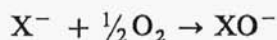


$\begin{array}{c} \text{HX}_{\text{gaz}} \\ \hline \text{Entalpia} \end{array}$	HF	HCl	HBr	HI
ΔH^0 [kJ · mol ⁻¹]	-271	-92	-36	+24
ΔG^0 [kJ · mol ⁻¹]	-273	-95	-63	-1

Jodowodór jest już związkiem niestabilnym powyżej temperatury pokojowej.

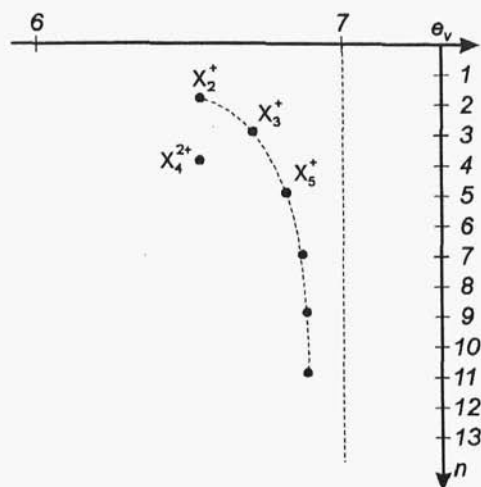
W reakcjach z silnymi reagentami typu oxbas (F₂, O₂) aniony fluorowców (z wyjątkiem F⁻) reagują jako reagenty redac, z wyraźną asymetrią składowych red i ac, gdyż właściwości redukujące rosną w szeregu Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, natomiast właściwości kwasowe rdzeni X po oddaniu części elektronów rosną odwrotnie I⁻ < Br⁻ < Cl⁻. Pierwszym etapem reakcji jonów X⁻ z O₂ jest tworzenie jonów XO⁻



które dalej, w zależności od warunków reakcji oraz rodzaju kationów, prowadzą do różnych produktów końcowych utleniania. Aniony X⁻ w solach z kationami Na⁺–Cs⁺ pod normalnym ciśnieniem nie ulegają utlenieniu przez O₂, pod zwiększonym ciśnieniem zaś tworzą aniony XO₃⁻. Aniony Cl⁻ i Br⁻ w chlorkach i bromkach z bardziej kwasowymi kationami, utleniają się do dwufluorowców z wydzielaniem tlenu metalu, a jodki (np. LiI, BaI₂, SrI₂, CaI₂) utleniają się do dwujodu i anionów IO₆⁵⁻. Dopiero jodki z silnie kwasowymi kationami (np. ZnI₂, AlI₃) utleniają się do dwujodu i tlenków metali. Klasyfikacyjny schemat przekształceń anionów X⁻ pokazano na rys. 96.

3.3.2.4. Jednopierwiastkowe kationy fluorowców

W wyniku utleniania drobin dwufluorowców (z wyjątkiem oczywiście F₂⁰) w silnie kwaśnych, niewodnych rozpuszczalnikach, takich jak HSO₃F lub w tzw. „superkwasie”, będącym mieszaniną HSO₃F–SbF₅–3SO₃, za pomocą takich utleniaczy, jak S₂O₆F₂, AsF₅ i Sb₃F₇, otrzymuje się związki, w których występują wielordzeniowe kationy fluorowców, stabilizowane za pomocą anionów typu AsF₆⁻, SO₃F⁻, Sb₃F₁₁⁻, Sb₃O₁₆⁻. Na rysunku 97 przedstawiono poznane dotychczas kationy fluorowców w układzie klasyfikacyjnym *e_v-n*.



n	F	Cl	Br	I
2		Cl_2^+	Br_2^+	I_2^+
3		Cl_3^+	Br_3^+	I_3^+
4				I_4^{2+}
5			Br_5^+	I_5^+

Rys. 97. Klasyfikacja kationów fluorowców

Kationy X_2^+ są układami dwurdzeniowymi, w których na orbitalach molekularnych znajduje się 13 elektronów. Mają więc jeden niesparowany elektron i wykazują moment magnetyczny. Kation Cl_2^+ nie jest trwały w układach soli. Stwierdzono go i zbadano jego strukturę na podstawie widma elektronowego w fazie gazowej. Stabilne w układach soli są natomiast kationy Br_2^+ , np. w paramagnetycznej ($\mu = 1,6\mu_B$), szkarłatnej soli $\text{Br}_2[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]$, oraz I_2^+ w ciemnoniebieskiej soli $\text{I}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ o $\mu = 2,0\mu_B$, oraz w $\text{I}_2[\text{Sb}_3\text{O}_{16}]$. Obecność jonów I_2^+ powoduje również błękitne zabarwienie roztworów jodu w HSO_3F . W syntezie związków zawierających kationy X_2^+ wykorzystuje się reakcje synproporcjonacji, np. z udziałem BrF_3 , BrF_5 czy IF_5 ze stechiometrycznymi ilościami Br_2 lub I_2 w obecności SbF_5 , lub reakcje utleniania X_2 nadmiarem SbF_5 lub SbF_5 rozpuszczonym w ciekłym SO_2 , czy też z użyciem $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ jako utleniacza.

