

Prof. dr hab. J. G. Małecki

Chemia ogólna i nieorganiczna

Wykład dla studentów biologii

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

Struktury elektronowe atomów	7
Mechanika falowa	7
Interpretacja ϕ	9
Atom	10
Periodyczność i właściwości pierwiastków	15
Promienie atomowe i jonowe	17
Energia jonizacji atomu. Powinowactwo do elektronu.....	18
Elektroujemność.....	22
Wiązanie chemiczne	24
Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe	31
Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe	31
Lokalizacja wiązań i hybrydyzacja.....	35
Odpychanie par elektronowych na powłoce walencyjnej	40
Zdelokalizowane orbitale π	44
Związki z niedoborem elektronów	46
Jonowy model wiązania chemicznego	49
Krytyka modelu jonowego	53
Stany skupienia materii	55
Stan gazowy.....	55
Objętość.....	55
Temperatura.....	56
Ciśnienie	57
Zależność $p-V$ i $V-T$	58
Ciśnienie cząstkowe.....	60
Zasada Avogadra	61
Równanie stanu	62
Teoria kinetyczna.....	63
Ciecze, ciała stałe	65
Ciśnienie pary nasyconej	66
Temperatura wrzenia	67
Ciała stałe	67
Wiązania w ciałach stałych	69

Krzywe ogrzewania i chłodzenia.....	71
Przechłodzenie	74
Równowaga ciało stałe–gaz	75
Roztwory.....	76
Stężenie	77
Właściwości roztworów.....	78
Elektrolity	80
Stopień dysocjacji	82
Rozpuszczalność	82
Koloidy.....	84
Reakcje w roztworach	86
Hydroliza.....	89
Amfoteryczność.....	90
Elektrochemia.....	90
Elektroliza	91
Elektroliza NaCl.....	92
Elektroliza wodnego roztworu Na_2SO_4	94
Ogniwa galwaniczne	95
Potencjały elektrodowe	96
Kinetyka chemiczna	98
Teoria zderzeń	101
Równowaga chemiczna	104
Równowaga w roztworach wodnych	107
Dysocjacja wody i roztwory buforowe	107
Przegląd właściwości związków chemicznych	111
Pierwiastki <i>s</i> – i <i>p</i> –elektronowe	111
Pierwiastki <i>d</i> –elektronowe.....	117
Pierwiastki <i>f</i> –elektronowe	118
Chemia pierwiastków i ich związków	120
Pierwiastki pierwszego okresu	120
Wodór i hel.....	120
Pierwiastki drugiego okresu	121
Pierwiastki trzeciego okresu.....	123

Pierwiastki przejściowe	125
Pierwiastki bloku s i p	127
Wodór.....	127
Chemia wodoru	128
Litowce	135
Grupa 2. Berylownice	139
Beryl i jego związki.....	141
Magnez, wapń, stront i bar	142
Grupa 13. Borowce.....	145
Bor	145
Glin, gal, ind, tal.....	151
Grupa 14. Węglownice	155
Węgiel.....	155
Krzem, german, cyna, ołów	160
Grupa 15. Azotownice	164
Azot.....	164
Tlenki i kwasy tlenowe azotu	166
Fosfor, arsen, antymon i bizmut	169
Grupa 16. Tlenownice	176
Tlen	176
Siarka, selen, tellur, polon	178
Grupa 17. Fluorownice	182
Grupa 18. Helownice	187
Pierwiastki bloku d	189
Cynkowce $(n-1)d^{10}ns^2$	189
Stopień utlenienia +1	190
Związki na +2 stopniu utlenienia	191
Chemia pierwiastków przejściowych	193
Pierwiastki przejściowe czwartego okresu.....	194
Tytan.....	197
Dwuskładnikowe związki tytanu	198
Kompleksy tytanu(IV)	198
Chemia tytanu(III), d^1 , i tytanu(II), d^2	199

Wanad	199
Związki binarne (dwuskładnikowe)	200
Chrom	201
Związki dwuskładnikowe	201
Chemia Cr^{2+} (d^4)	202
Chemia Cr^{3+} (d^3)	203
Chemia Cr^{4+} (d^2) i chromu(V) (d^1)	204
Chemia Cr^{6+} (d^0)	204
Mangan.....	205
Chemia manganu(II), d^5	206
Chemia manganu(III), d^4	206
Chemia manganu(IV), d^3 , i manganu(V), d^2	206
Chemia manganu(VI), d^1 , i manganu(VII), d^0	207
Żelazo.....	208
Związki dwuskładnikowe	208
Chemia żelaza(II), d^6	209
Chemia żelaza(III), d^5	210
Chemia żelaza(IV), d^4 , i żelaza(VI), d^3	211
Kobalt	211
Chemia kobaltu(II), d^7	212
Chemia kobaltu(III), d^6	213
Nikiel.....	214
Chemia niklu(II), d^8	214
Wyższe stopnie utlenienia niklu	216
Miedź.....	217
Chemia miedzi(I), d^{10}	217
Chemia miedzi(II), d^9	219
Metale przejściowe piątego i szóstego okresu.....	220
Cyrkon i hafn.....	221
Związki cyrkonu(IV), d^0	222
Niob i tantal	222
Chemia niobu i tantalu(V), d^0	223
Niższe stopnie utlenienia.....	223

Molibden i wolfram	223
Związki molibdenu i wolframu	224
Technet i ren.....	225
Związki renu.....	226
Platynowce	227
Ruten i osm.....	229
Rod i iryd.....	230
Pallad i platyna	231
Związki palladu(II) i platyny(II), d^8	231
Związki palladu(IV) i platyny(IV), d^6	232
Związki palladu(0) i platyny(0), d^{10}	232
Srebro i złoto	232
Związki srebra(I), d^{10}	233
Związki srebra(II), d^9 , i srebra(III), d^8	234
Związki złota	235
Pierwiastki bloku f	235
Skand, itr, lantan i lantanowce	235
Występowanie i otrzymywanie	237
Związki na +3 stopniu utlenienia	239
Związki na +4 stopniu utlenienia	240
Związki na +2 stopniu utlenienia	240
Aktynowce	240

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:

$$a_0 = \frac{\chi_0 \hbar^2}{me^2}$$

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:

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

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.

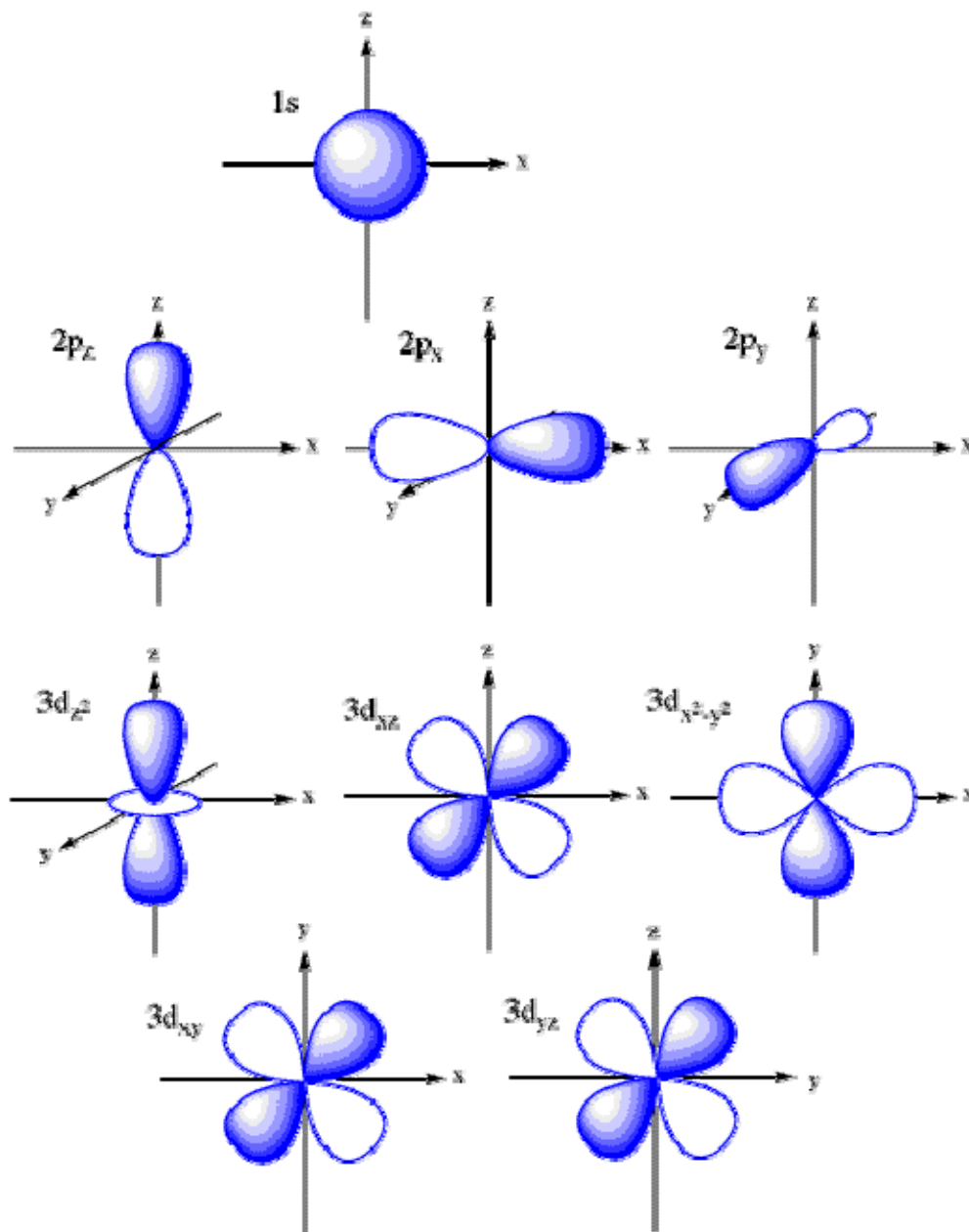
Orbitale w atomach wieloelektronowych przedstawia się zazwyczaj jako funkcje zmiennych sferycznych r, θ, φ . Natomiast poglądowo łatwiej jest posługiwać się orbitalami atomowymi wyrażonymi we współrzędnych kartezjańskich. Wszystkie funkcje falowe jakie są dopuszczalne przy opisie atomów mają postać:

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

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 –

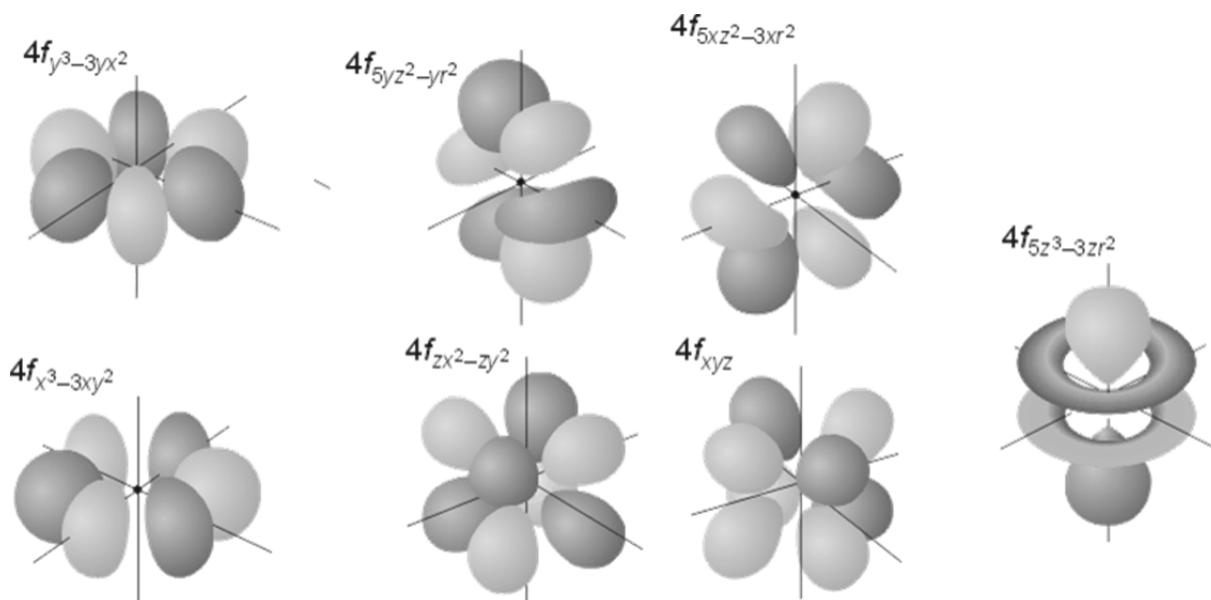
fundamental (podstawowa). Liczba kwantowa m nazywana jest magnetyczną liczbą kwantową, co również wywodzi się ze spektroskopii gdyż pole magnetyczne wpływa w różny sposób na stany o różnych wartościach m .

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



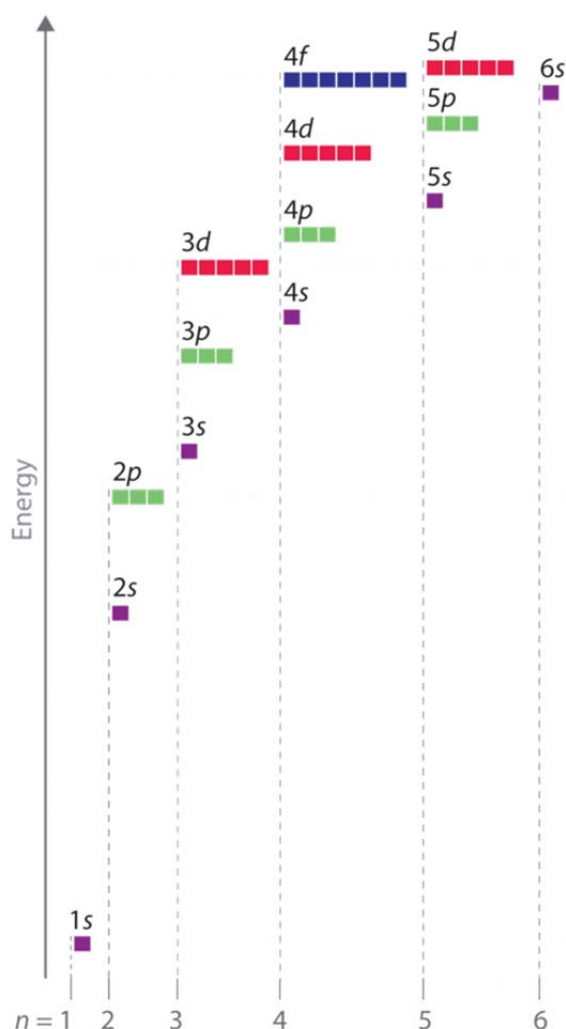
Dla wartości głównej liczby kwantowej $n = 1$ występuje tylko jeden rodzaj orbitalu czyli orbital typu s . Dla $n = 2$ mamy orbital $2s$ oraz trzy, odpowiadające poszczególnym liczbom m , orbitale typu p . Orbitale te są skierowane wzdłuż osi układu kartezjańskiego i każdy z nich ma azymutalny węzeł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



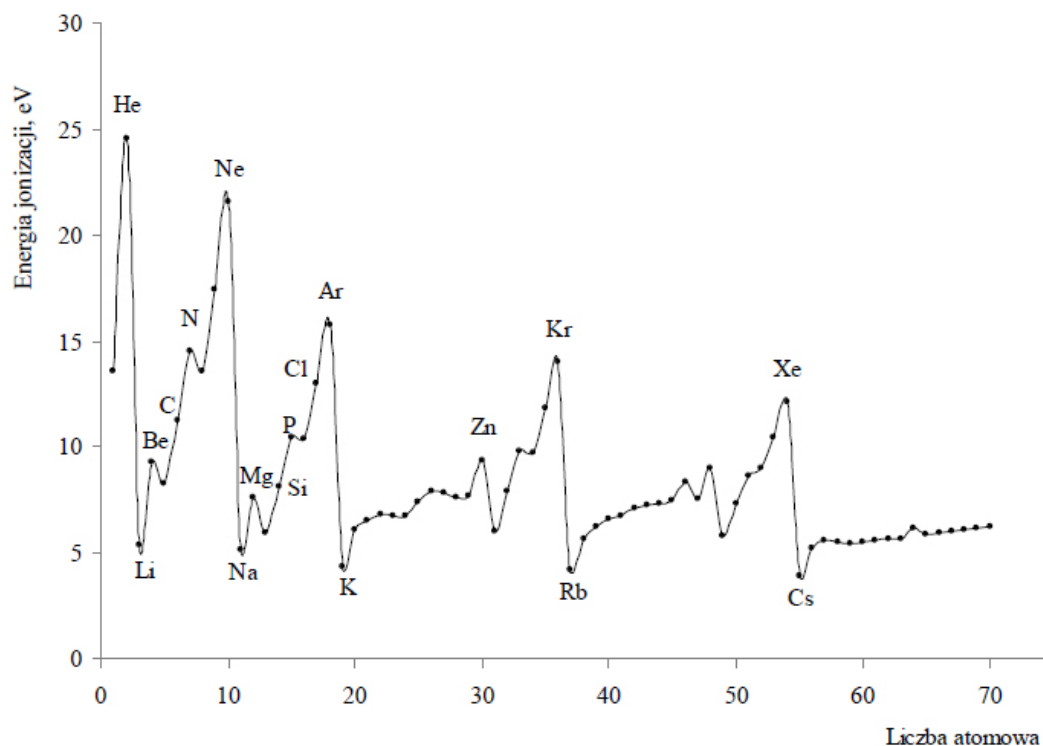
W atomie wieloelektronowym degeneracja orbitali o różnej symetrii, pochodzących z tej samej powłoki zostaje zniesiona. Energia atomu jest równa sumie energii poszczególnych elektronów z uwzględnieniem poprawki związanej z oddziaływaniem elektronów.

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 zapełnianiu orbitali elektronami jest reguła Hunda, zgodnie z którą obsadzanie elektronami orbitali zdegenerowanych wykonuje się zachowując maksymalną liczbę elektronów niesparowanych. Zasady zapełniania 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 zapełnianie orbitali kolejnej powłoki, którą kończą elektrony atomów gazów szlachetnych.

Periodyczność i właściwości pierwiastków

Wyjaśnienie natury odkrytej przez D. Mendelejewa okresowej zmienności właściwości pierwiastków ułożonych w kolejności wzrastającej liczby atomowej wymaga rozważenia osobliwości zapełniania powłok elektronowych atomów. Kolejność zapełniania 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.



Energia jonizacji atomów pierwiastków

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 zapełniane elektronami są poziomy $2s$ i $2p$ co umożliwia rozlokowanie maksymalnie 8 pierwiastków. Atomy pierwiastków okresu trzeciego zapełniają elektronami poziom $3s$ i $3p$ co również umożliwia rozmieszczenie ośmiu pierwiastków. W następnych okresach dochodzi do zapełniania 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.

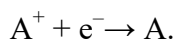
Promienie jonowe wyznacza się metodami opartymi na dyfrakcji promieniowania X związków jonowych czyli takich, w których występuje znaczna różnica elektroujemności pomiędzy atomami. Rentgenografia pozwala określić odległości pomiędzy jonami w sieci krystalicznej. Oczywiście sieć krystaliczna związku nie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

Energia jonizacji atomu. Powinowactwo do elektronu

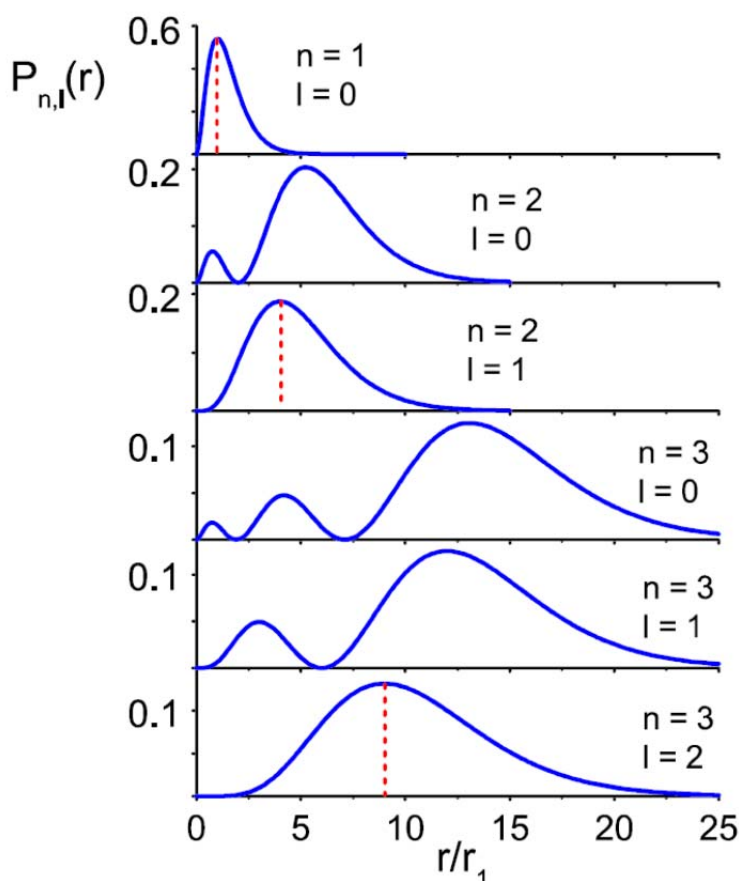
Energia jonizacji atomu danego pierwiastka jest energią reakcji:



Powinowactwo elektronowe jest energią uwalnianą podczas reakcji odwrotnej, czyli

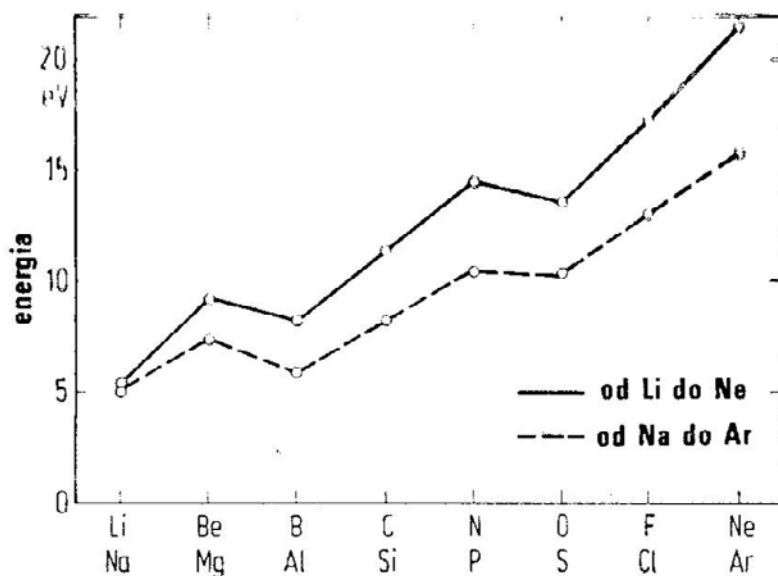


Oczywistym jest, że energia jonizacji pierwiastka jest równa co do wielkości powinowactwu elektronowemu kationu danego pierwiastka ze znakiem przeciwnym. Energia jonizacji, a właściwie jego różnych orbitali, stanowi wskaźnik tego jak mocno związane są elektrony, a także jest wskaźnikiem skłonności do 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 najslabiej 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 zapełnieniu ulega powłoka $n = 3$ i następuje spadek energii jonizacji dla Na, bo $3s^1$ jest silnie ekranowany.

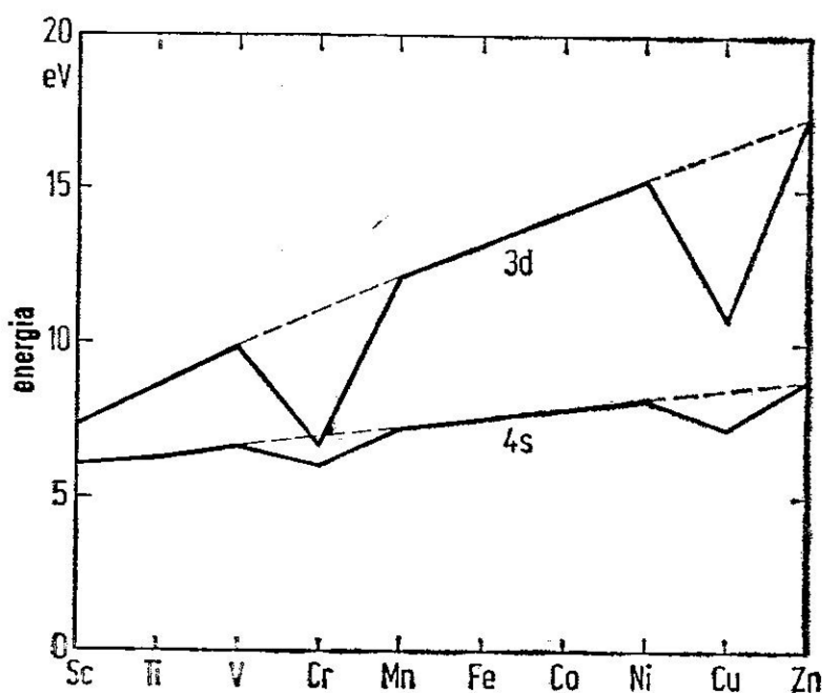
Nasuwa się pytanie dlaczego następuje spadek energii jonizacji dla tlenu. W przypadku tlenu mamy konfigurację p^4 , dla której przynajmniej jeden elektron ma spin antyrównoległy przez co następuje destabilizacja układu i obniżenie energii jonizacji wynikające z konieczności uwzględnienia energii sparowania 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 zapełnionych w połowie. Przesuwając się wzdłuż okresu przewidujemy wzrost energii jonizacji z załamaniem gdy podpowłoka jest zapełniona w połowie. Gdy zapełniona 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 wypełniona mają mniejsze rozmiary niż poprzedzające je atomy, w których poziom d nie został w pełni wypełniony. 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 wypełnioną powłoką $5d$ mają wielkości zbliżone do atomów z częściowo wypełnioną 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 wypełniania 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.

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 *regułę 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.

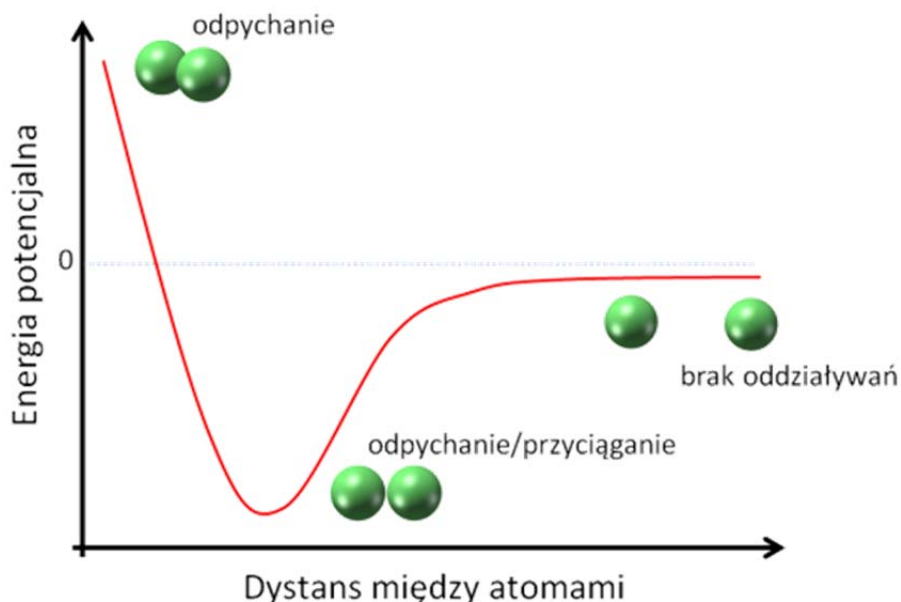
Poza skalą Paulinga wprowadzono inne na podstawie różnych kryteriów. Mülliken zdefiniował elektroujemność jako średnią arytmetyczną z sumy energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Skala ta jest szeroko stosowana, ale pomimo tego, że definicja Müllikena zbliża pojęcie elektroujemności do energii 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.

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 matematyczny 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

pozwała na łatwe zrozumienie natury orbitali cząsteczkowych i znaczne uproszczenie obliczeń.

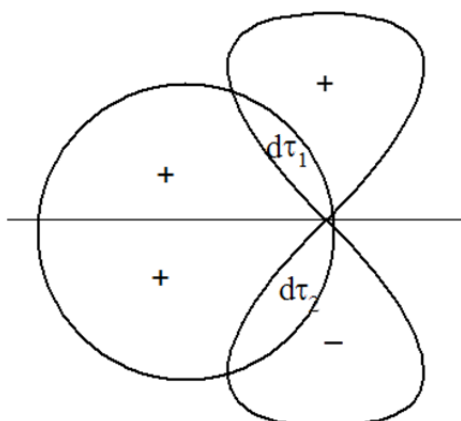
Nie wnikając w aparat matematyczny, tworzenie wiązania chemicznego w teorii orbitali cząsteczkowych zgodnie z przybliżeniem liniowej kombinacji orbitali atomowych jest możliwe jeżeli spełnione są następujące warunki nałożone na funkcje falowe orbitali ulegających kombinacji:

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 ulokowane 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 $S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$ 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}

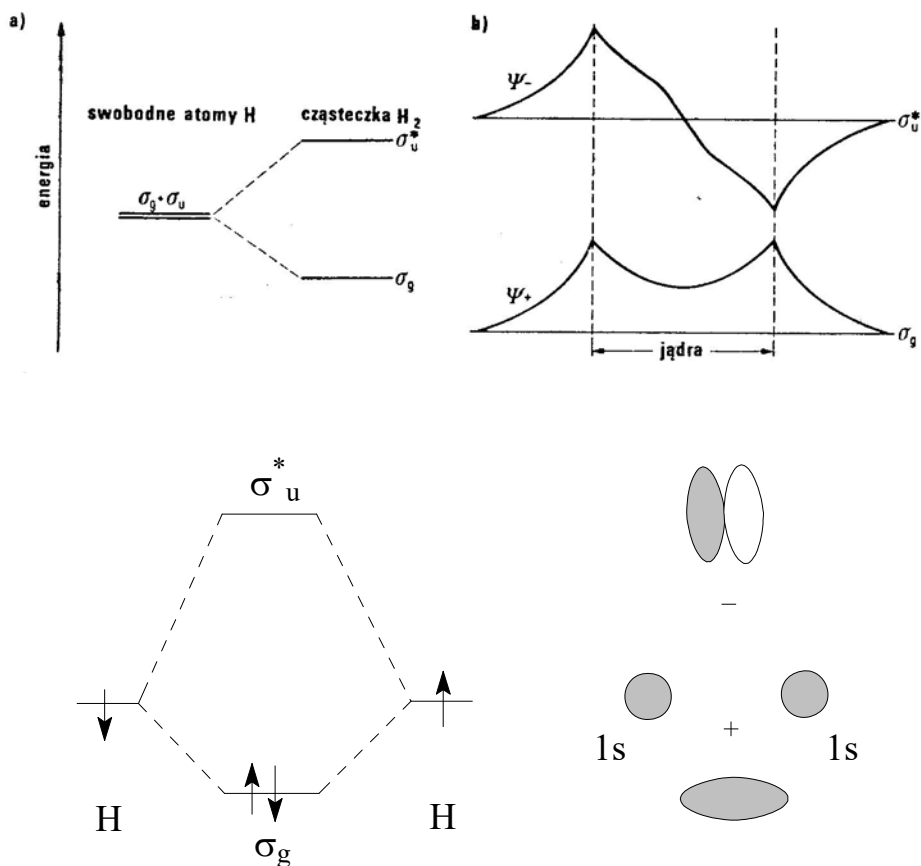
d_{xz} p_x, d_{xz}

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

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 .

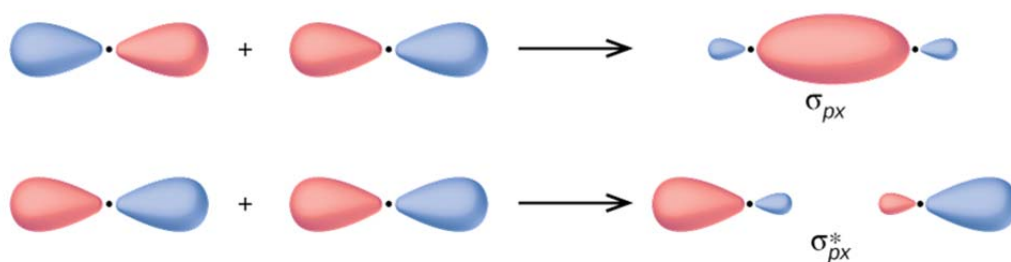
Opierając się na teorii orbitali cząsteczkowych rozpatrzmy wzajemne oddziaływanie orbitali o tej samej energii i symetrii. Jako przykładem posłużmy się cząsteczką wodoru czyli weźmy pod uwagę dwa orbitale typu 1s oddziałujące ze sobą:

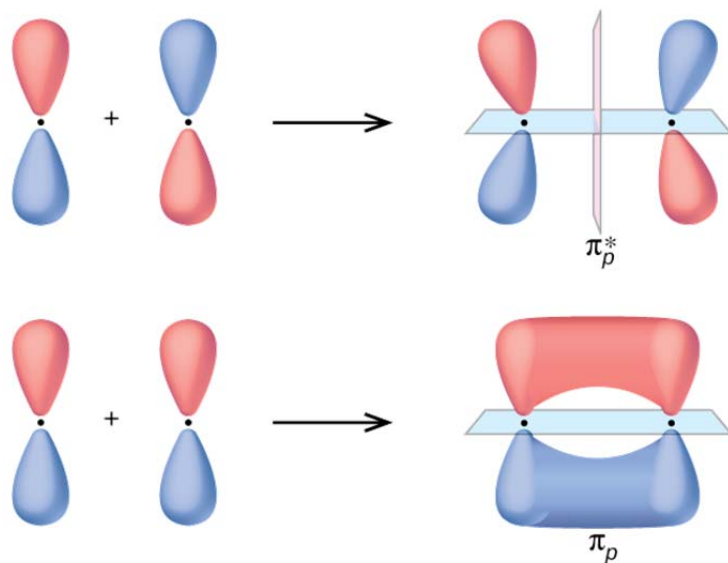


W wyniku oddziaływania powstają dwa orbitale cząsteczkowe: wiążący orbital typu σ_g o energii niższej od energii orbitali atomowych $1s$ oraz antywiązący σ_u^* o energii wyższej od energii orbitali atomowych. Różnica energetyczna pomiędzy poziomem orbitali atomowych, a cząsteczkowym orbitalem wiążącym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

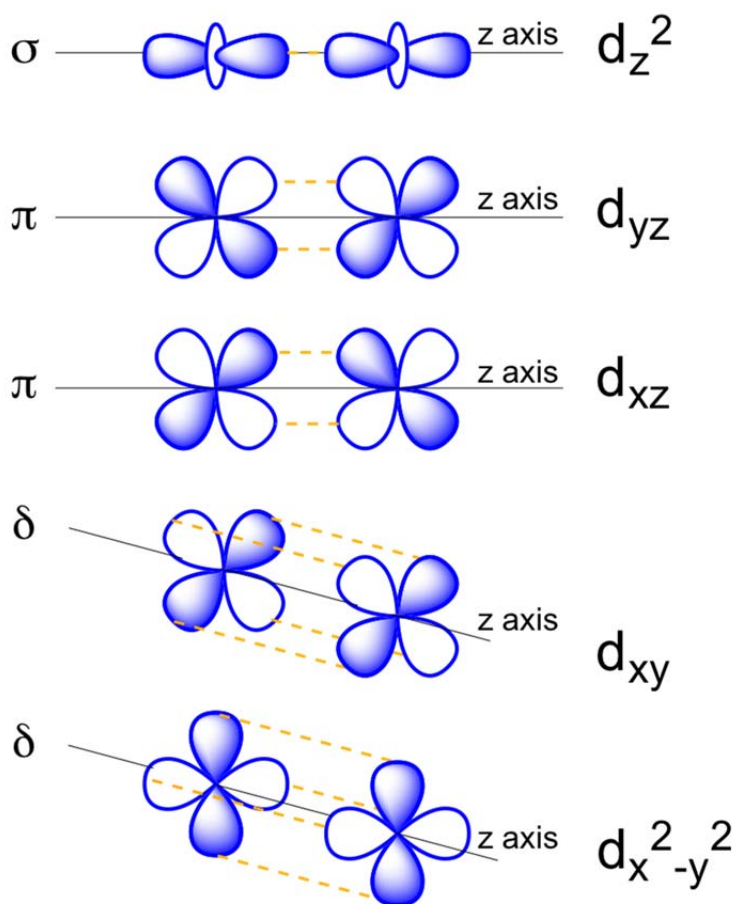
Podsumowując z dwóch orbitali atomowych powstają dwa orbitale cząsteczkowe – wiążący i antywiązący. Stabilizacja wynika ze wzrostu ładunku w obszarze pomiędzy jądrami, który jest proporcjonalny do całki nakładania. Trwałość cząsteczki jest zależna od stopnia wypełnienia orbitali wiążących i antywiązących. 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:



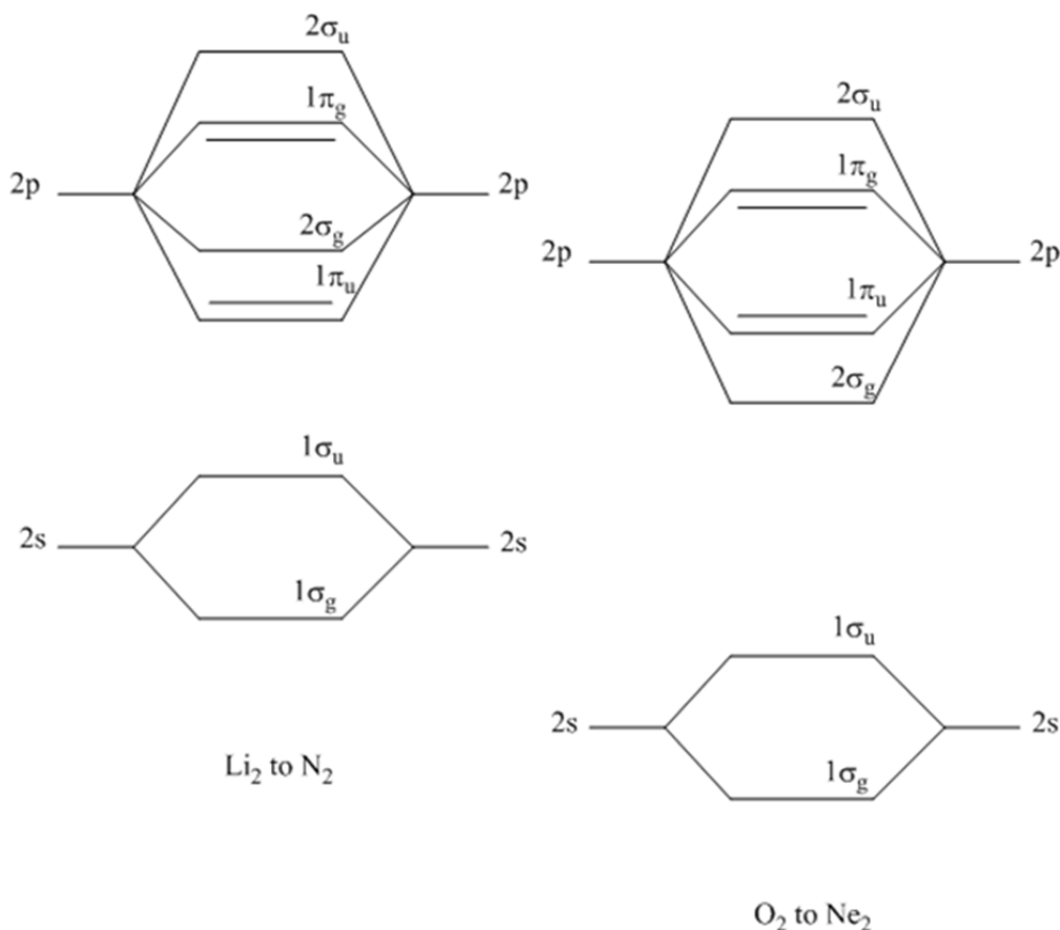


Kombinacje orbitali d w zależności od rodzaju orbitalu, dają w wyniku wszystkie typy orbitali cząsteczkowych.



