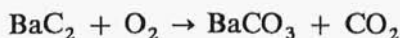
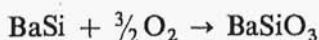
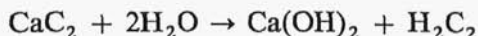
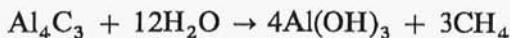


rych przekształcają się w odpowiednie sole tlenowe czy fluorowe (często procesy te są komplikowane przez reakcje następce), np.:



Praktycznie wszystkie aniony węglowców wykazują cechy zasadowe w stosunku do reagentów kwasowych, będących donorami kationów wodorowych, lecz tylko aniony węgla wiążą kationy  $\text{H}^+$  i przekształcają aniony w odpowiednie węglowodory, bez zmiany stopnia utlenienia węgla, np.:



Pozostałe węglowce, o mniejszej elektroujemności od wodoru, po związaniu kationu wodorowego, zmieniają kierunek polaryzacji wiązania, pary elektronowe anionu zostają związane z kationem wodorowym, nabierając cech ligandu  $\text{H}^-$ , kationy wodorowe stają się utleniaczami, np.:

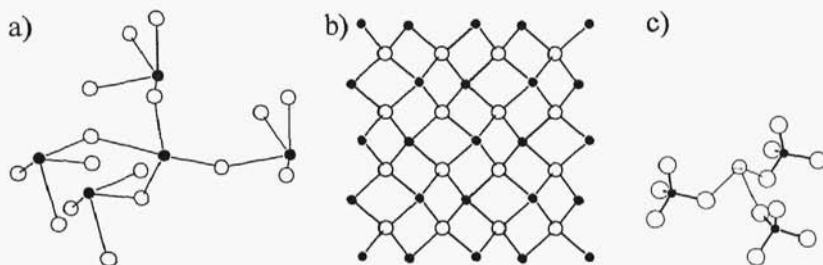


Aniony  $\text{Si}^{4-}$  w tej reakcji są reagentami zasadowymi i redukującymi, a kationy amonowe kwasowymi i utleniającymi. Aniony o  $e_v < 8$  winny również wykazywać cechy kwasowe połączone z dysproporcjonacją red-ox, jak analogiczne drobiny bardziej elektroujemnych pierwiastków. Brak jest jednak danych doświadczalnych dla zobrazowania tego typu przekształceń.

#### 3.3.5.4. Jednopierwiastkowe kationy węglowców

Węglowce tworzą wyjątkowo mało kationów. Jedynie najmniej elektroujemne pierwiastki cyna i ołów tworzą proste kationy  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , które występują w postaci akwojonów w roztworach wodnych oraz w jonowych związkach krystalicznych. W związkach z kationami  $\text{Sn}^{2+}$  występuje jednak znaczny udział wiązania kowalencyjnego, a para elektronowa kationu pełni rolę strukturalną. Fluorek cyny(II) i tlenek cyny(II), w których należałoby oczekiwać największego udziału wiązań jonowych, mają budowę charakterystyczną dla związków

kowalencyjnych. Fluorek cyny(II) jest układem skondensowanych przestrzennie jednostek  $\text{SnF}_4^{2-}$  (rys. 136a). Tlenek cyny(II) jest również związkiem kowalencyjnym o budowie warstwowej, warstwa jest zbudowana ze skondensowanych  $\psi$ -piramid o podstawie kwadratowej, mających w pozycji aksjalnej wolną parę elektronową, zwróconą na przemian w sąsiednich jednostkach w górę i w dół warstwy (rys. 136b). Również w soli  $\text{SnSO}_4$  rdzeń cyny wypełnia swoje stany walencyjne  $sp$ , wiążąc trzy ligandy tlenkowe anionów  $\text{SO}_4^{2-}$ , a czwarty wypełnia wolna para elektronowa (rys. 136c).



