

3.3.6.3. Fazy metaliczne i kationy glinowców

Stałe fazy metaliczne glinowców wykazują duże zróżnicowanie strukturalne. Charakterystyka krystalograficzna odmian faz metalicznych glinowców podana jest w tabl. 45.

Pod ciśnieniem 0,1 MPa metaliczny glin krystalizuje w układzie regularnym, zewnętrznie centrowanym, sygnalizowana jest również odmiana ciśnieniowa (293 K, 20,0 GPa) krystalizująca w układzie heksagonalnym najgęstszego upakowania. Metaliczny gal ma niezwykle złożony układ odmian polimorficznych. Pod ciśnieniem 0,1 MPa metaliczny gal krystalizuje w układzie rombowym α -Ga (Ga-I). W tej odmianie niezwykle jest otoczenie rdzeni galu, każdy rdzeń ma siedmiu najbliższych sąsiadów, z których jeden znajduje się w bardzo bliskiej odległości wynoszącej 247 pm, a kolejne 3 pary rdzeni znajdują się w odległościach – 270, 274 i 279 pm. W strukturze występują więc pary rdzeni powiązane ze sobą. W stanie ciekłym występują również zespóły Ga_2 . Otrzymano fazy metastabilne galu, z których β -Ga, krystalizuje w układzie jednoskośnym, γ -Ga w układzie rombowym, a δ -Ga w układzie trygonalnym, odmiany te mają niskie temperatury topnienia, β -Ga topi się w temp. 289,45 K, γ -Ga w temp. 308,75 K, δ -Ga w temp. 292,55 K, ϵ -Ga w temp. 301,75 K, a ζ -Ga w temp. 298,45 K. Otrzymano również odmiany wysokociśnieniowe galu: GaII, krystalizujący w układzie tetragonalnym wewnętrznie centrowanym (przy 293 K, 2,0 GPa) oraz Ga-III o regularnej strukturze, krystalizujący w temperaturach powyżej 318 K i ciśnieniach powyżej 3,0 GPa. Odmiany ciśnieniowe Ga-II i Ga-III topią się pod ciśnieniem 0,1 MPa, odpowiednio w temp. 302,95 K i 315,15 K.

Metaliczny ind krystalizuje w układzie tetragonalnym z siecią wewnętrznie centrowaną In-I, dotychczas nie stwierdzono istnienia jego odmian ciśnieniowych.

Niskotemperaturowa odmiana Tl-II, z siecią heksagonalną najgęstszego upakowania, przechodzi w temp. 507 K w odmianę wysokotemperaturową Tl-I, o sieci regularnej wewnętrznie centrowanej. Metaliczny tal tworzy odmianę wysokociśnieniową Tl-III, mającą punkt potrójny z Tl-I i Tl-II w temp. 388 K i pod ciśn. 3,82 GPa. Odmianę tę można również otrzymać z Tl-II w temp. 298 K pod ciśnieniem powyżej 3,67 GPa. Odmiana Tl-III krystalizuje w układzie regularnym zewnętrznie centrowanym.

Tablica 45
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiaszkowych faz borowców

Fazy borowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]					Z
				a	b	c	α, β, γ		
α -B	$t < 1473 \text{ K}, p_{\text{norm.}}$	romboedryczny	$R\bar{3}m$	505,7			$\alpha = 58^{\circ}4'$		12
β -B	$t < 1473 \text{ K}, p_{\text{norm.}}$	romboedryczny	$R\bar{3}m$	1012			$\alpha = 55^{\circ}38'$		108
Al-I	298 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Fm\bar{3}m$	404,96					4
α -Ga, Ga-I	297 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy	$Cmca$	451,97	452,6	766,33			8
β -Ga	248 K, $p_{\text{norm.}}$	jednoskośny		276,6	805,3	333,2	$\beta = 92^{\circ}02'$		4
γ -Ga	220 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy		1060	1356	519			40
Ga-II	293 K, 2 GPa	tetragonalny	$I4/mmm$	280,8		445,8			2
In-I	293 K, $p_{\text{norm.}}$	tetragonalny	$I4/mmm$	325,12		494,67			2
Tl-II	291 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	345,66		552,48			2
Tl-I	535 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	388,2					2
Tl-III	293 K, 6 GPa	regularny	$Fm\bar{3}m$	477,8					4

Właściwości fizykochemiczne faz metalicznych glinu, galu, indu i talu zestawiono w tabl. 46.

Ze względu na małą elektroujemność, glinowce nie tworzą podsieci anionowych, lecz tylko proste kationy rdzenie: Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} i Tl^{3+} . Glinowce niższych okresów, leżące za cynkiem, kadmem i rtęcią, wiążąc elektrony w stanach s , tworzą jednododatnie kationy Ga^+ , In^+ , stabilne tylko w fazie stałej, oraz kation Tl^+ trwałe zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej.