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:



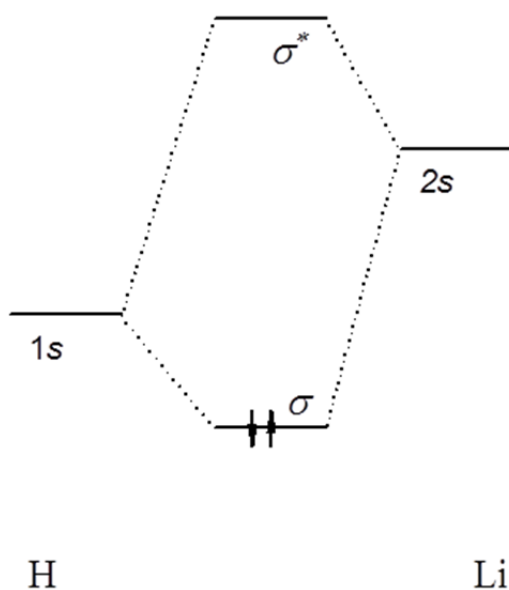
W przypadku pierwiastków lżejszych, do azotu, orbitale cząsteczkowe $1\pi_u$ są niżej energetyczne niż $2\sigma_g$, dla tlenu i fluoru konfiguracja tych orbitali ulega odwróceniu (orbital $2s$ staje się niżej energetyczny i jego oddziaływanie z $2p_z$ ulega osłabieniu). Symbole „g” oraz „u” wynikają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



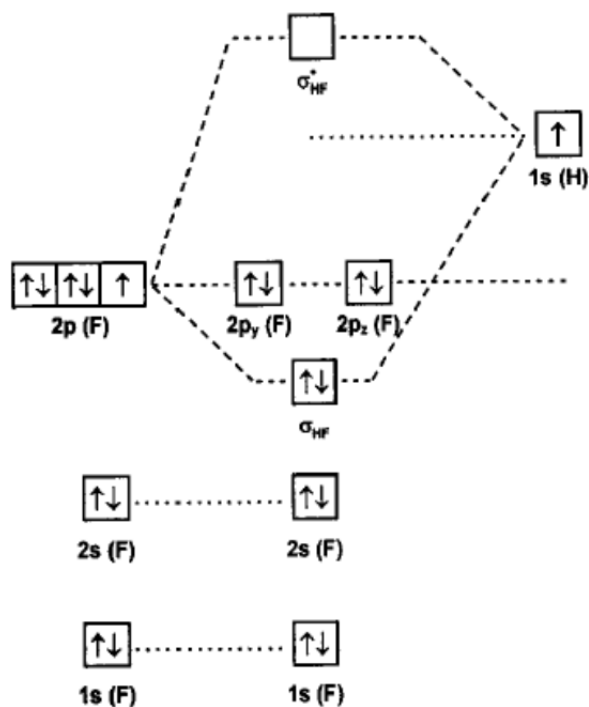
Energia orbitalu $1s$ wodoru jest bliższa co do wartości energii orbitalu wiążącego, możemy zatem przypuszczać, że wiązanie w tej cząsteczce będzie spolaryzowane, a gęstość ładunku na atomie wodoru wzrośnie. Pojęcie gęstości elektronowej (ładunku) na atomie w cząsteczce jest trudne do ścisłego zdefiniowania, 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 to elektrostatische przyciąganie elektronów orbitalu o niższej energii uwzględnione w członie H_{ii} (określa energię czystego orbitalu atomowego) oraz oddziaływanie polegające na kowalencyjnym współnieniu 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.

Podsumujmy 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 wiązący 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 niewiązący 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.

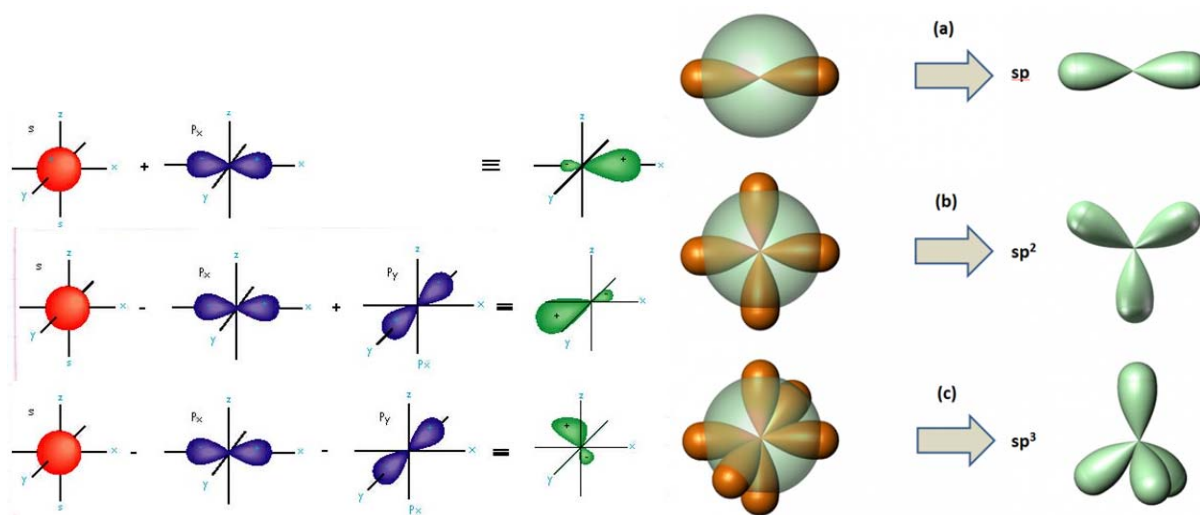
Lokalizacja wiązań i hybrydyzacja

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.

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 ciepła 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.



Hybrydyzacja orbitalu s z 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.

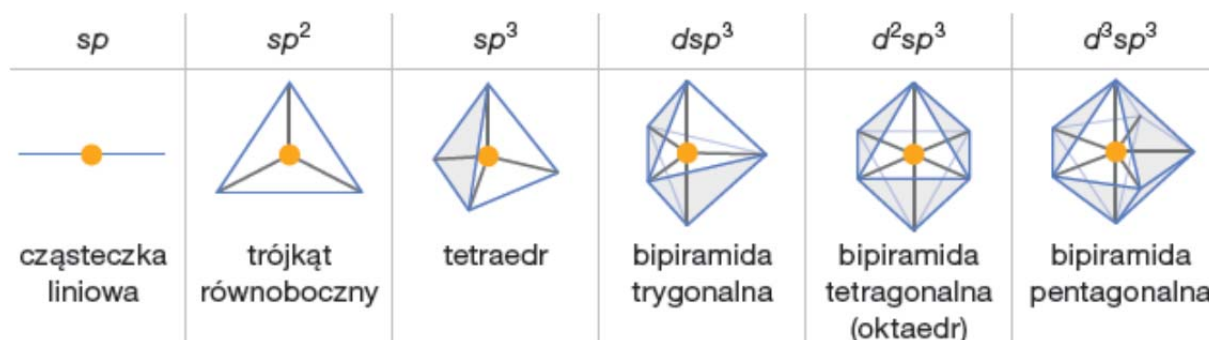
Wracając do cząsteczki LiH, zauważmy, że po hybrydyzacji część gęstości elektronowej z orbitalu 2s znalazła się na orbitalu 2p. Z tego wynika, że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu na orbitalu zhybrydyzowanym wynosi:

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

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.



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 kartezyjskich.

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: $\text{PH}_3 - 93,3^\circ$, $\text{AsH}_3 - 91,8^\circ$, $\text{SbH}_3 - 91,3^\circ$, 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 .

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 $1s^2 2s^2 p^4$. 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.

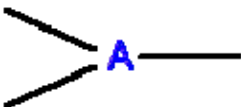
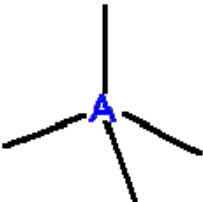
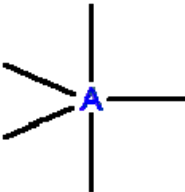
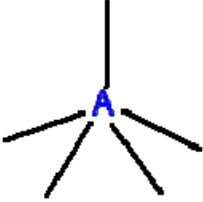
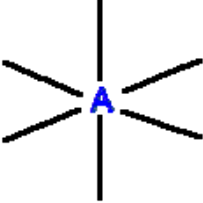
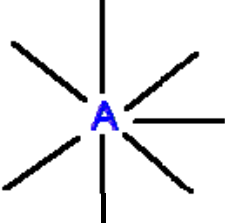
Na koniec zwróćmy jeszcze uwagę na związek między hybrydyzacją a liczbą koordynacyjną. Liczbą koordynacyjną nazywamy liczbę atomów, grup atomów lub jonów bezpośrednio związanych z atomem centralnym. W cząsteczkach kowalencyjnych liczba koordynacyjna odpowiada ilości wiązań σ tworzonych przez ten atom. 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^3d^2	6
IV		GaF_6^{3-}	GeF_6^{2-}	AsF_6^-	SeF_6			sp^3d^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^3d^2	6

Odpychanie par elektronowych na powłoce walencyjnej

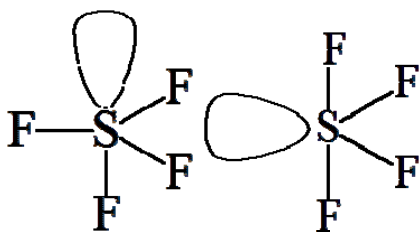
Koncepcja odpychania par elektronowych na powłoce walencyjnej w skrócie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*), nie jest modelem wiązania chemicznego, a pewną koncepcją pozwalającą na przewidywanie budowy geometrycznej cząsteczek. Opiera się ona na teorii wiązań walencyjnych i pewnych danych 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 SF₄. 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.

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 tetraedryczna, dla czterech par elektronowych, występuje w tych układach

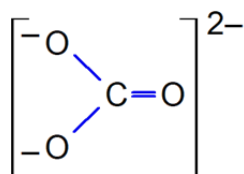
niezwykle rzadko co jest najprawdopodobniej wynikiem obecności zdelokalizowanych, trójcentrych wiązań jakie występują w układach mostkowych.

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 .

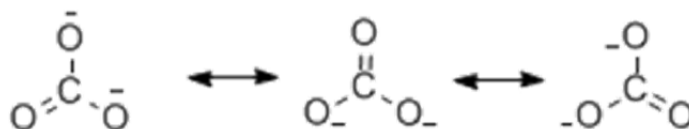
Koncepcja VSEPR pozwala na przewidywanie, w prosty sposób, budowy geometrycznej dużej liczby związków pierwiastków *p*-elektronowych, dodatkowo pozwalając w stosunkowo prosty sposób przewidzieć kiedy spodziewana, na podstawie teorii, budowa związku zawiedzie. Przewidywanie struktury związku na podstawie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

Zdelokalizowane orbitale π

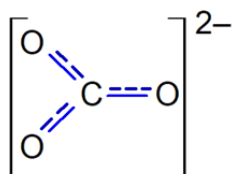
Jon węglanowy CO_3^{2-} ma płaską trygonalną strukturę. Atom C w stanie hybrydyzacji sp^2 tworzy trzy wiązania σ leżące w płaszczyźnie i tworzące kąt 120° . Czwarty elektron atomu C uczestniczy w tworzeniu wiązania π . W ten sposób węgiel uzyskuje wysycenie walencyjne. W efekcie powstaje jon:



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.

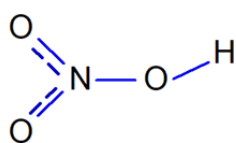


Równocенność wiązań można wyrazić za pomocą jednego wzoru, delokalizując wiązanie π i ładunek jonu na wszystkie trzy atomy tlenu:



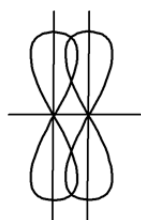
W wyniku delokalizacji rząd wiązania wynosi $1\frac{1}{3}$.

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:

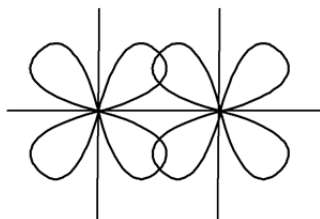


Analogicznie jest w jonie SO_4^{2-} .

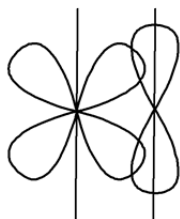
Orbitale cząsteczkowe typu π tworzone z atomowych orbitali p noszą nazwę orbitali $p\pi-p\pi$, a utworzone z atomowych orbitali typu d i p określa się jako $d\pi-p\pi$. Natomiast gdy orbital cząsteczkowy typu π tworzony jest z orbitali atomowych typu d to otrzymuje się orbital typu $d\pi-d\pi$.



$p\pi-p\pi$



$d\pi-d\pi$

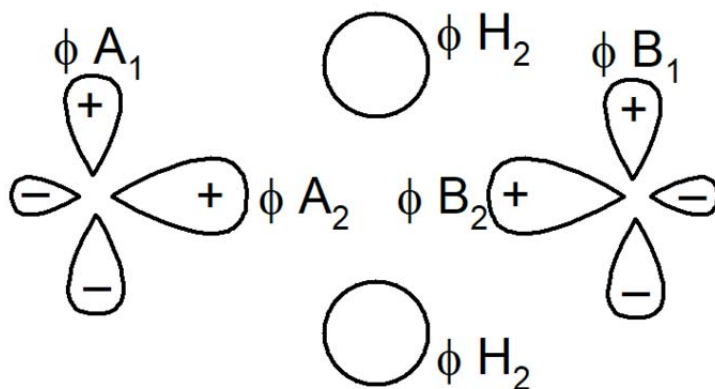
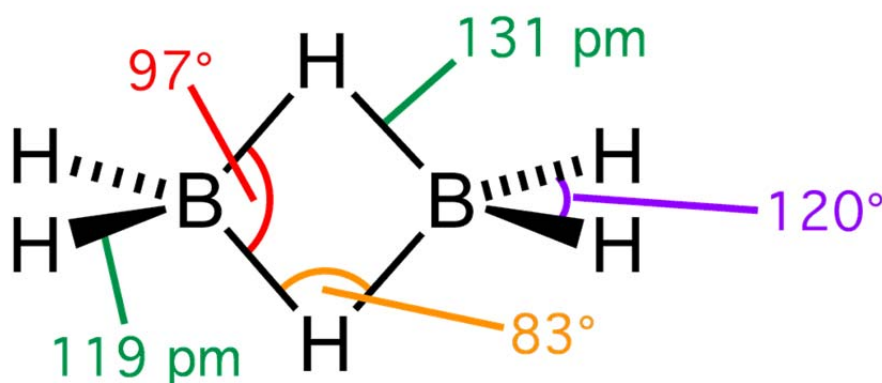


$d\pi-p\pi$

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.

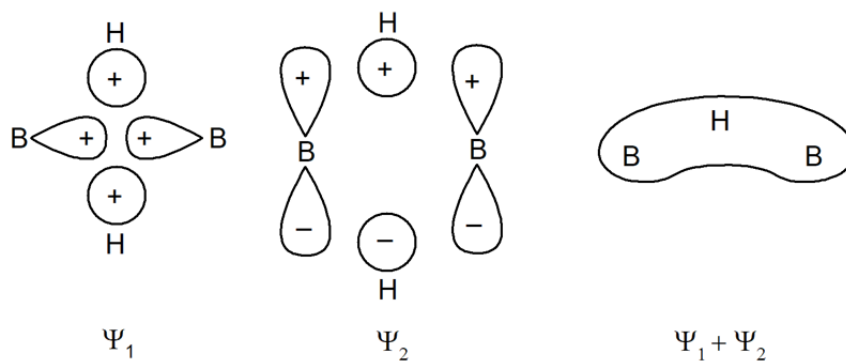


Struktura i orbitale atomowe diboranu

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 ϕ_{A_2} i ϕ_{B_2}) nie uczestniczące w wiązaniu końcowych atomów wodoru, orbitale p , które nie partycypują w orbitalach zhybrydyzowanych (ϕ_{A_1} i ϕ_{B_1}), oraz dwa orbitale mostkowych atomów wodoru (ϕ_{H_1} i ϕ_{H_2}). Mamy zatem 6 orbitali, które w polu o symetrii D_{2h} mogą ulegać rozszczepieniu. Pomijając rozszczepienie zauważmy, że ϕ_{A_2} i ϕ_{B_2} oraz kombinacja ($\phi_{H_1} + \phi_{H_2}$) są symetryczne względem obrotu wokół osi B–B, podczas gdy ϕ_{A_1} , ϕ_{B_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:

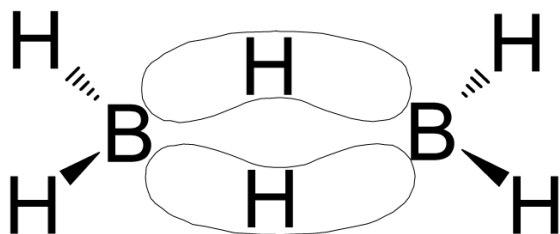


Atom boru zawiera trzy elektrony na powłoce walencyjnej, a atom wodoru jeden. Całkowita liczba elektronów walencyjnych cząsteczki B_2H_6 wynosi zatem 12. Osiem z nich jest zaangażowanych w tworzenie typowych dwuelektronowych terminalnych wiązań B–H, czyli pozostają 4 elektrony, które mogą zostać wykorzystane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

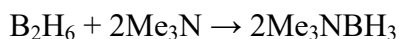


Orbitale wiążące w mostku B–H

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:

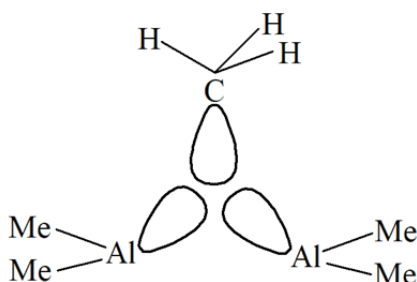


Tego typu wiązania określa się jako zdelokalizowane trójęcentrowe. Znaczenie dwuelektronowego wiązania o trzech centrach polega na tym, że umożliwia utworzenie trwałej struktury gdy związek ma do dyspozycji tylko jedną parę elektronową, która musi połączyć trzy atomy. Utworzenie tego typu połączenia 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 trójęcentrowych, dwuelektronowych wiązań otrzymuje się cztery dwucentrowe i dwuelektronowe wiązania. Wszystkie borowodory zachowują się jak kwasy Lewisa, rozkładając się pod wpływem zasad.

Trójęcentrowe, 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.

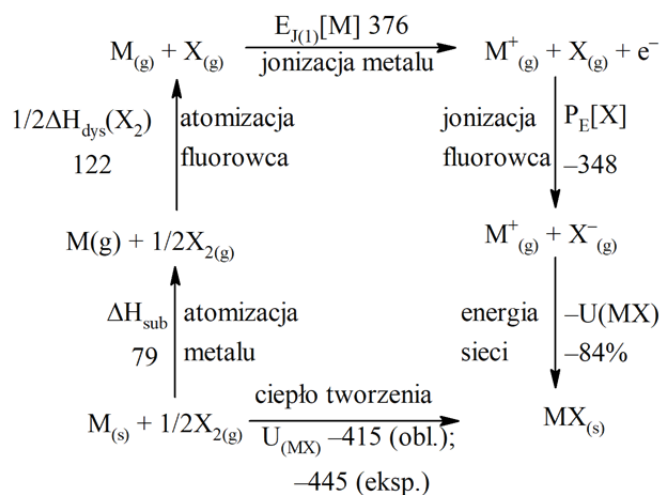


Trójęcentrowe wiązanie w $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$

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 rozpatrzymy 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 3*s* jonu sodu z obsadzonymi orbitalami 3*p* chloru. Największe nakładanie tych orbitali występuje w przypadku koordynacji oktaedrycznej. Orbital 3*s* 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 Kapustinskiego, 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 sferowość 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 ściśłości 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 termodynamicznych dotyczących energii sieci na podstawie danych eksperymentalnych.

Model jonowy potwierdza zgodność obliczanych wartości ciepła tworzenia opartych na modelu Born-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

Przed wszystkim pomimo uproszczonego traktowania energii sieci i założeń przyjętych w tym modelu wyniki obliczonych ciepła 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. Zatem 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 $2CaCl \rightarrow Ca + CaCl_2$. 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 $3d$ 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.

Stany skupienia materii

Stan gazowy

Przejdźmy do dużych zbiorów atomów i cząsteczek znajdujących się w ciałach stałych, cieczach lub gazach, przy czym nacisk nie będzie położony na szczególną naturę chemiczną substancji, lecz na właściwości ogólne uzależnione od stanu skupienia. Tak więc, na przykład, chociaż tlen gazowy jest chemicznym czynnikiem utleniającym, nie będziemy zajmowali się tym aspektem jego zachowania się, lecz zbiorem jego właściwości wspólnych ze wszystkimi innymi gazami, do których zalicza się np. łatwa ściśliwość, szybka dyfuzja i duża rozszerzalność cieplna. Ponieważ pod wieloma względami stan gazów jest najprostszy, rozważymy go w pierwszej kolejności. Właściwym podejściem do zagadnienia będzie określenie najpierw pojęć stosowanych do opisu gazów, następnie omówienie praw określających ich zaobserwowane zachowanie się, i w końcu rozważenie teorii, które zostały zaproponowane do wytłumaczenia tych obserwacji.

Objętość

Objętość dowolnej substancji jest to przestrzeń zajęta przez tę substancję. Jeśli substancją tą jest gaz, to objętość próbki jest taka sama jak objętość zbiornika, w którym gaz jest przechowywany. Powszechnie objętość jest wyrażana w litrach, mililitrach (ml) lub centymetrach sześciennych (cm^3). Zgodnie z oficjalnie zalecanym układem SI objętość jest wyrażana w metrach sześciennych, lecz chemicy na ogół ignorują to zalecenie. Jak sama nazwa wskazuje, jeden centymetr sześcienny jest to objętość sześcianu o krawędzi jednego centymetra. Jeden litr jest to objętość sześcianu o krawędzi jednego decymetra ($\text{dm} = 0,1 \text{ m} = 10 \text{ cm}$). Tak więc litr jest dokładnie 1000 razy większy niż centymetr sześcienny. A zatem 1 mililitr, który jest jedną tysięczną litra, jest dokładnie równy jednemu centymetrowi

sześciennemu: Równość ta nie była zawsze prawdziwa; przed 1964 rokiem 1 dm^3 określano jako objętość zajmowana przez 1 kilogram wody w temperaturze jej maksymalnej gęstości (różnica była niewielka bo około 26 ppm). W przypadku cieczy i ciał stałych objętość nie zmienia się znacznie ze zmianą ciśnienia i temperatury. W wyniku tego do podania ilości ciała stałego lub cieczy, którą bierze się do badania, np. podając liczbę moli, wystarczy zwykle znać tylko objętość próbki. Jednakże dla gazów to nie wystarcza. Na przykład 1 dm^3 wodoru pod ciśnieniem 101 325 Pa (1 atm) w temperaturze 0°C zawiera 0,446 mola, podczas gdy 1 dm^3 pod ciśnieniem 202 650 Pa (2 atm) i w temperaturze 25°C zawiera 0,0817 moli. Zatem by ustalić liczbę moli w danej próbce gazu, konieczne trzeba znać jego ciśnienie, temperaturę oraz objętość.

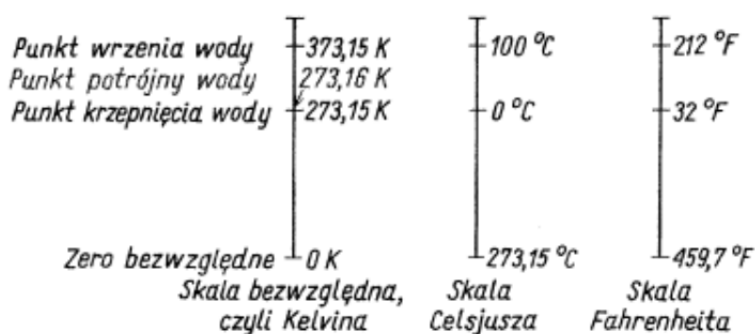
Po zmieszaniu ze sobą ciał stałych lub cieczy, objętość całkowita jest w przybliżeniu równa sumie objętości początkowych. Nie jest to zupełnie słuszne w przypadku gazów, dla których objętość końcowa po zmieszaniu zależy przede wszystkim od ciśnienia końcowego. Jeżeli ciśnienie końcowe dostatecznie się zwiększy, to dwa lub więcej gazów może zajmować tę samą objętość, którą poprzednio zajmował jeden z nich. Ponieważ wszystkie gazy można mieszać w dowolnych stosunkach, mówi się, że są one mieszalne.

Temperatura

Powszechnie znane jest zjawisko, że gdy substancja gorąca i zimna zetkną się ze sobą, wówczas substancja gorąca (o wyższej temperaturze) oziębia się, a substancja zimna (o niższej temperaturze) - ogrzewa. Tłumaczy się to jako wynik przepływu energii cieplnej od ciała gorącego do ciała zimnego. Temperatura zatem określa kierunek przepływu ciepła, przy czym ciepło płynie zawsze z obszaru o wyższej temperaturze do obszaru o niższej temperaturze. Międzynarodową skalą do pomiaru temperatur jest skala bezwzględna, zaczynająca się od *zera bezwzględnego*. Zero bezwzględne jest najniższą granicą temperatury i uzyskanie niższych temperatur od zera bezwzględnego jest nieosiągalne. Skala ta jest nazywana często skalą Kelvina, od nazwiska angielskiego termodynamika lorda Kelvina, który pierwszy zaproponował stosowanie jej w 1848 r. Skalę Kelvina definiuje się przez odniesienie wartości 273,16 K do temperatury, w której H_2O współistnieje we wszystkich stanach skupienia: ciekłym, gazowym i stałym. Punkt ten nazywa się *punktem potrójnym* i odpowiada temperaturze, w której woda ciekła, woda gazowa i lód są ze sobą w stanie równowagi. Liczbę 273,16 wybrano na podstawie doświadczeń, zgodnie z którymi w warunkach doskonałych wszystkie gazy rozszerzają się jednakowo wraz ze wzrostem

temperatury. W temperaturze 0°C przyrost objętości wynosi zawsze $1/273$ badanej objętości. Należy również podkreślić, że jednostkę w skali Kelvina nazywa się „kelvin”, a nie „stopień kelvina”. Zatem wielkość kelvina jest określana jako $1/273,16$ różnicy temperatury pomiędzy zerem bezwzględnym a punktem potrójnym wody. Punkt potrójny wody jest o $0,01$ wyższy od normalnej temperatury krzepnięcia wody. *Normalna temperatura krzepnięcia* jest to temperatura, w której woda zamarza pod ciśnieniem 101325 Pa (1 atm); *punkt potrójny* wyznacza temperaturę, w której woda krzepnie pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary, które wynosi 606 Pa . A zatem, w skali Kelvina normalna temperatura krzepnięcia wody wynosi $273,15\text{ K}$.

Normalna temperatura krzepnięcia wody ($273,15\text{ K}$) została ustalona jako punkt zerowy w skali Celsjusza. Wielkość stopnia w skali Celsjusza jest taka sama jak w skali Kelvina. Normalna temperatura wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi w skali Celsjusza 100°C .

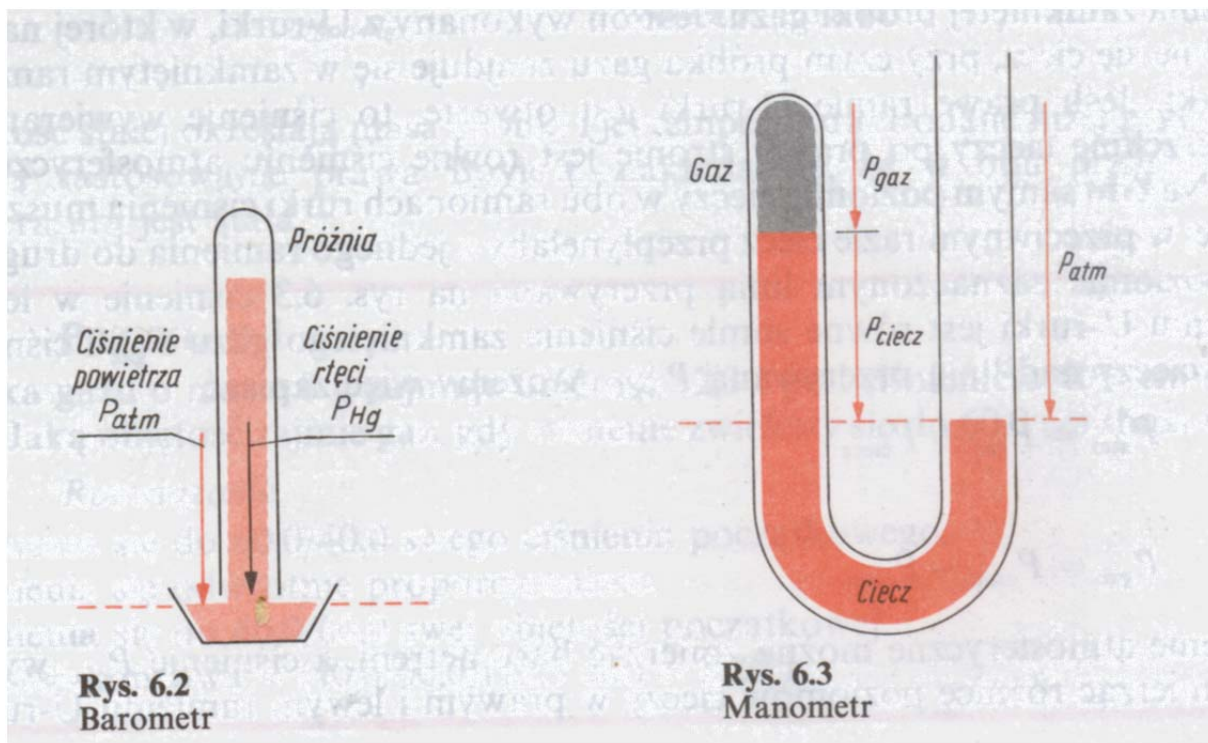


Stopień w skali Fahrenheita odpowiada $5/9$ stopnia w skalach Celsjusza i Kelvina. Temperaturę w skali Celsjusza przelicza się na temperaturę w skali Kelvina dodając $273,15$.

Ciśnienie

Podobnie jak temperatura określa kierunek przepływu ciepła, tak ciśnienie określa kierunek przepływu masy. Substancje starają się poruszać z miejsca, w którym znajdują się pod wyższym ciśnieniem, do miejsca o niższym ciśnieniu, chyba że przeciwdziała się takiemu ruchowi. Ilościowo ciśnienie definiuje się jako siłę wywieraną prostopadle na jednostkę powierzchni. W płynach (cieczach i gazach) ciśnienie w danym punkcie jest jednakowe we wszystkich kierunkach. Ziemia jest otoczona warstwą powietrza grubości ok. 800 km . W wyniku tego żyjemy na dnie płynu, atmosfery, która wywiera ciśnienie. Istnienie tego ciśnienia można pokazać, napełniając długą rurkę zamkniętą z jednego końca rtęcią (można użyć do tego celu dowolnej cieczy, ale zaletą rtęci jest to, że nie potrzeba zbyt długiej rurki). Część rtęci wypływa z rurki a samo urządzenie nazywa się *barometrem*. Bez względu na

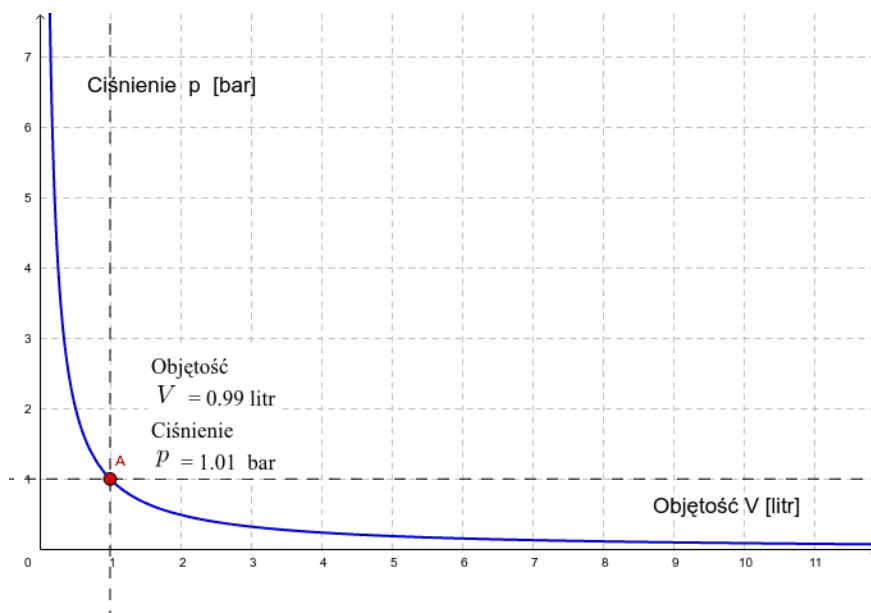
średnicę rurki i jej długość, różnica wysokości między poziomem rtęci wewnątrz i na zewnątrz rurki jest taka sama. Fakt, że tylko część rtęci wypłynęła, świadczy o tym, że na powierzchnię rtęci w naczyniu jest wywierane ciśnienie wystarczające do utrzymania słupa rtęci.



Z dostatecznie dobrym przybliżeniem można przyjąć, że nad poziomem rtęci w rurce jest próżnia (zawierająca jedynie nieznaczne ilości par rtęci). Dlatego ciśnienie u dołu słupa rtęci zależy jedynie od ciężaru słupa rtęci. Jak zaznaczono, ogólna właściwość cieczy polega na tym, że na każdym danym poziomie w cieczy ciśnienie jest stałe. Na rysunku linią przerywaną zaznaczono rozważany poziom. Na tym poziomie, na zewnątrz rurki, siła na jednostkę powierzchni jest oznaczana jako P_{atm} (ciśnienie atmosferyczne). Ciśnienie wewnątrz rurki, spowodowane ciśnieniem słupa rtęci, może być oznaczone jako P_{Hg} . Równość $P_{\text{atm}} = P_{\text{Hg}}$ jest podstawą metody pomiaru ciśnienia wywieranego przez atmosferę.

Zależność p - V i V - T

Charakterystyczną właściwością gazów jest ich duża ściśliwość. Zachowanie takie opisuje prawo Boyle'a–Mariotte'a, zgodnie z którym w stałej temperaturze określona masa gazu zajmuje objętość odwrotnie proporcjonalną do ciśnienia, pod jakim się znajduje.



Krzywa na wykresie jest hiperbolą opisaną równaniem

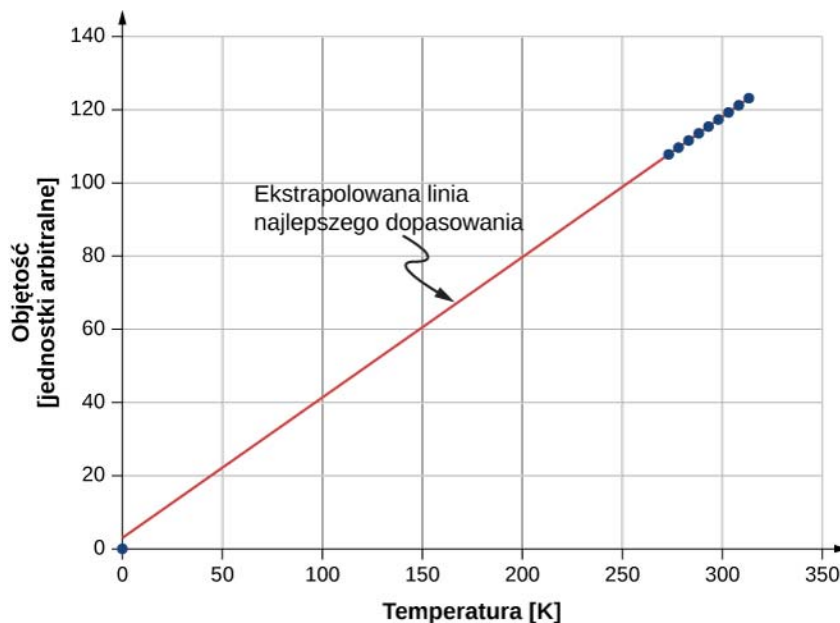
$$pV = \text{const.}$$

wielkość stałej określają masa próbki i jej temperatura. Gaz nie zawsze zachowuje się zgodnie z prawem Boyle'a-Mariotte'a. Dla większości gazów prawo to jest najlepiej spełnione pod niewielkimi ciśnieniami i w wysokich temperaturach; gdy ciśnienie wzrasta lub temperatura spada, pojawiają się odchylenia. Na podstawie odchyłeń gazów od tego prawa J. D. van der Waals zaproponował jego skorygowaną wersję. Stwierdził, że, zaobserwowane ciśnienia są zazwyczaj mniejsze od przewidzianych, a objętości większe.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = \text{const}$$

(n równa się liczbie moli w próbce, a i b są stałymi charakterystycznymi dla danego gazu).

Inną charakterystyczną właściwością gazów jest ich rozszerzanie się pod wpływem ciepła. Podobnie jak, większość ciał stałych i cieczy gazy jeszcze bardziej zwiększają swoją objętość wraz ze wzrostem temperatury.

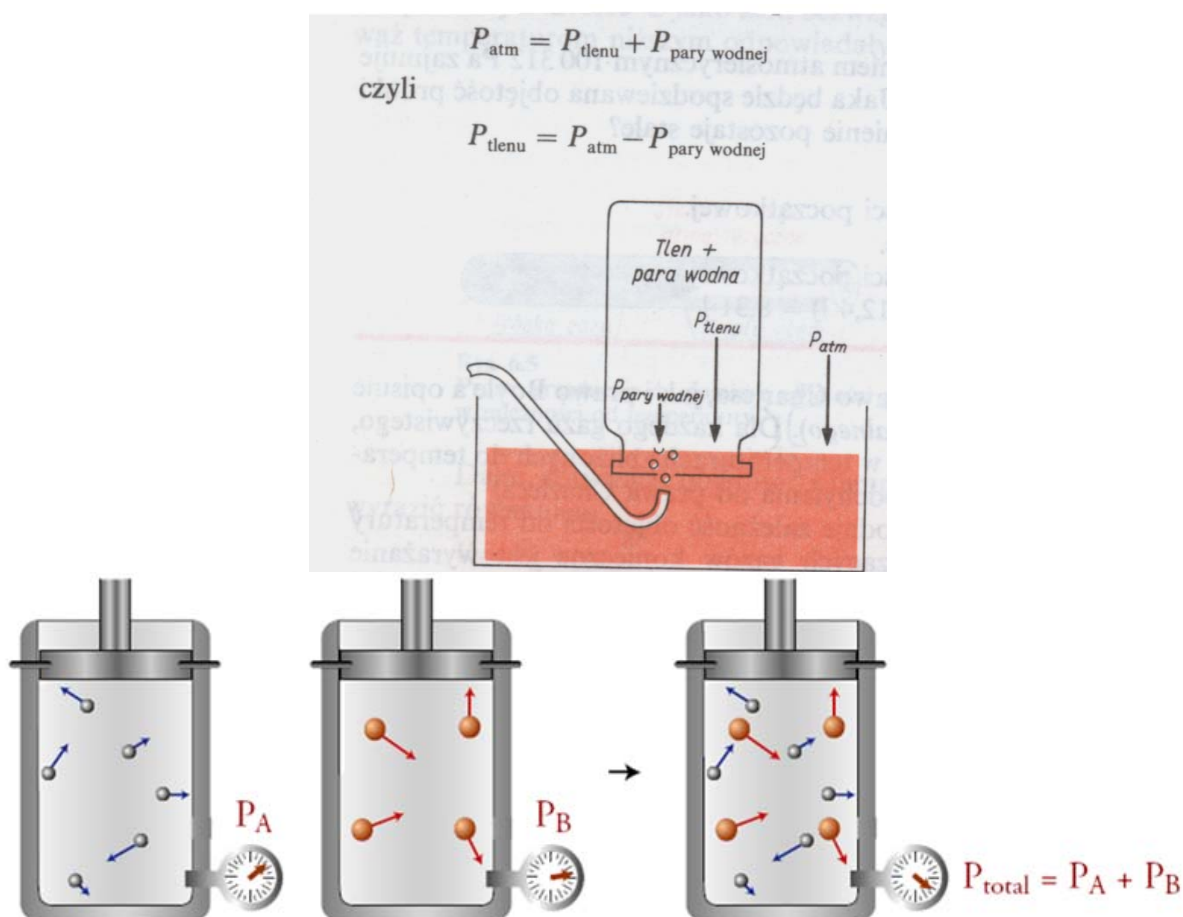


Zależność objętości od temperatury gazu opisuje prawo Charlesa: *Pod stałym ciśnieniem objętość zajęta przez określoną masę gazu jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej.*

Obydwa prawa, prawo Boyle'a-Mariotte'a i prawo Charlesa, opisują zachowanie gazu doskonałego. W gazach rzeczywistych obserwuje się odchylenia od tych praw.

Ciśnienie cząstkowe

Zachowanie się dwu lub więcej gazów znajdujących się w tym samym pojemniku jest uogólnione w prawie. ciśnienie cząstkowych Daltona: *Ciśnienie mieszaniny gazów jest równe sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych gazów.* Ciśnienie cząstkowe to ciśnienie, jakie wywierałby składnik mieszaniny, gdyby sam zajmował całą jej objętość.



