

Rys. 100. Budowa podsieci kationowej Br_5^+ w Br_5AsF_6

3.3.3. Pierwiastki VI grupy, tlenowce

3.3.3.1. Ogólna charakterystyka tlenowców

Do tlenowców zaliczamy pierwiastki o sześcioudodatnich rdzeniach – tlen, siarkę, selen, tellur i polon nie mający trwałych izotopów. Polon występuje w minerałach uranu i toru jako produkt ich promieniotwórczego rozpadu. Najłatwiej dostępny izotop polonu ^{210}Po ($\tau_{1/2} = 138,4$ dni, ulegający rozpadowi α) otrzymuje się w ilościach gramowych w reaktorach jądrowych, jako wynik reakcji jąder bizmutu ^{209}Bi z neutronami. Tworzący się przy tym izotop ^{210}Bi ($\tau_{1/2} = 5,01$ dnia) ulega przemianie β^- w ^{210}Po . Charakterystykę pierwiastków podano w tabl. 32.

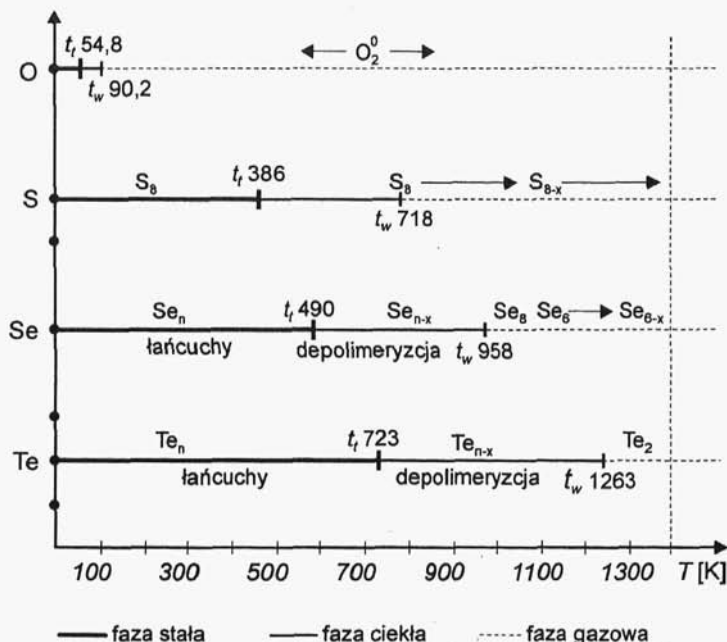
3.3.3.2. Jednopierwiastkowe związki tlenowców

Polimorfizm krystalicznych związków jednopierwiastkowych neonowców i dwufluorowców wynikał z różnego uporządkowania identycznych drobin X lub X_2 , które również występowały w fazach ciekłych oraz w nieekstremalnie wysokich temperaturach w fazach gazowych tych związków. Polimorfizm związków tlenowców jest znacznie bardziej skomplikowany, a szczególnie w tym względzie wyróżnia się siarka. Różne struktury drobin w fazach stałych, występowanie równowag międzydrobinowych w fazach ciekłych i gazowych (w zależności od temperatury i ciśnienia) w połączeniu

Tablica 32

Charakterystyka rdzeni tlenowców

Pierwiastek	Tlen O	Siarka S	Selen Se	Tellur Te	Polon Po
Liczba atomowa	8	16	34	52	84
Skład izotopowy [%] (Izotopy nietrwałe) (^{209}Po , $t_{1/2} = 102$ lata, α , EC)	16 – 99,759 17 – 0,037 18 – 0,204	32 – 95,06 33 – 0,74 36 – 0,016	74 – 0,87 76 – 9,02 77 – 7,58 78 – 23,52 80 – 49,82 82 – 9,19	120 – 0,089 122 – 2,46 123 – 0,86 124 – 4,61 125 – 6,99 126 – 28,71 128 – 31,79 130 – 34,48	*209
Masa atomowa [j.m.a.]	$15,9994 \pm 3$	$32,066 \pm 6$	$78,96 \pm 3$	$127,60 \pm 3$	208,9824
Struktura rdzenia	K^2	$K^2 L^8$	$K^2 L^8 M^{18}$	$K^2 L^8 M^{18} N^{18}$	$K^2 L^8 M^{18} N^2 O^{18}$
Energia jonizacji rdzeni [eV]	739	280	165	137	
1e	138,1	98	81,7	70,7	
2e	113,9	72,5	68	58,8	
3e	77,4	47,3	42,9	37,4	
4e	54,9	34,8	30,8	27,9	27,3
5e	35,1	23,3	21,1	18,6	19,4
6e	13,61	10,36	9,75	9,01	8,41
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]	455000	340	0,05	0,001	
Promienie jonów X^{2-} [pm]	140	174	198	211	
Promienie atomowe [pm]	66	104	160	170	153



Rys. 101. Budowa drobiny faz tlenowców w funkcji temperatury

z polimorfizmem stałych związków o tym samym składzie drobinowym sprawiają, iż brak jest jednolitego i spójnego obrazu związków jednopierwiastkowych siarki. Dopiero w tej sytuacji nabiera znaczenia pojęcie *związki jednopierwiastkowe*, gdyż ich różnorodność w odniesieniu do jednego pierwiastka, metody syntez, budowa, są analogiczne jak klasycznych wielopierwiastkowych związków chemicznych. Na rysunku 101 zestawiono trwale, elektroobojętne drobin, z jakich są zbudowane związki jednopierwiastkowe tlenowców tworzące fazy stałe, ciekłe i gazowe.

Właściwości fizykochemiczne najstabilniejszych odmian jednopierwiastkowych związków tlenowców zestawiono w tabl. 33.

