoru.

Wpłynęło 13.04.2007

Prof. dr Adam Bielański, czł. rzeczn. PAN, czł. cz. PAU, emerytowany prof. UJ na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego jest profesorem w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Jego podstawowa działalność badawcza dotyczy chemii fizycznej i nieorganicznej, fizykochemii ciała stałego i katalizy heterogenicznej