

### 3.3.2.3. Jednopierwiastkowe aniony fluorowców

Rdzenie fluorowców wiążąc 8 elektronów tworzą, stabilne w związkach chemicznych, jednordzeniowe aniony  $\text{X}^-$ . Ujemny ładunek tych drobin sprawia, że mogą one tworzyć szeregi bardziej złożonych połączeń z drobinami dwufluorowców o zerowym bilansie ładunku. Poznane dotychczas aniony fluorowców zostały zestawione w układzie klasyfikacyjnym ( $e_v$ - $n$ ) na rys. 93.

Wszystkie aniony fluorowców zalicza się do dwóch szeregów o ogólnych wzorach:

$\text{X}_n^-$  (gdzie  $n = 3, 5, 7$  i  $9$ ) lub  $\text{X}^- \cdot m\text{X}_2$  (gdzie  $m = 1, 2, 3$  i  $4$ )

$\text{X}_n^{2-}$  (gdzie  $n = 4, 8$  i  $16$ ) lub  $2\text{X}^- \cdot m\text{X}_2$  (gdzie  $m = 1, 3$  i  $7$ )

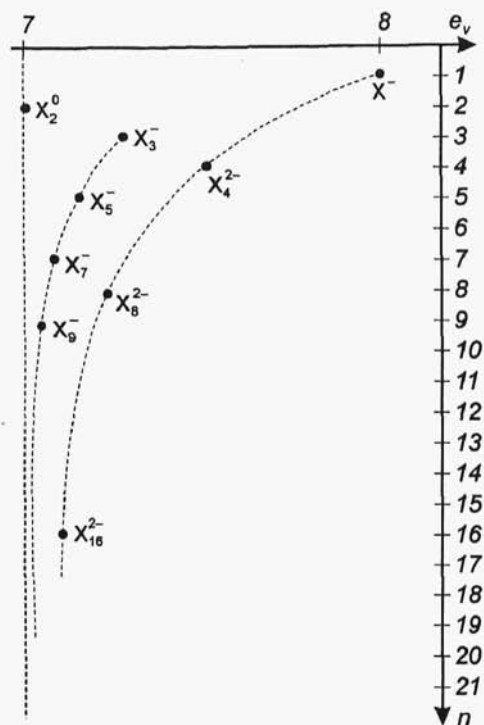
Gdy w I szeregu  $n = 1$  lub  $m = 0$ , a w II  $n = 2$  lub  $m = 0$ , wówczas pierwszym członem w obrębie szeregów jest anion  $\text{X}^-$ . Aniony I szeregu są złożone z anionu  $\text{X}^-$  i wzrastającej liczby związanych z nim drobin  $\text{X}_2$ , stąd nieparzysta liczba rdzeni fluorowców w anionach. Natomiast drugi szereg jest zbudowany z dwóch anionów  $\text{X}^-$  i różnej liczby drobin  $\text{X}_2$ , przez co poszczególne człony zawierają parzystą liczbę rdzeni.

Wielordzeniowe aniony tych szeregów mają średnie wartości  $e_v$  zawarte w przedziale  $7 < e_v < 8$ :

dla I szeregu:  ${}_{7,33}\text{X}_3^-, {}_{7,2}\text{X}_5^-, {}_{7,14}\text{X}_7^-, {}_{7,11}\text{X}_9^-$

dla II szeregu:  ${}_{7,5}\text{X}_4^{2-}, {}_{7,25}\text{X}_8^{2-}, {}_{7,125}\text{X}_{16}^{2-}$

Szeregi o takich wartościach  $e_v$  są charakterystyczne dla fluorowców (z wyłączeniem fluoru) i nieznane dla innych pierwiastków. Złożonych anionów nie tworzy jedynie fluor, również liczba i stabilność złożonych anionów chloru jest ograniczona, więcej tworzy ich brom, a najwięcej jod. Złożone aniony są stabilizowane w stałych związkach przez duże kationy o małym ładunku, są to najczęściej



