

i trzeciorzędowe aminowe, mających budowę klatkową (np. 2,2,2 kryptand – rys. 89) i zdolnych do wiązania wewnątrz klatki kationów litowców. W trakcie krystalizacji metalicznego sodu z jego roztworu w etyloaminie w obecności 2,2,2 kryptandu, tworzy się trwały w temp. -10°C związek jonowy $\{\text{Na}(2,2,2 \text{ krypt.})^{+}\} \cdot [\text{Na}^{-}]$, zawierający anion Na^{-} .

3.2.3. Pierwiastki II grupy, wapniowce

3.2.3.1. Ogólna charakterystyka wapniowców

Do pierwiastków II grupy pozbawionych cech blokowych zaliczymy pierwiastki należące formalnie do bloku *dsp* – wapń i stront oraz *fdsp* – bar i rad.

Podstawowe dane charakteryzujące rdzenie tych pierwiastków zestawiono w tabl. 21. Podobnie jak frans w grupie I, także w tej grupie pierwiastków, najcięższy z nich – rad, nie ma stabilnych izotopów, a najstabilniejszy z nich, ^{226}Ra , ma półokres rozpadu wynoszący około 1600 lat. Częstość występowania radu w skorupie ziemskiej jest niewielka; towarzyszy on głównie innym promieniotwórczym pierwiastkom o znacznie dłuższych czasach półrozpadu, takich jak uran czy tor. Zawartość radu w złożach uranu sięga ok. 0,34 g na tonę złoża i w nich został rad odkryty i wyizolowany przez Marię i Piotra Curie. Właściwości radu są bardzo zbliżone do baru, chociaż chemia radu ze zrozumiałych względów (promieniotwórczy, trudno dostępny) jest dużo słabiej poznana i brak jest danych fizykochemicznych i strukturalnych dla wielu jego związków. Wszystkie związki radu stopniowo rozkładają się pod działaniem własnego promieniowania. W wyniku wydzielania się ciepła (1 g radu wydziela w ciągu godziny 553,7 J ciepła) związki radu mają zawsze temperaturę wyższą o około 1,5 K od otoczenia.

3.2.3.2. Fazy metaliczne i kationy wapniowców

Pierwiastki tej grupy, ze względu na małe wartości elektroujemności rdzeniowej i stosunkowo duże promienie rdzeni, występują w związkach chemicznych jedynie w postaci dwudodatnich kationów-rdzeni, powiązanych wiązaniem jonowym z anionami w układach soli lub też tworzą z elektronami walencyjnymi fazy metaliczne.

Tablica 21
Charakterystyka rdzeni wapniowców

Właściwości		Pierwiastek	Ca	Sr	Ba	Ra
Liczba atomowa			20	38	56	88
Skład izotopowy [%]			40 – 96,97 42 – 0,64 43 – 0,145 44 – 2,06	84 – 0,56 86 – 9,86 87 – 7,02 88 – 82,56	130 – 0,101 132 – 0,097 134 – 2,42 135 – 0,59	226*
$(^{226}\text{Ra}^* \ t_{1/2} = 1600 \text{ lat}, \alpha)$			46 – 0,0033 48 – 0,185		136 – 7,81 137 – 11,32 138 – 71,66	
Masa atomowa [j.m.a.]			40,078	87,62	137,33	226,0254
Struktura rdzeni			$K^2 L^8 M^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{18} O^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{18} P^8$
Energia jonizacji rdzeni [eV]			51	43,6	37,1	34,3
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie M^{2+} [eV]	1e		11,87	11,03	10,00	10,14
	2e		6,11	5,69	5,91	5,28
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]			46 600	384	390	
Promienie rdzeni M^{2+} [pm]			100	113	136	143
Promienie atomowe [pm]			197	215	221	235

Tablica 22
Charakterystyka fizykochemiczna metalicznych faz wapniowców

Właściwości faz metalicznych	Ca	Sr	Ba	Ra
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,54	2,54	3,59	~ 5,5
Temperatura topnienia [K]	1125	1043	1002	973
Temperatura wrzenia [K]	1757	1653	1913	1413
Praca wyjścia [eV]	2,7–2,8	2,35	2,49	3,2
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	194,1	164,3	175,8	
Przewodnictwo elektryczne właściwe [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	29,15	4,35	2,00	1,00
Potencjał normalny [V]	–2,84	–2,89	–2,92	–2,92
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$+1,4 \cdot 10^{-8}$	$+1,32 \cdot 10^{-8}$	$+1,9 \cdot 10^{-9}$	$+1,05 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo ciepłe właściwe w 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	200	35,3	18,4	18,6
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	25,31	26,4	28,07	27,1
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	41,66	52,33	64,89	71

Dane fizykochemiczne charakteryzujące fazy metaliczne wapniowców zestawiono w tabl. 22.