Trójdodatnie kationy M^{3+} w roztworach wodnych ulegają silnemu uwodnieniu, wiążąc sześć cząsteczek wody i często w takiej postaci przechodzą przy krystalizacji soli do fazy stałej. W fazie stałej kationy te w związkach z jedno-, dwu- i trójujemnymi anionami tworzą wiązania w znacznej mierze kowalencyjne. Największy udział wiązania jonowego występuje w związkach z anionami mało polaryzowalnymi – twardymi, jakimi są aniony fluorkowe i tlenkowe. W stałych trójfluorkach kationy M^{3+} glinowców mają ośmiościenne otoczenie z odległościami M-F wynoszącymi 179,5–180 pm dla AlF_3 , 189 pm dla GaF_3 , 229 pm dla InF_3 i 209–224 pm dla TlF_3 . Analogiczne połączenia z anionami Cl^- , Br^- i I^- mają już, zarówno w fazie stałej, ciekłej i gazowej, charakter kowalencyjny i zbudowane są z drobin M_2X_6 , w których kationy M^{3+} mają otoczenie czworościenne. Kowalencyjność wiązań i budowa drobinowa tych związków ma wpływ na znaczne obniżenie ich temperatur topnienia w porównaniu z fluorkami. Dla glinu temperatury topnienia związków wynoszą odpowiednio: 1563 K dla AlF_3 , 465,5 K dla AlCl_3 , 370,95 K dla AlBr_3 i 462,55 K dla AlI_3 .

Podobna tendencja w charakterze wiązań i budowie występuje w połączeniach glinowców z tlenowcami, najbardziej jonowe wśród nich są tlenki. W tlenkach kationy M^{3+} mają zdeformowane ośmiościenne otoczenie przez aniony O^{2-} , jedynie w odmianie $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ połowa rdzeni galu ma otoczenie ośmiościenne, a połowa czworościenne. Odległości M-O w poszczególnych tlenkach wynoszą: 185–197 pm w Al_2O_3 , 192–208 pm w odmianie $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ z $lk_{\text{Ga}} = 6$, 183 pm zaś w $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dla $lk = 4$, a 194–208 pm dla $lk = 6$. W In_2O_3 i Tl_2O_3 połowa kationów ma regularne otoczenie ośmiościenne z odległościami wynoszącymi odpowiednio 216 i 227 pm, a połowa nieregularne 213–225 i 220–232 pm. Kationy M^{3+} glinowców z anionami S^{2-} , Se^{2-} i Te^{2-} tworzą już wiązania kowa-

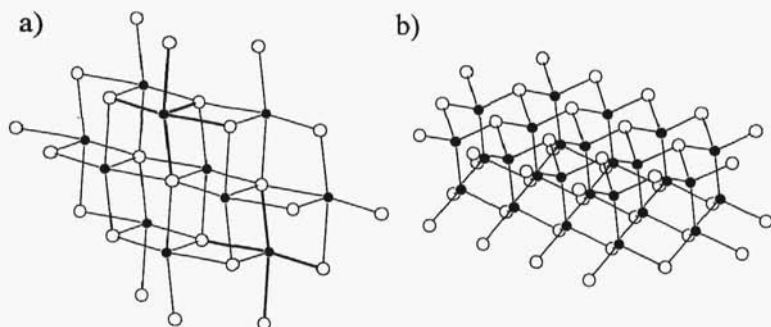
Tablica 46

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiaszkowych faz borowców

Właściwości faz	B	Al	Ga	In	Tl
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,35 _{anarf.} 2,34 _{excomb.}	2,7	5,91	7,31	11,85
Temperatura topnienia [K]	2573	933,5	302,9	429,5	576,1
Temperatura wrzenia [K]	3931	2740	2676	2353	1730
Praca wyjścia [eV]	4,5	4,25	4,19	3,8	3,7
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	408	314,1	276,7	244	182,2
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	$5,55 \cdot 10^{-1}$	38,2	3,7	11,9	5,55
Szerokość strefy zabronionej [eV]	1,42				
Potencjał normalny [V]		-1,66	-0,52	-0,35	$\text{Tl}^+/\text{Tl} - 0,335$
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$-7,8 \cdot 10^{-9}$	$+7,7 \cdot 10^{-9}$	$-3,9 \cdot 10^{-9}$	$-7,0 \cdot 10^{-9}$	$-3,13 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	27,0	237	41	81,6	46,1
Ciepło właściwe, c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	11,1	24,35	25,86	26,7	26,3
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	5,86 _{excomb.}	28,34	40,9	57,9	64,2

lencyjne i następuje zmniejszenie ich liczb koordynacyjnych do 4, a w przypadku Tl^{3+} związki te stają się niestabilne ze względu na silne właściwości utleniające kationów oraz redukujące anionów T^{2-} . Również związki glinowców z trójujemnymi anionami pierwiastków V grupy, np. w AlN, GaP czy InN, są związkami kowalencyjnymi, w których kationy glinowców mają koordynację czworościenną, a jednostki MZ_4 są powiązane w przestrzenną sieć typu wurcytu (regularnej odmiany ZnS).