Zasada Avogadra

Powyżej przyjęliśmy, że zmieszane gazy nie reagują ze sobą. Jednakże zjawisko takie (reakcja) występuje w niektórych przypadkach. Na przykład, gdy mieszanina wodoru i chloru gazowego jest naświetlona promieniami nadfioletowymi, zachodzi reakcja i powstaje gazowy chlorowódor. W tego typu reakcji gazowej obserwuje się, że w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem objętości poszczególnych gazów, które reagują ze sobą, są wzajemnie prostymi krotnościami. Występowanie prostych stosunków pomiędzy reagującymi objętościami gazów nasuwało przypuszczenie, że między objętością gazu a liczbą cząsteczek jest prosta zależność. W 1811 r. włoski fizyk Amadeo Avogadro jako pierwszy sformułował zasadę, że równe objętości gazów w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia zawierają jednakową liczbę cząsteczek. Z następującego rozważania wynika, że zasada ta wyjaśnia występowanie prostych zależności pomiędzy reagującymi objętościami. Gdy jedna objętość wodoru łączy się z jedną objętością chloru, otrzymany produkt - chlorowódor - zawiera jednakowe liczby atomów wodoru i chloru. Te atomy wodoru i chloru pochodzą z pierwotnych cząsteczek gazowego wodoru i gazowego chloru. Ponieważ zarówno objętość

wodoru, jak i objętość chloru wynosi tylko połowę objętości powstałego chlorowodoru, atomy wodoru w początkowym gazie reagującym muszą być sparowane lub przynajmniej powinny znajdować się w cząsteczkach podzielnych przez 2.

Założenie, że cząsteczki wodoru i chloru są raczej dwuatomowe niż jednoatomowe, można uzasadnić następująco: gdyby wodór był jednoatomowy, tj. gdyby składał się z pojedynczych atomów wodoru, i gdyby chlor był również jednoatomowy, wtedy 1 litr wodoru (x atomów) łączyłby się z 1 litrem chloru (x atomów), tworząc 1 litr gazowego HCl (x cząsteczek). Jest to sprzeczne z obserwacją. Objętość powstałego gazowego HCl jest dwukrotnie większa od zużytych objętości wodoru lub chloru. A więc cząsteczki wodoru i chloru zawierają więcej niż jeden atom; przy czym liczba ich jest parzysta. Jeżeli, jak to jest w rzeczywistości, wodór i chlor są dwuatomowe, to 1 litr wodoru (x cząsteczek lub $2x$ atomów), będzie reagował z jednym litrem chloru (x cząsteczek lub $2x$ atomów), tworząc dwa litry chlorowodoru ($2x$ cząsteczek). Jest to zgodne z doświadczeniem.

Jak to po raz pierwszy wykazał włoski chemik Stanislao Cannizzaro (1858 r.), zasada Avogadra może być użyta do wyznaczania mas cząsteczkowych. Jeżeli dwa gazy w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia zawierają jednakową liczbę cząsteczek w tych samych objętościach, wówczas względne masy tych objętości wyznaczają bezpośrednio względne masy dwóch rodzajów cząsteczek. Na przykład stwierdzono, że w warunkach normalnych masa jednego litra acetyleny wynosi 1,17 g, podczas gdy masa jednego litra tlenu - 1,43 g. Ponieważ, zgodnie z zasadą Avogadra, liczba cząsteczek w obu próbkach gazu jest jednakowa, masa cząsteczki acetyleny wynosi $1,17/1,43$, czyli 0,818 raza tyle co cząsteczki tlenu. Ponieważ dwuatomowa cząsteczka tlenu ma masę cząsteczkową równą 32,0 j.m.a., masa cząsteczkowa acetyleny wynosi $(0,818)(32,0)$, czyli 26,2 u.

Doświadczalnie wyznaczona objętość 32,00 g tlenu (1 mol) w warunkach normalnych jest równa 22,4 dm³. Objętość ta nazywa się objętością molową. Wartość 22,4141 dla gazu doskonałego obliczono na podstawie pomiarów wykonanych dla gazów w wysokich temperaturach oraz pod niskimi ciśnieniami (gdy zachowanie się gazu jest bardziej zbliżone do doskonałego) i następnie ekstrapolowanych do warunków normalnych na podstawie praw Boyle'a-Mariotte'a i Charlesa.

Równanie stanu

Prawo Boyle'a-Mariotte'a, prawo Charlesa i zasadę Avogadra można połączyć, otrzymując ogólną zależność między objętością, ciśnieniem, temperaturą i liczbą moli w

próbce gazu. Taką, ogólną zależnością jest *równanie stanu*, które określa, w jaki sposób przy przejściu jednego stanu gazowego w inny zmieniają się cztery zmienne V , P , T i n (liczba moli). Prawo Boyle'a, prawo Charlesa i zasadę Avogadra można napisać następująco:

$V \sim P^{-1}$ przy stałych T i n

$V \sim T$ przy stałych P i n

$V \sim n$ przy stałych T i P

łącząc podane wyżej warunki możemy napisać

$V \sim (P^{-1})(T)(n)$

Ogólną zależność można napisać w postaci równania

$$PV = nRT$$

gdzie R oznacza stałą proporcjonalności, nazywaną uniwersalną stałą gazową. Równanie $PV = nRT$ nazywa się *równaniem stanu gazu doskonałego* lub *prawem gazu doskonałego*. van der Waals wykazał, że wyrażenie $PV = nRT$ nie jest prostym iloczynem, który pozostaje stały w stałej temperaturze, lecz jest to wyrażenie bardziej złożone:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Teoria kinetyczna

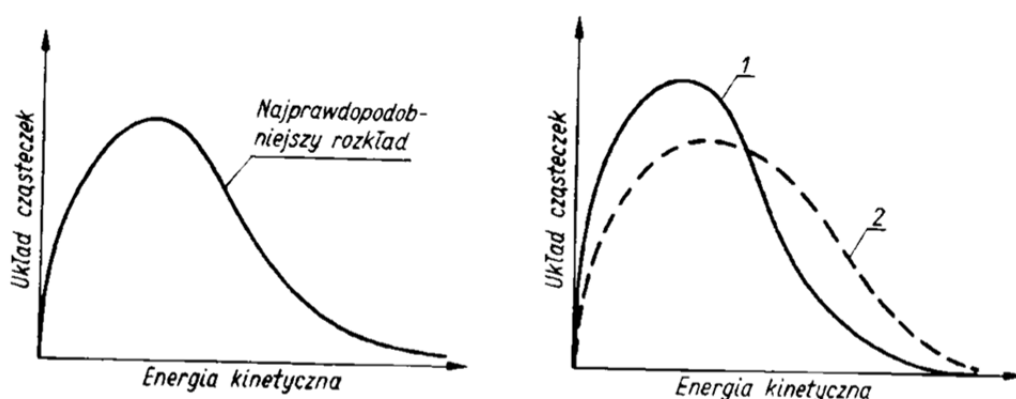
Jednym ze zjawisk dotyczących zachowania się gazu, które było początkowo najważniejszą informacją o "naturze" gazów, są *ruchy Browna*. W 1827 r. po raz pierwszy zaobserwował je szkocki botanik Robert Brown, prowadząc badania nad pyłkiem kwiatowym. Ruchy Browna polegają na nieregularnym zygzakowatym ruchu niezwykle małych cząstek zawieszonych w cieczy lub gazie. Można je zaobserwować pod mikroskopem na przykładzie oświetlonej z boku cząstki dymu. Cząstka nie osiada na dnie pojemnika, lecz porusza się ciągle tam i z powrotem bez oznak zatrzymywania się. Im mniejszą zawieszoną cząstkę się obserwuje, tym gwałtowniejszy jest ten nieregularny ruch. Im wyższa jest temperatura płynu, tym energiczniejszy jest ruch zawieszonej cząstki. Istnienie ruchów Browna sugeruje, że cząsteczki materii, chociaż są niewidoczne, znajdują się w stałym ruchu. Wydaje się, że cząstka dymu jest potrącana przez sąsiadujące z nią cząsteczki ośrodka dyspersyjnego; w ten sposób pośrednio ruch cząstki dymu jest wynikiem ruchu niewidocznych w mikroskopie cząsteczek ośrodka. Jest to zasadniczym potwierdzeniem poglądu, że materia składa się z niezwykle małych cząstek będących w stałym ruchu. Ta teoria "ruchomych cząsteczek" znana

jest pod nazwą *teorii kinetycznej*. Zgodnie z dwoma podstawowymi postulatami tej teorii cząsteczki materii znajdują się w ciągłym ruchu; przejawem tego ruchu jest ciepło.

Założenia teorii kinetycznej są następujące:

1. Gazy składają się z mikroskopijnych cząsteczek, przy czym średnia odległość między nimi jest taka, że rzeczywista objętość cząsteczek jest nieznaczna w porównaniu z pustą przestrzenią między nimi.
2. W gazie doskonałym nie oddziałują siły przyciągania międzycząsteczkowego. Cząsteczki są całkowicie niezależne od siebie.
3. Cząsteczki gazu znajdują się w szybkim, przypadkowym i prostoliniowym ruchu, zderzając się ze sobą i ze ścianami pojemnika. Zakłada się, że w zderzeniach nie następuje utrata energii kinetycznej, może natomiast zachodzić wymiana energii między uczestnikami zderzeń.
4. W pewnej chwili w każdym zbiorze cząsteczek gazu różne cząsteczki mają różne prędkości i w wyniku tego różną energię kinetyczną. Jednakże przyjmuje się, że średnia energia kinetyczna wszystkich cząsteczek jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej.

Dana cząsteczka może poruszać się z pewną prędkością, ale wkrótce zderza się z inną cząsteczką, której przekazuje część swojej energii kinetycznej, prawdopodobnie później zderza się ona z trzecią cząsteczką i może zwiększyć swoją energię kinetyczną, itd. Taka wymiana energii kinetycznej zachodzi ciągle, więc całkowita energia próbki gazu nie zmienia się (zakładając oczywiście, że nie następuje ubytek energii do otoczenia lub pobieranie energii z zewnątrz, np. przez ogrzanie). Całkowita energia kinetyczna jest sumą energii wszystkich cząsteczek, z których każda może poruszać się z inną prędkością.



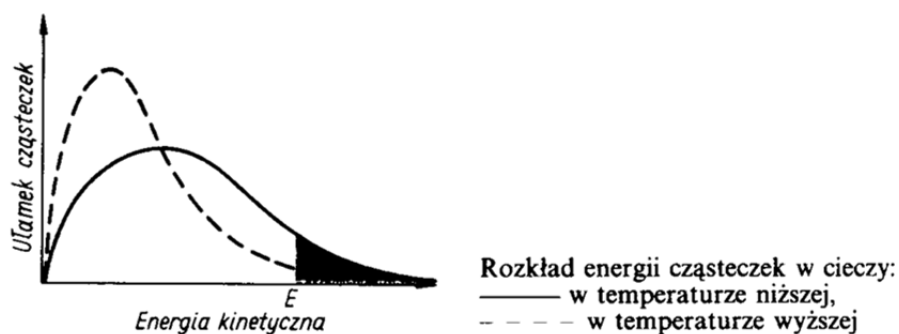
Rozkład energii w gazie (1 – niższa temperatura; 2 – wyższa temperatura)

Ciecze, ciała stałe

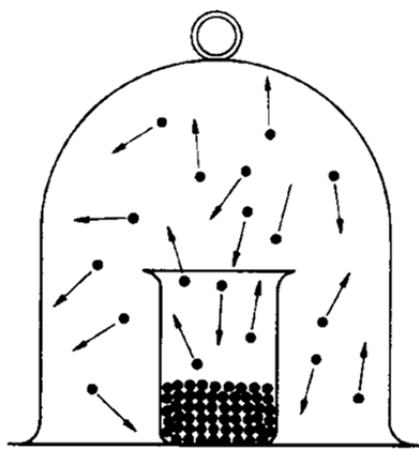
Ciecze są praktycznie nieściśliwe. W przeciwieństwie do gazów, zmiany ciśnienia nie powodują większych zmian objętości. Teoria wyjaśnia to zjawisko, zakładając, że przestrzeń między cząsteczkami cieczy jest bardzo mała. Wszelkie próby sprężenia cieczy napotykają opór, ponieważ chmura elektronowa jednej cząsteczki odpycha chmurę elektronową sąsiedniej cząsteczki.

Ciecze zachowują swoją objętość niezależnie od kształtu i wielkości pojemnika. Ciecze nie mają określonego kształtu. W przypadku braku siły ciężkości cząsteczki cieczy łączą się w kule. Ciecze dyfundują powoli. Jeżeli do wody wpuści się kroplę atramentu, to początkowo widać wyraźnie granicę między atramentem a wodą, stopniowo barwa dyfunduje przez pozostałą ciecz. Dyfuzja zachodzi, ponieważ cząsteczki obdarzone energią kinetyczną poruszają się. W gazach dyfuzja następuje szybciej. W cieczy cząsteczki nie mogą poruszać się na stosunkowo duże odległości z powodu zderzeń z sąsiednimi cząsteczkami. Średnia droga swobodna, czyli średnia odległość między zderzeniami, jest krótka i zależy od średniej odległości między cząsteczkami. Po dłuższym czasie każda cząsteczka cieczy przedostanie się z jednej strony pojemnika na drugą, ale podczas tego ulegnie wielu miliardom zderzeń. W gazach poruszająca się cząsteczka jest narażona na mniejszy opór. W gazach występuje mniej przeszkód ponieważ gaz jest przeważnie „pustą przestrzenią”, średnia droga swobodna jest znacznie dłuższa. Dlatego cząsteczki jednego gazu mieszają się dość szybko z cząsteczkami innego gazu.

Ciecze parują z otwartych pojemników. Mimo że działają siły przyciągania utrzymujące cząsteczki razem, takie cząsteczki, które mają dostatecznie dużą energię kinetyczną, przezwyciężają siły przyciągania i przechodzą do fazy gazowej. W dowolnym zbiorze cząsteczek energia kinetyczna danej cząsteczki nie jest jednakowa przez cały czas. Wymiana energii zachodzi stale między zderzającymi się ze sobą cząsteczkami.



Ciśnienie pary nasyconej



Odparowanie w układzie zamkniętym

Jeżeli zlewkę z parującą cieczą umieścimy pod kloszem, jak to pokazano na rysunku, to poziom cieczy będzie się obniżał przez chwilę, a następnie ustali się na pewnym poziomie. Można to wyjaśnić następująco: cząsteczki wydostają się z cieczy do fazy gazowej, czyli do pary. Po opuszczeniu cieczy gromadzą się one w zamkniętej przestrzeni. W miarę jak cząsteczki zbierają się w przestrzeni nad cieczą, rośnie prawdopodobieństwo, że niektóre z nich w wyniku przypadkowego ruchu znajdą się ponownie w cieczy. W końcu ustala się taki stan, w którym cząsteczki powracają do cieczy z taką samą prędkością, z jaką inne cząsteczki ją opuszczają. Od tej chwili poziom cieczy przestaje się obniżać, ponieważ liczba cząsteczek odparowujących w ciągu jednej sekundy równa się liczbie cząsteczek skraplających się w tym samym czasie. Stan, w którym zachodzą dwa przeciwstawne sobie procesy, określa się jako równowagę dynamiczną. Mimo że układ ten nie jest w stanie spoczynku, nie zachodzi w nim żadna zmiana. Objętość cieczy w zlewce nie zmienia się; stężenie cząsteczek w parze ponad cieczą jest również stałe. Dana cząsteczka część czasu przebywa w cieczy, a część w fazie pary, lecz gdy jedne cząsteczki przechodzą z cieczy do gazu, inne cząsteczki wracają z gazu

do cieczy i dlatego liczba cząsteczek w każdej fazie pozostaje stała. Cząsteczki znajdujące się w fazie pary wywierają ciśnienie. W stanie równowagi ciśnienie to jest charakterystyczne dla danej cieczy. Określa się je jako ciśnienie *pary nasyconej (równowagowe ciśnienie pary)*. Jak wynika z nazwy, jest to ciśnienie wywierane przez parę znajdującą się w stanie równowagi z cieczą. Wielkość ciśnienia pary nasyconej zależy od: 1) *rodzaju cieczy* i 2) *jej temperatury*.

1. Rodzaj cieczy ma znaczenie, ponieważ każda ciecz odznacza się charakterystyczną wielkością sił przyciągania między cząsteczkami. Cząsteczki odznaczające się dużymi siłami wzajemnego przyciągania, jak np. H_2O , charakteryzują się małą zdolnością do przechodzenia w stan pary. Ciśnienie pary nasyconej takich cieczy jest małe. Ciecze złożone z cząsteczek o małych siłach wzajemnego przyciągania, jak np. CH_4 , łatwo przechodzą w stan pary i dlatego cechuje je wysokie ciśnienie pary nasyconej.

2. W miarę wzrostu temperatury cieczy średnia energia kinetyczna cząsteczek wzrasta. Liczba cząsteczek o dużej energii, zdolnych do ucieczki, staje się również większa; tak więc ciśnienie pary nasyconej wzrasta.

Temperatura wrzenia

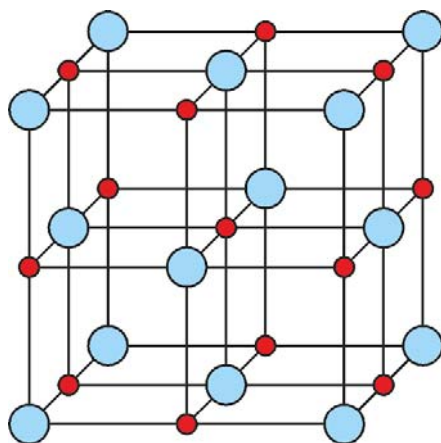
Wrzenie jest szczególnym przypadkiem parowania; jest to gwałtowne przejście cieczy w stan pary przez tworzenie się pęcherzyków. Ciecz wrze w *temperaturze wrzenia*, tj. w temperaturze, w której ciśnienie pary cieczy zrówna się z panującym ciśnieniem atmosferycznym. W temperaturze wrzenia (T_w) ciśnienie pary cieczy jest dostatecznie wysokie, aby przeciwdziałać ciśnieniu atmosferycznemu umożliwiając tworzenie się pęcherzyków pary wewnątrz cieczy. Ogólnie mówiąc cząsteczka może wyparować tylko wtedy, jeżeli spełnione są dwa warunki: a) jej energia kinetyczna jest dostatecznie duża, i b) cząsteczka musi znajdować się dostatecznie blisko granicy ciecz- para. W temperaturze wrzenia powstawanie pęcherzyków ogromnie zwiększa powierzchnię styku faz ciecz-para. Każda ilość ciepła doprowadzona do cieczy w temperaturze wrzenia jest zużyta na dostarczenie cząsteczkom energii potrzebnej do wyparowania; tak więc średnia energia kinetyczna cząsteczek pozostałych w cieczy nie rośnie. Temperatura wrzącej czystej cieczy pozostaje stała. Temperatura wrzenia zależy od ciśnienia wywieranego na ciecz. Normalna temperatura wrzenia – temperatura, w której ciśnienie pary cieczy jest równe 101 325 Pa.

Ciała stałe

Ciała *stale* są praktycznie nieściśliwe i mają niski współczynnik rozszerzalności cieplnej. Ciała stałe dyfundują wolno. Ciała stałe tworzą kryształy o określonych postaciach

geometrycznych, charakterystycznych dla poszczególnych substancji. Kryształy są ograniczone płaszczyznami, zwanymi ścianami, przecinającymi się pod pewnym kątem charakterystycznym dla danej substancji. *Nie wszystkie* ciała *stałe* mają postać krystaliczną. Niektóre substancje, jak np. szkło, mają właściwości stanu stałego, np. niezwykle, powolną dyfuzję i w zasadzie całkowitą niezmienną kształtu i objętości, ale nie mają uporządkowanego stanu krystalicznego. Substancje te nazywają się czasami *amorficznymi* (*bezpostaciowymi*) ciałami stałymi.

Każde ciało krystaliczne ma swoją, tylko jemu właściwą krystaliczną komórkę elementarną. Nieskończony zbiór jednakowych krystalicznych komórek elementarnych, ułożonych względem siebie równolegle i ściśle (bez przerw), czyli powtarzających się periodycznie w trójwymiarowej przestrzeni tworzy sieć krystaliczną. W ciele krystalicznym wszystkie komórki elementarne są jednakowe, zarówno pod względem kształtu i rozmiarów jak i zawartości. Rozmieszczenie atomów lub cząsteczek w pojedynczej komórce elementarnej nazywa się strukturą kryształu (strukturą krystaliczną).



Komórka elementarna NaCl

Polimorfizm – zjawisko występowania niektórych związków chemicznych w więcej niż jednym typie struktury (w zależności od warunków ciśnienia i temperatury). Odmiany polimorficzne różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Alotropia – polimorfizm wśród pierwiastków. W określonych warunkach ciśnienia i temperatury trwała jest tylko jedna odmiana polimorficzna. Przejście od jednej odmiany polimorficznej do drugiej jest tym szybsze i łatwiejsze im mniejsze przemiany strukturalne towarzysza temu przejściu. Politypia – pierwiastek lub związek chemiczny krystalizuje w kilku ściśle określonych strukturach, zbudowanych z identycznych warstw, a różniących się jedynie ich sekwencją. Odmiany

politypowe mają takie same parametry w dwóch kierunkach równoległych do nakładanej warstwy, a różnią się parametrem wzdłuż kierunku prostopadłego do tej warstwy (grafit – odmiana α i β). Ciała krystaliczne mające ten sam typ struktury nazywa się izostrukturnymi lub izotypowymi. Należą one do tej samej grupy przestrzennej, wykazują podobieństwo w sumarycznym wzorze chemicznym, wykazują identyczne położenie atomów w komórce elementarnej. Izotypowe ciała krystaliczne, które mogą tworzyć między sobą roztwory stałe, nazywa się izomorficznymi.

Wiązania w ciałach stałych

Często zamiast klasyfikowania ciał stałych na podstawie symetrii ich uporządkowania lub rodzaju upakowania atomów w sieci krystalicznej, bardziej celowe jest klasyfikowanie ich według rodzajów cząstek, jakie zajmują węzły sieci i sposobu ich wiązania. Kryształy są sklasyfikowane w czterech grupach: *cząsteczkowej, jonowej, kowalencyjnej i metalicznej*.

Typ wiązania	Substancja	Energia wiązania		Temp. Topnienia (°C)	Charakterystyczne właściwości ciała stałego
		KJ/mol (kcal/mol)	eV/atom, jon, molekula		
1. Jonowe Heteropolarne (Charakter elektrostatyczny)	NaCl BaF ₂ MgO	640 (153)	3.3	800	Szttywne, często kruche, Izolatory elektryczne w niskich temperaturach; Możliwe przewodnictwo jonowe w wysokich temp.
2. Kowalencyjne (Przestrzenne ukierunkowane)	Si C diament	4713 (170)50 (108)	4.7 7.4	1410 >3550	Szttywne, b. twarde, półprzewodniki, izolatory, duży współczynnik refrakcji
3. Metaliczne bezkierunkowe	Hg Al. Fe W	68 (16) 324 (77) 406 (97) 894 (203)	0.7 3.4 4.2 8.8	-39 660 1538 3410	Ciągliwe, duże przewodnictwo ciepła i elektryczności; Duży współczynnik odbicia; Podobne właściwości w stanie ciekłym i stałym
4. Siły van der Waalsa (izotropowe)	Ar Cl	7.7 (1.8) 31 (7.4)	0.08 0.32	-189 -101	Niska temp. topnienia; ściśliwe; b. małe przewodnictwo cieplne i elektryczne; diamagnetyki
5. Wiązanie wodorowe (kierunkowe)	NH ₃ H ₂ O	35 (8.4) 51 (12.2)	0.36 0.52	-78 0	Polimorfizm, izolatory; diamagnetyki

W ciałach stałych cząsteczkowych cząstkami w węzłach sieci są cząsteczki. Wewnątrz cząsteczek ciał stałych cząsteczkowych występują wiązania kowalencyjne, na ogół znacznie silniejsze niż wiązania międzycząsteczkowe. Są dwa rodzaje wiązań międzycząsteczkowych: oddziaływanie dipolowe lub oddziaływanie van der Waalsa. Oddziaływanie dipolowe spotyka

się w ciałach stałych złożonych z cząsteczek biegunowych, np. w przypadku lodu; siły van der Waalsa występują we wszystkich cząsteczkowych ciałach stałych. Ponieważ całkowite oddziaływanie międzycząsteczkowe w zasadzie jest słabe, kryształy cząsteczkowe mają niskie temperatury topnienia. Ponadto są one zwykle dość miękkie, ponieważ cząsteczki mogą być łatwo przemieszczane z jednego położenia w inne. Wreszcie są one złymi przewodnikami elektryczności, ponieważ elektron związany z jedną cząsteczką z trudem przeskakuje do innej cząsteczki. Większość substancji, które w temperaturze pokojowej są gazami, tworzy cząsteczkowe ciała stałe.

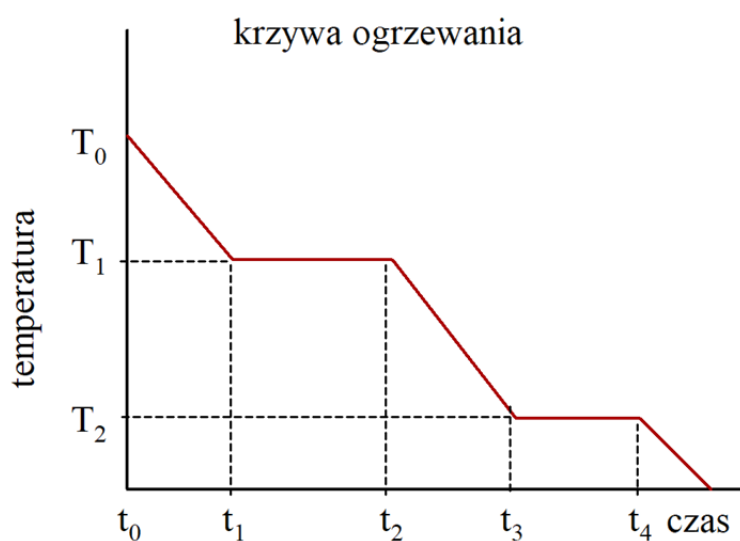
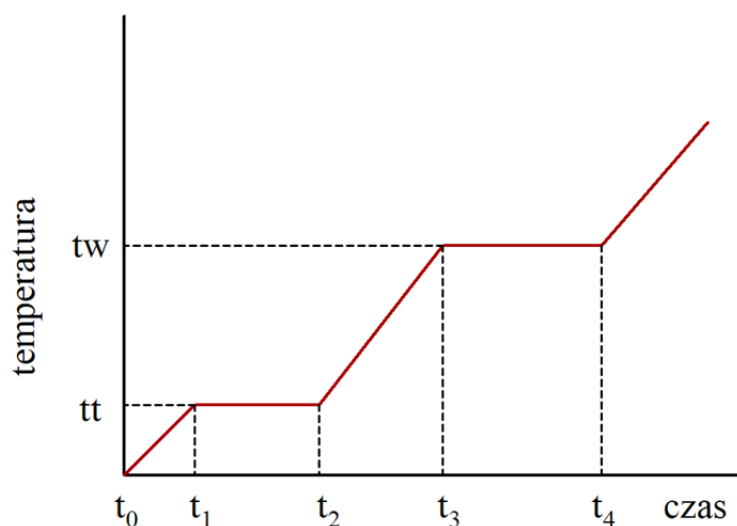
W ciałach stałych jonowych cząstkami w węzłach sieci są jony dodatnie i ujemne. Siły przyciągania są duże. Wskutek tego jonowe ciała stałe mają zwykle dość wysokie temperatury topnienia, dużo wyższe od temperatury pokojowej. Na przykład siarczan sodowy topi się w temp. 884°C . Jonowe ciała stałe są kruche i dość twarde z dużą skłonnością do pęknięcia wzdłuż płaszczyzn łupliwości. W stanie stałym jony na ogół nie mogą poruszać się swobodnie; substancje jonowe są na ogół złymi przewodnikami elektryczności. Jednak w stanie stopionym przewodzą elektryczność.

W ciałach stałych z wiązaniami kowalencyjnymi węzły są obsadzone atomami mającymi wspólne elektrony z sąsiadującymi atomami. Klasycznym przykładem ciała stałego kowalencyjnego jest diament, w którym atom węgla jest związany parami wspólnych elektronów z czterema innymi atomami. Każdy z tych atomów węgla jest związany z kolei z czterema atomami węgla itd., tworząc olbrzymią cząsteczkę trójwymiarową. W każdym ciecie stałym tego typu wiązania między atomami są kowalencyjne i zazwyczaj dość mocne. Substancje o strukturze kowalencyjnej mają zwykle wysokie temperatury topnienia, są dość twarde i często są złymi przewodnikami elektryczności.

W ciałach stałych metalicznych węzły sieci przestrzennej są obsadzone przez jony dodatnie. Ten układ jonów dodatnich przenika chmura bardzo ruchliwych elektronów pochodzących z zewnętrznych warstw atomowych. W stałym sodzie na przykład jony sodowe Na są rozmieszczone jak w komórce sieciowej przestrzennie centrowanej, a chmura elektronowa, czyli gaz elektronowy, jak często się ją nazywa, powstaje, ponieważ każdy obojętny atom uwalnia elektron zewnętrzny $3s$. Kryształ jest trwały w wyniku przyciągania między jonami dodatnimi a chmurą ujemnych elektronów. W innych metalach, np. w wolfrامية, występują również wiązania kowalencyjne między jonami dodatnimi, które nakładają się na oddziaływanie jon-gaz. Ponieważ elektrony mogą wędrować swobodnie przez metal, ciała stałe metaliczne odznaczają się dużą przewodnością elektryczną i cieplną.

Inne właściwości ciał stałych metalicznych są bardzo różne. Sód na przykład ma niską temperaturę topnienia, wolfram zaś bardzo wysoką. Sód jest miękki i może być krajany nożem, wolfram natomiast jest twardy.

Krzywe ogrzewania i chłodzenia



krzywa chłodzenia

Podczas ogrzewania ciała stałego następuje wzrost temperatury do chwili osiągnięcia temperatury topnienia. Dalsze ogrzewanie nie powoduje już wzrostu temperatury. W czasie przebiegu procesu topnienia temperatura jest stała. Podobne zjawisko zachodzi po osiągnięciu temperatury wrzenia cieczy. Doprowadzenie ciepła do wrzącej wody nie podnosi jej temperatury, lecz jest zużytkowane na przemianę cieczy w gaz. Dlaczego doprowadzenie ciepła w pewnych temperaturach powoduje wzrost temperatury, w innych zaś nie? Aby

odpowiedzieć na to pytanie, rozważmy ogólne zagadnienie doprowadzania energii cieplnej do próbki substancji, począwszy od temperatury zera bezwzględnego. Najpierw ciało stałe topi się i przechodzi w ciecz, w końcu ciecz wrze i przechodzi w stan gazowy. Zmiany temperatury towarzyszące tym zmianom stanu przedstawiono na rysunku powyżej. Widoczna na rysunku górnym krzywa jest krzywą ogrzewania. Ponieważ ciepło jest doprowadzane ze stałą szybkością, więc oś czasu przedstawia równocześnie ilość dodanej energii.

W chwili t_0 temperatura jest równa zeru bezwzględnemu. Doprowadzenie energii cieplnej powoduje, że każda cząsteczka zaczyna drgać względem węzła sieci, który przedstawia jedynie środek tego ruchu. Dodawanie coraz większej ilości energii cieplnej powoduje coraz energiczniejszą oscylację. Chociaż nie widać żadnej zmiany, kryształy rozszerzają się stopniowo coraz bardziej i stają się coraz mniej uporządkowane. Doprowadzenie energii cieplnej zwiększa średnią energię kinetyczną cząstek. Ponieważ temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej, temperatura wzrasta na odcinku $t_0 - t_1$.

W temperaturze topnienia (skrót t.t.) substancji drgania cząstek są już tak duże, że doprowadzenie dalszych ilości energii cieplnej powoduje osłabienie sił wiążących, które są przyczyną uporządkowanego układu sąsiadujących cząstek. Doprowadzana energia cieplna w czasie od t do t_2 nie wywołuje wzrostu średniej energii kinetycznej, lecz wzrost energii potencjalnej, ponieważ jest wykonywana praca przeciwko siłom przyciągania. W tym okresie średnia energia kinetyczna nie zmienia się, więc temperatura substancji jest stała. Temperaturę, w której ciało stałe i ciecz są w stanie równowagi, określa się jako temperaturę topnienia substancji.

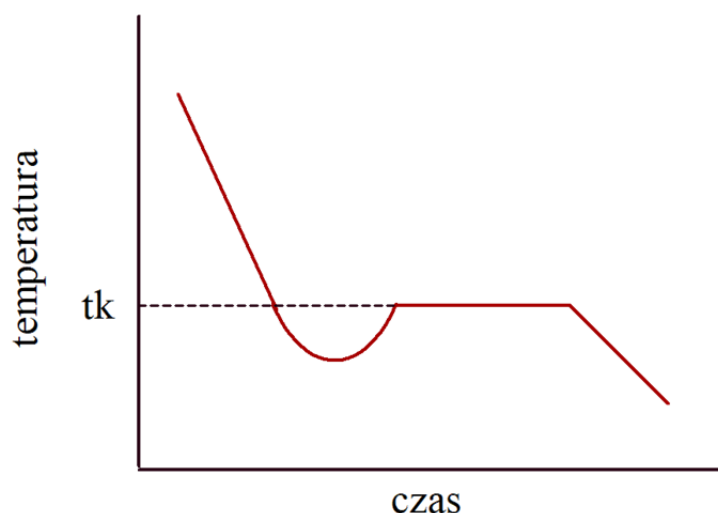
Molowym ciepłem topnienia nazywa się ilość ciepła potrzebną do stopienia 1 mola ciała stałego. Stanowi ono miarę różnicy zawartości ciepła w ciele stałym i w cieczy i jest równe ilości energii cieplnej, którą należy doprowadzić w celu pokonania dodatkowych sił przyciągania występujących w ciele stałym między cząstkami tkwiącymi w sieci. W temperaturze topnienia ciepło topnienia NaCl wynosi 30,33 kJ/mol, a ciepło topnienia H₂O - 6,02 kJ/mol. Wartości te świadczą o tym, że siły przyciągania w NaCl są większe. W końcu (w chwili t_2) doprowadzono dostateczną ilość energii cieplnej aby wyrwać wszystkie cząstki z sieci krystalicznej. Wzdłuż odcinka od t_2 do t_3 znów zwiększa się średnia energia kinetyczna i następuje wzrost temperatury. Trwa to do chwili osiągnięcia temperatury wrzenia (t_w). W temperaturze wrzenia doprowadzana energia cieplna jest zużywana na przezwycięzenie oddziaływania między cząstkami cieczy. Wzrasta energia potencjalna cząstek, lecz nie zmienia się ich średnia energia kinetyczna. W dalszym procesie badana ciecz przemienia się

w gaz. W końcu, po zamianie całej ilości cieczy w gaz następuje wzrost średniej energii kinetycznej cząstek, czemu odpowiada wzrost temperatury.

Molowym ciepłem parowania nazywa się ilość ciepła, potrzebną do przeprowadzenia w stałej temperaturze 1 mola cieczy w 1 mol pary nasyconej. Wielkość ta jest miarą sił przyciągania charakterystycznych dla cieczy. W normalnej temperaturze wrzenia ciepło parowania wody wynosi 40,8 kJ/mol, a chloroformu 29,5 kJ/mol. Wartości te wskazują na to, że siły międzycząsteczkowe w wodzie są większe niż w chloroformie.

Krzywą chłodzenia otrzymuje się wówczas, gdy energię cieplną odprowadza się od substancji ze stałą szybkością. Dla czystej substancji, która początkowo była gazem, zależność temperatury od czasu pokazano na dolnym rysunku. W miarę odprowadzania energii cieplnej temperatura gazu maleje. W tym czasie średnia energia kinetyczna cząstek gazu zmniejsza się, aby skompensować oddawaną energię; to zmniejszanie trwa tak długo, aż cząstki staną się tak powolne, że zaczynają przeważać siły przyciągania. W chwili t_1 cząstki łączą się, tworząc ciecz. Ponieważ przejście cząstki z cieczy do gazu wymaga energii, w procesie odwrotnym, w którym cząstka przechodzi z gazu do cieczy, energia jest wydzielana. To zmniejszenie energii potencjalnej podczas kondensacji dostarcza energii cieplnej, co kompensuje jej ubytek w układzie. Dlatego gdy zachodzi skraplanie, temperatura się nie obniża i cząstki, średnio biorąc, nie zmniejszają swej prędkości. W wyniku tego gaz i ciecz mają tę samą temperaturę i średnia energia kinetyczna cząstek w obu fazach jest taka sama. W przedziale $t_1 - t_2$ temperatura jest stała nosi nazwę temperatury kondensacji, czyli skraplania. W chwili t_2 wszystkie cząstki gazu uległy już kondensacji i są w stanie ciekłym. Dalsze odbieranie energii z układu powoduje, że ruch cząstek staje się coraz powolniejszy. Średnia energia kinetyczna i temperatura maleją. Spadek ten trwa do t_3 , gdy ciecz zaczyna krystalizować. Krystalizując, cząstki tworzą określony układ geometryczny, i w miarę przechodzenia ze stanu ciekłego w stan stały swoboda ich ruchu się zmniejsza. Gdy kolejne cząstki zajmują odpowiednie położenia, tworząc sieć krystaliczną, ich energia potencjalna maleje. Dlatego energia cieplna oddawana na zewnątrz jest kompensowana przez energię uzyskiwaną ze zmniejszenia energii potencjalnej. Średnia energia kinetyczna nie zmienia się w czasie tego procesu. W temperaturze krystalizacji średni ruch cząstek ciała stałego nie jest wolniejszy niż w fazie ciekłej, jednak jest bardziej ograniczony. W przedziale $t_3 - t_4$ temperatura nie zmienia się, a ciecz przekształca się w ciało stałe. Gdy wszystkie cząstki wykrytalizują, dalsze odprowadzanie energii cieplnej wywołuje obniżenie temperatury, czemu odpowiada końcowy odcinek krzywej.

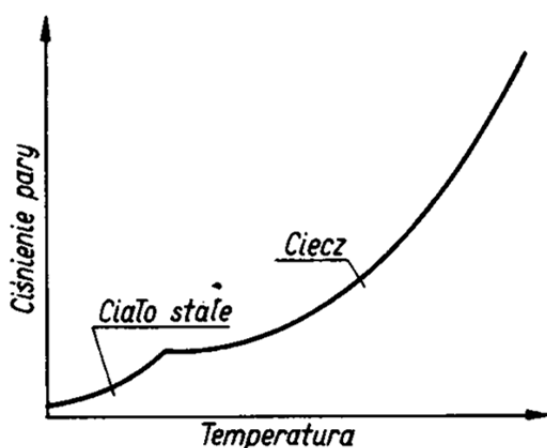
Przechłodzenie



Najczęściej przebieg krzywych chłodzenia nie jest tak prosty, jak pokazano na rysunkach. Zakłócenia pojawiają się najczęściej w tej części krzywej chłodzenia, która odpowiada przejściu gazu w ciecz i cieczy w ciało stałe. Na powyższym rysunku pokazano przypadek przemiany cieczy w ciało stałe. Temperatura nie zmienia się wzdłuż linii przerywanej, lecz przebiega wzdłuż linii ciągłej. Ciecz nie krystalizuje w temperaturze krzepnięcia, lecz następuje tzw. przechłodzenie, wskutek czego cząstki cieczy układają się w trudne do rozpoznania układy i poruszają się w sposób nieuporządkowany. W temperaturze krzepnięcia powinny one utworzyć charakterystyczny układ krystaliczny. Często cząstki nie tworzą natychmiast poprawnego układu, a gdy ciepło jest nadal odprowadzane z układu bez rozpoczęcia krystalizacji, temperatura obniża się poniżej temperatury krzepnięcia. Cząstki w dalszym ciągu poruszają się, tworząc różne układy, zanim część ich nie utworzy właściwego układu. Z chwilą gdy właściwy układ (zarodek) będzie dostatecznie duży, inne cząstki będą bardzo szybko na nim krystalizować. Gdy bardzo wiele cząstek krystalizuje równocześnie, energia potencjalna przemienia się w energię kinetyczną prędkiej niż zachodzi odprowadzenie energii cieplnej z układu. Temperatura wzrasta aż do osiągnięcia temperatury krzepnięcia. Dalej układ zachowuje się normalnie. Niektóre substancje nigdy nie krystalizują podczas chłodzenia, lecz tworzą trwały stan przechłodzony. Takie substancje nazywa się szklami; nazwa ta pochodzi od najbardziej znanego przykładu, lecz częściej stosuje się określenie ciało amorficzne lub szkliste.

Równowaga ciało stałe–gaz

Podobnie jak w przypadku cieczy cząstki ciała stałego mogą przechodzić do fazy gazowej, co daje w wyniku pewne ciśnienie pary. Te cząstki, które mają energię większą od średniej i znajdują się blisko powierzchni, mogą w danej chwili przewyciężyć siły przyciągania sąsiednich cząstek i przejść do fazy gazowej. Jeżeli ciało stałe jest zamknięte w szczelnym pojemniku, to w końcu w fazie gazowej będzie tyle cząstek, że szybkość ich powrotu zrówna się z szybkością przechodzenia do fazy gazowej. Ustala się równowaga dynamiczna, której odpowiada równowagowe ciśnienie pary nasyconej charakterystyczne dla danego ciała stałego. Ciśnienie pary ciał stałych zależy od temperatury. Im wyższa temperatura, tym większa jest energia cząstek i tym łatwiej mogą one opuścić fazę stałą. Im więcej ich przechodzi do fazy gazowej tym większe jest ciśnienie pary.



