

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 (α -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 (β -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 $4\text{--}8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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-

Tablica 48

Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiastkowych faz berylowców

Fazy metaliczne	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny i typ struktury	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]			Stechiometria komórki elementarnej
				<i>a</i>	<i>c</i>	α, β, γ	
α -Be	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny, <i>hcp</i>	$P6_3/mmc$	228,6	358,4		2
β -Be	1528 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny, <i>bcc</i>	$Im3m$	255,1			2
Mg	298 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny, <i>hcp</i>	$P6_3/mmc$	320,94	521,03		2
α -Zn	298 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny, <i>hcp</i>	$P6_3/mmc$	266,5	494,7		2
α -Cd	294 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny, <i>hcp</i>	$P6_3/mmc$	297,9	561,8		2
α -Hg	227 K, $p_{\text{norm.}}$	romboedryczny	$R-3m$	300,5		$\alpha = 70,53$	1
β -Hg	97 K, $p_{\text{norm.}}$	tetragonalny, <i>bct</i>	$I4/mmm$	399,5	282,5		2

zowalności. Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych berylowców podana została w tabl. 49.

Obok faz metalicznych, rdzenie cynku, kadmu i rtęci, wiążąc elektrony tworzą dwurdzeniowe kationy Zn_2^{2+} , Cd_2^{2+} i Hg_2^{2+} , których trwałość i łatwość otrzymania wzrasta w miarę zwiększania się liczby atomowej pierwiastków. Najstabilniejsze z tej grupy są kationy Hg_2^{2+} , znane od dawna i trwałe, zarówno w układach soli, jak i w roztworach wodnych. Otrzymać je można w reakcji pomiędzy solami rtęci(II) i metaliczną rtęcią.

Równowaga pomiędzy Hg_2^{2+} i Hg^0 oraz Hg_2^{2+} powoduje, iż roztwory wodne soli z kationami Hg_2^{2+} są stabilne jedynie w kontakcie z metaliczną rtęcią. Pozostałe kationy Cd_2^{2+} i Zn_2^{2+} są niestabilne w roztworach wodnych, a otrzymać je można z metalicznego cynku lub kadmu i ich chlorków ZnCl_2 i CdCl_2 przeprowadzając reakcję w stopionym chlorku glinowym



W stałych solach z anionami fluorowców, kationy Hg_2^{2+} wiążą dość mocnym wiązaniem kowalencyjnym po dwa aniony X^- , tworząc liniowe cząsteczki Hg_2X_2 ustawione równolegle do siebie w sieci krystalicznej – fragment sieci Hg_2F_2 jest pokazany na rys. 144a. Odległości Hg-Hg w kationach rtęci(I) w tym związku wynoszą 250 pm, a Hg-F 213,3 pm. Cztery następne odległości, zaznaczone na rys. 144a linią przerywaną, od Hg do anionów fluorkowych sąsiednich elementów Hg_2F_2 są znacznie dłuższe i wynoszą 271,8 pm.

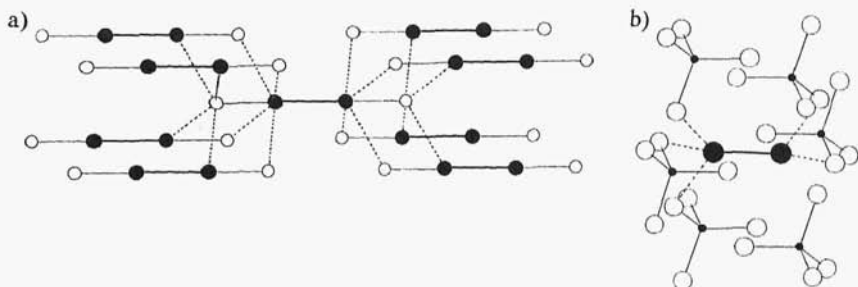
W roztworach wodnych kationy Hg_2^{2+} istnieją przypuszczalnie w postaci liniowych uwodnionych kationów $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$, jony o takiej budowie znajdują się w uwodnionych solach, azotanie i nadchloranie rtęci(I), a odległości $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}$ wynoszą w nich odpowiednio 212,7 pm i 214 pm.

Kationy Cd_2^{2+} (odległość Cd-Cd = 258 pm) w związku $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ są otoczone przez sześć ligandów Cl^- z sześciu anionów AlCl_4^- , po trzy z każdej strony, położone w prawie równych odległościach: 271,4 pm (jeden) i 269,5 pm (dwa) tak, że układ wiązań wokół każdego rdzenia kadmu jest czworościenny (rys. 144b).

