

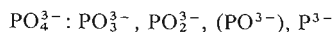
## PIERWIASTKI BLOKU CYNKU, KADMU I RTĘCI

### A. Wykład

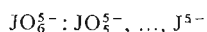
#### 4.1. Ogólna charakterystyka pierwiastków bloku cynku, kadmu i rtęci oraz ich związków

Chemia pierwiastków głównych trzeciego, czwartego i piątego okresu rdzeniowego, występujących w układzie okresowym za cynkiem, kadmem i rtęcią, została znacznie słabiej poznana niż chemia pierwiastków pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego. Istnieją nawet wątpliwości dotyczące liczby stanów walencyjnych w otoczeniu rdzeni atomowych tych pierwiastków. Obok bowiem charakterystycznych dla pierwiastków głównych czterech stanów walencyjnych  $sp^3$ , które mogą być obsadzone elektronami, należy dopuścić możliwość angażowania w związkach chemicznych stanów  $d$  z tej samej powłoki. Wskazuje na to istnienie trwałych połączeń typu  $AO_6$ , poznanych dobrze w chemii *kсенonu*, *jodu* i *teluru* — pierwiastków leżących za *kadmem*. Wydaje się, że podobne, a może jeszcze wyżej skoordynowane drobiny tworzą bardzo rzadkie w przyrodzie, elektroujemne pierwiastki: *polon*, *astat* i *radon*, występujące w układzie okresowym za *rtęcią*.

Jeżeli uznać, iż wiązania między pierwiastkiem centralnym a podstawnikami tlenkowymi nie mają w tych przypadkach czysto jonowego charakteru, to należy przyjąć, że w połączeniu typu  $AO_6$  silniej elektroujemnych pierwiastków, leżących za kadmem, są angażowane obok głównych stanów walencyjnych  $sp^3$  dwa stany walencyjne  $d$ . Jednak, wbrew stwierdzonej w zakresie tlenowych połączeń pierwiastków pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego strukturalnej równoważności podstawnika tlenkowego i pary elektronowej, nie stwierdzono do dziś z całą pewnością istnienia związków pierwiastków dalszych okresów, wywodzących się przez zastąpienie podstawnika tlenkowego parą elektronów. Przypomnijmy tu tlenowe drobiny fosforu wywodzące się właśnie w ten sposób:



Analogicznie wywodzone np. z  $JO_6^{5-}$  drobiny:

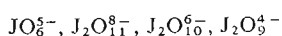


nie zostały dotychczas otrzymane i być może nie są zdolne do istnienia.

Fakt ten mógłby być tłumaczony znacznie większym udziałem wiązki jonowej w wiązaniu jod-tlen. Szereg jednak innych faktów wskazuje na to, iż ortonadjodany, np.  $\text{Na}_5\text{JO}_6$ , nie są mieszaninami tlenków i że stosunkowo silnie powiązana struktura  $\text{JO}_6^{5-}$  rzeczywiście istnieje. Stany walencyjne  $d$  są więc przypuszczalnie dostępne jedynie dla podstawników koordynacyjnych, a swobodne elektrony walencyjne trudno się w nich lokują. Struktura walencyjna, z elektronowego punktu widzenia, zawiera cztery orbitale  $sp^3$ , z podstawnikowego zaś punktu widzenia — sześć orbitali  $sp^3d^2$ .

Zagadnienie struktur drobin tlenowych bardziej elektroujemnych pierwiastków, leżących za kadmem i rtęcią, należy do najważniejszych i najbardziej pasjonujących problemów chemii tlenowych połączeń pierwiastków głównych, które do dzisiaj nie zostały rozwiązane. Większość autorów skłania się obecnie do poglądu, iż struktura oktaedryczna, występująca w drobinach typu  $\text{AO}_6$ , w których środki ciężkości podstawników tlenkowych są ustawione w wierzchołkach ośmiościanu foremego opisanego na rdzeniu centralnym, jest w podobnym sensie podstawową dla drobin tlenowych tych pierwiastków, jak podstawową była struktura trójkąta foremego dla drobin tlenowych pierwiastków głównych okresu pierwszego i struktura czworościanu foremego dla drobin tlenowych pierwiastków okresu drugiego. W bardzo małym stopniu jednak poznano zasady komplikacji ośmiościanów, postępującej w miarę zmniejszania się liczby podstawników tlenkowych w stosunku do liczby rdzeni centralnych. Stąd też niemożliwym jest podanie tak precyzyjnych i ogólnych reguł strukturalnych, jak w przypadku tlenowych drobin pierwiastków pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego.