$n$	F	Cl	Br	I
1	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
2	$F_2^0$	$Cl_2^0$	$Br_2^0$	$I_2^0$
3		$Cl_3^-$	$Br_3^-$	$I_3^-$
4				$I_4^{2-}$
5				$I_5^-$
6				
7				$I_7^-$
8				$I_8^-$
9				$I_9^-$
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				$I_{16}^{2-}$

Rys. 93. Klasyfikacja anionów fluorowców

kationy potasowców ( $K^+$ ,  $Rb^+$  i  $Cs^+$ ), duże kationy amonowe  $NH_4^+$  i amoniowe, np.  $[N(CH_3)_4]^+$  lub inne typu  $[N(R)_4]^+$ , kationy kompleksowe z  $NH_3$ , np.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  lub kationy uwodnione, np.  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ .

Najstabilniejszymi anionami fluorowców są ośmioelektronowe aniony  $X^-$ : fluorkowe  $F^-$ , chlorkowe  $Cl^-$ , bromkowe  $Br^-$  i jodkowe  $I^-$ , trwałe w jonowych związkach stałych i w roztworach wodnych, jako niezależne elementy ich struktur. Wiązane zaś w stanach walencyjnych bardziej elektroujemnych pierwiastków wiązaniem kowalencyjnym stanowią ligandy w złożonych drobinach tworzących całe systemy połączeń: fluorowych, chlorowych, bromowych i jodowych. Aniony  $X^-$ , ze względu na różną budowę elektronową rdzeni, mają różne promienie jonowe, na ogół większe od promieni większości kationów. Standardowe uśrednione promienie anionów  $X^-$  wynoszą: 133 pm dla  $F^-$ , 181 pm dla  $Cl^-$ , 196 pm dla  $Br^-$  i 220 pm dla  $I^-$ . W prostych jonowych związkach stałych z kationami potasowców i wapniowców, w zależności od stosunku promieni i stechiometrii, są one otaczane różnymi liczbami kationów i wykazują różne liczby koordynacyjne w stosunku do swych partnerów.

W związkach o prostej stechiometrii  $AX$  z jednododatnimi kationami I grupy, aniony  $X^-$  osiągają duże liczby koordynacyjne (6 lub 8), takie same jak kationy (patrz tabl. 19), z możliwością ich zmian pod wysokim ciśnieniem lub w niskiej temperaturze w polimorficznych odmianach związków. W związkach o stechiometrii  $AX_2$  z kationami wapniowców następuje zmniejszenie liczb koordynacyjnych anionów do wartości 4 i 3, które są o połowę mniejsze od liczb koordynacyjnych kationów (tabl. 24). W roztworach wodnych aniony  $X^-$  istnieją jako uwodnione niezależne ich elementy.

Oddziaływania anionów  $X^-$  z elektroobojętnymi drobinami dwufluorowców  $X_2$ , w roztworach wodnych lub w innych rozpuszczalnikach, prowadzą do tworzenia się złożonych wielordzeniowych anionów, głównie bromu i jodu.

