

rozpadu. Chemia fransu jest słabo poznana, wykazuje on właściwości zbliżone do cezu.

3.2.2.2. Fazy metaliczne i kationy litowców

Litowce występują w związkach chemicznych jedynie w postaci jednododatnich kationów-rdzeni, powiązanych wiązaniem jonowym z anionami w układach soli, lub wiązaniem metalicznym, jeśli wchodzi one w skład skondensowanych (stałych lub ciekłych) faz metalicznych.

Podstawowe dane fizykochemiczne dotyczące faz metalicznych litowców zestawiono w tabl. 17.

Litowce oprócz skondensowanych faz metalicznych (ciekłych i stałych) powyżej temperatury wrzenia tworzą drobinowe układy gazowe zbudowane z dwurdzeniowych drobin A_2 , a w wyższych temperaturach układy zbudowane z atomów. Drobin A_2 , zgodnie z zasadami teorii orbitali molekularnych, mają dwuelektronowe wiązania zlokalizowane w orbitalach drobinowych σ_b o malejącej ze wzrostem liczby atomowej energii wiązań i rosnących ich długościach. Podczas kondensacji ze stanu gazowego do fazy ciekłej następuje zmiana charakteru wiązań na makroskopowe metaliczne, które zostają zachowane również w stałych fazach metalicznych. Fazy metaliczne litowców charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia wynikającymi z małych energii sieci krystalicznej tych faz, wykazują znaczne przewodnictwo elektryczne oraz małe prace wyjścia elektronów.

W zwykłych warunkach fazy metaliczne wszystkich litowców krystalizują w układzie regularnym najgęstszej upakowania z parametrami komórek podanymi w tabl. 18.

Wszystkie litowce mają również niskotemperaturowe lub ciśnieniowe odmiany faz metalicznych. Lit i sód, w niskich temperaturach, tworzą układy heksagonalne najgęstszej upakowania, a potas, rubid i cez odmiany ciśnieniowe. Metaliczny potas ulega przemianom w 77 K i pod ciśnieniem 25 GPa w odmianę K II oraz w 77 K i 35 GPa w K III. Rubid tworzy w temp. 293 K i pod ciśnieniem 7 GPa odmianę Rb II, a pod ciśnieniem 14 GPa odmianę Rb III. Również cez tworzy odmiany ciśnieniowe podane w tabl. 18. Niezwykle interesująca jest interpretacja ciśnieniowych przejść fazowych potasu, rubidu i cezu, związana z angażowaniem w wiązanie metaliczne

Tablica 17

Właściwości fizykochemiczne metalicznych faz litowców

Właściwości	Pierwiastek	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		0,534	0,968	0,856	1,532	1,87	2,44
Temperatura topnienia [K]		453,7	370,9	336,5	312,2	301,6	300,0
Temperatura wrzenia [K]		1620	1156	1038	961	978	950
Praca wyjścia [eV]		2,38	2,35	2,22	2,16	1,81	1,8
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]		155,2	108,8	90,2	86	79	
Przewodnictwo elektryczne właściwe [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$] w 273 K		11,7	23,8	16,3	8,65	5,52	2,22
Potencjał normalny [V]		-3,03	-2,71	-2,93	-2,93	-2,92	
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]		$+2,56 \cdot 10^{-8}$	$+8,8 \cdot 10^{-9}$	$+6,7 \cdot 10^{-9}$	$+2,49 \cdot 10^{-9}$	$+2,8 \cdot 10^{-9}$	
Przewodnictwo cieplne właściwe w 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		84,7	141	102,4	58,2	35,9	~15
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]		24,77	28,24	29,58	31,06	32,17	
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		28,26	51,1	64,42	76,3	84,4	94,2

Tablica 18

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych faz litowców

Faza metaliczna	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny i struktura	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]			Stechiometria komórki elementarnej Z
				a	b	c	
Li-I	298 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, bcc	$Im\bar{3}m$	551,0	—	—	2
Li-II	78 K, $p_{\text{atm.}}$	heksagonalny, hcp	$P6_3/mmc$	311,0	509,3	—	2
Na-I	293 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, bcc	$Im\bar{3}m$	429,05	—	—	2
Na-II	5 K, $p_{\text{atm.}}$	heksagonalny, hcp	$P6_3/mmc$	376,7	615,4	—	2
K-I	197 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, bcc	$Im\bar{3}m$	524,7	—	—	2
Rb-I	293 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, bcc	$Im\bar{3}m$	570	—	—	2
Cs-I	293 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny, bcc	$Im\bar{3}m$	614	—	—	—
Cs-II	298 K, 4 GPa	regularny, ccp	$Fm\bar{3}m$	598,4	—	—	—
Cs-III	298 K, 4,17 GPa	regularny, ccp	$Fm\bar{3}m$	580,0	—	—	—

orbitali d i f , wskazująca na pojawienie się cech blokowych w fazach metalicznych tych pierwiastków.

Kationy litowców wchodzą w skład olbrzymiej klasy związków jonowych, w których ich ładunki dodatnie są kompensowane przez ładunki ujemne anionów. Należy wyróżnić tu sole o jednordzeniowych anionach, np. wodorokowych H^- w jonowych wodorokach, i całą różnorodność związków jonowych z ośmioelektronowymi anionami pierwiastków bloku sp – fluorowców (chlorki – MCl , bromki – MBr , ...), tlenowców (tlenki – M_2O , siarczki – M_2S , ...), azotowców (azotki – M_3N , fosforki – M_3P , ...) oraz ich pochodne wodorowe, np. wodorofluorki – MHF_2 , wodorotlenki – MOH , wodorosiarczki – MSH , amidki – MNH_2 , imidki – M_2NH . Obok nich znane są sole ze złożonymi anionami pierwiastków o większej elektroujemności, np. z ligandami:

- fluorkowymi, np. MBF_4 , M_2SiF_6 , MPF_6 itd.,
- tlenkowymi, np. M_2CO_3 , M_2SO_4 , M_3PO_4 , M_5IO_6 itd.,
- azotkowymi, np. M_7PN_4 i innymi.

