

w  $\text{CS}_2$  lub  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bez zniszczenia pierścieni, otrzymując cały szereg odpowiednich tlenków –  $\alpha$  i  $\beta$   $\text{S}_6\text{O}$ , roztwór  $\text{S}_6\text{O}_2$ ,  $\text{S}_7\text{O}$ ,  $\text{S}_7\text{O}_2$ ,  $\text{S}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_9\text{O}$ ,  $\text{S}_{10}\text{O}$ .

### 3.3.3.3. Jednopierwiastkowe aniony tlenowców

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

Wyjściowe dla tego szeregu są ośmioelektronowe aniony  $\text{T}^{2-}$ , a kolejne aniony zawierają coraz większą liczbę sześcieelektronowych elementów  $\text{T}^0$ . Jedynie tlen tworzy aniony nie należące do tego szeregu – nadadtlenkowy  $\text{O}_2^-$  i ozonkowy  $\text{O}_3^-$ . 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  $\text{NaO}_2$  132 pm,  $\text{KO}_2$  128 pm i  $\text{CsO}_2$  119 pm. Brak jest wiarygodnych danych odnośnie do dokładnej struktury anionu ozonkowego.

W budowie anionów z szeregu  $\text{T}_n^{2-}$ , 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
$\text{T}^{2-}$	8	$\text{O}^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Te}^{2-}$	$\text{Po}^{2-}$
$\text{T}_2^{2-}$	7	$\text{O}_2^{2-}$	$\text{S}_2^{2-}$	$\text{Se}_2^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-}$	
$\text{T}_2^-$	6,5	$\text{O}_2^-$				
$\text{T}_3^{2-}$	6,66..		$\text{S}_3^{2-}$	$\text{Se}_3^{2-}$	$\text{Te}_3^{2-}$	
$\text{T}_3^-$	6,33..	$\text{O}_3^-$				
$\text{T}_4^{2-}$	6,5		$\text{S}_4^{2-}$			
$\text{T}_5^{2-}$	6,4		$\text{S}_5^{2-}$	$\text{Se}_5^{2-}$	$\text{Te}_5^{2-}$	
$\text{T}_6^{2-}$	6,33		$\text{S}_6^{2-}$			
....	....	....	....	....	....	
$\text{T}_{3n}^{n-}$	6,33				$(\text{Te}_3^-)_n$	
$\text{T}_{4n}^{n-}$	6,25				$(\text{Te}_4^-)_n$	
$\text{T}_{6n}^{n-}$	6,166..				$(\text{Te}_6^-)_n$	

Najdłuższe łańcuchowe aniony należące do szeregu  $T^{2-} \cdot (n - 1)T$  tworzy siarka. Otrzymano krystaliczne wielosiarczki zawierające do sześciu rdzeni siarki, np.  $Cs_2S_6$ . Siarka tworzy również aniony o większej liczbie rdzeni, lecz występują one jedynie w równowagowych mieszaninach, zarówno w roztworach wodnych, jak i w roztworach stałych. Nie zostały one wyodrębnione w postaci składników czystych soli. Dla pozostałych tlenowców w układach soli są stabilne aniony o krótszych łańcuchach.

Ośmioelektronowe aniony  $T^{2-}$ , jako niezależne elementy struktury soli z odpowiednimi kationami, wchodzi w skład tlenków, siarczków, selenków, tellurków i polonków. Aniony te, powiązane wiązaniem kowalencyjnym z rdzeniami bardziej elektroujemnych pierwiastków, tworzą wielordzeniowe drobiny należące do odpowiednich systemów połączeń – tlenowych, siarkowych czy selenowych.

W związkach z kationami  $M^+$  aniony  $T^{2-}$  mają dwukrotnie większe liczby koordynacyjne niż kationy (tabl. 19 i 36). Na ogół jest to otoczenie sześciennie (związki krystalizują w typie sieci antyfluorytu, anty- $CaF_2$ ). Jedynie w solach czesowych występują inne koordynacje wokół anionów  $T^{2-}$ , w  $Cs_2O$  anion tlenkowy ma otoczenie ośmiościenne (a związek budowę warstwową), w  $Cs_2S$  i w  $Cs_2Te$  (a prawdopodobnie i w  $Cs_2Se$ ) występuje wysoka liczba koordynacyjna 9, a układ kationów wokół anionów ma kształt trójsściennie nakrytej trójkątnej pryzmy. W związkach z dwudodatnimi kationami o stechiometrii  $MT$ , aniony  $T^{2-}$  mają ośmiościenne otoczenie kationowe, a związki krystalizują w typie sieci  $NaCl$  (tabl. 24 i 36). W tlenku lantanu(III)  $2/3$  anionów tlenkowych ma asymetryczne otoczenie czworościenne, a  $1/3$  regularne ośmiościenne, w  $La_2S_3$  aniony siarczkowe mają liczbę koordynacyjną 5 w postaci zdeformowanych piramid o podstawie kwadratowej i zmiennych odległościach  $La-S$ , a w  $La_2Te_3$  aniony  $Te^{2-}$  mają otoczenie ośmiościenne.