Oprócz dwurdzeniowych kationów Hg_2^{2+} , rtęć tworzy również trójrdeniowe Hg_3^{2+} , stabilne w fazie stałej w solach: $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$, $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Hg}_3(\text{NbF}_5)_2\text{SO}_4$. Kationy te mają liniową budowę

Tablica 49
Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz berylowców

Właściwości	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,85	1,74	7,13	8,65	13,5
Temperatura topnienia [K]	1551	923	692,5	594	234,3
Temperatura wrzenia [K]	3243 <small>pod ciśnieniem</small>	1363	1180	1038	629,7
Praca wyjścia [eV]	3,92	3,64	4,24	4,1	4,52
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	321,6	150,2	131,5	116	
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	25,2	22,8	16,9	14,6	1,06
Potencjał normalny [V]	-1,85	-2,38	-0,76	-0,40	+0,86
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$-1,3 \cdot 10^{-8}$	$+6,8 \cdot 10^{-9}$	$-2,20 \cdot 10^{-9}$	$-2,21 \cdot 10^{-9}$	$-2,1 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo ciepłe w 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	200	156	116	96,8	8,34
Ciepło właściwe, c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	16,4	24,9	25,40	25,98	27,98
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	9,5	32,7	41,66	51,8	76,1



Rys. 144. Otoczenie jonów M_2^{2+} w sieci krystalicznej: a) Hg_2F_2 , b) $Cd_2(AlCl_4)_2$

o prawie jednakowych odległościach Hg-Hg-Hg wynoszących 255 pm.

Wysoka stosunkowo elektroujemność rtęci sprawia, iż w stopach międzymetalicznych, jakie rtęć tworzy z najmniej elektroujemnymi pierwiastkami I grupy, o składach np: $CsHg$, $NaHg$, Na_3Hg_2 , $NaHg_2$, następuje wiązanie rdzeni rtęci w grupy (pseudoanionowe, którym jednak trudno przypisać określony ładunek), otoczone przez rdzenie litowców. W strukturze $CsHg$ i Na_3Hg_2 występują oddzielne kwadratowe grupy Hg_4 (w $CsHg$ odległości Hg-Hg wynoszą 301,6 pm i 300,3 pm), w $NaHg$ takie grupy łączą się kątowo krawędziami tworząc wstęgę, a w $NaHg_2$ rdzenie rtęci tworzą płaską grafitopodobną płaską warstwę.

Duże zróżnicowanie promieni i elektroujemności rdzeniowej, występujące wśród kationów – rdzeni berylowców, powoduje duże różnice w ich oddziaływaniach na proste aniony w związkach. Liczby koordynacyjne oraz odległości międzyjonowe dla kationów berylowców zestawiono w tabl. 50.

Najsilniejsze oddziaływania kowalencyjne będą wykazywały kationy dwu skrajnych pierwiastków – berylu i rtęci. Beryl, ze względu na mały promień i dużą elektroujemność, tworzy związki o przewadze wiązania kowalencyjnego ze wszystkimi prostymi jedno-, dwu- i trójjemnymi prostymi anionami. Kation rtęci(II), o stosunkowo dużym promieniu, silnie polaryzowalny, tworzy wiązania w znacznej mierze kowalencyjne z jeszcze silniej polaryzowalnymi anionami, natomiast z jonami fluorkowymi tworzy typowo jonowy fluorok HgF_2 o strukturze typu CaF_2 . Udział wiązania kowalencyjnego w stosunku do jonowego wiąże się m.in. z wartością liczby koordynacyjnej kationu. Im jest ona mniejsza, tym większy jest udział

wiązania kowalencyjnego. Ogólnie pod względem wzrostu udziału wiązania kowalencyjnego berylówce zachowują następującą kolejność: Mg, Cd, Zn, Be i Hg. Jest to kolejność zgodna ze wzrostem elektroujemności rdzeniowej tych pierwiastków.

Tablica 50

Charakterystyka otoczenia kationów berylówców w związkach z anionami

Aniony	Be ²⁺		Mg ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺		Hg ²⁺	
	<i>lk</i>	[pm]	<i>lk</i>	[pm]	<i>lk</i>	[pm]	<i>lk</i>	[pm]	<i>lk</i>	[pm]
F ⁻	4	155	6	198	6	201–204	8	233	8	240
Cl ⁻	4	202	6	233	4	228–233	6	266	2	228
Br ⁻			6		4	240–243	6		2	248
I ⁻			6		4	294	6	298	2 4	263 278
OH ⁻	4	155–189	6	210	4 6 _p	187–206 227	6	231	–	–
O ²⁻	4	165	6	211	4	197	6	235	2	205
S ²⁻	4		6	260	4	235	4	252	4	293
Se ²⁻	4	6			4	243	4	263	4	263
Te ²⁻	4		4		4	262	4		4	275
N ³⁻	4	170–199	4	213–215	4		4			
P ³⁻	4		4	256	4	246	4	262		

