

większej ich liczby i utworzenie jonów, np.  $\text{MF}_6^{3-}$ , czy w reakcjach z tlenkami zasadowymi tlenoanionów o czworościenniej koordynacji  $\text{MO}_4^{5-}$ , stabilnych w fazie stałej, a które tworzą wszystkie glinowce.

Jedyny stabilny w roztworze wodnym kation  $\text{Tl}^+$  nie ulega hydrolizie (wykładnik stałej hydrolizy wynosi 13,2). Kationy  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Ga}^{3+}$  są w roztworach wodnych pozbawione właściwości utleniających.  $\text{In}^{3+}$  może być wydzielony z roztworów wodnych w postaci metalu, elektrolitycznie lub metalicznym cynkiem. Najsilniejsze właściwości utleniające ma kation  $\text{Tl}^{3+}$ , łatwo redukujący się do  $\text{Tl}^+$ , najstabilniejszej drobiny talu w roztworze wodnym. Redukcja kationów  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Ga}^{3+}$  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  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  i  $\text{Tl}^{3+}$  w stosunku do  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$ , odróżniając je od boru i glinu.

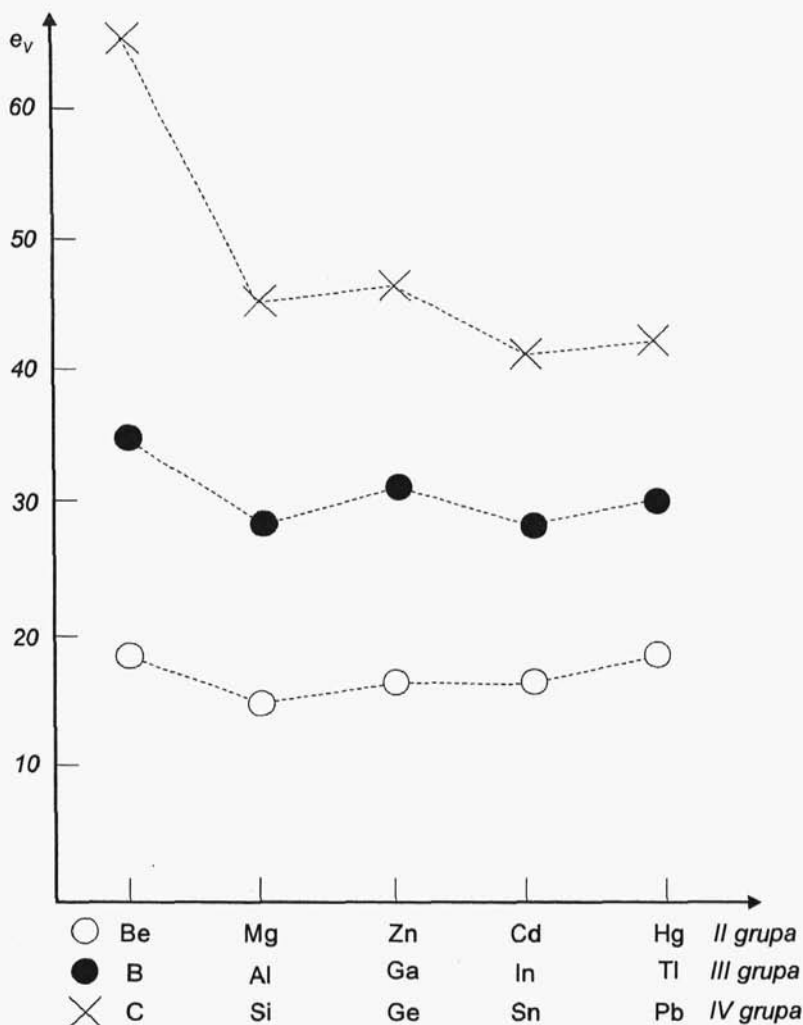
### 3.3.7. Pierwiaszki II grupy, berylłowce

#### 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



Rys. 143. Korelacja pomiędzy zmianami elektroujemności rdzeniowej w berylowcach, borowcach i węglowcach

ligandów. Oddziaływanie rdzeni tych pierwiastków na sferę walenyjną jest zróżnicowane. Dwa pierwsze pierwiastki, beryl i magnez, o mniejszym przesłonięciu jąder elektronami rdzeniowymi, wykazują elektroujemność wystarczającą do związania prostych ligandów,