Nieco światła na to zagadnienie rzucają wyniki ostatnich badań strukturalnych tlenowych połączeń jodu na najwyższym,  $+7$  stopniu utlenienia. Wskazują one na prostą, choć zasadniczo odmienną zasadę komplikacji struktury ośmiościanów. Stwierdzono prawie bez wątpliwości istnienie szeregu struktur, powstających w wyniku łączenia się ośmiościanów najpierw poprzez jeden podstawnik tlenkowy (wierzchołkiem), następnie poprzez dwa podstawniki tlenkowe (krawędzią) i wreszcie poprzez trzy podstawniki tlenkowe (ścianą ośmiościanu). Komplikacja tego typu prowadzi do następujących drobin tlenowych:



Ostatnia z wymienionych drobin stanowi kres kondensacyjny w omawianym szeregu. Za tym, iż są możliwe inne szeregi kondensacyjne, przemawia fakt istnienia drobin o składzie empirycznym  $\text{JO}_4$ , nie mogących pojawić się w omówionym szeregu strukturalnym. Szczegółowe badania budowy metanadjodanów, soli o składzie  $\text{M}^+\text{JO}_4$ , wykazują, iż anion ten ma budowę tetraedryczną. Stwierdzenie to budzi jednak pewne wątpliwości, ponieważ trwałość termiczna tych związków jest mała w porównaniu z trwałością termiczną innych nadjodanów o strukturze oktaedrycznej, a przede wszystkim ortonadjodanów zawierających aniony  $\text{JO}_6^{5-}$ . Struktura metanadjodanów stanowi ciągle problem otwarty, zwłaszcza iż rozpuszczane w wodzie przekształcają się od razu samorzutnie w ortonadjodany typu  $\text{M}^+\text{H}_4\text{JO}_6$ .

Rozszerzając jeszcze badania związków jodu będzie można zapewne uchwycić podstawowe zależności strukturalne, pozwalające na sformułowanie ogólnych zasad komplikacji struktury tlenowych drobin pierwiastków leżących w układzie okresowym za kadmem.

Problem ogólnej struktury tlenowych drobin pierwiastków leżących za rtęcią jest jeszcze daleki od rozwiązania. Głównym powodem braku danych doświadczalnych jest to, iż

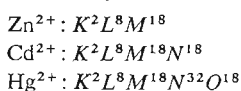
najważniejsze pierwiastki (o większej elektroujemności), których związki mogłyby dostarczyć niezbędnych informacji, należą do niezwykle rzadkich. Są to: *polon*, *astat* i *radon*. Można przypuszczać, że strukturą podstawową jest tu albo ośmiościan, wynikający z sześcioligandowego otoczenia drobin typu  $AO_6$ , albo sześcian, definiowany ośmioma podstawnikami drobin typu  $AO_8$ .

Są pewne dane o tlenowych połączeniach *bismutu*, które mogłyby przemawiać za tą ostatnią tezą. Otrzymano bowiem związki, których właściwości wskazują na obecność anionu o wzorze  $Bi(OH)_8^{5-}$ . Na tej podstawie można przypuszczać, że istnieją analogiczne połączenia o wzorach:  $Po(OH)_8^{4-}$ ,  $At(OH)_8^{3-}$  i  $Rn(OH)_8^{2-}$ . We wszystkich tych związkach dwa elektrony  $s$  znajdują się przy centrum koordynacji. Jednak sprawa istnienia struktury  $Bi(OH)_8^{3-}$  o  $e_w = 0$  nadal jest otwarta.

Struktury *tlenowych drobin pierwiastków głównych leżących za cynkiem* nie budzą wątpliwości. Przyjmuje się, że strukturą wyjściową jest tu czworościan i budowa przestrzena tlenowych drobin pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego pokrywa się ze strukturą tlenowych drobin pierwiastków okresu drugiego.

Jest zatem prawdopodobne, że w zakresie struktur pierwiastków bloku cynku, kadmu i rtęci obowiązuje prosta zasada: w połączeniach tlenowych pierwiastków leżących za cynkiem strukturą główną jest czworościan, w połączeniach tlenowych pierwiastków leżących za kadmem — ośmiościan, a w połączeniach tlenowych pierwiastków leżących za rtęcią — sześcian.