Ze względu na budowę drobinową tlen tworzy dwa związki jednopierwiastkowe – dwutlen zbudowany z drobin O₂ i trójtlen (ozon) – z drobin O₃. Powyżej temperatury wrzenia dwutlen tworzy fazę gazową cząsteczek O₂ o właściwościach paramagnetycznych wynikających z rozkładu elektronów na orbitalach molekularnych:

Tablica 33

Charakterystyka fizykochemiczna najstabilniejszych jednopierwiastkowych faz tlenowców

Właściwości		Pierwiastek	O	S	Se	Te	Po
Gęstość	faza stała i ciekła [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		2,96 _{stały w 50 K} 1,14 _{ciężki w 91 K} 1,43 _{gaz w 293 K}	2,085 _{faza stała α S₈} 1,96 _{faza stała β S₈} 1,82 _{faza stała w 393 K}	4,807 _{faza stała, szary} 3,99 _{faza stała, 492 K}	6,27 _{faza stała} 5,8 _{faza stała, 723 K}	9,31 _{stały w 20 K} 9,52 _{stały w 20 K}
	faza gazowa [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]						
Temperatura topnienia [K]			54,8	386 (α S ₈) 392,2 (β S ₈) 380,0 (γ S ₈)	490,1	723,0	527
Temperatura wrzenia [K]			90,19	717,8	958	1263,0	1235
Parametry krytyczne	T [K]		154,6	1313	1765		
	p [MPa]			11,6			
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			0,27	0,269	2,04	2,35	20
Ciepło właściwe [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			29,35 _{gaz}	22,64 _{α}	25,36 _{szary}	25,73	26,1
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			205,14 _{gaz}	31,8 _{α}	42,44 _{szary}	49,71	62,76
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]			+1135,5 $\cdot 10^{-9}$	-6,1 $\cdot 10^{-9}$	-4,0 $\cdot 10^{-9}$	-3,9 $\cdot 10^{-9}$	
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]				5 $\cdot 10^{-22}$	1 $\cdot 10^{-4}$	2,3 $\cdot 10^{-4}$	
Praca wyjścia [eV]					4,72	4,73	4,8
Szerokość strefy zabronionej [V]				2,6	1,8	0,32-0,33	

$$\sigma_b^2 \sigma_a^2 \sigma_b^{*2} \pi_b^2 \pi_b^2 \pi_b^1 \pi_a^1 \pi_a^*$$

Odległości międzycząsteczkowe O-O w drobinach O₂ wynoszą 120,74 pm. Dysocjacja cząsteczek O₂ na atomy tlenu wymaga temperatur powyżej 2000 K. Słabo polaryzowalne drobiny dwutlenu tworzą fazę stałą w temperaturach poniżej 54,36 K. Pod normalnym ciśnieniem dwutlen krystalizuje w trzech odmianach – niskotemperaturowej, jednoskośnej α-O₂ (III-O₂), trwałej w temp. poniżej 23,85 K, rombowej β-O₂ (II-O₂) trwałej w zakresie temp. 23,85 – 43,77 K, oraz regularnej odmianie wysokotemperaturowej γ-O₂ (I-O₂), trwałej od 43,77 K do temperatury topnienia dwutlenu 54,36 K. Odmiana ta jest izostrukuralna z wysokotemperaturową odmianą dwufтору β-F₂. Charakterystyka krystalograficzna odmian krystalicznych dwutlenu podana jest w tabl. 34.

W tablicy umieszczono również charakterystyki krystalograficzne odmian ciśnieniowych dwutlenu – trygonalnej, otrzymanej w temp. 299 K pod ciśnieniem 5,5 GPa, oraz rombowej, otrzymanej pod ciśnieniem 9,6 GPa w temp. 297 K. Odmiany α i β dwutlenu są zbudowane z warstw drobin O₂ ustawionych do siebie równolegle. Cztery najbliższe odległości międzydrobinowe w warstwie odmiany α wynoszą 320 pm, a dwie dalsze 343 pm, najkrótsze zaś 318 pm. Obie odmiany wysokociśnieniowe mają również struktury warstwowe.

Cząsteczki trójtłenu O₃ (ozonu), znacznie mniej stabilne od cząsteczek dwutlenu, mają budowę kątową, z kątem O-O-O 116,8° i odległościami O-O 127,8 pm. Tworzą one układ makroskopowy o temperaturze topnienia 80,65 K i temp. wrzenia 161,81 K.

Pozostałe pierwiastki w zwykłych temperaturach i pod normalnym ciśnieniem tworzą stałe związki jednopierwiastkowe zbudowane z drobin pierścieniowych obejmujących od 6 do 20 rdzeni lub z nieskończonych łańcuchów. Drobiny o mniejszej liczbie rdzeni tworzą te pierwiastki w fazach gazowych w podwyższonych temperaturach. Fazy gazowe, w których pojawiają się atomy tych pierwiastków wymagają temperatur powyżej 1500 K przy obniżonym ciśnieniu, a dominującymi składnikami atomy stają się dopiero powyżej 2500 K. Siarka, selen, tellur i polon tworzą paramagnetyczne, izoelektronowe z cząsteczkami O₂ drobiny dwurdzeniowe – S₂ (z odległościami S-S 189 pm), Se₂ (Se-Se 219 pm), Te₂ (Te-Te 261 pm) i Po₂, stabilne w różnych warunkach temperatur i ciśnień.