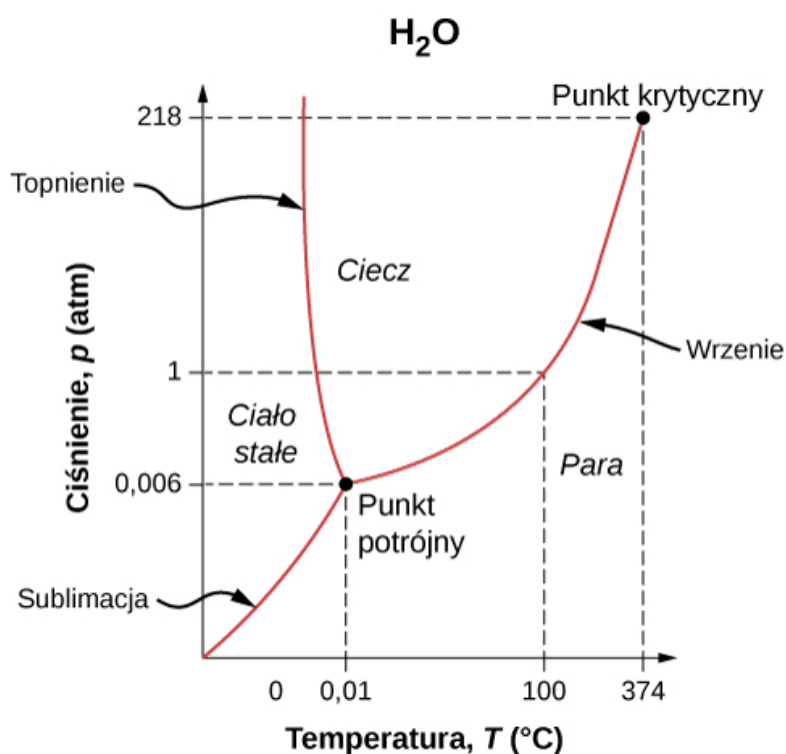
Zmiany ciśnienia pary nasyconej w zależności od temperatury.

W temperaturze zera kelwinów cząstki ciała stałego nie mają skłonności do opuszczania fazy stałej i ciśnienie pary jest równe zero. Gdy rośnie temperatura wzrasta ciśnienie pary. Wartość ciśnienia pary jest stosunkowo niewielka przed stopieniem ciała. Powyżej temperatury topnienia ciśnienie pary jest takie jak dla cieczy.

Na rysunku każdy punkt krzywej na odcinku oznaczonym "ciało stałe" odpowiada równowadze między parą i ciałem stałym. Liczba cząstek opuszczających ciało stałe równa się liczbie cząstek powracających. Gdy wzrośnie nieco temperatura, wówczas więcej cząstek opuszcza kryształ w jednostce czasu, niż powraca. Jest to przyczyną wzrostu stężenia cząstek w fazie gazowej, co jest równoznaczne ze wzrostem ciśnienia pary. Wywołuje to z kolei wzrost szybkości kondensacji. W końcu ustala się równowaga w nowej temperaturze i ciśnienie pary wzrasta. Zachowanie się układu w równowadze, gdy jest on poddany działaniu

sił zewnętrznych, jest przedmiotem znanej zasady Le Chateliera, ogłoszonej w 1884 r., zgodnie z którą, gdy jakiś bodziec działa na układ będący w stanie równowagi, wówczas układ, jeśli to możliwe, przystosowuje się tak, aby zmniejszyć działanie *tego* bodźca. Wzrost temperatury układu ciało stałe-para, będącego w równowadze, jest wywołany działaniem na układ bodźca w postaci dodanego ciepła. W punkcie, w którym krzywa ciśnienia pary cieczy przecina odpowiednią krzywą dla ciała stałego (tj. gdy ciśnienie pary ciała stałego równa się ciśnieniu pary cieczy), zachodzi jednocześnie równowaga między ciałem stałym a gazem, między cieczą a gazem i między ciałem stałym a cieczą. Ten punkt przecięcia, w którym ciało stałe, ciecz i gaz współistnieją w równowadze jest zwany punktem potrójnym.

Zależność pomiędzy stanem stałym, ciekłym i gazowym danej substancji od temperatury i ciśnienia może być przedstawiona graficznie w postaci jednego wykresu zwanego wykresem fazowym.



Wykres fazowy dla wody

Roztwory

Roztwory, które określa się jako jednorodne mieszaniny dwóch lub więcej składników, dzielą się na roztwory gazowe, ciekłe lub stałe. Ponieważ wszystkie gazy mieszają się w dowolnych stosunkach, każda mieszanina gazów jest jednorodną, a więc jest roztworem. Powietrze jest mieszaniną azotu, tlenu, dwutlenku węgla, argonu i innych

cząsteczek. Pod względem kinetycznym roztwór gazowy jest podobny do czystego gazu, z tą tylko różnicą, że zawiera cząsteczki różnego rodzaju. W stanie doskonałym cząsteczki te poruszają się niezależnie od siebie. Roztwory ciekłe otrzymuje się, rozpuszczając, ciecz lub ciało stałe w cieczy. Jeżeli cieczą tą jest woda, to roztwór taki określa się jako roztwór wodny. Kinetycznie roztwór wodny cukru to roztwór, w którym cząsteczki cukru są bezładnie rozmieszczone w całej objętości roztworu. Roztworami stałymi są ciała stałe, w których jeden składnik jest rozproszony bezładnie w skali atomowej lub cząsteczkowej w innym składniku. Podobnie jak w czystym kryształ, ułożenie atomów jest uporządkowane, lecz węzły sieci krystalicznej są zajmowane przez te czy inne atomy w bezładny sposób. Roztwory stałe mają duże znaczenie praktyczne, gdyż stanowią one znaczną część materiałów określanych jako stopy. Stopem można nazwać mieszaninę dwóch lub więcej pierwiastków mających właściwości metaliczne; stop może być związkiem lub roztworem.

Przy omawianiu roztworów operuje się powszechnie dwoma pojęciami - substancja rozpuszczona i rozpuszczalnik. Substancję występującą w większej ilości uważa się zazwyczaj za rozpuszczalnik, podczas gdy substancję obecną w mniejszej ilości za substancję rozpuszczoną. Pojęcie solwatowany jest stosowane do opisu cząstek, które powstają w wyniku oddziaływania jednej lub więcej cząsteczek rozpuszczalnika z substancją rozpuszczoną. Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, to stosuje się pojęcie hydratowany (uwodniony), a nie solwatowany.

Stężenie

Istnieje kilka sposobów wyrażania stężenia roztworów. Może to być: ułamek molowy, molowość, molalność, normalność i procent substancji rozpuszczonej.

Ułamek molowy jest to stosunek liczby moli jednego składnika do sumy liczby moli w roztworze.

Molowość roztworu jest to liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 dm^3 roztworu.

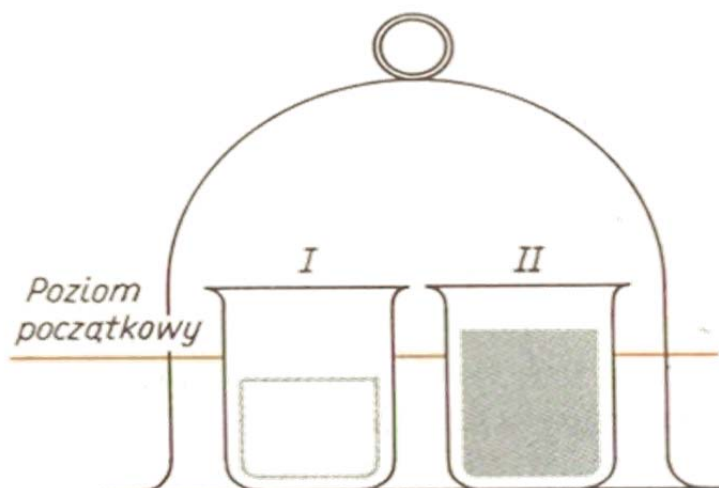
Molalność to liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika.

Normalność to liczba gramorównoważników (w gramach) substancji rozpuszczonej w 1 dm^3 roztworu; oznaczana literą N.

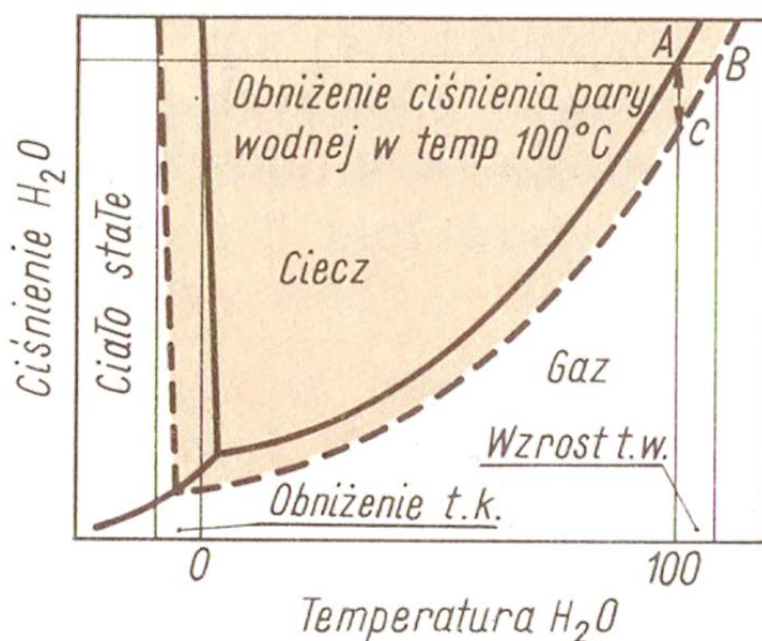
Procent substancji rozpuszczonej (stężenie procentowe) to ilość substancji rozpuszczonej w 100 g roztworu. Procent objętościowy odnosi się nie do masy roztworu, a do objętości i oznacza ilość cm^3 substancji rozpuszczonej w 100 cm^3 roztworu.

Właściwości roztworów

Roztwory wykazują niższe ciśnienie pary w porównaniu z czystym rozpuszczalnikiem. Zdolność przechodzenia cząsteczek rozpuszczalnika w stan gazowy jest niższa w przypadku roztworów i zależna od ich stężenia.



W przypadku roztworów obserwuje się obniżenie temperatury krzepnięcia i wzrost temperatury wrzenia w porównaniu z czystym rozpuszczalnikiem.



Jak widać rozpuszczenie substancji w rozpuszczalniku powoduje zwiększenie obszaru występowania fazy ciekłej czyli zwiększa się prawdopodobieństwo istnienia cieczy w układzie. Ma to swoje odniesienie do entropii układu, która jest większa w przypadku roztworów niż czystego rozpuszczalnika.

Obniżenie ciśnienia pary roztworu jest ilościowo opisywane prawem Raoult'a, zgodnie z którym, obniżenie ciśnienia pary rozpuszczalnika równa się ułamkowi molowemu substancji rozpuszczonej. Można to zapisać w postaci:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2$$

$$\frac{P_1}{P_1^0} = x_1$$

gdzie P_1^0 – ciśnienie pary czystego rozpuszczalnika; P_1 – ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika nad roztworem, x_2 – ułamek molowy substancji rozpuszczonej; x_1 – ułamek molowy rozpuszczalnika.

Prawo Raoult'a wyjaśnia, dlaczego obniżenie temperatury krzepnięcia i podwyższenie temperatury wrzenia jest proporcjonalne do stężenia cząsteczek substancji rozpuszczonej w roztworze. Gdy zwiększa się stężenie roztworu, maleje ułamek molowy rozpuszczalnika i jego ciśnienie pary maleje proporcjonalnie. Jak pokazano na powyższym rysunku, stopień obniżenia linii ciągłej w stosunku do linii przerywanej, jest miarą spadku ciśnienia pary; określa on zarówno zwiększenie temperatury wrzenia, jak i obniżenie temperatury krzepnięcia.

Ze względu na spadek ciśnienia pary konieczne jest podwyższenie temperatury, aby utrzymać wrzenie. Potrzebny wzrost temperatury jest proporcjonalny do obniżenia ciśnienia pary. Ponieważ obniżenie ciśnienia pary jest proporcjonalne do ułamka molowego substancji rozpuszczonej, podwyższenie temperatury wrzenia powinno być proporcjonalne do ułamka molowego substancji rozpuszczonej. Podobnie obniżenie temperatury krzepnięcia jest proporcjonalne do molalności substancji rozpuszczonej. Zależności te można zapisać następująco:

$$\Delta T_w \sim \Delta p \sim x_2$$

$$x_2 = \frac{n_s}{n_r + n_s}$$

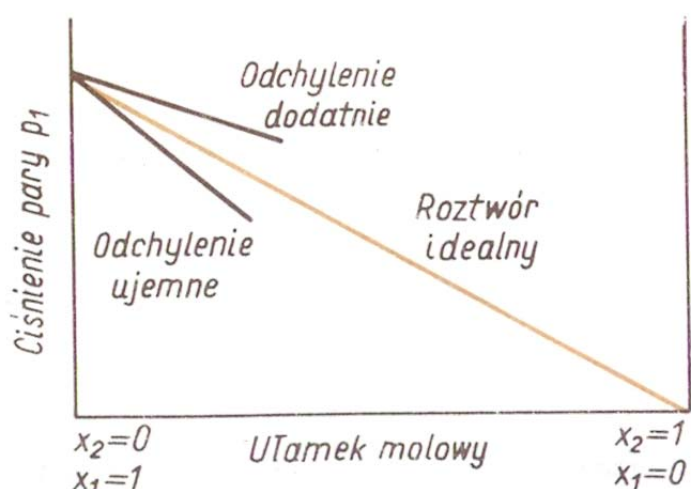
$$x_2 \approx \frac{n_s}{n_r} = \frac{m}{1000 / M}$$

$$\Delta T_w = K_e m$$

$$\Delta T_k = K_k m$$

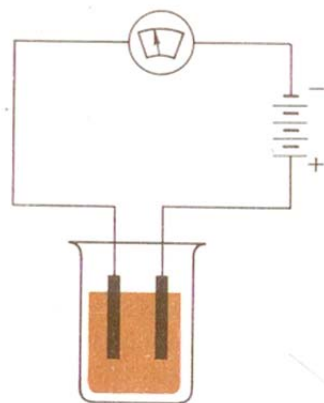
gdzie K_e i K_k są stałymi odpowiednio ebulioskopową i krioskopową.

Powyższe wzory są przybliżone i słuszne jedynie dla roztworów rozcieńczonych. W przypadku roztworów stężonych K_e i K_k zależą nieco od stężenia. Powinny być również spełnione dwa inne warunki. Zgodnie z pierwszym substancja rozpuszczona musi być rozpuszczona tylko w fazie ciekłej; inaczej mówiąc, substancja rozpuszczona nie może być lotna i nie może rozpuszczać się w fazie stałej. Drugi warunek jest spełniony, gdy liczba cząstek substancji rozpuszczonej jest równa liczbie cząstek przeniesionych do roztworu. Jeśli podczas procesu rozpuszczania następuje rozpad cząsteczek na mniejsze części, wtedy sumaryczne stężenie cząstek będzie określało temperaturę wrzenia i krzepnięcia.



Elektrolity

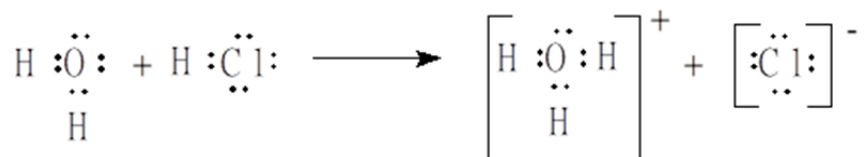
Jako pierwszy w 1887 roku szwedzki chemik Svante Arrhenius wykazał, że istnieje wiele przypadków, w których procesowi rozpuszczania towarzyszy dysocjacja czyli rozpad cząsteczek. Produkty dysocjacji są zazwyczaj naładowane elektrycznie, są to tzw. jony, i zajście procesu dysocjacji można wykryć na podstawie pomiarów elektrycznych. Na rysunku poniżej przedstawiono schemat układu przeznaczonego do badania, czy substancja rozpuszczona jest zdysocjowana na jony.



Para elektrod jest połączona szeregowo z amperomierzem i ze źródłem prądu, np. baterią. Gdy obie elektrody są rozłączone, w obwodzie nie płynie prąd elektryczny; na amperomierzu odczytuje się zero. Gdy obie elektrody są połączone przewodnikiem elektrycznym, obwód jest zamknięty i amperomierz wskazuje przepływ prądu. Gdy elektrody są zanurzone w wodzie, na amperomierzu odczytuje się wartości bliskie zeru, co wskazuje, że woda prawie nie przewodzi prądu. Dodanie cukru do wody nie zmienia przewodności; ale gdy dodany zostanie chlorek sodowy, przewodnictwo znacznie wzrośnie. Tego rodzaju doświadczenia umożliwiają sklasyfikowanie substancji w dwóch grupach: a) substancje tworzące roztwory przewodzące prąd, b) substancje tworzące roztwory zasadniczo nie przewodzące prądu.. Substancje rozpuszczane należące do pierwszej grupy zwane są *elektrolitami*, należące do drugiej – *nielektrolitami*. Przewodnictwo elektryczne jest możliwe tylko wtedy, gdy obecne są cząstki naładowane. Im większa jest liczba ładunków, tym większa jest przewodność. Mierzac przewodność uzyskuje się informacje o względnym stężeniu ładunków w roztworze.

Elektrolity można podzielić na dwie grupy: mocne elektrolity, które tworzą roztwory będące dobrymi przewodnikami elektryczności, i słabe elektrolity, które tworzą roztwory będące słabymi przewodnikami. Do mocnych elektrolitów należą roztwory wodne kwasów mineralnych (HCl, H₂SO₄), wodorotlenków (NaOH, KOH) oraz dobrze rozpuszczalnych soli mocnych kwasów i zasad (NaCl, Na₂SO₄). Słabymi elektrolitami są kwasy organiczne (CH₃COOH), słabe kwasy (HCN), trudno rozpuszczalne sole (HgCl₂, CdSO₄).

W przypadku elektrolitu roztwór zawiera jony, które pochodzą z dysocjacji cząsteczek związku, lub powstające w wyniku oddziaływania rozpuszczalnika z substancją rozpuszczoną. Przykładowo czysty HCl w stanie stałym, ciekłym lub gazowym nie przewodzi prądu elektrycznego. Natomiast rozpuszczony w wodzie tworzy roztwór będący mocnym elektrolitem.



Proton zostaje przeniesiony z HCl do H₂O i powstają nowe cząstki H₃O⁺ i Cl⁻. Tak tworzą się dodatnie i ujemne jony, chociaż żaden z nich nie występuje w czystym HCl. Dodatkowo

naładowany jon H_3O^+ nazywany jest jonem hydroniowym lub oksoniowym. Jon ujemny jest jonem chlorkowym.

Stopień dysocjacji

Substancje rozpuszczone dysocjują w bardzo różnym stopniu. Niektóre substancje, np. HCl , są w roztworach wodnych prawie całkowicie zdysocjowane na jony. Inne substancje, np. CH_3COOH , są zdysocjowane słabo, zależy to od względnej siły wiązania. Stopień dysocjacji można wyznaczyć mierząc dowolną właściwość zależną od stężenia jonów, np. przewodnictwo lub obniżenie temperatury krzepnięcia.

Stopień dysocjacji zależy od:

- rodzaju elektrolitu - gdy cząstka AB dysocjuje na jony, wiązanie AB ulega rozerwaniu. Stopień, w jakim proces ten zachodzi, zależy od właściwości A i B . Na przykład w danej temperaturze i dla tego samego stężenia, HCl w wodzie jest zdysocjowany w 100%, podczas gdy HF tylko w 8%.

- rodzaju rozpuszczalnika - zagadnienie to łatwo może ująć uwagę, ponieważ zazwyczaj tylko wodę uważamy za rozpuszczalnik. W innych rozpuszczalnikach zachowanie się substancji rozpuszczonej może być inne. Na przykład, w porównywalnych warunkach, HCl w wodzie jest w 100% zdysocjowany, a w benzenie dysocjacja HCl jest mniejsza niż 1%.

- temperatury - nie ma prostej reguły o wpływie temperatury na dysocjację. Dla niektórych substancji dysocjacja zwiększa się ze wzrostem temperatury, dla innych zmniejsza. Niektóre substancje mogą ulegać kombinacji obu efektów. Na przykład kwas octowy jest zdysocjowany w 1% w danym roztworze w temperaturze pokojowej, ale gdy temperatura rośnie stopień dysocjacji maleje; również w przypadku obniżenia temperatury stopień dysocjacji maleje.

- stężenia - stopień dysocjacji zawsze rośnie, gdy maleje stężenie elektrolitu. Im bardziej rozcieńczony jest roztwór, tym wyższy jest stopień dysocjacji.

Rozpuszczalność

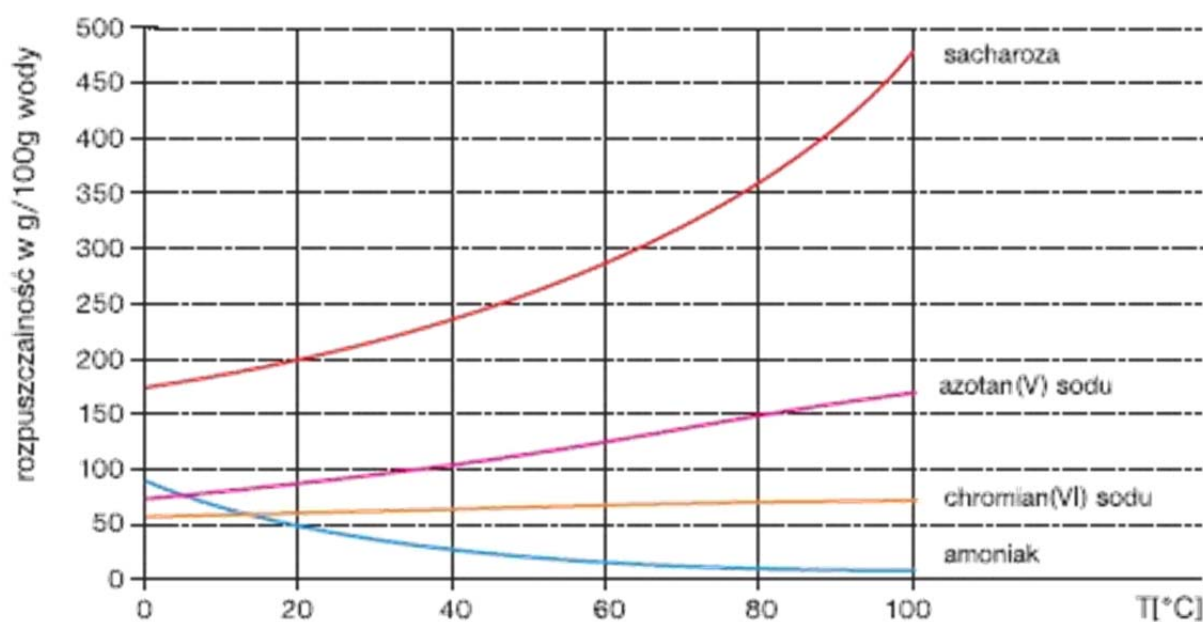
Termin rozpuszczalność stosowany jest do opisu jakościowego procesu rozpuszczania, ale również służy do ilościowego określania, ile substancji jest w roztworze. Roztwory dotychczas omawiane były roztworami nienasyconymi. Substancję rozpuszczoną można dodawać stopniowo, otrzymując serię roztworów o zmieniającym się stężeniu. Jednakże w większości przypadków proces dodawania substancji rozpuszczanej może być

nieskończony. Ostatecznie osiąga się stan, w którym po dodaniu następnej porcji substancji rozpuszczanej do określonej ilości rozpuszczalnika nie otrzymuje się nowego roztworu o większym stężeniu. Wówczas nadmiar substancji dodawanej pozostaje nie rozpuszczony. W tych przypadkach ilość substancji, która może być rozpuszczona w danej ilości rozpuszczalnika, jest ograniczona. Roztwór odpowiadający takiemu ograniczeniu nazywa się roztworem nasyconym, a stężenie roztworu nasyconego nazywa się rozpuszczalnością.

Stężenie roztworu nasyconego, tj. rozpuszczalność, zależy od:

- 1) rodzaju rozpuszczalnika,
- 2) rodzaju substancji rozpuszczanej,
- 3) temperatury,
- 4) ciśnienia.

W rozpuszczalnikach polarnych dobrze rozpuszczają się substancje jonowe (np. NaCl). Wzrost temperatury obniża rozpuszczalność gazów w cieczach, ale zwiększa rozpuszczalność większości ciał stałych.



Krzywe rozpuszczalności

Rozpuszczalność gazów rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, co ilościowo opisuje prawo Henry'ego, zgodnie z którym w stałej temperaturze ułamek molowy gazu rozpuszczanego w rozpuszczalniku jest wprost proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego gazu. W przypadku cieczy i ciał stałych rozpuszczalność zasadniczo nie zależy od ciśnienia.

Koloidy

Omawiając roztwory przyjęto założenie, że łatwo można rozróżnić mieszaniny jednorodne i niejednorodne. Jednak istnieją układy, które nie są w sposób oczywisty jednorodne lub niejednorodne. Takie układy klasyfikowane są jako pośrednie i zwane są koloidami (układami koloidowymi lub koloidalnymi). Przykładami koloidów są: dym z papierosa, mgła, emulsja, piana i albumina jajka. Aby zrozumieć, co to jest koloid, wyobraźmy sobie, że próbkę ciała stałego umieszczono w cieczy i stopniowo rozdrabniano. Dopóki poszczególne cząstki ciała stałego są widoczne gołym okiem, nie ma wątpliwości, że układ jest niejednorodny. W pozostawionym w spokoju roztworze cząstki te na ogół wytrącają się. Można je łatwo oddzielić przez odsączanie; Jeżeli rozdrabnianie trwa w dalszym ciągu, to ostatecznie można otrzymać układ, w którym rozproszone cząstki są rozdrobnione do pojedynczych cząsteczek lub atomów. W tym granicznym przypadku nie można już rozróżnić dwóch faz i powstaje roztwór.

Pomiędzy zawiesinami a rzeczywistymi roztworami istnieje obszar przejściowy, w którym cząstki rozproszone są już tak małe, że nie tworzą oddzielnej fazy, lecz nie są jeszcze na tyle małe aby w sposób oczywisty przyszły do roztworu rzeczywistego. Taki pośredni stan to stan koloidalny. Z roztworu koloidalnego pozostawionego na dłuższy czas cząsteczki koloidalne nie wydzielają się samodzielnie ani nie można ich oddzielić przez sączenie.

Typowy układ koloidalny składa się z dwóch faz:

- fazy ciągłej czyli substancji rozpraszającej, zwanej też ośrodkiem dyspersyjnym lub dyspergującym
- fazy rozproszonej czyli substancji zdyspergowanej w ośrodku dyspersyjnym i w nim nierozpuszczalnej.

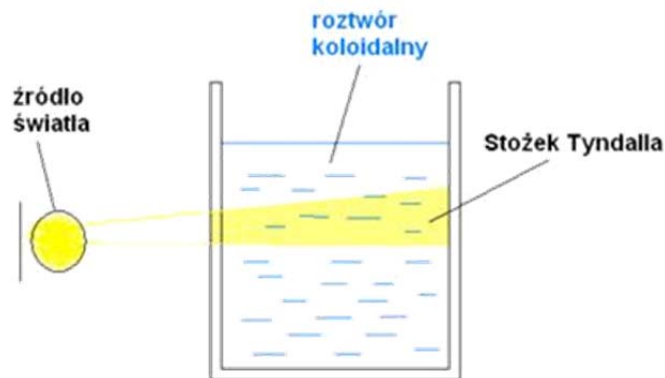
Koloidy dzielimy na

zole – ciało stałe rozproszone w cieczy

emulsje – ciecz rozpuszczona w cieczy

żele – złożone z cieczy i ciała stałego tworzącego sieć obejmującą cały układ

areozol – rozproszenie ciała stałego lub cieczy w gazie.



W koloidach obserwuje się tzw. efekt Tyndalla będący zjawiskiem towarzyszącym przepuszczaniu światła przez układ koloidalny. W wyniku tego światło ulega ugięciu i rozproszeniu na cząstkach fazy rozproszonej, które mają rozmiary mniejsze od długości fali świetlnej. Występowanie efektu Tyndalla jest wykorzystywane do oznaczania mas cząsteczkowych substancji rozpuszczonych w roztworach koloidalnych oraz do wyznaczania stężeń tych roztworów. Można także wyznaczać kierunki poruszania się cząstek, które poddają się bezładnym ruchom Browna.

W koloidach zachodzą procesy, które można pogrupować następująco.

Koagulacja to proces polegający na łączeniu się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe agregaty tworzące fazę ciągłą o nieregularnej strukturze. Istnieje koagulacja odwracalna i nieodwracalna, a także spontaniczna i wymuszona. W wyniku koagulacji może następować zjawisko żelowania, tworzenia się past i materiałów stałych, sedymentacji lub pokrywania powierzchni mieszaniny warstwą fazy rozproszonej.

Układy koloidalne bywają nietrwałe, bo faza zdyspergowana ma bardzo silnie rozwiniętą powierzchnię, przez co cząstki zdyspergowane dążą do zmniejszenia swej powierzchni właściwej, więc cząstki koloidalne albo krystalizują, albo koagulują.

Łączenie się cząstek fazy rozproszonej zachodzić może pod wpływem dodatku elektrolitów, wszelkich wypełniaczy (bardzo rozdrobnionej fazy stałej), oraz działaniu temperatury lub na skutek reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie, pod wpływem działania czynników zewnętrznych.

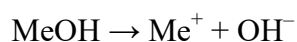
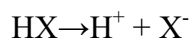
Szybkość koagulacji uwarunkowana jest ruchami Browna, których intensywność jest warunkowana przez stężenie cząstek fazy rozproszonej i ich szybkością dyfuzji w cieczy, która z kolei jest silnie zależna od temperatury. Na kinetykę koagulacji wpływ również mają oddziaływania międzycząsteczkowe, które mogą być regulowane składem elektrolitów w układzie.

Peptyzacja - zjawisko przechodzenia osadu koloidalnego lub żelu w koloid (odwrotność koagulacji). Jest to proces odwracalny, w przeciwieństwie do denaturacji białka.

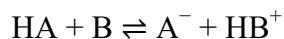
Reakcje w roztworach

Większość reakcji chemicznych przebiega w roztworach. Na początek zdefiniujmy pojęcie kwasu i zasady.

Kwas według definicji Arrheniusa to każdy związek, który wprowadzony do roztworu wodnego zwiększa stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ (zmniejsza pH roztworu). Zasadą jest każdy związek, który zwiększa stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- . Definicja ta ma głównie zastosowanie do roztworów wodnych.



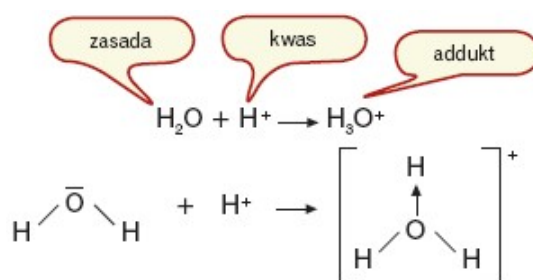
Według teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego, kwas to każdy związek chemiczny, który w warunkach danej reakcji jest donorem jonu wodorowego H^+ . Z drugiej strony zasada to każdy związek chemiczny, który może być akceptorem jon wodorowy. W reakcji kwasu i zasady Brønsteda-Lowry'ego powstaje nowy kwas i nowa zasada. Np. w reakcji:



Związek HA jest kwasem, a związek B zasadą. Jon A^- jest nową zasadą, a HB^+ nowym kwasem. W reakcji $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$ woda jest kwasem, a amoniak zasadą, jon wodorotlenowy zasadą, a jon amonowy kwasem. Związki chemiczne (z wyjątkiem niektórych bardzo mocnych zasad i kwasów) mogą w zależności od warunków pełnić rolę kwasu lub zasady.

	sprężony kwas	sprężona zasada	
mocny	HClO_4	ClO_4^-	słaby
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HCl	Cl^-	
	H_3O^+	H_2O	
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
	HF	F^-	
	CH_3COOH	CH_3COO^-	
	H_2S	HS^-	
	NH_4^+	NH_3	
słaby	H_2O	OH^-	mocny

Według teorii Lewisa kwas to związek chemiczny, który jest akceptorem w warunkach danej reakcji pary elektronowej, a zasada jest donorem pary elektronowej. Definicja nie obejmuje klasycznych kwasów (tj. kwasów protonowych np. HCl), które według teorii Brønsteda-Lowry'ego są kwasami, w myśl definicji Lewisa kwasami nie są. Stanowią one zaś addukty kwasowo-zasadowe. Definicja Lewisa obejmuje natomiast związki chemiczne, które zachowują się jak kwasy, bo mają silny deficyt elektronów, mimo że w ogóle nie posiadają w swojej strukturze atomu wodoru (np. chlorek glinu). Związki są nazywane kwasami Lewisa. W przypadku zasad, definicje Lewisa i Brønsteda-Lowry'ego praktycznie się pokrywają – tzn. nie istnieją takie związki, które by były zasadami według definicji Lewisa, a nie były nimi według definicji Brønsteda-Lowry'ego.



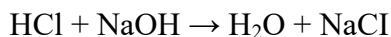
Niezależnie od stosowanych definicji kwasów i zasad powszechnie przyjmuje się, że kwasy i zasady reagują ze sobą. Według definicji Arrheniusa reakcję taką nazywa się reakcją zobojętnienia; jeżeli H^+ kwasu reaguje z OH^- zasady, tworząc wodę, to znikają ich właściwości kwasowe i zasadowe. Jednakże terminu „zobojętnianie” nie należy rozumieć dosłownie, ponieważ tylko kwasy i zasady o zbliżonej mocy mogą utworzyć rzeczywiście obojętny roztwór. Na przykład gdy 1 mol kwasu solnego reaguje z 1 mol wodorotlenku sodowego, otrzymuje się roztwór obojętny. Jednakże, gdy 1 mol kwasu octowego reaguje z 1 molem wodorotlenku sodowego, otrzymany roztwór nie jest obojętny, lecz jest słabo zasadowy.

Dla bardziej ogólnych definicji, np. Brønsteda, obejmujących szeroki zakres reakcji kwas-zasada, termin „zobojętnienie” jest kwestionowany. Reakcję kwasu HCl z zasadą H_2O trudno określić jako zobojętnianie. Ściśle mówiąc, zobojętnianie należy określić jako reakcję kwasów i zasad o podobnej mocy.

Poniżej omówiono cztery możliwe przypadki obejmujące reakcje między kwasem i zasadą w roztworze wodnym: mocny kwas – mocna zasada, słaby kwas – mocna zasada, mocny kwas – słaba zasada, słaby kwas – słaba zasada. Jak już wspomniano, jedynie

pierwszy i ostatni przypadek można określić jako zobojętnianie. Jednakże powszechnie wszystkie cztery reakcje nazywa się reakcjami zobojętniania.

Mocny kwas – mocna zasada Zobojętnianie HCl za pomocą NaOH można zapisać jako:



ale ponieważ HCl, NaOH i NaCl są mocnymi elektrolitami, w roztworze występują w postaci jonów. Lepszym zapisem jest więc:



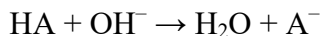
Ponieważ Na^+ i Cl^- występują po obu stronach równania, można je opuścić otrzymując równanie



Sumaryczne równanie jest ogólne i stosuje się do zobojętniania dowolnego mocnego kwasu dowolną mocną zasadą. Często uwzględniając, że H^+ bardziej prawidłowo określa się jako jon hydroniowy H_3O^+ , powyższe równanie ogólne można zapisać jako

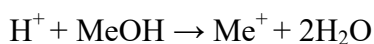


Słaby kwas – mocna zasada Ogólne równanie reakcji słabego kwasu z mocną zasadą jest następujące:

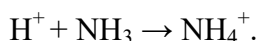


gdzie HA oznacza słaby kwas, np. CH_3COOH . Ponieważ słaby kwas dysocjuje w małym stopniu, tworząc jony H^+ i A^- , jego roztwór przed reakcją zawiera głównie cząsteczki HA. Podczas reakcji cząsteczki HA zanikają, co jest uwzględniane w równaniu ogólnym. Reakcja ta przebiega następująco. Najpierw zachodzi dysocjacja HA na H^+ i A^- , a następnie połączenie H^+ i OH^- (powstaje H_2O). Powyższe jest równaniem sumarycznym.

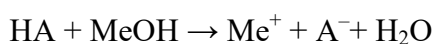
Mocny kwas – słaba zasada Ogólne równanie reakcji mocnego kwasu i słabej zasady można zapisać następująco:



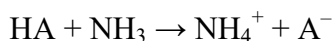
gdzie MeOH oznacza słabą zasadę; mało jest słabych zasad typu MeOH (Me oznacza metal); większość słabych zasad jest typu NH_3 . W tych przypadkach równanie zobojętniania jest następujące:



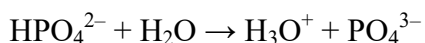
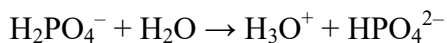
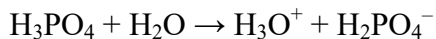
Słaby kwas - słaba zasada Równanie ogólne reakcji słabego kwasu i słabej zasady jest następujące:



jeżeli słabą zasadą jest NH_3 , to

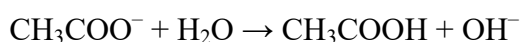


Kwasy zawierające więcej niż jeden atom wodoru w cząsteczce nazywane są kwasami wieloprotonowymi. Dysocjacja tych kwasów przebiega etapowo:



Hydroliza

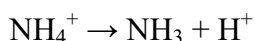
Po rozpuszczeniu soli NaCl w wodzie otrzymuje się roztwór obojętny. Natomiast, gdy sól CH_3COONa rozpuści się w wodzie, to powstały roztwór jest słabo zasadowy. W przypadku takich soli jak chlorek amonowy NH_4Cl lub chlorek glinowy AlCl_3 roztwory są słabo kwaśne. Tego rodzaju oddziaływanie pomiędzy solą i wodą nazywa się hydrolizą. Hydroliza nie różni się zasadniczo od reakcji kwas-zasada omawianej w teorii Brønsteda. W przypadku octanu sodowego własności zasadowe powstającego wodnego roztworu można wyjaśnić za pomocą następującego równania:



W tym przypadku zasada Brønsteda CH_3COO^- przyłącza proton od kwasu Brønsteda H_2O , tworząc sprzężony kwas CH_3COOH i sprzężoną zasadę OH^- . Zasadowy odczyn roztworu jest spowodowany powstaniem OH^- . Reakcja ta przebiega z lewej strony na prawą tylko w niewielkim stopniu, ponieważ CH_3COO^- jest słabą zasadą i nie może konkurować z OH^- o proton.

Teoretycznie każdy jon ujemny może być zasadą. W praktyce jednak tylko meliczne jony ujemne, jak O^{2-} i S^{2-} , konkurują efektywnie z OH^- o proton. Roztwory zawierające te jony są równie zasadowe jak roztwory otrzymane z wodorotlenków. Większość jonów ujemnych w małym stopniu konkuruje o protony z jonami OH^- , zatem ich stopień hydrolizy w roztworach jest mały.

Jony dodatnie hydrolizując, tworzą roztwory kwaśne. W niektórych przypadkach, jak np. NH_4^+ , źródło protonów jest oczywiste:

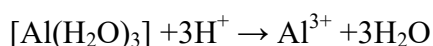


W innych przypadkach, np. w roztworach soli Al^{3+} , przyczyna kwasowości nie jest tak oczywista, ale można ją powiązać z dysocjacją cząsteczki wody znajdującej się w sferze koordynacyjnej jonu glinu(III).

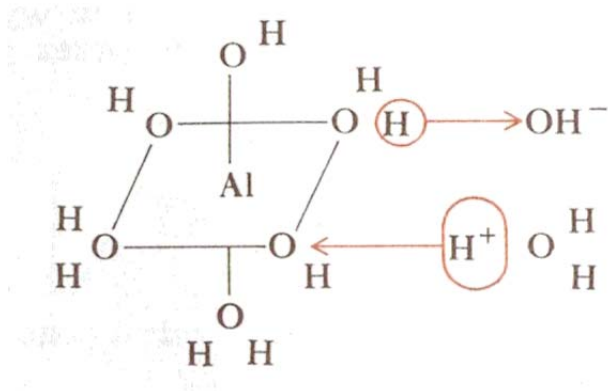


Amfoteryczność

Jeżeli roztwór wodorotlenku sodowego dodawany jest kroplami do roztworu azotanu(V) glinu(III), to początkowo powstaje biały osad wodorotlenku glinu(III), który przy dalszym dodawaniu zasady, albo po dodaniu kwasu, ulega rozpuszczeniu. Reakcje sumaryczne zachodzących procesów rozpuszczania są następujące:



Te dwa równania wskazują, że $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest amfoteryczny, tzn. jest zdolny do zobojętniania zasad i kwasów. Inaczej mówiąc, wodorotlenek glinowy może reagować jako kwas lub jako zasada.