Wszystkie te związki tworzą stałe fazy, w których w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, następuje uporządkowanie dalekiego zasięgu kationów i anionów. Tworzy się sieć krystaliczna związku, w której możemy wyróżnić przenikające się nawzajem podsieci – kationową i anionową. Każdy jon w sieci krystalicznej związku jonowego jest otoczony przez jony przeciwnego znaku, a ich liczbę określamy jako *liczbę koordynacyjną*. Liczba koordynacyjna zależy, z pewnym przybliżeniem, od promieni jonowych kationów i anionów, oraz od ich ładunków, warunkujących stechiometrię związku. Liczby koordynacyjne kationów A^+ w prostych związkach o stechiometrii AB z jednordzeniowymi anionami fluorowców oraz jonami OH^- , jak i odległości pomiędzy jonami zestawiono w tabl. 19.

Kationy litowców wobec anionów fluorowców wykazują liczby koordynacyjne 6 (regularne otoczenie ośmiościenne) i 8 (regularne otoczenie sześciennie). Podstawową liczbą koordynacyjną jest liczba 6, zwłaszcza dla kationów o mniejszych promieniach (Li^+ i Na^+), a dla kationów o większych promieniach jonów (potasu, rubidu i cezu) oprócz koordynacji 6, w warunkach ciśnieniowych, pojawia się liczba koordynacyjna 8. W niektórych solach cezu $lk = 6$ pojawia się w ich odmianach niskotemperaturowych. W stosunku do anionów OH^- liczby koordynacyjne kationów stopniowo rosną,

w miarę wzrostu ich promieni, od 4 dla litu do 7 dla cezu, jednak odległości i symetria otoczenia kationów są bardzo nieregularne – tabl. 19.

Tablica 19

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

Anion X^{-}	Liczba koordynacyjna kationu M^{+} i odległość $M-X$ [pm] w związkach litowców				
	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Rb^{+}	Cs^{+}
F^{-}	6; 201	6; 231	8 _p ; 265	8 _p ; 285	8 _p ; 294
Cl^{-}	6; 256	6; 282	6; 314 8 _p ; 315	6; 329 8 _p ; 335	6 _{LT} ; 346 8; 356
Br^{-}	6; 274	6; 298	6; 329 8 _p ; 324	6; 344 8 _{LT} ; 367	6; 346
I^{-}	6; 300	6; 323	6; 352 8 _p ; 341	6; 366 8 _{LT} ; 397	6 _{LT} ; 382 8; 395
O^{2-}	4; 200	4; 240	4; 279		6; 286
S^{2-}	4; 247	4; 283	4; 318	4; 331	4 i 5; (338–371) i (357–396)
Se^{2-}	4; 260	4; 295	4; 332	4; 347	
Te^{2-}	4; 282	4; 517	4; 353		4 i 5; (371–378) i (387–435)
N^{3-}	2 i 3; 194 i 211	–	–	–	–
P^{3-}	3 i 4; 246 i (252–277)	3 i 4; 288 i (293–323)	3 i 4; 329 i (335–369)		
OH^{-}	4; 196	5; (230–243)	6; (269–316)	6; (285–330) 7; (276–342)	6; (295–322) 7; (294–375)

p – oznacza odmianę ciśnieniową

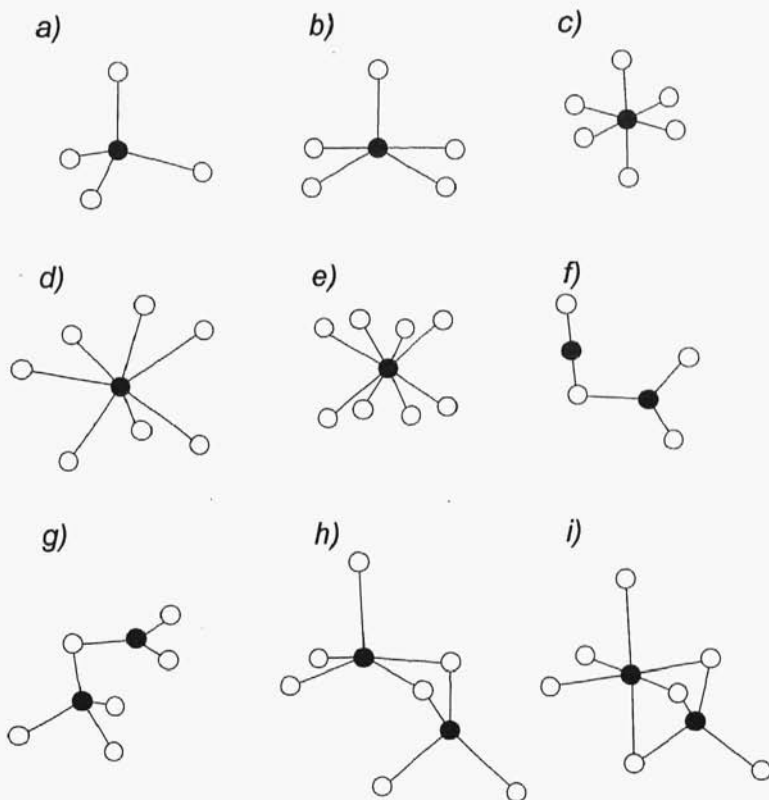
LT – oznacza odmianę niskotemperaturową

– puste miejsce brak danych lub nieotrzymane związki

W związkach z anionami o wyższych ładunkach A^{2-} i A^{3-} , stechiometria i równomierne zrównoważenie ładunków jonów powoduje obniżenie liczb koordynacyjnych kationów litowców. Na przykład liczba anionów A^{2-} (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} i Te^{2-}) wokół kationów litow-