Kationy M^+ , a zwłaszcza Ga^+ i In^+ stabilne jedynie w fazie stałej, jako niezależne elementy soli powiązane wiązaniem jonowym, występują jedynie w układach ze złożonymi, mało polaryzowalnymi anionami. Rolę taką np. odgrywają aniony fluorowców glinowców na ich maksymalnych stopniach utlenienia, np. $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $GaBr_4^-$ itp., tworząc szereg związków, w których w podsięci kationowej i anionowej występują różne glinowce, np. w $[Ga^+ \cdot AlCl_4^-]$, $[In^+ \cdot GaBr_4^-]$, $[Tl^+ \cdot GaCl_4^-]$, jak i związki z tym samym glinowcem na +1 i +3 stopniu utlenienia, jak $[Ga^+ \cdot GaCl_4^-]$ w $GaCl_2$, $[Ga^+ \cdot GaI_4^-]$ w GaI_2 , $[Ga^+ \cdot Ga_2Cl_7^-]$ w Ga_3Cl_7 , itp. W związkach galu(I) i indu(I) z fluorowcami uwiadcza się wpływ ich wolnej pary elektronowej na strukturę i znaczny udział wiązania kowalencyjnego. We fluorkach, chlorkach, bromkach i jodkach tych pierwiastków kationy M^+ są otoczone przez pięć anionów X^- , a szóste miejsce w ośmiościennym otoczeniu zajmuje wolna para elektronowa, co w efekcie prowadzi do utworzenia warstwowej struktury tych związków (rys. 142a).



Rys. 142. Otoczenie: a) rdzeni galu i indu w GaX i InX ($X = Cl, Br, I$), b) rdzeni Ga i In w GaT i InT ($T = S, Se, Te$)

Jedynie w kationie Tl^+ para elektronowa jest nieczynna strukturalnie w połączeniach fluorowcowych, stąd halogenki talu(I) mają typowe struktury jonowe z liczbami koordynacyjnymi 6 dla TlF (struktura warstwowa), $TlCl$ i $TlBr$ (typ sieci $NaCl$) oraz 8 dla TlI (typ $CsCl$). Odległości $Tl-X$ wynoszą 209–224 pm we fluorku, 316 pm w chlorku, 330 pm w bromku i 364 pm w jodku.

Gal i ind tworzą, oprócz związków $M^I M^{III} X_4$, w których średni stopień utlenienia wynosi +2, również związki na +2 stopniu utlenienia. Do takich związków należą siarczki, selenki i tellurki galu(II) i indu(II). Mimo niskich stopni utlenienia, mają one również budowę kowalencyjną. Dzięki wiązaniu kowalencyjnemu z ligandami siarkowców stabilizują się układy dwurdzeniowe M_2^{4+} , analogi Zn_2^{2+} , Cd_2^{2+} i Hg_2^{2+} , z pojedynczym wiązaniem σ pomiędzy rdzeniami, każdy z połączonych rdzeni ma w swym otoczeniu trzy ligandy Z^{2-} , które dla zrównoważenia ładunków są powiązane z dwoma innymi rdzeniami galu lub indu w strukturę warstwową (rys. 142b). Odległości $M-M$ wynoszą: 245 pm w GaS , 243–247 pm w $GaSe$, a 243 pm w $GaTe$, zaś w InS i $InSe$ odpowiednio 280 i 282 pm.

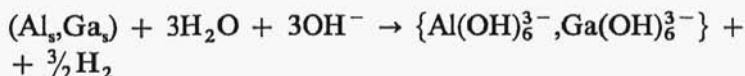
Fazy metaliczne glinowców w reakcjach chemicznych mogą pełnić rolę reduktorów, utleniając się do kationów M^{3+} lub w przypadku talu do Tl^+ . Ze względu na ujemne wartości potencjałów normalnych glinowców (tabl. 46), ich fazy metaliczne są utleniane przez kationy wodorowe w roztworach wodnych. Metaliczny glin, gal oraz ind reagują więc z roztworami kwasów



tal utlenia się jedynie do kationów Tl^+



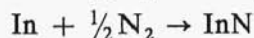
Metaliczny glin i gal roztwarzają się również w roztworach mocnych zasad, dzięki tworzeniu rozpuszczalnych sześciohydrosoli



