



Što nam kazuje oksidacijski broj

DOI: 10.15255/KUI.2016.020
KUI-36/2016
Stručni rad
Prispjelo 4. svibnja 2016.
Prihvaćeno 23. svibnja 2016.

N. Raos*

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
Ksaverska c. 2, p.p. 291
10 001 Zagreb

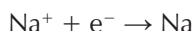
|| Sažetak

Unatoč dogovornoj naravi i donekle neodređenu značenju, oksidacijski broj elementa u kovalentnom spoju može poslužiti za mnogo više nego za izjednačavanje jednadžbi redoks-reakcija, za što se obično primjenjuje u školi. U članku je prikazana njegova upotreba za razlikovanje metalnih i nemetalnih svojstava elemenata u organskih i anorganskih spojeva.

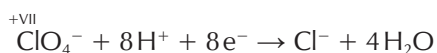
|| Ključne riječi

Nastava kemije, redoks-reakcije, Friedrich Wöhler, abiogena sinteza

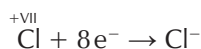
Na prvi pogled oksidacijski broj se čini kao loše izvedena analogija, pravilo bez prave znanstvene osnove koje su kemičari izmislili kako bi lakše izjednačavali kemijske jednadžbe. Kažem “loše izvedena analogija”, jer se pri pisanju redoks-reakcija kao i njihovih polureakcija kovalentni spojevi tretiraju kao da su ionski, unatoč tome što se – da ne bude zabune – u kovalentnim spojevima oksidacijski brojevi pišu rimskim oznakama. Evo primjera, za ionski:



i kovalentni spoj (točnije ion):



Na što točno mislim bit će jasnije ako posljednju jednadžbu napišem onako kako sam vidio da se piše u ruskim udžbenicima stehiometrije, barem u onome iz kojega sam ja učio:¹

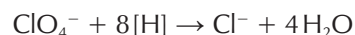


(radi potpunog izjednačavanja na lijevu i desnu stranu jednadžbe poslije se doda $4\text{O}^{2-} + 8\text{H}^+$). Jasno je da bi ta jednadžba bila posve jednaka prethodnoj samo da smo rimski broj zamijenili arapskim, tj. napisali +7 (ili 7+) umjesto +VII ($\text{Cl}^{7+} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$).

Uvođenje elektrona u jednadžbu može biti suvišno, jer se procesi oksidacije i redukcije mogu i drugačije definirati. Naime, umjesto uobičajene definicije redukcije kao primanja, a oksidacije kao otpuštanja elektrona, možemo ih definirati i reakcijama primanja (redukcija) i otpuštanja vodika (oksidacija), kao njegov prijenos (*hydrogen transfer*). To se najbolje vidi u organskoj kemiji, primjerice pri redukciji formaldehida (metanala):



Ništa nam ne priječi da na taj “biokemijski” način napišemo i našu anorgansku reakciju, reakciju redukcije perkloratnog iona:

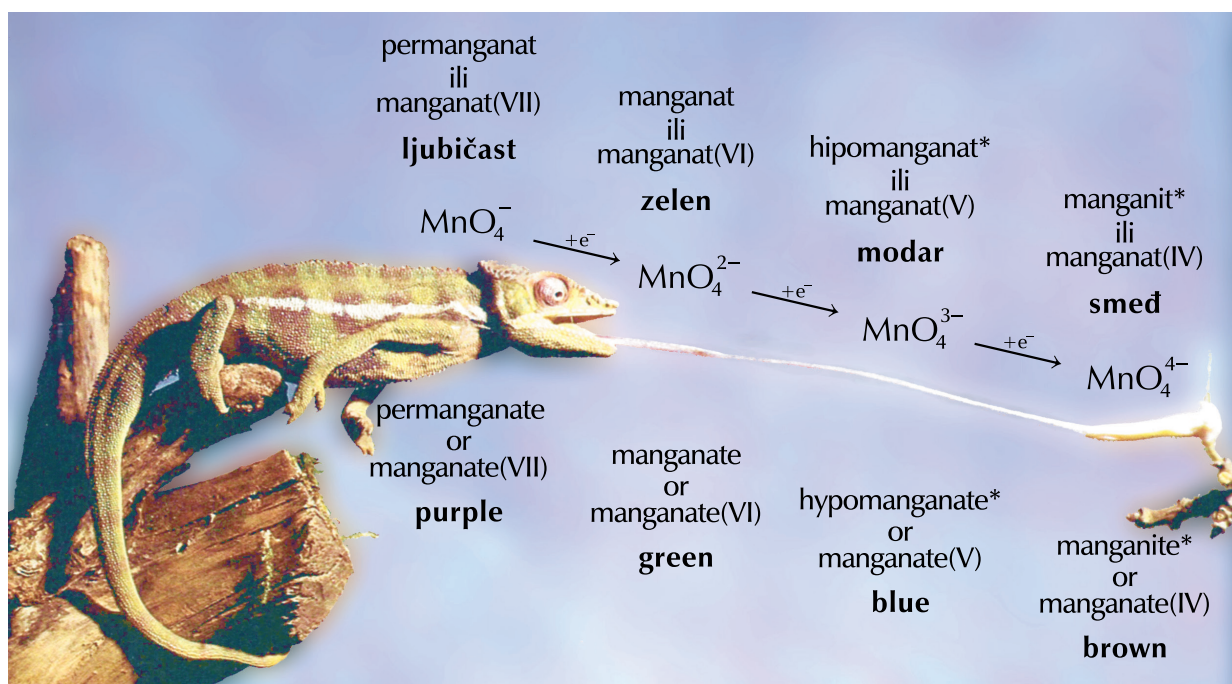


Time smo se vratili na najstariju, Lavoisierovu definiciju oksidacije kao spajanja s kisikom, a redukcije kao njegovo oduzimanje vodikom.

Anorganska kemija: problem metala

Da elemente nije lako razlikovati kao metale ili nemetale, govori nam već pogled na suvremeni periodni sustav: uz metale i nemetale tu se nalazi i skupina polumetala. Toga su kemičari bili svjesni još u 19. stoljeću kada su rekli da “podjela na nemetale i metale nije strogo znanstvena” (*die Eintheilung in Metalloide und Metalle is kein streng wissenschaftliche*)² budući da se temelji na svojstvima, prije svega

* Dr. sc. Nenad Raos
e-pošta: raos@imi.hr



Slika 1 – Zbog toga što gradi spojeve koji lako prelaze iz jednog u drugo oksidacijsko stanje i pritom mijenjaju boju alkemičari su manganov(IV) oksid zvali *chamaeleon minerale* (mineralni kameleon), preuzeto iz ref. 15.

* IUPAC ne preporučuje upotrebu trivijalnih imena hipomanganat i manganit (ime manganat može se ustvari odnositi na sve ione MnO_4^{x-} , pa i na sve heteroatomske anione)

Fig. 1 – Manganese(IV) oxide was known to alchemists as *chamaeleon minerale*, because manganese compounds are easily reducible/oxidable and each oxidation state has its characteristic colour (picture from Ref. 15).

* Use of trivial names hypomanganate and manganite is not recommended by IUPAC (all ions of MnO_4^{x-} type, and even all heteroatomic anions, actually can be named manganate)

onima fizičkim. I danas smo u toj dilemi, kada recimo govorimo o metalima kao o "kovinama", iako smo svjesni toga da se mnogi metali (npr. natrij) ne mogu kovati. Proglasiti pak metalima sve elemente koji imaju metalnu alotropsku modifikaciju, nemetalima koji je nemaju, a polumetalima one koji imaju i metalnu i nemetalnu modifikaciju značilo bi pak anticipirati razvoj znanosti: ako nešto još nije otkriveno, ne znači da ne postoji. Već se dugo nastoji dobiti metalni vodik,³ njegovu alotropsku modifikaciju za koju se vjeruje da postoji u jezgri Jupitera i zahvaljujući kojoj taj najveći planet što kruži oko Sunca ima magnetsko polje. Koliko podjela na metale i nemetale može biti proizvodljna, najbolje govori astrofizička podjela prema kojoj su svi kemijski elementi osim onih najlakših, vodika i helija, metali.

Nešto ćemo biti bliži pojmu metala ako se sjetimo školske definicije kako metalni oksidi grade s vodom baze, a nemetalni kiseline. Slično se metali mogu razlikovati od nemetala prema reakcijama njihovih oksida; jedan će (nemetalni) oksid prijeći u kiselinasti ostatak, a drugi (metalni) u kation: reakcijom kalcijeva oksida i ugljikova dioksida nastaje kalcijev karbonat.