Rys. 136. Budowa związków z  $\text{Sn(II)}$ : a) powiązanie elementów  $\text{SnF}_4^{2-}$  w  $\text{SnF}_2$ , b) warstwowa struktura  $\text{SnO}$ , c) otoczenie kationów  $\text{Sn}^{2+}$  w  $\text{SnSO}_4$

Kation  $\text{Pb}^{2+}$  w solach z anionami fluorowców tworzy w fazie stałej struktury typowe dla połączeń jonowych. W  $\text{PbF}_2$  kation  $\text{Pb}^{2+}$  ma koordynację sześcienną (struktura  $\text{CaF}_2$ ) z odległościami  $\text{Pb-F}$  wynoszącymi 257 pm. W innej odmianie ma jeszcze większą liczbę koordynacyjną wynoszącą 9. W  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{PbBr}_2$  o strukturach przestrzennych i  $\text{PbI}_2$  o strukturze warstwowej, kationy  $\text{Pb}^{2+}$  mają otoczenie ośmiościenne z odległościami  $\text{Pb-X}$  wynoszącymi odpowiednio dla tych soli 286–308 pm, 295–329 i 322 pm. Tlenek ołowiu  $\text{PbO}$ , siarczek  $\text{PbS}$  i selenek  $\text{PbSe}$  mają warstwowe struktury kowalencyjne typu  $\text{SnO}$ , chociaż znane są również odmiany  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  i  $\text{PbTe}$  o jonowych strukturach typu  $\text{NaCl}$  z liczbą koordynacyjną 6.

Kationy  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  w reakcjach chemicznych mogą być utleniaczami (ox), redukując się do faz metalicznych. Mogą one, ze względu na wysokie wartości potencjałów normalnych, być wydzielone elektrolitycznie z roztworów wodnych lub zredukowane, np. za pomocą metalicznego cynku (redukowane wodorem *in statu nascen-*

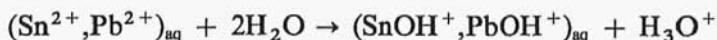
*di*). W fazie stałej można je zredukować do faz metalicznych, np. działaniem C lub CO na tlenki,



Kationy  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  wykazują również, szczególnie  $\text{Sn}^{2+}$ , cechy reduktorów sprzężonych. Utleniają się do maksymalnego stopnia utlenienia, wiążąc jednocześnie proste ligandy, np.:



Mają one również dość silne właściwości kwasowe, zwłaszcza  $\text{Sn}^{2+}$ . W roztworach wodnych ulegają hydrolizie



Wartości wykładników stałych hydrolizy wynoszą dla  $\text{Sn}^{2+}$  2,1, a dla  $\text{Pb}^{2+}$  6,15.

### 3.3.6. Pierwiastki III grupy, borowce

#### 3.3.6.1. Ogólna charakterystyka borowców

Do trzeciej grupy pierwiastków bloku *sp*, o trójdodatnich ładunkach rdzeni, należą: bor, glin, gal, ind i tal. Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 44.

#### 3.3.6.2. Jednopierwiastkowe związki i drobiny boru

Bor tworzy fazy jednopierwiastkowe o unikalnej budowie. Zbyt mała ilość elektronów przypadająca na jeden rdzeń boru nie pozwala na wypełnienie jego stanów walencyjnych *sp* wiązaniami dwuelektronowymi. Jednocześnie duża elektroujemność boru nie pozwala na pełną ich delokalizację i utworzenie fazy metalicznej jak u pozostałych pierwiastków tej grupy. Stąd struktury związków jednopierwiastkowych jakie tworzy bor mają charakter pośredni pomiędzy fazami metalicznymi i kowalencyjnymi. Rdzenie boru tworzą wiązania z deficytem elektronów – albo dwuelektronowe trójęcentryczne, albo wieloelektronowe zdelokalizowane w obszarze większej liczby rdzeni boru, tworząc klastery, które następnie są wiązane za pomocą normalnych dwuelektronowych wiązań kowalencyjnych.