Fazy metaliczne berylówców wykazują znaczne zróżnicowanie właściwości chemicznych. W odróżnieniu od faz metalicznych litowców i wapniowców, które były jedynie donorami elektronów (reduktorami), niektóre fazy metaliczne berylówców, dzięki tworzeniu przez kationy dość mocnych wiązań kowalencyjnych z anionami, oprócz właściwości redukujących wykazują właściwości kwasowe, stają się wówczas reagentami sprzężonymi typu redac. Udział reaktywności kwasowej jest bardzo zróżnicowany, zależnie od mocy wiązania kowalencyjnego w produkcie, która z kolei zależy od pierwiastka i od rodzaju wiążanego anionu. Praktycznie czyste właściwości redukujące wykazuje w reakcjach jedynie metaliczny magnez (najmniejsza

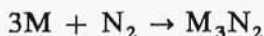
elektroujemność), reaguje jednak znacznie słabiej niż fazy metaliczne wapniowców czy litowców.

Wszystkie fazy metaliczne berylowców utleniane są przez dwutlen do tlenków

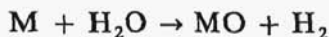


najłatwiej reaguje magnez, a najtrudniej, przy długim ogrzewaniu w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia, rtęć. Na ogół utlenianie litych metali następuje w temperaturach rzędu kilkuset stopni, w niższych zaś temperaturach ulegają one pasywacji, pokrywając się szczelną warstwą tlenku, uniemożliwiającą dostęp tlenu. Wszystkie metale tej grupy utleniane są przez dwufluorowce, tworząc odpowiednie fluorki, chlorki, bromki i jodki.

W temperaturach powyżej 873 K metale tej grupy, z wyjątkiem rtęci, reagują z dwuazotem, tworząc azotki



Właściwości redukujące faz metalicznych, w stosunku do kationów wodorowych zlokalizowanych w elektronowych sferach walencyjnych bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*, są również znacznie zróżnicowane. Z ciekłą wodą, w temp. 293 K, praktycznie żaden z metali tej grupy nie reaguje, gdyż na ich powierzchniach tworzą się warstwy pasywujące (wodorotlenków, oksowodorotlenków czy tlenków), najaktywniejszy – magnez, reaguje dopiero po podgrzaniu, wydzielając wodór i tworząc nierozpuszczalny wodorotlenek magnezu. Pozostałe metale, z wyjątkiem rtęci, reagują łatwo z parą wodną w temperaturach rzędu kilkuset stopni, wydzielając wodór i tworząc tlenki



Fazy metaliczne berylowców, mające (z wyjątkiem rtęci) ujemne wartości potencjałów normalnych, reagują jako reduktory z roztworami wodnymi mocnych kwasów. Roztwory kwasów zawierają znaczne stężenie kationów oksoniowych H_3O^+ , w których kationy wodorowe są wiązane słabiej niż w drobinach wody, w związku z tym wykazują one silniejsze właściwości utleniające. Metaliczny beryl i cynk są utleniane również przez roztwory wodne silnych zasad. W roztworach silnych zasad mamy wysokie stężenie jonów OH^-

oraz drobin wody, natomiast stężenie jonów oksoniowych (najsilniejszych utleniaczy) jest minimalne, znacznie mniejsze niż w czystej wodzie, w związku z tym, utleniaczami w stosunku do metalicznego berylu i cynku będą kationy wodorowe drobin wody, które są słabszymi utleniaczami od jonów oksoniowych, silniejszymi jednak od jonów OH^- , w których kationy wodorowe wiązane są najmocniej. Jednak pod nieobecność jonów OH^- mocnych zasad (w czystej wodzie), reakcja utleniania metali jest zahamowana przez pasywację powierzchni, natomiast obecność większego stężenia jonów OH^- powoduje usunięcie warstw pasywujących przez utworzenie rozpuszczalnych anionów czterohydroksoberylanowych – $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ i czterohydroksocynkanowych – $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ i dalszą reakcję utleniania metalu przez kationy wodorowe drobin wody. Sumaryczną reakcję utleniania metalicznego berylu i cynku w roztworach mocnych zasad ujmuje równanie bilansowe