Obok wymienionych odmienności strukturalnych, różniących pierwiastki główne bloku cynku, kadmu i rtęci od pierwiastków dwóch pierwszych okresów rdzeniowych, za przyczynę istniejących zasadniczych różnic w zdolności do tworzenia drobin jednordzeniowych należy uznać odmienną strukturalną rdzeni atomowych tych pierwiastków, które, tak jak pierwiastki strukturalnie wiodące, w ostatniej powłoce mają 18 elektronów:

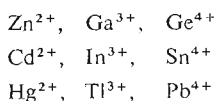


Znaczniejsza polaryzowalność zewnętrznej osiemnastoelektronowej powłoki rdzeniowej sprzyja stabilizacji elektronów  $s$  jako jedynych w sferze walencyjnej. W związku z tym pierwiastki główne omawianego bloku tworzą nie dwa, lecz trzy typy drobin jednordzeniowych: drobin-rdzenie, jak np.  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ , drobin z elektronami  $s$ , jak np.  $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $As^{3+}$ , oraz drobin z kompletem elektronów  $sp$ , jak np.  $Ge^{4+}$ ,  $As^{3-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $Kr^0$ .

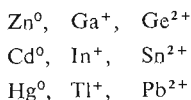
Obecność polaryzowalnej i dzięki temu stabilizującej elektrony  $s$  osiemnastoelektronowej zewnętrznej powłoki elektronowej wpływa na właściwości utleniająco-redukujące nie tylko jednordzeniowych drobin-rdzeni i drobin z elektronami  $s$ , ale również bardziej złożonych układów koordynacyjnych, w których liczby  $e_w$  pierwiastka centralnego odpowiadają liczbom  $e_w$  drobin-rdzeni lub drobin z elektronami  $s$ . Chodzi tu więc o drobiny jedno- lub heterordzeniowe o  $e_w = 0$  i o  $e_w = 2$ . Elektrony  $s$  są stabilizowane tym łatwiej, im większa jest polaryzowalność zewnętrznej powłoki elektronowej. Porównując z sobą drobin jednordzeniowe możemy stwierdzić, iż polaryzowalność zewnętrznej osiemnastoelektronowej powłoki rdzenia jest tym większa, im powłoka jest bardziej oddalona od jądra i przesłonięta większą liczbą elektronów wewnątrzrdzeniowych.

Z drugiej strony wielkość ładunku rdzenia ma poważny wpływ na zwiększenie się elektroujemności pierwiastka. W związku z tym związanie elektronów  $s$  jest tym trwalsze, im

większa jest liczba atomowa pierwiastka i im większy jest ładunek jego rdzenia. Spośród następujących drobin-rdzeni:



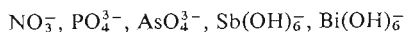
największą zdolność do wiązania elektronów  $s$  ma kation  $\text{Pb}^{4+}$ , najmniejszą zaś kation  $\text{Zn}^{2+}$ . Najsilniejsze właściwości utleniające spośród tych drobin-rdzeni mają kationy  $\text{Pb}^{4+}$ , najsłabsze natomiast kationy  $\text{Zn}^{2+}$ . Na podstawie tych rozważań łatwo można przewidzieć zmienność właściwości redukujących drobin jednordzeniowych z elektronami  $s$ :



Najmocniejszym reduktorem spośród wymienionych struktur jest  $\text{Zn}^0$ , najsłabszym zaś  $\text{Pb}^{2+}$ .

W podobny sposób kształtują się właściwości utleniająco-redukujące drobin heterordzeniowych o  $e_z = 0$  i  $e_w = 2$ . Jak wykazano, obok omówionych czynników, które można byłoby określić jako elektronowe, na stabilność elektronów  $s$  wpływa ponadto charakter otoczenia koordynacyjnego pierwiastka centralnego. Elektrony  $s$  są wiązane tym mocniej, im niższa jest w danym okresie podstawowa liczba koordynacyjna w stosunku do tlenu. Elektrony  $s$  są znacznie silniej wiązane w strukturach tetraedrycznych drobin tlenowych pierwiastków leżących za cynkiem niż w strukturach oktaedrycznych drobin tlenowych pierwiastków leżących za kadmą i za rtęcią. Prowadzi to do dość złożonego przebiegu zmian właściwości utleniających drobin heterordzeniowych o  $e_w = 0$  w grupach układu okresowego.

