

Prof. dr hab. J. G. Małecki

Chemia nieorganiczna.

Wykłady kursowe

Na początku był Arystoteles,
I obiekty w spoczynku pozostawały
w spoczynku
I obiekty w ruchu dążyły do spoczynku,
I wkrótce wszystko było w spoczynku,
I Bóg ujrzał, że to było nudne

I wtedy Bóg stworzył Bohra,
I powstała zasada,
A zasada była kwantowa
I wszystkie rzeczy były skwantowane,
Ale niektóre z nich wciąż były względne,
I Bóg ujrzał, że to było zagmatwane.

T. Joseph, *Unified Field Theory*

Spis treści

Teoretyczne podstawy chemii nieorganicznej

Struktury elektronowe atomów	7
Mechanika falowa	7
Interpretacja ϕ	9
Atom	10
Termy – stany energetyczne w atomie	16
Periodyczność i właściwości pierwiastków	20
Promienie atomowe i jonowe	22
Powłoki walencyjne	23
Energia jonizacji atomu. Powinowactwo do elektronu	27
Elektroujemność	32
Symetria	34
Wiązanie chemiczne	55
Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe	62
Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe	62
Cząsteczki wieloatomowe	67
Struktury elektronowe związków koordynacyjnych metali przejściowych	80
Lokalizacja wiązań i hybrydyzacja	88
Odpychanie par elektronowych na powłoce walencyjnej	100
Zdelokalizowane orbitale π	104
Związki z niedoborem elektronów	106
Wiązania metal–metal	109
Jonowy model wiązania chemicznego	113
Krytyka modelu jonowego	117
Struktura elektronowa ciał stałych	119
Model pasmowy	121
Kwasy i zasady	124
Twardość i miękkość	127
Rola termodynamiki w chemii nieorganicznej	130
Cykle termodynamiczne	132
Efekty entropowe	133
Przegląd właściwości związków chemicznych	135

Pierwiastki <i>s</i> - i <i>p</i> -elektronowe.....	135
Pierwiastki <i>d</i> -elektronowe.....	141
Pierwiastki <i>f</i> -elektronowe	142
Chemia pierwiastków i ich związków	
Pierwiastki pierwszego okresu	144
Wodór i hel	144
Pierwiastki drugiego okresu	145
Pierwiastki trzeciego okresu.....	147
Pierwiastki przejściowe	149
Pierwiastki bloku <i>s</i> i <i>p</i>	151
Wodór.....	151
Chemia wodoru	152
Litowce	159
Grupa 2. Berylownice	163
Beryl i jego związki.....	165
Magnez, wapń, stront i bar	165
Grupa 13. Borowce.....	168
Bor	168
Glin, gal, ind, tal.....	174
Grupa 14. Węglownice	179
Węgiel.....	179
Krzem, german, cyna, ołów	183
Grupa 15. Azotownice	187
Azot.....	187
Tlenki i kwasy tlenowe azotu.....	189
Fosfor, arsen, antymon i bizmut.....	192
Grupa 16. Tlenownice	200
Tlen	200
Siarka, selen, tellur, polon	202
Grupa 17. Fluorownice	206
Grupa 18. Helownice	211
Pierwiastki bloku <i>d</i>	213
Cynkowce $(n-1)d^{10}ns^2$	213

Stopień utlenienia +1.....	214
Związki na +2 stopniu utlenienia	215
Chemia pierwiastków przejściowych	217
Karbonylki i inne kompleksy z ligandami π -akceptorowymi	218
Kompleksy z tlenkiem węgla (karbonylki)	218
Zastosowanie reguły 18 elektronów (ELA)	220
Wielordzeniowe karbonylki metali.....	221
Wiązanie w liniowych karbonylkach M–CO	223
Reakcje karbonylków metali	225
Aniony karbonylkowe i hydrydokarbonylki	226
Halogenokarbonylki.....	227
Kompleksy diazotowe.....	228
Kompleksy nitrozylowe	230
Etylenowe związki koordynacyjne.....	231
Kompleksy ligandów grupy 15 i 16.....	233
Pierwiastki przejściowe czwartego okresu	233
Tytan.....	237
Dwuskładnikowe związki tytanu	238
Kompleksy tytanu(IV)	238
Chemia tytanu(III), d^1 , i tytanu(II), d^2	238
Wanad	239
Związki binarne (dwuskładnikowe)	239
Chrom	241
Związki dwuskładnikowe	241
Chemia Cr^{2+} (d^4).....	242
Chemia Cr^{3+} (d^3).....	243
Chemia Cr^{4+} (d^2) i chromu(V) (d^1)	244
Chemia Cr^{6+} (d^0).....	244
Mangan.....	245
Chemia manganu(II), d^5	245
Chemia manganu(III), d^4	246
Chemia manganu(IV), d^3 , i manganu(V), d^2	246
Chemia manganu(VI), d^1 , i manganu(VII), d^0	247

Żelazo.....	248
Związki dwuskładnikowe	248
Chemia żelaza(II), d^6	249
Chemia żelaza(III), d^5	250
Chemia żelaza(IV), d^4 , i żelaza(VI), d^3	251
Kobalt	251
Chemia kobaltu(II), d^7	252
Chemia kobaltu(III), d^6	252
Nikiel.....	253
Chemia niklu(II), d^8	254
Wyższe stopnie utlenienia	256
Miedź	256
Chemia miedzi(I), d^{10}	257
Chemia miedzi(II), d^9	258
Metale przejściowe piątego i szóstego okresu.....	260
Cyrkon i hafn.....	261
Związki cyrkonu(IV), d^0	261
Niob i tantal	262
Chemia niobu i tantalu(V), d^0	262
Niższe stopnie utlenienia.....	263
Molibden i wolfram	263
Związki molibdenu i wolframu	264
Technet i ren.....	265
Związki renu.....	266
Platynowce	267
Ruten i osm.....	268
Rod i iryd.....	269
Pallad i platyna	270
Związki palladu(II) i platyny(II), d^8	271
Związki palladu(IV) i platyny(IV), d^6	271
Związki palladu(0) i platyny(0), d^{10}	272
Srebro i złoto	272
Związki srebra(I), d^{10}	273

Związki srebra(II), d^9 , i srebra(III), d^8	274
Związki złota	274
Pierwiastki bloku f	275
Skand, itr, lantan i lantanowce	275
Występowanie i otrzymywanie	276
Związki na +3 stopniu utlenienia	278
Związki na +4 stopniu utlenienia	279
Związki na +2 stopniu utlenienia	279
Aktynowce	280

Teoretyczne podstawy chemii nieorganicznej

Struktury elektronowe atomów

Chemia nieorganiczna jest nauką, której pole zainteresowań obejmuje chemię ponad stu pierwiastków. Ograniczenie się jedynie do podania zbioru, niepowiązanych ze sobą faktów, dotyczących poszczególnych pierwiastków byłoby bezcelowe bez oparcia się na pewnej podstawie teoretycznej. Podstawie, która pozwoli na powiązanie ze sobą i wyjaśnienie szeregu obserwacji dotyczących właściwości substancji. Z tego punktu widzenia można uważać odkrycie prawa okresowości przez Mendelejewa za pierwszy krok na drodze do znalezienia podstaw teoretycznych chemii. Układ okresowy jaki skonstruował Mendelejew został oparty na wynikach eksperymentów. Dopiero wraz z pojawieniem się teorii budowy atomu możliwe stało się stwierdzenie, że układ okresowy można wyprowadzić z budowy elektronowej pierwiastków. Powstanie mechaniki kwantowej i zastosowanie jej do zagadnień chemicznych stanowiło kolejny krok na drodze do ugruntowania teorii chemii nieorganicznej. W związku z tym niezbędnym jest zapoznanie się z elementami mechaniki kwantowej w zakresie jaki stanowi podstawowe minimum do zrozumienia zagadnień z chemii nieorganicznej. Aparat matematyczny mechaniki kwantowej jest skomplikowany, ale dla naszych celów wystarczą podstawowe elementy, które umożliwią jakościowe wyjaśnienie fizycznych aspektów zjawisk jakie interesują chemików nieorganików. Ponieważ w chemii niezwykle istotną rolę odgrywa symetria, to w ramach kolejnych wykładów rozważone zostaną zagadnienia związane z elementami symetrii i ich przekształceniami w oparciu o teorię grup.

Opis wiązań, głównie kowalencyjnych, w cząsteczkach bez odniesienia do mechaniki falowej jest niemożliwy. Równie niemożliwe jest zrozumienie właściwości optycznych związków nieorganicznych bez oparcia się na pojęciach wynikających z symetrii i mechaniki falowej. W związku z tym kurs chemii nieorganicznej rozpoczniemy od krótkiego omówienia podstawowych zagadnień dotyczących budowy atomu w oparciu o aparat mechaniki kwantowej.

Mechanika falowa

Mechanika kwantowa postuluje, że każdy układ może być opisany za pomocą funkcji falowej, która jest funkcją wszystkich zmiennych tego układu. Wszystkie funkcje falowe

interesujące z punktu widzenia chemii nieorganicznej muszą być rozwiązaniami równania Schrödingera:

$$\hat{H}\varphi=E\varphi.$$

Nie wnikamy w postać operatora Hamiltona $\hat{H}$ oraz funkcji φ . Ograniczmy się do stwierdzenia, że ściśle rozwiązanie równania falowego jest niemożliwe dla atomów zawierających więcej niż jeden elektron, i oczywiście równanie to nie jest rozwiązywalne dla cząsteczek. Dla przykładu w cząsteczce metanu CH_4 znajduje się pięć jąder i 10 elektronów, a tym samym pełne równanie falowe dla tej cząsteczki zawiera 45 zmiennych ($3 \cdot 15 = 45$). Ściśle rozwiązanie równania różniczkowego cząstkowego o tak wielu zmiennych jest niewykonalne. Problem upraszcza się stosując przybliżenia zakładające nieruchomość jąder. To przybliżenie jest uzasadnione gdyż masa jąder atomowych jest znacznie większa od masy elektronu (masa protonu jest większa od masy elektronu 1836 razy). Przybliżenie to zostało po raz pierwszy wprowadzone przez Borna i Oppenheimera w roku 1927 i co istotne jego przyjęcie, czyli rozdzielenie ruchów jąder i elektronów, uzasadnia pojęcia krzywej i powierzchni energii potencjalnej cząsteczki. Jednak przyjęcie przybliżenia Borna-Oppenheimera ogranicza liczbę zmiennych w stopniu nie wystarczającym do przeprowadzenia dokładnych obliczeń funkcji falowych cząsteczek. Dla metanu liczba zmiennych po przyjęciu tego przybliżenia zmniejsza się do 30, a to jeszcze zbyt wiele aby można było przeprowadzić dokładne obliczenia.

Jedną ze stosowanych metod przybliżonych jest metoda kombinacji liniowych należąca do techniki wariacyjnej. W metodzie tej w ogólności możemy założyć, że dokładna funkcja falowa ψ ma cechy pewnych dwóch funkcji φ_1 i φ_2 . W ogólności funkcje te nie muszą być rozwiązaniami żadnego równania falowego. Możemy teraz przedstawić funkcję ψ w postaci sumy przyczynków obydwu funkcji φ_1 i φ_2 :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2.$$

Podejście takie jest uzasadnione na przykład gdy na elektron znajdujący się na orbitalu s działa pole elektromagnetyczne skierowane wzdłuż osi x . Wtedy pełna funkcja falowa takiego stanu nosi znamiona funkcji opisującej orbital s , i jednocześnie funkcji opisującej orbital skierowany wzdłuż osi x , czyli kierunku pola, co wskazuje na obecność udziału orbitalu typu p_x .

Stałe w podanej powyżej sumie należy tak dobrać aby zminimalizować wyrażenie na energię, które przybiera w tym ujęciu postać:

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 d\tau}{c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau}$$

Symbolem $\varepsilon(\varphi)$ oznaczono przybliżoną energię układu. Oznaczmy teraz odpowiednie całki symbolami:

$$H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\tau \text{ oraz } S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau,$$

przy czym ponieważ operator $\hat{H}$ jest hermitowski to $H_{ij} = H_{ji}$ i $S_{ij} = S_{ji}$. Wielkość S_{ij} nazywamy całką nakrywania, i jest ona równa jedności gdy funkcje φ_{ij} są unormowane. Wielkości H_{ij} są elementami diagonalnymi macierzy operatora $\hat{H}$. Wyrażenie na energię można teraz zapisać następująco:

$$\frac{\delta \varepsilon}{\delta c_1} = 0, \frac{\delta \varepsilon}{\delta c_2} = 0$$

co prowadzi do równania wiekowego postaci:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

Równania te można przedstawić w postaci wyznacznika:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Wyznacznik jest utworzony ze współczynników znajdujących się przy niewiadomych c_1 i c_2 w równaniu na ψ , i opisuje równanie kwadratowe, którego rozwiązaniem są dwie wartości energii E . Inaczej mówiąc po rozwiązaniu równania otrzymujemy energię stanu podstawowego i pierwszego stanu wzbudzonego układu opisanego funkcją falową ψ będącą kombinacją liniową dwóch funkcji φ .

Interpretacja φ

Pozostaje kwestia nadania sensu fizycznego funkcji falowej φ , która w mechanice falowej reprezentuje poruszającą się cząstkę. Przyjęto, że sama funkcja nie ma sensu fizycznego, natomiast kwadrat jej modułu, czyli wyrażenie $|\varphi|^2 d\tau$ jest równe prawdopodobieństwu znalezienia rozpatrywanej cząstki w elemencie objętości $d\tau$. Można również nieco inaczej zinterpretować funkcję falową. Weźmy pod uwagę elektron, który jest rozpostarty (zdelokalizowany) w postaci chmury ładunku, której gęstość w każdym punkcie jest wprost proporcjonalna do wartości $|\varphi|^2$. W takim wypadku w miejscach gdzie wartość

tego wyrażenia będzie największa chmura ładunku jest najgęstsza i w tym miejscu znajduje się najwięcej ładunku ujemnego. Różnica jaka występuje pomiędzy tymi dwoma podejściami jest subtelna, ale ma duże znaczenie. Zamiast mówić o gęstości prawdopodobieństwa oznaczającej szansę znalezienia elektronu w danym elemencie przestrzeni $d\tau$ mamy rozmyty elektron o pewnej gęstości, czyli ilości elektronów (ładunku) na jednostkę objętości. Z równania:

$$\int |\varphi(x,y,z)|^2 d\tau = 1,$$

wynika, że całkowity ładunek elektronu, określony całką z gęstości po całej przestrzeni, jest równy dokładnie ładunkowi jednego elektronu. Pozostając przy poprzedniej interpretacji napotykamy trudność polegającą na tym, że elektron jako cząstka nie może rozpościerać się w przestrzeni o rozmiarach atomu czy cząsteczki. To pociąga za sobą jeszcze jeden istotny element. Otóż tylko interpretacja probabilistyczna (oparta na prawdopodobieństwie) jest jedyną, która jest słuszna. Gdybyśmy byli w stanie dokładnie oznaczać położenie elektronu w atomie, to po wykonaniu szeregu takich pomiarów uzyskalibyśmy obraz chmury, w której najgęściej ułożone punkty pomiarowe odpowiadałyby miejscom gdzie prawdopodobieństwo znalezienia elektronu było najwyższe. Innymi słowy gęstość chmury ładunku stanowi miarę funkcji prawdopodobieństwa.

Atom

Przejdziemy do opisu najprostszego atomu, czyli atomu wodoru. Atom wodoru jest jedynym układem chemicznych, dla którego możliwe jest analityczne rozwiązanie równania Schrödingera. Przy opisie atomu tego pierwiastka można wyjść od teorii Bohra, według której elektron obiega jądro (proton) po okręgu, którego promień wynosi a_0 . Wartość ta nosi nazwę promienia Bohra, lub promienia pierwszej orbity Bohra. Promień ten jest związany z masą i ładunkiem elektronu wzorem:

$$a_0 = \frac{\chi_0 \hbar^2}{m e^2}$$

gdzie $\hbar = h/2\pi$, $\chi_0 = 4\pi\epsilon_0$, a ϵ_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni.

W mechanice falowej elektron w atomie wodoru opisuje funkcja falowa postaci:

$$\varphi = \left(\frac{1}{\pi a_0^2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0} \right)$$

W wyrażeniu tym r oznacza odległość od początku układu. Gęstość prawdopodobieństwa wyznaczona na podstawie funkcji falowej dana jest wzorem:

$$|\varphi|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

W takim przedstawieniu ruch elektronu wokół jądra nie odbywa się już w płaszczyźnie, a w obszarze o symetrii kulistej. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wewnątrz tego obszaru jest jednakowe we wszystkich punktach o takim samym r . Dodatkowo ponieważ obszar wyznaczony funkcją falową jest kulisty to funkcja ta jest unormowana.

Wynikiem takiego podejścia do atomu jest możliwość graficznego przedstawienia wykresu funkcji φ w zależności od r , a dodatkowo można przedstawić graficznie kontury stałych wartości tej funkcji, czyli prawdopodobieństwa znalezienia elektronu. Można również przedstawić chmurę ładunku w płaszczyźnie zaznaczając różne stopnie gęstości, jak również powierzchnię graniczną poza którą znajdzie się z góry ustalony niewielki ułamek całkowitego ładunku elektronu. Funkcja falowa opisującą rozkład ładunku elektronu w atomie nosi nazwę orbitalu atomowego. Dla atomu wodoru w stanie podstawowym orbital ten ma kształt kuli, a maksymalna gęstość ładunku elektronu znajduje się w odległości a_0 od jądra. Ponieważ mamy do czynienia z równaniami różniczkowymi to ten orbital jest tylko jednym z nieskończonej liczby rozwiązań równania Schrödingera dla atomu wodoru. Odpowiada on najniższej energii czyli stanowi podstawowemu atomu. Gdy atom zaabsorbuje energię nastąpi przejście do stanu wzbudzonego opisywanego orbitalem o wyższej energii.

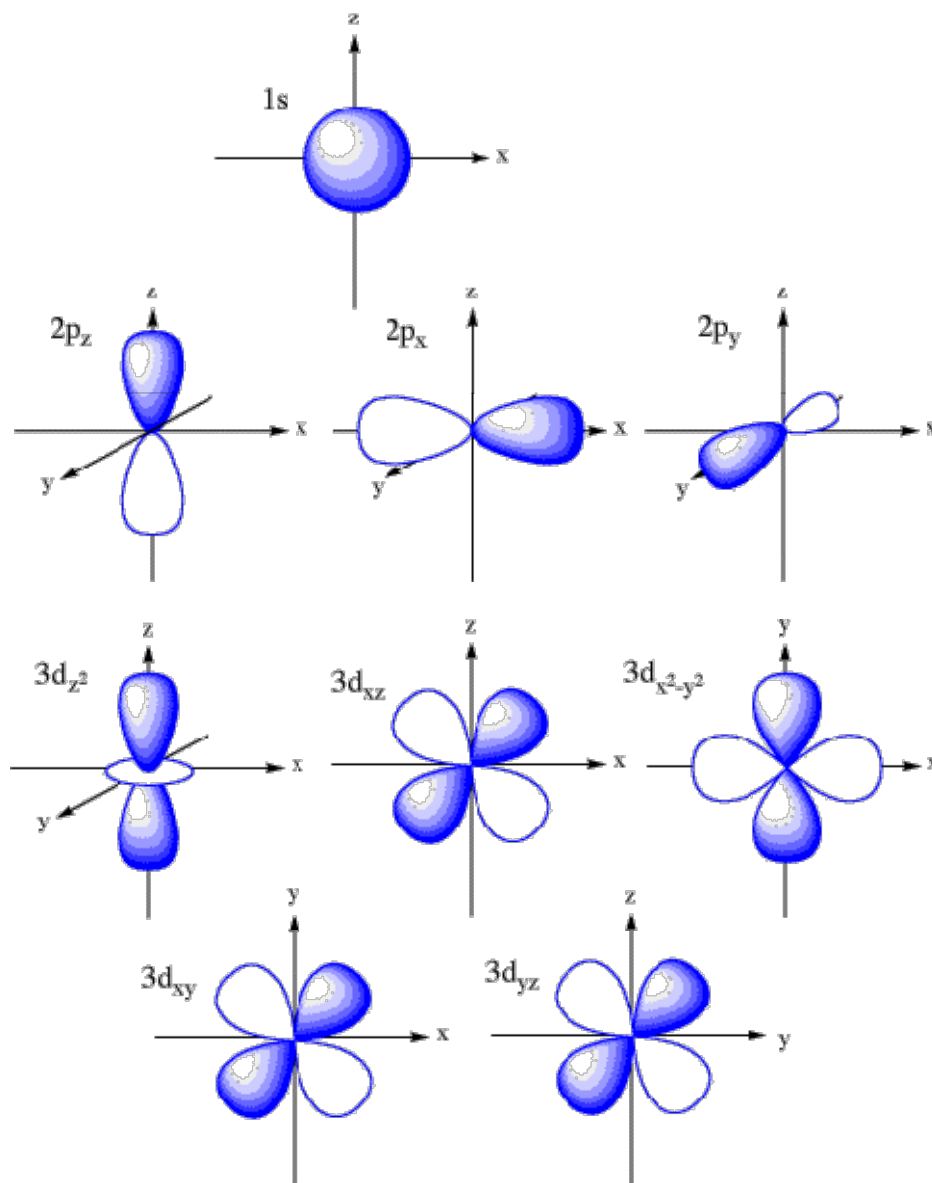
Orbitale w atomach wieloelektronowych przedstawia się zazwyczaj jako funkcje zmiennych sferycznych r, θ, φ . Natomiast poglądowo łatwiej jest posługiwać się orbitalami atomowymi wyrażonymi we współrzędnych kartezjańskich. Wszystkie funkcje falowe jakie są dopuszczalne przy opisie atomów mają postać:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Rozwiązania dla tych funkcji są zespołami wskaźników n, l, m , które to wskaźniki noszą nazwę liczb kwantowych. Liczby kwantowe przybierają wartości: $n = 1, 2, 3, \dots, l \leq n-1, m = l, l-1, l-2, \dots, -l$. Liczba n określa energię i nosi nazwę głównej liczby kwantowej. Gdy $n > 1$ to tej samej energii odpowiadają różne wartości l i m czyli różne stany elektronu w atomie. Zbiór tych stanów dla danej wartości energii nosi nazwę stanów zdegenerowanych, a ich liczba określa stopień degeneracji. Każdej wartości l odpowiada $2l+1$ krotnie zdegenerowany stan odpowiednio do zbioru wartości liczby m . Przykładowo dla $l=2$ mamy trzy poziomy o wartościach liczby m równych odpowiednio 1, 0 i -1 . Kolejne wartości liczby l oznaczane są

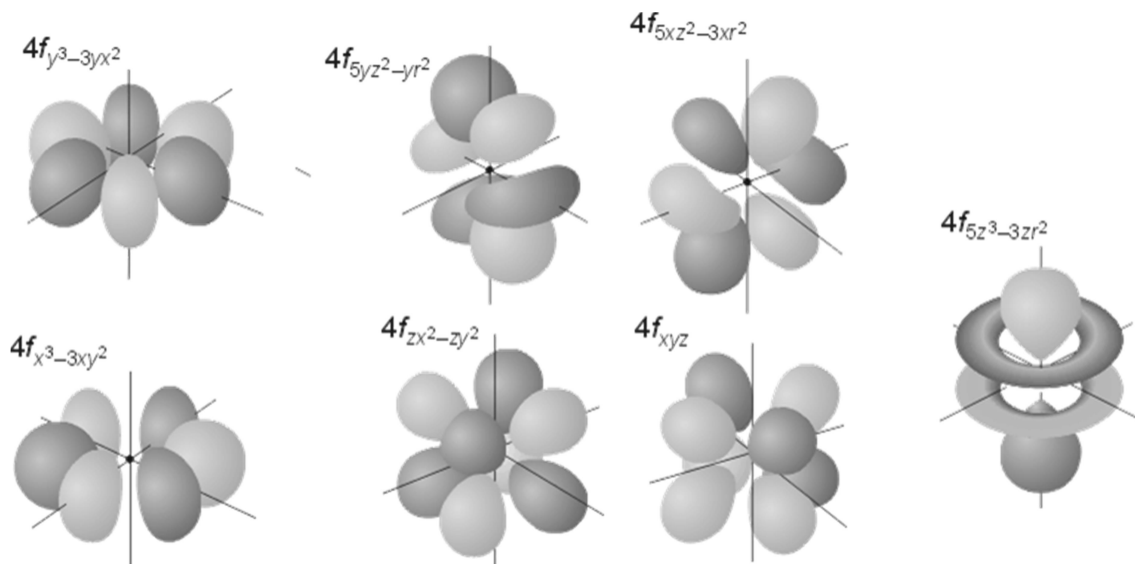
literami s, p, d, f dla $l = 0, 1, 2, 3$. Oznaczenia literowe wywodzą się od angielskich nazw linii widmowych, i tak s od słowa sharp (ostra), p – principal (główna), d – diffuse (rozmyta) i f – fundamental (podstawowa). Liczba kwantowa m nazywana jest magnetyczną liczbą kwantową, co również wywodzi się ze spektroskopii gdyż pole magnetyczne wpływa w różny sposób na stany o różnych wartościach m .

Nie wnikając w rozważania matematyczne kontury orbitali atomowych można przedstawić w następujący sposób:



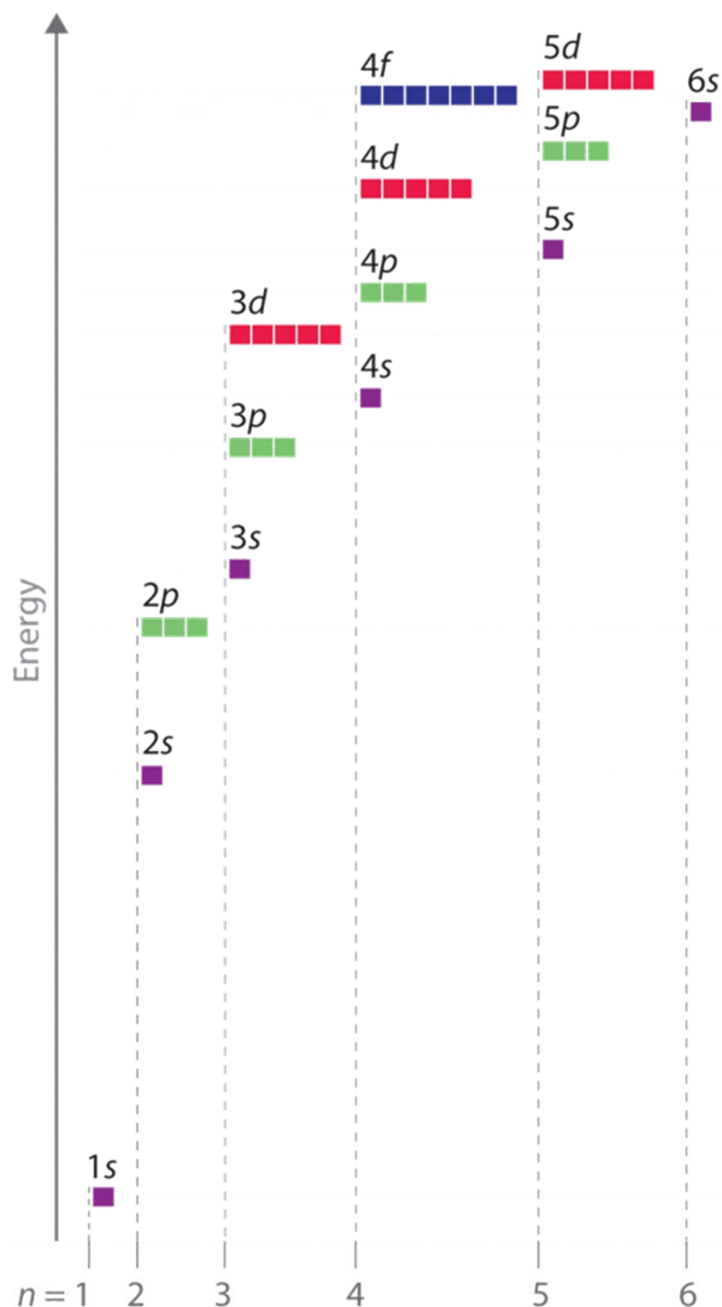
Dla wartości głównej liczby kwantowej $n = 1$ występuje tylko jeden rodzaj orbitalu czyli orbital typu s . Dla $n = 2$ mamy orbital $2s$ oraz trzy, odpowiadające poszczególnym liczbom m , orbitale typu p . Orbitale te są skierowane wzdłuż osi układu kartezjańskiego i

każdy z nich ma azymutalny węzeł w początku układu współrzędnych. Wszystkie trzy orbitale p , czyli p_x , p_y i p_z mają tę samą energię, czyli są trójrotnie zdegenerowane. Degeneracja ta wynika z kulistej symetrii pola centralnego. Natomiast degeneracja orbitali $2s$ i $2p$ jest spowodowana szczególnymi właściwościami pola kulombowskiego, i nie wynika z symetrii. Dla $n = 3$ pojawia się trzeci rodzaj orbitali czyli orbitale d , które są pięciokrotnie zdegenerowane. Dla n równego 4 pojawia się kolejny rodzaj orbitali, są to orbitale f , z których siedem jest niezależnych.



Dla atomów wieloelektronowych koncepcje zastosowane do opisu elektronu w atomie wodoru znajdują zastosowanie gdyż każdy elektron porusza się w pewnym sensie niezależnie od innych i można go opisać odpowiednim orbitalem. Inaczej mówiąc dla każdego elektronu możemy zapisać odpowiednie równanie falowe, ale w przypadku atomu wieloelektronowego nie ma możliwości jego rozwiązania w sposób ścisły jak dla atomu wodoru. Wynika to z faktu, że ruch dowolnego elektronu w takim atomie jest uzależniony od ruchu wszystkich pozostałych elektronów. Ta nieseparowalność ruchów indywidualnych elektronów wywołuje złożoność problemu. Rozwiązaniem jest założenie, że ruch każdego elektronu odbywa się w uśrednionym, efektywnym polu elektrycznym wynikającym z położeń wszystkich pozostałych elektronów w atomie. Takie podejście uzasadnia stosowanie funkcji falowych klasyfikowanych jako orbitale s , p , d i f , związanych z atomem wodoru. Ponieważ rozpatrujemy najniższy energetyczny stan atomu, to warunek ten określa odpowiednie wartości liczb kwantowych n , l , m , a tym samym określonemu orbitalowi w myśl zasady Pauliego można przypisać tylko dwa elektrony różniące się wartością czwartej liczby kwantowej związanej ze spinem elektronu. W stanie podstawowym elektrony przypisujemy orbitalom $1s$,

$2s$, $2p$, i dalej $3s$, $3p$, $3d$ według wzrastającej energii tworząc konfigurację stanu podstawowego atomu. Ponieważ każdy z elektronów w atomie wieloelektronowym traktujemy jako odrębny, poruszający się w polu wszystkich pozostałych, to skonstruowana w ten sposób funkcja falowa jest siłą rzeczy obarczona pewnym błędem. Jednak metoda taka pozwala na stopniowe uzyskanie, metoda kolejnych przybliżeń, w miarę dokładnej funkcji falowej opisującej elektrony w atomie. Efektem zastosowanych przybliżeń jest uzyskanie opisu elektronu, który reprezentuje funkcja falowa, zwana orbitalem atomowym i mająca tę właściwość, że podobnie jak w atomie wodoru, jej kwadrat stanowi miarę gęstości związanej z elektronem chmury ładunku. Każdy z orbitali atomowych jest charakteryzowany układem liczb kwantowych, a elektrony o tej samej liczbie n należą do danej powłoki. Z każdym orbitalem atomowym związana jest pewna energia, wyznaczona z równania falowego, w przybliżeniu równa energii jonizacji. Uszeregowanie orbitali względem ich energii można przedstawić następująco:



W atomie wieloelektronowym degeneracja orbitali o różnej symetrii, pochodzących z tej samej powłoki zostaje zniesiona. Energia atomu jest równa sumie energii poszczególnych elektronów z uwzględnieniem poprawki związanej z oddziaływaniem elektronów.

Przypisując elektrony do orbitali należy kierować się zakazem Pauliego, zgodnie z którym żaden z orbitali nie może zawierać więcej niż dwóch elektronów, które muszą na danym orbitalu mieć przeciwne spiny. Kolejną regułą jaka obowiązuje przy wypełnianiu orbitali elektronami jest reguła Hunda, zgodnie z którą obsadzanie elektronami orbitali

zdegenerowanych wykonuje się zachowując maksymalną liczbę elektronów niesparowanych. Zasady wypełniania elektronami orbitali atomowych jednoznacznie wyjaśniają postać układu okresowego pierwiastków. Dwa elektrony na orbitalu $1s^2$ wypełniają całkowicie powłokę K, osiem elektronów na orbitalach $2s^2 2p^6$ tworzy powłokę L itd. Dodatkowo z teorii wynika, że promień atomu zależy od liczby elektronów i ładunku jądra. Zgodnie z tym zwiększaniu ładunku jądra odpowiada "kurczenie się" promienia atomowego. Dlatego gazy szlachetne mają najmniejsze promienie atomowe, a metale alkaliczne największe. Elektrony walencyjne w atomach pierwiastków pierwszej grupy rozpoczynają wypełnianie orbitali kolejnej powłoki, którą kończą elektrony atomów gazów szlachetnych.

Termy – stany energetyczne w atomie

Rozpatrując atom zamkniętopowłokowy, taki jak atom helu czy berylu, stosując przybliżenie jednoelektronowe możemy bez trudu określić jego konfigurację, ponieważ istnieje tylko jeden sposób przypisania elektronów do odpowiednich orbitali spinowych (jednoelektronowych). Inaczej sytuacja wygląda w przypadku atomów otwartopowłokowych. Weźmy pod uwagę konfigurację podstawową atomu azotu N: $1s^2 2s^2 2p^3$. Na podpowłoce $2p$ mamy sześć orbitali spinowych ($2p_x\alpha, 2p_x\beta, 2p_y\alpha, 2p_y\beta, 2p_z\alpha, 2p_z\beta$), na których mamy do rozlokowania 3 elektrony. W pierwszym przybliżeniu każdy ze sposobów rozlokowania elektronów na orbitalach p będzie miał taką samą energię, czyli mamy do czynienia ze stanem zdegenerowanym. Jednak jeżeli uwzględnimy oddziaływanie elektronów ze sobą otrzymamy poziomy o różnej energii odpowiadające stanowi faktycznemu obserwowanemu na drodze eksperymentalnej. Konkretnie poziomy energetyczne charakteryzujące się określonymi wartościami liczb kwantowych noszą nazwę termów atomowych. Jak widać określonej konfiguracji elektronowej atomu może odpowiadać kilka termów różniących się energią. Charakterystyka termów czyli stanów elektronowych atomu wymaga określenia dla nich wartości własnych operatorów kwadratu momentu pędu i kwadratu spinu lub liczb kwantowych określających te wartości własne. Dla atomu wieloelektronowego mamy zbiór liczb L, S, M_L i M_S , odpowiadających liczbom kwantowym dla atomu wodoru. Skoro tak, to jeżeli wypadkowy moment pędu wszystkich elektronów wynosi L , to odpowiadająca mu liczba M_L przyjmuje wartości od $-L$ do L , czyli stan jest zdegenerowany $(2L+1)$ -krotnie. Podobnie dla spinu mamy $(2S+1)$ -krotną degenerację nazywaną multipletowością. Oznaczenia termów są analogiczne jak w przypadku stanów jednoelektronowych, i tak dla L

= 0, 1, 2, 3 itd. stosuje się symbole S, P, D, F i dalsze z pominięciem litery J . Po lewej stronie symbolu termu, u góry, podaje się jego multipletowość.

Mamy jeszcze jedną wartość różnicującą termy, a jest nią całkowity moment pędu elektronów będący wektorową sumą orbitalnego i spinowego momentu pędu. Dla oznaczenia tej wartości stosuje się literę J gdy dotyczy ona wszystkich elektronów w atomie lub j gdy stosujemy ją do jednego elektronu. W związku z tym termy opisuje się za pomocą ogólnego symbolu:

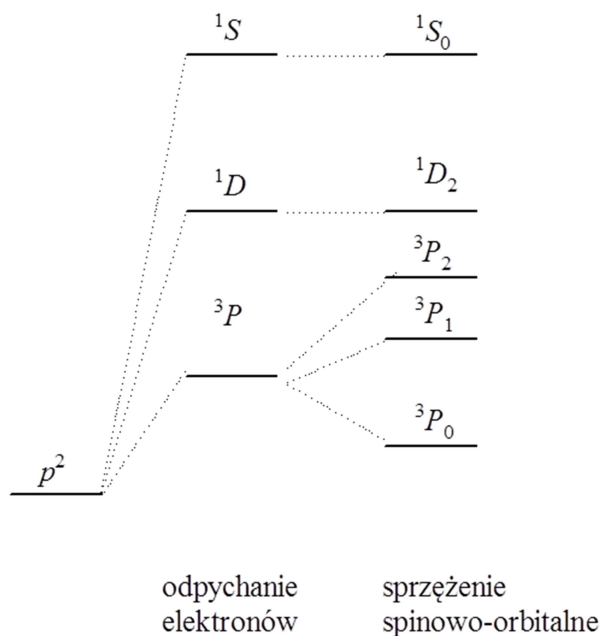
$$^{2S+1}L_J.$$

Ponieważ całkowity moment pędu jest sumą wektorową to przyjmuje on wartości w zakresie od $L+S$ do $|L-S|$ czyli $2S+1$ różnych wartości gdy $S \leq L$ lub $2L+1$ gdy $L < S$.

Dla zamkniętopowłokowych atomów stanem (termem) podstawowym jest term 1S , ponieważ dla elektronów tworzących zamkniętą powłokę (lub podpowłokę) wypadkowy orbitalny moment pędu i wypadkowy spin są zawsze równe zeru. Weźmy pod uwagę atom boru mający jeden elektron na orbitalu p . Spin tego elektronu wynosi $\frac{1}{2}$, a rzut orbitalnego momentu pędu może być równy $+1, 0, -1$ w zależności od tego, który z orbitali p zajmuje elektron. Z tego wynika, że całkowity orbitalny moment pędu wynosi 1 i podstawowym stanem jest term 3P . W przypadku, gdy na orbitalu p znajdują się dwa elektrony sytuacja staje się bardziej skomplikowana, ale biorąc pod uwagę wartości M_L i M_S dla poszczególnych przyporządkowań elektronów możemy dla konfiguracji p^2 określić trzy termy: $^1D, ^3P$ i 1S . Aby określić term podstawowy posługujemy się regułami Hunda, zgodnie z którymi:

- termem podstawowym jest term o największej multipletowości;
- spośród termów o największej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości L ;
- jeżeli podpowłoka jest zapełniona elektronami mniej niż w połowie to poziomem podstawowym jest poziom o najmniejszej wartości J ; jeśli podpowłoka zapełniona jest więcej niż w połowie to jest nim term o najwyższej wartości J .

W związku z tym schemat rozszczepienia termów dla konfiguracji elektronowej p^2 można przedstawić następująco:



Termy podstawowe dla poszczególnych konfiguracji podpowłok p i d są następujące:

konfiguracja	Termy
p^1, p^5	2P
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

W związkach koordynacyjnych wykazano, że dla układów oktaedrycznych, tetraedrycznych i sześciennych termy jonu centralnego niezależnie od multipletowości rozszczepiają się na:

$S \rightarrow A_1$ (singletowy)

$P \rightarrow T_1$ (tripletowy)

$D \rightarrow E$ (dubletowy) + T_2 (tripletowy)

$$F \rightarrow A_2 \text{ (singletowy)} + T_1 \text{ (tripletowy)} + T_2 \text{ (tripletowy)}$$

$$G \rightarrow A_1 \text{ (singletowy)} + E \text{ (dubletowy)} + T_1 \text{ (tripletowy)} + T_2 \text{ (tripletowy)}$$

Dla układów, w których sprzężenie Russella–Saundersa odgrywa rolę, wystarcza niewielka liczba parametrów opisujących różnice pomiędzy termami. Dla podpowłoki d opis zróżnicowania termów umożliwia zastosowanie trzech parametrów, a dla orbitali f – czterech. Mowa tu o parametrach Racah. Energię termów można więc wyrazić za pomocą całek Slatera–Condon (F_0, F_2, F_4) lub prościej za pomocą parametrów A, B i C . Związek pomiędzy tymi dwoma formalizmami jest następujący:

$$A = F_0 - 49F_4; B = F_2 - 5F_4; C = 35F_4$$

W związku z tym energię termów dla podpowłoki d można wyrazić poprzez parametry Racah w sposób następujący:

d^2, d^8	${}^3F = A - 8B$ ${}^3P = A + 7B$ ${}^1G = A + 4B + 2C$ ${}^1D = A - 3B + 2C$ ${}^1S = A + 14B + 7C$
d^3, d^7	${}^4F = 3A - 15B$ ${}^4P = 3A$ ${}^2H = 3A - 6B + 3C$ ${}^2G = 3A - 11B + 3C$ ${}^2F = 3A + 9B + 3C$ ${}^2D(2) = 3A + 5B + 5C \pm (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$
d^4, d^6	${}^5D = 6A - 21B$ ${}^3H = 6A - 17B + 4C$ ${}^3G = 6A - 12B + 4C$ ${}^3F = 6A - 5B + 11/2C \pm (68B^2 + 4BC + 9C^2)^{1/2}$ ${}^3D = 6A - 5B + 4C$ ${}^3P = 6A - 5B + 11/2C \pm 1/2 (912B^2 - 24BC + 9C^2)^{1/2}$ ${}^1I = 6A - 15B + 6C$ ${}^1G = 6A - 5B + 15/2C \pm 0.5(708B^2 - 12BC + 9C^2)^{1/2}$ ${}^1F = 6A + 6C$ ${}^1D = 6A + 9B + 15/2 C \pm 3/2(144B^2 + 8BC + C^2)^{1/2}$

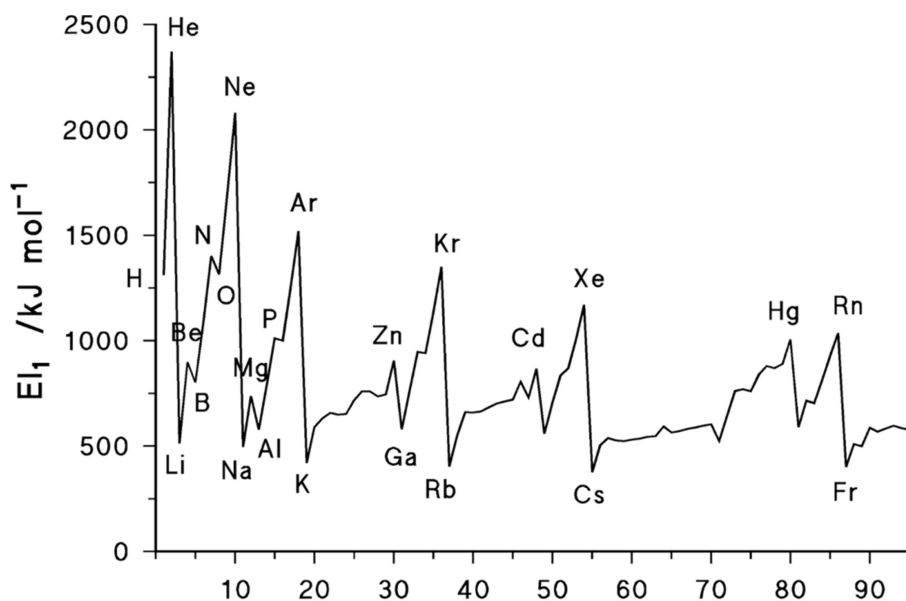
	1S	$= 6A + 10B + 10C \pm 2(193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$
d^5	6S	$= 10A - 35B$
	4G	$= 10A - 25B + 5C$
	4F	$= 10A - 13B + 7C$
	4D	$= 10A - 18B + 5C$
	4P	$= 10A - 28B + 7C$
	2I	$= 10A - 24B + 8C$
	2H	$= 10A - 22B + 10C$
	2G	$= 10A - 13B + 8C$
	2G	$= 10A + 3B + 10C$
	2F	$= 10A - 9B + 8C$
	2F	$= 10A - 25B + 8C$
	2D	$= 10A - 4B + 10C$
	2D	$= 10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2BC + C^2)^{1/2}$
	2P	$= 10A + 20B + 10C$
	2S	$= 10A - 3B + 8C$

Zapis energii termów przy użyciu parametrów Racah jest wykorzystywany nie tylko do opisu elektronów w atomach, lecz również ma odniesienie do opisu struktur elektronowych związków koordynacyjnych metali przejściowych.

Periodyczność i właściwości pierwiastków

Wyjaśnienie natury odkrytej przez D. Mendelejewa okresowej zmienności właściwości pierwiastków ułożonych w kolejności wzrastającej liczby atomowej wymaga rozważenia osobliwości zapewniania powłok elektronowych atomów. Kolejność zapewniania powłok atomowych odkrył w 1922 roku Niels Bohr. Przechodząc od jednego atomu do następnego zwiększa się o jednostkę ładunek i w powłoce pojawia się kolejny elektron. Przy takim podejściu można by oczekiwać, że energia wiązania każdego z następnych dołączanych elektronów rośnie monotonicznie ze wzrostem liczby atomowej. Jednak w rzeczywistości tak nie jest. W atomie wodoru istnieje jeden elektron w stanie $1s$. W atomie helu, następnego pierwiastka, pojawia się następny elektron w stanie $1s$, przy czym energia wiązania każdego z elektronów w atomie helu jest znacznie większa niż w atomie wodoru. Wynika to z różnicy pól w jakich znajdują się elektrony w obydwu atomach. Pola te w dużych odległościach są

takie same, ale w pobliżu ładunku +2 w atomie helu pole jest silniejsze niż pole jądra w atomie wodoru o ładunku $Z = 1$. W atomie kolejnego pierwiastka litu ($Z = 3$) trzeci elektron trafia do stanu $2s$, gdyż zgodnie z zakazem Pauliego poziom $1s$ jest już obsadzony maksymalnie. Przy danym Z poziom $2s$ leży wyżej niż $1s$. Natomiast w miarę zwiększania się ładunku jądra poziomy te obniżają się na skali energii, ale przy przejściu pomiędzy $Z = 1$ do $Z = 2$ pierwszy efekt znacznie przewyższa drugi i dlatego energia wiązania trzeciego elektronu w atomie litu jest znacznie mniejsza od energii wiązania elektronów w atomie helu. W atomach od berylu ($Z = 4$) do neonu ($Z = 10$) kolejno przybywa jeszcze jeden elektron w stanie $2s$ i kolejne elektrony w stanie $2p$. Energia wiązania tych elektronów wzrasta na skutek zwiększania się ładunku jądra. Kolejny elektron w atomie sodu trafia na poziom $3s$, a efekt przejścia do wyższej powłoki przewyższa efekt zwiększania ładunku jądra. Tym samym energia wiązania wyraźnie maleje. Taki obraz zapełniania powłok elektronowych jest charakterystyczny dla całego układu okresowego pierwiastków. W związku z tym w kolejnych pierwiastkach w okresach w miarę zapełniania elektronami energia ich wiązania wzrasta i wyraźnie zmniejsza się przy przechodzeniu do następnego okresu. Zmiany te obrazują potencjały jonizacyjne pierwiastków odpowiadające energii wiązania elektronów w atomach.



Uwzględniając zakaz Pauliego i kolejność zapełniania powłok możemy łatwo wskazać maksymalne liczby pierwiastków w danych okresach układu. W pierwszym okresie zapełniany jest stan $1s$, na którym maksymalnie mogą znaleźć się dwa elektrony. W atomach

pierwiastków drugiego okresu wypełniane elektronami są poziomy $2s$ i $2p$ co umożliwia rozlokowanie maksymalnie 8 pierwiastków. Atomy pierwiastków okresu trzeciego wypełniają elektronami poziom $3s$ i $3p$ co również umożliwia rozmieszczenie ośmiu pierwiastków. W następnych okresach dochodzi do wypełniania elektronami poziomów nd i nf co zwiększa ilość pierwiastków w tych okresach. I tak okres czwarty obejmuje poziomy $4s$, $3d$, $4p$ czyli maksymalnie 18 elektronów. Podobnie w okresie piątym mamy do dyspozycji stany $5s$, $4d$, $5p$, a w okresie szóstym $6s$, $4f$, $5d$, $6p$ czyli maksymalnie 32 elektrony. Należy jednak zdawać sobie sprawę z osobliwości stanów d i f odróżniających je od stanów s i p . Otóż elektrony znajdujące się w stanach d i f są znacznie bliżej jądra niż te w stanach s i p . Wynika to z przebiegu krzywych energii potencjalnej pola elektrycznego i pola sił odśrodkowych dla elektronów w ciężkich atomach. W ten sposób elektrony wypełniające stan $4f$ w atomach pierwiastków ziem rzadkich znajdują się znacznie bliżej jądra niż elektrony w stanach wypełnionych wcześniej. W rezultacie elektrony te nie wpływają praktycznie na właściwości chemiczne, uzależnione głównie od najbardziej zewnętrznych elektronów atomów pierwiastków. Z tego powodu właściwości chemiczne tych pierwiastków są bardzo podobne. Wypełnianie powłok d i f przebiega mniej regularnie niż ma to miejsce w przypadku poziomów s i p . Zamiast oczekiwanej konfiguracji $d^n s^2$ pojawia się korzystniejsza energetycznie konfiguracja typu $d^{n+1} s$ lub d^{n+2} . Przykładowo atom chromu ma konfigurację $3d^5 s^1$, a nie $3d^4 s^2$. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku jonów, które w niezapełnionych powłokach posiadają tylko elektrony d , a nie s czy p .

Promienie atomowe i jonowe

Właściwości pierwiastków chemicznych, zależne od konfiguracji elektronowej ich atomów, zmieniają się w okresach i grupach układu okresowego. W grupach konfiguracje elektronowe są podobne, ale właściwości pierwiastków wchodzących w skład grupy nie są takie same. Problem promieni atomowych i jonowych wymaga dalszego uszczegółowienia.

Ponieważ stan elektronu w atomie jest określony funkcją falową nie da się ściśle określić rozmiarów atomu. Jako promień atomowy przyjmuje się umowną odległość najdalej położonych elektronów występujących w danym atomie od jądra tego atomu, ustalaną teoretycznie dla atomów uczestniczących w hipotetycznych wiązaniach chemicznych. Promienie atomowe są, w odróżnieniu od rzeczywistych promieni walencyjnych, ustalane na drodze teoretycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych, a nie rzeczywistych danych eksperymentalnych, stąd, mimo że ich definicja jest bardzo podobna, ich wartości mogą się

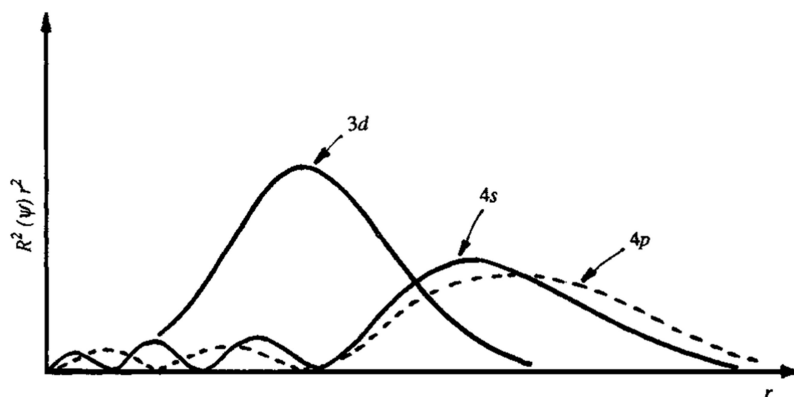
nieco różnić. Współcześnie przyjmowane wartości promieni kowalencyjnych większości pierwiastków o liczbach atomowych ≤ 96 zostały wyznaczone z danych krystalograficznych.

Promień atomowy w grupach układu okresowego pierwiastków rośnie z góry na dół w wyniku obsadzania przez elektrony kolejnych powłok. W okresach promień atomowy maleje od lewej do prawej (od reguły tej są jednak wyjątki) z powodu rosnącego ładunku jądra i związanego z tym silniejszego przyciągania elektronów, co skutkuje mniejszym promieniem.

Promienie jonowe wyznacza się metodami opartymi na dyfrakcji promieniowania X związków jonowych czyli takich, w których występuje znaczna różnica elektroujemności pomiędzy atomami. Rentgenografia pozwala określić odległości pomiędzy jonami w sieci krystalicznej. Oczywiście sieć krystaliczna związku nie może być zaburzona i przyjmuje się addytywność promieni.

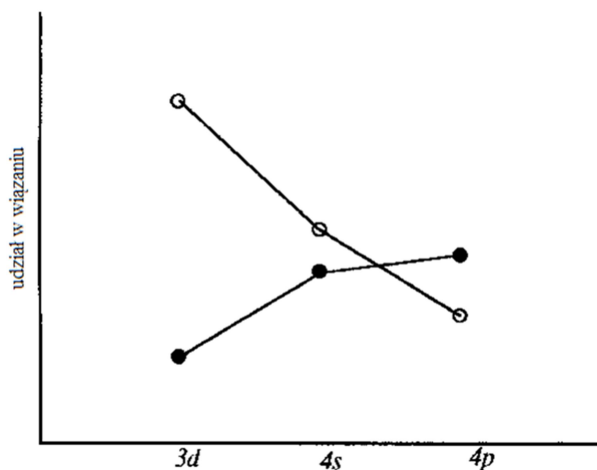
Powłoki walencyjne

Rozpatrzenie, które elektrony należą do powłoki walencyjnej atomów czy jonów centralnych związków nie jest wbrew pozorom tak oczywiste jak mogłoby się wydawać. Ta trudność, szczególnie widoczna w przypadku atomów metali przejściowych, jest jednym z powodów dla których teoria wiązań walencyjnych zawodzi przy wyjaśnianiu budowy i właściwości związków koordynacyjnych metali d - i f -elektronowych. W związku z tym ograniczmy się do dyskusji związków metali przejściowych, chociaż niuanse powłoki walencyjnej pojawiają się już w dwuatomowych cząsteczkach homojądrowych pierwiastków II okresu (zmiana kolejności poziomów σ i π przy przechodzeniu od diazotu do ditlenu). Rozpatrywanie powłok walencyjnych rozpoczniemy od zdefiniowania dwóch rodzajów związków koordynacyjnych metali przejściowych. Pierwszy rodzaj to tak zwane związki typu Wernera czyli związki koordynacyjne, w których występują wyłącznie wiązania typu σ pomiędzy ligandem i jonem centralnym. Związki koordynacyjne, w których występują wiązania π oraz wiązania zwrotne (redonorowe) są drugim rodzajem związków koordynacyjnych. Dla związków pierwszego rodzaju radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$, $4s$ i $4p$ przedstawione zostały na poniższym rysunku.



Radialne części funkcji falowych dla orbitali 3d, 4s i 4p.

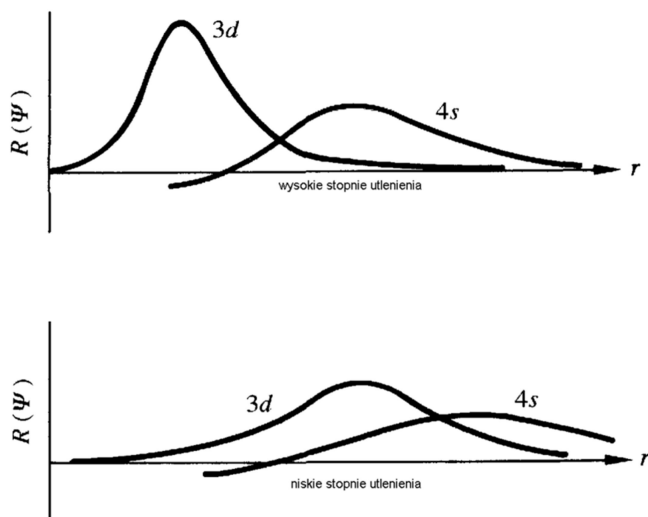
Jak widać orbital 3d jest w znacznym stopniu „ukryty” w zrębie atomowym jonu centralnego, a co za tym idzie jego nakładanie z orbitalami ligandów powinno być stosunkowo małe. Aby jednak móc oszacować to oddziaływanie rozpatrzmy energię orbitali ligandów i orbitali powłoki walencyjnej atomu centralnego. Dla jonów centralnych o wysokich stopniach utlenienia szereg orbitali ligandów i atomu centralnego względem wzrastającej energii jest następujący: σ -donorowe orbitale ligandów < metal 3d < metal 4s < metal 4p. W związku z tym powinniśmy oczekiwać dużego oddziaływania orbitali ligandów z orbitalami 3d atomu centralnego ze względu na równowagę udziału energetycznego orbitalu atomu centralnego w wiązaniu koordynacyjnym z udziałem gęstości elektronowej tego orbitalu w wiązaniu. Jednak jeśli weźmiemy pod uwagę wielkości nakładania się orbitali ligandów i atomu centralnego otrzymamy następujący szereg $4p \geq 4s > 3d$ co zostało zobrazowane na poniższym rysunku.



Udział orbitali atomu centralnego pod względem energii (○) i wzajemnego nakładania (●) w wiązaniach w związkach koordynacyjnych metali na wysokich stopniach utlenienia.

Takie podejście do oddziaływania ligandów z atomem centralnym w związku koordynacyjnym faworyzuje oddziaływanie orbitalu $4s$ z orbitalami ligandów przy tworzeniu wiązań metal-ligand. Orbital typu s jest sferyczny, czyli wpływ na geometrię kompleksu mają jedynie oddziaływania wzajemne ligandów. Na tej zasadzie geometrię związków koordynacyjnych rozpatruje się w oparciu o koncepcję VSEPR, a dokładniej o model Keperta. W modelu tym struktura elektronowa atomu centralnego nie ma wpływu na geometrię związku koordynacyjnego, która jest uzależniona od wzajemnego oddziaływania ligandów. Mimo prostoty takiego podejścia budowa geometryczna znacznej liczby związków koordynacyjnych może być wyjaśniona przy zastosowaniu tego modelu.

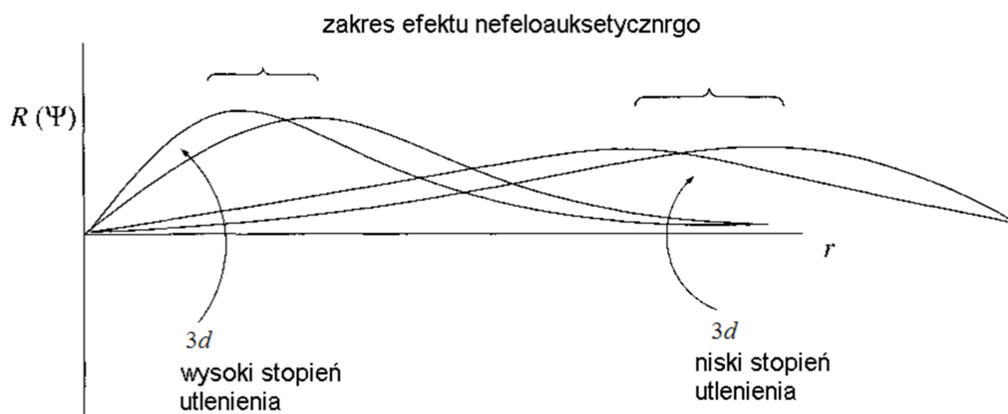
Zaprezentowane powyżej radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$, $4s$ i $4p$ są właściwe dla swobodnego jonu lub związku koordynacyjnego, w którym jon centralny znajduje się na wysokim stopniu utlenienia. Dla związków koordynacyjnych, w których jony centralne są na niskich stopniach utlenienia, a ligandy wykazują właściwości π -akceptorowe (jak CO) radialne części funkcji falowych pokazano na dolnym wykresie na poniższym schemacie.



Radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$ i $4s$ dla wysokich i niskich stopni utlenienia jonów centralnych.

Jak widać dla jonów centralnych o niskich stopniach utlenienia orbitale $3d$ nie są już ekranowane poprzez zrab atomowy, a praktycznie ich udział w tworzeniu wiązań z orbitalami ligandów jest taki jak orbitali $4s$ i $4p$. O ile dla związków koordynacyjnych metali na wysokich stopniach utlenienia (klasyczne związki koordynacyjne) obecność niesparowanych

elektronów nie wpływa na ich trwałość, o tyle związki koordynacyjne jonów metali d -elektronowych na niskich stopniach utlenienia są z reguły diamagnetyczne. Dla tych układów reguła 18-elektronów jest dość ściśle spełniona. Kolejnym aspektem, na który należy zwrócić uwagę jest różnica w wiązaniach z jakimi mamy do czynienia w związkach koordynacyjnych metali o wysokich i niskich stopniach utlenienia. Można oczekiwać, że wskazane powyżej różnice są uzależnione od ligandów, a dokładniej od ich właściwości donorowo-akceptorowych czyli rozkładu gęstości elektronowej i zmiany radialnych części funkcji falowych orbitali walencyjnych w związkach koordynacyjnych w odniesieniu do swobodnych jonów. Jednak efekt nefeloauksetyczny dla obydwu układów (wysoki lub niski stopień utlenienia) jest podobny, gdyż dostarczenie ładunku ze strony liganda odbywa się na orbitalach typu $4s$ lub $4p$, które charakteryzują się większą zdolnością „penetracji” powłoki walencyjnej. Na kolejnym rysunku zaznaczono efekt nefeloauksetyczny dla związków metali $3d$ -elektronowych o wysokich i niskich stopniach utlenienia, i jak widać to zmiana stopnia utlenienia ma znaczący wpływ na wartość radialnych części funkcji falowych orbitali $3d$, a nie ligandy, których oddziaływanie obrazuje efekt nefeloauksetyczny.



Pozostają do rozważenia elektrony podpowłoki f . Tak lantanowce jak i aktynowce oczywiście zawierają częściowo zapełnione te podpowłoki i można oczekiwać, że elektrony te będą uczestniczyć w tworzeniu wiązań chemicznych. Uważa się, że orbitale $4f$ lantanowców są na tyle małe, że ich nakładanie się z orbitalami ligandów jest znikome. W przypadku aktynowców sytuację komplikuje fakt, że poziomy energetyczne orbitale $4f$, $6d$, $7s$ i $7p$ są bardzo zbliżone. Rejestrowane absorpcyjne widma elektronowe związków metali f -elektronowych wykazują intensywne pasma przejść $f \rightarrow d$ i bardzo mało intensywne i wąskie pasma przejść $f \rightarrow f$. Dodatkowo pasma tych przejść niemal zupełnie nie podlegają wpływom otoczenia chemicznego, czyli zmiana ligandów ma znikomy wpływ na ich położenie i

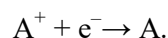
intensywność. Wartość parametru nefeloauksetycznego dla lantanowców jest od 2,5 do 10 razy mniejsza w porównaniu do wartości dla jonów metali 3*d*-elektronowych. Orbitale 5*f* aktynowców w większym stopniu niż 4*f* lantanowców uczestniczą w wiązaniach chemicznych. Dla aktynowców pasma absorpcyjne na widmach elektronowych są szersze i znacznie intensywniejsze niż w przypadku lantanowców.

Energia jonizacji atomu. Powinowactwo do elektronu

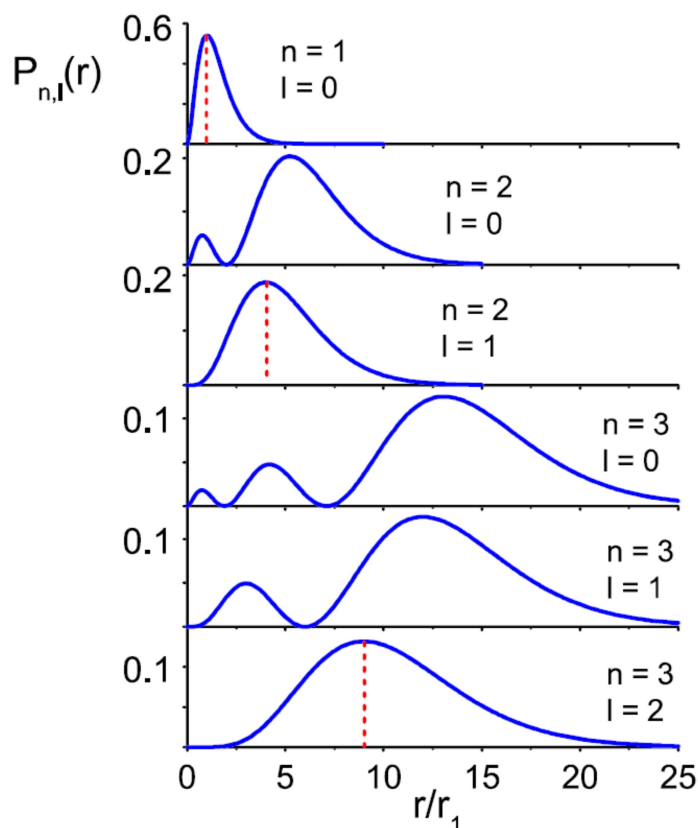
Energia jonizacji atomu danego pierwiastka jest energią reakcji:



Powinowactwo elektronowe jest energią uwalnianą podczas reakcji odwrotnej, czyli

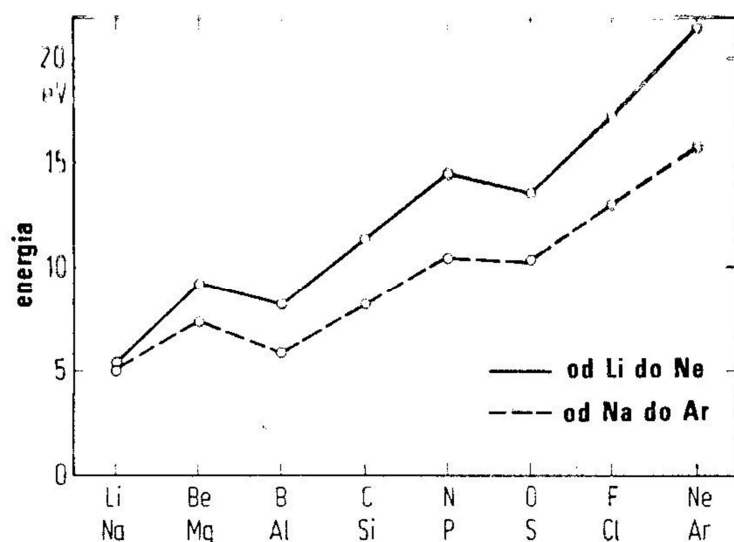


Oczywistym jest, że energia jonizacji pierwiastka jest równa co do wielkości powinowactwu elektronowemu kationu danego pierwiastka ze znakiem przeciwnym. Energia jonizacji, a właściwie jego różnych orbitali, stanowi wskaźnik tego jak mocno związane są elektrony, a także jest wskaźnikiem skłonności do uczestniczenia w wiązaniu chemicznym. Powinowactwo elektronowe stanowi miarę skłonności atomu pierwiastka do przyjęcia elektronów na swoje niezapełnione orbitale w celu utworzenia wiązania chemicznego. Większość istotnych z punktu widzenia chemii procesów jonizacji dotyczy najsłabiej związanych elektronów w atomie (powłoki walencyjnej). W celu omówienia odpychania elektronów w atomie wprowadźmy dwa jakościowe pojęcia: *penetracji* i *ekranowania*. Weźmy pod uwagę podpowłokę o $n = 3$.



Na rysunku widzimy, że orbital $3s$ ($n = 3$, $l = 0$) ma trzy maksima radialnej gęstości prawdopodobieństwa, gdy tymczasem $3d$ ($n = 3$, $l = 2$) ma tylko jedno maksimum. Jeżeli wokół jądra są rozmieszczone inne elektrony na powłokach $n = 1$ i $n = 2$, to możemy oczekiwać, że trwałość orbitalu $3s$ zwiększy się dzięki obecności obszarów o dużej gęstości prawdopodobieństwa w pobliżu jądra. Natomiast obszary tego orbitalu bardziej oddalone od jądra będą odgrywały mniejszą rolę. Orbitale $3d$ znajdują się w znacznej mierze na zewnątrz powłok o $n = 1$ i $n = 2$ i dlatego będą ekranowane przed przyciąganiem ze strony jądra, co zapewni im wyższą energię orbitalną. To najprostsze wyjaśnienie faktu, że orbitale $3s$ mają niższą energię niż $3d$. O orbitalu $3s$ mówimy, że penetruje głębiej niż $3d$, jednocześnie możemy powiedzieć, że orbital $3d$ jest lepiej ekranowany. Kolejność penetracji dla powłoki o danym n jest następująca: $s > p > d > f$. Orbitale s efektywniej ekranują zewnętrzne elektrony niż orbitale p , które z kolei bardziej ekranują niż d itd. Ekranowanie orbitali $3d$ i penetracja orbitali $4s$ powodują, że podpowłoka $4s$ jest zapełniana przed $3d$. Silne ekranowanie orbitali $4f$ powoduje, że orbitale $5s$, $5p$, $6s$ i jeden orbital $5d$ są zapełniane przed podpowłoką $4f$. Cechą ekranowania jest również to, że elektron na danym orbitalu bardzo słabo ekranuje elektrony tej samej podpowłoki. W miarę zapełniania podpowłoki p ładunek jądra zwiększa

się o jednostkę, ale ekranowanie powodowane kolejnym elektronem jest niewielkie przez co energia jonizacji wzrasta.



Przeanalizujmy zmianę energii jonizacji pierwiastków drugiego okresu. Lit ma niską energię jonizacji ponieważ walencyjny elektron $2s$ jest silnie ekranowany przez poziom $1s^2$. Druga energia jonizacji jest znacznie wyższa gdyż należy usunąć elektron z powłoki $1s^2$, co wiąże się z rozerwaniem kompletnej powłoki. Energia jonizacji Be jest wyższa niż Li, ze względu na ładunek jądra, który jest większy o 33%, a elektrony $2s$ praktycznie się wzajemnie nie ekranują. Energia jonizacji boru jest niższa niż Be ponieważ podpowłoka $2p$ jest silnie ekranowana przez powłoki $1s$ i $2s$. Wraz ze zwiększaniem się Z energie jonizacji wzrastają do azotu i następuje spadek dla tlenu i wzrost do neonu. Za neonem wypełnieniu ulega powłoka $n = 3$ i następuje spadek energii jonizacji dla Na, bo $3s^1$ jest silnie ekranowany.

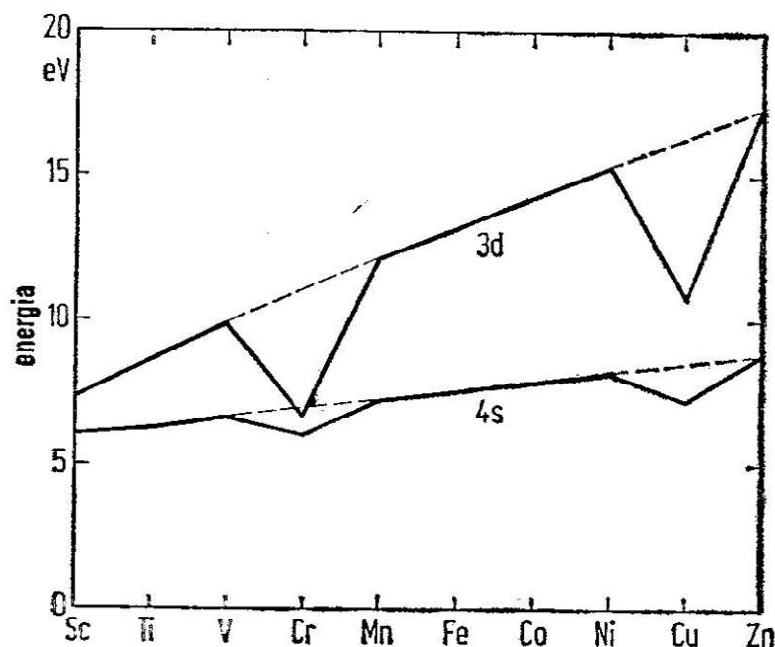
Nasuwa się pytanie dlaczego następuje spadek energii jonizacji dla tlenu. W przypadku tlenu mamy konfigurację p^4 , dla której przynajmniej jeden elektron ma spin antyrównoległy przez co następuje destabilizacja układu i obniżenie energii jonizacji wynikające z konieczności uwzględnienia energii sparowania spinów. Podobna sytuacja występuje np. dla Mn^{2+} ($3d^5$) i Fe^{2+} ($3d^6$). Energia jonizacji jonu manganu(II) jest wyższa niż jonu żelaza(II) pomimo większego ładunku jądra żelaza. Energia sparowania spinów jest odpowiedzialna za szczególną trwałość powłok wypełnionych w połowie. Przesuwając się wzdłuż okresu przewidujemy wzrost energii jonizacji z załamaniem gdy podpowłoka jest wypełniona w połowie. Gdy wypełniona jest podpowłoka nd to energia poziomu $(n+1)s$ jest

obniżana ponieważ podpowłoka nd słabo ekranuje. Z tego powodu energia jonizacji wapnia jest mniejsza niż energia jonizacji cynku. Podobny efekt występuje w przypadku zapełniania $4f$. Atomy pierwiastków o konfiguracji walencyjnej s^2 , w których podpowłoka d jest zapełniona mają mniejsze rozmiary niż poprzedzające je atomy, w których poziom d nie został w pełni zapełniony. Efekt wynika z „kurczenia się” atomu spowodowanego słabym ekranowaniem przez elektrony d . Jest to jeszcze silniej zaznaczone w przypadku poziomu $4f$. Efekt jest tak silny, że atomy z częściowo zapełnioną powłoką $5d$ mają wielkości zbliżone do atomów z częściowo zapełnioną powłoką $4d$. Efekt nosi nazwę kontrakcji lantanowców i pierwiastków d -elektronowych. Należy zauważyć, że energia jonizacji wzrasta przy przesuwaniu się wzdłuż okresów i zmniejsza w miarę przesuwania się w dół grup układu okresowego. Nieregularności wynikające z odpychania elektronów są mniej znaczące w przypadku atomów pierwiastków cięższych.

Powinowactwo elektronowe wzrasta w miarę zapełniania podpowłoki. Jeżeli jednak elektron musi obsadzić nową podpowłokę, to powinowactwo elektronowe jest ujemne. W związku z tym chlorowce o konfiguracji powłoki walencyjnej np^5 mają stosunkowo duże wartości powinowactwa elektronowego, a wartości powinowactwa elektronowego gazów szlachetnych (np^6) są ujemne. Wartości powinowactwa i energii jonizacji wskazują, że obojętny atom jest dobrze zrównoważonym układem gdyż zawsze potrzebny jest pewien wydatek energii do usunięcia elektronu z atomu, a wartości powinowactwa elektronowego są stosunkowo niewielkie, a czasami ujemne. Powinowactwo elektronowe dla chloru jest mniejsze niż energia jonizacji atomu cezu. Już opierając się na pojęciach energii jonizacji i powinowactwa elektronowego można przewidywać, że gazy szlachetne o dużych energiach jonizacji i ujemnym powinowactwie elektronowym będą chemicznie bierne. Chlorowce o dużych wartościach powinowactwa elektronowego będą tworzyły najtrwalsze związki gdy nastąpi wzrost gęstości elektronowej (tworzenie anionów). Litowce natomiast o małych energiach jonizacji będą zmniejszać gęstość elektronową tworząc kationy.

Rozważmy jeszcze jeden aspekt jonizacji i powinowactwa elektronowego. Otóż efekt jonizacji jakiegoś atomu zmniejsza efektywność ekranowania elektronowego. W związku z tym stany podstawowe dodatnich jonów pierwiastków przejściowych trzeciego okresu mają konfigurację $[Ar]3d^n$, a jonizacja zmniejsza efekty ekranowania elektronowego do tego stopnia, że energia podpowłoki $3d$ staje się mniejsza niż $4s$. To wskazuje, że powinowactwo elektronowe $3d$ w takim jonie staje się znaczące. Natomiast w przypadku gdy orbitale $3d$ oddalają się od powłoki walencyjnej to efekty ekranowania mają mniejsze znaczenie. Orbital

$3d$ potasu ma wyższą energię niż $4s$, ale w przypadku cezu podpowłoka $4s$ ma niższą energię niż $3d$. Można powiedzieć, że $3d$ w atomie Cs znajduje się w rdzeniu. Te efekty dobrze widać w przypadku atomów pierwiastków przejściowych dla słabo penetrujących orbitali d i f . Energie orbitali atomowych silnie zależą od ładunków i konfiguracji atomów, jeżeli ładunek atomu zwiększa się to energia orbitali ulega obniżeniu. Wiele atomów metali przejściowych, których stan podstawowy opisuje konfiguracja $3d^n 4s^2$ tworzy jony $3d^{n+1}$, a jony lantanowców na +3 stopniu utlenienia mają konfiguracje $4f^n$ z pustymi orbitalami $6s$. Z kolei wzrost gęstości elektronowej na atomie powoduje zwiększenie energii orbitali.



Na rysunku energia orbitali $3d$ wzrasta wzdłuż szeregu od Sc do Zn, z wyjątkiem Cr i Cu, które mają konfiguracje odpowiednio $3d^5 4s^1$ i $3d^{10} 4s^1$, zamiast normalnej $3d^n 4s^2$. Zwiększenie odpychania elektronowego na powłoce $3d$ powoduje obniżenie energii orbitali. Rozważmy cząsteczkę karbonylku chromu $\text{Cr}(\text{CO})_6$, o podobnej strukturze jak WCl_6 . W kompleksie chromu wszystkie sześć elektronów walencyjnych zajmuje powłokę t_{2g} , co pokazuje, że energia orbitali $3d$ jest stosunkowo wysoka, co umożliwia efektywne oddziaływanie z orbitalami π^* CO. Natomiast w przypadku WCl_6 , w którym metal ma ładunek dodatni, orbitale d mają niską energię i wykazują skłonność do przyjmowania ładunku od orbitali typu π chloru.

Elektroujemność

Elektroujemność jest pojęciem jakościowym zdefiniowanym przez Paulinga jako zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania elektronów. Jest pojęciem pozwalającym na przewidywanie polarności wiązania chemicznego pomiędzy dwoma pierwiastkami, a pośrednio na przewidywanie reaktywności związków chemicznych. Pierwszą skalę liczbową elektroujemności wprowadził Pauling, opierając się na teorii wiązań walencyjnych, uznając, że elektroujemność przejawia się poprzez wzrost trwałości spowodowany domieszaniami jonowej formy rezonansowej do cząsteczkowej funkcji falowej. Wartości liczbowe skali elektroujemności Pauling otrzymał opierając się na danych dotyczących energii wiązań, które przeliczał zgodnie z zależnością:

$$B(A-B) = 96(x_A - x_B)^2 + \sqrt{B(A-A)(B-B)}$$

gdzie $B(A-B)$ jest energią wiązania $A-B$ w kJ/mol, x_A jest elektroujemnością pierwiastka A. Wartość 96 jako stałej została wybrana w celu wyrażenia wartości $(x_A - x_B)^2$ w elektronowoltach. W celu otrzymania „spodziewanej” wartości energii wiązania $A-B$ w przypadku gdy w związku brak udziału formy jonowej wykorzystano średnią geometryczną $\sqrt{B(A-A)(B-B)}$ ponieważ średnia geometryczna daje lepsze wyniki niż arytmetyczna.

Skala opracowana przez Paulinga pozwala z dobrą dokładnością przewidywać energie wielu wiązań chemicznych. Obliczona energia wiązania $P-Cl$ wynosi 331 kJ/mol. Wartość eksperymentalna wyznaczona dla PCl_3 wynosi 325 kJ/mol. Obliczona na podstawie wartości ciepła tworzenia dla PCl_5 wynosi 268 kJ/mol. Wynik nie jest zaskakujący od strony jakościowej gdyż wiązanie $P-Cl$ jest spolaryzowane, przy czym atomy chloru posiadają większy ujemny ładunek. Dodanie dwóch następnych atomów chloru do PCl_3 powoduje, że będą one z większą trudnością odciągać ładunek od atomu fosforu naładowanego dodatnio. Pauling przewidując taki stan rzeczy wprowadził *regulę elektroobojętności* do swojej teorii elektroujemności, zgodnie z którą ładunki cząstkowe pojedynczych atomów w cząsteczce muszą zawierać się w zakresie od +1 do -1. Wprowadzenie tej reguły wzbudziło pewne kontrowersje gdyż zgodnie z teorią wiązania chemicznego jego utworzenie polega na przekazywaniu elektronów (ładunku ujemnego) od atomów posiadających duży ładunek ujemny do tych, które posiadają ładunek dodatni, a to implikuje posiadanie znacznie większych od założonych przez Paulinga wartości ładunków niż ± 1 . Jednak z drugiej strony skoro znaczna część chmury elektronowej elektronów

walencyjnych znajduje się w obszarze nakładania pomiędzy atomami to trudno ją przypisać do któregośkolwiek z atomów tworzących wiązanie.

Z matematycznego punktu widzenia zgodnie z teorią orbitali cząsteczkowych wyznacznik sekularny dla dwuatomowej cząsteczki heterojądrowej ma postać:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

Z tego wynika, że elektroujemność ma związek z energią wiązania uwidocznioną przez różnicę pomiędzy wyrazami H_{aa} i H_{bb} , które definiujemy jako energię wiązania orbitali atomów A i B. W ten sposób pomijamy efekty nakładania orbitali wyrażone przez $H_{ab} - ES_{ab}$. Natomiast w równaniu zaproponowanym przez Paulinga nakładanie się orbitali (kowalencyjność wiązania) jest w pewien sposób uwzględniana przez wprowadzenie średniej geometrycznej energii wiązań homojądrowych cząsteczek A–A i B–B.

Natomiast w przypadku gdy różnica elektroujemności pomiędzy atomami w cząsteczce jest mała ($H_{aa} \approx H_{bb}$) to pominięte wyrazy wyznacznika poza przekątną stają się znaczące, a wiązanie będzie miało charakter kowalencyjny. W przypadku gdy różnica elektroujemności pomiędzy atomami jest bardzo duża związek będzie miał wiązania jonowe i wtedy należy zrezygnować z ich opisu jako wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych. Zamiast tego zastosowany zostanie model przyciągania pomiędzy jonami Madelunga.

W układach, w których występują wiązania wielokrotne więcej niż jeden orbital atomowy bierze udział w tworzeniu wiązania A–B. To skłoniło niektórych chemików do wprowadzenia "elektroujemności orbitalnej" związanej z orbitalami atomowymi biorącymi udział w wiązaniu. Istotnym elementem pojęcia elektroujemności jest fakt, że polarność czy siła wiązania A–B zależy nie tylko od atomów A i B lecz również od innych atomów znajdujących się w cząsteczce. Wiązania występujące w cząsteczkach nieorganicznych są zdelokalizowane, a siła i polarność tych wiązań zależą od stopni utlenienia i liczb koordynacyjnych atomów uczestniczących w wiązaniu.

Poza skalą Paulinga wprowadzono inne na podstawie różnych kryteriów. Mülliken zdefiniował elektroujemność jako średnią arytmetyczną z sumy energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Skala ta jest szeroko stosowana, ale pomimo tego, że definicja Müllikena zbliża pojęcie elektroujemności do energii orbitali to w niektórych przypadkach otrzymywane wyniki są znacznie przeszacowane. Przykładowo powinowactwo elektronowe jonu Cs^+ w tej skali jest większe niż fluoru. Ulepszeniem skali Müllikena było związanie energii jonizacji i powinowactwa elektronowego za pomocą równania kwadratowego i

zdefiniowanie elektroujemności jako współczynnika różniczkowego ze względu na zmianę ładunku. Takie podejście odzwierciedla wzrost elektroujemności w miarę wzrostu ładunku na atomie.

Niezależnie od stosowanej skali jakościowe pojęcie elektroujemności jest niezwykle użyteczne. Oceniając to pojęcie na gruncie teorii orbitali cząsteczkowych można zauważyć, że model elektroujemności pomija pewne istotne cechy wiązania chemicznego, jednocześnie wskazując kiedy cechy te stają się mało istotne. Ogólnie elektroujemność pozwala na przewidywanie polaryzacji wiązania, a ponieważ różne skale elektroujemności wykazują dość dobrą korelację to można przyjąć, że samo pojęcie jest dobrze ugruntowane na podstawie fizycznej.

Symetria

Przed przystąpieniem do omawiania budowy cząsteczek koniecznym jest zapoznanie się z zagadnieniami dotyczącymi symetrii. Symetria orbitali atomu centralnego i konsekwentnie związku chemicznego jest jednym z tych elementów, które pozwalają na określenie właściwości jakościowych badanych układów. Przykładem może być zdefiniowanie liczby i rodzaju poziomów energetycznych atomu czy cząsteczki, które są jednoznacznie determinowane przez symetrię. Rozpatrując jedynie symetrię cząsteczki możemy stwierdzić liczbę stanów energetycznych oraz ilość i rodzaj przejść elektronowych między nimi występujących. Samo rozpatrywanie symetrii pozwala na stwierdzenie, które z możliwych przejść energetycznych mogą wystąpić, a które nie. Natomiast nie daje możliwości ilościowego wyznaczenia liczbowej różnicy pomiędzy poziomami energetycznymi lub położenia pasm absorpcyjnych. To jest możliwe albo na drodze eksperymentalnej lub obliczeń teoretycznych. Jednak rozpatrywanie symetrii badanego układu stanowi podstawę do zaplanowania eksperymentu i analizy uzyskanych wyników.

Aparatem matematycznym przy rozpatrywaniu symetrii cząsteczek związków chemicznych jest teoria grup, a jako podstawowe narzędzie należy zasygnalizować kilka pojęć koniecznych do zrozumienia dalszego wywodu. Podstawowym pojęciem jest grupa, która stanowi zbiór elementów powiązanych ze sobą pewnymi regułami. To matematyczne pojęcie dla potrzeb rozważań zawężamy do grup utworzonych z operacji symetrii. Jednak pewne podstawowe założenia muszą być spełnione, aby można było zastosować ten aparat matematyczny. Aby utworzyć grupę koniecznym jest spełnienie następujących warunków:

- a) iloczyn każdych dwóch elementów grupy łącznie z ich pierwszą potęgą musi być elementem grupy. To stwierdzenie ma szerszy wymiar niż iloczyn algebraiczny i odnosi się do operacji macierzowych;
- b) jeden element grupy musi być przemienny (komutować) z wszystkimi innymi elementami i nie zmieniać ich przy mnożeniu. Chodzi tutaj o element jednostkowy oznaczany standardowo jako E;
- c) każdy element musi mieć odwrotność, również należącą do grupy.

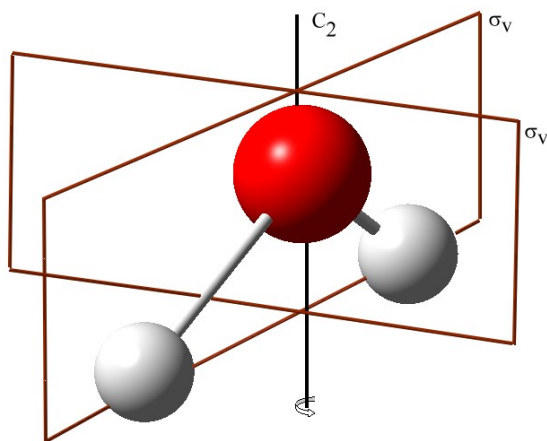
Grupy mogą być skończone lub nieskończone. Istotnym jest to, że każdy wiersz i każda kolumna macierzy zawiera wszystkie elementy grupy, przy czym każdy z nich tylko raz. Ponieważ rozpatrujemy tylko grupy składające się z operacji i elementów symetrii skupmy się na ich zdefiniowaniu i omówieniu. Z matematycznego punktu widzenia operacja symetrii to takie przekształcenie ciała, po którym każdy punkt tego ciała pokrywa się z równoważnym punktem (samym sobą w szczególnym przypadku) przed wykonaniem operacji symetrii. Z punktu widzenia chemika operacja symetrii przeprowadza ciało (cząsteczkę) w położenie równoważne nie różniące się od początkowego, choć niekoniecznie identyczne z nim. Element symetrii jest obiektem geometrycznym, względem którego dokonuje się operacji symetrii. Ponieważ operacje symetrii są związane z elementami symetrii to określa się je względem elementów symetrii, a elementy symetrii wynikają z odpowiednich operacji symetrii. Charakterystyka symetrii cząsteczek wymaga jedynie czterech rodzajów elementów i operacji symetrii, podanych w poniższej tabeli.

Elementy symetrii oraz odpowiadające im operacje symetrii.

Elementy symetrii	Operacje symetrii
Płaszczyzna	Odbicie przez płaszczyznę
Środek symetrii	Odbicie prze środek symetrii (inwersja)
Oś właściwa	Obrót wokół osi
Oś niewłaściwa (inwersyjna)	Obrót wokół osi i odbicie przez płaszczyznę prostopadłą do osi obrotu

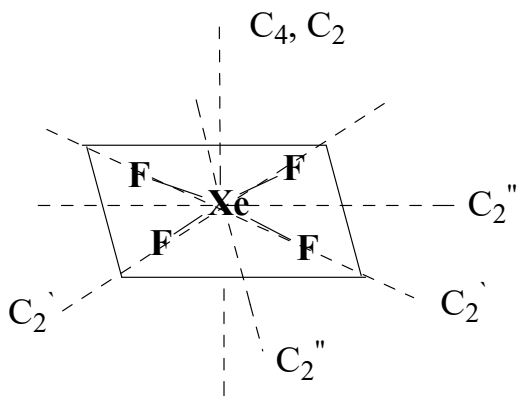
Oś symetrii charakteryzuje wielkość zwana krotnością osi, którą definiuje się jako liczbę n równą $360^\circ/\alpha$, gdzie α – najmniejszy kąt obrotu wokół rozważanej osi, przeprowadzający układ w położenie nierozróżnialne od poprzedniego. Takie podejście do operacji i elementów symetrii narzuca konieczność traktowania cząsteczek jako zbiorów punktowych atomów, co nie uniemożliwia rozpatrywania poziomów energetycznych cząsteczek.

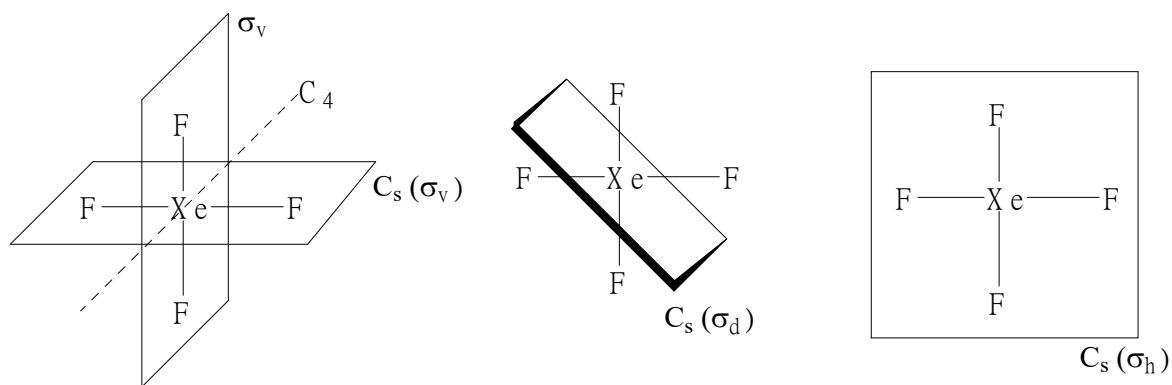
Zilustrujmy na przykładach działanie elementów symetrii.



Elementy symetrii dla cząsteczki wody.

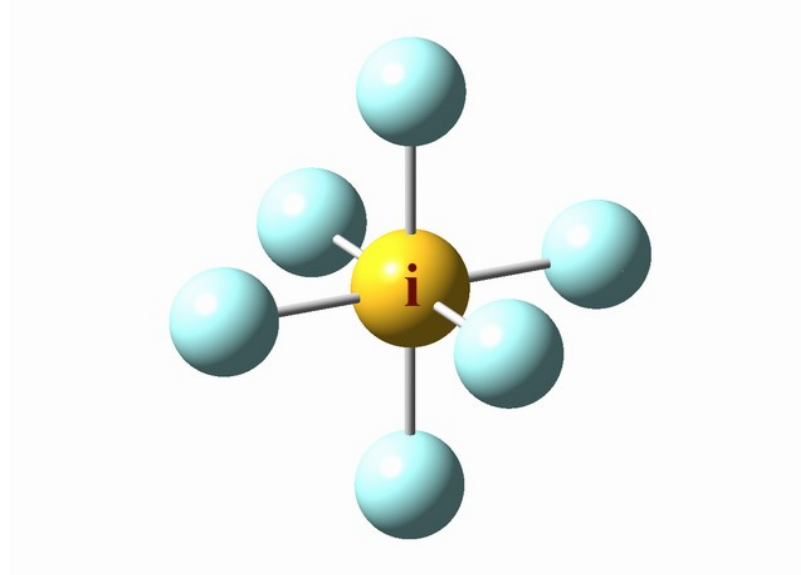
Jak widać możemy wyróżnić w cząsteczce wody dwie prostopadłe do siebie płaszczyzny symetrii oraz dwukrotną oś symetrii powstającą w miejscu ich przecięcia. W przypadku płaskiej cząsteczki tetrafluorku ksenonu możemy wyznaczyć takie elementy symetrii jak osie dwu- i czterokrotne oraz płaszczyzny symetrii pionową, przekątną i poziomą.





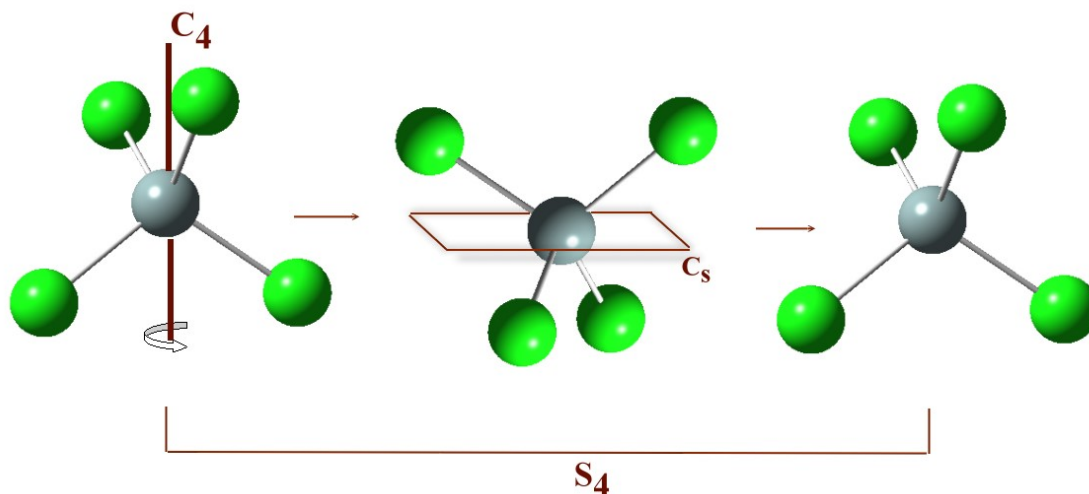
Elementy symetrii dla cząsteczki XeF_4 .

Kolejnym elementem symetrii jest środek symetrii i związana z nim operacja odbicia w środku symetrii.



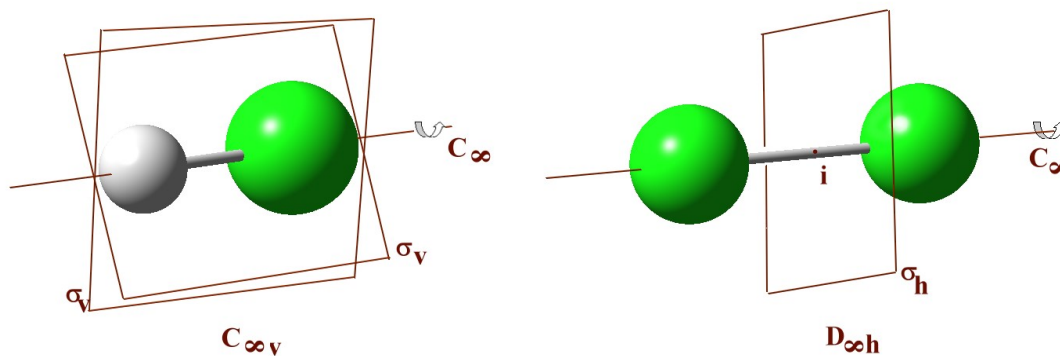
Środek symetrii na przykładzie cząsteczki SF_6 .

Dalej prześledźmy działanie osi przemiennych, dla których operacją symetrii jest złożenie obrotu o odpowiedni kąt oraz odbicia w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi.



Działanie czterokrotnej osi przemiennej.

Zwróćmy jeszcze uwagę na symetrię występującą w dwóch rodzajach cząsteczek. W dwuatomowych cząsteczkach heterojądrowych mamy do czynienia z osią symetrii o nieskończonej krotności oraz z nieskończoną ilością płaszczyzn symetrii przecinających tę oś. W dwuatomowych cząsteczkach homojądrowych występuje dodatkowo płaszczyzna symetrii prostopadła do osi oraz środek symetrii.



Elementy symetrii w dwuatomowych cząsteczkach hetero- i homojądrowych.

Symbole Schönfliesa, zastosowane na rysunkach, składają się z dużych liter C, D, S, T, O określających jeden z pięciu przekształceń symetrii oraz z dolnych indeksów informujących o krotności głównej osi symetrii (n), rodzaju płaszczyzn symetrii (v , h , d) a także istnieniu środka symetrii. Główna oś symetrii ma zawsze kierunek osi z . Symbolika Schönfliesa jest stosowana w dyskusji geometrii i właściwości pojedynczych cząsteczek, a

symboliki międzynarodowej (Hermana-Mauguina) używa się przy omawianiu symetrii kryształów.

Oczywistym jest, że jeżeli jedna operacja symetrii powoduje przejście jakiegoś elementu w inny to zastosowanie tej operacji poprzez działanie operacji odwrotnej wraca do pozycji początkowej, obydwa te elementy są równoważne. Inaczej mówiąc równoważnymi są te elementy (atomy, grupy atomów), które w wyniku działania operacji symetrii mogą się zamieniać ze sobą miejscami. Czyli atomami czy grupami atomów równoważnymi w cząsteczce są atomy (grupy atomów) tego samego rodzaju. Istnienie dwóch elementów symetrii implikuje powstanie przekształcenia symetrii będącego złożeniem przekształceń wynikającym z tych elementów symetrii. Przykładowo: iloczyn dwóch obrotów wokół dwóch osi może być obrotem wokół trzeciej osi. W szczególnym przypadku jeżeli złożymy dwa obroty względem osi x i y o kąt 180° to uzyskujemy obrót względem osi z o ten sam kąt. Iloczyn dwóch odbić w płaszczyznach tworzących dany kąt jest tożsamy z obrotem o podwojoną wartość tego kąta. Istnienie osi o krotności n i płaszczyzny zawierającej tę oś narzuca istnienie n płaszczyzn, z których każde dwie tworzą kąt π/n . Iloczyn dwóch operacji obrotu o kąt 180° wokół osi przecinających się pod danym kątem jest obrotem o podwojoną wartość tego kąta wokół osi prostopadłej do płaszczyzny wyznaczonej przez dwie poprzednie. Oś obrotu wraz z prostopadłą do niej płaszczyzną symetrii generuje środek symetrii. Zależności pomiędzy elementami i przekształceniami symetrii są bardziej złożone niż przedstawia ten krótki wywód, i mogą być opisane w pełni przez rachunek macierzowy. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia można podać zawsze ze sobą przemienne (komutujące) operacje symetrii:

1. dwa obroty wokół tej samej osi;
2. odbicia w płaszczyznach prostopadłych do siebie;
3. inwersja wraz z odbiciem lub obrotem;
4. obroty o kąt 180° wokół osi prostopadłych;
5. odbicie w płaszczyźnie i obrót wokół osi obrotu.

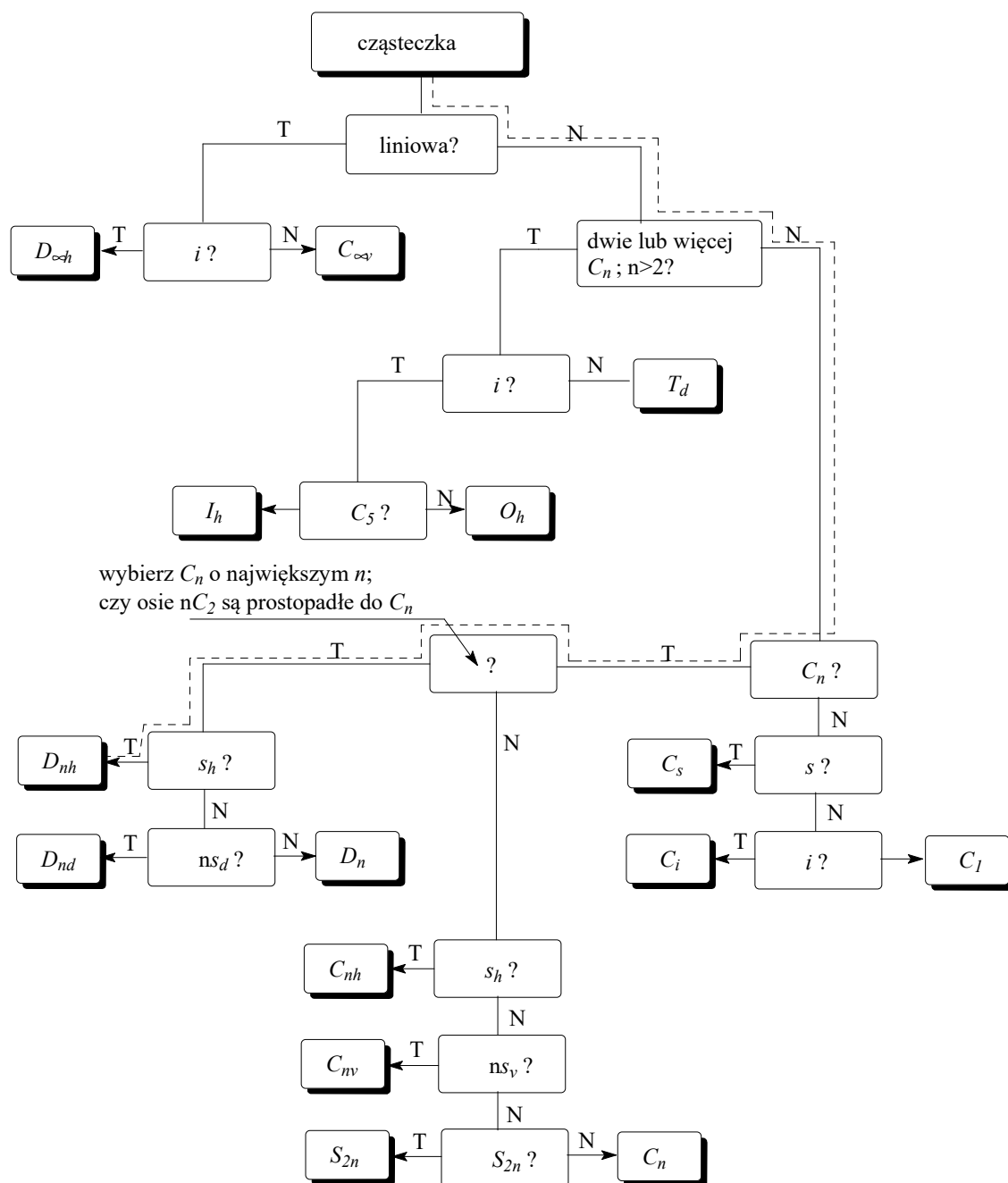
Takie podejście pozwala na określenie na przykład warunku do wystąpienia izomerii optycznej. Otóż tylko cząsteczki, które nie dają się nałożyć na siebie w wyniku odbicia zwierciadlanego są izomerami optycznymi. Jak wynika z powyższych rozważań jedynie te cząsteczki, które nie posiadają płaszczyzn ani środka symetrii mogą być optycznie czynne.