Aby wyjaśnić to zachowanie zauważmy, że każda cząstka wodorotlenku glinu zawiera jon Al^{3+} w środku ośmiościanu oraz sześć grup, odpowiednio OH^- lub H_2O , w narożach ośmiościanu. Na rysunku pokazano względne położenie atomów. W pierwszym przypadku proton przenoszony jest od $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ do dodawanego jonu OH^- , w drugim przypadku proton przenoszony jest od dodawanego jonu H_3O^+ do $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Na rysunku pokazano dwa możliwe sposoby przeniesienia protonu. W pierwszym przypadku, cząsteczki wodorotlenku glinu(III) działają jak donor protonów, a w drugim jak akceptor protonów.

Elektrochemia

Aby możliwy był przepływ prądu elektrycznego muszą istnieć nośniki ładunku elektrycznego i siła powodująca ruch tych ładunków. Nośnikami ładunku mogą być elektrony w przypadku metali, lub dodatnie i ujemne jony w roztworach i solach stopionych. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z przewodnością elektronową (metaliczną), a w

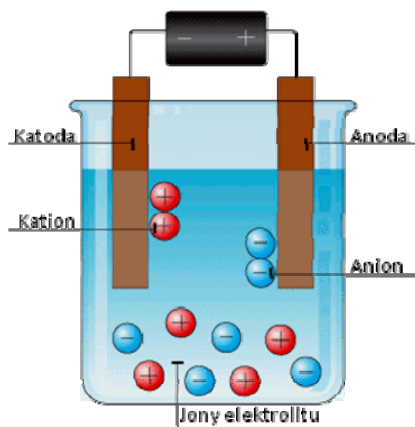
drugim z przewodnością jonową (elektrolityczną). Siła elektryczna powodująca ruch ładunków pochodzi zazwyczaj z baterii, generatora lub podobnego źródła energii elektrycznej. Część przestrzeni, w której występuje siła elektryczna nazywa się polem elektrycznym.

W roztworach ładunki dodatnie i ujemne mogą poruszać się swobodnie. Gdy przyłoży się pole elektryczne, na jony dodatnie oddziałuje siła w jednym kierunku, a na jony ujemne w kierunku przeciwnym. Równoczesny ruch jonów dodatnich i ujemnych w przeciwnych kierunkach tworzy prąd elektrolityczny. Prąd zanika gdy jony dodatnie zgromadzą się na elektrodzie ujemnej, a jony ujemne na elektrodzie dodatniej. Aby prąd elektrolityczny przepływał w dalszym ciągu, na elektrodach muszą zachodzić odpowiednie reakcje chemiczne, które podtrzymują stan elektrycznej obojętności w całym roztworze.

Przeciwnie niż przewodność metali przewodność elektrolityczna wzrasta ze wzrostem temperatury roztworu. W metalach elektrony przewodzące mają już tak wysoką energię, że wzrost temperatury nie zmienia istotnie ich energii kinetycznej. W roztworach ze wzrostem temperatury nie tylko wzrasta średnia energia kinetyczna jonów, lecz także maleje lepkość rozpuszczalnika, a tym samym jony mogą migrować szybciej, a roztwór staje się lepszym przewodnikiem elektryczności.

Elektroliza

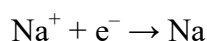
W zamkniętym obwodzie zawierającym przewodnik elektrolityczny na powierzchni elektrody między metalicznym przewodnikiem a roztworem elektrolitu zachodzą reakcje chemiczne. Energia elektryczna jest wówczas zużywana do wywołania przemiany chemicznej; proces ten określa się jako elektrolizę. Typowy układ do przeprowadzenia elektrolizy został przedstawiony na poniższym rysunku.



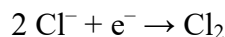
Obwód nie jest zamknięty i prąd nie płynie, gdy elektrony nie zostają zużyte na lewej elektrodzie i nie powstają na prawej. Na lewej elektrodzie przebiegać musi proces redukcji, czyli jakieś jony lub cząsteczki muszą przyłączyć elektrony. Elektrode, na której przebiega proces redukcji nazywa się katodą. Na elektrodzie prawej elektrony muszą być oddawane przez jony lub cząsteczki, inaczej mówiąc musi zachodzić proces utleniania. Taką elektrodę nazywa się anodą. Aby redukcja przebiegała w sposób ciągły na katodzie, jony dodatnie powinny poruszać się w jej kierunku. Jony takie nazywa się kationami. Równocześnie jony ujemne poruszają się w kierunku anody i nazywa się je anionami.

Elektroliza NaCl

Jako pierwszy przypadek rozpatrzmy elektrolizę stopionego NaCl. Załóżmy, że elektrody są obojętne i nie reagują chemicznie. Z dwóch występujących jonów, Na^+ i Cl^- , jedynie Na^+ może być redukowany. Na katodzie, gdzie zachodzi redukcja, przebiega następująca reakcja:

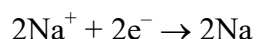


Jest to tzw. katodowa reakcja półwkowa. Na anodzie zachodzi utlenianie. Z dwóch cząstek występujących w układzie jedynie Cl^- może zostać utlenione. Mechanizm tej reakcji nie jest dokładnie znany, ale możemy przypuszczać, że Cl^- oddaje elektron na anodzie, tworząc obojętny atom Cl, który łączy się z innym atomem chloru, w wyniku czego powstaje cząsteczka gazowego Cl_2 . Anodową reakcję półwkową można opisać następująco:

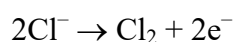


Na katodzie energia elektryczna jest zużywana w przemianie Na^+ w ciekły sól metaliczny; na anodzie zaś w przemianie jonów Cl^- w gazowy chlor. Dodając obie reakcje półwkowe otrzymuje się sumaryczną reakcję zachodzącą w ogniwie. Aby zapewnić bilans elektronów, należy reakcje półwkowe pomnożyć przez odpowiednie współczynniki tak, żeby po dodaniu reakcji półwkowych elektrony skracały się w ostatecznym równaniu. Dla elektrolizy stopionego NaCl otrzymujemy:

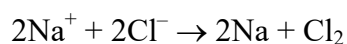
Katodowa reakcja półwkowa



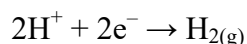
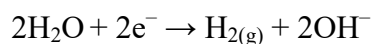
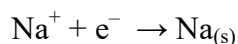
Anodowa reakcja półwkowa



Reakcja sumaryczna

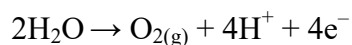
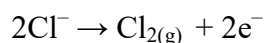


Elektroliza wodnego roztworu NaCl przebiega inaczej; w tym procesie obserwuje się wydzielanie gazowego wodoru na katodzie i gazowego chloru na anodzie. Oprócz jonów Na^+ i Cl^- są tu obecne cząsteczki H_2O oraz ślady H^+ i OH^- pochodzące z dysocjacji wody. Cząsteczka H_2O może utleniać się do O_2 , oddając elektrony, lub zredukować do H_2 pobierając elektrony. Zatem H_2O należy uważać za składnik, który może reagować na obu elektrodach. Na katodzie musi zachodzić redukcja. Możliwe są trzy reakcje:



Gdy możliwe jest kilka reakcji na katodzie, należy rozważyć nie tylko, który reagent jest najlepszym utleniaczem lecz także, który z nich jest najszybciej redukowany. Dalsze komplikacje następują, gdy natężenie prądu będzie bardzo duże, a stężenia reagentów bardzo małe. Na podstawie faktu, że podczas elektrolizy wydzielą się gazowy wodór, a nie metaliczny sód, można sądzić, że reakcja pierwsza nie zachodzi. W roztworze NaCl stężenie H^+ (wynosi tylko $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) jest zbyt małe aby reakcja trzecia mogła zajść. Z tego powodu uważa się, że reakcja druga najlepiej opisuje reakcję katodową. Zgodnie z równaniem w pobliżu katody gromadzą się jony OH^- . Aby została zachowana elektryczna obojętność do katody muszą migrować dodatnie jony Na^+ . Poza tym część jonów OH^- migruje od katody w głąb roztworu. Obie te migracje są zgodne z wymaganiem, aby kationy migrowały do katody, a aniony do anody.

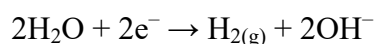
Na anodzie mogą zachodzić reakcje:



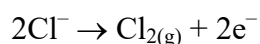
Na anodzie wydzielą się chlor więc pierwsza reakcja przeważa. Gdy stężeniu jonów chlorkowych wokół anody maleje nowe jony Cl^- dyfundują w jej kierunku, a do katody dyfundują jony Na^+ .

Podsumowując można zapisać zachodzące reakcje:

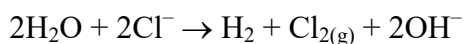
Katoda



Anoda



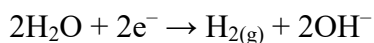
Reakcja sumaryczna



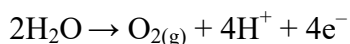
Elektroliza wodnego roztworu Na_2SO_4

Podczas elektrolizy wodnego roztworu Na_2SO_4 obserwuje się wydzielanie gazowego wodoru na katodzie i gazowego tlenu na anodzie. W związku z czym zachodzące reakcje półokwowe można zapisać następująco:

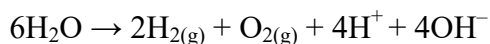
Katoda:



Anoda:



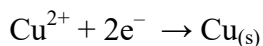
a reakcję sumaryczną opisuje równanie:



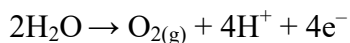
W reakcji występują zarówno kationy hydroniowe jak i aniony hydroksylowe, należy jednak pamiętać, że jony te powstają w różnych obszarach roztworu. W przypadku takiej elektrolizy zużywa się tylko H_2O . Jony Na^+ i SO_4^{2-} nie zmieniają się. Czy zatem siarczan(VI) sodu jest potrzebny? Ze względu na konieczność zachowania elektrycznej obojętności, w roztworze musi być rozpuszczony jakiś elektrolit. Jony dodatnie wędrują do katody, równoważąc ładunek wytwarzanych jonów OH^- . Jony ujemne są potrzebne do zrównoważenia ładunku jonów H^+ , powstających na anodzie.

W zasadzie dowolny elektrolit umożliwia elektrolizę wody. Jedynym warunkiem jest, aby jony substancji rozpuszczonej nie ulegały utlenianiu lub redukcji. Może to się zdarzyć np. podczas elektrolizy roztworu CuSO_4 , ponieważ Cu^{2+} łatwiej ulega redukcji niż H_2O . Podczas elektrolizy miedź pokrywa katodę.

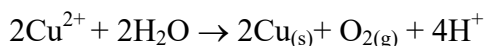
Katoda:



Anoda:



Reakcja sumaryczna:

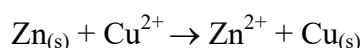


Ilościowe aspekty elektrolizy zostały opracowane przez M. Faraday'a, który sformułował prawa zgodnie z którymi masa produktu powstałego na elektrodzie jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła przez elektrodę, i do masy równoważnikowej substancji.

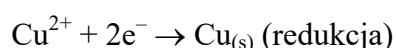
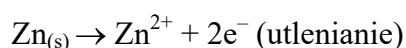
Ogniwa galwaniczne

W zwykłych układach do elektrolizy, energia elektryczna w postaci prądu elektrycznego jest wykorzystywana do przeprowadzenia reakcji utleniania-redukcji. Możliwa jest także sytuacja odwrotna, tzn. zastosowanie reakcji redoks do uzyskiwania prądu elektrycznego. Wówczas główny warunek polega na oddzieleniu utleniacza i reduktora od siebie tak, aby przeniesienie elektronu przez przewodnik było wymuszone. Urządzenie, w którym zrealizowano ten warunek, określa się jako ogniwo galwaniczne lub ogniwo Volty. Luigi Galvani (1780) i Alessandro Volta (1800) dokonali podstawowych odkryć w tej dziedzinie.

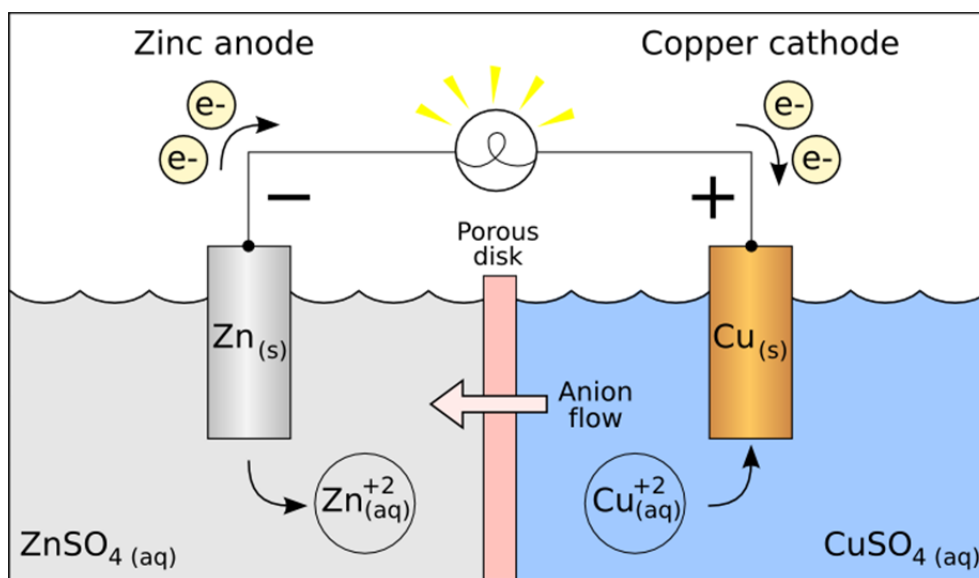
Jeżeli płytę cynku zanurzy się w roztworze siarczanu(VI) miedzi(II), to na jej powierzchni wydzieli się metaliczna miedź. Zajdzie wówczas reakcja:



którą można przedstawić jako dwie reakcje półowkowe:



Ogniwo galwaniczne działa na zasadzie, że dwie rozdzielone reakcje półowkowe mogą przebiegać równocześnie w dwóch oddzielnych komorach, a przeniesienie elektronu następuje poprzez przewód.



Schemat ogniwa galwanicznego

Ogniwo działa w następujący sposób. Na płytce cynkowej zachodzi utlenianie. A więc, zgodnie z definicją, cynk jest anodą, gdzie zgodnie z reakcją półowkową powstają jony

Zn^{2+} i elektrony. Jony cynkowe wędrują w głąb roztworu, a elektrony poruszają się w przewodniku w kierunku zaznaczonym strzałką na rysunku. Na płytce miedzianej zachodzi redukcja. Zgodnie z definicją jest ona katodą. Elektrony, które docierają przez przewodnik, gromadzą się na powierzchni katody, skąd są pobierane i zużywane w reakcji redukcji Cu^{2+} . W ten sposób jony miedziowe są usuwane z roztworu, a na ich miejsce nowe jony miedziowe dyfundują w sąsiedztwo powierzchni katody. Obwód elektryczny jest więc zamknięty. Ogniwo pracuje aż do wyczerpania cynku metalicznego lub jonów Cu^{2+} .

Opisując działanie ogniwa galwanicznego, nie trzeba podawać znaku elektrody. W rzeczywistości, nie jest możliwy prosty sposób oznaczania znaku elektrody. Jeżeli uwzględnia się prąd elektronowy (płyne on w zewnętrznym przewodzie od anody do katody), to anodę powinno się określić jako ujemną względem katody. Przy uwzględnieniu prądu jonowego (jony ujemne poruszają się od anody do katody) anoda byłaby dodatnia w stosunku do katody. W jaki sposób anoda może być równocześnie dodatnia i ujemna? Sprzeczność tę można rozstrzygnąć, gdy rozważy się szczegółowo elektrodę. Jony Zn^{2+} wysyłane do roztworu tworzą warstewkę, która powoduje, że anoda jest dodatnia, jeżeli rozważa się ją z punktu widzenia roztworu. Elektrony powstające w płytce cynkowej podczas tworzenia jonów Zn^{2+} są przyczyną, że anoda jest ujemna z punktu widzenia przewodnika.

Potencjały elektrodowe

Woltomierz włączony między elektrody ogniwa galwanicznego wykazuje charakterystyczne napięcie, które zależy od substancji biorących udział w reakcjach elektrodowych i od ich stężeń. Na przykład w ogniwie Zn-Cu, jeżeli stężenia Zn^{2+} i Cu^{2+} wynoszą 1 M, w temp. 25° C, to zmierzone napięcie wynosi 1,10 V bez względu na wielkość ogniwa lub elektrod. Napięcie to jest charakterystyczne dla reakcji $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu(s)}$. Jest ono miarą pracy wykonanej przy przeniesieniu jednostki ładunku od jednej elektrody do drugiej. A więc jest ono ilościową miarą charakteryzującą zdolność do zachodzenia reakcji redoks.

We wszystkich ogniwach mierzone pomiędzy elektrodami napięcie pochodzi z dwóch źródeł: potencjału anody i potencjału katody. Jeżeli jeden z nich jest znany, to drugi można obliczyć na podstawie zwykłego odejmowania. Niestety, nie można zmierzyć potencjału pojedynczej elektrody; każde ogniwo składa się z dwóch elektrod. W związku z tym przyjęto następującą zasadę: jedną z elektrod wybiera się jako standardową elektrodę porównawczą i przyjmuje się dla niej umownie wartość potencjału równą zero. Potencjały innych elektrod

wyraża się w odniesieniu do tak przyjętego umownie zera. Zgodnie z międzynarodową konwencją przyjmuje się, że standardowa elektroda wodorowa ma umownie potencjał równy zeru w temp. 25°C, pod ciśnieniem 101 325 Pa (1 atm) H_2 i przy stężeniu H^+ równym 1 M. Wskutek tego napięcie zmierzone w ogniwie zawierającym standardową elektrodę wodorową jest przypisywane reakcji połówkowej drugiej elektrody. Tak wyznaczone potencjały nazywa się potencjałami utleniania-redukcji lub potencjałami redoks. Jeżeli reakcja połówkowa jest zapisana w taki sposób, że elektrony występują z lewej strony, to odpowiedni potencjał określa się jako potencjał redukcji; jeżeli elektrony występują z prawej strony równania, to odpowiedni potencjał określa się jako potencjał utleniania. Niestety, dużo nieporozumień wywołuje zagadnienie, czy potencjał elektrody jest potencjałem utleniania czy redukcji. Zaproponowano na forum międzynarodowym, aby przyjąć, że potencjał elektrodowy jest potencjałem redukcji.

Potencjały standardowe wybranych metali

Elektroda	E^0 [V]
Li/Li ⁺	-3,04
K/K ⁺	-2,93
Ca/Ca ²⁺	-2,87
Na/Na ⁺	-2,71
Mg/Mg ²⁺	-2,37
Mn/Mn ²⁺	-1,19
Cr/Cr ²⁺	-0,91
Zn/Zn ²⁺	-0,76
Cr/Cr ³⁺	-0,74
Fe/Fe ²⁺	-0,45
Ni/Ni ²⁺	-0,26
Sn/Sn ²⁺	-0,14
Pb/Pb ²⁺	-0,13
H ₂ /2H ⁺	0
Cu/Cu ²⁺	0,34
Ag/Ag ⁺	0,8
Hg/Hg ²⁺	0,85

Potencjały standardowe wybranych metali

Elektroda	E^0 [V]
Au/Au ³⁺	1,5
Au/Au ⁺	1,7

Potencjały elektrodowe dotychczas omawiane są potencjałami standardowymi i opisują skłonność do reagowania dla ustalonego stężenia jednostkowego. Jak zmienia się ta skłonność, gdy zmienia się stężenie? Jakościowo, zgodnie z zasadą Le Chateliera, wzrost stężenia substratu zwiększa jego zdolność do reagowania. Podobnie zmniejszenie stężenia produktu sprzyja dalszemu tworzeniu produktu. Ilościowo zmiany skłonności do zajścia reakcji w zależności od stężenia opisuje równanie Nernsta, które podaje zależność między potencjałem E dla reakcji w warunkach niestandardowych a E^0 , potencjałem standardowym reakcji, gdy stężenia wynoszą jeden. Równanie Nernsta ma następującą postać:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[utl]}{[red]}$$

E – potencjał półogniwa

E^0 – potencjał standardowy półogniwa

R – stała gazowa, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T – temperatura w skali bezwzględnej (w kelwinach)

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej

F – stała Faradaya, $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$[utl]$ – stężenie formy utlenionej pierwiastka występującego w półogniwie

$[red]$ – stężenie formy zredukowanej pierwiastka występującego w półogniwie

Uwzględniając wartości stałych R i F , i zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne, dla temperatury 25°C można zapisać te wzory w postaci:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

W rzeczywistości jednak nie można zmierzyć wartości potencjału pojedynczego półogniwa – mierzy się zawsze różnicę potencjałów między dwoma półogniwami.

Kinetyka chemiczna

Kinetyka chemiczna jest działem chemii obejmującym zagadnienia szybkości i mechanizmu reakcji chemicznych. Pojęcie szybkość reakcji stosowane jest do opisu zmian

stężeń reagentów chemicznych w czasie. Natomiast mechanizm reakcji jest używany do opisu kolejnych etapów reakcji sumarycznej. W wielu reakcjach zmiana ostateczna zachodzi poprzez kilka kolejnych, stopniowych reakcji, które są etapami powstawania produktu końcowego. Przy omawianiu reakcji chemicznych ważne jest rozróżnianie reakcji sumarycznej i poszczególnych jej etapów. Gdy reakcja przebiega wielostopniowo, prawdopodobnie tworzą się produkty przejściowe, których nie można wykryć, ponieważ natychmiast są zużywane w kolejnej reakcji pośredniej. Badając jednak wpływ różnych czynników na szybkość reakcji sumarycznej, można niekiedy określić produkty przejściowe i ich udział w mechanizmie reakcji.

Cztery czynniki, które wpływają na szybkość reakcji; 1) właściwości substancji reagujących, 2) ich stężenie, 3) temperatura i 4) kataliza. Podczas reakcji chemicznej zachodzi rozrywanie wiązań chemicznych i tworzenie nowych. Szybkość będzie więc zależała od charakteru wiązań ulegających zmianom. Doświadczalnie oznacza to, że szybkość reakcji zależy od właściwości substancji biorących udział w reakcji. Stwierdzono doświadczalnie, że szybkość reakcji heterogenicznej (wielofazowej), tj. takiej która przebiega w układzie złożonym z co najmniej dwóch faz, jest proporcjonalna do powierzchni zetknięcia między fazami. Przykładem może być rdzewienie żelaza. Rdzewienie jest reakcją między fazą stałą (żelazem) i fazą gazową (tlenem). Przebiega ono powoli, jeżeli powierzchnia zetknięcia faz jest mała, np. w przypadku gwoźdźcia, ale szybko, gdy powierzchnia zetknięcia jest duża, np. w przypadku welny stalowej (żelaznej). Szybkość reakcji homogenicznej (jednofazowej), tj. takiej, która przebiega w jednej fazie, zależy od stężenia (ilości w jednostce objętości) substancji reagujących w tej fazie. W przypadku faz gazowych stężenie można zmieniać, zmieniając ciśnienie. W fazach ciekłych stężenie poszczególnych reagentów można zmieniać dodając je, lub zmieniając objętość układu np. przez dodanie rozpuszczalnika. Wpływ tych zmian na szybkość reakcji stwierdza się doświadczalnie. Tak np. w reakcji substancji A z substancją B, dodanie A może spowodować, zależnie od rodzaju reakcji, wzrost, spadek lub nie wywołać zmiany szybkości. Szybkość reakcji może zmienić się dwu-, trzykrotnie lub zmaleć do połowy itp. Nie można przewidzieć na podstawie równania sumarycznego, jak zmieni się szybkość. Ilościowo wpływ ten można określić tylko doświadczalnie.

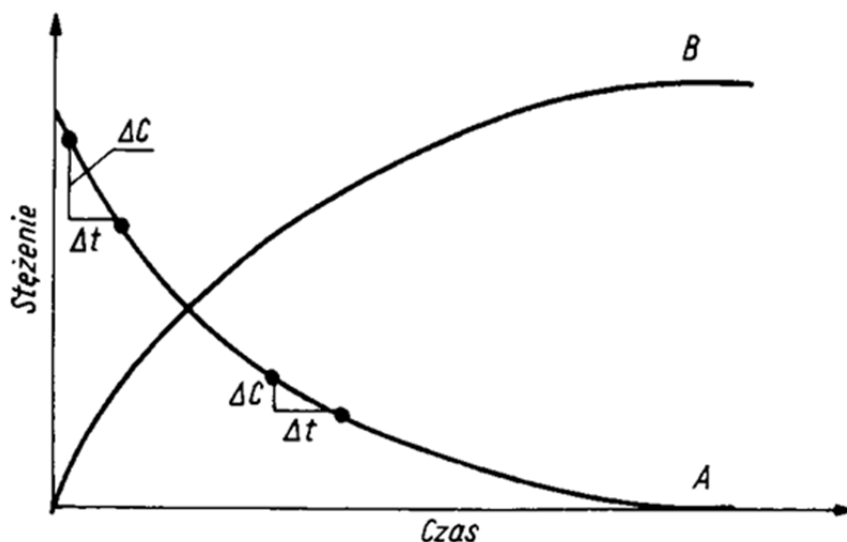
Ogólny wzór równania kinetycznego jest następujący:

$$\text{szybkość reakcji} = k[A]^x[B]^y \dots$$

gdzie: x - wykładnik potęgi, do której należy podnieść stężenie A; y - wykładnik potęgi, do której należy podnieść stężenie B, aby równanie opisywało dane doświadczalne. Trzy kropki

reprezentują inne reagenty, które mogą być związane z równaniem kinetycznym. Wykładniki x i y są zazwyczaj liczbami całkowitymi, ale mogą być niekiedy ułamekami, równać się 0 lub być liczbami ujemnymi. W przypadku reakcji gazowych często w równaniach kinetycznych zamiast stężeń molowych stosuje się ciśnienia cząstkowe. Wartości x i y określają tzw. rząd reakcji. Jeżeli $x = 1$, to reakcja jest pierwszego rzędu względem A; jeżeli $x = 2$, to reakcja jest drugiego rzędu względem A. itp. Należy pamiętać, że prawo szybkości reakcji ustala się doświadczalnie. Powszechnym błędem jest mniemanie, że współczynniki zbilansowanego równania reakcji są równe wykładnikom równania kinetycznego. W zasadzie nie jest to prawdą.

W dotychczasowym omówieniu równania kinetycznego ograniczono się do szybkości początkowej, tj. do szybkości reakcji w początkowym okresie. Natomiast gdy reakcja biegnie stężenia reagentów (substraty i produkty) zmieniają się w odpowiedni sposób.



Zmiany stężenia gdy 1 mol A przekształca się w 1 mol B

Jak wynika z krzywej A, szybkość zaniku A odpowiada nachyleniu krzywej. Jak wynika z dwóch trójkątów, szybkość zmiany stężenia nie jest stała. Dla jednakowych odcinków czasu Δt stężenie A na początku reakcji zmienia się o większą wartość ΔC niż później. Zmiany te można również opisać jako zmniejszenie się nachylenia (tj. tangensa) krzywej w miarę upływu czasu. Matematycznie nachylenie, lub szybkość, określa stosunek $\Delta C/\Delta t$. Dla reakcji $A \rightarrow B$ szybkość jest proporcjonalna do pierwszej potęgi stężenia A i równanie kinetyczne można zapisać następująco:

$$\text{szybkość} = \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -kC_A$$

Znak minus wynika z tego, że stężenie A maleje w miarę upływu czasu. W celu wyznaczenia stałej szybkości reakcji k , powyższe równanie przekształcamy następująco:

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = -k\Delta t$$

Stosunek $\frac{\Delta C_A}{C_A}$ charakteryzujący stopień przemiany A, można przedstawić jako $\Delta \ln C_A$, czyli

$\ln C_A = -k\Delta t$, a po przekształceniu otrzymujemy:

$$\frac{\ln C_A}{\Delta t} = -k$$

Z tego równania wynika, że dla wykresu $\ln C_A$ w zależności od t nachylenie linii jest stałe i równe $-k$. Ogólnie, dla każdej reakcji pierwszego rzędu wykres logarytmu stężenia w zależności od czasu jest linią prostą. Oznacza to, że stosunek zmiany stężenia do czasu jest stały.

Wzrost temperatury zazwyczaj powoduje wzrost szybkości reakcji. Zmiana szybkości reakcji ze zmianą temperatury wyraża się zmianą stałej szybkości reakcji k . Dla każdej reakcji k rośnie ze wzrostem temperatury. Jednakże wielkość tego efektu jest różna. Zależy ona od reakcji oraz od zakresu zmian temperatury. Z dużym przybliżeniem można stosować następującą regułę: wzrost temperatury o 10 K powoduje w przybliżeniu podwojenie szybkości reakcji. Dla poszczególnych reakcji efekt wzrostu temperatury można wyznaczyć jedynie doświadczalnie. Stwierdzono doświadczalnie, że niektóre reakcje mogą przebiegać szybciej w obecności substancji, które same pozostają nie zmienione po zakończeniu reakcji. Tego rodzaju substancje nazywa się katalizatorami, a zjawisko przez nie wywołane - katalizą. Często do przyspieszenia reakcji wystarczają tylko ślady katalizatora. Niemniej w przypadku wielu reakcji ich szybkość jest proporcjonalna do stężenia katalizatora w odpowiedniej potęgze. Jeżeli doświadczenia potwierdzą, że taka zależność istnieje, to stężenie katalizatora w równaniu kinetycznym reakcji występuje tak samo jak stężenie reagentów.

Teoria zderzeń

Wiele zaobserwowanych zjawisk dotyczących kinetyki chemicznej i omówionych powyżej można wytłumaczyć na gruncie teorii zderzeń. Podczas reakcji substancji A z substancją B konieczne jest, aby cząstki A, mogą to być cząsteczki, jony lub atomy, zderzały się z cząstkami B. W zderzeniu takim następuje przegrupowanie atomów i elektronów. Powoduje to przemianę wiązań chemicznych, co oznacza powstanie nowych substancji chemicznych. Zgodnie z teorią zderzeń szybkość każdego etapu reakcji jest wprost

proporcjonalna do 1) liczby zderzeń w jednostce czasu cząstek biorących udział w danym etapie, 2) stosunku zderzeń efektywnych do całkowitej liczby zderzeń. Zależność szybkości od liczby zderzeń w jednostce czasu wydaje się oczywista. Na przykład w naczyniu zawierającym cząsteczki A i cząsteczki B zderzenia między nimi zachodzą z pewną częstotliwością. Jeżeli zwiększy się liczbę cząsteczek A w naczyniu, to częstość zderzeń wzrośnie. Jeżeli zderzeń jest więcej, to reakcja pomiędzy A i B zachodzi szybciej. Jednakże to nie wszystko. Z obliczeń liczby zderzeń wynika, że jest ich bardzo dużo. W mieszaninie zawierającej 1 mol cząsteczek A i 1 mol cząsteczek B w stanie gazowym w warunkach normalnych dochodzi do ok. 10^{30} zderzeń pomiędzy A i B na sekundę. Gdyby każde zderzenie prowadziło do reakcji, przebiegałaby ona momentalnie. Obserwacje nie potwierdzają tego przypuszczenia. Tylko mała część zderzeń prowadzi do reakcji. Dlaczego nie wszystkie zderzenia są efektywne? Zderzenia mogą być tak łagodne, że po zderzeniu nie zajądą żadne zmiany, zderzające się cząsteczki oddalają się od siebie, zachowując swą indywidualność. Jeżeli cząsteczki A lub B albo A i B, mają przed zderzeniem dużą energię kinetyczną to może ona być wykorzystana do przewyciężenia sił odpychania zbliżających się elektronów. Gdy energia kinetyczna jest dostatecznie duża, siły odpychania zostają przewyciężone i cząsteczki mogą wnikać w siebie nawzajem tak aby mogła zajść znaczna wymiana atomów i elektronów. Powstanie wówczas jedna lub więcej nowych cząsteczek. Nadmiar energii, ponad średni poziom, potrzebny w zderzeniu do zajścia reakcji chemicznej, nazywa się energią aktywacji. Jej wielkość zależy od rodzaju reakcji. Niektóre reakcje wymagają dużej energii aktywacji. Takie reakcje przebiegają powoli, ponieważ tylko mała część reagujących cząsteczek ma dostateczną energię kinetyczną, aby dostarczyć potrzebną energię aktywacji. Inne reakcje mają małą energię aktywacji. Reakcje takie przebiegają szybko, ponieważ większość zderzeń jest efektywna. Więcej cząsteczek ma dostateczną energię, aby zapewnić potrzebną energię aktywacji.

Teoria zderzeń jakościowo wyjaśnia zadowalająco wpływ czterech czynników, wymienionych na początku tego rozdziału, na szybkość reakcji;

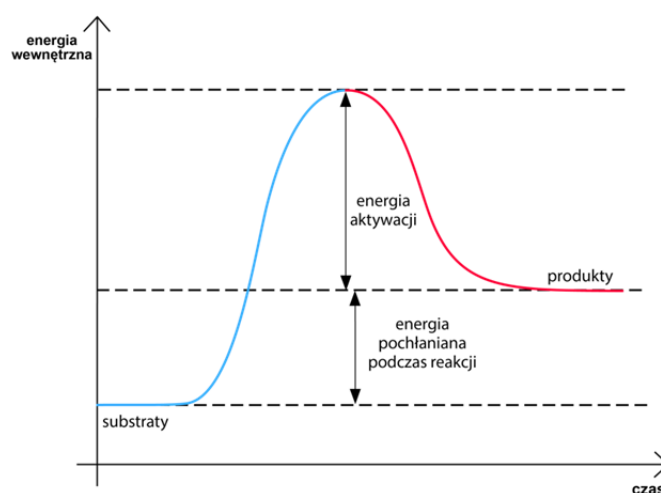
1. Szybkość reakcji zależy od rodzaju reagujących substancji, ponieważ energia aktywacji jest różna dla różnych reakcji.

2. Szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów, ponieważ liczba zderzeń rośnie ze wzrostem stężenia.

3. Szybkość reakcji .zależy od temperatury, ponieważ przy wzroście temperatury rośnie prędkość poruszających się cząsteczek. Zderzenia są liczniejsze i, co jest

najważniejsze, są one gwałtowniejsze i częściej kończą się reakcją. Każdy zbiór cząsteczek ma pewien rozkład energii. Ze wzrostem temperatury krzywe rozkładu energii przesuwają się w stronę większych energii i wzrasta liczba cząsteczek o dużej energii. Z tego powodu wzrasta liczba efektywnych zderzeń w porównaniu do liczby zderzeń w niższych temperaturach.

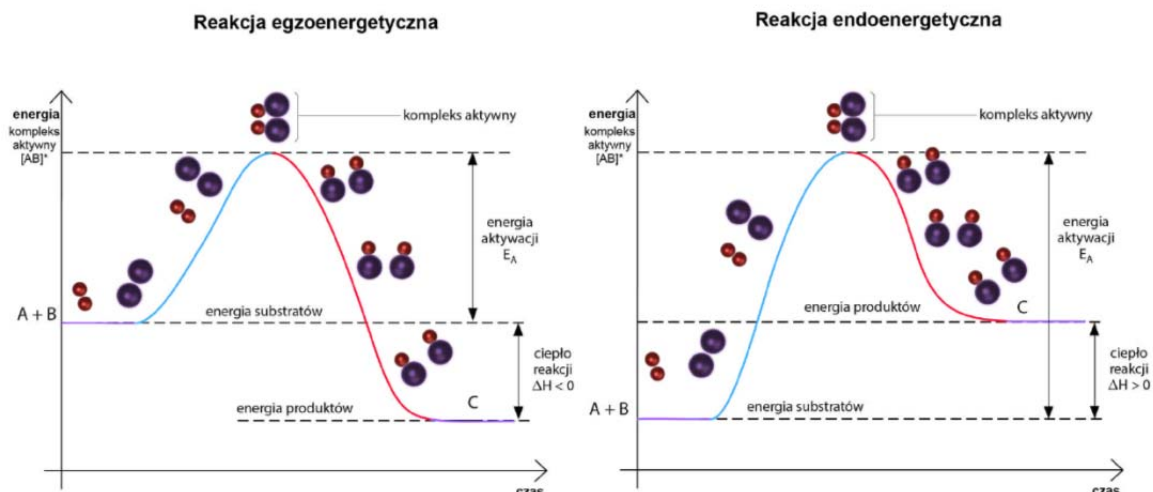
4. Szybkość reakcji wzrasta w obecności katalizatora, ponieważ katalizator w jakiś sposób zwiększa liczbę zderzeń efektywnych. Może to zachodzić wówczas, gdy na etapie wstępnym jeden lub więcej reagentów reaguje z katalizatorem, tworząc cząstki o mniejszej energii aktywacji. Powstają nowe reagenty, które reagują szybciej niż reagenty początkowe.



Zmiany energii wewnętrznej podczas przebiegu reakcji



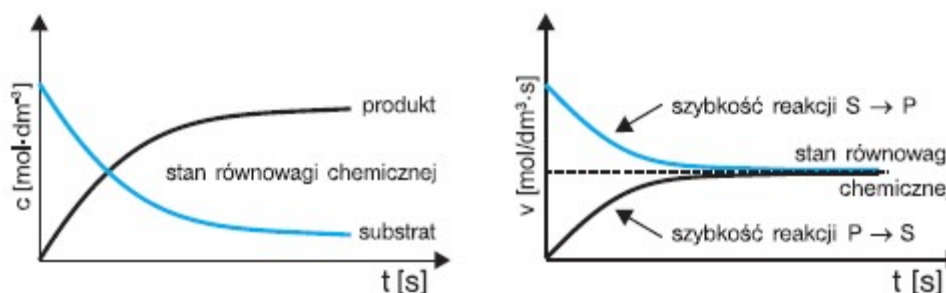
Wpływ katalizatora na energię aktywacji reakcji



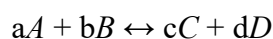
Wykres zależności zmian energii wewnętrznej od czasu dla reakcji egzoenergetycznej (po lewej) i reakcji endoenergetycznej (po prawej)

Równowaga chemiczna

Stwierdzono, że gdy cząsteczki ulegają reakcji, przekształcenie substratów w produkty jest zazwyczaj niezupełne. W stanie początkowym stężenie substratów jest określone, a w miarę jak zachodzi reakcja stężenie to maleje ustalając się na pewnej wartości. Zostaje osiągnięty stan, w którym stężenie nie zmienia się mimo upływu czasu. Stan ten, który trwa tak długo jak długo warunki zewnętrzne oddziałujące na układ nie ulegają zmianie, określa się mianem stanu równowagi.



Każdej reakcji odpowiada jej własny ściśle określony stan równowagi, który charakteryzuje się odpowiednią zależnością między stężeniami substancji. W stanie równowagi reakcji:

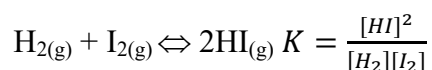


szybkość v_1 w kierunku tworzenia produktów i v_2 od produktów do substratów jest taka sama. Odpowiednie szybkości wyrażają się zależnościami

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \text{ i } v_2 = k_2[C]^c[D]^d, \text{ a skoro } v_1 = v_2 \text{ to } k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d, \text{ czyli}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Wyrażenie to nosi nazwę prawa działania mas, i zgodnie z nim w stanie równowagi stężenia substancji biorących udział w reakcji muszą spełniać warunek stałości wyrażenia na działanie mas. Wartości stałych równowagi zmieniają się od bardzo dużych do bardzo małych wartości. Jeżeli $K < 1$, to licznik wyrażenia na działanie mas jest mniejszy od mianownika. Oznacza to, że w stanie równowagi stężenie przynajmniej jednej z substancji z prawej strony równania jest małe. A więc reakcja tylko w małym stopniu przebiegała z lewej strony na prawą. Przy określaniu stałych równowagi reakcji heterogenicznych nie uwzględnia się w wyrażeniu na prawo działania mas czystych substancji stałych lub ciekłych. Wpływ czynników zewnętrznych na równowagę chemiczną określa reguła przekory (Le Chateliera i Browna), zgodnie z którą jeżeli zostanie zakłócony stan równowagi przez zmiany: T , p , c w układzie rozpoczyna się taka przemiana, która będzie przeciwdziałała zakłóceniom prowadząc do osiągnięcia ponownego stanu równowagi. Weźmy pod uwagę reakcję w fazie gazowej pomiędzy wodorem i jodem.



i rozpatrzmy wpływ zmian parametrów reakcji na jej równowagę. Wzrost stężenia wodoru powoduje zwiększenie mianownika. Układ nie znajduje się teraz w stanie równowagi. Aby przywrócić stan równowagi, mogą zajść dwa zjawiska: zmniejszenie stężenia I_2 spowoduje osiągnięcie poprzedniej wartości mianownika. Może również wzrosnąć stężenie HI; wówczas wzrost wartości licznika skompensuje wzrost wartości mianownika. Ponieważ atomy jodu mogą występować jako cząsteczki I_2 albo cząsteczki HI, zmniejszenie się stężenia I_2 i wzrost stężenia HI następuje równocześnie. Opierając się na zasadzie Le Chateliera-Browna widzimy, że jeżeli w układzie wzrośnie stężenie wodoru to wzrasta stężenie HI i obniża się stężenie I_2 tak aby przeciwdziałać zaburzeniu jakim jest wzrost stężenie wodoru.