Wzrost ładunków rdzeni pierwiastków tej grupy i wyższe energie wiązania elektronów powodują, w porównaniu z sąsiednimi pierwiastkami I grupy, wzrost energii sieci krystalicznej faz metalicznych, co powoduje również wzrost temperatur topnienia i wrzenia, gęstości, prac wyjścia elektronów oraz zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego. W temperaturze wrzenia ciekłe fazy metaliczne pierwiastków II grupy przechodzą do fazy gazowej w postaci pojedynczych atomów, w których elektrony lokalizują się w podpowłokach s powłoki walencyjnej. Brak zdolności do tworzenia wiązań kowalentnych między rdzeniami wapniowców wynika z założeń metody orbitali molekularnych. Przy zerowym bilansie ładunku, na dwa rdze-

nie przypadają tu cztery elektrony obsadzające orbitale σ_b^2 i σ_a^2 , które się znoszą.

W zwykłych warunkach ciśnienia i temperatury fazy metaliczne tych pierwiastków mają, typowe dla metali, struktury krystaliczne należące do układu regularnego z komórkami elementarnymi wewnętrznie lub zewnętrznie centrowanymi. Charakterystykę krystalograficzną faz metalicznych wapniowców podano w tabl. 23.

Oprócz faz metalicznych trwałych w zwykłych warunkach, wapniowce tworzą również odmiany wysokotemperaturowe. Temperatura przejść fazowych dla wapnia wynosi 721 K, a dla strontu 830 K. Bar ma odmiany ciśnieniowe otrzymywane w temp. 298 K i pod ciśnieniem 5,5 GPa oraz w temp. 373 K i pod ciśnieniem 7,5 GPa. Charakterystyka krystalograficzna tych odmian jest podana w tabl. 23.

Kationy wapniowców, podobnie do kationów litowców, wchodzi w skład wielu klas związków jonowych. W związkach wapniowców o najprostszej stechiometrii AB, do których należą tlenki, siarczki, selenki i tellurki, kationy M^{2+} mają liczby koordynacyjne wynoszące 6, a wszystkie związki mają sieć krystaliczną typu NaCl (tabl. 24).

Większe zróżnicowanie liczb koordynacyjnych występuje w związkach wapniowców, w skład których wchodzi jednowartościowe aniony fluorowców lub jony OH^- (tabl. 24). Kationy Ca^{2+} , o najmniejszym promieniu, mają otoczenie ośmiościenne. Większe kationy Sr^{2+} związku z fluorem i chlorem oraz w jednej z odmian bromku mają $lk = 8$ (typ fluorytu CaF_2), natomiast w jednej z odmian bromku, w jodku i w wodorotlenku mają $lk = 7$, w postaci pryzmy jednościennie centrowanej. Największe liczby koordynacyjne osiąga kation barowy w otoczeniu albo sześciennym, albo w postaci pryzmy trójkątnej trójsściennie centrowanej ($lk = 9$).

Mało jest znanych struktur z trójwartościowymi anionami. W azotku wapnia kationy wapniowe mają regularne czworościennie otoczenie azotkowe. Liczba koordynacyjna kationów M^{2+} zmienia się w zależności od ładunku anionów – największe liczby koordynacyjne – 9, 8 i 6 występują dla anionów A^- , mniejsze – 6 dla A^{2-} , a najniższe – 4 dla A^{3-} .