Istotnym jest zapoznanie się z punktowymi grupami symetrii stanowiącymi zbiór zupełny operacji symetrii. Odpowiednie rozpatrywanie zależności występujących w symetrii

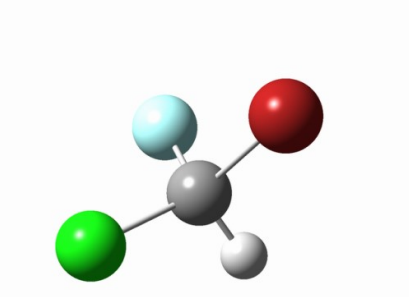
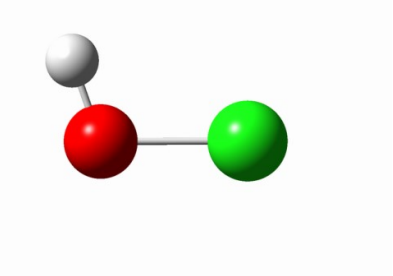
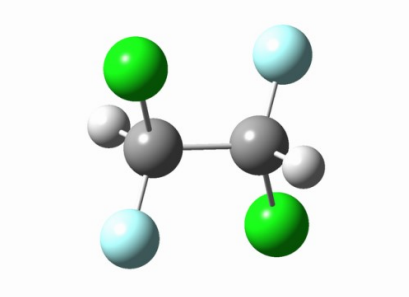
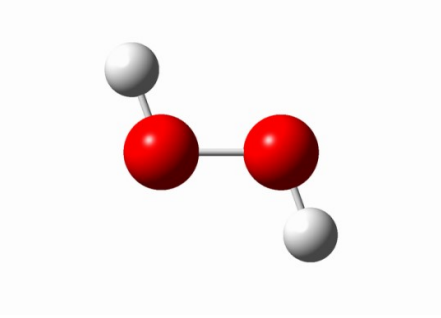
tych grup pozwala na właściwe zrozumienie właściwości badanych układów chemicznych. Istnieje systematyczna procedura określania symetrii cząsteczek pozwalająca na wyciąganie wniosków jakościowych odnośnie ich właściwości spektroskopowych. Sposób postępowania jest następujący:

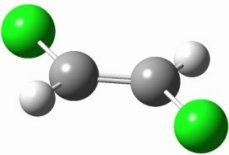
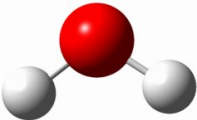
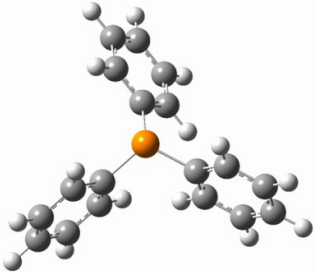
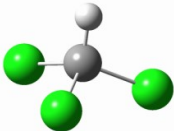
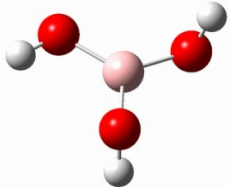
1. Sprawdzamy czy cząsteczka ma symetrię, w której występują osie nieskończone lub osie wyższego rzędu pozwalające zakwalifikować ją do symetrii heksatetraedru – (T_d) lub oktaedru (O_h).
2. Gdy wykluczmy taką symetrię poszukujemy osi symetrii zwykłych i inwersyjnych. W przypadku ich braku szukamy płaszczyzn lub środka symetrii. Jeśli istnieje jedna płaszczyzna symetrii to grupą jest C_s . Jeśli tylko środek symetrii to C_i .
3. Jeżeli występują osie przemienne parzystego rzędu (w praktyce cztero-, sześć- lub ośmiokrotne) i brak jest osi zwykłych to grupą bazową jest S_n . Istotnym jest parzystość osi inwersyjnych. Jeżeli istnieją inne operacje symetrii to mamy do czynienia z grupami D_n , (klasy z n -krotną osią główną: D_{nd} – klasa D_n z płaszczyznami odbicia przechodzącymi przez oś najwyższej symetrii i dwusieczne kątów między osiami dwukrotnymi prostopadłymi do tej osi; D_{nh} – klasa D_n z płaszczyznami prostopadłymi do osi n -krotnej).
4. Gdy nie znaleźliśmy elementów symetrii wymienionych poprzednio szukamy osi najwyższego rzędu. Jeżeli zamiast osi wyższego rzędu znajdujemy trzy osie dwukrotne to sprawdzamy czy któraś z nich nie pokrywa się z osią cząsteczki. Jeśli wszystkie osie są tego samego rzędu to za oś główną wybieramy dowolną i odpowiednio wybieramy płaszczyzny poziome i pionowe do niej. Jeżeli wyróżnioną osią jest oś C_n to sprawdzamy czy do niej istnieje n osi dwukrotnych prostopadłych do niej. Jeśli nie to cząsteczka ma symetrię C_n , C_{nv} lub C_{nh} .
5. Jeżeli oprócz osi C_n istnieją osie dwukrotne leżące w płaszczyźnie prostopadłej do osi C_n to grupami możliwymi są D_n , D_{nh} , D_{nd} . D_n . Gdy brak innych elementów symetrii poza C_n i n osiami dwukrotnymi to grupą symetrii jest D_n . W przypadku obecności dodatkowej płaszczyzny poziomej mamy do czynienia z grupą D_{nh} ; D_{nd} występuje gdy płaszczyzny pionowe przechodzą między osiami dwukrotnymi, a płaszczyzny poziomej brak.

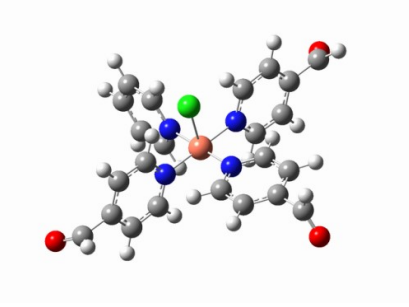
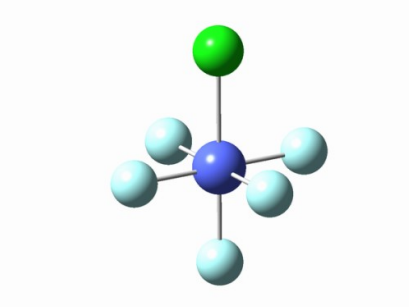
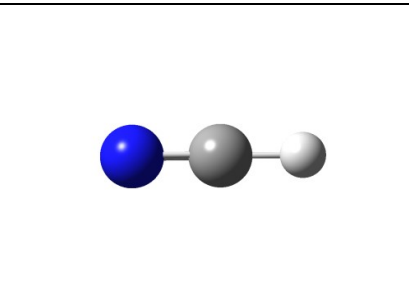
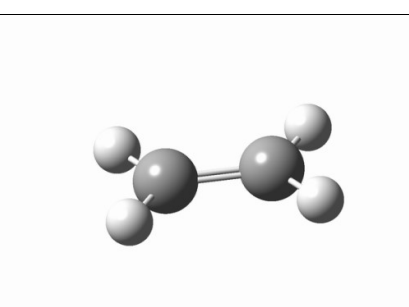
Sposób określania grupy punktowej dla danej cząsteczki można przedstawić w postaci schematu, czy też algorytmu, pozwalającego łatwiej zaklasyfikować cząsteczkę do danej grupy punktowej:

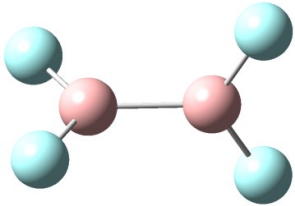
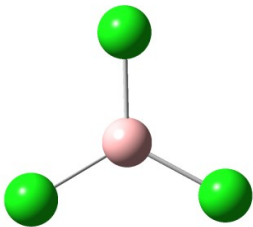
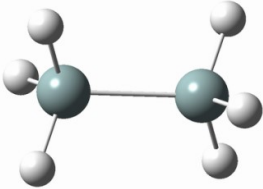
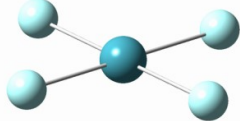


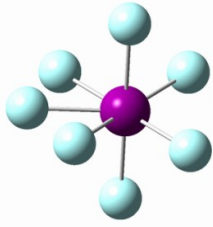
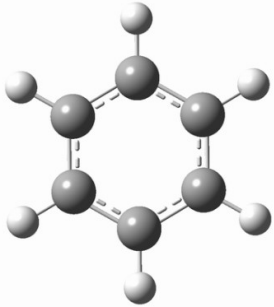
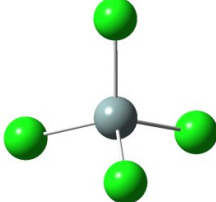
Biorąc pod uwagę powyższy schemat postępowania, w tabeli przedstawione zostały przykłady cząsteczek chemicznych zakwalifikowane do odpowiednich grup punktowych.

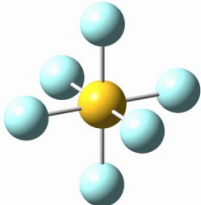
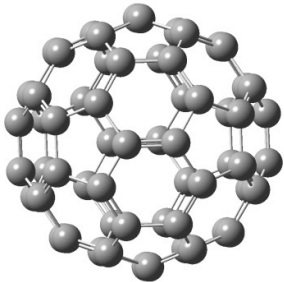
Symbol Shoenfliesa	Charakterystyka elementów symetrii	Przykładowa cząsteczka
C_1	brak osi, płaszczyzn i środka symetrii (jedynie element E)	 CHClBrF
C_s	jedna płaszczyzna symetrii, brak osi i środka symetrii	 ClOH
C_i	środek symetrii, brak płaszczyzn i osi symetrii	 FCIHC-CHCIF
C_2	oś dwukrotna	 H ₂ O ₂

C_{2h}	oś dwukrotna, płaszczyzna symetrii do niej prostopadła, płaszczyzna równoległa, środek symetrii	 ClHC=CHCl
C_{2v}	oś dwukrotna, dwie płaszczyzny σ_v	 H ₂ O
C_3	oś trójkrotna	 PPh ₃
C_{3v}	oś trójkrotna; trzy płaszczyzny pionowe przechodzące przez tę oś	 CHCl ₃
C_{3h}	oś trójkrotna; płaszczyzna pionowa prostopadła do osi	

		B(OH)_3
C_4	oś czterokrotna	 $[\text{CuCl}(\text{pyCHO})_4]$
C_{4v}	oś czterokrotna; cztery płaszczyzny przechodzące przez tę oś	 $[\text{CoCl}_5\text{F}]$
$\text{C}_{\infty v}$	oś C_{∞} , nieskończona ilość płaszczyzn σ	 HCN
D_{2h}	płaszczyzna pozioma oraz dwie płaszczyzny pionowe, na których leżą poziome osie dwukrotne	 C_2H_4

D_{2d}	oś przemienna S_4 , dwie prostopadłe do niej osie C_2 i dwie płaszczyzny prostopadłe do osi głównej	 B_2F_4
D_{3h}	oś C_3 , trzy płaszczyzny i prostopadłe do nich osie C_2 , trzy płaszczyzny σ_v i jedna płaszczyzna σ_h	 BCl_3
D_{3d}	oś S_6 , trzy osie C_2 , trzy płaszczyzny σ_d przechodzące pomiędzy osiami C_2 , środek symetrii	 Si_2H_6
D_{4h}	oś C_4 , dwie osie dwukrotne prostopadłe do osi głównej, kolejne osie prostopadłe do płaszczyzn σ_d i σ_v , płaszczyzna σ_h , środek symetrii	 XeF_4

D_{5h}	oś C_5 , pięć prostopadłych do niej osi C_2 , pięć płaszczyzn σ_v , płaszczyzna σ_h	 IF_7
D_{6h}	oś C_6 , sześć równocennych parami osi C_2 , trzy płaszczyzny σ_v , trzy σ_d , środek symetrii	 C_6H_6
$D_{\infty h}$	oś C_{∞} , nieskończona ilość płaszczyzn σ_v , płaszczyzna σ_h , nieskończona ilość osi C_2 , środek symetrii	 CO_2
T_d	4 osie trójkrotne, 3 osie dwukrotne, 6 płaszczyzn (tetraedr)	 $SiCl_4$

O_h	3 osie czterokrotne, 4 osie trójkrotne, 6 osi dwukrotnych, 9 płaszczyzn (oktaedr)	 SiF ₆
I_h	12 osi pięciokrotnych, 20 osi trójkrotnych, 15 osi dwukrotnych, 15 płaszczyzn (dwunastościan - dodekaedr lub dwudziestościan - ikosaedr)	 C ₆₀

Przenieśmy teraz rozważania czysto intuicyjne na język matematyki. Istotną cechą macierzy kwadratowej jest jej ślad. Ślad macierzy jest sumą jej elementów leżących na głównej przekątnej. Macierze sprzężone mają równe ślady. Istotnym z punktu widzenia naszych rozważań jest przekształcenie punktu (lub zbioru punktów) w przestrzeni. Opierając się na rachunku macierzowym, który w sposób jednoznaczny przedstawia podane wyżej reguły określania symetrii układów chemicznych, wartości x , y , z przekształcają się następująco:

1. tożsamość:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

2. odbicie przez płaszczyznę

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

3. inwersja

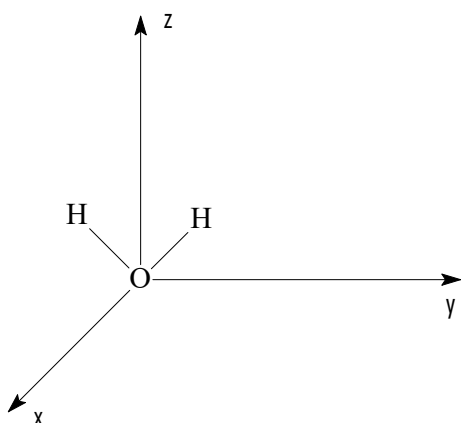
$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

4. obroty wokół osi

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

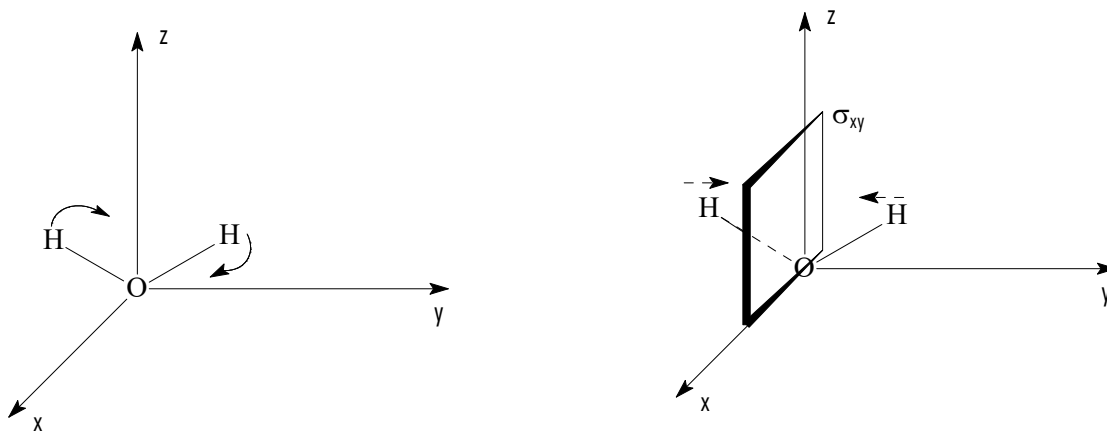
Obroty wokół osi inwersyjnych i przemiennych są bardziej skomplikowane ze względu na złożenie symetrii.

Dla każdej grupy możemy przypisać odpowiednią jej reprezentację czyli jej przedstawienie w postaci macierzowej z uwzględnieniem odpowiednich macierzy operacji symetrii. W ostateczności uzyskujemy macierz, którą możemy zredukować do macierzy o mniejszej liczbie wymiarów. Ostatecznie dochodzimy do postaci, która nie pozwala już na dalszą redukcję postaci blokowej i otrzymujemy reprezentację nieprzywiedlną o najmniejszym możliwym rzędzie. Dla lepszego zrozumienia omówmy konkretne przykłady. Rozpatrzmy cząsteczkę wody, która ze względu na symetrię należy do grupy C_{2v} . Ustawmy cząsteczkę w układzie współrzędnych:

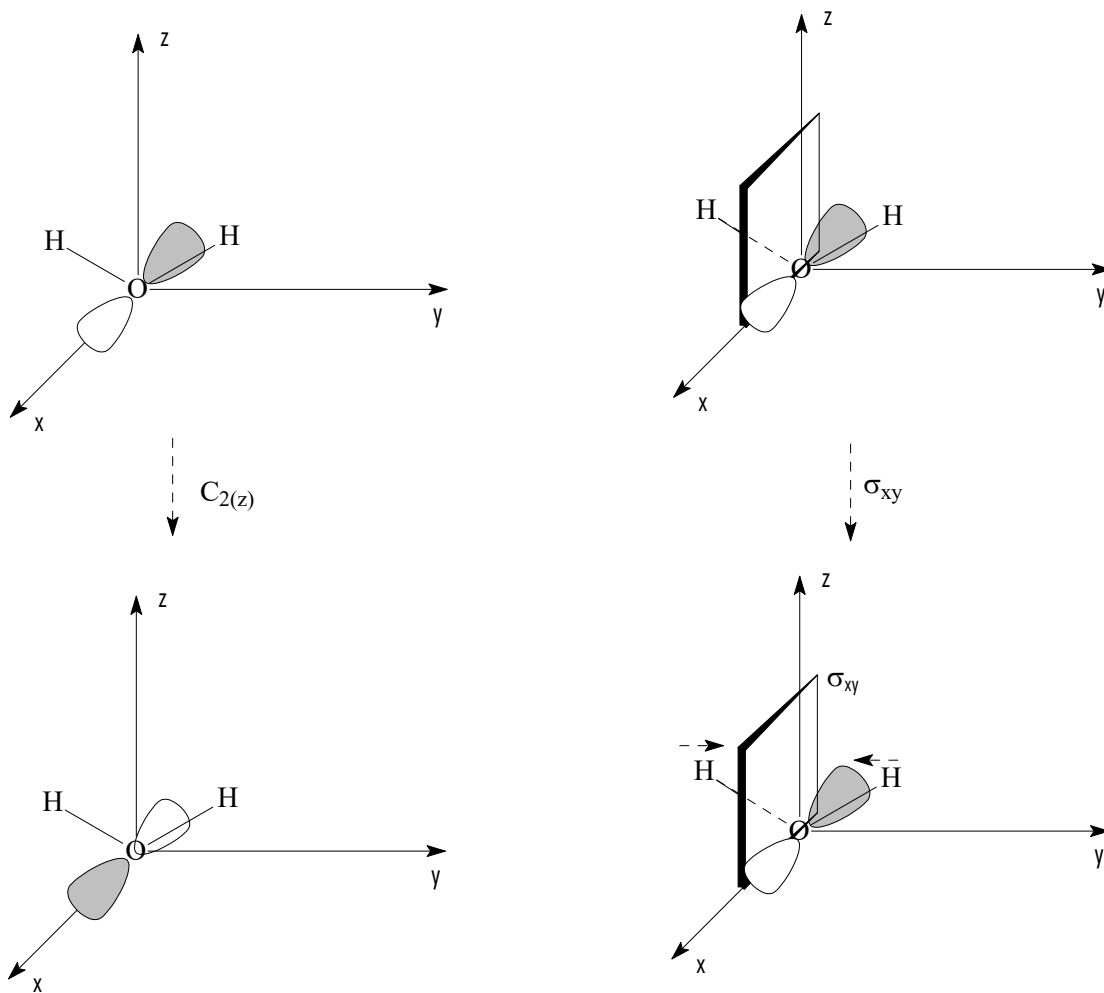


i rozpatrzmy działanie poszczególnych elementów symetrii. Zgodnie z powyższym schematem oś dwukrotna pokrywa się z osią z układu współrzędnych. Obrót wokół tej osi o kąt 180° prowadzi do otrzymania nierozróżnialnego położenia atomów wodoru. Analogiczną

sytuację mamy gdy dokonamy odbicia w płaszczyźnie xz (druga płaszczyzna odbicia leży na osiach yz).



Z przedstawionego schematu wynika, że odbicie w płaszczyźnie σ_{xz} oraz obrót wzdłuż osi z o kąt 180° powinny być sobie równoważne. Jednak zobaczmy jak zmienia się orbital p_x tlenu przy działaniu tych operacji symetrii.



Jak widać odbicie w płaszczyźnie xy nie zmienia znaku orbitalu p_x tlenu, a działanie osi dwukrotnej powoduje taką zmianę. Ten przykład pokazuje jak istotnym narzędziem jest zastosowanie symetrii do opisu cząsteczek. Wracając do elementów symetrii cząsteczki wody stwierdzamy, że mamy do czynienia z czterema operacjami symetrii: E , C_2 , σ_v i σ'_v . Przyjmując, że płaszczyzny symetrii leżą na osiach xz i yz oraz oś dwukrotna C_2 odpowiada osi z układu kartezjańskiego, to macierze opisujące odpowiednie przekształcenia można przedstawić następująco:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \sigma'_v = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Jeśli dokonamy mnożenia odpowiednich operacji symetrii w tej grupie otrzymamy następującą tabelę:

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
E	E	C ₂	σ _v	σ' _v
C ₂	C ₂	E	σ' _v	σ _v
σ _v	σ _v	σ' _v	E	C ₂
σ' _v	σ' _v	σ _v	C ₂	E

Jak widać macierze odpowiednich operacji symetrii podlegają tym samym regułom mnożenia, a każdy element tej grupy jest dla siebie elementem odwrotnym. Zauważmy, że iloczyn obrotu wokół osi C₂ i odbicia w płaszczyźnie σ_v jest tym samym co odbicie w drugiej płaszczyźnie symetrii σ'_v, czyli σ_v·C₂=σ'_v. Wykonajmy te operacje posługując się macierzami odpowiednich operacji symetrii:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Z kolei każdy element jest sam do siebie elementem odwrotnym. Przykładowo iloczyn dwóch odbić σ_v·σ_v=E:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

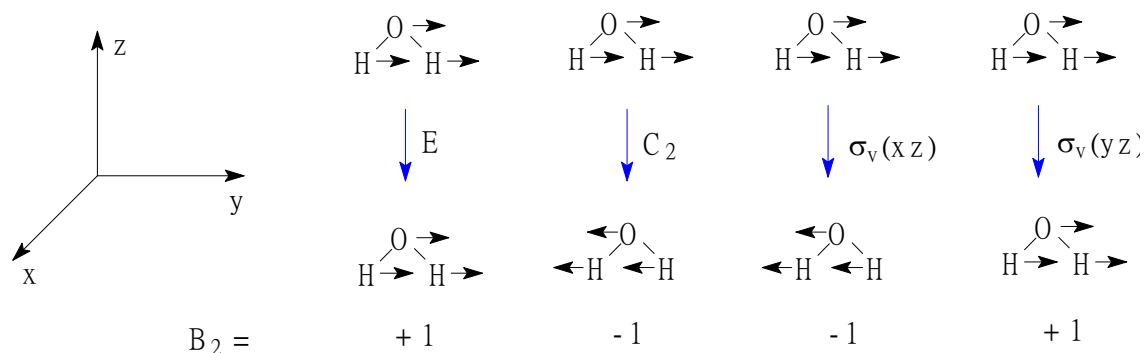
Czyli rozpatrując macierze opisujące operacje symetrii wykonywane na dowolnym punkcie w grupie C_{2v} otrzymaliśmy reprezentację tej grupy. Jednak nie jest to jedyna możliwa reprezentacja rozpatrywanej przez nas grupy. Możemy na osiach x, y i z układu współrzędnych odłożyć trzy wektory i rozpatrywać ich zachowanie podczas działania operacji symetrii tej grupy. Otrzymalibyśmy wtedy macierze 9×9 będące reprezentacją takiej grupy. Jak więc posługiwać się reprezentacjami grup? Biorąc pod uwagę konkretną cząsteczkę związku chemicznego mamy skończoną ilość reprezentacji dowolnego rzędu dla danej symetrii – czyli reprezentację nieprzywiedlną. Znaczenie, nie tylko matematyczne, mają ślady macierzy grup związane z wielkim twierdzeniem o ortogonalności zgodnie z którym w zbiorze macierzy tworzących reprezentację nieprzywiedlną zbiór odpowiadających sobie elementów należących do odpowiednich macierzy zachowuje się tak jak składowe jednego wektora w przestrzeni n-wymiarowej, przy czym wektory te są parami ortogonalne

i normowane tak, że kwadrat ich długości równy jest stosunkowi wymiaru przestrzeni n do wymiaru reprezentacji czyli rzędu jej macierzy. Z tak ujętego twierdzenia wynika szereg reguł odnoszących się do wymiarów reprezentacji nieprzywiedlnych i ortogonalności wektorów różnych reprezentacji nieprzywiedlnych.

Jednak z punktu widzenia chemika eksperymentatora istotnym jest znajomość stosowania teorii grup do badania symetrii cząsteczek. W obecnych czasach nawet wykorzystanie tabeli śladów macierzy poszczególnych grup odbywa się nie na drodze świadomego korzystania, a jedynie poprzez wykorzystanie odpowiedniego oprogramowania komputerowego, w którym zostały one zaimplementowane. Mimo to przedstawmy sposób czytania danych zawartych w tabelach charakterów poszczególnych grup. Powróćmy znowu do grupy C_{2v} , która zawiera cztery elementy, z których każdy tworzy oddzielną klasę. Innymi słowy grupa ta ma cztery reprezentacje nieprzywiedlne, a zgodnie z tym, że suma kwadratów wymiarów nieprzywiedlnych reprezentacji grupy równa jest rzędowi tej grupy musimy znaleźć cztery liczby naturalne spełniające związek: $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$. Oczywiście jest, że rozwiązaniem jest jedynie liczba 1. Czyli grupa C_{2v} ma cztery jednowymiarowe reprezentacje nieprzywiedlne, a tabela śladów macierzy tej grupy ma postać:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_z	yz

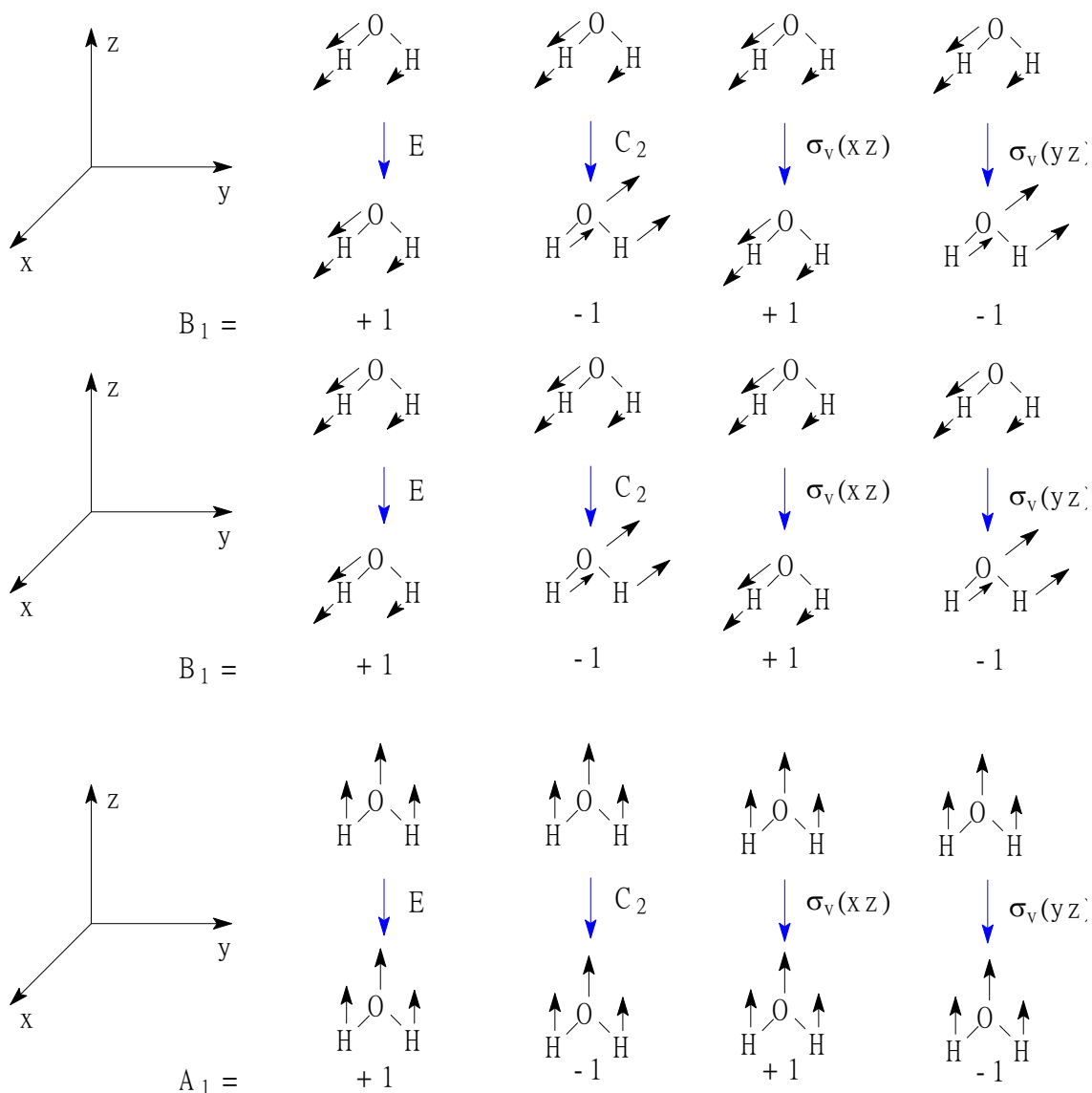
Dla lepszego zrozumienia powyższego wywodu przedstawmy schematycznie działanie poszczególnych reprezentacji na cząsteczkę wody. Jako pierwsze weźmy pod uwagę przesunięcie względem osi y :



Zbiór składający się z czterech wartości ± 1 stanowi nieprzywiedlną reprezentację dla grupy

C_{2v} , dodatkowo ta reprezentacja dotyczy nie tylko translacji wzdłuż osi y , lecz także wszelkich innych parametrów będących funkcją współrzędnej y , jak orbital p_y . W związku z tym współrzędna y jest funkcją bazy dla tej nieprzywiedlnej reprezentacji w obrębie grupy C_{2v} , a znak przed cyfrą 1 oznacza symetrię lub antysymetrię zachowania się danego elementu podczas konkretnej operacji symetrii.

Jako kolejne weźmy pod uwagę obrót wokół osi C_2 i translację wzdłuż osi x i z .



Jak czytać tabele śladów macierzy grup? Zaczniemy od drugiej kolumny, gdzie podane zostały tabele charakterów wszystkich reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy. W kolumnie pierwszej podane są oznaczenia zaproponowane przez Müllikena dla poszczególnych reprezentacji. Wprowadzony system jest następujący:

1. Wszystkie reprezentacje jednowymiarowe oznaczone są literami A lub B, dwuwymiarowe E, a trójwymiarowe symbolem T
2. Te reprezentacje jednowymiarowe, które są symetryczne względem obrotów o kąt $2\pi/n$ wokół głównej osi C_n oznaczają się jako A, natomiast antysymetryczne B
3. Wskaźniki 1 i 2 oznaczają odpowiednio symetrię lub antysymetrię względem osi C_2 , prostopadłej do osi głównej, lub gdy takiej osi brak do pionowej płaszczyzny symetrii
4. Znaki prim (') i bis (") oznaczają symetrię lub antysymetrię względem płaszczyzny σ_h
5. W przypadku grup zawierających środek symetrii do oznaczeń reprezentacji dopisuje się wskaźniki g (*gerade* – parzysty) lub u (*ungerade* – nieparzysty) oznaczające symetrię lub antysymetrię wokół środka symetrii

W trzeciej kolumnie znajduje się sześć symboli x, y, z, R_x, R_y, R_z oznaczających przekształcenia współrzędnych kartezjańskich i obrotów wokół osi. W ostatniej kolumnie podane są kwadraty i iloczyny dwuczynnikowe o odpowiednich własnościach transformacyjnych.

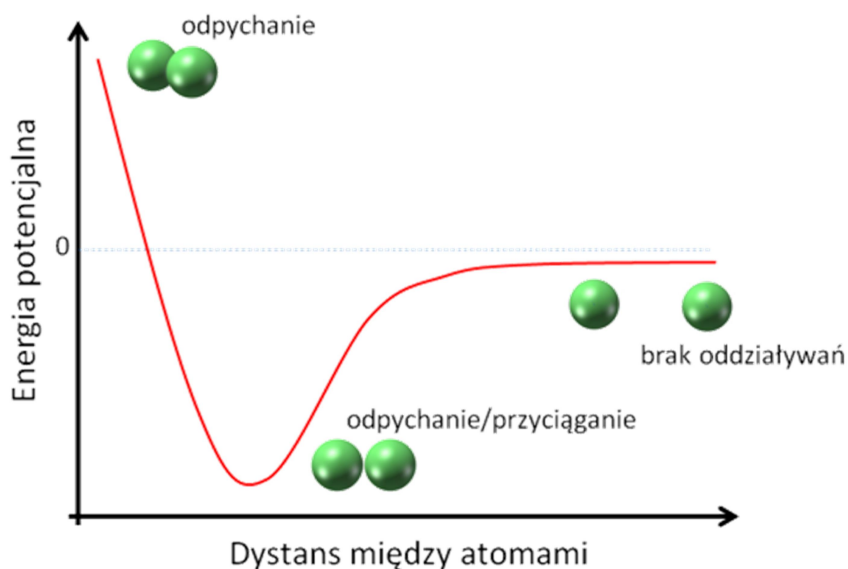
Wartości śladów macierzy dla operacji tożsamej E pozwalają określić maksymalną degenerację orbitali w danej cząsteczce. Dla przedstawionej powyżej tabeli śladów macierzy dla grupy C_{2v} brak jest śladów większych od 1, czyli w cząsteczkach o tej symetrii nie występuje degeneracja orbitali. Natomiast w tabeli śladów macierzy dla grupy D_{3h} znajdują się ślady macierzy równe 2, co wskazuje na możliwość wystąpienia dwukrotnie zdegenerowanych orbitali.

Kolejnym ułatwieniem, jakie oferuje rozpatrywanie symetrii cząsteczki jest możliwość przewidywania wartości całek nakrywania się orbitali atomowych ($S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$), a tym samym przewidywanie możliwości tworzenia orbitali cząsteczkowych. Ocena całki z iloczynu dwu funkcji przedstawiających w danym przypadku orbitale atomowe opiera się na fakcie, iż wartość każdej całki jest niezależna od orientacji cząsteczki. Innymi słowy całka jest niezależna od każdej operacji symetrii cząsteczki podobnie jak element objętości, po którym wykonywane jest całkowanie. W związku z tym całka ma wartość różną od zera, jeżeli funkcja podcałkowa pozostaje niezmienną w wyniku działania każdej operacji symetrii grupy punktowej, do której należy rozpatrywana cząsteczka. Jest to zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że zmiana znaku iloczynu dwóch funkcji w wyniku działania operacji symetrii implikuje, że całka z takiego iloczynu jest sumą dwóch udziałów równych, co do wartości ale o przeciwnych znakach czyli równa jest zero. Na gruncie teorii grup

możemy stwierdzić, że niezerowy wkład do wartości całek mają te funkcje, dla których ślady macierzy wszystkich operacji symetrii iloczynu funkcji są równe +1. Czyli iloczyn tych funkcji musi mieć typ symetrii A_1 lub jemu odpowiadający typ pełnosymetryczny. Te rozważania pozwalają określić, które orbitale atomowe mogą ulegać kombinacji tworząc orbitale cząsteczkowe, a także pozwalają określać reguły wyboru dla przejść elektronowych. Przykładowo w tetraedrze, orbitale s , p oraz d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} przekształcają się jak A_1 i T_2 , co wskazuje na udział orbitali typu p w poziomie t_2 tetraedru.

Wiązanie chemiczne

Wiązanie chemiczne może powstać jedynie wtedy gdy połączeniu się atomów w cząsteczkę towarzyszy wydzielenie energii. Powstała cząsteczka ma zatem niższą energię niż suma energii tworzących ją atomów. Obniżenie energii cząsteczki w stosunku do jej składników jest związane ze zmianą energii potencjalnej.



Jak widzieliśmy za pomocą teorii kwantowej można dobrze scharakteryzować właściwości i zachowanie się atomów. W związku z czym zastosujemy tę teorię do opisu cząsteczek związków chemicznych opierając ich opis na teorii orbitali cząsteczkowych (molekularnych) w postaci przybliżenia LCAO, czyli liniowej kombinacji orbitali atomowych. W dalszej części zostanie ograniczony aparat matematyczny, a zajmiemy się głównie jakościowym opisem struktur elektronowych cząsteczek związków chemicznych i korelacjami struktury z właściwościami.

Próba rozwiązania równania falowego, jako podstawowego opisu cząsteczki wieloelektronowej wymaga zastosowania szeregu przybliżeń, z których początkowym jest oczywiście założenie nieruchomości jąder. Generalnie wprowadzone zostały dwa różne przybliżenia. Jedno oparte na rachunkach Heitlera i Londona z roku 1927 dotyczących cząsteczki wodoru, znane jako teoria wiązań walencyjnych (BV) oraz drugie wzorowane na zasadzie rozbudowywania powłok atomowych z przypisaniem elektronom odpowiednich orbitali. Oczywiście ta druga teoria to teoria orbitali cząsteczkowych (MO). Różnica w obydwu podejściach dotyczy sposobu konstrukcji funkcji falowej. W teorii wiązań walencyjnych skupiamy się na oddzielnych atomach i zlokalizowanych orbitalach atomowych przy konstrukcji cząsteczki, a w drugiej teorii elektronom przypisuje się orbitale obejmujące całą cząsteczkę. Teoria orbitali cząsteczkowych jest nie tylko pojęciowo bardziej intuicyjna, lecz także jej aparat matematycznych jest prostszy. Podstawowe zasady teorii MO są bardzo podobne do reguł dotyczących elektronów w atomie. Elektron w cząsteczce opisany jest funkcją falową reprezentującą go w określonym obszarze cząsteczki; o kształcie i energii orbitali cząsteczkowych decydują liczby kwantowe które je opisują, obowiązuje również zakaz Pauliego przy rozmieszczaniu elektronów na poszczególnych orbitalach cząsteczkowych. Istotną różnicę stanowi wielocentrowość orbitali cząsteczkowych w odróżnieniu od jednocentrowych orbitali atomowych. Rozpatrzenie ruchu elektronu w polu dwóch jąder atomowych pozwala zauważyć, że w momencie gdy przebywa on w pobliżu jednego z nich to oddziaływanie z drugim jądrem jest znikome. W związku z tym można go opisać funkcją falową związaną z danym jądrem atomowym i zastosować to samo przybliżenie dla drugiego jądra w cząsteczce. Innymi słowy orbital cząsteczkowy możemy skonstruować jako liniową kombinację orbitali atomowych. To przybliżenie jest duże, jednak z analizy widm rentgenowskich cząsteczek wynika, że im bardziej elektron związany jest w cząsteczce tym bardziej jego energia jest zbliżona do energii w swobodnym jonie. To wskazuje, że udział w procesie tworzenia wiązania w cząsteczce mają jedynie elektrony walencyjne. Zastosowanie do elektronów walencyjnych metody liniowej kombinacji orbitali atomowych jest znacznym przybliżeniem, ponieważ elektrony te ulegają dużemu wpływowi ruchu jąder, jak to wynika z oscylacyjnej struktury widm elektronowych. Jednak przybliżenie pozwala odnosić własności cząsteczek do własności atomów je tworzących, a z drugiej strony pozwala na łatwe zrozumienie natury orbitali cząsteczkowych i znaczne uproszczenie obliczeń.

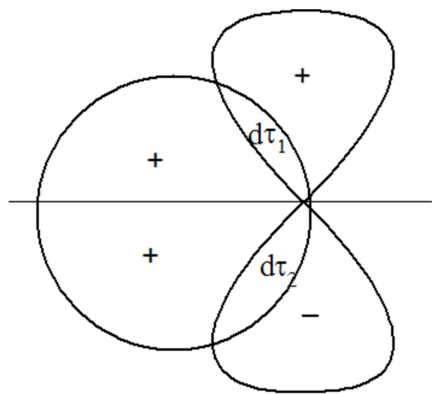
Nie wnikając w aparat matematyczny, tworzenie wiązania chemicznego w teorii orbitali cząsteczkowych zgodnie z przybliżeniem liniowej kombinacji orbitali atomowych jest możliwe jeżeli spełnione są następujące warunki nałożone na funkcje falowe orbitali ulegających kombinacji:

1. energie orbitali w odpowiadających im atomach poddanych kombinacji liniowej muszą być porównywalne;
2. orbitale ulegające kombinacji muszą w możliwie dużym stopniu nachodzić na siebie;
3. orbitale poddane kombinacji muszą wykazywać taką samą symetrię względem osi łączącej jądra atomowe.

Tak sformułowane warunki pozwalają na wysunięcie wniosków odnoszących się do wiązań chemicznych. Otóż, jeżeli energia orbitali tworzących wiązanie będzie prawie identyczna to powstające wiązanie będzie miało charakter kowalencyjny, a jego siła będzie wzrastać wraz ze wzrostem nakładania się tych orbitali. Jeżeli energia orbitalu jednego atomu będzie znacznie niższa niż energia drugiego orbitalu, a tym samym ich nakładanie będzie znikome, to wytworzone wiązanie będzie miało charakter jonowy, a orbital wiążący w znacznej mierze będzie orbitalem atomowym. W przypadku, gdy różnica energetyczna pomiędzy orbitalami tworzącymi wiązanie jest stosunkowo nieduża powstaje wiązanie atomowe spolaryzowane przy większym udziale orbitalu atomowego tego atomu, którego orbitale są niżej energetyczne. Podane zależności odnoszą się do cząsteczkowego orbitalu wiążącego, a jak wygląda sytuacja w przypadku stanów niewiążących? Stan niewiążący (cząsteczkowy orbital niewiążący) pojawia się gdy różnica energetyczna pomiędzy orbitalami atomów jest duża przy jednoczesnym całkowitym obsadzeniu orbitalu atomu o niższej energii. W przypadku gdy energia orbitali wziętych do liniowej kombinacji jest zbliżona, ale jeden z nich jest obsadzony dwoma elektronami (np. wolna para elektronowa na azocie w cząsteczce amoniaku) to wiązanie jest możliwe w wyniku podziału ładunku i częściowego przeniesienia na orbital akceptora (np. BF_3). Warunkiem jest tutaj duże nakładanie się orbitali donora i akceptora. Ostatni przypadek ma miejsce bardzo często dla związków lantanowców. Mamy tutaj do czynienia z porównywalnymi energiami orbitali przy jednocześnie praktycznie zerowym ich nakładaniu. Jak wspomniano ma to często miejsce w przypadku związków metali przejściowych czego przykładem może być duża liczba paramagnetycznych związków tych pierwiastków. Zanik paramagnetyzmu związany ze sparowaniem elektronów wymagałby utworzenia połączeń metal-metal, które nie tworzą się z powodu bardzo małego nakładania

się orbitali dwóch atomów tych pierwiastków, a dodatkowo niesparowane elektrony są ułożone na orbitalach znajdujących się na granicy zrębu atomowego.

Z przedstawionych powyżej warunków jakie muszą zostać spełnione aby kombinacja liniowa orbitali atomowych tworzyła orbital cząsteczkowy wynikają pewne jakościowe zasady. Otóż orbitale walencyjne jednego z atomów nie będą tworzyć kombinacji liniowych z orbitalami wewnętrznymi powłok drugiego atomu, co wynika z różnic w energii obydwu orbitali. Kryterium maksymalnego nakładania wskazuje, że silniejsze wiązania powstają w wyniku większego nakładania się orbitali atomów. Natomiast jeżeli całka nakrywania ($S = 0$) i tzw. całka rezonansowa ($\beta = 0$) mają zerowe wartości wiązanie nie powstaje albo orbitale użyte do kombinacji nie zachodzą na siebie lub też symetria orbitali umożliwia rozdzielenie całek S_{AB} i β_{AB} na dwie równe co do wartości bezwzględnej ale o przeciwnych znakach części. Można to zobrazować na rysunku:



Jak widać, że względu na różnice znaków orbitalu p całka $S = \int \phi_A \phi_B d\tau$ będzie równa zero, gdyż każdemu elementowi funkcji podcałkowej $d\tau$ odpowiada taki sam element równy co do wartości bezwzględnej, ale o przeciwnym znaku.

Przyjmuje się, że wzdłuż wiązania pomiędzy atomami A i B w cząsteczce znajduje się oś z układu współrzędnych, i w związku z tym można określić dozwolone kombinacje orbitali atomowych.

φ_A dozwolone φ_B

s s, p_z, d_{z^2}

p_z s, p_z, d_{z^2}

p_x p_x, d_{xz}

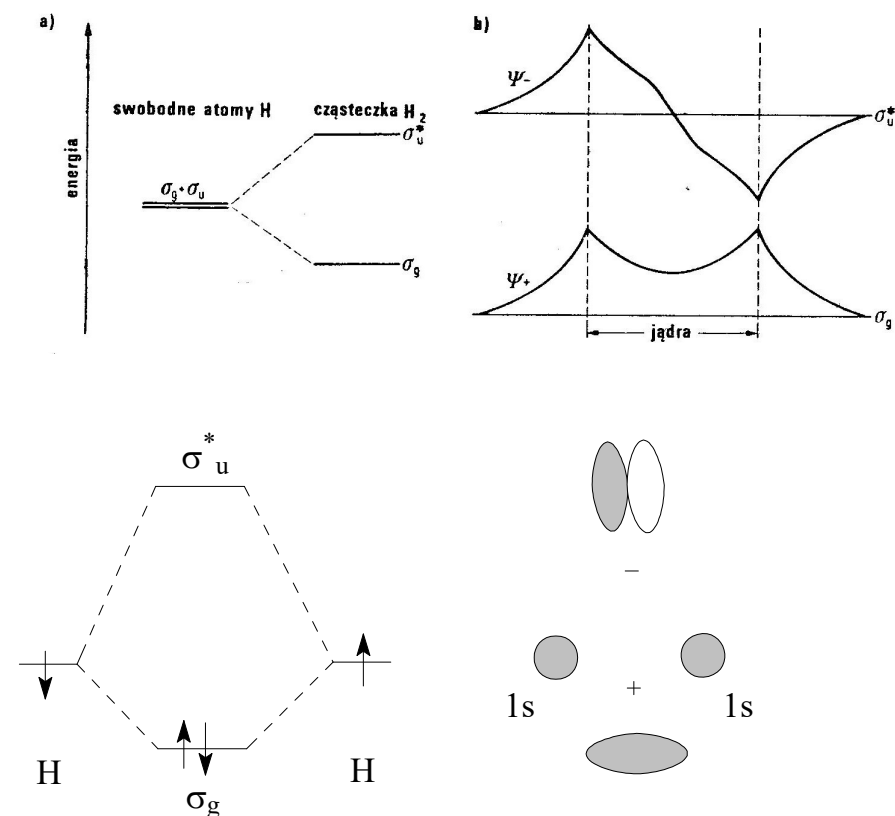
d_{xz} p_x, d_{xz}

$d_{x^2-y^2}$ $d_{x^2-y^2}$

d_{z^2} s, p_z, d_{z^2}

Gdy całka $S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$ jest równa zero to funkcje φ_A i φ_B są wzajemnie ortogonalne. Ortogonalne są funkcje będące rozwiązaniami tego samego równania falowego odpowiadające dwóm wartościom energii E_A i E_B .

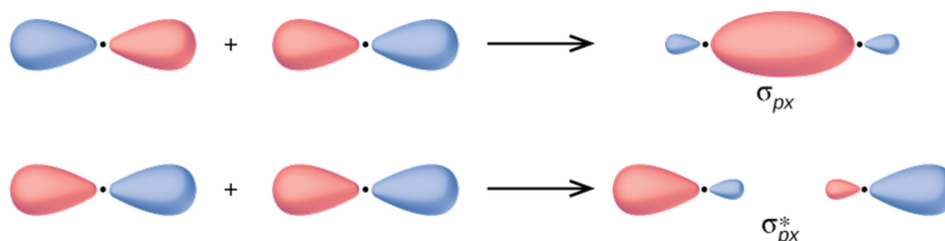
Opierając się na teorii orbitali cząsteczkowych rozpatrzmy wzajemne oddziaływanie orbitali o tej samej energii i symetrii. Jako przykładem posłużmy się cząsteczką wodoru czyli weźmy pod uwagę dwa orbitale typu $1s$ oddziałujące ze sobą:

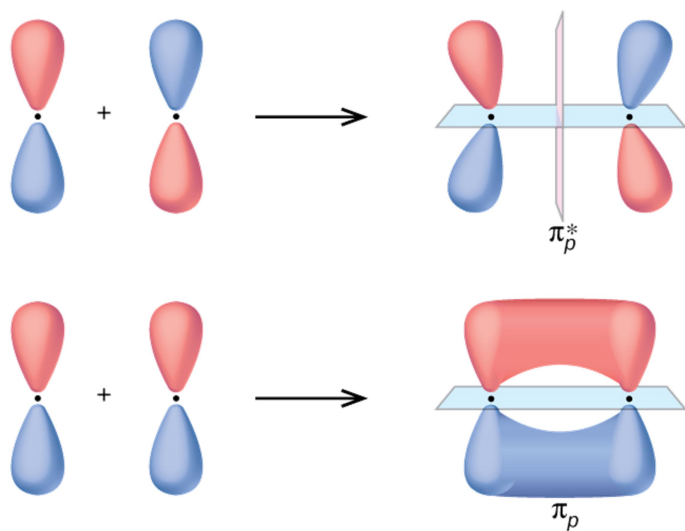


W wyniku oddziaływania powstają dwa orbitale cząsteczkowe: wiążący orbital typu σ_g o energii niższej od energii orbitali atomowych $1s$ oraz antywiązący σ_u^* o energii wyższej od energii orbitali atomowych. Różnica energetyczna pomiędzy poziomem orbitali atomowych, a cząsteczkowym orbitalem wiążącym jest mniejsza od różnicy energii pomiędzy poziomem orbitali atomowych, a energią orbitalu antywiążącego. Wskaźniki g i u oznaczają symetrię lub bark symetrii orbitalu cząsteczkowego względem środka symetrii. Cząsteczka, która ma zajęte wszystkie orbitale wiążące i antywiążące jest nietrwała ulegając dysocjacji. Przykładem są gazy szlachetne, których atomy nie tworzą cząsteczek.

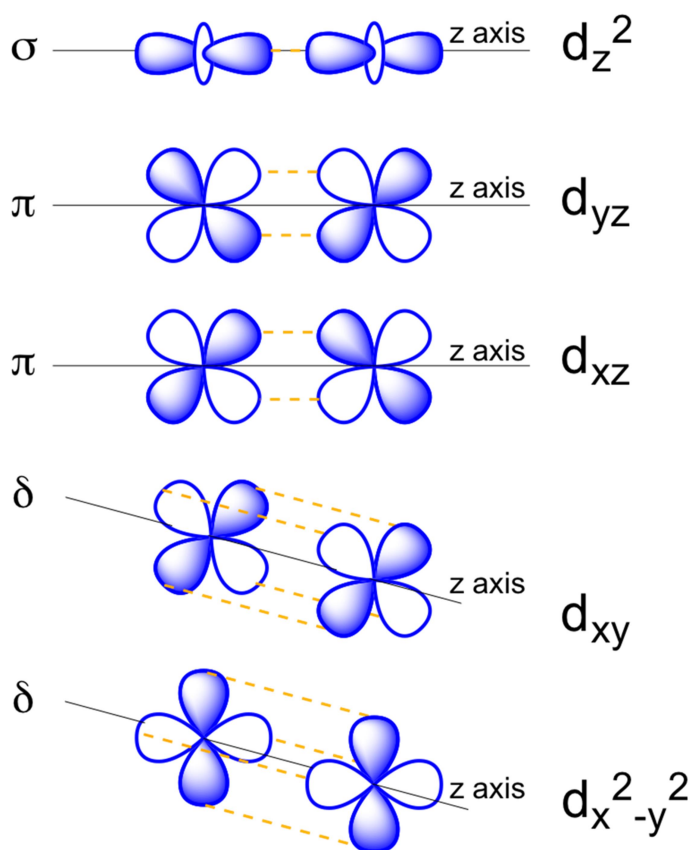
Podsumowując z dwóch orbitali atomowych powstają dwa orbitale cząsteczkowe – wiążący i antywiązący. Stabilizacja wynika ze wzrostu ładunku w obszarze pomiędzy jądrami, który jest proporcjonalny do całki nakładania. Trwałość cząsteczki jest zależna od stopnia wypełnienia orbitali wiążących i antywiązących. Struktury elektronowe cząsteczek litowców są analogiczne do H_2 , ale ze względu na małe nakładanie orbitali ns litowców (odpychanie rdzeni atomowych) wiązania litowiec-litowiec są słabe.

Powstające w wyniku kombinacji liniowych orbitale cząsteczkowe charakteryzują się odpowiednią symetrią względem osi łączącej jądra atomowe. Orbitale mające nieskończoną oś obrotu wokół osi wiązania oznaczane są symbolem σ . Orbital typu π posiada płaszczyznę węzłową i przy obrocie o połowę kąta pełnego zmienia znak. Natomiast orbital cząsteczkowy powstający w wyniku kombinacji dwóch orbitali d_{xy} zlokalizowanych na atomach A i B cząsteczki ma dwie płaszczyzny węzłowe i zmienia znak przy obrocie o kąt 90° . Oznacza się go symbolem δ . Kontury wiążących i antywiązących orbitali cząsteczkowych σ i π utworzonych z atomowych orbitali p przedstawione zostały na poniższym rysunku:



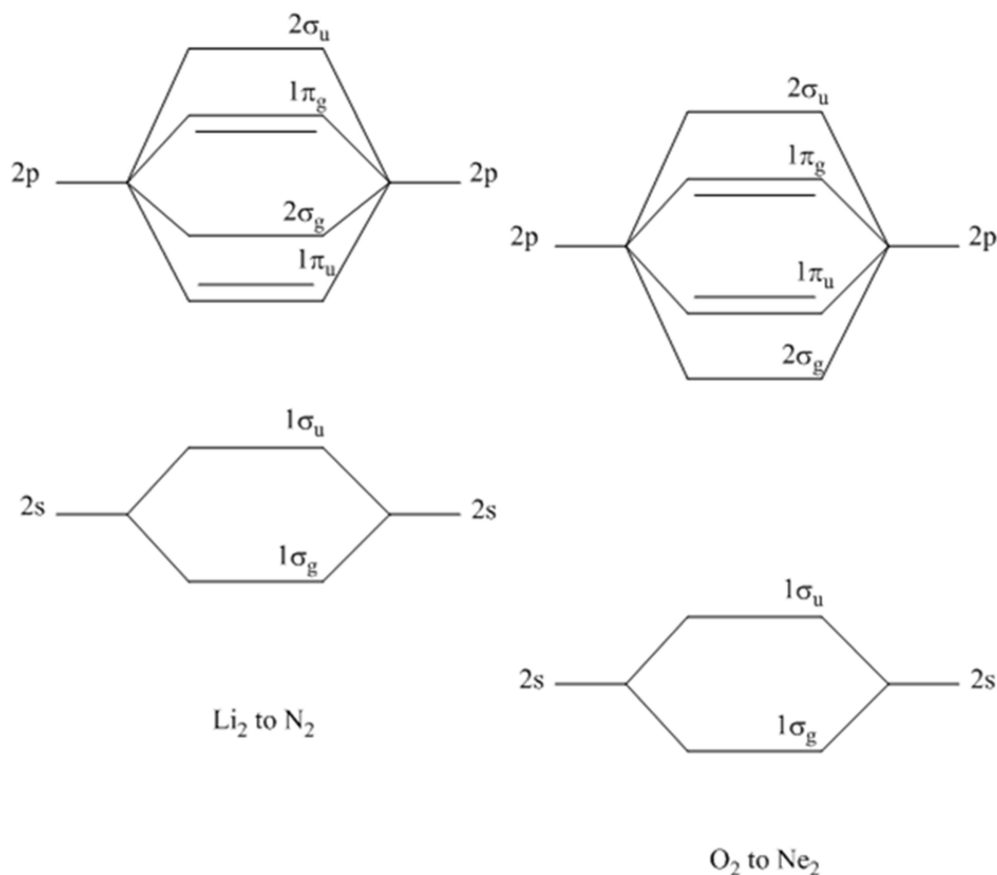


Kombinacje orbitali d w zależności od rodzaju orbitalu, dają w wyniku wszystkie typy orbitali cząsteczkowych.



Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe

Wygodnym jest posługiwanie się uproszczonymi diagramami korelacyjnymi orbitali cząsteczkowych przy przedstawianiu budowy elektronowej cząsteczek. Schemat poziomów energetycznych i orbitali cząsteczkowych dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków drugiego okresu, można przedstawić następująco:



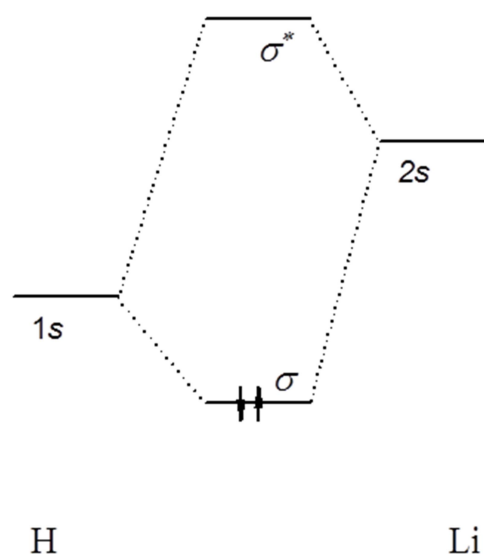
W przypadku pierwiastków lżejszych, do azotu, orbitale cząsteczkowe $1\pi_u$ są niżej energetyczne niż $2\sigma_g$, dla tlenu i fluoru konfiguracja tych orbitali ulega odwróceniu (orbital $2s$ staje się niżej energetyczny i jego oddziaływanie z $2p_z$ ulega osłabieniu). Symbole „g” oraz „u” wynikają z symetrii orbitali cząsteczkowych (środek symetrii).

Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe

W odróżnieniu od dwuatomowych cząsteczek typu A_2 , w których wiązanie jest homopolarne, wiązania w cząsteczkach utworzone z dwóch różniących się atomów są spolaryzowane. Przy rozpatrywaniu cząsteczek heterojądrowych przybliżenie LCAO nadal może być stosowane. Reguły jakie muszą spełniać orbitale atomowe brane do liniowej

kombinacji pozostają w mocy, a powstające orbitale cząsteczkowe są orbitalami tych samych typów – σ , π , δ – jak poprzednio.

Weźmy pod uwagę cząsteczkę LiH, w której nie występuje płaszczyzna symetrii pomiędzy jądrami. Orbitalami walencyjnymi atomów w tej cząsteczce są orbital $1s$ H i $2s$ litu, zawierające każdy po jednym elektronie. Obydwa orbitale mają symetrię typu σ i mogą tworzyć dwa orbitale cząsteczkowe. Ponieważ mamy dwa elektrony, więc zapełniony będzie orbital wiążący i cząsteczka będzie trwała. Diagram poziomów orbitalnych można przedstawić następująco:



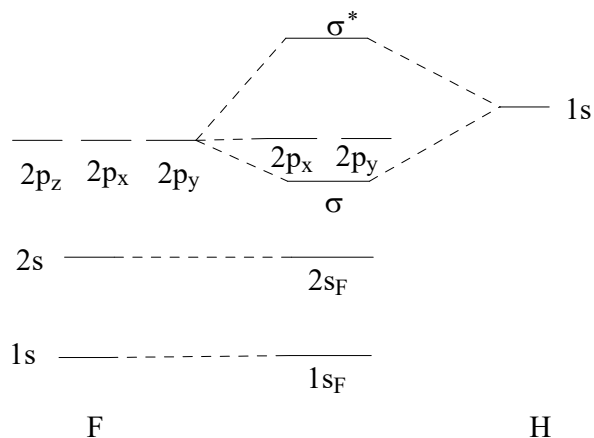
Energia orbitalu $1s$ wodoru jest bliższa co do wartości energii orbitalu wiążącego, możemy zatem przypuszczać, że wiązanie w tej cząsteczce będzie spolaryzowane, a gęstość ładunku na atomie wodoru wzrośnie. Pojęcie gęstości elektronowej (ładunku) na atomie w cząsteczce jest trudne do ścisłego zdefiniowania, gdyż nie sposób określić gdzie kończy się jeden atom a zaczyna drugi w obszarze wiązania. Jednak ze względu na pogładowość jest ono bardzo przydatne. Mülliken zaproponował zależność dzięki której można wartość gęstości elektronowej określać. Otóż jeżeli orbital cząsteczkowy definiuje równanie $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$ to znormalizowana funkcja falowa ma postać: $\psi = 1/N(c_A\phi_A + c_B\phi_B)$, gdzie $N = (c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS_{AB})^{1/2}$. W takim przypadku gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu wokół atomu A wynosi: $2/N^2(c_A^2 + c_Ac_BS_{AB})$, czyli jest równa gęstości na atomie A plus połowa gęstości wynikającej z nakładania się orbitali. Sposób ten był krytykowany, jednak jego prostota oraz możliwość jaką daje przy określaniu typu wiązania chemicznego jest

niewątpliwą zaletą. Należy jednak pamiętać, że pojęcie ładunku na atomie samo w sobie jest pojęciem fikcyjnym.

Hamiltonian opisujący cząsteczkę możemy przedstawić w postaci sumy czynników związanych z elektrostatyczną energią potencjalną związaną z jądrem i elektronami rdzenia atomowego, energią kinetyczną, efektami odpychania z pozostałymi elektronami powłoki walencyjnej oraz czynnika związanego z elektrostatyczną energią potencjalną spowodowaną oddziaływaniem z pozostałymi atomami w cząsteczce. W rozważanej cząsteczce LiH orbital 1s litu ma symetrię σ i przez to wyrazy H_{ij} oraz S_{ij} (w wyznaczniku sekularnym) przyjmują wartości różne od zera. Jednak orbital 1s litu jest zbyt silnie związany aby mógł znacząco oddziaływać z orbitalem 1s wodoru. Natomiast jego wpływ wyrazi się poprzez nieznaczne obniżenie jego energii przy jednoczesnym nieznacznym podwyższeniu energii orbitalu wiążącego σ cząsteczki LiH.

Do rozważenia pozostają jeszcze dwa czynniki mające wpływ na trwałość wiązania. Czynniki te są elektrostatyczne przyciąganie elektronów orbitalu o niższej energii uwzględnione w członie H_{ii} (określa energię czystego orbitalu atomowego) oraz oddziaływanie polegające na kowalencyjnym uwspólnieniu elektronów zawarte w członie H_{ij} (określa efekt energetyczny nakładania się orbitali – całka rezonansowa). W cząsteczce wodoru litu wartość H_{ii} wzrośnie w wyniku odpychania elektronów gdy atom wodoru uzyska ładunek ujemny. Jednocześnie uwzględnienie potencjału elektrostatycznego dodatnio naładowanego atomu litu spowoduje obniżenie wartości H_{ii} . W związku z tym największy wkład do trwałości cząsteczki LiH w stanie gazowym ma obecność dwóch sparowanych elektronów na orbitalu cząsteczkowym zbliżonym pod względem wartości energii do orbitalu atomowego wodoru.

Dla przykładu rozpatrzmy jeszcze cząsteczki HF.



Orbitale $2p_x$ i $2p_y$ fluoru nie ulegają kombinacji z orbitalem $1s$ wodoru ze względu na położenie prostopadłe do osi łączącej jądra. Utworzenie orbitalu σ w wyniku kombinacji orbitalu p_z fluoru i orbitalu $1s$ wodoru jest możliwe ze względu na ułożenie orbitalu p_z w osi łączącej jądra.

Weźmy pod uwagę jeszcze jedną cząsteczkę dwuatomową, cząsteczkę tlenku węgla CO. Cząsteczka tlenku węgla jest izoelektronowa z cząsteczką diazotu, ale ze względu na różnice w elektroujemności węgla i tlenu jej struktura elektronowa jest odmienna od N_2 . Diagram orbitali cząsteczkowych został przedstawiony na poniższym rysunku:

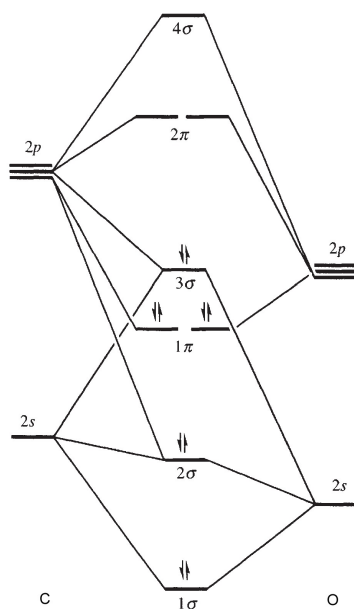


Diagram orbitali cząsteczkowych dla CO.

Konfiguracje elektronowe atomów węgla i tlenu są następujące, C: $1s^2 2s^2 2p^2$, O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Ponadto jądra atomów tlenu i węgla mają różne ładunki, dlatego odpowiednie poziomy energetyczne atomu tlenu leżą niżej niż atomu węgla. Orbital $2s$ atomu tlenu tylko w niewielkim stopniu uczestniczy w tworzeniu cząsteczkowego orbitalu 3σ , głównie mającego charakter orbitalu $2p_z$ atomu węgla. Na tym niewiążącym orbitalu zlokalizowana jest para elektronowa. Druga niewiążąca para elektronowa znajduje się na orbitalu 2σ , który ma w głównej mierze charakter orbitalu $2s$ tlenu. Właściwości donorowe tlenku węgla determinuje obecność niewiążącej pary elektronowej na orbitalu 3σ zlokalizowanej na atomie węgla. Natomiast pusty, antywiążący poziom 2π odgrywa rolę przy tworzeniu połączeń koordynacyjnych z jonami metali przejściowych na niskich stopniach utlenienia. Ze względu

na energię tego poziomu tlenek węgla może akceptować gęstość elektronową na orbitalu 2π tworząc silne wiązania z bogatymi w elektrony jonami metali.

Podsumujemy powyższe rozważania w następujący sposób:

1. Jeżeli energie orbitali atomowych tworzących wiązanie w cząsteczce są sobie równe to wiązanie pomiędzy nimi ma charakter kowalencyjny, a jego siła wzrasta proporcjonalnie do wartości nakładania się orbitali atomowych.

2. Gdy $E_A \gg E_B$ oraz $H_{ij} \approx 0$ wiązanie będzie miało charakter jonowy, a orbital wiążący w znacznej mierze będzie miał charakter atomowego orbitalu pierwiastka A.

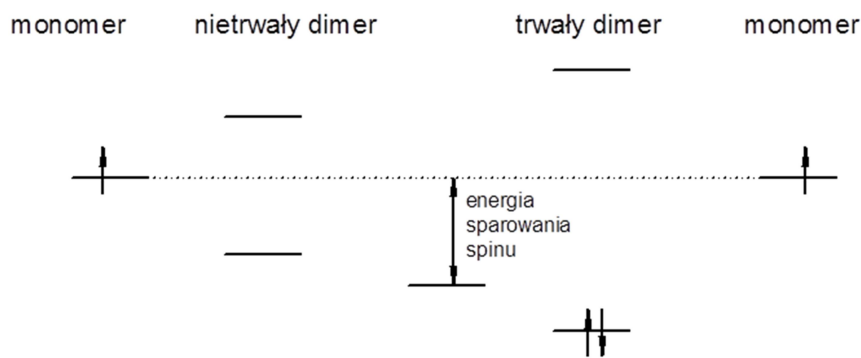
3. Gdy energia E_B jest nieznacznie wyższa od E_A , a $|H_{ij}| > 0$ to wiązanie będzie miało charakter atomowy spolaryzowany przy większym udziale orbitali atomu A w wiążącym orbitalu cząsteczkowym.

Stan niewiążący wystąpi wtedy gdy:

1. $E_B \gg E_A$, a orbital ϕ_A jest już obsadzony dwoma elektronami. Taka sytuacja występuje w przypadku silnie związanych powłok wewnętrznych. Natomiast gdy $E_B \approx E_A$, a ϕ_A jest zajęty przez dwa elektrony, przykładowo wolna para elektronowa na atomie azotu w NH_3 , to wiązanie nadal może zostać utworzone pod warunkiem częściowego przeniesienia ładunku na akceptorowy orbital ϕ_B . Musi być w tym wypadku spełniony warunek dużego nakładania się orbitali donora i akceptora, czyli wartość H_{ij} musi być duża.

2. W przypadku gdy $E_A \approx E_B$ i $H_{ij} \approx 0$, czyli zbliżonych energii orbitali atomów A i B oraz małego nakładania, co nie sprzyja przeniesieniu ładunku, powstaje orbital niewiążący.

Można powyższe uogólnienia zastosować do wyjaśnienia kwestii stosunkowo rzadkiego występowania układów rodnikowych, czyli cząsteczek paramagnetycznych. Cząsteczki takie posiadają na powłoce walencyjnej niesparowane elektrony, które są słabo związane z atomem. Dimeryzację dwóch rodników można schematycznie przedstawić następująco:

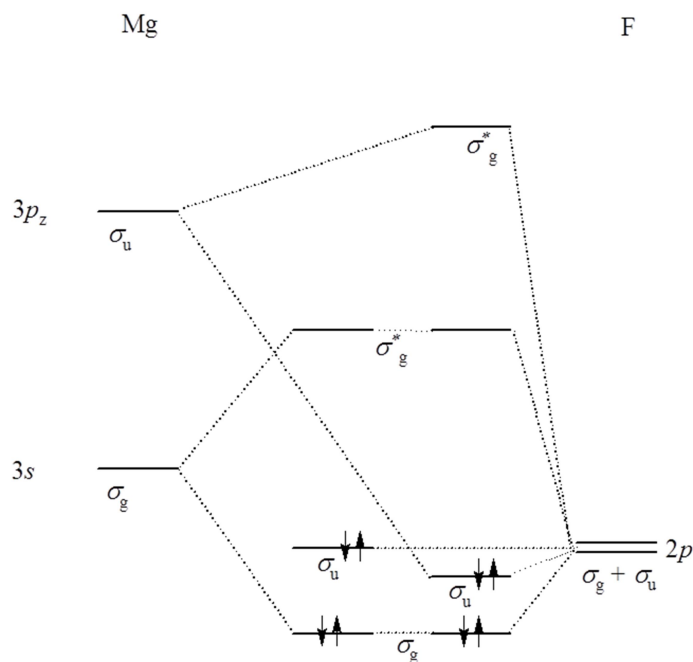


Ponieważ rozpatrujemy dwie rodnikowe cząsteczki tego samego związku to energie ich orbitali są takie same. W przypadku gdy energia związana z nakrywaniem się orbitali jest większa niż energia sparowania spinu, korzystna staje się dimeryzacja. Taka sytuacja ma miejsce w szeregu związków, przez co układy rodnikowe są spotykane w chemii nieorganicznej stosunkowo rzadko. Natomiast cząsteczki tlenku azotu NO i tlenu O₂ są rodnikami gdyż w ich przypadku tworzenie dimerów jest niekorzystne ze względu na nikłe nakładanie się orbitali, na których zlokalizowane są niesparowane elektrony.

Znaczna liczba związków metali przejściowych i pierwiastków ziem rzadkich jest paramagnetyczna, ale nakładanie się dwóch orbitali metali jest praktycznie zerowe, a niesparowane elektrony zajmują orbitale znajdujące się na granicy rdzenia atomowego.

Cząsteczki wieloatomowe

Rozpocznijmy omawianie cząsteczek o liczbie atomów większej od dwóch od liniowej cząsteczki fluorku magnezu MgF₂. Dużą rolę przy rozpatrywaniu struktur elektronowych takich cząsteczek odgrywa symetria; przypomnijmy, że wiązanie pomiędzy atomami w cząsteczce zgodnie z przyjętym schematem znajduje się na osi z układu współrzędnych. W związku z tym możemy przyjąć, że orbitale 2p_x i 2p_y fluoru nie biorą udziału w tworzeniu wiązań z magnezem. Rozwiązując równanie sekularne dla dwóch orbitali 2p_z fluoru i orbitalu 3s magnezu otrzymujemy orbitale wiążący, antywiązący i orbital niewiązący, którego energia przy zaniedbaniu odpychania elektronów będzie równa energii wyjściowych orbitali atomów fluoru. Sytuację można przedstawić dla lepszego zrozumienia następująco. Dwa orbitale ϕF_1 i ϕF_2 przekształcają się jako $\sigma_u (\phi F_1 - \phi F_2)$ i $\sigma_g (\phi F_1 + \phi F_2)$. Tylko orbital σ_g będzie oddziaływał z orbitalem 3s magnezu, który też ma symetrię typu σ_g . Diagram korelacyjny dla tej cząsteczki wygląda następująco:



Ponieważ energia orbitalu $3p_z$ magnezu jest nieznacznie wyższa od energii orbitalu $3s$ to należy oczekiwać, że orbital ten będzie nakładał się z orbitalami fluoru, a dodatkowo ze względu na symetrię orbital ten będzie stabilizował niewiążący orbital σ_u , jak to pokazano na powyższym schemacie. To prowadzi do wniosku, że nieobsadzone orbitale atomowe mogą brać udział w wiązaniu gdy różnica energii pomiędzy nimi nie jest zbyt duża oraz gdy ich nakładanie z orbitalami atomów jest dostatecznie duże, i, co istotne, posiadają odpowiednią symetrię.

Cząsteczka fluorku magnezu jest liniowa, natomiast dla nieliniowych cząsteczek typu ML_2 (np. H_2O) symetria ulega obniżeniu z $C_{\infty v}$ do C_{2v} . z dwukrotną osią symetrii wzdłuż osi z . Zgodnie z symetrią takiego układu odpowiednie orbitale transformują się jako a_1 , b_1 i b_2 , (a – symetryczne, b - antysymetryczne względem osi C_2 , 1 i 2 odpowiednio symetryczne lub antysymetryczne względem płaszczyzny σ_v ,) tak jak pokazano na schemacie:

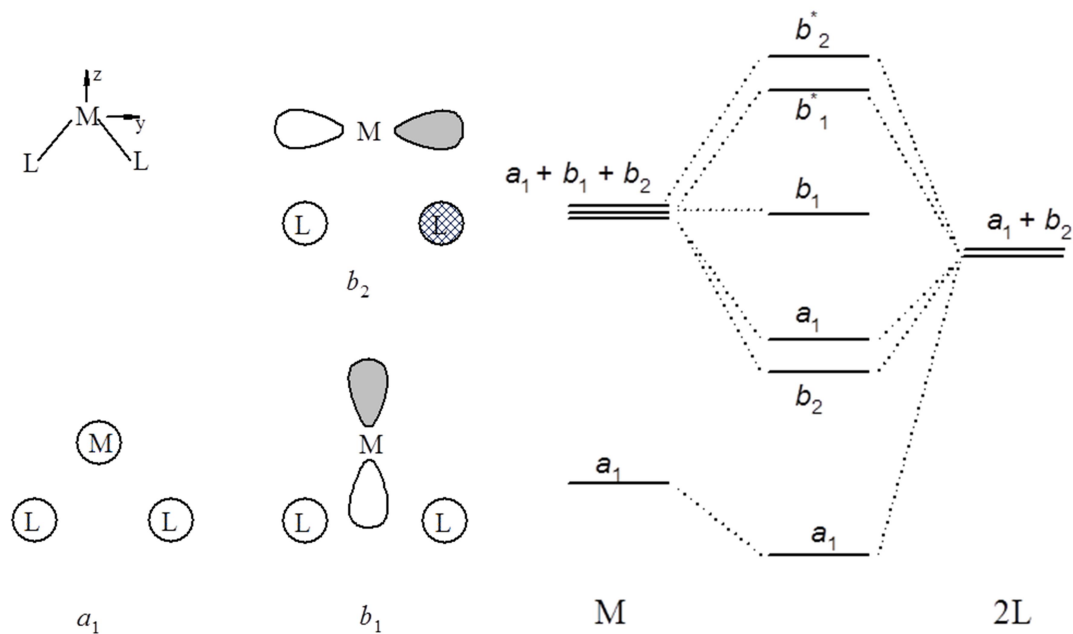


Diagram orbitali cząsteczkowych nieliniowych cząsteczek ML_2

Orbital b_2 typu σ ligandu może nakładać się z orbitalem p_y , natomiast a_1 typu σ może nakładać się z orbitalem p_z oraz s atomu M. O tym, który z orbitali, s czy p_z , będzie miał większy udział w wiązaniu decydują wartości energii. Zastanówmy się co stanie się z poziomami energetycznymi cząsteczki gdy kąt L–M–L będzie się zwiększał aż do 180° , czyli do momentu gdy cząsteczka stanie się liniowa. Biorąc pod uwagę zmianę symetrii cząsteczki stwierdzamy, że orbital b_2 w cząsteczce liniowej staje się orbitalem σ_u , dwa pozostałe orbitale p atomu M stają się orbitalami niewiązącymi typu π_u . Orbital a_1 wywodzący się z orbitali typu s odpowiada wiążącemu orbitalowi cząsteczkowemu σ_g .

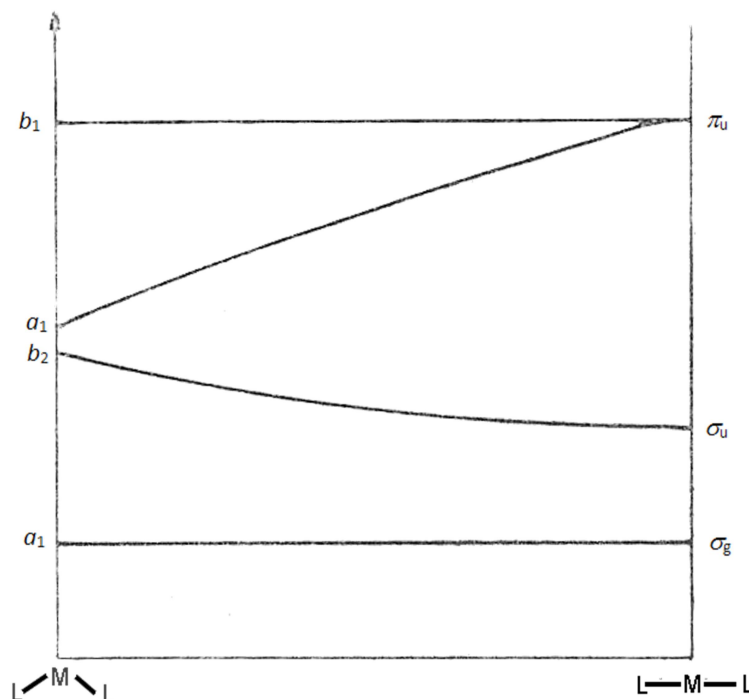


Diagram Walsha obrazujący korelację orbitali cząsteczkowych dla zgiętej i liniowej cząsteczki trójatomowej.

Opierając się na diagramie Walsha możemy stwierdzić, że orbital p_x jest zawsze niewiążący (wiązania w cząsteczce są ułożone wzdłuż osi y), a jego energia zmienia się nieznacznie przy zmianie geometrii cząsteczki z liniowej do zgiętej. Orbital p_z w cząsteczce liniowej przekształca się z wiążącego w niewiążący, a jego energia wzrasta. Energia orbitalu b_2 (p_y) zmniejsza się w cząsteczce liniowej gdyż nakładanie z orbitalami atomów L jest większe. Zmiany energii orbitalu a_1 (s) są nieznaczne przy zmianie geometrii cząsteczki.

Istotnym zagadnieniem jest uwzględnienie wiązań wielokrotnych, czyli wiązań typu π . W większości przypadków orbitale p atomów L mają niższą energię od orbitali p atomu M. W takim przypadku dla cząsteczki liniowej (np. MgF_2) powstaje układ przedstawiony na rysunku.

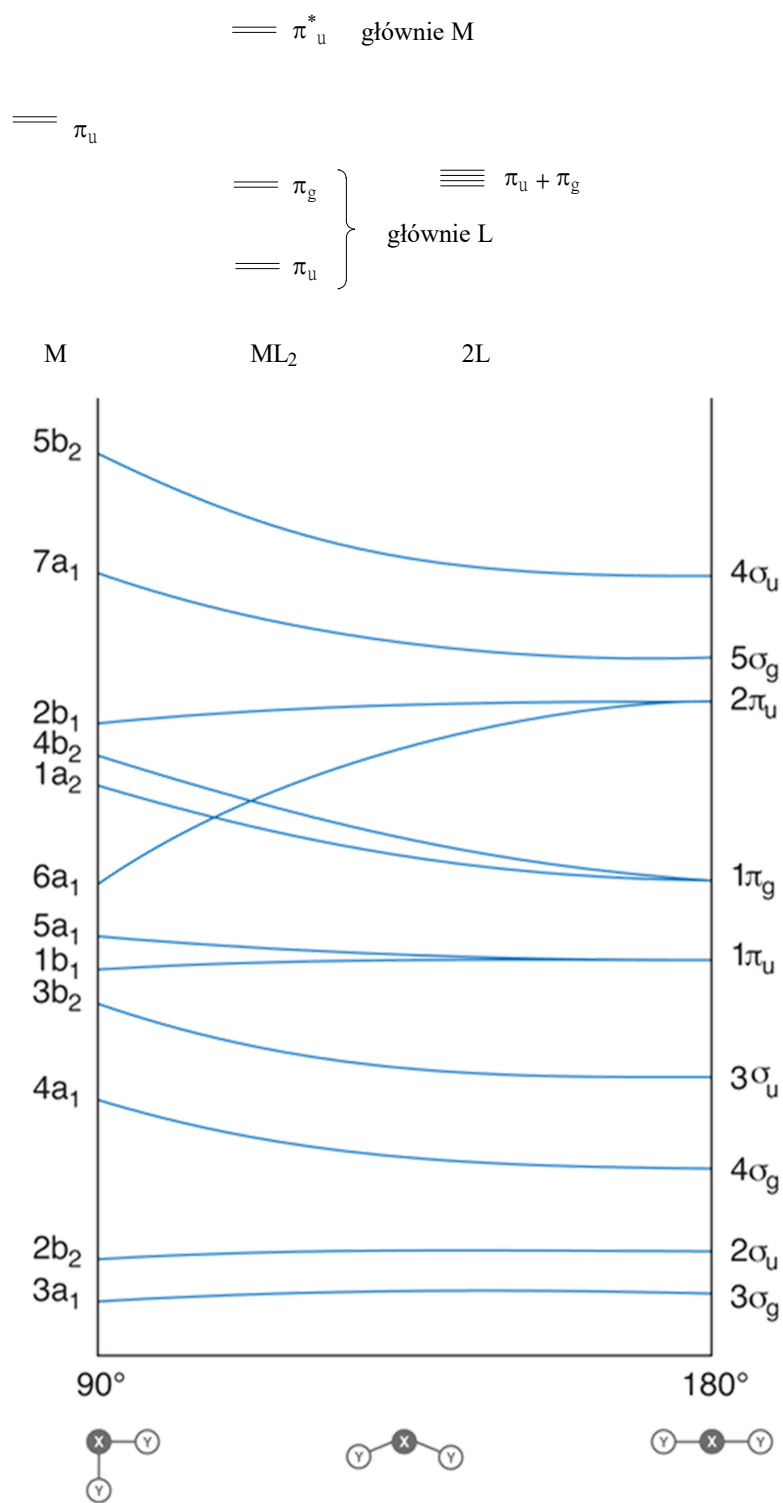


Diagram Walsha dla cząsteczki ML₂ z wiązaniem π .

Jak widać z rysunku orbitale wiążące π są w przeważającej części zlokalizowane na ligandach, a niewiążące całkowicie na nich zlokalizowane. Te orbitale nieznacznie zmieniają

swoją energię w trakcie zmiany geometrii cząsteczki. Geometria w głównej mierze zależy od stopnia obsadzenia orbitalu π_u^*/a_1 analogicznie do sytuacji jaka ma miejsce w przypadku cząsteczki wyłącznie z wiązaniami σ . W związku z tym oraz niższą energią orbitali wiążących i niewiążących od energii orbitalu π_u^* geometria liniowa będzie bardziej uprzywilejowana przy zapełnianiu orbitali π_u i π_g . Dopiero w momencie znalezienia się elektronów na antywiązącym orbitalu π_u^* , i uzyskaniu konfiguracji $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^4(\pi_u^*)^1$, zginanie cząsteczki stanie się uprzywilejowane ze względów energetycznych. Przykładami takich układów mogą być NO_2 i CO_2^- , które mają taką samą konfigurację elektronową i są zgięte, gdy tymczasem CO_2 , NO_2^+ i MgF_2 mają o jeden elektron mniej i są liniowe. W trójatomowych cząsteczkach z wiązaniem π maksymalnie można umieścić 12 elektronów na orbitalach cząsteczkowych zachowując liniową geometrię cząsteczki. Dodatkowo należy uwzględnić po $2e^-$ z orbitali $2s$ takich ligandów jak F, O czy N co powoduje wzrost maksymalnej liczby elektronów walencyjnych do 16. Układy o liczbie elektronów 17, 19 i 20 będą zgięte ponieważ orbital π_u^*/b_1 mający energię wyższą niż π_u^*/a_1 prawie nie ulega zmianie w trakcie zginania cząsteczki. Kolejne układy z 21 i 22 elektronami walencyjnymi są liniowe ponieważ zapełniane są tu orbitale σ^* , które ulegają silnej destabilizacji w wyniku zmiany geometrii z liniowej na zgiętą. Układy o 24 elektronach są niestabilne ponieważ mają zapełnione wszystkie orbitale antywiązące. Najslabiej związane, a tym samym najbardziej reaktywne elektrony w tego typu cząsteczkach znajdują się na antywiązącym orbitalu π_u^*/a_1 zlokalizowanym głównie na atomie centralnym cząsteczki. W związku z tym w reakcjach NO_2 i NO_2^- nie atom tlenu, a atom azotu będzie pełnił rolę donora.

Określanie liniowości cząsteczki na podstawie ilości elektronów walencyjnych może być złudne. W przypadku gdy orbital s atomu M w znikomym stopniu uczestniczy w tworzeniu wiązania, rośnie udział orbitalu p_z przez co zgięcie cząsteczki staje się bardziej uprzywilejowane. Jednocześnie zmiana kąta między wiązaniami nie musi spowodować zmiany geometrii z liniowej na zgiętą, lub odwrotnie, przy określonej liczbie elektronów walencyjnych.

Jako kolejne rozpatrzmy cząsteczki czteroatomowe typu ML_3 . Dla takich cząsteczek możemy oczekiwać dwóch granicznych struktur: płaskiej (D_{3h}) i piramidalnej (C_{3v}) przy założeniu tworzenia tylko wiązań typu σ z ligandami. Rozpatrując pod kątem symetrii orbitale atomu centralnego i ligandów w płaskich cząsteczkach ML_3 stwierdzamy, że orbital s atomu M przekształca się w a_1' , orbitale p_x i p_y tworzą podwójnie zdegenerowany poziom e'

podczas gdy p_z przekształca się w a_2'' . Orbitale σ trzech ligandów przekształcają się w $a_1' + e'$. Jeżeli geometria cząsteczki ulegnie zmianie z płaskiej do piramidalnej poprzez wysunięcie atomu M z płaszczyzny ligandów (wzdłuż osi trójkrotnej) odpowiednie orbitale przekształcają się w: $a_1, e, a_1', a_1 + e$. Diagramy orbitali cząsteczkowych dla tych dwóch geometrii zostały pokazane na rysunku:

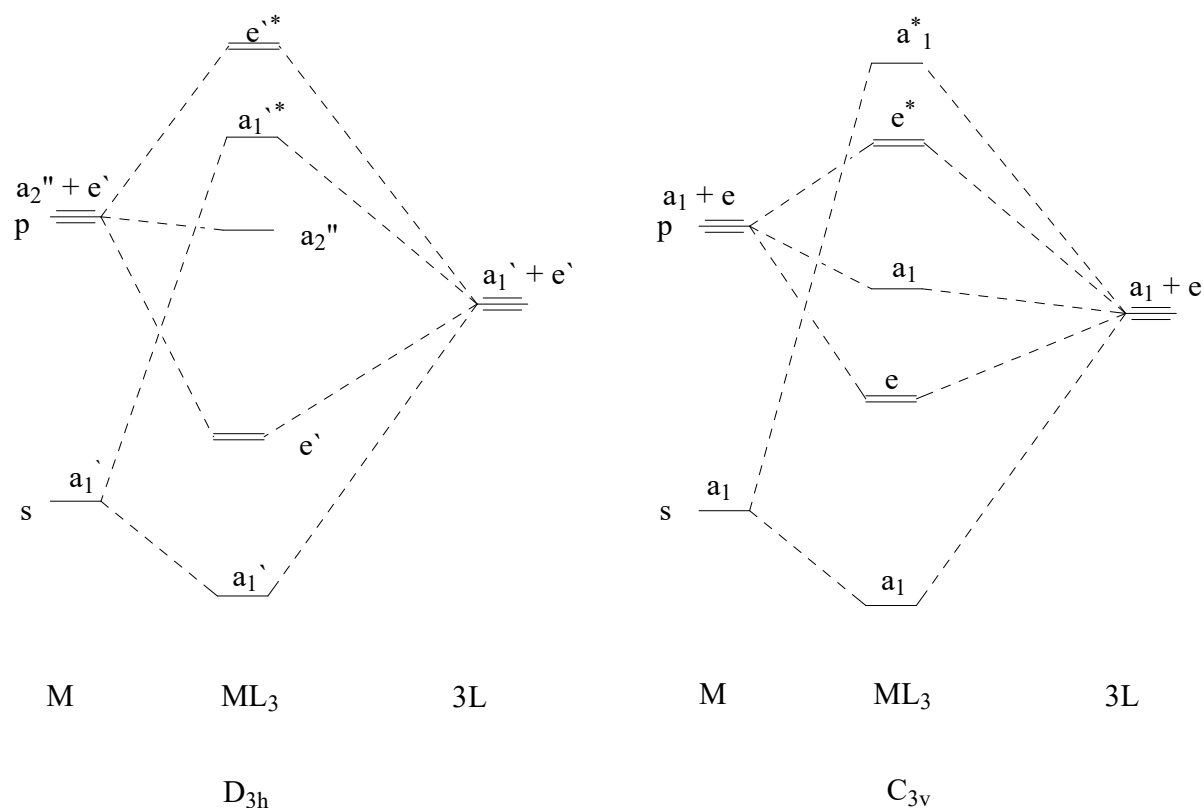
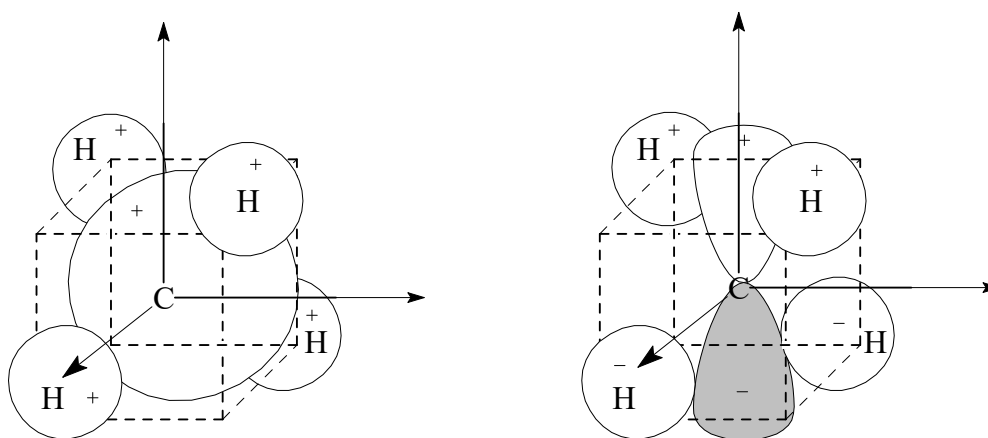


Diagram orbitali cząsteczkowych dla cząsteczki ML_3 o geometrii płaskiej i piramidalnej.

Orbital p_z w przypadku geometrii piramidalnej nie jest już orbitalem niewiążącym i może oddziaływać z orbitalem $a_1'^*$ co powoduje podwyższenie energii jednego i obniżenie energii drugiego orbitalu. W związku z czym geometria piramidalna będzie trwalsza niż płaska w przypadku gdy w tworzeniu wiązań weźmie udział nie 6 a 8 elektronów. Ponadto najwyższy z zajętych orbitali (a_1) mający charakter zarówno orbitalu p_z atomu M jak i orbitalu s , jest odsunięty od płaszczyzny wyznaczonej przez atomy L. Konsekwentnie wiele związków typu ML_3 o budowie piramidalnej stanowi donory elektronów (zasady Lewisa) dzięki obecności par elektronowych na orbitalu a_1 . W przypadku cząsteczek płaskich możemy mieć do czynienia z obecnością pustego niewiążącego orbitalu a_2'' zlokalizowanego na atomie M. Orbital ten może przyjmować parę elektronową, a cząsteczka jest kwasem Lewisa. Klasycznym przykładem takiej cząsteczki jest BF_3 . Utworzenie adduktu trifluorku boru z

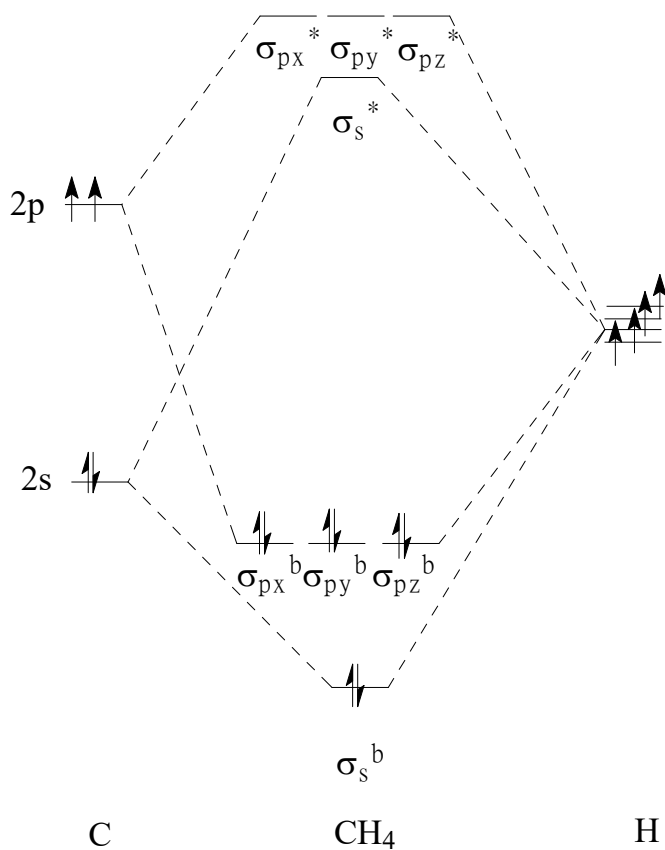
amoniakiem powoduje znalezienie się pary elektronowej na akceptorowym orbitalu boru, a co za tym idzie przekształcenie geometrii płaskiej w piramidalną. Geometria płaska uwzględnia udział orbitali s , p_x i p_y atomu centralnego w tworzeniu wiązań co odpowiada hybrydyzacji sp^2 . Natomiast dla geometrii piramidalnej występuje hybrydyzacja sp^3 .

Jako kolejne weźmy pod uwagę pięcioatomowe i siedmioatomowe cząsteczki CH_4 oraz SF_6 . Pierwsza jest cząsteczką o symetrii tetraedrycznej (T_d), a druga oktaedrycznej (O_h). Prześledźmy konstrukcję diagramów orbitali cząsteczkowych dla tych układów. W przypadku cząsteczki metanu do utworzenia diagramu energetycznego orbitali cząsteczkowych możemy użyć atomowych orbitali $2s^2 2p^2$ atomu węgla oraz czterech orbitali $1s^1$ atomów wodoru rozmieszczonych w przeciwległych narożach sześcianu. Powstawanie pięciocentowych wiążących orbitali cząsteczkowych można przedstawić następującymi schematami:

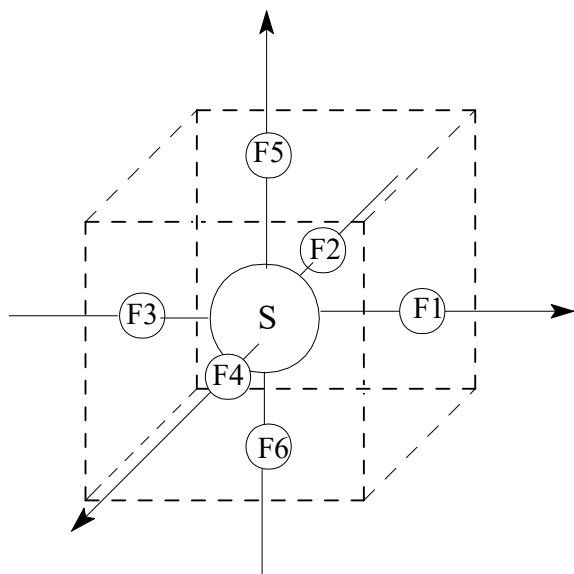


Nakrywanie orbitali $2s$ i $2p$ węgla z orbitalami $1s$ wodoru w cząsteczce metanu.

a diagram orbitali cząsteczkowych następująco:

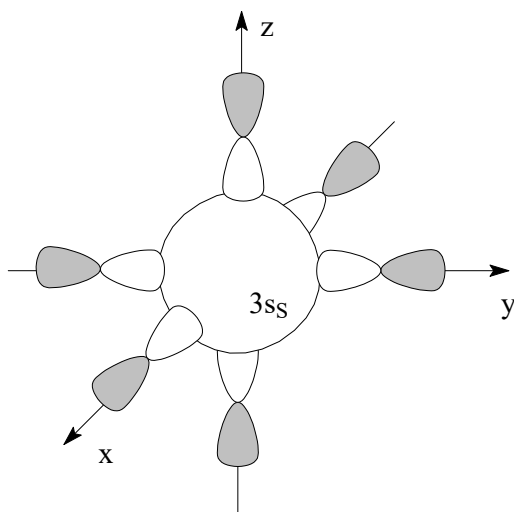


W przypadku cząsteczki SF_6 analogicznie umieścimy atom siarki w środku układu kartezyjańskiego, a atomy fluoru w środkach płaszczyzn sześcianu otrzymując oktaedryczną cząsteczkę heksafluorku siarki(VI).

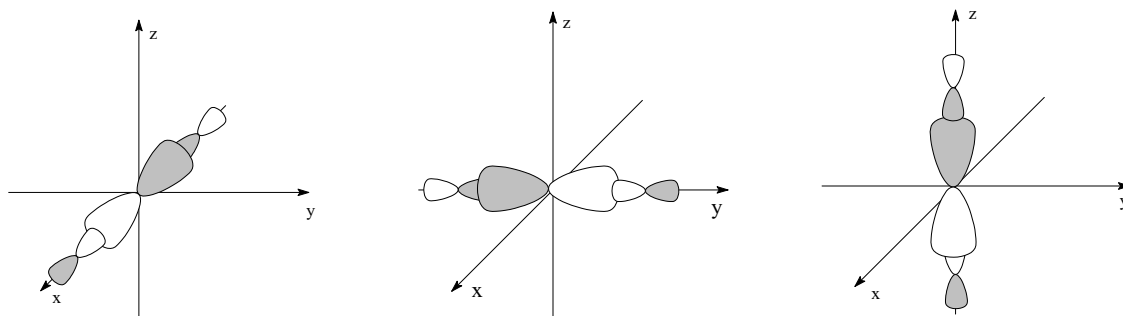


Struktura oktaedryczna cząsteczki SF_6 .

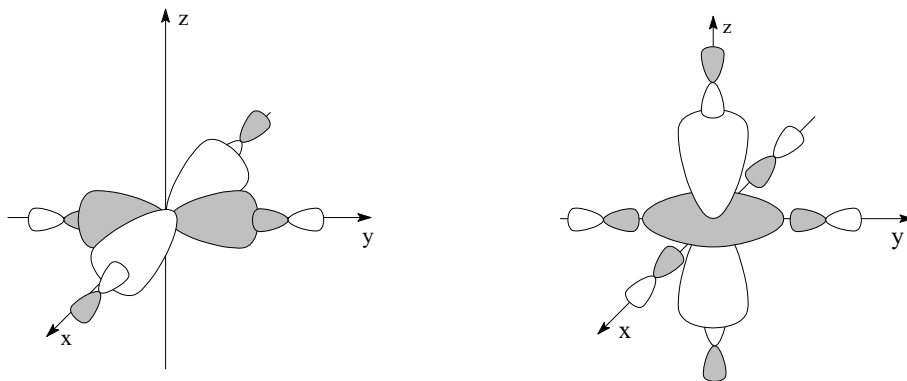
Powłoka walencyjna siarki składa się z orbitali $3s^2 3p^6 3d^0$, a tworzenie wiązań z atomami fluoru odbywa się poprzez orbitale $2p$ tego pierwiastka (orbitale $2s$ F mają za małą energię aby mogły brać udział w tworzeniu orbitali cząsteczkowych). Uwzględniając geometrię oktaedryczną cząsteczki SF_6 można łatwo zauważyć, że orbital $3s$ siarki, jako sferyczny, w wyniku kombinacji z orbitalami p fluoru tworzy orbital cząsteczkowy o symetrii a_{1g} :



Orbitale $3p$ siarki stanowią bazę reprezentacji t w grupie O_h , a że są nieparzyste (zmieniają znak) względem odbicia w środku symetrii powstaje orbital cząsteczkowy t_{1u} w wyniku ich kombinacji z orbitalami p fluoru:



Spośród orbitali $3d$ atomu siarki trzy (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) przechodzą w niewiążące, trójkrotnie zdegenerowane orbitale t_{2g} . Pozostałe dwa, leżące na osiach układu kartezjańskiego, $d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2} tworzą w wyniku kombinacji z orbitalami p fluoru cząsteczkowy orbital e_g .