We wszystkich dwurdzeniowych kationach X_2^+ odległości pomiędzy rdzeniami fluorowców są krótsze niż w obojętnych drobinach X_2^0 i wynoszą: 189 pm w Cl_2^+ , 213 pm w Br_2^+ i 256 pm w I_2^+ .

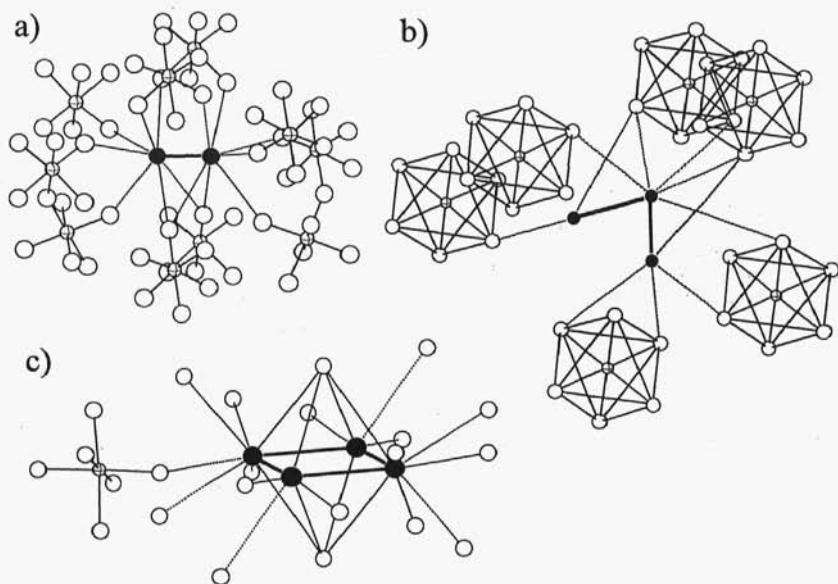
Z ciemnoniebieskich roztworów kwasu fluorosiarkowego(VI) zawierających kationy I_2^+ , w trakcie oziębiania do temperatury poniżej 213 K, wytrącają się czerwone sole zawierające diamagnetyczne kationy I_4^{2+} powstające w wyniku dimeryzacji I_2^+ , np. $I_4(AsF_6)_2$, $I_4(SbF_6)_2$. Kationy I_4^{2+} mają kształt prostokątny z odległościami I-I wynoszącymi 258 i 328 pm.

Barwne kationy trójrdeniowe – żółty Cl_3^+ , brązowy Br_3^+ i ciemno-brązowy lub czarny I_3^+ – występują w solach: Cl_3AsF_6 (sól stabilna w niskich temperaturach, ok. 200 K), Br_3AsF_6 (sól sublimuje w temp. 323 K i rozkłada się w temp. 343 K), $Br_3[Au(SO_3F)_4]$ (rozkład w temp. ~ 378 K), I_3AsF_6 , I_3AlCl_4 ($t_f = 318$ K).

Wszystkie kationy X_3^+ mają budowę kątową – kąt ok. 102° i odległości X-X: 227,5 i 226,5 pm w Br_3^+ , a 265,9 i 266,9 pm w I_3^+ .

Z pięciordzeniowych kationów X_5^+ , które otrzymano tylko dla bromu i jodu, znane są struktury kationów Br_5^+ w solach Br_5AsF_6 , Br_5SbF_6 , $Br_5[Au(SO_3F)_4]$ i I_5^+ w solach I_5AsF_6 i I_5SbF_6 . Kation I_5^+ w soli I_5AsF_6 ma budowę płaską – od symetrycznie, współosio-wo ułożonych trzech rdzeni jodu (odległości I-I-I wynoszą 290 pm), dwa pozostałe tworzą ze skrajnymi rdzeniami niemal prostopadłe wiązania (kąt wynosi 94°) w przeciwnych kierunkach o długości 265 pm. W soli I_5SbF_6 kationy mają podobną budowę, lecz są mniej symetryczne. Otoczenie kationów fluorowców w związkach pokazane jest na rys. 98.