ców w solach wynosi przeważnie 4 (symetryczne otoczenie czworościenne – struktura anty- CaF_2). Odbiegają od tej reguły jedynie związki cezu, w tlenku Cs_2O kationy Cs^+ mają w otoczeniu trzy aniony tlenkowe tworzące symetryczną piramidę, będącą elementem warstwowej struktury tlenku. W siarczku i tellurku cezu (oraz prawdopodobnie w selenku) połowa kationów cezu ma nieregularne otoczenie czworościenne, a połowa otoczenie w postaci nieregularnej piramidy tetragonalnej. Dalsze ograniczenie liczb koordynacyjnych kationów litowców występuje w ich związkach z trójjennymi anionami. W $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 2/3 kationów Li^+ ma płaską koordynację trójkątną, a 1/3 liniową. W odmianie $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ oraz w pozostałych związkach M_3X (fosforkach, arsenkach, antymonkach i bizmutkach) 2/3 kationów ma niesymetryczne otoczenie czworościenne, a 1/3 płaskie trójkątne. Dane dotyczące liczb koordynacyjnych litowców oraz odległości międzyjonowych w związkach z anionami dwu- i niektórymi trójjennymi zestawiono w tabl. 19. Również i te związki tworzą odmiany ciśnieniowe z wyższymi koordynacjami. Przykładem jest odmiana ciśnieniowa $\beta\text{-Na}_3\text{As}$ z liczbą koordynacyjną 4 (symetryczne otoczenie czworościenne, z odległością Na-As 296 pm) dla 2/3 kationów Na^+ , oraz z liczbą koordynacyjną 6 (symetryczne otoczenie ośmiościenne, z odległością Na-As 341,8 pm) dla 1/3 kationów. Otoczenie koordynacyjne kationów litowców w związkach podanych w tabl. 19 przedstawiono na rys. 84.

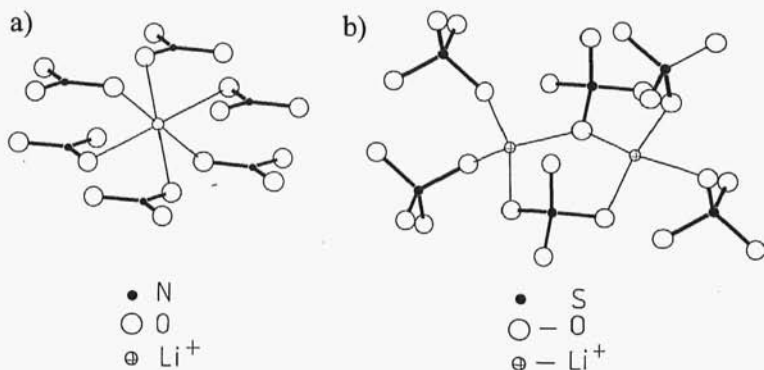
W podobny sposób można przedstawić otoczenia koordynacyjne kationów litowców najbliższymi ligandami złożonymi, np. anionami o pojedynczych rdzeniach centralnych i różnych ładunkach (NO_3^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} itp.), czy też bardziej złożonymi np. $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, jak też strukturę podsięci anionowych łańcuchowych, warstwowych czy przestrzennych. Możliwości wzajemnego ułożenia kationów i anionów w sieci krystalicznej są różne w zależności od np. warunków syntezy danego związku, czy też od temperatury. W podwyższonych temperaturach mogą następować przemiany polimorficzne związków, odwracalne i nieodwracalne, związane ze zmianą liczb koordynacyjnych wokół jonów. W związkach ze złożonymi anionami wielościany koordynacyjne wokół kationów są niskosymetryczne, a odległości do koordynowanych ligandów są zróżnicowane. Na rysunku 85 przedstawiono koordynacje anionów NO_3^- i SO_4^{2-} wokół kationów litowych w sieciach krystalicznych LiNO_3 oraz $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$.



Rys. 84. Otoczenia koordynacyjne kationów litowców (patrz tabl. 19) w prostych związkach: a) $lk = 4$ (K_2O), b) $lk = 5$ ($NaOH$), c) $lk = 6$ ($NaCl$), d) $lk = 7$ ($CsOH$), e) $lk = 8$ ($CsCl$), f) $lk = 2 i 3$ ($\alpha-Li_3N$), g) $lk = 3 i 4$ ($\beta-Li_3N$), h) $lk = 5 i 4$ (Cs_2Te), i) $lk = 6 i 4$ (Na_3As_{HF})

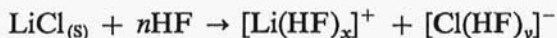
Wielkość promieni kationów litowców ma wpływ na możliwości tworzenia soli z określonymi, najczęściej polimerycznymi, podsieciami anionowymi. Na przykład mały promień kationu litu uniemożliwia stabilizację pierścieniowych podsieci anionowych metaboranów $B_3O_6^{3-}$, przez co współistnieją one jedynie z polimeryczną podsiecią łańcuchową $(BO_2^-)_n$, natomiast kationy o większych promieniach ($Na^+ - Cs^+$) tworzą sole z podsieciami metaboranowymi o budowie pierścieniowej $B_3O_6^{3-}$.