Schemat orbitali cząsteczkowych dla SF_6 oraz dla związków koordynacyjnych o symetrii O_h można przedstawić następująco:

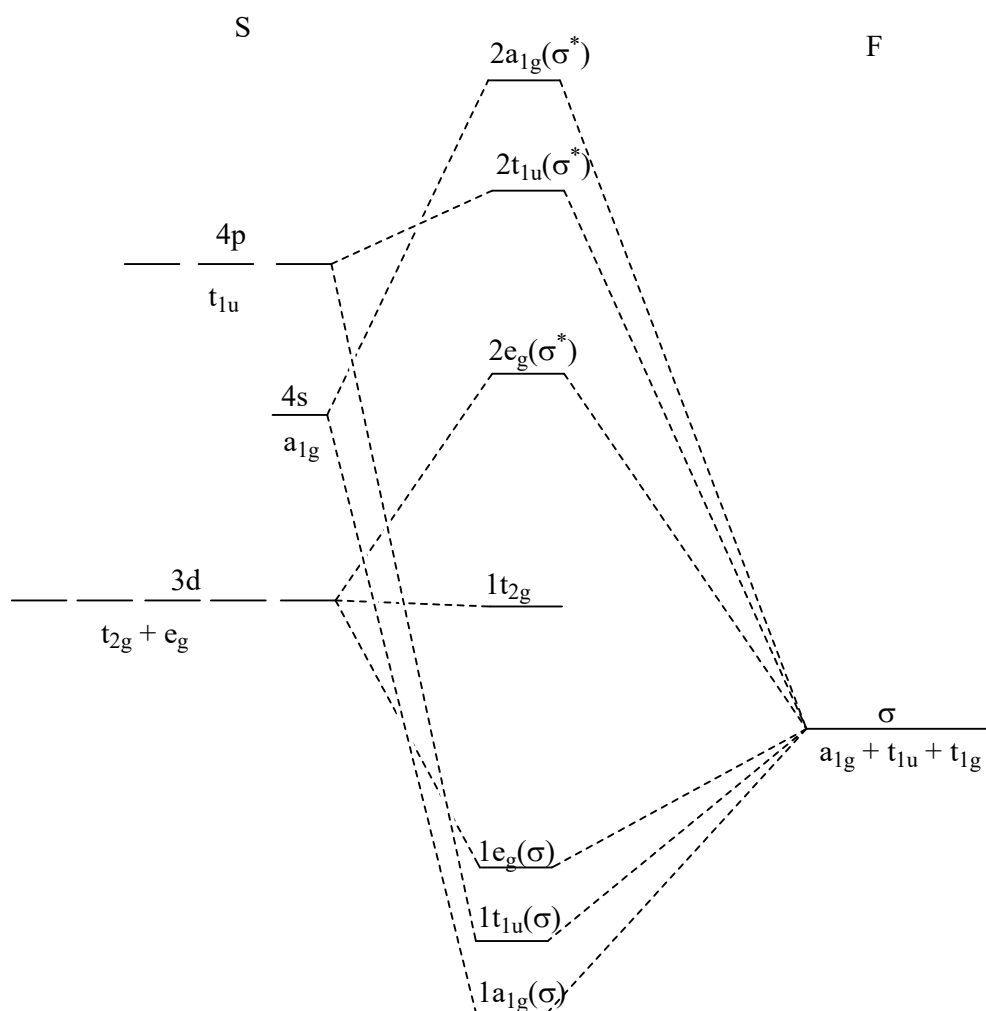


Diagram orbitali cząsteczkowych dla SF_6 .

Należy wspomnieć jeszcze o związkach metali przejściowych, w których do powłoki walencyjnej wliczane są orbitale nd atomu centralnego. Diagram orbitali cząsteczkowych dla

oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego związku w którym ligandy są tylko σ -donorami jest taki sam jak dla SF_6 . Jednak gdy ligandy wykazują właściwości π -donorowe lub π -akceptorowe wyglądają one tak jak to przedstawiono na poniższych rysunkach.

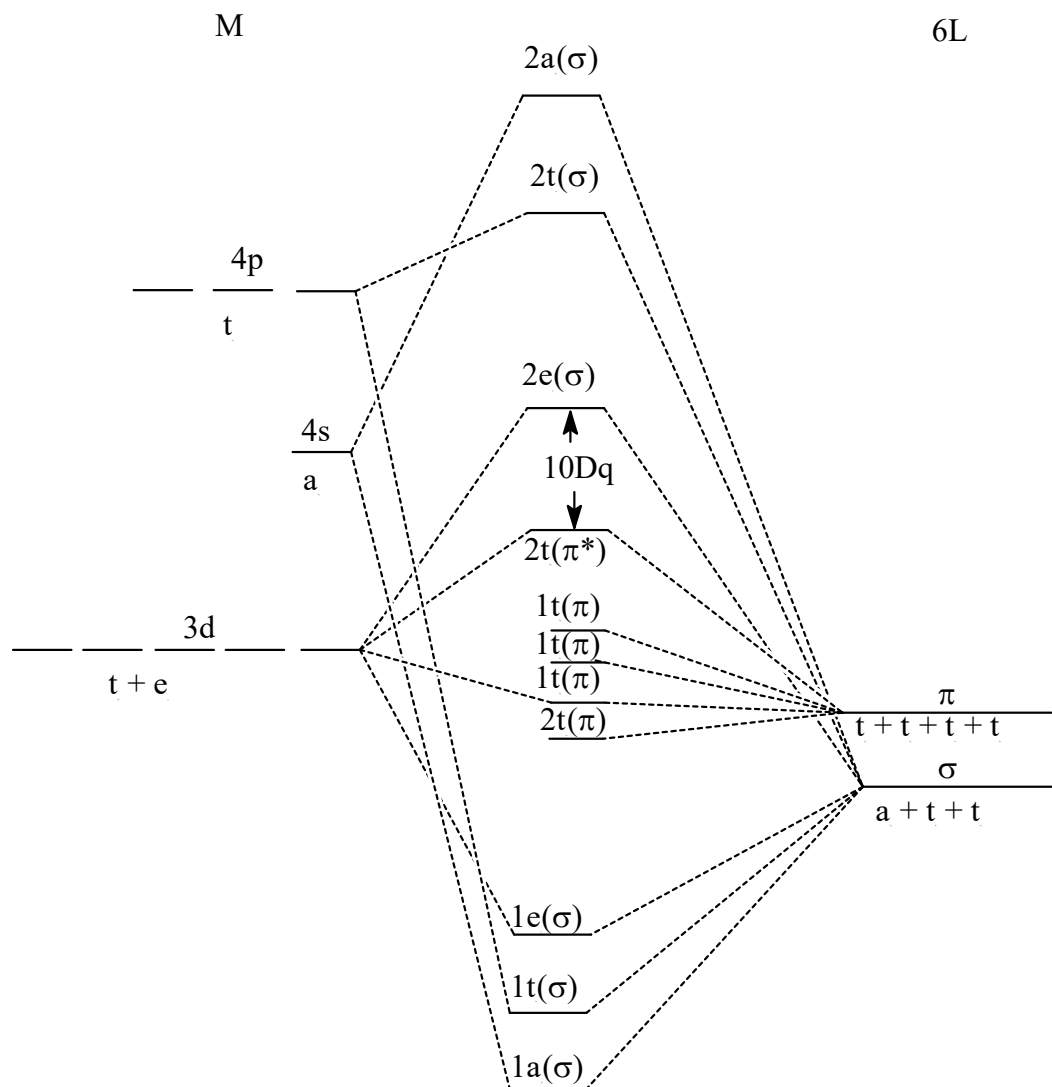


Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii oktaedrycznej z ligandami σ - i π -donorowymi.

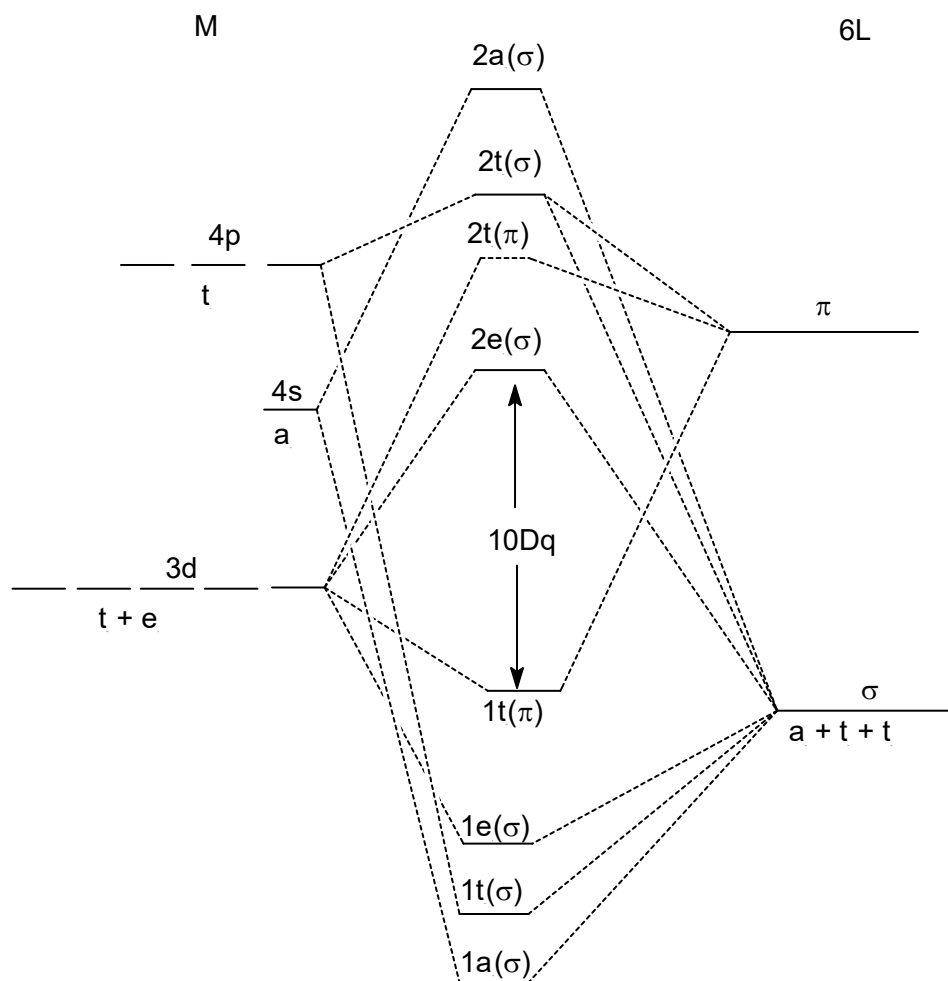


Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii oktaedrycznej z ligandami π -akceptorowymi.

Dla cząsteczek związku koordynacyjnego o geometrii tetraedrycznej, w których występują wiązania π diagram orbitali cząsteczkowych ma postać:

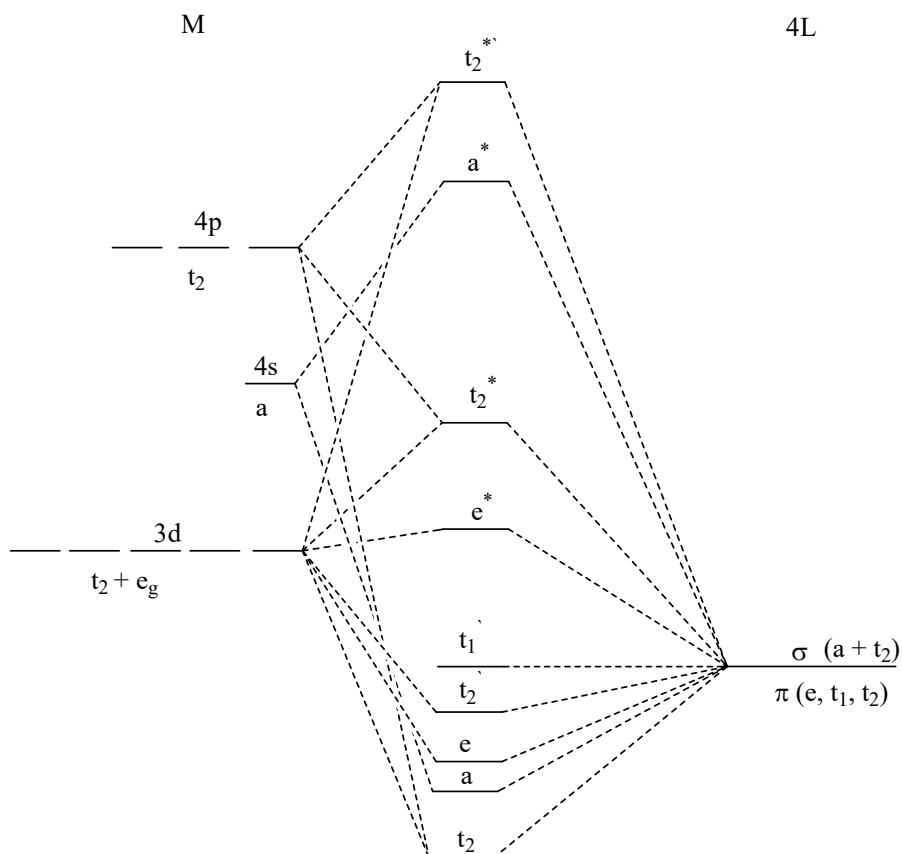


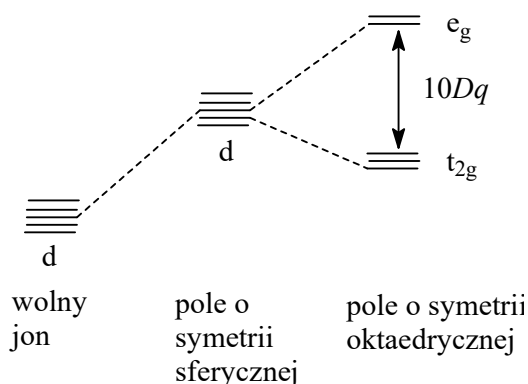
Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii T_d w którym występują wiązania π .

Struktury elektronowe związków koordynacyjnych metali przejściowych

Teoria pola krystalicznego (CFT) została ogłoszona w roku 1929 przez niemieckiego fizyka Hansa Bethe. Podał on teoretyczne podstawy opisu konfiguracji elektronów obsadzających orbitale d i f atomu centralnego, koordynowanego przez grupy ligandów o różnej symetrii. U podstaw teorii CFT leżą tezy:

- siły odpowiedzialne za występowanie wiązania koordynacyjnego i jego trwałość mają charakter elektrostatyczny;
- ligandy niezależnie od ich realnej struktury traktuje się jako ładunki punktowe lub dipole. Przestrenny układ tych ładunków wyznacza symetrię pola elektrostatycznego działającego na jon centralny;
- konfiguracja elektronowa jonu centralnego jest określana na podstawie zasad kwantowo-mechanicznych. Stosując się do formalizmu mechaniki kwantowej określa się też właściwości związków koordynacyjnych.

Orbitale d izolowanego atomu centralnego posiadają taką samą energię, czyli poziom nd jest pięciokrotnie zdegenerowany. Gdy atom centralny (o konfiguracji d^5 lub d^{10}) znajdzie się w otoczeniu ligandów, w polu o symetrii sferycznej, energia wszystkich pięciu orbitali d ulega zwiększeniu. Zmiana symetrii pola spowodowana obecnością ligandów w związku koordynacyjnym prowadzi do zmiany degeneracji orbitali d .



Rozszczepienie orbitali d w polu o symetrii O_h .

Zmiany te są wynikiem elektrostatycznego oddziaływania ligandów z orbitalami d atomu centralnego. Zmiana degeneracji w oktaedrycznym polu krystalicznym wynika z przestrzennego ułożenia orbitali d w stosunku do ligandów (Rysunek 6.8) – dwa z nich tj. d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ są ułożone w stronę ligandów, a zatem uzyskują większą energię. Trzy pozostałe d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} są skierowane pomiędzy ligandy i ich energia ulegnie zmniejszeniu jak przedstawiono to na powyższym rysunku. Różnica poziomów energetycznych pomiędzy tymi rozszczepionymi poziomami, zgodnie z symboliką przejętą z teorii grup, e_g i t_{2g} , określana jest parametrem Δ lub $10Dq$:

$$10Dq = E(e_g) - E(t_{2g})$$

Obsadzenie elektronami orbitali na niższych energiach powoduje stabilizację energetyczną koordynowanego jonu centralnego w porównaniu z jonem izolowanym. W przypadku symetrii oktaedrycznej różnica energii pomiędzy e_g a t_{2g} nosi nazwę *Energii Stabilizacji Pola Krystalicznego* (ESPK). Energię tę można obliczyć następująco:

- przyjmujemy, że energia orbitali d w polu krystalicznym o symetrii sferycznej jest równa $E=0$;

- przyjmujemy, że wszystkie orbitale t_{2g} i e_g są wypełnione elektronami (konfiguracja d^{10});
- w takiej sytuacji mamy spełnioną zależność na rozkład energii (rozkład punktów ciężkości) $-4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10E$, gdzie E jest wyrażone w jednostkach $10Dq$ (Δ). Współczynniki po lewej stronie równania odpowiadają liczbom elektronów obsadzających orbitale e_g i t_{2g} . Definiując energię stabilizacji jako $E - E(t_{2g}) = X$ i destabilizacji jako $Y = E(e_g) - E$ oraz uwzględniając $10Dq = E(e_g) - E(t_{2g})$ otrzymujemy równania: $X = 2/5\Delta = 4Dq$; $Y = 3/5\Delta = 6Dq$

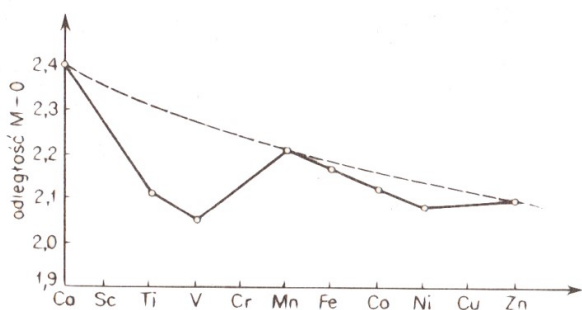
Ogólny wzór można przedstawić następująco: $E_{\text{stab}} = (4n - 6m)\Delta$, gdzie n i m oznaczają ilości elektronów na orbitalach e_g i t_{2g} . W tetraedrze rozmieszczenie orbitali d jest odmienne – zdegenerowany poziom orbitali e jest stabilizujący a t_2 destabilizujący. Jednak przyjmując Δ tetraedru jako $4/9\Delta$ oktaedru oraz uwzględniając zmianę kolejności poziomów energetycznych daje się określić ESPK.

Wartości ESPK dla różnych konfiguracji poziomu d w polach krystalicznych o symetrii okta- i tetraedrycznej

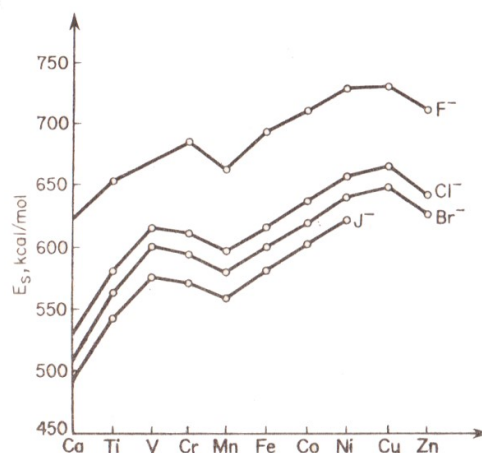
Liczba elektronów d	symetria oktaedryczna		symetria tetraedryczna	
	Słabe pole	Silne pole	Słabe pole	Silne pole
1	2	2	3	3
2	4	4	6	6
3	6	6	4	9
4	3	8	2	12
5	0	10	0	10
6	2	12	3	8
7	4	9	6	6
8	6	6	4	4
9	3	3	2	2
10	0	0	0	0

Rozpatrując zmiany energii stabilizacji w krystalicznych polach oktaedrycznych i tetraedrycznych można wyciągnąć pewne wnioski dotyczące stereochemii związków koordynacyjnych. Rozpatrując względną trwałość konfiguracji okta- i tetraedrycznej dla

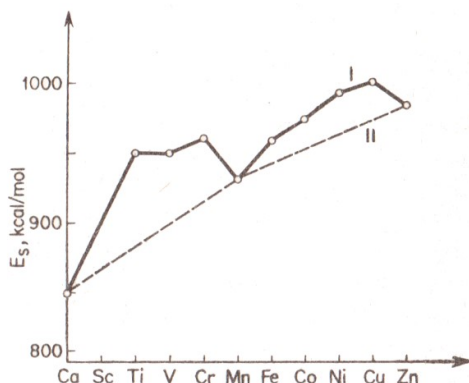
wysokospinowych związków koordynacyjnych metali pierwszego okresu przejściowego możemy spodziewać się monotonicznego wzrostu trwałości koordynacji tetraedycznej związków metali od wapnia do cynku ze względu na malejący promień jonowy. Istotnie jony Zn(II) wykazują tendencję do występowania w otoczeniu tetraedycznym ($\text{ESPK}=0$), ale jeżeli przypatrzemy się danym w tabeli to widać, że w przypadku układów wysokospinowych (słabe pole) dla Ni(II) korzystniejsza jest koordynacja oktaedryczna. Rzeczywiście jon nikielu(II) w większości związków koordynacyjnych ma otoczenie oktaedryczne, natomiast w przypadku kobaltu(II) mamy często do czynienia ze związkami o symetrii tetraedycznej wielościanu koordynacyjnego. Energia stabilizacji znajduje odzworowanie w danych eksperymentalnych takich jak ciepło hydratacji jonów oraz w zależnościach długości wiązania metal–tlen w tlenkach metali o geometrii O_h . Na poniższym rysunku przedstawione zostały właściwości związków metali przejściowych trzeciego okresu. W zależności od liczby atomowej pierwiastków d -elektronowych (czyli pośrednio od energii pola krystalicznego).



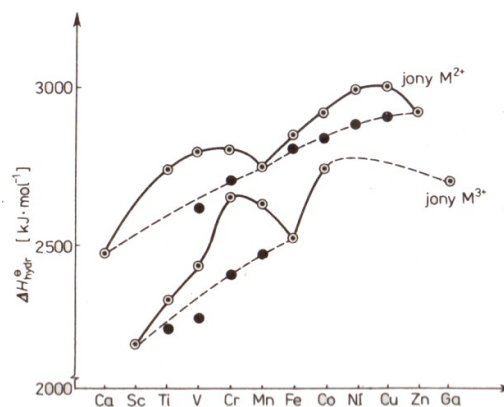
Odległość między jonami metal–tlen w tlenkach metali trzeciego okresu o koordynacji oktaedrycznej



Energia sieci soli metali 3d typu MX_2 (X =atom fluorowca)



Energia sieci tlenków metali 3d-elektronowych



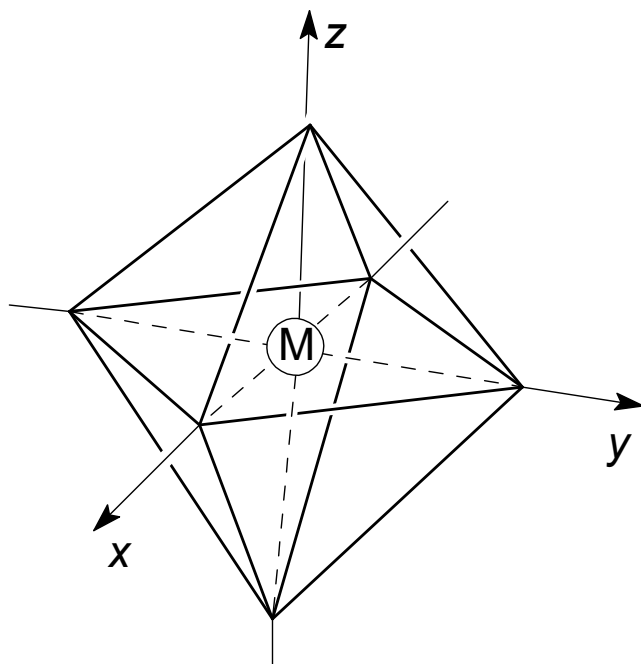
Entalpia hydratacji jonów M^{2+} i M^{3+} metali 3d-elektronowych. (· Oznacza wartości skorygowane o ESPK)

Zależność od liczby atomowej pierwiastków niektórych właściwości związków metali 3d-elektronowych.

Wielkość energii stabilizacji wpływa na nadwyżkę ciepła hydratacji jonów, która jest największa dla jonów o konfiguracji d^3 i d^8 ; największe skrócenie wiązań obserwuje się dla tych samych konfiguracji. Jednak rozpatrywanie trwałości związków koordynacyjnych jedynie w oparciu o konfigurację elektronów d jonu centralnego jest zbyt dużym uproszczeniem chociażby z tego powodu, że różne jony mają różne wartości parametru rozszczepienia. W przypadku, gdy następuje sparowanie spinów należy ten proces uwzględnić w określaniu ESPK. Weźmy pod uwagę jon Mn^{2+} w otoczeniu oktaedrycznym w silnym i słabym polu krystalicznym. W przypadku słabego pola pięć elektronów zajmuje wszystkie dostępne orbitale d manganu i zgodnie z definicją energia stabilizacji dla takiego układu wynosi 0. W przypadku silnego pola wszystkie 5 elektronów znajdzie się na poziomie t_{2g} . W związku z tym mamy dwie pary elektronowe i jeden niesparowany elektron. Wkład od pojedynczego elektronu na poziomie t_{2g} to $2/5\Delta_o$, a energia sparowania spinów obniża wartość energii stabilizacji. ESPK dla takiego układu: $5(\text{elektronów}) \times 2/5\Delta_o - 2P = 2\Delta_o - 2P$ (P – energia sparowania spinów). Rozpatrzmy jeszcze dwa jony mające odpowiednio konfiguracje d^5 i d^6 . W słabym polu mają one konfiguracje $t_{2g}^3 e_g^2$ i $t_{2g}^4 e_g^2$, a w silnym polu krystalicznym t_{2g}^5 i t_{2g}^6 . W obu przypadkach mamy do czynienia z jednakowym wzrostem energii stabilizacji pola krystalicznego. Należy jeszcze uwzględnić zmianę energii związaną ze sparowaniem spinów. Energia oddziaływania elektronów o spinach przeciwnie skierowanych może być obliczona za pomocą całki kulombowskiej, natomiast energia oddziaływania dwóch elektronów o spinach zgodnie skierowanych jest zmniejszana o wartość całki wymiany.

Energia wymiany w przybliżeniu jest proporcjonalna do liczby par elektronów o zgodnie skierowanych spinach. Dla pięciu elektronów, z których trzy mają spin równy $\frac{1}{2}$ a dwa $-\frac{1}{2}$ mamy cztery pary elektronów o równych spinach (dla spinu $\frac{1}{2}$: pary 1–2; 1–3; 2–3, a dla $-\frac{1}{2}$: 4–5). Dla sześciu elektronów, takich par możemy utworzyć sześć. W związku z tym strata energii w przypadku sparowania spinów jest niższa w przypadku konfiguracji d^6 co pozwala skompensować energię słabego pola krystalicznego. Dla jonów o konfiguracji d^5 stany niskospinowe są możliwe w przypadku silnych pól krystalicznych. Rozważania te są prawdziwe dla jonów metali przejściowych czwartego okresu. Dla jonów metali z okresu piątego i szóstego związki koordynacyjne jonów o konfiguracji d^5 są niskospinowe ze względu na wyższe wartości parametru Δ .

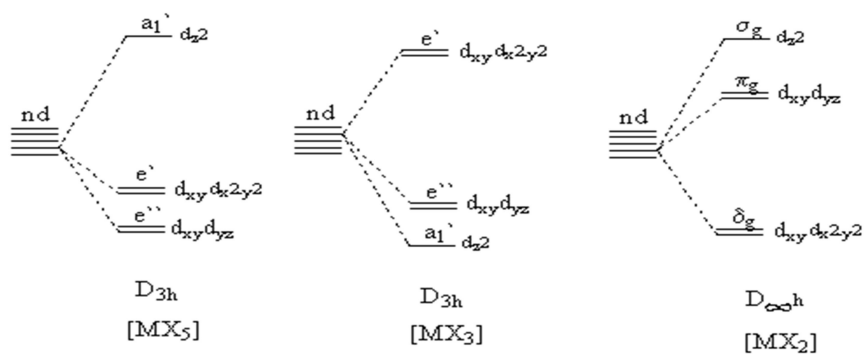
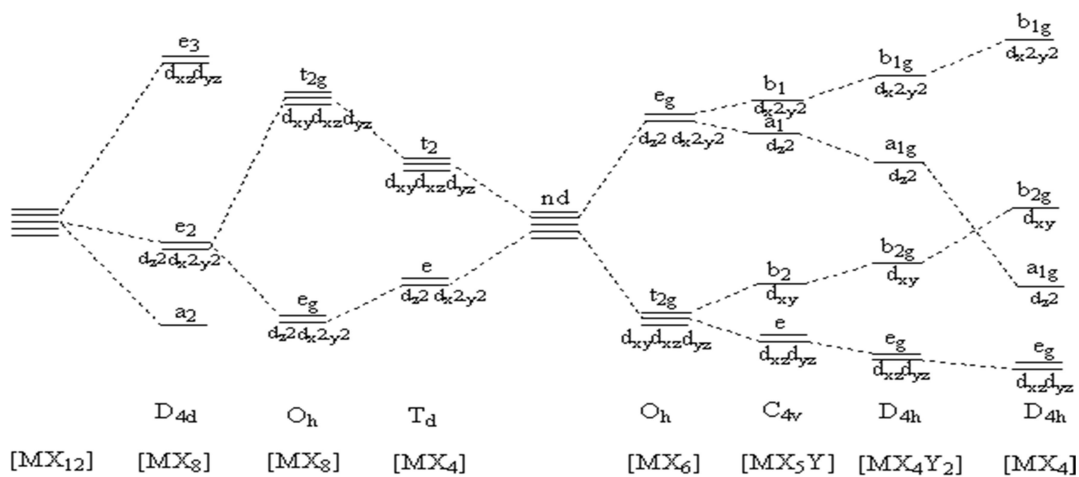
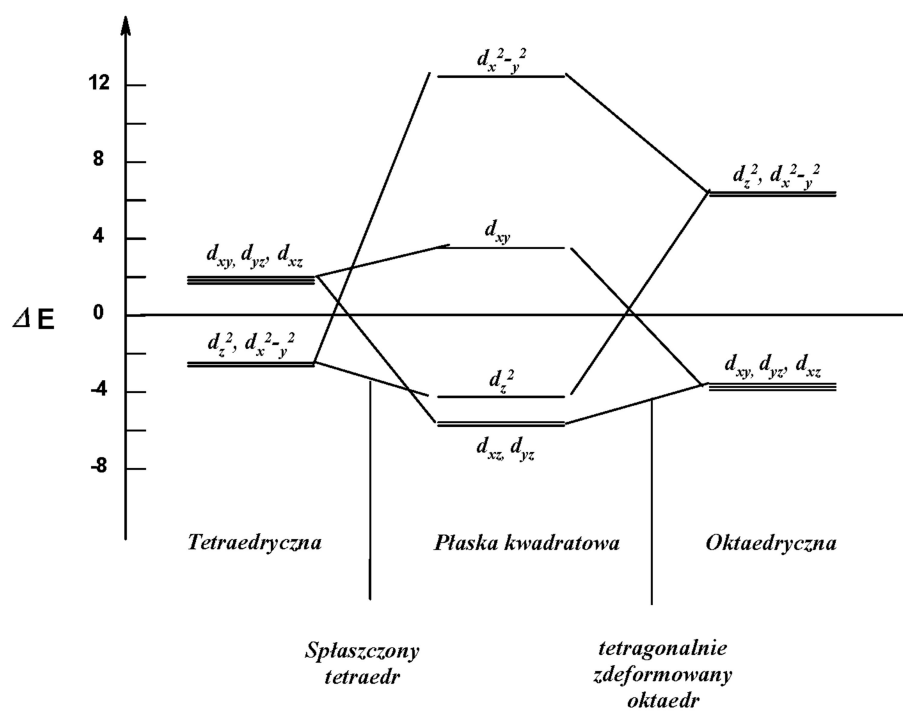
Wracając do zależności pomiędzy zmianą degeneracji poziomu nd a symetrią lokalną związku koordynacyjnego rozważmy jako przykład związek o liczbie koordynacyjnej 4 i geometrii płaskiego kwadratu. Możemy przyjąć, że związek taki powstaje przez odsunięcie dwóch ligandów, znajdujących się na osi z , w związku o symetrii oktaedrycznej do nieskończoności.



W wyniku zwiększenia odległości pomiędzy ligandami na osi z przy jednoczesnym zbliżeniu czterech ligandów w płaszczyźnie xy , aby energia układu nie uległa zmianie, następuje dalsza zmiana degeneracji poziomów energetycznych. Oddziaływanie elektronów

na orbitalu d_{z^2} z ligandami zmniejsza się w porównaniu z orbitalem $d_{x^2-y^2}$. W związku z tym poziom e_g oktaedru ulega rozszczepieniu na dwa poziomy: niżej położony a_{1g} i b_{1g} o wyższej energii. Podobna sytuacja ma miejsce dla poziomu t_{2g} . Maksyma gęstości elektronowej orbitalu d_{xy} leżą w płaszczyźnie ekwatorialnej, a d_{xz} i d_{yz} w płaszczyznach aksjalnych i dodatkowo przechodzą jedno w drugie przy obrocie o kąt 90° . Czyli odsunięcie ligandów wzdłuż osi z ma jednakowy wpływ na te orbitale. Ostatecznie poziom t_{2g} oktaedru ulegnie rozszczepieniu na niżej położony dwukrotnie zdegenerowany poziom e_g oraz wyższy b_{2g} . Gdyby deformacja oktaedru polegała nie na odsuwaniu ligandów wzdłuż osi z a na ich zbliżaniu otrzymamy takie samo rozszczepienie poziomów t_{2g} i e_g z tą różnicą, że ich kolejność ulegnie odwróceniu. Czyli w przypadku skróconej bipiramidy o podstawie kwadratowej energia poziomów jest następująca: $b_{2g} < e_g < b_{1g} < a_{1g}$. Dalsza zmiana geometrii polegająca na umieszczeniu ligandów na każdej osi współrzędnych w innych odległościach (geometria koordynacyjna bipiramidy rombowej) spowoduje dalszą zmianę degeneracji poprzez rozszczepienie poziomu e_g . Symetria płaskiego kwadratu jest szczególnym przypadkiem wydłużonej bipiramidy o podstawie kwadratowej w związku z czym schemat poziomów energetycznych jest taki sam. Jednak, ponieważ zaburzenie symetrii oktaedru w tym przypadku jest znacznie większe, to i rozszczepienie poziomów t_{2g} jest znacznie silniejsze. W niektórych przypadkach poziom a_{1g} może mieć niższą energię niż dwukrotnie zdegenerowany e_g .

Innym przykładem geometrii związków koordynacyjnych o liczbie koordynacyjnej 4 jest geometria tetraedryczna. W tym przypadku orbitale d rozszczepiają się na dwa poziomy podobnie jak w oktaedrze, przy czym poziom dwukrotnie zdegenerowany e ma niższą energię, a poziom t_2 wyższą. W tetraedrze nie występuje środek symetrii, więc symbole zdegenerowanych poziomów energetycznych nie posiadają oznaczeń g i u . Schematycznie rozszczepienie orbitali d atomu centralnego w polach krystalicznych o symetrii tetraedru, płaskiego kwadratu i oktaedru oraz dla związków koordynacyjnych o różnych geometriach przedstawiono na rysunku.



Obniżenie symetrii pola krystalicznego powoduje zmianę degeneracji (orbitale zdegenerowane składają się z coraz mniejszej liczby orbitali atomowych) i co za tym idzie konieczność wprowadzenia innych poza $10Dq$ parametrów opisujących rozszczepienie orbitali d atomu centralnego. Najprostszym sposobem obniżenia symetrii oktaedrycznej jest zaburzenie tetragonalne lub trygonalne, czyli zmiana długości wiązań metal–ligand wzdłuż osi cztero– lub trójkrotnej (C_4 lub C_3). Nie wnikając w szczegółowe rozważania matematyczne zaburzenia te są reprezentowane poprzez wprowadzenie do równania Schrödingera odpowiednich operatorów opisujących oddziaływanie jonu centralnego z wytworzonym przez ligandy krystalicznym polem tetragonalnym lub trygonalnym. W konsekwencji poza parametrem rozszczepienia Dq pojawiają się dwa dodatkowe parametry oznaczane jako Ds i Dt w polu krystalicznym tetragonalnym i $D\sigma$, $D\tau$ w polu krystalicznym trygonalnym. Parametry te charakteryzują różnice między ekwatorialnymi (podstawa wielościanu koordynacyjnego) i aksjalnymi polami krystalicznymi.

Lokalizacja wiązań i hybrydyzacja

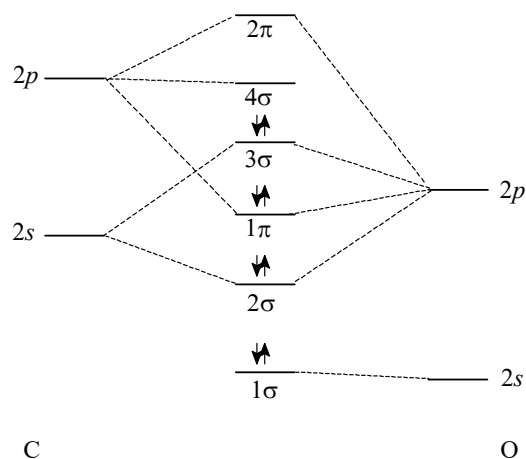
Rozważając cząsteczkę na gruncie teorii OM znajdujemy, że elektrony są rozłożone w obszarze całej cząsteczki. Takie podejście jest użyteczne przy wyjaśnianiu widm cząsteczkowych, ale nie tak korzystne przy rozpatrywaniu rozkładu elektronów. W takim przypadku interesujące jest zbadanie cech poszczególnych wiązań. Pewne właściwości wiązań chemicznych takie jak: addytywność ich energii, odległości pomiędzy atomami w cząsteczce, wskazuje, że takie same wiązania nieznacznie zmieniają się w obrębie cząsteczki. Przykładowo cztery wiązania C–H w metanie mają te same energie i takie same długości. Jakościowo teoria orbitali cząsteczkowych nie przewiduje możliwości lokalizowania wiązań. Jednak teoria wiązań walencyjnych, jak i wcześniejsze teorie wartościowości zakładały, że wiązanie chemiczne dotyczy tylko lokalnego połączenia dwóch sąsiadujących atomów. Takie podejście ma swoje ograniczenia, ale ze względu na prostotę znajduje uzasadnienie do opisu skomplikowanych układów.

Z punktu widzenia teorii wiązanie chemiczne jest zlokalizowane między dwoma atomami, czyli jest dwucentrowe. Pisząc wzory strukturalne za pomocą kresek, np. Li–H, H–O–H, świadomie lub nieświadomie lokalizujemy wiązania. Metoda wiązań walencyjnych (VB), bo o niej teraz mówimy, wychodzi z założenia, że każda para atomów w cząsteczce jest połączona za pomocą jednej lub kilku par elektronowych. Obliczenia pokazują, że jeżeli energia orbitali atomowych jest zbliżona, to w tworzeniu orbitalu cząsteczkowego biorą

udział nie czyste orbitale atomowe, ale ich mieszaniny nazywane *orbitalami zhybrydyzowanymi*. Np. orbital wiążący w cząsteczce LiH dobrze opisuje wyrażenie $0,397\phi_{\text{hybr}} + \phi_{\text{H}}$, gdzie ϕ_{hybr} to zhybrydyzowany orbital litu o składzie $0,323\phi_{2s\text{Li}} + 0,231\phi_{2p\text{Li}}$. Hybrydyzacja orbitali powoduje zwiększenie wartości całki nakrywania, gdyż hybrydy są skierowane wzdłuż osi wiązania. Dodatkowym czynnikiem jest obniżenie energii hybrydy w stosunku do „czystych” orbitali atomowych tworzących wiązanie. Obniżenie energii jest ściśle związane ze wzrostem gęstości elektronowej w obszarze nakrywania czyli w obszarze wiązania.

Nasuwa się pytanie czy istnieją jakieś czynniki, które przeciwdziałają hybrydyzacji, skoro proces ten wydaje się być korzystny ze względów energetycznych. Pierwszym czynnikiem jest różnica w energii orbitali jakie ulegają hybrydyzacji. Akurat w przypadku wodoru litu, różnica energii pomiędzy orbitalami $2s$ i $2p$ litu jest niewielka. Gdyby była ona większa wtedy udział orbitalu $2p$ w hybrydzie byłby znacznie mniejszy. Wynika to z prostego faktu, otóż wartość energii elektronu na orbitalu zhybrydyzowanym $\phi_{\text{hybr}} = a\phi_{2s} + b\phi_{2p}$ wynosi: $\epsilon_{\text{hybr}} = a^2\epsilon_{2s} + b^2\epsilon_{2p}$. Ponieważ $a^2 + b^2 = 1$ i obydwie zmienne są liczbami całkowitymi, to energia orbitalu zhybrydyzowanego jest średnią ważoną o wartości pomiędzy ϵ_{2s} i ϵ_{2p} . Obniżenie energii w wyniku utworzenia wiązania, któremu sprzyja zwiększenie współczynnika b (równego zero w przypadku orbitalu $2s$), jest wyrównywane zwiększaniem się atomowej składowej energii związanej z elektronami obsadzającymi orbital zhybrydyzowany. Jeżeli energia ϵ_{2p} jest znacznie większa od ϵ_{2s} zmieszanie z orbitalem $2p$ wymaga znacznej energii i hybrydyzacja staje się niekorzystna energetycznie.

Hybrydyzacja jest mniej kosztowna energetycznie jeżeli różnica $\epsilon_{2s} - \epsilon_{2p}$ jest mała, co ma miejsce w przypadku gdy liczba elektronów walencyjnych jest niewielka. W związku z tym należy jej się spodziewać w przypadku pierwiastków znajdujących się po lewej stronie układu okresowego. Jest to szczególnie widoczne dla dwuatomowych cząsteczek heterojądrowych jak cząsteczka tlenku węgla CO. Nie uwzględniając hybrydyzacji orbitali s i p węgla diagram orbitali cząsteczkowych dla CO ma następującą postać:



Korelacyjny diagram orbitali cząsteczkowych cząsteczki tlenku węgla bez uwzględnienia hybrydyzacji

Taki obraz budowy cząsteczki CO jest niezgodny z doświadczeniem. Na diagramie znajduje się jedna para elektronowa na orbitalu 1σ należącym do tlenu i antywiążąca para elektronowa zajmująca orbital 3σ . Natomiast jeżeli uwzględni się pewien, niewielki, udział zmieszania orbitali $2s$ i $2p$ atomu węgla oraz tlenu to na diagramie korelacyjnym pojawia się orbital 3σ będący głównie orbitalem $2p$ węgla, z niewielką domieszką $2s$, zawierającym wolną parę elektronową. Dodatkowo cechą tego orbitalu jest to, że jest on zwrócony w stronę przeciwną niż wiązanie węgiel–tlen. Taki stan odpowiada właściwościom cząsteczki CO, która jest bardzo dobrym ligandem koordynującym do atomów metali właśnie poprzez atom węgla, wykorzystując parę elektronową zlokalizowaną na orbitalu 3σ .

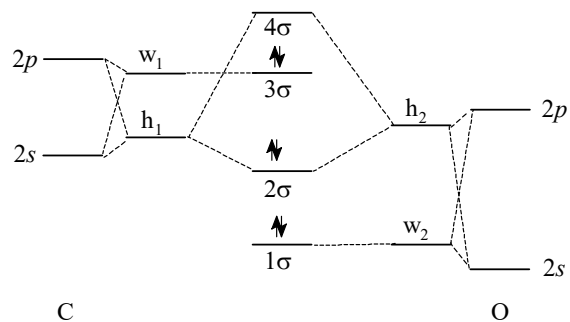
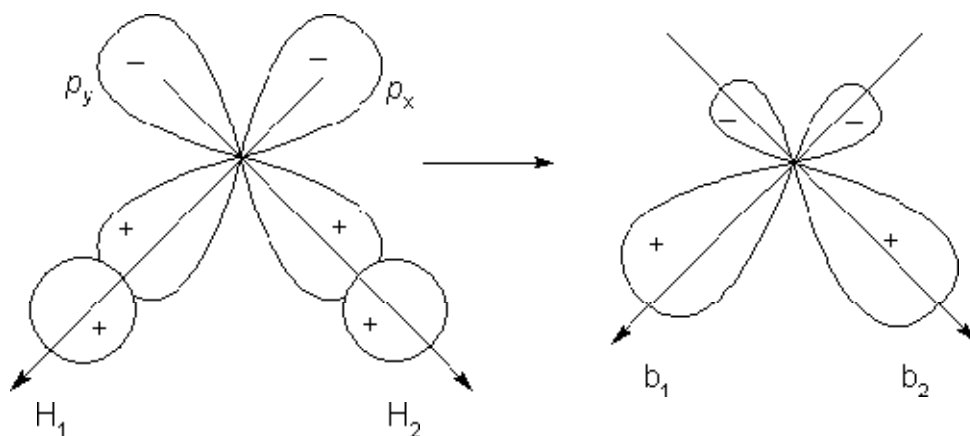


Diagram korelacyjny dla cząsteczki CO uwzględniający hybrydyzację (pominięto poziomy π).

Uwzględnienie hybrydyzacji orbitali przy tworzeniu wiązania chemicznego wskazuje na lokalizację rozkładu ładunku tworzącego wiązanie. Inaczej mówiąc, o ile teoria orbitali cząsteczkowych posługuje się orbitalami niezlokalizowanymi, obejmującymi całą cząsteczkę, to jednak wyniki czy to badań spektroskopowych czy ciepł tworzenia związków

chemicznych wskazują na lokalizację wiązań. Inaczej mówiąc, każde oddzielne wiązanie w cząsteczce wieloatomowej przypomina typowe dwucentrowe wiązania chemiczne, czyli że elektrony wiążące są na ogół zlokalizowane w obszarze jednego poszczególnego wiązania. Jednocześnie takie podejście ma jeszcze jedną cechę. Otóż orbitale zlokalizowane łatwiej sobie wyobrazić gdyż zachowane jest w tej koncepcji pojęcie wiązania między dwoma atomami cząsteczki wieloatomowej. Oczywiście jest, że teoria zlokalizowanych wiązań całkowicie zawodzi w odniesieniu do związków, w których występują sprzężone układy wiązań wielokrotnych, lub też w przypadkach gdy wiązania w cząsteczce obejmują więcej niż dwa centra, jak na przykład w borowodorach.

Przykładem lokalizacji wiązań może być cząsteczka wody, której budowę rozpatrzmy pod kątem maksymalnego nakrywania orbitali atomowych tlenu i wodoru.



Rozmieścimy atomy wodoru tak jak pokazano na powyższym rysunku, czyli wzdłuż kierunków orbitali p atomu tlenu. W ten sposób zapewniamy maksymalne nakładanie orbitali s wodoru i p tlenu. W ten sposób do opisu wiązań w cząsteczce H_2O zamiast kombinacji wszystkich czterech orbitali używamy tylko po dwa na raz. W wyniku kombinacji powstają dwa zlokalizowane orbitale b_1 i b_2 . Konsekwencją takiego podejścia, czyli zlokalizowania orbitali, jest to, że zastępując jeden z atomów wodoru inną grupą spodziewamy się jedynie modyfikacji jednego orbitalu, b_1 lub b_2 , ponieważ elektrony wiązania O–H mają charakterystyczne funkcje falowe, co jest podstawą zbliżonej wartości energii, długości i innych cech wiązania.

Przybliżona niezależność dwóch wiązań O–H jest związana z brakiem nakrywania się orbitali atomowych użytych do ich opisu. Nakrywanie orbitali s wodoru można pominąć gdyż są one rozdzielone. Nakrywanie się orbitali p_x i p_y daje efekt zerowy ze względu na ich ortogonalność, wynika też z ich symetrii. Natomiast gdybyśmy użyli dwóch dowolnych

orbitali p pomiędzy którymi kąt nie wynosiłby 90° a miałby inna wartość, wtedy całka nakrywania nie byłaby zerowa. Powstaje więc pytanie jaki jest powód takiego a nie innego opisu cząsteczki H_2O , i dlaczego orbitale zlokalizowane są ortogonalne (całka nakrywania wynosi 0). Opis uwzględniający orbitale zlokalizowane jest wygodny, gdyż przy jego zastosowaniu mamy możliwość przedstawienia energii cząsteczki, i jej kształtu, jako zależnych od jej oddzielnych fragmentów oraz energii ich wzajemnego oddziaływania. Innymi słowy separowalność wiązań w takim sensie, że każde z nich wnosi swój własny addytywny wkład do pełnej chmury ładunku w cząsteczce pozwala na opis rozkładu ładunku w postaci prostej sumy gęstości pochodzących od poszczególnych części cząsteczki. Zastosowanie do takiego opisu nieortogonalnych orbitali, choć jest możliwe, to jednak prowadzi do niezwykle skomplikowanych obliczeń matematycznych, w których gubi się tak pogładowość jak i sens fizyczny czynników, od których zależy energia cząsteczki.

Zastosujemy teraz hybrydyzację do opisu cząsteczki H_2O . Dopuszczając zmieszanie orbitali s , p_x , p_y i p_z otrzymujemy w efekcie cztery hybrydy zwrócone w różnych kierunkach. Dla cząsteczki wody użyjmy tylko orbitali p_x i p_y nakrywających się z atomami wodoru. Otrzymujemy w wyniku tego dwie hybrydy w postaci: $s + \lambda p_x$ oraz $s + \lambda p_y$. Jednak tak skonstruowane hybrydy mają różną od zera całkę nakrywania, co uniemożliwia utworzenie z nich orbitali zlokalizowanych. W związku z tym tworzymy dwa orbitale zhybrydyzowane, jeden w kierunku orbitalu atomowego p_1 a drugi w kierunku orbitalu atomowego p_2 . Możemy je przedstawić w postaci: $h_1 = N_1(s + \lambda p_1)$ i $h_2 = N_2(s + \lambda p_2)$. Zakładamy, że orbitale h_1 i h_2 są unormowane, a wtedy całka ich nakrywania ma postać:

$$\int h_1 h_2 d\tau = N_1 N_2 [1 + \lambda_1 \int s p_1 d\tau + \lambda_2 \int s p_2 d\tau + \lambda_1 \lambda_2 \int p_1 p_2 d\tau]$$

Ponieważ pierwsze dwie całki znikają, pozostaje do wyznaczenia jedynie całka reprezentująca nakrywanie się dwóch dowolnie skierowanych orbitali typu p . Ponieważ orbital p_1 leży na osi x , to pamiętając o wektorowym charakterze funkcji typu p rozłożymy p_2 na składowe:

$$p_2 = p_x \cos\theta_{12} + p_y \sin\theta_{12}.$$

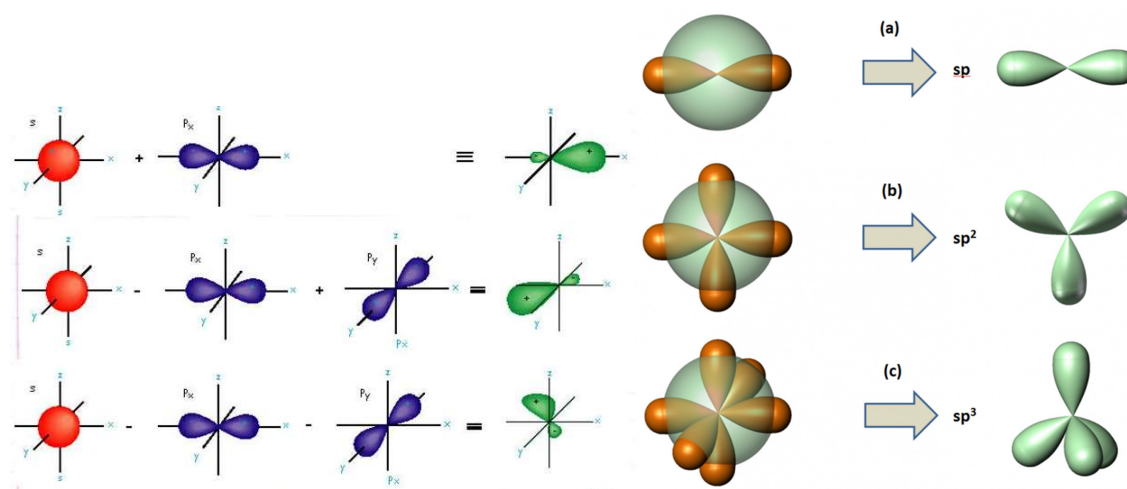
Zatem całka nakrywania jest równa:

$$\int p_1 p_2 d\tau = \cos\theta_{12} \int p_x^2 d\tau + \sin\theta_{12} \int p_x p_y d\tau = \cos\theta_{12}$$

Warunek ortogonalności wyraża się równaniem $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = -1/\cos\theta_{12}$. W takim wypadku kąt pomiędzy hybrydami zależy od względnych udziałów składników p_1 i p_2 . Ponieważ λ_1 i λ_2 są dodatnie, a $\cos\theta_{12}$ jest ujemny to hybrydy muszą tworzyć kąt większy od 90° .

Wracając do cząsteczki wody i zakładając, że $\lambda_1 = \lambda_2$, widzimy, że $\cos\theta_{12} = -1/\lambda^2$. Teraz podstawiając za θ_{12} wartość eksperymentalną kąta równą $104,5^\circ$ otrzymujemy $\lambda = 1,998$.

Wiedząc, że udziały orbitali s i p w hybrydzie wynoszą odpowiednio N^2 i N^2/λ^2 , możemy określić udział orbitalu p na 80% i s na 20%. Pozostaje jeszcze kwestia trzeciego orbitalu typu p atomu tlenu. Do utworzenia wiązań użyte zostały dwie hybrydy h_1 i h_2 . Trzecia hybryda typu $s + \lambda p_3$ ma kierunek ustalony przez warunek ortogonalności do h_1 i h_2 . Orbital ten, na którym znajduje się wolna para elektronowa, leży na dwusiecznej kąta H–O–H, czyli wartości θ_{13} i θ_{23} wynoszą 127,65°. W efekcie orbital ten składa się w 60% z orbitalu s i 40% orbitalu p . Łączna zawartość orbitalu s we wszystkich hybrydach wynosi $2 \cdot 0,20 + 0,60 = 1$ (użyliśmy jednego orbitalu s), a orbitalu p jest równa $2 \cdot 0,80 + 0,40 = 2$, gdyż użyliśmy dwóch orbitali typu p .



Hybrydyzacja orbitalu s z trzema orbitalami p

To co jest istotne, i o czym należy bezwzględnie pamiętać, to fakt, że hybrydyzacja nie jest zjawiskiem fizycznym. Stanowi ona jedynie element opisu teoretycznego.

Wracając do cząsteczki LiH, zauważmy, że po hybrydyzacji część gęstości elektronowej z orbitalu $2s$ znalazła się na orbitalu $2p$. Z tego wynika, że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu na orbitalu zhybrydyzowanym wynosi:

$$P_{\text{hybr}} = \varphi_{\text{hybr}}^2 = a^2 \varphi_{2s}^2 + b^2 \varphi_{2p}^2 + 2ab \varphi_{2s} \varphi_{2p}$$

Po scałkowaniu tego równania otrzymujemy wartość 1 odpowiadającą jednemu elektronowi. Trzeci wyraz w równaniu daje wartość zero z tego względu, że orbitale $2s$ i $2p$ są ortogonalne. Natomiast człon ten odpowiada za polaryzację gęstości P_{hybr} powodując, że jest ona przesunięta w kierunku dodatniego płata orbitalu p . Teraz konfigurację atomu litu w cząsteczce LiH możemy zapisać w postaci $\text{Li}[1s^2 2p^{0,661} 2p^{0,339}]$, co odpowiada przeniesieniu 0,339 elektronu z orbitalu $2s$ na orbital $2p$. Taki zapis konfiguracji elektronowej nosi

nazwę *stanu walencyjnego*. Populacja elektronowa orbitali zhybrydyzowanych ma znaczenie gdy w wyniku tego procesu powstają dwa, lub więcej, orbitali hybrydowych. Z jednego orbitalu s i jednego p możemy utworzyć dwa orbitale typu sp . Teraz jeżeli jeden z nich ma populację odpowiednio 30% s i 70% p to drugi będzie składał się z 70% p i 30% s .

Dokładne określenie istoty orbitalu zhybrydyzowanego jest trudne. Orbitale takie wykazują kierunkowość wymagając jednocześnie aby orbitale atomowe w równym stopniu uczestniczyły w wiązaniu. Różnice energetyczne orbitali ns i np , jak również różnica w ich całkach nakładania powodują, że jest wysoce nieprawdopodobne przyjmowanie zhybrydyzowanego orbitalu sp jako równoważnej mieszaniny odpowiednich orbitali atomowych. Z tego powodu w atomie magnezu hybryda sp jest prawdopodobna, ale w przypadku atomu fluoru, gdzie różnica energetyczna pomiędzy $2s$ i $2p$ jest duża, stan sp jest niemożliwy.

sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3	d^3sp^3
					
cząsteczka liniowa	trójkąt równoboczny	tetraedr	bipiramida trygonalna	bipiramida tetragonalna (oktaedr)	bipiramida pentagonalna

Kształt geometryczny cząsteczki w zależności od typu hybrydyzacji atomu centralnego

Niezależnie od wzajemnej proporcji orbitali atomowych tworzących hybrydę będzie ona wykazywać odpowiednią symetrię. Dwa zhybrydyzowane orbitale wykazują symetrię liniową. Hybryda złożona z dwóch orbitali p i jednego s tworzy trzy orbitale ustawione pod kątem 120° względem siebie. Ponieważ trzeci orbital p jest prostopadły do płaszczyzny otrzymujemy układ o symetrii D_{3h} . Gdy poddajemy hybrydyzacji orbitale s i p w stopniu niecałkowitym, orbitale zhybrydyzowane przypominają wyjściowe orbitale atomowe. Orbitale p zbliżają się do siebie, a orbital s przybiera kształt kuli przez co staje się mniej kierunkowy. Zmieszanie ze sobą trzech orbitali p z jednym orbitalem s daje cztery orbitale zhybrydyzowane zwrócone w stronę wierzchołków czworościanu. Jeżeli w takim układzie udział orbitalu s jest niewielki to orbitale zhybrydyzowane przypominające orbitale p przesuwają się w dół osi układu współrzędnych. Orbital s zaangażowany w hybrydyzację w mniejszym stopniu staje się kulisty.

Jeżeli do tworzenia hybryd zaangażujemy orbitale typu d otrzymujemy:

- dsp^2 – kwadrat, cztery wiązania pod kątem 90°
- dsp^3 – podwójna piramida trygonalna, trzy wiązania w jednej płaszczyźnie pod kątem 120° , dwa pod kątem prostym do tej płaszczyzny
- d^2sp^3 – oktaedr, sześć wiązań skierowanych wzdłuż osi układu współrzędnych kartezjańskich.

Należy jednak zdawać sobie sprawę, że ze względu na energię i nakładanie się orbitali, powstanie orbitalu zhybrydyzowanego z atomowych orbitali s , p i d jest mało prawdopodobne.

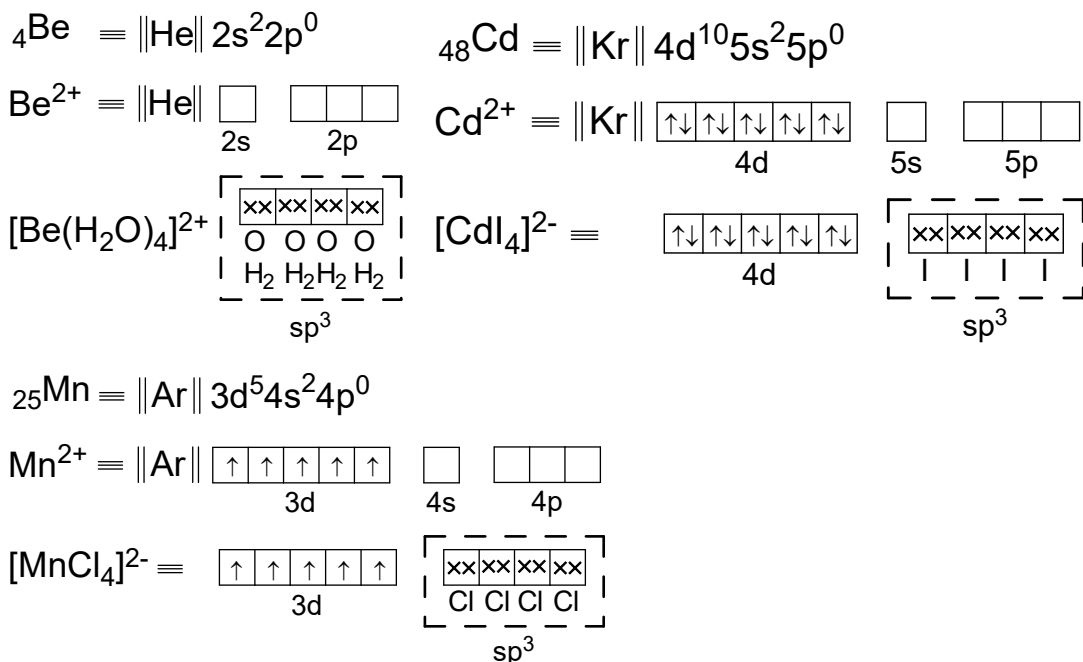
Geometria cząsteczek odpowiada geometrii narzucanej przez hybrydyzację orbitali atomowych szczególnie dobrze w przypadkach gdy nie wszystkie walencyjne orbitale atomowe biorą udział w wiązaniach. Przykładowo w cząsteczce amoniaku kąt H–N–H jest równy 107° , a cząsteczka ma strukturę piramidalną. Gdyby w wiązaniach brały udział czyste orbitale p to powinniśmy oczekiwać kąta H–N–H równego 90° . Należy więc przyjąć znaczący udział orbitalu s , ponieważ kąt pomiędzy wiązaniami w amoniaku jest niemal równy kątowi w czworościanie, równemu 109° . Dwa elektrony nie biorące udziału w wiązaniu stanowią wolną parę elektronową zlokalizowaną na zhybrydyzowanym orbitalu sp^3 . Właściwości kierunkowe tego orbitalu wskazują, że może on nakładać się z dostępnym orbitalem akceptorowym. Amoniak jest znany jako zasada Lewisa (donor pary elektronowej).

W wodorkach cięższych pierwiastków grupy piętnastej układu okresowego kąty między wiązaniami zmniejszają się w szeregu: PH_3 – $93,3^\circ$, AsH_3 – $91,8^\circ$, SbH_3 – $91,3^\circ$, co nasuwa przypuszczenie, że wolna para elektronowa ma w coraz większym stopniu charakter orbitalu s , a tym samym orbital tego typu ma coraz mniejszy udział w tworzeniu hybryd. Zmniejszenie zasadowości tych wodorków sugeruje, że kulisy orbital s ma coraz mniejszą zdolność do zachowywania się jak donor pary elektronowej. W przypadku cząsteczki H_2O , kąt między wiązaniami wynosi $103,5^\circ$; zakłada się obecność dwóch wolnych par elektronowych, chociaż sądząc po wielkości kąta H–O–H będą one wykazywały większy udział orbitalu s niż ma to miejsce w przypadku amoniaku. Woda jest słabszą zasadą Lewisa niż NH_3 .

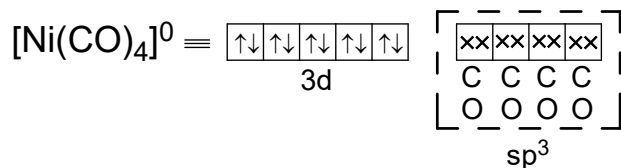
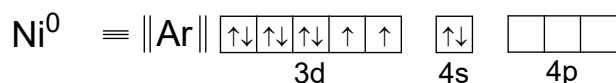
Szerokie stosowanie pojęcia orbitalu zhybrydyzowanego prowadzi do pewnych nieporozumień. Teoria hybrydyzacji nie przewiduje struktur, ponieważ to właśnie hybrydyzacja jest wyprowadzana na podstawie znanych struktur. Czasem twierdzi się, że orbital zhybrydyzowany jest tak dobierany aby zapewniał maksymalne nakładanie pomiędzy jonem centralnym a ligandem. To twierdzenie jest również niedokładne. Przykładowo dla

atomu węgla największe nakładanie w wiązaniu C–H występuje dla orbitalu zhybrydyzowanego sp , a nie sp^3 , który najczęściej występuje. Oczywiście istotnym zagadnieniem jest różnica energii pomiędzy orbitalami wchodzącymi w skład orbitalu zhybrydyzowanego (stan walencyjny atomu węgla to sp^3 , a stan podstawowy to s^2p^2). Do określenia energii niezbędnej do wytworzenia stanu walencyjnego, w którym każdy orbital składowy orbitalu zhybrydyzowanego zawiera tylko jeden elektron, wprowadzono termin energia promocji. Pojęcie stanu walencyjnego obarczone jest licznymi wadami. Przykładowo konfiguracji sp^2 odpowiada wiele termów Russella-Saundersa, a tym samym należy uwzględnić ich średnią ważoną. Nieprawdopodobne są również takie same udziały s i p w wiązaniu. Z tych powodów stan sp^2 jako stan walencyjny jest tworem hipotetycznym. Pojęcie energii promocji jest użyteczne jako jakościowa miara prawdopodobieństwa udziału w orbitalu zhybrydyzowanym innych nieobsadzonych orbitali (np. trzeci orbital p w sp^3).

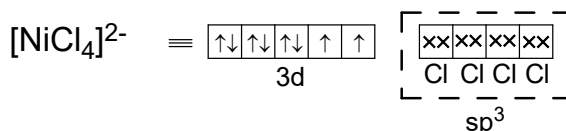
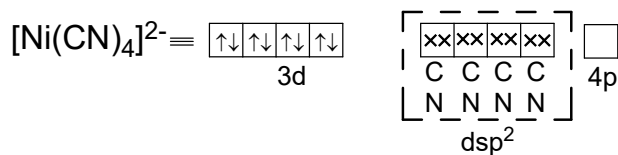
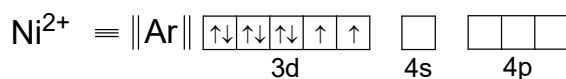
Przyjrzyjmy się na zakończenie konstrukcji wiązań, na gruncie teorii wiązań walencyjnych, w związkach metali.



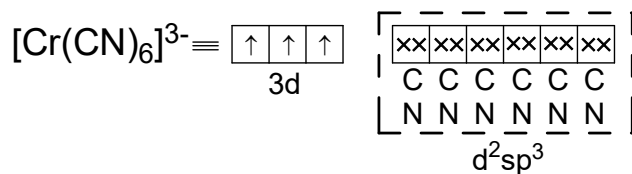
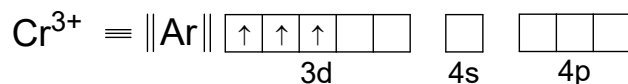
W tych trzech przypadkach, pomijając aspekty energetyczne, tworzenie wiązań zlokalizowanych wydaje się nie nastroczać trudności.



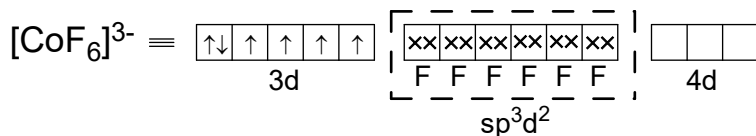
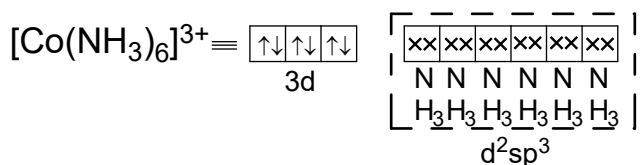
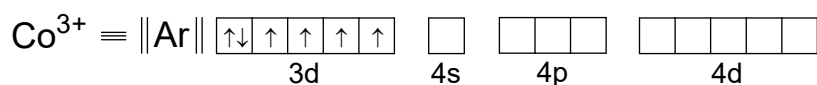
Następuje sparowanie spinów w wyniku hybrydyzacji sp^3 co jest trudne do uzasadnienia, ale gdzieś trzeba upchać elektrony z poziomu 4s żeby zrobić miejsce na donorowe pary elektronowe CO.



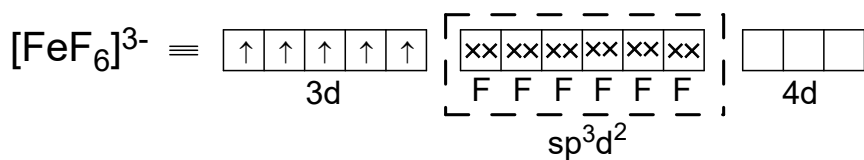
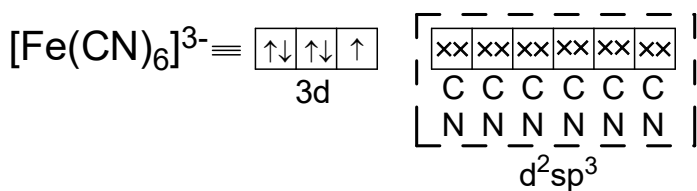
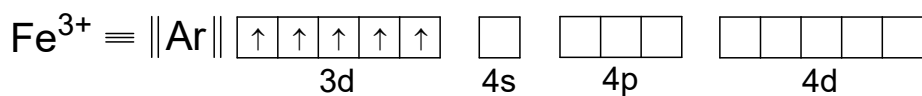
Ponieważ $\text{Ni}(\text{CN})_4$ jest diamagnetyczny to mamy hybrydyzację dsp^2 . $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ jest paramagnetyczny to hybrydyzacja sp^3 . Teoria VB nie nadaje się do przewidywania właściwości magnetycznych. Natomiast znając magnetyzm związku można dopasować rodzaj hybrydyzacji.



Mamy 6 grup CN^- i mamy 6 pustych orbitali do utworzenia hybryd d^2sp^3 .



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ jest diamagnetyczny to parujemy elektrony na orbitalu 3d. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ jest paramagnetyczny to bierzemy do tworzenia hybryd 4d nie zwracając uwagi na jego wysoką energię.



Obydwa związki są paramagnetyczne, ale ponieważ magnetyzm heksacyjanku odpowiada jednemu niesparowanemu elektronowi to przypisujemy mu hybrydyzację d^2sp^3 . Magnetyzm heksafluorku odpowiada pięciu niesparowanym elektronom to bez oglądania się na energię poziomu 4d mamy hybrydyzację sp^3d^2 .

Podsumowując możemy stwierdzić, że lokalizacja wiązań nie zawsze jest możliwa, ale ich zlokalizowanie upraszcza opis cząsteczki. Rozważania energetyczne prowadzą często do wniosku, że hybrydyzacja w danym przypadku jest nierealna. Czasem pojawiają się stwierdzenia typu: hybrydyzacja atomów danego pierwiastka jest najkorzystniejszego typu,

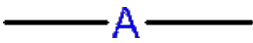
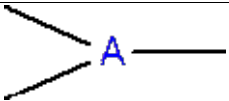
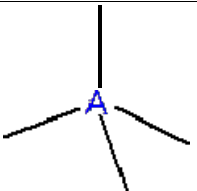
np. dla węgla sp^3 . Należy jednak takie stwierdzenia traktować z dużą dozą nieufności. Wszystkie związki węgla są nietrwałe ponieważ łatwo ulegają spaleniowi tworząc CO_2 , w którym jeżeli występuje jakiś rodzaj hybrydyzacji to jest to sp . Prawdą jest jednak, że w przypadku związków o niewielkiej liczbie koordynacyjnej, np. BF_3 o hybrydyzacji boru sp^2 , są one często nietrwałe w porównaniu do związków o większych liczbach koordynacyjnych i wyższych hybrydyzacjach (BF_4^- , hybrydyzacja sp^3). Ma to jednak związek z trwałością tworzonych wiązań, a nie wynika bezpośrednio z rodzaju hybrydyzacji. Zresztą bor w połączeniach z tlenem tworzy trwałe związki o strukturze płaskiej, czyli posiada hybrydyzację typu sp^2 . Lokalizacja wiązań, choć bardzo pogładowa, nie znajduje zastosowania chociażby przy opisie cząsteczki ditlenu. Obecność niesparowanych elektronów na orbitalach walencyjnych stanowi problem. Tlen cząsteczkowy zgodnie z teorią VB opisujemy jako kombinację dwóch atomów tlenu o konfiguracji $1s^2 2s^2 2p^4$. Dla tej konfiguracji w stanie podstawowym mamy dwa niesparowane elektrony przynależne do każdego z atomów tlenu, czyli cząsteczkę O_2 przedstawiamy jako $O=O$. Jednak taki obraz narzuca sparowanie elektronów w tlenie cząsteczkowym, a co za tym idzie diamagnetyzm tlenu cząsteczkowego. Jednak ditlen jest paramagnetyczny czego nie można wyjaśnić na gruncie teorii VB.

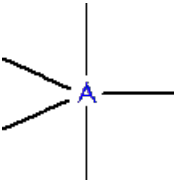
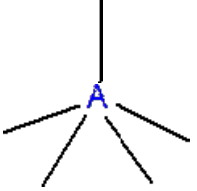
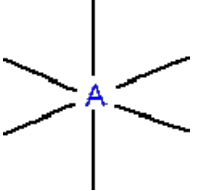
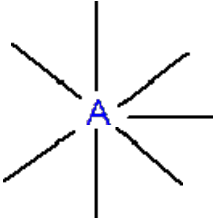
Na koniec zwróćmy jeszcze uwagę na związek między hybrydyzacją a liczbą koordynacyjną. Liczbą koordynacyjną nazywamy liczbę atomów, grup atomów lub jonów bezpośrednio związanych z atomem centralnym. W cząsteczkach kowalencyjnych liczba koordynacyjna odpowiada ilości wiązań σ tworzonych przez ten atom. Izoelektronowe cząsteczki i jony koordynacyjne o jednakowej liczbie koordynacyjnej atomów centralnych danego okresu wykazują taką samą konfigurację przestrzenną. Przykładowo pierwiastki drugiego okresu tworzą z fluorem cząsteczki tetraedryczne, a z tlenem trygonalne. Na właściwości pierwiastków trzeciego i następnych okresów mają wpływ orbitale d i f przez co liczby koordynacyjne w tym przypadku są większe, ponieważ wzrasta liczba możliwych wiązań σ . Generalnie pierwiastki p -elektronowe II okresu wykazują typy hybrydyzacji sp , sp^2 i sp^3 ; III i IV okresu sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 .

Okres	Grupa							hybrydyzacja	Liczba koordynacyjna
	2	13	14	15	16	17	18		
II	BeF ₄ ²⁻	BF ₄ ⁻	CF ₄	NF ₄ ⁺				sp ³	4
III		AlF ₆ ³⁻	SiF ₆ ²⁻	PF ₆ ⁻	SF ₆	ClF ₆ ⁺		sp ³ d ²	6
IV		GaF ₆ ³⁻	GeF ₆ ²⁻	AsF ₆ ⁻	SeF ₆			sp ³ d ²	6
II		BO ₃ ³⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻				sp ²	3
III			SiO ₄ ⁴⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻		sp ³	4
IV			GeO ₄ ⁴⁻	AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻	BrO ₄ ⁻		sp ³	4
V			SnO ₆ ⁸⁻	SbO ₆ ⁷⁻	TeO ₆ ⁶⁻	IO ₆ ⁵⁻	XeO ₆ ⁴⁻	sp ³ d ²	6

Odpychanie par elektronowych na powłoce walencyjnej

Koncepcja odpychania par elektronowych na powłoce walencyjnej w skrócie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*), nie jest modelem wiązania chemicznego, a pewną koncepcją pozwalającą na przewidywanie budowy geometrycznej cząsteczek. Opiera się ona na teorii wiązań walencyjnych i pewnych danych eksperymentalnych. Powstanie tego modelu zawdzięczamy Sidgwickowi i Powellowi, którzy zauważyli, że budowę geometryczną wielu prostych cząsteczek o wiązaniu kowalencyjnym można wyjaśnić przyjmując, że pary elektronowe atomu centralnego wzajemnie się odpychają. Tetraedryczna geometria cząsteczki metanu wynika, w związku z tym, z odpychania czterech par elektronowych tworzących cztery wiązania kowalencyjne pomiędzy węglem i wodorem. Podobnie w przypadku amoniaku występują cztery pary elektronowe, ale ze względu na to, że jeden z wierzchołków czworościanu zajmuje wolna (nie tworząca wiązania) para elektronowa, cząsteczka amoniaku ma kształt piramidy.

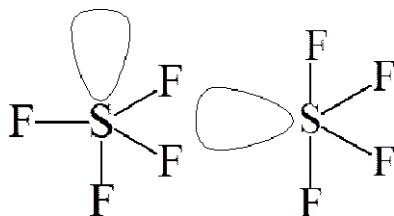
Liczba par elektronowych	kształt		przykład
2	linia		MgF ₂
3	trójkąt		BF ₃
4	tetraedr		CF ₄

	podwójna piramida trygonalna		PF ₅
5	piramida tetragonalna		[InCl ₅] ²⁻
6	oktaedr		SF ₆
7	podwójna piramida pentagonalna		IF ₇

Ogólna zasada przewidywania przestrzennego ułożenia wokół atomu polega na obliczeniu liczby elektronów (par elektronowych) w jego powłoce walencyjnej, a następnie na rozlokowaniu ich w przestrzeni w możliwie największej odległości od siebie. Zakłada się, że tylko pojedyncze pary tworzą wiązania chemiczne. Zgodnie z tym podejściem spodziewać się należy, że atomy o takiej samej liczbie elektronów będą miały takie samo przestrzenne rozmieszczenie par elektronowych. Stosunkowo łatwo jest przewidzieć konfigurację związku chemicznego posługując się koncepcją VSEPR. Konfiguracje dla pierwiastków *s*- i *p*-elektronowych przewidywane na gruncie tej koncepcji i wyznaczone eksperymentalnie są zgodne. Jest to niewątpliwa zaleta tej teorii jednak znacznie trudniej jest znaleźć jej teoretyczne uzasadnienie. Najczęściej wyjaśnienia teoretyczne opiera się na regule (zakazie) Pauliego. Zgodnie z tym zakazem dwa elektrony o takich samych spinach unikają się wzajemnie, a tym samym jeżeli powłoka walencyjna zawiera $2n$ elektronów to n z nich zajmie pozycje jak najbardziej oddalone od siebie, czyli w wierzchołkach odpowiedniego wielościanu. Ligandy zbliżające się do takiego atomu będą mogły uwspólniać elektrony (tworzyć wiązania) zbliżając się do tych wierzchołków wielościanu, w których znajdują się

elektrony atomu centralnego. Jednocześnie pozostałe n elektronów o przeciwnym spinie będzie również skierowane w stronę zbliżających się ligandów. W ten sposób elektrony będą ułożone parami w stronę wierzchołków wielościanu, i w ten sposób powstają konfiguracje cząsteczek przytoczone powyżej. Wadą tego wyjaśnienia jest uznanie, że korelacja spinów elektronów odgrywa decydującą rolę w tworzeniu struktury cząsteczki.

Pierwotna koncepcja Sidgwicka i Powella została rozszerzona przez Nyholma i Gillespiego, którzy uwzględnili fakt, że wolne pary elektronowe różnią się od wiążących par elektronowych. Wolne pary elektronowe są zlokalizowane na atomie centralnym i nie są dzielone z innymi atomami. W związku z tym ich wzajemne oddziaływanie jest silniejsze niż odpychanie dwóch wiążących par elektronowych. Z tego wynika kolejność siły oddziaływań: wolna para–wolna para > wolna para–wiążąca para > wiążąca para–wiążąca para. Weźmy pod uwagę cząsteczkę SF_4 . Możemy się dla niej spodziewać, zgodnie z poniższymi rysunkami, struktury podwójnej piramidy trygonalnej, lub piramidy o podstawie kwadratowej, gdyż cząsteczka ta na powłoce walencyjnej ma 10 elektronów (6 od siarki i po jednym od atomów fluoru). mamy pięć par elektronowych i cztery atomy fluoru związane z siarką, czyli pozostaje jedna niewiążąca (wolna) para elektronowa. Jeżeli wolna para elektronowa zajmie jedną z pozycji na osi podwójnej piramidy trygonalnej to nastąpią trzy oddziaływania typu odpychania pomiędzy parą wiążącą.



Jeżeli jednak wolna para znajdzie się w którymś położeniu horyzontalnym, jak na rysunku po prawej, to wystąpią tylko dwa oddziaływania odpychające, co jest bardziej korzystne. Uwzględniając różnice w oddziaływaniach pomiędzy wolnymi parami elektronowymi między sobą, i z parami wiążącymi, należy spodziewać się, że w przypadku cząsteczki SF_4 kąt pomiędzy atomami fluoru znajdującymi się na osi cząsteczki będzie mniejszy od 180° . Rzeczywiście kąt ten wynosi 178° co wynika z różnicy w sile oddziaływań pomiędzy wolną parą elektronową a parą wiążącą.

Zgodnie z koncepcją VSEPR wiązanie podwójne zajmuje tylko jedno miejsce koordynacji, ale tworzą je cztery elektrony. Z tego względu odpychanie w stosunku do innych par elektronowych jest większe. Rozpatrując kąty w cząsteczkach NF_3 i amoniaku łatwo

zauważyć, że zmiana wodoru na fluor powoduje zmiany wielkości kątów. W amoniaku kąt H–N–H wynosi $106,6^\circ$ a w przypadku fluorku azotu kąt F–N–F wynosi tylko $102,1^\circ$. Fakt ten tłumaczy się większą elektroujemnością fluoru, który silnie przyciąga ładunek i przez to zmniejsza siłę oddziaływania pomiędzy wiążącymi parami elektronowymi związanymi z atomem azotu.

Koncepcja VSEPR jest skuteczna w odniesieniu do związków pierwiastków *p*-elektronowych. Szczególnie jest to widoczne gdy uświadomimy sobie jak niewielkie różnice energetyczne występują pomiędzy różnymi dopuszczalnymi strukturami cząsteczek związków. Dla amoniaku energia inwersji, czyli przejścia atomu azotu przez płaszczyznę wyznaczoną atomami wodoru, wynosi jedynie 25 kJ/mol, co wskazuje na fakt iż płaska struktura cząsteczki jest niewiele mniej trwała od tetraedrycznej. Z drugiej strony niepowodzenia teorii VSEPR wynikają z równie niewiele znaczących efektów fizycznych. Największym problemem jaki napotyka ta koncepcja jest trudność w zdefiniowaniu powłoki walencyjnej. Weźmy pod uwagę anion $[\text{TeCl}_6]^{3-}$, który będzie miał strukturę oktaedryczną. Jednak w soli amonowej $(\text{NH}_4)_3[\text{TeCl}_6]$ liczba 14 elektronów wskazuje na strukturę zdeformowaną. Podobnie anion $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ o 14 elektronach walencyjnych, i geometrii oktaedrycznej, w roztworze wykazuje strukturę zdeformowaną. W przypadku jonu telluru możemy założyć, że orbitale *5s* jest chemicznie obojętny i układ ma 12 elektronów walencyjnych, i przewidywaną geometrię oktaedryczną. Problem zdefiniowania powłoki walencyjnej jest szczególnie istotny dla pierwiastków przejściowych oraz *f*-elektronowych. W tych przypadkach koncepcja VSEPR jest całkowicie nieprzydatna, ponieważ dla związków tych metali nie można wyróżnić zlokalizowanych wiązań kowalencyjnych.

Zmniejszenie udziału orbitali *s* w wiązaniu może tłumaczyć zmianę kątów pomiędzy wiązaniami w szeregu wodorków AH_3 . Jeżeli orbitale *p* antymonu biorą udział w wiązaniu SbH_3 , to można się spodziewać, że kąty będą wynosiły 90° co jest wartością zbliżoną do wyznaczonej eksperymentalnie. Stopniowe zwiększanie kąta między wiązaniami w miarę przechodzenia od SbH_3 do amoniaku może wskazywać na wzrost udziału orbitali *s* w wiązaniu. Na tej podstawie można wskazywać, że wolna para elektronowa azotu będzie miała bardziej charakter zhybrydowanego orbitalu sp^3 niż bezkierunkowego orbitalu *s*. To z kolei wskazuje na bardziej zasadowe właściwości amoniaku, co jest zgodne z rzeczywistością. Udział orbitali *s* można, zgodnie ze spostrzeżeniem Pearsona, opisywać za pomocą efektu Jahna-Tellera drugiego rzędu, zgodnie z którym odkształcenie struktury związku wywołuje mieszanie orbitali *s* i *p* atomu centralnego. Ten proces prowadzi do stabilizacji cząsteczki.

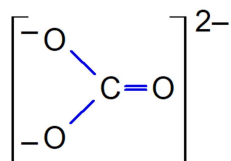
Koncepcja VSEPR całkowicie zawodzi jeżeli w cząsteczce występują wiązania zdelokalizowane. Przykładowo cząsteczki $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ i $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ są izoelektronowe; mają po 8 elektronów walencyjnych i struktury płaskich trójkątów, co wynika z obecności zdelokalizowanych orbitali π . Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku mostkujących atomów tlenu i fluoru wykazujących szeroki zakres kątów między wiązaniami. Spodziewana struktura tetraedyczna, dla czterech par elektronowych, występuje w tych układach niezwykle rzadko co jest najprawdopodobniej wynikiem obecności zdelokalizowanych, trójcentrych wiązań jakie występują w układach mostkowych.

Użyteczną cechą koncepcji VSEPR jest to, że na podstawie przewidywanego rozkładu przestrzennego par elektronowych można wnioskować o reaktywności związków. Oczywiście jest, że związek o strukturze, w której występuje ukierunkowana, wolna, para elektronowa może zachowywać się jak zasada Lewisa. W przypadku odwrotnym gdy cząsteczka nie posiada wolnych par elektronowych i wykazuje „otwartą” strukturę np. trójkątną, może przyjmować parę elektronową, zachowując się jak kwas Lewisa. Typowymi przykładami zasad Lewisa są SnCl_3^- , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, SO_3^{2-} o geometrii tetraedycznej, a typowym kwasem Lewisa BF_3 .

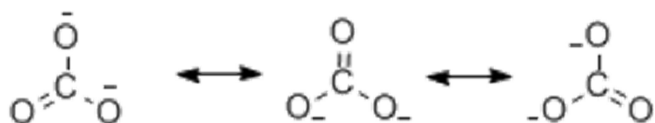
Koncepcja VSEPR pozwala na przewidywanie, w prosty sposób, budowy geometrycznej dużej liczby związków pierwiastków *p*-elektronowych, dodatkowo pozwalając w stosunkowo prosty sposób przewidzieć kiedy spodziewana, na podstawie teorii, budowa związku zawiedzie. Przewidywanie struktury związku na podstawie teorii orbitali cząsteczkowych jest trudniejsze, ale ze względu na większą liczbę uzyskiwanych parametrów bardziej wiarygodne.

Zdelokalizowane orbitale π

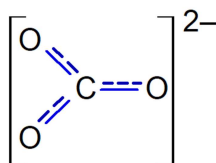
Jon węglanowy CO_3^{2-} ma płaską trygonalną strukturę. Atom C w stanie hybrydyzacji sp^2 tworzy trzy wiązania σ leżące w płaszczyźnie i tworzące kąt 120° . Czwarty elektron atomu C uczestniczy w tworzeniu wiązania π . W ten sposób węgiel uzyskuje wysycenie walencyjne. W efekcie powstaje jon:



Taki zapis, lokalizujący wiązania π i prowadzący do nierównoważności wiązań C–O jest sprzeczny z danymi eksperymentalnymi. W związku z czym strukturę jonu węglanowego zgodnie z teorią VB przedstawia nie jedna, a trzy równoważne struktury.

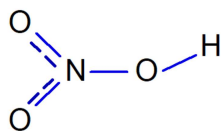


Równocенność wiązań można wyrazić za pomocą jednego wzoru, delokalizując wiązanie π i ładunek jonu na wszystkie trzy atomy tlenu:



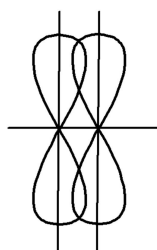
W wyniku delokalizacji rząd wiązania wynosi $1\frac{1}{3}$.

Z podobną sytuacją mamy do czynienia w jonie NO_3^- , ale w cząsteczce HNO_3 jedno z wiązań jest pojedyncze, a delokalizacja obejmuje dwa atomy tlenu:

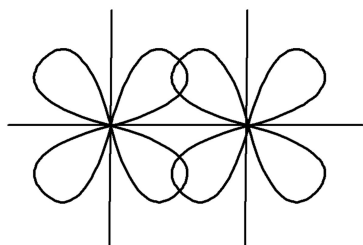


Analogicznie jest w jonie SO_4^{2-} .

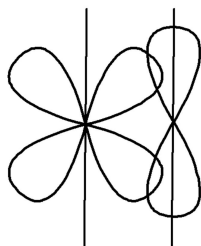
Orbitale cząsteczkowe typu π tworzone z atomowych orbitali p noszą nazwę orbitali $p\pi$ – $p\pi$, a utworzone z atomowych orbitali typu d i p określa się jako $d\pi$ – $p\pi$. Natomiast gdy orbital cząsteczkowy typu π tworzony jest z orbitali atomowych typu d to otrzymuje się orbital typu $d\pi$ – $d\pi$.



$p\pi-p\pi$



$d\pi-d\pi$

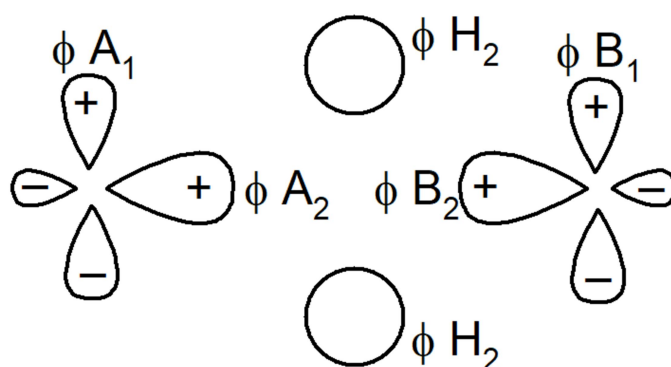
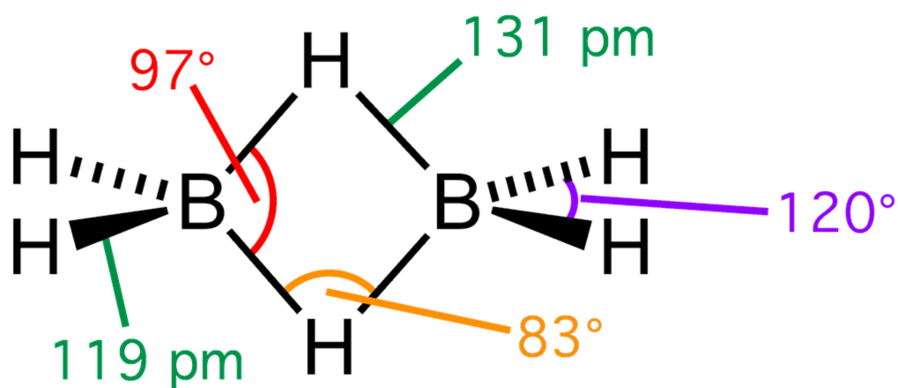


$d\pi-p\pi$

Związki z niedoborem elektronów

Przedstawione w poprzednich rozdziałach zlokalizowane, dwuelektronowe wiązanie chemiczne, chociaż sprawdza się w szeregu przypadkach to jednak istnieją związki, których budowy na gruncie takiej teorii nie można opisać. Chodzi o związki, w których występuje niedostateczna, do utworzenia odpowiedniej liczby wiązań dwuelektronowych, ilość elektronów. Związki tego rodzaju zostały nazwane związkami z niedoborem elektronów, chociaż ten niedobór wynika z formalnych zasad teorii wiązania. Generalnie chodzi o układy, w których m atomów jest związanych przez mniej niż $2(m-1)$ elektronów, lub też o związki którym nie można przypisać schematu wiązania za pomocą dwucentrowych wiążących par elektronowych. Z punktu widzenia teorii orbitali cząsteczkowych związkom tego typu nie należy przypisywać niczego nadzwyczajnego. Jednak przejawiają one dość niezwykle właściwości.

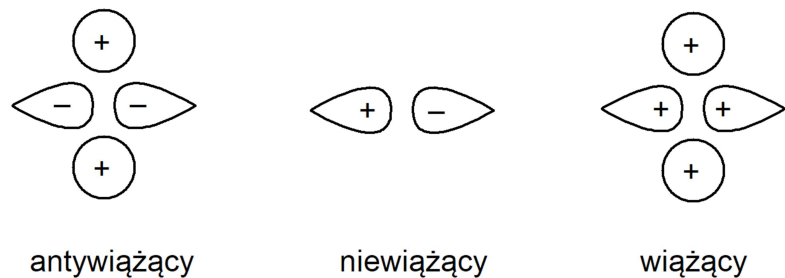
Klasycznym przykładem tego rodzaju związku jest diboran(6) o wzorze B_2H_6 , o strukturze przedstawionej poniżej.



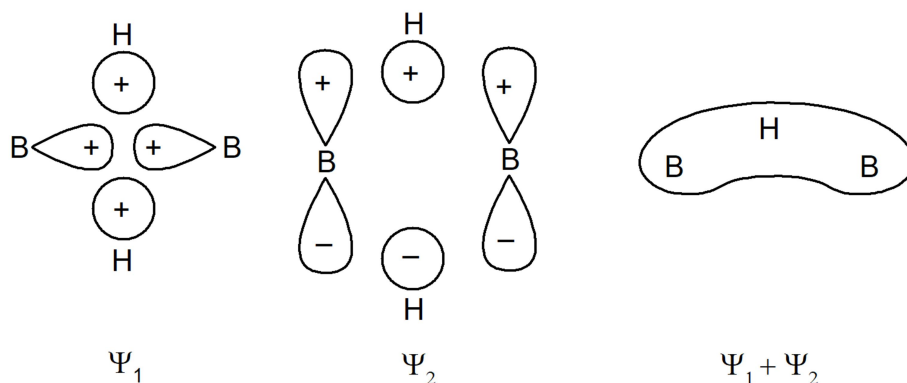
Struktura i orbitale atomowe diboranu

Natomiast nie jest znana prosta cząsteczka BH_3 . Z chemicznego punktu widzenia terminalne wiązania B-H nie wykazują żadnych odstępstw, w związku z czym można uprościć omawianie cząsteczki zakładając, że te wiązania mają typowy dwuelektronowy charakter. Ponadto wartość kąta H-B-H równa 120° sugeruje, że terminalne wiązania B-H są tworzone przez atom boru o hybrydyzacji sp^2 . W wiązaniach, w których udział biorą mostki wodorowe należy brać pod uwagę: zhybrydyzowane orbitale sp^2 boru (oznaczone na rysunku jako ϕA_2 i ϕB_2) nie uczestniczące w wiązaniu końcowych atomów wodoru, orbitale p , które nie partycypują w orbitalach zhybrydyzowanych (ϕA_1 i ϕB_1), oraz dwa orbitale mostkowych atomów wodoru (ϕH_1 i ϕH_2). Mamy zatem 6 orbitali, które w polu o symetrii D_{2h} mogą ulegać rozszczepieniu. Pomijając rozszczepienie zauważmy, że ϕA_2 i ϕB_2 oraz kombinacja ($\phi H_1 + \phi H_2$) są symetryczne względem obrotu wokół osi B-B, podczas gdy ϕA_1 , ϕB_1 oraz kombinacja ($\phi H_1 - \phi H_2$) są antysymetryczne. W związku z tym te dwa zbiory orbitali będą wzajemnie ortogonalne. W obrębie tych kombinacji trzy orbitale utworzą wiążące, niewiążące

i antywiążące orbitale cząsteczkowe. Orbitale wiążące i niewiążące zostały przedstawione na poniższym schemacie:

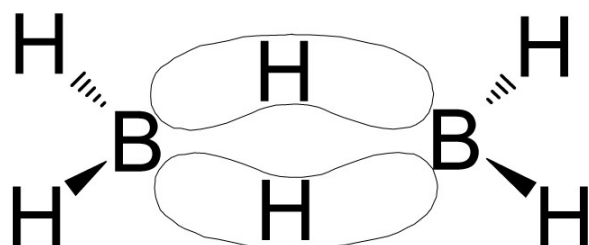


Atom boru zawiera trzy elektrony na powłoce walencyjnej, a atom wodoru jeden. Całkowita liczba elektronów walencyjnych cząsteczki B_2H_6 wynosi zatem 12. Osiem z nich jest zaangażowanych w tworzenie typowych dwuelektronowych terminalnych wiązań B–H, czyli pozostają 4 elektrony, które mogą zostać wykorzystane na utworzenie wiązań mostkowych. Te cztery elektrony zapełnią dwa orbitale wiążące mostkowego orbitalu cząsteczkowego. Cząsteczka jest trwała gdyż zajęte są tylko orbitale wiążące.



Orbitale wiążące w mostku B–H

Układ mostka wodorowego w cząsteczce B_2H_6 zawiera cztery atomy: dwa atomy boru i dwa wodoru. Odpowiednia kombinacja dwóch zajętych orbitali wiążących opisuje wiązania mające maksima gęstości elektronowej wzdłuż krzywych B–H–B:

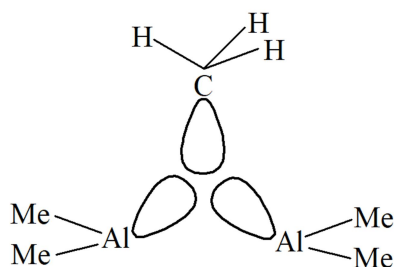


Tego typu wiązania określa się jako zdelokalizowane trójbcentrowe. Znaczenie dwuelektronowego wiązania o trzech centrach polega na tym, że umożliwia utworzenie trwałej struktury gdy związek ma do dyspozycji tylko jedną parę elektronową, która musi połączyć trzy atomy. Utworzenie tego typu połączenia na gruncie teorii wiązań walencyjnych jest niemożliwe. Natomiast teoria orbitali cząsteczkowych nie widzi w tym układzie niczego szczególnego, chociaż jedna para elektronowa, zdelokalizowana na trzech atomach wytwarza słabsze wiązania niż dwa dwucentrowe wiązania dwuelektronowe (wiązanie B–H mostkowe jest dłuższe niż terminalne, a im większa długość wiązania tym mniejsza jego siła). Układ mostka B–H–B łatwo zniszczyć za pomocą zasady Lewisa. Przykładowo reakcja:



zachodzi łatwo, gdyż w wyniku oddziaływania dwóch wolnych par elektronowych i dwóch trójbcentrowych, dwuelektronowych wiązań otrzymuje się cztery dwucentrowe i dwuelektronowe wiązania. Wszystkie borowodory zachowują się jak kwasy Lewisa, rozkładając się pod wpływem zasad.

Trójbcentrowe, dwuelektronowe wiązania spotykane są nie tylko w przypadku związków boru. Przykładowo w metaloorganicznym związku glinu $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ również mamy do czynienia z tego typu wiązaniami.

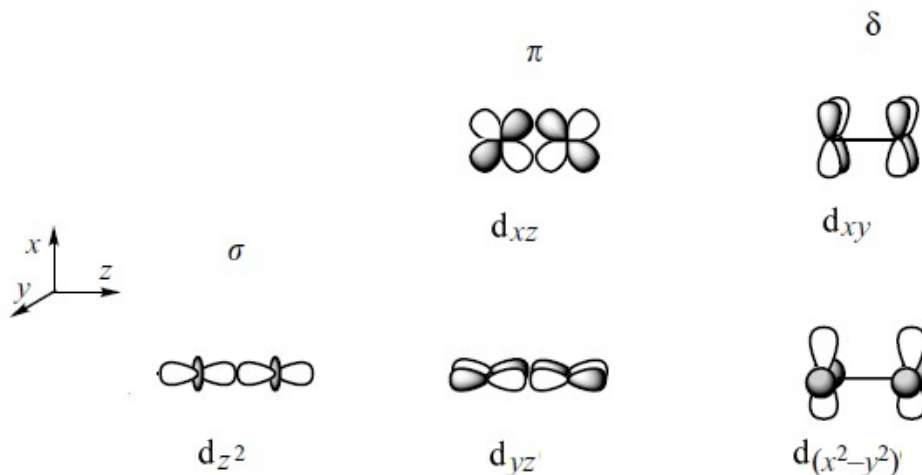


Trójbcentrowe wiązanie w $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$

Wiązania metal-metal

Atomy metalu mogą oddziaływać ze sobą tworząc wiązania kowalencyjne. Jednak w przypadku dwujądrowych związków koordynacyjnych może pojawić się typ wiązania chemicznego, które nie występuje w innych związkach. W chemii organicznej pomiędzy atomami węgla możemy wyróżnić trzy rodzaje wiązań: pojedyncze σ , podwójne σ i π oraz potrójne σ i 2 π . W przypadku dwujądrowych związków koordynacyjnych, gdzie możemy spodziewać się wystąpienia wiązania metal-metal, należy uwzględnić obecność orbitali d co prowadzi do pojawienia się nowego typu wiązania. Rozpatrzmy więc wzajemne nakładanie

orbitali d dwóch atomów centralnych na początek pomijając wpływ ligandów. Oczywiście, wzajemne oddziaływanie dwóch orbitali atomowych prowadzi do pojawienia się cząsteczkowego orbitalu wiążącego i antywiążącego, ale na schemacie poniższym przedstawiony został jedynie orbital wiążący.



Jak widać wiązanie σ tworzy się w wyniku oddziaływania orbitali d_z^2 , natomiast dwa wiązania π powstają przez kombinację orbitali d_{xz} i d_{yz} . Pojawia się trzeci typ wiązania, wiązanie δ , posiadające dwie płaszczyzny węzłowe powstające w wyniku kombinacji orbitali d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$. Biorąc pod uwagę wielkości nakładania poszczególnych orbitali można stwierdzić, że najsilniejszym jest wiązanie σ , potem π , a wiązanie typu δ jest najsłabsze. Szacunkowo wartość całki nakładania dla tego wiązania wynosi około $\frac{1}{4}$ wartości dla wiązania π .

Biorąc pod uwagę powyższe można skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych dla dwujądrowego związku koordynacyjnego typu $[M_2L_{10}]$, dla każdego jądra koordynującego ligandy $[ML_5]$ rozpatrując cztery najniższe energetyczne orbitale d .

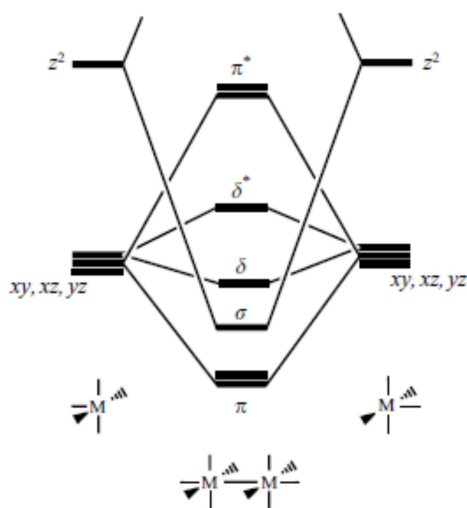
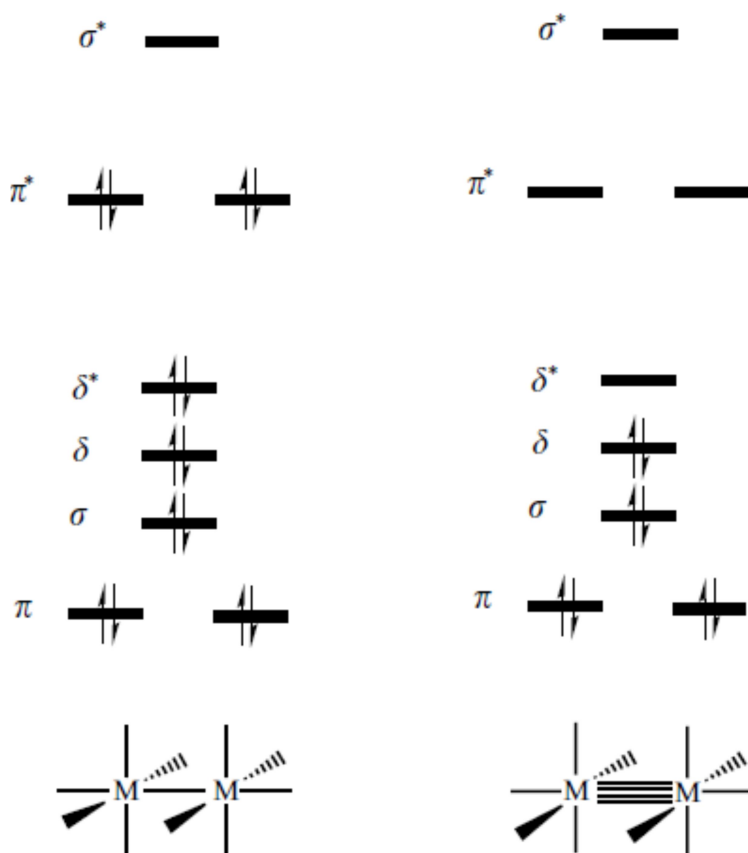


Diagram orbitali cząsteczkowych dla $[M_2L_{10}]$ obrazujący oddziaływanie fragmentów $[ML_5]$.

