

mieszaniny promieniowaniem ultrafioletowym. Ksenon nie reaguje bezpośrednio w żadnych warunkach z dwutlenem, chociaż tworzy związki tlenowe, które otrzymuje się ze związków fluorowych.

Właściwości zasadowe atomów neonowców (jako akceptorów kationów wodorowych) są bardzo słabe, żaden z nich nie tworzy stabilnych w układach makroskopowych kationów XH^+ , chociaż takie drobiny są rejestrowane w specjalnych warunkach metodami spektroskopowymi, gdyż atomy neonowców wykazują dosyć znaczne wartości powinowactwa protonowego. Wynosi ono dla: Ne 2,2 eV, Ar 2,3 eV i Kr 3,7 eV. Wykazano także za pomocą spektrometrii masowej istnienie nietrwałych kompleksów van der Waalsa – $ArFH$ i $ArClH$.

3.3.2. Pierwiastki VII grupy, fluorowce

3.3.2.1. Ogólna charakterystyka fluorowców

Do fluorowców należą pierwiastki VII grupy bloku *sp* – fluor, chlor, brom, jod i astat. Astat jest pierwiastkiem promieniotwórczym, nie mającym trwałych izotopów. Najtrwalszy izotop astatu, o liczbie masowej 210, ma okres półrozpadu wynoszący zaledwie 8,3 godziny. Astat, w ilościach umożliwiających jego pozyskanie, w przyrodzie nie występuje. Jak się ocenia, w warstwie skorupy ziemskiej grubości 20 km jest go zaledwie około 30 gramów. Odpowiada to równowadze radiochemicznej tworzenia astatu powstającego przy rozkładzie izotopów uranu i toru. Niezbędne do badań ilości izotopu astatu o liczbie masowej 211 uzyskuje się przez wprowadzenie cząstek α do jądra izotopu 209 bizmutu.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków grupy VII przedstawiona jest w tabl. 28.

3.3.2.2. Jednopierwiastkowe związki fluorowców

Rdzenie fluorowców po związaniu siedmiu elektronów tworzą elektrobojętne, czternastoelektronowe drobiny dwurdzeniowe X_2 : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 (brak jest dowodów na istnienie cząsteczek At_2), powiązane pojedynczym dwuelektronowym wiązaniem σ . Makroskopowe zbiory cząsteczek dwufluorowców tworzą w zależności od warunków (temperatury i ciśnienia) fazy gazowe, ciekłe i stałe.

Tablica 28

Charakterystyki rdzeni fluorowców

Właściwości	Pierwiastek	F	Cl	Br	I	At
Liczba atomowa		9	17	35	53	85
Skład izotopowy [%]		19 – 100	35 – 75,329 37 – 24,47	79 – 50,537 81 – 49,463	127 – 100	210*
$^{210}\text{At}^* t_{1/2} = 8,1 \text{ godz.}, \text{EC}, \beta^+, \alpha$						
Masa atomowa [j.m.a.]		18,998403	35,453	79,904	126,9045	209,9871
Struktura rdzeni		K^2	$K^2 L^8$	$K^2 L^8 M^{18}$	$K^2 L^8 M^{18} N^{18}$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{18}$
Energia jonizacji rdzeni [eV]		953	348	193	170	
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie [eV]	1e	185,1	114,2	103,0	90,2	
	2e	157,1	97,0	88,6	76,8	
	3e	114,2	67,8	59,7	52,1	
	4e	87,1	53,4	47,3	41,7	
	5e	62,7	39,6	35,9	31,4	
	6e	34,9	23,8	21,8	19,1	20,1
	7e	17,42	12,96	11,81	10,43	9,2
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		544	126	2,5	0,46	
Promienie jonowe X^- [pm]		133	181	196	220	

We wszystkich stanach skupienia dwufluorowców, w umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury, odległości międzycząsteczkowe w cząsteczkach X_2 zmieniają się w niewielkim stopniu. Odległości $X-X$, energie wiązania w cząsteczkach, oraz inne właściwości fizykochemiczne faz dwufluorowców zestawiono w tabl. 29.

Zdolność do polaryzacji cząsteczek X_2 , która rośnie w miarę zwiększania się liczby powłok elektronowych pierwiastków, ma wpływ na zakresy temperaturowe istnienia faz gazowych, ciekłych i stałych dwufluorowców oraz na temperatury ich przejść fazowych. Energie wiązania cząsteczek X_2 mają wpływ na ich stopień dysocjacji na atomy w fazach gazowych. Cząsteczki F_2 , Cl_2 , Br_2 i I_2 pod ciśnieniem 1 atm. osiągają 1-proc. stopień dysocjacji, odpowiednio w temp. 1038, 1248, 1048 i 848 K.