W reakcjach, w układach bezroztupuszczalnikowych, z fazami jednopierwiastkowymi silnie elektroujemnych pierwiastków, cechy reduktora najbardziej uwidaczniają się w metalicznym talu, który z dwufluorowcami i dwutlenem tworzy jonowe związki



Pozostałe glinowce wykazują właściwości redukujące sprzężone (redac), w różnym stopniu wyznaczone przez udział wiązania kowalencyjnego, np.:



Sprężone właściwości redukujące glinu wykorzystuje się w metodzie zwanej aluminotermią do otrzymywania faz metalicznych, np. Cr, V, Mn z ich tlenków.

Lite metale, a zwłaszcza glin, w reakcji z tlenem ulegają pasywacji, bardzo drobne zaś proszki w atmosferze tlenu ulegają samozapaleniu. Z dwufluorowcami glinowce reagują już w temperaturze pokojowej, jedynie reakcja z dwujodem wymaga podwyższonej temperatury. Szczególnym typem reakcji faz metalicznych glinowców są ich reakcje synproporcjonacji redac ze związkami na +3 stopniu utlenienia, na ogół kowalencyjnymi, prowadzące do otrzymania związków na pośrednich stopniach utlenienia, np.:



Kationy-rdzenie M^{3+} mogą reagować jako kwasy i utleniacze. W roztworach wodnych kationy M^{3+} glinowców ulegają w znacznym stopniu hydrolizie, która polega na przeniesieniu kationów H^+ z mocno wiązanych drobin wody



Wartości wykładników stałych hydrolizy wynoszą odpowiednio: 5,02 dla Al^{3+} , 2,81 dla Ga^{3+} , 3,58 dla In^{3+} i 1,24 dla Tl^{3+} . W fazie stałej kationy M^{3+} wykazują również silne właściwości kwasowe, wiążąc ligandy X^- , T^{2-} i Z^{3-} silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Również aniony fluorkowe i tlenkowe są wiązane ze znacznym udziałem więzi kowalencyjnej, która pozwala na związanie

większej ich liczby i utworzenie jonów, np. MF_6^{3-} , czy w reakcjach z tlenkami zasadowymi tlenoanionów o czworościennej koordynacji MO_4^{5-} , stabilnych w fazie stałej, a które tworzą wszystkie glinowce.

Jedyny stabilny w roztworze wodnym kation Tl^+ nie ulega hydrolizie (wykładnik stałej hydrolizy wynosi 13,2). Kationy Al^{3+} i Ga^{3+} są w roztworach wodnych pozbawione właściwości utleniających. In^{3+} może być wydzielony z roztworów wodnych w postaci metalu, elektrolitycznie lub metalicznym cynkiem. Najsilniejsze właściwości utleniające ma kation Tl^{3+} , łatwo redukujący się do Tl^+ , najstabilniejszej drobiny talu w roztworze wodnym. Redukcja kationów Al^{3+} i Ga^{3+} do metali jest możliwa tylko elektrolitycznie w solach stopionych.

Jak widać, położenie galu, indu i talu za cynkiem, kadmem i rtęcią ma bezpośredni wpływ na ich właściwości, będąc logiczną konsekwencją wzrostu ładunków rdzeni Ga^{3+} , In^{3+} i Tl^{3+} w stosunku do Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+} , odróżniając je od boru i glinu.

3.3.7. Pierwiaszki II grupy, berylłowce

3.3.7.1. Ogólna charakterystyka berylłowców

Do drugiej grupy pierwiastków bloku *sp* zaliczymy pierwiaszki o dwudodatnich rdzeniach – beryl, magnez oraz cynk, kadm i rtęć. Jest to niezgodne z tradycyjnym podziałem pierwiastków w układzie okresowym, lecz zgodne z pierwszą jego wersją podaną przez Mendelejewa, uzasadnioną następnie w wersji rdzeniowej układu okresowego. Do tej grupy pierwiastków należy również, otrzymany w lutym 1996 roku w Darmstadzie, pierwiaszek VI okresu o liczbie atomowej 112 i tymczasowej nazwie – „Ununbium – Uub”.

Pomiędzy pierwiaszkami tak sformowanej grupy II występują podobne relacje, jeśli chodzi o zmiany szeregu ich właściwości, jakie występowały w grupie III pomiędzy borem, glinem, galem, indem i tallem. Zobrazowano to na przykładzie zmian elektroujemności rdzeniowej w obu grupach pierwiastków (rys. 143).

Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 47. Berylłowce mają stany walencyjne *sp*, w których mogą być lokalizowane zarówno same elektrony, jak i elektrony wiązań prostych