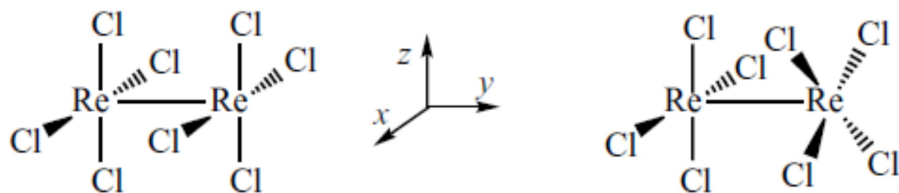
Ponieważ na rysunku poziom t_{2g} (orbitale d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) jest potrójnie zdegenerowany to kolejność orbitali π i δ jest niejednoznaczna. Dodatkowo trudno też jednoznacznie określić położenie orbitalu σ ; jego lokalizacja pomiędzy orbitalami π i δ wynika z założenia stosunkowo niedużej różnicy energii pomiędzy orbitalami obydwu fragmentów $[ML_5]$.

Kolejnym zagadnieniem jest liczba i rodzaj wiązań występujących pomiędzy atomami centralnymi, co jest uzależnione od konfiguracji atomów centralnych. Jako przykład weźmy karbonylek renu(0) – $[Re_2(CO)_{10}]$ – w którym atom centralny fragmentu $[Re(CO)_5]$ ma konfigurację d^7 . W związku z tym 14 elektronów uzyskuje konfigurację: $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$ czyli wiązania π i δ w tym układzie nie występują (zerowy rząd wiązań), a pomiędzy atomami centralnymi Re-Re istnieje pojedyncze wiązanie typu σ . Jednocześnie jasno widać, że aby zwiększył się rząd wiązania, a co za tym idzie pojawiły się wiązania π i δ liczba elektronów d atomów centralnych musi być mniejsza. Sytuacja taka pojawia się w przypadku $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$, gdzie ren na +3 stopniu utlenienia ma konfigurację d^4 . W tym wypadku obsadzenie orbitali cząsteczkowych dimeru przyjmuje postać $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2$; pojawienie się wiązań π i δ przejawia się w skróceniu odległości pomiędzy atomami renu, która to odległość w przypadku dodekakarbonylku wynosi 3.04 Å, a $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$ tylko 2.22 Å.



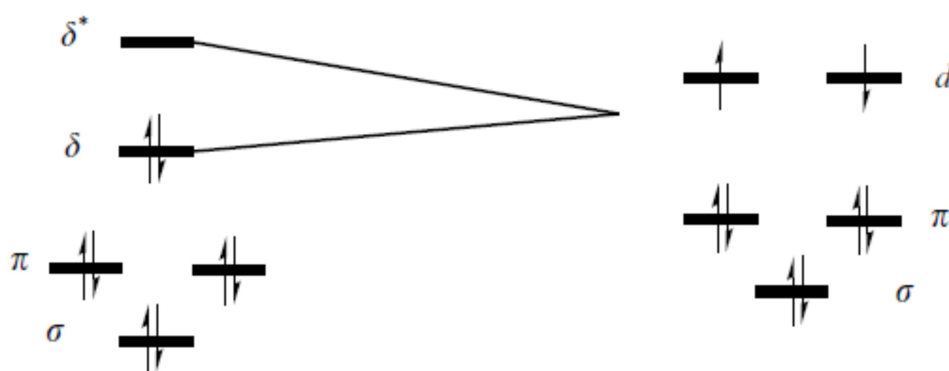
Uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych dla $[Re_2(CO)_{10}]$ i $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$.

Istnienie wiązań poczwórnych w związkach koordynacyjnych po raz pierwszy zostało zaproponowane w roku 1965 przez Franka Alberta Cottona w celu wyjaśnienia właściwości $[Re_2Cl_8]^{2-}$. Odległość pomiędzy centrami metalicznymi w tym anionie wynosi 2.24 Å, czyli jest bardzo bliska tej wyznaczonej dla podanego powyżej $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$. Rozpatrując związek chlorkowy możemy założyć dwie prawdopodobne konformacje:



naprzeciwległą i naprzemianległą. Układ ten możemy rozbić na dwa fragmenty typu $[ReCl_4]^-$ o geometrii płaskiego kwadratu. W takim wypadku orbital σ będzie niżej energetyczny niż orbital π w konfiguracji podanej powyżej dla związku z wiązaniami metal-metal (orbital d_z^2

przy geometrii płaskiego kwadratu jest niewiążący). Podobnie jak wyżej ReCl_4^- ma konfigurację elektronową d^4 , a związek w stanie podstawowym posiada konfigurację $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$. Tak wygląda sytuacja dla konformacji naprzeciwległej. W przypadku konformacji naprzemianległej, w której jeden fragment jest obrócony w stosunku do drugiego o kąt 45° wzdłuż osi z , pojawia się znacząca różnica w oddziaływaniu odpowiedzialnym za powstawanie wiązania δ . Otóż orbitale d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ obydwu fragmentów mają inną symetrię przez co ich nakładanie zostaje ograniczone i pojawia się poziom niewiążący obejmujący dwa orbitale d .



Konformacja naprzeciwległa

Konformacja naprzemianległa

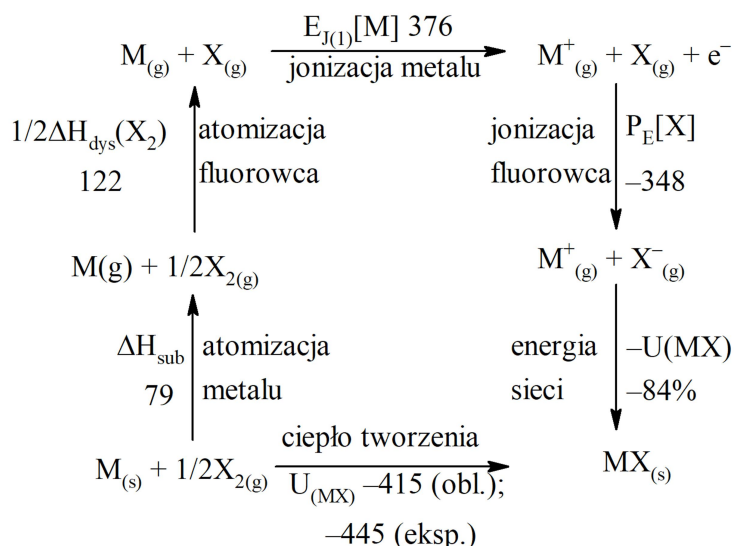
Powoduje to również pojawienie się dwóch niesparowanych elektronów, co musiałoby skutkować paramagnetyzmem rozpatrywanego związku koordynacyjnego. Jednak $[\text{ReCl}_4]^-$ jest diamagnetyczny, więc związek w stanie podstawowym występuje w konformacji naprzeciwległej. Jednak wzbudzenie elektronowe w tym układzie łączy się ze zmianą konformacji z naprzeciwległej do naprzemianległej, gdyż w pierwszym stanie tripletowym wiązanie poczwórne przestaje istnieć.

Jonowy model wiązania chemicznego

Model jonowy wiązania chemicznego stanowi najważniejsze z fenomenologicznych ujęć problemu wiązania chemicznego. Substancję chemiczną traktuje się w tym modelu jako związek dwóch układów, z których jeden ma ładunek ujemny a drugi dodatni. Częsteczkę w całości utrzymują oddziaływania elektrostatyczne wynikające z wzajemnego przyciągania dwóch różnoimiennych ładunków. Takie założenie pozwala przewidywać struktury związków, w których jony są otaczane przez jony o przeciwnym znaku tak ściśle jak jest to możliwe przy jednoczesnym odpychaniu jonów o tym samym znaku. W praktyce model

jonowy znajduje zastosowanie jedynie w przypadku ciał stałych, chociaż może być stosowany w sposób jakościowy do roztworów i faz gazowych par jonowych.

Klasyczny przykład modelu jonowego stanowią halogenki litowców, w których wiązanie chemiczne powstaje w wyniku jonizacji atomu litowca z jednoczesnym przeniesieniem elektronu do atomu fluorowca. Taki proces generuje zysk energii elektrostatycznej sieci krystalicznej. Jednak nawet w przypadku atomu cezu mającego najslabiej związany elektron walencyjny i atomu chloru, wykazującego najwyższe powinowactwo elektronowe, procesy uwalniania i przyłączania elektronu są endotermiczne. Mimo to zysk energetyczny wynikający z bardzo dużej energii elektrostatycznej uwolnionej podczas tworzenia kryształu jest większy niż energia potrzebna na jonizację i przyłączenie elektronu przez atomy. Cały proces można przedstawić w postaci cyklu termodynamicznego, zwanego cyklem Borna-Habera:



Cykl Borna-Habera dla procesu tworzenia soli jonowej MX. Wartości liczbowe w kJ/mol odnoszą się do CsCl.

Energia uwolniona podczas zbliżania przeciwnie naładowanych jonów w trakcie tworzenia się kryształów to *energia sieci* i zgodnie z założeniami modelu jonowego jest to efekt stabilizacji, sprzyjający tworzeniu wiązania chemicznego. Przyjmując, że jony wchodzące w skład cząsteczek ciała stałego są sztywnymi kulami, i znając strukturę ciała stałego możemy obliczyć energię sieci sumując wszystkie energie przyciągania i odpychania pomiędzy poszczególnymi jonami. Dodatkowo przyjęcie modelu sztywnych kul umożliwia zastosowanie reguł stosunku promieni do przewidywania struktur i liczb koordynacyjnych.

Ponieważ każdy jon znajduje się wewnątrz wielościanu koordynacyjnego, to najbardziej korzystne ułożenie nastąpi wówczas gdy atomy wielościanu koordynacyjnego będą we wzajemnym kontakcie. Jeżeli atom centralny będzie zbyt duży to koordynowane kule będą zmuszone do rozchodzenia się. Jeżeli będzie zbyt mały to korzystniejsze okaże się zmniejszenie liczby koordynacyjnej, co pozwoli na ściślejsze wypełnienie przestrzeni wokół atomu (jonu) centralnego. Zastosowanie reguł geometrii w celu obliczenia stosunków promieni kationów i anionów, przy których jony „stykają się” prowadzi do następujących wyników:

r_k/r_a	$> 0,732$	$> 0,414$	$> 0,225$
L. K.	8	6	4

Pomimo tego, że związki o dużych wartościach stosunku r_k/r_a wykazują większe liczby koordynacyjne niż związki o mniejszych wartościach stosunku promieni kationu do anionu, to wiele związków dla których przewidywana jest wartość liczby koordynacyjnej 8 wykazuje koordynację oktaedryczną (L.K.=6). Jest to zrozumiałe jeżeli rozpatrzy się stronę elektrostatyczną problemu. Otóż zysk energii przy przejściu od struktury NaCl (L.K.=6) do struktury CsCl (L.K.=8) jest mniejszy niż 1%, a wtedy nieznaczny udział niejonowego efektu w wiązaniu może przeważać w wyborze struktury kryształu i tym samym obalić przewidywania wynikające z reguły stosunków promieni. Staje się to zrozumiałe jeżeli rozpatrzmy charakter wiązania kowalencyjnego. Ten rodzaj oddziaływania zależy od stopnia wzajemnego nakładania orbitali, a tym samym korzystne jest takie ułożenie atomów, przy którym nastąpi jak największe nakładanie się orbitali atomów czy jonów. Stąd udział kowalencyjności w wiązaniu stabilizuje konkretną strukturę.

Moser i Pearson wykazali, na przykładzie szeregu związków typu AB pierwiastków zawierających w powłokach walencyjnych jedynie elektrony *s* i *p* o sumie elektronów walencyjnych równej 8 (NaCl, CaS, GaAs, Ge), że duże liczby koordynacyjne mają najczęściej atomy (jony) w związkach ciężkich pierwiastków oraz w związkach o silnym wiązaniu jonowym. Dodatkowo wykazano, że w związkach o większym udziale wiązania jonowego występują ściśle upakowane szeregi kationów, a związki te mają zwarte struktury. Natomiast związki o większym udziale wiązania kowalencyjnego wykazują ściśle upakowanie anionów i bardziej otwarte struktury. Zwiększenie liczby koordynacyjnej z 4 do 6 zwiększa trwałość sieci jonowej o 6–7%, a kowalencyjne oddziaływanie potrzebne do stabilizacji struktury o liczbie koordynacyjnej 4, w porównaniu ze strukturą o liczbie koordynacyjnej 6 będzie większe niż kowalencyjne oddziaływanie potrzebne do stabilizacji

struktury o L.K.=6, w porównaniu ze strukturą o liczbie koordynacyjnej 8. Ze wzrostem stopnia kowalencyjności jest związany wzrost znaczenia nakładania się orbitali, w związku z tym wzrost stopnia kowalencyjności będzie faworyzował takie długości wiązań i takie liczby koordynacyjne, dla których nastąpi maksymalne nakładanie się orbitali. Wybór struktury zależy więc od dostępności orbitali, a to wiąże się również z ich energią. Krzem pierwiastkowy ma dostępne orbitale s i p i korzystniejsza będzie struktura tetraedryczna, odpowiadająca hybrydyzacji sp^3 . W izoelektronowej z krzemem cząsteczce NaCl kowalencyjność wiązania wynika z oddziaływania pomiędzy orbitalem $3s$ jonu sodu z obsadzonymi orbitalami $3p$ chloru. Największe nakładanie tych orbitali występuje w przypadku koordynacji oktaedrycznej. Orbital $3s$ chloru jest na tyle mocno związany (nisko energetyczny), że nie będzie stabilizowany przez jakiekolwiek oddziaływanie kowalencyjne. Udział kowalencyjności w wiązaniu w NaCl będzie więc raczej stabilizował koordynację oktaedryczną niż tetraedryczną. Tendencja do przejawiania dużych liczb koordynacyjnych występująca u cięższych pierwiastków odzwierciedla nie tylko większe rozmycie orbitali walencyjnych cięższych pierwiastków, co zmniejsza kierunkowość wiązań, lecz również zmniejszony udział orbitali s tych pierwiastków w wiązaniach. Efekt ten nosi nazwę *dehybrydyzacji*.

W modelu jonowym energię sieci przyjmuje się za czynnik decydujący o stabilizacji wiązania chemicznego. Podstawowe równanie na energię potencjalną sieci ma postać:

$$U = \frac{N_0 M_{z^+ z^-} e^2}{r}$$

gdzie N_0 – oznacza liczbę Avogadra, M – stałą Madelunga, z_+ i z_- – ładunki kationu i anionu, e – ładunek elektronu, r – najmniejszą odległość pomiędzy jonami o przeciwnym ładunku. Stała Madelunga odzwierciedla sumę oddziaływań typu przyciąganie i odpychanie pomiędzy jonami i zależy od sposobu rozmieszczenia jonów i struktury kryształu. Wadami tego równania jest konieczność znajomości odległości pomiędzy jonami i struktury kryształu w celu oszacowania wartości stałej Madelunga. Nie znając dokładnej struktury kryształu można posłużyć się przybliżeniem wprowadzonym przez Kapustńskiego, zgodnie z którym przybliżoną wartość stałej M można obliczyć mnożąc liczbę jonów w najmniejszej obojętnej jednostce związku przez 0,84.

Równanie powyższe jest czysto elektrostatyczne i dodatkowo zakłada się w nim sztywność kul obrazujących jony. W związku z tym wprowadzono do niego poprawkę

uwzględniającą odpychanie pomiędzy jonami o tych samych znakach, czyli odpychanie pomiędzy chmurami elektronowymi dwóch jonów, co przeciwdziała ich zetknięciu.

$$U = \frac{N_0 M_{z^+z^-} e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Wartość n wyznacza się z pomiarów ściśliwości ciał stałych, ale często stosuje się przybliżoną wartość równą 9.

Promienie jonowe wyznacza się kilkoma metodami. Obecnie najbardziej popularna jest metoda krystalograficzna. W przypadku dużych anionów i małych kationów przyjmuje się, że objętość komórki elementarnej zależy tylko od promieni anionów. Taką wartość jest stosunkowo łatwo obliczyć z pomiarów krystalograficznych i używa się jej jako stałą dla innych związków tego samego anionu. Pauling wykorzystał metodę półteoretyczną do wyznaczenia promieni jonowych polegającą na tym, że odległość pomiędzy dwoma przeciwnie naładowanymi jonami dzieli się zgodnie z ich efektywnymi liczbami atomowymi wyprowadzonymi na podstawie znajomości orbitali walencyjnych jonów. Zakłada się, że jony stykają się ze sobą. Kolejna metoda opiera się obliczeniach termochemicznych dotyczących energii sieci na podstawie danych eksperymentalnych.

Model jonowy potwierdza zgodność obliczanych wartości ciepł tworzenia opartych na modelu Borna-Habera, ale również zgodność danych krystalograficznych z przewidywaniami opartymi na modelu jonowym. Potwierdzeniem modelu jonowego jest również fakt, że sole jonowe w ciele stałym są izolatorami elektrycznymi a przewodnictwo pojawia się dopiero po ich stopieniu. Wynika to z migracji jonów w stopionej soli. Niewielkie przewodnictwo soli stałych jest wynikiem drgań jonów w sieci krystalicznej lub obecności defektów w kryształach. Ponadto sole jonowe w większości są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych, a w roztworach zachowują się jak jony przewodząc prąd elektryczny. Obserwowane efekty solwatacji zgadzają się z modelem jonowym.

Krytyka modelu jonowego

Przede wszystkim pomimo uproszczonego traktowania energii sieci i założeń przyjętych w tym modelu wyniki obliczonych ciepł tworzenia znacznej grupy soli dobrze zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi. Wskazuje to na bardzo dobrą zgodność modelu z rzeczywistością. Podstawą modelu jonowego jest to, że energia potrzebna do utworzenia jonów jest kompensowana przez energię sieci powstającego kryształu. W związku z tym związek KCl_2 będzie nietrwały gdyż duża wartość drugiej energii jonizacji potasu nie

jest równoważona przez zwiększoną energię sieci KCl_2 . Analogicznie sól CaCl byłaby nietrwała nie ze względu na skład, a na zachodzenie reakcji $2\text{CaCl} \rightarrow \text{Ca} + \text{CaCl}_2$. W tym przypadku druga energia jonizacji jest kompensowana przez energię sieci, ale niestabilność CaCl wynikająca z możliwości przekształcenia się w inną sól jonową decyduje o powstawaniu odpowiedniej soli. Model jonowy może być stosowany nie tylko do jonów o zamkniętopowłokowej konfiguracji, ale sprawdza się również w przypadku jonów metali przejściowych. Natomiast, ponieważ w modelu tym stosuje się dane eksperymentalne, nie jest on modelem teoretycznym a ma charakter półempiryczny, co pozwala uniknąć problemów jakie w teorii orbitali cząsteczkowych napotykamy przy obliczaniu efektów odpychania elektronów i efektów korelacji. Należy sobie jednak zdawać sprawę z faktu, że nie istnieje czyste wiązanie jonowe, zawsze występuje pewien udział wiązania kowalencyjnego. Dobrym przykładem jest szereg halogenków srebra AgF , AgCl , AgBr , AgI . Dla tego szeregu obliczone w oparciu o model jonowy ciepła tworzenia są mniejsze niż wyznaczone eksperymentalnie, a eksperymentalne odległości między jonami wydają się zmniejszać w tym szeregu tak jakby jon srebra stawał się coraz mniejszy przy przechodzeniu od fluorku do jodku. Jest to związane z udziałem wiązania kowalencyjnego w tych solach. Fajans podał trzy reguły przewidywania kowalencyjnego charakteru połączeń chemicznych.

1. Gdy kation jest mały i ma duży ładunek wówczas jest zdolny do ściślejszego przylegania do anionu i będzie przyciągał ładunek silniej niż anion. Jest to związane z charakterem kowalencyjnym wiązania. Przykładem są proste sole glinu zawierające, zgodnie z modelem jonowym, Al^{3+} o promieniu 0,05 nm (sole te ulegają sublimacji). Dla odmiany sole lantanowców na +3 stopniu utlenienia o promieniu około 0,1 nm wykazują jonowy charakter w związkach.

2. Gdy anion jest duży i ma duży ładunek wówczas im większy jest anion tym bardziej rozmyta jest chmura elektronowa, a w konsekwencji większe nakładanie orbitali anionu z orbitalami kationu. Z tego powodu cząsteczkę AgF dobrze opisuje model jonowy, który zawodzi przy opisie pozostałych halogenków srebra. Podobnie siarczki są bardziej kowalencyjne niż chlorki.

3. Gdy niektóre elektrony kationu są słabo ekranowane należy spodziewać się większej kowalencyjności wiązania. Przykładem jest porównanie soli magnezu(II) i cynku(II). Promienie jonowe obydwu jonów metali są zbliżone, ale powinowactwo elektronowe Zn^{2+} jest większe niż Mg^{2+} , co wynika ze słabego ekranowania przez elektrony $3d \text{ Zn}^{2+}$. Teoria orbitali cząsteczkowych pozwala oczekiwać większej delokalizacji ładunku w

stronę jonów cynku(II), a tym samym większego udziału kowalencyjnego w tym przypadku niż w przypadku soli magnezu(II).

Model jonowy wyklucza całkowicie mieszanie się orbitali atomowych (hybrydyzacja) i zakłada, że nie występuje nakładanie orbitali dwóch jonów. Z punktu widzenia teorii orbitali cząsteczkowych w trakcie oddziaływania dwóch jonów powstają dwa „orbitale cząsteczkowe” – obsadzony parą elektronów orbital atomowy anionu f_a i pusty orbital kationu f_k . Energie tych orbitali różnią się od energii orbitali atomowych swobodnych atomów o energię elektrostatycznego oddziaływania jonów i energię odpychania elektronowego wynikającą z przemieszczenia elektronów. Pole kationu oddziałuje na orbital f_a obniżając jego energię. Jeśli weźmiemy pod uwagę wyznacznik sekularny $|H_{ij} - ES_{ij}|$ to wyrazy wyznacznika H_{ij} , poza przekątną, są równe zero, a jedynie wyrazy na przekątnej (H_{ii}) są zmieniane w wyniku oddziaływania dwóch pierwiastków. W takim wypadku spodziewamy się odchylenia od modelu jonowego zwłaszcza wtedy gdy wyrazy poza przekątną będą miały dużą wartość. Taka sytuacja ma miejsce gdy energie orbitali są zbliżone i należy spodziewać się ich dużego nakładania.

Energie solwatacji wykazują zbieżność z energiami sieci. Im mniejsze jony i im większy ich ładunek tym większa entalpia solwatacji. Jednak obliczając rozpuszczalności soli jonowych na podstawie cyklu termodynamicznego należy mieć na uwadze fakt, że wyrazy odnoszące się do entalpii mogą mieć małą wartość i wtedy efekty związane z entropią zaczynają odgrywać decydującą rolę.

Struktura elektronowa ciał stałych

Dotychczasowe rozważania ograniczały się do wyodrębnionych cząsteczek, chociaż przy omawianiu wiązania jonowego wkroczyliśmy na obszar ciała stałego. Znaczna liczba, jeżeli nie większość, związków chemicznych występuje w postaci ciał stałych, co w pełni uzasadnia konieczność choćby pobieżnego omówienia właściwości tych ciał w oparciu o modele i wnioski wynikające z wcześniejszych tematów.

Z punktu widzenia chemii ciała stałe można podzielić na cztery grupy oparte na typie wiązań jakie w nich występują:

- cząsteczkowe ciała stałe
- jonowe ciała stałe
- atomowe ciała stałe

- ciała stałe o strukturze metalicznej.

Taka klasyfikacja jest arbitralna i należy zdawać sobie sprawę, że istnieją ciała stałe, które można zaliczyć do więcej niż jednej grupy. Przykładem mogą być krzemiany, które są zbudowane z kowalencyjnie powiązanych sieci przestrzennych, płaszczyzn lub łańcuchów utworzonych z tetraedrów SiO_4 obdarzonych ładunkami ujemnymi, które wraz z kationami metali tworzą ciała stałe. W cząsteczkowych ciałach stałych można wyróżnić poszczególne cząsteczki połączone dzięki oddziaływaniom specyficznym, takim jak wiązania wodorowe czy siły van der Waalsa. Oddziaływania tego rodzaju są stosunkowo słabe przez co ciała o takiej budowie wykazują niewielką wytrzymałość fizyczną oraz mają niewielkie ciepła topnienia. Tego typu ciała można uważać za agregaty wolnych cząsteczek, a tym samym ich struktury elektronowe są w zasadzie takie same jak struktury pojedynczych cząsteczek.

W pozostałych przypadkach nie można ciał stałych traktować jako agregatów cząsteczek swobodnych, ponieważ ich struktury są uporządkowane. Ciała stałe nie mające budowy cząsteczkowej wykazują z reguły wyższą wytrzymałość fizyczną i mają większe ciepła topnienia. Tego rodzaju ciała stałe można scharakteryzować następująco:

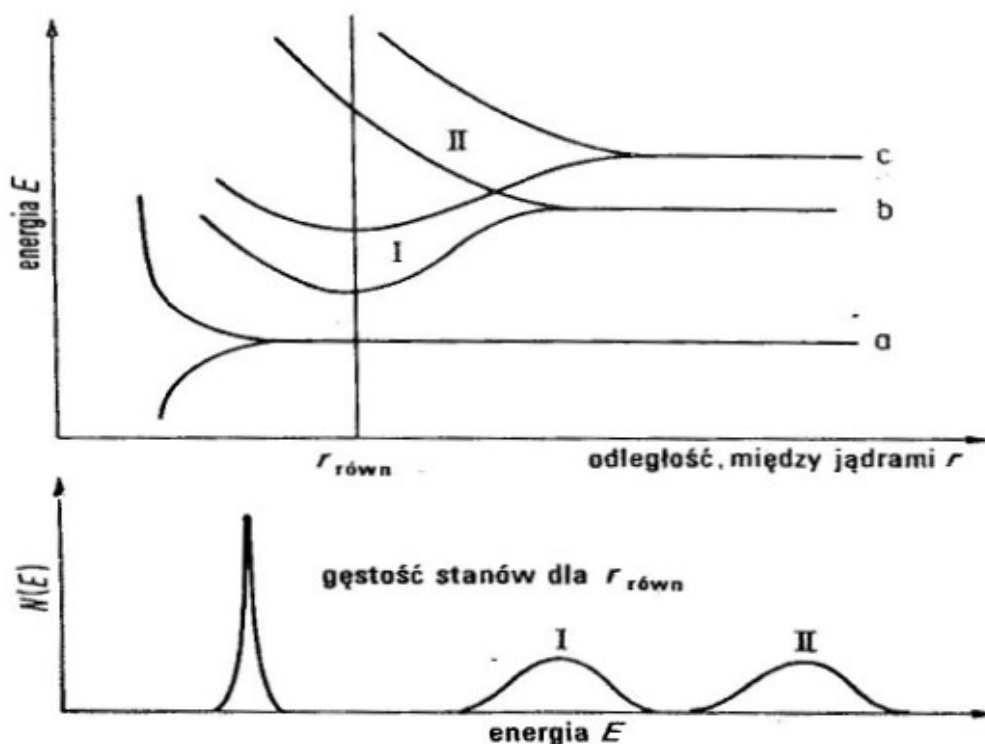
1. Jonowe ciała stałe zbudowane z co najmniej dwóch indywiduów obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Jony te oddziałują wzajemnie siłami przyciągania elektrostatycznego. Związki jonowe spotyka się właściwie tylko w fazach skondensowanych (ciało stałe, ciecz) ponieważ energia oddziaływania elektrostatycznego jest najniższa wtedy gdy każdy jon jest otoczony przez jony przeciwnego znaku. Jony występujące w tego typu ciałach można utożsamiać z jonami występującymi w roztworach wodnych lub kryształach, gdyż ich widma optyczne są bardzo podobne do tych jakie rejestruje się w roztworach.
2. W atomowych ciałach stałych występuje sieć prostych dwucentrowych, dwuelektronowych wiązań. Przykładowo diament ma strukturę cząsteczki, w której każdy atom węgla jest połączony z czterema otaczającymi atomami za pomocą czterech dwucentrowych, dwuelektronowych wiązań. Arsen, antymon i bizmut tworzą struktury warstwowe z atomami rozmieszczonymi na przemian nad i pod płaszczyzną warstwy. Każdy atom jest połączony z trzema otaczającymi atomami, wykorzystując do utworzenia wiązań trzy, do połowy zajęte, orbitale p oraz w niewielkim stopniu orbital s . Pomiędzy warstwami występują oddziaływania van der Waalsa.
3. Wszystkie pozostałe ciała stałe, których nie możemy zakwalifikować do dwóch powyższych klas należą do ciał stałych o strukturze metalicznej lub pasmowej.

Model pasmowy może zostać użyty do opisu zarówno metali jak i jonowych czy atomowych ciał stałych. Ciała o strukturze pasmowej mają z reguły duże liczby koordynacyjne, a atomy są w nich ściśle upakowane co znajduje wyraz w ich dużych gęstościach.

Model pasmowy

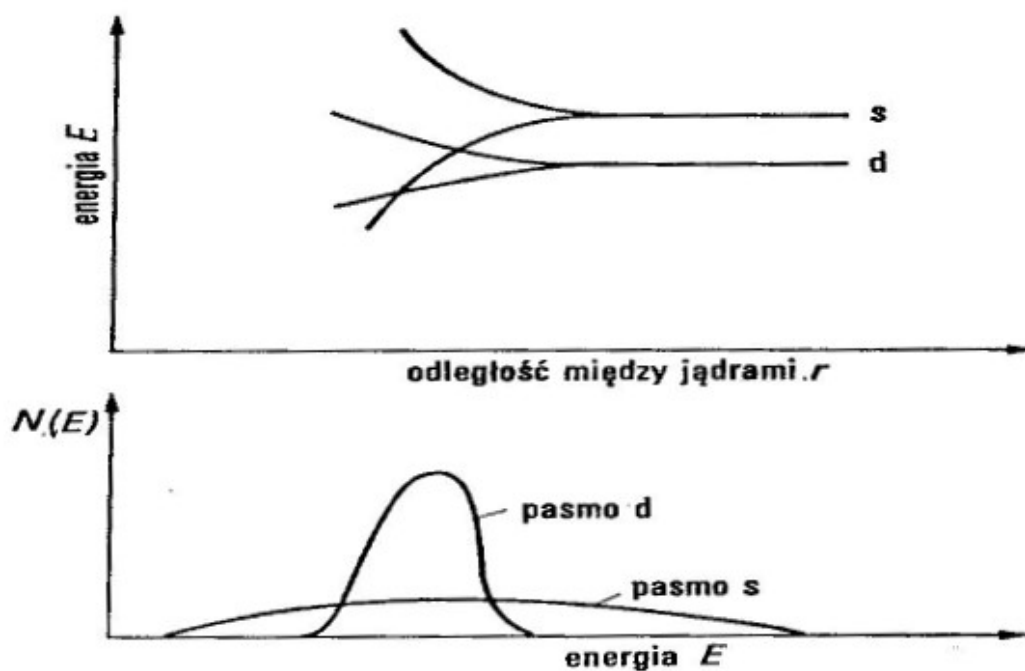
Rozważając jakie konsekwencje wywoła przyjęcie w teorii orbitali cząsteczkowych założenia o ścisłym upakowaniu atomów w ciele stałym, czyli znacznego nakładania się orbitali atomowych, uzyskamy przybliżoną postać modelu pasmowego. Kryształ zawiera znaczną liczbę ściśle upakowanych atomów co powoduje, że wszystkie atomy znajdują się w takim samym, lub jednym z dopuszczalnych, otoczeniu (oczywiście nie dotyczy to atomów znajdujących się przy powierzchni kryształu). W takich warunkach należy spodziewać się znacznej delokalizacji orbitali cząsteczkowych. Jeżeli dwa atomy znajdują się blisko siebie oczekujemy, że ich orbitale atomowe nałożą się na siebie i powstaną dwa orbitale cząsteczkowe, wiążący i antywiązący. Jeżeli do tego układu zbliżymy trzeci atom to jego orbitale będą oddziaływać z orbitalami cząsteczkowymi co doprowadzi do powstania innego układu orbitali. W kryształach, których atomy wykazują dużą liczbę koordynacyjną nakładanie się orbitali atomowych zachodzi w znacznym stopniu, co powoduje rozprzestrzenianie się orbitali cząsteczkowych. Ogólnie w układzie o dużej liczbie atomów nie sposób wyróżnić poszczególnych orbitali pojawia się bowiem ciągłe pasmo poziomów energetycznych. Liczba poziomów energetycznych będzie równa liczbie orbitali atomowych biorących udział w wiązaniu, a tym samym będzie proporcjonalna do liczby atomów w kryształach. Szerokość pasma będzie proporcjonalna do liczby nałożeń się orbitali.

W takim obrazie pominięte zostały dwa czynniki: symetria układu oraz właściwości wiążące lub antywiązące pasm. Symetria układu, a w szczególności symetria ułożenia atomów składowych, wywiera znaczny wpływ na poziomy energetyczne i ogranicza dopuszczalne energie pasm do pewnych stref. Strefy te określa się jako wiążące lub antywiązące w zależności od stosunku ich energii do wyjściowej energii orbitali atomowych.



Na powyższym rysunku przedstawiony został diagram obrazujący powstawanie pasm. Atom pierwiastka ma trzy orbitale: orbital **a** rdzenia, oraz dwa orbitale walencyjne **b** i **c**. Gdy jądra atomów są znacznie od siebie oddalone nie występuje oddziaływanie pomiędzy tymi orbitalami. W miarę jak odległość między jądrami zmniejsza się orbitale walencyjne nakładają się i następuje rozszczepienie orbitali **b** i **c** na poziomy energetyczne. W pewnej odległości pomiędzy jądrami energie tych poziomów stają się zbliżone i w rezultacie wykształcają się dwa pasma I i II, rozdzielone przerwą energetyczną. Pasma I ma charakter wiążący, a II antywiązący. Minimum energetyczne pasma I wypada przy tak zwanej równowagowej odległości między jądrami. Gdy odległość ta zostanie zmniejszona, np. w wyniku sprężania, to energia pasma wzrośnie, i wreszcie niewiązący orbital rdzenia atomowego **a** zacznie oddziaływać z pozostałymi poziomami tworząc nowe pasmo.

Rozdzielenie pasm (przerwa energetyczna) jest uzależnione od struktury. W przypadku metali przejściowych występuje nakładanie się pasm. Orbital *s*, który jest orbitalem walencyjnym o najwyższej energii nakłada się na analogiczne orbitale sąsiednich atomów, w wyniku czego powstaje szerokie pasmo. Orbitale *d*, które są silniej związane z atomem oraz mniejsze, oddziałują ze sobą słabiej, tworząc wąskie pasmo. Zakres energetyczny tego pasma leży wewnątrz pasma *s*.



Rozmieszczenie elektronów w obrębie pasm zachodzi tak samo jak rozmieszczenie elektronów na orbitalach cząsteczkowych, chociaż dużym problemem jest tutaj kwestia sparowania spinów.

Analogicznie przedstawia się model gazu elektronowego (swobodnych elektronów) stosowany do opisu struktury elektronowej metalu. Zakłada się tutaj, że metal jest zjonizowany, a swobodne elektrony poruszają się w dowolnych kierunkach w kryształ. Końcowy wynik jest taki sam jak w modelu pasmowym. Zastosowanie modelu pasmowego do ciał jonowych polega na przyjęciu, że pasmo walencyjne jest zlokalizowane praktycznie w całości na anionach, gdy tymczasem puste pasmo przewodnictwa składa się z nieobsadzonych orbitali kationów. Jonowe ciała stałe charakteryzują się dużymi przerwami energetycznymi przez co są izolatorami. Jednak w stanie stopionym przewodzą prąd elektryczny za sprawą przemieszczania się jonów.

Opierając się na pasmowym modelu ciał stałych można przedstawić pewne wnioski dotyczące struktur takich ciał.

- Litowce są dobrymi przewodnikami, ponieważ ich orbitale walencyjne ns nakładają się w znacznym stopniu, a elektrony na tych orbitalach są słabo związane. W

- reakcjach z chlorowcami przekazują te elektrony na silniej związane orbitale *p* chlorowca w wyniku czego powstają związki jonowe.
- Przy przesuwaniu się wzdłuż okresu pierwiastków przejściowych orbitale *d* są coraz silniej związane i są coraz mniejsze. Z tego powodu w mniejszym stopniu uczestniczą w wiązaniu, a ciepła atomizacji metali zawartych pomiędzy środkiem a końcem danego okresu zmniejszają się. Tlenki metali przejściowych mają zawsze bardziej jonowy charakter niż ich siarczki lub selenki, ponieważ energie orbitali walencyjnych siarczków lub selenków są znacznie bliższe energiom orbitali metalu. Ponadto orbitale siarczków i selenków są większe niż odpowiednie orbitale tlenków.
 - Pierwiastki z prawej strony układu okresowego, posiadające znaczną liczbę ściśle związanych elektronów walencyjnych, chętnie tworzą niewielkie cząsteczki. Duża liczba elektronów walencyjnych powoduje, że niektóre pasma antywiążące są zajęte. Węgiel (diament) posiadający cztery elektrony walencyjne ma w pełni zajęte pasmo wiążące o niskiej energii. Dodatkowy elektron musi zająć miejsce w pasmie antywiążącym o wysokiej energii.

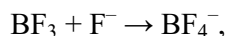
Kwasy i zasady

Pojęcie kwasów i zasad należy do najstarszych stosowanych w chemii. Najprostsza, i jedna z pierwszych, teoria Arrheniusa, według której kwasem jest substancja zwiększająca w roztworze stężenie jonów wodorowych H^+ , a zasadą zwiększająca stężenie jonów hydroksylowych OH^- , jest teorią, która nie ma większego zastosowania we współczesnej chemii. Pierwszą z mających znaczenie jest teoria Brønsteda i Lowry'ego, według której kwasem jest substancja oddająca protony, a zasadą substancja, która je przyjmuje. Taka definicja jest bardzo praktyczna w odniesieniu do roztworów wodnych i zgodnie z nią w reakcji:



kwasami są HCl i H_3O^+ , a zasadami H_2O i Cl^- . Ponieważ kwas solny jest zdysocjowany praktycznie w 100% w rozcieńczonym roztworze wodnym to możemy stwierdzić, że jest on silniejszym kwasem niż H_3O^+ , gdyż łatwiej oddaje proton. Tak samo anion chlorkowy jest słabszą zasadą niż woda. Należy pamiętać, że proton nigdy nie występuje samodzielnie, zawsze jest połączony albo z cząsteczką rozpuszczalnika albo z zasadą.

Kwasy i zasady Lewisa – w tej teorii zasadą jest donor pary elektronowej, a kwasem jej akceptor. W reakcji:



jon fluorkowy jako zasada oddaje parę elektronową cząsteczce akceptora BF_3 – kwasowi. Takie podejście jest związane z pojęciem wiązania pojedynczego tworzonego za pomocą pary elektronowej. W teorii orbitali cząsteczkowych można stwierdzić, że występuje oddziaływanie pomiędzy obsadzonym orbitalem cząsteczkowym zasady, a pustym (akceptorowym) orbitalem akceptora, w wyniku czego powstaje nowy orbital cząsteczkowy. Tworzące się wiązanie ma charakter częściowo kowalencyjny związany z przekazaniem ładunku od zasady do kwasu. Teoria Lewisa w połączeniu z modelem VSEPR (odpychania par elektronowych powłoki walencyjnej) umożliwia przewidywanie struktur połączeń kwasowo-zasadowych. W teorii tej nie uwzględnia się oddziaływań z rozpuszczalnikiem co powoduje, że znajduje ona szczególne zastosowanie do układów gazowych lub słabo solwatowanych. Ponadto teorię Lewisa można stosować do rozpatrywania związków koordynacyjnych. Przykładowo WCl_6 można traktować jako połączenie sześciu jonów Cl^- , czyli zasady Lewisa, z kwasem W^{6+} . Podobnie traktować można takie ligandy jak CO, które oddają część ładunku z orbitali σ jako zasady, ale ze względu na fakt, że jednocześnie przyjmują one ładunek od metalu na antywiążące orbitale π^* można je traktować jako kwasy. Aby uniknąć tej nieco paradoksalnej sytuacji mówi się o kwasach π i zasadach σ .

Kolejną teorią jest rozpuszczalnikowa teoria kwasów i zasad oparta na fakcie, że rozpuszczalniki mogą ulegać dysocjacji, co zmienia właściwości rozpuszczonych związków. Według teorii rozpuszczalnikowej kwasem jest substancja, która po rozpuszczeniu wytwarza kation charakterystyczny dla rozpuszczalnika. Przykładowo dla wody kationem charakterystycznym jest jon H_3O^+ tym samym wszystkie substancje, które po rozpuszczeniu w wodzie wytwarzają kation hydroniowy są kwasami. Zasadą jest substancja, która wytwarza anion charakterystyczny dla rozpuszczalnika. Dla wody anionem charakterystycznym jest OH^- . Weźmy pod uwagę dysocjację zachodzącą w ciekłym amoniaku:



W roztworze ciekłego amoniaku wszystkie kwasy Brønsteda są mocne gdyż łatwo oddają proton tworząc NH_4^+ . Natomiast niewiele jest zasad, które mogłyby odebrać proton od NH_3 . Z drugiej strony w lodowatym kwasie octowym większość kwasów jest słaba, natomiast większość zasad jest mocnych. Innym przykładem wpływu rozpuszczalnika na właściwości kwasowo-zasadowe jest chlorek glinu(III). W rozpuszczalnikach bezwodnych AlCl_3

zachowuje się jak kwas Lewisa przyjmując anion chlorkowy i tworząc AlCl_4^- . Rozpuszczony w wodzie chlorek glinu(III) tworzy hydratowane jony glinowy(III) i chlorkowy:

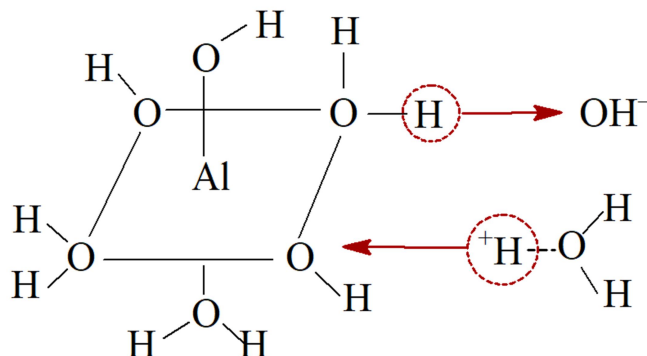


Jednak jon sześćcioakwaglinianowy łatwo traci protony:



stając się silnym kwasem Brønsteda w roztworze wodnym.

Amfoteryczność jonu $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ można zobrazować schematem:



W środowisku zasadowym proton ze skoordynowanej cząsteczki wody jest przenoszony do grupy OH^- , a w kwaśnym proton z jonu hydroniowego H_3O^+ jest przenoszony do skoordynowanej grupy OH^- . W pierwszym przypadku wodorotlenek glinu jest kwasem, a w drugim zasadą. W obydwu przypadkach nie ulega zmianie liczba koordynacyjna jonu glinu(III). Ponadto w każdym z tych przypadków rozpatrywane jest wiązanie $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$, czyli wiązanie tlen – wodór w cząsteczce wody skoordynowanej do jonu centralnego. Osłabienie tego wiązania jest uzależnione od ładunku kationu, z którym związana jest cząsteczka wody. Jeżeli przesunięcie elektronów w stronę jonu dodatniego jest zbyt małe wiązanie $\text{O}-\text{H}$ w skoordynowanej cząsteczce wody jest niedostatecznie osłabione by przeniesienie protonu z cząsteczki wody znajdującej się w sferze koordynacyjnej było bardziej prawdopodobne niż przeniesienie protonu od swobodnej cząsteczki wody. Z tej przyczyny jony metali grupy I, a nawet jon La^{3+} , nie tworzą wodorotlenków amfoterycznych. Hydroliza takich jonów nie zachodzi, albo zachodzi w niewielkim stopniu, co wskazuje, że wiązanie w cząsteczce wody hydratacyjnej nie jest na tyle osłabione aby mogły pojawić się właściwości kwasowe. Uogólniając można stwierdzić, że jony dodatnie, które ulegają hydrolizie w niewielkim stopniu, lub nie ulegają jej wcale, rzadko tworzą amfoteryczne wodorotlenki. Jony dodatnie łatwo ulegające hydrolizie, jak S^{4+} , również nie tworzą wodorotlenków amfoterycznych.

Wynika to z faktu, że w hydratowanym jonie tego rodzaju wiązanie H–O jest tak silnie osłabione (słabsze niż wiązanie H–OH₂ w jonie hydroniowym), że nie jest w stanie odłączyć protonu od jonu hydroniowego.

Twardość i miękkość

Pojęcie twardości i miękkości nie jest określone tak ściśle jak elektroujemność. Pomimo tego, że samo pojęcie jest kwestionowane to stanowi ono próbę wyjaśnienia pewnych obserwacji, których nie udało się teoretycznie uzasadnić w oparciu o elektroujemność. Twardość i miękkość znalazły zastosowanie w takich obszarach chemii jak stałe trwałości związków.

W roku 1958 Ahrlund, Chatt i Davies wyróżnili dwie grupy stałych trwałości związków metali. Rozpatrując stałe trwałości związków metali w stosunku do pierwiastków grup 15 – 17 układu okresowego zauważyli niezwykle duże różnice pomiędzy pierwszym pierwiastkiem danej grupy, czyli odpowiednio tlenem, azotem i fluorem, a następnymi w danej grupie. Okazuje się, że pewne pierwiastki tworzą najtrwalsze związki z pierwszym pierwiastkiem grupy, podczas gdy inne pierwiastki tworzą trwałe związki z pozostałymi pierwiastkami w grupach układu okresowego. W związku z tym podzielili oni pierwiastki na dwie klasy nazywając je odpowiednio klasami a i b. Ahrlund przedstawił kolejność powinowactwa metali w stosunku do atomów donorowych z grup 15–17 w następujący sposób:

Grupa	Klasa a	Klasa b
17	F » Cl > Br > I	F « Cl < Br < I
16	O » S > Se > Te	O « S < Se < Te
15	N » P > As > Sb	N « P < As < Sb

Praktycznie wszystkie metale i półmetale można zaliczyć do klasy a lub b, a stopień wykazywania cech jednej lub drugiej klasy zależy od stopnia utlenienia atomu centralnego związku. Na ogół metal wykazuje cechy klasy a gdy jego stopień utlenienia zwiększa się, podczas gdy metale na niskich stopniach utlenienia wykazują cechy klasy b, przejawiając powinowactwo do ligandów, które nie są silnymi donorami typu kwas-zasada jak np. CO. Zmiany stałych trwałości są bardzo wyraźne. Dla przykładu jon Hg²⁺ w roztworze wodnym jest 10¹² razy silniej koordynowany przez jon jodkowy niż fluorkowy. Tym samym wyróżnienie klas a i b staje się pomocne przy selektywnym kompleksowaniu jonów metali.

Kolejnym obszarem gdzie pojęcia twardości i miękkości znajduje zastosowanie są zagadnienia równowag kwasowo-zasadowych. Badanie reakcji typu $A + B \leftrightarrow AB$ wykazało, że kolejność „mocy” w szeregu kwasów A zależy w znacznym stopniu od zasady B, z którą kwasy te reagują. W związku z tym nie można przedstawić stałej równowagi tej reakcji w postaci

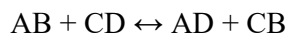
$$\log K = S_A S_B,$$

w której S_A i S_B oznaczają „współczynniki mocy” kwasu A i zasady B. W 1963 roku Pearson wprowadził pojęcie *miękkich i twardych zasad*, określając twardymi te zasady, których atomy donorowe są odporne na utlenianie i wykazują dużą elektroujemność. Miękkimi zasadami są natomiast te, których atomy donorowe wykazują małą elektroujemność i są łatwe do utlenienia. Mając zdefiniowane miękkie i twarde zasady można było dokonać analogicznego podziału kwasów w zależności od ich powinowactwa w stosunku do twardych i miękkich zasad. Zgodnie z podziałem twarde kwasy reagują z twardymi zasadami, a miękkie kwasy wykazują powinowactwo do miękkich zasad. Takie podejście jest równoważne z traktowaniem klasyfikacji Ahrlanda, Chatta i Daviesa z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Lewisa. Pearson zaliczył metale klasy a do kwasów twardych, a metale klasy b do miękkich. Analogicznie anion fluorkowy jest twardą zasadą, a anion jodkowy miękką. Podjęto próby uzupełnienia równania na stałą równowagi o parametry miękkości:

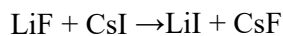
$$\log K = S_A S_B + C_A C_B$$

jednak nie odniosły one większego sukcesu. Okazało się, że miękkość jest parametrem uzupełniającym w stosunku do mocy kwasu czy zasady. Przykładowo jon siarczkowy S^{2-} jest uważany za miękką zasadę, ale jest mocną zasadą bo wiąże mocno twarde proton tworząc HS^- .

Następny obszar zastosowania koncepcji miękkości i twardości dotyczy ciepła reakcji. Z teorii elektroujemności Paulinga wynika, że reakcja:

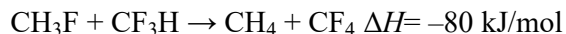


wykazuje ujemną zmianę entalpii jeżeli B jest bardziej elektroujemny niż D, a C mniej elektroujemny niż A. Innymi słowy reakcja:



powinna przebiegać w stronę prawą ponieważ najbardziej elektroujemny fluor łączy się z najmniej elektroujemnym ceszem. Jednak w rzeczywistości reakcja ta nie przebiega. Akurat w przypadku tej reakcji można wytłumaczyć brak oczekiwanych produktów faktem, że związki w niej uczestniczące są niemal czysto jonowe, a co za tym idzie na podstawie energii sieci

krystalicznej można obliczyć poprawne ciepło tej reakcji. O wiele trudniej jest wyjaśnić zmianę entalpii reakcji:



Zakładając, że węgiel w CF_3 jest bardziej elektroujemny niż w rodniku CH_3 to należy oczekiwać, że ciepło reakcji będzie dodatnie. Pearson tłumaczy to tym, że atom węgla w CF_3 jest otoczony przez silnie elektroujemne atomy fluoru, i w rezultacie staje się „twardszy” niż atom węgla w grupie CH_3 . Z tego powodu wykazuje on większe powinowactwo do „twardego” atomu fluoru tworząc w rezultacie reakcji CF_4 i metan. Ta tendencja do utworzenia w reakcji dwóch skrajnie odmiennych związków z całego szeregu możliwych została przez Jørgensena nazwana „symbiozą nieorganiczną”. W preparatyce występuje ogólna zasada, że łatwiej jest powiązać miękkie grupy z centrami, do których przyłączone są miękkie grupy niż z centrami połączonymi z twardymi grupami.

Kolejnym parametrem gdzie koncepcja miękkości i twardości znajduje swoje zastosowanie jest ciepło tworzenia. Wykazano, że w szeregach dwuskładnikowych związków dwóch metali, z których jeden należy do klasy a, drugi do b i mających w przybliżeniu jednakowe promienie jonowe, ciepła tworzenia związków metali klasy b mają większe wartości ujemne niż należałoby oczekiwać z porównania ze związkami metali klasy a. W szczególności sytuacja taka ma miejsce wtedy, gdy drugi pierwiastek związku jest miękki.

Teoretyczne uzasadnienie pojęć twardości i miękkości jest trudne. Jednym ze sposobów rozważania pojęć twardości i miękkości w odniesieniu do właściwości wiązania chemicznego jest ich powiązanie z elementami niediagonalnymi wyznacznika sekularnego $H_{ij} - ES_{ij}$, które pomija się rozpatrując elektroujemność. Takie podejście wydaje się uzasadnione gdyż oddziaływania typu miękki–miękki dotyczy kationów o dużych energiach jonizacji i anionów o małych powinowactwach elektronowych, czyli przypadków gdy wartości energii orbitali donora i akceptora są zbliżone. Przyjmuje się, że większość oddziaływań twardy–twardy ma charakter elektrostatyczny, a w oddziaływaniach miękki–miękki rolę odgrywa kowalencyjność. Dodatkowo w przypadku metali przejściowych istotne staje się oddziaływanie synergiczne, czyli wtórne przekazywanie ładunku π pomiędzy metalem a ligandem. Wskazywano też na powiązanie wzajemnej polaryzacji miękkich kwasów i zasad w ich wzajemnym oddziaływaniu ze względu na fakt, że wiele miękkich kationów i anionów zawiera dużą liczbę elektronów.

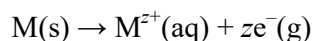
Dane eksperymentalne, na podstawie których powstały koncepcje twardości i miękkości dotyczyły roztworów wodnych. W związku z tym należy rozpatrzyć oddziaływanie

dwóch układów A i B w odniesieniu do rozpuszczalnika, w którym ono zachodzi. W roztworze wodnym oddziaływanie pomiędzy kationem metalu a anionem wymaga dostarczenia energii w celu usunięcia cząsteczek wody z otoczenia obydwu jonów tak aby mogły one utworzyć obojętną elektrycznie cząsteczkę związku. Reakcję taką możemy zapisać schematycznie:



Woda jest twardą zasadą i silnie solwatuje twarde kationy. Zastąpienie wody przez inną twardą zasadę skutkuje niewielką zmianą entalpii ze względu na to, że proces ten wiąże się z małą różnicą powinowactw. Dla oddziaływań twarde–twarde istotne są więc zmiany entropii. Natomiast w przypadku miękkich jonów, które są słabo solwatowane istotną rolę odgrywa, w tworzeniu związku, zmiana entalpii. W związku z tym miękkość i twardość danego jonu jest uzależniona w znacznym stopniu od tego czy rozpuszczalnik, w którym zachodzi reakcja należy do klasy a czy też b. Ten fakt pokazuje, że twardość i miękkość nie są cechami wyłącznie danego atomu, ale zależą również od otoczenia w którym zachodzi dany proces.

Próbowano określić skalę miękkości dla jonów w roztworach wodnych i Ahrlund wprowadził parametr σ_Δ będący ilorazem ciepła reakcji:



i ładunku kationu z. Jörgensen wykazał, że wartość tego parametru można otrzymać z równania $\sigma_\Delta = (E^\circ + 4,5)/z$, w którym E° oznacza potencjał standardowy elektrody w stosunku do potencjału normalnej elektrody wodorowej, a wartość 4,5 uwzględnia ciepło tworzenia i hydratacji protonu. Następnie Klopman stosując rachunek zaburzeń do oddziaływań pomiędzy układami w roztworze wykazał, że jeżeli energia orbitali donora i akceptora różnią się znacznie od siebie to oddziaływanie pomiędzy nimi będzie miało charakter elektrostatyczny. Natomiast przy zbliżonych wartościach energii rolę odgrywają procesy przeniesienia ładunku od donora do akceptora.

Rola termodynamiki w chemii nieorganicznej

Dane termodynamiczne pełnią w chemii istotną rolę przy rozpatrywaniu trwałości chemicznej związków i przy rozpatrywaniu przebiegu reakcji chemicznych. Cykl Borna-Habera pojawił się już przy omawianiu wiązań jonowych. Generalnie cykle termodynamiczne stanowią sposób przedstawiania lub interpretowania danych doświadczalnych. Takie ujęcie jest bardzo przydatne gdyż rozważanie zmian zachodzących pomiędzy

pierwiastkami rozbitych na poszczególne etapy, co umożliwia zastosowanie termodynamiki, jest prostsze niż rozpatrywanie całkowitych energii reakcji.

Stała równowagi reakcji chemicznej jest związana z całkowitą zmianą energii swobodnej zachodzącej reakcji. Gdy reakcja zachodzi w układzie o stałym ciśnieniu posługujemy się entalpią swobodną G , a w przypadku stałej objętości energią swobodną F . Przy stałym ciśnieniu zależność pomiędzy stałą równowagi K_p a entalpią swobodną G° wyraża równanie:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Zmianę entalpii swobodnej możemy związać ze standardowymi entalpią i entropią w następujący sposób:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

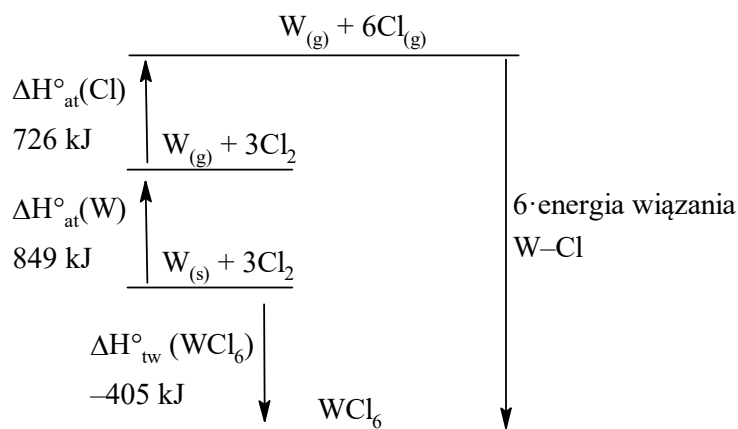
Dane odnoszące się do entalpii standardowej są łatwiej dostępne od odnoszących się do entropii. Jest to jeden z powodów dla których rozważania termodynamiczne w chemii nieorganicznej często opiera się na entalpii. Dodatkowo przyjmuje się założenie, że zmiany entalpii i entropii standardowych są niezależne od temperatury, co nie jest prawdą. Innym przybliżeniem jest przyjęcie dominującej roli zmian entalpii przy wyznaczaniu ΔG° .

Standardowe ciepło tworzenia danego związku chemicznego jest zmianą entalpii układu jaka zachodzi podczas tworzenia jednego mola związku z pierwiastków w ich stanach standardowych w temperaturze pomiaru. Dodatnie ciepło tworzenia ΔH°_{tw} oznacza, że związek jest nietrwały gdyż rozkłada się na pierwiastki składowe. Z punktu widzenia termodynamiki jest to prawdą, ale istnieje szereg związków, których ciepła tworzenia są dodatnie a mimo to związki te można otrzymać i nie obserwuje się ich rozkładu. Związki takie wykazują trwałość kinetyczną i pomimo dodatnich ciepł tworzenia ich rozkład następuje nieskończenie wolno. Przykładem są wszystkie związki organiczne, które pod względem termodynamiki są niestabilne i powinny ulegać na powietrzu rozkładowi. Nie dzieje się tak ze względu na ich trwałość kinetyczną. Z drugiej strony ujemna wartość ciepła tworzenia nie gwarantuje, że związek będzie trwały. Przykładowo wartość entalpii standardowej tworzenia MnCl_3 wynosi $-460 \pm 20 \text{ kJ/mol}$, a MnCl_2 $-482 \pm 4 \text{ kJ/mol}$, zatem MnCl_3 jest trwały jedynie w atmosferze chloru. W innych warunkach ulega rozkładowi zgodnie z równaniem reakcji $\text{MnCl}_3 \rightarrow \text{MnCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2$. Rozważając trwałość termodynamiczną musimy znać najbardziej prawdopodobny produkt rozkładu lub najbardziej prawdopodobną reakcję w której zachodzi rozkład danego związku chemicznego.

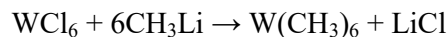
Wielkości termodynamiczne takie jak entalpia w przypadku związków chemicznych są skorelowane z energią wiązania rozumianą zgodnie z teorią wiązań zlokalizowanych. Innymi słowy energia wiązania dla cząsteczki dwuatomowej odpowiada energii jaka jest potrzebna do jej dysocjacji. W cząsteczkach organicznych, takich jak metan, energia wiązania odpowiada 1/4 wielkości zmiany entalpii jaka zachodzi w reakcji syntezy jednego mola metanu z jednego mola zdysocjowanego na atomy gazowego węgla i czterech moli zdysocjowanego gazowego wodoru. Dla związków organicznych wartości ciepł tworzenia można uzyskać przez proste zsumowanie odpowiednich energii wiązań. Ciepła tworzenia i spalania prostych węglowodorów i innych związków organicznych tworzących szeregi homologiczne zwiększają się liniowo wraz ze wzrostem ilości grup CH_2 . W przypadku związków nieorganicznych addytywność energii wiązań jest mniej zadowalająca. Zwłaszcza gdy następuje zmiana stopnia utlenienia, liczby koordynacji czy też w grę wchodzi wiązania wielokrotne. W związku z tym założenie o ścisłej addytywności w chemii nieorganicznej powinno być stosowane ostrożnie.

Cykle termodynamiczne

Na podstawie znajomości ciepła tworzenia WCl_6 oraz ciepł atomizacji wolframu i chloru można obliczyć energię wiązania $\text{W}-\text{Cl}$:



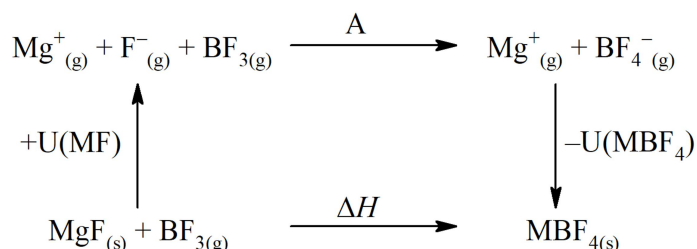
Podobne rozważania można przeprowadzić dla reakcji:



Podstawiając wartości entalpii tworzenia metylolitu, chlorku litu i sześciochlorku wolframu uzyskujemy wartość ΔH° tworzenia $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ równą $+738,7 \text{ kJ/mol}$, a wartość energii wiązania $\text{W}-\text{C}$ 159 kJ/mol . Duża dodatnia wartość entalpii tworzenia wskazuje na to, że związek ten jest nietrwały. Jednak jako produkt tej reakcji występuje szczególnie trwały

chlorek litu i w tym układzie możliwe staje się utworzenie innego związku o mniejszej trwałości.

Zastosowanie modelu jonowego do opisu termodynamiki reakcji: $\text{MF}_{(s)} + \text{BF}_{3(g)} \rightarrow \text{MBF}_{4(s)}$, wymusza użycie wyrazów opisujących energię sieci (U) oraz ciepło asocjacji (A) pomiędzy F^- i BF_3 . Odpowiedni cykl termodynamiczny dla tej reakcji jest następujący:



Zmiana entalpii jest w tym przypadku dana wyrażeniem $\Delta H = A - U(\text{MBF}_4) + U(\text{MF})$. Energia sieci $U(\text{MF})$ jest zawsze większa niż $U(\text{MBF}_4)$ ponieważ jon fluorkowy jest znacznie mniejszy niż jon BF_4^- . Reakcja będzie zachodzić najłatwiej gdy jon metalu M będzie duży, gdyż wtedy różnica $U(\text{MF}) - U(\text{MBF}_4)$ będzie najmniejsza. W takim wypadku oczekujemy, że CsBF_4 będzie trwalszy niż LiBF_4 . Uogólniając można stwierdzić, że w ciele stałym duże aniony stabilizują duże kationy i odwrotnie.

Efekty entropowe

Jak do tej pory główny nacisk w rozważaniach termodynamicznych kładliśmy na entalpię. Natomiast istnieje szereg zjawisk, w których zmiany entropii odgrywają decydującą rolę. Przykładem mogą być defekty pojawiające się w strukturze krystalicznej. Ich występowanie może być związane z korzystnym wzrostem entropii. W takich wypadkach czynnik ΔS° będzie miał duże znaczenie zwłaszcza gdy wartość zmiany entalpii ΔH° będą miały wartość zbliżoną do zera.

Pierwszym takim przypadkiem jest rozpuszczalność ciał stałych o budowie jonowej. Pomimo tego, że ciepła hydratacji gazowych jonów są zawsze ujemne to są one równoważone przez energię sieci. Wynika to z faktu, że podczas rozpuszczania zmiana ulega jedynie otoczenie poszczególnych jonów. W sieci krystalicznej ciała jonowego jony są otoczone jonami o przeciwnych znakach, a w rozpuszczalniku miejsce jonów zajmują cząsteczki polarnego rozpuszczalnika. W przypadku kationu energia elektrostatycznego oddziaływania z anionem w sieci krystalicznej po rozpuszczeniu zmienia się na energię oddziaływania elektrostatycznego z ujemnym biegunem dipola rozpuszczalnika. Natomiast zysk entropii spowodowany zniszczeniem, uporządkowanej, sieci krystalicznej jest duży. Nie można

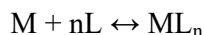
zapominać o tym, że jeżeli uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika wokół jonu w roztworze jest duże to entropia hydratacji jonu jest ujemna. Dzieje się tak w przypadku małych jonów lub obdarzonych znacznymi ładunkami. Rozważania nad termodynamiką rozpuszczania soli jonowych prowadzą do następującego wniosku. Ciała stałe zbudowane z małych przeciwnie naładowanych jonów (LiF) lub jonów o dużym ładunku (BaSO₄) często wykazują słabą rozpuszczalność.

Należy pamiętać o tym, że sole uwodnione i bezwodne muszą być traktowane oddzielnie. W przypadku soli uwodnionych czynnik entropowy ma większe znaczenie niż czynnik związany z entalpią, niż ma to miejsce w przypadku soli bezwodnych. Ponieważ rozpuszczalność soli jonowych zależy od równowagi członów związanych z entropią i entalpią to oczywistym jest, że zmiana rozpuszczalnika wpływa na rozpuszczalność.

Drugą wielkością jaka wykazuje zależność od entropii jest stała równowagi związków koordynacyjnych. Można wyróżnić dwie stałe równowagi takich reakcji: stopniową stałą równowagi – K_n – odnoszącą się do reakcji:



lub ogólną stałą trwałości β_n , odnoszącą się do reakcji:



Wartość zmian entalpii dla tych reakcji są niewielkie natomiast istotną rolę odgrywa tutaj zmiana entropii. Gdy jony tworzące związek koordynacyjny mają duże ładunki, to znajdując się w roztworze powodują znaczne uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika. Po utworzeniu związku całkowity jego ładunek odpowiada różnicy ładunków jonów swobodnych. Jednocześnie wielkość jonu kompleksowego jest większa niż wielkość składowych. Obydwa te czynniki powodują zmniejszenie uporządkowania cząsteczek rozpuszczalnika i wzrost entropii układu. Szczególnie widoczne jest to przy tworzeniu związków przez ligandy wielokleszczowe. W takim przypadku ligand zajmując więcej niż jedno miejsce koordynacji uwalnia większą liczbę cząsteczek rozpuszczalnika. Efekt chelatowy jest szczególnie widoczny w przypadku wielokleszczowych ligandów jonowych jak EDTA, gdyż łącząc się z metalem dodatkowo zwiększa zysk entropowy wywierany przez jego duży ujemny ładunek.

Na koniec należy jeszcze wspomnieć o reakcjach zachodzących w wysokich temperaturach. W takich warunkach w miarę wzrostu temperatury czynnik entropowy znacznie przewyższa czynnik ΔH . Szczególnie jest to widoczne gdy substratami reakcji są

ciała stałe, a produktami gazy. W reakcji następuje wtedy wzrost ilości cząsteczek co prowadzi do wzrostu entropii.

Przegląd właściwości związków chemicznych

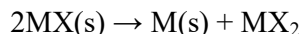
Pierwiastki *s*- i *p*-elektronowe

Atomy litowców posiadają tylko jeden elektron walencyjny, który jest stosunkowo słabo związany i z tego powodu w chemii główną rolę odgrywają ich kationy. Istotne znaczenie ma wzrost promienia jonowego w miarę wzrostu liczby atomowej pierwiastków tej grupy. Lit spala się na powietrzu tworząc Li_2O , sód tworzy Na_2O_2 , a potas KO_2 .

Kationy litowców są typowymi twardymi kwasami Lewisa i wykazują zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych z donorami tlenowymi. Ponieważ orbital *s* litu posiada największą ujemną energię i dodatkowo wykazuje najsłabsze efekty odpychania przez rdzeń, tworzy najsilniejsze połączenia z donorowymi atomami tlenu. W roztworze wodnym ciepło hydratacji litu jest większe niż ciepła hydratacji innych pierwiastków tej grupy. Bardziej kowalencyjny charakter litu niż pozostałych pierwiastków grupy I wynika również z faktu posiadania najsilniej związanego orbitalu walencyjnego i małego rdzenia atomowego. To powoduje, że wykazuje on tendencję do znacznego nakrywania orbitalu $2s$ z orbitalami ligandów, a tym samym i wzrost kowalencyjności wiązania. W większości związków litu wiązania mają charakter spolaryzowanych wiązań jonowych. Pierwiastki grupy I tworzą związki metaloorganiczne, przy czym związki litu charakteryzują się strukturami cząsteczkowymi, a pozostałych pierwiastków tej grupy mają prawdopodobnie charakter jonowy.

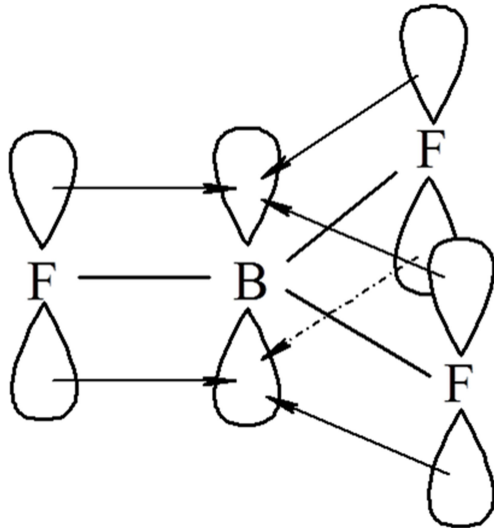
Związki dwóch pierwszych pierwiastków grupy drugiej, czyli berylu i magnezu, wykazują w znacznym stopniu charakter kowalencyjny. Ponieważ obydwa pierwiastki posiadają łatwo dostępne, ze względów energetycznych, puste orbitale *p* to w reakcjach zachowują się jak kwasy Lewisa. Wodorki i połączenia alkilowe berylu mają struktury związków z niedoborem elektronów, w których wodór lub grupa metylowa tworzą mostki. Pozostałe pierwiastki grupy berylowców wykazują słaby charakter kwasów Lewisa, lub nie wykazują go wcale. Z powodu większych rozmiarów atomów charakteryzują się małymi co do wartości energiami solwatacji i często krystalizują jako sole bezwodne. Ich fosforany(V), siarczany(VI) i siarczki są nierozpuszczalne. Pomimo znacznej wartości sumy

dwóch pierwszych potencjałów jonizacji atomów tych pierwiastków, równowaga reakcji w stanie stałym:



jest w znacznym stopniu przesunięta w prawo. Związki tych pierwiastków mają charakter jonowy. Ze względu na znaczny promień jonowy bar, jako jedyny z tej grupy, tworzy nadtlenek o wzorze BaO_2 , który w reakcji z wodą ulega hydrolizie z wytworzeniem nadtlenku wodoru. W przypadku wapnia, strontu, baru i radu odkryto nieliniowe cząsteczki ich fluorków, co może wskazywać na udział orbitali $(n-1)d$ tych metali w wiązaniach.

Powłoka walencyjna pierwiastków grupy trzynastej składa się z dwóch podpowłok: s i p . W przypadku boru i glinu w tworzeniu wiązań uczestniczą obydwie podpowłoki, a tym samym stopień utlenienia tych pierwiastków w związkach jest równy +3. Cięższe pierwiastki tej grupy preferują stopień utlenienia +1 w związkach chemicznych. Wszystkie pierwiastki tej grupy posiadają więcej orbitali walencyjnych niż elektronów na powłoce walencyjnej. W związku z tym wszystkie one zachowują się jak kwasy Lewisa, przy czym najsilniejsze właściwości kwasowe wykazują bor i glin. Fluorek boru i chlorek glinu są silnymi kwasami Lewisa, które w przypadku braku odpowiednich zasad Lewisa tworzą połączenia dimeryczne (Al_2Cl_6 , gdzie dwa atomy chloru pełnią rolę mostka) lub związki z niedoborem elektronów.



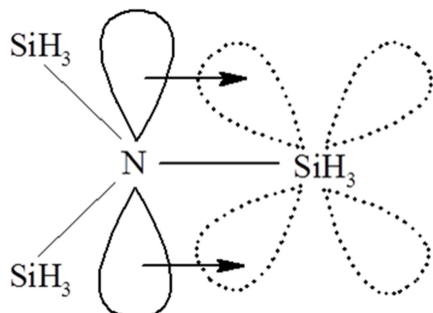
Na uwagę zasługują szczególnie wysokie energie wiązań B–O i B–F. Wynika to z faktu znacznego nakładania się orbitali p_π obydwu atomów, co jest związane z małymi rozmiarami rdzeni atomowych pierwiastków drugiego okresu. Fluor i tlen łączą się z borem, a dzięki płaskiej, trójkątnej geometrii tych cząsteczek, następuje znaczna donacja π na orbital $2p$ boru, co stabilizuje wiązania B–O i B–F.

Cieęższe pierwiastki tej grupy, czyli gal, ind i tal, mają zapełnione podpowłoki $(n-1)d$, a ich właściwości chemiczne są zdeterminowane przez wiązania kowalencyjne. Tworzą one związki metaloorganiczne o budowie cząsteczkowej. Ich związki na +1 stopniu utlenienia stają się coraz trwalsze przy przechodzeniu w dół grupy, co jest najprawdopodobniej związane ze zmniejszeniem się udziału orbitali s w wiązaniu. Cieęższe pierwiastki w coraz mniejszym stopniu wykazują charakter kwasów Lewisa, a wykazując właściwości klasy b w teorii miękkich i twardych kwasów i zasad, są często odporne na hydrolizę, jak przykładowo kation $[(CH_3)_2Tl]^+$ w roztworze wodnym. Na +2 stopniu utlenienia pierwiastki te nie tworzą trwałych związków chemicznych, a związki takie jak $GaCl_2$ są związkami o mieszanym stopniu utlenienia $[Ga^+(GaCl_4)^-]$. Na +1 stopniu utlenienia charakter tych związków jest determinowany przez słabo związany elektron na orbitalu p , a przez to są one związkami jonowymi. Cząsteczki fluorków, tlenków i chlorków galu, indu i talu posiadają oktaedryczne wielościany koordynacyjne, a bromki i jodki w ciele stałym tworzą dimeryczne cząsteczki, poza jodkiem talu, którego cząsteczka składa się z kationu Tl^+ i anionu I_3^- . Azotki tych pierwiastków są bardzo trwałymi związkami o strukturze wurcytu. Dodatkowo azotek boru, izoelektronowy z diamentem wykazuje podobne do niego właściwości chociaż ulega hydrolizie. Glin, gal i ind tworzą z fosforem, arsenem, antymonem i bizmutem ciała stałe o właściwościach półprzewodnikowych.

Cieęższe pierwiastki grupy 14 preferują +2 stopień utlenienia, na którym elektrony z orbitali s nie uczestniczą w tworzeniu wiązań. Węgiel i krzem na +2 stopniu utlenienia występują w produktach pośrednich wielu reakcji chemicznych, jednak związki te są reaktywne. Węgiel, w odróżnieniu od krzemu, tworzy wiązania podwójne i potrójne z pierwiastkami drugiego okresu, i oczywiście układy łańcuchowe C–C. Fakt ten tłumaczy się silnym nakładaniem orbitali $p_\pi - p_\pi$ węgla i pierwiastków drugiego okresu. Natomiast silne, pojedyncze wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami węgla mają związek z budową elektronową atomu, w którym liczby orbitali i elektronów walencyjnych są sobie równe. W przypadku krzemu wiązanie Si–Si jest słabsze tylko o około 130 kJ/mol w porównaniu z wiązaniem C–C w diamentcie, jednak wiązanie Si–H jest słabsze o $\frac{1}{4}$ od energii wiązania w cząsteczce wodoru, a dodatkowo kinetyka rozkładu wiązania krzem–wodór jest szybka.

Węgiel prawie zawsze wykazuje liczbę koordynacyjną równą 4, lub mniejszą, w związkach chemicznych. Natomiast cieęższe pierwiastki grupy 14 wraz z rosnącą liczbą atomową posiadają wyższe liczby koordynacyjne. Z tego względu związki tych pierwiastków na +4 stopniu utlenienia o liczbie koordynacyjnej 4 mają charakter kwasów Lewisa. Chlorek

cyny(II) ma cztery orbitale walencyjne, na których znajduje się sześć elektronów należy więc oczekiwać, że przyłączy on parę elektronową (czyli będzie zachowywał się jak kwas Lewisa). Utworzony anion postaci SnCl_3^- posiadający wolną parę elektronową będzie zasadą Lewisa, i rzeczywiście znane są związki typu metal- SnCl_3 .



Istotną różnicą pomiędzy węglem a cięższymi pierwiastkami grupy 14 jest kwasowość tetraedrycznych związków tych pierwiastków oraz różnice w sile wiązań pojedynczych Si-O, Si-F w porównaniu z mocą wiązań węgiel-tlen i węgiel-fluor. Wyjaśnienie tych zjawisk oparto na obecności pustych, wysokoenergetycznych, orbitali d pierwiastków cięższych, które mogą akceptować ładunek od zasad Lewisa, lub też z obsadzonych orbitali π ligandów. W ten sposób związki o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym będą stabilizowane przez przekazanie ładunku na orbitale s , p , $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} . Tlenki i fluorki będą miały podwyższoną moc wiązania związaną ze zwiększeniem rzędu wiązania wynikającego z przekazania ładunku na orbital d z obsadzonych orbitali p_π tlenu czy fluoru. Wiązania takie nazwano $p_\pi-d_\pi$. W przypadku cięższych chlorowców czy tlenowców nakładanie orbitali p_π jest mniejsze i efekt ten nie jest tak wyraźny.

Chociaż dostępność orbitali d może stanowić podstawę do wyjaśnienia różnic pomiędzy węglem a pozostałymi pierwiastkami grupy 14 to jednak nie jest to aż tak oczywiste. Orbitale d mają znacznie wyższe energie niż obsadzone orbitale p , a dodatkowo ich udział energetyczny jest bardziej korzystny w przypadku pierwiastków grupy 15, gdyż większe obsadzenie orbitali p powoduje zwiększenie ekranowania orbitali d . Co więcej w związkach z bardziej elektroujemnymi pierwiastkami dodatni ładunek jonu centralnego powoduje obniżenie energii orbitali d . Z drugiej strony płaska struktura cząsteczki $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ przemawia za udziałem orbitali d w wiązaniu krzem-azot. Analogiczny związek fosforu ma budowę piramidalną, co jest wynikiem słabego nakładania orbitalu $3p_z$ fosforu z orbitalami d krzemu. Z drugiej strony brak jest przekonujących dowodów na to, że orbitale d wykazują w tych związkach odpowiednio duże powinowactwo elektronowe. Z tego względu oddziaływanie $p_\pi-d_\pi$ należy traktować jako pewien model, który na dobrą sprawę nie

ma uzasadnienia eksperymentalnego. W stanie stałym pierwiastki grupy 14 wykazują bardzo podobne właściwości, poza ołowiem, który nie przyjmuje w stanie pierwiastkowym struktury diamentu.

Pierwiastki grupy 15, o konfiguracji powłoki walencyjnej s^2p^3 często występują na +3 stopniu utlenienia w związkach chemicznych, co sugeruje, że elektrony s nie uczestniczą w wiązaniach. Jednak budowa geometryczna związków azotu i fosforu wskazuje, że następuje przynajmniej częściowa hybrydyzacja orbitali s i p , gdyż kąty pomiędzy wiązaniami są większe od 90° , czyli wartości oczekiwanej dla wiązań tworzonych jedynie przy udziale orbitali p . Związki na +3 stopniu utlenienia, o piramidalnej geometrii wielościanu koordynacyjnego mają charakter zasad Lewisa (amoniak, fosfiny). Azot, jak należy się tego spodziewać, wykazuje tendencję do tworzenia wiązań podwójnych z innymi pierwiastkami drugiego okresu. Wiązania pojedyncze z pierwiastkami mającymi obsadzone orbitale p_π są słabe prawdopodobnie w wyniku odpychania elektronów w układzie $p_\pi - p_\pi$. Cięższe pierwiastki tej grupy tworzą związki z wiązaniami pojedynczymi o większej mocy, co jest prawdopodobnie związanie z oddziaływaniem $p_\pi - d_\pi$ zwłaszcza dla pierwiastków trzeciego i następnych okresów, które wzmacnia wiązanie pojedyncze. Fosfor na +5 stopniu utlenienia tworzy silne, podwójne wiązania z tlenem $P=O$. Długość tego wiązania jest krótsza niż analogicznego wiązania azot–tlen w tlenkach amin, co w połączeniu z jego niewielką polarnością świadczy o pewnego rodzaju oddziaływaniu zwrotnym od tlenu do fosforu w układzie $P=O$. Fosfor tworzy z tlenem również układy łańcuchowe $-P-O-P-O-$. Hydroliza takich wiązań w trifosforanie adenozyiny stanowi źródło energii w układach biologicznych. Wszystkie pierwiastki grupy 15 tworzą związki na +5 stopniu utlenienia, chociaż ten stopień utlenienia w przypadku azotu występuje jedynie wtedy gdy jest on połączony bezpośrednio z tlenem. Z termodynamicznego punktu widzenia azotany(V) są silnymi utleniaczami, jednak wykazują dużą trwałość kinetyczną. Podobnie związki fosforu(V) są trwałe kinetycznie. Natomiast przechodząc w dół grupy trwałość tych połączeń maleje i bizmutany(V) są silnymi utleniaczami. Wiele związków tych pierwiastków na +3 stopniu utlenienia jest silnymi reduktorami, a pięciokoordynacyjne związki cięższych pierwiastków tej grupy są silnymi kwasami Lewisa. Najsilniejszym znanym kwasem Lewisa jest SbF_5 . Pierwiastki od fosforu do bizmutu w połączeniach z pierwiastkami o podobnej elektroujemności tworzą układy łańcuchowe lub pierścieniowe. Fosfor i azot tworzą szereg związków o cyklicznym układzie jak w przypadku fosfazenów.

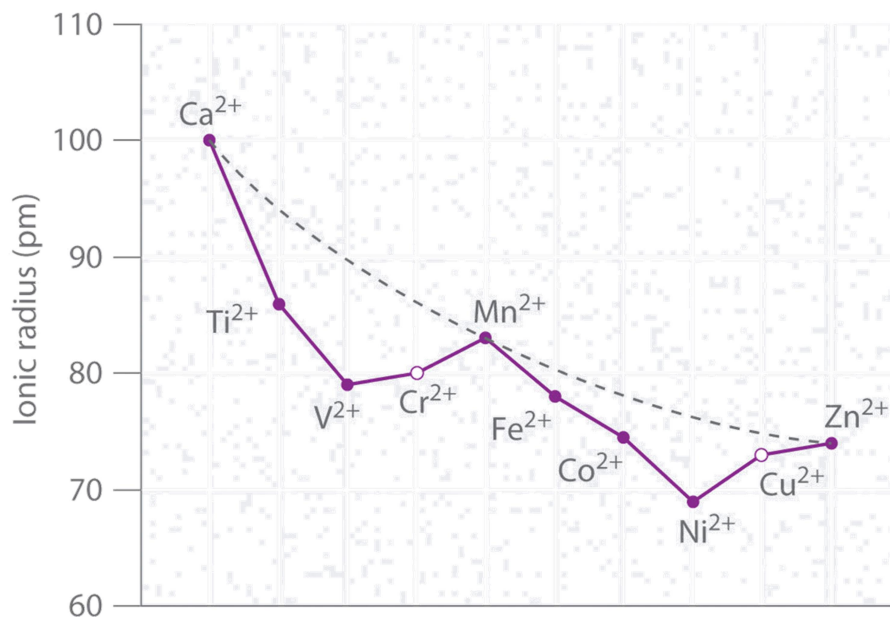
Energia orbitali p pierwiastków grupy 16, czyli tlenowców, jest już na tyle duża, że można oczekiwać występowania anionów. Jednak przyłączenie dwóch elektronów na orbitale p jest związane ze wzrostem energii odpychania i dlatego aniony są stabilizowane jedynie w sieciach jonowych. W roztworach wodnych aniony hydrolizują tworząc albo jony HX^- lub cząsteczki H_2X . Energia wiązania w cząsteczkach H_2X , zmniejsza się przy przechodzeniu w dół grupy. Energia wiązania siarki z pierwiastkami będącymi ewentualnymi donorami π , jak halogeny, jest większa niż energia wiązania tlenu z tymi pierwiastkami. Może być to związane z oddziaływaniami typu $p_{\pi}-d_{\pi}$. Pierwiastki tej grupy wykazują, poza tlenem, stopnie utlenienia od -2 , przez $+2$, $+4$ do $+6$. Tlen występuje tylko na -2 stopniu utlenienia, chociaż formalnie w związkach, w których występuje wiązanie O–O, atom tlenu może być traktowany jako posiadający inny stopień utlenienia. Trwałość związków tych pierwiastków na najwyższym, $+6$ stopniu utlenienia maleje wraz z przechodzeniem w dół grupy. Ponieważ na niższych stopniach utlenienia pierwiastki te posiadają wolne pary elektronowe mogą być traktowane jako zasady Lewisa. Jednak ze względu na to, że pary elektronowe są silnie związane to pierwiastki te wykazują słabe właściwości donorowe. Tlen tworzy silne wiązania kowalencyjne z mniej elektroujemnymi pierwiastkami. Natomiast z atomami chlorowców wiązania tlen–halogen są słabe, co wynika ze znacznego odpychania elektronów $p_{\pi}-p_{\pi}$. Mała moc wiązania tlen–tlen przejawia się w dużej reaktywności nad- oraz ponadtlenków. Cząsteczka O_2 w stanie podstawowym jest paramagnetyczne, a dwa niesparowane elektrony zajmują antywiązące orbitale π^* . Jon tlenkowy ma zdolność stabilizacji wysokich stopni utlenienia metali, co można tłumaczyć, na gruncie modelu jonowego, małym rozmiarem i dużym ładunkiem jonu tlenkowego, lub też w oparciu o teorię orbitali cząsteczkowych donorowymi (σ i π) właściwościami tego jonu.

W roztworach siarka tworzy najtrwalsze związki na $+6$ stopniu utlenienia, a związki cięższych pierwiastków tej grupy na najwyższym możliwym stopniu utlenienia wykazują właściwości utleniające. Cięższe pierwiastki w połączeniu z pierwiastkami o podobnej elektroujemności tworzą łańcuchy lub pierścienie. Przykładowo siarka elementarna w odmianie rombowej występuje w postaci pierścieni S_8 , które w wyższych temperaturach przechodzą w formę cząsteczek S_2 . Podobnie selen tworzy ośmioczłonowe pierścienie jednak trwalsza jest odmiana zbudowana z długich łańcuchów. Z silnie elektrododatnimi pierwiastkami siarka, selen i tellur tworzą sole jonowe, które w roztworach wodnych ulegają hydrolizie.

Powłoka walencyjna fluorowców zawiera siedem elektronów, charakteryzują się one znacznymi wartościami powinowactw elektronowych. Aniony halogenkowe są zasadami Lewisa, chociaż znaczne powinowactwo jonu fluorkowego do protonu powoduje, że jest on słabą zasadą. Pierwiastki tej grupy występują w postaci cząsteczek dwuatomowych, których energie wiązań są na tyle niskie, że wszystkie pierwiastki tej grupy są reaktywne tak z termodynamicznego jak i kinetycznego punktu widzenia. Wiązanie F–F jest słabsze niż Cl–Cl, co tłumaczy się znacznym oddziaływaniem $p_{\pi}-p_{\pi}$ w cząsteczce F_2 . Fluor jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem, co tłumaczy się na gruncie modelu jonowego łatwością tworzenia jonu F^- i jego małym promieniem co powoduje, że energia sieci ma znaczną wartość równoważącą energię jonizacji. W oparciu o teorię orbitali cząsteczkowych właściwości fluoru wynikają ze znacznych zdolności donorowych tego pierwiastka. Pozostałe fluorowce, od chloru do jodu, tworzą związki na dodatnich stopniach utlenienia, z których ważnymi są kwasy tlenowe. Na +1 stopniu utlenienia kwasy typu HOX tworzą jedynie chlor i brom, i są one termodynamicznie nietrwałe ulegając reakcji dysproporcjonowania do X^- i XO_3^- . Aniony kwasów na +5 stopniu utlenienia są trwałe, i są silnymi utleniaczami.

Pierwiastki d-elektronowe

Zmiany właściwości chemicznych metali przejściowych są mniej wyraźne niż w przypadku pierwiastków p-elektronowych. Rozpatrując zmiany promieni jonowych pierwiastków trzeciego okresu zauważamy, że zmniejszają się one do V^{2+} , następnie zwiększają do Mn^{2+} , a następnie zmniejszają do Ni^{2+} i lekko zwiększają do Zn^{2+} .



Takie zmiany są bezpośrednio związane ze strukturą elektronową soli tych pierwiastków. Wzrost ładunku jądra i słabe wzajemne ekranowanie orbitali $3d$ powoduje, że promienie jonowe zmniejszają się w miarę przesuwania się wzdłuż okresu. Gdy jednak kolejny elektron zajmuje antywiązący poziom e_g^* następuje wzrost odpychania elektronów, co powoduje zwiększenie promienia jonowego. Kolejne elektrony ulegające sparowaniu na poziomie t_{2g} powodują zmniejszenie promienia jonowego. Wszystkie kationy metali są kwasami Lewisa, co szczególnie zaznacza się w przypadku związków tych pierwiastków o małych liczbach koordynacyjnych. Aniony tlenkowe tych pierwiastków są trwałe w roztworach zasadowych, ale polimeryzują po zakwaszeniu, tworząc skomplikowane układy polimeryczne, w których oktaedry są połączone ze sobą atomami tlenu. Do rzadkich przypadków należy zachowanie jonów metali przejściowych jak zasad Lewisa. Spotykane jest to w przypadku związków irydu(II) o kwadratowej geometrii sfery koordynacyjnej.

Pierwiastki f -elektronowe

Lantanowce tworzą twarde kationy z klasy a według Ahrlanda. Różnice pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami wynikają ze zmniejszania się promieni atomowych w miarę zapełniania elektronami powłoki $4f$. Lantan posiada puste, nie biorące udziału w wiązaniach chemicznych orbitale $4f$, a cer ściśle związany niewiązący poziom $4f$. Odpychanie elektronów na podpowłoce $4f$ jest duże i przejawia się nieciągłością w konfiguracji stanu podstawowego gadolinu, którego powłoka walencyjna ma konfigurację $4f^7 5d^1 6s^2$.

Typowym stopniem utlenienia lantanowców jest $+3$, ponieważ utrata jednego z elektronów z powłoki f powoduje na tyle duży wzrost energii sieci krystalicznej, że jony na $+2$ stopniu utlenienia mają silnie redukujące właściwości. Bardzo małe wartości energii rozszczepienia w polu ligandów świadczą o niewiązącym charakterze orbitali $4f$. Jony lantanowców mają duże rozmiary i pomimo znacznego ładunku (formalnie $+3$) nie wywierają silnego wpływu polaryzacyjnego na ligandy, zachowując się jak twarde kwasy Lewisa. Akwajony ulegają hydrolizie, a podwyższanie pH prowadzi do wytrącania uwodnionych wodorotlenków tych pierwiastków. Liczby koordynacyjne jonów lantanowców są duże, a związki o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym należą do rzadkości.

Struktury elektronowe jonów aktynowców są skomplikowane. W stanie podstawowym orbitale $5f$, $6d$ i $7s$ mają zbliżone energie, a konfiguracja $5f^n 7s^2$ występuje dopiero w przypadku plutonu. Dla lżejszych pierwiastków z tego szeregu podpowłoka $6d$ jest częściowo obsadzona elektronami. Generalnie orbitale $5f$ są mocniej związane niż ma to

miejsce w przypadku orbitali $4f$ lantanowców, jednocześnie oddziaływanie orbitali $5f$ aktynowców z ligandami jest większe niż orbitali $4f$ lantanowców. Ze względu na budowę elektronową atomów aktynowców wykazują one większe zróżnicowanie stopni utlenienia niż lantanowce. Początkowe pierwiastki szeregu mają tendencję do tworzenia jonów na +4, +5 i +6 stopniu utlenienia czyli wykorzystywania wszystkich elektronów walencyjnych. Przykładowo jon Th^{3+} jest nietrwały, a związki toru, protaktynu i uranu są trwałe na wyższych stopniach utlenienia. Znane są związki neptunu(VII) i plutonu(VII), ale już ameryk tworzy najtrwalsze związki chemiczne na +3 stopniu utlenienia. Ameryk i dalsze pierwiastki szeregu aktynowców tworzą trwałe związki na +2 stopniu utlenienia, gdyż konfiguracja takiego jonu – $5f^7$ – jest energetycznie korzystna. Generalnie aktynowce tworzą trwałe związki na stopniach utlenienia do +6 w szeregu do uranu, i +3 od ameryku do nobla. Elektrony na orbitalach $5f$ w przypadku neptunu, plutonu i ameryku są niewiążące, ale w jonie UO_2^{2+} nie ma elektronów niewiążących. Związki aktynowców w roztworach wodnych ulegają całkowitej hydrolizie o odczynie kwaśnym.

Chemia pierwiastków i ich związków

Omówienie właściwości pierwiastków i ich związków chemicznych w dalszej części zostało przedstawione w oparciu o grupy układu okresowego, a w przypadku metali przejściowych o okresy. Początkowy fragment zawiera omówienie zagadnień związanych ze zmianami właściwości pierwiastków w okresach.

Pierwiastki pierwszego okresu

Wodór i hel

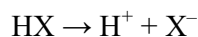
Chemia wodoru jest związana z trzema procesami elektronowymi:

1. *Utrata elektronu walencyjnego* $1s$. W wyniku tego powstaje proton H^+ . Ze względu na swe małe rozmiary, $r \sim 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm (w porównaniu z rozmiarami atomu, $r \sim 10^{-8}$ cm) i mały ładunek proton wykazuje szczególną zdolność deformowania chmur elektronowych otaczających inne atomy. Proton nigdy nie występuje samodzielnie, jeżeli pominąć gazowe wiązki jonowe, jest stale związany z innymi atomami lub cząsteczkami. Chociaż jonowi wodorowemu przypisuje się zwykle wzór H^+ , w rzeczywistości występuje jako H_3O^+ lub $H(H_2O)_n^+$.

2. *Przylączenie elektronu*. Atom może przylączać elektron, tworząc jon wodorkowy, H^- , mający strukturę elektronową helu, $1s^2$. Jon ten występuje tylko w krystalicznych wodorkach metali najbardziej elektrododatnich, np. NaH, CaH_2 .

3. *Utworzenie wiązania dwuelektronowego*. Nietale, a nawet wiele metali może tworzyć z wodorem wiązania kowalencyjne.

Chemia substancji zawierających wodór jest uwarunkowana w znacznym stopniu rodzajem innych pierwiastków lub grup zawartych w związku. Stopień dysocjacji związków wodoru, zachowujących się jak kwasy w rozpuszczalnikach polarnych zgodnie z ogólnym równaniem reakcji:



zależy w szczególności od charakteru X. Istotne znaczenie ma również struktura elektronowa i liczba koordynacyjna całej cząsteczki. Rozważmy BH_3 , CH_4 , NH_3 , OH_2 i FH. Pierwszy z tych związków działa jak kwas Lewisa i ulega natychmiast dimeryzacji do B_2H_6 ; CH_4 jest niereaktywny i obojętny; NH_3 ma wolną parę elektronową i jest zasadą Lewisa; H_2O ma dwie

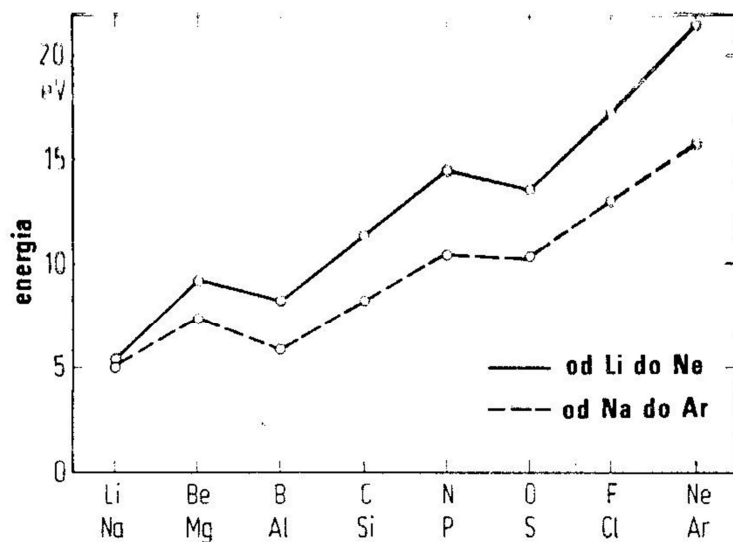
wolne pary elektronowe i działa jak zasada lub bardzo słaby kwas; HF, gaz, jest znacznie mocniejszym, chociaż ciągle słabym kwasem w roztworze wodnym.

Wszystkie wiązania H–X mają pewien charakter polarny, przy czym możliwe są cząsteczki dipolowe $H^{\delta+} - X^{\delta-}$ lub $H^{\delta-} - X^{\delta+}$. Jako wodorki określa się zwykle te związki, w których ujemny koniec dipola znajduje się na wodorze, np. w SiH_4 , $Si^{\delta+} - H^{\delta-}$. Chociaż H–Cl jest mocnym kwasem w roztworze wodnym, to w fazie gazowej jest wodorkiem o charakterze kowalencyjnym.

Hel i helowce mają zamkniętą powłokę ns^2np^6 . Małe rozmiary atomu He warunkują pewne wyjątkowe właściwości fizyczne ciekłego helu. Właściwości fizyczne innych helowców zmieniają się wraz z rozmiarami ich atomów. Chociaż wartości pierwszych energii jonizacji helowców są duże, co jest zgodne z ich biernością chemiczną, wartości tych energii zmniejszają się, gdy wzrastają rozmiary atomu. Zdolność do wchodzenia w reakcje chemiczne z innymi atomami powinna wzrastać, gdy maleje potencjał jonizacji i energia wzbudzenia do stanów z niesparowanymi elektronami, tj. $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n+1)s^1$. Pewną aktywność chemiczną wykazuje dopiero krypton. Znacznie większa jest reaktywność ksenonu; znanych jest wiele jego związków z O i F. Radon jest prawdopodobnie bardziej reaktywny niż inne helowce, ponieważ jednak okres połowicznego rozpadu najbardziej długożyjącego izotopu ^{222}M wynosi tylko 3,825 dnia, możliwe są jedynie ograniczone badania.

Pierwiastki drugiego okresu

Trzeci pierwiastek lit, Li, $Z = 3$, ma konfigurację elektronową $1s^22s^1$. Ze wzrostem Z elektrony obsadzają poziomy $2s$ i $2p$, dopóki nie zostanie osiągnięta konfiguracja elektronowa $1s^22s^22p^6$ neonu. Chociaż pierwiastki te mają wiele cech wspólnych z cięższymi pierwiastkami swych grup, czego można oczekiwać ze względu na podobieństwo zewnętrznych powłok elektronowych odpowiednich atomów w stanie gazowym, wykazują jednak wiele indywidualnych właściwości. O_2 i N_2 tworzą cząsteczki dwuatomowe, natomiast pierwiastki leżące poniżej w odpowiednich grupach, S i P, tworzą cząsteczki wieloatomowe lub łańcuchy. Wskutek wzrostu ładunku jądra i odpowiednich zmian struktury elektronowej występują zmiany właściwości fizycznych i chemicznych.



Zmiany pierwszych entalpii jonizacji pierwiastków pierwszego i drugiego okresu.

Mała entalpia jonizacji litu oznacza łatwość utraty elektronu i utworzenia jonu Li^+ , co następuje zarówno w fazie stałej, jak i w roztworze. Jest to zgodne z dużą reaktywnością litu w stosunku do tlenu, azotu i wielu innych pierwiastków. W przypadku berylu pierwsza, ($899 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), a zwłaszcza druga ($1757 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entalpia jonizacji jest tak duża, że całkowita utrata obydwu elektronów i utworzenie Be^{2+} nie następuje nawet w związkach z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami, na przykład w BeF_2 wiązania Be-F mają charakter w znacznym stopniu kowalencyjny. W roztworze wodnym jon $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ jest bardzo silnie uwodniony i ulega dość łatwo hydrolizie.

Duże entalpie jonizacji kolejnych pierwiastków wskazują, że nie utworzą one w żadnych warunkach prostych kationów. Należy zauważyć, że wartości entalpii jonizacji B, C i N wzrastają regularnie, są jednak niższe od wartości, których należałoby oczekiwać, stosując ekstrapolację opartą na wartościach dla Li i Be. Wiąże się to z faktem, że elektrony p mają mniejszą zdolność przenikania niż elektrony s są więc ekranowane przez elektrony podpowłoki s i można je łatwiej usunąć. Inna nieciągłość występuje między N a O. Przyczyną jest to, że w atomie N powłoka $2p$ jest wypełniona w połowie. Kolejne elektrony dodawane do O, F i Ne zajmują więc orbitale p które są już obsadzone. W związku z tym są częściowo odpychane przez elektrony p już obecne na tych samych orbitalach, a zatem są słabiej związane. Entalpie przyłączania elektronów stają się coraz bardziej ujemne przy przechodzeniu od Li do F, i w tym samym kierunku wzrasta elektroujemność pierwiastków.

Nie istnieje chemia jonów boru związana z kationami typu B^{3+} . Bor tworzy wiązania kowalencyjne we wszystkich swoich związkach.

Tworzenie anionów pojawia się po raz pierwszy dla węgla, który tworzy C_2^{2-} i niektóre inne jony wieloatomowe, chociaż istnienie C^{4-} jest niepewne. Jony N^{3-} są trwałe w azotkach pierwiastków silnie elektrododatnich. Jony tlenkowy (O^{2-}) i fluorkowy (F^-) występują często w substancjach stałych, lecz jony O^{2-} nie mogą istnieć w roztworze wodnym. Węgiel jest prawdziwym niemetalem tworzącym pojedyncze, podwójne i potrójne wiązania z węglem, azotem, tlenem i kilkoma innymi pierwiastkami. Właściwością, która odróżnia węgiel od innych pierwiastków jest jego wyjątkowa zdolność tworzenia łańcuchów wiązań węgiel-węgiel w związkach. Azot w stanie gazowym, N_2 , jest stosunkowo mało reaktywny ze względu na dużą trwałość wiązania $N\equiv N$ i jego strukturę elektronową. Związki azotu są kowalencyjne i zawierają zwykle trzy pojedyncze wiązania, chociaż mogą występować także wiązania wielokrotne, np. $C\equiv N$. Z pierwiastkami elektrododatnimi azot może tworzyć jonowe azotki zawierające N^{3-} . Dwuatomowa cząsteczka tlenu zawiera dwa niesparowane elektrony, jest on więc bardzo reaktywny. Istnieje wiele kowalencyjnych związków tlenu, np. CO , SO_3 itp. Jony tlenkowe O^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} występują w substancjach krystalicznych. Jony wodorotlenkowe, OH^- , występują zarówno w substancjach stałych, jak i roztworach, chociaż w rozpuszczalnikach hydroksylowych jon OH^- jest niewątpliwie hydratowany w wyniku tworzenia wiązań wodorowych. Fluor jest niezwykle reaktywny głównie dzięki małej energii wiązania w F_2 . Jest to częściowo spowodowane odpychaniem się niewiążących elektronów. Dobrze znane są związki jonowe zawierające jony F^- i związki kowalencyjne zawierające wiązania $X-F$. Ze względu na dużą elektroujemność fluoru takie kowalencyjne wiązania są na ogół dość polarne.