Możemy również przewidzieć wpływ dodanego wodoru rozważając szybkość reakcji. Dowód w tym przypadku jest stosunkowo prosty, ponieważ reakcja jest jednostopniowa. W stanie równowagi w wyniku zderzeń między cząsteczkami H_2 i I_2 powstaje HI i jednocześnie w wyniku zderzeń między cząsteczkami HI powstają cząsteczki H_2 i I_2 . Szybkości tych reakcji są równe. Po dodaniu H_2 do naczynia wzrosło prawdopodobieństwo zderzeń między H_2 i I_2 , a więc wzrasta szybkość tworzenia HI. Ale szybkość rozkładu HI nie ulega natychmiastowej zmianie. Przez pewien czas HI powstaje szybciej, niż przebiega jego

rozkład. Jego stężenie będzie wzrastało aż do chwili, gdy zderzenia pomiędzy cząsteczkami HI staną się częstsze; wówczas odwrotna reakcja, tzn. rozkład HI, będzie zachodziła szybciej. Szybkość jej będzie wzrastała do momentu zrównania się z szybkością powstawania HI. Stan równowagi zostanie przywrócony, a stężenie HI i H_2 wzrośnie, podczas gdy stężenie I_2 zmaleje.

Rozpatrzmy teraz obniżenie stężenia jednego ze składników. Na podstawie równania na stałą równowagi obniżenie stężenia jednego z substratów będzie kompensowane zmniejszeniem stężenia produktu i zwiększeniem stężenia drugiego z substratów. Zgodnie z zasadą Le Chateliera układ przystosowuje się, znosząc wpływ usunięcia H_2 poprzez rozkład części HI, aby utworzyć H_2 , który zastąpi część usuniętego wodoru. W wyniku tego zmaleje stężenie HI i wzrośnie stężenie I_2 . Na podstawie rozważań kinetycznych można dojść do wniosku, że usunięcie wodoru z układu zmniejszy szybkość powstawania HI z H_2 i I_2 . Oznacza to chwilowe zmniejszenie szybkości powstawania jodowodoru w porównaniu do jego rozpadu na wodór i jod. Wynikiem tego będzie zmniejszenie stężenia HI i wzrost stężenia wodoru i jodu.

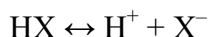
Jeżeli objętość naczynia zostanie zmniejszona to stężenia wszystkich składników wzrosną. Jednak w przypadku tej reakcji nie ma to wpływu na stałą równowagi gdyż liczby moli substratów i produktów są równe. W reakcji powstawania amoniaku z azotu i wodoru, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, objętości substratów (4 mole) są większe niż objętość produktu (2 mole). W takiej sytuacji zmniejszenie objętości reaktora powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia produktu.

Zmiana temperatury powoduje zmianę wartości stałej K . Jeżeli reakcja jest endotermiczna, to ze wzrostem temperatury rośnie K ; w przypadku reakcji egzotermicznych wzrost temperatury powoduje zmniejszenie wartości K . Rozpatrując wpływ katalizatora zauważamy, że stała równowagi zależy jedynie od substancji, które występują w równaniu sumarycznym. Katalizator nie występuje w równaniu sumarycznym lub w wyrażeniu na stałą równowagi. Tak więc wprowadzenie katalizatora do układu w stanie równowagi nie ma wpływu na stężenie równowagowe. Działanie katalizatora polega na zwiększeniu szybkości przebiegu reakcji.

Równowaga w roztworach wodnych

Jeżeli słaby kwas HX wprowadzi się do wody, to jego część oddziałuje z H_2O , tworząc H^+ i X^- . Jeżeli ustali się równowaga, to reakcja odwrotna H^+ z X^- w której powstaje HX, przebiega z szybkością wystarczającą do zrównoważenia reakcji powstawania jonów.

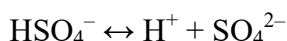
Równowagę można zapisać jako reakcję odwracalną



dla której jest spełniony warunek równowagi

$$\frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = K$$

Wielkość K zwana stałą dysocjacji, może być oznaczana symbolami K_{dys} , K_{HX} lub K_{kw} . Stała dysocjacji może być również zastosowana do jonów, które dysocjują jak kwasy. Na przykład jon wodorosiarczanowy(VI) (HSO_4^-) może dysocjować na H^+ i SO_4^{2-} i znajduje się z nimi w równowadze:



$$K_{HSO_4^-} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

Stała $K_{HSO_4^-}$ jest drugą stałą dysocjacji kwasu siarkowego(VI), ponieważ dotyczy drugiego stopnia dysocjacji tego kwasu. Wartość pierwszej stałej $K_1 > 10$ oznacza, że H_2SO_4 jest prawie całkowicie zdysocjowany na H^+ i HSO_4^- , a średnia wartość K_2 , że tylko pewna część anionu wodorosiarczanowego(VI) jest zdysocjowana na H^+ i SO_4^{2-} .

Dysocjacja wody i roztwory buforowe

Woda jest słabym elektrolitem i dysocjuje zgodnie z równaniem:



W czystej wodzie i we wszystkich roztworach wodnych musi być spełniony warunek narzucony prawem działania mas, który po przyjęciu, że stężenie niezdisocjowanych cząsteczek wody jest stałe, można przekształcić do postaci:

$$K[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

K_w zazwyczaj nazywa się stałą dysocjacji lub iloczynem jonowym wody. Wartość jego wynosi $1,0 \cdot 10^{-14}$ w temp. $25^\circ C$ i nieco wzrasta ze wzrostem temperatury. Jony hydroniowe i hydroksylowe powstają, w równych ilościach, z dysocjacji cząsteczek wody, zatem ich stężenia są równe i wynoszą $1,0 \cdot 10^{-7} M$. Jest to bardzo małe stężenie w porównaniu

ze stężeniem molowym wody wynoszącym $55,4 \text{ mol/dm}^3$. Po dodaniu kwasu do wody stężenie jonów wodorowych wzrasta i jest większe od $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Ponieważ wartość iloczynu jonowego musi wynosić $1,0 \cdot 10^{-14}$, stężenie jonów wodorotlenkowych spada poniżej $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Podobnie po wprowadzeniu zasady do wody stężenie H^+ jest mniejsze od $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. W obliczeniach dla małych stężeń wygodniej jest wyrażać stężenia H^+ , posługując się skalą pH, zgodnie z definicją:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Praktycznie we wszystkich procesach biologicznych oraz w wielu innych procesach chemicznych bardzo ważne jest, aby pH nie różniło się bardzo od ustalonej wartości. Roztwory buforowe - roztwory, których wartość pH po dodaniu niewielkich ilości *mocnych kwasów* albo *zasad*, jak i po rozcieńczeniu wodą prawie się nie zmienia. Roztworami buforowymi są roztwory słabych kwasów oraz ich soli z mocną zasadą, albo słabych zasad i ich odpowiednich soli o zbliżonych stężeniach.

Do najważniejszych buforów należą:

bufor octanowy: CH_3COOH , CH_3COONa w zakresie pH = 3,5-6

bufor amonowy: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl w zakresie pH = 8-11

bufor fosforanowy: KH_2PO_4 , K_2HPO_4 w zakresie pH = 5,5-8

bufor boranowy: H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ w zakresie pH = 7-9

Rozważmy bufor octanowy. Zasadniczą równowagę w roztworze zawierającym jony octanowe i kwas octowy można przedstawić równaniem



w którym

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Rozwiązując to równanie dla $[\text{H}^+]$ otrzymujemy

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Zależność ta wskazuje, że stężenie jonów wodorowych zależy od stałej K i od stosunku stężenia niedysocjowanego kwasu octowego do stężenia jonów octanowych. Po zlogarytmowaniu (i zmianie znaku) obu stron otrzymujemy

$$\text{pH} = -\log K - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

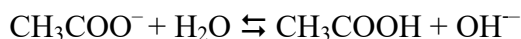
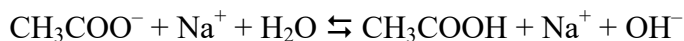
Zamiast $-\log K$ stosuje się zazwyczaj symbol $\text{p}K$, czyli

$$pH = pK - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

W szczególnym przypadku roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie jednakowej liczby moli CH_3COOH i CH_3COONa stosunek $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ wynosi 1; wówczas pH jest równe pK , ponieważ $\log 1$ jest równy zero. W każdym roztworze, w którym stosunek $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ nie różni się zbyt od 1, pH jest bliskie pK . Tak więc mieszaninę kwasu octowego i jonów octanowych określa się jako bufor o pH równym $-\log(1,8 \cdot 10^{-5})$, czyli 2,72. Jeżeli do takiego roztworu doda się małą ilość mocnego kwasu, to część jonów octanowych utworzy kwas octowy; jeżeli doda się zasady, to z kwasu octowego powstaną jony octanowe. W każdym przypadku stosunek $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ będzie różnił się niewiele od 1, a zmiany pH będą nawet mniejsze niż w przypadku roztworu bez buforu.

Każdy roztwór zawierający słaby kwas i sól tego kwasu jest buforem. Zakres, w którym pH zmienia się w niewielkim stopniu obejmuje wartości bliskie pK tego kwasu. Podobnie roztwór słabej zasady i jej soli działa jak bufor utrzymujący stężenie jonów OH^- w przybliżeniu równe K_{dys} zasady.

Na koniec rozpatrzmy równowagę w przypadku roztworów wodnych soli hydrolizujących. Weźmy pod uwagę hydrolizę soli mocnej zasady i słabego kwasu.



po ustaleniu się równowagi w roztworze stężenie kwasu octowego i grup OH^- będzie wynosiło $c_0\beta$, a stężenie jonów octanowych $c_0(1-\beta)$, gdzie $\beta = \frac{n_x}{n}$ i n_x to liczba zhydrolizowanych cząstek, a n całkowita liczba cząstek substancji ulegającej hydrolizie. Wyrażenie na stałą hydrolizy przyjmie postać:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{c_0\beta c_0\beta}{c_0(1-\beta)} = \frac{c_0\beta^2}{1-\beta}$$

Znając stężenie roztworu oraz wartość stałej hydrolizy możemy wyznaczyć β . Przyjmując $K_h \approx c_0\beta^2$ widać, że $\beta = \sqrt{\frac{K_h}{c_0}}$. Stężenie jonów wodorotlenowych dane jest zależnością:

$$[OH^-] = c_0\beta = \sqrt{K_h c_0}$$

Uwzględniając dysocjację wody otrzymujemy zależność:

$$[OH^-] = \sqrt{K_h c_0} = \sqrt{\frac{10^{-14} c_0}{K_{HA}}}$$

gdzie K_{HA} jest stałą dysocjacji kwasu.

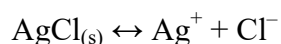
W przypadku hydrolizy soli słabej zasady i mocnego kwasu stężenie jonów hydroniowych można wyznaczyć z zależności:

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_h c_0} = \sqrt{\frac{10^{-14} c_0}{K_{BOH}}}$$

Stała hydrolizy soli słabej zasady i słabego kwasu jest opisywana wzorem:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HA} K_{BOH}}$$

Na koniec rozważmy jeszcze równowagi w roztworach soli trudno rozpuszczalnych. Jako przykład weźmy AgCl, który w roztworze wodnym dysocjuje zgodnie z równaniem:



Wyrażenie określające prawo działania mas w tym wypadku ma postać:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

Stężenie chlorku srebra w fazie stałej jest stałe i nie może się zmienić bez względu na ilość ciała stałego znajdującego się w kontakcie z roztworem. Można więc napisać:

$$[Ag^+][Cl^-] = K[AgCl] = K$$

Stała K , nazywa się iloczynem rozpuszczalności, a wyrażenie $[Ag^+][Cl^-]$ iloczynem jonowym. Z równania wynika, że iloczyn jonowy jest równy K , gdy nasycony roztwór jest w równowadze z nadmiarem ciała stałego. Należy podkreślić, że nie przyjmuje się żadnych założeń w odniesieniu do stężenia poszczególnych jonów (Ag^+ lub Cl^-). Stężenie Ag^+ może mieć dowolną wartość pod warunkiem, że stężenie Cl^- będzie takie, aby iloczyn stężeń Ag^+ i Cl^- był równy K . Jedno z najbardziej użytecznych zastosowań iloczynu rozpuszczalności polega na przewidywaniu, czy po zmieszaniu dwóch roztworów osad wytrąci się czy nie. Jeżeli po zmieszaniu dwóch roztworów zawierających jony soli iloczyn jonowy przekracza K to wytrąci się osad.

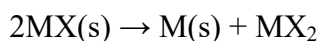
Przegląd właściwości związków chemicznych

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 .

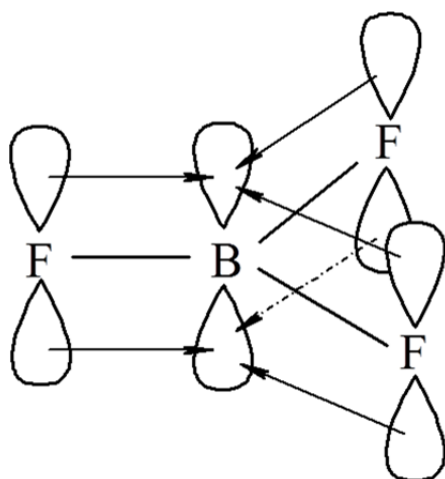
Kationy litowców są typowymi twardymi kwasami Lewisa i wykazują zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych z donorami tlenowymi. Ponieważ orbital *s* litu posiada największą ujemną energię i dodatkowo wykazuje najslabsze efekty odpychania przez rdzeń, tworzy najsilniejsze połączenia z donorowymi 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 nadtlenu 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.



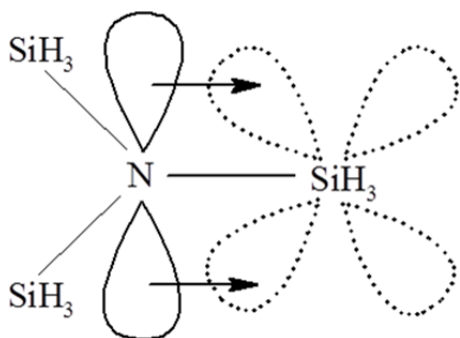
Na uwagę zasługują szczególnie wysokie energie wiązań B–O i B–F. Wynika to z faktu znacznego nakładania się orbitali p_π obydwu atomów, co jest związane z małymi rozmiarami rdzeni atomowych pierwiastków drugiego okresu. Fluor i tlen łączą się z borem, a dzięki płaskiej, trójkątnej geometrii tych cząsteczek,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

Cięższe pierwiastki tej grupy, czyli gal, ind i tal, mają zapełnione podpowłoki $(n-1)d$, a ich właściwości chemiczne są zdeteminowane 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. Cięższe 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 diamentie, 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 cięższe 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 przekazywania 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 związane 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 $\text{O}-\text{O}$, 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 antywiążące 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.

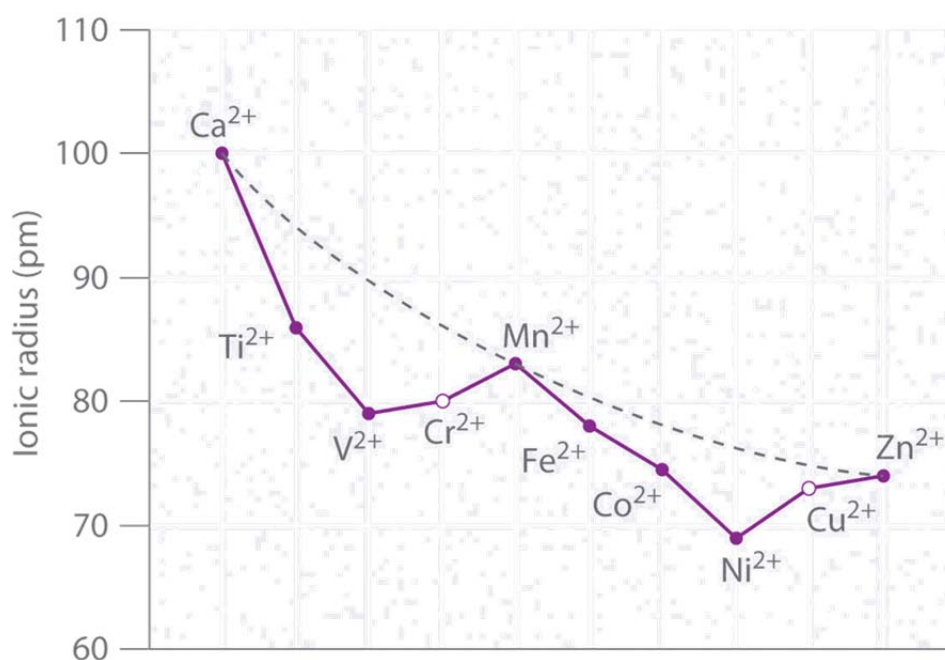
W roztworach siarka tworzy najtrwalsze związki na $+6$ stopniu utlenienia, a związki cięższych pierwiastków tej grupy na najwyższym możliwym stopniu utlenienia wykazują właściwości utleniające. Cięższe pierwiastki w połączeniu z pierwiastkami o podobnej elektroujemności tworzą łańcuchy lub pierścienie. 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 antywiążący 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 zapelniania elektronami powłoki $4f$. Lantan posiada puste, nie biorące udziału w wiązaniach chemicznych orbitale $4f$, a cer ściśle związany niewiążący poziom $4f$. Odpychanie elektronów na podpowłocę $4f$ 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 niewiążącym 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

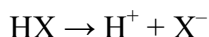
Chemia wodoru jest związana z trzema procesami elektronowymi:

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*. Niemetale, 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

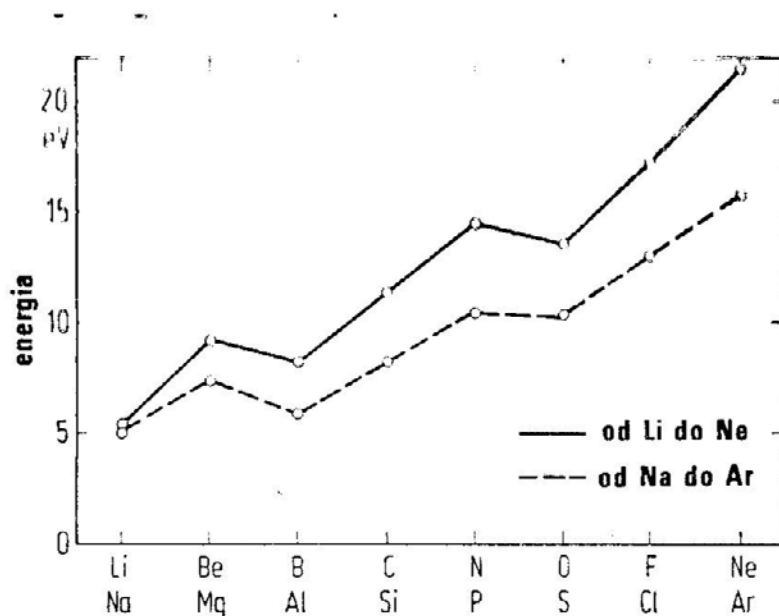
wolne pary elektronowe i działa jak zasada lub bardzo słaby kwas; HF, gaz, jest znacznie mocniejszym, chociaż ciągle słabym kwasem w roztworze wodnym.

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}Rn 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 niemetałem 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 $\text{Si}=\text{Si}$, $\text{Si}=\text{O}$ lub $\text{P}=\text{P}$. Zbliżając się do siebie na odległość zapewniającą dobre nakładanie się orbitali atomowych p_π , cięższe atomy napotkałyby 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. $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ itp., krzem ma słabszą tendencję do tworzenia wiązań wielokrotnych tego typu. Otrzymano wprawdzie i zbadano związki zawierające podwójne wiązania $\text{Si}=\text{Si}$, $\text{Si}=\text{P}$ i $\text{P}=\text{P}$, związki te jednak są trwałe tylko wówczas, gdy zawierają bardzo duże podstawniki, które zapewniają trwałość kinetyczną podwójnych wiązań. Warto zauważyć, że podczas gdy CO_2 jest gazem, SiO_2 jest polimeryczną substancją krystaliczną.

2. Chociaż w pewnych typach związków P, S i Cl, np. Cl_3PO , Cl_2SO , SO_2 , ClO_4 , ClO_2 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 PCl_5 lub SF_6 , a krzem może tworzyć cząsteczki pięcio- i sześciokoordynacyjne, np. SiF_6^{2-} . 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 CCl_4 w stosunku do wody, pod której działaniem SiCl_4 ulega natychmiast hydrolizie.

Różnice występują nawet między poszczególnymi pierwiastkami kationotwórczymi i anionotwórczymi. Beryl np. tworzy tylko kationy $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, natomiast jon magnezowy występuje w postaci $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 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 $\text{Cl}-\text{Cl}$ jest silniejsze od wiązania $\text{F}-\text{F}$, 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 wysokoprzewodzące 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 zapełnione 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 zapełnionej 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 zapełnioną 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 lutecie. Lutet ma więc zewnętrzną konfigurację elektronową $4f^{14} 5d^1 6s^2$. Ponieważ

zarówno La, jak Lu mają częściowo zapełnione 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 elektronowe kolejnych pierwiastków, różnica między orbitalami $5f$ i $6d$ nie jest jednak początkowo tak duża. Tak więc w przypadku pierwiastków następujących bezpośrednio po aktywie, i ich jonów, elektrony mogą obsadzać orbital $5f$, orbital $6d$ lub obydwa 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.

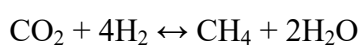
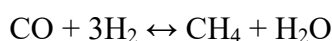
Wodór cząsteczkowy jest bezbarwnym, bezwonny gazem (temp. wrzenia 20,28 K), praktycznie nierozpuszczalnym w wodzie. Najłatwiej można go otrzymać przez działanie rozcieńczonych kwasów na metale, np. Zn lub Fe, i przez elektrolizę wody. Na skalę przemysłową wodór otrzymuje się przez konwersję metanu lub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



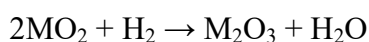
W procesie nad katalizatorami żelazowym i miedziowym, zachodzi reakcja między tlenkiem węgla a parą wodną.



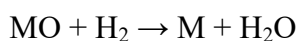
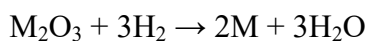
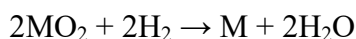
Mieszanina CO i H₂ nosi nazwę gazu syntezowego, który znajduje zastosowanie jako reduktor. Stanowiący tu produkt uboczny CO₂ można usunąć przez przemycie produktów roztworem K₂CO₃. Małe ilości CO i CO₂, które pozostają (i działają jako trucizny w niektórych dalszych procesach z udziałem wodoru), przekształca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

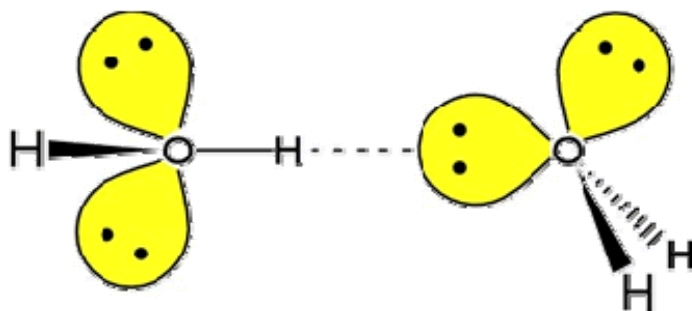
Wiązanie wodorowe ma istotne znaczenie dla zrozumienia pozostałej chemii wodoru, stanowi także jeden z najintensywniej badanych przypadków oddziaływania międzycząsteczkowego. Wiązanie to ma podstawowe znaczenie w chemii wody, roztworów wodnych, rozpuszczalników hydroksylowych i ogólnie związków zawierających 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.

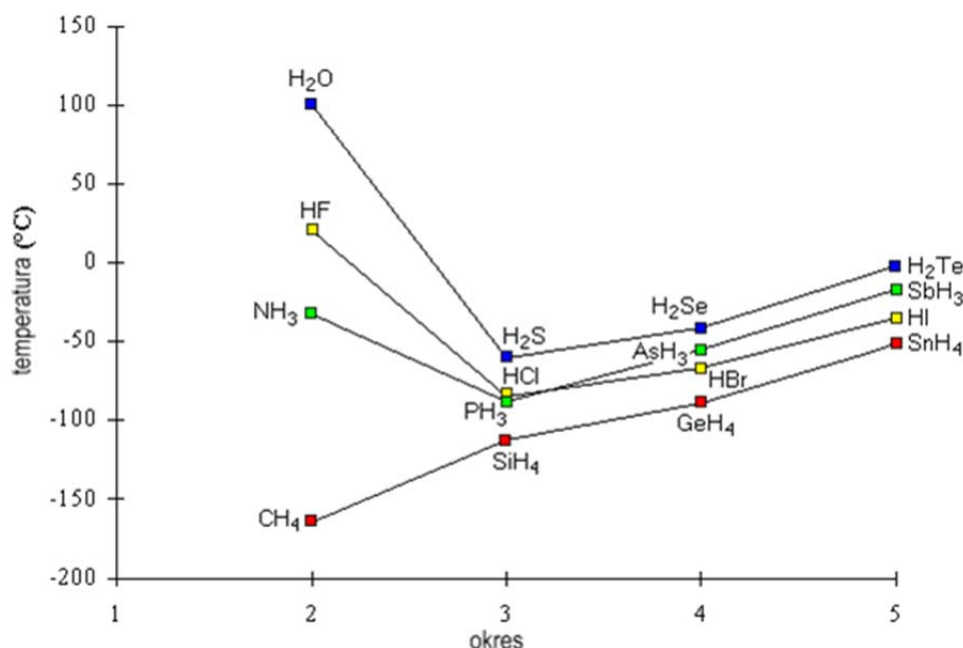
Koncepcja wiązania wodorowego pojawiła się z początkiem XX wieku ale sam termin został zdefiniowany dopiero w roku 1920 w pracy Latimera i Rodebuscha zatytułowanej „*A definitive discussion of the H bond*”. Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem bliskiego zasięgu, w którym cząsteczka kwasu Brönsteda, protonodonor $R-X-H$, 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 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).

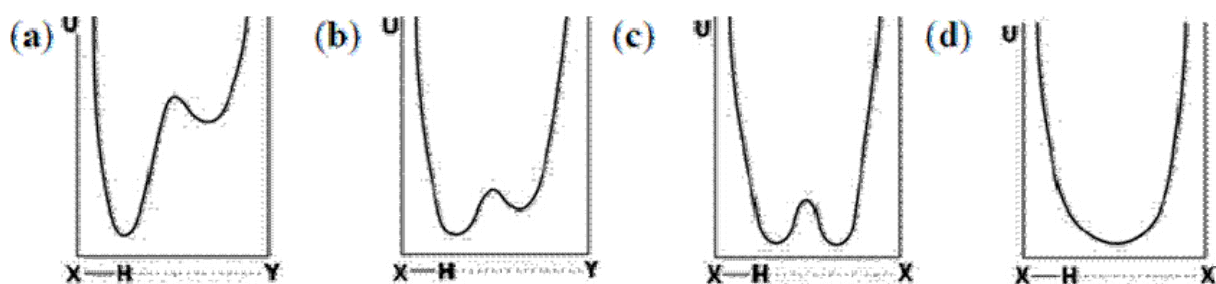


Właściwości fizykochemiczne związków polarnych takich jak: alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe czy też amidy, są w znacznej mierze wynikiem istnienia wiązań wodorowych za pomocą których cząsteczki tych związków łączą się w większe zespoły – asocjaty. Oddziaływania te wymuszają określoną orientację 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, nukleozydów, 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. Wiazania 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 podobieństw 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

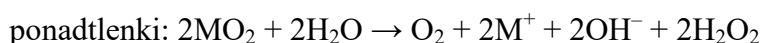
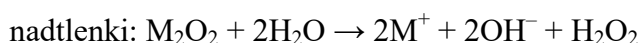
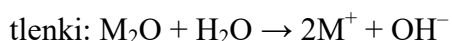
K, Rb i Cs ich elektrolityczne wydzielenie jest trudne; otrzymuje się je przez działanie pary sodu na stopione chlorki. Metale oczyszcza się przez destylację. Lit, sód, potas i rubid są srebrzystymi ciałami stałymi, natomiast cez ma odcień żółtawy. Ponieważ atom litowca ma tylko jeden elektron walencyjny 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 najbardziej 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 ponadutlenek, NaO_2 . Potas, rubid i cez tworzą ponadutlenki MO_2 . Wzrost trwałości nadutlenków i ponadutlenków 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.

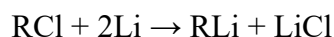
W przypadku kationu Li^+ wewnętrzna powłoka hydratacyjna, złożona z czterech rozmieszczonych tetraedrycznie cząsteczek H_2O , występuje w różnych solach krystalicznych i prawdopodobnie w roztworze. Również jony Na^+ i K^+ mogą mieć wewnętrzną powłokę hydratacyjną złożoną z czterech cząsteczek wody; jony 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

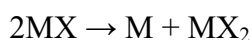
kowalencyjnych, takie jak rozpuszczalność w węglowodorach i innych cieczach niepolarnych oraz duża lotność. Związki te są na ogół cieczami lub łatwo topliwymi substancjami stałymi, których ważną cechą strukturalną jest asocjacja cząsteczek. Na przykład w kryształach metylolitu atomy Li tworzą jednostkę tetraedryczną, a grupy metylowe są symetrycznie rozmieszczone na ścianach czworościanu Li_4 . Podobna asocjacja cząsteczek występuje w przypadku alkoholanów 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 benzylojące 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. Berylownice

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: stronejanit (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.

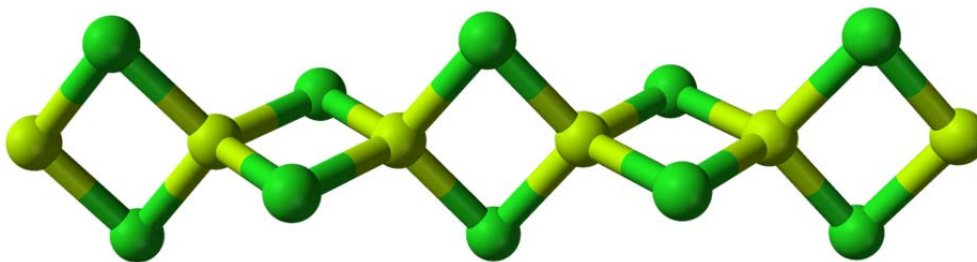
Promienie atomowe berylowców są mniejsze niż promienie atomowe litowców, co jest wynikiem zwiększonego ładunku jądra. Berylowce mają dwa elektrony walencyjne, zatem charakteryzują się wyższymi temperaturami topnienia i wrzenia oraz większą gęstością. Większe są również entalpie jonizacji i parowania 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 rozdzielania 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 $(\text{BeCl}_2)_n$ 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest mniejsza od rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

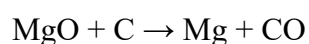


Najważniejsze metody otrzymywania magnezu to:

- elektroliza stopionych mieszanin halogenków (np. $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$), z których wydziela się najmniej elektrododatni metal, czyli Mg
- 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

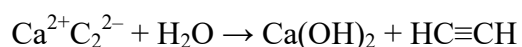
reaktywne niż sól. Wapń stosuje się jako reduktor przy otrzymywaniu metalicznych aktynowców i lantanowców z ich halogenków, a także do otrzymywania CaH_2 , skutecznego środka redukującego.

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 acetyleny:



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); $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, zwany solą gorzką, stosowany jako łagodny środek przeczyszczający, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Siarczan(VI) wapnia tworzy hemihydrat $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (gips półwodny, gips modelarski), który łatwo absorbuje większą ilość wody, tworząc bardzo trudno rozpuszczalny $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (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.

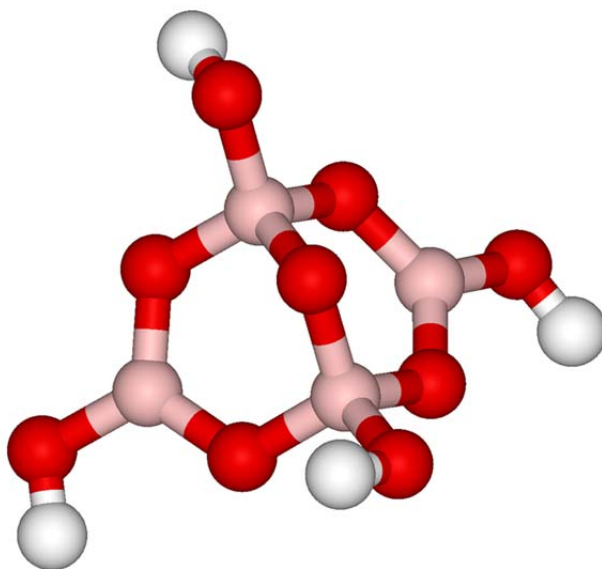
Wykazano, metodami spektroskopowymi, że w roztworach wodnych, acetonowych i metanolowych liczba koordynacyjna Mg^{2+} wynosi 6, w amoniaku natomiast 5. Jon $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ nie ma charakteru kwasowego, i w odróżnieniu od $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ dość łatwo ulega odwodnieniu; występuje w wielu krystalicznych 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 $MgBr_2(OEt_2)_2$ i $MgBr_2(THF)_4$. 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 $EDTA^{4-}$, 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 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

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 zhybryzowanych 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. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 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:

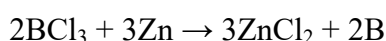
- Tlenek B_2O_3 i wodorotlenek $B(OH)_3$ mają charakter kwasowy. $Al(OH)_3$ jest wodorotlenkiem zasadowym, chociaż wykazuje słabe właściwości amfoteryczne rozpuszczając się w stężonym roztworze NaOH.

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

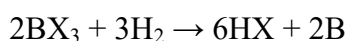
- Halogenki boru i krzemu (z wyjątkiem BF_3) ulegają łatwo hydrolizie. Halogenki glinu są substancjami stałymi, tylko częściowo hydrolizującymi pod działaniem wody. Wszystkie są kwasami Lewisa.

- Wodorki boru i krzemu są lotne, samorzutnie zapalają się i łatwo ulegają hydrolizie. Wodorek glinu jest polimerem $(AlH_3)_n$.

Bor tworzy kilka odmian alotropowych, które jest trudno otrzymać w stanie czystym ze względu na ich wysokie temperatury topnienia (np. $2250^\circ C$ 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. $900^\circ C$ zgodnie z równaniem:



lub wodorem nad gorącym metalicznym tantalem jako katalizatorem:

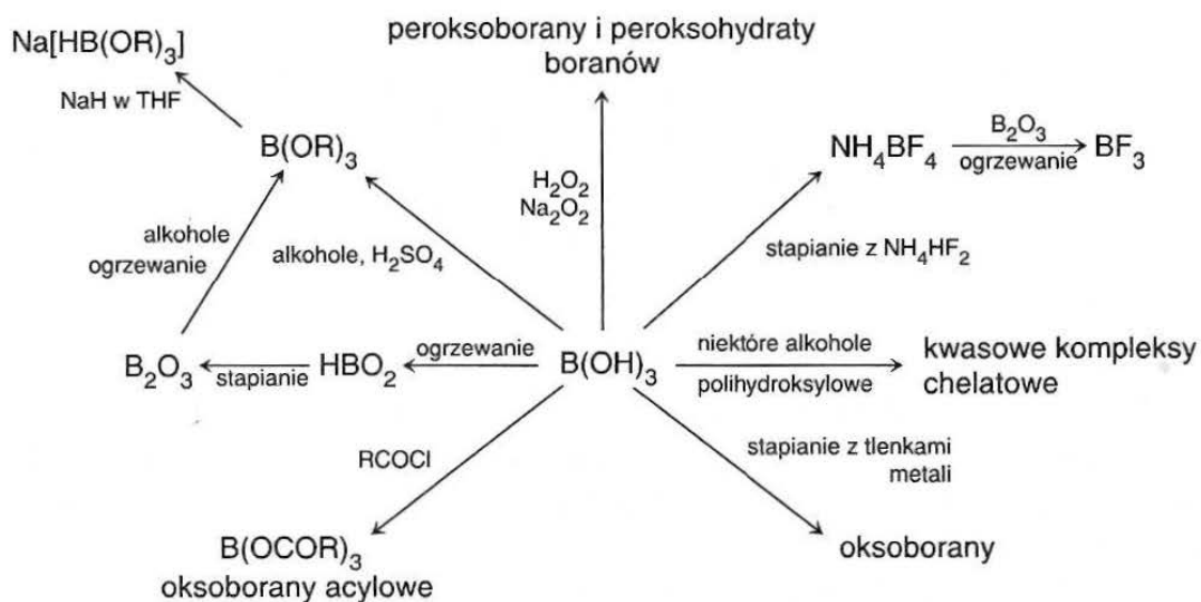


Wszystkie odmiany alotropowe boru mają struktury zbudowane z ikosaedrów B_{12} , różnią się natomiast sposobem ułożenia ikosaedrów w komórkach elementarnych. Krystaliczny bor jest bierny chemicznie i ulega atakowi tylko gorących stężonych utleniaczy. Bardziej reaktywny jest bor bezpostaciowy. Z amoniakiem tworzy on w temperaturze białego żaru $(BN)_x$, 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 ; acyloksoborany, 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 Å, a kryształy kwasu borowego odznaczają się łupliwością wzdłuż płaszczyzn międzywarstwowych.

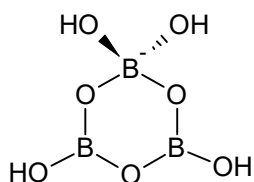


Niektóre reakcje kwasu borowego

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



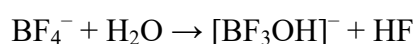
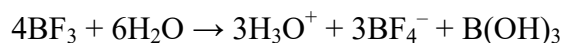
Jon B(OH)_4^- występuje w wielu minerałach oksoboranowych, lecz większość oksoboranów (zwłaszcza oksoborany powstające w wyniku stapiania kwasu borowego z tlenkami metali) ma złożone struktury; przykładem może być cykliczny anion.