Okazuje się, że dalsze oddziaływania w jodowej podsieci kationowej w I_5SbF_6 , podobnie jak w podsieciach anionowych jodu, prowadzą do jej dalszej regularnej rozbudowy w coraz większe jednostki strukturalne, prowadzące w efekcie do płaskiej podsieci warstwowej. Analizując kolejno długości wiązań w podsieci kationowej I_5^+ , można ustalić hierarchię elementów strukturalnych składających się na warstwy. Omówione wcześniej jednostki I_5^+ składają się z jonu I_3^+ z odległościami 292 i 290 pm, do którego są dołączone kationy I^+ z wiązaniami 266,5 pm. Trzy takie kationy łączą się za pomocą oddziaływań o długości 341 pm w kation I_{15}^{3+} , a te z kolei przez oddziaływania w odległości 390,6 i 390,7 pm łączą się w łańcuchy

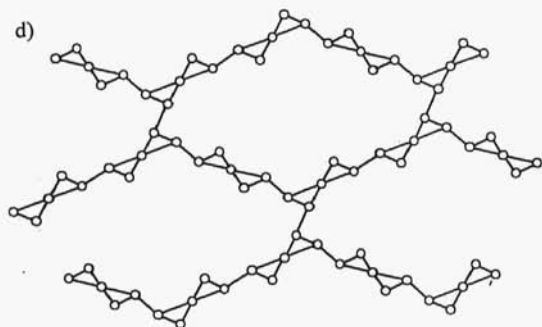
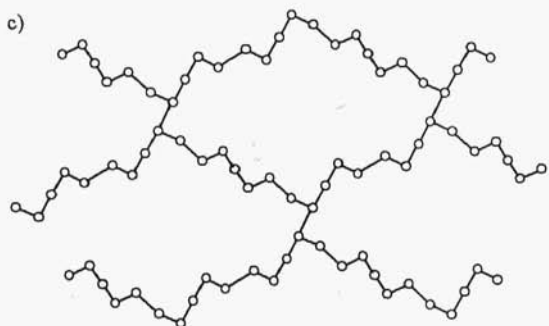
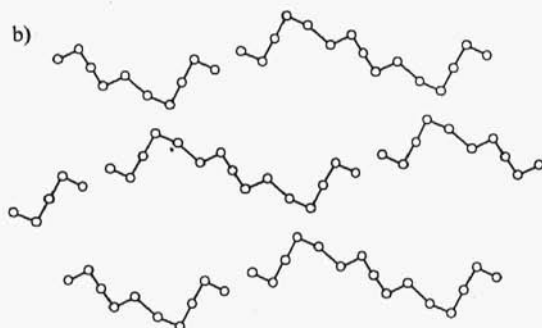
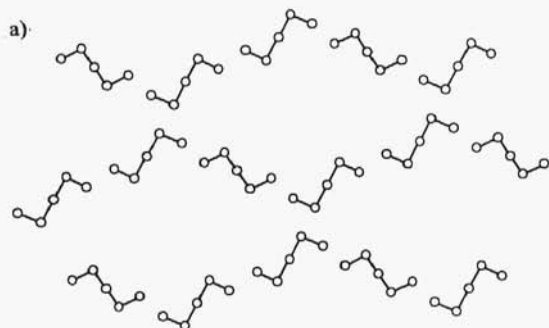


Rys. 98. Otoczenie kationów jodu i bromu w związkach: a) $\text{Br}_2(\text{Sb}_3\text{F}_{16})$, b) Br_3AsF_6 , c) $\text{I}_4(\text{SbF}_6)_2$

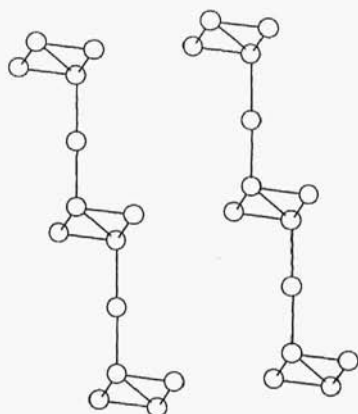
o stechiometrii $(\text{I}_{15}^3)^+$ i warstwy $[(\text{I}_{15}^3)]_m$, dodatkowo w warstwach pojawiają się oddziaływania usztywniające układ o odległościach 406 i 409 pm – rys. 99.

Całkowicie odmienna jest budowa kationów Br_3^+ . Tworzą one równoległe, nieskończone łańcuchy, zbudowane z równoległoboków Br_4 połączonych przez pojedyncze rdzenie bromu (rys. 100). Długości wiązań Br-Br w równoległobokach wynoszą 259 i 227 pm, rdzenie bromu leżące na krótszej przekątnej są w odległości 250 pm, a odległości pojedynczych rdzeni bromu od równoległoboków są równe i wynoszą 251 pm (rys. 100).

Właściwości chemiczne kationów fluorowców można określić jedynie ogólnie; wynikają one z warunków ich syntez, które prowadzone muszą być z udziałem silnych utleniaczy i silnych kwasów. Kationy fluorowców wykazują więc bardzo silne właściwości akceptorowe, zarówno wobec elektronów (ox), jak i prostych anionów (ac), przewyższając pod tym względem drobinę X_2^0 .



Rys. 99. Budowa
warstwowej podsięci
kationowej I_5^+ :
a) kationy I_5^+ ,
b) kationy I_{15}^{3+} ,
c) i d) łańcuchy
i warstwy $(I_{15}^{3+})_n$



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