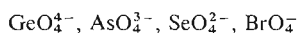
Rozpatrzmy dla przykładu drobinę na najwyższym stopniu utlenienia w grupie V:



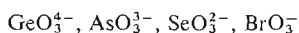
Zmiana właściwości utleniających dwóch pierwszych drobin wynika z prostych najogólniejszych reguł, stosownych do układów zawierających mało odkształcalne, sztywne rdzenie i sprowadzających się do stwierdzenia: im słabiej przesłonięte jądro i wyższy ładunek rdzenia, tym mocniej są wiązane elektrony. Stąd też azotany są mocniejszymi utleniaczami niż fosforany, które są związkami trwałymi. Centrum koordynacji następnej drobin — anionu arsenianowego — jest rdzeniem o osiemnastoelektronowej powłoce zewnętrznej. W wyniku jej polaryzowalności oddziaływanie centrum koordynacji na elektrony walencyjne  $s$  jest silniejsze, w związku z czym arseniany są mocniejszymi utleniaczami niż fosforany. Następna z kolei drobin — anion ortoantymonianowy — jest trwalsza od anionu arsenianowego, ponieważ występuje w niej oktaedryczne otoczenie podstawnikowe obniżające zdolność do wiązania elektronów  $s$ . Izostrukturalne z ortoantymonianami ortobizmutany są mocnymi utleniaczami.

Jak widać, rozpatrując właściwości związków chemicznych w grupach napotykałyśmy na szereg niemonotoniczności w przebiegu zmian ich właściwości. Wynikają one ze zmian struktur centrów koordynacji i ze zmian struktur otoczenia koordynacyjnego. Zmienność natomiast właściwości drobin w okresach, w których jest zachowana stałość struktur, jest monotoniczna.

W trzecim okresie rdzeniowym właściwości utleniające drobin o  $e_w = 0$  wzrastają w miarę wzrostu ładunku rdzenia:

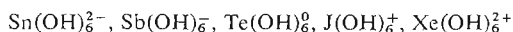


Najsłabszymi utleniaczami są germaniany, najmocniejszymi natomiast nadbromiany. W odwrotnym kierunku zmieniają się właściwości redukujące drobin o  $e_w = 2$ :



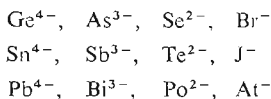
Najmocniejszymi reduktorami są germaniany (choć należą do związków stosunkowo trwałych), arseniny i seleniny są związkami trwałymi wykazującymi znikome właściwości redukujące, bromiany natomiast mają już właściwości utleniaczy, wynikające ze znacznej trwałości anionów  $\text{Br}^-$ .

W następnym okresie, wśród pierwiastków leżących za kadmem, kierunek zmian właściwości utleniających drobin o  $e_w = 0$  jest identyczny:



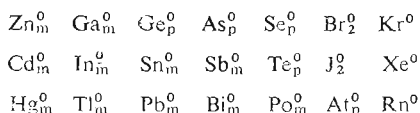
Najmocniejszym utleniaczem jest droбина ksenonu, najsłabszym zaś cyny. Wskutek wystąpienia sześciopodstawnikowego otoczenia centrum koordynacji właściwości utleniające wzrastają wolniej niż w okresie poprzednim, tak że np. ortonadjudany  $\text{JO}_6^{5-}$  są słabszymi utleniaczami niż nadbromiany  $\text{BrO}_4^-$  i można je łatwiej otrzymać.

Poważny wpływ, jaki ma obecność polaryzowalnej osiemnastoelektronowej powłoki w rdzeniu na właściwości drobin o  $e_w = 0$  i  $e_w = 2$ , nie rozciąga się na jednordzeniowe drobin z elektronami  $sp$  tych pierwiastków. W drobinach homordzeniowych z elektronami  $sp$  elektrony walencyjne są wiązane tym słabiej, im dalej są od jądra i im mniejszy jest ładunek rdzenia. Spośród drobin jednordzeniowych:



drobiną najtrwalszą, o najsłabszych właściwościach redukujących, jest anion bromkowy, najmniej trwałą natomiast, o najsilniejszych właściwościach redukujących, jest droбина  $\text{Pb}^{4-}$ .