Tabela 34

Charakterystyka krystalograficzna krystalicznych jednopierwiastkowych faz tlenowców

Faza krystaliczna	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Parametry komórek elementarnych				Stechiometria komórek elementarnych Z
				a [pm]	b [pm]	c [pm]	kąty - α, β, γ [°]	
α -O ₂ , O ₂ -III	< 23 K, $p_{\text{atm.}}$	rombowy	C2/m	540,3	342,9	508,6	$\beta = 132,53$	2 × 2
β -O ₂ , O ₂ -II	> 24 K, $p_{\text{atm.}}$	romboedryczny	R-3m	330,7		1125,6		3 × 2
γ -O ₂ , O ₂ -I	50 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	Pm3n	683				8 × 2
O ₂ -IV	298 K, 5,5 GPa	trygonalny	R-3mH	284,7		1022,5		3 × 2
O ₂ -V	297 K, 9,6 GPa	rombowy	Fmm	421,5	295,7	669		4 × 2
α -S ₈ , S-II	295 K, $p_{\text{atm.}}$	rombowy	Fddd	1046,46	1286,6	2448,6		16 × 8
β -S ₈ , S-II	376 K, $p_{\text{atm.}}$	jednoskośny	P2 ₁ /c	1102	1096	1090	$\beta = 96,7$	6 × 8
S ₆		trygonalny	R-3H	1076,6		422,5	$\gamma = 120$	3 × 6
γ -S ₇		jednoskośny	P121/c1	968	764,1	940,9	$\beta = 102,1$	4 × 7
δ -S ₇		jednoskośny	P121/m1	1510,5	599,8	1509,6	$\beta = 92,2$	8 × 7
S ₁₀	163 K	jednoskośny	C12/c1	1253,3	1027,5	1277,6	$\beta = 38,0$	4 × 10
S ₁₁		rombowy	Pca21	1493,0	832,1	1809,0		8 × 11
S ₁₂		rombowy	Pnm	472,5	910,4	1453,2		2 × 12
S ₁₃		jednoskośny	P121/c1	1295,0	1236,0	1761,0	$\beta = 110,4$	8 × 13
α -S ₁₈		rombowy	P212121	2115,2	1144,1	758,1		4 × 18

Tablica 34 (cd.)

Charakterystyka krystalograficzna krystalicznych jednopierwiaszkowych faz tlenowców

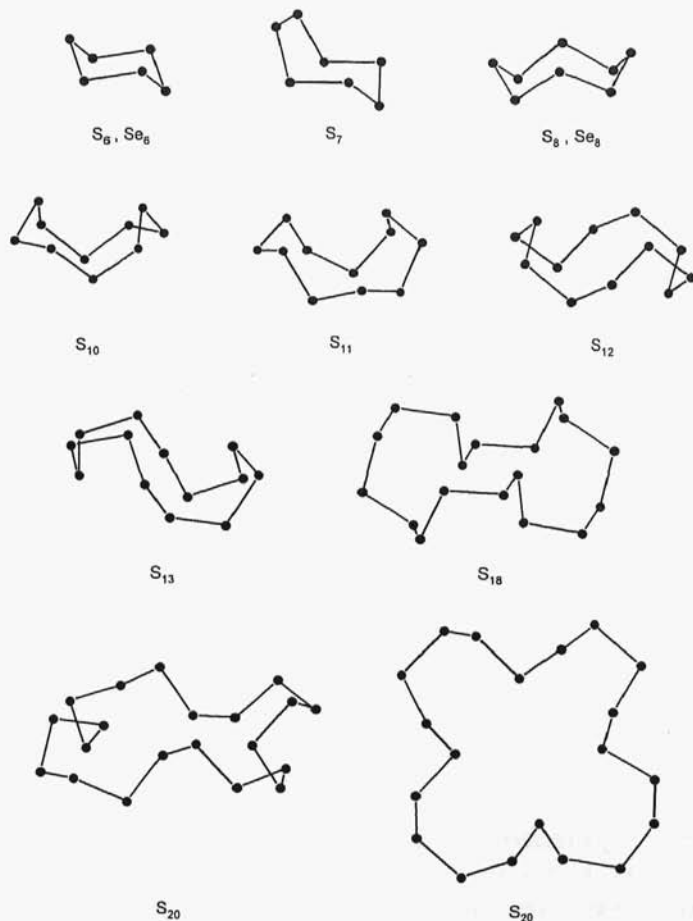
Faza krystaliczna	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Parametry komórek elementarnych				Stechiometria komórek elementarnych Z
				a [pm]	b [pm]	c [pm]	kąty – α , β , γ [°]	
β -S ₁₆		jednoskośny	<i>P121/n1</i>	1075,0	725,0	1225,0	$\beta = 92,3$	2 × 18
S ₂₀		rombowy	<i>Pbcn</i>	1858,0	1318,1	860,0		4 × 20
S ₁₆ i S ₂₀		jednoskośny	<i>P121</i>	1760,0	925,0	1380,0	$\beta = 113,0$	120
α -Se ₈		jednoskośny	<i>P121_n1</i>	905,4	906,3	1160,1	$\beta = 90,8$	2 × 8
β -Se ₈		jednoskośny	<i>P121_n1</i>	1285	807,0	931,0	$\beta = 93,1$	4 × 8
γ -Se ₈		jednoskośny	<i>P121_c1</i>	1501,8	1471,3	878,9	$\beta = 93,6$	8 × 8
Se-I	298 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	<i>P3₁21</i>	436,56		495,9	$\gamma = 120$	3
Te-I	298 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	<i>P3₁21</i>	445,66		592,68	$\gamma = 120$	3
Te-III	298 K, 11,5 GPa	romboedryczny	<i>R-3m</i>	300,2			$\alpha = 103,3$	1
α -Po	293 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny		335,9				
β -Po	348 K, $p_{\text{norm.}}$	romboedryczny	<i>R-3m</i>	336,6			$\alpha = 98^{\circ}5'$	

Największe stężenie drobin S_2 występuje w jasnofioletowych parach siarki w temp. 773 K pod ciśnieniem 0,1–1,0 hPa, cząsteczki Se_2 występują w parach selenu w temp. powyżej 1170 K, Te_2 w żółtych parach telluru do 2270 K. W parach siarki stwierdzono również obecność większych cząsteczek, m.in. drobin tlenoazotu S_3 (izoelektronowych z O_3) oraz S_4 i S_5 . Pary siarki, w których dominują drobin S_2 , można zamrozić przez gwałtowne ochłodzenie do temp. ciekłego azotu. Otrzymuje się przy tym purpurową stałą odmianę siarki zbudowaną z drobin S_2 , niestabilną w wyższych temperaturach. W ten sam sposób z par siarki o innych składach drobinowych można otrzymać inne barwne, stałe odmiany siarki. W parach siarki i selenu, w pobliżu ich temperatur wrzenia, występują również pierścieniowe drobin S_6 , Se_6 i S_8 , Se_8 , które są elementami strukturalnymi stabilnych w zwykłych warunkach, krystalicznych odmian związków tych pierwiastków. Drobin Se_8 , w fazie gazowej, są stabilne do temp. ~ 823 K, powyżej zaś tej temperatury ulegają przekształceniu w Se_6 .