Wartości liczb koordynacyjnych kationów M^{2+} w związkach z bardziej złożonymi, pozbawionymi kulistej symetrii anionami są takie jak kationów M^+ . Na przykład węglan wapnia – $CaCO_3$ w zależności

Tablica 23

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych faz wapniowców

Faza metaliczna	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]			Stechiometria komórki elementarnej
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CaII	299 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	558,89			4
CaI	740 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, <i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	448			2
SrII	298 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	608,49			4
SrI	887 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, <i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	485			2
BaI	298 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, <i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	501,3			2
BaII	293 K, 5,8 GPa	heksagonalny, <i>hcp</i>	<i>P6₃/mmc</i>	390,1		615,4	2
BaIII	293 K, 12 GPa	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>				
RaI		regularny, <i>bcc</i>					

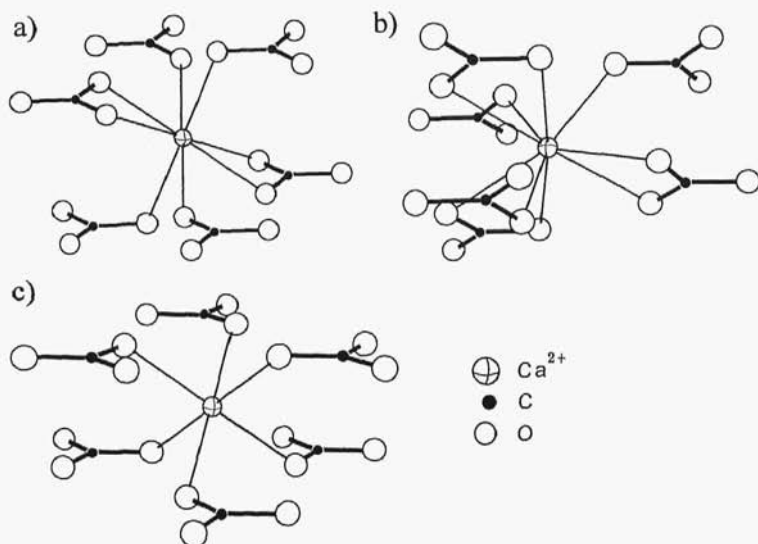
Tablica 24

Charakterystyka otoczenia kationów wapniowców w związkach z anionami fluorowców, tlenowców i w wodorotlenkach

Anion	Liczby koordynacyjne kationów i odległości M-X [pm] w związkach wapniowców		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
F ⁻	8; 234	8	8
Cl ⁻	6; (270–272)	8; 302	9; (286–358) 8; 329
Br ⁻	6; (287–289)	7; (316–345) 8; (300–359)	9; (321–383)
I ⁻		7; (326–342)	9; (338–410) 8 _p ; 341
O ²⁻	6; 240	6; 257	6; 275 8 _p ; (254–292)
S ²⁻	6; 284	6; 300	6–319
Se ²⁻	6; 296	6; 312	
Te ²⁻	6; 317		6–341
OH ⁻	6; 237	7; (250–277)	

od warunków syntezy, można otrzymać w jednej z trzech odmian polimorficznych – waterytu, aragonitu lub kalcytu, różniących się ułożeniem względem siebie kationów Ca²⁺ i anionów CO₃²⁻. W aragonicie kationy Ca²⁺ są otoczone przez 9 ligandów tlenkowych pochodzących od sześciu anionów węglanowych (trzy aniony węglanowe są wiązane przez dwa ligandy tlenkowe i trzy przez jeden, w odległościach od Ca²⁺ w przedziale 242–277,5 pm. W waterycie kationy Ca²⁺ mają w swoim otoczeniu 8 ligandów tlenkowych pochodzących również od sześciu anionów węglanowych, z których 4 wiążą się przez jeden ligand tlenkowy w odległości 259 pm, a dwa przez dwa ligandy w odległościach 259 pm i 243,5 pm. Wreszcie najstabilniejsza odmiana – kalcyt (wateryt i aragonit w wyższych temperaturach przechodzą w kalcyt), ma regularne otoczenie ośmiościenne kationów Ca²⁺ przez ligandy tlenkowe sześciu anionów węglanowych, w odległościach 235 pm. We wszystkich odmianach CaCO₃ płaskie aniony węglanowe są ustawione

w strukturze równoległe do siebie. Otoczenie kationów wapnia przez aniony węglanowe we wszystkich trzech odmianach węglanu wapnia jest pokazane na rys. 90.



Rys. 90. Otoczenie kationu Ca^{2+} w odmianach CaCO_3 : a) walerit, b) aragonit, c) kalcyt

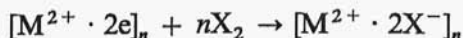
Kationy wapniowców występują również jako niezależne składniki roztworów wodnych. Większy ładunek i mniejsze promienie, w porównaniu z kationami litowców, powodują silniejsze wiązanie drobin wody.

