

faza gazowa							
Li <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub>		B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>2-</sup> N <sub>2</sub> <sup>0</sup>	O <sub>2</sub> <sup>0</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> F <sub>2</sub> <sup>0</sup>
	Zn <sub>2</sub> <sup>2+</sup>					S <sub>2</sub> <sup>0</sup>	P <sub>2</sub> <sup>4+</sup> S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>0</sup>
	Cd <sub>2</sub> <sup>2+</sup>						As <sub>2</sub> <sup>4+</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Br <sub>2</sub> <sup>0</sup>
A-A	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	IA*·Al	IA=Al	IA≡Al	IA≡Al	$\overline{A}^{\pm}\overline{A}$	$\overline{IA}-\overline{Al}$
1	2	3	4	5	6	7	e <sub>v</sub>

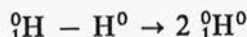
Rys. 41. Drobiny dwuhomordzeniowe w klasyfikacji morfologicznej

### 2.2.2. Reakcje drobin homodwurdzeniowych

Przekształcenia drobin homodwurdzeniowych są przede wszystkim wynikiem ich rozkładu pod wpływem odpowiedniego wzrostu temperatury i obniżenia ciśnienia lub napromieniowania, jak i wyładowań elektrycznych.

Elektroobojętne drobiny homodwurdzeniowe pod wpływem czynników fizycznych ulegają rozpadowi homolitycznemu na elektrycznie obojętne atomy, które ze względu na swój z reguły rodnikowy charakter, łatwo wchodzi w reakcje następne z innymi drobinami.

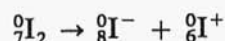
Dwuelektronowa drobina wodoru H<sub>2</sub> o bezelektronowych rdzeniach powiązanych wiązaniem σ, rozpada się na atomy dopiero powyżej 2000 K, osiągając w temp. 5000 K 95,5% rozkładu



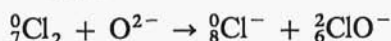
Czternastoelektronowa drobina I<sub>2</sub> z 46-elektronowymi rdzeniami i wiązaniem σ\* ulega rozpadowi termicznemu już w temperaturach niewiele odbiegających od temperatury wrzenia jodu (456 K)



Innym rodzajem przemiany drobin dwurdzeniowych jest ich rozkład heterolityczny, w którym powstają różne naładowane produkty. Drobiny beładunkowe mogą ulegać takiemu rozpadowi w obecności soli, których jony tworzą z jonami powstałymi w dysocjacji heterolitycznej nowe sole



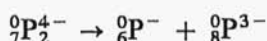
Reakcję tego typu może powodować również obecność zasad (donorów prostych anionów), dzięki którym produkty dysproporcjonacji osiągają trwałe otoczenie elektronowo-ligandowe



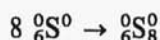
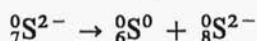
powstałe aniony  $\text{ClO}^-$  ulegają dalszej dysproporcjonacji redac-oxbas



Drobiny obdarzone ładunkiem, występujące w układach soli, ulegają z reguły rozkładowi heterolitycznemu w fazie skondensowanej już pod wpływem temperatury. Ograniczenia stechiometryczne tu nie występują, gdyż suma ładunków kationów i anionów nie ulega zmianie, np.:

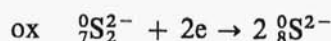
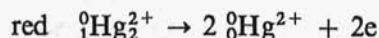


Szczególne przypadki stanowią rozkłady przebiegające z powstaniem elektroobojętnych atomów



Drobiny homodwurdzeniowe, obok rozkładu homolitycznego czy heterolitycznego, biorą udział w reakcjach wymiany elektronów jako ich donory (red) lub akceptory (ox). Ich stan elektronowy wyrażony wartością liczby  $e_v$  zawiera się między dwiema wartościami granicznymi  $e_v = 0$  i  $e_v = 8$ , przy których pojawiają się stabilne drobiny jednodwurdzeniowe.

Opisane nieparzystymi liczbami  $e_v$  (1, 5, 7) drobiny dwurdzeniowe mogą pełnić więc zarówno funkcje donorów, jak i akceptorów elektronów

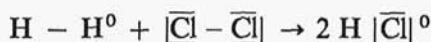


Przeważające właściwości elektronodonorowe mają przede wszystkim drobiny z elektronami wiążącymi  $\sigma_b$  jako jedynymi elektronami walencyjnymi, jak np.  $H_2^0$  czy  $Hg_2^{2+}$ .

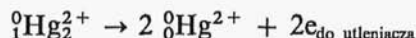
Dwuwodór  $H_2^0$  łatwo traci elektrony na rzecz odpowiednio silnego ich akceptora



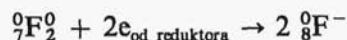
Utworzone kationy wodorowe nigdy jednak nie występują w postaci izolowanej lecz zostają kowalennie związane przez parę elektronową utleniająca



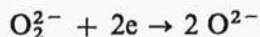
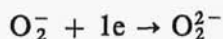
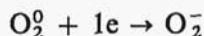
Znacznie słabiej reaguje  $Hg_2^{2+}$