Pierwiastki trzeciego okresu

Do pierwiastków trzeciego okresu należą: Na, Mg, Al, S i, P, Cl i Ar. Chociaż pierwiastki te mają podobne struktury elektronowe jak odpowiednie pierwiastki drugiego okresu, wykazują jednak dość odmienne właściwości chemiczne. W szczególności Si, P, S i Cl różnią się znacznie pod względem chemicznym od odpowiednich pierwiastków drugiego okresu. Pierwiastki trzeciego okresu stanowią lepsze źródło informacji o chemii cięższych pierwiastków odpowiednich grup niż rozpoczynające te grupy pierwiastki drugiego okresu. Dotyczy to zwłaszcza pierwiastków niemetalicznych. Przyczyny tego są następujące:

1. Nie jest ogólnie korzystne tworzenie wielokrotnych wiązań $p\pi$ - $p\pi$, takich jak Si=Si, Si=O lub P=P. Zbliżając się do siebie na odległość zapewniającą dobre nakładanie się orbitali atomowych $p\pi$, cięższe atomy napotykałyby bowiem znaczne siły odpychające uwarunkowane nakładaniem się wypełnionych powłok wewnętrznych tych atomów, powłoka wewnętrzna pierwiastków drugiego okresu (powłoka $1s^2$) nie powoduje tego odpychania. Pierwiastki trzeciego okresu różnią się znacznie właściwościami od pierwiastków drugiego okresu. Przykładem jest obszerna chemia związana z tworzeniem przez węgiel wiązań wielokrotnych, np. C=C, C $\equiv$ C, C=O, C=N itp. Krzem ma słabszą tendencję do tworzenia wiązań wielokrotnych tego typu. Otrzymano wprowadzić i zbadano związki zawierające podwójne wiązania Si=Si, Si=P i P=P, związki te jednak są trwałe tylko wówczas, gdy zawierają bardzo duże podstawniki, które zapewniają trwałość kinetyczną podwójnych wiązań. Warto zauważyć, że podczas gdy CO₂ jest gazem, SiO₂ jest polimeryczną substancją krystaliczną.

2. Chociaż w pewnych typach związków P, S i Cl, np. Cl₃PO, Cl₂SO, SO₂, ClO₄, ClO₂ itp., występują wiązania wielokrotne, zupełnie odmienny jest mechanizm ich powstawania, w którym uczestniczą orbitale d . Nisko położone orbitale $3d$ mogą być wykorzystane do tworzenia nie tylko wiązań wielokrotnych $p\pi$ - $d\pi$, lecz również dodatkowego wiązania σ lub π . Możliwość wykorzystania orbitali $3d$ umożliwia więc wzbudzenie do stanów walencyjnych prowadzących do utworzenia pięciu lub sześciu wiązań. Istnieją zatem takie związki, jak PCl₅ lub SF₆, a krzem może tworzyć cząsteczki pięcio- i sześciokoordynacyjne, np. SiF₆²⁻. Chociaż występuje pewna analogia między chemią krzemu a chemią węgla dotycząca np. związków zawierających pojedyncze wiązania, to jednak reakcje i mechanizmy spotykane w chemii krzemu są często zupełnie odmienne. Przykładem może tu być bierność CCl₄ w stosunku do wody, pod której działaniem SiCl₄ ulega natychmiast hydrolizie.

Różnice występują nawet między poszczególnymi pierwiastkami kationotwórczymi i anionotwórczymi. Beryl np. tworzy tylko kationy [Be(H₂O)₄]²⁺, natomiast jon magnezowy występuje w postaci [Mg(H₂O)₆]²⁺; istnieją także istotne różnice między właściwościami chemicznymi Li i Na. Glin jest metalem elektrododatnim całkowicie odmiennym od boru, chociaż między niektórymi związkami kowalencyjnymi tych pierwiastków występuje pewne podobieństwo. Wiązanie Cl-Cl jest silniejsze od wiązania F-F, chlor jest więc znacznie mniej reaktywny. Ponadto stałe chlorki różnią się znacznie strukturą od odpowiednich fluorków. Chlorki jonowe są znacznie bardziej zbliżone strukturalnie do siarczków.

Pierwiastki przejściowe

Pierwiastki przejściowe mają pewne wspólne właściwości:

1. Wszystkie są metalami.
2. Praktycznie wszystkie stanowią twarde, wytrzymałe, trudno topliwe i wysokoprężne metale, dobrze przewodzące ciepło i elektryczność.
3. Tworzą stopy ze sobą i z innymi metalami.
4. Liczne metale przejściowe są dostatecznie elektrododatnie by rozpuszczać się w kwasach mineralnych; nieliczne są „szlachetne”, tj. mają tak wysokie potencjały elektrodowe, że nie ulegają działaniu prostych kwasów.
5. Z bardzo nielicznymi wyjątkami wykazują zmienną wartościowość oraz tworzą barwne jony i związki na jednym, a nawet wszystkich stopniach utlenienia.
6. Ze względu na częściowo wypełnione powłoki elektronowe przynajmniej niektóre związki metali przejściowych są paramagnetyczne.

Pierwiastki przejściowe dzieli się na trzy główne grupy: pierwiastki bloku d oraz lantanowce i aktynowce. Blok d obejmuje pierwiastki o częściowo wypełnionej podpowłoczce d . Najlżejszym pierwiastkiem bloku d jest skand, mający konfigurację elektronową powłoki walencyjnej $4s^2 3d^1$. Osiem kolejnych pierwiastków przejściowych czwartego okresu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu ma częściowo wypełnioną podpowłokę $3d$, albo w stanie podstawowym wolnego atomu (wszystkie z wyjątkiem Cu), albo w jednym lub kilku swych chemicznie ważnych jonach (wszystkie z wyjątkiem Sc). Cynk ma konfigurację elektronową $3d^{10} 4s^2$; pierwiastek ten nie tworzy żadnego związku, w którym jest zjonizowana podpowłoka $3d$. Następnym pierwiastkiem przejściowym jest itr, mający w stanie podstawowym zewnętrzną konfigurację elektronową $5s^2 4d^1$. Kolejne osiem pierwiastków: Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd i Ag ma częściowo wypełnione powłoki $4d$, albo w stanie wolnym (wszystkie z wyjątkiem Ag), albo w jednym lub kilku swych chemicznie ważnych jonach (wszystkie z wyjątkiem Y). Ta grupa dziewięciu pierwiastków przejściowych należy do piątego okresu.

Lantan ma w stanie podstawowym zewnętrzną konfigurację elektronową $6s^2 5d^1$. Gdyby obserwowana już dwukrotnie prawidłowość została zachowana, to 8 kolejnych pierwiastków zawierałoby rozszerzone, lecz niekompletne zespoły elektronów $5d$. Tak się jednak nie dzieje. Podpowłoka $4f$ staje się obecnie nieco mniej stabilna niż podpowłoka $5d$ i w 14 kolejnych pierwiastkach elektrony obsadzają podpowłokę $4f$, która zostaje wypełniona w luteciu. Lutet ma więc zewnętrzną konfigurację elektronową $4f^{14} 5d^1 6s^2$. Ponieważ zarówno La, jak Lu mają częściowo wypełnione podpowłoki d i nie zawierają żadnych innych

częściowo zapełnionych podpowłok, można by uznać La i Lu za pierwiastki bloku d . Ze względów chemicznych nie byłoby to jednak słuszne, gdyż wszystkie 15 pierwiastków od La ($Z = 57$) do Lu ($Z = 71$) wykazuje bardzo podobne właściwości chemiczne i fizyczne, przy czym właściwości lantanu są w pewnym sensie prototypowe; pierwiastki te nazywa się zatem lantanowcami.

Ekranowanie jednego elektronu f przez inny elektron f jest bardzo słabe ze względu na kształty orbitali f . Wraz ze wzrostem liczby atomowej i ładunku jądra efektywny ładunek jądra działający na każdy elektron $4f$ wzrasta. Powoduje to zmniejszanie się promieni atomów i jonów w kierunku od La do Lu. Zjawisko to nosi nazwę kontrakcji lantanowców. Wywiera ona znaczny wpływ na promienie dalszych pierwiastków, które są mniejsze, niż wynikałoby to ze wzrostu ich masy. Tak więc promienie jonów Zr^{4+} i Hf^{4+} , którym odpowiadają liczby atomowe 40 i 72, są prawie identyczne. Szereg przejściowy w szóstym okresie rozpoczyna się od hafnu, który ma w stanie podstawowym konfigurację elektronową $5d^2 6s^2$ i obejmuje pierwiastki: Ta, W, Re, Os, Ir, Pt i Au; wszystkie one mają częściowo zapełnione podpowłoki $5d$ na jednym lub kilku chemicznie ważnych stopniach utlenienia, a także (z wyjątkiem Au) w stanie wolnym. Dalej przechodzimy od rtęci, która następuje po złocie, poprzez gaz szlachetny radon oraz radiopierwiastki Fr i Ra, do Ac, który ma zewnętrzną konfigurację elektronową $6d^1 7s^2$. Można by tu oczekiwać, że podobnie jak w przypadku lantanowców elektrony będą w kolejnych pierwiastkach obsadzać orbitale $5f$, powstanie więc szereg 15 pierwiastków analogiczny do lantanowców. Rzeczywistość nie jest jednak tak prosta. W przypadku pierwiastków następujących bezpośrednio po lantanie orbitale $4f$ stają się zdecydowanie korzystniejsze niż orbitale $5d$ dla elektronów obsadzających poziomy elektrony kolejnych pierwiastków, różnica między orbitalami $5f$ i $6d$ nie jest jednak początkowo tak duża. Tak więc w przypadku pierwiastków następujących bezpośrednio po aktynie, i ich jonów, elektrony mogą obsadzać orbital $5f$, orbital $6d$ lub obydwie te orbitale. Ponieważ dalej, po dodaniu 4 lub 5 elektronów do konfiguracji Ac, orbitale $5f$ stają się definitywnie trwalsze i ponieważ, poczynając od ameryku właściwości chemiczne pierwiastków stają się dość zbliżone, przyjęło się nazywanie 15 pierwiastków rozpoczynających się od Ac aktynowcami.

Między klasami pierwiastków przejściowych występują określone różnice związane ze strukturami elektronowymi. W przypadku pierwiastków bloku d częściowo zapełnione są podpowłoki $3d$, $4d$ lub $5d$. Elektrony na tych orbitalach ulegają silnemu wpływowi otoczenia jonu, z drugiej zaś strony mogą silnie oddziaływać na to otoczenie. Tak więc wiele

właściwości jonu o częściowo zapełnionej podpowłoce d zależy w znacznym stopniu od liczby i rozmieszczenia obecnych elektronów d . W odróżnieniu od tego, orbitale $4f$ lantanowców są dość głęboko „ukryte” w atomach i jonach. Zajmujące je elektrony są dobrze ekranowane od otoczenia przez leżące nad nimi podpowłoki $6s$ i $5p$, ze względu na to oddziaływania wzajemne elektronów $4f$ i otoczenia atomu lub jonu mają stosunkowo niewielkie znaczenie chemiczne. Właśnie dlatego wszystkie lantanowce mają tak zbliżone właściwości chemiczne, chociaż obserwuje się poziomie dziwaczne i nieregularne zmiany tych właściwości w szeregu pierwiastków bloku d . Zachowanie się aktynowców jest pośrednie między właściwościami dwóch opisanych poprzednio typów, gdyż orbitale $5f$ nie są tak dobrze ekranowane jak orbitale $4f$, a równocześnie nie są tak odsłonięte jak orbitale d pierwiastków bloku d .

Pierwiastki bloku s i p

Wodór

Znamy trzy izotopy wodoru: ^1H , ^2H (deuter, czyli D) i ^3H (tryt, czyli T). Izotopy wodoru różnią się od siebie bardziej niż izotopy innych pierwiastków, co uzasadnia nadanie odrębnych nazw dwu cięższym izotopom. Właściwości chemiczne H, D i T są jednak w zasadzie identyczne; wyjątek stanowią np. szybkości i stałe równowagi reakcji. Wodór występuje normalnie w postaci cząsteczek dwuatomowych; możliwe cząsteczki to: H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT. Wodór występujący w przyrodzie zawiera 0,0156% deuteru, natomiast tryt (powstający w górnych warstwach atmosfery w reakcjach jądrowych wywoływanych przez promieniowanie kosmiczne) występuje w przyrodzie tylko w znikomych ilościach, i jest promieniotwórczy (12,4 lat). Deuter w postaci D_2O wydziela się z wody przez destylację frakcyjną lub elektrolizę; związek ten jest stosowany jako moderator w reaktorach jądrowych. D_2O wykorzystuje się również do znakowania związków deuterem.

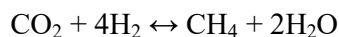
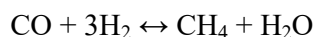
Wodór cząsteczkowy jest bezbarwnym, bezwonnym gazem (temp. wrzenia 20,28 K), praktycznie nierozpuszczalnym w wodzie. Najłatwiej można go otrzymać przez działanie rozcieńczonych kwasów na metale, np. Zn lub Fe, i przez elektrolizę wody. Na skalę przemysłową wodór otrzymuje się przez konwersję metanu lub lekkich frakcji ropy naftowej z parą wodną w temp. 750°C w obecności katalizatora. Proces jest złożony, lecz główna reakcja przebiega według równania:



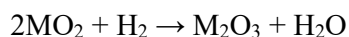
W procesie nad katalizatorami żelazowym i miedziowym, zachodzi reakcja między tlenkiem węgla a parą wodną.



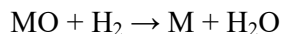
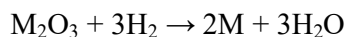
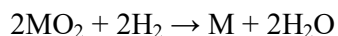
Mieszanina CO i H₂ nosi nazwę gazu syntezy, który znajduje zastosowanie jako reduktor. Stanowiący tu produkt uboczny CO₂ można usunąć przez przemycie produktów roztworem K₂CO₃. Małe ilości CO i CO₂, które pozostają (i działają jako trucizny w niektórych dalszych procesach z udziałem wodoru), przekształca się katalitycznie w metan w wyniku reakcji:



Wodór nie jest szczególnie reaktywny. Spala się w powietrzu, tworząc wodę, a w pewnych warunkach reaguje wybuchowo z tlenem i fluorowcami. W wysokich temperaturach redukuje wiele tlenków do niższych tlenków:



lub do metalu



W temperaturze wyższej od temperatury pokojowej i w obecności odpowiednich katalizatorów wodór reaguje z N₂, tworząc NH₃. Z elektrododatnimi metalami i z większością niemetalu tworzy wodorki. Wodór jest stosowany jako reduktor wielu różnych substancji nieorganicznych i organicznych, co wymaga użycia odpowiedniego katalizatora; przykładem może tu być redukcja alkenów wodorem w obecności katalizatora platynowego. Dysocjacja H₂ jest silnie endotermiczna, co tłumaczy częściowo małą reaktywność wodoru w niskich temperaturach.

Chemia wodoru

Chemię wodoru określają trzy procesy elektronowe, a mianowicie:

- 1) utrata elektronu walencyjnego z utworzeniem H⁺,
- 2) przyłączenie elektronu z utworzeniem H⁻
- 3) utworzenie pojedynczego wiązania kowalencyjnego, np. w CH₄.

Ponadto, wodór wykazuje unikalną zdolność tworzenia dodatkowych wiązań. Właściwości protonu i całkowity brak ekranowania ładunku jądra przez powłoki elektronowe warunkują

pewne formy aktywności chemicznej, występujące tylko w przypadku wodoru i charakterystyczne dla niego; są to:

- tworzenie licznych związków, często niestechiometrycznych, z pierwiastkami metalicznymi. Związki te są nazywane ogólnie wodorkami, nie można ich jednak uważać za proste wodorki solopodobne,

- tworzenie wiązań wodorowych w związkach z niedoborem (deficytem) elektronów, i kompleksach metali przejściowych,

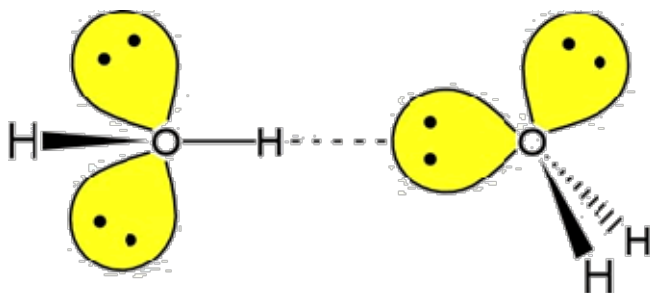
Wiązanie wodorowe ma istotne znaczenie dla zrozumienia pozostałej chemii wodoru, stanowi także jeden z najintensywniej badanych przypadków oddziaływania międzycząsteczkowego. Wiązanie to ma podstawowe znaczenie w chemii wody, roztworów wodnych, rozpuszczalników hydroksylowych i ogólnie związków zawierających grupy OH, odgrywa również decydującą rolę w układach biologicznych, warunkując np. powiązanie łańcuchów polipeptydowych w białkach i tworzenie par zasad w kwasach nukleinowych.

Wiązanie wodorowe

To słabe wiązanie chemiczne polegające głównie na elektrostatycznym oddziaływaniu pomiędzy atomem wodoru i elektroujemny atomem posiadającym wolne pary elektronowe jest fundamentalnym oddziaływaniem w organizacji organizmów żywych stanowiąc podstawę większości procesów biologicznych i biochemicznych. Wiązania wodorowe są odpowiedzialne za asocjację cząsteczek wody, tworzenie podwójnej helisy DNA, a tym samym za jej właściwości związane z przechowywaniem oraz przekazywaniem informacji genetycznych podczas replikacji, a także za drugorzędową strukturę białek i agregację enzymów.

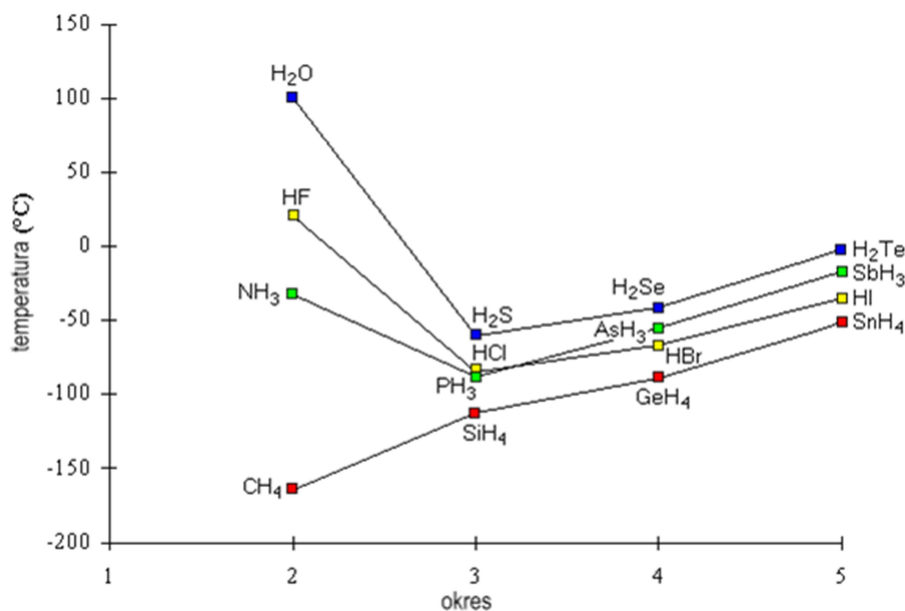
Koncepcja wiązania wodorowego pojawiła się z początkiem XX wieku ale sam termin został zdefiniowany dopiero w roku 1920 w pracy Latimera i Rodebuscha zatytułowanej „*A definitive discussion of the H bond*”. Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem bliskiego zasięgu, w którym cząsteczka kwasu Brönsteda, protonodonora $R-X-H$, oddziałuje z cząsteczką zasady $Y-R$, tak zwanym – centrum protonoakceptorowym. W wyniku tego procesu powstaje układ, w którym pozbawiony elektronu atom wodoru znajduje się w obszarze o dużej gęstości elektronowej. Aby mogło powstać wiązanie wodorowe konieczne jest, aby atomy X i Y miały małe promienie kowalencyjne oraz silnie elektroujemny charakter w porównaniu z atomem wodoru. W związku z tym protonoakceptorami są atomy posiadające wolne pary elektronowe, np.: O, S, N, chlorowce i ich jony, ale mogą być to też być grupy

atomów powiązane elektronami π , czyli wiązania wielokrotne lub układy aromatyczne. Donorami protonu w mostkach wodorowych $X-H\cdots Y$ są natomiast grupy: $-OH$, $-NH$, $-SH$, $-CH$, $-XH$ (X – atom chlorowca).

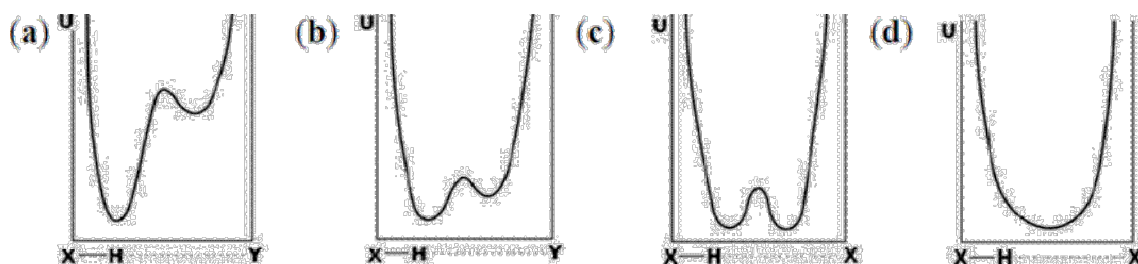


Właściwości fizykochemiczne związków polarnych takich jak: alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe czy też amidy, są w znacznej mierze wynikiem istnienia wiązań wodorowych za pomocą których cząsteczki tych związków łączą się w większe zespoły – asocjaty. Oddziaływania te wymuszają określoną orientację molekuł i prowadzą do zwiększenia sztywności takiego układu cząsteczek, w porównaniu z układami cząsteczek niezasocjowanych. Postaci tworzących się asocjatów zależą przede wszystkim od struktury cząsteczek, gdyż może występować tzw. efekt steryczny, który utrudnia zbliżenie molekuł na taką odległość, aby możliwe było utworzenie wiązania wodorowego.

Ze względu na tworzenie wiązań wodorowych HF , H_2O i NH_3 wykazują anomalnie wysokie temperatury wrzenia. Dodatkowo zdolność do tworzenia wiązań wodorowych jak również właściwości akceptorowo-donorowe związki te w stanie ciekłym są dobrymi rozpuszczalnikami jonizującymi substancje rozpuszczane.



Położenie protonu w mostku wodorowym opisują krzywe energii potencjalnej, których wykresy można przedstawić następująco:



w zależności od rodzaju atomów wchodzących w skład mostka wodorowego oraz siły tworzonego przez atomy wiązania wodorowego możemy wyróżnić dwa typy wiązań wodorowych:

– **asymetryczne wiązanie wodorowe** – z tym rodzajem wiązania wodorowego mamy do czynienia, gdy atomy X i Y tworzące mostek wodorowy ($X-H\cdots Y$) posiadają różną elektroujemność. Krzywa energii potencjalnej jest niesymetryczna i posiada dwa minima o różnej głębokości (a). Proton znajduje się w głębiej leżącym minimum, a po doprowadzeniu energii aktywacji przeskakuje do płytszego minimum. Prawdopodobieństwo takiego przejścia uzależnione jest od wysokości bariery potencjału oraz od temperatury, która decyduje o obsadzeniu poziomów oscylacyjnych w cząsteczce. Krzywa energii potencjalnej staje się coraz bardziej symetryczna (b), a bariera potencjału rozdzielająca minima coraz węższa i niższa, w wyniku zmiany siły wiązania wodorowego. Pociąga to za sobą zmianę długości omawianego wiązania. Stąd najdłuższemu wiązaniu odpowiada krzywa przedstawiona

na rysunku (a), gdzie proton znajduje się przy donorze, natomiast najkrótsze wiązanie wodorowe przedstawia krzywa zaprezentowana na rysunku (d). – **symetryczne wiązanie wodorowe** – występuje pomiędzy dwoma identycznymi atomami o tej samej elektroujemności ($X-H\cdots X$). Krzywa energii potencjalnej jest symetryczna (c) i ma dwa równoważne minima dla protonu, które są rozdzielone przez płaskie maksimum. Proton zlokalizowany jest w jednym położeniu, aczkolwiek w wyniku doprowadzenia energii może pokonać barierę potencjału i przeskoczyć do sąsiedniego minimum. Zmniejszanie się odległości międzyjądrowej powoduje wzrost siły wiązania i przejście w krzywą z pojedynczym, szerokim minimum (d).

W zależności od liczby akceptorów z jaką oddziałuje grupa protonodonorowa $X-H$ w wiązaniu wodorowym możemy wyróżnić:

- **wiązanie dwucentrowe** (liniowe), gdzie atom wodoru jest połączony z dwoma różnymi atomami tj. $X-H\cdots Y$. Tego rodzaju wiązania występują najczęściej w przypadku silnych wiązań wodorowych;

- **wiązanie trzycentrowe**, w którym atom wodoru łączy się z trzema różnymi atomami, z jednym przez wiązanie kowalencyjne, a z dwoma pozostałymi przez wiązania wodorowe, przy czym można wyróżnić tutaj wiązania dwuakceptorowe $X-H\cdots(Y_1, Y_2)$ lub dwudonorowe $(X_1-H, X_2-H)\cdots Y$. Trzycentrowe wiązania wodorowe istnieją w układach posiadających wiązania wodorowe o średniej mocy. Występują dość często w cząsteczkach węglowodanów, nukleotydów, nukleotydów oraz białek;

- **wiązanie czterocentrowe**, $X-H\cdots(Y_1, Y_2, Y_3)$, występuje niezwykle rzadko w strukturach krystalograficznych (<5%). W przypadku tego rodzaju wiązań wodorowych kąt pomiędzy atomami $X-H\cdots Y$ musi być większy niż 90° . Odległość $X-H$ jest większa niż dla wiązań trzycentrowych, stąd te wiązania są uważane czasem jako oddziaływania niewiążące.

Najczęściej stosowanym podziałem jest oparty na energii wiązania, zgodnie z którym wiązania wodorowe dzieli się na:

- średniej mocy, jeśli jego energia odpowiada energii wiązań wodorowych istniejących pomiędzy cząsteczkami wody czy też cząsteczkami węglowodorów, tj. 4-15 kcal/mol,

- silne, o mocy większej niż 15 kcal/mol,

- słabe o energii mniejszej od 4 kcal/mol.

Kolejny podział opiera się na kryterium typowości grup protonodonorowych i protonoakceptorowych. Zgodnie z tym dzieli się wiązania wodorowe na:

– **konwencjonalne** – czyli takie, w których atom wodoru związany chemicznie z atomem pierwiastka silnie elektroujemnego X (tj. O, S, N czy też halogenu) przyciąga siłami elektrostatycznymi elektrony należące do silnie elektroujemnego atomu Y. Własnością klasycznych wiązań wodorowych jest tzw. „*red shift*”, czyli przesunięcie częstości drgania walencyjnego X–H w kierunku niższych wartości, wynikające z wydłużenia i osłabienia tego wiązania.

bardzo silne	silne	słabe
$[\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}]^-$	$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$
	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$
	$\text{Hal}-\text{H}\cdots\text{O}$	$\text{S}-\text{H}\cdots\text{O}$
	woda $\cdots$ woda	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$
	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{C}$

– **niekonwencjonalne wiązania wodorowe** – termin ten odnosi się do wiązań wodorowych, które pozornie przypominają klasyczne wiązania wodorowe. Można je przedstawić formalnie jako $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, jednakże wykazują zachowanie przeciwne w stosunku do typowych wiązań wodorowych. Wiązania tego typu nie spełniają kryteriów spektroskopowych i energetycznych, gdyż cechą charakterystyczną dla tego typu wiązań wodorowych jest tzw. „*blue shift*”, czyli przesunięcie częstości drgania walencyjnego X–H w kierunku wyższych wartości, skorelowane ze skróceniem tego wiązania oraz obniżeniem intensywności pasma dla drgania walencyjnego X–H. Najczęściej wiązaniami niekonwencjonalnymi są słabe wiązania wodorowe.

bardzo silne	silne	słabe
brak	$\text{N}^+-\text{H}\cdots\pi$	$\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$
	$\text{O}-\text{H}\cdots\pi$	$\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$
	$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}-\text{B}$	$\text{O}/\text{N}-\text{H}\cdots\pi$
	$\text{X}-\text{H}\cdots\text{C}$	$\text{C}-\text{H}\cdots\pi$
		$\text{O}-\text{H}\cdots\text{M}$
		$\text{M}-\text{H}\cdots\text{O}$
		$\text{P}-\text{H}\cdots\text{O}$
		$\text{O}/\text{N}-\text{H}\cdots\text{P}$
		$\text{O}/\text{N}-\text{H}\cdots\text{Se}$
		$\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$
		$\text{Si}-\text{H}\cdots\text{O}$

Niekonwencjonalne wiązania wodorowe są odpowiedzialne za tworzenie struktur „nadcząsteczkowych”, istotnych z punktu widzenia chemii supramolekularnej. Tego typu wiązania wodorowe umożliwiają powstawanie zarówno naturalnych struktur supramolekularnych, takich jak helisa DNA, błony komórkowe czy kompleksy enzymów z

Litowce

Sód i potas występują w znacznych ilościach w litosferze (odpowiednio 2,6 i 2,4%). Istnieją złoża soli kamiennej (NaCl) i karnalitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Lit, rubid i cez są znacznie mniej rozpowszechnione i występują w nielicznych minerałach krzemianowych. Frans ma tylko bardzo nietrwałe izotopy powstające w naturalnych szeregach promieniotwórczych lub reaktorach jądrowych.

Sód i jego związki mają znaczenie praktyczne. Wodorotlenek, węglan, siarczan(VI), trójpolfosforan i krzemian sodu należą do jednych z ważniejszych substancji produkowanych przez przemysł chemiczny. Sole potasowe (zwykle siarczan(VI) potasu) są stosowane jako składniki nawozów sztucznych. Metaliczny lit jest używany w syntezie związków litoorganicznych. Kationy Na^+ i K^+ odgrywają istotną rolę w fizjologii zwierząt i roślin; w żywych komórkach występuje mechanizm umożliwiający im rozróżnianie jonów Na^+ i K^+ . Sole litu są stosowane w leczeniu pewnych zaburzeń psychicznych.

Chemia tych pierwiastków jest chemią jonów jednododatnich, co wiąże się z małymi entalpiami jonizacji oraz sferycznym kształtem i małą polaryzowalnością powstających jonów M^+ . Wysokie drugie entalpie jonizacji uniemożliwiają powstawanie jonów dwudodatnich. Mimo zasadniczo jonowego charakteru związków litowców powstające wiązania mogą mieć charakter częściowo kowalencyjny. Dwuatomowe cząsteczki pierwiastków, np. Na_2 , są kowalencyjne. W związkach koordynacyjnych i metaloorganicznych wiązania $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{N}$ i $\text{M}-\text{C}$ mają słaby charakter kowalencyjny. Tendencja do kowalencyjności jest największa w przypadku jonu z największą zdolnością polaryzującą, czyli Li^+ . Stosunek ładunek/promień, mający zbliżoną wartość dla Li^+ i Mg^{2+} , tłumaczy podobieństwo właściwości chemicznych tych pierwiastków; natomiast lit zachowuje się odmiennie niż inne pierwiastki grupy pierwszej. Inne jony jednododatnie, których promienie są zbliżone do promieni litowców, mogą wykazywać podobne właściwości chemiczne. Najważniejsze z tych jonów to:

1. Jon amonowy i podstawione jony amonowe. Sole NH_4^+ pod względem rozpuszczalności i struktury krystalicznej wykazują podobieństwo do soli K^+ .

2. Jon Tl^+ przypomina Rb^+ lub Ag^+ ; jego promień jonowy jest zbliżony do promienia Rb^+ , jest jednak bardziej polaryzowalny.

Otrzymywanie i właściwości pierwiastków

Lit i sód otrzymuje się przez elektrolizę soli stopionych lub łatwotopliwych eutektyków, np. $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. Ze względu na niskie temperatury topnienia i łatwe parowanie K, Rb i Cs ich elektrolityczne wydzielenie jest trudne; otrzymuje się je przez działanie pary

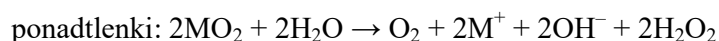
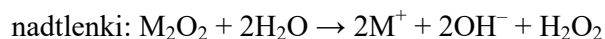
sodu na stopione chlorki. Metale oczyszcza się przez destylację. Lit, sód, potas i rubid są srebrzystymi ciałami stałymi, natomiast cez ma odcień żłocistożółty. Ponieważ atom litowca ma tylko jeden elektron walencyjny energie wiązania w gęsto ułożonych sieciach litowców są stosunkowo małe. Metale te są zatem miękkie i mają niskie temperatury topnienia. Stop Na–K, zawierający 77,2% K, topi się w temp. $-12,3^{\circ}\text{C}$. Możliwe jest spowodowanie, przez stopienie, dyspersji litu, sodu lub potasu na różnych stałych nośnikach, takich jak Na_2CO_3 , ziemia krzemkowa itp., takie zdyspergowane metale są stosowane jako katalizatory różnych reakcji alkenów, w szczególności dimeryzacji propenu do 4-metylo-1-pentenu. Dyspersoidy w węglowodorach powstają w wyniku energicznego mieszania zawiesiny stopionego metalu.

Litowce są silnie elektrododatnie; reagują bezpośrednio z większością innych pierwiastków w podwyższonej temperaturze. Lit jest na ogół najmniej, a cez najhardziej reaktywny. Lit z wodą reaguje powoli w temp. 25°C . Natomiast reaguje, jako jedyny litowiec z N_2 , powoli w temp. 25°C , lecz szybko w temp. 400°C , tworząc rubinowoczerwony krystaliczny azotek, Li_3N . Podobnie jak magnez, tworzący Mg_3N_2 , lit może być stosowany do pochłaniania azotu. Z wodą sód reaguje energicznie, potas zapala się, a rubid i cez reagują wybuchowo. Prace z litem, sodem i potasem można wykonywać na powietrzu, chociaż metale te szybko matowieją pokrywając się nalotem. Z pozostałymi litowcami trzeba pracować w atmosferze argonu. Produkty reakcji litowców z tlenem są różne, zależnie od rozmiarów kationu. Lit tworzy tylko Li_2O ze śladami Li_2O_2 . Sód tworzy normalnie nadutlenek, Na_2O_2 , pod ciśnieniem wiąże dalszą ilość O_2 tworząc ponadtlenek, NaO_2 . Potas, rubid i cez tworzą ponadtlenki MO_2 . Wzrost trwałości nadutlenków i ponadtlenków ze wzrostem rozmiarów jonu litowca jest typowym przykładem stabilizacji większych anionów przez większe kationy uwarunkowanej efektami energii sieciowej. Litowce reagują z alkoholami tworząc alkoholany, a roztwory Na lub K w etanolu lub alkoholu *tert*-butylowym są powszechnie stosowane w chemii organicznej jako reduktory i źródło nukleofilowych jonów RO^- . Sód i inne metale rozpuszczają się bardzo energicznie w rtęci. Amalgamat sodowy (Na/Hg) o małej zawartości sodu jest ciekły, natomiast przy dużej zawartości Na jest ciałem stałym. Jest to skuteczny reduktor, który może być stosowany w roztworach wodnych.

Związki litowców

Litowce reagują bezpośrednio z większością pozostałych pierwiastków tworząc dwuskładnikowe związki lub stopy. Szereg tych związków omówiono w punktach dotyczących odpowiednich pierwiastków. Najważniejsze związki litowców to tlenki (M_2O),

nadtlenki (M_2O_2) i ponadtlenki (MO_2). Dla każdego litowca można otrzymać wszystkie trzy typy tlenków wymaga to jednak często zastosowania metod pośrednich. W wyniku bezpośrednich reakcji metali z nadmiarem O_2 powstają różne produkty zależnie od metalu: lit tworzy głównie tlenek i ślady nadtlenku; sód tworzy przede wszystkim nadtlenek i ślady tlenku; potas, rubid i cez tworzą ponadtlenki. Wszystkie trzy typy związków między tlenem a litowcem ulegają łatwo hydrolizie:



Wodorotlenki

NaOH (temp. topn. 318°C) i KOH (temp. topn. 360°C) są białymi, silnie higroskopijnymi substancjami stałymi. W stanie stałym i roztworze wodnym pochłaniają CO_2 z atmosfery. Łatwo rozpuszczają się egzotermicznie w wodzie i są stosowane we wszystkich przypadkach wymagających użycia mocnych alkaliów.

Sole jonowe

Znane są sole w zasadzie wszystkich kwasów; są to zwykle bezbarwne, krystaliczne substancje stałe. Jeżeli są barwne to wynika to z barwnych anionów. Wiele związków litu różni się właściwościami od związków innych pierwiastków grupy pierwszej, przypomina natomiast związki Mg^{2+} . Przyczyną tych wielu anomalnych właściwości są bardzo małe rozmiary kationu Li^+ i ich wpływ na energie sieciowe. Jako przykłady można wskazać, że LiH jest trwały do ok. 900°C , natomiast NaH rozkłada się w temp. 350°C . Li_3N jest trwały, natomiast Na_3N nie istnieje już w temp. 25°C . Wodorotlenek litu rozkłada się w temperaturze czerwonego żaru do Li_2O , natomiast pozostałe wodorotlenki MOH sublimują, nie ulegając przemianie; LiOH jest także gorzej rozpuszczalny niż inne wodorotlenki. Węglan Li_2CO_3 łatwiej ulega termicznemu rozkładowi do Li_2O i CO_2 niż węglany pozostałych litowców. Rozpuszczalność soli Li^+ jest zbliżona do rozpuszczalności soli Mg^{2+} . Przykładowo LiF jest trudno rozpuszczalny (0,27 g/100g H_2O w temp. 18°C) i łatwo wytrąca się z amoniakalnych roztworów NH_4F ; LiCl, LiBr, LiI, a zwłaszcza $LiClO_4$ rozpuszczają się w etanolu, acetonie i octanie etylu; LiCl jest rozpuszczalny w pirydynie. Dla soli litowców charakterystyczne są wysokie temperatury topnienia, przewodnictwo elektryczne w stanie stopionym i dobra rozpuszczalność w wodzie. Sole te rzadko ulegają hydratacji gdy zawierają małe aniony, jak

w przypadku halogenków, gdyż energie hydratacji jonów nie wystarczają do skompensowania energii potrzebnej do rozerwania sieci krystalicznej. Jon Li^+ ma na tyle dużą energię hydratacji, że jego sole w stanie stałym są często uwodnione (np. $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) w przeciwieństwie do tych samych soli pozostałych litowców. Sole litu z mocnymi kwasami są zwykle lepiej rozpuszczalne w wodzie, a sole litu ze słabymi kwasami - gorzej rozpuszczalne w wodzie niż odpowiednie sole pozostałych litowców.

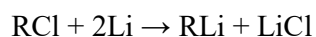
W przypadku kationu Li^+ wewnętrzna powłoka hydratacyjna, złożona z czterech rozmieszczonych tetraedrycznie cząsteczek H_2O , występuje w różnych solach krystalicznych i prawdopodobnie w roztworze. Również jony Na^+ i K^+ mogą mieć wewnętrzną powłokę hydratacyjną złożoną z czterech cząsteczek wody; jony Rb^+ i Cs^+ koordynują prawdopodobnie sześć cząsteczek H_2O . Siły elektrostatyczne działają również poza obrębem wewnętrznej sfery koordynacyjnej wiążąc dodatkowe warstwy cząsteczek wody. Zasięg tej wtórnej hydratacji jest prawdopodobnie odwrotnie proporcjonalny do rozmiarów kationu. Gdy więc wzrastają promienie krystaliczne, maleją całkowite liczby hydratacji oraz promienie i energie hydratacji. Gdy maleją promienie hydratacji wzrasta ruchliwość jonów.

Dane dotyczące hydratacji kationów litowców

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Promień Paulinga [pm]	60	96	133	148	169
Promień hydratacji [pm]	340	276	232	228	228
Przybliżona liczba hydratacji	25,3	16,6	10,5	10,0	9,9
Energia hydratacji [kJ/mol]	519	406	322	293	264
Ruchliwość jonów	33,5	43,5	64,6	67,5	68

Związki metaloorganiczne

Pochodne alkilowe i aryłowe litu są szeroko stosowane jako środki alkilujące i aryłujące. Związki litoorganiczne reagują podobnie jak odczynniki Grignarda, są jednak na ogół bardziej reaktywne. Alkilolity i aryłolity otrzymuje się najdogodniej w reakcji:



stosując chlorki alkilów lub aryłów w benzenie, tetrahydrofuranie lub węglowodorach alifatycznych (heksan). Wszystkie związki litoorganiczne reagują bardzo szybko z tlenem i wodą i na ogół samorzutnie zapalają się w powietrzu. Związki litoorganiczne należą do nielicznych związków litowców, które wykazują właściwości typowe dla substancji kowalencyjnych, takie jak rozpuszczalność w węglowodorach i innych cieczach niepolarnych

oraz duża lotność. Związki te są na ogół cieczami lub łatwo topliwymi substancjami stałymi, których ważną cechą strukturalną jest asocjacja cząsteczek. Na przykład w kryształach metylolitu atomy Li tworzą jednostkę tetraedryczną, a grupy metylowe są symetrycznie rozmieszczone na ścianach czworościanu Li_4 . Podobna asocjacja cząsteczek występuje w przypadku alkoholów litu (LiOR) i dialkiloamidów (LiNR_2). Również w roztworze alkilolity ulegają asocjacji, której stopień zależy od rozpuszczalnika i konfiguracji przestrzennej grupy organicznej. Jest zrozumiałe, że znaczne zróżnicowanie reaktywności alkilolitów jest związane z różnym stopniem asocjacji i różnymi oddziaływaniami międzyjonowymi. Przykładem może być benzylolit, który jest monomeryczny w tetrahydrofuranie i którego działanie benzylujące jest 10^4 razy szybsze niż metylujące działanie tetramerycznego metylolitu.

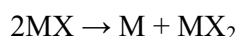
Związki sodo- i potasoorganiczne są w znacznym stopniu jonowe i nie rozpuszczają się w węglowodorach. Są bardzo reaktywne, nieodporne na działanie powietrza i wody. Chociaż pochodne alkilowe i aryłowe można otrzymywać *in situ* i stosować jako reaktywne produkty pośrednie, rzadko się je wyodrębnia.

Grupa 2. Berylownce

Beryl występuje w przyrodzie w postaci minerału berylu, $\text{Be}_3\text{Al}(\text{SiO}_3)_6$. Związki berylu są toksyczne, zwłaszcza gdy są wdychane; powodują wówczas zwyrodnienie tkanki płuc podobne jak w przypadku występującej u górników pylicy krzemowej. Beryl nie ma większego znaczenia technicznego. Magnez, wapń, stront i bar są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Występują w postaci różnych minerałów, są też zawarte w wodzie morskiej. Istnieją duże złoża wapienia (CaCO_3), dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) i kamalitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). W mniejszych ilościach występują minerały: stroncjanit (SrSO_4) i baryt (BaSO_4). Wszystkie izotopy radu są promieniotwórcze. Izotop ^{226}Ra o okresie połowicznego rozpadu 1600 lat, emitujący cząstki α i występujący w szeregu promieniotwórczym ^{238}U , został wyodrębniony przez Piotra Curie i Marię Skłodowską-Curie z rudy uranu, uraninitu (blendy smolistej). Otrzymywali oni rad przez strącanie go z roztworów wraz z barem w postaci BaSO_4 , a następnie przeprowadzenie tych pierwiastków w azotany(V) i ich frakcjonowaną krystalizację. Rad był stosowany do leczenia nowotworów złośliwych, został jednak zastąpiony innymi źródłami promieniowania.

Promienie atomowe berylownców są mniejsze niż promienie atomowe litowców, co jest wynikiem zwiększonego ładunku jądra. Berylownce mają dwa elektrony walencyjne,

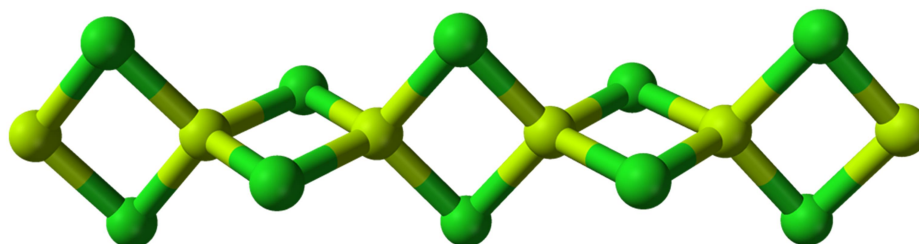
zatem charakteryzują się wyższymi temperaturami topnienia i wrzenia oraz większą gęstością. Większe są również entalpie jonizacji i parowania berylowców. Te większe wartości są jednak skompensowane przez duże energie sieciowe i energie hydratacji jonów M^{2+} . Berylowce są elektrododatnie, reaktywne chemicznie i mają wysokie ujemne standardowe potencjały elektrodowe. Pomimo stosunkowo wysokich wartości drugiej energii jonizacji tworzą związki na +2 stopniu utlenienia gdyż, jak wynika z cykli termodynamicznych, związki typu MX, czyli na pierwszym stopniu utlenienia, berylowców są nietrwałe, a entalpie reakcji



mają bardzo duże ujemne wartości.

Ze względu na mały promień oraz duże entalpie jonizacji i sublimacji energia sieciowa i energia hydratacji nie wystarczają w przypadku berylu do całkowitego rozdzielenia ładunków. W związku z czym nawet BeF_2 i BeO wykazują pewien charakter kowalencyjny, a związki kowalencyjne berylu z węglem są dość trwałe. Pod tym względem beryl przypomina cynk. Należy zauważyć, że dla utworzenia dwóch wiązań kowalencyjnych atom berylu musi zostać wzbudzony ze stanu $2s^2$ do konfiguracji $2s^1 2p^1$. Cząsteczki BeX_2 powinny więc być liniowe, ponieważ jednak cząsteczki takie są koordynacyjnie niewysyczone, istnieją tylko w fazie gazowej. W fazach skondensowanych związki czterokoordynacyjne występują w przypadku:

- polimeryzacji prowadzącej do powstania łańcuchów z grupami mostkowymi, jak w $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ lub $[Be(CH_3)_2]_n$;
- utworzenia sieci kowalencyjnej, jak w BeO lub BeS ;
- oddziaływania BeX_2 jako kwasu Lewisa z rozpuszczalnikami, prowadzącego do utworzenia związków czterokoordynacyjnych, np. $BeCl_2(OEt_2)_2$;
- oddziaływania BeX_2 z anionami z utworzeniem cząstek anionowych, np. BeF_4^{2-} .



Łańcuch $(BeCl_2)_n$ w strukturze chlorku berylu.

Cząsteczki wody w kationie $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ są silnie związane, ze względu jednak na duży ładunek i małe rozmiary kationu łatwo następuje dysocjacja protonów.

Magnez zajmuje, gdy chodzi o właściwości, położenie pośrednie między berylem a pozostałymi pierwiastkami grupy, których związki mają prawie całkowicie charakter jonowy. Jon Mg^{2+} wykazuje dużą zdolność polaryzującą i tendencję do tworzenia związków niejonowych. Magnez tworzy łatwo wiązania z węglem. Podobnie jak $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest trudno rozpuszczalny w wodzie, podczas gdy wodorotlenki pozostałych pierwiastków grupy są rozpuszczalne w wodzie i silnie zasadowe. Wapń, stront, bar i rad tworzą grupę blisko spokrewnionych pierwiastków, których właściwości chemiczne i fizyczne zmieniają się systematycznie ze wzrostem rozmiarów atomu. Przykładowo można tu wymienić wzrost w kierunku od Ca do Ra a) elektrododatniego charakteru metalu, b) energii hydratacji soli, c) nierozpuszczalności większości soli, w szczególności siarczanów(VI) i d) trwałości termicznej węglanów i azotanów.

Beryl i jego związki

Metaliczny beryl, otrzymywany przez redukcję BeCl_2 za pomocą Ca lub Mg, jest bardzo lekki; stosuje się go do wykonywania „okienek” w lampach rentgenowskich. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego zależy od gęstości elektronowej materii, a beryl ma najmniejszą zdolność pochłaniania tego promieniowania ze wszystkich materiałów konstrukcyjnych. Beryl i jego wodorotlenek rozpuszczają się w mocnych zasadach tworząc jony berylanowe, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$; występuje tu pewna analogia z Al i $\text{Al}(\text{OH})_3$. W silnie kwaśnych roztworach niekompleksujących kwasów występuje akwajon $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$. Roztwory soli berylu są kwaśne wskutek hydrolizy. Po początkowej reakcji



następują reakcje polimeryzacji. W roztworach fluorków powstaje jon $[\text{BeF}_4]^{2-}$. Ten tetraedryczny jon zachowuje się w kryształach podobnie jak SO_4^{2-} . PbBeF_4 i PbSO_4 mają zatem podobną strukturę i rozpuszczalność. Chlorek berylu tworzy w kryształach łańcuchy; polimer ten, jak i podobna pochodna metylowa $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$, ulegają depolimeryzacji przez cząsteczki donorowe tworząc kompleksy, np. $\text{BeCl}_2(\text{OR}_2)_2$. Podobnie jak kwasy Lewisa zachowują się również halogenki i pochodne alkilowe Mg, Zn i Al.

Magnez, wapń, stront i bar

Magnez otrzymuje się kilkoma metodami. Jego ważne źródła to skała dolomitowa i woda morska, która zawiera 0,13% Mg. W wyniku prażenia dolomitu otrzymuje się

mieszaninę CaO/MgO, z której można usunąć wapń przez wymianę jonową z wykorzystaniem wody morskiej. Położenie równowagi jest w tym przypadku korzystne, gdyż rozpuszczalność Mg(OH)_2 jest mniejsza od rozpuszczalności Ca(OH)_2 :

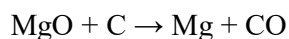


Najważniejsze metody otrzymywania magnezu to:

- a) elektroliza stopionych mieszanin halogenków (np. $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$), z których wydziela się najmniej elektrododatni metal, czyli Mg
- b) redukcja MgO lub wyprażonego dolomitu ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$). Dolomit ogrzewa się z żelazokrzemem



przy czym magnez oddestylowuje. MgO można ogrzewać z koksem w temp. 2000°C i wydzielić metal, utrwalając przez szybkie ochłodzenie wysokotemperaturową równowagę, która jest silnie przesunięta w prawo



Magnez jest szarobiałym metalem, pokrytym ochronną warstewką tlenku. Mimo korzystnego potencjału elektrodowego nie jest atakowany przez wodę, jeżeli nie występuje w postaci amalgamatu. Łatwo natomiast rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach. Magnez jest stosowany jako składnik lekkich stopów konstrukcyjnych, a w laboratoriach do otrzymywania odczynników Grignarda powstających w wyniku reakcji magnezu z halogenkami alkilowymi lub aryłowymi w roztworze eterowym. Magnez odgrywa istotną rolę biologiczną wchodząc w skład chlorofilu.

Wapń, stront i bar otrzymuje się w stosunkowo małych ilościach przez redukcję halogenków tych pierwiastków sodem. Są to miękkie, srebrzystobiałe metale nieco mniej reaktywne niż sód. Wapń stosuje się jako reduktor przy otrzymywaniu metalicznych aktynowców i lantanowców z ich halogenków, a także do otrzymywania CaH_2 , skutecznego środka redukującego.

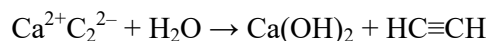
Związki dwuskładnikowe

Tlenki berylowców, MO, otrzymuje się przez prażenie węglanów; CaO wytwarza się w dużych ilościach jako materiał do wyrobu cementu. Tlenek magnezu jest stosunkowo bierny chemicznie, zwłaszcza gdy zostanie wyprażony w wysokich temperaturach, lecz inne tlenki reagują z wodą z wydzielaniem ciepła i utworzeniem wodorotlenków. Wodorotlenki pochłaniają CO_2 z powietrza. Wodorotlenek magnezu jest nierozpuszczalny w wodzie (ok.

$1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w temp. 20°C) i można go wytrącić z roztworów Mg^{2+} ; jest znacznie słabszą zasadą niż wodorotlenki Ca, Sr, Ba i Ra, nie wykazuje jednak właściwości kwasowych i w odróżnieniu od $\text{Be}(\text{OH})_2$ jest nierozpuszczalny w nadmiarze wodorotlenku. Wodorotlenki berylowców od Ca do Ra są rozpuszczalne w wodzie, przy czym rozpuszczalność zwiększa się ze wzrostem liczby atomowej ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – ok. $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – ok. $60 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w temp. 20°C); wszystkie te wodorotlenki są mocnymi zasadami.

Bezwodne halogenki można otrzymywać przez odwodnienie uwodnionych soli. Halogenki magnezu i wapnia łatwo pochłaniają wodę. Zdolność tworzenia hydratów, a także rozpuszczalność w wodzie maleje ze wzrostem rozmiarów atomu i halogenki Sr, Ba i Ra są normalnie bezwodne. Tłumaczy się to faktem, że ze wzrostem rozmiarów M^{2+} energia hydratacji maleje szybciej niż energia sieciowa. Kolejność rozpuszczalności fluorków jest odwrotna, tj. $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, jon F^- jest bowiem mały w porównaniu z jonem M^{2+} . Energia sieciowa maleje niezwykle szybko, gdyż duże kationy stykają się ze sobą, nie stykając się jednocześnie z jonami F^- . Wszystkie halogenki są w zasadzie jonowe. Ze względu na rozpraszanie światła i przezroczystość CaF_2 jest używany jako materiał na pryzmaty spektrometrów i okienka kuwet absorpcyjnych. Stosuje się go również do wytwarzania sieci stabilizujących dwudodatnie jony lantanowców.

Berylowce, podobnie jak litowce, reagują z wieloma innymi pierwiastkami. Takie związki, jak fosforki i siarczki, są na ogół jonowe i hydrolizują pod działaniem wody. Węglík wapnia, otrzymywany przez redukcję tlenku wapnia węglem w piecu elektrycznym, jest acetylenkiem $\text{Ca}^{2+}\text{C}_2^{2-}$ wykorzystywanym do otrzymywania acetylenu:



Dwuskładnikowe wodorki MH_2 są jonowe, z wyjątkiem MgH_2 , który ma charakter bardziej kowalencyjny. CaH_2 reaguje łatwo z wodą i jest stosowany jako środek do osuszania rozpuszczalników organicznych i gazów.

Sole, związki koordynacyjne

Wszystkie pierwiastki tworzą sole; w przypadku magnezu i wapnia sole te są często uwodnione. Węglany są na ogół nierozpuszczalne w wodzie, a iloczyny rozpuszczalności maleją ze wzrostem rozmiarów kationu M^{2+} ; MgCO_3 jest stosowany jako składnik preparatów na nadkwasotę. Taka sama jak węglanów jest kolejność rozpuszczalności siarczanów(VI); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zwany solą gorzką, stosowany jako łagodny środek przeczyszczający, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Siarczan(VI) wapnia tworzy hemihydrat $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gips

półwodny, gips modelarski), który łatwo absorbuje większą ilość wody, tworząc bardzo trudno rozpuszczalny $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips), natomiast siarczan(VI) strontu, baru i radu są nierozpuszczalne i bezwodne. Ze tego względu BaSO_4 znajduje zastosowanie jako środek kontrastowy przy przeswietleniach rentgenowskich zapewniając odpowiedni kontrast w żołądku. Azotany(V) strontu, baru i radu są również bezwodne; dwa ostatnie związki można wytrącić z zimnego roztworu wodnego przez dodanie dymiącego kwasu azotowego(V). Chloran(VII) magnezu jest stosowany jako środek osuszający, nie może jednak stykać się z materiałami organicznymi ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu.

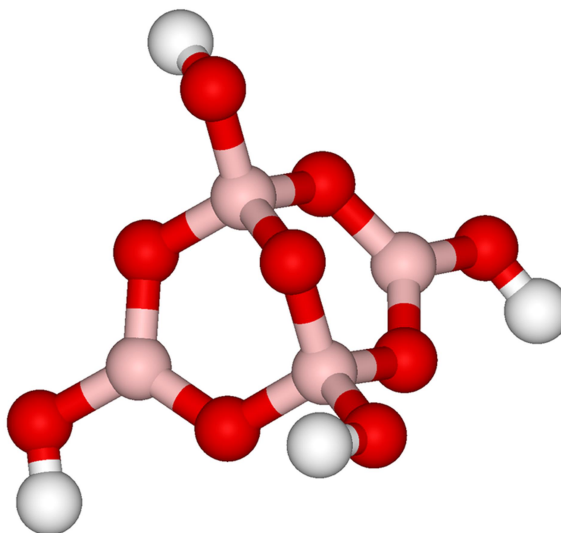
Wykazano, metodami spektroskopowymi, że w roztworach wodnych, acetonowych i metanolowych liczba koordynacyjna Mg^{2+} wynosi 6, w amoniaku natomiast 5. Jon $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nie ma charakteru kwasowego, i w odróżnieniu od $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ dość łatwo ulega odwodnieniu; występuje w wielu krystalicznych solach.

Jedynie jony Mg^{2+} i Ca^{2+} wykazują pewną tendencję do tworzenia związków koordynacyjnych głównie z ligandami tlenowymi. MgBr_2 , MgCl_2 i CaCl_2 są rozpuszczalne w alkoholach i polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Można otrzymać takie addukty jak $\text{MgBr}_2(\text{OEt}_2)_2$ i $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$. Tlenowe kompleksy chelatowe (do najważniejszych należą kompleksy z ligandami typu EDTA, czyli kwasu etylenodiaminotetraoctowego) łatwo powstają w alkalicznym roztworze wodnym. Cykliczne polietery i podobne ligandy azotowe tworzą kompleksy z jonami magnezowymi i wapniowymi. Tworzenie kompleksów wapnia z EDTA⁴⁻, a także z polifosforanami, znajduje zastosowanie nie tylko do usuwania jonów Ca^{2+} z wody, lecz również do objętościowego oznaczania Ca^{2+} . Jony Mg^{2+} i Ca^{2+} mają duże znaczenie biologiczne.

Grupa 13. Borowce

Bor

Głównymi rudami boru są oksoborany, np. uleksyt $(\text{NaCa}(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, boraks $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kolemanit $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kernit $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Struktury minerałów oksoboranowych są złożone i zróżnicowane, charakterystyczne jest jednak dla nich występowanie trójkątnych grup BO_3 i tetraedrycznych grup BO_4 w anionach oksoboranowych. Niektóre atomy tlenu w minerałach oksoboranowych są połączone z jednym protonem (grupy wodorotlenkowe), inne z dwoma protonami (woda krystalizacyjna). Minerały takie zawierają zwykle kationy litowców lub berylowców.



Struktura tetramerycznego jonu $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

Nie istnieją żadne związki jonowe zawierające proste kationy boru B^{3+} , gdyż entalpie jonizacji boru są tak duże, że energie sieciowe lub entalpie hydratacji nie mogą skompensować energii potrzebnej do utworzenia kationu. Bor tworzy trzy wiązania kowalencyjne za pomocą trzech zhybrydyzowanych orbitali sp^2 tworzących trójkątną konfigurację płaską. Wszystkie związki typu BX_3 są koordynacyjnie niewysyczone i mają charakter mocnych kwasów Lewisa; w wyniku ich oddziaływania z zasadami Lewisa (cząsteczkami lub jonami) powstają tetraedryczne addukty, np. $BF_3 \cdot OEt_2$, BF_4^- i BPh_4^- . W takich adduktach atom boru wykazuje hybrydyzację sp^3 .

Charakterystyczną cechą chemii boru jest przewaga związków zawierających atomy boru tworzące zamknięte wielościany lub otwarte konfiguracje koszykowe. Często występują struktury stanowiące pochodne lub fragmenty ikosaedru (dwudziestościanu). Szkielety takich cząsteczek mogą zawierać atomy inne niż bor, np. węgiel; wiele związków zawierających węgiel (karbaboranów) tworzy kompleksy z metalami przejściowymi. Chemia boru różni się znacznie od chemii innych pierwiastków grupy 13. Istnieje tylko niewielkie podobieństwo chemiczne między borem a glinem. Wspólne cechy boru i krzemu oraz różnice między borem a bardziej metalicznym glinem można przedstawić w punktach:

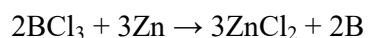
- Tlenek B_2O_3 i wodorotlenek $B(OH)_3$ mają charakter kwasowy. $Al(OH)_3$ jest wodorotlenkiem zasadowym, chociaż wykazuje słabe właściwości amfoteryczne rozpuszczając się w stężonym roztworze $NaOH$.

– Struktura oksoboranów wykazuje pewne analogie do struktury krzemianów; w wyniku uwspólnienia atomów tlenu powstają tu złożone struktury łańcuchowe, pierścieniowe i przestrzenne.

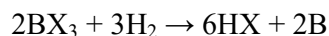
– Halogenki boru i krzemu (z wyjątkiem BF_3) ulegają łatwo hydrolizie. Halogenki glinu są substancjami stałymi, tylko częściowo hydrolizującymi pod działaniem wody. Wszystkie są kwasami Lewisa.

– Wodorki boru i krzemu są lotne, samorzutnie zapalają się i łatwo ulegają hydrolizie. Wodorek glinu jest polimerem $(\text{AlH}_3)_n$.

Bor tworzy kilka odmian alotropowych, które jest trudno otrzymać w stanie czystym ze względu na ich wysokie temperatury topnienia (np. 2250°C dla romboedrycznej odmiany β) i korodujące działanie ciekłego boru. Bor o czystości 95-98% otrzymuje się w postaci bezpostaciowego proszku w wyniku redukcji B_2O_3 magnezem, a następnie przemycie proszku roztworami NaOH , HCl i HF . Zamiast Mg można zastosować inne metale elektrododatnie. Pierwiastek o większej czystości można otrzymać przez redukcję halogenków boru cynkiem w temp. 900°C zgodnie z równaniem:



lub wodorem nad gorącym metalicznym tantalem jako katalizatorem:



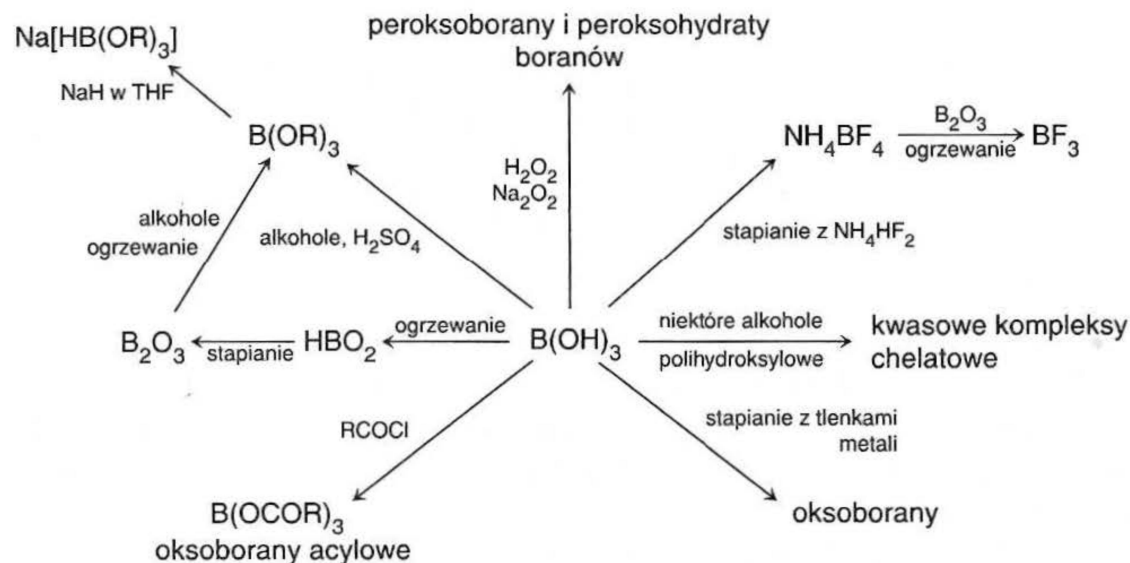
Wszystkie odmiany alotropowe boru mają struktury zbudowane z ikosaedrów B_{12} , różnią się natomiast sposobem ułożenia ikosaedrów w komórkach elementarnych. Krystaliczny bor jest bierny chemicznie i ulega atakowi tylko gorących stężonych utleniaczy. Bardziej reaktywny jest bor bezpostaciowy. Z amoniakiem tworzy on w temperaturze białego żaru $(\text{BN})_x$, substancję śliską, przypominającą strukturą grafit.

Tlenowe związki boru

Bor występuje w przyrodzie niemal wyłącznie w postaci minerałów oksoboranowych. Znane są bardziej różnorodne pochodne organiczne zawierające wiązania bor–tlen; do najważniejszych związków zawierających grupy BO_3 należą ortooksoborany, B(OR)_3 ; acylooksoborany, B(OCOR)_3 ; peroksoborany B(OOR)_3 ; i kwasy boronowe, RB(OH)_2 . Związki te można traktować jak pochodne kwasu borowego, B(OH)_3 .

Z oksoboranów lub przez hydrolizę halogenków boru można otrzymać kwas B(OH)_3 w postaci białych płatków. Jednostki B(OH)_3 są połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi tworząc warstwy o symetrii heksagonalnej. Odległość między warstwami wynosi $3,12\text{ \AA}$, a

kryształy kwasu borowego odznaczają się łupliwością wzdłuż płaszczyzn międzywarstwowych.

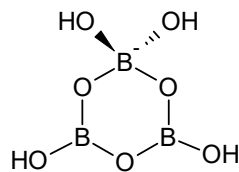


Niektóre reakcje kwasu borowego

Kwas borowy jest umiarkowanie rozpuszczalny w wodzie, w której zachowuje się jak słaby kwas Lewisa w stosunku do OH^-



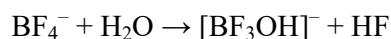
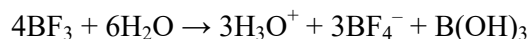
Jon $B(OH)_4^-$ występuje w wielu minerałach oksoboranowych, lecz większość oksoboranów (zwłaszcza oksoborany powstające w wyniku stapiania kwasu borowego z tlenkami metali) ma złożone struktury; przykładem może być cykliczny anion.



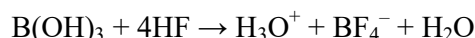
Stopienie kwasu borowego prowadzi do powstania tlenku B_2O_3 w postaci szkliwa. Stopiony B_2O_3 rozpuszcza tlenki metali, tworząc szkła borowe. Reaguje również z krzemionką, tworząc szkło borokrzemianowe (szkło Pyrex). Produktem estryfikacji kwasu borowego alkoholami w obecności kwasu siarkowego(VI) jest $B(OR)_3$, który w eterach może tworzyć kompleksy z jonami H^+ , znajdujące zastosowanie jako reduktory $[HB(OR)_3]^-$. Ich reaktywność i selektywność można regulować, zmieniając grupy R.

Halogenki boru

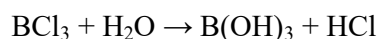
Fluorek boru jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu (temp. wrz. -101°C), który otrzymuje się przez ogrzewanie B_2O_3 z NH_4BF_4 lub CaF_2 i stężonym H_2SO_4 . Fluorek boru stanowi jeden z najmocniejszych znanych kwasów Lewisa i łatwo reaguje z większością zasad Lewisa, takich jak etery, alkohole, aminy lub woda, tworząc addukty, a także z F^- , tworząc jon tetrafluoroboranowy BF_4^- . W odróżnieniu od innych halogenków boru BF_3 ulega tylko częściowej hydrolizie



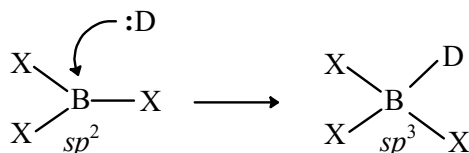
Roztwory kwasu fluoroborowego powstają w wyniku rozpuszczania $\text{B}(\text{OH})_3$ w wodnym roztworze HF



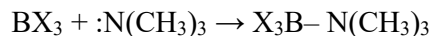
Chlorek boru (temp. wrz. 12°C) i bromek boru (temp. wrz. 90°C) otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków w podwyższonej temperaturze. Związki te dymią w wilgotnym powietrzu i ulegają gwałtownej hydrolizie pod wpływem wody:



Halogenki boru są kwasami Lewisa, z którymi nawet najsłabsze zasady tworzą addukty w wyniku oddania wolnej pary elektronowej atomowi boru. W procesie tworzenia adduktu następuje rehybrydyzacja atomu boru:



Gdy donorem Lewisa jest trimetyloamina, zmiana entalpii reakcji powstawania adduktu

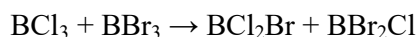


jest najbardziej ujemna dla BBr_3 , a najmniej ujemna dla BF_3 . Można oczekiwać, że większa elektroujemność fluoru zwiększy trwałość adduktu trimetyloaminy i BF_3 . Ponieważ jednak entalpia powstawania adduktu jest w przypadku BF_3 najmniej korzystna, prowadzi to do wniosku, że utrata przez $\text{B}-\text{X}$ charakteru wiązania podwójnego w wyniku rehybrydyzacji dla utworzenia adduktu jest większa dla BF_3 niż dla innych halogenków. Wynika z tego, że charakter podwójnego wiązania w halogenkach słabnie w kolejności $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$; jest to kolejność odwrotna do wynikającej z elektroujemności halogenków. Należy przypomnieć, że podwójne wiązanie w BX_3 powstaje w wyniku przekazania gęstości elektronowej π od X

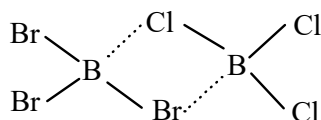
do pustego orbitalu atomowego 2p atomu boru, który uległ hybrydyzacji sp^2 . Układ wiązań π w BF_3 jest niewątpliwie szczególnie silny wskutek efektywnego nakładania się atomowych orbitali 2p boru i 2p fluoru, co jest wynikiem zgodności energii i rozmiarów orbitali. Symetria orbitali atomowych 3p i 4p chloru i bromu umożliwia ich nakładanie się z orbitalem atomowym boru o symetrii π związkach BX_3 , lecz to nakładanie się jest mniej efektywne, gdyż energie i rozmiary orbitali π -donorowych (3p chloru i 4p bromu) i π -akceptorowego (2p) orbitalu boru nie są zbyt dobrze dopasowane.

Reakcje wymiany fluorowca w halogenkach boru

W mieszaniu dwóch różnych halogenków boru następuje wymiana fluorowca zgodnie z równaniem:

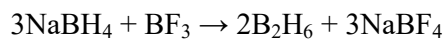


Położenie równowagi tej reakcji jest zwykle przesunięte w lewo, niewielkie ilości produktów wymiany można jednak wykryć spektroskopowo. Fluorek ulega reakcji wymiany fluorowca łatwiej niż BBr_3 i BCl_3 . Nie wykryto żadnych produktów pośrednich, można jednak sądzić, że w wymianie uczestniczy struktura dimeryczna:



Borany

Bor tworzy szeregi cząsteczkowych wodorków zwanych boranami. Wiązania w borowodorach zostały omówione w ramach wykładów pierwszej części chemii nieorganicznej. Typowe borany to B_2H_6 , B_4H_{10} , B_9H_{15} , $B_{10}H_{14}$ i $B_{20}H_{16}$. Diboran B_2H_6 jest gazem (temp. wrz. $-92,6^\circ C$), który samorzutnie zapala się w powietrzu i ulega pod działaniem wody natychmiastowej hydrolizie do H_2 i kwasu borowego. Otrzymuje się go ilościowo w eterze, w temperaturze pokojowej, w wyniku reakcji borowodorku sodu z BF_3 :

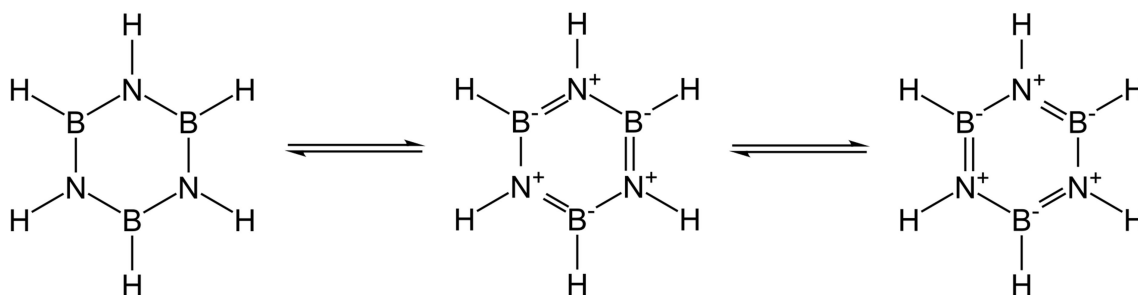


Cieęższe borany, np. B_6H_{10} , są głównie cieczeniami, których zapalność w powietrzu maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej. Jednym z najważniejszych jest dekaboran, $B_{10}H_{14}$, substancja stała (temp. topn. $99,7^\circ C$), która jest trwała w powietrzu i tylko powoli ulega hydrolizie pod wpływem wody. Dekaboran, otrzymywany jest przez ogrzewanie B_2H_6 w temp. $100^\circ C$.

Jon tetrahydroboranowy, BH_4^- , jest najprostszym anionem hydroboranowym. Ma on duże znaczenie jako reduktor oraz źródło jonów H^- , zarówno w chemii nieorganicznej, jak i organicznej; użyteczne są również takie pochodne jak $[\text{BH}(\text{OMe})_3]^-$ i $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$, drugi z nich ze względu na możliwość stosowania w roztworach kwaśnych. Najważniejszą solą jest NaBH_4 . Jest to biała substancja krystaliczna, trwała w suchym powietrzu i niełotna. Jest ona nierozpuszczalna w eterze etylowym, lecz rozpuszcza się w wodzie, tetrahydrofuranie (THF) i eterach glikolu etylenowego, z których można ją wykrystalizować. Wiele hydroboranów ma charakter jonowy i zawiera tetraedryczny jon BH_4^- . Anion BH_4^- może zachowywać się jak ligand, oddziałując bardziej lub mniej kowalencyjnie z atomami metali przez wytwarzanie mostków wodorowych.

Związki boru z azotem

Ponieważ wartości promienia kowalencyjnego i elektroujemności węgla są pośrednie między wartościami dla B i N, można oczekiwać, że związki C–C będą podobne do swych izoelektronowych odpowiedników B–N, lecz mniej od nich polarne. Aminaborany są adduktami kwasu i zasady Lewisa zawierającymi wiązanie donorowe bor–azot. Atomy boru i azotu są tetraedryczne, a długość wiązania B–N jest porównywalna z długościami wiązań C–C występujących w prostych alkanach. Aminaborany są odpowiednikami alkenów, w który nie występuje wiązanie podwójne chociaż rząd wiązania B–N przekracza 1. Jednym z najbardziej interesujących związków boru z azotem jest borazol

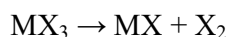


wykazujący formalne podobieństwo do benzenu, jest jednak od niego bardziej reaktywny ulegając reakcjom przyłączenia. Borazol ulega powolnemu rozkładowi, a w wyższych temperaturach można przeprowadzić jej hydrolizę do NH_3 i kwasu borowego.

Glin, gal, ind, tal

Glin jest najbardziej rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej pierwiastkiem metalicznym, zawartym w licznych minerałach, np. skaleniach i mikach. Znaczenie techniczne mają złoża uwodnionych tlenków, np. boksytu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), a także kriolitu

(Na_3AlF_6). Ga i ind występują w ilościach śladowych, w rudach glinu i cynku. Tał, rzadki pierwiastek, odzyskuje się z lotnych pyłów procesu prażenia pirytu i innych rud siarczkowych. Metaliczny glin znajduje szerokie zastosowanie. Ga, w postaci GaAs, jest stosowany w technice półprzewodnikowej. Tał stosuje się głównie w syntezie organicznej w postaci karboksylanów Tl^{3+} . Pierwiastki te wykazują bardziej metaliczny charakter niż bor, a ich związki są bardziej jonowe. Wiele z tych związków ma jednak charakter pośredni między jonowym a kowalencyjnym. Wszystkie cztery pierwiastki tworzą związki na stopniu utlenienia +3, lecz znaczenie +1 stopnia utlenienia wzrasta w kierunku od Ga do Tl. Dla tału obydwa stopnie utlenienia mają znaczenie, a układ redoks $\text{Tl}^{+1}/\text{Tl}^{+3}$ określa chemię tału. W roztworach występują dobrze zdefiniowane jony Tl^{+} . Główną przyczyną stabilności związków na +1 stopniu utlenienia pierwiastków jest malejąca siła wiązań w MX_3 ; dla chlorków średnie energie wiązań (w $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) wynoszą: Ga, 242; In, 206; Tl, 153. Wzrasta zatem tendencja związków typu MX_3 do ulegania reakcji:



Związki MX_3 lub MR_3 przypominają analogiczne związki BX_3 tym, że są kwasami Lewisa, których moc maleje w kolejności: $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga} > \text{In} \sim \text{Tl}$. Podczas jednak gdy związki BX_3 są monomerami o strukturze płaskiej, halogenki pozostałych pierwiastków grupy 13 mają struktury krystaliczne, w których liczba koordynacyjna wzrasta do 4 lub 6. Alkilopochodne glinu są dimerami, natomiast addukty kwasów Lewisa mogą być pięciokoordynacyjne, np. $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$. Każdy z tych pierwiastków tworzy akwajony, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, proste sole i związki koordynacyjne; w niemal wszystkich tych związkach występuje koordynacja oktaedryczna.

Glin otrzymuje się w dużych ilościach z boksytu, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-3$). Rudę oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodnym roztworze NaOH i wytrąca $\text{Al}(\text{OH})_3$ przez działanie gazowym CO_2 . Odwodniony produkt rozpuszcza się w stopionym kriolicie i roztwór ten poddaje się elektrolizie w temp. 800-1000°C. Glin jest twardym, wytrzymałym, srebrzystobiałym metalem. Chociaż silnie elektrododatni, jest odporny na korozję, na powietrzu pokrywa się bowiem twardą, odporną warstewką tlenku. Grubszą warstewką tlenku powleka się często glin elektrolitycznie (anodowanie); świeże warstwy można barwić odpowiednimi pigmentami. Glin jest rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych, ulega jednak pasywacji pod działaniem stężonego HNO_3 . W przypadku naruszenia ochronnej warstwy tlenkowej, np. w wyniku zadrapania lub zetknięcia z rtęcią (amalgamowania), może nastąpić reakcja glinu z wodą. Glin ulega łatwo działaniu gorącego roztworu NaOH,

fluorowców i różnych niemetalii. Gal, ind i tal otrzymuje się zwykle przez elektrolizę wodnych roztworów ich soli; w przypadku galu i indu jest to możliwe ze względu na duże nad napięcie wydzielania wodoru na tych metalach. Są one miękkimi metalami, łatwo rozpuszczającymi się w kwasach. Szybkość rozpuszczania się talu w H_2SO_4 i HCl jest mała, gdyż powstające sole Tl^+ są trudno rozpuszczalne. Gal, podobnie jak glin, rozpuszcza się w wodnym roztworze NaOH . Pierwiastki te reagują szybko w temperaturze pokojowej, lub po ogrzaniu, z fluorowcami i niemetalami, np. z siarką.

Tlenki

Jedynym tlenkiem glinu jest Al_2O_3 , występujący w postaci odmian polimorficznych i substancji uwodnionych, których właściwości zależą od warunków ich otrzymywania. Istnieją dwie odmiany bezwodnego Al_2O_3 , mianowicie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest trwały w wysokich i metatrwały w niskich temperaturach. Występuje w przyrodzie jako minerał korund i można go otrzymać przez ogrzanie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub innego uwodnionego tlenku glinu powyżej temp. 1000°C . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymuje się przez hydratację uwodnionych tlenków w niższych temperaturach (ok. 450°C). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest twardy oraz odporny na działanie wody i kwasów. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ łatwo absorbuje wodę i rozpuszcza się w kwasach; w chromatografii stosuje się $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kondycjonowany dla nadania mu odpowiedniej reaktywności. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest szeroko stosowany w przemyśle jako nośnik katalizatorów heterogenicznych. Istnieje kilka uwodnionych postaci tlenku glinu o składzie wahającym się od $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ do $\text{Al}(\text{OH})_3$. W wyniku reakcji wrzącego roztworu soli glinu z amoniakiem powstaje uwodniony tlenek glinu $\text{AlO}\cdot\text{OH}$, zwany bemitem. Inna postać $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ występuje w przyrodzie jako minerał diaspor (kamień szlachetny). Wodorotlenek, $\text{Al}(\text{OH})_3$, wytrąca się jako krystaliczny biały osad w wyniku wprowadzenia CO_2 do alkalicznych roztworów glinianów. Tlenki galu i indu są podobne, natomiast tal tworzy tylko brunatnoczarny Tl_2O_3 , który w temp. 100°C z rozkłada się do Tl_2O .

Pierwiastki te tworzą tlenki mieszane z innymi metalami. Do tlenków glinu zawierających ślady jonów innych metali należą rubin (Cr^{3+}) i szafir (Fe^{2+} , Fe^{3+} i Ti^{4+}). Minerale takie jak spinel (MgAl_2O_4) i chryzoberyl (BeAl_2O_4) są mieszanymi tlenkami zawierającymi makroskopowe ilości innych pierwiastków. Struktura spinelu stanowi prototyp struktury wielu innych związków typu $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. Mieszanymi tlenkami są również takie związki, jak NaAlO_2 , który można otrzymać przez ogrzewanie Al_2O_3 ze szczawianem sodu do temp. 1000°C .

Halogenki

Znane są wszystkie cztery (z jednym wyjątkiem) halogenki każdego z omawianych tu pierwiastków. Związek TiI_3 , otrzymany przez przyłączenie jodu do jodku talu(I), nie jest jodkiem talu(III), lecz raczej jodkiem talu(I), $Ti^I(I_3)$. Fluorki Al, Ga i In są jonowe i wysokotopliwe ($> 950^\circ C$), natomiast chlorki, bromki i jodki mają niższe temperatury topnienia. Halogenki talu(III) różnią się znacznie trwałością termiczną. TiF_3 jest trwały do temp. $500^\circ C$, natomiast $TiCl_3$ traci chlor w temp. ok. $40^\circ C$, tworząc $TiCl$, a $TiBr_3$ traci Br_2 nawet w niższych temperaturach, tworząc związek $Ti^I[Ti^{III}Br_4]$.

Halogenki (z wyjątkiem fluorków) są mocnymi kwasami Lewisa i jest to jeden z najważniejszych aspektów ich chemii. Dość łatwo powstają addukty z zasadami Lewisa (także z jonami halogenkowymi), przy czym dimeryczne halogenki ulegają rozpadowi do monomerycznych cząsteczek, tworząc takie produkty jak $Cl_3AlN(CH_3)_3$ i $AlCl_4^-$.

Sole, akwajony

Al, Ga, In i Tl tworzą dobrze zdefiniowane oktaedryczne akwajony, $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Fosforany tych pierwiastków są trudno rozpuszczalne. W roztworze wodnym oktaedryczne jony $[M(H_2O)_6]^{3+}$ mają charakter kwasowy. Dla reakcji



stałe równowagi odpowiadające poszczególnym pierwiastkom są następujące: $K_a(Al) = 1,12 \cdot 10^{-5}$; $K_a(Ga) = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $K_a(In) = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_a(Tl) = \text{ok. } 7 \cdot 10^{-2}$. Mniej istotne są tu dokładne wartości stałych, natomiast większe znaczenie mają rzędy wielkości, które wskazują że wodne roztwory soli M^{III} ulegają znacznej hydrolizie. Istotnie, sole słabych kwasów, jak siarczki, węglany, cyjanki, octany itp., nie mogą istnieć w zetknięciu z wodą.

Ważną klasą soli glinu są ałuny, stanowiące strukturalne prototypy wielkiej liczby analogicznych soli innych pierwiastków, którym nadano tę samą nazwę. Ałuny mają ogólny wzór $MAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M oznacza tu praktycznie dowolny jednowartościowy, jednoatomowy kation z wyjątkiem Li^+ , którego zbyt małe rozmiary wpłynęłyby ujemnie na trwałość struktury. Kryształy są zbudowane z jonów $[M(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ i dwu jonów SO_4^{2-} . Nazwa ałuny ma znaczenie tak ogólne, że ałuny zawierające glin określa się często jako ałuny glinowe.

Wodorotlenki glinu i galu są amfoteryczne. Podobnie jak tlenki rozpuszczają się zarówno w kwasach, jak i zasadach. W odróżnieniu od tego wodorotlenki indu i talu są czysto zasadowe. Jak wynika z widm Ramana, przy $pH = 8-12$ jony glinianowe są polimerami

zawierającymi mostki OH i oktaedrycznie otoczone atomy Al, lecz przy $\text{pH} > 13$ i stężeniach mniejszych niż $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ występuje tetraedryczny jon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Powyżej stężenia $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zachodzi kondensacja i powstaje jon $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$. Występuje on w krystalicznej soli $\text{K}_2[\text{AlO}(\text{OH})_6]$, zawierającej kątowy mostek $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$. Wszystkie cztery pierwiastki tworzą alkoholany, ale znaczenie mają jedynie alkoholany glinu. Alkoholany hydrolizują w środowisku wodnym. Istotne znaczenie mają wodorki glinu zawierające tetraedryczny anion AlH_4^- . GaI tworzy analogiczny anion. Trwałość termiczna i trwałość chemiczna tych anionów zależy od zdolności grup MH_3 do działania jako akceptory jonów H^+ . Zdolność ta maleje w kolejności: $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga}$. LiGaH_4 rozkłada się powoli już w temp. 25°C do LiH , Ga i H_2 i jest słabszym reduktorem niż LiAlH_4 . Podczas gdy BH_4^- jest trwały w wodzie, sole Al i Ga ulegają pod działaniem wody szybkiej i często przebiegającej wybuchowo hydrolizie.

Związki na niższym stopniu utlenienia

Ponieważ omawiane pierwiastki mają konfigurację elektronową powłoki walencyjnej ns^2np^1 , zasadniczo możliwe jest istnienie związków na stopniu utlenienia +I. Glin tworzy takie związki tylko w wysokiej temperaturze w fazie gazowej. Chlorek galu, o wzorze GaCl_2 , ma w rzeczywistości wzór $\text{Ga}^I[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$. Tal tworzy dobrze zdefiniowane związki na +I stopniu utlenienia, w roztworze wodnym wyraźnie trwalsze niż związki Tl^{3+} . Jon Tl^+ nie jest szczególnie wrażliwy na pH, natomiast jon Tl^{3+} ulega łatwo hydrolizie do TlOH^{2+} i koloidalnego tlenku nawet przy $\text{pH} = 1-2,5$. Bezbarwny jon Tl^+ ma promień $1,54 \text{ \AA}$, porównywalny z promieniami K^+ , Rb^+ i Ag^+ ($1,44$, $1,58$ i $1,27 \text{ \AA}$). Pod pewnymi względami przypomina więc jony litowców, pod innymi zaś jon Ag^+ . W solach krystalicznych jon Tl^+ ma zwykle liczbę koordynacyjną 6 lub 8. Żółty wodorotlenek talu(I) jest nietrwały i w temp. ok. 100°C przekształca się w czarny tlenek Tl_2O . Tlenek i wodorotlenek rozpuszczają się w wodzie tworząc roztwory silnie zasadowe. Absorbują one dwutlenek węgla z powietrza, chociaż TlOH jest słabszą zasadą niż KOH . Liczne sole talu(I) np. Tl_2SO_4 , Tl_2CO_3 lub TlCO_2CH_3 , są nieco gorzej rozpuszczalne niż odpowiednie sole K^+ , są jednak do nich podobne i często izomorficzne z nimi. Fluorek talu(I) jest rozpuszczalny w wodzie, lecz inne halogenki są trudno rozpuszczalne. Chlorek talu(I) przypomina AgCl światłoczułością, różni się jednak tym, że jest nierozpuszczalny w amoniaku. Wszystkie związki talu są niezwykle trujące.

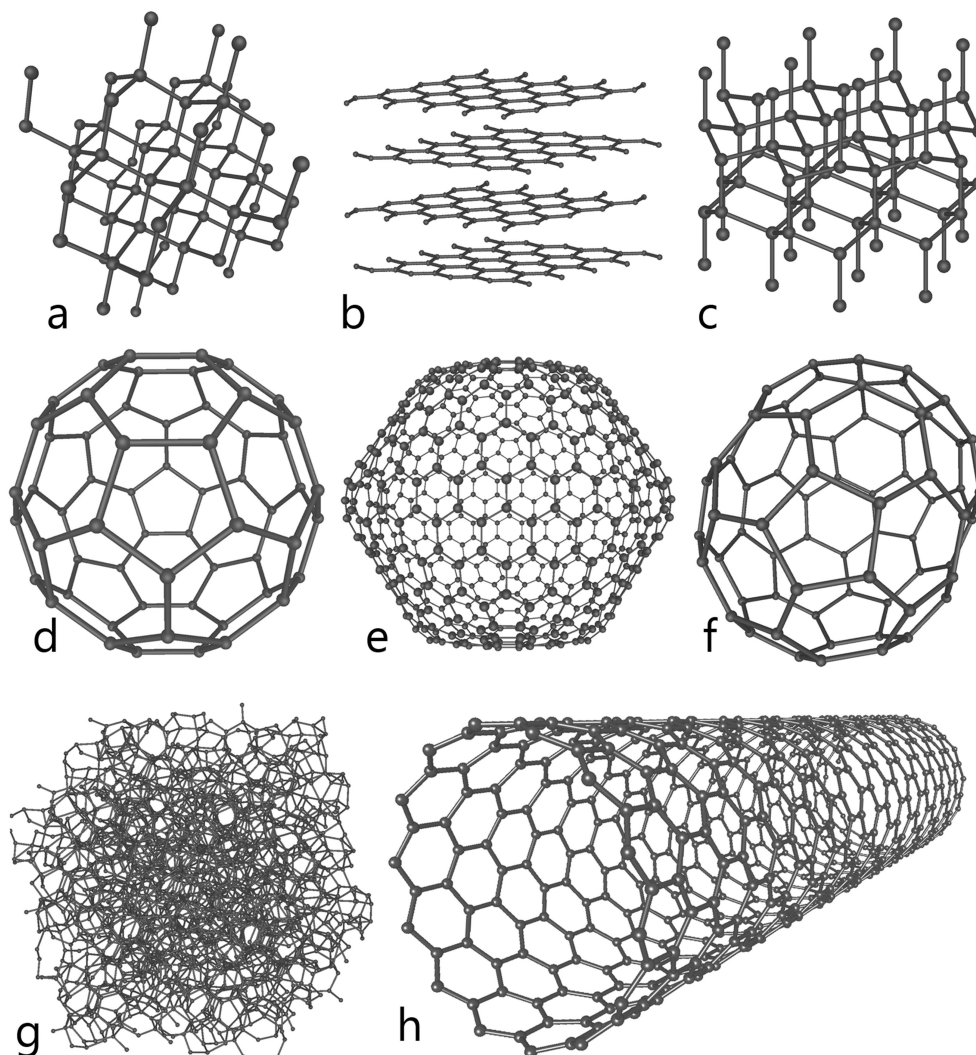
Grupa 14. Węglowce

Węgiel

Węgiel ma w stanie podstawowym strukturę elektronową $1s^2 2s^2 2p^2$, czyli dla osiągnięcia wartościowości 4 atom musi zostać wzbudzony do stanu walencyjnego $2s 2p_x^1 p_y^1 p_z^1$. Jon C^{4+} nie pojawia się w żadnym procesie chemicznym, lecz jon C^{4-} może występować w niektórych węglkach najbardziej elektrododatnich metali. Niektóre kationy, aniony i rodniki wykryto jako cząstki przejściowe w reakcjach organicznych; poznano również pewne trwałe cząsteczki tego typu jak karbokationy, np. $(C_6H_5)_3C^+$ i karboaniony, np. $(NC)_3C^-$. Mogą one być trwałe jedynie w przypadku, gdy ładunek jest zdelokalizowany na podstawnikach. Dwuwartościowe karbeny ($:CR_1R_2$), odgrywają rolę w wielu reakcjach i odznaczają się dużą reaktywnością. Połączenia karbenów z metalami przejściowymi prowadzi do utworzenia szeregi związków metaloorganicznych. Podobnie jak karbeny zachowują się związki niektórych innych pierwiastków grupy 14, np. $:SiF_2$ i $:SnCl_2$. Unikalną właściwością węgla jest tendencja do łączenia się jego atomów w łańcuchy lub pierścienie, zawierające nie tylko pojedyncze wiązania C–C, lecz także wiązania wielokrotne C=C i C≡C. Podobną tendencję do tworzenia układów łańcuchowych wykazują, lecz w znacznie mniejszym stopniu, siarka i krzem. Przyczyną trwałości termicznej łańcuchów węglowych jest duża energia pojedynczego wiązania C–C ($356 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). wiązanie Si–Si ($220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jest słabsze, istotne znaczenie ma również fakt, że wiązania Si–O ($368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) są silniejsze niż wiązania C–O ($336 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tak więc, po dostarczeniu potrzebnej energii aktywacji, związki z wiązaniami Si–Si przekształcają się, w wyniku reakcji silnie egzotermicznej, w związki zawierające wiązania Si–O.

Dwie najbardziej znane odmiany węgla, diament i grafit (do tego dochodzą fulereny, nanorurki, grafen itp.), mają odmienne właściwości fizyczne i chemiczne co jest uwarunkowane różnicami w rozmieszczeniu i sposobie powiązania atomów. Diament ma większą gęstość ($3,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) niż grafit ($2,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), lecz grafit jest trwalszy (o $2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w temp. 300 K i pod ciśnieniem 0,1 MPa (1 atm.). Z wartości gęstości obu odmian wynika, że przekształcenie grafitu w diament wymaga zastosowania ciśnienia. Na podstawie właściwości termodynamicznych odmian alotropowych ocenia się, że znajdują się one w stanie równowagi w temp. 300 K pod ciśnieniem ok. 1500 MPa (15 000 atm.). Ponieważ w tej temperaturze równowaga ustala się niezwykle wolno, struktura diamentu jest w normalnych warunkach trwała. Diament można otrzymać z grafitu tylko przez zastosowanie wysokiego ciśnienia; wysoka temperatura jest konieczna do zapewnienia dostatecznej szybkości

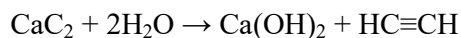
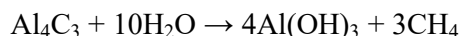
przemiany. Grafit można bezpośrednio przekształcić w diament w temp. ok. 3000 K i pod ciśnieniem wyższym niż $125 \cdot 10^2$ MPa; w celu uzyskania dostatecznych szybkości przemiany stosuje się jako katalizatory metale przejściowe (Cr, Fe lub Pt) i ich sole. Wydaje się, że na graficie powstaje cienka warstwa stopionego metalu rozpuszczającego pewną ilość grafitu, który następnie wytrąca się jako mniej rozpuszczalny diament. Metodą tą można otrzymywać diamenty o masie do 0,1 karata (20 mg) i dobrej jakości technicznej. Diament spala się w powietrzu w temp. 600-800°C, jest jednak znacznie mniej reaktywny chemicznie niż grafit lub węgiel bezpostaciowy.



Odmiany alotropowe węgla: a – diament, b – grafit, c – lonsdaleit (heksagonalny diament), d – fuleren C_{60} , e – fuleren C_{540} , f – fuleren C_{70} , g – węgiel amorficzny, h – jednowarstwowa nanorurka

W wyniku bezpośredniej reakcji węgla z metalami lub tlenkami metali w wysokich temperaturach powstają związki zwane ogólnie węglnikami (acetylenki, metanki, allilki).

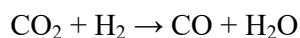
Węgliki metali elektrododatnich zachowują się tak, jakby zawierały jony C^{4-} lub C_2^{2-} i reagują z wodą, tworząc węglowodory:



Metale przejściowe tworzą węgliki międzywęzłowe, w których atomy węgla obsadzają luki oktaedryczne w gęsto upakowanej sieci atomów metalu. Materiały takie są na ogół bardzo twarde, przewodzą elektryczność i mają bardzo wysokie temperatury topnienia (3000-4800°C). Metale o mniejszych rozmiarach atomowych: Cr, Mn, Fe, Co i Ni tworzą węgliki pośrednie między węglnikami jonowymi i międzywęzłowymi, ulegające hydrolizie pod działaniem wody i rozcieńczonych kwasów. Krzem i bor tworzą węgliki SiC i B₄C, które są bardzo twarde, nietopliwe i bierne chemicznie. Węglik krzemu ma strukturę podobną do diamentu.

Tlenki węgla

Tlenek węgla(II) – CO – trujący gaz, powstaje w wyniku spalania węgla w niedostatecznej ilości tlenu. Na skalę przemysłową otrzymuje się go wraz z wodorem w wyniku reakcji pary wodnej z metanem, częściowego spalania węglowodorów lub w reakcji:

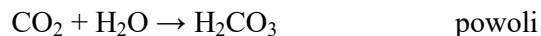


Tlenek węgla jest formalnie bezwodnikiem kwasu mrówkowego (HCOOH), nie jest to jednak istotny aspekt jego chemii. Chociaż CO jest niezwykle słabą zasadą jedną z jego istotnych właściwości jest działanie jako ligand w stosunku do metali przejściowych. Toksyczność CO wynika z jego zdolności wiązania się z atomem Fe w hemoglobinie. Tylko żelazo i nikiel reagują bezpośrednio z CO w normalnych warunkach.

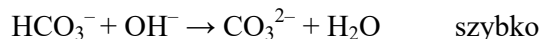
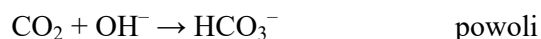
Dwutlenek węgla występuje w powietrzu atmosferycznym (300 ppm), w gazach wulkanicznych i niektórych źródłach mineralnych, stanowiących przesycone roztwory CO₂. Wydziela się w dużych ilościach w procesach fermentacji, wypalania wapienia i wszystkich procesach spalania węgla i jego związków. Występuje w procesach geochemicznych i fotosyntezie. W laboratorium można otrzymać dwutlenek węgla. przez działanie kwasami na węglany lub ich termiczny rozkład.

Dwutlenek węgla jest bezwodnikiem kwasu węglowego H₂CO₃. W rzeczywistości jednak w roztworze wodnym większa część rozpuszczonego CO₂ występuje w postaci uwodnionej. Mechanizm uwodnienia CO₂ może być dwojaki. Przy pH < 8 zachodzi

bezpośrednie uwodnienie CO_2 , po którym następuje szybko reakcja kwas-zasada z utworzeniem wodorowęglanu:

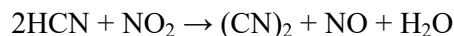


Przy $\text{pH} > 10$, dominuje atak OH^- na CO_2 , po którym następuje szybka reakcja kwas-zasada z utworzeniem węglanu:

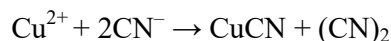


Związki zawierające wiązanie C-N

Cyjan, $(\text{CN})_2$ – palny gaz (temp. wrz. -21°C) jest trwały, chociaż stanowi związek silnie endotermiczny ($\Delta H = 297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Można go otrzymać przez katalityczne utlenienie HCN przez NO_2 w fazie gazowej:



lub w wyniku utleniania jonów CN^- za pomocą Cu^{2+} :



Czysty $(\text{CN})_2$ jest trwały, lecz gaz nie oczyszczony może ulegać polimeryzacji w temp. $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Cyjan dysocjuje na rodniki CN i, podobnie jak fluorowce, może koordynować do metali na niskich stopniach utlenienia, tworząc kompleksy dicyjanowe. W roztworze wodnym dysproporcjonuje:

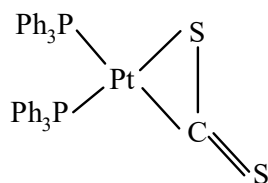


Cyjanowódór, HCN, podobnie jak fluorowcowodory, jest kowalencyjną substancją cząsteczkową, zdolną do dysocjacji w roztworze wodnym. Jest to silnie trujący (choć mniej niż H_2S) bezbarwny gaz, wydzielający się w wyniku działania kwasów na cyjanki. Ciekły HCN (temp. wrz. $25,6^\circ\text{C}$) ma bardzo dużą stałą dielektryczną (107 w temp. 25°C), która jest uwarunkowana (podobnie jak w przypadku H_2O) asocjacją cząsteczek polarnych przez wiązania wodorowe. Ciekły HCN jest nietrwały i pod nieobecność stabilizatorów może gwałtownie polimeryzować. W roztworach wodnych polimeryzację inicjuje promieniowanie nadfioletowe. W roztworze wodnym HCN jest bardzo słabym kwasem ($\text{pK} = 9,21$), a roztwory rozpuszczalnych cyjanków ulegają łatwo hydrolizie, natomiast ciekły HCN jest kwasem mocnym. Cyjanki metali elektrododatnich są rozpuszczalne w wodzie, lecz cyjanki Ag(I) , Hg(I) i Pb(II) są praktycznie nierozpuszczalne. Jon cyjankowy jest dobrym ligandem

koordynującym do metali przejściowych. W wyniku stapiania cyjanków litowców z siarką powstają tiocyjaniany, zawierające jony SCN^- .

Związki zawierające wiązanie C-S

Dwusiarczek węgla, CS_2 , jest bardzo toksyczną, łatwopalną, zwykle jasnożółtą cieczą (temp. wrz. 46°C). Otrzymuje się go w wyniku reakcji metanu z siarką w temp. ok. 1000°C w obecności SiO_2 lub Al_2O_3 jako katalizatorów. W reakcjach ze związkami metali przejściowych może zachowywać się jak ligand koordynujący przez siarkę lub też z utworzeniem pierścienia trójczołowego:



Krzem, german, cyna, ołów

Krzem ustępuje tylko tlenowi, jeżeli chodzi o rozpowszechnienie w przyrodzie (ok. 28% skorupy ziemskiej). Występuje w postaci różnorodnych minerałów krzemianowych i kwarcu, SiO_2 . German, cyna i ołów należą do pierwiastków rzadkich (ok. $10^{-3}\%$ litosfery). Cyna i ołów są znane od starożytności ze względu na łatwość otrzymywania ich z rud. Kasyteryt, SnO_2 , jest zawarty w granitach, piaskach i glinach. Ołów występuje głównie jako galena, PbS . German został odkryty w 1886 r., wcześniej jego istnienie przepowiedział Dymitr Mendelejew. German spotyka się w przyrodzie stosunkowo często lecz występuje w małych ilościach. Otrzymuje się go z węgla i koncentratów rud cynku.

W odróżnieniu od węgla pierwiastki te nie tworzą normalnie trwałych wiązań wielokrotnych $p\pi-p\pi$. Chociaż więc może istnieć podobieństwo stechiometryczne, np. między CO_2 i SiO_2 lub $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ i $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, nie występuje podobieństwo strukturalne lub chemiczne między wymienionymi związkami. Dwutlenek węgla jest gazem o liniowej cząsteczce $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, natomiast SiO_2 tworzy makrocząsteczkę, w której każdy atom Si jest połączony pojedynczymi wiązaniami z czterema atomami tlenu; występują tu więc powiązane ze sobą czworościany SiO_4 . Mimo braku wiązań $p\pi-p\pi$ pierwiastki te mogą wykorzystywać orbitale d , tworząc wiązania wielokrotne. Pewne strukturalne i chemiczne cechy związków Si i Ge, zwłaszcza zawierających wiązania SiO i SiN , można wytłumaczyć przyjmując, że wiązanie $p\pi-d\pi$ ma częściowo charakter wiązania podwójnego. Przykładowo cząsteczka

$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ jest płaska podczas gdy $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ma strukturę piramidy; można to przypisać obecności wiązania $p\pi-d\pi$ utworzonego w wyniku nakładania się zapełnionego orbitalu $2p_z$ azotu z pustymi orbitalami $3d_{xz}$ krzemu. W odróżnieniu od związków węgla związki pozostałych pierwiastków grupy 14 mogą być pięcio-, sześćo- a nawet ośmiokoordynacyjne. W przypadku wielu związków Sn^{+2} , a w mniejszym stopniu Ge^{+2} i Pb^{+2} , duże znaczenie strukturalne i chemiczne ma obecność wolnej pary elektronowej. Jon SnCl_3^- jest piramidalny, a położenie wolnej pary elektronowej jest podobne jak w NH_3 . Związki cyny(II), zwłaszcza SnCl_2 i SnCl_3^- , mogą działać jak donory w stosunku do metali przejściowych.