Wodorotlenek kadmu nie reaguje z roztworami mocnych zasad. Właściwości redukujące faz metalicznych wobec kationów wodorowych w anionach OH^- ujawniają się dopiero w reakcjach z udziałem czystych wodorotlenków w podwyższonych temperaturach, wydziela się wówczas dwuwodór i tworzą się tlenosole berylowców

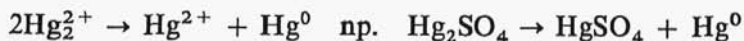
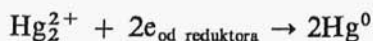
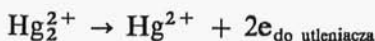


Dwudodatnie kationy berylowców wykazują już pełną reaktywność, mogą być zarówno utleniaczami (ox), jak i akceptorami prostych anionów (bas). Znaczne różnice w elektroujemności powodują różnicowanie ich właściwości utleniających, najsilniejsze właściwości utleniające wykazuje kation Hg^{2+} . Ujawniają się one już w stosunku do anionów tlenkowych. W temperaturze ok. 673 K następuje rozkład tlenku rtęci na dwutlen i wolną rtęć. Kationy cynkowe i kadmowe również częściowo w podwyższonych temperaturach wiążą elektrony od anionów tlenkowych, w przypadku ZnO tworzy się niestechiometryczna faza tlenku ZnO_{1-x} z niedomiarem tlenu, a tlenek kadmu w temp. powyżej 1073 K przechodzi do fazy gazowej jako mieszanina kadmu i dwutlenku. Trwałość faz tlenkowych wynika z entalpii tworzenia tlenków, które dla berylowców wynoszą

MO	BeO	MgO	ZnO	CdO	HgO
$-\Delta H^0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	607	601	351	258	90

Również w rozkładach termicznych wielu tlenosoli rtęci(II) i kadmu zawierających tlenoaniony pierwiastków bloku *sp* o $e_v > 0$, kationy te reagują jako utleniacze, wydzielając się w postaci metalicznej. Możliwe jest również wydzielenie metalicznego cynku, kadmu i rtęci w wyniku redukcji katodowej ich soli w roztworach wodnych. Umożliwiają to stosunkowo wysokie potencjały normalne, szczególnie rtęci (tabl. 49). Redukcja katodowa kationów berylu i magnezu jest możliwa jedynie w warunkach bezwodnych w stopionych solach, a prowadzi się ją najczęściej w stopionych chlorkach. Redukcja kationów berylu i magnezu oraz cynku może być również przeprowadzona w wyniku działania na tlenki wolnym węglem lub krzemem w wysokich temperaturach z oddestylowaniem i kondensacją metali.

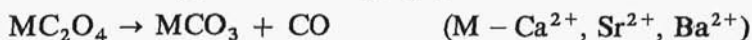
Właściwości chemiczne kationów Hg_2^{2+} są bardziej złożone, gdyż w reakcjach z utleniaczami mogą one się przekształcać w kationy Hg^{2+} , z reduktorami zaś w metaliczną rtęć, oraz mogą ulegać reakcji dysproporcjonacji na kationy Hg^{2+} i Hg^0 (najczęściej w wyniku rozkładu termicznego związków)



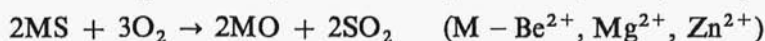
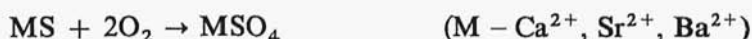
Właściwości kwasowe dwudodatnich kationów berylowców, dzięki tworzeniu wiązań kowalencyjnych są znacznie silniejsze od wapniowców i wiążą się ze znacznie większymi wartościami ich sił elektroujemności, które zmieniają się w szerokim przedziale, zależnym od promieni kationów i ich elektroujemności rdzeniowej oraz liczby koordynacyjnej.

Ważnym rodzajem aktywności chemicznej kationów berylowców są ich reakcje z towarzyszącymi im przeciwjonami anionowymi przebiegające wewnątrz soli. Silniejsze właściwości kwasowe berylowców (oprócz działania utleniającego Hg^{2+} i Cd^{2+}) wyraźnie wpływają na zmianę przebiegu wielu reakcji ich związków, w porównaniu z reakcjami związków wapniowców, zmieniają ich mechani-

zmy poprzez włączenie etapów kwasowo-zasadowych z ich udziałem. Szczawiany wapniowców rozkładają się termicznie z utworzeniem węglanów i tlenku węgla(II), natomiast szczawiany berylówców (z wyłączeniem rtęci) rozkładają się do tlenków berylówców, dwutlenku węgla i tlenku węgla(II)