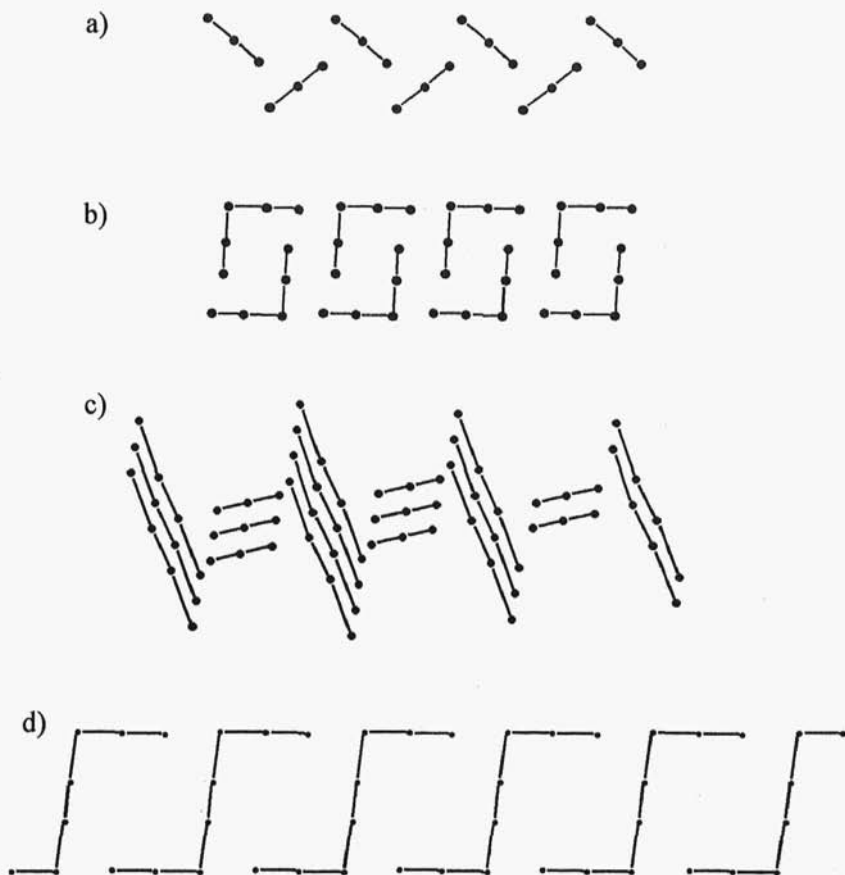
Z wymienionej I serii anionów  $X_n^-$ , najprostsze są: mało stabilny  $Cl_3^-$  oraz stabilne  $Br_3^-$  i  $I_3^-$ , otrzymane w wielu solach, np.  $[NEt_4]Cl_3$ ,  $CsBr_3$ ,  $CsI_3$ ,  $KI_3 \cdot H_2O$ ,  $NH_4I_3$ ,  $[Cu(NH_3)_4][I_3]_2$  itp. Aniony  $X_3^-$  mają budowę liniową lub prawie liniową (kąt waha się w granicach 176–180°) i różne odległości  $X-X-X$ . W solach

z prostymi kationami ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) i dużymi kationami amoniowymi, odległości w anionach  $\text{X}_3^-$  są na ogół asymetryczne. W anionie jest wydzielona cząsteczka  $\text{X}_2$  i anion  $\text{X}^-$ . Na przykład w trójbromku cezu odległości w anionie  $\text{Br}_3^-$  wynoszą 244 pm i 270 pm, co daje różnice w stosunku do wiązań pojedynczych w  $\text{Br}_2$  wynoszące 17 i 43 pm, w trójjodku cezu odległości w anionie  $\text{I}_3^-$  wynoszą 284 i 304 pm, co daje odpowiednio różnice 12 i 32 pm, w stosunku do wiązań w krystalicznym  $\text{I}_2$ . W solach z kationami kompleksowymi lub uwodnionymi aniony te są na ogół symetryczne, np. w  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{I}_3]_2$  odległości I-I-I wynoszą 294 pm, w  $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  293 pm, lecz nie jest to regułą, gdyż w  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{I}_3]_2$  układ anionu  $\text{I}_3^-$  jest asymetryczny z odległościami 287 i 300 pm. Różnice strukturalne w budowie anionów  $\text{X}_3^-$  przypisuje się oddziaływaniom na krańcowe rdzenie anionów ich otoczenia w kryształach. Obecności jonów  $\text{I}_3^-$  oraz  $\text{I}_3^+$  powstających w wyniku autodysocjacji ciekłego dwujodu przypisuje się jego przewodnictwo w fazie ciekłej.