Otrzymywanie i właściwości pierwiastków

Krzem otrzymuje się przez redukcję SiO_2 węglem lub węglikiem wapnia CaC_2 w piecu elektrycznym. Podobnie german otrzymuje się przez redukcję GeO_2 węglem lub wodorem. Krzem i german znajdują zastosowanie w technice półprzewodnikowej. Cynę i ołów otrzymuje się w wyniku redukcji tlenku lub siarczku metalu węglem. W celu oczyszczenia metale rozpuszcza się w kwasie i wydziela elektrolitycznie. Krzem jest pierwiastkiem mało reaktywnym. Reaguje z fluorowcami tworząc halogenki SiX_4 i z alkaliamentami tworząc roztwory krzemianów. Nie jest atakowany przez kwasy z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego; reakcję tę ułatwia prawdopodobnie trwałość jonu $[\text{SiF}_6]^{2-}$. German jest nieco bardziej reaktywny niż krzem; rozpuszcza się w stężonych kwasach: H_2SO_4 i HNO_3 . Cyna i ołów rozpuszczają się w kwasach i są energicznie atakowane przez fluorowce. Są również powoli atakowane przez zimne, a szybko przez gorące alkalia, przy czym powstają cyniany i ołowiny. Ołów często okazuje się szlachetniejszy i mniej reaktywny niż wynika to z jego potencjału elektrodowego ($-0,13 \text{ V}$). Małą reaktywność ołowiu można przypisać wysokiemu nadnapięciu wodoru na ołowiu, a także, w niektórych przypadkach, powstawaniu nierozpuszczalnych powłok powierzchniowych. Ołów nie rozpuszcza się w rozcieńczonym H_2SO_4 i stężonym HCl .

Wodorki MH_4

Wodorki typu MH_4 to bezbarwne gazy. Pewne znaczenie ma jedynie SiH_4 . Ten samorzutnie zapalający się gaz otrzymuje się przez działanie LiAlH_4 na SiO_2 w temp. $150-170^\circ\text{C}$ lub przez redukcję SiCl_4 za pomocą LiAlH_4 w eterze. Związek jest odporny na działanie wody i rozcieńczonych kwasów, ulega jednak szybkiej hydrolizie zasadowej z utworzeniem uwodnionego SiO_2 i H_2 .

Chlorki MCl_4

Chlorki Si, Sn i Ge są bezbarwne, a $PbCl_4$ ma żółte zabarwienie. Czterochlorki ulegają pod działaniem wody hydrolizie, tworząc ostatecznie uwodnione tlenki; produktami ograniczonej hydrolizy mogą być jednak tlenochlorki. W wodnym roztworze HCl czterochlorki cyny i ołowiu tworzą aniony $[MCl_6]^{2-}$. Czterochlorek germanu można destylować i wyodrębnić ze stężonego roztworu HCl; czterochlorek krzemu ulega natychmiast hydrolizie pod działaniem wody. $SiCl_4$ i $GeCl_4$ służą głównie do otrzymywania czystego krzemu i germanu, $SiCl_2$ i $SnCl_4$ wykorzystuje się w syntezie związków metaloorganicznych.

Związki z tlenem

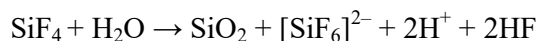
Najczęściej spotykane odmiany czystego SiO_2 to kwarc i krystobalit. W wyniku ogrzewania kwarc i krystobalit przekształcają się w siebie wzajemnie. Procesy tej przemiany są powolne, wymagają bowiem rozerwania i przegrupowania wiązań, a energia aktywacji jest w tym przypadku duża. Na szybkość przemiany wpływa silnie obecność zanieczyszczeń, a także wprowadzenie tlenków litowców. W wyniku powolnego ochładzania stopionego SiO_2 lub ogrzewania dowolnej stałej odmiany od temperatury mięknięcia powstaje substancja bezpostaciowa, która ma wygląd szklisty i jest w sensie ogólnym szkłem, czyli materiałem nie wykazującym uporządkowania dalekiego zasięgu, lecz stanowiącym bezładny zbiór polimerycznych łańcuchów, warstw lub jednostek trójwymiarowych.

Dwutlenek krzemu jest stosunkowo odporny na działanie Cl_2 , H_2 , kwasów i większości metali w normalnej temperaturze, jest jednak atakowany przez fluor, wodny roztwór HF, wodorotlenki litowców i stopione węglany. W wyniku działania na SiO_2 wodnego roztworu HF powstają roztwory zawierające jony fluorokrzemianowe, $[SiF_6]^{2-}$. W wyniku stopienia SiO_2 z nadmiarem węglanów litowców w temp. ok. $1300^\circ C$ powstają rozpuszczalne w wodzie produkty (szkło wodne). Wodne roztwory krzemianu sodu zawierają prawdopodobnie jony $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$, lecz zależnie od pH i stężenia, występują w nich także układy polimeryczne. Zasadowość dwutlenków wzrasta w kierunku $Si \rightarrow Pb$; SiO_2 jest zdecydowanie kwasowy, GeO_2 - mniej, SnO_2 jest amfoteryczny, natomiast PbO_2 nieco bardziej zasadowy. SnO_2 otrzymany w wysokiej temperaturze lub przez rozpuszczenie cyny w gorącym stężonym kwasie azotowym(V) jest, podobnie jak PbO_2 , odporny chemicznie. Tylko ołów tworzy trwały tlenek zawierający zarówno Pb^{II} , jak i Pb^{IV} , mianowicie Pb_3O_4 , jasnoczerwony proszek, noszący handlową nazwę minii. Związek ten otrzymuje się przez

ogrzewanie PbO z PbO₂ w temp. 250°C. Pierwiastki te nie tworzą prawdziwych wodorotlenków, a produkty hydrolizy wodorków, halogenków itp. należy traktować jako uwodnione tlenki.

Związki koordynacyjne

Większość tego typu związków zawiera jony halogenkowe lub ligandy z donorowymi atomami O, N, S lub P. Krzem tworzy tylko fluoroaniony, zwykle [SiF₆]²⁻, których duża stała trwałości tłumaczy niecałkowitą hydrolizę SiF₄ w wodzie, przebiegającą zgodnie z równaniem:



Jony [SiF₆]²⁻ powstają zwykle w wyniku rozpuszczenia SiO₂ w wodnym roztworze HF i są trwałe nawet w roztworze zasadowym. W odróżnieniu od jonów [SiF₆]²⁻, jony [GeF₆]²⁻ i [SnF₆]²⁻ ulegają hydrolizie pod wpływem zasad, a jony [PbF₆]²⁻ nawet pod wpływem wody. Wszystkie omawiane pierwiastki tworzą jony szczawianowe [M(ox)₃]²⁻ i wszystkie (z wyjątkiem krzemu) tworzą chloroaniony. Najważniejsze kompleksy kationowe zawierają chelatowe jednowartościowe ligandy tlenowe, takie jak jony acetyloacetonianowe, np. [Ge(acac)₃]⁺.

Wszystkie cztery pierwiastki tworzą alkoholany. Alkoholany krzemu ulegają pod wpływem wody hydrolizie do uwodnionego dwutlenku krzemu. Najważniejszy z karboksylanów jest tetraoctan ołowiu(IV), stosowany w chemii organicznej jako silny, lecz selektywny utleniacz. Otrzymuje się go przez rozpuszczenie Pb₃O₄ w gorącym lodowatym kwasie octowym lub przez elektrolityczne utlenienie Pb²⁺ w kwasie octowym.

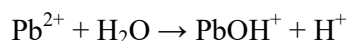
Związki na drugim stopniu utlenienia

Związki krzemu(II) są w normalnych warunkach termodynamicznie nietrwałe. Niektóre jednak, w szczególności SiF₂, zostały zidentyfikowane w reakcjach wysokotemperaturowych i utrwalone przez oziębienie do temperatury ciekłego azotu. Halogenki germanu(II) są trwałe. GeF₂ jest białą substancją krystaliczną otrzymywaną w wyniku działania bezwodnego HF na german w temp. 200°C; jest to polimer zawierający mostki fluorowe i mający strukturę zbliżoną do bipiramidy trygonalnej. Chlorek germanu(II), GeCl₂, tworzy sole zawierające jon GeCl₃⁻.

Najważniejsze związki cyny(II) to SnF₂ i SnCl₂, otrzymywane przez ogrzewanie cyny z gazowym HF lub HCl. Fluorek cyny(II), trudno rozpuszczalny w wodzie, jest stosowany do fluorowania pasty do zębów. SnCl₂ ulega pod działaniem wody hydrolizie do zasadowego

chlorku, z rozcieńczonych kwaśnych roztworów można jednak wykrystalizować $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obydwa halogenki rozpuszczają się w roztworach zawierających nadmiar jonów halogenkowych z utworzeniem $[\text{MF}_3]^-$.

Tylko ołów tworzy dobrze zdefiniowane kationy. Jony ołowiu(II), Pb^{2+} , ulegają w wodzie częściowej hydrolizie:

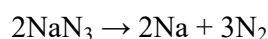


W stężonych roztworach i po dodaniu zasady powstają polimeryczne jony zawierające od trzech do sześciu atomów Pb. Sole ołowiu są przeważnie trudno rozpuszczalne w wodzie; niektóre, np. PbSO_4 i PbCrO_4 , są nierozpuszczalne. Pospolite rozpuszczalne sole to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pb}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ulegający w wodzie niecałkowitej jonizacji. Halogenki są zawsze bezwodne i w roztworze tworzą jony PbX^+ , PbX_3^- itp., z wyjątkiem fluorków, w przypadku których występują tylko PbF^+ .

Grupa 15. Azotowce

Azot

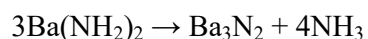
Azot występuje w przyrodzie głównie w formie cząsteczkowej, N_2 (temp. wrz. 77,3 K), stanowiąc 78% obj. atmosfery ziemskiej. Duża trwałość wiązania N–N warunkuje zasadniczo bierność chemiczną N_2 i endotermiczność większości prostych związków azotu. Cząsteczka diazotu może być ligandem, podobnie jak CO, chociaż tworzy on znacznie mniej związków kompleksowych niż tlenek węgla. Azot otrzymuje się przez frakcyjną destylację skroplonego powietrza. Spektralnie czysty azot otrzymuje się przez termiczny rozkład azydku sodu lub baru:



W temperaturze pokojowej azot reaguje jedynie z metalicznym litem tworząc Li_3N , z pewnymi kompleksami metali przejściowych i pewnymi bakteriami wiążącymi azot atmosferyczny. W wyższych temperaturach azot staje się bardziej reaktywny, zwłaszcza w obecności katalizatorów.

Azotki

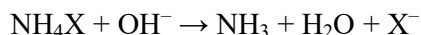
Azotki metali elektrododatnich można uważać za związki jonowe, np. $(\text{Ca}^{2+})_3(\text{N}^{3-})_2$, $(\text{Li}^+)_3\text{N}^{3-}$. Zgodnie z tym ulegają łatwo hydrolizie do amoniaku i wodorotlenków metali. Azotki takie powstają w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub wydzielania amoniaku z amidków przez ogrzewanie:



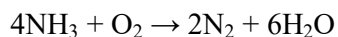
Azotki metali przejściowych są często związkami niestechiometrycznymi i zawierają atomy azotu w lukach gęsto ułożonej sieci atomów metalu. Podobnie jak węgliki lub borki, azotki są twarde, bierne chemicznie, trudno topliwe i przewodzą prąd elektryczny.

Wodorki azotu

Amoniak NH_3 powstaje w wyniku działania zasady na sól amonową

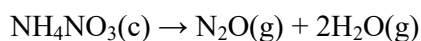
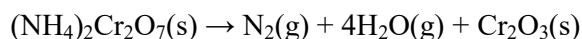


Na skalę przemysłową amoniak otrzymuje się metodą Habera z pierwiastków, pod wysokim ciśnieniem, w temperaturze 400-500°C w obecności katalizatora. Amoniak jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu (temp. wrz. $-33,35^\circ\text{C}$). Ciekły amoniak ma duże ciepło parowania i jest przechowywany w stalowych butlach. Ciekły amoniak przypomina właściwościami fizycznymi wodę, jego cząsteczki są bowiem silnie zasocjowane, co jest uwarunkowane działaniem wiązań wodorowych. Duża stała dielektryczna amoniaku (ok. 22 w temp. -34°C ; dla H_2O w temp. 25°C stała ta wynosi 81) powoduje, że jest on rozpuszczalnikiem silnie jonizującym. Na powietrzu amoniak pali się



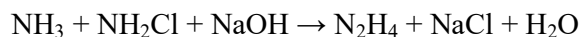
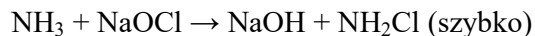
W obecności katalizatorów platynowych lub platynowo-rodowych produktem spalania jest tlenek NO. Amoniak jest doskonale rozpuszczalny w wodzie. Chociaż jego wodne roztwory określa się zwykle jako słabą zasadę, NH_4OH , zwaną wodorotlenkiem amonowym, niezdisocjowany NH_4OH prawdopodobnie nie istnieje; należy mówić o $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Trwałe krystaliczne sole tetraedrycznego jonu NH_4^+ są zwykle rozpuszczalne w wodzie. Sole amonowe przypominają na ogół sole potasu i rubidu rozpuszczalnością i strukturą, ponieważ trzy wymienione jony mają porównywalne promienie (Paulinga): $\text{NH}_4^+ = 1,48 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ = 1,48 \text{ \AA}$. Sole mocnych kwasów są całkowicie zjonizowane, a ich roztwory są słabo kwaśne. Sole zawierające aniony utleniające mogą rozkładać się w wyniku ogrzewania, przy czym amoniak zostaje utleniony do N_2O , N_2 lub obydwu.

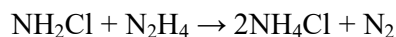


Hydrazyna, N_2H_4 , tworzy dwa rodzaje soli jako zasada dwufunkcyjna. Sole N_2H_5^+ są trwałe w wodzie, natomiast sole $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ ulegają łatwo hydrolizie. Sole $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ można otrzymać przez krystalizację z roztworu wodnego zawierającego duży nadmiar kwasu, są bowiem na ogół mniej rozpuszczalne niż drugi rodzaj soli. Bezwodna hydrazyna jest dymiącą bezbarwną cieczą (temp. wrz. 114°C), bardzo trwałą ze względu na swój charakter

endotermiczny. W powietrzu pali się z wydzielaniem dużej ilości ciepła. Hydrazyna w zasadowym roztworze wodnym jest bardzo silnym reduktorem; na ogół jest utleniana do azotu. Hydrazynę otrzymuje się w wyniku reakcji wodnego roztworu amoniaku z podchlorynem sodu



Po powstaniu pewnej ilości hydrazyny przebiega jednak szybko reakcja konkurencyjna

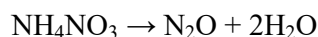


Hydroksyloamina, NH_2OH , jest zasadą słabszą niż NH_3 . Otrzymuje się ją redukując azotany(V) lub azotany(III) elektrolitycznie albo za pomocą SO_2 w warunkach kontrolowanych. Hydroksyloamina jest białą, nietrwałą substancją stałą.

Azydki metali ciężkich są wybuchowe; azydki rtęci i ołowiu wchodzi w skład spłonek. Jon azydkowy, który jest liniowy i symetryczny, zachowuje się podobnie jak jon halogenkowy i może być ligandem w kompleksach metali. Czysty azydek wodoru, HN_3 (kwas azotowodorowy), jest wybuchową cieczą.

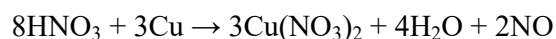
Tlenki i kwasy tlenowe azotu

Tlenek azotu(I) (podtlenek azotu), N_2O , otrzymuje się w wyniku termicznego rozkładu stopionego azotanu(V) amonowego:

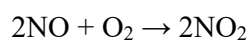


Podtlenek azotu ma liniową strukturę NNO . Jest stosunkowo mało reaktywny, odporny na działanie fluorowców, litowców i ozonu w temperaturze pokojowej. W wyniku ogrzewania rozkłada się do N_2 i O_2 . W wyższych temperaturach reaguje z litowcami i wieloma związkami organicznymi. Utlenia niektóre kompleksy metali przejściowych na niskim stopniu utlenienia, a także tworzy kompleks $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{O}]^{2+}$. Był stosowany jako środek znieczulający.

Tlenek azotu(II), NO , powstaje w wielu procesach, np. w reakcji redukcji kwasu azotowego(V) oraz roztworów azotanów(V) i azotanów(III). Przykładem może być działanie kwasu azotowego(V), o stężeniu $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, na miedź:

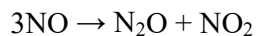


Wydzielający się tlenek azotu(II) reaguje natychmiast z tlenem atmosferycznym:



Silne środki utleniające utleniają NO do kwasu azotowego(V); ilościowa reakcja z manganianem(VIII) jest wykorzystywana jako metoda analityczna. Tlenek azotu(II) zostaje

zredukowany do N_2O przez SO_2 i do NH_2OH przez Cr^{2+} ; obydwie te reakcje przebiegają w roztworze kwaśnym. Tlenek azotu(II) jest termodynamicznie nietrwały i pod wysokim ciśnieniem łatwo rozkłada się w temp. 30-50°C:



Cząsteczka NO jest paramagnetyczna, o konfiguracji elektronowej: $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$. Elektron na orbitalu π^* ulega stosunkowo łatwo oderwaniu z utworzeniem jonu nitrozylowego, NO^+ , który tworzy sole. Ponieważ elektron opuszcza orbital antywiązący, wiązanie w NO^+ jest silniejsze niż w NO; długość wiązania maleje o 0,09 Å, a częstotliwość drgań wzrasta od 1840 cm^{-1} w NO do 2150–2400 cm^{-1} (zależnie od otoczenia) w NO^+ . Jony NO^+ powstają w wyniku rozpuszczenia N_2O_3 lub N_2O_4 w stężonym kwasie siarkowym(VI):

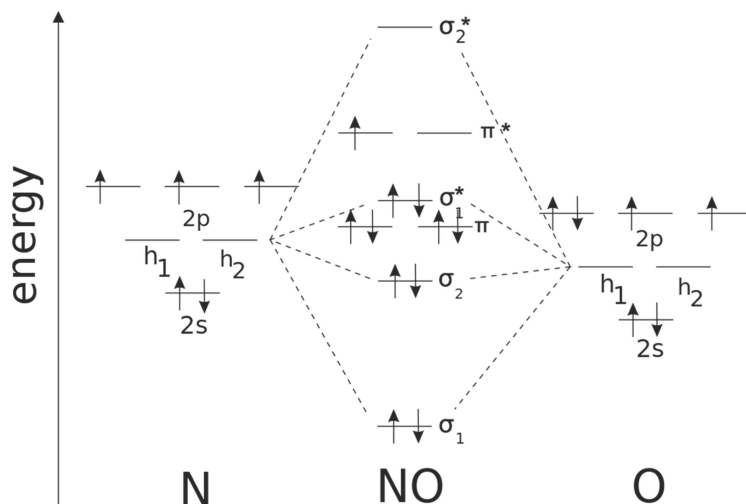
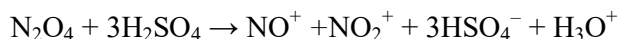
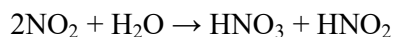


Diagram orbitali cząsteczkowych NO (orbitale 2s azotu i tlenu mieszają się odpowiednio z orbitalami 2p_z azotu i tlenu. Powstają z tego dwie hybrydy, które mieszają się wzajemnie tworząc odpowiednie orbitale cząsteczkowe)

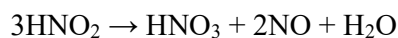
Dwa tlenki, NO_2 i N_2O_4 , pozostają w stanie równowagi silnie zależnej od temperatury zarówno w roztworze, jak i fazie gazowej. W stanie stałym istnieje tylko N_2O_4 . W fazie ciekłej zachodzi częściowa dysocjacja; w temperaturze krzepnięcia (−11,2°C) ciecz jest bladeżółta i zawiera 0,01% NO_2 . W temperaturze wrzenia, 21,15°C, ciecz zawiera 0,1% NO_2 i jest czerwono-brunatna. Dysocjacja jest całkowita w fazie pary w temperaturze wyższej niż 140°C. Dwutlenek azotu zawiera niesparowany elektron. Inne cząsteczki wolnorodnikowe, NO i ClO_2 , wykazują słabą tendencję do dimeryzacji; istotne znaczenie ma fakt, że w NO_2

elektron jest zlokalizowany głównie na atomie azotu. Dimer ma trzy formy izomeryczne; występująca zwykle, najtrwalsza ma płaską strukturę $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$. Wiązanie N–N jest dość długie (1,75 Å), czego można oczekiwać ze względu na jego słabość. Energia dysocjacji N_2O_4 wynosi tylko $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Mieszaniny dwóch tlenków otrzymuje się przez ogrzewanie azotanów(V) metali, utlenienie NO oraz redukcję kwasu azotowego(V) i azotanów(V) metalami i innymi reduktorami. Gazowe tlenki azotu są silnie toksyczne i szybko atakują metale. Reagują z wodą zgodnie z równaniem:



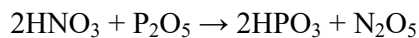
Kwas azotowy(III) ulega rozkładowi, zwłaszcza w wyniku ogrzania:



Rozkład termiczny NO_2 , na tlenek azotu(II) i tlen, przebiega powyżej temperatury 150°C . Tlenki azotu są w roztworze wodnym silnymi utleniaczami.

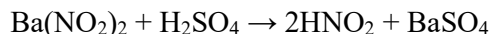
Tlenek azotu(III) – trójtlenek diazotu – N_2O_3 , formalnie bezwodnik kwasu azotowego(III), otrzymuje się w wyniku reakcji stechiometrycznych ilości NO i O_2 lub NO i N_2O_4 . Jest to intensywnie niebieska ciecz lub bladoniebieska substancja stała. Trwała forma N_2O_3 zawiera słabe wiązanie N–N. Związek ten istnieje tylko w niskiej temperaturze i łatwo ulega dysocjacji do NO i NO_2 .

Tlenek azotu(V) – N_2O_5 – tworzy nietrwałe bezbarwne kryształy. Otrzymuje się go w wyniku reakcji

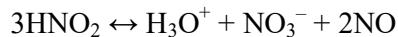


jest bezwodnikiem kwasu azotowego(V). W stanie stałym istnieje jako azotan(V) nitroniowy: $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$.

Kwas azotowy(III) – HNO_2 . Roztwory słabego kwasu, HONO ($\text{p}K_a = 3,3$), otrzymuje się przez zakwaszenie zimnych roztworów azotanów(III). Wodny roztwór kwasu, wolny od soli, można otrzymać w wyniku reakcji:



Wolny kwas jest nieznany, może jednak istnieć w fazie pary. Nawet w roztworze wodnym kwas azotowy(III) jest nietrwały i ulega szybkiemu rozkładowi w wyniku ogrzewania:



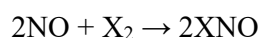
Azotany(III) litowców otrzymuje się przez ogrzewanie azotanów(V) z reduktorem, np. węglem, ołowiem, żelazem itp.; są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Halogenki azotu – istnieją halogenki: NF_3 , NF_2Cl , NFCl_2 i NCl_3 , a także N_2F_2 , N_2F_4 , oraz azydki fluorowców XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Z wyjątkiem NF_3 , halogenki te są reaktywne. Istotne znaczenie mają tylko fluorki. W wyniku reakcji NF_3 , F_2 i mocnego kwasu Lewisa, np. BF_3 , AsF_5 lub SbF_5 , powstają sole jonu NF_4^+ . Jako przykład można podać następującą reakcję przebiegającą w niskiej temperaturze, pod wysokim ciśnieniem i pod wpływem promieniowania nadfioletowego:



Związki NF_4^+ są jonowe, a sam jon jest jednym z najsilniejszych znanych utleniaczy.

Tlenohalogenki (halogenki nitrozyłu) – XNO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br) otrzymuje się w wyniku reakcji fluorowców z NO :



Wszystkie trzy halogenki nitrozyłu są silnymi utleniaczami, atakującymi wiele metali; pod działaniem wody ulegają rozkładowi, tworząc HNO_3 , HNO_2 , NO i HX .

Fosfor, arsen, antymon i bizmut

Fosfor występuje głównie w postaci minerałów należących do grupy apatytów, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub OH), stanowiących główne składniki skał osadowych, fosforytów. Arsen, antymon i bizmut występują głównie w postaci minerałów siarczkowych, np. arsenopiryty (FeAsS) i antymonitu (Sb_2S_3). Fosfor jest pod względem chemicznym niemetalem, lecz w kierunku $\text{As} \rightarrow \text{Bi}$ wzrasta charakter metaliczny i tendencja do tworzenia kationów. Główne czynniki warunkujące różnice między azotem a fosforem i dalszymi pierwiastkami, podobnie jak między węglem a krzemem, to a) zmniejszona zdolność pierwiastka trzeciego okresu do tworzenia wielokrotnych wiązań $p\pi-p\pi$ i b) możliwość wykorzystania niżej położonych orbitali $3d$. Pierwszy czynnik tłumaczy np. tworzenie przez azot estrów typu $\text{O}=\text{NOR}$, podczas gdy fosfor tworzy estry P(OR)_3 . Wszystkie tlenki i kwasy tlenowe azotu zawierają wiązania wielokrotne, natomiast tlenki fosforu zawierają pojedyncze wiązania $\text{P}-\text{O}$, jak w P_4O_6 , a kwas fosforowy(V) ma strukturę PO(OH)_3 w odróżnieniu od $\text{NO}_2(\text{OH})$.

Wykorzystanie orbitali d ma trzy konsekwencje. Po pierwsze, umożliwia tworzenie wiązań $p\pi-d\pi$, jak w $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ lub $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$. Po drugie, istnieje możliwość rozszerzenia (ekspansji) powłoki walencyjnej, podczas gdy maksymalna wartościowość kowalencyjna azotu wynosi 4. Istnieją więc takie związki, jak PF_5 , PPh_5 , P(OMe)_6^- i PF_6^- . Należy zauważyć, że w przypadku wielu cząstek pięciokoordynacyjnych, zwłaszcza utworzonych przez fosfor, różnica między konfiguracjami bipiramidy trygonalnej i piramidy tetragonalnej

jest mała i cząsteczki takie są zwykle stereochemicznie nieszttywne. Wyższym liczbom koordynacyjnym dla pierwiastków na trzecim stopniu utlenienia, jak w $[\text{SbF}_5]^{2-}$, odpowiada struktura piramidy tetragonalnej. Trójwartościowy azot i inne pierwiastki jego grupy mają w związkach, takich jak NEt_3 , PEt_3 , AsPh_3 , wolne pary elektronowe i działają jako donory; występują jednak znaczne różnice w zdolności donorowej tych pierwiastków w stosunku do metali przejściowych. Wynika to z faktu, że chociaż NR_3 nie zawiera nisko położonych orbitali akceptorowych, odpowiednie związki pozostałych pierwiastków mają takie orbitale, a mianowicie puste orbitale d , mogą zatem przyjąć gęstość elektronową od wypełnionych orbitali d metalu, tworząc wiązania $d\pi-d\pi$.

Fosfor otrzymuje się przez redukcję skały fosforytowej koksem i piaskiem w piecu elektrycznym. Fosfor oddestylowuje i ulega kondensacji pod wodą w postaci cząsteczek P_4 . W tej postaci fosfor przechowuje się pod wodą w celu zabezpieczenia go przed działaniem powietrza, w którym się zapala. Odmiany fosforu: czerwona i czarna są trwałe w powietrzu, lecz zapalają się po ogrzaniu. Fosfor biały rozpuszcza się w CS_2 , benzenie i podobnych rozpuszczalnikach organicznych; jest bardzo trujący.

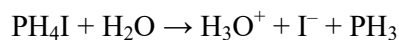
Arsen, antymon i bizmut otrzymuje się w stanie wolnym przez redukcję ich tlenków węglem lub wodorem. W wyniku ogrzewania pierwiastki te spalają się w tlenie tworząc tlenki. Wszystkie omawiane pierwiastki reagują łatwo z fluorowcami, nie ulegają jednak działaniu kwasów nieutleniających. Kwas azotowy(V) reaguje z fosforem, arsenem, antymonem i bizmutem, tworząc odpowiednio kwas fosforowy(V), kwas arsenowy(V), tlenek antymonu(III) i azotan(V) bizmutu; ilustruje to dobrze wzrost charakteru metalicznego w kierunku od góry ku dołowi grupy. W wyniku reakcji z różnymi metalami i niemetalami powstają fosforki, arsenki itp., które mogą być substancjami jonowymi, metalopodobnymi lub polimerami kowalencyjnymi. Arsenek galu (GaS) jest półprzewodnikiem.

Wodorki EH_3

Trwałość gazowych wodorków EH_3 maleje w szeregu: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 i BiH_3 . Dwa ostatnie związki są bardzo nietrwałe termicznie.

Fosforowodór (fosfan), PH_3 , otrzymuje się przez działanie kwasów na fosforek cynku. Czysty PH_3 nie zapala się samorzutnie, lecz jego samozapalność jest często wywołana przez ślady P_2H_4 lub pary P_4 . Ze względu na słabą tendencję do tworzenia wiązań wodorowych nie jest zasocjowany w fazie ciekłej, w odróżnieniu od amoniaku. Fosforowodór jest trudno rozpuszczalny w wodzie i stanowi bardzo słabą zasadę. Chociaż PH_3 jest słabszą

zasadą, reaguje z gazowym HI, tworząc PH_4I , mający postać nietrwałych bezbarwnych kryształów. Jodek fosfoniowy, PH_4I , ulega pod działaniem wody całkowitej hydrolizie, zgodnie z równaniem:

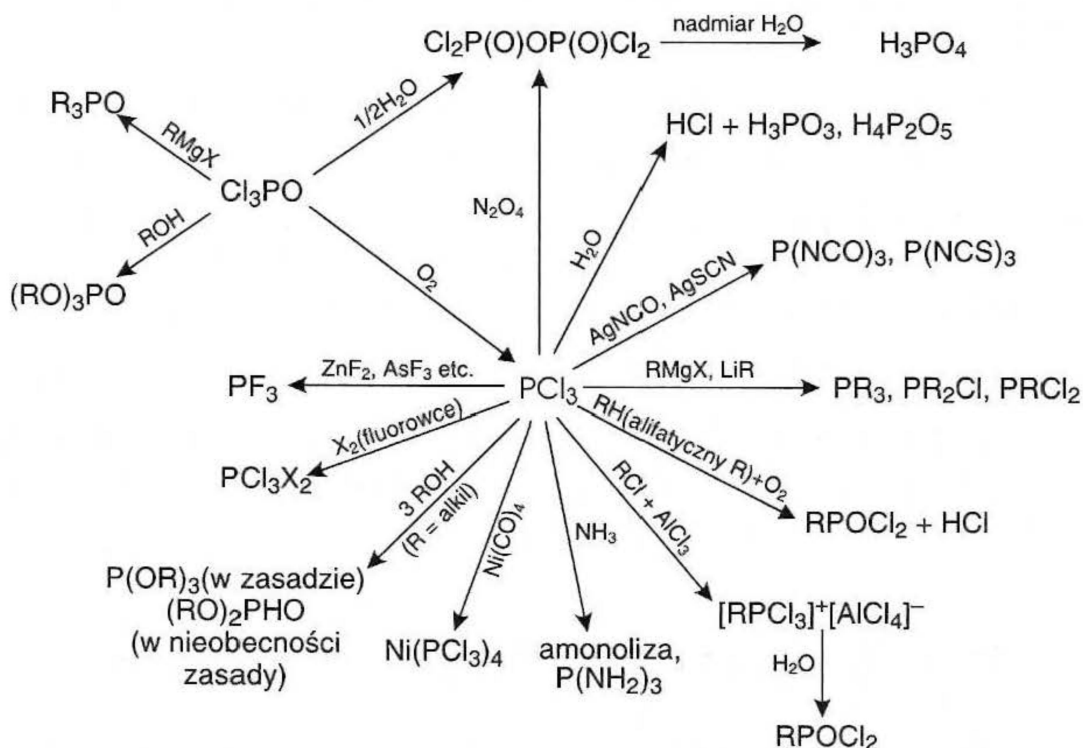


Słaba zasadowość PH_3 powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawą stronę.

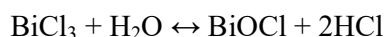
Halogenki (EX_3 , EX_5) i tlenohalogenki

Trójhalegenki, z wyjątkiem PF_3 , otrzymuje się przez bezpośrednią syntezę z pierwiastków, utrzymując odpowiedni nadmiar fluorowca. W przypadku znacznego nadmiaru fluorowca powstaje EX_5 . Trójhalegenki ulegają szybkiej hydrolizie pod działaniem wody i są lotne; gazowe cząsteczki mają struktury piramidalne. Chlorki i bromki, a także PF_3 i PI_3 , tworzą sieci cząsteczkowe. AsI_3 , SbI_3 i BiI_3 mają struktury warstwowe, oparte na gęstym ułożeniu heksagonalnym atomów jodu; atomy pierwiastków grupy 15 znajdują się w lukach oktaedrycznych. Fluorek bizmutu(III), BiF_3 , występuje w dwóch odmianach; w obydwu bizmut ma liczbę koordynacyjną 8. SbF_3 ma strukturę pośrednią, w której cząsteczki SbF_3 są połączone mostkami fluorowymi, wskutek czego każdy Sb^{III} ma zdeformowane otoczenie oktaedryczne.

Fluorek fosforu(III) jest bezbarwnym, trującym gazem, otrzymywanym przez fluorowanie PCl_3 . Tworzy kompleksy z metalami przejściowymi, podobnie jak tlenek węgla. W odróżnieniu od innych trójhalegenków, PF_3 ulega tylko powolnej hydrolizie pod działaniem wody, lecz jest szybko atakowany przez alkalia. Nie wykazuje właściwości kwasu Lewisa. **Chlorek fosforu(III)** jest niskowrzącą cieczą, ulegającą pod działaniem wody hydrolizie z utworzeniem kwasu fosforowego(III). Reaguje z tlenem tworząc OPCl_3 . Na schemacie przedstawiono niektóre reakcje PCl_3 . Wiele z nich to reakcje typowe dla innych związków EX_3 , a także, przy uwzględnieniu oczywistych zmian we wzorach, dla OPCl_3 i innych tlenohalegenków.



Halogenki arsenu(III) przypominają odpowiednie związki fosforu. **Chlorek antymonu(III)**, SbCl_3 , wyróżnia się tym, że rozpuszcza się w ograniczonej ilości wody, tworząc klarowny roztwór; po jego rozcieńczeniu wytrącają się nierozpuszczalne tlenochlorki, np. SbOCl i $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. W roztworach nie występują proste jony Sb^{3+} . **Chlorek bizmutu(III)**, BiCl_3 , biała substancja krystaliczna, ulega pod działaniem wody hydrolizie do BiOCl , lecz reakcja ta jest odwracalna:



Fluorek fosforu(V), PF_5 , otrzymuje się w wyniku reakcji PCl_5 z CaF_2 w temp. 300-400°C. Jest to bardzo mocny kwas Lewisa, tworzący kompleksy z aminami, eterami, innymi zasadami, a także z F^- ; w kompleksach tych fosfor ma liczbę koordynacyjną 6. Te organiczne kompleksy są jednak mniej trwałe niż kompleksy BF_3 i szybko rozkładają się pod działaniem wody i alkoholi. PF_5 jest, podobnie jak BF_3 , dobrym katalizatorem, zwłaszcza dla procesów polimeryzacji jonowej. Podobne właściwości wykazuje fluorek arsenu(V), AsF_5 . Fluorek antymonu(V) jest lepłą cieczą (temp. wrz. 150°C). Asocjacja tego związku jest wynikiem polimeryzacji uwarunkowanej tworzeniem mostków fluorowych. Krystaliczny SbF_5 tworzy cykliczne tetramery. AsF_5 , SbF_5 i PF_5 są silnymi akceptorami jonu fluorkowego, tworzącymi jony MF_6^- . Jon PF_6^- jest pospolitym anionem niekompleksującym.

Chlorek fosforu(V) ma strukturę bipyramidy trygonalnej w fazie gazowej, ciekłej i roztworze w rozpuszczalnikach niepolarnych, lecz stały związek ma budowę $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ i w rozpuszczalnikach polarnych jest zjonizowany. Można przyjąć, że w tym przypadku tetraedryczny jon PCl_4^+ powstaje w wyniku przeniesienia Cl^- na PCl_5 , stanowiący akceptor jonu chlorkowego. Stały bromek fosforu(V) jest także jonowy, ma jednak budowę $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$. Antymon tworzy chlorek antymonu(V), będący dymiącą cieczą, bezbarwną w stanie czystym, zwykle jednak żółtą. Związek ten jest bardzo silnym środkiem chlorującym. Arsen nie tworzy bromku na +5 stopniu utlenienia, a jego pięciochlorek rozkłada się powyżej temp. -50°C .

Halogenki fosforylu mają wzór X_3PO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br). Najważniejszy z nich to Cl_3PO , który w reakcji z wodą tworzy kwas fosforowy(V). Tlenohalogenki antymonu i bizmutu, SbOCl i BiOCl , wytrącają się w wyniku rozcieńczania roztworów Sb^{3+} i Bi^{3+} w stężonym HCl .

Tlenki

Tlenki pierwiastków grupy 15 stanowią dobrą ilustrację dwóch tendencji przejawiających się, w mniejszym lub większym stopniu, we wszystkich grupach układu okresowego:

- 1) trwałość wyższych stopni utlenienia maleje ze wzrostem liczby atomowej
 - 2) na danym stopniu utlenienia charakter metaliczny pierwiastków,
- a zatem zasadowość tlenków, zwiększa się ze wzrostem liczby atomowej. Tak więc tlenki P^{3+} i As^{3+} są kwasowe, tlenek Sb^{3+} jest amfoteryczny, a tlenek Bi^{3+} jest wyraźnie zasadowy.

P_4O_{10} otrzymuje się przez spalenie fosforu w nadmiarze tlenu. P_4O_{10} ma co najmniej trzy odmiany stałe. Dwie są polimerami, a jedna jest białą substancją krystaliczną sublimującą w temp. 360°C pod ciśnieniem 1 atm. Sublimacja jest doskonałą metodą oczyszczania, gdyż produkty początkowej hydrolizy, stanowiące najpospolitsze zanieczyszczenia, odznaczają się małą lotnością. Odmiana ta i para P_4H_{10} składa się z cząsteczek, w których atomy P znajdują się w narożach czworościanu, a sześć atomów tlenu na jego krawędziach. Pozostałe cztery atomy tlenu leżą na przedłużonych trójkrotnych osiach symetrii czworościanu. Wiązania $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ są pojedyncze, lecz długość czterech wierzchołkowych wiązań $\text{P}-\text{O}$ wskazuje na wiązanie $p\pi-d\pi$, czyli $\text{P}=\text{O}$. P_4H_{10} jest jednym z najskuteczniejszych znanych środków osuszających dla temperatur poniżej 100°C . Reaguje z wodą, tworząc mieszaninę kwasów fosforowych, której skład zależy od ilości wody i od innych warunków. P_4H_{10} odciąga nawet

wodę z wielu innych substancji uważanych za dobre środki odwadniające; na przykład przekształca czysty HNO_3 w N_2O_5 i H_2SO_4 w SO_3 .

Tlenek fosforu(III) – P_4O_6 – jest bezbarwną, polimeryczną substancją lotną. As_4O_6 i Sb_4O_6 przypominają P_4O_6 strukturą i charakterem kwasowym. Bi_2O_3 i wodorotlenek $\text{Bi}(\text{OH})_3$, wytrącony z roztworu bizmutu(III), nie wykazują właściwości kwasowych.

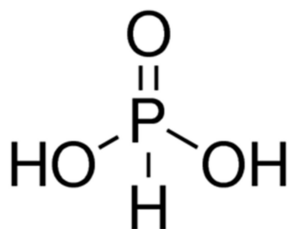
Siarczki

Fosfor i siarka wiążą się bezpośrednio w temperaturze powyżej 100°C , tworząc kilka siarczków; najważniejsze z nich to P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 i P_4S_{10} . Każdy z tych związków otrzymuje się przez ogrzewanie stechiometrycznych ilości czerwonego fosforu i siarki. P_4S_3 stosuje się do wyrobu zapalek. Jest on rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, np. w dwusiarczku węgla i benzenie. P_4S_{10} ma taką samą strukturę jak P_4O_{10} . Inne siarczki mają struktury oparte na tetraedrycznych grupach atomów fosforu z mostkami P–S–P i wierzchołkowymi grupami P=S. P_4S_{10} reaguje z alkoholami tworząc dialkilo- i diarylotiofosforany.

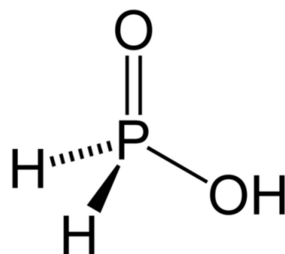
Arsen tworzy w wyniku bezpośredniej reakcji z siarką siarczki As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 i As_2S_5 . Dwa ostatnie związki można także wytrącić siarkowodorem z roztworów As^{III} i As^{V} w kwasie solnym. As_2S_3 jest nierozpuszczalny w wodzie i kwasach, wykazuje jednak charakter kwasowy, rozpuszczając się w roztworach siarczków litowców z utworzeniem tioanionów; podobnie zachowuje się As_2S_5 . As_4S_4 , występujący w przyrodzie jako minerał realgar, ma strukturę opartą na czworoscianach As_4 . Antymon tworzy Sb_2S_3 w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub wytrącenia z roztworów Sb^{III} siarkowodorem; rozpuszcza się w nadmiarze roztworu siarczku, tworząc anionowe tiokompleksy, prawdopodobnie głównie SbS_3^{3-} . Bizmut tworzy ciemnobrunatny Bi_2S_3 w wyniku działania siarkowodorem na roztwory Bi^{III} ; siarczek ten nie ma charakteru kwasowego.

Kwasy tlenowe

Kwas fosforowy(III) (ortofosforowy(III)), H_3PO_3 , otrzymuje się w wyniku reakcji PCl_3 lub P_4O_6 z wodą. Jest to bezbarwna substancja, rozpuszczająca się w powietrzu (temp. topn. 70°C , $pK_a = 1,8$). W cząsteczce tego kwasu występuje wiązanie P–H, należy mu więc przypisać $\text{HPO}(\text{OH})_2$. Również kwas fosforowy(I), H_3PO_2 zawiera wiązania P–H.



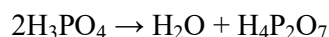
Kwas fosforowy(III)



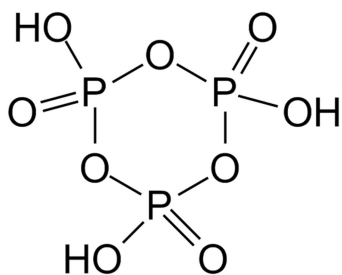
Kwas fosforowy(I)

Kwas fosforowy(III) może być utleniony chlorem lub innymi utleniaczami do kwasu fosforowego(V), lecz odpowiednie reakcje są powolne i skomplikowane.

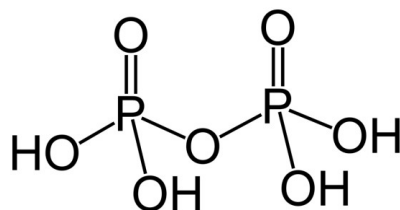
Kwas ortofosforowy(V), H_3PO_4 , nazywany zwykle kwasem fosforowym, jest jednym z najdawniej znanych i najważniejszych związków fosforu. Wytwarza się go w dużych ilościach, zwykle w postaci 85-procentowego syropowatego roztworu wodnego, w wyniku bezpośredniej reakcji zmielonej skały fosforytowej z kwasem siarkowym(VI); inna metoda polega na spalaniu fosforu do P_4O_{10} , który reagując z wodą tworzy kwas fosforowy(V). Czysty kwas jest bezbarwną substancją krystaliczną (temp. topn. $42,35^\circ\text{C}$). Jest bardzo trwały i zasadniczo nie wykazuje działania utleniającego poniżej temp. $350\text{--}400^\circ\text{C}$. W wyższych temperaturach jest dość reaktywny w stosunku do metali, które go redukują; atakuje także kwarc. Z kwasu ortofosforowego(V) można otrzymać kwas ortodwufosforowy(V), zwany także kwasem pirofosforowym:



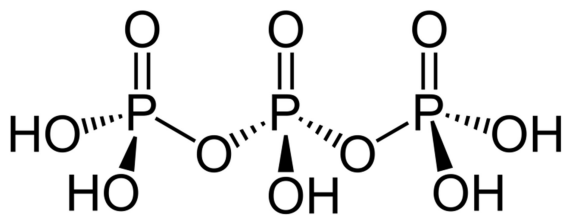
Inne kwasy fosforu:



Kwas metafosforowy(V)



Kwas pirofosforowy(V)



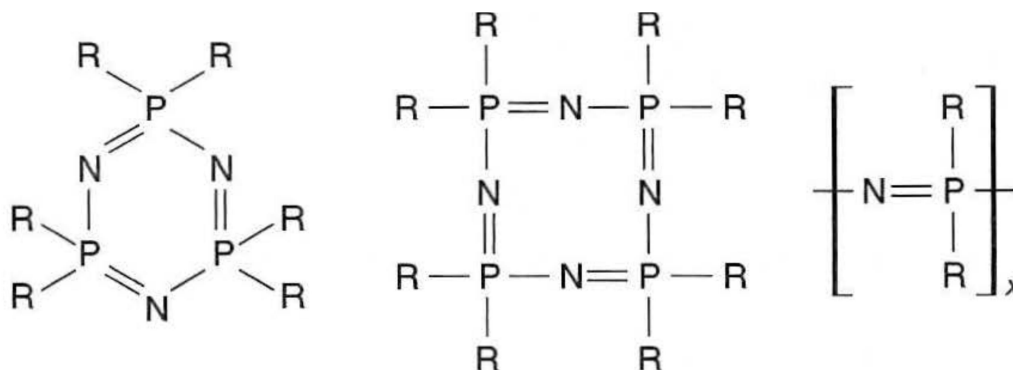
Kwas trójpolifosforowy(V)

Związki kompleksowe

Sb^{III} tworzy głównie kompleksy szczawianowe, winianowe i podobne z hydrokso kwasami. Jon $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ tworzy dające się wyodrębnić sole; wykazano, że jon ten ma strukturę bipiramidy pentagonalnej z wolną parą elektronową w położeniu aksjalnym. Winianowy kompleks antymonu w formie soli potasowej jest stosowany jako emetyk. Jedynie chemia bizmutu jest chemią kationów. Roztwory wodne zawierają dobrze zdefiniowane kationy uwodnione, nie wykazano jednak istnienia prostego akwajonu $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. W obojętnym roztworze nadchloranu dominuje cząsteczka $(\text{Bi}_6\text{O}_6)^{6+}$ lub jej uwodniona forma, $(\text{Bi}_6(\text{OH})_{12})^{6+}$, a przy wyższej wartości pH powstaje $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$.

Związki fosforu z azotem

Znanych jest wiele związków zawierających wiązania P–N i P=N. Wiązania $\text{R}_2\text{N–P}$ są szczególnie trwałe i występują często obok wiązań z innymi grupami jednowartościowymi, np. P–R, P–Ar i P–fluorowiec. Fosfazeny są pierścieniowymi lub łańcuchowymi związkami, które zawierają występujące na przemian atomy fosforu i azotu, przy czym przy każdym atomie fosforu znajdują się dwa podstawniki. Trzy główne typy strukturalne to cykliczny trimer, cykliczny tetramer oraz oligomer lub polimer.



W struktury wpisano, dla przejrzystości, układy występujących na przemian wiązań pojedynczych i podwójnych, chociaż stwierdzono, że wszystkie odległości P–N są równe. Rząd tych wiązań wynosi ok. 1,5 ponieważ ich długości, 1,56–1,61 Å, są znacznie mniejsze od oczekiwanej długości pojedynczych wiązań P–N (ok. 1,80 Å).

Grupa 16. Tlenowce

Tlen

Znane są związki tlenu ze wszystkimi pierwiastkami z wyjątkiem He, Ne i prawdopodobnie Ar. Tlen cząsteczkowy (ditlen, O_2) reaguje (w temperaturze pokojowej lub w wyniku ogrzewania) ze wszystkimi innymi pierwiastkami z wyjątkiem fluorowców, kilku metali szlachetnych i helowców. Właściwości chemiczne tlenu są wynikiem jego tendencji do uzupełnienia oktetu (osiągnięcia konfiguracji elektronowej neonu) przez:

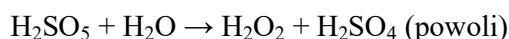
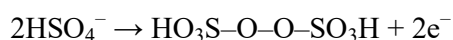
- 1) przyłączenie elektronów z utworzeniem jonu tlenkowego O^{2-} ;
- 2) utworzenie dwóch pojedynczych wiązań kowalencyjnych, np. w związkach takich jak woda i etery;
- 3) utworzenie podwójnego wiązania, np. w kationach lub $Cl_4Re=O$;
- 4) utworzenie pojedynczego wiązania, a także przyłączenie elektronu, np. w układach takich jak OH^- i RO^- ;
- 5) utworzenie trzech wiązań kowalencyjnych, w jonach takich jak H_3O^+ i R_3O^+ ;
- 6) utworzenie, w rzadkich przypadkach, czterech wiązań kowalencyjnych, np. w $Be_4O(CH_3COO)_6$.

Właściwości fizyczne dwuskładnikowych tlenków pierwiastków są bardzo różnorodne, szeroki jest bowiem zakres typów wiązań, od zasadniczo jonowych do zasadniczo kowalencyjnych. Należy więc odróżniać tlenki typowo jonowe (np. tlenki litowców i tlenki berylowców) od całkowicie kowalencyjnych tlenków cząsteczkowych, np. CO_2 . Istnieją jednak także przypadki pośrednie, np. tlenki boru, glinu lub krzemu.

Utworzenie jonu tlenkowego z cząsteczkowego tlenu wymaga znacznej energii, a dodatkowo utworzenie jonowego tlenku metalu wymaga energii koniecznej do przekształcenia w gaz i zjonizowania metalu. Trwałość jonowych tlenków jest więc uwarunkowana tylko dużymi energiami sieciowymi związanymi z małym i obdarzonym dużym ładunkiem jonem tlenkowym. Gdy energia sieciowa nie wystarcza do skompensowania energii jonizacji, powstają tlenki o charakterze kowalencyjnym. Przykłady tlenków o charakterze częściowo kowalencyjnym to BeO , SiO_2 oraz tlenek boru B_2O_3 . Do tlenków kowalencyjnych należą takie związki jak CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_2 itp., w których dominują wiązania kowalencyjne. Udział orbitali p w wiązaniu π z innymi atomami jest ważnym aspektem wiązania w tlenkach cząsteczkowych. Może to być wiązanie $p\pi-p\pi$, jak w ketonach ($R_2C=O$), lub wiązanie $p\pi-d\pi$, jak w tlenkach fosfin ($R_3P=O$). W przyrodzie występują 3 izotopy: ^{16}O 99,76%, ^{17}O 0,037%, ^{18}O 0,204%) oraz dwie formy alotropowe O_2

i O₃. Ozon jest znacznie silniejszym utleniaczem niż O₂ i reaguje z wieloma substancjami w warunkach, w których ditlen jest bierny.

Nadtlenek wodoru – H₂O₂ – jest bezbarwną cieczą (temp. wrz. 152°C, temp. topn. – 0,41°C). Przypomina wodę wieloma właściwościami fizycznymi; jego cząsteczki są bardziej zasocjowane wskutek obecności wiązań wodorowych. H₂O₂ ma dużą stałą dielektryczną, jako rozpuszczalnik jonizujący wykazuje jednak ograniczoną przydatność ze względu na silne działanie utleniające i łatwe uleganie rozkładowi w obecności nawet śladów jonów różnych metali ciężkich. Istnieją dwie metody przemysłowej produkcji nadtlenu wodoru. Jedna z nich polega na utlenieniu 2-etyloantrachinonu tlenem w obecności katalizatora palladowego. Starsza i mniej ekonomiczna metoda polega na elektrolitycznym utlenieniu roztworów kwasu siarkowego(VI) lub siarczanu(VI) amonowego i kwasu siarkowego(VI), prowadzącym do utworzenia kwasu nadtlenodwusiarkowego; w wyniku jego hydrolizy powstaje następnie H₂O₂

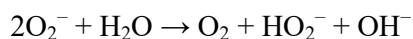


Nadtlenek wodoru jest silnym utleniaczem zarówno w roztworze kwaśnym, jak i zasadowym. Jak reduktor zachowuje się tylko wobec bardzo silnych utleniaczy, np. MnO₄⁻.

Nadtlenki i ponadtlenki

Są to substancje wyprowadzone formalnie od O₂²⁻ (nadtlenki) i O₂⁻ (ponadtlenki). Nadtlenki jonowe są tworzone przez litowce, Ca, Sr i Ba. Nadtlenek sodu otrzymuje się w przemyśle przez utlenienie sodu powietrzem. Nadtlenek sodu jest żółtym proszkiem, bardzo higroskopijnym, trwałym termicznie do temp. 500°C. W wyniku reakcji jonowych nadtlenków z wodą lub rozcieńczonymi kwasami powstaje H₂O₂. Wszystkie jonowe nadtlenki są silnymi utleniaczami, przekształcającymi substancje organiczne w węglany, nawet w umiarkowanych temperaturach. Nadtlenek sodu utlenia również energicznie niektóre metale, np. Fe do FeO₄⁻. Nadtlenki litowców reagują także z CO₂, tworząc węglany. Inne elektrododatnie metale, np. Mg i lantanowce, także tworzą nadtlenki; mają one charakter pośredni między nadtlenkami jonowymi a zasadniczo kowalencyjnymi nadtlenkami takich metali, jak Zn, Cd i Hg. Wiele nadtlenków jonowych tworzy dobrze krystalizujące hydraty, takie jak Na₂O₂·8H₂O i M^{II}O₂·8H₂O. Zawierają one oddzielne jony O₂²⁻, z którymi cząsteczki wody są połączone wiązaniami wodorowymi, tworząc łańcuchy.

Ponadtlenki jonowe, MO_2 , to substancje krystaliczne o barwie od żółtej do pomarańczowej, powstające w wyniku reakcji K, Rb lub Cs z tlenem. NaO_2 jest produktem reakcji Na_2O i O_2 pod ciśnieniem 300 atm. i w temp. 500°C . LiO_2 nie został wydobyty. Ponadtlenki berylów, Zn i Cd występują tylko w małych stężeniach jako roztwory stałe w nadtlenkach. Jon O_2^- zawiera jeden niesparowany elektron. Ponadtlenki są bardzo silnymi utleniaczami. Reagują energicznie z wodą:



Siarka, selen, tellur, polon

Pierwiastki te wykazują niewielkie podobieństwo do tlenu z następujących względów:

1. Siarka, selen, tellur i polon mają mniejszą elektroujemność niż tlen, ich związki wykazują więc słabszy charakter jonowy. Odmienne są również względne trwałości wiązań z innymi pierwiastkami; w szczególności, znacznie mniejszą rolę odgrywa wiązanie wodorowe. Istnieją jedynie bardzo słabe wiązania $\text{S}^{\cdots}\text{H}-\text{S}$, a H_2S jest związkiem całkowicie odmiennym od H_2O .

2. W przypadku siarki, podobnie jak u innych pierwiastków trzeciego okresu, występują wielokrotne wiązania $d\pi-p\pi$, lecz tylko w niewielkim stopniu wiązania $p\pi-p\pi$. Małe odległości S–O w jonie SO_4^{2-} (w którym orbitale s i p są wykorzystane do utworzenia wiązania σ) są związane z tym, że wiązanie $d\pi-p\pi$ ma charakter wiązania wielokrotnego; elektrony przechodzą w tym przypadku z wypełnionych orbitali $p\pi$ atomów tlenu na puste orbitale $d\pi$ atomów siarki.

3. Siarka, selen, tellur i polon nie są wyłącznie dwuwartościowe, a orbitale d mogą być wykorzystane do utworzenia więcej niż czterech wiązań z innymi pierwiastkami. Jako przykłady można wymienić SF_6 i $\text{Te}(\text{OH})_6$.

4. Atomy siarki wykazują silną tendencję do tworzenia łańcuchów, ustępując pod tym względem tylko węglowi. Siarka tworzy związki, dla których nie istnieją odpowiedniki w przypadku tlenu, selenu lub telluru. Przykładami mogą tu być jony wielosiarczkowe S_n^{2-} , jony politionianowe, $[\text{O}_3\text{S}-\text{S}_n-\text{SO}_3]^{2-}$ oraz związki typu XS_nX , gdzie $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CN}$ lub NR_2 .

Zmiany właściwości związków przy przejściu od S do Po są uwarunkowane rosnącymi rozmiarami i malejącą elektroujemnością atomów pierwiastków w kierunku od góry ku dołowi grupy. Przykłady tej kierunkowej zmiany właściwości związków to: rosnąca trwałość wodorków, H_2E ; rosnąca tendencja do tworzenia kompleksów, takich jak SeBr_6^{2-} ;

pojawienie się właściwości metalicznych w przypadku telluru i polonu, których tlenki MO_2 mają charakter jonowy i zasadowy oraz reagują z HCl , tworząc chlorki.

Siarka występuje w przyrodzie w dużych ilościach w stanie wolnym: w postaci H_2S i SO_2 , siarczkowych rud metali oraz siarczanów, takich jak gips, anhydryt (CaSO_4), siarczan(VI) magnezu itp. Znaczne ilości siarki otrzymuje się z naturalnych gazów węglowodorowych. Selen i tellur są mniej rozpowszechnione, lecz często występują w postaci minerałów selenkowych i tellurkowych w rudach siarczkowych, zwłaszcza rudach Ag i Au . Pierwiastki te odzyskuje się z pyłów pochodzących z prażalni rud siarczkowych. Polon występuje w minerałach uranu i toru jako produkt rozpadu promieniotwórczego. Najłatwiej dostępny izotop, ^{210}Po , można otrzymać w ilościach gramowych przez napromienienie neutronami bizmutu w reaktorach jądrowych.

W wyniku stopienia siarki S_8 powstaje żółta, przezroczysta, ruchliwa ciecz; powyżej temp. ok. 160°C ciecz ta ciemnieje, a jej lepkość wzrasta. Maksymalna lepkość występuje w temp. ok. 200°C , lecz podczas dalszego ogrzewania ruchliwość cieczy rośnie aż do temperatury wrzenia, 446°C , w której ciecz ma barwę ciemnoczerwoną. Bezpośrednio po stopieniu tworzą się pierścienie zawierające przeciętnie 13,8 atomów siarki, a w wyższej temperaturze powstają pierścienie jeszcze większe. W obszarze dużej lepkości występują makrocząsteczki, stanowiące prawdopodobnie łańcuchy, których końce mają charakter rodników. W wyższych temperaturach pojawia się silnie zabarwiona siarka w cząsteczkach S_3 i S_4 . Pary siarki zawierają cząsteczki S_8 , a w wyższych temperaturach cząsteczki S_2 . Te ostatnie, podobnie jak O_2 , zawierają dwa niesparowane elektrony i są paramagnetyczne; tłumaczy to niebieską barwę gorącej pary siarki. W wyniku ogrzewania siarka, selen i tellur spalają się w powietrzu, tworząc dwutlenki, a także reagują z fluorowcami, większością metali i niemetalami. Pierwiastki te są atakowane przez gorące kwasy utleniające, np. H_2SO_4 lub HNO_3 .

Siarka, selen i tellur rozpuszczają się w oleum tworząc silnie zabarwione roztwory zawierające kationy, w których pierwiastek znajduje się na ułamkowym stopniu utlenienia. Sole tych kationów typu M_4^{2+} , M_8^{2+} i M_{16}^{2+} otrzymano przez selektywne utlenianie pierwiastków za pomocą SbF_5 lub AsF_5 w ciekłym HF .

Wodorki

Wodorki omawianych pierwiastków otrzymuje się w wyniku działania kwasów na siarczki, selenki i tellurki metali. Są to silnie trujące gazy o przykrym zapachu. H_2S jest

znacznie bardziej toksyczny niż HCN. W kierunku $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$ maleje trwałość termiczna i siła wiązań wodorków, wzrasta natomiast kwasowość w roztworze wodnym.

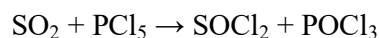
Halogenki i tlenohalogenki siarki

W wyniku bezpośredniego fluorowania S_8 powstaje głównie SF_6 oraz ślady S_2F_{10} i SF_4 . SF_4 jest niezwykle reaktywny, pod wpływem wody ulega natychmiast hydrolizie do SO_2 i HF. Fluorek siarki(VI) odznacza się małą reaktywnością. Ze względu na swą bierność chemiczną oraz dużą wytrzymałość dielektryczną i masę cząsteczkową jest stosowany jako izolator gazowy w generatorach wysokiego napięcia i innych urządzeniach elektrycznych. Mała reaktywność tego związku stanowi prawdopodobnie łączny efekt dużej trwałości wiązania S–F, nasycenia koordynacyjnego i przeszkody przestrzennej związanej z atomem siarki. Bierność chemiczna SF_6 jest uwarunkowana czynnikami kinetycznymi, nie zaś trwałością termodynamiczną, gdyż reakcja SF_6 z H_2O , prowadząca do powstania SO_3 i HF, byłaby termodynamicznie zdecydowanie korzystna ($\Delta G = -460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

W wyniku chlorowania stopionej siarki powstaje S_2Cl_2 , pomarańczowa ciecz o ostrym zapachu. Stosując nadmiar Cl_2 , w obecności śladów FeCl_3 lub I_2 jako katalizatora, otrzymuje się w temperaturze pokojowej równowagową mieszaninę SCl_2 (ok. 85%) i S_2Cl_2 . Chlorek siarki(II), SCl_2 , łatwo traci po kilku godzinach chlor, zgodnie z równaniem:



Chlorek tionylu (chlorek sulfinylu), SOCl_2 , otrzymuje się w wyniku reakcji



Jest to bezbarwna, dymiąca ciecz (temp. wrz. 80°C), ulegająca łatwo hydrolizie do SO_2 i HCl.

Tlenki i kwasy tlenowe

Siarka tworzy szereg kwasów tlenowych: kwas siarkowy(IV) H_2SO_3 , kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 , kwas tiosiarkowy(IV) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, kwas tiosiarkowy(VI) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, kwasy ditionowe $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, peroksokwasy H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. We wszystkich przypadkach można przyjąć, że atomy siarki ulegają hybrydyzacji sp^3 . Można oczekiwać występowania wiązań $d\pi-p\pi$ między tlenem a siarką.

Dwutlenki otrzymuje się przez spalanie pierwiastków w powietrzu. Dwutlenek siarki powstaje w wyniku prażenia niektórych siarczków w powietrzu. Dwutlenki selenu i telluru można także otrzymać działając na metale gorącym kwasem azotowym(V), w wyniku czego powstaje H_2SeO_3 lub $2\text{TeO}_2\cdot\text{HNO}_3$, a następnie ogrzewając te związki w celu usunięcia wody lub kwasu azotowego(V). Dwutlenek siarki jest gazem o ostrym zapachu. Jego cząsteczka ma

budowę kątową. Ciekły SO_2 rozpuszcza wiele substancji organicznych i nieorganicznych i jest stosowany jako rozpuszczalnik w spektroskopii NMR, a także w preparatyce chemicznej. Ciekły SO_2 nie ulega autojonizacji, a jego przewodność zależy od stopnia czystości. Dwutlenek siarki zawiera wolne pary elektronowe i może zachowywać się jak zasada Lewisa. Działa jednak również jak kwas Lewisa, tworząc kompleksy np. z aminami i kompleksami metali przejściowych na niskich stopniach utlenienia. Dwutlenek siarki jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie; roztwory SO_2 w wodzie, wykazujące właściwości kwasowe, przez długi czas uważano za roztwory kwasu siarkowego(IV), H_2SO_3 . W rzeczywistości w roztworach takich H_2SO_3 nie występuje lub występuje tylko w znikomo małych ilościach. Dobrze znane są dwa szeregi soli: wodorosiarczany(IV), zawierające HSO_3^- , i siarczany(IV), zawierające SO_3^{2-} . Jon SO_3^{2-} w kryształach ma budowę piramidalną. W praktyce spotyka się powszechnie tylko rozpuszczalne w wodzie siarczany(IV) i wodorosiarczany(IV) litowców. W wyniku ogrzewania stałych wodorosiarczanych(IV) lub wprowadzania SO_2 do ich wodnych roztworów powstają disiarczany(IV) (pirosiarczany(IV)), $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$.

Dwutlenek selenu jest białą substancją lotną; w stanie gazowym składa się z oddzielnych i symetrycznie zgiętych cząsteczek, przypominających cząsteczki SO_2 . W stanie stałym występuje asocjacja cząsteczek SeO_2 uwarunkowana obecnością donorowych wiązań $\text{O} \rightarrow \text{Se}$. W przypadku TeO_2 asocjacja w wyniku tworzenia adduktów jest tak silna, że związek nie jest lotny.

Tlenek siarki(VI) otrzymuje się w wyniku reakcji SO_2 z O_2 ; reakcja jest termodynamicznie bardzo korzystna, lecz niezwykle powolna, jeżeli nie zastosuje się takich katalizatorów jak gąbka platynowa, V_2O_5 lub NO . Trójtlenek siarki reaguje energicznie z wodą, tworząc kwas siarkowy(VI). W przemyśle pochłania się SO_3 w stężonym H_2SO_4 , otrzymując oleum, które się następnie rozcieńcza. Trójtlenek siarki jest silnym, lecz na ogół nieselektywnym utleniaczem. Cząsteczka SO_3 ma w fazie gazowej trójkątną strukturę płaską, zawierającą zarówno wiązania $p\pi-p\pi$, jak i wiązania $p\pi-d\pi$ między siarką a tlenem. W stanie stałym SO_3 tworzy polimery.

Kwas selenowy przypomina H_2SO_4 ; izomorficzne są hydraty i sole tych kwasów. Jest mniej trwały, powyżej temp. 200°C wydziela tlen; jest energicznym, lecz nie działającym zbyt szybko utleniaczem. Kwas tellurowy, otrzymywany przez utlenienie Te lub TeO_2 nadtlakiem wodoru lub innym energicznym utleniaczem, ma zupełnie odmienną strukturę; jest substancją krystaliczną o wzorze $\text{Te}(\text{OH})_6$.

Tiosiarczany można łatwo otrzymać przez gotowanie roztworów siarczanów(IV) z siarką. Wolny kwas tiosiarkowy jest w zwykłych temperaturach nietrwały. Nadtlenodisiarczany amonu i sodu otrzymuje się przez elektrolizę odpowiednich siarczanów(VI) w wysokich temperaturach, stosując duże gęstości prądu. Jon $S_2O_8^{2-}$ ma strukturę $O_3S-O-O-SO_3$, w której kąty wokół każdego atomu siarki są w przybliżeniu tetraedryczne. Jony nadtlenodisiarczany(VI) należą do najsilniejszych utleniaczy.

Grupa 17. Fluorowce

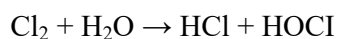
Z wyjątkiem helu, neonu i argonu wszystkie pierwiastki układu okresowego tworzą halogenki. Halogenki jonowe i kowalencyjne należą do najważniejszych i najpospolitszych związków. Ze względu na łatwość ich otrzymywania są szeroko stosowane jako substraty do syntezy innych związków. Gdy jakiś pierwiastek wykazuje zmienną wartościowość, często związkami najlepiej poznanymi i najbardziej dostępnymi są jego halogenki na wszystkich stopniach utlenienia. Okres połowicznego rozpadu najtrwalszego izotopu astatu wynosi tylko 8,3 godz. Otrzymuje się go przez bombardowanie jąder bizmutu cząstkami α w cyklotronie.

Fluor, szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, występuje głównie w postaci CaF_2 (fluoryt), Na_3AlF_6 (kriolit) i $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$ (fluoroapatyt). Fluor został wyodrębniony po raz pierwszy w 1869 r. przez H. Moissana. Wolny fluor otrzymuje się przez elektrolizę stopionych fluorków. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest $KF \cdot 3HF$ (temp. topn. 70-100°C). Podczas trwania elektrolizy temperatura topnienia wzrasta, lecz elektrolit można łatwo regenerować przez dosycenie fluorowodem ze zbiornika zasobnikowego. Aparaturę do elektrolizy wykonuje się ze stali, miedzi lub stopu Ni- Cu; metale te pokrywają się odporną chemicznie warstewką fluorków. Katody są ze stali lub miedzi, anody z niegrafityzowanego węgla. Prace z fluorem można przeprowadzać nie tylko w aparaturze metalowej, lecz również szklanej, co wymaga jednak usunięcia śladów HF, szybko atakującego szkło; osiąga się to, przepuszczając fluor przez bezwodne fluorki: NaF lub KF, tworzące z HF wodorofluorki, MHF_2 .

Fluor jest pierwiastkiem najbardziej aktywnym chemicznie i reaguje, w zwykłych lub podwyższonych temperaturach, często bardzo gwałtownie, ze wszystkimi pierwiastkami z wyjątkiem O_2 , He, Ne i Kr. Atakuje również wiele związków przekształcając je we fluorki; substancje organiczne często spalają się we fluorze, czemu towarzyszy płomień. Wielką reaktywność fluoru można częściowo wytłumaczyć małą energią dysocjacji wiązania F-F

oraz faktem, że reakcje atomowego fluoru są silnie egzotermiczne. Mała energia wiązania F–F jest prawdopodobnie uwarunkowana odpychaniem się niewiążących elektronów.

Chlor występuje w postaci NaCl, KCl, MgCl₂ i innych soli w wodzie morskiej, słonych jeziorach i złożach powstających w wyniku wysychania słonych jezior w okresie prehistorycznym. Wolny chlor otrzymuje się przez elektrolizę roztworów chlorku sodu, stosując katodę rtęciową, w której sód się rozpuszcza. W nowszej metodzie stosuje się metodę przeponową nie wymagającą użycia rtęci. Chlor jest zielonożółtym gazem, dość dobrze rozpuszczalnym w wodzie:

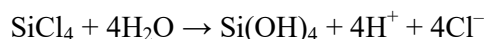


Brom występuje w przyrodzie w postaci bromków, towarzyszących, w znacznie mniejszych ilościach chlorkom. Wolny brom otrzymuje się z solanek wypierając go chlorem. W temperaturze pokojowej brom jest gęstą, ruchliwą, ciemnobrunatną cieczą, dość dobrze rozpuszczalną w wodzie.

Jod występuje w postaci jodków w solankach i w postaci jodanów w saetrze chilijskiej (NaNO₃), gromadzi się również w niektórych wodorostach morskich. Otrzymywanie jodu polega na utlenianiu jodków lub na redukcji jodanów do jodków, a następnie ich utlenieniu do jodu. Jako utleniacz stosuje się powszechnie MnO₂ w roztworze kwaśnym. Jod jest szaroczną substancją krystaliczną o słabym połysku metalicznym. Pod ciśnieniem atmosferycznym jod sublimuje, nie ulegając stopieniu. Dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. w CS₂ i CCl₄. Roztwory takie są purpurowe, podobnie jak pary jodu. W rozpuszczalnikach polarnych, węglowodorach nienasyconych i ciekłym SO₂ powstają roztwory brunatne lub czerwobrunatne. Barwy te wskazują na powstawanie słabych kompleksów I₂···S. Energia wiązania powstaje w wyniku częściowego przeniesienia ładunku (I₂[–]S⁺). Kompleksy I₂, a także Br₂, Cl₂ i ICl można niekiedy wyodrębnić w niskich temperaturach jako substancje krystaliczne. Jod tworzy ze skrobią niebieski kompleks zawierający liniowe jony I₅[–].

Pierwiastki elektroujemne i metale na wyższych stopniach utlenienia tworzą na ogół halogenki cząsteczkowe. Są to gazy, ciecze lub lotne substancje stałe złożone z cząsteczek powiązanych siłami van der Waalsa. Ważną cechą strukturalną jest występowanie mostków halogenkowych między dwoma lub, rzadziej, trzema różnymi atomami. Między dwoma atomami metalu mostki tworzą najczęściej dwa atomy fluorowca, znane są jednak przykłady występowania jednego i trzech atomów mostkowych. Przyjmuje się, że w mostkach takich występuje wiązanie kowalencyjne z jednym atomem metalu i przekazanie pary elektronowej

drugiemu atomowi. Mostki chlorkowe i bromkowe są charakterystycznie zgięte, natomiast mostki fluorkowe mogą być zgięte lub liniowe. Częsteczkowe fluorki, zarówno metali jak i niemetalu, są zwykle gazami lub lotnymi cieciami. Ich lotność jest uwarunkowana brakiem wiązań międzycząsteczkowych (pomijając siły van der Waalsa), gdyż polaryzowalność atomu fluoru jest bardzo mała i brak jest odpowiednich orbitali zewnętrznych umożliwiających przyciąganie innego typu. Gdy atom centralny zawiera odpowiednie puste orbitale, a zwłaszcza gdy polarność pojedynczych wiązań M–F umożliwia powstanie znacznego ładunku na M, jak np. w SF₆, mogą występować wiązania wielokrotne w wyniku nakładania się wypełnionych orbitali *p* fluoru i pustych orbitali atomu centralnego. To wielokrotne wiązanie jest głównym czynnikiem decydującym o małej długości i dużej sile wielu wiązań fluoru. Ze względu na dużą elektroujemność fluoru wiązania w jego związkach są na ogół silnie polarne. W związku z małą energią dysocjacji F₂ i stosunkowo dużą energią wielu jego wiązań powstawanie fluorków cząsteczkowych jest często silnie egzotermiczne. Ogólną właściwością halogenków cząsteczkowych jest ich łatwe uleganie hydrolizie:



W przypadku osiągnięcia maksymalnej wartościowości kowalencyjnej, jak w CCl₄ lub SF₆, halogenki są dość odporne na działanie wody. Jest to jednak uwarunkowane czynnikami kinetycznymi, nie zaś termodynamicznymi.

Tlenki fluorowców

Fluorek tlenu, OF₂, otrzymuje się jako bladeżółty gaz, przepuszczając szybko gazowy F₂ przez 2-procentowy roztwór NaOH. Dwufluorek dwutlenu, O₂F₂, jest nietrwałą pomarańczowożółtą substancją stałą, otrzymywaną w wyniku wyładowań elektrycznych w mieszaninach F₂–O₂, jest niezwykle silnym utleniaczem i środkiem fluorującym.

Tlenki chloru są reaktywne i łatwo eksplodują. Żadnego z nich nie można otrzymać w wyniku bezpośredniej reakcji Cl₂ i O₂. Dwutlenek chloru, ClO₂, jest niezwykle silnym utleniaczem, rozcieńczony powietrzem jest stosowany np. do bielenia ściery drzewnego. Otrzymuje się go zawsze *in situ* w wyniku reakcji:

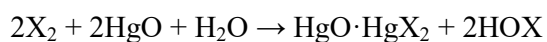


I₂O₅ jest bezwodnikiem kwasu HIO₃, z którego można go otrzymać przez odwodnienie kwasu.

Kwasy tlenowe

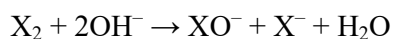
Wszystkie halogeny są w pewnym stopniu rozpuszczalne w wodzie. W roztworach takich, oprócz solwatowanych cząsteczek halogenów, występują także inne cząstki, szybko bowiem zachodzi reakcja dysproporcjonowania (H^+ , X^- , HOX). W roztworach występuje mierzalne stężenie $HOCl$ w nasyconym roztworze wodnym Cl_2 , mniejsze stężenie $HOBr$ w nasyconym roztworze Br_2 , natomiast znikomo małe stężenie HOI w nasyconym roztworze I_2 .

Kwasy fluorowców na +1 stopniu utlenienia – bezbarwny, bardzo nietrwały gaz, FOH , otrzymuje się przepuszczając F_2 nad lodem i zbierając gaz w pochłaniaczu. FOH reaguje szybko z wodą. Inne związki XOH są również nietrwałe. Istnieją one tylko w roztworze jako produkty reakcji halogenów i tlenku rtęci(II)

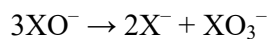


Kwasy halogenowe(I) są bardzo słabymi kwasami, lecz dobrymi utleniaczami, zwłaszcza w roztworze kwaśnym.

Jony halogenowe(I) można z reguły otrzymywać przez rozpuszczenie halogenu w zasadzie, zgodnie z ogólnym równaniem:



Jony halogenowe(I) wykazują tendencję do dysproporcjonowania w roztworze zasadowym z utworzeniem jonów halogenowych(V)



Dysproporcjonowanie ClO^- jest reakcją powolną w temperaturze pokojowej i poniżej niej. Gdy więc Cl_2 reaguje z zasadą „na zimno”, otrzymuje się dość czyste roztwory Cl^- i ClO^- . W roztworach gorących ($75^\circ C$) szybkość dysproporcjonowania jest dość duża i uzyskuje się dobre wydajności ClO_3^- . Dysproporcjonowanie BrO^- jest umiarkowanie szybkie nawet w temperaturze pokojowej. Roztwory BrO^- można otrzymywać lub przechowywać, tylko w temp. ok. $0^\circ C$. W temperaturach $50-80^\circ C$ otrzymuje się ilościowe wydajności BrO_3^- .



Szybkość dysproporcjonowania IO^- jest tak duża, że jon ten praktycznie nie istnieje w roztworze. W wyniku reakcji I_2 z zasadą powstaje ilościowo IO_3^- zgodnie z równaniem analogicznym jak w przypadku Br_2 .

Kwasy fluorowców na +3 stopniu utlenienia – jedynym niewątpliwie istniejącym kwasem jest $HClO_2$. Otrzymuje się go w roztworze wodnym przez działanie H_2SO_4 na zawiesinę chloranu(III) baru i odsączenie $BaSO_4$. Jest to kwas stosunkowo słaby, którego nie

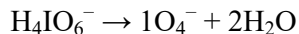
można wyodrębnić. W roztworze alkalicznym jony ClO_2^- są trwałe, w roztworach kwaśnych następuje szybki rozkład, katalizowany jonami Cl^- .

Kwasy fluorowców na +5 stopniu utlenienia – Kwas jodowy(V), HIO_3 , jest trwałą białą substancją, otrzymywaną przez utlenianie I_2 stężonym HNO_3 , H_2O_2 , O_3 . Kwasy: chlorowy(V) i bromowy(V) otrzymuje się, działając H_2SO_4 na chlorany(V) i bromiany(V) baru. Kwasy halogenowe(V) są mocnymi kwasami i energicznymi utleniaczami. Jon XO_3^- ma budowę piramidalną, czego można oczekiwać ze względu na obecność oktetu z jedną niewiążącą parą elektronową w powłoce walencyjnej fluorowca.

Sole kwasów halogenowych(VII) – chociaż dysproporcjonowanie ClO_3^-



jest termodynamicznie bardzo korzystne, reakcja przebiega w roztworze bardzo powoli i nie stanowi przydatnej metody preparatywnej. Nadchlorany otrzymuje się przez elektrolityczne utlenianie chloranów(V). Dysproporcjonowanie BrO_3^- do BrO_4^- i Br^- jest termodynamicznie niekorzystne. Bromiany(V) można otrzymywać tylko przez utlenianie BrO_3^- , najlepiej za pomocą F_2 , w roztworze zasadowym; bromiany(V) są utleniaczami. Jodany(V) przypominają stechiometrią tellurany. W roztworach kwaśnych występują głównie następujące równowagi:

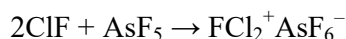


W temperaturze 25°C w roztworach wodnych występują głównie jony IO_4^- . Równowagi zależne od pH ustalają się szybko.

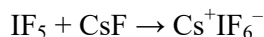
Związki międzyhalogenowe

Fluorowce tworzą pomiędzy sobą wiele związków dwuskładnikowych, które mogą być obojętne lub jonowe, np. BrCl , IF_5 , Br_3^+ , I_3^- . Trzy fluorowce występują tylko w jonach wielohalogenkowych, np. IBrCl^- . Trójfluorek chloru jest cieczą (temp. wrz. $11,8^\circ\text{C}$). Otrzymuje się go w wyniku bezpośredniej reakcji w temp. $200 - 300^\circ\text{C}$. W wyniku reakcji ClF_3 z nadmiarem Cl_2 powstaje gazowy fluorek chloru ClF (temp. wrz. -100°C). Trójfluorek bromu, stanowiący czerwoną ciecz (temp. wrz. 126°C), otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków. Trzy wymienione substancje, będące typowymi przedstawicielami wszystkich fluorków halogenów, są bardzo reaktywne. Reagują wybuchowo z H_2O i substancjami organicznymi. Są to energiczne środki do fluorowania związków nieorganicznych, a po rozcieńczeniu azotem także organicznych.

Jony międzyhalogenowe mogą być zarówno kationowe jak i anionowe. Fluorki halogenów reagują z akceptorami jonu fluorkowego, np.

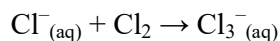


lub donorami jonu fluorkowego



Bładożółty jon trójjodkowy powstaje w wyniku rozpuszczenia I_2 w wodnym roztworze KI.

Istnieją liczne sole jonu I_3^- . Jon trójlorkowy powstaje tylko w roztworze stężonym



Grupa 18. Helowce

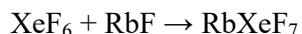
Gazy szlachetne, czyli helowce, występują w niewielkich ilościach w powietrzu atmosferycznym, z którego Sir William Ramsay jako pierwszy wyodrębnił Ne, Ar, Kr i Xe. W. F. Hillebrand wydzielił gazowy hel z minerałów uranowych, a Ramsey wykazał, że gaz ten ma identyczne widmo jak pierwiastek wykryty w widmie słonecznym przez Sir J. Normana Lockyera i Sir E. Franklanda w 1868 r. Hel jest zawarty w minerałach promieniotwórczych, a także niekiedy w gazie ziemnym. Stanowi produkt rozpadu izotopów uranu i toru emitujących cząstki α . Cząstki te są jądrami helu, które przylaczają elektrony otaczających pierwiastków; jeżeli skała jest dostatecznie nieprzepuszczalna, hel zostaje w niej uwięziony. Gaz radon, którego wszystkie izotopy są promieniotwórcze występuje w szeregach promieniotwórczych uranowym i torowym. Ne, Ar, Kr i Xe otrzymuje się przez frakcjonowaną destylację ciekłego powietrza. Gazy te uważano dawniej za całkowicie bierne chemicznie. Stanowią one klucz do problemu wartościowości, interpretacji układu okresowego i koncepcji zamkniętej konfiguracji powłok elektronowych. Chociaż wiemy obecnie, że niektóre helowce mogą tworzyć związki, stanowią one nadal punkt odniesienia, gdy rozważa się problemy wartościowości. Hel stosuje się głównie jako ciecz w technice niskich temperatur. Argon może być używany do wytwarzania atmosfery obojętnej w aparaturze laboratoryjnej, technice spawalniczej i żarówkach elektrycznych. Neon stosuje się w rurach wyładowczych emitujących charakterystyczne czerwone światło.

Chemia ksenonu

Badając bardzo reaktywny gaz PtF_6 , N. Bartlett stwierdził, że reagując z tlenem tworzy on krystaliczną substancję, $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$. Doszedł do wniosku, że ponieważ entalpie jonizacji Xe i O_2 są niemal identyczne można oczekiwać, że między Xe a PtCl_6 zajdzie reakcja analogiczna. Istotnie, w 1962 r. doniósł o otrzymaniu pierwszego związku

zawierającego helowiec, czerwonej substancji krystalicznej, której początkowo przypisywano wzór $[\text{Xe}^+][\text{PtF}_6^-]$; obecnie wiadomo, że jest ona bardziej złożona. Dziś znamy wiele związków ksenonu z fluorem i tlenem; znany jest jeden związek zawierający wiązanie Xe–N, lecz związki zawierające wiązania ksenonu z innymi pierwiastkami są bardzo nietrwałe. Istnieją nieliczne związki kryptonu, natomiast badanie prawdopodobnie liczniejszych związków radonu jest niemożliwe ze względu na nietrwałość izotopów. Ksenon reaguje bezpośrednio tylko z fluorem, lecz z fluorków można otrzymać związki tlenowe.

Fluorki – termodynamika reakcji pokazuje, że istnieją trzy fluorki ksenonu XeF_2 , XeF_4 i XeF_6 . Ponieważ stany równowagi ustalają się szybko dopiero powyżej temp. 250°C , synteza dowolnego fluorku musi zostać przeprowadzona powyżej tej temperatury. Wszystkie fluorki są substancjami lotnymi, które łatwo sublimują w temp. 25°C . Można je przechowywać w niklowych naczyniach, lecz XeF_4 i XeF_6 ulegają wyjątkowo łatwo hydrolizie. Fluorki ksenonu reagują z kwasami Lewisa tworząc addukty. XeF_6 może działać jak kwas Lewisa w stosunku do F^- i może zostać przekształcony w hepta- lub oktafluorokseniany, zgodnie z reakcjami



Związki z tlenem – Trójtlenek ksenonu powstaje w wyniku hydrolizy XeF_4 i XeF_6 . XeO_3 występuje jako biała, rozpuszczająca się w powietrzu, niebezpiecznie wybuchowa substancja. W roztworze zasadowym powstaje jon ksenianowy(VI), HXeO_4^- , który dysproporcjonuje tworząc jon ksenianiowy(VIII)



Jony ksenianiowe(VIII) są żółte i stanowią szybko działające utleniacze.

Wybrane związki ksenonu

Stopień utlenienia	Związek	Postać	Temp. topn. [°C]	struktura	
+2	XeF ₂	bezbarwne kryształy	129	liniowa	hydrolizuje do Xe + O ₂ ; dobrze rozpuszczalny w HF
+4	XeF ₄	bezbarwne kryształy	117	kwadratowa	trwały
+6	XeF ₆	bezbarwne kryształy	49,6		trwały
	Cs ₂ XeF ₈	żółty		antypryzmat kwadratowy	trwały do 400°C
	XeOF ₄	bezbarwna ciecz	-46	piramida trygonalna	trwały
	XeO ₂ F ₂	bezbarwne kryształy	31	oś F-F prostopadła do trójkąta XeO ₂	trwały
	XeO ₃	bezbarwne kryształy		piramidalna	wybuchowy rozkład, higroskopijny; trwały w roztworze
+8	XeO ₄	bezbarwny gaz	-35,9	tetraedryczna	wybuchowy rozkład
	XeO ₆ ⁴⁻	bezbarwne sole		oktaedryczna	aniony: HXeO ₆ ³⁻ ; H ₂ XeO ₆ ²⁻ ; H ₃ XeO ₆ ⁻

Pierwiastki bloku d

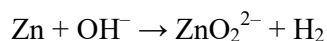
Jako pierwsze została przedstawiona chemia cynkowców jako pierwiastków posiadających w pełni zapełnioną podpowłokę (n-1)d. Wprowadzenie do chemii koordynacyjnej oraz chemię karbonylkowych i kompleksów z ligandami π-akceptorowymi omówiono po cynkowcach.

Cynkowce (n-1)d¹⁰ns²

Pierwiastki grupy cynku są stosunkowo mało rozpowszechnione w przyrodzie (ok. 10⁻⁶ skorupy ziemskiej w przypadku Zn i Cd), były jednak znane od dawna, można je bowiem łatwo otrzymać z rud. Cynk występuje głównie w postaci blendy cynkowej, czyli sfalerytu, (ZnFe)S, towarzyszącej zwykle galenie, PbS; minerały kadmu są rzadkie, ze względu jednak na podobieństwo do cynku kadm występuje, w wyniku podstawienia izomorficznego, w niemal wszystkich rudach cynku. Proces otrzymywania cynku obejmuje flotację i prażenie; Zn i Cd otrzymuje się jednocześnie przez redukcję węglem powstających w wyniku prażenia tlenków. Kadm jest zawsze produktem ubocznym, który oddziela się zwykle od cynku przez

destylację lub wytrącenie z roztworów siarczanów(VI) pyłem cynkowym. Jediną ważną rudą rtęci jest cynober, HgS ; w wyniku jego prażenia powstaje tlenek, który rozkłada się w temp. ok. 500°C , wydzielając pary rtęci. Cynk i kadm są białymi metalami o szybko matowiejącej powierzchni. Ich struktury odbiegają nieco od idealnego ułożenia heksagonalnego. Rtęć jest w temperaturze pokojowej lśniąca, srebrzystą cieczą. Wszystkie cynkowce, a zwłaszcza rtęć, są bardzo lotne jak na metale ciężkie. W temperaturze 20°C rtęć wykazuje znaczną prężność pary, tworząc parę o cząsteczkach jednoatomowych. Jest nieznacznie rozpuszczalna w cieczach polarnych i niepolarnych, w temp. 25°C nasycony roztwór wodny zawiera $6 \cdot 10^{-8}$ g $\text{Hg/g H}_2\text{O}$. Ze względu na znaczną lotność i toksyczność rtęci należy ją zawsze przechowywać w zamkniętych pojemnikach, a prace z nią wykonywać w dobrze przewietrzanych pomieszczeniach. Niezwykle niebezpieczna jest obecność rtęci w biosferze, istnieją bowiem bakterie przekształcające ją w wybitnie toksyczny jon CH_3Hg^+ . Rtęć łatwo ulatnia się z wodnych roztworów soli rtęciowych, w wyniku redukcji przez ślady substancji redukujących i dysproporcjonowaniu Hg_2^{2+} .

Cynk i kadm są bardzo elektrododatnie i reagują łatwo z kwasami nieutleniającymi, uwalniając H_2 i tworząc jony dwudodatnie; Hg nie reaguje z kwasami nieutleniającymi. Cynk rozpuszcza się także w mocnych zasadach ze względu na zdolność tworzenia jonów cynkanowych, którym przypisuje się zwykle wzór ZnO_2^{2-} :



Kadm nie rozpuszcza się w zasadach.

W wyniku ogrzewania w O_2 cynk i kadm tworzą łatwo tlenki. Rtęć reaguje z dostateczną szybkością dopiero w temperaturze $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$. Wszystkie trzy pierwiastki reagują z fluorowcami i niemetalami, np. S, Se, P itp. Cynk i kadm tworzą wiele stopów, np. mosiądz będący stopem miedzi z cynkiem. Rtęć łączy się z wieloma innymi metalami, niekiedy z trudnością, niekiedy jednak, jak w przypadku Na lub K, bardzo energicznie, tworząc amalgamaty. Skład niektórych amalgamatów może zmieniać się w sposób ciągły, inne są związkami, np. Hg_2Na . Niektóre metale przejściowe nie tworzą amalgamatów, a z żelaza wykonuje się często pojemniki na rtęć. Amalgamaty sodu i cynku są często stosowane jako reduktory w roztworach wodnych.

Stopień utlenienia +1

Cynk, kadm i rtęć tworzą jony M_2^{2+} . Jony Zn_2^{2+} i Cd_2^{2+} są nietrwałe (zwłaszcza jony Zn_2^{2+}) i występują tylko w fazie ciekłej lub stałej; w wyniku dodania Zn do stopionego ZnCl_2 powstaje żółty roztwór, a po oziębieniu żółte szkło zawierające Zn_2^{2+} . Jon rtęci(I), Hg_2^{2+} ,

powstaje w wyniku redukcji soli rtęci(II) w roztworze wodnym. W wyniku dodania jonów OH^- do roztworu Hg_2^{2+} wytrąca się ciemny osad złożony z Hg i HgO. Podobnie, w wyniku dodania jonów siarczkowych do roztworu Hg_2^{2+} powstaje mieszanina Hg i całkowicie nierozpuszczalnego HgS. Cyjanek rtęci(I) nie istnieje, gdyż $\text{Hg}(\text{CN})_2$, chociaż rozpuszczalny, jest bardzo słabo zdysocjowany. Do najlepiej znanych związków rtęci(I) należą halogenki. Fluorek jest nieodporny na działanie wody, pod wpływem której ulega hydrolizie do kwasu fluorowodorowego i nie dającego się wyodrębnić wodorotlenku. Inne halogenki są nierozpuszczalne, co wyklucza hydrolizę i dysproporcjonowanie z utworzeniem halogenkowych kompleksów Hg^{II} . Azotan(V) i chloran(VII) rtęci(I) są rozpuszczalne w wodzie, natomiast Hg_2SO_4 jest trudno rozpuszczalny.

Związki na +2 stopniu utlenienia

Tlenki

Tlenki ZnO i CdO powstają w wyniku spalania metali w powietrzu albo pirolizy węglanów lub azotanów(V); dymy tlenków można otrzymać przez spalanie pochodnych alkilowych, przy czym dymy tlenku kadmu są bardzo toksyczne. Tlenek cynku jest normalnie biały, w wyniku ogrzewania jednak żółknie. Barwa CdO zmienia się od zielonożółtej, poprzez brunatną, do prawie czarnej, zależnie od termicznych warunków otrzymywania tego tlenku. Przyczyną różnych barw są różne rodzaje defektów sieciowych. W bardzo wysokich temperaturach obydwa tlenki sublimują. Wodorotlenki wytrąca się z roztworów soli przez dodanie zasad. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ rozpuszcza się łatwo w nadmiarze roztworów wodorotlenków litowców, tworząc jony cynkanowe; z roztworów stężonych można wykrystalizować stałe cynkany, np. $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ i $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ jest nierozpuszczalny w zasadach. Wodorotlenki cynku i kadmu łatwo rozpuszczają się w nadmiarze stężonego roztworu amoniaku, tworząc aminakompleksy, np. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Siarczki

Siarczki otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub wytrącenia przez H_2S z roztworów wodnych, kwaśnych w przypadku CdS, obojętnych lub zasadowych w przypadku ZnS. Wszystkie siarczki, a także selenki i tellurki, mają struktury wurcytu lub blendy cynkowej.

Halogenki

Fluorki są głównie jonowymi, trudnotopliwymi substancjami, natomiast inne halogenki mają charakter bardziej kowalencyjny. Fluorki są trudno rozpuszczalne w wodzie, co wiąże się z dużą energią sieciową struktur ZnF_2 (sieć rutylu) i CdF_2 (sieć fluorytu). Inne halogenki są znacznie lepiej rozpuszczalne, nie tylko w wodzie, lecz również w alkoholach, ketonach i podobnych rozpuszczalnikach donorowych. Wodne roztwory halogenków kadmu zawierają cząstki: Cd^{2+} , CdX^+ , CdX_2 i CdX_3^- w stanie równowagi.

Akwajony i sole kwasów tlenowych, kompleksy

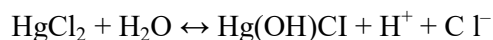
Sole kwasów tlenowych, np. azotany(V), siarczany(VI), siarczany(IV), chlorany(VII) i octany, są rozpuszczalne w wodzie. Jony Zn^{2+} i Cd^{2+} są dość podobne do Mg^{2+} i liczne ich sole są izomorficzne z solami magnezu, np. $\text{Zn}(\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Akwajony są kwasowe, a wodne roztwory soli ulegają hydrolizie. W roztworze chloranu(VII) o stężeniu poniżej $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jedynymi cząsteczkami w przypadku Zn, Cd (i Hg) są jony MOH^+ . W bardziej stężonych roztworach kadmu główną cząstką jest $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$.

Wszystkie jony halogenkowe, z wyjątkiem F^- , tworzą kompleksowe halogenoaniony, gdy występują w nadmiarze, dla Zn^{2+} i Cd^{2+} jednak stałe tworzenia są o wiele rzędów wielkości mniejsze niż dla Hg^{2+} . To samo dotyczy kompleksowych kationów z NH_3 i aminami, z których wiele można wyodrębnić jako krystaliczne sole. Kompleksy cynku mają znaczenie biologiczne. Związki cynku, zwłaszcza ZnCO_3 i ZnO , są stosowane do wyrobu maści, gdyż cynk ułatwia procesy gojenia. W odróżnieniu od ich związki kadmu są silnie trujące, co wiąże się prawdopodobnie z zastępowaniem cynku przez kadm w układzie enzymatycznym.

Czerwony HgO powstaje w wyniku łagodnej pirolizy azotanu(V) rtęci(I) lub rtęci(II), bezpośredniej reakcji pierwiastków w temp. $300\text{--}350^\circ\text{C}$, albo, w postaci czerwonych kryształów, przez ogrzewanie alkalicznego roztworu K_2HgI_4 . W wyniku dodania jonów OH^- do wodnego roztworu Hg^{2+} powstaje żółty osad HgO ; odmiana żółta różni się od czerwonej tylko rozmiarami ziaren. Nie otrzymano wodorotlenku, lecz tlenek rozpuszcza się w wodzie tworząc roztwór, jak się zwykle przyjmuje, bardzo słabego wodorotlenku, chociaż nie zostało to udowodnione. Siarczek rtęci(II), HgS , wytrąca się z roztworów wodnych jako czarny, nierozpuszczalny związek. Iloczyn rozpuszczalności wynosi 10^{-54} , lecz siarczek jest nieco bardziej rozpuszczalny, niż wynika z tej wartości ze względu na hydrolizę jonów Hg^{2+} i S^{2-} . Czarny siarczek jest nietrwały w stosunku do odmiany czerwonej, identycznej z minerałem

cynobrem, i przekształca się w nią w wyniku ogrzewania albo rozpuszczania w wielosiarczках litowców lub chlorku rtęci(I). Fluorek rtęci(II) jest zasadniczo jonowy i krystalizuje w strukturze fluorytu; ulega niemal całkowitemu rozkładowi nawet przez zimną wodę, czego można oczekiwać w przypadku związku jonowego, stanowiącego sól słabego kwasu i bardzo słabej zasady.

W odróżnieniu od fluorku, inne halogenki mają wyraźny charakter kowalencyjny. Chlorek rtęci(II) krystalizuje w sieci cząsteczkowej. W porównaniu z jonowym HgF_2 inne halogenki mają bardzo niskie temperatury topnienia i wrzenia, np. HgCl_2 topi się w temp. 280°C . Oznaczają się również dobrą rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach organicznych. W roztworze wodnym występują prawie wyłącznie (ok. 99%) jako cząsteczki HgX_2 , zachodzi jednak częściowa hydroliza, przy czym ustala się równowaga:



Do soli rtęci(II), zasadniczo jonowych i w związku z tym silnie zdysocjowanych w roztworze wodnym, należą: azotan(V), siarczan(VI) i chloran(VII). Ze względu na słabość wodorotlenku rtęci(II) wodne roztwory tych soli wykazują silną tendencję do hydrolizy i muszą być zakwaszone w celu zapewnienia ich trwałości.

Jon Hg^{2+} tworzy wiele trwałych kompleksów, są one dwukoordynacyjne (liniowe) i czterekoordynacyjne (tetraedryczne). Rzadziej występuje koordynacja oktaedryczna; znane są również nieliczne kompleksy trój- i pięciokoordynacyjne. Wiązania rtęć–ligand mają znaczny charakter kowalencyjny, zwłaszcza w związkach dwukoordynacyjnych. Oprócz kompleksowych jonów halogenkowych i pseudohalogenkowych, takich jak $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ lub $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, istnieją cząstki kationowe, np. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$.

Chemia pierwiastków przejściowych

Pierwiastki przejściowe definiuje się często jako pierwiastki o częściowo zajętych powłokach d lub f . Dla celów praktycznych jednak będziemy uważać za przejściowe także te pierwiastki, które mają częściowo zajęte podpowłoki d lub f w jakichkolwiek swych związkach. Zaliczymy więc do wspomnianych pierwiastków również miedziowce Cu, Ag i Au. Wszystkie pierwiastki przejściowe to metale, zwykle twarde i wytrzymałe, dobrze przewodzące ciepło i elektryczność. Ze względu na swe częściowo zajęte podpowłoki tworzą one wiele barwnych i paramagnetycznych związków.

Karbonylki i inne kompleksy z ligandami π -akceptorowymi

Charakterystyczną cechą atomów metali przejściowych bloku *d* jest ich zdolność tworzenia kompleksów z różnymi cząsteczkami obojętnymi, takimi jak tlenek węgla, izocyjanki, podstawione fosfiny, arsyny i stybiny, tlenek azotu i różne cząsteczki ze zdelokalizowanymi orbitalami π , takie jak pirydyna, 2-2'-bipirydyna, 1,10-fenantrolina (phen). Istnieją bardzo różnorodne kompleksy, od dwuskładnikowych związków cząsteczkowych, takich jak $\text{Cr}(\text{CO})_6$ lub $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, do kompleksowych jonów, takich jak $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_3^-$, $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]^-$, $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$ i $[\text{V}(\text{phen})_3]^+$. W wielu tych kompleksach atomy metalu znajdują się na niskim dodatnim, zerowym, a nawet ujemnym formalnym stopniu utlenienia. Charakterystyczna dla rozważanych ligandów jest zdolność stabilizowania niskich stopni utlenienia. Jest ona związana z faktem, że ligandy te zawierają, oprócz wolnych par elektronowych, puste orbitale π . Te puste orbitale przyjmują gęstość elektronową od zapełnionych orbitali metalu, tworząc wiązanie typu π uzupełniające wiązanie σ , powstające w wyniku oddania wolnej pary elektronowej. Może więc nastąpić delokalizacja na ligandy dużej gęstości elektronowej atomu metalu, znajdującego się na niskim stopniu utlenienia. Zdolność ligandów do przyjmowania gęstości elektronowej na nisko położone puste orbitale π nosi nazwę kwasowości π . Termin kwasowość jest tu zgodny z definicją Lewisa, chociaż bardziej poprawną nazwą jest π -akceptorowość.

Skład większości kompleksów z ligandami π -akceptorowymi można przewidzieć, opierając się na modelu gazu szlachetnego. Zgodnie z nim, suma liczby elektronów walencyjnych atomu metalu i liczby elektronów σ dostarczonych przez ligandy powinna być równa liczbie elektronów w atomie gazu szlachetnego położonego najbliżej w układzie okresowym. Prawidłowość ta wynika z tendencji atomu metalu tworzącego wiązania z ligandami do możliwie pełnego wykorzystania swych orbitali walencyjnych: nd , $(n+1)s$ i $(n+1)p$. Chociaż reguła ta jest bardzo przydatna, gdy projektuje się syntezę nowych kompleksów metalu i produktów ich podstawienia, nie jest jednak bynajmniej niezawodna. Zawodzi ona całkowicie w przypadku ligandów bipirydynowych i ditiolenowych; występują także istotne wyjątki, nawet dotyczące karbonylków, takich jak $\text{V}(\text{CO})_6$ i $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diphos})_2]^+$, gdzie diphos = 1,2-bis(difenylofosfina)etan.