Reakcje utleniania dwutlenem siarczków wapniowców (pod normalnym ciśnieniem) prowadziły do otrzymania siarczanów(VI), a utlenianie siarczków berylówców prowadzi do wydzielienia dwutlenku siarki oraz tlenków metali



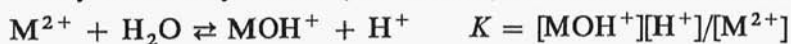
W pierwszym wypadku utlenianie dwutlenem jonów siarczkowych do siarczanowych jest procesem sprzężonym redac-oxbas, przebiegającym w linii $e_z + e_v = 8$ i nie zakłóconym przez kationy wapniowców, w drugim zaś proces sprzężony jest zakłócony przez oddziaływanie kwasowe kationów berylówców, które wiążąc aniony tlenkowe od drobin tlenowych siarki (najprawdopodobniej od SO_3^{2-} – drobin o najsilniejszych właściwościach zasadowych), powodują zejście na linię tlenków siarki ($e_z + e_v = 6$) (rys. 145). Również rozkład siarczanów(IV) berylówców (pomijając siarczany(IV) kadmu i rtęci, rozkładające się z udziałem procesów red-ox) jest inny niż wapniowców. Aniony SO_3^{2-} w siarczanach(IV) wapniowców ulegają sprzężonej dysproporcjonacji redac-oxbas, nie zakłóconej przez kationy wapniowców, gdy tymczasem siarczany(IV) berylówców w wyniku wiązania anionów tlenkowych bezpośrednio od jonów SO_3^{2-} przez kationy berylówców, powodują ich rozkład do SO_2 (rys. 145)



Znacznie silniejsze oddziaływanie kationów berylówców na drobiny wody, w roztworach wodnych soli, powoduje ich hydrolizę, polegającą na przekazaniu protonu od drobin wody związanej z kationem i zwiększenie stężenia kationów oksoniowych w roztworze

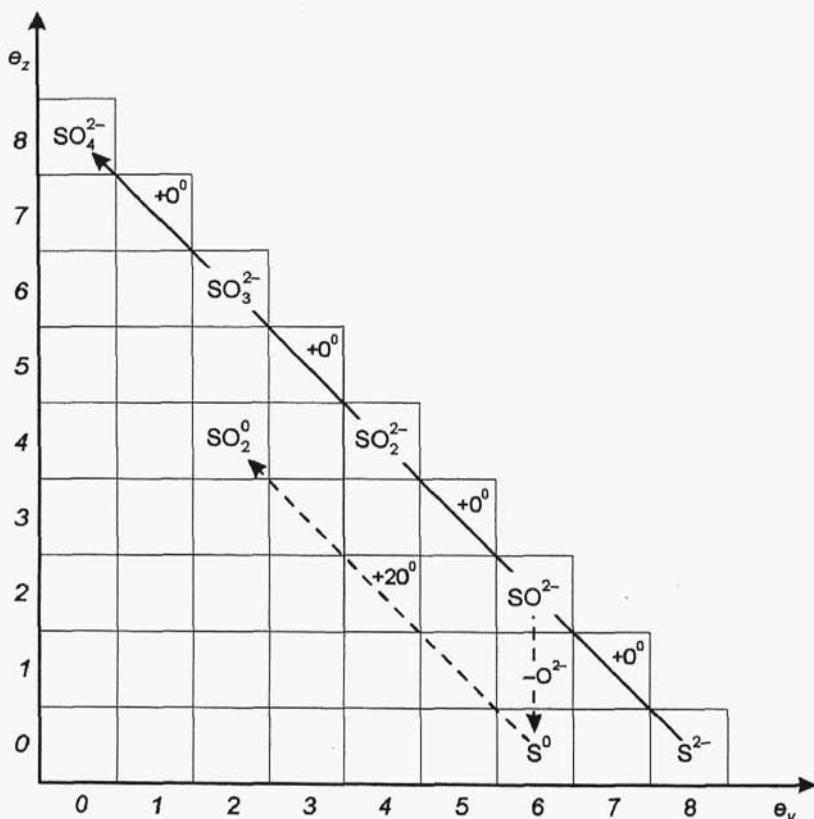


Stopień hydrolizy zależy od kwasowości kationów berylowców, a stałe hydrolizy i ich wykładniki dla rozcieńczonych roztworów rozpuszczalnych soli berylowców (0,1–0,001M), zgodnie z równowagą



mają wartości

M^{2+}	Be^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
K	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-12}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
pK	5,70	11,42	7,69	7,62	3,58



Rys. 145. Wpływ silnie kwasowych kationów na przebieg utleniania jonów S^{2-}