Dwurdzeniowe czternastoelektronowe drobiny  $T_2^{2-}$  tworzą wszystkie tlenowce. Długości wiązań w tych anionach wynoszą odpowiednio

O-O	– 150 pm w $Na_2O_2$ , 150 pm w $K_2O_2$ i 149 pm w $BaO_2$ ,
S-S	– 213 pm w $Na_2S_2$ , 211 i 214 pm w $K_2S_2$ i 211 pm w $BaS_2$ ,
Se-Se	– 240 pm w $K_2Se_2$ , 247 pm w $Rb_2Se_2$ i 233 pm w $BaSe_2$ ,
Te-Te	– 282 pm w $Na_2Te_2$ , 279 pm w $K_2Te_2$ i 278 pm w $Rb_2Te_2$ .

Tablica 36  
Otoczenie anionów  $T^{2-}$  tlenowców przez kationy

Kation	$O^{2-}$		$S^{2-}$		$Se^{2-}$		$Te^{2-}$	
	<i>lk</i>	M-O	<i>lk</i>	M-S	<i>lk</i>	M-Se	<i>lk</i>	M-Te
$Li^+$	8	200,0	8	247,2	8	260,0	8	281,6
$Na^+$	8	240,3	8	282,6	8	294,8	8	316,7
$K^+$	8	278,8	8	320	8	332,4	8	353,8
$Rb^+$			8	331,3	8	346,8		
$Cs^+$	6	286,3	9	340–395			9	370,5–435,4
$Mg^{2+}$	6	210,9	6	259,6	6		6	
$Ca^{2+}$	6	239,9	6	283,9	6	295,6	6	317,2
$Sr^{2+}$	6	257,0	6	300,4	6	311,6	6	
$Ba^{2+}$	6	274,8	6	318,7	6		6	341,0
$La^{3+}$	4 6	236,5 <sub>3</sub> –245,6 <sub>1</sub> 273,0	5	296,4–308,6			6	324–342

W strukturze  $Na_2Te_2$  można zauważyć oddziaływania, podobne do oddziaływań w drobinach jodu, występujące pomiędzy częścią anionów  $Te_2^{2-}$  w odległości 307 pm i prowadzące do utworzenia zygzakowatych drobin  $Te_4^{4-}$ .

Tlen nie tworzy trójdziennych drobin  $T_3^{2-}$ , natomiast tworzą je siarka, selen i tellur. Aniony  $S_3^{2-}$  i  $Se_3^{2-}$  mają symetryczną kątową budowę z odległościami T-T i kątami wynoszącymi: 208 pm i  $105,5^\circ$  w  $K_2S_3$ , 210 pm i  $106,5^\circ$  w  $Rb_2S_3$ , 212 pm i  $106^\circ$  w  $Cs_2S_3$  dla anionów  $Se_3^{2-}$  w soli potasowej 238 pm i  $102,6^\circ$ , rubidowej 238 pm i  $103,45^\circ$  oraz cezowej 235 pm i  $103,5^\circ$ . Aniony  $Te_3^{2-}$  w soli  $K_2Te_3$  mają lekko asymetryczną budowę z odległościami 280,2 i 280,5 pm oraz kątem  $104,4^\circ$ . Tworzą one w wyniku oddziaływań o odległościach 358 pm łańcuchy, które ulegają dalszemu usieciowaniu w płaską strukturę warstwową poprzez oddziaływania w odległościach 365 i 375 pm.

Z czterordzeniowych anionów tlenowców oznaczono strukturę anionu  $S_4^{2-}$  w soli  $Na_2S_4$ . W anionie tym odległości S-S-S wynoszą kolejno – 207 pm, 206 i 207 pm, a kąty S-S-S mają wartości  $109,8^\circ$ , a kąt dwuścienny wynosi  $97,9^\circ$ .