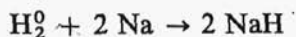
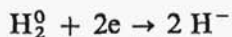
Przewagę cech elektronoakceptorowych wykazują głównie drobiny wysoko naładowanych rdzeni ze znaczną liczbą elektronów walencyjnych przy słabym przesłonięciu jąder atomowych elektronami rdzeniowymi. Przedstawicielami pierwiastków o takich cechach są  $F_2^0$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^0$ , odpowiednio z siedmio- i sześciოდodatnimi rdzeniami i czternastoma i dwunastoma elektronami w sferze walencyjnej, przy dwuelektronowym  $1s^2$  przesłonięciu jąder atomowych



Cząsteczka tlenu przekształca się stopniowo

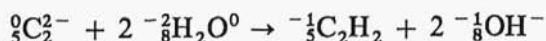
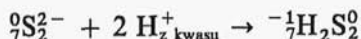


Pod wpływem silnych reduktorów również wodór cząsteczkowy przekształca się w aniony wodorkowe

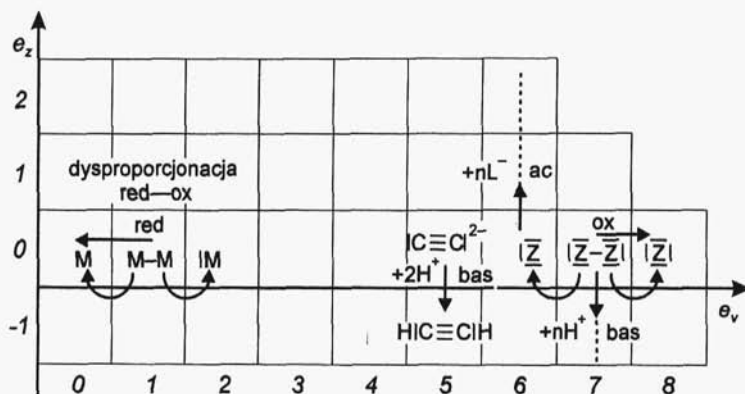


dając tym samym wyraz swoich właściwości utleniających.

Dla pełnego obrazu reaktywności drobin homodwurdzeniowych należy rozważyć również ich właściwości kwasowo-zasadowe. Drobiny te nie reagują bezpośrednio z donorami prostych anionów, np. tlenkowych czy fluorkowych, cechy kwasowe wykazują niekiedy dopiero produkty ich dysproporcjonacji. Natomiast cechy zasadowe ujawniają niektóre drobin dwurdzeniowe, głównie o ładunku ujemnym, przyłączając kationy wodorowe przy zachowaniu wiązania kowalencyjnego drobin dwurdzeniowej

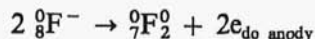


Reaktywność drobin dwuhomordzeniowych zestawiono na rys. 42.



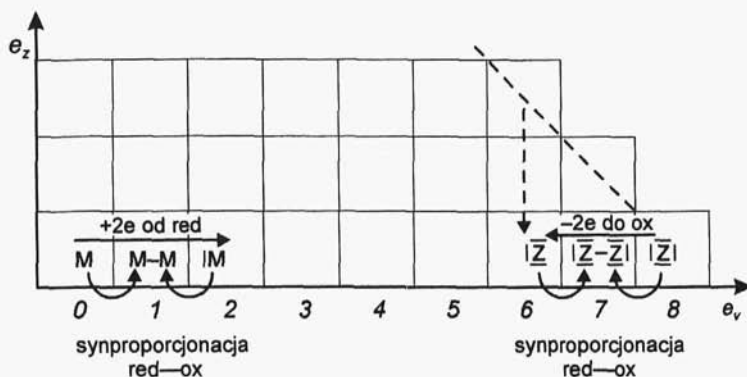
Rys. 42. Reaktywność drobin dwuhomordzeniowych

Dwurdzeniowe drobin, o zerowym bilansie ładunku, silnie elektroujemnych pierwiastków, tworzące w zwykłych warunkach fazy gazowe, można otrzymać w wyniku utleniania anodowego stopionych soli

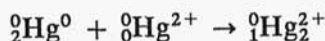


W procesach tego rodzaju powstają często struktury z parą elektronów lub z luką dwuelektronową, które przekształcają się w produkt dwurdzeniowy w synproporcjonacji z nieprzereagowanym substratem





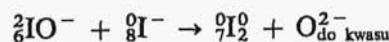
Rys. 43. Otrzymywanie drobin homodwurdzeniowych



W celu otrzymania drobin dwurdzeniowych pierwiastków mniej elektroujemnych można wykorzystać prostą synproporcjonację



lub też wspomaganą obecnością kwasu, akceptora anionowych ligandów



Schemat otrzymywania drobin homodwurdzeniowych przedstawiono na rys. 43.

### 2.2.3. Klasyfikacja wielordzeniowych drobin wyspowych

Niedobór elektronów w stosunku do ośmioelektronowej pojemności orbitali walencyjnych bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* powoduje, przy nikłym przesłonięciu jąder atomowych dwoma elektronami rdzeniowymi ( ${}_3\text{Li}$ – ${}_{10}\text{Ne}$ ), tworzenie się drobin dwurdzeniowych o wzrastającej, w miarę wzrostu deficytu elektronowego, krotności wiązań. W przypadku silniejszego przesłonięcia jąder większą liczbą elektronów rdzeniowych (dalsze pierwiastki bloku *sp*) w drobinach występują jedynie wiązania pojedyncze  $\sigma$ .