Stale krystaliczne związki jednopierwiastkowe siarki, selenu, telluru i polonu różnią się przede wszystkim budową drobinową, ale i sposobem ułożenia drobin w sieci krystalicznej. Charakterystyka krystalograficzna tych związków jest podana w tabl. 34.

Siarka, mająca najwięcej odmian krystalicznych, tworzy fazy zbudowane z drobin pierścieniowych – S_6 , S_8 (3 odmiany – α , β , γ), S_7 (4 odmiany), S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{18} (2 odmiany) i S_{20} . Selen ma poznane jedynie trzy fazy (α , β i γ) zbudowane z pierścieni Se_8 , a tellur i polon nie tworzy faz zbudowanych z drobin pierścieniowych. Budowa drobin pierścieniowych siarki i selenu przedstawiona jest na rys. 102.

Najstabilniejszą odmianą siarki jest odmiana rombową (αS_8), zbudowana z pierścieni S_8 . Odmiana ta ulega w temp. 368,55 K odwracalnej przemianie polimorficznej, bez zmiany składu drobinowego, w odmianę jednoskośną (βS_8), różniącą się innym ustawieniem drobin S_8 w sieci krystalicznej. Odmiana βS_8 może mieć postać metastabilną, trwałą przez kilka tygodni w temperaturze pokojowej, otrzymywaną przez gwałtowne ochłodzenie tej odmiany wykrystalizowanej z ciekłej siarki w temp. 373 K. Również inna jednoskośna, metastabilna odmiana (γS_8 , tzw. siarka Muthmanna) jest zbudowana z drobin S_8 , ułożonych bardziej ściśle w sieci krystalicznej, co



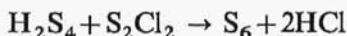
Rys. 102. Budowa drobin pierścieniowych siarki i selenu

powoduje zwiększenie jej gęstości. Odmianę γS_8 można otrzymać przez powolne chłodzenie ogrzanej do temp. 423 K stopionej siarki lub gorących, stężonych roztworów siarki w alkoholu etylowym, dwusiarczku węgla lub węglowodorach, lub w wyniku reakcji pomiędzy pirydyną i $CuSSCOEt$.

Selen tworzy również trzy metastabilne fazy zbudowane z pierścieni Se_8 , krystalizujące w układzie jednoskośnym, w tej samej grupie przestrzennej, różniące się sposobem ułożenia pierścieni. Odmiany

α i β Se_8 można otrzymać przez wolną (α) lub szybką (β) krystalizację roztworu selenu w CS_2 , a trzecią odmianę otrzymuje się w reakcji CS_2 z dipiperydynotetraselenem $\text{Se}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$. Odmiany pierścieniowe selenu są metastabilne i w trakcie ogrzewania przechodzą stopniowo w najstabilniejszą, łańcuchową odmianę selenu, tzw. *selen szary*.

Odmiany krystaliczne zbudowane z drobin pierścieniowych, innych niż ośmioczłonowe, tworzy jedynie siarka. Romboedryczna odmiana siarki (ϵS_6) zbudowana z pierścieni S_6 o konformacji krzesłkowej znana jest od 1891 roku, jako tzw. *siarka Angela*. Otrzymać ją można przez wytrącenie siarki z nasyconego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stężonym HCl lub w reakcji synproporcjonacji prowadzonej w eterze etylowym



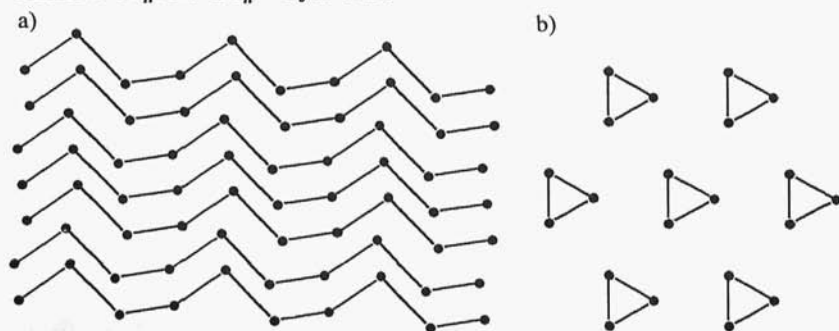
Odmiana ta, o największej gęstości ze wszystkich odmian siarki, szybko ulega przemianie w mieszaninę siarki rombowej i bezpostaciowej. Pozostałe odmiany krystaliczne siarki wymienione w tabl. 33, różniące się budową pierścieni, otrzymuje się m.in. w reakcjach pomiędzy kwasami polisarkowodorowymi (polisulfanami) – H_2S_m i dwuchloropolisulfanami – S_nCl_2



lub w reakcji pomiędzy $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ i S_{2m}Cl_2 (dla $\text{S}_7, \text{S}_9, \text{S}_{10}, \text{S}_{11}$). Wszystkie odmiany pierścieniowe siarki, o pierścieniach innych niż ośmioczłonowe, łatwo przekształcają się przy ogrzewaniu w mieszaninę siarki rombowej i bezpostaciowej.