Kompleksy z tlenkiem węgla (karbonylki)

Najważniejszym ligandem π -akceptorowym jest tlenek węgla. Liczne kompleksy karbonylkowe są interesujące strukturalnie, mają również znaczenie przemysłowe, są np.

stosowane jako katalizatory różnych reakcji. Dla wszystkich metali przejściowych znane są karbonylki przynajmniej jednego typu. Pierwsze karbonylki metali, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i $\text{Fe}(\text{CO})_5$, zostały odkryte przez A. Monda w 1890 i 1891 r.; opracował on przemysłową metodę otrzymywania czystego niklu, polegającą na syntezie, a następnie rozkładzie termicznym lotnego $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Najprostsze karbonylki metali są typu $\text{M}(\text{CO})_x$. Wszystkie te związki są hydrofobowe, lotne i w różnym stopniu rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych. Przykłady karbonylków przedstawiono w poniższej tabeli.

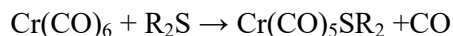
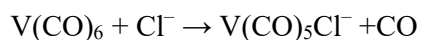
Związek	Barwa i postać	Struktura	
Karbonylki jednordzeniowe			
$\text{V}(\text{CO})_6$	czarne kryształy; rozkł. 70°C ; subl. w próżni	oktaedryczna	żółtopomarańczowy w roztworze; paramagnetyczny
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	bezbarwne kryształy;	oktaedryczna	trwale w powietrzu; rozkład $180^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	wszystkie sublimują w próżni		
$\text{W}(\text{CO})_6$			
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	żółta ciecz; temp. topn. -20°C , temp. wrz. 103°C	bipiramida trygonalna	pod wpływem nadfioletu powstaje $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	bezbarwna ciecz; temp. topn. -22°C	bipiramida trygonalna	lotny i trudny do otrzymania
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	bezbarwna ciecz; temp. topn. -25°C temp. wrz. 43°C	tetraedryczna	toksyczny; stęchły zapach; palny; łatwy rozkład do metalu
Karbonylki wielordzeniowe			
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	substancja żółta temp. topn. 151°C sublimuje 50°C (10^{-2} mm Hg)		wiązanie Mn–Mn jest długie ($2,9:3 \text{ \AA}$) i $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ jest reaktywny
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	kolor złoty; temp. topn. 100°C z rozkładem		nierozpuszczalny i nietlotny
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	zielenoczerwony; temp. topn. $140-150^\circ\text{C}$ z rozkładem		średnio rozpuszczalny
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	ceglastoczerwony, temp. topn. 150°C z rozkładem, sublimuje 65°C (10^{-2} mm Hg)		odczynniki do otrzymywania szeregu karbonylowych związków
Hydridekarbonylki			
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	bezbarwna ciecz, temp. topn. -25°C	oktaedryczna	trwały w 25°C , słaby kwas
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	żółta ciecz, bezbarwny gaz temp. topn. -70°C	oktaedryczna	rozkład -10°C ; słaby kwas
$\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$	ciemnoczerwona ciecz		
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	żółta ciecz, bezbarwny gaz, temp. topn. -20°C	zdeformowana bipiramida trygonalna	rozkład powyżej temp. topn., mocny kwas

Spośród metali bloku *d* trwałe karbonylki jednordzeniowe tworzą w zasadzie te, które dzięki przyłączeniu odpowiedniej liczby ligandów karbonylkowych osiągają liczbę elektronów najbliższego gazu szlachetnego. Ważny wyjątek stanowi wanad, który tworzy cząsteczkę $\text{V}(\text{CO})_6$. Ponieważ liczba elektronów argonu wynosi 18, można tu mówić także o regule 18 elektronów czyli metale tworzą trwałe kompleksy w przypadku, gdy uzyskując elektrony od ligandów, osiągają powłokę walencyjną zawierającą 18 elektronów (elektrony

walencyjne metal + elektrony dostarczone przez ligandy). Gdy stosuje się tę regułę, konieczne jest poprawne określenie liczby elektronów ligandów. Chociaż istnieją wyjątki to dla większości prostszych metaloorganicznych związków metali przejściowych, a zwłaszcza jednordzeniowych i dwurdzeniowych karbonylków metali i ich pochodnych reguła 18 (efektywnej liczby atomowej) elektronów oddaje często usługi.

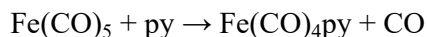
Zastosowanie reguły 18 elektronów (ELA)

Trwałymi karbonylkami dwuskładnikowymi są sześciokarbonylki, $M(CO)_6$, ponieważ suma elektronów walencyjnych metalu (6 elektronów walencyjnych Cr, Mo lub W) i 12 elektronów ligandów (każdy z sześciu ligandów CO jest donorem dwóch elektronów) jest równa 18. Trwałe są takie pochodne karbonylków jednordzeniowych, w których jedną lub więcej grup CO zastąpiono taką samą liczbą donorów 2-elektronowych, całkowita liczba elektronów dostarczonych przez ligandy jest więc nadal równa. 12. Jako przykłady można przytoczyć reakcje:

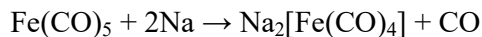


w których anion chlorkowy i sulfid (tioeter) stanowią donory dwóch elektronów σ . Reakcje podstawienia sześciokarbonylków grupy 6 przebiegają według mechanizmów dysocjacyjnych, gdyż utrata ligandu karbonylkowego i utworzenie 16-elektronowego kompleksu pośredniego jest korzystniejsze niż przyłączenie dodatkowego liganda (mechanizm asocjacyjny).

$Fe(CO)_5$ – w tym przypadku najtrwalszy jest pięciokarbonylek. 8 elektronów walencyjnych metalu i 10 elektronów dostarczonych przez pięć grup CO tworzy trwałą konfigurację 18-elektronową. Występuje to także dla pozostałych pierwiastków grupy, chociaż Ru i Os wykazują one tendencję do tworzenia karbonylków wielordzeniowych. Pospolitą reakcją pięciokarbonylku żelaza jest zastąpienie ligandu CO przez inny donor 2 elektronów:



Również reakcje tego typu przebiegają według mechanizmu dysocjacyjnego, prawdopodobieństwo oddysocjowania grupy CO i utworzenia 16-elektronowego kompleksu pośredniego jest bowiem większe niż prawdopodobieństwo przyłączenia ligandu (mechanizm asocjacyjny), powodującego przekroczenie liczby 18 elektronów. Zgodnie z regułą 18 elektronów utracie 2 elektronów przez $Fe(CO)_5$

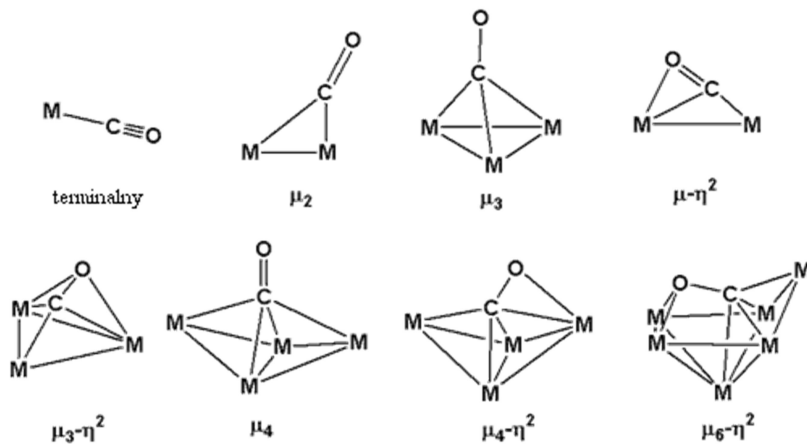


powinna towarzyszyć utrata jednego liganda CO. W tym przypadku 8 elektronów dostarczonych przez 4 ligandy CO, 8 elektronów atomu Fe i 2 elektrony dwóch atomów Na tworzą trwałą konfigurację 18-elektronową.

Ni(CO)_4 – ten związek niklu osiąga trwałą konfigurację 18-elektronową przez przyłączenie czterech ligandów CO do 10-elektronowego centrum niklu.

Wielordzeniowe karbonylki metali

W każdym z jednordzeniowych karbonylków metali wymienionych powyżej parzysta liczba elektronów walencyjnych metalu umożliwia osiągnięcie konfiguracji 18-elektronowej przez skoordynowanie całkowitej liczby ligandów dostarczających po 2 elektrony. W przypadkach, gdy metal wnosi do struktury nieparzystą liczbę elektronów walencyjnych (Mn, Fe, Re, Co, Rh, Ir) lub gdy tworzenie wielordzeniowych karbonylków metali jest termodynamicznie korzystne (Fe, Ru, Os), do zrozumienia sposobu osiągnięcia konfiguracji 18-elektronowej konieczne jest rozważenie wiązań metal-metal. Istnieją liczne karbonylki wielordzeniowe, które mogą być homojądrowe, np. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, lub heterojądrowe, np. MnRe(CO)_{10} . Związki te zawierają nie tylko liniowe grupy M–C–O, lecz również wiązania M–M i mostkowe grupy karbonylowe. Typy grup mostkowych przedstawiono na rysunku.



Względne trwałości tych struktur zależą od rozmiarów atomów metalu. Im większe są te atomy tym silniejsza jest tendencja do tworzenia struktury nie mostkowej. W dowolnej grupie układu okresowego względna trwałość struktur nie mostkowych wzrasta w kierunku od góry ku dołowi grupy. Na przykład $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zawiera dwie mostkowe grupy CO, natomiast $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ i $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ nie zawierają takiej grupy. Pewna prawidłowość występuje również w okresach układu. Na przykład duże atomy Mn tworzą tylko nie mostkową

cząsteczkę $(OC)_5Mn-Mn(CO)_5$, natomiast dwurdzeniowy karbonylek kobaltu, $Co_2(CO)_8$, stanowi równowagową mieszaninę struktur mostkowej i nie mostkowej.

Stosując regułę 18-elektronów do dwurdzeniowych karbonylków metali należy wyznaczać liczby elektronów w wiązaniach metal-metal zgodnie z zasadami:

1. Elektrony w wiązaniach metal-metal powinny być równo podzielone między dwa metale.

2. Przyjmuje się, że końcowe grupy CO dostarczają po 2 elektrony; podwójnie mostkowe grupy CO dostarczają każdemu atomowi metalu po 1 elektronie.

3. Gdy występują dwa izomery w związku z tautomerią końcowych i mostkowych grup CO, całkowita liczba elektronów walencyjnych powinna w obu przypadkach wynosić 18, liczba ta nie zależy bowiem od tautomerii.

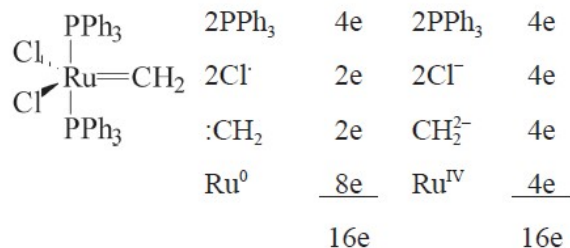
Przykłady określania liczby elektronów dla różnych metali:

$Mn_2(CO)_{10}$	Mn		7 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 5 =$	10 elektronów
	Wiązanie Mn-Mn		1 elektron
	Ogółem		18 elektronów
$Fe_2(CO)_9$	Fe		8 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 3 =$	6 elektronów
	Mostkowe grupy CO	$1 \cdot 3 =$	3 elektrony
	Wiązanie Fe-Fe		1 elektron
$Co_2(CO)_8$ izomer bez mostków	Ogółem		18 elektronów
	Co		9 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 4 =$	8 elektronów
	Wiązanie Co-Co		1 elektron
$Co_2(CO)_8$, izomer mostkowy	Ogółem		18 elektronów
	Co		9 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 3 =$	6 elektronów
	Mostkowe grupy CO	$1 \cdot 2 =$	2 elektrony
	Wiązanie Co-Co		1 elektron
	Ogółem		18 elektronów

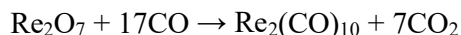
Dla układów klasterowych zawierających trzy lub więcej atomów metalu rozważymy dwa bardzo proste przypadki:

$Ru_3(CO)_{12}$	Ru		8 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 4 =$	8 elektronów
	Dwa wiązania Ru-Ru	$2 \cdot 1 =$	2 elektron
	Ogółem		18 elektronów
$Ir_4(CO)_{12}$	Ir		9 elektronów walencyjnych
	Końcowe grupy CO	$2 \cdot 3 =$	6 elektronów
	Trzy wiązania Ir-Ir	$1 \cdot 3 =$	3 elektron
	Ogółem		18 elektronów

Nie zawsze równie proste jest liczenie elektronów, chociażby ze względu na trudność z ustaleniem stopnia utlenienia atomu centralnego. Dotyczy to zwłaszcza związków metaloorganicznych, w których ligandy organiczne, jak i halogenowe, mogą być traktowane jako aniony lub rodniki.



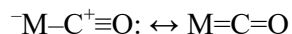
Chociaż wiele metali reaguje w stanie silnie rozdrobnionym z CO, normalnie otrzymuje się w taki sposób tylko Ni(CO)₄ i Fe(CO)₅. Rozdrobniony nikiel reaguje w temperaturze pokojowej; reakcja z żelazem przebiega z zadowalającą szybkością w podwyższonej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Ogólnie karbonylki powstają w wyniku redukcji związków metali w obecności CO, zwykle konieczne są wysokie ciśnienia CO (200-300 atm.). W niektórych przypadkach sam CO jest reduktorem, np.



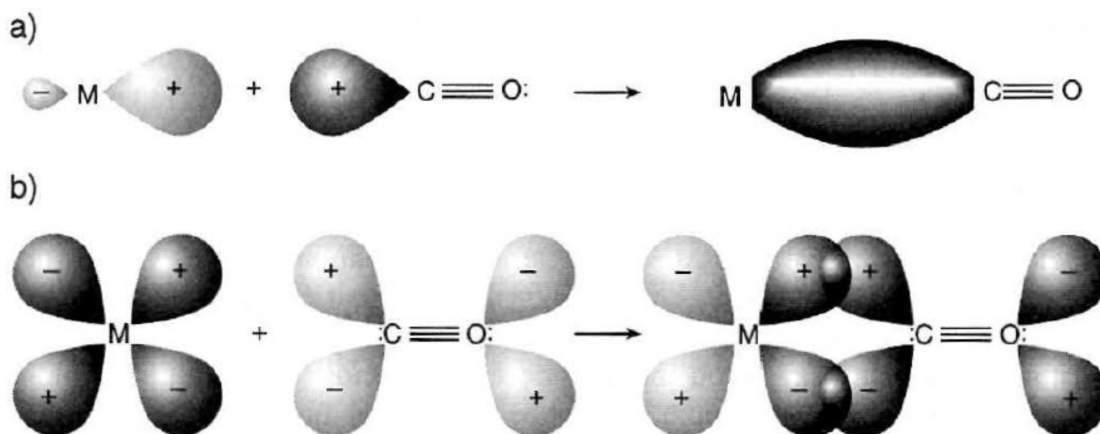
zwykle jednak potrzebny jest dodatkowy reduktor; typowe stosowane reduktory to H₂, metale, np. Na, Al, Mg, Cu, lub takie związki jak trialkiloglin. Mechanizmy reakcji są niejasne, w przypadku jednak użycia Na, Mg lub Al następuje prawdopodobnie redukcja do metalu. Gdy zastosuje się reduktory metaloorganiczne mogą jako produkty pośrednie powstawać nietrwałe pochodne organiczne metali przejściowych.

Wiązanie w liniowych karbonylkach M-CO

Fakt, że trudno topliwe metale, o dużym cieple atomizacji (ok. 400 kJ·mol⁻¹) i takie obojętne cząsteczki jak CO mogą łączyć się tworząc trwałe związki cząsteczkowe jest dość zaskakujący, zwłaszcza gdy cząsteczki CO zachowują swą indywidualność. Zasadowość Lewisa CO jest tak mała, że można ją pominąć. W celu wyjaśnienia powstawania karbonylków należy przyjąć, że wiązanie M-CO ma charakter wiązania wielokrotnego. Można takie wiązanie traktować jako hybrydę rezonansową:

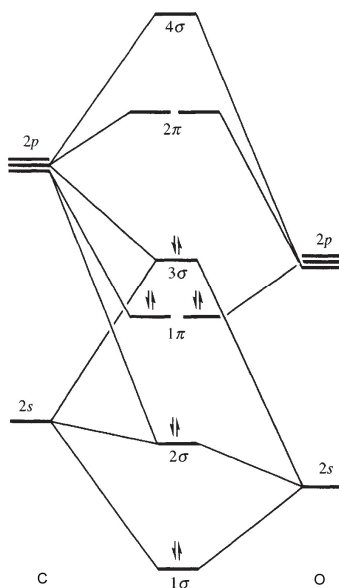


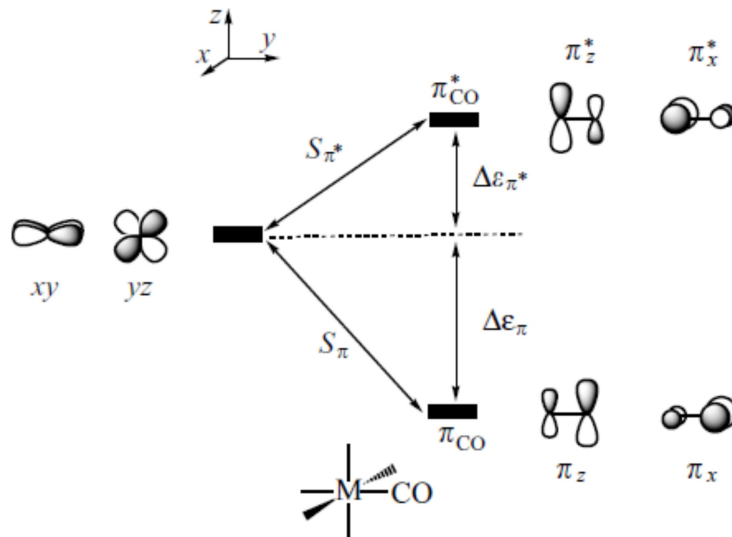
Jednak ścisły opis wiązania jest możliwy jedynie na gruncie teorii orbitali cząsteczkowych.



a) Powstawanie wiązania σ metal – CO z wykorzystaniem wolnej pary elektronów (najprawdopodobniej w zhybrydowanym orbitalu sp) węgla. b) Powstawanie wiązania zwrotnego π metal – CO.

Utworzenie wiązania metal – tlenek węgla w karbonylku metalu jest procesem, w którym przeniesienie gęstości elektronowej ze strony metalu do CO jest skorelowane z odwrotnym przekazaniem gęstości elektronowej przy tworzeniu wiązania σ . Własności σ -donorowe grupy karbonylowej są wzmacniane przez kwasowość CO wynikającą z własności orbitali $1\pi^*$. Takie podejście do tworzenia wiązania metal-CO wyjaśnia dlaczego karbonylki są tworzone przez jony centralne na niskich stopniach utlenienia. Gdy metal nie posiada elektronów, które mogą podlegać przeniesieniu na akceptorowe orbitale tlenku węgla, nie jest możliwe utworzenie wiązania π , a tym samym synergia z wiązaniem σ .

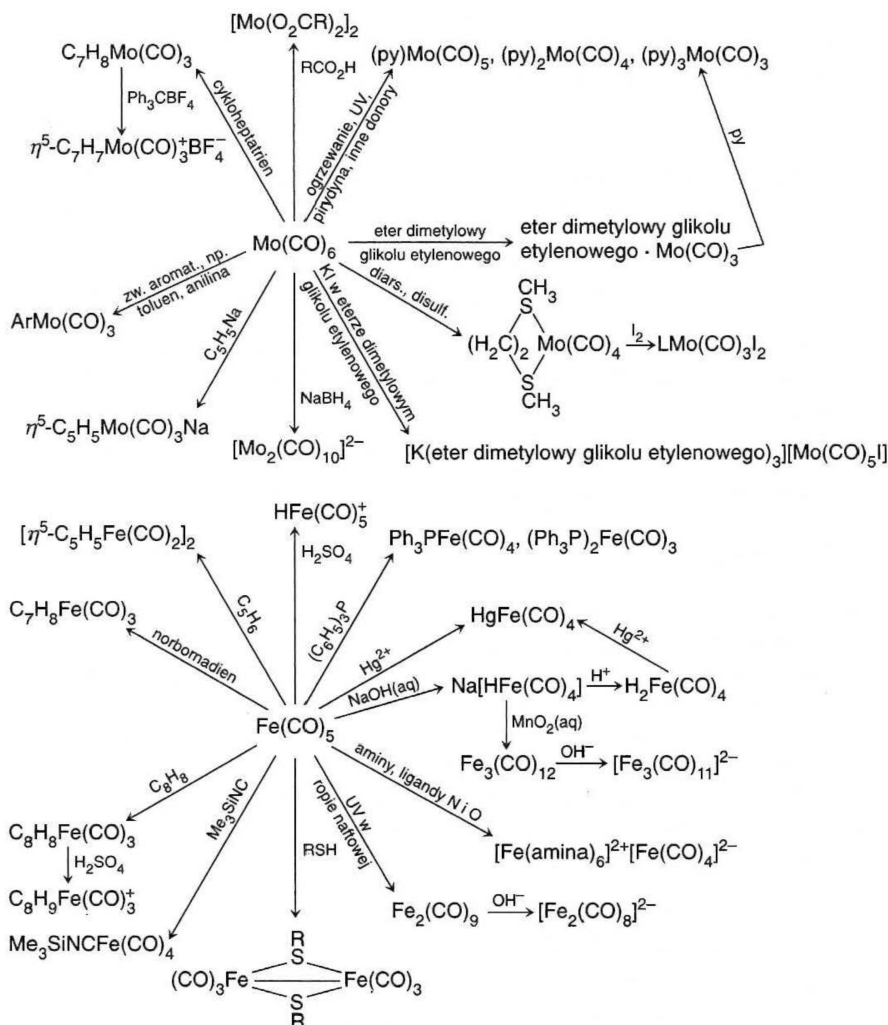




W oktaedrycznych karbonylkach orbitale d_{xz} i d_{yz} atomu centralnego mogą oddziaływać z wiążącym i antywiązącym orbitalem π tlenku węgla (1π i 2π); odpowiednio π_x i π_x^* z d_{xy} oraz π_z i π_z^* z d_{yz} . Porównanie siły oddziaływania $d \rightarrow \pi$ oraz $d \rightarrow \pi^*$ powinno umożliwić określenie czy ligand karbonylowy w danym związku koordynacyjnym zachowuje się jako π -donor czy π -akceptor. Nie jest to takie proste gdy wzajemne oddziaływania metal-CO są synergiczne i całkowita siła wiązania jest związana jednocześnie z obniżeniem energii orbitali i zwiększeniem różnicy energetycznej pomiędzy poziomem wiążącym a antywiązącym.

Reakcje karbonylków metali

Najważniejsze ogólne reakcje karbonylków polegają na zastąpieniu grup CO przez ligandy, np. PX_3 , PR_3 , $P(OR)_3$, SR_2 , NR_3 , OR_2 , MC itp., albo nienasycone cząsteczki organiczne, np. C_6H_6 lub cykloheptatrien. Ważna jest również reakcja z zasadami (OH^- , H^- , NH_2^-), prowadząca do powstania jonów karbonylkowych. Reakcje podstawienia mogą być związane z aktywacją cieplną lub fotochemiczną. W niektórych przypadkach możliwa jest tylko reakcja fotochemiczna. Ogólnie proces fotochemiczny polega na wyrugowaniu grupy CO po absorpcji fotonu; z kolei następuje wejście podstawnika do sfery koordynacyjnej. Stosując fotochemiczną aktywację reakcji unika się powstawania produktów dwu- i trójpodstawionych. Przykłady reakcji jakim ulegają karbonylki żelaza i molibdenu zostały przedstawione na poniższym schemacie.

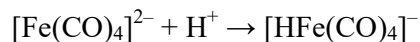


Aniony karbonylkowe i hydrydokarbonylki

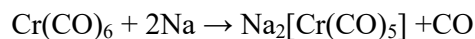
Aniony karbonylkowe i hydrydokarbonylki można otrzymać w różny sposób. Anion hydrydokarbonylkowy, $[\text{HFe(CO)}_4]^-$, powstaje w wyniku działania na Fe(CO)_5 wodnym roztworem wodorotlenku, zgodnie z reakcją:



lub w wyniku protonowania anionu $[\text{Fe(CO)}_4]^{2-}$

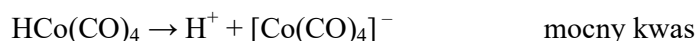
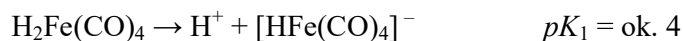


Aniony karbonylkowe można otrzymać przez redukcję sodem, np. w wyniku reakcji



Skład prostszych jonów karbonylkowych jest zgodny z regułą 18 elektronów. Większość z tych anionów ulega łatwo utlenieniu przez tlen atmosferyczny. Odpowiednie sole litowców są rozpuszczalne w wodzie, z której można je wytrącić przez działanie dużych

kationów, np. $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$. W obecności wody i innych słabych kwasów wiele karbonylkowych anionów ulega protonowaniu tworząc wodorki. Obojętne hydrydokarbonylki są nieznacznie rozpuszczalne w wodzie, w której zachowują się jak kwasy i dysocjują, tworząc aniony karbonylkowe, jak w reakcjach:



W porównaniu z obojętnymi hydrydokarbonylkami, w anionach hydrydokarbonylkowych, takich jak $[\text{HM(CO)}_5]^-$, gdzie $\text{M} = \text{Cr}$ lub W , i $[\text{HFe(CO)}_4]^-$, atomy wodoru mają znacznie silniejszy charakter wodorkowy. Aniony te nie są więc donorami protonów, lecz mogą być donorami jonów wodorkowych (H^-). W obecności mocnych kwasów, a czasem także w obecności kwasów słabych, większość anionowych hydrydokarbonylków rozkłada się uwalniając H_2 .

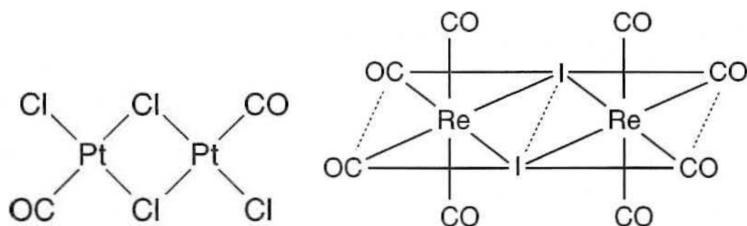
Halogenokarbonylki

Halogenokarbonylki, $\text{M}_x(\text{CO})_y\text{X}_z$, są znane dla większości pierwiastków tworzących karbonylki dwuskładnikowe, a także dla Pd , Pt , Au , Cu^{I} i Ag^{I} . Otrzymuje się je w wyniku bezpośredniej reakcji halogenków metali i tlenku węgla, zwykle pod wysokim ciśnieniem, a także przez rozkład karbonylków wielordzeniowych pod działaniem fluorowców.

Przykładowe halogenokarbonylki

Związek	Postać	Temp. topn. [°C]	
$\text{Mn(CO)}_5\text{Cl}$	jasnożółte kryształy	sublimuje	traci CO w 120°C w rozpuszczalnikach organicznych; może być podstawiony przez pirydynę itp.
$[\text{Re(CO)}_4\text{Cl}]_2$	białe kryształy	rozkład > 250	mostki halogenkowe rozszczepiane przez ligandy donorowe lub przez CO (pod ciśnieniem)
$[\text{Ru(CO)}_2\text{I}_2]_n$	pomarańczowy	trwały do 200	mostki halogenowe pękają pod wpływem innych ligandów
$[\text{Pt(CO)Cl}_2]_2$	żółte kryształy	195; sublimuje	hydrolizuje pod wpływem H_2O

Dimeryczne lub polimeryczne halogenokarbonylki są zawsze powiązane mostkami halogenkowymi.

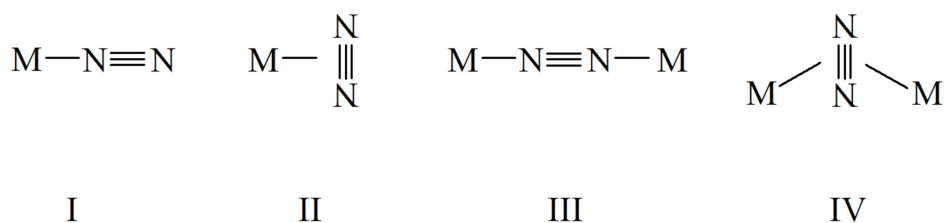


Mostki halogenkowe mogą ulec rozerwaniu pod działaniem różnych ligandów donorowych, takich jak pirydyna, podstawione fosfiny, izocyjanki itp.

Analogiem karbonylków są kompleksy z ligandem izocyjankowym. Izocyjanki, R–C–N, bardzo przypominają :O=C: strukturą elektronową; istnieje wiele kompleksów izocyjankowych, stanowiących stechiometryczne analogi karbonylków metali. Grupy izocyjankowe mogą zajmować położenie zarówno mostkowe, jak i końcowe. Jako przykłady można tu wymienić takie krystaliczne, odporne na działanie powietrza związki, jak czerwony $\text{Cr}(\text{NCPh})_6$, biały $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6]\text{I}$ i pomarańczowy $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCC}_7\text{H}_7)_2]$; wszystkie one są rozpuszczalne w benzenie. Izocyjanki są ogólnie silniejszymi donorami σ niż CO. Znane są różne kompleksy, np. $[\text{Ag}(\text{NCR})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{NCR})_6]^{2+}$ i $[\text{Mn}(\text{NCR})_6]^{2+}$, w przypadku których wiązanie π ma stosunkowo małe znaczenie; pochodne tego typu nie są znane dla CO. Izocyjanki wykazują jednak silną tendencję do przyjmowania elektronów π od atomów metalu na niskich stopniach utlenienia. Jakościowym potwierdzeniem tego jest zdolność izocyjanków do tworzenia takich związków, jak $\text{Cr}(\text{NCR})_6$ i $\text{Ni}(\text{NCR})_4$, analogicznych do karbonylków.

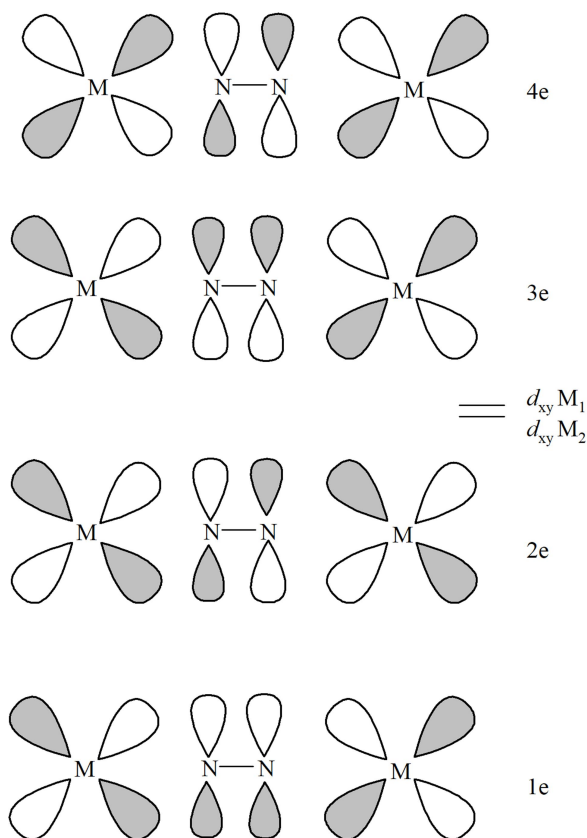
Kompleksy diazotowe

Azot cząsteczkowy, co wynika z jego budowy elektronowej, jest bierny chemicznie. jedynym metalem reagującym z azotem jest lit, ale w wyniku reakcji tworzą się azotki, w których wiązanie w cząsteczce N_2 ulega zerwaniu. Cząsteczka diazotu jest izoelektronowa z cząsteczką tlenku węgla, ale nie tworzy analogów heksakarbonylków. Natomiast znane są związki niektórych metali przejściowych zawierające w sferze koordynacyjnej cząsteczki N_2 . Co odróżnia je od karbonylków to fakt, że w sferze koordynacyjnej metalu poza ligandem diazotowym występują ligandy fosfinowe. Pośród możliwych typów koordynacji N_2 eksperymentalnie potwierdzono cztery rodzaje:

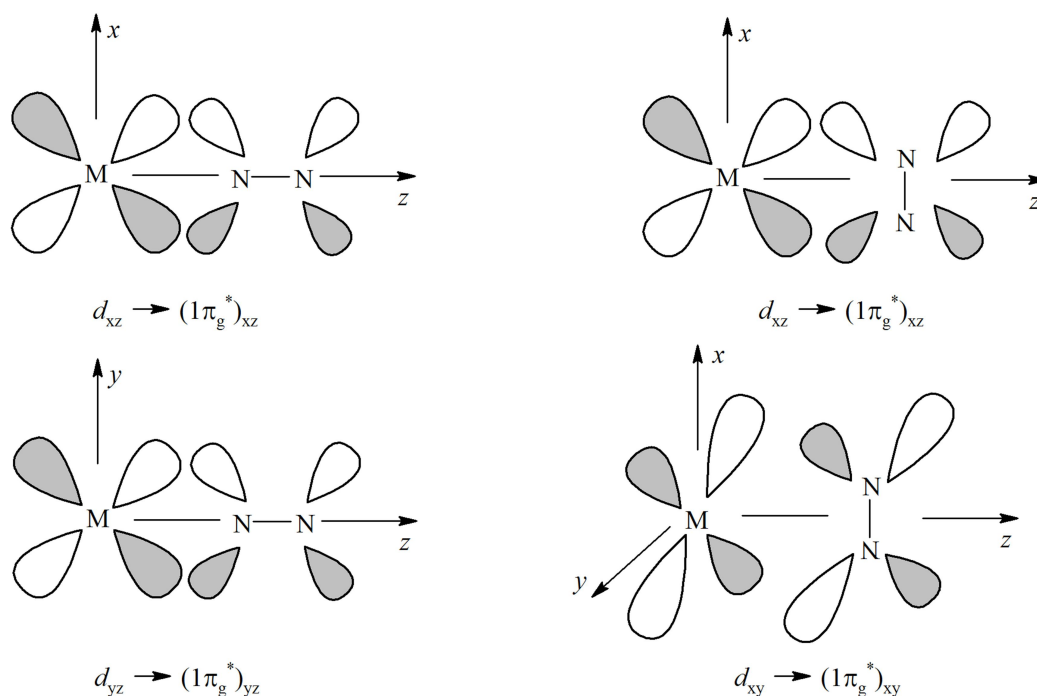


Większość związków koordynacyjnych ligandem diazotowym ma budowę liniową I i III, z kątami wiązań $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ bliskimi 180° . Wiązania pomiędzy cząsteczką N_2 a atomem metalu odbywa się z udziałem donorowych elektronów diazotu i akceptorowych orbitali

atomu centralnego ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$). Oczywiście ma tutaj też miejsce oddziaływanie zwrotne pomiędzy donorowymi orbitalami $d\pi$ metalu i jednym z akceptorowych orbitali antywiązących π^* N_2 . Rząd wiązania M–N₂ jest, w większości tego typu związków, większy od jedności. W wyniku przeniesienia gęstości elektronowej od metalu do cząsteczki diazotu rząd wiązania, a tym samym i odległość pomiędzy atomami azotu ulega zwiększeniu w porównaniu do swobodnej cząsteczki N₂, chociaż zmiany długości wiązania N–N nie są duże. Osłabienie siły wiązania w skoordynowanej cząsteczce diazotu przejawia się przesunięciem częstości drgań walencyjnych ν_{N-N} z 2331 cm⁻¹ dla diazotu do wartości od 1800 do 2100 cm⁻¹. Można oczekiwać, że w przypadku dwurdzeniowych związków koordynacyjnych, w których cząsteczka diazotu jest koordynowana do dwóch atomów centralnych, wydłużenie wiązania N–N będzie większe niż w przypadku jednordzeniowych związków. Jednak długość wiązania azot – azot w skoordynowanej terminalnie cząsteczce diazotu jest tylko nieznacznie krótsze od wartości jakie występują w przypadku koordynacji mostkowej. Z drugiej strony wydłużenie wiązania jest uzależnione od rodzaju ligandów występujących w sferze koordynacyjnej i od metalu centralnego, do którego koordynowany jest diazot.



Wiązanie metal–diazot w dwurdzeniowych związkach koordynacyjnych

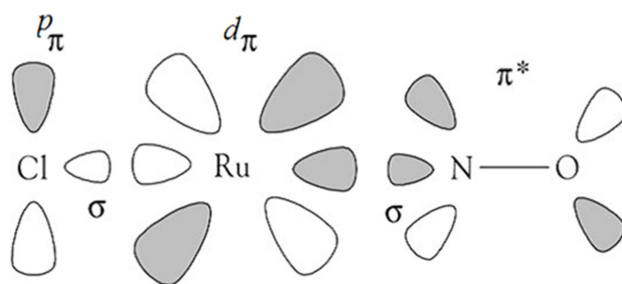


Wiązanie π metal-diazo w przypadku koordynacji liniowej i bocznej cząsteczki diazotu.

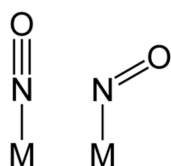
Utworzenie wiązań π pomiędzy metalem i skoordynowaną cząsteczką diazotu powoduje przeniesienie gęstości elektronowej na N_2 a tym samym wytworzenie efektywnego, ujemnego, ładunku na tym ligandzie. Z tego powodu diazotowe związki koordynacyjne zachowują się jak zasady Lewisa. Ligand diazotowy w takich związkach może ulegać protonowaniu, co często prowadzi do eliminacji liganda diazotowego. Fosfinowe związki koordynacyjne wolframu(0) zawierające w sferze koordynacyjnej dwie cząsteczki diazotu reagują z roztworem kwasu siarkowego(VI) w roztworze metanolowym, w temperaturze pokojowej, z wydzieleniem amoniaku. Czynnikiem redukującym w takim układzie jest atom wolframu, który utlenia się do +6 stopnia.

Kompleksy nitrozyłowe

Związki nitrozyłowe zawierają w sferze koordynacyjnej ligand NO. Jeżeli przyjmiemy, że ligand nitrozyłowy występuje w tego typu związkach w postaci kationu NO^+ , to biorąc pod uwagę izoelektronowość NO^+ i tlenku węgla możemy rozpatrywać wiązania w cząsteczkach związków nitrozyłowych w analogiczny sposób jak w karbonyłkach.



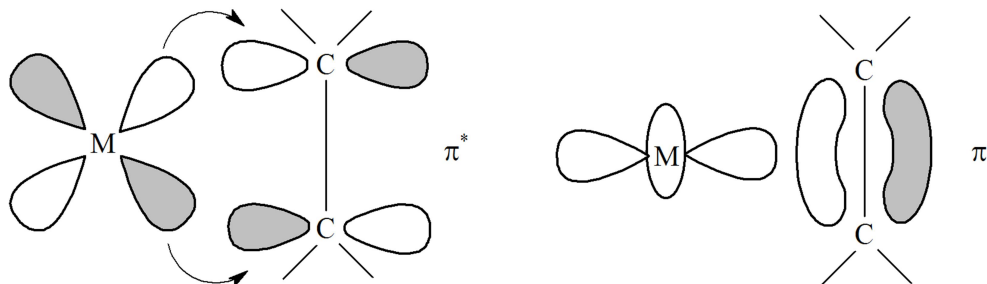
Ligand nitrozyłowy jest donorem dwóch elektronów, a poprzez oddziaływanie synergiczne akceptuje elektrony od metalu. Skoordynowany ligand NO może przybierać dwie formy, liniową i zgiętą.



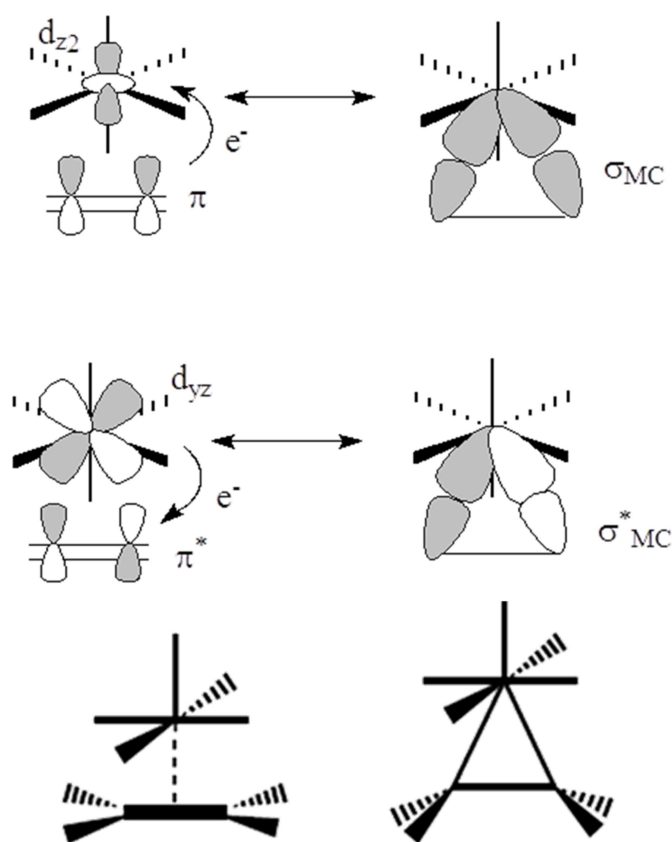
W formie liniowej jest on opisywany jako anion NO^- . Geometria liganda nitrozyłowego jest uzależniona od siły oddziaływania zwrotnego w związku koordynacyjnym. Jeżeli atom centralny zawiera większą od 6 liczbę elektronów π , ligand NO przyjmuje w związkach o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego formę zgiętą. Geometrię liganda nitrozyłowego można określić na podstawie położenia pasm w zakresie podczerwieni. Liniowa geometria układu $\text{M}-\text{NO}$ absorbuje w zakresie $1525\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy zgięta forma grupy nitrozyłowej charakteryzuje się pasmami absorpcyjnymi w zakresie $1650\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, co ma związek z krotnością wiązań w ligandzie nitrozyłowym.

Etylenowe związki koordynacyjne

Zbliżony model tworzenia wiązań występuje w przypadku związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym, na przykład soli Zeisa $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Tutaj też następuje oddziaływanie pomiędzy zajętymi orbitalami typu π cząsteczki etylenu i akceptorowymi orbitalami d metalu połączone z przesunięciem gęstości elektronowej od metalu na antywiązące, akceptorowe orbitale π^* C_2H_4 .



W przypadku związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym występuje pewna nieokreśloność charakteru związku. Otóż, przesunięcie ładunku orbitalu π układu C=C na akceptorowy orbital d_z^2 metalu powoduje obniżenie gęstości elektronowej wiązania węgiel-węgiel, osłabienie wiązania i konsekwentnie wzrost jego długości. Ponadto oddziaływanie zwrotne $d_{yz} \rightarrow \pi^*$ zwiększa gęstość elektronową na antywiązącym orbitalu π alkenu co również osłabia wiązanie C=C. Dodatkowo obydwa te oddziaływania mają charakter wiążący. Pojawia się w związku z tym dylemat czy alken występuje tutaj jako cząsteczkowy etylen, czy też należy ten układ rozpatrywać jako cyklometaloetan z wiązaniem pojedynczym węgiel-węgiel i podwójnym wiązaniem metal-węgiel. Należy zatem rozważyć formy mezoemeryczne układu. Omawiany proces możemy przedstawić następującym schematem:



Opis stopnia utlenienia jonu centralnego w układzie metal-etylen jest też niejednoznaczny, gdyż w przypadku formy cyklicznej stopień utlenienia metalu jest wyższy od 2. Badania strukturalne związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym również nie prowadzą do jednoznacznego określenia, która z form mezoemerycznych jest dominująca. Długości wiązań C-C w tych związkach wynoszą około 1,43 Å i mają pośrednią wartość pomiędzy długością wiązania pojedynczego (1,54 Å) a podwójnego (1,32 Å). Również

geometria układu M-CH₂ nie jest płaska, lecz piramidalna. Dodatkowym czynnikiem, który ma wpływ na geometrię układu są inne ligandy występujące w cząsteczce związku. Im silniejsze jest oddziaływanie pomiędzy jonem centralnym a układem etylenowym tym struktura związku bardziej zbliża się do metalocyklopropanu, i jednocześnie im słabsze oddziaływanie metal-etylen tym bardziej układ przypomina formę mezomeryczną, w której ligand etylenowy występuje jako cząsteczkowy C₂H₄. Innymi słowy układ metal-etylen mogą opisywać obydwie przedstawione powyżej formy.

Kompleksy ligandów grupy 15 i 16

Związki trójwartościowego fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu, a także dwutlenek siarki i związki selenu mogą tworzyć kompleksy z metalami przejściowymi. Donory te są silnymi zasadami Lewisa i tworzą kompleksy z kwasami Lewisa, takimi jak związki BR₃, bez udziału orbitali *d*. Atomy donorowe mają jednak takie puste orbitale *dπ* i mogą tworzyć wiązania zwrotne.

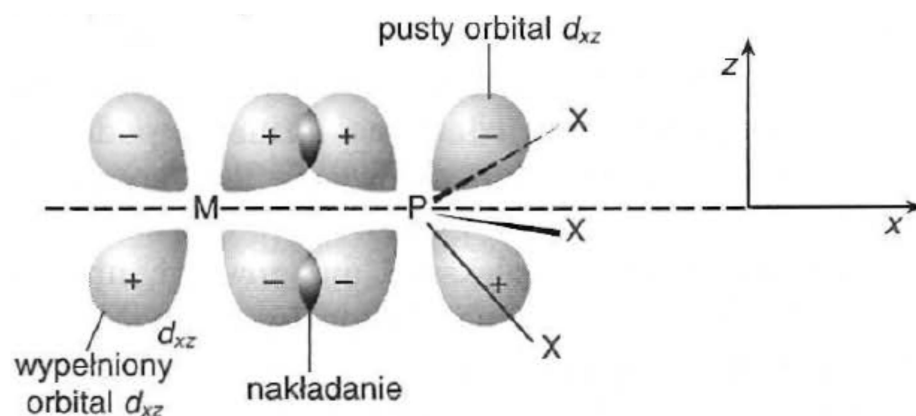
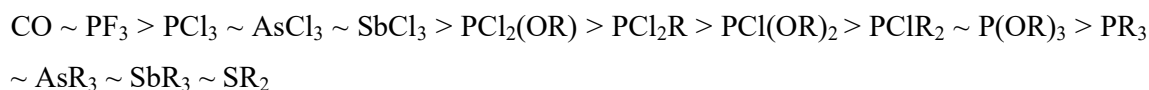


Diagram przedstawiający utworzenie wiązania zwrotnego π przez wypełniony orbital *d* metalu i pusty orbital *3d* fosforu w ligandzie PX₃; za oś wiązania M-P przyjęto oś *z*. Podobne nakładanie się orbitali występuje w płaszczyźnie *yz* z udziałem orbitalu *dyz*.

Opierając się na danych dotyczących widm w podczerwieni dla szeregu ligandów grup 15 i 16, można uszeregować ligandy donorowe według malejącej siły π -donorowej:



Pierwiastki przejściowe czwartego okresu

Metale przejściowe czwartego okresu są twarde, trudno topliwe, elektrododatnie, dobrze przewodzą ciepło i elektryczność. Wyjątek stanowi miedź, metal miękki i ciągliwy,

dość szlachetny, zajmujący drugie miejsce (po srebrze) jako przewodnik ciepła i elektryczności. Niektóre właściwości tych metali zestawiono w tabeli. Mangan i żelazo są atakowane dość łatwo przez tlen z powietrza, lecz inne metale są na ogół niereaktywne w temperaturze pokojowej. W wyniku ogrzewania wszystkie reagują z fluorowcami, siarką i innymi niemetalami. Węglik, azotki i borki są zwykle związkami niestechiometrycznymi, międzywęzłowymi, twardymi i trudno topliwymi.

	Temp. topn. [° C]	Właściwości	Gęstość [g·cm ⁻³]	Rozpuszczalność w kwasach
Ti	1668	Twardy, odporny na korozję	4,51	Gorący HCl, HF
V	1890	Twardy, odporny na korozję	6,11	HNO ₃ , HF, stęż. H ₂ SO ₄
Cr	1875	Twardy, odporny na korozję	7,19	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Mn	1244	Biały, kruchy, reaktywny	7,18	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Fe	1537	Z połyskiem reaktywny	7,87	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Co	1493	Twardy, niebieskawy	8,90	Powolne rozpuszczalnie w rozcieńczonym HCl
Ni	1453	Bardzo odporny na korozję	8,91	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Cu	1083	Miękki, ciągliwy, czerwony	8,94	HNO ₃ , gorący stężony H ₂ SO ₄

Stopnie utlenienia wraz z konfiguracjami elektronów d

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	0 d^5	0 d^6	0 d^7	0 d^8	0 d^9	0 d^{10}	
	+1 d^4	+1 d^5	+1 d^6		+1 d^8	+1 d^9	+1 d^{10}
+2 d^2	+2 d^3	+2 d^4	+2 d^5	+2 d^6	+2 d^7	+2 d^8	+2 d^9
+3 d^1	+3 d^2	+3 d^3	+3 d^4	+3 d^5	+3 d^6	+3 d^7	+3 d^8
+4 d^0	+4 d^1	+4 d^2	+4 d^3	+4 d^4	+4 d^5	+4 d^6	
	+5 d^0	+5 d^1	+5 d^2		+5 d^4		
		+6 d^0	+6 d^1	+6 d^2			
			+7 d^0				

Możemy stwierdzić, że z wyjątkiem miedzi, dla której są znane dwuskładnikowe związki i kompleksy miedzi(I) oraz jonu Cu⁺, chemia formalnych stopni utlenienia 1, 0, -1 i -2 dotyczy wyłącznie:

- ligandów π -akceptorowych, takich jak CO, NO, PR₃, CN⁻, 2,2'-bipirydyna itp.;
- związków metaloorganicznych, w których alkeny, alkiny lub cząsteczki aromatyczne, np. benzen, są związane z metalem.

Związki dwuskładnikowe na +2 stopniu utlenienia są zwykle jonowe. Tlenki metali są zasadowe; mają one strukturę NaCl, lecz są często niestechiometryczne, zwłaszcza w przypadku Ti, V i Fe. Akwajony, [M(H₂O)₆]²⁺, z wyjątkiem nieznanego jonu Ti²⁺, są dobrze zdefiniowane w roztworze i substancjach krystalicznych. Należy zauważyć, że jony V²⁺, Cr²⁺

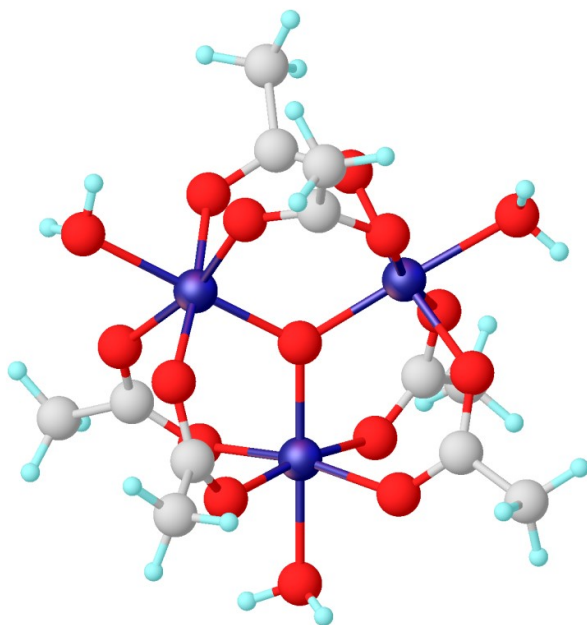
i Fe^{2+} są utleniane przez powietrze w roztworze kwaśnym. Akwajony można otrzymać przez rozpuszczenie metali, tlenków, węglanów itp. w kwasach, a także przez elektrolityczną redukcję soli M^{3+} . Uwodnione sole z niekompleksującymi anionami zawierają zwykle $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pewne hydraty halogenków nie zawierają jednak akwajonów. Na przykład $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to *trans*- $\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest polimerem z jednostkami *cis*- $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$; diakwakompleksy Mn, Fe, Co, Ni i Cu mają liniową strukturę polimeryczną, stanowiącą łańcuch połączonych krawędziami oktaedrów *trans*- $[\text{MCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zawiera jednostki *trans*- $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Cząsteczki wody w kompleksie $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mogą być usuwane przez takie ligandy, jak NH_3 , en, EDTA^{4-} , CN^- , acac itp. Powstające kompleksy mogą być kationowe, obojętne lub anionowe, zależnie od ładunku ligandów. Dla kompleksów Mn^{2+} stałe trwałości w roztworze wodnym są małe w porównaniu ze stałymi innych jonów ze względu na brak energii stabilizacji w polu ligandów w przypadku jonu d^5 . W kompleksach jony są zwykle oktaedryczne, lecz w przypadku jonów Cu^{2+} i Cr^{2+} dwie cząsteczki H_2O w położeniach *trans* są znacznie bardziej oddalone od metalu niż pozostałe cztery cząsteczki w położeniach ekwatorialnych, ze względu na efekt Jahn–Tellera. W przypadku Mn kompleks $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ jest siedmiokoordynacyjny. Z jonami halogenkowymi, SCN^- i niektórymi innymi ligandami mogą powstawać tetraedryczne kompleksy MX_4^{2-} i MX_2L_2 , przy czym tendencja do ich tworzenia jest najsilniejsza w przypadku Co, Ni i Cu. W wyniku dodania OH^- do roztworów M^{2+} powstają wodorotlenki; niektóre z nich można otrzymać w postaci krystalicznej. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mają strukturę brucytu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Po dodaniu HCO_3^- wytrącają się węglany Mn, Fe, Co, Ni i Cu.

Na stopniu utlenienia +3 wszystkie pierwiastki przejściowe tworzą przynajmniej niektóre związki, w przypadku Cu jednak znanych jest tylko niewiele kompleksów, nieodpornych na działanie wody. Fluorki (MF_3) i tlenki (M_2O_3) są na ogół jonowe, lecz chlorki, bromki i jodki (jeżeli są znane), a także siarczki i podobne związki mają znaczny charakter kowalencyjny. Pierwiastki od Ti do Co tworzą oktaedryczne jony, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Jony Co^{3+} i Mn^{3+} są bardzo łatwo redukowane przez wodę. Jony Ti^{3+} i V^{3+} są utleniane przez powietrze. W roztworze wodnym w celu zapobieżenia hydrolizie konieczne jest zakwaszenie roztworu. W wyniku dodania OH^- do roztworów wodnych nie powstają prawdziwe wodorotlenki, lecz uwodnione tlenki. W dość stężonych roztworach halogenków powstają zwykle kompleksy typu $[\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ itp., a krystaliczne chlorki V, Fe i Cr

są typu *trans*-[VCl₂(H₂O)₄]⁺Cl⁻·2H₂O. Ałuny, np. CsTi(SO₄)₂·12H₂O lub KV(SO₄)₂·12H₂O, zawierają jon heksaakwa podobnie jak pewne hydraty, np. Fe(ClO₄)₃·10H₂O.

Istnieją liczne kompleksy M^{III}, anionowe, kationowe lub obojętne, zwykle oktaedryczne. W przypadku Cr³⁺ i Co³⁺ zwłaszcza znane są setki kompleksów, nie ulegających reakcji podstawienia. Typowe kompleksy oktaedryczne to [TiF₆]³⁻, [V(CN)₆]³⁻, [Cr(acac)₃] i (Co(NH₃)₆)³⁺. Halogenki, MX₃, działają jak kwasy Lewisa i tworzą kompleksy, np. [VX₃(NMe₃)₂] i [CrCl₃(THF)₃], a także cząstki jonowe [VCl₄]⁻, [CrCl₄]⁻ itp. Charakterystyczne dla jonów M³⁺ jest tworzenie zasadowych karboksylanów, zawierających atom O w środku trójkąta utworzonego przez atomy metalu.



Octan chromu(III)

Są one połączone przez karboksylanowe grupy mostkowe, a szósta pozycja koordynacyjna jest zajęta przez cząsteczkę wody lub inny ligand. Wykazano, że jednostka zawierająca w środku tlen występuje w karboksylanach V, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Rh i Ir.

Stopień utlenienia +4 jest najważniejszym stopniem utlenienia tytanu, którego chemia jest chemią TiO₂, TiCl₄ i związków pochodnych. Chociaż istnieją takie związki jak VCl₄, chemia V⁴⁺ jest głównie chemią oksowanadu(IV) lub jonu wanadyłowego VO²⁺. Jon ten zachowuje się jak jon M²⁺ i tworzy wiele kompleksów, które mogą być kationowe, obojętne lub anionowe, zależnie od ligandu. Pozostałe pierwiastki nie występują zbyt często na +4 stopniu utlenienia; wyjątek stanowią fluorki, jony fluorokompleksowe, oksoaniony i nieliczne

kompleksy. Dla niewielu pierwiastków, zwłaszcza dla Cr, znane są związki tetraedryczne zawierające grupy $-OR$, $-NR_2$ i $-CR_3$, np. $Cr(OCH_3)_4$ i $Cr(1-norbomyl)_4$.

Stopnie utlenienia V i wyższe występują w przypadku V, Cr, Mn i Fe we fluorkach, fluorokompleksach i oksoanionach, np. CrF_5 , $KMnO_4$ i K_2FeO_4 , wszystkie te związki są silnymi utleniaczami.

Tytan

Tytan ma strukturę elektronową powłoki walencyjnej $3d^2 4s^2$. Energia usunięcia czterech elektronów jest tak duża, że jon Ti^{4+} nie może istnieć, a związki tytanu(IV) są kowalencyjne. Istnieją pewne podobieństwa między Ti^{IV} i Sn^{IV} , a ich promienie są zbliżone. TiO_2 (rutyl) jest izomorficzny z kasyterytem SnO_2 i podobnie żółknie po ogrzaniu. Czterochlorek tytanu jest, podobnie jak $SnCl_4$, dającą się destylować cieczą, która łatwo ulega hydrolizie pod działaniem wody, zachowuje się jak kwas Lewisa i tworzy addukty z cząsteczkami donorowymi. Bromek i jodek, które tworzą krystaliczne sieci cząsteczkowe są także izomorficzne z odpowiednimi halogenkami pierwiastków grupy 14.

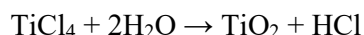
Tytan jest dość rozpowszechniony w skorupie ziemskiej (0,6%). Jego główne rudy to ilmenit ($FeTiO_3$) i rutil, jedna z kilku odmian krystalicznych TiO_2 . Nie jest możliwe otrzymanie metalu przez redukcję TiO_2 węglem, powstaje bowiem bardzo trwały węglik. Stosuje się dość kosztowną metodę Krolla. Na ilmenit lub rutil działa się w temperaturze czerwonego żaru węglem i chlorem otrzymując $TiCl_4$, który poddaje się destylacji frakcyjnej w celu uwolnienia od takich zanieczyszczeń, jak $FeCl_3$. Następnie redukuje się $TiCl_4$ stopionym magnezem w temp. ok. $800^\circ C$ w atmosferze argonu; otrzymując Ti jako gąbczastą masę, z której usuwa się nadmiar Mg i $MgCl_2$ przez odparowanie w temp. $1000^\circ C$. Gąbkę można następnie stopić w łuku elektrycznym i odlać w bloki; konieczne jest zastosowanie atmosfery Ar lub He, gdyż gorący tytan łatwo reaguje z N_2 i O_2 .

Tytan jest lżejszy niż inne metale o podobnych właściwościach mechanicznych i cieplnych, a także niezwykle odporny na korozję. Stosuje się go przy budowie turbin, samolotów i statków, a także w przemyśle chemicznym. Nie ulega działaniu rozcieńczonych kwasów i zasad. Rozpuszcza się w gorącym HCl , tworząc chlorokompleksy Ti^{3+} , a także w HF lub $HNO_3 + HF$, tworząc fluorokompleksy. Z gorącym HNO_3 tytan tworzy uwodniony tlenek.

Struktury przestrzenne związków tytanu na różnych stopniach utlenienia są następujące: Ti^{+2} , Ti^{+3} oktaedryczna dla większości związków i w roztworach, Ti^{4+} tetraedryczna w $TiCl_4$, oktaedryczna w TiO_2 i kompleksach Ti^{IV} .

Dwuskładnikowe związki tytanu

Czterochlorek tytanu, bezbarwna. ciecz (temp. wrz. 136°C), ma ostry zapach i ulega energicznej, chociaż nie gwałtownej, hydrolizie pod działaniem wody:



W przypadku niedoboru wody lub po dodaniu TiCl_4 do wodnego roztworu HCl powstają produkty częściowej hydrolizy.

Dwutlenek tytanu tworzy trzy odmiany krystaliczne - rutyl, anataz i brukit - wszystkie występujące w przyrodzie. TiO_2 , stosowany w dużych ilościach jako biały pigment farb, otrzymuje się przez utlenienie w fazie gazowej (pary) TiCl_4 tlenem. Osady otrzymane w wyniku dodania OH^- do roztworów Ti^{IV} należy uważać za uwodnione TiO_2 , nie zaś prawdziwy wodorotlenek. Substancja ta jest amfoteryczna i rozpuszcza się w stężonym roztworze NaOH .

Kompleksy tytanu(IV)

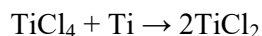
Brak jest pewnego dowodu istnienia akwajonu Ti^{4+} . W wodnych roztworach Ti^{4+} występują tylko oksocząsteczki; można wytrącić zasadowe oksosole lub uwodnione tlenki. Te związki mają takie wzory jak $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, i tworzą łańcuchy lub pierścienie, $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O})_x$. Roztwory otrzymane przez rozpuszczenie metalu lub jego uwodnionego tlenku w wodnym roztworze HF zawierają jony ftuorokompleksowe, głównie $[\text{TiF}_6]^{2-}$, które można wyodrębnić jako krystaliczne sole. W wodnym roztworze HCl , TiCl_4 tworzy żółte kompleksowe oksoaniony, lecz z roztworów nasyconych gazowym HCl można otrzymać sole jonu $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. Halogenki tworzą związki typu, TiX_4L i TiX_4L_2 , substancje krystaliczne, często rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Związki te są zawsze oktaedryczne. Związki $[\text{TiCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ i $[\text{TiCl}_4(\text{MeCOOEt})]_2$ są dimerami, z dwoma mostkami chlorowymi, natomiast w przypadku $[\text{TiCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ występuje koordynacja oktaedryczna z grupami *cis*- OPCl_3 . Jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji wodnych roztworów Ti jest pojawienie się intensywnie pomarańczowego zabarwienia po dodaniu H_2O_2 . Poniżej $\text{pH} = 1$ główną cząstką w roztworze jest $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Chemia tytanu(III), d^1 , i tytanu(II), d^2

Chlorek tytanu(III) (TiCl_3) tworzy kilka odmian krystalicznych. Fioletową odmianę α otrzymuje się przez redukcję wodorem par TiCl_4 w temp. 500-1200°C. W wyniku redukcji TiCl_4 przez alkilogliny w obojętnych chemicznie rozpuszczalnikach powstaje brunatna odmiana β , która przekształca się w odmianę α w temp. 250-300°C. Odmiana ta ma sieć

warstwową zawierającą grupy TiCl_6 $\beta\text{-TiCl}_3$ jest włóknisty i zawiera pojedyncze łańcuchy oktaedrów TiCl_6 połączonych krawędziami.

Syntezę chlorku tytanu(II) przeprowadza się w wysokiej temperaturze:



lub



Wodne roztwory jonu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ otrzymuje się, redukując roztwory Ti^{IV} elektrolitycznie lub cynkiem. Fioletowe roztwory redukują O_2 , należy więc pracować z nimi w atmosferze N_2 lub H_2 . Roztwory Ti^{3+} stosuje się jako szybko działające, łagodne reduktory. W roztworach zakwaszonych główną cząstką jest $[\text{TiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Nie istnieje chemia wodnych roztworów Ti^{2+} ze względu na jego łatwe utlenianie się, w środowiskach niewodnych można jednak otrzymać nieliczne kompleksy tytanu(II), np. $[\text{TiCl}_4]^{2-}$.

Wanad

Wanad jest rozpowszechniony w przyrodzie, jego zawartość w eksploatowanych rudach jest jednak na ogół niewielka. Występuje w ropie naftowej ze złóż w Wenezueli i jest odzyskiwany jako V_2O_5 z pyłów piecowych po spaleniu. Bardzo czysty wanad jest trudno otrzymać, ponieważ, podobnie jak tytan, łatwo reaguje z O_2 , N_2 i C w wysokich temperaturach występujących w procesach metalurgicznych. Wanad jest stosowany przede wszystkim jako dodatek stopowy do stali i żeliwa, którym nadaje plastyczność; ze względu na to wytwarza się go głównie w postaci stopu z żelazem, ferrowanadu. Metaliczny wanad nie jest atakowany przez powietrze, alkalia lub kwasy nieutleniające (z wyjątkiem HF) w temperaturze pokojowej. Rozpuszcza się w HNO_3 , stężonym H_2SO_4 i wodzie królewskiej.

Budowa geometryczna cząsteczek najważniejszych klas związków wanadu jest następująca: V^{2+} i V^{3+} – oktaedryczna; V^{4+} – tetraedryczna jak w przypadku VCl_4 , piramida tetragonalna w $\text{O}=\text{V}(\text{acac})_2$; V^{5+} – oktaedryczna jak np. w $[\text{VO}(\text{ox})_2]^{3-}$.

Związki binarne (dwuskładnikowe)

Spośród związków halogenowych na najwyższym stopniu utlenienia znany jest tylko VF_5 . Jest to bezbarwna ciecz (temp. wrz. 48°C) o dużej lepkości, zbudowana z łańcuchów oktaedrów VF_6 połączonych mostkami *cis*-V–F–V. W stanie pary VF_5 jest monomerem.

Czterochlorek wanadu otrzymuje się z pierwiastków lub z CCl_4 i V_2O_5 w temperaturze czerwonego żaru. Jest to ciemnoczerwony olej (temp. wrz. 154°C), który pod działaniem

wody ulega gwałtownej hydrolizie, tworząc roztwory chlorku oksowanadu(IV). Łatwo dysocjuje tracąc chlor, powoli podczas przechowywania i szybko w temperaturze wrzenia, tworząc fioletowy VCl_3 . Ten ostatni związek może ulegać rozkładowi do bladzielonego, trwałego VCl_2 .

Tlenek wanadu(V), V_2O_5 , powstaje np. podczas dodania rozcieńczonego H_2SO_4 do roztworów wanadanu amonowego wytrącając się w postaci ceglastoczerwonego osadu. Jest to tlenek kwasowy, który rozpuszcza się w roztworze NaOH , tworząc bezbarwne roztwory zawierające jony ortowanadanowe, $[\text{VO}_4]^{3-}$. Po zakwaszeniu przebiega szereg reakcji, w których powstają hydroksoaniony i palianiony. W roztworach silnie kwaśnych powstaje jon dioksowanadowy(V), VO_2^+ .

Oksoaniony VO_2^+ i VO^{2+} tworzą liczne związki kompleksowe. Grupa VO_2^+ jest kątowna. Przykładami kompleksów są $\text{cis-}[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^-$, $\text{cis-}[\text{VO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ i $\text{cis-}[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$. Dla dioksozwiązków metali nie zawierających elektronów *d* konfiguracja *cis* jest uprzywilejowana w stosunku do konfiguracji *trans*, która występuje w niektórych innych dioksozwiązkach metali, np. $[\text{RuO}_2]^{2+}$, gdyż silnie π -donorowe ligandy O wykorzystują po jednym orbitalu $d\pi$ (d_{xz} , d_{yz}) i mają udział w trzecim orbitalu (d_{xy}), podczas gdy w konfiguracji *trans* miałyby udział w dwóch orbitalach $d\pi$, a jeden byłby nie wykorzystany. Związki oksowanadowe(IV), czyli wanadylowe, należą do najtrwalszych i najważniejszych związków wanadu, a jednostka VO zostaje zachowana w różnych reakcjach chemicznych. Roztwory V^{3+} ulegają utlenieniu w powietrzu, natomiast V^{3+} jest łatwo redukowany przez łagodne reduktory, przy czym powstaje niebieski jon oksowanadowy(IV), $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. W wyniku dodania zasady do $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ powstaje żółty uwodniony tlenek $\text{VO}(\text{OH})_2$, który rozpuszcza się w kwasach tworząc kation.

Związki oksowanadowe(IV) są zwykle niebieskozielone. mogą to być związki pięciokoordynacyjne o strukturze piramidy tetragonalnej lub związki sześciokoordynacyjne o zdeformowanej strukturze oktaedrycznej. Przykłady tych związków to $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ i $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Wiązanie VO jest krótkie (1,56 - 1,59 Å), wiązania VO można więc traktować jako wielokrotne, przy czym składowa π jest uwarunkowana przeniesieniem elektronów $\text{O}(p\pi) \rightarrow \text{V}(d\pi)$. Wszystkie kompleksy pięciokoordynacyjne, jako niewysyczone, przyłączają bardzo łatwo szósty ligand, stając się kompleksami oktaedrycznymi.

W wyniku elektrolitycznej lub chemicznej redukcji kwaśnych roztworów wanadanów lub V^{4+} powstają roztwory V^{3+} , które bardzo łatwo ulegają ponownemu utlenieniu do VO^{2+} . W wyniku dodania OH^- wytrąca się uwodniony tlenek V_2O_3 . W wyniku redukcji roztworów

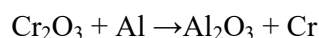
V^{3+} cynkiem w kwasie otrzymuje się fioletowe, wrażliwe na działanie powietrza roztwory $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Są one utleniane przez wodę z wydzieleniem wodoru. Sól $VSO_4 \cdot 6H_2O$ otrzymuje się w postaci fioletowych kryształów po dodaniu etanolu do zredukowanych roztworów siarczanu(VI). Ze względu na swą konfigurację d^3 jon $[V(H_2O)_6]^{2+}$ jest, podobnie jak $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, bierny kinetycznie, a jego reakcje podstawienia są stosunkowo powolne.

Chrom

Główną rudą chromu jest chromit, $FeCr_2O_4$, który jest spinelem zawierającym Cr^{III} w położeniach oktaedrycznych i Fe^{II} w położeniach tetraedrycznych. Gdy chodzi o otrzymanie czystego chromu, na chromit działa się stopionym $NaOH$ i O_2 , przekształcając Cr^{3+} w CrO_4^{2-} . Stop rozpuszcza się w wodzie i wytrąca dwuchromian sodu, który następnie poddaje się redukcji



Tlenek redukuje się np. glinem



Chrom jest odporny na korozję, stosuje się go do galwanicznego wytwarzania powłok ochronnych. Rozpuszcza się dość łatwo w HCl , H_2SO_4 i $HClO_4$, ulega jednak pasywacji pod wpływem HNO_3 . Chrom na stopniach utlenienia 2+ i 3+ tworzy związki o geometrii oktaedrycznej, na wyższych stopniach utleniania tetraedryczne.

Związki dwuskładnikowe

Bezwodne halogenki Cr^{2+} otrzymuje się przez działanie HCl , HBr lub I_2 na metal w temp. 600-700°C lub przez redukcję trójhalegenków wodorem w temp. 500-600°C. $CrCl_2$ rozpuszcza się w wodzie tworząc niebieski roztwór jonu Cr^{2+} . Czerwonofioletowy chlorek chromu(III), $CrCl_3$, otrzymuje się przez działanie $SOCl_2$ na uwodniony chlorek. Chlorek chromu(III) tworzy addukty z donorowymi ligandami. Fioletowy tetrahydrofuranian, *fac*- $[CrCl_3(THF)_3]$, który krystalizuje z roztworu utworzonego w wyniku działania niewielkiej ilości cynku na $CrCl_3$ w THF, jest szczególnie przydatny do otrzymywania innych związków chromu, np. karbonylków lub związków metaloorganicznych.

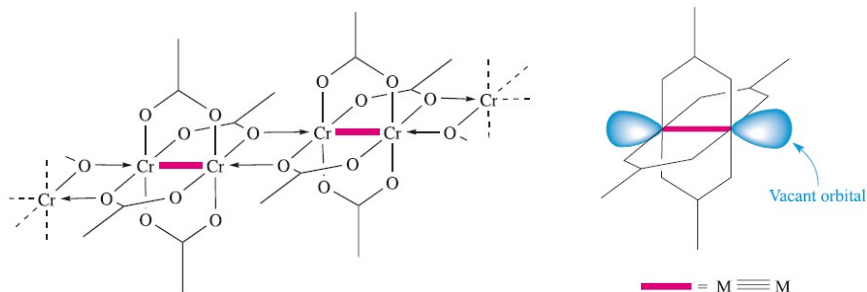
Zielony α - Cr_2O_3 (struktura korundu) powstaje w wyniku spalania chromu w tlenie, rozkładu termicznego CrO_3 lub prażenia uwodnionego tlenku, $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. Ten ostatni związek, zwany powszechnie, wodorotlenkiem chromu, chociaż zawartość w nim wody jest zmienna, wytrąca się po dodaniu OH^- do roztworów soli Cr^{3+} . Uwodniony tlenek jest amfoteryczny; rozpuszcza się łatwo w kwasie, tworząc $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, i w stężonych alkaliach

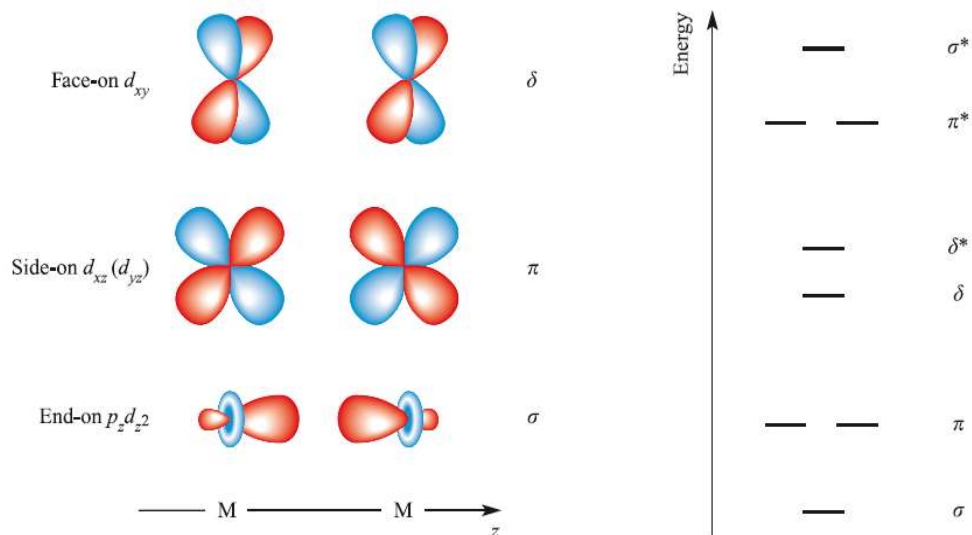
tworząc chromiany(III). Tlenek chromu i chrom, osadzone na innych tlenkach, są ważnymi katalizatorami wielu różnych reakcji.

Tlenek chromu(VI), CrO_3 , otrzymuje się jako pomarańczowoczerwony osad w wyniku dodania kwasu siarkowego(VI) do roztworów $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Jest termicznie nietrwały powyżej temperatury topnienia. (197°C), traci tlen tworząc Cr_2O_3 . CrO_3 jest rozpuszczalny w wodzie i silnie trujący. Reakcja CrO_3 z substancjami organicznymi przebiega energicznie, jest stosowany w chemii organicznej jako utleniacz, zwykle w postaci roztworu w kwasie octowym.

Chemia Cr^{2+} (d^4)

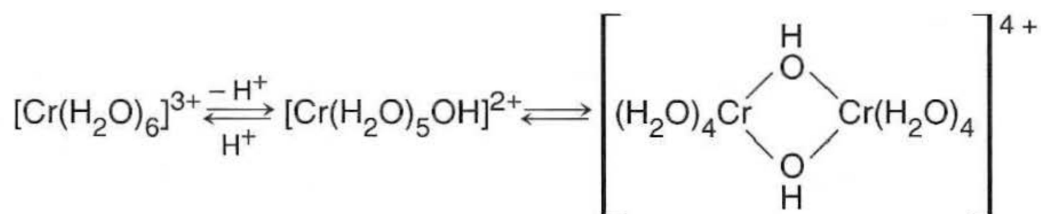
Roztwory wodne niebieskiego jonu chromu(II) można najdogodniej otrzymać, rozpuszczając chrom metaliczny w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Roztwory muszą być zabezpieczone przed działaniem powietrza; nawet gdy tak jest, rozkładają się z szybkością zależną od kwasowości i obecnych anionów, redukując wodę z wydzieleniem wodoru. Octan chromu(II), $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, wytrąca się jako czerwona substancja w wyniku dodania roztworu Cr^{2+} do roztworu octanu sodu. Krótkie wiązanie $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,36 Å) i diamagnetyzm są uwarunkowane istnieniem poczwórnego wiązania $\text{Cr}-\text{Cr}$, złożonego z jednej składowej σ , dwóch składowych π i jednej składowej δ .





Chemia Cr^{3+} (d^3)

Istnieje wiele kompleksów chromu(III), które, z nielicznymi wyjątkami, są sześciokoordynacyjne. Ich główną cechą jest względna bierność kinetyczna w roztworach wodnych. Heksaakwajon, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, występuje w licznych solach, np. w fioletowym hydracie, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, i ałunach, $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Chlorek tworzy trzy izomery, a pozostałe to ciemnozielony *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i bładozielony $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jest kwasowy, a hydroksojon kondensuje, tworząc dimeryczne, mostkowe cząsteczki.



W wyniku dalszego dodawania zasady, powstają rozpuszczalne cząstki polimeryczne o dużej masie cząsteczkowej i ostatecznie ciemnozielone żele uwodnionego tlenku.

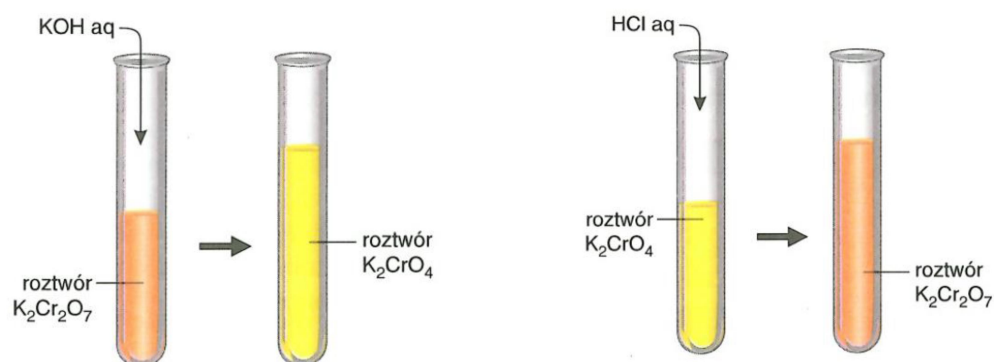
Najliczniejsze są kompleksy z NH_3 . Dostarczają one przykładów zasadniczo wszystkich rodzajów izomerii możliwych w kompleksach oktaedrycznych. Oprócz kompleksów jednordzeniowych, np. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, istnieje wiele kompleksów wielordzeniowych, w których dwa, a niekiedy więcej atomów metalu jest połączonych mostkami utworzonymi przez grupy OH lub, rzadziej, tlen w liniowej grupie $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. Przykładem może być $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

Chemia Cr^{4+} (d^2) i chromu(V) (d^1)

Na tych stopniach utlenienia występuje niewiele związków chromu. Zielony jon Cr^{3+} utlenia się pod działaniem powietrza do purpurowego, rozpuszczalnego w węglowodorach związku Cr^{4+} . Alkoholany można otrzymać z *fac*- $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$; przykładem jest ciemnoniebieski $\text{Cr}(\text{OCMe}_3)_4$.

Chemia Cr^{6+} (d^0)

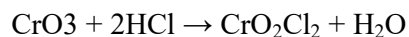
W roztworach zasadowych o pH wyższym niż 6 trójtlenek chromu tworzy tetraedryczny żółty jon chromianowy, CrO_4^{2-} . Przy pH między 2 a 6 istnieje równowaga między HCrO_4^- a pomarańczowoczerwonym jonem dwuchromianowym $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Przy pH niższym niż 1 główną cząstką jest H_2CrO_4 .



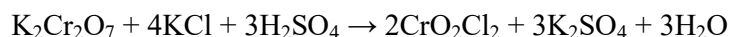
Równowagi zależne od pH są dość labilne i w wyniku dodania kationów tworzących nierozpuszczalne chromiany, np. Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ wytrącają się chromiany, nie zaś dwuchromiany. Kwaśne roztwory dwuchromianu są silnymi utleniaczami, natomiast w roztworze alkalicznym jon chromianowy jest znacznie słabszym utleniaczem.

Chrom(VI) nie tworzy obszernego i złożonego szeregu polikwasów i polianionów, charakterystycznych dla nieco mniej kwaśnych tlenków V^{V} , Mo^{VI} i W^{VI} . Jest to, być może, związane z faktem, że w przypadku mniejszego jonu chromu wiązanie $\text{Cr}-\text{O}$ ma w większym stopniu charakter wiązania wielokrotnego, $\text{Cr}=\text{O}$.

Chlorek chromylu, CrO_2Cl_2 , jest ciemnoczerwoną cieczą, powstającą w wyniku działania HCl na tlenek chromu(VI):



lub ogrzewania dwuchromianu z halogenkiem litowca w stężonym kwasie siarkowym(VI):

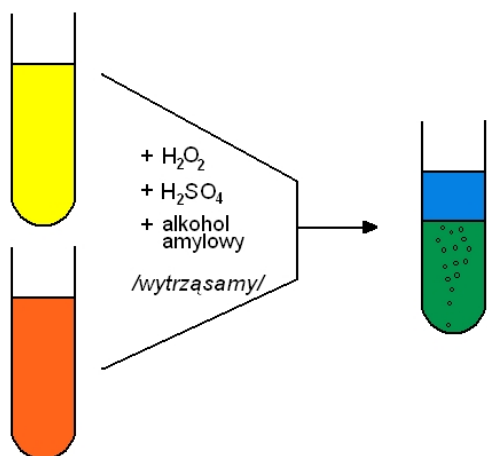


Związek ten jest dość trwały, lecz światłoczuły, energicznie utlenia substancje organiczne, a pod działaniem wody ulega hydrolizie do CrO_4^{2-} i HCl .

Podobnie jak inne metale przejściowe, zwłaszcza Ti, V, Nb, Ta, Mo i W, chrom tworzy peroksokompleksy na wyższych stopniach utlenienia. Wszystkie one są w większym lub mniejszym stopniu nietrwałe, zarówno w roztworze jak i poza nim, i rozkładają się powoli z wydzielaniem O₂. W wyniku działania H₂O₂ na kwaśne roztwory dwuchromianu pojawia się niebieskie zabarwienie:



Niebieski związek rozkłada się dość łatwo tworząc Cr³⁺, można go jednak wyekstrahować do eteru (alkoholu amyłowego), w którym jest trwalszy.



W wyniku działania 30% H₂O₂ na alkaliczne roztwory chromianów powstają czerwono-brunatne nadtlenochromiany, M₃^ICrO₈, paramagnetyczne związki zawierające jeden niesparowany elektron.

Mangan

Najwyższy stopień utlenienia manganu odpowiada ogólnej liczbie elektronów 3*d* i 4*s*, występuje jednak tylko w tlenowych związkach MO₄²⁻, Mn₂O₇ i MnO₃F. Związki te wykazują pewne podobieństwo do odpowiednich związków fluorowców. Mangan jest dość rozpowszechniony w przyrodzie i występuje w postaci licznych minerałów stanowiących głównie tlenki, uwodnione tlenki i węglany. Ze związków tych lub z Mn₃O₄ powstającego przez ich prażenie otrzymuje się metal przez redukcję glinem. Mangan jest dość elektrododatni i łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach nieutleniających. Mangan na stopniach utlenienia +2, +3 i +4 tworzy związki oktaedryczne, a na +6 i +7 tetraedryczne.

Chemia manganu(II), *d*⁵

Sole manganu(II) są przeważnie rozpuszczalne w wodzie. W wyniku dodania OH⁻ do roztworów Mn²⁺ powstaje biały galaretowaty wodorotlenek, szybko ciemniejący w powietrzu

wskutek utlenienia. W wyniku dodania SH^- powstaje uwodniony MnS , który w powietrzu także utlenia się brunatniejąc; podczas gotowania w nieobecności powietrza cielistoróżowy MnS przekształca się w zieloną odmianę krystaliczną. Siarczan(VI) manganu(II), MnSO_4 , jest bardzo trwały i może być stosowany do oznaczania Mn , można go bowiem otrzymać przez odparowanie roztworów w kwasie siarkowym(VI) do suchości. Fosforan(V) i węglan manganu są trudno rozpuszczalne. Stałe równowagi tworzenia kompleksów manganu(II) są stosunkowo małe, gdyż energia stabilizacji jonu Mn^{2+} w polu ligandów jest zerowa. Stałe tworzenia halegenokompleksów manganu(II) są w roztworach wodnych bardzo małe, ale z etanolu lub kwasu octowego można wyodrębnić sole anionów kompleksowych: oktaedrycznego MnX_3^- , tetraedrycznego (zielonożółty) lub polimerycznego (różowy) $[\text{MnX}_4]^{2-}$ czy oktaedrycznego jonu znanego z soli sodowych lub potasowych $[\text{MnX}_6]^{4-}$. Tylko bardzo silne pola ligandów powodują sparowanie spinów, jak w jonach $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, które zawierają tylko jeden niesparowany elektron.

Chemia manganu(III), d^4

W wyniku ogrzewania tlenku lub wodorotlenku manganu(II) w temp. 1000°C powstają czarne kryształy Mn_3O_4 . Jest to spinel $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$. Utleniając się w powietrzu, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ tworzy uwodniony tlenek, produktem jego suszenia jest $\text{MnO}(\text{OH})$.

Jon manganu(III) można otrzymać, utleniając roztwory Mn^{2+} elektrolitycznie lub za pomocą nadtlenodwusiarczanu(VI), a także przez redukcję MnO_4^- . Nie można go otrzymać w dużych stężeniach, jest bowiem redukowany przez wodę. Jon ten wykazuje również silną tendencję do ulegania hydrolizie i dysproporcjonowaniu w roztworze słabo kwaśnym:



Chemia manganu(IV), d^3 , i manganu(V), d^2

Najpospolitszym związkiem Mn^{IV} jest dwutlenek manganu, substancja o barwie od szarej do czarnej, występująca w przyrodzie jako braunsztyn, czyli piroluzyt. MnO_2 , otrzymany w wyniku działania tlenu na mangan w wysokiej temperaturze, ma strukturę rutylu występującą w wielu innych tlenkach MO_2 , np. tlenkach Ru , Mo , W , Re , Os , Ir i Rh . MnO_2 otrzymany przez ogrzewanie $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w powietrzu, jest związkiem niestechiometrycznym. Uwodnioną formę MnO_2 otrzymuje się przez redukcję KMnO_4 w roztworze zasadowym.

Tlenek manganu(IV) jest odporny na działanie większości kwasów w normalnej temperaturze; w wyniku ogrzania rozpuszcza się, nie tworząc jednak jonów Mn^{IV} w

roztworze; działa utleniająco w sposób zależny od kwasu; w wyniku reakcji MnO_2 z HCl wydziela się chlor:



W reakcji z kwasem siarkowym(VI) w temp. 110°C wydziela się tlen i powstaje wodorosiarczan(VI) Mn(III) . Uwodniony tlenek manganu(IV) jest stosowany w chemii organicznej do utleniania alkoholi i innych związków.

Związki Mn(V) są mało poznane z wyjątkiem jasnoniebieskich manganianów(V), MnO_4^{3-} , powstających w wyniku redukcji manganianu(VII) nadmiarem siarczanu(IV).

Chemia manganu(VI), d^1 , i manganu(VII), d^0

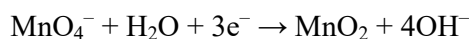
Mangan(VI) jest znany jedynie jako ciemnozielony jon manganianowy, MnO_4^{2-} . Powstaje on w wyniku utlenienia MnO_2 w stopionym KOH za pomocą KNO_3 lub tlenu atmosferycznego. Jon manganianowy(VI) jest trwały tylko w roztworach silnie zasadowych. W roztworach kwaśnych, obojętnych lub słabo zasadowych łatwo dysproporcjonuje zgodnie z równaniem:



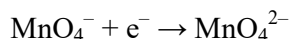
Mangan(VII) jest najlepiej znany pod postacią soli jonu manganianowego(VII) (nadmanganianowego). KMnO_4 otrzymuje się przez elektrolityczne utlenienie zasadowego roztworu K_2MnO_4 . Wodne roztwory MnO_4^- można otrzymać przez utlenienie roztworów jonu Mn^{2+} silnymi utleniaczami, np. PbO_2 lub NaBiO_3 . Jon ma barwę intensywnie fioletową, a sole krystaliczne są niemal czarne. Roztwory manganianu(VII) są nietrwałe; w roztworze kwaśnym rozkładają się powoli, lecz z dostrzegalną szybkością:



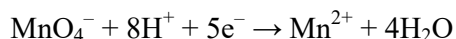
W roztworze zasadowym manganian(VII) jest silnym utleniaczem:



W roztworach silnie zasadowych w przypadku nadmiaru MnO_4^- powstaje jon manganianowy(VI):



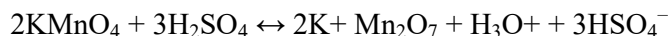
W roztworze kwaśnym manganian(VII) jest redukowany do Mn^{2+} przez nadmiar reduktora:



ponieważ jednak MnO_4^- utlenia Mn^{2+}



produktem w obecności nadmiaru manganianu(VII) jest MnO_2 . W wyniku dodania KMnO_4 do stężonego H_2SO_4



powstaje niebezpieczna (wybuchowa) oleista ciecz, Mn_2O_7 .

Żelazo

Poczynając od tego pierwiastka, nie występuje stan utlenienia równy ogólnej liczbie elektronów walencyjnych wynoszącej w tym przypadku osiem. Najwyższy stopień utlenienia, VI, występuje rzadko. Nawet stopień utlenienia +3 istotny w przypadku chromu, traci częściowo znaczenie na rzecz stopnia utlenienia +2. Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej, żelazo zajmuje drugie miejsce, po glinie, jako metal, a czwarte jako pierwiastek. Przyjmuje się, że jądro ziemi składa się głównie z żelaza i niklu. Główne rudy żelaza to Fe_2O_3 (hematyt), Fe_3O_4 (magnetyt), $\text{FeO}(\text{OH})$ (limonit) i FeCO_3 (syderyt).

Czyste żelazo jest dość reaktywne. W wilgotnym powietrzu utlenia się dość szybko tworząc uwodniony tlenek żelaza(III), rdzę, która nie chroni żelaza, gdyż odłupuje się odsłaniając świeżą powierzchnię metalu. Silnie rozdrobnione żelazo jest piroforyczne. Żelazo rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych. W kwasach nieutleniających i w nieobecności powietrza otrzymuje się Fe^{2+} . W przypadku obecności powietrza i zastosowania ciepłego, rozcieńczonego HNO_3 część żelaza przechodzi w Fe^{3+} . W środowiskach bardzo silnie utleniających, takich jak stężony HNO_3 lub kwasy zawierające dwuchromian, żelazo ulega pasywacji. Nie zawierająca powietrza woda i rozcieńczone, wolne od powietrza roztwory OH^- działają na żelazo słabo, lecz jest ono atakowane przez gorący, stężony roztwór NaOH . Żelazo tworzy głównie związki o strukturze oktaedrycznej.

Związki dwuskładnikowe

W wyniku dodania jonów OH^- do roztworów Fe^{2+} powstaje białozielony wodorotlenek, który ulega bardzo łatwo utlenieniu przez powietrze tworząc czerwonobrunatny uwodniony tlenek żelaza(III). $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wodorotlenek o strukturze $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jest w pewnym stopniu amfoteryczny. Podobnie jak żelazo rozpuszcza się w gorącym stężonym roztworze NaOH ; z roztworów tych można otrzymać niebieskie kryształy $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_6]$.

Tlenek żelaza(II), FeO , można otrzymać jako czarny piroforyczny proszek przez spalenie szczawianu żelaza(II); jest to związek niestechiometryczny $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, zawierający pewną ilość Fe^{3+} . W wyniku dodania OH^- do roztworów żelaza(III) powstaje

czerwonobrunatna, galaretowata masa, zwana powszechnie wodorotlenkiem żelaza(III); należałoby ją jednak określić raczej jako uwodniony tlenek żelaza, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ma on kilka odmian, $\text{FeO}(\text{OH})$, występuje w mineralu lepidokrokie i można ją otrzymać przez wysokotemperaturową hydrolizę chlorku żelaza(III). W wyniku ogrzewania do temp. 200°C uwodnione tlenki tworzą czerwonobrunatny $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, występujący w przyrodzie jako minerał hematyt. Ma on strukturę korundu z heksagonalną zwartą siecią jonów O^{2-} i jonami Fe^{3+} w lukach oktaedrycznych. Czarny, krystaliczny tlenek, Fe_3O_4 , mieszany tlenek $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, występuje w przyrodzie jako magnetyt. Można go otrzymać przez spalenie Fe_2O_3 powyżej temp. 1400°C .

Chlorki są stosowane jako substancje wyjściowe do syntezy innych związków żelaza. Bezwodny chlorek żelaza(II) można otrzymać przepuszczając gazowy HCl nad ogrzanym proszkiem żelaza, redukując FeCl_3 za pomocą stałego Fe w tetrahydrofuranie lub ogrzewając FeCl_3 w chlorobenzenie pod chłodnicą zwrotną. Jest to substancja bladozielona, niemal biała.

Chlorek żelaza(III) otrzymuje się przez działanie chloru na ogrzane żelazo jako niemal czarne, czerwonobrunatne kryształy. W fazie gazowej występuje w postaci dimerów, Fe_2Cl_6 , natomiast w sieci krystalicznej jony Fe^{III} zajmują dwie trzecie luk oktaedrycznych w kolejnych warstwach jonów Cl^- . Chlorek żelaza(III) dość łatwo hydrolizuje w wilgotnym powietrzu. Rozpuszcza się w eterze i innych rozpuszczalnikach polarnych. Ferryty, np. MnFe_2O_4 , mieszane tlenki metali, są ważnymi materiałami stosowanymi do wyrobu taśm magnetycznych.

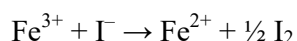
Chemia żelaza(II), d^6

Jon żelaza(II), $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, tworzy wiele krystalicznych soli. Sól Mohra, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{SO}_4$, jest odporna na działanie powietrza i nie traci wody; stosuje się ją powszechnie do sporządzania roztworów wzorcowych Fe^{2+} w analizie objętościowej, i jako substancję wzorcową w pomiarach magnetycznych. W odróżnieniu od tego sól $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wystawiona na działanie powietrza traci powoli wodę i przybiera barwę brunatnożółtą. W wyniku dodania HCO_3^- lub SH^- do wodnych roztworów Fe^{2+} wytrąca się odpowiednio FeCO_3 i FeS . Jon Fe^{2+} jest w roztworze kwaśnym utleniany przez tlen atmosferyczny do Fe^{3+} .

Kompleksy oktaedryczne są ogólnie paramagnetyczne i potrzebne są bardzo silne pola ligandów aby spowodować sparowanie spinów. Diamagnetycznymi jonami kompleksowymi są $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$. Powstawanie czerwonych kompleksów 2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny wykorzystuje się jako próbę na Fe^{2+} .

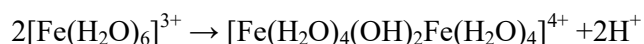
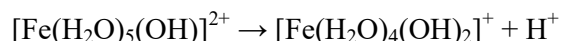
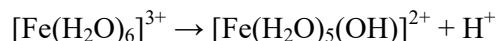
Chemia żelaza(III), d^5

Żelazo(III) występuje w krystalicznych solach z większością anionów z wyjątkiem anionów jodkowych, wykazujących właściwości redukujące:

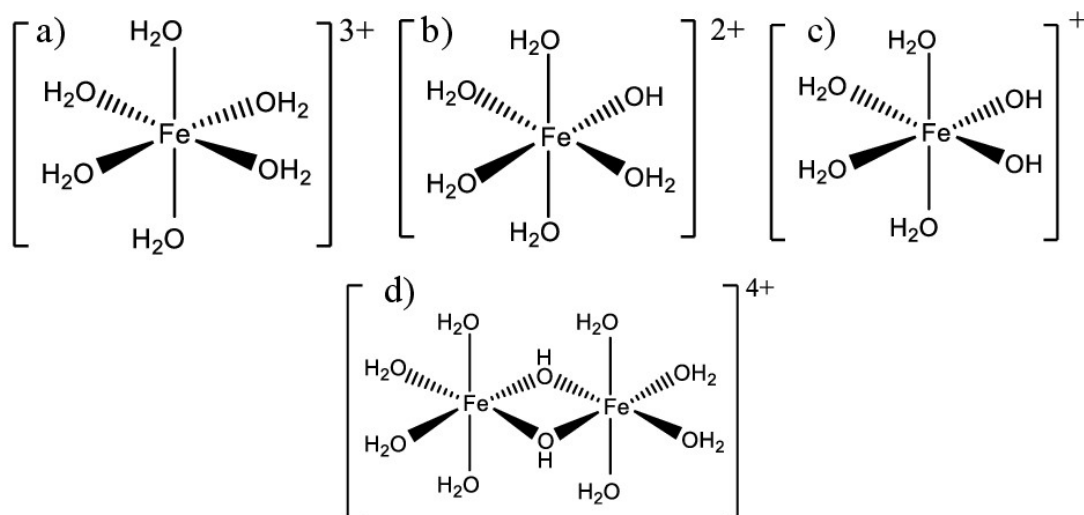


Sole zawierające jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mają barwę od bladoróżowej do prawie białej, natomiast akwajon jest bladopurpurowy. Jeżeli roztwory Fe^{3+} nie są dostatecznie kwaśne następuje hydroliza i roztwory są zwykle żółte w wyniku powstawania hydroksokompleksów.

Początkowe etapy hydrolizy są następujące:

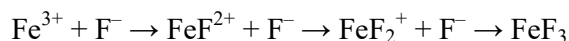


Struktury tych związków można przedstawić następująco:



Z wartości stałych równowagi wynika, że nawet przy $\text{pH} = 2$ hydroliza jest znaczna. Aby otrzymać roztwory zawierające np. ok. 99% $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pH musi być zbliżone do zera. Gdy pH wzrośnie do ok. 2-3, powstają kompleksy znacznie bardziej skondensowane od dwurdzeniowych, równowaga ustala się powoli i wkrótce tworzą się koloidalne żele. Ostatecznie wytrąca się uwodniony Fe_2O_3 .

Jon żelaza(III) wykazuje silne powinowactwo do F^-



W bardzo stężonym roztworze HCl powstaje tetraedryczny jon FeCl_4^- i można wyodrębnić jego sole o dużych kationach. Kompleksy zawierające SCN^- są intensywnie czerwone, co wykorzystuje się jako czułą, jakościową i ilościową, próbę na jon żelazowy(III); $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

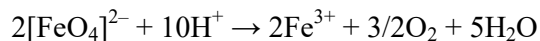
i/lub $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ można wyekstrahować do eteru. W fazie stałej istnieją jony $[\text{FeF}_6]^{3-}$ lecz w roztworach występują tylko cząstki o mniejszej liczbie jonów F^- .

Jon heksacyjanożelazianowy(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, jest, w odróżnieniu od jonu heksacyjanożelazianowego(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, trujący, gdyż jony CN^- dysocjują, natomiast $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nie jest labilny. Powinowactwo Fe^{3+} do NH_3 i amin jest małe, z wyjątkiem chelatów, takich jak EDTA^{4-} , 2,2' -bipirydyna i 1,10-fenantrolina, które wytwarzają pola ligandów dostatecznie silne by spowodować sparowanie spinów i tworzyć dość trwałe jony, które można wyodrębnić z dużymi anionami.

Chemia żelaza(IV), d^4 , i żelaza(VI), d^3

Żelazo na +4 stopniu utlenienia tworzy nieliczne związki, a związki na +5 stopniu utlenienia są nietrwałe.

Najbardziej znanym związkiem żelaza(VI) jest oksoanion, $[\text{FeO}_4]^{2-}$, otrzymywany przez utlenianie chlorem zawiesin $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w stężonym roztworze NaOH lub przez stapianie proszku Fe z KNO_3 . Czerwonopurpurowy jon jest paramagnetyczny zawiera bowiem dwa niesparowane elektrony. Sole Na i K są dobrze rozpuszczalne, lecz sól Ba można wytrącić. $[\text{FeO}_4]^{2-}$ jest stosunkowo trwały w roztworze zasadowym, rozkłada się jednak w roztworze obojętnym i kwaśnym, zgodnie z równaniem:



Jon ten jest jeszcze silniejszym utleniaczem niż MnO_4^- i utlenia NH_3 do N_2 , Cr^{II} do CrO_4^{2-} , a także pierwszorzędowe aminy i alkohole do aldehydów.

Kobalt

Zmniejszona trwałość wysokich stopni utlenienia i zwiększona trwałość II stopnia utlenienia w stosunku do III stopnia utlenienia, występująca w szeregu pierwiastków: Ti , V , Cr , Mn i Fe , jest charakterystyczna również dla kobaltu. Znanych jest tylko niewiele związków kobaltu na najwyższym, IV, stopniu utlenienia. Kobalt(III) jest stosunkowo nietrwały w prostych związkach, bardzo liczne i trwałe są natomiast kompleksy niskospinowe, zwłaszcza w przypadku dużego udziału atomów donorowych (zwykle N) w polu ligandów. Istnieją także liczne kompleksy Co^{I} i Co^0 . Stopień utlenienia +1 jest lepiej znany dla kobaltu niż dla jakiegokolwiek innego pierwiastka metali przejściowych czwartego okresu z wyjątkiem miedzi. Wszystkie kompleksy Co^+ zawierają ligandy π -akceptorowe. Na zerowym stopniu utlenienia tworzy karbonylek $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Kobalt występuje w przyrodzie zawsze w połączeniu z niklem, a także z arsenem. Główne źródło kobaltu to pozostałość procesu przeróbki arsenowych rud Ni, Cu i Pb. Kobalt jest niezbyt reaktywny, rozpuszcza się jednak powoli w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Związki kobaltu(II) są okta- lub tetraedryczne, a kobaltu(III) oktaedryczne.

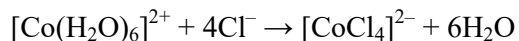
Chemia kobaltu(II), d^7

W wyniku rozpuszczenia kobaltu albo jego wodorotlenku, lub węglanu w rozcieńczonych kwasach powstaje różowy akwajon, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, który tworzy wiele uwodnionych soli. Gdy doda się OH^- do Co^{2+} powstaje wodorotlenek, który może być niebieski lub różowy zależnie od warunków; jest on słabo amfoteryczny i rozpuszcza się w stężonym roztworze OH^- , tworząc niebieski roztwór zawierający jon $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Najpospolitsze kompleksy Co^{2+} mogą być oktaedryczne lub tetraedryczne. Te dwa typy kompleksów tylko nieznacznie różnią się trwałością, i jeżeli zawierają ten sam ligand, mogą pozostawać w stanie równowagi. Gdy np. ligandem jest woda występuje małe stężenie jonu tetraedrycznego:



W wyniku dodania nadmiaru jonów Cl^- do różowych roztworów akwajonów powstaje niebieski kompleks tetraedryczny:



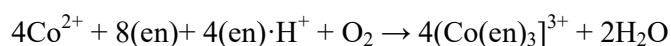
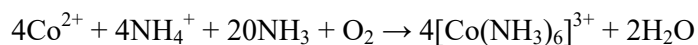
Kompleksy tetraedryczne, $[\text{CoX}_4]^{2-}$, są tworzone przez jony halogenkowe, pseudohalogenkowe i jony OH^- . Kobalt(II) tworzy kompleksy tetraedryczne znacznie łatwiej niż inne jony metali przejściowych. Jest to związane z energią stabilizacji układu d^7 . Prawdą jest, że dla jonu o konfiguracji d^7 układowi oktaedrycznemu bardziej sprzyja energia stabilizacji niż symetrii tetraedrycznej. Jednak efekt ten jest mniejszy niż w przypadku jakiegokolwiek innej konfiguracji podpowłoki d . Stwierdzenie to jest prawdziwe tylko wówczas, gdy porównuje się dwa jony metali, nie umożliwia jednak oceny bezwzględnych trwałości konfiguracji dla konkretnego jonu.