Drugim riječima, nemetali imaju veći afinitet prema kisiku, ili općenito, oni s ligandima grade negativne ione, anione. Kako je afinitet prema kisiku (i drugim negativnim

ionima) to veći što je pozitivni naboj na atomu (ionu) veći, to će atomi s većim oksidacijskim brojem graditi anione, tj. ponašat će se kao nemetali. Primjer za to su mangan i krom. Mangan prelazi u niz raznobojnih oksidacijskih stanja (slika 1), od +II (Mn^{2+}) do +VI (zelenog MnO_4^{2-}) i +VII (ljubičastog MnO_4^-). Krom pak osim "metalnog" kationa Cr^{3+} tvori kromate (CrO_4^{2-}) i dikromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) u kojima se nalazi u oksidacijskom stanju +VIII te polikromate $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ i $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$.⁴ Manje je poznato kako i željezo može biti "nemetal" jer i ono s kisikom gradi anion, FeO_4^{2-} . Zanimljivo je da se upravo oksidacijskim svojstvima toga iona objašnjava nepostojanje organske tvari na Marsu.⁵

Iz izloženoga postaje jasnija razlika između metala i nemetala ili, točnije, postaje jasnije kako nema smisla govoriti o metalima i nemetalima, nego samo o više ili manje izraženim metalnim ili nemetalnim svojstvima elemenata. I u tom je pogledu oksidacijski broj dobar putokaz. Element u oksidacijskom stanju < 0 ponaša se kao nemetal (Cl^- , H^- , HS^- , S^{2-}). U oksidacijskom stanju > 0 ponaša se pak kao metal (Na^+ , H^+ , Fe^{2+}), a potom kao nemetal (ClO_4^- , FeO_4^{2-} , SO_4^{2-}). Stoga možemo smatrati da svaki metal postaje metal ako postigne dovoljno veliku vrijednost oksidacijskog broja, a sam oksidacijski broj možemo pak držati mjerom metaličnosti.

Organska kemija: što je organski spoj?

Naziv "organska kemija" za kemiju ugljikovih spojeva zastario je već u 19. stoljeću. Nakon prve organske sinteze, Wöhlerove pretvorbe (izomerizacije) amonijeva cijanata u mokraćevinu 1828. godine,⁶ ugljikovi spojevi prestali su biti nešto što se nalazi samo u prirodi, dakako živog. Oni su postali svakodnevnica kemijskog laboratorija. Usto se razbio i mit da samo živa priroda može proizvoditi ugljikove spojeve. Zahvaljujući najsuvremenijim metodama kemijske analize, kemičari su uspjeli identificirati 683 organska spoja u samo jednom meteoritu, ugljičnom hondritu Murchison koji je pao u Australiji 1969. godine. Među njima ima i mnogo aminokiselina i heterocikličkih baza za koje se mislilo kako mogu nastati samo u živom organizmu. Štoviše, pokazalo se da tih spojeva ima mnogo više od onih pozitivno identificiranih, možda čak nekoliko milijuna.⁷

Iako se kemija živih bića (biokemija) isprva bavila samo ugljikovim spojevima, već se početkom 20. stoljeća uvidjelo da i mineralne tvari koje se analizom pronalaze u živim bićima imaju svoju ulogu u igri života, iako nedovoljno poznatu. "Koštano tkivo (staničje) razvija se u našem tijelu jednako npr. kao i mišićno: posebne stanice proizvode lističave naslage koštanog materijala, koji istinabog ima u našem tijelu najviše (oko 70 %) anorganskih soli, ali se ipak uz ove nalazi i organski materijal, sasvim ispunjen anorganskim, tako da je i ovo najčvršće tkivo našeg tijela u pravom smislu živo", piše Fran Bubanović.⁸ Danas je biokemija "anorganskih" spojeva, bioanorganska kemija, samostalna i razvijena grana biokemije,^{9,10} pa se čak pojavila i bioanorganska teorija o podrijetlu života, koja polazi od pretpostavke da se život razvio od katalitičkih čestica željezova(II) sulfida.¹¹