Również prostą budowę ma pierwszy, złożony anion  $\text{I}_4^{2-}$  z szeregu  $\text{X}_n^{2-}$ , do którego należą jedynie drobiny jodu. W soli  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{I}_4]$  anion  $\text{I}_4^{2-}$  ma liniową budowę z odległościami I-I-I, wynoszącymi kolejno 334, 280 i 334 pm. Jest to więc układ, w którym cząsteczka  $\text{I}_2$  wiąże liniowo dwa aniony  $\text{I}^-$ .

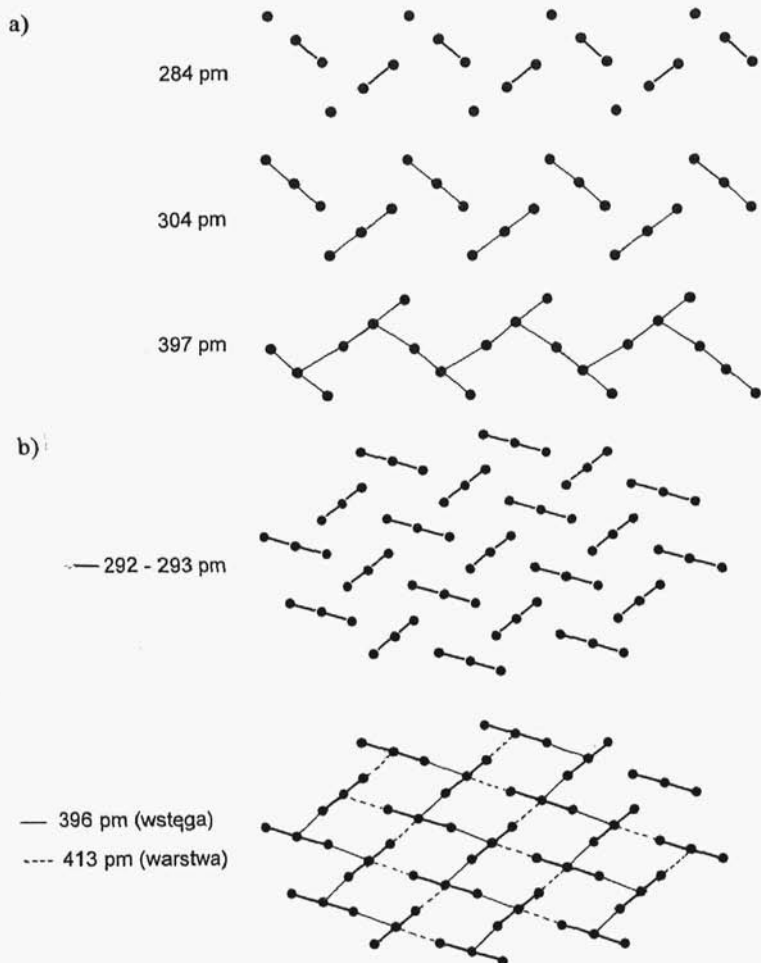
Bardziej złożone aniony obu szeregów, które są znane tylko dla jodu ( $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$  i  $\text{I}_9^-$  oraz  $\text{I}_8^{2-}$  i  $\text{I}_{16}^{2-}$ ) mają zapis wzorów oddający jedynie stechiometrię arbitralnie wyróżnionych elementów strukturalnych podsięci anionowych. W rzeczywistości te podsięci anionowe (jak również część anionów  $\text{I}_3^-$  i  $\text{I}_4^{2-}$  omówionych wcześniej), mają bardziej złożoną hierarchiczną budowę, której opis zależy od przyjętego zasięgu oddziaływań w strukturze podsięci anionowej. Na ogół większość anionów poliodkowych tworzy struktury łańcuchowe, wstęgowe i warstwowe. Do zdefiniowania podstawowych jednostek anionowych przyjmuje się układy rdzeni jodu, w których oddziaływania mieszczą się w granicach od 272 pm (w krystalicznym dwujodzie) do 350 pm (najmniejsza odległość międzycząsteczkowa w warstwie krystalicznego dwujodu). Struktury anionów wielojodkowych pokazano na rys. 94.