Tablica 47

Charakterystyka rdzeni berylowców

Właściwości		Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Liczba atomowa		4	12	30	48	80
Skład izotopowy [%]		9 – ~100	24 – 78,60	64 – 48,89	106 – 1,215	196 – 0,146
		10 – 0,0002	25 – 10,11	66 – 27,82	108 – 0,875	198 – 10,02
			26 – 11,29	67 – 4,14	110 – 12,39	199 – 16,84
				68 – 18,54	111 – 12,75	200 – 23,13
				70 – 0,617	112 – 24,07	201 – 13,22
					113 – 12,26	202 – 29,80
					114 – 28,806	204 – 6,85
Masa atomowa [j.m.a.]		9,01218 ± 1	24,305 ± 1	65,39 ± 2	112,41 ± 1	200,59 ± 3
Struktura rdzenia		$K^2$	$K^2L^8$	$K^2L^8M^{18}$	$K^2L^8M^{18}N^{18}$	$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$
Energia jonizacji rdzeni [eV]		193	80	39,7	44,5	32,4
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie [eV]	1e	18,2	15,03	17,0	16,9	18,7
	2e	9,32	7,64	9,39	8,9	10,43
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowo [ppm]		2	27640	76	0,16	0,08
Standardowe promienie jonów [pm]		34	72	74,5	95	102
Promienie atomowe [pm]		113	162	139	156	157

takich jak  $F^-$ ,  $O^{2-}$ . Jest ona jednak zbyt mała do utrzymania zlokalizowanych elektronów (pomijając ich istnienie w atomach fazy gazowej po odparowaniu metalu), skutkiem tego obok drobin typu  $BeF_4^{2-}$ ,  $Be(OH)_4^{2-}$ , tworzą one fazy metaliczne ze zdelokalizowanymi elektronami.

Dalsze pierwiastki, cynk, kadm i rtęć, mają mocniej przesłonięte jądra atomowe, zwłaszcza przez obecność zewnętrznych osiemnastoelektronowych powłok rdzeniowych, które nadają ich rdzeniom wyraźną polaryzowalność. Ten wzrost polaryzowalności sprawia, że mimo silniejszego przesłonięcia jądra, wzrasta zdolność do wiązania elektronów, umożliwiając przyłączenie nie tylko ligandów, jak np. w  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $CdO_4^{6-}$ ,  $HgO_2^{2-}$ , ale i zlokalizowanych elektronów, jak w  $Zn_2^{2+}$ ,  $Cd_2^{2+}$  i  $Hg_2^{2+}$ .

### 3.3.7.2. Fazy metaliczne i kationy berylowców

Stale fazy metaliczne berylowców, w zwykłych warunkach ciśnienia i temperatury, z wyjątkiem rtęci, która jest cieczą, mają sieci krystaliczne heksagonalne najgęstszej upakowania. Stała rtęć ( $\alpha$ -Hg) krystalizuje zaś w układzie romboedrycznym. Dwa metale mają odmiany polimorficzne – beryl wysokotemperaturową, trwałą w temp. powyżej 1523 K o regularnej sieci wewnętrznie centrowanej, rtęć zaś odmianę niskotemperaturową ( $\beta$ -Hg), trwałą w temp. poniżej 79 K o sieci tetragonalnej wewnętrznie centrowanej. Dotychczas nie stwierdzono odmian ciśnieniowych tych pierwiastków. Charakterystyka krystalograficzna faz metalicznych berylowców jest podana w tabl. 48.

W fazach gazowych otrzymanych przez odparowanie stałych faz metalicznych występują, obok drobin dwurdzeniowych  $M_2$ , o stosunkowo małych energiach wiązania wynoszących  $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $Mg_2$ , zaś  $4-8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $Zn_2$ ,  $Cd_2$  i  $Hg_2$ , głównie atomy tych pierwiastków  $M^0$ .

Fazy metaliczne berylowców wykazują niespotykane w innych grupach układu okresowego różnice swoich właściwości fizykochemicznych wynikających z silnego zróżnicowania cech rdzeni mających wpływ na zdelokalizowane elektrony. Pierwsze dwa  $Be^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  ze słabo przesłoniętymi jądrami są mało polaryzowalne, dwa następne  $Zn^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  z silniej przesłoniętymi jądrami są wyraźnie polaryzowalne i wreszcie  $Hg^{2+}$  jest rdzeniem o dużej polary-