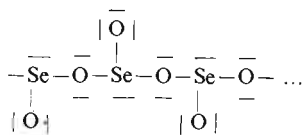
W podobny sposób zmieniają się też właściwości drobin homordzeniowych, a szczególnie pierwiastków w stanie wolnym. Wolny brom jest zbudowany z drobin  $\text{Br}_2^0$ , w których występuje najsilniejsze tu wiązanie atomowe. W miarę zmniejszania się ładunku rdzenia i wzrostu liczby powłok rdzeniowych wiązanie atomowe przekształca się w wiązanie metaliczne. Selen w stanie wolnym ma już właściwości półprzewodnika, antymon jest typowym metalem, a w rtęci wiązanie metaliczne jest wykształcone w największym stopniu (indeksem m oznaczono metale, a indeksem p — półprzewodniki):



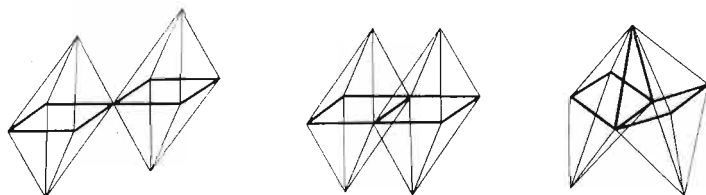
Brak odpowiednich danych liczbowych uniemożliwia syntetyczne przedstawienie wpływu budowy centrum koordynacji na zdolność do wiązania przezeń podstawników tlenkowych. Większy udział wiązania jonowego, jaki występuje między pierwiastkami bloku cynku, kadmu i rtęci, stanowiącymi centrum koordynacji, a podstawnikami tlenkowymi, komplikuje dodatkowo to zagadnienie. W tej sytuacji tlenkowe podstawniki koordynacji

są w drobinach tlenowych tych pierwiastków związane słabiej niż w odpowiadających im drobinach pierwiastków głównych pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego. Większy udział wiązania jonowego nie sprzyja wykształcaniu się wiązań podwójnych typu  $\sigma\pi d$  i podstawniki tlenkowe są powiązane z centrum koordynacji stosunkowo silnie spolaryzowanym wiązaniem pojedynczym. Zwiększony udział wiązania jonowego powoduje, iż w fazie stałej drobin tlenowe tych pierwiastków łatwo łączą się poprzez mostki tlenowe i tworzą nie tylko pojedyncze, ale podwójne a nawet potrójne wiązania poprzez tlen.

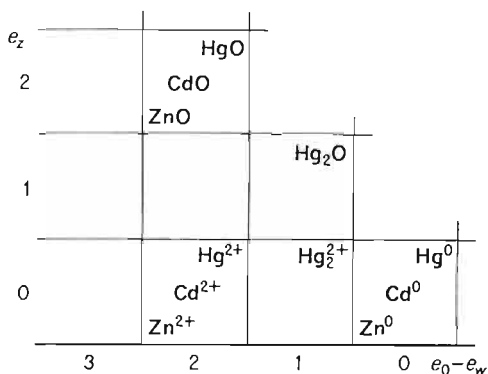
Właściwości te można zilustrować na następujących przykładach: dwutlenek siarki  $\text{SO}_2$ , mimo iż do pełnego zrównoważenia struktury powinien tworzyć drobinę łańcuchową lub pierścieniową z mostkami tlenowymi, występuje w rzeczywistości w postaci trwałych rodnikowych monomerów  $\text{SO}_2$ . Dwutlenek selenu  $\text{SeO}_2$  natomiast tworzy w stanie stałym drobinę łańcuchową z mostkami tlenowymi:



Jak już wspomniano, w tlenowych drobinach jodu na najwyższym stopniu utlenienia stwierdzono istnienie mostków wielokrotnych, podwójnych a nawet potrójnych, poprzez które łączą się z sobą oktaedryczne struktury nadjodanów:



Trwałość mostków tlenowych wynika ze specyficznego rozkładu ładunku: dwa rdzenie dodatnie są związane poprzez aniony tlenkowe znajdujące się między nimi. Podobne układy występują również w drobinach tlenowych pierwiastków pierwszego i drugiego okresu



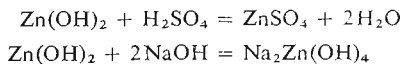
Rys. 4.1. Drobin tlenowe cynkowców

rdzeniowego, odznaczających się małą elektroujemnością, a w szczególności w fazach stałych tlenków berylu i tlenków glinu. Anionizacja drobin pierwiastków bloku cynku, kadmu i rtęci jest trudniejsza, gdyż im większy udział wiązania jonowego, tym więź słabsza.