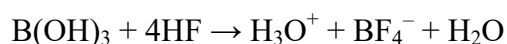
Stopienie kwasu borowego prowadzi do powstania tlenku B_2O_3 w postaci szkliwa. Stopiony B_2O_3 rozpuszcza tlenki metali, tworząc szkła borowe. Reaguje również z krzemionką, tworząc szkło borokrzemianowe (szkło Pyrex). Produktem estryfikacji kwasu borowego alkoholami w obecności kwasu siarkowego(VI) 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

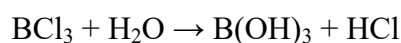
Fluorek boru jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu (temp. wrz. $-101^\circ C$), który otrzymuje się przez ogrzewanie B_2O_3 z NH_4BF_4 lub CaF_2 i stężonym H_2SO_4 . Fluorek boru stanowi jeden z najmocniejszych znanych kwasów Lewisa i łatwo reaguje z większością zasad Lewisa, takich jak etery, alkohole, 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



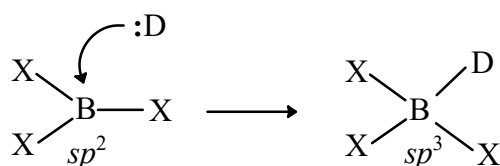
Roztwory kwasu fluoroborowego powstają w wyniku rozpuszczania $B(OH)_3$ w wodnym roztworze HF



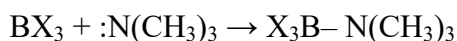
Chlorek boru (temp. wrz. $12^\circ C$) i bromek boru (temp. wrz. $90^\circ C$) otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków w podwyższonej temperaturze. Związki te dymią w wilgotnym powietrzu i ulegają gwałtownej hydrolizie pod wpływem wody:



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



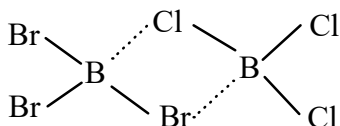
jest najbardziej ujemna dla BBr_3 , a najmniej ujemna dla BF_3 . Można oczekiwać, że większa elektroujemność fluoru zwiększy trwałość adduktu trimetyloaminy i BF_3 . Ponieważ jednak entalpia powstawania adduktu jest w przypadku BF_3 najmniej korzystna, prowadzi to do wniosku, że utrata przez B-X charakteru 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 mieszaninie dwóch różnych halogenków boru następuje wymiana fluorowca zgodnie z równaniem:



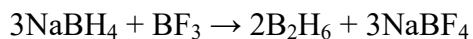
Położenie równowagi tej reakcji jest zwykle przesunięte w lewo, niewielkie ilości produktów wymiany można jednak wykryć spektroskopowo. Fluorek ulega reakcji wymiany fluorowca łatwiej niż BBr_3 i BCl_3 . Nie wykryto żadnych produktów pośrednich, można jednak sądzić, że w wymianie uczestniczy struktura 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. $-92,6^\circ\text{C}$), 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 :

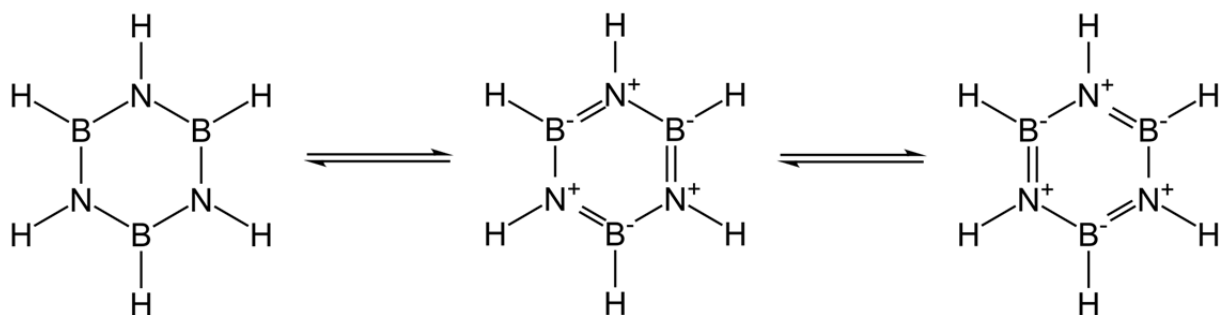


Cieęższe borany, np. B_6H_{10} , są głównie cieczami, których zapalność w powietrzu maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej. Jednym z najważniejszych jest dekaboran, $B_{10}H_{14}$, substancja stała (temp. topn. $99,7^\circ\text{C}$), która jest trwała w powietrzu i tylko powoli ulega hydrolizie pod wpływem wody. Dekaboran, otrzymywany jest przez ogrzewanie B_2H_6 w temp. 100°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 $[BH(OMe)_3]^-$ i $[BH_3CN]^-$, 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

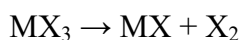
Ponieważ wartości promienia kowalencyjnego i elektroujemności węgla są pośrednie między wartościami dla B i N, można oczekiwać, że związki C–C będą podobne do swych izoelektronowych odpowiedników B–N, lecz mniej od nich polarne. Aminaborany są adduktami kwasu i zasady Lewisa zawierającymi wiązanie donorowe 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). Gal i ind występują w ilościach śladowych, w rudach glinu i cynku. Tal, rzadki pierwiastek, odzyskuje się z lotnych pyłów procesu prażenia pirytu i innych rud siarczkowych. Metaliczny glin znajduje szerokie zastosowanie. Gal, w postaci GaAs, jest stosowany w technice półprzewodnikowej. Tal 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 talu obydwa stopnie utlenienia mają znaczenie, a układ redoks $\text{Tl}^{+1}/\text{Tl}^{+3}$ określa chemię talu. 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 niemetalu. 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), $\text{Ti}^{\text{I}}(\text{I}_3)$. Fluorki Al, Ga i In są jonowe i wysokotopliwe ($> 950^\circ\text{C}$), natomiast chlorki, bromki i jodki mają niższe temperatury topnienia. Halogenki talu(III) różnią się znacznie trwałością termiczną. TlF_3 jest trwały do temp. 500°C , natomiast TlCl_3 traci chlor w temp. ok. 40°C , tworząc TlCl , a TlBr_3 traci Br_2 nawet w niższych temperaturach, tworząc związek $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Br}_4]$.

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 $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ i AlCl_4^- .

Sole, akwajony

Al, Ga, In i Tl tworzą dobrze zdefiniowane oktaedryczne akwajony, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Fosforany tych pierwiastków są trudno rozpuszczalne. W roztworze wodnym oktaedryczne jony $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mają charakter kwasowy. Dla reakcji



stałe równowagi odpowiadające poszczególnym pierwiastkom są następujące: $K_a(\text{Al}) = 1,12 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{Ga}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $K_a(\text{In}) = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{Tl}) = \text{ok. } 7 \cdot 10^{-2}$. 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 $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 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 $pH > 13$ i stężeniach mniejszych niż $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ występuje tetraedryczny jon $Al(OH)_4^-$. Powyżej stężenia $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zachodzi kondensacja i powstaje jon $[(HO)_3AlOAl(OH)_3]^{2-}$. Występuje on w krystalicznej soli $K_2[AlO(OH)_6]$, zawierającej kątowy mostek $Al-O-Al$. 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^- . Gal 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: $B > Al > Ga$. $LiGaH_4$ rozkłada się powoli już w temp. $25^\circ C$ 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 $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$. Tal tworzy dobrze zdefiniowane związki na +1 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 $\text{pH} = 1\text{--}2,5$. 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.

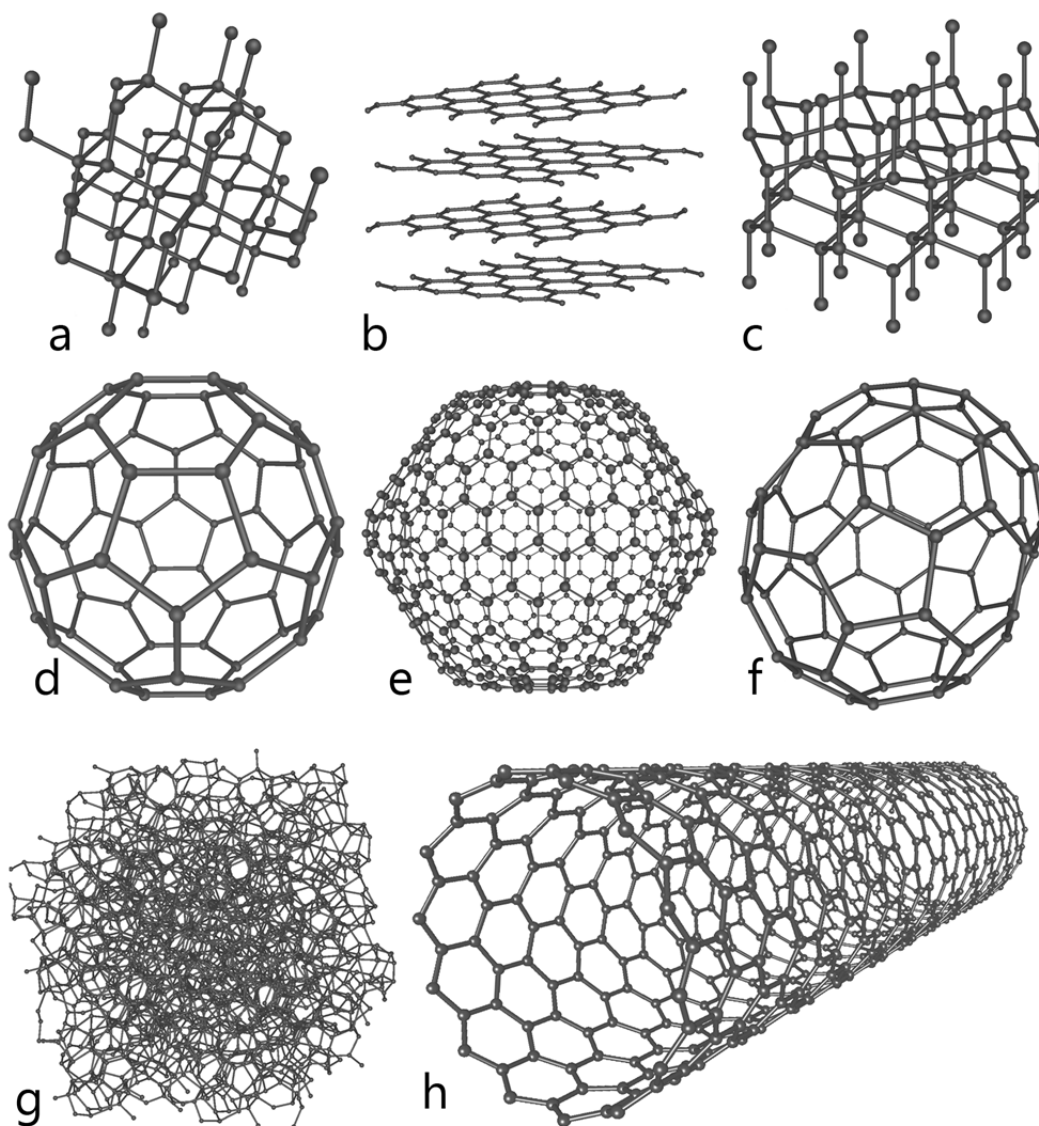
Grupa 14. Węglowce

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 $2s^2 2p^1 3s^1$. 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. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ i karboaniony, np. $(\text{NC})_3\text{C}^-$. Mogą one być trwałe jedynie w przypadku, gdy ładunek jest zdelokalizowany na podstawnikach. Dwuwartościowe karbeny ($:\text{CR}_1\text{R}_2$), 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. $:\text{SiF}_2$ i $:\text{SnCl}_2$. 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 $\text{C}\equiv\text{C}$. 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,

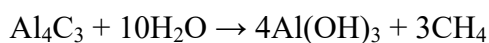
związki z wiązaniami Si–Si przekształcają się, w wyniku reakcji silnie egzotermicznej, w związki zawierające wiązania Si–O.

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 – fulleren 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:

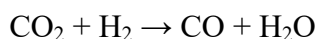


Metale przejściowe tworzą węgliki międzywęzłowe, w których atomy węgla obsadzają luki oktaedryczne w gęsto upakowanej sieci atomów metalu. Materiały takie są na ogół bardzo twarde, przewodzą elektryczność i mają bardzo wysokie temperatury topnienia (3000-4800°C). Metale o mniejszych rozmiarach atomowych: Cr, Mn, Fe, Co i Ni tworzą węgliki

pośrednie między węglkami 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

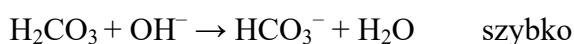
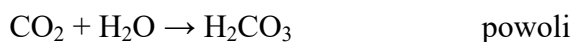
Tlenek węgla(II) – CO – trujący gaz, powstaje w wyniku spalania węgla w niedostatecznej ilości tlenu. Na skalę przemysłową otrzymuje się go wraz z wodorem w wyniku reakcji pary wodnej z metanem, częściowego spalania węglowodorów lub w reakcji:



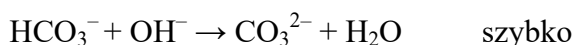
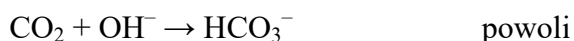
Tlenek węgla jest formalnie bezwodnikiem kwasu mrówkowego (HCOOH), nie jest to jednak istotny aspekt jego chemii. Chociaż CO jest niezwykle słabą zasadą jedną z jego istotnych właściwości jest działanie jako ligand w stosunku do metali przejściowych. Toksyczność CO wynika z jego zdolności wiązania się 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 CO₂, po którym następuje szybko reakcja kwas-zasada z utworzeniem wodorowęglanu:

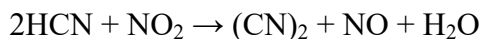


Przy pH > 10, dominuje atak OH⁻ na CO₂, po którym następuje szybka reakcja kwas-zasada z utworzeniem węglanu:

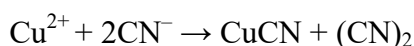


Związki zawierające wiązanie C-N

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+} :



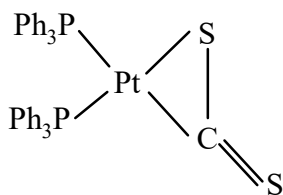
Czysty $(\text{CN})_2$ jest trwały, lecz gaz nie oczyszczony może ulegać polimeryzacji w temp. 300-500°C. Cyjan dysocjuje na rodniki CN i, podobnie jak fluorowce, może koordynować do metali na niskich stopniach utlenienia, tworząc kompleksy dicyjanowe. W roztworze wodnym dysproporcjonuje:



Cyjanowodór, 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

Dwusiareczek 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 alkaliami 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. $150\text{--}170^\circ\text{C}$ 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. Czerochlorki ulegają pod działaniem wody hydrolizie, tworząc ostatecznie uwodnione tlenki; produktami ograniczonej hydrolizy mogą być jednak tlenochlorki. W wodnym roztworze HCl czerochlorki cyny i ołowin tworzą aniony $[\text{MCl}_6]^{2-}$. Czerochlorek germanu można destylować i wyodrębnić ze stężonego roztworu HCl ; czerochlorek 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.

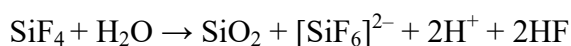
Związki z tlenem

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, $[\text{SiF}_6]^{2-}$. W wyniku stopienia SiO_2 z nadmiarem węglanów litowców w temp. ok. 1300°C powstają rozpuszczalne w wodzie produkty (szkło wodne). Wodne roztwory krzemianu sodu zawierają prawdopodobnie jony $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, lecz zależnie od pH i stężenia, występują w nich także układy polimeryczne. Zasadowość dwutlenków wzrasta w kierunku $\text{Si} \rightarrow \text{Pb}$; 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 PbO_2 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 $[\text{SiF}_6]^{2-}$, których duża stała trwałości tłumaczy niecałkowitą hydrolizę SiF_4 w wodzie, przebiegającą zgodnie z równaniem:



Jony $[\text{SiF}_6]^{2-}$ powstają zwykle w wyniku rozpuszczenia SiO_2 w wodnym roztworze HF i są trwałe nawet w roztworze zasadowym. W odróżnieniu od jonów $[\text{SiF}_6]^{2-}$, jony $[\text{GeF}_6]^{2-}$ i $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ulegają hydrolizie pod wpływem zasad, a jony $[\text{PbF}_6]^{2-}$ nawet pod wpływem wody. Wszystkie omawiane pierwiastki tworzą jony szczawianowe $[\text{M}(\text{ox})_3]^{2-}$ i wszystkie (z wyjątkiem krzemu) tworzą chloroaniony. Najważniejsze kompleksy kationowe zawierają chelatowe jednowartościowe ligandy tlenowe, takie jak jony acetyloacetonianowe, np. $[\text{Ge}(\text{acac})_3]^+$.

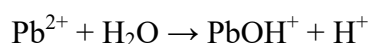
Wszystkie cztery pierwiastki tworzą alkoholany. Alkoholany krzemu ulegają pod wpływem wody hydrolizie do uwodnionego dwutlenku krzemu. Najważniejszy z karboksylanów jest tetraoctan ołowiu(IV), stosowany w chemii organicznej jako silny, lecz selektywny utleniacz. Otrzymuje się go przez rozpuszczenie Pb_3O_4 w gorącym lodowatym kwasie octowym lub przez elektrolityczne utlenienie Pb^{2+} w kwasie octowym.

Związki na drugim stopniu utlenienia

Związki krzemu(II) są w normalnych warunkach termodynamicznie nietrwałe. Niektóre jednak, w szczególności SiF_2 , zostały zidentyfikowane w reakcjach wysokotemperaturowych i utrwalone przez oziębienie do temperatury ciekłego azotu. Halogenki germanu(II) są trwałe. GeF_2 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), GeCl_2 , tworzy sole zawierające jon GeCl_3^- .

Najważniejsze związki cyny(II) to SnF_2 i SnCl_2 , otrzymywane przez ogrzewanie cyny z gazowym HF lub HCl . Fluorek cyny(II), trudno rozpuszczalny w wodzie, jest stosowany do fluorowania pasty do zębów. SnCl_2 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:



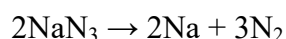
W stężonych roztworach i po dodaniu zasady powstają polimeryczne jony zawierające od trzech do sześciu atomów Pb. Sole ołowiu są przeważnie trudno rozpuszczalne w wodzie; niektóre, np. PbSO_4 i PbCrO_4 , są nierozpuszczalne. Pospolite rozpuszczalne sole to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

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

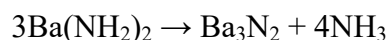
Azot występuje w przyrodzie głównie w formie cząsteczkowej, N_2 (temp. wrz. 77,3 K), stanowiąc 78% obj. atmosfery ziemskiej. Duża trwałość wiązania N–N warunkuje zasadniczo bierność chemiczną N_2 i endotermiczność większości prostych związków azotu. Cząsteczka diazotu może być ligandem, podobnie jak 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

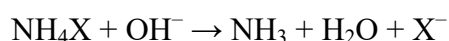
Azotki metali elektrododatnich można uważać za związki jonowe, np. $(\text{Ca}^{2+})_3(\text{N}^{3-})_2$, $(\text{Li}^+)_3\text{N}^{3-}$. Zgodnie z tym ulegają łatwo hydrolizie do amoniaku i wodorotlenków metali. Azotki takie powstają w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub wydzielania amoniaku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

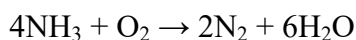
Wodorki azotu

Amoniak NH_3 powstaje w wyniku działania zasady na sól amonową



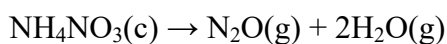
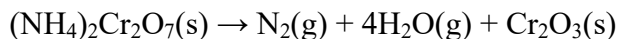
Na skalę przemysłową amoniak otrzymuje się metodą Habera z pierwiastków, pod wysokim ciśnieniem, w temperaturze 400-500°C w obecności katalizatora. Amoniak jest bezbarwnym

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

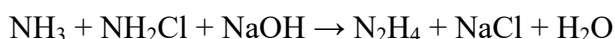


W obecności katalizatorów platynowych lub platynowo-rodowych produktem spalania jest tlenek NO. Amoniak jest doskonale rozpuszczalny w wodzie. Chociaż jego wodne roztwory określa się zwykle jako słabą zasadę, NH_4OH , zwaną wodorotlenkiem amonowym, niezdisocjowany NH_4OH prawdopodobnie nie istnieje;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

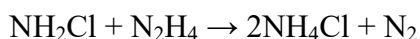
Trwałe krystaliczne sole tetraedrycznego jonu NH_4^+ są zwykle rozpuszczalne w wodzie. Sole amonowe przypominają na ogół sole potasu i rubidu rozpuszczalnością i strukturą, ponieważ trzy wymienione jony mają porównywalne promienie (Paulinga): $\text{NH}_4^+ = 1,48 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ = 1,48 \text{ \AA}$. 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

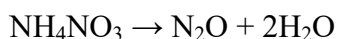


Hydroksyloamina, NH_2OH , jest zasadą słabszą niż NH_3 . Otrzymuje się ją redukując azotany(V) lub azotany(III) elektrolitycznie albo za pomocą SO_2 w warunkach kontrolowanych. Hydroksyloamina jest białą, nietrwałą substancją stałą.

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 azyd wodoru, HN_3 (kwas azotowodorowy), jest wybuchową cieczą.

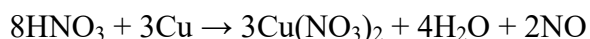
Tlenki i kwasy tlenowe azotu

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

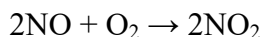


Podtlenek azotu ma liniową strukturę NNO . Jest stosunkowo mało reaktywny, odporny na działanie fluorowców, litowców i ozonu w temperaturze pokojowej. W wyniku ogrzewania rozkłada się do N_2 i O_2 . W wyższych temperaturach reaguje z litowcami i wieloma związkami organicznymi. Utlenia niektóre kompleksy 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.

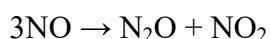
Tlenek azotu(II), NO , powstaje w wielu procesach, np. w reakcji redukcji kwasu azotowego(V) oraz roztworów azotanów(V) i azotanów(III). Przykładem może być działanie kwasu azotowego(V), o stężeniu $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, na miedź:



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. $30\text{--}50^\circ\text{C}$:



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 nitrozyłowego, 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 $2150\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ (zależnie od otoczenia) w NO^+ . Jony NO^+ powstają w wyniku rozpuszczenia N_2O_3 lub N_2O_4 w stężonym kwasie siarkowym(VI):

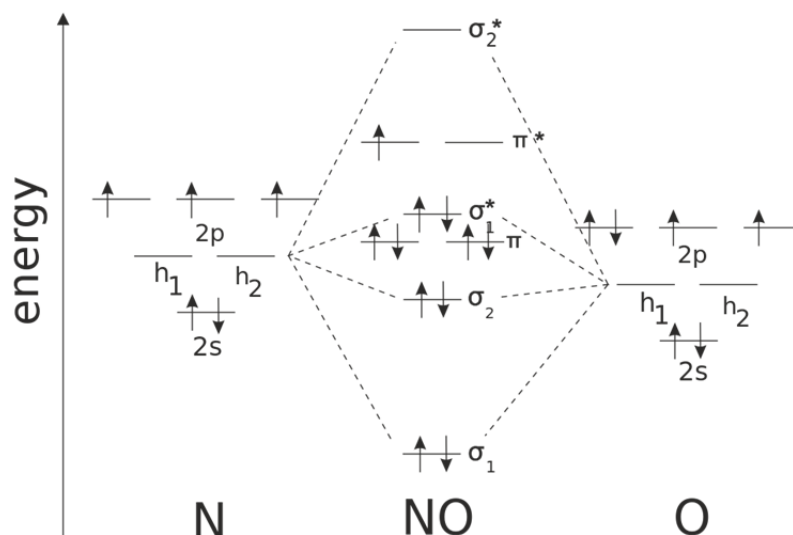
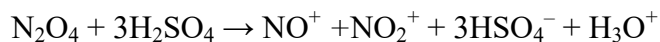
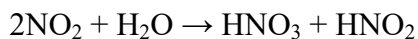


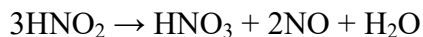
Diagram orbitali cząsteczkowych NO (orbitale 2s azotu i tlenu mieszają się odpowiednio z orbitalami 2p azotu i tlenu. Powstają z tego dwie hybrydy, które mieszają się wzajemnie tworząc odpowiednie orbitale cząsteczkowe)

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 ($-11,2^\circ\text{C}$) ciecz jest bladożółta i zawiera 0,01% NO_2 . W temperaturze wrzenia, $21,15^\circ\text{C}$, 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 $\text{O}_2\text{N--NO}_2$. 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:



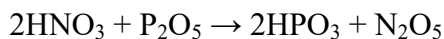
Kwas azotowy(III) ulega rozkładowi, zwłaszcza w wyniku ogrzania:



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

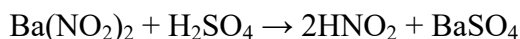
Tlenek azotu(III) – trójtlenek diazotu – N_2O_3 , formalnie bezwodnik kwasu azotowego(III), otrzymuje się w wyniku reakcji stechiometrycznych ilości NO i O_2 lub NO i N_2O_4 . Jest to intensywnie niebieska ciecz lub bladoniebieska substancja stała. Trwała forma N_2O_3 zawiera słabe wiązanie N–N. Związek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

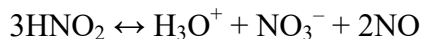


jest bezwodnikiem kwasu azotowego(V). W stanie stałym istnieje jako azotan(V) nitroniowy: $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$.

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:

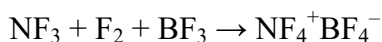


Wolny kwas jest nieznany, może jednak istnieć w fazie pary. Nawet w roztworze wodnym kwas azotowy(III) jest nietrwały i ulega szybkiemu rozkładowi w wyniku ogrzewania:



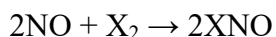
Azotany(III) litowców otrzymuje się przez ogrzewanie azotanów(V) z reduktorem, np. węglem, ołowiem, żelazem itp.; są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

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 $d\pi-d\pi$.

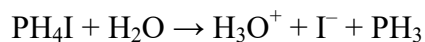
Fosfor otrzymuje się przez redukcję skały fosforytowej koksem i piaskiem w piecu elektrycznym. Fosfor oddestylowuje i ulega kondensacji pod wodą w postaci cząsteczek P_4 . W tej postaci fosfor przechowuje się pod wodą w celu zabezpieczenia go przed działaniem powietrza, w którym się zapala. Odmiany fosforu: 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:

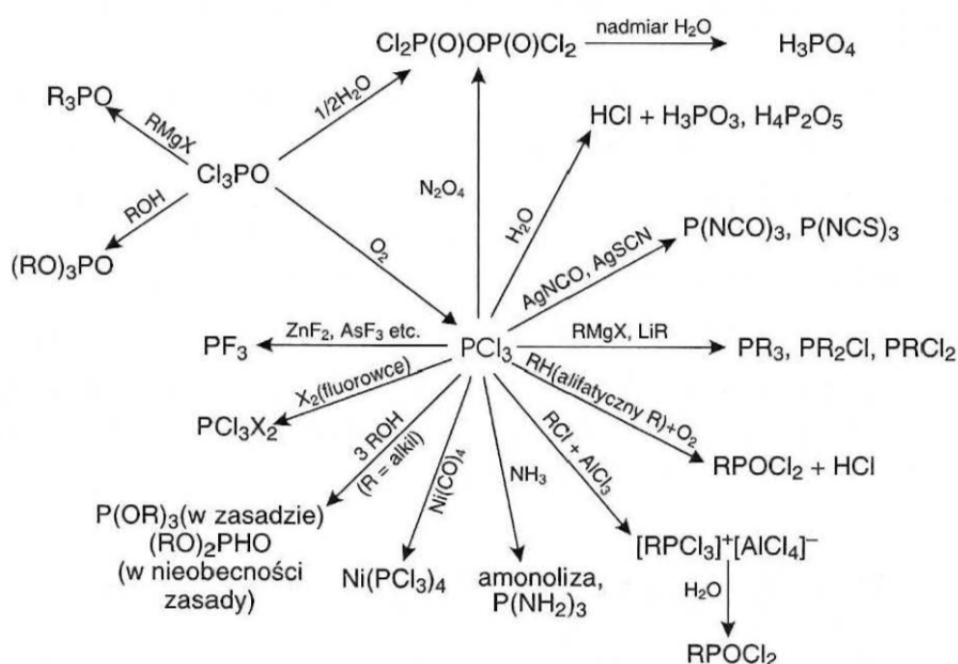


Słaba zasadowość PH_3 powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawą stronę.

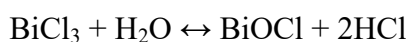
Halogenki (EX_3 , EX_5) i tlenohalogenki

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 bipiramidy trygonalnej w fazie gazowej, ciekłej i w 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 (X = F, 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. $360^{\circ}C$ 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 P–O–P są pojedyncze, lecz długość czterech wierzchołkowych wiązań P–O wskazuje na wiązanie $p\pi-d\pi$, czyli P=O. P_4H_{10} jest jednym z najskuteczniejszych znanych środków osuszających dla temperatur poniżej $100^{\circ}C$. 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 $Bi(OH)_3$, wytrącony z roztworu bizmutu(III), nie wykazują właściwości kwasowych.

Siarczki

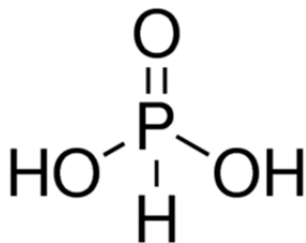
Fosfor i siarka wiążą się bezpośrednio w temperaturze powyżej $100^{\circ}C$, tworząc kilka siarczków; najważniejsze z nich to P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 i P_4S_{10} . Każdy z tych związków otrzymuje się przez ogrzewanie stechiometrycznych ilości czerwonego fosforu i siarki. P_4S_3 stosuje się do wyrobu 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.

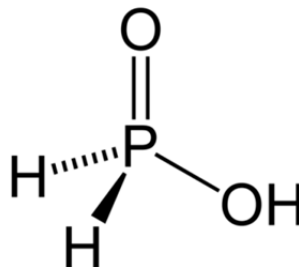
Arsen tworzy w wyniku bezpośredniej reakcji z siarką siarczki As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 i As_2S_5 . Dwa ostatnie związki można także wytrącić siarkowodorem z roztworów As^{III} i As^V w kwasie solnym. As_2S_3 jest nierozpuszczalny w wodzie i kwasach, wykazuje jednak charakter kwasowy, rozpuszczając 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 czworościanach 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. $70^\circ C$, $pK_a = 1,8$). W cząsteczce tego kwasu występuje wiązanie P–H, należy mu więc przypisać $HPO(OH)_2$. Również kwas fosforowy(I), H_3PO_2 zawiera wiązania P–H.



Kwas fosforowy(III)

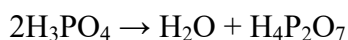


Kwas fosforowy(I)

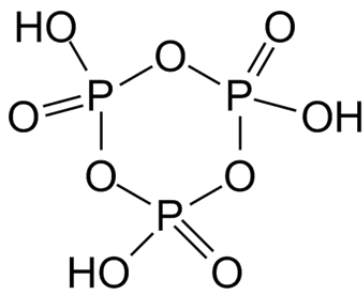
Kwas fosforowy(III) może być utleniony chlorem lub innymi utleniaczami do kwasu fosforowego(V), lecz odpowiednie reakcje są powolne i skomplikowane.

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. $42,35^\circ C$). Jest bardzo trwały i zasadniczo nie wykazuje działania utleniającego poniżej temp. $350-400^\circ C$. W wyższych

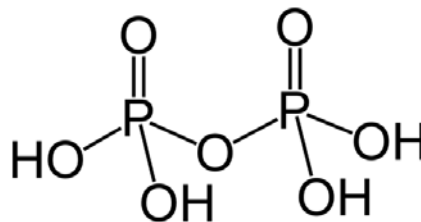
temperaturach jest dość reaktywny w stosunku do metali, które go redukują; atakuje także kwarc. Z kwasu ortofosforowego(V) można otrzymać kwas ortodwufosforowy(V), zwany także kwasem pirofosforowym:



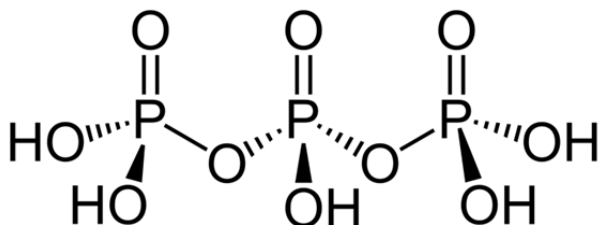
Inne kwasy fosforu:



Kwas metafosforowy(V)



Kwas pirofosforowy(V)



Kwas trójpolifosforowy(V)

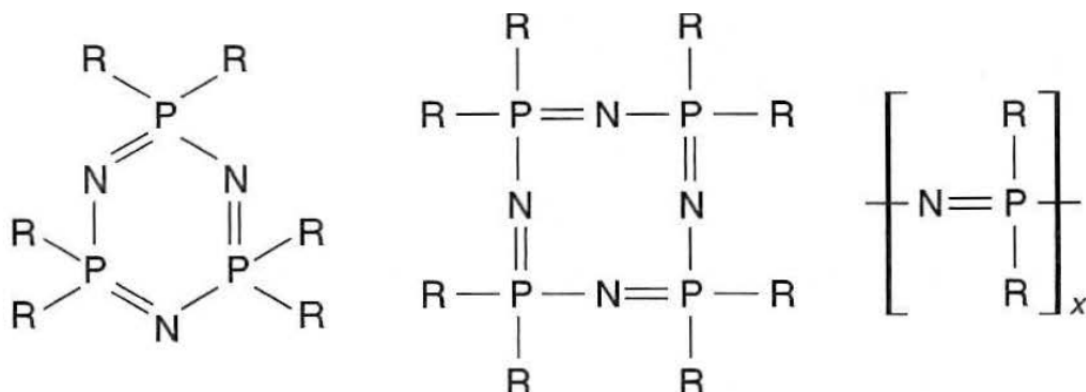
Związki kompleksowe

Sb^{III} tworzy głównie kompleksy szczawianowe, winianowe i podobne z hydrokyskwasami. 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, O₂) 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:

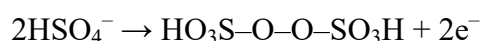
- 1) przyłączenie elektronów z utworzeniem jonu tlenkowego O²⁻;
- 2) utworzenie dwóch pojedynczych wiązań kowalencyjnych, np. w związkach takich jak woda i etery;
- 3) utworzenie podwójnego wiązania, np. w kationach lub Cl₄Re=O;
- 4) utworzenie pojedynczego wiązania, a także przyłączenie elektronu, np. w układach takich jak OH⁻ i RO⁻;
- 5) utworzenie trzech wiązań kowalencyjnych, w jonach takich jak H₃O⁺ i R₃O⁺;
- 6) utworzenie, w rzadkich przypadkach, czterech wiązań kowalencyjnych, np. w Be₄O(CH₃COO)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. CO₂. 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, SiO₂ oraz tlenek boru B₂O₃. Do tlenków kowalencyjnych należą takie związki jak CO₂, SO₂, SO₃, NO₂ 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 (R₂C=O), lub wiązanie $p\pi-d\pi$, jak w tlenkach fosfin (R₃P=O). W przyrodzie występują 3 izotopy: ¹⁶O 99,76%, ¹⁷O 0,037%, ¹⁸O 0,204%) oraz dwie formy alotropowe O₂ 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 wielą 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 nadtlenku 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

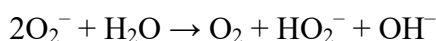


Nadtlenek wodoru jest silnym utleniaczem zarówno w roztworze kwaśnym, jak i zasadowym. Jak reduktor zachowuje się tylko wobec bardzo silnych utleniaczy, np. MnO₄⁻.

Nadtlenki i ponadtlenki

Są to substancje wyprowadzone formalnie od O_2^{2-} (nadtlenki) i O_2^- (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 H_2O_2 . 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 FeO_4^{2-} . Nadtlenki litowców reagują także z CO_2 , 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 $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ i $M^{II}O_2 \cdot 8H_2O$. Zawierają one oddzielne jony O_2^{2-} , 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 wyodrębniony. 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 $S \cdots H-S$, 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 $Te(OH)_6$.

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, $[O_3S-S_n-SO_3]^{2-}$ oraz związki typu XS_nX , gdzie $X = H, Cl, CN$ 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. $160^\circ C$ ciecz ta ciemnieje, a jej lepkość wzrasta. Maksymalna lepkość występuje w temp. ok. $200^\circ C$, lecz podczas dalszego ogrzewania ruchliwość cieczy rośnie aż do temperatury wrzenia, $446^\circ C$, 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 S₄. Pary siarki zawierają cząsteczki S₈, a w wyższych temperaturach cząsteczki S₂. Te ostatnie, podobnie jak O₂, 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. H₂SO₄ lub HNO₃.

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 M₄²⁺, M₈²⁺ i M₁₆²⁺ otrzymano przez selektywne utlenianie pierwiastków za pomocą SbF₅ lub AsF₅ w ciekłym HF.

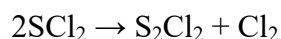
Wodorki

Wodorki omawianych pierwiastków otrzymuje się w wyniku działania kwasów na siarczki, selenki i tellurki metali. Są to silnie trujące gazy o przykrym zapachu. H₂S jest znacznie bardziej toksyczny niż HCN. W kierunku H₂S → H₂Te maleje trwałość termiczna i siła wiązań wodorków, wzrasta natomiast kwasowość w roztworze wodnym.

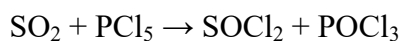
Halogenki i tlenohalogenki siarki

W wyniku bezpośredniego fluorowania S₈ powstaje głównie SF₆ oraz ślady S₂F₁₀ i SF₄. SF₄ jest niezwykle reaktywny, pod wpływem wody ulega natychmiast hydrolizie do SO₂ 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 SF₆ jest uwarunkowana czynnikami kinetycznymi, nie zaś trwałością termodynamiczną, gdyż reakcja SF₆ z H₂O, prowadząca do powstania SO₃ i HF, byłaby termodynamicznie zdecydowanie korzystna ($\Delta G = -460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

W wyniku chlorowania stopionej siarki powstaje S₂Cl₂, pomarańczowa ciecz o ostrym zapachu. Stosując nadmiar Cl₂, w obecności śladów FeCl₃ lub I₂ jako katalizatora, otrzymuje się w temperaturze pokojowej równowagową mieszaninę SCl₂ (ok. 85%) i S₂Cl₂. Chlorek siarki(II), SCl₂, łatwo traci po kilku godzinach chlor, zgodnie z równaniem:



Chlorek tionylu (chlorek sulfinylu), SOCl₂, 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 wodorosiarczanów(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. Nadtlakodisiarczany amonu i sodu otrzymuje się przez elektrolizę odpowiednich siarczanów(VI) w wysokich temperaturach, stosując duże gęstości prądu. Jon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ma strukturę $\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3$, w której kąty wokół każdego atomu siarki są w przybliżeniu tetraedryczne. Jony nadtlakodisiarczankowe(VI) należą do najsilniejszych utleniaczy.

Grupa 17. Fluorowce

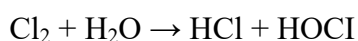
Z wyjątkiem helu, neonu i argonu wszystkie pierwiastki układu okresowego tworzą halogenki. Halogenki jonowe i kowalencyjne należą do najważniejszych i najpospolitszych związków. Ze względu na łatwość ich otrzymywania są szeroko stosowane jako substraty do syntezy innych związków. Gdy jakiś pierwiastek 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 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$ (fluoroapatyt). Fluor został wyodrębniony po raz pierwszy w 1886 r. przez H. Moissana. Wolny fluor otrzymuje się przez elektrolizę stopionych fluorków. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest $\text{KF}\cdot 3\text{HF}$ (temp. topn. $70-100^\circ\text{C}$). Podczas trwania elektrolizy temperatura topnienia wzrasta, lecz elektrolit można

łatwo regenerować przez dosycenie fluorowodorem 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 , MgCl_2 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 (NaNO_3), 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 MnO_2 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 CS_2 i CCl_4 . Roztwory takie są purpurowe, podobnie jak pary jodu. W rozpuszczalnikach polarnych, węglowodorach nienasyconych i ciekłym SO_2

powstają roztwory brunatne lub czerwono-brunatne. Barwy te wskazują na powstawanie słabych kompleksów $I_2 \cdots S$. Energia wiązania powstaje w wyniku częściowego przeniesienia ładunku ($I_2^- S^+$). Kompleksy I_2 , a także Br_2 , Cl_2 i ICl można niekiedy wyodrębnić w niskich temperaturach jako substancje krystaliczne. Jod tworzy ze skrobią niebieski kompleks zawierający liniowe jony I_5^- .

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. Cząsteczkowe 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 SF_6 , 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 F_2 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 CCl_4 lub SF_6 , halogenki są dość odporne na działanie wody. Jest to jednak uwarunkowane czynnikami kinetycznymi, nie zaś termodynamicznymi.

Tlenki fluorowców

Fluorek tlenu, OF₂, otrzymuje się jako bladożółty 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 ścieru drzewnego. Otrzymuje się go zawsze *in situ* w wyniku reakcji:

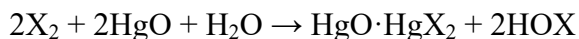


I₂O₅ jest bezwodnikiem kwasu HIO₃, z którego można go otrzymać przez odwodnienie kwasu.

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 Cl₂, mniejsze stężenie HOBr w nasyconym roztworze Br₂, natomiast znikomo małe stężenie HOI w nasyconym roztworze I₂.

Kwasy fluorowców na +1 stopniu utlenienia – bezbarwny, bardzo nietrwały gaz, FOH, otrzymuje się przepuszczając F₂ 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)

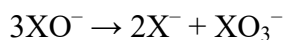


Kwasy halogenowe(I) są bardzo słabymi kwasami, lecz dobrymi utleniaczami, zwłaszcza w roztworze kwaśnym.

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°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°C . W temperaturach $50\text{--}80^\circ\text{C}$ 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 .

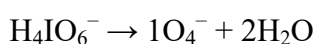
Kwasy fluorowców na +3 stopniu utlenienia – jedynym niewątpliwie istniejącym kwasem jest HClO_2 . Otrzymuje się go w roztworze wodnym przez działanie H_2SO_4 na zawiesinę chloranu(III) baru i odsączenie BaSO_4 . Jest to kwas stosunkowo słaby, którego nie można wyodrębnić. W roztworze alkalicznym jony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

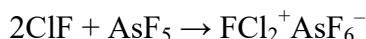


W temperaturze 25°C w roztworach wodnych występują głównie jony IO_4^- . Równowagi zależne od pH ustalają się szybko.

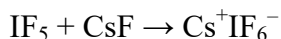
Związki międzyhalogenowe

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°C). Otrzymuje się go w wyniku bezpośredniej reakcji w temp. 200 – 300°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.