Siarka tworzy również odmianę metastabilną, tzw. *siarkę włóknistą*, zbudowaną z drobin łańcuchowych, które dla selenu i telluru są drobinami najstabilniejszymi. Siarkę włóknistą otrzymuje się przez szybkie ochłodzenie stopionej siarki w temp. 573 K i mechaniczne jej rozciągnięcie, następnie wyekstrahowanie za pomocą CS_2 powstającej domieszki $\gamma\text{-S}_8$, a dla poprawienia stopnia krystaliczności, wygrzewanie przez 40 godzin w temp. 353 K. Siarka włóknista składa się z jednakowej liczby lewo- i prawoskrętnych spiralnych łańcuchów S_n (odległości S-S wynoszą 207 pm, kąty między wiązaniami 106° , a kąty dwuścienne 95°). Taki sposób ułożenia łańcuchów daje w przybliżeniu gęste upakowanie heksagonalne rdzeni siarki.

Izostrukturalne, stabilne, heksagonalne, „metaliczne” odmiany łańcuchowe selenu i telluru są zbudowane z równoległe ułożonych łańcuchów Se_n lub Te_n – rys. 103.

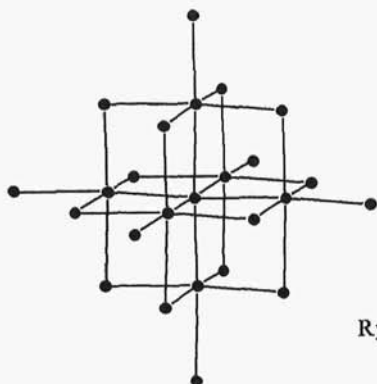


Rys. 103. Łańcuchowe odmiany selenu i telluru: a) ułożenie łańcuchów, b) przekrój prostopadły do łańcuchów

Odległości międzyrdzeniowe i kąty między wiązaniami w łańcuchach wynoszą odpowiednio dla selenu – 237 pm i 103° oraz dla telluru – 283,5 pm i $103,2^\circ$. Cztery dalsze rdzenie położone w najbliższej odległości, a należące do sąsiednich łańcuchów znajdują się dla selenu w odległościach 346 pm, a dla telluru w odległości 374 pm. Stosunek tych dalszych odległości w odmianach łańcuchowych związków selenu i telluru do krótszych odległości w łańcuchu wynosi odpowiednio dla selenu – 1,49 i telluru – 1,32, a dla polonu osiąga 1,0, co świadczy o narastaniu właściwości metalicznych tych układów, przy przejściu od siarki do polonu.

Związki jednopierwiastkowe polonu wykazują już zdecydowanie właściwości metaliczne. Znane są dwie odmiany polonu – niskotemperaturowa odmiana α -Po i wysokotemperaturowa β -Po, z temperaturą odwracalnego przejścia wynoszącą 309 K, mogą one jednak współistnieć w zakresie temperatur 291–327 K. Odmiana α -Po ma prostą, regularną sieć krystaliczną (rys. 104), a β -Po prostą sieć romboedryczną. W obu odmianach rdzenie polonu mają liczbę koordynacyjną równą 6 i jednakowe odległości wynoszące 337 pm.

Siarka, selen i tellur tworzą również odmiany niekryształowe, bezpostaciowe. Należą do nich siarka plastyczna i selen szklisty (czarny), otrzymywane przez gwałtowne ochłodzenie ciekłej siarki lub selenu, np. w zimnej wodzie. Bezpostaciowa siarka (tzw. mleko siarczane

Rys. 104. Budowa α -Po

lub kwiat siarczany), czerwony amorficzny selen i brązowy amorficzny tellur, mogą być otrzymane przez kondensację par lub w reakcjach utleniania (lub redukcji) odpowiednich związków tych pierwiastków. Amorficzny selen i tellur można otrzymać np. przez redukcję wodnych roztworów kwasu selenowego(IV) lub tellurowego(IV) za pomocą dwutlenku siarki lub innych reduktorów. Odmiany amorficzne przy ogrzewaniu przechodzą w trwałe odmiany krystaliczne.

Otrzymano szereg odmian ciśnieniowych jednopierwiastkowych związków siarki, selenu i telluru. Szczególnie złożony i nie zbadany do końca jest układ związków, jakie tworzy pod ciśnieniem siarka, zarówno w fazie stałej, jak i w ciekłej. Oprócz odmian stabilnych pod normalnym ciśnieniem otrzymano ponad 10 odmian ciśnieniowych siarki, ich budowa nie została jednak dokładnie poznana. Przewodnictwo metaliczne uzyskuje siarka dopiero pod ciśnieniem powyżej 20 MPa. Selen-I pod ciśnieniem 16 GPa ulega przemianie w odmianę Se-II o nie poznanej jeszcze strukturze. Podobnie Te-I pod ciśnieniem 4,2 GPa przechodzi w odmianę Te-II o strukturze typu białej cyny β -Sn, a pod ciśnieniem 6,3 GPa w odmianę Te-III. Specyficznym typem reakcji chemicznych, jakim ulegają związki jednopierwiastkowe tlenowców są przekształcenia, jakim ulegają one bez udziału zewnętrznych reagentów chemicznych. Reakcje te zachodzą pod wpływem temperatury, ciśnienia czy światła i polegają na zmianie budowy drobin w trakcie przejść fazowych (z fazy stałej w ciekłą czy gazową) lub też w obrębie tylko jednej fazy. Wśród reakcji jednopierwiastkowych związków tlenowców jest wiele przemian, w trakcie których dochodzi do zmiany składu drobinowego.

Zmiany jednych drobin w inne, o odmiennym składzie stechiometrycznym i innych układach wiązań, zachodzą w wyniku rozrywania i tworzenia wiązań chemicznych, czyli w wyniku przebiegu reakcji chemicznych.