Kationy litowców mogą istnieć również jako niezależne składniki rozтворów w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak: fluorowódór,



Rys. 85. Otoczenie kationów Li^+ w: a) LiNO_3 , b) $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$

woda czy ciekły amoniak. Występują one w postaci solwatowanych kationów, które tworzą się w wyniku rozpuszczania soli w odpowiednim rozpuszczalniku, np.:



Liczba powiązanych z kationem drobin rozpuszczalnika nie może być w roztworze określona jednoznacznie, gdyż trudno jest ustalić granicę pomiędzy związanymi i niezwiązanymi drobinami. Po przyłączeniu się pierwszej warstwy dipoli, np. drobin wody, do kationu w roztworze, znak jego ładunku zostaje zachowany, gdyż kationy wodorowe, stanowiące dodatni biegun dipola wody, są zlokalizowane na zewnętrznej stronie układu, co powoduje wiązanie następnej warstwy, co prawda słabsze, z zachowaniem jednak zewnętrznego ładunku dodatniego. Liczba drobin rozpuszczalnika przenoszonych wraz z kationami w stronę katody w procesie elektrolizy jest znaczna. Charakterystykę uwodnionych jonów litowców podano w tabl. 20. Drobiny wody są słabo wiązane przez kationy litowców, stąd też sole potasu, rubidu i cezu najczęściej krystalizują w postaci bezwodnej, a jedynie sole litu i sodu krystalizują w postaci hydratów, odwadniających się jednak w stosunkowo niskich temperaturach.

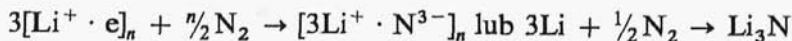
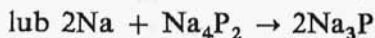
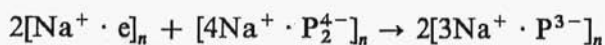
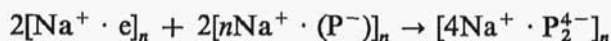
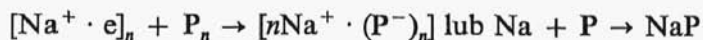
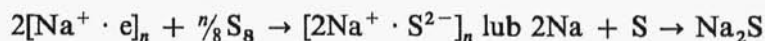
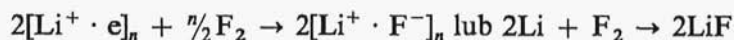
Właściwości chemiczne faz metalicznych i kationów litowców ograniczają się jedynie, na poziomie drobinowym, do właściwości re-

Tablica 20
Charakterystyka jonów litowców w roztworach wodnych

Kation	Promień jonu [pm]	Ruchliwość jonowa przy rozcieńczeniu nieskończonym	Przybliżony promień jonu uwodnionego [pm]	Przybliżona liczba hydratacji	$\Delta H_{\text{hydratacji}}$ [kJ · mol ⁻¹]
Li ⁺	74	33,5	340	25,3	-519
Na ⁺	102	43,5	276	16,6	-406
K ⁺	138	64,5	232	10,5	-322
Rb ⁺	149	67,5	228	10,0	-293
Cs ⁺	170	68	228	9,9	-264

dukujących faz metalicznych (red) i utleniających (ox) kationów litowców.

Fazy metaliczne litowców, zarówno stałe, ciekłe, jak i gazowe należą do najsilniejszych donorów elektronów (reduktorów). Reagują one niezwykle energicznie ze związkami zawierającymi jednopierwiastkowe drobiny elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* z niedomiarem elektronów walencyjnych ($e_v < 8$), mogą to być zarówno drobiny pierwiastków w stanie wolnym (IV, V, VI i VII grupy), jak i drobiny o ładunku ujemnym i dodatnim pierwiastków tych grup o $e_v < 8$, jak np.:



Praktycznie wszystkie związki bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* (a szczególnie grup V, VI i VII), w których występują wiązania kowalencyjne, będące wynikiem deficytu elektronów wa-

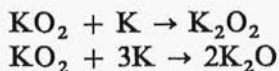
lencyjnych, w reakcjach z metalicznymi litowcami winny redukować się do soli zawierających jedynie kationy litowców i ośmioelektronowe drobiny pierwiastków bloku *sp*, np.:



W reakcji z nadmiarem dwutlenku, metale I grupy utleniają się do jednododatnich kationów i stabilizują różne produkty redukcji drobin O_2 . Podczas redukcji O_2 metalicznym litem tworzą się aniony tlenkowe O^{2-} , wchodzące w skład powstającego tlenku litu. Metaliczny sód redukuje dwutlen do anionów nadtlenkowych O_2^{2-} , a produktem reakcji jest nadtlenek sodu. Metaliczny potas, rubid i cez redukują drobiny O_2 do jonów ponadnadtlenkowych O_2^- , dających ponadnadtlenki potasu, rubidu i cezu jako produkty końcowe reakcji. Tworzące się w wyniku reakcji z nadmiarem dwutlenku związki zawierające drobiny tlenu o $e_v < 8$, tj. nadnadtlenki i ponadnadtlenki, reagują z fazami metalicznymi, redukując się odpowiednio do tlenków



lub do nadnadtlenków lub tlenków w przypadku ponadnadtlenków, zależnie od ilości użytej fazy metalicznej