Fazy metaliczne wapniowców oraz kationy M^{2+} wykazują podobne ograniczenia w reaktywności jak w przypadku litowców. Fazy metaliczne, stałe i ciekłe, oraz atomowe gazy wapniowców bardzo łatwo tracą elektrony, będąc silnymi reduktorami.

Metaliczne wapniowce redukują w podwyższonych temperaturach drobin dwuwodoru do jonów wodorkowych



Metale te reagują gwałtownie z drobinami dwufluorowców, redukując je do drobin ośmioelektronowych



w podobny sposób, w podwyższonych temperaturach, reagują z tlenowcami, redukując je w zależności od stechiometrii, do drobin ośmioelektronowych i tworząc z nimi jonowe tlenki, siarczki, selenki i tellurki. W bezpośrednich reakcjach z nadmiarem dwutlenu jedynie metaliczny bar (i prawdopodobnie rad) redukuje cząsteczki O_2 do jonów nadtlenkowych, tworząc nadtlenek, pozostałe metale tworzą tlenki. Przy większych nadmiarach pierwiastków w stanie wolnym – siarki, selenu czy telluru, ich redukcja metalicznymi wapniowcami prowadzi do otrzymania drobin o $e_v < 8$, wchodzących w skład produktów w postaci dwu- i wielosiarczków, dwuselenków czy dwutellurków

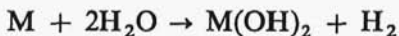


W reakcjach z dwuazotem jedynie metaliczny wapń redukuje drobinę N_2 do jonów azotkowych N^{3-}



pozostałe wapniowce redukują N_2 do drobin azotu o $e_v < 8$.

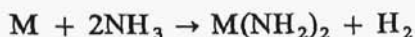
Fazy metaliczne wapniowców, podobnie jak litowców, reagują ze związkami zawierającymi kationy wodorowe, które pełnią rolę utleniaczy. Reagują one, jednak mniej gwałtownie jak litowce, z ciekłym fluoro-wodorem i wodą (oraz gwałtowniej z tymi związkami w fazie gazowej)



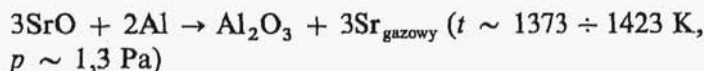
podobnie reagują z HCl , HBr i HI oraz H_2S , H_2Se i H_2Te . W ciekłym amoniaku, wapniowce podobnie jak litowce, rozpuszczają się z utworzeniem roztworów metali o połysku metalicznym, wskazującym na

istnienie zdelokalizowanych elektronów o silnych właściwościach redukujących.

Z gazowym amoniakiem tworzą amidki



Kationy wapniowców mają słabe właściwości utleniające, a wiązanie przez nie elektronów odbywa się tylko w szczególnych warunkach, np. w procesach redukcji tlenków za pomocą metalicznego glinu (aluminotermia), zachodzących w temperaturach, w których możliwe jest wydzielenie atomów wapniowców, czyli w okolicy temperatur wrzenia metali. Są one tak wysokie (tabl. 22), że reakcje najczęściej przeprowadza się w warunkach próżniowych, np.:



To samo osiąga się też w wyniku redukcji katodowej stopionych soli. W roztworach wodnych soli wapniowców wydzielenie katodowe wapniowców jest niemożliwe ze względu na małe wartości ich potencjałów normalnych (tabl. 22).

Właściwości kwasowe kationów wapniowców wzrastają w kierunku od radu do wapnia i są zdecydowanie silniejsze niż kationów litowców. Mają one wpływ głównie na zróżnicowanie temperaturowe przebiegu wielu reakcji chemicznych o charakterze kwasowo-zasadowym, bez zmiany ich mechanizmów. Rozkłady termiczne węglianów wapniowców zachodzą wg równania bilansowego



lecz prężność rozkładowa CO_2 wynosząca $\sim 0,1$ MPa zależy od kwasowości kationu w węglanie i osiągnięta jest dla węglanu wapnia w temp. około 1173 K, dla węglanu strontu w temp. 1563 K, a dla węglanu baru w temp. 1633 K.

W roztworach wodnych kationy wapniowców praktycznie nie ulegają hydrolizie, co wynika z wartości wykładników stałych hydrolizy pK , wynoszących odpowiednio dla kationów Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} – 12,77, 13,17 i 13,36.