U svijetlu tih novih, i ne tako novih spoznaja, postavlja se pitanje kako definirati organsku kemiju. Organski se spojevi očito razlikuju od anorganskih, no definicija organske kemije kao "kemije ugljikovih spojeva" očito je nedostatna. Ima, naime, ugljikovih spojeva koji nisu organski. To su prije svega ugljikov monoksid i ugljikov dioksid, pa potom od njega izvedeni spojevi, karbonati. U anorganske ugljikove spojeve treba svakako ubrojiti i cijanide, cijanate, izocijanate (fulminate) i tiocijanate, ako zbog ničeg drugog, a ono što je od jednog takvog "neživog" spoja Friedrich Wöhler dobio "živu" ureu, napisavši potom svome profesoru Berzeliusu: "... *ich muß Ihnen erzählen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben.*" (Moram Vam priopćiti kako mogu napraviti mokraćevinu, a da mi ne trebaju bubrezi, ili uopće životinja, bila ona čovjek ili pas).¹²

Umjesto organske kemije kao kemije ugljikovih spojeva, nudi nam se uža definicija (E. J. Corey) koja je obilježava kao kemiju karbogena (*carbogens*) ili karbogenih molekula (*carbogenic molecules*).¹³ Iza tih učenih riječi krije se činjenica da se svi organski, za razliku od anorganskih spojeva, mogu pretvoriti u ugljen (lat. *carbo*), dakle da se mogu karbonizirati. To drugim riječima znači da su svi *karbogeni* (=organske tvari) podložni reakcijama eliminacije, a kako su te reakcije obrnute od reakcija adicije, na kraju se dolazi do molekule koja ne sadrži ništa osim ugljika i dvostrukih veza – a to je očito grafit.

No ta i takva definicija ne govori ništa od strukturi spojeva na koje se odnosi. Ona samo sažeto izražava eksperimentalnu činjenicu, opisuje najjednostavniji test za utvrđivanje pripada li neka tvar carstvu organske ili anorganske kemije. Stoga je primjerenije organske spojeve definirati kao forme reduciranog ugljika (*reduced carbon*), kako se to često čini kada se govori o ugljiku abiogenog podrijetla (primjerice onoga u meteoritima ili u međuzvezdanom prostoru). U to ćemo se lako uvjeriti ako napišemo oksidacijske brojeve ugljika u nekoliko njegovih spojeva:



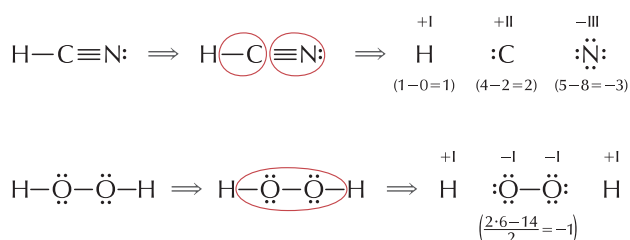
Vidimo da svi organski spojevi imaju oksidacijske brojeve jednake ili manje od ničice, s izuzetkom mravlje (metanske) kiseline. To na prvi pogled zbunjuje jer metanska je kiselina najjednostavnija karboksilna, dakle organska kiselina. No to je samo pitanje naše klasifikacije, jer mogli bismo je razumjeti i kao reduciranu ugljičnu kiselinu ili, bolje, kao kiselinu izvedenu iz ugljikova monoksida. Naime, zagrijavanjem metanske kiseline ne dobiva se ugljik nego ugljikov monoksid ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), baš kao što se ugljična kiselina raspada na ugljikov dioksid ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Na kraju moram napomenuti i ono na što se često zaboravlja, a to je da u prirodnim znanostima ("carstvu iskustva") ne postoje prave definicije.¹⁴ One postoje samo u matematici.

Stoga i po mojem sudu najbolju definiciju organske kemije kao kemije spojeva reduciranog ugljika treba prihvatiti s kritičkim odmakom.

Zaključak

Iako oksidacijski brojevi, posebice kovalentnih spojeva, nemaju u kemiji ono značenje koje imaju fundamentalne veličine poput energije ionizacije, oni ipak nisu proizvoljne nego samo dogovorene veličine. Naime, osim uz primjenu jednostavnih pravila (oksidacijski broj vodika je +I, kisika –II osim u peroksidima gdje je –I i dr.), oksidacijski broj elementa u spoju može se odrediti i iz njegove konstitucijske, Lewisove formule. On je jednak naboju koji ostaje na atomu kada sve elektronske parove dodijelimo atomima elektronegativnijih elemenata koji su na njega vezani (slika 2).