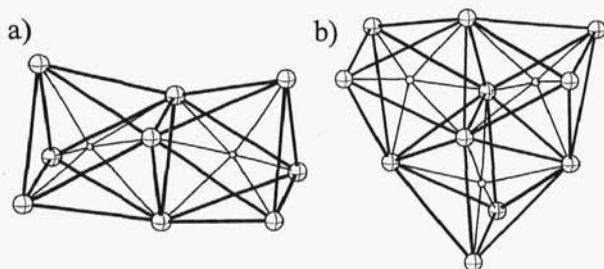


Podczas utleniania dwutlenem metalicznego rubidu i cezu, w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych, tworzą się (niezwykle ciekawe pod względem strukturalnym) fazy tlenkowe, w których aniony tlenkowe zostają zamknięte w ośmiościennych klatkach utworzonych z rdzeni metalu powiązanych z fazą metaliczną lub między sobą wiązaniem metalicznym. Znane są takie fazy o składzie stechiometrycznym: Rb_9O_2 , Rb_6O , $\text{Rb}_{5,33}\text{O}$, Cs_3O , Cs_{11}O_3 , Cs_4O i Cs_7O .

Związki te można traktować jako układy zbudowane z anionów tlenkowych O^{2-} , z których każdy związał i zlokalizował dwa elektrony z fazy metalicznej, powodując w niej deficyt wolnych elektronów i nadając ładunek dodatni metalicznej podsięci kationowej. Związki te formalnie można ująć wzorami jonowymi: $[\text{Rb}_9^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,55(5)$, $[\text{Rb}_{5,33}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,625$ i $[\text{Rb}_6^{2+} \cdot \text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,66(6)$ oraz $[\text{Cs}_3^{2+} \cdot \text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,33(3)$, $[\text{Cs}_{11}^{6+} \cdot 3\text{O}^{2-}]$

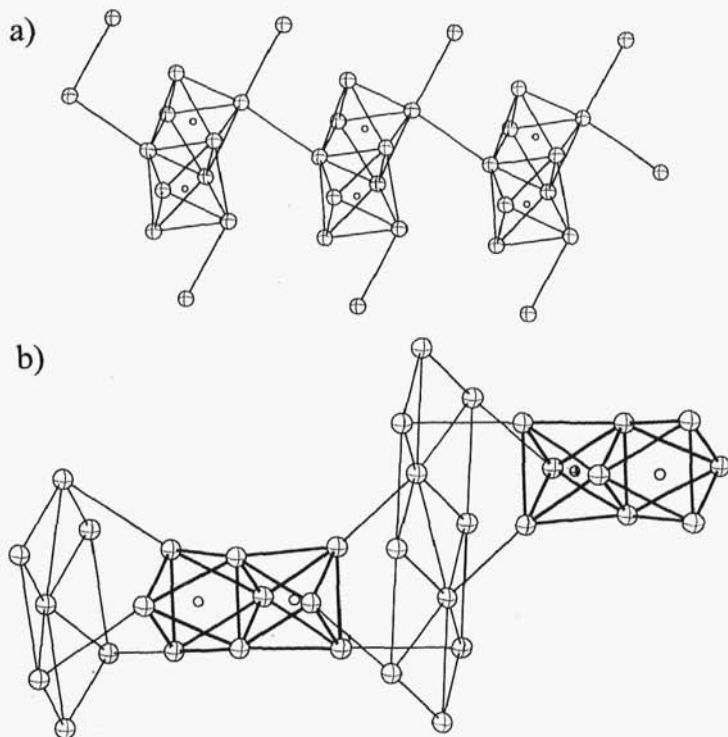
o $e_v = 0,45(45)$, $[\text{Cs}_4^{2+} \cdot \text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,5$ i $[\text{Cs}_7^{2+} \cdot \text{O}^{2-}]$ o $e_v = 0,714$. Interesująca jest budowa metalicznych podsieci kationowych, które można wyróżnić w tych związkach. Deficyt elektronowy jest zlokalizowany w sąsiedztwie anionów tlenkowych, co znajduje wyraz w znacznym skróceniu odległości pomiędzy rdzeniami rubidu bądź cezu otaczającymi aniony tlenkowe, w porównaniu z odległościami w metalu. W związku Cs_7O zbudowanym z klasterów Cs_{11}O_3 i swobodnych rdzeni cezu, odległości Cs-O w klasterach wynoszą od 273 do 295 pm (dla porównania w Cs_2O – 286 pm), najbliższe odległości Cs-Cs w obrębie klasteru wahają się od 372 do 428 pm, odległości pomiędzy rdzeniami cezu klasterów i rdzeniami swobodnymi wynoszą 524 pm, a odległości pomiędzy swobodnymi rdzeniami wynoszą 556 pm i odpowiadają odległościom w metalicznym czie.

Charakterystyczna w tych związkach jest tendencja do łączenia się ośmiościennych klasterów Rb_6O i Cs_6O poprzez ściany w większe układy. Związki rubidu łączą się w dimery Rb_9O_2 , a cezu w trimery Cs_{11}O_3 . Budowa utworzonych klasterów jest pokazana na rys. 86.