Charakterystyki krystalograficzne faz stałych dwufluorowców zestawiono w tabl. 30.

W fazie stałej występuje różnica w budowie sieci krystalicznej dwufluoru i pozostałych dwufluorowców. Dwufluor pod ciśnieniem atmosferycznym tworzy dwie fazy, niskotemperaturową $\alpha-F_2$, która w temp. 53,5 K przechodzi w odmianę wysokotemperaturową $\beta-F_2$. Odmiana $\alpha-F_2$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, tworząc równoległe ustawione warstwy drobin F_2 (długość wiązania w cząsteczkach F_2 wynosi 156,5 pm) (rys. 91a). Najkrótsze odległości między rdzeniami fluoru drobin najbliższych w warstwie ($F-6F = 320$ pm (1) na rys. 91a) są większe niż odległości między warstwami ($F-2F = 280$ pm (2) na rys. 91a), odwrotnie niż w izostrukturnych z $\alpha-F_2$, stałych fazach pozostałych dwufluorowców.

Odmiana $\beta-F_2$ krystalizuje w układzie regularnym z komórką o stechiometrii $8F_2$ (rys. 91b). Drobiny F_2 znajdujące się w narożach komórki i w środku są sferycznie nieuporządkowane (razem $2F_2$), a dwie drobiny na każdej ze ścian (razem $6F_2$) zachowują się jak spłaszczone sferoidy. Wiązania $F-F$ drobin leżących na ścianach są ustawione w osi przechodzącej przez te drobiny. Drobiny F_2 sferycznie nieuporządkowane mają w otoczeniu 12 cząsteczek F_2 znajdujących się w odległości 373 pm ((1) na rys. 91b), a pozostałe, znajdujące się na ścianach, mają po dwie drobiny leżące współliniowo w odległości 333,5 pm ((2) na rys. 91b) oraz cztery w odległości 373 pm ((3) na rys. 91b) i osiem w odległości 408,5 pm ((4) na rys. 91b).

Tablica 29

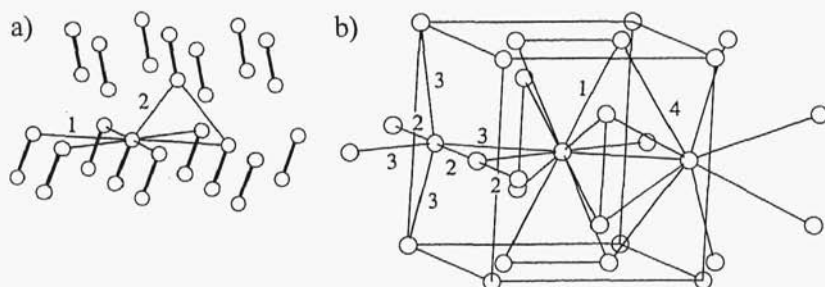
Charakterystyka fizykochemiczna faz dwufluorowców

Właściwości		Pierwiastek	F	Cl	Br	I	At
Gęstość	gaz w temp. 273 K [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]		1,695	3,21	7,59		
	ciecz [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		1,52 ₈₅ K	1,51 ₂₃₉ K	3,12 ₂₉₃ K	3,96 ₃₉₃ K	
	c. stałe [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]			2,03 ₁₂₃ K	4,05 ₁₂₃ K	4,94 ₂₉₃ K	
Temperatura topnienia [K]			53,54	172,2	265,9	386,7	575
Temperatura wrzenia [K]			85,01	239,2	331,93	457,50	610
Parametry krytyczne	T [K]		144,3	417,1	588	826	
	p [MPa]		5,57	7,61	13,1	11,36	
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			0,0279 _{gazowy}	0,0089 _{gazowy}	0,122 _{ciecz}	0,45 _{stały}	1,7 _{stały}
Ciepło właściwe X_2 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			31,30 _{gazowy}	33,9 _{gazowy}	75,69 _{ciecz}	54,44 _{stały}	
ΔH dysocjacji X_2 w 298 K [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]			159	243	192	151	109
Entropia molowa X_2 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			202,85 _{gazowy}	223,1 _{gazowy}	151,77 _{ciecz}	116,81 _{stały}	121,4
Potencjał normalny X_2/X^- [V]			2,85	1,358	1,066	0,536	
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]				$-7,2 \cdot 10^{-9}$ _{gazowy}	$-4,44 \cdot 10^{-9}$ _{ciecz}	$-4,40 \cdot 10^{-9}$ _{stały}	
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]						$7,7 \cdot 10^{-14}$	
Szerokość strefy zabronionej [V]						1,83	