Chemia kobaltu(III), d^6

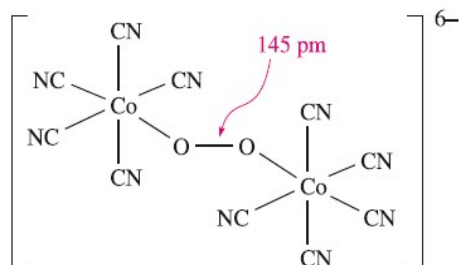
Pod nieobecność czynników kompleksujących utlenienie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jest bardzo niekorzystne termodynamicznie i jon Co^{3+} jest redukowany przez wodę. Gdy jednak utlenia się kwaśne roztwory $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, elektrolitycznie lub za pomocą O_3 , powstaje akwajon, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pozostający w stanie równowagi z $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. W temperaturze 0°C okres półtrwania tych diamagnetycznych jonów wynosi około miesiąca. W obecności

czynników kompleksujących, np. NH_3 , trwałość Co^{3+} znacznie wzrasta. W obecności jonów OH^- wodorotlenek kobaltu(II) jest łatwo utleniany przez tlen atmosferyczny do czarnego uwodnionego tlenku.

Jon Co^{3+} wykazuje szczególne powinowactwo do ligandów N-donorowych, takich jak NH_3 , en, EDTA, NCS^- itp.; odpowiednie kompleksy są bardzo liczne. Ogólnie ulegają one stosunkowo wolno reakcjom wymiany ligandów, podobnie jak kompleksy Cr^{3+} i Rh^{3+} . Ze względu na to były, od czasów Wernera i Jørgensena, przedmiotem rozległych badań. Znaczna część naszej wiedzy dotyczącej izomerii, mechanizmów reakcji i ogólnych właściwości kompleksów oktaedrycznych jest oparta na badaniach kompleksów Co^{3+} . Wszystkie znane kompleksy Co^{3+} są oktaedryczne. Kompleksy kobaltu(III) otrzymuje się w wyniku utlenienia Co^{2+} w roztworze w obecności ligandów. Stosuje się tlen lub nadtlenek wodoru i katalizator. Przykładowo:



Utlenianie tlenem z powietrza $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ w wodnym roztworze cyjankowym daje możliwość otrzymania diamagnetycznego $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}-\text{OCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{6-}$ zawierającego jon O_2^{2-} , jego dalsze utlenianie bromem prowadzi do $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}-\text{OCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ zawierającego jon O_2^- .



Nikiel

Również dla niklu charakterystyczna jest zmniejszona trwałość wyższych stopni utlenienia; normalnie występuje tylko Ni^{II} , istnieją także nieliczne związki zawierające formalnie Ni^{III} i Ni^{IV} . Chemia niklu jest stosunkowo prosta jeżeli chodzi o stopnie utlenienia, skomplikowana natomiast ze względu na wielką różnorodność liczb koordynacyjnych i struktur. Nikiel występuje w przyrodzie w połączeniu z arsenem, antymonem i siarką, np. jako milleryt (NiS) i gamieryt - krzemian magnezowo-niklowy o zmiennym składzie. W meteorytach znaleziono nikiel w postaci stopu z żelazem. Przez prażenie rud niklu w powietrzu otrzymuje się NiO , który redukuje się do niklu węglem. Surowy nikiel oczyszcza

się zwykle elektrolitycznie, lecz pewne ilości niklu o dużej czystości otrzymuje się metodą karbonylkową. Tlenek węgla reaguje z zanieczyszczonym niklem w temp. 50°C i pod normalnym ciśnieniem tworząc lotny Ni(CO)_4 , z którego przez rozkład termiczny w temp. 200°C otrzymuje się metal o czystości od 99,90 do 99,99%. Lity nikiel jest odporny na działanie powietrza i wody w normalnych temperaturach, stosuje się go więc często do galwanicznego wytwarzania powłok ochronnych. Roztwarza się łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Nikiel i stopy o dużej zawartości niklu są stosowane przy pracach z fluorem i działającymi korodująco fluorkami. Silnie rozdrobniony nikiel reaguje z powietrzem i może być piroforyczny. Nikiel w takiej postaci pochłania duże ilości wodoru; specjalne formy Ni, np. nikiel Raneya, są stosowane w katalitycznych procesach redukcji.

Chemia niklu(II), d^8

Nikiel(II) tworzy znaczną liczbę kompleksów o liczbach koordynacyjnych 6, 5 i 4, tworzących wszystkie główne typy struktur, a mianowicie strukturę oktaedryczną, bipiramidy trygonalnej, piramidy tetragonalnej, tetraedryczną i kwadratową. Charakterystyczne jest, że między tymi strukturami występują często skomplikowane stany równowagi, zależne na ogół od temperatury, a niekiedy od stężenia.

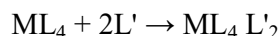
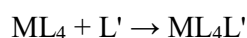
Najpospolitszym kompleksem sześciokoordynacyjnym jest zielony akwajon, $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, który powstaje w wyniku rozpuszczenia w kwasach Ni, NiCO_3 itp. i tworzy sole, np. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cząsteczki wody w akwajonie mogą być łatwo wymieniane zwłaszcza przez aminy, w wyniku czego powstają kompleksy, np. *trans*- $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$. Te aminakompleksy są zwykle niebieskie lub purpurowe wskutek przesunięć w pasmach absorpcyjnych uwarunkowanych zastąpieniem H_2O przez silniejsze ligandy.

Większość kompleksów czterokoordynacyjnych ma strukturę kwadratową. Jest to konsekwencja konfiguracji d^8 , gdyż płaski zespół ligandów powoduje, że jeden z orbitali d ($d_{x^2-y^2}$) ma szczególnie wysoką energię, a osiem elektronów może obsadzić cztery pozostałe orbitale d , i wspomniany silnie antywiążący orbital pozostaje pusty. Z drugiej strony, w przypadku koordynacji oktaedrycznej obsadzenie orbitali antywiążących jest konieczne. W przypadku pokrewnych układów d^8 Pd^{II} i Pt^{II} czynnik ten staje się tak istotny, że nie powstają w ogóle kompleksy tetraedryczne. Płaskie kompleksy Ni^{2+} są więc zawsze diamagnetyczne. Są one często czerwone, żółte lub brunatne wskutek obecności pasma absorpcyjnego o średnim natężeniu w zakresie 450 - 600 nm. Kompleksy tetraedryczne są mniej liczne niż kompleksy płaskie i są wszystkie paramagnetyczne. Są one typu $[\text{NiX}_4]^{2-}$, $[\text{NiX}_3\text{L}]^-$, $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$

i $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]$, gdzie X oznacza fluorowec, L - obojętny ligand, np. R_3P lub R_3PO , a L-L - dwukleszczowy ligand jednoujemny. Kompleksy pięciokoordynacyjne mają zwykle strukturę bipiramidy trygonalnej, niektóre jednak strukturę piramidy tetragonalnej. Wiele z nich zawiera ligandy czterokleszczowe.

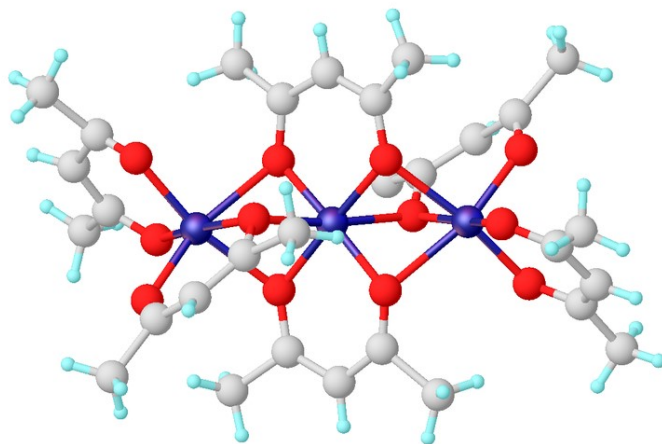
Główne przemiany strukturalne i konformacyjne, którym ulegają kompleksy niklu(II), są następujące:

– powstawanie kompleksów pięcio- i sześciokoordynacyjnych jest wynikiem przyłączenia ligandów do kompleksów kwadratowych. Dla dowolnego kompleksu kwadratowego, NiL_4 , muszą w zasadzie występować następujące równowagi z dodatkowymi ligandami, L' :



Gdy $\text{L} = \text{L}' = \text{CN}^-$ powstają tylko kompleksy pięciokoordynacyjne; lecz w układach, w których L' jest dobrym donorem, takim jak pirydyna, H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ itp., równowagi są silnie przesunięte w stronę kompleksów sześciokoordynacyjnych. Mają one strukturę *trans* i konfigurację wysokospinową; wiele z nich można wyodrębnić jako czyste związki.

– możliwe są równowagi monomer-polimer. Kompleksy czterokoordynacyjne mogą ulegać asocjacji lub polimeryzacji, tworząc kompleksy pięcio- lub sześciokoordynacyjne. W niektórych przypadkach asocjacja jest bardzo silna i monomery czterokoordynacyjne występują tylko w wysokich temperaturach. W innych przypadkach, w temperaturze pokojowej ustala się zależna od temperatury i stężenia równowaga między czerwonymi, diamagnetycznymi monomerami i zielonymi lub niebieskimi, paramagnetycznymi polimerami. Przykładem tego jest acetyloacetonian niklu. W wyniku uwspólnienia niektórych atomów tlenu każdy atom niklu osiąga koordynację oktaedryczną. Trimer taki jest bardzo trwały i wykrywalne ilości monomeru występują tylko w temperaturach ok. 200°C w nie koordynującym rozpuszczalniku. Kompleks ten ulega jednak łatwo rozszczepieniu przez takie donory, jak H_2O lub pirydyna, tworząc monomery sześciokoordynacyjne.



Bis-acetyloacetonian niklu(II)

Jeżeli grupy metylowe acetyloacetonianu zostaną zastąpione przez bardzo duże grupy $C(CH_3)_3$, trimeryzacja jest całkowicie zahamowana i powstaje płaski monomer.

– możliwe są równowagi między kompleksami kwadratowymi i tetraedrycznymi, a także izomeria. W roztworze występuje równowaga między formami: tetraedryczną i kwadratową kompleksów typu NiL_2X_2 , gdzie L oznacza alkiloarylofosfinę. W pewnych przypadkach możliwe jest wyodrębnienie dwóch odmian związku - jednej żółtej lub czerwonej i diamagnetycznej oraz drugiej zielonej lub niebieskiej z dwoma niesparowanymi elektronami. Istnieje nawet związek, $Ni[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P]_2Br_2$, w przypadku którego obydwa kompleksy: tetraedryczny i kwadratowy występują w tej samej substancji krystalicznej.

Wyższe stopnie utlenienia niklu

W wyniku działania Br_2 na alkaliczne roztwory Ni^{2+} powstaje czarny uwodniony tlenek, $NiO(OH)$. Istnieje kilka kompleksów niklu(III); w wyniku utlenienia $[NiX_2(PR_3)_2]$ odpowiednim fluorowcem powstaje $[NiX_3(PRO)_2]$. Jeszcze rzadsze są kompleksy niklu (IV), a kompleksy z ditiolenem, które formalnie można uważać za kompleksy zawierające Ni^{4+} i ligandy $S_2CR_2^{2-}$, należy traktować jako kompleksy $Ni(II)$.

Miedź

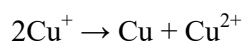
Miedź zawiera pojedynczy elektron s poza wypełnioną podpowłoką $3d$. Wypełniona podpowłoka d znacznie mniej efektywnie ekranuje elektron s od ładunku jądra, pierwszy potencjał jonizacji miedzi jest więc wyższy niż potencjały litowców. Ponieważ elektrony podpowłoki d uczestniczą również w wiązaniu metalicznym, ciepło sublimacji i temperatura

topnienia miedzi są także znacznie wyższe niż w przypadku litowców. Czynniki te warunkują większą szlachetność miedzi. Związki miedzi są więc bardziej kowalencyjne i mają większe energie sieciowe; nie kompensuje tego nieco mniejszy promień Cu^+ , równy 0,93 Å (dla Na^+ wynosi on 0,95 Å, a dla K^+ – 1,31 Å). Drugi i trzeci potencjał jonizacji Cu jest znacznie niższy niż w przypadku litowców, co częściowo tłumaczy fakt, że miedź ma charakter metalu przejściowego.

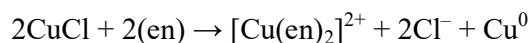
Zawartość miedzi w skorupie ziemskiej nie jest duża (55 ppm), lecz jest ona szeroko rozpowszechniona w przyrodzie w postaci siarczków, arsenków, chlorków i węglanów. Najpospolitszym minerałem miedzi jest chalkopiryt, CuFeS_2 . Miedź otrzymuje się przez prażenie utleniające i wytapianie, a następnie wydzielanie elektrolityczne z roztworów siarczanu(VI). Miedź jest składnikiem stopów, np. mosiądzu; miesza się w każdym stosunku ze złotem. Ulega bardzo powolnemu utlenieniu powierzchniowemu w wilgotnym powietrzu, pokrywając się zieloną powłoką hydroksowęglanu i hydroksosiarczanu(VI) (pod działaniem atmosferycznego SO_2). Miedź łatwo roztwarza się w kwasie azotowym(V) i kwasie siarkowym(VI) w obecności tlenu. Jest również rozpuszczalna w roztworach KCN i amoniaku w obecności tlenu. Miedź na +1 stopniu utlenienia tworzy głównie związki o geometrii tetraedrycznej, na +2 kwadratowe lub zdeformowane oktaedry, przy czym deformacja wynika z efektu Jahn-Tellera.

Chemia miedzi(I), d^{10}

Związki miedzi(I) są diamagnetyczne i bezbarwne, jeżeli pominie się przypadki, gdy barwa jest związana z anionem lub pasmami przeniesienia ładunku. Jedyne związki miedzi(I) odporne na działanie wody to związki bardzo trudno rozpuszczalne, np. CuCl lub CuCN . Nieodporność na działanie wody jest uwarunkowana częściowo większą energią sieciową i energią solwatacji oraz większymi stałymi tworzenia kompleksów jonu Cu^{2+} ; jonowe pochodne Cu^+ są więc nietrwałe. Równowaga



ulega łatwo przesunięciu w każdym kierunku. Cu^{2+} reaguje więc z CN^- , I_2 i Me_2S , tworząc związki Cu^+ . Stopień utlenienia Cu^{2+} jest preferowany przez aniony, które nie mogą tworzyć wiązań kowalencyjnych lub grup mostkowych, np. ClO_4^- i SO_4^{2-} , albo przez czynniki kompleksujące wykazujące większe powinowactwo do Cu(II). Etylenodiamina reaguje więc z chlorkiem miedzi(I) w wodnym roztworze chlorku potasu zgodnie z równaniem:



Reakcja jest też uwarunkowana chelatowym charakterem liganda etylenodiaminowego.

Dobłą ilustracją wpływu rozpuszczalnika na względne trwałości jonów Cu^{I} i Cu^{II} jest działanie acetonitrylu. Cu^{I} jest bardzo skutecznie solwatowana przez CH_3CN , a halogenki Cu^{I} są stosunkowo dobrze rozpuszczalne (np. rozpuszczalność Cu^{I} wynosi 35 g/kg CH_3CN) w porównaniu ze słabą rozpuszczalnością w H_2O . Cu^{I} jest trwalsza niż Cu^{II} w CH_3CN , a Cu^{II} w tym rozpuszczalniku stanowi stosunkowo silny utleniacz.

Dwuskładnikowe związki miedzi(I)

Tlenek i siarczek miedzi(I) są trwalsze niż odpowiednie związki miedzi(II) w wysokich temperaturach. Cu_2O otrzymuje się jako żółty proszek przez kontrolowaną redukcję alkalicznego roztworu soli miedzi(II) hydrazyną, lub w postaci czerwonych kryształów, przez rozkład termiczny CuO . Siarczek miedzi(I), Cu_2S , jest czarną krystaliczną substancją, otrzymywaną przez ogrzewanie miedzi z siarką w nieobecności powietrza; jest to jednak związek niestechiometryczny.

Chlorek i bromek miedzi(I) otrzymuje się przez gotowanie kwaśnego roztworu soli miedzi(II) z nadmiarem miedzi; po rozcieńczeniu wytrąca się biały CuCl lub bladożółty CuBr . W wyniku dodania I^- do roztworu Cu^{2+} powstaje osad, który szybko i ilościowo rozkłada się do CuI i jodu. Związek CuF nie jest znany.

Halogenki miedzi(I) mają strukturę blendy cynkowej (tetraedrycznie skoordynowany jon Cu^+), są nierozpuszczalne w wodzie, ich rozpuszczalność jednak wzrasta po dodaniu nadmiaru jonów halogenkowych w wyniku utworzenia kompleksów, np. $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ i $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Najpospolitsze są halogenkowe i amoniakalne kompleksy Cu^{I} , mające zwykle strukturę tetraedryczną. Nawet w przypadku kompleksów o składzie K_2CuCl_3 występuje koordynacja tetraedryczna, zawierają one bowiem łańcuchy uwspólniające jony halogenkowe.

Chemia miedzi(II), d^9

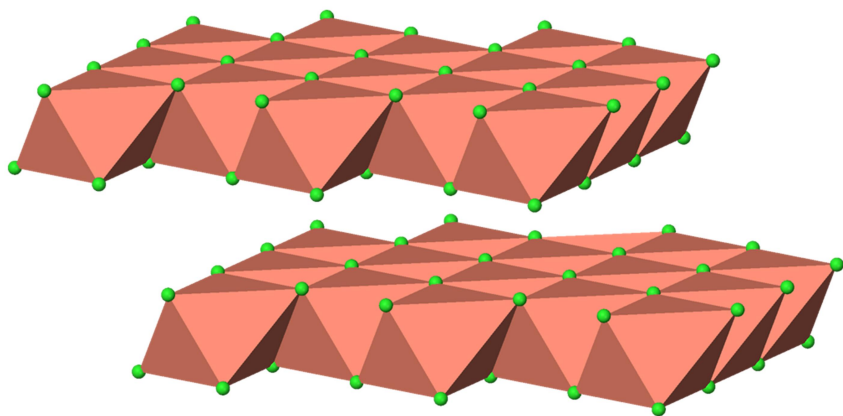
Większość związków Cu^{I} ulega dość łatwo utlenieniu do Cu^{II} , lecz dalsze utlenienie do Cu^{III} jest trudne. Istnieje dobrze poznana chemia roztworów wodnych Cu^{2+} i wielka liczba soli Cu^{2+} z różnymi anionami. a także wiele związków koordynacyjnych miedzi(II).

Dwuskładnikowe związki miedzi(II)

Czarny, krystaliczny CuO otrzymuje się przez pirolizę azotanu(V) lub innych soli; tlenek CuO powyżej temp. 800 °C rozkłada się do Cu_2O . Wodorotlenek miedzi(II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, powstaje jako obfity niebieski osad w wyniku dodania NaOH do roztworów Cu^{2+} ; ogrzewanie uwodnionego osadu powoduje jego dehydratację i przemianę w tlenek miedzi(II). Wodorotlenek miedzi(II) łatwo roztwarza się w mocnych kwasach, a także w stężonym

roztworze NaOH, tworząc ciemnoniebieskie aniony typu $[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{2+}$. W roztworach amoniakalnych powstaje ciemnoniebieski kompleks tetraaminamiedzi(II).

Do pospolitych halogenków miedzi(II) należą żółty chlorek i prawie czarny bromek o strukturach złożonych z nieskończonych, równoległych łańcuchów kwadratowych jednostek CuX_4 uwspólniających krawędzie. Łańcuchy są ułożone w taki sposób, że wokół każdego atomu miedzi powstaje wydłużony tetragonalnie oktaedr utworzony przez atomy fluorowca tego samego i sąsiednich łańcuchów.



CuCl_2 i CuBr_2 są dobrze rozpuszczalne w wodzie, z której można wykrystalizować hydraty, a także w rozpuszczalnikach donorowych, takich jak aceton, alkohol i pirydyna.

W wyniku rozpuszczenia miedzi, jej wodorotlenku, węglanu itp. w kwasach powstaje niebieskozielony akwajon, któremu można przypisać wzór $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dwie cząsteczki H_2O są bardziej oddalone od atomu metalu niż pozostałe cztery. Spośród licznych krystalicznych hydratów najlepiej znany jest niebieski siarczan(VI), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Można go odvodnić, otrzymując prawie białą substancję bezwodną. Dodawanie ligandów do roztworów wodnych prowadzi do powstawania kompleksów w wyniku stopniowego rugowania cząsteczek wody. Gdy np. ligandem jest NH_3 powstają kompleksy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$... $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, lecz wprowadzenie piątej i szóstej cząsteczki NH_3 jest trudne. Szóstą cząsteczkę można wprowadzić tylko w ciekłym amoniaku. Takie nietypowe zachowanie jest związane z efektem Jahn-Tellera. Podobnie, w przypadku etylenodiaminy stwierdzono, że $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ powstają łatwo, natomiast $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ powstaje tylko przy niezwykle dużych stężeniach etylenodiaminy.

Metale przejściowe piątego i szóstego okresu

Niektóre ważne właściwości tych pierwiastków odróżniające je od pierwiastków przejściowych czwartego okresu są następujące:

- promienie cięższych metali lub jonów są większe niż dla pierwiastków przejściowych czwartego okresu. Ze względu na kontrakcję lantanowców promienie pierwiastków piątego okresu tylko nieznacznie różnią się od promieni pierwiastków czwartego okresu mimo wzrostu liczby atomowej i ogólnej liczby elektronów;

- wyższe stopnie utlenienia są znacznie trwalsze niż dla pierwiastków poprzedniego okresu. Oksoaniony $[\text{MO}_4]^{n-}$ Mo, W, Te, Re, Ru i Os trudniej ulegają redukcji niż oksoaniony Cr, Mn i Fe. Niektóre związki, np. WCl_6 , ReF_7 , RuO_4 i PtF_6 nie mają odpowiedników w czwartym okresie. Dla pierwiastków grup 4 do 6 najtrwalsze są najwyższe stopnie utlenienia;

- Stopień utlenienia +2 ma stosunkowo małe znaczenie z wyjątkiem Ru, Pd i Pt. Jest on istotny dla molibdenu, występuje jednak w innej formie (Mo_2^{4+}) niż w przypadku chromu (Cr^{2+}). Podobnie stopień utlenienia +3 jest stosunkowo mało istotny z wyjątkiem Rh, Ir, Ru i Re;

- w przypadku pierwiastków przejściowych czwartego okresu wiązanie M–M występuje tylko w karbonyłkach metali i ich pochodnych oraz w dwurdzeniowych kompleksach chromu. Cięższe pierwiastki wykazują większą tendencję do tworzenia wiązań metal-metal;

- istnieją związki dwurdzeniowe, np. $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$, M = Mo, Rh i Ru, przypominające kompleksy chromu. Znane są jednak także dwurdzeniowe halogenki Mo, Te, Re i Os, np. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, zawierające wielokrotne wiązania M–M;

- istnieją halogenki Nb, Ta, Mo, W i Re stanowiące związki klasterowe, np. $[\text{Ti}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ i $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Znane są także klasteru $[\text{Au}_{11}]^{3+}$;

- cięższe pierwiastki wykazują tendencję do tworzenia związków niskospinowych. Jony o parzystej liczbie elektronów są często diamagnetyczne. Nawet gdy liczba elektronów d jest nieparzysta, często występuje tylko jeden niesparowany elektron. Prosta interpretacja momentów magnetycznych, możliwa zwykle dla paramagnetycznych pierwiastków przejściowych czwartego okresu, często zawodzi ze względu na komplikacje uwarunkowane sprzężeniem spinowo-orbitalnym. Sparowanie spinów można przypisać większej rozciągłości przestrzennej orbitali $4d$ i $5d$. Podwójne obsadzenie orbitalu powoduje słabsze odpychanie między elektronami niż na mniejszych orbitalach $3d$. Ogólnie trudniejsza jest interpretacja

elektronowych widm absorpcyjnych. Dany zespół ligandów powoduje rozszczepienie orbitali w kolejności $5d > 4d > 3d$;

– w przypadku zwłaszcza pierwszych pierwiastków przejściowych czwartego i piątego okresu wyższe liczby koordynacyjne (7 i 8) występują częściej niż dla pierwiastków okresu czwartego. Dla pierwiastków grupy platyny jednak maksymalna liczba koordynacyjna, z małymi wyjątkami, wynosi 6.

Cyrkon i hafn

Atomowe i jonowe promienie cyrkonu i hafnu są praktycznie identyczne. Właściwości chemiczne tych pierwiastków są więc bardzo zbliżone. Na ogół występują tylko różnice np. w rozpuszczalności lub lotności związków. Istotne różnice między omawianymi pierwiastkami, a tytanem są następujące. Tworzą one niewiele związków na stopniu utlenienia niższym niż IV. Jony czterododatnie mają duży ładunek, nie występuje częściowo zapełniona podpowłoka d , co mogłoby być przyczyną preferencji stereochemicznych. Jony są stosunkowo duże (0,74, 0,75 Å), w związkach i kompleksach mają więc zwykle liczby koordynacyjne 7 i 8, nie zaś 6 i tworzą różne wielościany koordynacyjne, zwłaszcza z ligandami O i F. Istnieją np.: ZrF_6^{2-} oktaedr w Li_2ZrF_6 i $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ZrF_7^{3-} - bipyramida pentagonalna w Na_3ZrF_7 ; $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{4-}$ bipyramidy pentagonalne uwspólniające krawędź w $\text{K}_2\text{CuZr}_2\text{F}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ZrF_8^{4-} antypryzmat kwadratowy w $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{F}_{14}^{6-}$ antypryzmaty kwadratowe uwspólniające krawędź w $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Chociaż istnieją nieliczne związki, w szczególności halogenki, cyrkonu(III), ten stopień utlenienia ma znacznie mniejsze znaczenie niż w przypadku tytanu.

Cyrkon występuje w przyrodzie w postaci baddeleitu, odmiany ZrO_2 , i cyrkonu, ZrSiO_4 . Hafn występuje zawsze w minerałach cyrkonowych jako domieszka. Rozdzielenie tych pierwiastków jest trudne, dobre wyniki daje jednak ekstrakcja rozpuszczalnikowa i wymiana jonowa. Metale są podobne do tytanu zarówno fizycznie (są twarde, wytrzymałe i przypominają wyglądem nierdzewną stal), jak i chemicznie (ulegają łatwo tylko działaniu HF, tworząc fluorokompleksy).

Ze względu na podobieństwo chemiczne cyrkonu i hafnu ograniczymy się do omówienia związków cyrkonu.

Związki cyrkonu(IV), d^0

Tlenek ZrO_2 otrzymuje się przez ogrzewanie uwodnionego tlenku, który wytrąca się w wyniku dodania OH^- do roztworów Zr^{4+} . ZrO_2 jest wybitnie ogniotrwały (temp. topn. 2700°C) i odporny chemicznie. Stosuje się go do wyrobu tygli, wykładania pieców itp.

Czterochlorek cyrkonu, ZrCl_4 , otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub działania Cl_2 na mieszaninę ZrO_2 i C. Jest tetraedryczny w fazie gazowej, lecz w stanie krystalicznym występują łańcuchy oktaedrów ZrCl_6 . Podobnie jak TiCl_4 , chlorek cyrkonu(IV) jest kwasem Lewisa i tworzy addukty z takimi donorami, jak Cl^- , POCh, etery itp. Pod działaniem wody ulega tylko częściowej hydrolizie w temperaturze pokojowej, tworząc trwałe tlenochlorek, ZrOCl_2 .

ZrO_2 jest bardziej zasadowy niż TiO_2 i praktycznie nierozpuszczalny w nadmiarze zasady. Chemia roztworów wodnych cyrkonu jest obszerniejsza ze względu na mniejszą tendencję jego soli do ulegania całkowitej hydrolizie. Wątpliwe jest jednak czy nawet w roztworach silnie kwaśnych istnieją akwajony Zr^{4+} . Związek $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, krystalizujący z rozcieńczonych roztworów HCl, zawiera jon $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. Podobnie jak Ce^{4+} i inne jony czterododatnie, cyrkon tworzy jodan(V) rozpuszczalny w HNO_3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). W dość stężonych roztworach HF występują tylko jony $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Sole krystalizujące z tych roztworów mogą zawierać $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ i dwurdzeniowe aniony wymienione powyżej.

Niob i tantal

Niob i tantal są metalami, tworzą jednak związki na piątym stopniu utlenienia, podobne do związków typowych niemetalu. Chemia kationów niobu i tantalu jest bardzo uboga, pierwiastki te tworzą jednak liczne kompleksy anionowe, na ogół siedmio- i ośmiokoordynacyjne. Na swych niższych stopniach utlenienia tworzą wiele klasterów zawierających wiązania metal-metal. Jedynie niob tworzy związki na niższych stopniach utlenienia w roztworze wodnym. Minerale kolumbit i tantalit mają ogólny skład $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$, przy czym stosunki zawartości (FeMn) i (Nb/Ta) są zmienne. Niob otrzymuje się także z pirochloru, mieszanego niobianu wapniowo-sodowego. Rozdzielanie i otrzymywanie niobu i tantalu jest skomplikowane. Obydwa metale są srebrzystoszare, trudno topliwe i odporne na działanie kwasów. Roztwarzają się energicznie w mieszaninie HNO_3 -HF, bardzo powoli natomiast w stopionym NaOH.

Chemia niobu i tantalu(V), d^0

Tlenki, M_2O_5 , stanowią białe proszki o dużej gęstości, otrzymywane zwykle przez spalanie innych związków Nb i Ta w powietrzu. W wyniku dodania OH^- do roztworów halogenków powstają galaretowate uwodnione tlenki. Tlenki są słabo atakowane przez kwasy (z wyjątkiem HF), lecz rozpuszczają się w stopionym NaHSO_4 lub NaOH. W wyniku

stapiania z alkaliami powstają oksoaniony, trwałe w roztworze wodnym tylko przy wysokim pH.

Pięciofluorki są lotnymi białymi substancjami, otrzymywanymi w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków. Mają strukturę tetrameryczną charakterystyczną również dla innych pięciofluorków. Pięcioclorki stanowią żółte substancje, otrzymywane w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków. Ulegają hydrolizie do uwodnionych tlenków. W postaci krystalicznej i w rozpuszczalnikach, np. CCl_4 , są dimeryczne. W wyniku ogrzewania obydwie halogenki odrywają tlen od donorów tworząc tlenochlorki, MOCl_3 . Pięciocllorek niobu, $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, tworzy w wyniku redukcji przez aminy, kompleksy Nb^{4+} , np. $\text{NbCl}_4(\text{py})_2$. Halogenki są kwasami Lewisa; tworzą addukty z obojętnymi donorami i kompleksowe aniony z jonami halogenkowymi. Roztwory fluorków zawierają jony $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, $[\text{NbF}_6]^-$ oraz $[\text{TaF}_6]^-$ i $[\text{TaF}_7]^{2-}$. Z roztworów tych można otrzymać sole o różnej stechiometrii: $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$ i $[\text{TaF}_8]^{3-}$.

Niższe stopnie utlenienia

Niob i tantal tworzą czterohalogenki, które tworzą związki koordynacyjne z obojętnymi ligandami fosfinowymi. Na trzecim stopniu utlenienia pierwiastki tworzą jednordzeniowe kompleksy oktaedryczne, a także bardzo trwałe kompleksy dwurdzeniowe, zawierające podwójne wiązania metal-metal.

Molibden i wolfram

Molibden i wolfram nie przypominają pod względem chemicznym chromu; wyjątek stanowią związki z ligandami π -akceptorowymi. Związki na +2 stopniu utlenienia nie są dobrze zbadane z wyjątkiem związków zawierających poczwórnie związane jednostki Mo_2^{4+} . Duża trwałość Cr^{3+} w kompleksach nie ma odpowiednika w chemii Mo i W. W przypadku molibdenu i wolframu związki na wyższych stopniach utlenienia są liczniejsze i bardziej odporne na redukcję. Molibden i wolfram tworzą związki na różnych stopniach utlenienia, i o bardzo różnorodnych strukturach przestrzennych; należą do pierwiastków przejściowych o szczególnie skomplikowanej chemii. Molibden występuje w przyrodzie głównie w postaci molibdenitu, MoS_2 , wolfram natomiast prawie wyłącznie w postaci wolframianów, takich jak CaWO_4 (szelit) i $\text{Fe}(\text{Mn})\text{WO}_4$ (wolframit). Molibdenit praży się otrzymując tlenek, MoO_3 . Rudy wolframu stapia się z sodą, otrzymany produkt rozpuszcza w wodzie i wytrąca WO_3 za pomocą kwasów. Tlenki Mo i W redukuje się wodorem otrzymując metale w postaci szarych

proszków. Ulegają one łatwo działaniu tylko mieszanin HF/HNO₃ oraz utlenieniu w wyniku stopienia z alkaliami (Na₂O₂ lub KNO₃–NaOH).

Obydwa metale są stosowane głównie jako składniki stali stopowej; nawet małe ich dodatki znacznie zwiększają twardość i wytrzymałość stali. Stale szybko tnące, stosowane do wyrobu narzędzi skrawających, twardych nawet w temperaturze czerwonego żaru, zawierają wolfram i chrom. Z wolframu wykonuje się także włókna do żarówek elektrycznych. W wyniku bezpośredniej reakcji molibdenu i wolframu z borem, węglem, azotem lub krzemem w wysokiej temperaturze powstają twarde, trudno topliwe i odporne chemicznie związki międzywęzłowe. Węglik wolframu jest stosowany jako materiał na ostrza narzędzi skrawających itp.

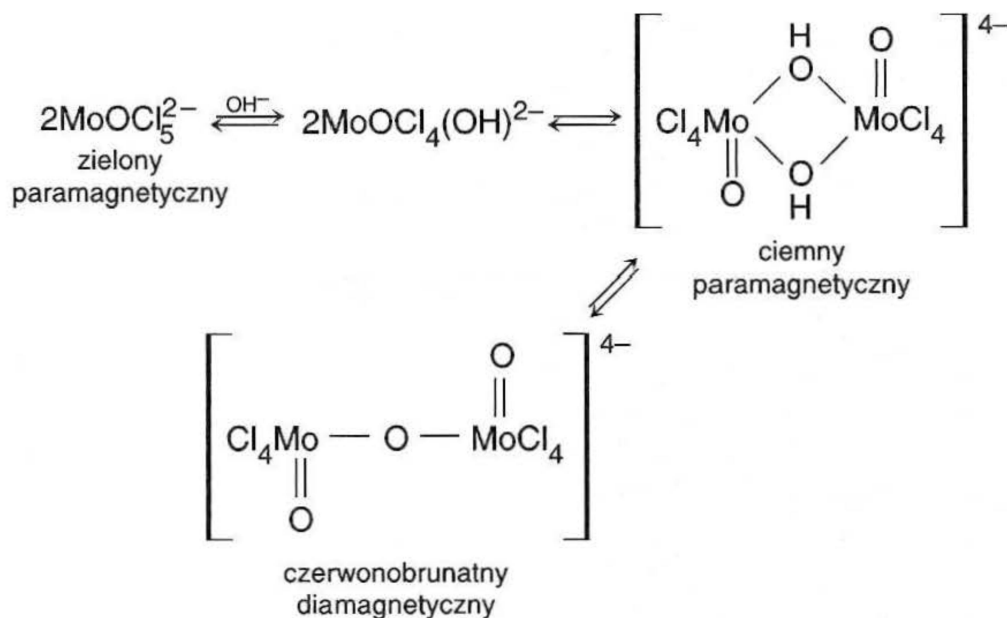
Związki molibdenu i wolframu

Trójtlenki otrzymuje się przez ogrzewanie metalu lub jego związków w powietrzu, MoO₃ jest biały, a WO₃ żółty. Tlenki te nie ulegają działaniu kwasów z wyjątkiem HF, lecz rozpuszczają się w zasadach, tworząc molibdeniany lub wolframiany. Rozpuszczalne w wodzie sole litowców i sole amonowe zawierają tetraedryczne jony MoO₄²⁻ i WO₄²⁻. Większość innych kationów tworzy sole nierozpuszczalne. Gdy roztwory molibdenianów lub wolframianów są słabo kwaśne, następuje kondensacja z utworzeniem skomplikowanych polianionów. W roztworach bardziej kwaśnych powstają uwodnione tlenki, MoO₃·2H₂O (żółty) i WO₃·2H₂O (biały). W odróżnieniu od chromianów stanowiących silne utleniacze aniony Mo i W wywierają słabe działanie utleniające.

W wyniku reakcji molibdenu lub wolframu z fluorem powstają bezbarwne sześćiofluorki, MoF₆ (temp. wrz. 35°C) i WF₆ (temp. wrz. 17°C). Obydwa fluorki ulegają łatwo hydrolizie. Produktem chlorowania gorącego Mo jest ciemnoczerwona substancja będąca dimerycznym pięciochlorkiem Mo₂Cl₁₀. W wyniku chlorowania gorącego wolframu powstaje niebieskoczarny, monomeryczny sześciochlorek, WCl₆, rozpuszczalny w CS₂, CCl₄, alkoholu i eterze.

W wyniku reakcji Mo(CO)₆ z kwasami karboksylowymi powstają dimery, Mo₂(CO₂R)₄, które mają taką samą strukturę jak Cr₂(O₂CR)₄. W wyniku reakcji Cr₂(O₂CR)₄ z HCl powstaje tylko Cr²⁺, wiązanie Mo-Mo jest jednak znacznie silniejsze i zostaje zachowane w chlorokompleksach z poczwórnymi wiązaniami Mo-Mo. Najłatwiej dostępnym kompleksem wykorzystywanym do syntezy innych kompleksów jest szmaragdowy jon [MoOCl₅]²⁻. Otrzymuje się go przez redukcję [MoO₄]²⁻ w roztworach HCl lub przez rozpuszczenie Mo₂Cl₁₀ w stężonym roztworze wodnym HCl. Można wyodrębnić sole

paramagnetyczne, np. $K_2[MoOCl_5]$. Po dodaniu do kwaśnych roztworów chloromolibdenianów NaOH występują równowagi z udziałem cząstek dimerycznych:



Technet i ren

Technet i ren różnią się znacznie od manganu. Nie istnieje odpowiednik $Mn^{2+}_{(aq)}$ i znane są tylko nieliczne kompleksy tych pierwiastków na +2 stopniu utlenienia. Chemia renu i technetu na dowolnym stopniu utlenienia, jak i w kompleksach jest tylko w małym stopniu chemią kationów. Obydwa pierwiastki tworzą liczne związki na stopniach utlenienia IV i V, przede wszystkim oksozwiązki na stopniu utlenienia V. Oksoaniony MO_4^- są znacznie słabszymi utleniaczami niż manganiany(VII). Tworzenie klastrów i wiązań metal-metal jest charakterystyczne dla chemii na II i IV stopniu utlenienia.

Ren odzyskuje się z pyłów piecowych procesu prażenia rud MoS_2 i pozostałości procesu wytapiania miedzi z niektórych rud. Otrzymuje się go na ogół w roztworze jako jon nadrenianowy ReO_4^- . Po zateżeniu roztworu wytrąca się przez dodanie KCl trudno rozpuszczalną sól, $KReO_4$. Wszystkie izotopy technetu są promieniotwórcze. ^{99}Tc (okres półtrwania $2,12 \cdot 10^5$ lat) odzyskuje się w ilościach kilogramowych z produktów rozszczepienia uranu. Ilość ^{99}Tc na Ziemi jest, być może, większa od ilości renu. Wolne metale otrzymuje się przez redukcję wodorem tlenków lub związków typu $(NH_4)MO_4$. Są one bardzo trudno topliwe i niereaktywne w temperaturze pokojowej. Spalają się w tlenie, tworząc lotne tlenki, M_2O_7 . Tlenki te rozpuszczają się w ciepłym wodnym roztworze Br_2 lub

gorącym HNO_3 , tworząc oksokwasy. Ren rozpuszcza się w 30-procentowym H_2O_2 . Ren jest stosowany głównie w postaci stopu Pt-Re osadzonego na tlenku glinu, jako katalizator procesu reformowania ropy naftowej. Promieniotwórczy technet stosuje się do radiograficznego badania wątroby, serca i innych narządów.

Związki renu

Przyjmujemy, że związki technetu są podobne do związków renu. Żółty lotny tlenek, Re_2O_7 , jest bardzo higroskopijny i rozpuszcza się w wodzie, z roztworu można przez odparowanie otrzymać hydrat tlenku, $\text{O}_3\text{ReOReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$. W roztworze NaOH powstaje jon nadrenianowy, ReO_4^- . W wyniku nasycenia roztworów ReO_4^- , w HCl lub H_2SO_4 , siarkowodorem powstaje czarny siarczek renu, Re_2S_7 . Metodę tę stosuje się do odzyskiwania renu z odpadów produkcyjnych. Jedyne halogenki renu na stopniach utlenienia VI i VII to lotne fluorki ReF_6 i ReF_7 . W wyniku chlorowania renu w temp. ok. 550°C powstaje czerwono-brunatny $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$. Jest to dimer, podobnie jak $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ lub $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$. W wyniku ogrzewania rozkłada się tworząc klasterowy trójdychlorek renu. Jednostki Re_3Cl_9 łączą się przez uwspólnienie atomów Cl, tworząc polimer. Jednostki te są bardzo trwałe, zostają zachowane w fazie gazowej w temp. 600°C i stanowią podstawę znacznej części chemii Re^{III} .

Podobnie jak wolfram i molibden, ren tworzy związki tlenowe przede wszystkim na V, a także VII stopniu utlenienia. Sole jonu renianowego(VII), ReO_4^- , wykazują podobną rozpuszczalność jak chlorany(VII), lecz sole TcO_4^- są lepiej rozpuszczalne. Jony renianowe(VII) są trwałe w wodzie, i są słabymi utleniaczami. W roztworze HCl jon ReO_4^- jest redukowany częściowo do jonu $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$, który tworzy trwałe sole, np. K_2ReCl_6 , a częściowo do jonu $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, który jest izoelektronowy z jonem $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ i zawiera poczwórne wiązanie między atomami metalu.

Oksokompleksy renu są liczne, podobnie jak w przypadku molibdenu. $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ rozpuszcza się w stężonym roztworze wodnym HCl tworząc $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$. Oksokompleksy mogą zawierać grupy $\text{Re}=\text{O}$, $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ i grupy *trans* $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ (w przypadku Mo^{VI} występują dioksogrupy *cis*) oraz liniową grupę $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$. Istnieje obszerna chemia związków oksorenu(V) zawierających ligandy fosfinowe. Kompleksy $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ otrzymuje się w wyniku działania ReO_4^- na PR_3 w etanolu zawierającym HCl. Jon halogenkowy (lub inny ligand), znajdujący się po przeciwnej stronie niż wiązanie $\text{R}=\text{O}$, jest labilny; w etanolu np. zostaje szybko podstawiony i powstaje $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PR}_3)_2$.

Platynowce

Ruten, osm, rod, iryd, pallad i platyna to sześć najcięższych pierwiastków w grupach 8, 9 i 10, określanych potocznie jako platynowce. Są to pierwiastki rzadkie. Najbardziej rozpowszechniona w przyrodzie jest platyna, której zawartość w skorupie ziemskiej wynosi $10^{-6}\%$ (zawartość innych platynowców ok. $10^{-7}\%$). Platynowce występują w stanie rodzimym, często jako stopy, np. osmoiryd, a także jako domieszki w arsenkowych i siarczkowych rudach innych metali. Platynowce występują zwykle wspólnie i towarzyszą takim metalom jak nikiel, miedź, srebro i złoto. Platynowce są metalami szarobiałymi. Otrzymano je najpierw jako proszki przez ogrzewanie takich soli jak $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Niemal wszystkie związki tych pierwiastków rozkładają się, w wyniku ogrzewania, do metalu. Osm ulega jednak łatwo utlenieniu przez powietrze do bardzo lotnego tlenku OsO_4 , a ruten tworzy RuO_2 , konieczna jest więc redukcja wodorem w celu odzyskania metali. Często stosowana metoda otrzymywania platynowców polega na działaniu cynkiem na ich roztwory w kwasach.

Platynowce są. bierne chemicznie, zwłaszcza w postaci litej. Ruten i osm ulegają najłatwiej utleniającemu stapianiu z alkaliami, rod i iryd działaniu $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ w temp. $125\text{-}150^\circ\text{C}$, a pallad i platyna działaniu stężonego $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ lub wody królewskiej. Metale w postaci siatki lub folii, a zwłaszcza na nośnikach, takich jak tlenek glinu lub węgiel aktywny, które nasycza się solami metali i redukuje *in situ*, są szeroko stosowane jako katalizatory w przemyśle. Pallad i rod są stosowane w homogenicznych syntezach katalitycznych. W dopalaczach (katalizatory) spalin samochodowych stosuje się katalizator z metalicznej platyny. Platyna i jej stopy są używane w stykach elektrycznych. Pallad i platyna wykazują zdolność pochłaniania dużych ilości cząsteczkowego wodoru, a pallad jest stosowany do oczyszczania wodoru przez dyfuzję, gdyż szczególnie dobrze rozpuszcza wodór.

Pod względem chemicznym platynowce wykazują pewne cechy wspólne, występują jednak między nimi znaczne różnice, uwarunkowane różnicami trwałości poszczególnych stopni utlenienia, różną strukturą przestrzenną związków itp. Platynowce wykazują małe podobieństwo do żelaza, kobaltu i niklu, jeżeli pominąć pewne związki z ligandami π -akceptorowymi, np. CO, i stechiometrię związków.

Halogenki, tlenki, siarczki i fosforki platynowców nie mają większego znaczenia. Chemia roztworów wodnych jest prawie wyłącznie chemią związków kompleksowych. Akwajony Ru^{II} , Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pd^{II} i Pt^{II} istnieją w roztworach niekompleksujących anionów, mianowicie ClO_4^- , BF_4^- , *p*-toluenosulfonianu, lecz nie mają na ogół znaczenia. Bardzo liczne jony kompleksowe, głównie z halogenkami lub azotowymi ligandami

donorowymi, są rozpuszczalne w wodzie. Dla wielu tych kompleksów przeprowadzono badania dotyczące reakcji wymiany i kinetyki, interesując się: a) efektami *trans*, zwłaszcza w przypadku kwadratowych kompleksów Pt^{II} , b) różnicami w mechanizmach podstawienia między jonami szeregów metali przejściowych i c) niezwykle szybkimi procesami przeniesienia elektronu w przypadku kompleksowych jonów metali ciężkich.

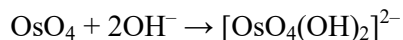
Platynowce, z wyjątkiem palladu i platyny, tworzą dwuskładnikowe karbonylki, w większości wielordzeniowe. Dla palladu i platyny znane są podstawione karbonylki wielordzeniowe, a wszystkie platynowce tworzą halogenokarbonylki i wiele kompleksów karbonylkowych zawierających inne ligandy. Dla rutenu typowe są kompleksy nitrozyłowe (NO), zwłaszcza w roztworach zawierających kwas azotowy(V). Istnieje obszerna chemia kompleksów z trzeciorzędowymi fosfinami i fosforanami, a w mniejszym stopniu z R_3As i R_2S . Niektóre z nich stanowią użyteczne katalizatory homogeniczne. Wszystkie platynowce tworzą mieszane kompleksy fosfinowo-karbonyłowe, halogenkowe i wodorkowe przynajmniej na jednym stopniu utlenienia. Platynowce wykazują silną tendencję do tworzenia wiązań z węglem, zwłaszcza w alkenach i alkinach. Tylko w nielicznych związkach, np. $OsH_4(PR_3)$ i $IrH_5(PR_3)_2$, liczba koordynacyjna jest większa niż 6. Kompleksy na stopniach utlenienia III i IV są w większości oktaedryczne. Rh^I , Ir^I , Pd^{II} i Pt^{II} tworzą zwykle kompleksy kwadratowe lub pięciokoordynacyjne. Ruten i osm tworzą na +2 stopniu utlenienia kompleksy pięcio- lub sześciokoordynacyjne.

Ruten i osm

Pomarańczowożółty RuO_4 (temp. topn. $25^\circ C$) powstaje w wyniku utlenienia kwaśnych roztworów zawierających ruten, przez MnO_4^- , Cl_2 lub gorący $HClO_4$. Można go oddestylować z roztworu lub odpędzić w strumieniu gazu. Łatwiej można otrzymać bezbarwny OsO_4 (temp. topn. $40^\circ C$) gdyż dostatecznie silnym utleniaczem jest w tym przypadku HNO_3 . W procesie oddzielania rutenu i osmu od innych platynowców oddestylowuje się najpierw OsO_4 , a następnie RuO_4 . RuO_4 zbiera się w stężonych roztworach HCl , w których ulega redukcji do mieszaniny chlorokompleksów Ru^{III} i Ru^{IV} . Odparowany produkt znajduje się w handlu jako $RuCl_3 \cdot nH_2O$, najpospolitsza substancja wyjściowa do syntez związków rutenu. Czterotlenki rutenu i osmu są zbudowane z cząsteczek tetraedrycznych. Związki te ekstrahuje się z roztworów wodnych czterochlorkiem węgla. Obydwa stanowią silne utleniacze. OsO_4 jest stosowany w chemii organicznej, utlenia bowiem alkeny do *cis*-dioli. Jest szczególnie niebezpieczny dla oczu, praca z nim wymaga

więc zachowania ostrożności. RuO_4 jest znacznie bardziej reaktywny i może reagować energiczniej z materią organiczną; jest bardzo toksyczny.

W wyniku rozpuszczenia OsO_4 w zasadzie powstaje bezbarwny oksoanion:



który może ulegać redukcji do $[\text{OsO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$.

Znacznie mniej trwałe oksoruteniany, $[\text{RuO}_4]^{2-}$, otrzymuje się go przez stapianie związków Ru z Na_2O_2 i rozpuszczanie produktu stapiania w wodzie. Różnica w stechiometrii może być uwarunkowana większą zdolnością anionu $5d$ do powiększania swej powłoki koordynacyjnej. W wyniku redukcji RuO_4 przez HCl w obecności KCl powstaje $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ w postaci czerwonych kryształów. Ten oksokompleks $\text{Ru}^{\text{IV}} (d^4)$ jest diamagnetyczny, gdyż elektrony ulegają sparowaniu na orbitalu cząsteczkowym rozciągającym się nad liniowym mostkiem $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$. Handlowy, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ulega w wyniku odparowania z HCl redukcji do chlorokompleksów rutenu(III). Stosując duże stężenia. Cl^- można otrzymać jon $[\text{RuCl}_5]^{3-}$.

Istnieje obszerna chemia kompleksów rutenu z ligandami azotowymi. Grupa $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ tworzy kompleksy z CO , MC , N_2O , SO_2 , a jej kompleks diazotowy był pierwszym otrzymanym kompleksem zawierającym skoordynowaną cząsteczkę N_2 .

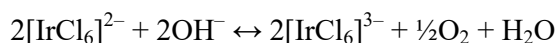
Ruten i osm tworzą kompleksy oktaedryczne ML_5NO , zawierające grupę $\text{M}-\text{NO}$. Zależnie od charakteru L , kompleksy te mogą być kationowe, anionowe lub obojętne. Grupa MNO może zostać zachowana mimo różnych przemian chemicznych takich kompleksów. Roztwory rutenu, które zostały kiedykolwiek poddane działaniu HNO_3 , mogą zawierać i zwykle zawierają, ligandy nitrozyłowe, które trudno usunąć. Pierwiastki te tworzą szeroką gamę kompleksów z fosfinami.

Rod i iryd

Istnieje wiele diamagnetycznych, biernych kinetycznie kompleksów tych pierwiastków, przypominających kompleksy Co^{3+} . W odróżnieniu jednak od Co^{3+} , rod(III) i iryd(III) łatwo tworzą oktaedryczne halogenokompleksy, np. $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ i $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Ponadto, w wyniku redukcji kompleksów trójwartościowych nie powstają kompleksy dwuwartościowe; tworzy je tylko w specjalnych warunkach rod. Gdy ligandami są fluorowce, aminy lub woda, wówczas w wyniku redukcji powstaje metal lub, w kontrolowanych warunkach kompleks wodorkowy, np. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}]\text{SO}_4$; gdy obecne są ligandy π -akceptorowe, następuje redukcja do Rh^{I} lub Ir^{I} , albo do hydrydokompleksów irydu(III). Przez stopienie Rh z NaCl w Cl_2 , a następnie rozpuszczenie otrzymanego produktu w wodzie i

krystalizację otrzymuje się $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. W wyniku dodania OH^- powstaje uwodniony tlenek, Rh_2O_3 . Przez rozpuszczenie go w rozcieńczonym roztworze HClO_4 otrzymuje się $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, którego żółte sole można wykrystalizować. Po rozpuszczeniu Rh_2O_3 w HCl i odparowaniu roztworu otrzymuje się czerwoną, rozpuszczalną substancję, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Jest to stosowany zwykle materiał wyjściowy do syntezy związków rod. Rozpuszcza się w alkoholach, a także w wodzie. W wyniku działania jonów Ag^+ na świeże roztwory nie wytrąca się AgCl , lecz podczas gotowania czerwono-brunatna barwa roztworów przekształca się w żółtą barwę $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Bardzo trudne jest utlenienie Rh^{3+} i znane są tylko nieliczne związki Rh^{IV} . Oktaedryczne kompleksy Ir^{4+} są trwałe; zawierają one niesparowany elektron (t_{2g}^5). Heksachloroirydany otrzymuje się przez ogrzewanie w chlorze mieszaniny $\text{Ir} + \text{NaCl}$. Czarna sól Na_2IrCl_6 jest dobrze rozpuszczalna w wodzie; tak zwany kwas chloroirydowy jest solą oksoniową, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Substancje te są używane do otrzymywania innych związków irydu. Ciemny czerwono-brunatny jon $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ ulega szybkiej i ilościowej redukcji w stężonym roztworze OH^- , tworząc żółtozielony $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$



Znane są nieliczne związki rod(II) (d^7); głównie są to diamagnetyczne dwurdzeniowe karboksylany o strukturze mostkowej. Końcowe położenia mogą być zajęte przez cząsteczki rozpuszczalnika; kompleksy z donorami tlenowymi są zielone lub niebieskie, lecz z π -akceptorami, np. PPh_3 , są pomarańczowo-czerwone.

Kompleksy rod(I) i irydu(I) (d^8) są związkami o geometrii kwadratowej lub związkami pięciokoordynacyjnymi; są diamagnetyczne i zawierają ligandy π -akceptorowe. Kompleksy Rh^{III} są znacznie mniej trwałe. Hydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)rod(I) jest żółtą substancją krystaliczną o strukturze bipiramidy z ekwatorialnymi grupami fosfinowymi; jest stosowany głównie jako katalizator reakcji hydroformylowania alkenów. Chlorotris(trifenylfosfina)rod(I), $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, czerwono-fioletowa substancja krystaliczna, powstaje w wyniku redukcji etanolowych roztworów $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ za pomocą nadmiaru PPh_3 . Jest stosowany jako katalizator reakcji uwodorniania alkenów i innych związków nienasyconych.

Pallad i platyna

Chlorek palladu, PdCl_2 , otrzymuje się przez chlorowanie metalicznego palladu. Powyżej temp. 550°C powstaje nietrwała odmiana α , natomiast poniżej 550°C odmiana β .

Istnieją również odmiany α i β chlorku platyny, PtCl_2 . Chlorek platyny(IV), PtCl_4 , otrzymuje się jako czerwono-brunatne kryształy przez ogrzewanie kwasu chloroplatynowego, H_2PtCl_6 , w chlorze. Związek ten rozpuszcza się w wodzie i kwasie solnym. Analogiczny chlorek Pd^{IV} nie istnieje.

Związki palladu(II) i platyny(II), d^8

Jon palladu(II), Pd^{2+} , występuje w PdF_2 i jest paramagnetyczny. Akwajon, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ma jednak sparowane spiny, wszystkie kompleksy Pd i Pt są diamagnetyczne. Brunatne, rozpuszczające się w powietrzu sole, typu $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$, można otrzymać, rozpuszczając pallad w HNO_3 lub PdO w HClO_4 . Pallad(II) i platyna(II) tworzą kompleksy kwadratowe lub pięciokoordynacyjne o wzorach ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , *cis*- i *trans*- ML_2X_2 , MX_4^- oraz ML_3X_2 , gdzie L oznacza obojętny ligand, a X - jednowartościowy jon. Kompleksy palladu są mniej trwałe termodynamicznie i kinetycznie niż odpowiadające im kompleksy Pt^{II} . Pod innymi względami kompleksy Pd^{II} i Pt^{II} są podobne. Dzięki swej bierności kinetycznej kompleksy Pt^{II} (a także Pt^{IV}) odegrały bardzo ważną rolę w rozwoju chemii koordynacyjnej. Pallad(II) i platyna(II) wykazują powinowactwo do ligandów NH_3 , halogenów, CN^- , trzeciorzędowych fosfin i siarczków R_2S , natomiast słabsze powinowactwo do ligandów tlenowych i F^- . Sole chloroanionów, $[\text{MCl}_4]^{2-}$, są często wykorzystywane jako źródło innych związków. Żółtawy jon $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ powstaje w wyniku rozpuszczenia PdCl_2 w HCl ; czerwony jon $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ otrzymuje się przez redukcję $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ kwasem szczawiowym.

Kompleksy pięciokoordynacyjne odgrywają rolę w procesach podstawiania i izomeryzacji kwadratowych kompleksów Pd^{II} i Pt^{II} przebiegających według mechanizmu asocjacyjnego.

Związki palladu(IV) i platyny(IV), d^6

Istnieje niewiele kompleksów Pd^{IV} ; kompleks azotanowy(V) powstaje w wyniku rozpuszczenia palladu w stężonym HNO_3 . Platyna(IV) tworzy jednak wiele trwałych termicznie i biernych kinetycznie kompleksów oktaedrycznych, od kationowych, takich jak $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, do anionowych, np. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Najważniejsze są heksachloroplatyniany sodu i potasu, stanowiące substancje wyjściowe do syntezy innych związków. Kwas chloroplatynowy, H_2PtCl_6 , powstaje w postaci pomarańczowych kryształów po odparowaniu roztworu platyny w wodzie królewskiej lub w HCl nasyconym chlorem.

Związki palladu(0) i platyny(0), d^{10}

Wszystkie te kompleksy zawierają ligandy π -akceptorowe, głównie trzeciorzędowe fosfiny. Kompleks $M(PPh_3)_4$ otrzymuje się w wyniku redukcji K_2PdCl_4 lub K_2PtCl_4 przez N_2H_4 w etanolu zawierającym PPh_3 . Kompleksy te łatwo ulegają reakcjom addycji oksydacyjnej, w których następuje uwolnienie dwóch cząsteczek PPh_3 .

Srebro i złoto

Mimo analogicznych struktur elektronowych (jeden elektron s poza wypełnioną podpowłoką d) i wysokich potencjałów jonizacji Ag, Au i Cu wykazują tylko niewiele cech wspólnych. Są one następujące:

1. Metale te mają taką samą sieć krystaliczną regularną płasko centrowaną.
2. Cu_2O i Ag_2O mają taką samą strukturę przestrzennie centrowaną, w której atom metalu ma dwóch bliskich sąsiadów O, a każdy atom O jest tetraedrycznie otoczony przez cztery atomy metalu.
3. Chociaż stałe trwałości halogenokompleksów wielu metali maleją w kolejności: $F > Cl > Br > I$, miedź(I) i srebro(I) należą do grupy jonów metali szlachetniejszych, dla których kolejność ta jest odwrotna.
4. Cu^I i Ag^I (w a mniejszym stopniu Au^I) tworzą podobne typy kompleksów, np. $[MCl_2]^-$, $[Et_3AsMI_4]$ i K_2MCl_3 .
5. Pewne kompleksy Cu^{II} i Ag^{II} są izomorficzne, a Ag^{III} , Au^{III} i Cu^{III} tworzą podobne kompleksy.

Jedynym trwałym kationem, oprócz jonów kompleksowych, jest Ag^+ . Jon Au^+ jest bardzo nietrwały i ulega dysproporcjonowaniu:



Złoto(III) jest z reguły skompleksowane we wszystkich roztworach, zwykle jako cząsteczka anionowa, np. $[AuCl_3OH]^-$. Inne stopnie utlenienia, Ag^{II} , Ag^{III} i Au^I , są nieodporne na działanie wody albo występują tylko w związkach nierozpuszczalnych lub kompleksach.

Srebro i złoto występują w przyrodzie w stanie rodzimym, w postaci siarczków i arsenków, a także jako $AgCl$. Srebro otrzymuje się jako produkt uboczny podczas przeróbki innych rud, np. rud ołowiu, platynowców, a zwłaszcza miedzi. Złoto i srebro ekstrahuje się przez działanie roztworami cyjanków w obecności powietrza, w wyniku czego powstają cyjanokompleksy $[M(CN)_2]^-$. Z kompleksów tych wydziela się metale przez dodanie cynku, a następnie poddaje je rafinacji elektrolitycznej.

Srebro jest metalem białym, błyszczącym i ciągliwym (temp. topn. 961°C), stanowiącym najlepszy znany przewodnik elektryczności i ciepła. Jest mniej reaktywne niż miedź, łatwiej jednak reaguje z siarką i siarkowodorem, które powodują szybkie czernienie powierzchni srebra. Srebro rozтворя się w kwasach utleniających i w roztworach cyjanków w obecności tlenu lub nadtlenu wodoru.

Złoto jest metalem miękkim i żółtym (temp. topn. 1063°C), oznaczającym się większą ciągliwością i kowalnością niż jakikolwiek inny metal. Jest niereaktywne, nie ulega działaniu tlenu i siarki, reaguje jednak łatwo z fluorowcami lub z roztworami zawierającymi, lub wydzielającymi chlor, takimi jak woda królewska. Rozpuszcza się w roztworach cyjanków w obecności powietrza lub nadtlenu wodoru z utworzeniem $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Zarówno srebro, jak i złoto, tworzą wiele użytecznych stopów.

Związki srebra(I), d^{10}

Jon srebra(I), Ag^+ , jest niewątpliwie solwatowany w roztworze wodnym, lecz akwajon nie występuje w solach, bowiem praktycznie wszystkie są bezwodne. AgNO_3 , AgClO_3 i AgClO_4 są rozpuszczalne w wodzie, natomiast Ag_2SO_4 i AgO_2CCH_3 są trudno rozpuszczalne. Sole oksoanionów są jonowe. Chociaż halogenki AgCl i AgBr mają strukturę NaCl , wydaje się, że oddziaływania $\text{Ag}^+\cdots\text{X}$ mają w znacznym stopniu charakter kowalencyjny. W wyniku dodania NaOH do roztworów Ag^+ powstaje ciemnobrunatny tlenek, który trudno jest uwolnić od jonów alkalicznych. Jest zasadowy, a jego wodne zawiesiny są alkaliczne. Roztwory te pochłaniają CO_2 z powietrza, tworząc Ag_2CO_3 . Tlenek srebra rozkłada się powyżej ok. 160°C i jest redukowany do metalu przez wodór. Reakcja rozpuszczalnych w wodzie halogenków z zawiesiną chlorku srebra jest dogodną metodą otrzymywania wodorotlenków, gdyż halogenki srebra są nierozpuszczalne.

W wyniku działania siarkowodoru na roztwory Ag^+ powstaje czarny siarczek srebra Ag_2S . Na przedmiotach srebrnych powstaje często powłoka Ag_2S ; ulega on łatwej redukcji, stykając się z glinem w rozcieńczonym roztworze Na_2CO_3 . Fluorek srebra wykazuje unikalną, dla soli tego metalu, zdolność tworzenia hydratów, np. $\text{AgF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Inne halogenki są wytrącane w wyniku dodania X^- do roztworów Ag^+ ; intensywność ich barwy i nierozpuszczalność w wodzie zwiększa się w kolejności: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Chlorek srebra można otrzymać w postaci dość wytrzymałych blaszek, przepuszczających znaczną część promieniowania podczerwonego i stosowanych w fotometrii. Chlorek i bromek srebra są światłoczułe i były przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich znaczenie w fotografii.

Z ligandami jednokleszczowymi srebro tworzy kompleksowe jony, AgL^+ , AgL_2^+ , AgL_3^+ i Ag_4^{+} . Największe znaczenie ma liniowy jon AgL_2^+ . Ligandy chelatujące nie mogą tworzyć prostych jonów, tworzą kompleksy wielordzeniowe. Najpospolitsze są kompleksy typu $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$, powstające w wyniku rozpuszczenia chlorku srebra w wodzie amoniakalnej oraz $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ i $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$. Halogenki srebra rozpuszczają się także w roztworach zawierających nadmiar jonów halogenkowych i jonów Ag^+ .

Związki srebra(II), d^9 , i srebra(III), d^8

Fluorek srebra(II) jest brunatną substancją, powstającą w wyniku ogrzewania srebra we fluorze; jest to użyteczny środek fluorujący. Produktem ogrzewania Ag_2O w roztworze alkalicznym jest czarny tlenek $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. Zarówno Ag^{II} , jak i Ag^{III} występują w kompleksach z odpowiednimi ligandami; zwykle stosowana metoda ich otrzymywania polega na utlenianiu Ag^+ w obecności ligandu. Przez utlenienie za pomocą $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ w obecności pirydyny otrzymuje się czerwony jon $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$, natomiast w alkalicznym roztworze jodanu(V) powstaje jon $[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$.

Związki złota

Tlenek złota, Au_2O , ulega rozkładowi na złoto i tlen w temp. 150°C . W wyniku chlorowania złota w temp. 200°C powstaje chlorek złota(III), Au_2Cl_6 , w postaci czerwonych kryształów; produktem jego ogrzewania do temp. 160°C jest chlorek złota(I), AuCl .

Jon dicyjanozłocianowy, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, powstaje łatwo w wyniku rozpuszczenia złota w roztworach cyjanku w obecności powietrza lub H_2O_2 . Produktami reakcji Au_2Cl_6 z trzeciorzędowymi fosfinami w eterze są kompleksy złota(I), R_3PAuCl ; jon chlorkowy można zastąpić jodkiem lub rodankiem. W wyniku redukcji tych kompleksów przez NaBH_4 powstają klasterowe związki złota o składzie $\text{Au}_{11}\text{X}_3(\text{PR}_3)_7$.

Alkilosiarczki złota, $[\text{Au}(\text{SR})]_n$, i podobne związki otrzymywane z siarkowanych terpenów, są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i stanowią prawdopodobnie także związki klasterowe. Są stosowane do dekorowania artykułów ceramicznych i szklanych, na których po wypaleniu pozostaje warstewka złota.

Złoto(III), d^8 , jest izoelektronowe z Pt^{II} , jego kompleksy są więc kwadratowe. W wyniku rozpuszczania Au w wodzie królewskiej, lub Au_2Cl_6 w HCl , powstaje roztwór, po którego odparowaniu pozostają żółte kryształy $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Jon tetrachlorozłocianowy(III) bardzo łatwo hydrolizuje do $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. Z rozcieńczonych roztworów HCl można skutecznie wyekstrahować Au^{III} do octanu etylu lub eteru etylowego.

Pierwiastki bloku *f*

Skand, itr, lantan i lantanowce

Pierwiastki grupy 3, skand, itr, lantan są właściwie pierwiastkami bloku *d*. Natomiast pojęcie lantanowce stosuje się do 14 pierwiastków następujących po lantanie, w których do konfiguracji lantanu są stopniowo dodawane elektrony 4*f*. Często jednak do lantanowców zalicza się również sam lantan; istotnie pierwiastek ten stanowi prototyp następnych 14 pierwiastków. Stopniowe zmniejszanie się promieni atomów i jonów tych pierwiastków, zwane kontrakcją lantanowców, wynika z faktu zapewnienia wewnętrznej podpowłoki 4*f* elektronami. Wszystkie lantanowce są wybitnie elektrododatnie, a potencjał M^{3+}/M zmienia się od $-2,25$ V (Lu) do $-2,52$ V (La). Chemia lantanowców jest głównie chemią jonów M^{3+} .

Itr, który znajduje się nad lantanem w grupie 3, tworzy podobne jony trójododatnie ze zrębem atomowym gazu szlachetnego. Ze względu na kontrakcję lantanowców promień Y^{3+} jest zbliżony do promieni Tb^{3+} i Dy^{3+} . W związku z tym itr występuje w minerałach lantanowców. Omówimy tutaj również lżejszy pierwiastek grupy 3, skand, chociaż ma mniejszy promień jonowy, a jego właściwości chemiczne są pośrednie między właściwościami glinu a właściwościami itru i lantanowców.

Wybrane właściwości skandu, itru i lantanowców

Z	Pierwiastek	Symbol	konfiguracja	Stopień utlenienia	Promień M^{3+} [Å]	Barwa M^{3+}
21	Skand	Sc	[Ar]3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²	3	0,68	bezbarwny
39	Itr	Y	[Kr]4 <i>d</i> ¹ 5 <i>s</i> ²	3	0,88	bezbarwny
57	Lantan	La	[Xe]5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	3	1,06	bezbarwny
58	Cer	Ce	[Xe]4 <i>f</i> ¹ 5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	3, 4	1,03	bezbarwny
59	Prazeodym	Pr	[Xe]4 <i>f</i> ³ 6 <i>s</i> ²	3, 4	1,01	zielony
60	Neodym	Nd	[Xe]4 <i>f</i> ⁴ 6 <i>s</i> ²	3	0,99	liliowy
61	Promet	Pm	[Xe]4 <i>f</i> ⁵ 6 <i>s</i> ²	3	0,98	różowy
62	Samar	Sm	[Xe]4 <i>f</i> ⁶ 6 <i>s</i> ²	2, 3	0,96	żółty
63	Europ	Eu	[Xe]4 <i>f</i> ⁷ 6 <i>s</i> ²	2, 3	0,95	bladoróżowy
64	Gadolin	Gd	[Xe]4 <i>f</i> ⁷ 5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	3	0,94	bezbarwny
65	Terb	Tb	[Xe]4 <i>f</i> ⁹ 6 <i>s</i> ²	3, 4	0,92	bladoróżowy
66	Dysproz	Dy	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ²	3	0,91	żółty
67	Holm	Ho	[Xe]4 <i>f</i> ¹¹ 6 <i>s</i> ²	3	0,89	żółty
68	Erb	Er	[Xe]4 <i>f</i> ¹² 6 <i>s</i> ²	3	0,88	liliowy
69	Tul	Tm	[Xe]4 <i>f</i> ¹³ 6 <i>s</i> ²	3	0,87	zielony
70	Iterb	Yb	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>s</i> ²	2, 3	0,86	bezbarwny
71	Lutet	Lu	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	3	0,85	bezbarwny

Niektóre lantanowce tworzą jony dwu– lub czterododatnie. Jony dwudodatnie ulegają łatwo utlenieniu, a jony czterododatnie ulegają łatwo redukcji do jonu trójododatniego. Występowanie tych stopni utlenienia można w sposób uproszczony wytłumaczyć szczególną

trwałością pustych, zapełnionych w połowie lub całkowicie podpowłok f . Podobne zjawisko występuje w przypadku entalpii pierwiastków przejściowych czwartego okresu, a zapełnienie w połowie podpowłoki $3d$ tłumaczy trwałość manganu(II). W przypadku lantanowców stopniowi utlenienia +4 ceru odpowiadają jony Ce^{4+} i pusta podpowłoka $4f$. Podobnie jon Yb^{2+} ma konfigurację f^{14} , czyli zapełnioną podpowłokę $4f$. Wypełniona w połowie konfiguracja f^7 w przypadku Gd^{3+} występuje także w jonach Eu^{2+} i Tb^{4+} . Odgrywają tu rolę również inne czynniki, o czym świadczy stabilizacja wielu jonów dwudodatnich w sieciach CaF_2 oraz istnienie fluorkowych kompleksów Pr^{4+} i Nd^{4+} .

Jony lantanowców, które zawierają niesparowane elektrony, są barwne i paramagnetyczne. Podstawowa różnica między lantanowcami a pierwiastkami bloku d polega na tym, że elektrony $4f$ są elektronami wewnętrznymi i są bardzo skutecznie osłaniane od działania sił zewnętrznych przez wyżej położone podpowłoki $5s^2$ i $5p^6$. Wpływ pola ligandów jest więc bardzo słaby. Ze względu na to przejściom elektronowym między orbitalami f odpowiadają bardzo wąskie pasma absorpcyjne, zupełnie odmienne od szerokich pasm odpowiadających przejściom $d-d$, a właściwości magnetyczne jonów w niewielkim stopniu zależą od ich otoczenia chemicznego.

Dla jonów M^{3+} charakterystyczne jest częste występowanie liczb koordynacyjnych większych niż 6. Znanych jest bardzo niewiele kompleksów sześciokoordynacyjnych, istotne znaczenie mają natomiast liczby koordynacyjne 7, 8 i 9. W kompleksie $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ jon Ce^{4+} jest otoczony przez 12 atomów tlenu chelatowych grup NO_3 . Wynikiem zmniejszania się promieni jonowych od La do Lu jest możliwość występowania różnych struktur krystalicznych i liczb koordynacyjnych dla różnych części grupy lantanowców. Na przykład w trójkłorkach lantanowców od La do Gd atomy metalu są dziewięciokoordynacyjne, natomiast chlorki lantanowców od Th do Lu mają strukturę typu $AlCl_3$, w której metal jest skoordynowany oktaedrycznie. Podobne różnice w liczbach koordynacyjnych dotyczą jonów w roztworze.

Występowanie i otrzymywanie

Skand jest pierwiastkiem równie rozpowszechnionym w przyrodzie jak arsen i dwukrotnie bardziej rozpowszechnionym niż bor. Nie jest jednak łatwo dostępny ze względu na brak bogatych rud, a także na trudność jego wydzielenia. Skand można oddzielić od itru i lantanowców, które mogą występować w minerałach skandu, stosując kationity i kwas szczawiowy jako eluent.

Lantanowce, łącznie z lantanem i itrem, były znane początkowo jako „ziemie rzadkie”, występują bowiem w przyrodzie w postaci mieszanin związków (chodzi o węglany, tlenki, fosforany i krzemiany określane dawniej wspólnym słowem „ziemie”). Nie są to jednak pierwiastki faktycznie rzadkie, gdyż ich zawartość w skorupie ziemskiej jest stosunkowo duża. Nawet najrzadszy z nich, tul, jest równie rozpowszechniony jak bizmut i bardziej rozpowszechniony niż arsen, kadm, rtęć lub selen. Najważniejszym źródłem lantanowców jest monacyt, ciężki, ciemny piasek o zmiennym składzie. Głównym składnikiem monacytu są ortofosforany lantanowców, może on zawierać jednak także do 30% toru. 90% zawartości lantanowców wydzielonych z minerałów stanowią zwykle La, Ce, Pr i Nd, reszta to itr i pierwiastki cięższe. Minerały zawierające lantanowce na +3 stopniu utlenienia są zwykle ubogie w europ, który ze względu na tendencję do tworzenia związków na drugim stopniu utlenienia, gromadzi się często w minerałach wapniowców.

Promet występuje tylko w ilościach śladowych w rudach uranu, jako element samorzutnego rozpadu ^{238}U . Miligramowe ilości różowych soli $^{147}\text{Pm}^{3+}$ można wyodrębnić metodami wymiany jonowej z produktów rozszczepienia w wypalonym paliwie reaktorów jądrowych. Lantanowce oddziela się od większości innych pierwiastków przez wytrącenie szczawianów lub fluorków z roztworu w HNO_3 . Do rozdzielania lantanowców stosuje się wymianę jonową na kationitach. W pierwszej kolejności zostają zwykle oddzielone cer i europ. Cer utlenia się do Ce^{4+} , a następnie wytrąca z HNO_3 ($6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) jako jodan(V) Ce^{4+} lub wydziela przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem. Europ redukuje się do Eu^{2+} i usuwa przez wytrącenie w postaci EuSO_4 . Zdolność jonu do ulegania wymianie zależy głównie od jego promienia hydratacji. Podobnie jak w przypadku litowców, jon najmniejszy krystalograficznie (Lu) ma największy promień hydratacji, natomiast La ma najmniejszy promień hydratacji. Lantan jest więc adsorbowany najsilniej, a lutet najslabiej, kationy lantanowców są zatem wymywane w kolejności $\text{Lu} \rightarrow \text{La}$. Tendencję tę można wzmocnić, stosując substancje kompleksujące przy odpowiednim pH; jon o najmniejszym promieniu tworzy najtrwalsze kompleksy, co zwiększa preferencję do fazy wodnej. Typowe ligandy kompleksujące to kwas α -hydroksyizomasłowy, EDTA i inne kwasy hydroksykarboksylowe i aminokarboksylowe. Z eluatów odzyskuje się jony M^{3+} przez zakwaszenie rozcieńczonym HNO_3 i dodanie jonów szczawianowych, które wytrącają szczawiany lantanowców praktycznie ilościowo. Przez wyprażenie szczawianów otrzymuje się tlenki.

Cer(IV) (a także Zr^{IV} , Th^{IV} i Pu^{IV}) można łatwo wyekstrahować z roztworów w HNO_3 fosforanem tributylowym rozpuszczonym w eterze naftowym (mieszanina węglowodorów

zawierająca głównie heksan i pentan) lub innym obojętnym rozpuszczalniku i oddzielić od jonów lantanowców(III). W odpowiednich warunkach można również wyekstrahować azotany(V) lantanowców(III) za pomocą różnych estrów fosforanowych lub kwasów. Możliwość wyekstrahowania lantanowca w danych warunkach zwiększa się ze wzrostem liczby atomowej; jest ona większa w mocnym kwasie i przy dużych stężeniach NO_3^- .

Lżejsze lantanowce (od La do Gd) otrzymuje się przez redukcję trójdychlorków wapniem w temp. 1000°C lub wyższej. W przypadku Tb, Dy, Ho, Er, Tm, a także Y, stosuje się fluorki, gdyż chlorki są zbyt lotne. Promet otrzymuje się przez redukcję PmF_3 litem. Trójdychlorki Eu, Sm i Yb redukuje się wapniem tylko do dwuchlorków. W wyniku redukcji w wysokiej temperaturze tlenków na +3 stopniu utlenienia otrzymuje się metale.

Lantanowce są metalami srebrzystobiałymi, wybitnie elektrododatnimi. Reagują z wodą, powoli na zimno, szybko po ogrzaniu, wydzielając wodór. Matowieją w powietrzu i spalają się łatwo, tworząc tlenki M_2O_3 ; cer stanowi wyjątek, tworzy bowiem CeO_2 . Kamienie do zapalniczek stanowią stopy metali zawierające głównie cer. Itr jest odporny na działanie powietrza do temp. 1000°C dzięki wytwarzaniu ochronnej warstewki tlenkowej. Lantanowce reagują z H_2 , C, N_2 , Si, P, S, fluorowcami i innymi niemetalami w podwyższonych temperaturach.

Związki na +3 stopniu utlenienia

Tlenek Sc_2O_3 jest mniej zasadowy niż inne tlenki, bardzo przypomina Al_2O_3 ; jest podobnie amfoteryczny i rozpuszcza się w NaOH, tworząc jon $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$. Tlenki pozostałych pierwiastków przypominają CaO; wiążą CO_2 i H_2O z powietrza, tworząc odpowiednio węglany i wodorotlenki. Wodorotlenki, $\text{M}(\text{OH})_3$, są związkami, których zasadowość maleje ze wzrostem liczby atomowej, czego można oczekiwać ze względu na zmniejszanie się promienia jonowego. Pod działaniem zasad wytrącają się z roztworów wodnych jako galaretowate masy. Nie są amfoteryczne.

Halogenki – skand wykazuje i w tym przypadku właściwości odrębne. Jego fluorek przypomina AlF_3 , rozpuszcza się bowiem w nadmiarze HF, tworząc jon $[\text{ScF}_6]^{3-}$; Na_3ScF_6 jest podobny do kriolitu. ScCl_3 nie jest jednak katalizatorem w reakcji Friedla-Craftsa jak AlCl_3 i nie zachowuje się jak kwas Lewisa. Znaczenie fluorków lantanowców wiąże się z ich nierozpuszczalnością. W wyniku dodania HF lub jonów F^- wytrącają się fluorki MF_3 nawet z roztworów HNO_3 o stężeniu $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i jest to charakterystyczna próba na jony lantanowców. Fluorki cięższych lantanowców są nieznacznie rozpuszczalne w nadmiarze HF w wyniku tworzenia kompleksów. Można ponownie rozpuścić fluorki w HNO_3 ($3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

nasyconym H_3BO_3 , który usuwa F^- w postaci BF_4^- . Chlorki są rozpuszczalne w wodzie, z której krystalizują jako hydraty.

Skand tworzy heksaakwajon $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, który łatwo ulega hydrolizie. W przypadku lantanowców i itru akwajony, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$, mają liczby koordynacyjne większe niż 6, jak w $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Jony te ulegają w wodzie hydrolizie:



Tendencja do hydrolizowania wzrasta od La do Lu, co jest zgodne ze zmniejszaniem się promieni jonowych. Itr tworzy głównie $\text{Y}(\text{OH})_2$.

W roztworach wodnych powstają dość słabe kompleksy fluorkowe, $\text{MF}_{2+}^{2+}(\text{aq})$. Nie powstają kompleksowe aniony, co odróżnia lantanowce(III) jako grupę od aktynowców(III), które tworzą kompleksy anionowe w stężonych roztworach HCl . Najtrwalsze i najpospolitsze są kompleksy z tlenowymi ligandami chelatowymi. Kompleksy te mają zwykle liczbę koordynacyjną większą niż 6.

Związki na +4 stopniu utlenienia

Cer to jedyny lantanowiec(IV), który występuje w roztworze wodnym i substancjach stałych. Dwutlenek ceru, CeO_2 , otrzymuje się przez ogrzewanie $\text{Ce}(\text{OH})_3$ lub oksosoli ceru w powietrzu. Jest niereaktywny i rozpuszcza się w kwasach tylko w obecności reduktorów, tworząc roztwory Ce^{3+} . Uwodniony tlenek ceru(IV), $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, jest żółtym, galaretowatym osadem, otrzymywanym przez działanie OH^- na roztwory Ce^{4+} ; rozpuszcza się w kwasach. Jony ceru(IV) w roztworze otrzymuje się w wyniku utlenienia Ce^{3+} w roztworze HNO_3 albo H_2SO_4 . Pod względem chemicznym jon ten przypomina Zr^{4+} i czterododatnie jony aktynowców. Ce^{4+} tworzy fosforany nierozpuszczalne w HNO_3 i jodany(V) nierozpuszczalne w stężonym HNO_3 , a także nierozpuszczalny szczawian. Wytrącanie fosforanów i jodanów(V) można wykorzystać do oddzielania Ce^{4+} od trójwartościowych lantanowców. Żółtopomarańczowy uwodniony jon, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$, jest dość mocnym kwasem, łatwo hydrolizuje i prawdopodobnie istnieje tylko w stężonym roztworze HClO_4 .

Prazeodym(IV) i cer(IV) występują tylko w tlenkach i fluorkach.

Związki na +2 stopniu utlenienia

Stopień utlenienia +2 występuje w roztworach i stałych związkach Sm, Eu i Yb. Mniej pewne jest istnienie Tm^{2+} i Nd^{2+} , lecz możliwe jest wytworzenie i stabilizacja dwudodatnich jonów wszystkich lantanowców w sieciach CaF_2 lub BaF_2 przez redukcję np. MF_3 w CaF_2 wapniem. Jon europu(II) można otrzymać przez redukcję wodnych roztworów Eu^{3+} cynkiem

lub magnezem. Inne jony wymagają użycia amalgamatu sodowego. Wszystkie trzy wymienione jony można otrzymać przez elektrolityczną redukcję w roztworze wodnym lub stopionych halogenkach. Jony Sm^{2+} i Yb^{2+} są bardzo szybko utleniane przez wodę, natomiast Eu^{2+} jest utleniany przez powietrze.

Aktynowce

Pierwiastki następujące bezpośrednio po aktynie, który przypomina lantan i występuje tylko na +3 stopniu utlenienia, nie są zbyt podobne do aktynu. Tor, protaktyn oraz, w mniejszym stopniu, uran wykazują właściwości pierwiastków swych pionowych grup, w których sąsiadują z hafnem, tantalem i wolframed. Poczynając jednak od ameryku, występuje wyraźne podobieństwo do lantanowców. Fakt ten, a także występowanie stopnia utlenienia +3 dla wszystkich pierwiastków, uzasadnia stosowanie nazwy aktynowce. Widma atomowe tych ciężkich pierwiastków są bardzo złożone i trudno jest powiązać poziomy energii z liczbami kwantowymi i konfiguracjami elektronowymi. Energie poziomów $5f$, $6d$, $7s$ i $7p$ są porównywalne, a energie odpowiadające przejściu elektronu z jednego poziomu na drugi są rzędu energii wiązania chemicznego. Struktura elektronowa jonu na danym stopniu utlenienia może być różna w różnych związkach, w roztworze natomiast może być zależna od rodzaju ligandów. Często niemożliwe jest więc ustalenie, które orbitale zostały wykorzystane w wiązaniu i rozstrzygnięcie, czy wiązanie jest kowalencyjne, czy jonowe. Orbitale $5f$ mogą uczestniczyć w wiązaniach w znacznie większym stopniu niż orbitale $4f$. Przejawem tej możliwości udziału w wiązaniach kowalencyjnych jest tworzenie związków metaloorganicznych, podobnych do tworzonych przez pierwiastki bloku d . Promienie jonowe aktynowców również, jak w przypadku lantanowców, wykazują kontrakcję.

Wszystkie pierwiastki są promieniotwórcze. Występowanie uranu i toru na Ziemi jest uwarunkowane okresami półtrwania ^{235}U , ^{238}U i ^{232}Th , które są tak długie, że pierwiastki te mogły przetrwać do chwili obecnej. Wymienione izotopy powstają w szeregach promieniotwórczych i występują w minerałach uranu i toru. Okresy półtrwania nawet najtrwalszych izotopów pierwiastków następujących po uranie są tak krótkie, że dowolne powstające ich ilości znikają bardzo szybko. Neptun i pluton, którym podobnie jak uranowi, nadano nazwy planet, zostały otrzymane w 1940 r. przez bombardowanie uranu cząstkami z cyklotronu w Berkeley. Obydwa te pierwiastki otrzymuje się obecnie z wypalonych uranowych elementów paliwowych reaktorów jądrowych. W praktyce odzyskuje się tylko pluton, gdyż izotop ^{239}Pu jest materiałem rozszczepialnym, podobnie jak ^{235}U , i może być wykorzystany jako paliwo lub w bombach jądrowych. Pewne ilości ^{237}Np wykorzystuje się do

otrzymywania ^{238}Pu (86,4 lat), stosowanego jako źródło energii w satelitach. Izotopy pierwiastków następujących po plutonie powstają w wyniku stopniowego pochłaniania neutronów przez pluton w reaktorach jądrowych. Możliwe jest otrzymanie wielu kilogramów izotopów ^{237}Np i ^{239}Pu , setek gramów Am i Cm, miligramów Bk, Cf i Es, i ilości Fm rzędu 10^{-6} g. Izotopy pierwiastków następujących po fermie są krótkożyjące i dostępne dotychczas tylko w ilościach śladowych. Wszystkie aktynowce są bardzo reaktywne chemicznie. Intensywne promieniowanie pierwiastków i krótkie okresy półtrwania mogą wywoływać szybki rozkład związków. Aktyn i kiur świecą w ciemności.

Główne właściwości chemiczne aktynowców, stanowiących elektrododatnie metale, są następujące:

1. Aktyn występuje wyłącznie na +3 stopniu utlenienia i bardzo przypomina lantanowce.
2. Tor i protaktyn wykazują niewielkie podobieństwo do pozostałych aktynowców. Należy je raczej traktować jako najcięższe pierwiastki grup odpowiednio Ti, Zr, Hf i V, Nb, Ta.
3. Uran, neptun, pluton i ameryk są do siebie podobne, różniąc się głównie względnymi trwałościami różnych stopni utlenienia (III, IV, V i VI).
4. Kiur jest zbliżony do lantanowców i stanowi odpowiednik gadolinu, ma bowiem w połowie zapełnioną podpowłokę 5f, różni się jednak od gadolinu tworzeniem związków na +4 stopniu utlenienia. Opierając się na analogii do lantanowców, można przewidywać dla poprzedniego pierwiastka, ameryku stopień utlenienia +2 (analogicznie do Eu), a dla następnego pierwiastka, berkelu - stopień utlenienia +4 (analogicznie do Tb). Jest tak istotnie.
5. Kiur i lorens przypominają lantanowce. Lorens, podobnie jak lutet ma zapełnioną podpowłokę f, pierwiastek 104 powinien więc właściwościami przypominać (i, o ile wiadomo, przypomina) hafn. Poczynając od liczby atomowej 104, pierwiastki powinny być analogami Hf, Ta, W itd., pierwiastek 112 powinien przypominać Hg.
6. Charakterystyczną cechą związków i kompleksów aktynowców jest, podobnie jak w przypadku lantanowców, występowanie dużych liczb koordynacyjnych dochodzących do 12, jak w $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Struktury geometryczne substancji stałych są szczególnie skomplikowane.
7. Bardzo skomplikowana jest chemia wodnych roztworów różnych kationów U, Np, Pu i Am. Entalpie swobodne odpowiadające różnym stopniom utlenienia różnią się nieznacznie i dla plutonu stopnie utlenienia III, IV, V i VI mogą faktycznie współistnieć.

Chemię komplikują reakcje hydrolizy, polimeryzacji, kompleksowania i dysproporcjonowania. W przypadku większości substancji promieniotwórczych reakcje chemiczne są inicjowane przez intensywne promieniowanie.

Metale otrzymuje się w wyniku redukcji bezwodnych fluorków, chlorków lub tlenków za pomocą Li, Mg lub Ca w temp. 1100-1400°C. Są srebrzystobiałe, reaktywne i matowieją w powietrzu; w stanie silnie rozdrobnionym są piroforyczne. Roztwarzają się w pospolitych kwasach, najlepiej w HNO_3 i HCl . Uran pokrywa się czarną warstewką tlenku. Wzbogacony w izotop ^{235}U może, po przekroczeniu pewnej masy krytycznej, zainicjować eksplozję jądrową; podobnie zachowuje się pluton. Metale uran, neptun i pluton są do siebie podobne, należą do metali o największej gęstości. Ameryk i kiur to metale znacznie lżejsze i o wyższych temperaturach topnienia niż U, Np i Pu, przypominające lantanowce. Promień metaliczny kalifornu wskazuje, że jest on dwuwartościowy, jak europ i iterb.

Stopień utlenienia +3 jest wspólny dla wszystkich aktynowców z wyjątkiem Th i Pa. Jest to najważniejszy stopień utlenienia dla Ac, Am i wszystkich pierwiastków następujących po Am. Najłatwiej utleniającym się jonem trójodwartościowym jest jon U^{3+} utleniany przez powietrze lub, wolniej, przez wodę. Chemia aktynowców przypomina chemię lantanowców. Na przykład można wytrącić fluorki z rozcieńczonych roztworów HNO_3 . Ponieważ rozmiary jonów pierwiastków dwóch wymienionych szeregów są porównywalne, tworzą one podobne jony kompleksowe, np. cytryniany; zbliżone są także stałe trwałości. Do rozdzielania lantanowców(III) i aktynowców na grupy i na poszczególne pierwiastki stosuje się wymianę jonową.

Tor tworzy związki głównie na +4 stopniu utlenienia. W roztworze występują czterododatnie kationy Pa, U, Np, Pu i Bk, dla Am i Cm jednak w roztworze istnieją tylko kompleksowe fluoroaniony. Wszystkie wymienione pierwiastki tworzą stałe związki na +4 stopniu utlenienia. Stwierdzono, że pierwiastek 104 występuje tylko na czwartym stopniu utlenienia. Kationy czterododatnie w roztworze kwaśnym można wytrącać jako jodany(V), szczawiany, fosforany(V) i fluorki. Dwutlenki MO_2 (od Th do Bk) mają strukturę fluorytu. Czterofluorki aktynowców i lantanowców, MF_4 , są izostrukuralne. Protaktyn tworzy trwałe związki na +5 stopniu utlenienia, czym przypomina tantal. Jedyne proste związki na szóstym stopniu utlenienia to sześćofluorki, MF_6 , uranu, neptunu i plutonu.

Stopnie utlenienia II i VII są rzadkie. Stopień utlenienia II dotyczy tylko Am (analog Eu): którego dwudodatni jon może występować w sieciach CaF_2 , a także Cf, Es, Fm, Md i No, które tworzą dwudodatnie jony w roztworze, podobne chemicznie do jonu Ba^{2+} . Stopień

utlenienia +7 występuje tylko w oksoanionach Np i Pu, powstających w wyniku utlenienia ich alkalicznych roztworów przez O_3 albo ogrzewania PuO_2 i Li_2O w tlenie. Typowe oksoaniony to $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ i $[PuO_6]^{5-}$.

Tor

Tor jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, lecz jego głównym minerałem jest piasek monacytowy, złożony fosforan, zawierający również lantanowce. Piasek ługuje się roztworem NaOH, a nierozpuszczalne wodorotlenki rozpuszcza się w kwasie solnym. Gdy utrzymuje się pH=5,8, tor, uran i ok. 3% lantanowców wytrąca się w postaci wodorotlenków. Tor wydziela się przez ekstrakcję z roztworu HCl ($> 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) fosforanem tributylovym. Najpospolitszym związkiem toru jest azotan(V), $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Jest on rozpuszczalny w wodzie, alkoholach, ketonach i estrach. W roztworze wodnym jon Th^{4+} ulega hydrolizie przy wartości pH wyższej niż ok. 3. Tworzy sole kompleksowe, np. $K_4[Th(ox)_4] \cdot 4H_2O$ i $M^{II}[Th(NO_3)_6]$. W wyniku ogrzewania azotan(V) przekształca się w biały dwutlenek toru ThO_2 .

Protaktyn

Protaktyn można wyodrębnić z pozostałości po wydobyciu uranu z blendy smolistej. Prace z protaktynem są niezwykle trudne; najlepiej jest posługiwać się roztworami fluorków, w których Pa tworzy kompleksy. W większości innych kwaśnych roztworów ulega hydrolizie, tworząc cząstki polimeryczne i koloidy adsorbowane na ścianach naczynia i osadach. Znanych jest tylko niewiele związków protaktynu; są to związki Pa^{IV} , głównie jednak Pa^V ; ogólnie przypominają związki tantalu. Istnieje np. chlorek Pa_2Cl_{10} , tlenek Pa_2O_5 , a także fluoroaniony $[PaF_6]^-$, $[PaF_7]^{2-}$ i $[PaF_8]^{3-}$.

Uran

Do chwili odkrycia rozszczepienia jądra przez Lise Meitner, Otto Hahna i Fritza Strassmana w 1939 r. uran był stosowany tylko do barwienia szkła i ceramiki, a głównym celem przeróbki jego rud było otrzymywanie radu do celów medycznych. Izotop ^{235}U (stanowiący 0,7% naturalnego uranu) jest najważniejszym paliwem jądrowym; chociaż można stosować uran naturalny w reaktorach jądrowych z D_2O jako moderatorem, w większości reaktorów, i w pociskach jądrowych, używany jest uran wzbogacony. Do otrzymywania ^{235}U wykorzystuje się dyfuzję gazową UF_6 . Uran jest bardziej rozpowszechniony w przyrodzie niż Ag, Hg, Cd lub Bi. Istnieje niewiele nadających się do

eksploatacji rud uranu; najważniejsza z nich to uraninit (blendy smoliste), tlenek o przybliżonym składzie UO_2 . Uran wydziela się z roztworów w kwasie azotowym(V) przez:

1) ekstrakcję azotanu(V) uranylu eterem etylowym lub ketonem izobutylo-
metylowym; dodaje się taką sól, jak azotan(V) amonu, wapnia lub glinu, jako środek
zwiększający współczynnik ekstrakcji do wartości zadowalających technicznie; w przypadku
użycia fosforanu tributylowego nie jest potrzebny środek wysalający;

2) wydzielenie z rozpuszczalnika organicznego przez przemycie rozcieńczonym
 HNO_3 ,

3) odzyskanie uranu jako U_3O_8 lub UO_3 przez wytrącenie amoniakiem.

Główne tlenki uranu to pomarańczowożółty UO_3 , czarny U_3O_8 i brunatny UO_2 .
Trójtlenek uranu, UO_3 , otrzymuje się przez ogrzewanie uwodnionego tlenku, zwykle
 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, otrzymanego przez dodanie NH_4OH do roztworu $[\text{UO}_2]^{2+}$. U_3O_8 otrzymuje
się przez prażenie w 700°C UO_3 , a UO_2 przez redukcję trójtlenku tlenkiem węgla w 350°C .
Wszystkie tlenki rozpuszczają się w HNO_3 , tworząc azotan(V) uranylu, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Sześćciofluorek uranu, UF_6 , otrzymuje się w postaci bezbarwnych lotnych kryształów
(temp. topn. 64°C) przez fluorowanie UF_3 lub UF_4 w temp. 400°C . Jest to bardzo silny środek
utleniający i fluorujący, łatwo hydrolizujący pod działaniem wody. Zielony czterochlorek
uranu, UCl_4 , otrzymuje się ogrzewając UO_3 z heksachloropropenem pod chłodnicą zwrotną.
Jest rozpuszczalny w polarnych rozpuszczalnikach organicznych i wodzie. W wyniku
działania Cl_2 powstaje U_2Cl_{10} i, w warunkach kontrolowanych, dość nietrwały UCl_6 .

Uran reaguje z wodorem już w temp. 25°C , tworząc piroforyczny, czarny proszek.
 UH_3 . Do otrzymywania związków uranu często dogodniej jest wykorzystywać jako
substancję wyjściową ten wodorek niż lity metal. Najpospolitszą solą uranu jest żółty
azotan(V) uranylu, który może zawierać 2, 3 lub 6 cząsteczek wody, zależnie od tego, czy
zostaje wykrystalizowany z dymiącego, stężonego czy rozcieńczonego kwasu azotowego(V).
Azotan(V) uranylu wyekstrahowany z roztworu wodnego do rozpuszczalników organicznych,
zawiera cztery cząsteczki H_2O , a jony NO_3^- i woda są skoordynowane w płaszczyźnie
ekwatorialnej. W wyniku dodania nadmiaru octanu sodu do roztworów UO_2^{2+} w
rozcieńczonym kwasie octowym wytrąca się nierozpuszczalna sól $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{O}_2\text{CMe})_3]$. Jon
uranylowy jest redukowany przez Na/Hg lub cynk do czerwono-brunatnego U^{3+} , który jest
utleniany przez powietrze do zielonego U^{4+} .

Neptun, pluton i ameryk

Wydobywanie plutonu z uranowych elementów paliwowych obejmuje: a) usuwanie silnie promieniotwórczych produktów rozszczepienia, które równocześnie powstają w porównywalnych ilościach, b) regenerację uranu do ponownego wykorzystania, c) zdalną kontrolę wszystkich operacji chemicznych ze względu na niebezpieczeństwo radiacyjne. Dodatkowe zagrożenia wiążą się z niezwykle toksycznością plutonu, którego 10^{-6} g może spowodować śmierć; cząstka $^{239}\text{PuO}_2$ o średnicy tylko 1 μm może emitować bardzo dużą dawkę promieniowania, działającą silnie rakotwórczo. Metody oddzielania Np, Pu i Am od U opierają się na następujących podstawach chemicznych:

1. Trwałość stopni utlenienia. Trwałości głównych jonów, występujących w operacjach rozdzielania, można uszeregować następująco: $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^{2+}$; $\text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{3+} \gg \text{Np}^{3+}, \text{U}^{4+}$. Odpowiednio dobierając utleniacze i reduktory można zatem otrzymać roztwór zawierający pierwiastki na różnych stopniach utlenienia; można je następnie rozdzielić przez wytrącanie lub ekstrakcję rozpuszczalnikami. Na przykład Pu można utlenić do PuO_2^{2+} , natomiast Am pozostaje jako Am^{3+} . Pierwszy z tych pierwiastków można oddzielić przez ekstrakcję rozpuszczalnikami, drugi natomiast przez wytrącenie w postaci AmF_3 .

2. Ekstrahowanie rozpuszczalnikami organicznymi. Jony MO_2^{2+} są ekstrahowane z roztworów azotanów(V) do eterów. Jony M^{4+} ekstrahuje się do fosforanu tributyłowego z roztworów w 6-molowym kwasie azotowym(V); podobnie jony M^{3+} można wyekstrahować z kwasu azotowego(V) 10-molowego do kwasu 16-molowego, a sąsiadujące aktynowce można rozdzielić, odpowiednio dobierając warunki.

3. Reakcje wytrącania. Tylko jony M^{3+} i M^{4+} wytrącają się z kwaśnych roztworów jako nierozpuszczalne fluorki lub fosforany(V). Pierwiastki na wyższych stopniach utlenienia nie tworzą osadów albo ich wytrącanie się nie następuje w wyniku tworzenia kompleksów z jonami siarczanowymi(VI) lub innymi jonami.

4. Metody wymiany jonów. Metody te stosuje się głównie dla małych ilości materiału, np. w przypadku rozdzielania Am i dalszych pierwiastków.

W wyniku połączenia procesów utleniania-redukcji z ekstrakcją rozpuszczalnikową i metodami wytrącania następuje usunięcie głównej ilości produktów rozszczepienia. Do usunięcia pewnych pierwiastków, w szczególności rutenu, który tworzy kationowe, obojętne i anionowe kompleksy nitrozyłowe, może być konieczne zastosowanie specjalnych metod. Wyjściowy roztwór azotanu(V) uranylu zawiera jony Pu^{4+} , gdyż kwas azotowy(V) nie utlenia ich do Pu^V lub Pu^{VI} .

Właściwości chemiczne U, Np, Pu i Am są bardzo podobne, a ich stałe związki są zwykle izomorficzne. Główne różnice dotyczą trwałości różnych stopni utlenienia w roztworze. Stopnie utlenienia Np są dobrze rozdzielone; jon NpO_2^+ jest dość trwały w odróżnieniu od UO_2^+ . Chemia plutonu jest skomplikowana, ponieważ odpowiednie potencjały nie są dobrze rozgraniczone i w 1-molowym HClO_4 wszystkie cztery stopnie utlenienia mogą współistnieć. Normalnym stopniem utlenienia ameryku jest Am^{3+} i dla osiągnięcia wyższych stopni utlenienia konieczne jest zastosowanie bardzo silnych utleniaczy. Wszystkie kationy wykazują w wodzie tendencję do hydrolizy; tendencja ta maleje w kolejności: $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ i $\text{M}^{4+} > \text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{3+} > \text{MO}_2^+$. Jeżeli chodzi o tendencję do kompleksowania, występuje kolejność: $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$. Aktynowce jako grupę pierwiastków można oddzielić od lantanowców stosując stężony roztwór HCl lub 10-molowy roztwór LiCl ; aktynowce tworzą bowiem łatwiej aniony chlorokompleksowe niż lantanowce. Aktynowce mogą więc być usuwane z żywic kationitowych i ulegać adsorpcji na żywicach anionitowych. Oprócz rozdzielania grup pierwiastków następuje także częściowe oddzielenie Pn, Am, Cm, Bk i Cf od Es.