Slika 2 – Izvod oksidacijskog broja iz Lewisovih formula
Fig. 2 – Derivation of oxidation number from Lewis formulas

Unatoč tome što im nedostaje čvrsta utemeljenost na zakonima fizike, oksidacijski brojevi otkrivaju mnoge zakonitosti kemije koje bi bez njih bile teško razumljive. Oni kao odlično heurističko sredstvo pružaju mogućnost tumačenja, objašnjavanja, usporedbe, pa i klasifikacije kako u organskoj tako i u anorganskoj kemiji. Pri tome se kvalitativna narav njima polučeni rezultata ukazuje čak kao prednost, posebice kada treba protumačiti osnovne i jednostavne kemijske reakcije.

Literatura References

1. K. L. Glinka, *Задачи и упражнения по общей химии*, Химия, Москва, 1967., str. 181–190.
2. E. F. Gorup-Besanez, *Lehrbuch der anorganischen Chemie für den Unterricht auf Universitäten, Technischen Lehranstalten und für das Selbststudium*, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1873., str. 71.
3. P. Dalladay-Simpson, R. T. Howie, E. Gregoryanz, Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals, *Nature* **529** (2016) 63–67, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature16164>.
4. T. Portada, Što su to tetrakromati?, *Priroda* **104** (3) (2014) 55–59.
5. A. I. Tsapin, M. G. Goldfeld, G. D. McDonald, K. H. Nealson, B. Moskovitz, P. Solheid, K. M. Kemner, S. D. Kelly, K. A. Orlandini, Iron(VI): Hypothetical candidate for the Martian oxidant, *Icarus* **147** (2000) 68–78, doi: <http://dx.doi.org/10.1006/icar.2000.6437>.
6. T. O. Lipman, Wöhler's preparation of urea and the fate of vitalism, *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 452–458, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ed041p452>.
7. P. Schmitt-Kopplin, Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel, N. Hertkorn, High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** (2010) 2763–2768, doi: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0912157107>.
8. F. Bubanović, *Kemija živih bića*, Matica hrvatska, Zagreb, 1918., str. 72.
9. N. Raos, *Metali života – metali smrti*, Školska knjiga, Zagreb, 2008.
10. N. Raos, *Bioanorganska kemija – što je to?*, u N. Raos (ur.), *Nove slike iz kemije*, Školska knjiga i Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2004., str. 201–214.
11. G. Wächtershäuser, From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eucaria, *Philos. Trans. R. Soc. B* **361** (2006) 1787–1808, doi: <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2006.1904>.
12. R. Walden, Die Bedeutung der Wöhlerschen Harnstoff-Synthese. Ein Jahrhundert der chemischen Synthese, *Naturwissenschaften* **16** (1928) 835–849, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01451626>.
13. E. J. Corey, The logic of chemical synthesis: multistep synthesis of complex carbogenic molecules, Nobel Lecture, December 8, 1990, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1990/corey-lecture.html.
14. N. Raos, Terminologija izvan konteksta, *Kem. Ind.* **65** (5-6) (2016) 301.
15. N. Raos, *Zlatni san*, Konzor, Zagreb, 1999.

SUMMARY

The Meaning of the Oxidation Number

Nenad Raos

The oxidation number of an element in a covalent compound is more or less a conventional property, but despite that, it could be used for much more than for writing redox reactions equations. This is illustrated here by applying it to discriminate metal and non-metal properties of the elements, as well as in finding of a proper distinction between inorganic and organic carbon compounds, defining the latter as reduced carbon compounds. It is also pointed out that it is quite inappropriate to connect organic compounds with living nature, arguing it by the findings of bioinorganic chemistry, and the discovery of organic compounds in meteorites (carbonaceous chondrites).

Keywords

Chemical education, redox reactions, Friedrich Wöhler, abiogenic synthesis

*Institute for Medical Research and Occupational Health
Ksaverska c. 2, P.O.B. 291 Zagreb
Croatia*

*Professional paper
Received May 4, 2016
Accepted May 23, 2016*