

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

### 3.3.3.4. Jednopierwiastkowe kationy tlenowców

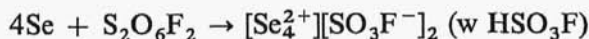
Siarka, selen i tellur rozтворzone w oleum dają kolorowe roztwory (dla siarki – żółte, niebieskie i czerwone, dla selenu – żółte i zielone, dla telluru zaś czerwone), będące wynikiem tworzenia się jednopierwiastkowych drobin kationowych tych pierwiastków. Utlenienie elektroobojętnych drobin tlenowców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

silnych utleniaczy, takich jak –  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  i wymaga silnie kwasowego środowiska, np.  $\text{HSO}_3\text{F}$ , ciekłego  $\text{SO}_2$ , bezwodnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub oleum, stopionego  $\text{AlCl}_3$  lub użycia tzw. „superkwasu” będącego mieszaniną  $\text{HSO}_3\text{F}$ - $\text{SbF}_5$ - $3\text{SO}_3$ . W ostatnich latach intensywnie badano reakcje utleniania tlenowców w takich układach, identyfikując całą gamę kationów, które zostały zestawione w układzie klasyfikacyjnym  $e_v$ - $n$  (rys. 108).

Stabilne w układach soli dwurdzeniowe kationy  $\text{T}_2^+$  tworzy jedynie tlen  $\text{O}_2^+$ . Kationy te powstają w wyniku utleniania cząsteczek dwutleno, np. za pomocą  $\text{PtF}_6$ . Odległości O-O w kationach  $\text{O}_2^+$  wynoszą 112 pm, są to więc najkrótsze odległości ze wszystkich drobin dwurdzeniowych tlenu.

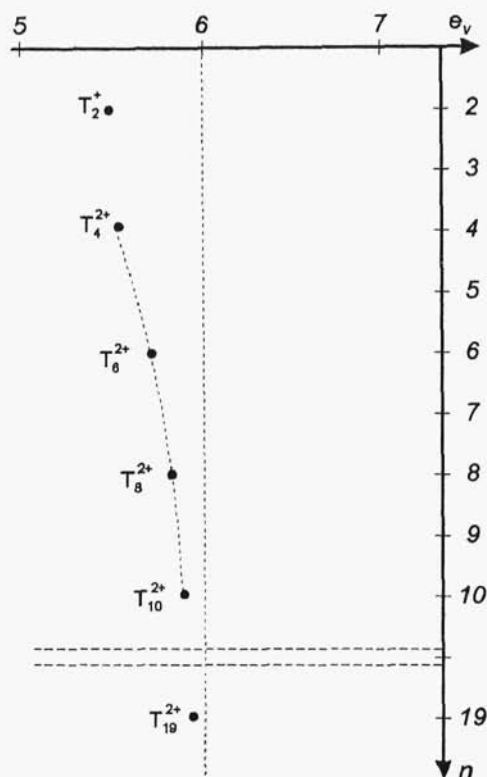
W drobinach  $\text{T}_4^{2+}$ , które tworzy siarka, selen i tellur, na jeden rdzeń przypada taka sama liczba elektronów walencyjnych ( $e_v = 5,5$ ) jak w kationie oksygenyowym  $\text{O}_2^+$ . Niestabilność wiązań wielokrotnych w dwurdzeniowych rodnikowych drobinach  $\text{T}_2^+$  pozostałych tlenowców jest jednak przyczyną ich nietrwałości, a stabilizacja jest możliwa dopiero w układach czterordzeniowych o płaskiej kwadratowej strukturze, świadczącej o udziale zdelokalizowanego wiązania  $\pi$  – rys. 109.

Kationy  $\text{T}_4^{2+}$  są trwałe w roztworach silnie kwaśnych rozpuszczalników i barwne, zarówno w roztworach, jak i w solach stałych. Roztwory i sole zawierające kationy  $\text{S}_4^{2+}$  mają barwę jasnożółtą, np.  $\text{S}_4(\text{SbF}_6)_2$  i złożony związek  $\{[\text{S}_4^{2+}][\text{S}_7\text{I}^+]_4[\text{AsF}_6^-]_6\}$ . Obecność kationów  $\text{Se}_4^{2+}$  nadaje żółtą barwę roztworom  $\text{Se}_4(\text{SO}_3\text{F})_2$  i stałej soli  $\text{Se}_4(\text{AsF}_6)_2$ , a  $\text{Te}_4^{2+}$  jest w roztworach i stałych solach jasnoczerwony. Znana jest duża liczba soli zawierających te kationy w układach z dużymi anionami –  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ , a typowe reakcje ich otrzymywania to:



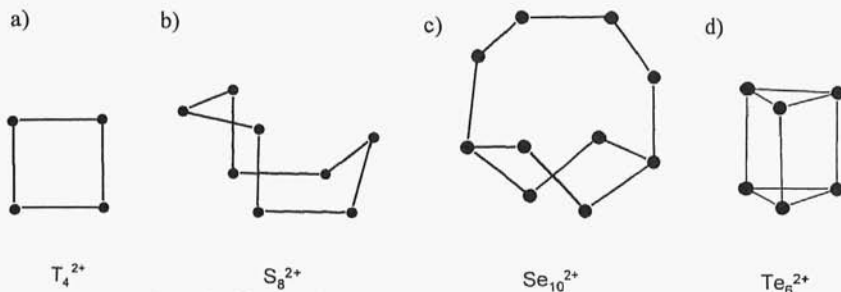
Związki zawierające kationy  $\text{T}_8^{2+}$  znane są tylko dla siarki i selenu. Ciemnoniebieskie sole z kationem  $\text{S}_8^{2+}$  i zielone z  $\text{Se}_8^{2+}$ , np.  $\text{S}_8(\text{AsF}_6)_2$  i  $\text{Se}_8(\text{AsF}_6)_2$ , można otrzymać w reakcji przebiegającej w ciekłym  $\text{SO}_2$ , np.:





$n$	$e_v$	O	S	Se	Te
2	5,5	$O_2^+$			
3					
4	5,5		$S_4^{2+}$	$Se_4^{2+}$	$Te_4^{2+}$
5					
6	5,67				$Te_6^{2+}$
7					
8	5,75		$S_8^{2+}$	$Se_8^{2+}$	
9					
10	5,8			$Se_{10}^{2+}$	
...	...	...	...	...	...
19	5,91		$S_{19}^{2+}$		

Rys. 108. Klasyfikacja kationów tlenowców



Rys. 109. Budowa kationów tlenowców

Kationy  $T_8^{2+}$  mają budowę pierścieniową z odległościami T-T oraz kątami T-T-T mniejszymi niż w pierścieniach  $S_8$  i  $Se_8$ , rys. 109.

Kationy  $T_{10}^{2+}$  znane są jedynie dla selenu i występują w ciemnoczerwonej soli  $Se_{10}(SbF_6)_2$ . Sól ta została otrzymana w reakcji  $SbF_5$  z nadmiarem selenu w 323 K, pod ciśnieniem. Kation ten ma niezwykłą strukturę, w której sześcioczłonowy pierścień  $Se_6$  o konformacji łódkowej jest połączony z łańcuchem czterech rdzeni selenu – rys. 109. W kationie tym pojawiają się dwa rdzenie selenu, które są połączone z sąsiednimi rdzeniami za pomocą trzech wiązań dwuelektronowych, w strukturę z wysyconym układem wiązań  $\sigma$  bez udziału wiązań  $\pi$ .

Z szeregu kationów tlenowców o stechiometrii  $T_n^{2+}$  największą liczbę rdzeni zawiera kation  $S_{19}^{2+}$  (jasnoczerwony w roztworze), występujący w krystalicznych solach  $S_{19}(AsF_6)_2$  i  $S_{19}(SbF_6)_2$ . Ma on nie spotykaną strukturę w postaci dwóch siedmioczłonowych pierścieni połączonych pięciosiarkowym łańcuchem, jeden z pierścieni ma konformację łódkową, drugi zaś zmienną, nieuporządkowaną.

Tellur, jak wynika z powyższego przeglądu, nie tworzy większych struktur kationowych niż czterordzeniowe, należących do szeregu  $T_n^{2+}$ , tworzy natomiast odmienny klasterowy kation  $Te_6^{2+}$ . Kation ten występuje w brązowej soli  $Te_6(AsF_6)_2 \cdot 2AsF_3$ . Sól ta została otrzymana w ciekłym  $AsF_3$ , przez utlenienie telluru za pomocą  $AsF_5$ . Kation ma budowę klasterową w postaci pryzmy trygonalnej – rys. 109.

Tworzenie się struktur klasterowych, zarówno anionowych, jak i kationowych, jest charakterystyczne dla pierwiastków bloku *sp* niższych okresów, struktury takie tworzy również antymon, bizmut, cyna i ołów.

W roztworach tlenowców w oleum stwierdza się również obecność paramagnetycznych drobin, prawdopodobnie należących do rodniowego szeregu  $T_n^+$ . Dotychczas nie udało się jednak otrzymać kryształicznych związków zawierających takie kationy, a ich obecność może wynikać z ustalających się w roztworach równowag pomiędzy  $2S_n^+$  i  $S_{2n}^{2+}$ .

Wszystkie kationy tlenowców wykazują silne właściwości utleniające i kwasowe.

### 3.3.4. Pierwiastki V grupy, azotowce

#### 3.3.4.1. Ogólna charakterystyka azotowców

Do azotowców zaliczamy pierwiastki bloku *sp* o pięciოდodatnich rdzeniach – azot, fosfor, arsen, antymon i bizmut. Charakterystykę rdzeni tych pierwiastków podano w tabl. 37.

#### 3.3.4.2. Jednopierwiastkowe związki azotowców

Duże różnice w elektroujemności rdzeniowej pierwiastków tej grupy są powodem znacznego zróżnicowania struktur i właściwości ich związków jednopierwiastkowych. Właściwości fizykochemiczne najstabilniejszych faz jednopierwiastkowych azotowców zestawiono w tabl. 38.

Najbardziej elektroujemny w tej grupie azot tworzy bardzo trwałe dwurdzeniowe dziesięcioelektronowe drobiny  $N_2$  z potrójnym wiązaniem, będące jedynymi elementami strukturalnymi dwuazotu niezależnie od jego stanu skupienia. Stały krystaliczny dwuazot ma dwie odmiany krystaliczne, regularną niskotemperaturową  $\alpha$ - $N_2$  ( $N_2$ -II), która w temp. 35,6 K przechodzi w heksagonalną odmianę wysokotemperaturową  $\beta$ - $N_2$  ( $N_2$ -I) trwałą do temperatury topnienia dwuazotu. Znana jest również tetragonalna ciśnieniowa odmiana  $N_2$ -III, którą można otrzymać z odmiany  $\alpha$ - $N_2$  w temp. 4,2 K i pod ciśnieniem 0,35 GPa. Punkt potrójny współlistnienia wszystkich trzech faz stałych dwuazotu występuje przy 44,5 K i 0,47 GPa. Charakterystyka krystalograficzna faz dwuazotu podana jest w tabl. 39.

Brak wiązań wielokrotnych w drobinach pozostałych pierwiastków tej grupy, jak również delokalizacja części elektronów walencyjnych z utworzeniem wiązania metalicznego u dalszych pierwiastków (Sb