Rys. 86. Budowa klasterów: a) Rb_9O_2 , b) Cs_{11}O_3

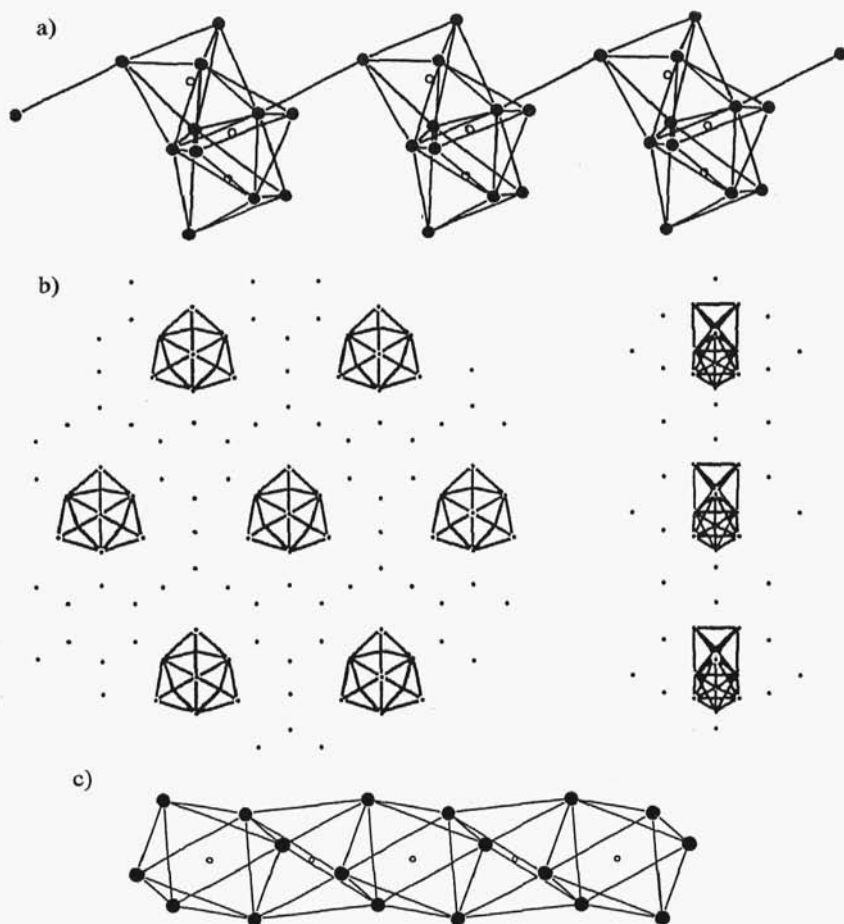
W związku o stechiometrii Rb_9O_2 , klaster Rb_9O_2 są jedynymi elementami, których podsieci kationowe Rb_9^{4+} są powiązane wiązaniem metalicznym w sieć przestrzenną związku (rys. 87a). Również w związku o stechiometrii Rb_6O występują klaster Rb_9O_2 ustawione do siebie równolegle i powiązane z obu stron wiązaniem metalicznym z pojedynczymi warstwami swobodnych rdzeni rubidu (rys. 87b). Dla tego związku zamiast wzoru stechiometrycznego Rb_6O bardziej logiczny byłby wzór Rb_{12}O_2 lub $\text{Rb}_3 \cdot \text{Rb}_9\text{O}_2$.



Rys. 87. Budowa tlenków rubidu: a) Rb_9O_2 , b) Rb_6O

Związek o stechiometrii $\text{Rb}_{5,33}\text{O}$ zbudowany jest tylko z klasterów Rb_6O powiązanych między sobą w sieć przestrzenną.

W związkach cezu o stechiometriach Cs_7O , Cs_4O i Cs_{11}O_3 podstawowym elementem struktury jest klaster Cs_{11}O_3 przedstawiony na rys. 86. W związku Cs_{11}O_3 jest to jedyny element struktury, którego podsieć kationowa Cs_{11}^{6+} jest powiązana wiązaniem metalicznym w sieć przestrzenną (rys. 88a). W związku Cs_4O , a właściwie Cs_{12}O_3 lub $\text{Cs} \cdot \text{Cs}_{11}\text{O}_3$, podsieć kationowa klasteru Cs_{11}^{6+} jest wzbogacona o jeden atom cezu. Wreszcie w związku Cs_7O , czyli Cs_{21}O_3 (lub $\text{Cs}_{10} \cdot \text{Cs}_{11}\text{O}_3$), występuje podsieć Cs_{21}^{6+} (rys. 88b). Związek Cs_3O ma odmienną budowę, występuje w nim już znaczny deficyt elektronów przy stechiometrii podsielni kationowej Cs_3^{2+} , jednak w dalszym ciągu jednostką strukturalną jest klaster Cs_6O ,

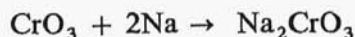


Rys. 88. Budowa tlenków cezu: a) Cs_{11}O_3 , b) Cs_7O , c) Cs_3O

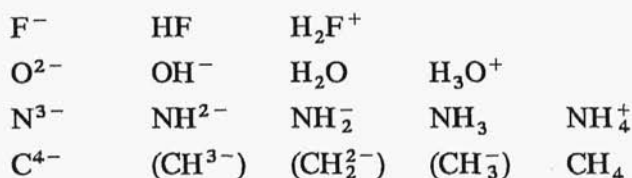
czyli anion tlenkowy otoczony przez sześć rdzeni cezu. W związku o stechiometrii Cs_3O ośmiościenne jednostki są połączone przez przeciwległe ściany w nieskończony łańcuch (rys. 88c). W związku tym odległości Cs-O wynoszą 289 pm, a odległości Cs-Cs przez łączące ośmiościany ściany są niezwykle krótkie i wynoszą 382 pm. Utworzone łańcuchy są ułożone do siebie równolegle w odległościach 578 pm. Należy w tym miejscu podkreślić, iż również w tlenku cezu Cs_2O , w którym nie ma wolnych elektronów, występuje

ośmiościenne otoczenie anionów tlenkowych przez kationy cezu, co prowadzi do jego warstwowej struktury.