Podsieci anionowe  $S_3^{2-}$  tworzy siarka, selen i tellur. Aniony  $S_3^{2-}$  i  $Se_3^{2-}$  mogą mieć konformacje *cis* i *trans*. Odległości T-T oraz kąty T-T-T w tych anionach są różne i wynoszą kolejno dla

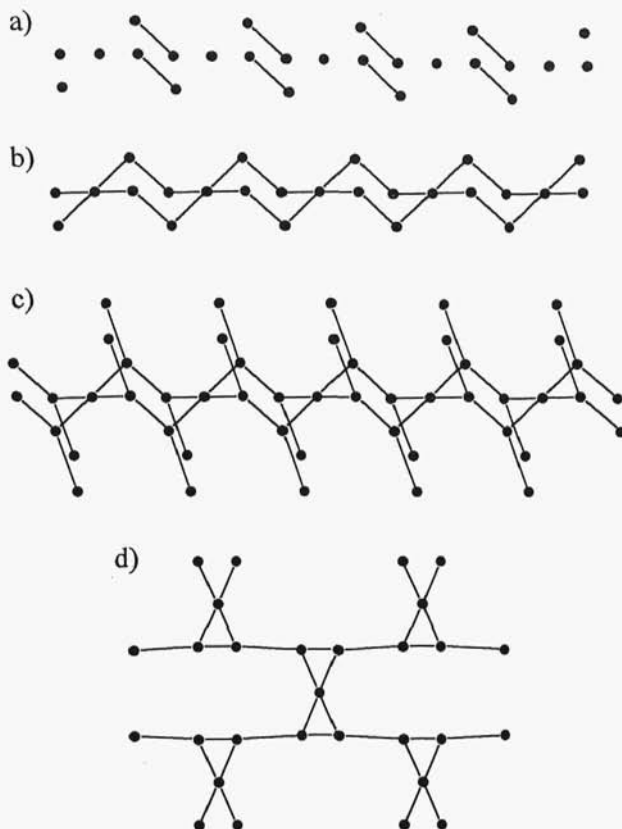
$Na_2S_5(cis)$   $S_1-S_2$  206 pm,  $S_2-S_3$  207 pm,  $S_3-S_4$  207 pm i  $S_4-S_5$  206 pm  
kąty  $S_1-S_2-S_3$  107,3°,  $S_2-S_3-S_4$  108,1° i  $S_3-S_4-S_5$  107,3°

$K_2S_5(trans)$   $S_1-S_2$  203,5 pm,  $S_2-S_3$  205 pm,  $S_3-S_4$  211 pm i  $S_4-S_5$  202 pm  
kąty  $S_1-S_2-S_3$  111,2°,  $S_2-S_3-S_4$  107,5° i  $S_3-S_4-S_5$  109,6°

$K_2Se_5$   $Se_1-Se_2$  235 pm,  $Se_2-Se_3$  237 pm,  $Se_3-Se_4$  235,5 pm,  $Se_4-Se_5$  233,5 pm  
kąty  $Se_1-Se_2-Se_3$  106,3°,  $Se_2-Se_3-Se_4$  103,2° i  $Se_3-Se_4-Se_5$  106,3°

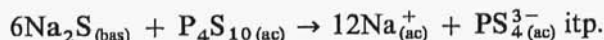
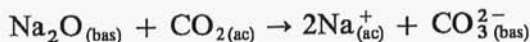
Aniony  $Se_3^{2-}$ , obok sześcioczłonowych pierścieni  $Se_6$ , są również elementami strukturalnymi złożonego związku  $Cs_4Se_{16}$  o budowie drobinowej  $[4Cs^+ \cdot 2Se_3^{2-} \cdot Se_6]$ . Natomiast zupełnie odmienna jest budowa podsieci anionowych w związkach telluru o stechiometriach  $Rb_2Te_5$  i  $Cs_2Te_5$ . W podsieci  $Te_3^{2-}$  soli rubidowej można wyróżnić pary rdzeni telluru leżące w odległości 278 pm, które następnie łączą się we wstęgi z niepowiązanymi rdzeniami telluru, wiązaniami o długości 304 pm, a te wreszcie, za pośrednictwem oddziaływań w odległościach 347 pm, tworzą przestrzenną podsieć anionową. Sposób powiązania rdzeni telluru coraz dłuższymi wiązaniami oraz przekrój struktury prostopadle do wstęg pokazano na rys. 106. Podobnie wygląda struktura podsieci anionowej w  $Cs_2Te_5$ . Struktury tych anionów można zinterpretować jako układy anionów dwutellurkowych  $Te_2^{2-}$  powiązanych przez rdzenie telluru z nieczynną strukturalnie, zlokalizowaną na orbitalach *s*, parą elektronów, czyli przez  $Te^{4+}$ . Niezwykle skomplikowane są również polimeryczne podsieci anionowe w związkach telluru mimo prostych w zasadzie stechiometrii –  $LiTe_3$ ,  $CsTe_4$  i  $RbTe_6$ .