Jednak w strukturze dwujodu występują dalsze oddziaływania międzycząsteczkowe w odległościach 397 pm i oddziaływania typu van der



Rys. 94. Struktury anionów wielojodkowych: a)  $I_3^-$  w  $CsI_3$ , b)  $I_5^-$  w  $Ca(I_5)_2 \cdot 7H_2O$ , c)  $I_4^{2-}$  w  $Cu(NH_3)_6I_3I_4$ , d)  $I_8^{2-}$  w  $MgI_8 \cdot 6H_2O$

Waals, międzywarstwowe, w odległościach 427 pm. Uwzględnienie dalszych oddziaływań prowadzi do wydzielenia bardziej rozbudowanych jednostek będących niewielkimi wielokrotnościami podstawowych lub polianionami o budowie łańcuchowej, wstęgowej czy warstwowej. Kilka typów oddziaływań dalszego zasięgu dla  $CsI_3$  i  $KI_3 \cdot H_2O$  pokazano na rys. 95. Zestawienie elementów strukturalnych tworzących się w strukturach soli jodu w zależności od odległości oddziaływań podano w tabl. 31.



Rys. 95. Budowa podsieci anionowych w: a)  $\text{CsI}_3$ , b)  $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

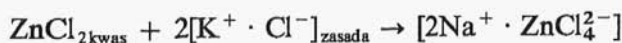
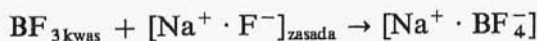
Na właściwości chemiczne złożonych anionów fluorowców składają się właściwości ich elementów budowy, czyli drobin dwufluorowców  $\text{X}_2$  (które zostały omówione w poprzednim paragrafie) oraz anionów  $\text{X}^-$ .

Ośmioelektronowe aniony fluorowców ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), będąc elementem definicyjnym reakcji kwasowo-zasadowych, nadają związkom cechy zasad np.:

Tablica 31

Komplikacja struktur anionowych podsięci wielojednkowych w zależności od odległości oddziaływań międzyczeniowych

Związek	Odległości międzyczeniowe w strukturach [pm]				
	wyspowe		łańcuchowe	warstwowe	przestrzenne
$I_2$	( $I_2$ ) 272			( $I_2$ ) <sub>n</sub> 349, 391 – 397	( $I_2$ ) <sub>n</sub> 427
$CsI_3$	( $I_2$ ) 284	$[I_3^- = (I_2 + I^-)]$ 304	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 397, 416		
$RbI_3$	( $I_2$ ) 283	$[I_3^- = (I_2 + I^-)]$ 305	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 392, 412		
$KI_3 \cdot H_2O$		( $I_3^-$ ) <sub>sym.</sub> 293	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 396	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 413	
$Cs_2I_8$	( $I_2$ ) 283	$[I_3^- = (I_2 + I^-)]$ 300		( $I_3^{2-}$ ) <sub>n</sub> 392, 412, 415	
$[Cu(NH_3)_4](I_3)_2]$		( $I_3^-$ ) <sub>sym.</sub> 294	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 406	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 416	
$[Zn(NH_3)_4](I_3)_2]$	( $I_2$ ) 287	$[I_3^- = (I_2 + I^-)]$ 300	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 405	( $I_3^-$ ) <sub>n</sub> 417	
$[Cu(NH_3)_6](I_3)_2]$	( $I_2$ ) 280				
$Cu(NH_3)_4I_4$	( $I_2$ ) 280		$[I_4^{2-} = (I_2 + 2I^-)]$ 334		

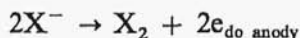


Również same aniony mają cechy zasad względem kationów wodorowych. Wiążą je tworząc lotne fluorowcowodory HX. W reakcjach z silnym donorem kationów wodorowych, np. kwasem siarkowym(VI), aniony fluorowców w solach jonowych reagują jak zasady:



W roztworach wodnych aniony fluorowców nie ulegają hydrolizie. W niewielkim stopniu hydrolizują jedynie aniony fluorkowe ( $\text{pK}_{\text{hydrolizy}} = 10,8$ ). Właściwości zasadowe anionów fluorkowych uzewnętrzniają się również w ich zdolności do tworzenia mocnych wiązań wodorowych. Aniony fluorkowe tworzą, w środowisku kwaśnym, wodorooaniony o ogólnym wzorze  $[\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-]$ , trwałe w roztworach wodnych oraz w stałych solach, m.in. znane są sole potasu z wodorooanionami:  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{F}_4^-$ ,  $\text{H}_4\text{F}_5^-$ . Pozostałe aniony fluorowców nie tworzą tego typu soli.

Aniony  $\text{X}^-$  wykazują również zróżnicowane właściwości redukujące w reakcjach, w których są jedynie donorami elektronów. Reakcjom takim ulegają m.in. w procesach utleniania anodowego do dwu-fluorowców

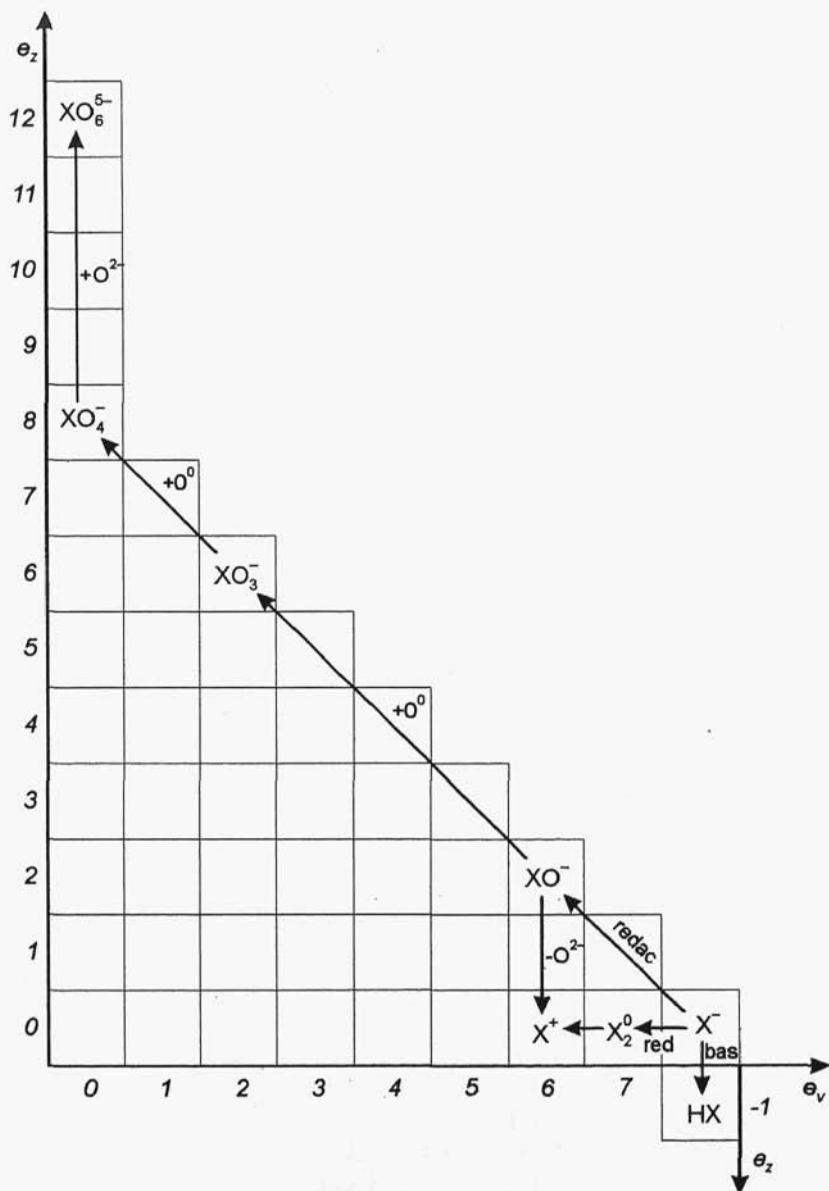


Zróżnicowanie to ukazują potencjały normalne układów  $\text{X}_2 \rightleftharpoons 2\text{X}^-$  podane w tabl. 29. Najsłabsze właściwości redukujące mają aniony fluorkowe, najsilniejsze zaś jodkowe. Właściwości redukujące anionów  $\text{X}^-$  w stosunku do kationów wodorowych są zróżnicowane. Znajduje to wyraz w wewnętrzcząsteczkowych reakcjach rozkładu fluorowcowodorów



oraz odzwierciedla się w entalpiach tworzenia i entalpiach swobodnych fluorowcowodorów.



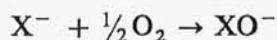


Rys. 96. Schemat klasyfikacyjny przekształceń anionów fluorowców  $X^-$  jako określonych reagentów

$\begin{array}{c} \text{HX}_{\text{gaz}} \\ \text{Entalpia} \end{array}$	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^0$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	-271	-92	-36	+24
$\Delta G^0$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	-273	-95	-63	-1

Jodowodór jest już związkiem niestabilnym powyżej temperatury pokojowej.