Tablica 30

Charakterystyka krystalograficzna krystalicznych faz dwufluorowców

Fazy krystaliczne	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Parametry komórek elementarnych				Stechiometria komórek elementarnych Z
				a [pm]	b [pm]	c [pm]	kąty - α , β , γ	
α -F ₂ , F ₂ -I	50 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	$Pm\bar{3}n$	667				2×8
β -F ₂ , F ₂ -II	poniżej 45,6 K	jednośkośny	$C12/c1$	550,0	328,0	100,1	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 134,7^\circ$	4×2
Cl ₂	113 K, $p_{\text{atm.}}$	rombowy	$Cmca$	624	448	826		4×2
Br ₂	250 K, $p_{\text{atm.}}$	rombowy	$Cmca$	673,7	454,8	876,1		4×2
I ₂ -I	299 K, $p_{\text{atm.}}$	rombowy	$Bnab$	727	979,3	479,0		4×2
I ₂ -II	313 K, 1,3 GPa	rombowy	$Pa\bar{3}$					

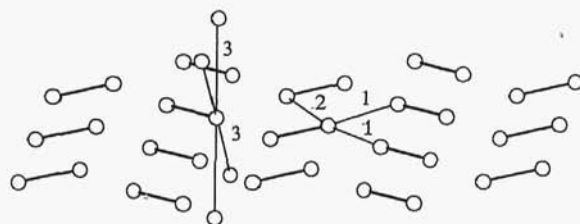
Rys. 91. Budowa faz stałych dwuflooru: a) α -F₂, b) β -F₂

Pozostałe dwufloorowce krystalizują w układzie rombowym (tabl. 30). W układach tych drobiny X₂ tworzą warstwy, wewnątrz których odległości międzycząsteczkowe są znacznie krótsze niż odległości między warstwami:

Pierwiastek	Odległość międzycząsteczkowa, pm	
	w warstwie	między warstwami
Cl ₂	332 i 382	374
Br ₂	331 i 379	399
I ₂	350 i 397	427

Ułożenie drobin dwujodu w warstwie pokazano na rys. 92.

W fazach występują dodatkowe słabe wiązania pomiędzy drobinami X₂ leżącymi wewnątrz warstw. Charakter tych wiązań nie jest jednak dotychczas jednoznacznie wyjaśniony.



1 - 350 pm

2 - 397 pm

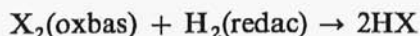
3 - 427 pm

Rys. 92. Układ drobin w warstwie I₂

Drobiny dwufluoru wyróżniają się tym, że są pozbawione właściwości redukujących, ze względu na dużą elektroujemność fluoru. Wykazują natomiast, wraz z pozostałymi dwufluorowcami, właściwości utleniające, które w grupie maleją od fluoru do jodu. Czyste właściwości utleniające (ox) wykazują fluorowce w reakcjach z fazami metalicznymi najmniej elektroujemnych pierwiastków (potasowców i wapniowców), np.:



Z bardziej elektroujemnymi pierwiastkami fluorowce reagują jako reagenty utleniające i zasadowe (oxbas – akceptory elektronów i kationów wodorowych albo akceptory elektronów i donory ligandów X^-), np.:



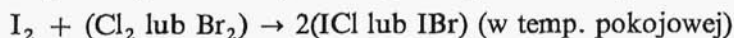
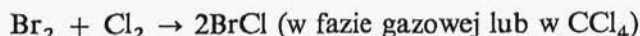
Najsilniejsze *właściwości utleniające* (ox i oxbas) ma dwufluor. Reaguje on bezpośrednio ze wszystkimi związkami jednopierwiastkowymi wszystkich pierwiastków układu okresowego z wyjątkiem helu, neonu i argonu. Część metali (Fe, Cu, Al, Ni i Zn) ulega w temperaturze pokojowej pasywacji, pokrywając się szczelną warstwą fluorków. Wiele pierwiastków tworzy z fluorem związki na stopniach utlenienia nieosiągalnych pod działaniem innych fluorowców, np. AsF_5 , SF_6 , IF_7 w porównaniu z $AsCl_3$, SCl_4 , ICl_5 .

Właściwości redukujące (red) i redukujące sprzężone (redac), których pozbawiony jest dwufluor, u pozostałych dwufluorowców są zaznaczone bardzo słabo. Drobiny X_2 reagują jako donory elektronów jedynie w stosunku do bardzo silnych utleniaczy. W silnie kwaśnym środowisku przekształcają się w kationy X_2^+ . Właściwości redukujące najwyraźniej pojawiają się w przypadku dwujodu. Właściwości redac wykazują dwufluorowce (Cl_2 , Br_2 i I_2) w reakcjach z najsilniejszymi reagentami oxbas, do jakich należy dwufluor czy fluorki bardziej elektroujemnych pierwiastków (np. ksenonu czy chloru). Tworzą się przy tym odpowiednie fluorki chloru, bromu czy jodu, np.:





Mniejsza elektroujemność Br_2 i I_2 powoduje, iż mogą one reagować jako reagenty redac z Cl_2 , a I_2 z Br_2



Interesującą grupą reakcji dwufluorowców są *reakcje dysproporcjonacji*, jakim ulegają one pod wpływem zasad, zarówno w roztworach wodnych, jak i w układach bez rozpuszczalnika z udziałem np. stałych tlenków zasadowych. Z wodą drobin dwufluoru reagują bardzo energicznie (woda pali się) jako utleniacze sprzężone, z utworzeniem fluorku tlenu i fluorowodoru



Pozostałe dwufluorowce reagują z wodą z ustaleniem równowagi pomiędzy rozpuszczonymi w wodzie cząsteczkami X_2 i wodą



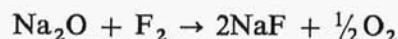
Stałe równowagi tej reakcji K wynoszą dla Cl_2 , Br_2 i I_2 odpowiednio $4,2 \cdot 10^{-4}$, $7,2 \cdot 10^{-9}$ i $2,0 \cdot 10^{-13}$. W roztworach alkalicznych dwufluorowce dysproporcjonują prawie całkowicie



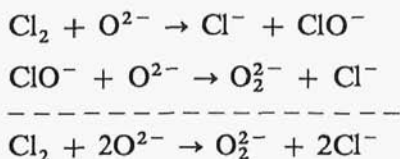
Stałe równowagi K tej reakcji wynoszą dla Cl_2 , Br_2 i I_2 odpowiednio $7,5 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^8$ i 30. Tworzące się w wyniku dysproporcjonacji aniony XO^- ulegają w roztworze dalszej dysproporcjonacji sprzężonej. Stąd końcowymi produktami reakcji drobin X_2 w roztworach silnych zasad są aniony XO_3^- i aniony X^-



Ze stałymi tlenkami zasadowymi F_2 reaguje jako utleniacz, np.:



Dwuchlor z tlenkiem sodu tworzy nadtlenek sodu przekształcając się w chlorek, reakcja ta prawdopodobnie przebiega przez etap dysproporcjonacji Cl_2 z reakcją następującą



3.3.2.3. Jednopierwiastkowe aniony fluorowców

Rdzenie fluorowców wiążąc 8 elektronów tworzą, stabilne w związkach chemicznych, jednordzeniowe aniony X^- . Ujemny ładunek tych drobin sprawia, że mogą one tworzyć szeregi bardziej złożonych połączeń z drobinami dwufluorowców o zerowym bilansie ładunku. Poznane dotychczas aniony fluorowców zostały zestawione w układzie klasyfikacyjnym (e_v - n) na rys. 93.

Wszystkie aniony fluorowców zalicza się do dwóch szeregów o ogólnych wzorach:

X_n^- (gdzie $n = 3, 5, 7$ i 9) lub $\text{X}^- \cdot m\text{X}_2$ (gdzie $m = 1, 2, 3$ i 4)

X_n^{2-} (gdzie $n = 4, 8$ i 16) lub $2\text{X}^- \cdot m\text{X}_2$ (gdzie $m = 1, 3$ i 7)

Gdy w I szeregu $n = 1$ lub $m = 0$, a w II $n = 2$ lub $m = 0$, wówczas pierwszym członem w obrębie szeregów jest anion X^- . Aniony I szeregu są złożone z anionu X^- i wzrastającej liczby związanych z nim drobin X_2 , stąd nieparzysta liczba rdzeni fluorowców w anionach. Natomiast drugi szereg jest zbudowany z dwóch anionów X^- i różnej liczby drobin X_2 , przez co poszczególne człony zawierają parzystą liczbę rdzeni.

Wielordzeniowe aniony tych szeregów mają średnie wartości e_v zawarte w przedziale $7 < e_v < 8$:

dla I szeregu: ${}_{7,33}\text{X}_3^-, {}_{7,2}\text{X}_5^-, {}_{7,14}\text{X}_7^-, {}_{7,11}\text{X}_9^-$

dla II szeregu: ${}_{7,5}\text{X}_4^{2-}, {}_{7,25}\text{X}_8^{2-}, {}_{7,125}\text{X}_{16}^{2-}$

Szeregi o takich wartościach e_v są charakterystyczne dla fluorowców (z wyłączeniem fluoru) i nieznane dla innych pierwiastków. Złożonych anionów nie tworzy jedynie fluor, również liczba i stabilność złożonych anionów chloru jest ograniczona, więcej tworzy ich brom, a najwięcej jod. Złożone aniony są stabilizowane w stałych związkach przez duże kationy o małym ładunku, są to najczęściej