Wszystkie związki jednopierwiastkowe tlenowców są zbudowane z elektroobojętnych drobin, w których na każdy rdzeń tlenowca przypada 6 elektronów walencyjnych ($e_v = 6$) przy różnych liczbach rdzeni w drobinach stabilnych w zwykłych warunkach – dwurdzeniowych (O_2), pierścieniowych (S_8), łańcuchowych (Se)_n i (Te)_n, czy też w metalicznych układach przestrzennych (Po)_n. Drobiny każdego z tych pierwiastków tworzą z kolei różne układy krystalicznych związków jednopierwiastkowych, z których w zwykłych warunkach jeden – o najkorzystniejszym upakowaniu drobin – jest najstabilniejszy. Przemiany związków mogą więc polegać również na zmianie sposobu upakowania przestrzennego drobin, zachodzącej w wyniku wzrostu energii kinetycznej drobin, np. przemiany fazowe $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha O_2$, $\beta \rightarrow \alpha S_8$.

Reakcje chemiczne, jakim ulegają w fazach gazowych drobiny tlenowców, zostały już częściowo omówione. Są to na ogół procesy prowadzące do ustalenia się równowag pomiędzy różnymi drobinami w określonych warunkach temperatury i ciśnienia, z pewnymi zakresami, w których dominują określone drobiny (rys. 101).

Jedynie trójtlen (ozon) jest termodynamicznie niestabilnym związkiem, który przy ogrzewaniu ulega, w sposób nieodwracalny, wybuchowej przemianie w dwutlen, jednak pod nieobecność katalizatorów lub promieniowania nadfioletowego, jego rozkład jest powolny, nawet w temperaturach rzędu 573 K. Ozon powstaje z reguły w wyniku kontaktu atomowego tlenu, powstającego np. z dysocjacji cząsteczek dwutlenku pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych, z cząsteczkami O_2



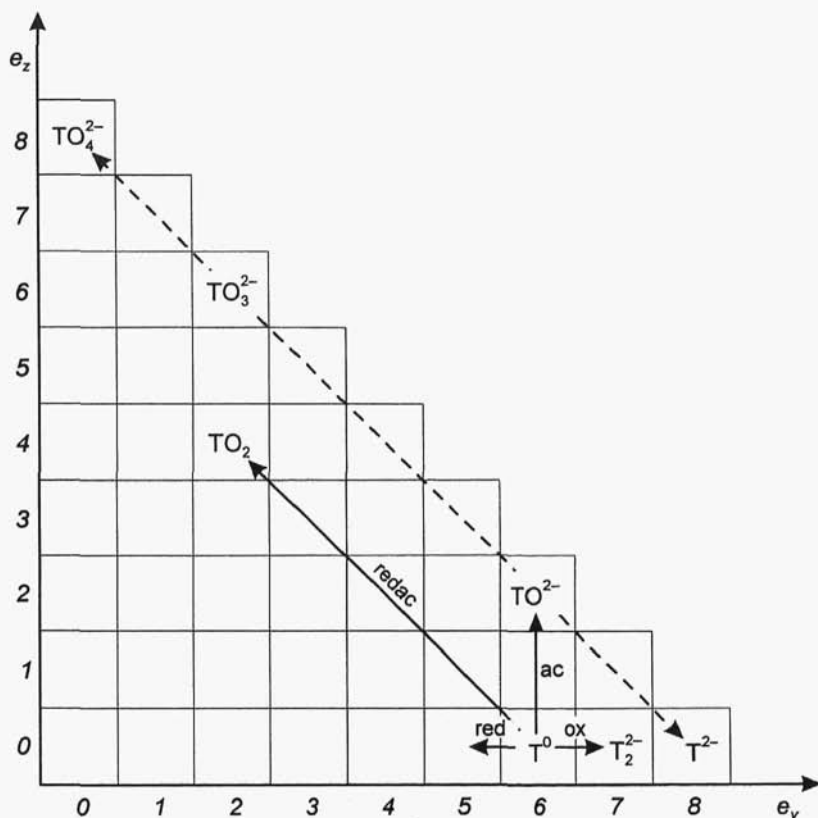
Zmiana składu drobinowego stałych związków jednopierwiastkowych najczęściej dotyczy ich metastabilnych faz i wynika z niestabilności drobin. Wszystkie odmiany pierścieniowe i łańcuchowe siarki ulegają przekształceniu w najstabilniejsze odmiany α lub βS_8 , zawierające najstabilniejsze pierścienie S_8 . Również odmiany pierścieniowe selenu przekształcają się w selen szary o budowie łańcuchowej.

Niezwykle interesujące są przekształcenia zachodzące w fazach ciekłych siarki i selenu. Siarka βS_8 topi się w temp. 392 K, a wrze w 777,75 K, ulegając w tym zakresie temperatur złożonym przemianom. Ruchliwa ciecz po stopieniu siarki ma małą lepkość, ogrzewana zaś do wyższych temperatur zwiększa ją stopniowo, w temp. 432 K następuje skokowa zmiana lepkości ponad dziesięć tysięcy razy (tzw. *przemiana λ*). Maksimum lepkości siarka osiąga w temp. 461 K, w wyższych zaś temperaturach lepkość zmniejsza się do zwykłej wartości. Siarka βS_8 po stopieniu zachowuje swój skład drobinowy S_8 . W miarę podwyższania temperatury następuje polimeryzacja pierścieni S_8 z utworzeniem większych jednostek. W temp. 432 K przez otwarcie pierścieni i utworzenie rodników następuje polimeryzacja do drobin łańcuchowych składających się z wielu milionów rdzeni siarki, co powoduje gwałtowny wzrost lepkości. W wyższych temperaturach następuje z powrotem depolimeryzacja i w temperaturze wrzenia faza ciekła jest zbudowana znów z pierścieni S_8 , które w tej postaci przechodzą do fazy gazowej.