Sześciordzeniowy anion  $S_6^{2-}$  występujący w soli  $Cs_2S_6$  ma zróżnicowane odległości S-S wynoszące kolejno – 199 – 210 – 203 – 212 i 203 pm oraz kąty S-S-S o wartościach 107,3° – 106,4° – 109,6° i 109,2°.

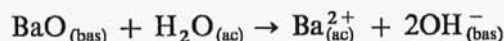
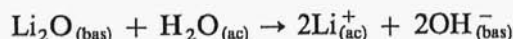


Rys. 106. Budowa podsieci anionowej  $\text{Te}_5^{2-}$  w  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$ : a) izolowane rdzenie Te i pary rdzeni  $\text{Te}_2^{2-}$ , b) łańcuchy  $\text{Te}_3^{2-}$ , c) połączenie łańcuchów w strukturę przestrzenną, d) widok struktury w płaszczyźnie prostopadłej do łańcuchów

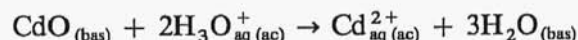
Właściwości chemiczne ośmioelektronowych drobiny tlenowców  $\text{T}^{2-}$  wiążą się z ich udziałem w reakcjach chemicznych jako określonych reagentów, co zostało przedstawione w części ogólnej monografii. Aniony  $\text{T}^{2-}$  są definicyjnymi elementami przenoszonymi w reakcjach kwasowo-zasadowych. Związki jonowe zawierające te aniony, takie jak: tlenki, siarczki, selenki i tellurki, z kationami litowców i wapniowców, będą więc wykazywały właściwości zasadowe w reakcjach z kwasami jonotropowymi, np.:



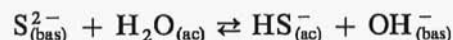
Również poszczególne aniony  $\text{T}^{2-}$  wykazują właściwości zasadowe, wiążąc w reakcjach kationy wodorowe. Do takich reakcji należą reakcje tlenków zasadowych z wodą



czy reakcje tlenków metali z wodnymi roztworami kwasów



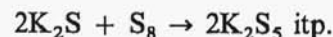
Aniony  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  i  $\text{Te}^{2-}$  rozpuszczalnych w wodzie siarczków, selenków i tellurków ulegają hydrolizie, np.:



a wykładniki stałych hydrolizy wynoszą odpowiednio 1,09 dla  $\text{S}^{2-}$ , 3,00 dla  $\text{Se}^{2-}$  i 1,83 dla  $\text{Te}^{2-}$ . Aniony  $\text{T}^{2-}$  związków nierozpuszczalnych w wodzie reagują z roztworami kwasów, wydzielając odpowiednie połączenia wodorowe, np.:



Aniony  $\text{T}^{2-}$  wykazują również właściwości redukujące i redukujące sprzężone. Specyficznym rodzajem reakcji anionów  $\text{T}^{2-}$ , w których wykazują one właściwości redukujące, są reakcje ich synproporcjonacji z fazami jednopierwiastkowymi, prowadzące do otrzymania anionów tlenowców o  $e_v < 8$ , np.:

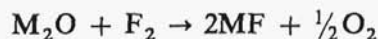


Aniony  $\text{T}^{2-}$  mogą również wykazywać właściwości redukujące w związkach z kationami o cechach silnych utleniaczy. Tego typu reakcje zachodzą często podczas rozkładów termicznych tych związków, np.:

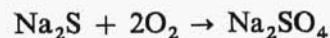




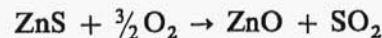
Wszystkie aniony  $\text{T}^{2-}$  wykazują sprzężone właściwości redukujące (redac), aniony  $\text{O}^{2-}$  jedynie wobec dwufluoru, pozostałe z wieloma innymi reagentami oxbas, z których ważne są reakcje z dwutlenem jako utleniaczem sprzężonym. Reakcje sprzężonego utleniania związków zawierających drobinę  $\text{T}^{2-}$  są często procesami złożonymi, komplikowanymi przez oddziaływanie kwasowe podsieci kationowej, np. reakcje tlenków jonowych z  $\text{F}_2$ :



prowadzą do wydzielenia tlenu jako wyniku wiązania przez kationy  $\text{M}^+$  anionów  $\text{F}^-$  z niestabilnej drobinę  $\text{OF}_2^{2-}$  powstałej w wyniku reakcji między  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{F}_2$ . Aniony  $\text{T}^{2-}$  jonowych siarczków, selenków i tellurków w reakcjach z dwutlenem utleniają się do drobin tlenowych w linii  $e_z + e_v = 8$ . Jeżeli przeciwny kationowe wyjściowych związków nie oddziałują kwasowo na tworzące się drobinę tlenowe w linii  $e_z + e_v = 8$  (głównie  $\text{TO}^{2-}$ ), produktami utleniania siarczków są siarczany(VI), selenków seleniany(IV) i tellurków tellurany(IV), np.:



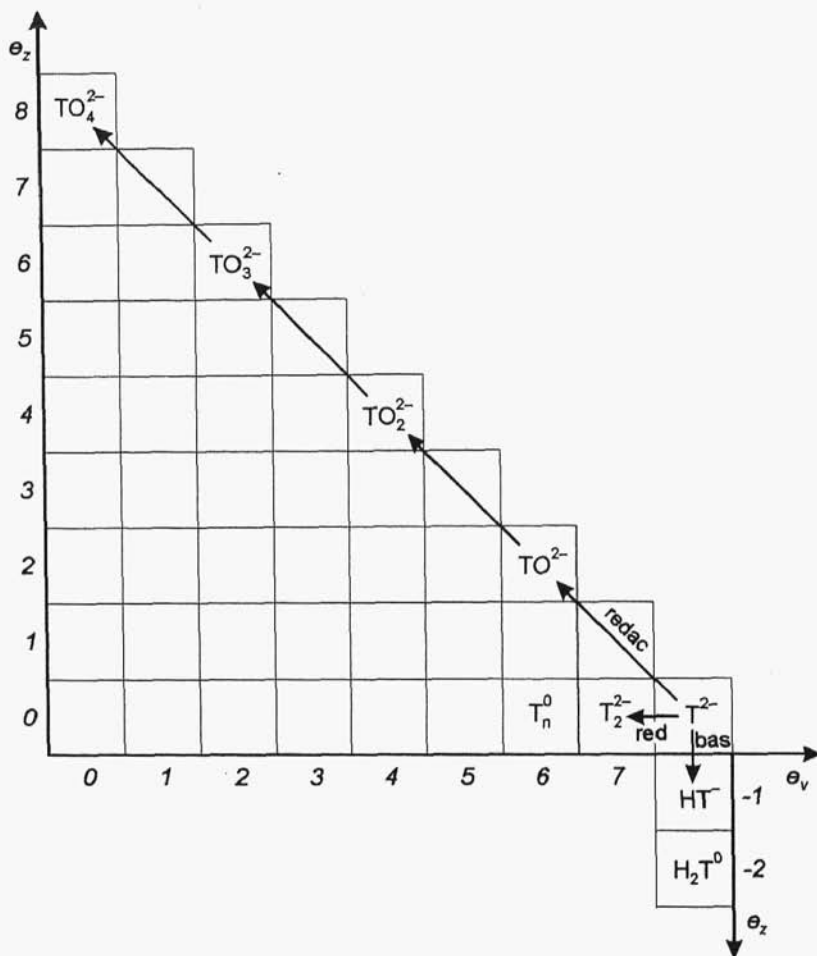
Gdy kationy są silnie kwasowe, następuje zejście z linii  $e_z + e_v = 8$  na linię  $e_z + e_v = 6$  i powstają odpowiednie tlenki, np.:



jako wynik kolejnych reakcji



Reaktywność drobin  $\text{T}^{2-}$  przedstawiono schematycznie na rys. 107.

Rys. 107. Reaktywność drobin  $Y^{2-}$  tlenowców jako określonych reagentów

### 3.3.3.4. Jednopierwiastkowe kationy tlenowców

Siarka, selen i tellur rozтворzone w oleum dają kolorowe roztwory (dla siarki – żółte, niebieskie i czerwone, dla selenu – żółte i zielone, dla telluru zaś czerwone), będące wynikiem tworzenia się jednopierwiastkowych drobin kationowych tych pierwiastków. Utlenienie elektroobojętnych drobin tlenowców jest możliwe jedynie z użyciem