W reakcjach z silnymi reagentami typu oxbas (F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) aniony fluorowców (z wyjątkiem F<sup>-</sup>) reagują jako reagenty redac, z wyraźną asymetrią składowych red i ac, gdyż właściwości redukujące rosną w szeregu Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>, natomiast właściwości kwasowe rdzeni X po oddaniu części elektronów rosną odwrotnie I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>. Pierwszym etapem reakcji jonów X<sup>-</sup> z O<sub>2</sub> jest tworzenie jonów XO<sup>-</sup>



które dalej, w zależności od warunków reakcji oraz rodzaju kationów, prowadzą do różnych produktów końcowych utleniania. Aniony X<sup>-</sup> w solach z kationami Na<sup>+</sup>–Cs<sup>+</sup> pod normalnym ciśnieniem nie ulegają utlenieniu przez O<sub>2</sub>, pod zwiększonym ciśnieniem zaś tworzą aniony XO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Aniony Cl<sup>-</sup> i Br<sup>-</sup> w chlorkach i bromkach z bardziej kwasowymi kationami, utleniają się do dwufluorowców z wydzielaniem tlenu metalu, a jodki (np. LiI, BaI<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>) utleniają się do dwujodu i anionów IO<sub>6</sub><sup>5-</sup>. Dopiero jodki z silnie kwasowymi kationami (np. ZnI<sub>2</sub>, AlI<sub>3</sub>) utleniają się do dwujodu i tlenków metali. Klasyfikacyjny schemat przekształceń anionów X<sup>-</sup> pokazano na rys. 96.

#### 3.3.2.4. Jednopierwiastkowe kationy fluorowców

W wyniku utleniania drobin dwufluorowców (z wyjątkiem oczywiście F<sub>2</sub><sup>0</sup>) w silnie kwaśnych, niewodnych rozpuszczalnikach, takich jak HSO<sub>3</sub>F lub w tzw. „superkwasie”, będącym mieszaniną HSO<sub>3</sub>F–SbF<sub>5</sub>–3SO<sub>3</sub>, za pomocą takich utleniaczy, jak S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub> i Sb<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, otrzymuje się związki, w których występują wielordzeniowe kationy fluorowców, stabilizowane za pomocą anionów typu AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>, Sb<sub>3</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>, Sb<sub>3</sub>O<sub>16</sub><sup>-</sup>. Na rysunku 97 przedstawiono poznane dotychczas kationy fluorowców w układzie klasyfikacyjnym *e<sub>v</sub>-n*.