Selen szary topi się w temp. 493,65 K. Lepkość cieczy maleje stopniowo ze wzrostem temperatury, co świadczy o stopniowej depolimeryzacji łańcuchowych drobin w ciekłym selenie aż do temperatury wrzenia (958 K), w której w równowadze z cieczą są pierścieniowe drobiny Se_6 fazy gazowej. Również tellur w fazie ciekłej ulega depolimeryzacji, a w temperaturze wrzenia jest w równowadze z cząsteczkami Te_2 fazy gazowej.

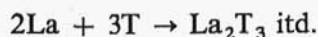
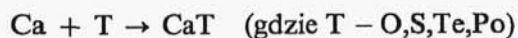
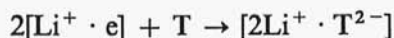
Właściwości chemiczne drobin związków jednopierwiastkowych tlenowców przedstawiono schematycznie na rys. 105.

Reaktywność elektroobojętnych homopierwiastkowych drobin pierwiastków *sp* VI grupy jest różnicowana przez malejącą elektroujemność rdzeniową tych pierwiastków ($O > S > Se > Te$). Cechy utleniające (ox), tj. zdolność do wiązania elektronów, wykazują wszystkie związki jednopierwiastkowe tlenowców. Tworzą w tym procesie drobiny o ładunku ujemnym. W zależności od stechiometrii użytych reduktorów, którymi mogą być fazy metaliczne różnych pierwiastków, oraz od warunków reakcji, można otrzymać różne produkty redukcji związków jednopierwiastkowych tlenowców. W reakcjach faz metalicznych pierwiastków o małej elektroujemności (litowców, wapniowców) tworzą się związki (tlenki, siarczki, telurki i polonki), w których tlenowce występują w postaci anionów



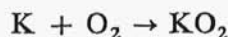
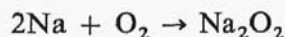
Rys. 105. Reaktywność elektrobojnych drobin tlenowców

O^{2-} , S^{2-} , Te^{2-} i Po^{2-} , powiązanych wiązaniem jonowym z kationami metali

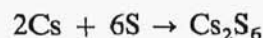
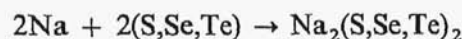


W reakcjach z fazami metalicznymi pierwiastków o najmniejszej elektroujemności (Na, K, Rb, Cs, Ba), dwutlen może wiązać tylko je-

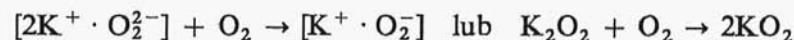
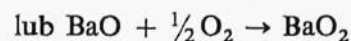
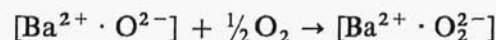
den lub dwa elektrony, tworząc stabilizowane dużymi kationami tych pierwiastków dwurdzeniowe aniony – ponadtlenkowe (O_2^-) i nadtlenkowe (O_2^{2-})



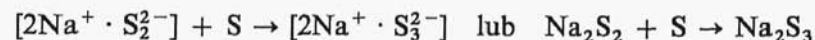
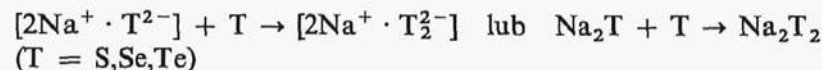
Również jednopierwiastkowe związki siarki, selenu i telluru w reakcjach z fazami metalicznymi (szczególnie I grupy), tworzą, przy niedoborze faz metalicznych, wielordzeniowe aniony



Szczególnym przypadkiem działania utleniającego związków jednopierwiastkowych tlenowców są reakcje synproporcjonacji red-ox z anionami X^{2-} , prowadzące również do otrzymania wielordzeniowych anionów jednopierwiastkowych, np. zachodzące w podwyższonych temperaturach reakcje tlenku sodu (potasu, rubidu, cezu i baru) lub nadtlenku potasu (rubidu i cezu)



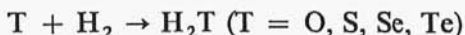
Reakcje takie zachodzą również z udziałem odpowiednich związków siarki, selenu i telluru



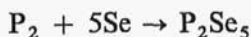
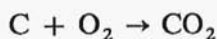
Reakcje z siarką przebiegają również w roztworach wodnych z utworzeniem, w zależności od stechiometrii, anionów wielosiarczkowych S_n^{2-} , które przy wartościach $n > 6$ tworzą najczęściej w roztworach wodnych układy równowagowe.

Sprężone właściwości utleniające i zasadowe (oxbas) wykazują związki jednopierwiastkowe tlenowców w stosunku do dwuwodoru.

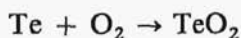
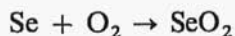
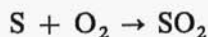
W bezpośrednich reakcjach z dwuwodorem wiążą jednocześnie elektrony (ox) i utworzone kationy wodorowe (bas) w sprzężonym akcie oxbas:



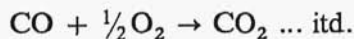
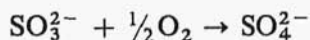
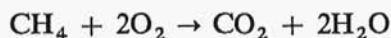
Związki jednopierwiastkowe tlenowców wykazują również właściwości oxbas w reakcjach z drobinami innych związków jednopierwiastkowych, pierwiastków bardziej elektroujemnych, lecz o mniejszej elektroujemności od poszczególnych tlenowców, tworząc kowalencyjne tlenki, siarczki, selenki i tellurki



Najsilniejsze właściwości oxbas wykazuje dwutlen w podwyższonych temperaturach. Reaguje z większością związków jednopierwiastkowych bloku *sp* (nie reaguje bezpośrednio jedynie z Cl_2 , Br_2 , I_2 , N_2 i atomowymi neonowcami), w tym również z pozostałymi tlenowcami, np.:

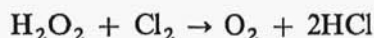


Powszechne są również reakcje dwutlenu jako reagenta oxbas z drobinami związków wykazującymi właściwości redac

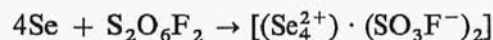


Bardziej reaktywne są drobin y dwutlenu w stanach wzbudzonych, z dwoma elektronami o przeciwnych spinach znajdującymi się na jednym z orbitali molekularnych π_a (stan $1\Delta_g$ o energii większej od stanu podstawowego $^3\Sigma_g^+$ o $94,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) lub z dwoma elektronami o przeciwnych spinach obsadzających oba orbitale π_a (stan $^1\Sigma_g^+$ o energii wyższej od stanu podstawowego

o $157,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Wzbudzenie drobin dwutlenu powoduje również nieznaczne zwiększenie odległości międzyrdzeniowych z $120,74 \text{ pm}$ w stanie podstawowym $^3\Sigma_g^+$ do $121,55 \text{ pm}$ w stanie $1\Delta_g$ i $122,77 \text{ pm}$ w stanie $^1\Sigma_g^+$. Drobiny w takich stanach mogą być wytworzone metodami fotochemicznymi lub chemicznymi, np. w reakcjach, którym towarzyszy zjawisko chemiluminescencji:



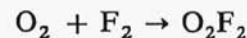
Właściwości redukujące (red) związków jednopierwiastkowych tlenowców są bardzo słabe, ze względu na ich wysoką elektroujemność. Podobnie jak dwufluorowce, elektroobojetne drobiny związków jednopierwiastkowych tlenowców oddają elektrony jedynie pod wpływem silnych utleniaczy i w silnie kwasowym środowisku. Utlenianie prowadzi do, opisanych w jednym z następnych rozdziałów, drobin kationowych. Na przykład reakcja utleniania selenu w HSO_3F



czy utlenianie drobin dwutlenu przez PtF_6 prowadzące do utworzenia soli z kationem oksygenylowym:



Właściwości sprzężone redukujące i kwasowe (redac) wykazują wszystkie związki jednopierwiastkowe tlenowców w reakcjach ze sprzężonymi utleniaczami, do których będą należały m.in. dwufluorowce. Dwutlen reaguje jako reduktor sprzężony jedynie z dwufluorem, tworząc kowalencyjne fluorki tlenu O_2F_2 i OF_2 , np.:



pozostałe tlenowce najłatwiej reagują z F_2 i coraz trudniej z Cl_2 , Br_2 i I_2 , tworząc kowalencyjne fluorki, chlorki, bromki i jodki, na różnych stopniach utlenienia tlenowców w zależności od warunków prowadzenia reakcji. Związki jednopierwiastkowe siarki, selenu i telluru wykazują właściwości redac w bezpośrednich reakcjach z dwutlenem, tworząc głównie dwutlenki XO_2 (SO_2 , SeO_2 i TeO_2). Stosując łagodnie działające utleniacze sprzężone, np. kwas trójfluoronadtlenooctowy – $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$, można w niskich temperaturach utlenić pierścieniowe odmiany związków siarki, rozpuszczone

w CS_2 lub CH_2Cl_2 , bez zniszczenia pierścieni, otrzymując cały szereg odpowiednich tlenków – α i β S_6O , roztwór S_6O_2 , S_7O , S_7O_2 , S_8O , S_9O , S_{10}O .

3.3.3.3. Jednopierwiastkowe aniony tlenowców

Wszystkie tlenowce tworzą jednopierwiastkowe aniony należące do szeregu o ogólnym wzorze T_n^{2-} , mieszczące się w przedziale e_v zawartym pomiędzy 6 i 8.

Wyjściowe dla tego szeregu są ośmioelektronowe aniony T^{2-} , a kolejne aniony zawierają coraz większą liczbę sześcieelektronowych elementów T^0 . Jedynie tlen tworzy aniony nie należące do tego szeregu – nadadtlenkowy O_2^- i ozonkowy O_3^- . Aniony te, mając nieparzystą liczbę elektronów, należą do nielicznych, stabilnych w układach makroskopowych, anionów-rodników. Stabilizowane są one w układach z kationami o małych ładunkach i dużych promieniach. Odległości O-O w anionach nadadtlenkowych wynoszą dla NaO_2 132 pm, KO_2 128 pm i CsO_2 119 pm. Brak jest wiarygodnych danych odnośnie do dokładnej struktury anionu ozonkowego.

W budowie anionów z szeregu T_n^{2-} , tellur w porównaniu z siarką i selenem wykazuje odmienności, szczególnie dla $n > 3$.

Aniony jakie tworzą tlenowce zestawiono w tabl. 35.

Tablica 35
Zestawienie anionów tlenowców

Anion	e_v	O	S	Se	Te	Po
T^{2-}	8	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}	Po^{2-}
T_2^{2-}	7	O_2^{2-}	S_2^{2-}	Se_2^{2-}	Te_2^{2-}	
T_2^-	6,5	O_2^-				
T_3^{2-}	6,66..		S_3^{2-}	Se_3^{2-}	Te_3^{2-}	
T_3^-	6,33..	O_3^-				
T_4^{2-}	6,5		S_4^{2-}			
T_5^{2-}	6,4		S_5^{2-}	Se_5^{2-}	Te_5^{2-}	
T_6^{2-}	6,33		S_6^{2-}			
....	
T_{3n}^{n-}	6,33				$(\text{Te}_3^-)_n$	
T_{4n}^{n-}	6,25				$(\text{Te}_4^-)_n$	
T_{6n}^{n-}	6,166..				$(\text{Te}_6^-)_n$	