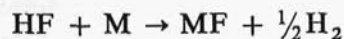
Fazy metaliczne litowców reagują również z tlenkami i solami pierwiastków bloku *dsp* na ich wyższych stopniach utlenienia, dostarczając elektronów, które są wiązane w orbitalach *d*, np.:



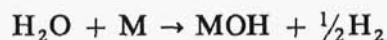
Interesujący jest przebieg zmian właściwości redukujących faz metalicznych litowców w porównaniu do połączeń z wodorem, w których wodór ma charakter ligandu H^+ i pełni rolę utleniacza. Rozpatrzmy to na przykładach drobin wodorowych, wywodzących się z ośmioelektronowych drobin pierwiastków bloku *sp* I okresu rdzeniowego:



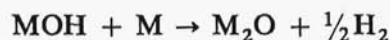
Reaktywność faz metalicznych litowców ze związkami zawierającymi te drobinę wzrasta w miarę zwiększania się polaryzacji wiązań z wodorem i w miarę wzrostu liczby kationów wodorowych w drobinach, oczywiście w odpowiednich szeregach drobin. Z szeregiem ciekłych połączeń wodorowych – HF , H_2O , NH_3 , CH_4 , najenergiczniej reagują litowce, w silnie egzotermicznym procesie, z fluorowodorem



również reakcja z wodą jest gwałtowna

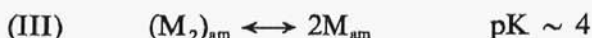


natomiast ze stałymi wodorotlenkami zachodzi wolniej i wymaga podgrzania układu



Reakcje faz metalicznych litowców z ciekłym amoniakiem są już znacznie wolniejsze. Metaliczne litowce rozpuszczają się w ciekłym amoniaku, tworząc przy niewielkich stężeniach metalu jasnoniebie-

skie roztwory o przewodnictwie metalicznym i paramagnetycznych właściwościach. Bardziej stężone roztwory są brązowozłociste. Przewodnictwo rozcieńczonych roztworów maleje ze wzrostem ich stężenia (minimum przy stężeniach około $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$), następnie gwałtownie rośnie do wartości odpowiadającej ciekłym metalom. Rozcieńczone roztwory litowców w amoniaku są paramagnetyczne, ich paramagnetyzm maleje ze zwiększaniem stężenia metalu i znika w punkcie minimum przewodnictwa, by ustalić się na niskim poziomie przy dalszym zwiększaniu stężenia. Właściwości roztworów metali w ciekłym amoniaku wynikają z ustalających się równowag pomiędzy najprostszymi drobinami występującymi w tych roztworach

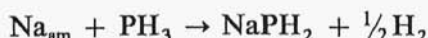


gdzie: M_{am} – stężenie solwatowanych par jonowych ($M^+ \cdot e$) powstających w wyniku oddziaływań kulombowskich pomiędzy solwatowanymi kationami i elektronami; M_{am}^+ – stężenie solwatowanych kationów; e_{am} – stężenie swobodnych solwatowanych elektronów zajmujących luki o objętości 300 – 340 pm w rozpuszczalniku zastępując 2–3 cząsteczki NH_3 , powodujące zmniejszenie gęstości roztworów w stosunku do czystego NH_3 ; M_{am}^- – stężenie solwatowanych ujemnych jonów litowców; $(M_2)_{am}$ – solwatowane cząsteczki litowców, które dzięki sparowaniu spinów elektronowych są diamagnetyczne.

W rozcieńczonych roztworach dominuje równowaga (I), a przewodnictwo elektryczne wynika z 200-krotnie większej ruchliwości solwatowanych elektronów w porównaniu z ruchliwością solwatowanych kationów litowców. Przy wzroście stężenia metalu, w wyniku wiązania elektronów w równowadze (II), spada przewodnictwo roztworu, jednocześnie w wyniku równowagi (III) tworzą się diamagnetyczne cząsteczki M_2 powodujące zanik paramagnetyzmu roztworów.

Pod nieobecność reagujących z litowcami utleniaczy i katalizatorów (którymi są niektóre kationy pierwiastków bloku *dsp*), roztwory metalicznych litowców w ciekłym amoniaku są stabilne przez dłuższy czas (wiele dni), z niewielkim tylko, kilkuprocentowym stopniem rozkładu. Rozproszenie drobinowe metali w takich roztworach ułatwia przebieg wielu reakcji z udziałem faz metalicznych

litowców jako reduktorów. Roztwory te znalazły zastosowanie w syntezie wielu klas połączeń nieorganicznych, trudnych do otrzymania w inny sposób, m.in. związków powstających w wyniku redukcji CO, czy PH_3



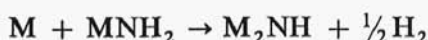
czy też syntezę różnych związków zawierających polianiony mniej elektroujemnych ciężkich pierwiastków bloku *sp*, np.: Na_4Sn_9 , Na_3Sb_7 .

Rozpuszczalność faz metalicznych litowców w ciekłym amoniaku w temp. 240 K wynosi odpowiednio: dla litu 108,7 g, dla sodu 251,4 g i dla potasu 463,7 g na 1 kg amoniaku, a cezu w temp. 223 K 335,5 g/kg NH_3 .