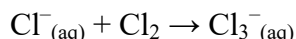


lub donorami jonu fluorkowego



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

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



Grupa 18. Helowce

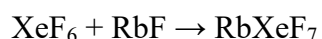
Gazy szlachetne, czyli helowce, występują w niewielkich ilościach w powietrzu atmosferycznym, z którego Sir William Ramsay jako pierwszy wyodrębnił Ne , Ar , Kr i Xe . W. F. Hillebrand wydzielił gazowy hel z minerałów uranowych, a Ramsey wykazał, że gaz ten ma identyczne widmo jak pierwiastek wykryty 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 przyłączają 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 $\text{Xe} + \text{O}_2$; dobrze rozpuszczalny w HF
+4	XeF_4	bezbarwne kryształy	117	kwadratowa	trwały
+6	XeF_6	bezbarwne kryształy	49,6		trwały
	Cs_2XeF_8	żółty		antypryzmat kwadratowy	trwały do 400°C
	XeOF_4	bezbarwna ciecz	-46	piramida trygonalna	trwały
	XeO_2F_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-} ; $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$; H_3XeO_6^-

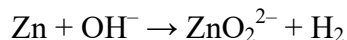
Pierwiastki bloku d

Cynkowce $(n-1)d^{10}ns^2$

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, $(\text{ZnFe})\text{S}$, 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 obydwie 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

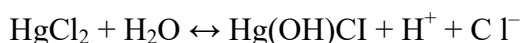
Sole kwasów tlenowych, np. azotany(V), siarczany(VI), siarczany(IV), chlorany(VII) i octany, są rozpuszczalne w wodzie. Jony Zn^{2+} i Cd^{2+} są dość podobne do Mg^{2+} i liczne ich sole są izomorficzne z solami magnezu, np. $\text{Zn}(\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Akwajony są kwasowe, 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 . Odnaczają 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 czteroordynacyjne (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 wypełnionych powłokach *d* lub *f*. Dla celów praktycznych jednak będziemy uważać za przejściowe także te pierwiastki, które mają częściowo wypełnione 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 wypełnione podpowłoki tworzą one wiele barwnych i paramagnetycznych związków.

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. Węgliki, 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:

a) ligandów π -akceptorowych, takich jak CO, NO, PR₃, CN⁻, 2,2'-bipirydyna itp.;

b) związków metaloorganicznych, w których alkeny, alkiny lub cząsteczki aromatyczne, np. benzen, są związane z metalem.

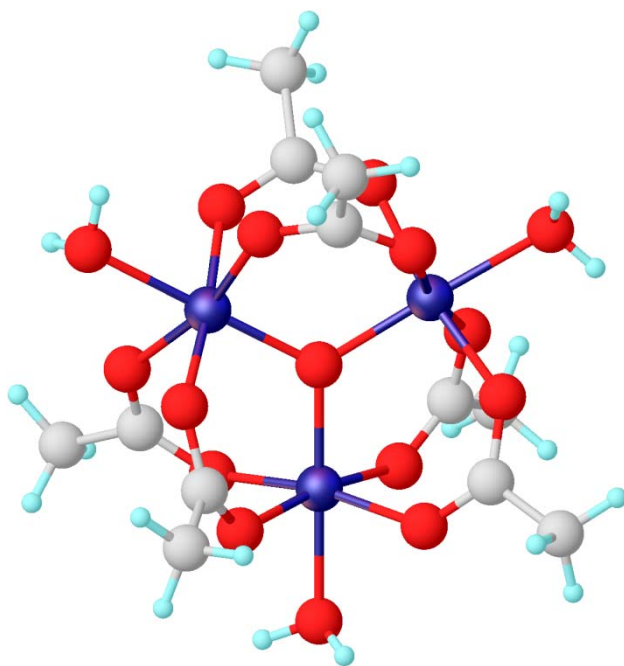
Związki dwuskładnikowe na +2 stopniu utlenienia są zwykle jonowe. Tlenki metali są zasadowe; mają one strukturę NaCl, lecz są często niestechiometryczne, zwłaszcza w przypadku Ti, V i Fe. Akwajony, $[M(H_2O)_6]^{2+}$, z wyjątkiem nieznanego jonu Ti^{2+} , są dobrze zdefiniowane w roztworze i substancjach krystalicznych. Należy zauważyć., że jony V^{2+} , Cr^{2+} 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 $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Pewne hydraty halogenków nie zawierają jednak akwajonów. Na przykład $VCl_2 \cdot 4H_2O$ to *trans*- $VCl_2(H_2O)_4$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ jest polimerem z jednostkami *cis*- $MnCl_2(H_2O)_4$; diakwakompleksy Mn, Fe, Co, Ni i Cu mają liniową strukturę polimeryczną, stanowiącą łańcuch połączonych krawędziami oktaedrów *trans*- $[MCl_4(H_2O)_2]$. $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ zawiera jednostki *trans*- $FeCl_2(H_2O)_4$.

Cząsteczki wody w kompleksie $[M(H_2O)_6]^{2+}$ 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 Jahna–Teller’a. W przypadku Mn kompleks $[Mn(EDTA)H_2O]$ 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. $Fe(OH)_2$ i $Ni(OH)_2$ mają strukturę brucytu, $Mg(OH)_2$. 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, $[M(H_2O)_6]^{3+}$.

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*- $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ałuny, np. $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{KV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, zawierają jon heksaakwa podobnie jak pewne hydraty, np. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Istnieją liczne kompleksy M^{III} , anionowe, kationowe lub obojętne, zwykle oktaedryczne. W przypadku Cr^{3+} i Co^{3+} zwłaszcza znane są setki kompleksów, nie ulegających reakcji podstawienia. Typowe kompleksy oktaedryczne to $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ i $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$. Halogenki, MX_3 , działają jak kwasy Lewisa i tworzą kompleksy, np. $[\text{VX}_3(\text{NMe}_3)_2]$ i $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$, a także cząstki jonowe $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{CrCl}_4]^-$ itp. Charakterystyczne dla jonów M^{3+} 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 TiO_2 , TiCl_4 i związków pochodnych. Chociaż istnieją takie związki jak VCl_4 ,

chemia V^{4+} jest głównie chemią oksowanadu(IV) lub jonu wanadylowego VO^{2+} . Jon ten zachowuje się jak jon M^{2+} 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 $Cr(1\text{-norbornyl})_4$.

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 węgiel. 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 .

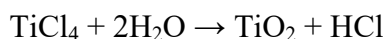
Tytan jest lżejszy niż inne metale o podobnych właściwościach mechanicznych i cieplnych, a także niezwykle odporny na korozję. Stosuje się go przy budowie turbin, samolotów i statków, a także w przemyśle chemicznym. Nie ulega działaniu rozcieńczonych kwasów i zasad. Rozpuszcza się w gorącym HCl, tworząc chlorokompleksy Ti^{3+} , a także w

HF lub $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, 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 - rutil, anataz i brokit - 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 uwodniony TiO_2 , nie zaś prawdziwy wodorotlenek. Substancja ta jest amfoteryczna i rozpuszcza się w stężonym roztworze NaOH .

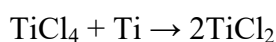
Kompleksy tytanu(IV)

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 fluorokompleksowe, 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 β - 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 bladozielonego, 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 *cis*- $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^-$, *cis*- $[\text{VO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ i *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.

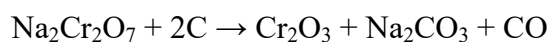
Związki oksowanadowe(IV) są zwykle niebieskozielone. mogą to być związki pięciokoordynacyjne o strukturze piramidy tetragonalnej lub związki sześciokoordynacyjne o zdeformowanej strukturze oktaedrycznej. Przykłady tych związków to $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ i $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Wiązanie VO jest krótkie (1,56 - 1,59 Å), wiązania VO można.

więc traktować jako wielokrotne, przy czym składowa π jest uwarunkowana przeniesieniem elektronów $O(p\pi) \rightarrow V(d\pi)$. Wszystkie kompleksy pięciokoordynacyjne, jako niewysyczone, przylłączają bardzo łatwo szósty ligand, stając się kompleksami oktaedrycznymi.

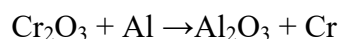
W wyniku elektrolitycznej lub chemicznej redukcji kwaśnych roztworów wanadanów lub V^{4+} powstają roztwory V^{3+} , które bardzo łatwo ulegają ponownemu utlenieniu do VO^{2+} . W wyniku dodania OH^- wytrąca się uwodniony tlenek V_2O_3 . W wyniku redukcji roztworów V^{3+} cynkiem w kwasie otrzymuje się 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. $600-700^\circ C$ lub przez redukcję trójhalegenków wodorem w temp. $500-600^\circ C$. $CrCl_2$ 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

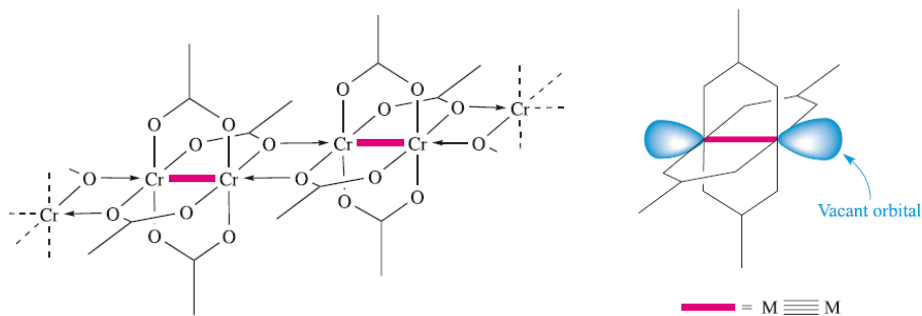
ilości cynku na CrCl_3 w THF, jest szczególnie przydatny do otrzymywania innych związków chromu, np. karbonylków lub związków metaloorganicznych.

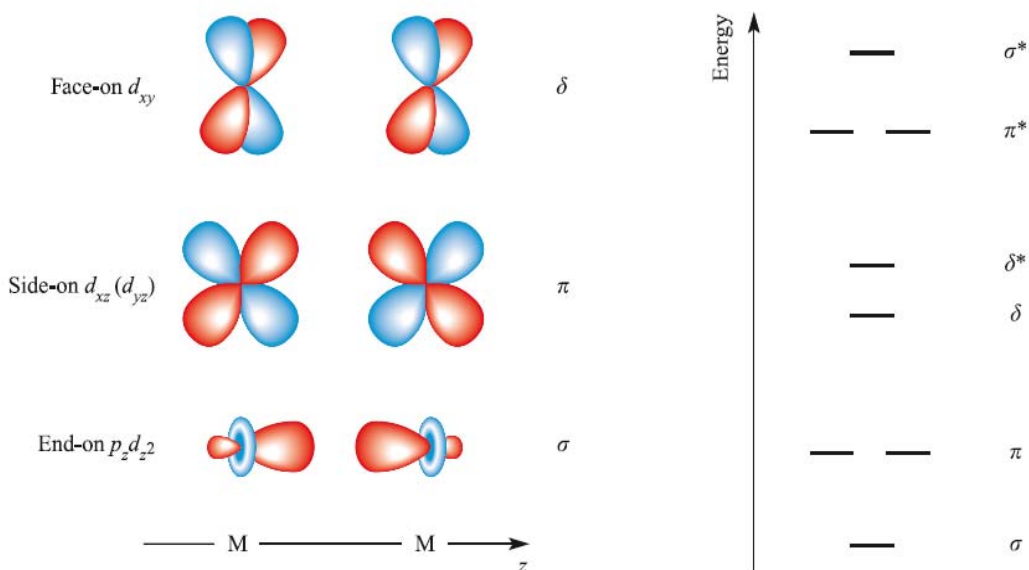
Zielony $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (struktura. korundu) powstaje w wyniku spalania chromu w tlenie, rozkładu termicznego CrO_3 lub prażenia uwodnionego tlenku, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ten ostatni związek, zwany powszechnie, wodorotlenkiem chromu, chociaż zawartość w nim wody jest zmienna, wytrąca się po dodaniu OH^- do roztworów soli Cr^{3+} . Uwodniony tlenek jest amfoteryczny; rozpuszcza się łatwo w kwasie, tworząc $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 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)

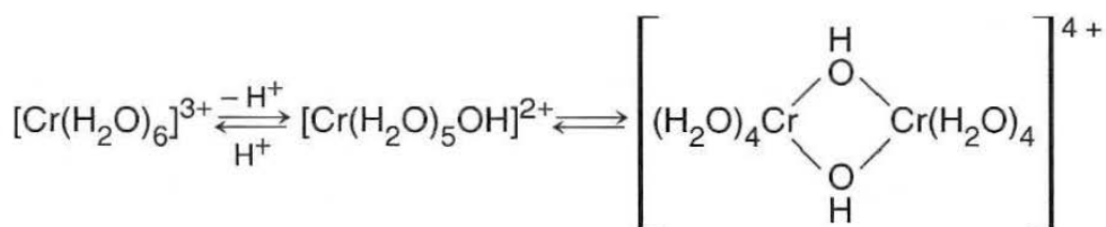
Roztwory wodne niebieskiego jonu chromu(II) można najdogodniej otrzymać, rozpuszczając chrom metaliczny w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Roztwory muszą być zabezpieczone przed działaniem powietrza; nawet gdy tak jest, rozkładają się z szybkością zależną od kwasowości i obecnych anionów, redukując wodę z wydzielaniem 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 $\text{Cr}-\text{Cr}$ ($2,36 \text{ \AA}$) 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, $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 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.

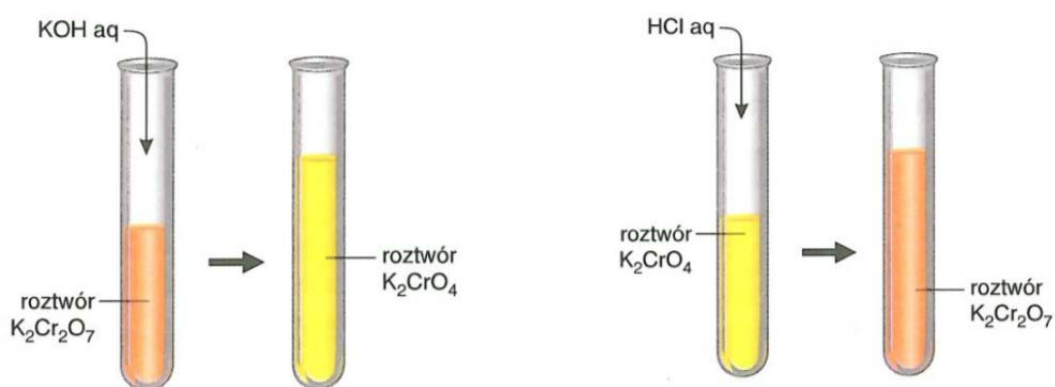
Najliczniejsze są kompleksy z NH_3 . Dostarczają one przykładów zasadniczo wszystkich rodzajów izomerii możliwych w kompleksach oktaedrycznych. Oprócz kompleksów jednordzeniowych, np. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, istnieje wiele kompleksów wielordzeniowych, w których dwa, a niekiedy więcej 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 Cr⁴⁺ (d²) i chromu(V) (d¹)

Na tych stopniach utlenienia występuje niewiele związków chromu. Zielony jon Cr³⁺ utlenia się pod działaniem powietrza do purpurowego, rozpuszczalnego w węglowodorach związku Cr⁴⁺. Alkoholany można otrzymać z *fac*-CrCl₃(THF)₃; przykładem jest ciemnoniebieski Cr(OCMe₃)₄.

Chemia Cr⁶⁺ (d⁰)

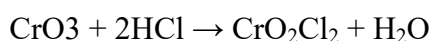
W roztworach zasadowych o pH wyższym niż 6 trójtlenek chromu tworzy tetraedryczny żółty jon chromianowy, CrO₄²⁻. Przy pH między 2 a 6 istnieje stan równowagi między HCrO₄⁻ a pomarańczowoczerwonym jodem dwuchromianowym Cr₂O₇²⁻. Przy pH niższym niż 1 główną cząstką jest H₂CrO₄.



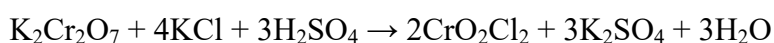
Równowagi zależne od pH są dość labilne i w wyniku dodania kationów tworzących nierozpuszczalne chromiany, np. Ba²⁺, Pb²⁺, Ag⁺ wytrącają się chromiany, nie zaś dwuchromiany. Kwaśne roztwory dwuchromianu są silnymi utleniaczami, natomiast w roztworze alkalicznym jon chromianowy jest znacznie słabszym 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 Cr–O ma w większym stopniu charakter wiązania wielokrotnego, Cr=O.

Chlorek chromylu, CrO₂Cl₂, jest ciemnoczerwoną cieczą, powstającą w wyniku działania HCl na tlenek chromu(VI):



lub ogrzewania dwuchromianu z halogenkiem litowca w stężonym kwasie siarkowym(VI):

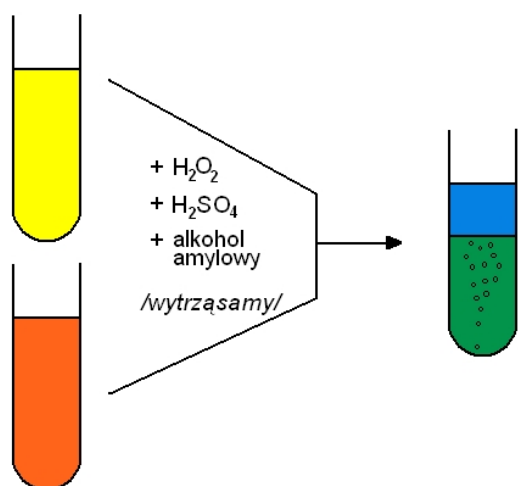


Związek ten jest dość trwały, lecz światłoczuły, energicznie utlenia substancje organiczne, a pod działaniem wody ulega hydrolizie do CrO₄²⁻ i HCl.

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 O_2 . W wyniku działania H_2O_2 na kwaśne roztwory dwuchromianu pojawia się niebieskie zabarwienie:



Niebieski związek rozkłada się dość łatwo tworząc Cr^{3+} , można go jednak wyekstrahować do eteru (alkoholu amylowego), w którym jest trwalszy.



W wyniku działania 30% H_2O_2 na alkaliczne roztwory chromianów powstają czerwono-brunatne nadtlenochromiany, $M_3^I CrO_8$, paramagnetyczne związki zawierające jeden niesparowany elektron.

Mangan

Najwyższy stopień utlenienia manganu odpowiada ogólnej liczbie elektronów $3d$ i $4s$, występuje jednak tylko w tlenowych związkach MO_4^{2-} , Mn_2O_7 i MnO_3F . 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 Mn_3O_4 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 Mn^{2+} 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 nadtlenodwusiarczynu(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

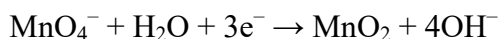
Mangan(VI) jest znany jedynie jako ciemnozielony jon manganianowy, MnO_4^{2-} . Powstaje on w wyniku utlenienia MnO_2 w stopionym KOH za pomocą KNO_3 lub tlenu atmosferycznego. Jon manganianowy(VI) jest trwały tylko w roztworach silnie zasadowych. W roztworach kwaśnych, obojętnych lub słabo zasadowych łatwo dysproporcjonuje zgodnie z równaniem:



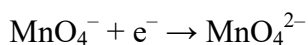
Mangan(VII) jest najlepiej znany pod postacią soli jonu manganianowego(VII) (nadmanganianowego). KMnO_4 otrzymuje się przez elektrolityczne utlenienie zasadowego roztworu K_2MnO_4 . Wodne roztwory MnO_4^- można otrzymać przez utlenienie roztworów jonu Mn^{2+} silnymi utleniaczami, np. PbO_2 lub NaBiO_3 . 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:



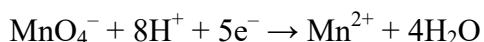
W roztworze zasadowym manganian(VII) jest silnym utleniaczem:



W roztworach silnie zasadowych w przypadku nadmiaru MnO_4^- powstaje jon manganianowy(VI):



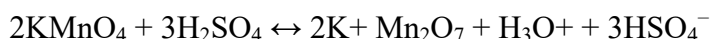
W roztworze kwaśnym manganian(VII) jest redukowany do Mn^{2+} przez nadmiar reduktora:



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 czerwono-brunatny 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 czerwono-brunatna, 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 czerwono-brunatny $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 bładozielona, niemal biała.

Chlorek żelaza(III) otrzymuje się przez działanie chloru na ogrzane żelazo jako niemal czarne, czerwono-brunatne 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

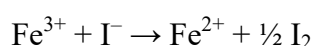
Jon żelaza(II), $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, tworzy wiele krystalicznych soli. Sól Mohra, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{SO}_4$, jest odporna na działanie powietrza i nie traci wody; stosuje się ją powszechnie do sporządzania roztworów wzorcowych Fe^{2+} w 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 brunatno-żółtą. 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+} .

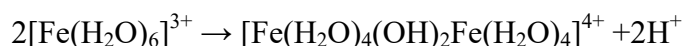
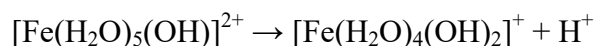
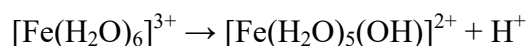
Kompleksy oktaedryczne są ogólnie paramagnetyczne i potrzebne są bardzo silne pola ligandów aby spowodować sparowanie spinów. Diamagnetycznymi jonami kompleksowymi są $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$. Powstawanie czerwonych kompleksów 2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny wykorzystuje się jako próbę na Fe^{2+} .

Chemia żelaza(III), d^5

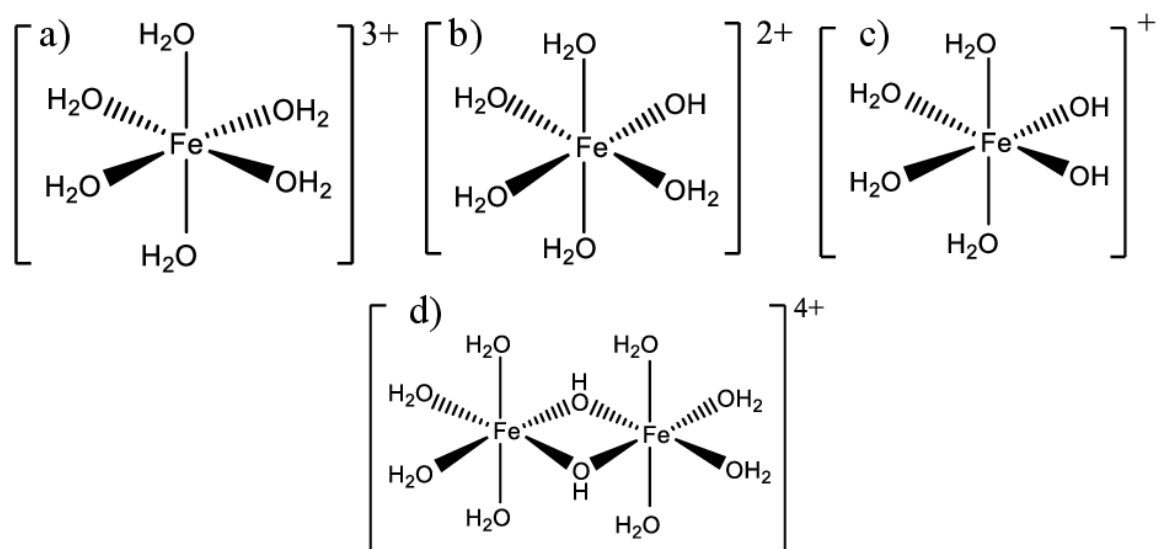
Żelazo(III) występuje w krystalicznych solach z większością anionów z wyjątkiem anionów jodkowych, wykazujących właściwości redukujące:



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:



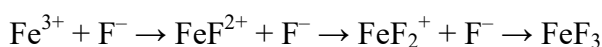
Struktury tych związków można przedstawić następująco:



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^-



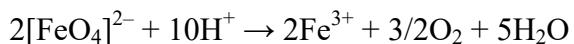
W bardzo stężonym roztworze HCl powstaje tetraedryczny jon FeCl_4^- i można wyodrębnić jego sole o dużych kationach. Kompleksy zawierające SCN^- są intensywnie czerwone, co wykorzystuje się jako czułą, jakościową i ilościową, próbę na jon żelazowy(III); $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ i/lub $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 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. Głównie 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.

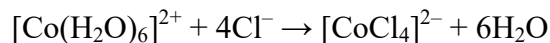
Chemia kobaltu(II), d^7

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:



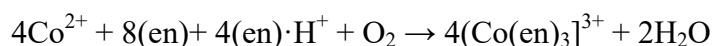
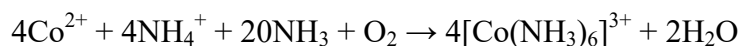
Kompleksy tetraedryczne, $[\text{CoX}_4]^{2-}$, są tworzone przez jony halogenkowe, pseudohalogenkowe i jony OH^- . Kobalt(II) tworzy kompleksy tetraedryczne znacznie łatwiej niż inne jony metali przejściowych. Jest to związane z energią stabilizacji układu d^7 . Prawdą jest, że dla jonu o konfiguracji 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.

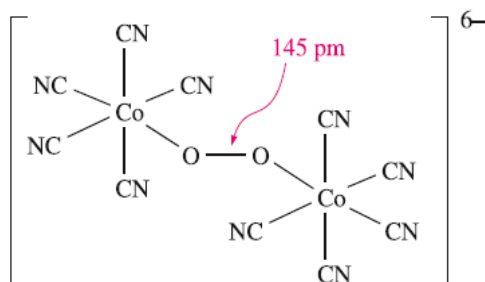
Chemia kobaltu(III), d^6

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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 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

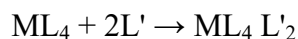
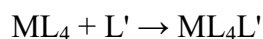
Nikiel(II) tworzy znaczną liczbę kompleksów o liczbach koordynacyjnych 6, 5 i 4, tworzących wszystkie główne typy struktur, a mianowicie strukturę oktaedryczną, bipiramidy trygonalnej, piramidy tetragonalnej, tetraedryczną i kwadratową. Charakterystyczne jest, że między tymi strukturami występują często skomplikowane stany równowagi, zależne na ogół od temperatury, a niekiedy od stężenia.

Najpospolitszym kompleksem sześciokoordynacyjnym jest zielony akwajon, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 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*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. 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:

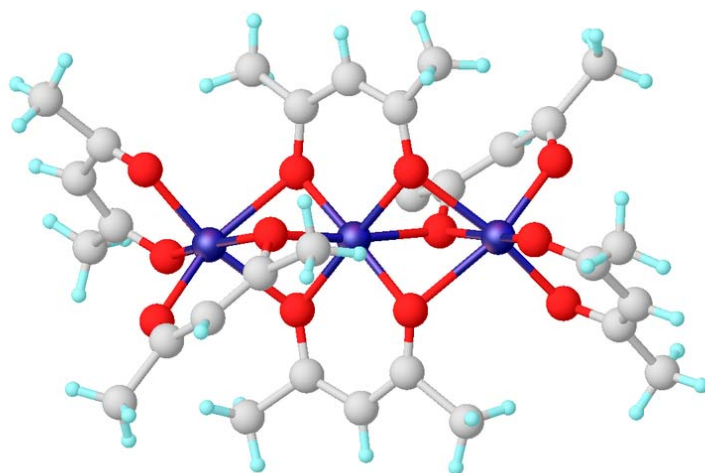
- powstawanie kompleksów pięcio- i sześciokoordynacyjnych jest wynikiem przyłączenia ligandów do kompleksów kwadratowych. Dla dowolnego kompleksu kwadratowego, NiL_4 , muszą w zasadzie występować następujące równowagi z dodatkowymi ligandami, L' :



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 H₂O lub pirydyna, tworząc monomery sześciokoordynacyjne.



Bis-acetyloacetonian niklu(II)

Jeżeli grupy metylowe acetyloacetonianu zostaną zastąpione przez bardzo duże grupy C(CH₃)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 NiL₂X₂, 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[(C₆H₅CH₂)(C₆H₅)₂P]₂Br₂, w przypadku którego obydwa kompleksy: tetraedryczny i kwadratowy występują w tej samej substancji krystalicznej.

Wyższe stopnie utlenienia niklu

W wyniku działania Br₂ na alkaliczne roztwory Ni²⁺ powstaje czarny uwodniony tlenek, NiO(OH). Istnieje kilka kompleksów niklu(III); w wyniku utlenienia [NiX₂(PR₃)₂] odpowiednim fluorowcem powstaje [NiX₃(PRO)₂]. Jeszcze rzadsze są kompleksy niklu (IV), a kompleksy z ditiolenem, które formalnie można uważać za kompleksy zawierające Ni⁴⁺ i ligandy S₂CR₂²⁻, należy traktować jako kompleksy Ni(II).

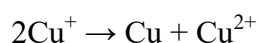
Miedź

Miedź zawiera pojedynczy elektron *s* poza wypełnioną podpowłoką 3*d*. 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.

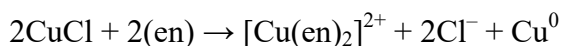
Zawartość miedzi w skorupie ziemskiej nie jest duża (55 ppm), lecz jest ona szeroko rozpowszechniona w przyrodzie w postaci siarczków, arsenków, chlorków i węglanów. Najpospolitszym minerałem miedzi jest chalkopiryt, CuFeS₂. Miedź otrzymuje się przez prażenie utleniające i wytapianie, a następnie wydzielanie 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 SO₂). 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 Cu²⁺; 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.

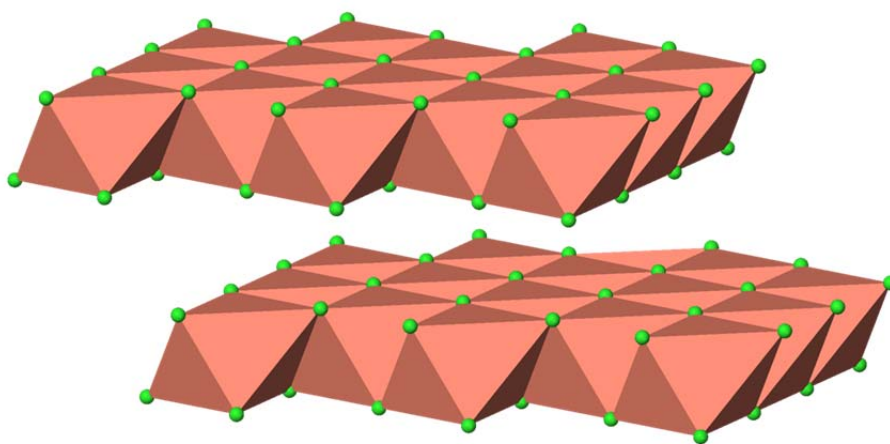
Chemia miedzi(II), d^9

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. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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 rozтворя 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

odwodnić, 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 karbonylach 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 klastrowe, np. $[\text{Ti}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ i $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Znane są także klastery $[\text{Au}_{11}]^{3+}$;
- 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. $2700^\circ C$) 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 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, krystalizujący z rozcieńczonych roztworów HCl, zawiera jon $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. 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 $[ZrF_6]^{2-}$. Sole krystalizujące z tych roztworów mogą zawierać $[ZrF_7]^{3-}$, $[ZrF_8]^{4-}$ 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. Minerały kolumbit i tantalit mają ogólny skład

(Fe/Mn)(Nb/Ta)₂O₆, przy czym stosunki zawartości (Fe/Mn) 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 HNO₃-HF, bardzo powoli natomiast w stopionym NaOH.

Chemia niobu i tantalu(V), d^0

Tlenki, M₂O₅, 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 NaHSO₄ 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. CCl₄, są dimeryczne. W wyniku ogrzewania obydwie halogenki odrywają tlen od donorów tworząc tlenochlorki, MOCl₃. Pięcioclurek niobu, Nb₂Cl₁₀, tworzy w wyniku redukcji przez aminy, kompleksy Nb⁴⁺, np. NbCl₄(py)₂. Halogenki są kwasami Lewisa; tworzą addukty z obojętnymi donorami i kompleksowe aniony z jonami halogenkowymi. Roztwory fluorków zawierają jony [NbOF₅]²⁻, [NbF₆]⁻ oraz [TaF₆]⁻ i [TaF₇]²⁻. Z roztworów tych można otrzymać sole o różnej stechiometrii: [NbOF₆]³⁻, [NbF₇]²⁻ i [TaF₈]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 poczwórnice 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/HNO_3 oraz utlenieniu w wyniku stopienia z alkaliom (Na_2O_2 lub $\text{KNO}_3\text{--NaOH}$).

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.

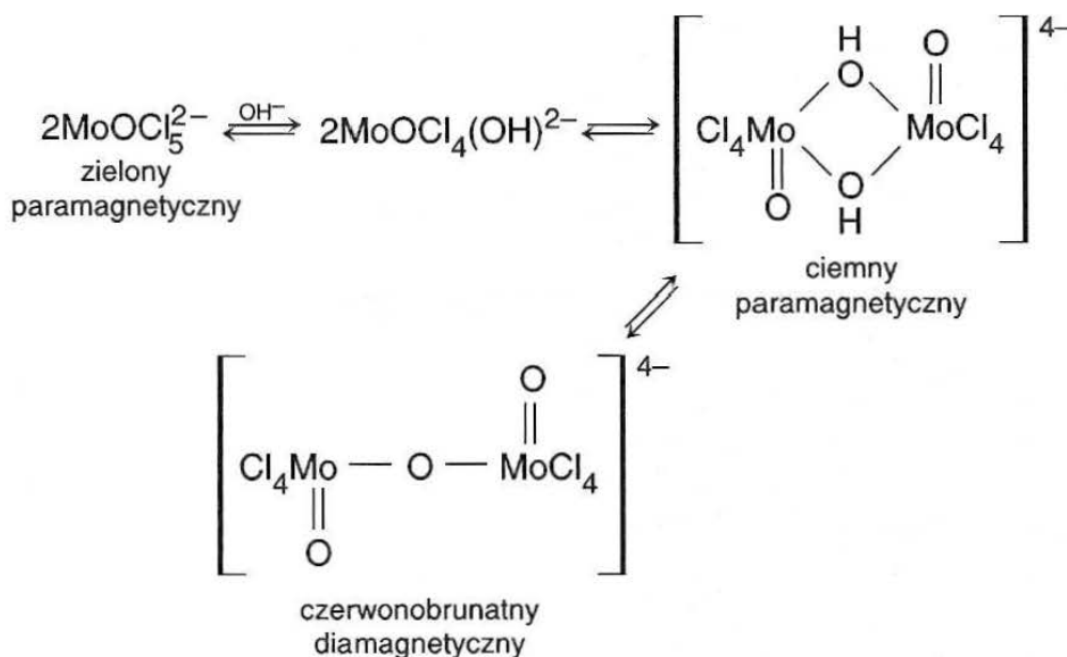
Związki molibdenu i wolframu

Trójtlenki otrzymuje się przez ogrzewanie metalu lub jego związków w powietrzu, MoO_3 jest biały, a WO_3 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 MoO_4^{2-} i WO_4^{2-} . 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, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (żółty) i $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (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 sześćfluorki, MoF_6 (temp. wrz. 35°C) i WF_6 (temp. wrz. 17°C). Obydwa fluorki ulegają

łatwo hydrolizie. Produktem chlorowania gorącego Mo jest ciemnoczerwona substancja będąca dimerycznym pięciochlorkiem $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$. W wyniku chlorowania gorącego wolframu powstaje niebieskoczarny, monomeryczny sześciochlorek, WCl_6 , rozpuszczalny w CS_2 , CCl_4 , alkoholu i eterze.

W wyniku reakcji $\text{Mo}(\text{CO})_6$ z kwasami karboksylowymi powstają dimery, $\text{Mo}_2(\text{CO}_2\text{R})_4$, które mają taką samą strukturę jak $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$. W wyniku reakcji $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ z HCl powstaje tylko Cr^{2+} , 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 $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$. Otrzymuje się go przez redukcję $[\text{MoO}_4]^{2-}$ w roztworach HCl lub przez rozpuszczenie $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ w stężonym roztworze wodnym HCl . Można wyodrębnić sole paramagnetyczne, np. $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$. Po dodaniu do kwaśnych roztworów chloromolibdenianów NaOH występują równowagi z udziałem cząstek dimerycznych:



Techne i ren

Techne i ren różnią się znacznie od manganu. Nie istnieje odpowiednik $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ 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 klasterów 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 wytopiania 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 $(\text{NH}_4)\text{MO}_4$. 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 trójklorek 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 diokso grupy *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 nasycy 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.

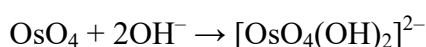
Halogenki, tlenki, siarczki i fosfory platynowców nie mają większego znaczenia. Chemia roztworów wodnych jest prawie wyłącznie chemią związków kompleksowych. Akwajony Ru^{II} , Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pd^{II} i Pt^{II} istnieją w roztworach niekompleksujących anionów, mianowicie ClO_4^- , BF_4^- , *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 nitrozylowe (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. $\text{OsH}_4(\text{PR}_3)$ i $\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2$, 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°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°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 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, najpospolitsza substancja wyjściowa do syntez związków rutenu. Czerotlenki 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 energicznie 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 Ru^{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 .

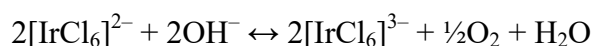
Ruten i osm tworzą kompleksy oktaedryczne ML_5NO , zawierające grupę $\text{M}-\text{NO}$. Zależnie od charakteru L, kompleksy te mogą być kationowe, anionowe lub obojętne. Grupa

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, rozpluwającą się substancję, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Jest to stosowany zwykle materiał wyjściowy do syntezy związków rodu. 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 Ir + 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 rodu(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 pomarańczowoczerwone.

Kompleksy rodu(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 - jednoujemny 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, HPtCl_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 $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ 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: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 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. $[\text{MCl}_2]^-$, $[\text{Et}_3\text{AsMI}_4]$ 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. $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. 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 $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$. 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 roztwarza 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 łatwo 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 $4f$. 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 zapełniania wewnętrznej podpowłoki $4f$ elektronami. Wszystkie lantanowce są wybitnie elektrododatnie, a potencjał M^{3+}/M zmienia się od $-2,25\text{ V}$ (Lu) do $-2,52\text{ V}$ (La). Chemia lantanowców jest głównie chemią jonów M^{3+} .

Itr, który znajduje się nad lantanem w grupie 3, tworzy podobne jony trójdatnie 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]3d ¹ 4s ²	3	0,68	bezbarwny
39	Itr	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	3	0,88	bezbarwny
57	Lantan	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	3	1,06	bezbarwny
58	Cer	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3, 4	1,03	bezbarwny
59	Prazeodym	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	3, 4	1,01	zielony
60	Neodym	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3	0,99	liliowy
61	Promet	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3	0,98	różowy
62	Samar	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	2, 3	0,96	żółty
63	Europ	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2, 3	0,95	bladoróżowy
64	Gadolin	Gd	[Xe]4f ⁷ d ¹ 6s ²	3	0,94	bezbarwny
65	Terb	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3, 4	0,92	bladoróżowy
66	Dysproz	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	3	0,91	żółty
67	Holm	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	3	0,89	żółty
68	Erb	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	3	0,88	liliowy
69	Tul	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	3	0,87	zielony
70	Yterb	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	2, 3	0,86	bezbarwny
71	Lutet	Lu	[Xe]4f ¹⁴ d ¹ 6s 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 trójdatniego. 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 5s² i 5p⁶. 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 trójlorkach 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 najsłabiej, 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 -hydroksyzymowy, 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 tributylovym 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 trójlorków 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. Trójlorki 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 $[Sc(OH)_6]^{3-}$. Tlenki pozostałych pierwiastków przypominają CaO ; wiążą CO_2 i H_2O z powietrza, tworząc odpowiednio węglany i wodorotlenki. Wodorotlenki, $M(OH)_3$, 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 $[ScF_6]^{3-}$; 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 $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$, który łatwo ulega hydrolizie. W przypadku lantanowców i itru akwajony, $[M(H_2O)_7]^{3+}$, mają liczby koordynacyjne większe niż 6, jak w $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$. 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 $Y(OH)_2$.

W roztworach wodnych powstają dość słabe kompleksy fluorkowe, $MF_{(aq)}^{2+}$. 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 Ce(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, $[\text{Ce(H}_2\text{O)}_n]^{4+}$, 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 wolframem. 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 trójwartościowym 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 izostrukturalne. Protaktyn tworzy trwałe związki na +5 stopniu utlenienia, czym przypomina tantal. Jedyne proste związki na szóstym stopniu utlenienia to sześćfluorki, 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 łąguje 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 tributylowym. 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. $\text{K}_4[\text{Th}(\text{ox})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{M}^{\text{II}}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$. 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 $\text{Pa}_2\text{Cl}_{10}$, tlenek Pa_2O_5 , a także fluoroaniony $[\text{PaF}_6]^-$, $[\text{PaF}_7]^{2-}$ i $[\text{PaF}_8]^{3-}$.

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 (blenda smolista), 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 tributyloвого 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 tritlenku 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 niezwyklej toksycznością plutonu, którego 10^{-6} g może spowodować śmierć; cząstka $^{239}\text{PuO}_2$ o średnicy tylko $1\text{ }\mu\text{m}$ 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 rozpuszczalnikiem. Na przykład Pu można utlenić do PuO_2^{2+} , natomiast Am pozostaje jako Am^{3+} . Pierwszy z tych pierwiastków można oddzielić przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem, 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.