Metaliczne litowce reagują natomiast dość gwałtownie z gazowym amoniakiem, wydzielając wodór i tworząc jonowe amidki



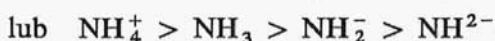
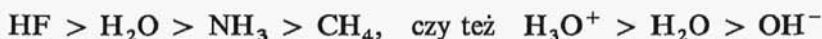
które po wydzieleniu jako stałe związki reagują z metalami, w podwyższonych temperaturach, tworząc imidki i azotki



Fazy metaliczne litowców, w umiarkowanych temperaturach, nie reagują ani z ciekłym, ani z gazowym metanem, jednak z bardziej kwasowymi węglowodorami, np. z węglowodorami zawierającymi potrójne wiązanie RC_2H , reagują z utworzeniem soli, które są użytecznymi reagentami do syntezy związków metaloorganicznych

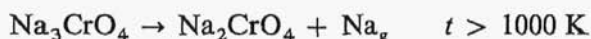


Tak więc reaktywność metalicznych litowców maleje w stosunku do połączeń wodorowych w szeregach

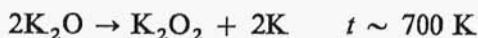


Z ekstremalnie silnych właściwości redukujących faz metalicznych litowców wynikają minimalne właściwości utleniające kationów litowców. Uzewnętrzniają się one w reakcjach chemicznych dopiero wówczas, gdy możliwe jest wydzielenie litowca w postaci gazowego metalu (porównaj temperatury wrzenia metali zawarte w tabl. 17). Stąd w tego typu reakcjach najsłabsze właściwości utleniające będą wykazywały kationy litu, pozostałe zaś kationy mogą reagować jako utleniacze w stosunku do anionów, jeśli temperatury reakcji są zbliżone lub wyższe od temperatur wrzenia metali.

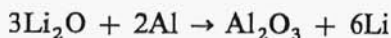
Znaczna liczba soli, zawierających kationy litowców i tlenoaniony pierwiastków bloku *dsp*, posiadających elektrony walencyjne *d*, w wysokich temperaturach ulega reakcjom, w których następuje wydzielenie par litowców, np.:



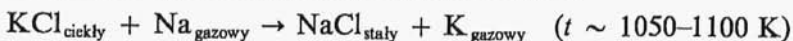
W wysokich temperaturach, może zachodzić rozkład związków, w którym uwidaczniają się cechy utleniające kationów litowców w stosunku do anionów tlenkowych, swobodnych lub związanych jako ligandy, np.:



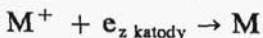
Cechy utleniające wykazują również kationy litowców w wysokotemperaturowych reakcjach ich tlenków z fazami metalicznymi pierwiastków tworzących wysoko stabilne termicznie tlenki, np. z metalicznym glinem:



lub innych wysokotemperaturowych reakcjach



Szczególnym przypadkiem wiązania elektronów przez kationy litowców są reakcje redukcji katodowej stopionych soli, w których kato-
da pełni funkcję reduktora



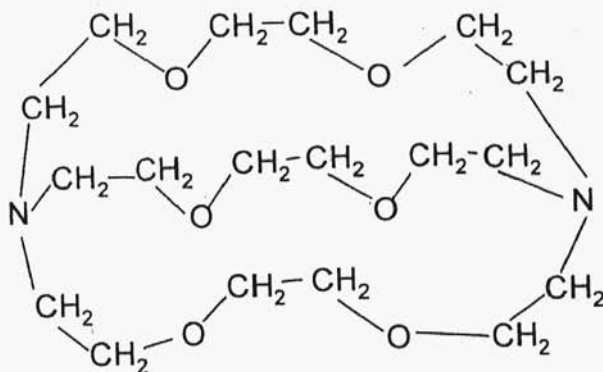
Jest to historycznie pierwsza metoda otrzymywania faz metalicznych litowców. Wydzielenie natomiast metali w wyniku elektrolizy

roztworów wodnych nie jest możliwe ze względu na ich zbyt niskie wartości potencjałów normalnych (tabl. 17), skutkiem czego w wyniku elektrolizy roztworów wodnych soli litowców na katodzie wydziela się wodór, a w roztworze powstaje wodorotlenek



Właściwości kwasowe (anionoakceptorowe) kationów litowców są nikłe i na ogół niezwykle rzadko uzewnętrzniają się w reakcjach chemicznych (tworzenie się związków typu soli z udziałem najbardziej kwasowych kationów tej grupy – Li^+ i Na^+ jako pierwiastków występujących w podsięci anionowej, np. w $KLiO$ i $KNaO$ powstałych z tlenków K_2O oraz Li_2O i Na_2O). Wartości siły elektroujemności kationów litowców wśród innych kationów są najmniejsze, rosnące od Cs^+ do Li^+ , dlatego też związki zawierające kationy litowców i proste aniony, takie jak F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , OH^- , stanowią najsilniejsze zasady w poszczególnych systemach połączeń (donory prostych anionów).

Mimo iż litowce w fazach skondensowanych nie wykazują zdolności do lokalizacji elektronów w swoich stanach walencyjnych, w specjalnych warunkach możliwe jest otrzymanie anionów Na^- lub K^- posiadających dwa elektrony związane przez rdzenie sodu i potasu w ich w stanach walencyjnych *s*. Solwatowane drobiny M^- litowców występują w roztworach ich faz metalicznych w amoniaku oraz w związkach jakie powstają w obecności tzw. *kryptandów*, policyklicznych związków zawierających ugrupowania eterowe



Rys. 89. Budowa kryptandu $N_2\{(C_2H_4O)_2CH_2CH_2\}_3$

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.