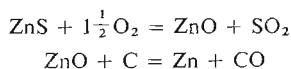
Pięciotlenek arsenu  $\text{As}_4\text{O}_{10}$  np. ulega działaniu dopiero mocniejszych zasad niż pięciotlenek fosforu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Łatwiej też zdeanionizować arseniany zawierające aniony  $\text{AsO}_4^{3-}$  i przeprowadzić je w pięciotlenek arsenu niż dokonać analogicznej przemiany fosforanów  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Cynk, kadm i rtęć, jako pierwiastki strukturalnie wiodące o dwudodatnich rdzeniach, występują w związkach jedynie na +2 stopniu utlenienia (rys. 4.1).

Cynk na +2 stopniu utlenienia tworzy *tlenek* oraz amfoteryczny *wodorotlenek*, z którego wywodzą się *sole cynkowe* i *cynkany*:



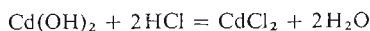
Cynk, jako pierwiastek dość czynny chemicznie, występuje w przyrodzie jedynie w stanie związanym w postaci siarczku, tlenku i węglanu. Otrzymywanie metalicznego cynku polega na redukcji węglem tlenku cynkowego:



Obecnie coraz większego znaczenia nabiera elektrolityczna metoda otrzymywania cynku metalicznego.

Cynk, kadm i rtęć mają pewne cechy pierwiastków bloku *d*, wyrażające się zdolnością do tworzenia typowych kompleksów (Zn, Cd i Hg leżą między pierwiastkami bloku *d* i *sp*). Ze względu na łatwą polaryzowalność osiemnastoelektronowej zewnętrznej powłoki rdzenia kation cynkowy ma zdolność do wiązania ligandów mających wolne pary elektronowe i tworzenia kompleksów z amoniakiem  $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ , anionem cyjankowym  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$  itp.

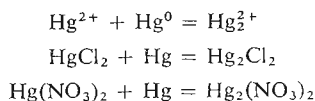
*Kadm* wykazuje na ogół podobne właściwości chemiczne jak cynk. Jest on pierwiastkiem mniej czynnym chemicznie, a *wodorotlenek kadmowy* (na +2 stopniu utlenienia) jest mniej amfoteryczny i wykazuje cechy słabej zasady. Wodorotlenek kadmowy w reakcji z kwasami tworzy *sole kadmowe*:



Kadm wykazuje jeszcze większą łatwość tworzenia kompleksów z amoniakiem, anionami cyjankowymi i innymi, wiążąc — podobnie jak cynk — 4 ligandy, ale również i 6 ligandów.

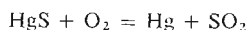
W przyrodzie kadm występuje w postaci siarczku i węglanu, towarzysząc w złożach cynkowi. Z tego to właśnie względu kadm uzyskuje się jako produkt uboczny w procesie otrzymywania cynku. Tlenek kadmowy, podobnie jak tlenek cynkowy, ulega redukcji do wolnego metalu pod działaniem węgla.

Ostatnim, najmniej czynnym pierwiastkiem tej podgrupy, jest *rtęć*. Obok związków rtęci na +2 stopniu utlenienia, tj. *tlenku*, bardzo słabo zasadowego *wodorotlenku* i wywołujących się z niego *sol*i, rtęć wykazuje ponadto specyficzną zdolność do tworzenia związków, w których jak gdyby atom rtęci na zerowym stopniu utlenienia jest połączony z dwudodatnim kationem rtęci (oczywiście w związkach rtęciawych oba atomy Hg są równocenne):



Połączenia te są pozornie połączeniami rtęci na +1 stopniu utlenienia i noszą nazwę *związków rtęciawych* w odróżnieniu od *związków rtęciowych*, zawierających tylko rtęć dwudodatnią.

Rtęć jest metalem o najniższej wśród metali temperaturze topnienia ( $-38,8^{\circ}\text{C}$ ); występuje w przyrodzie najczęściej w postaci siarczku, z którego się ją otrzymuje przez działanie tlenem:

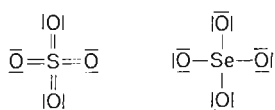


Związki kompleksowe rtęci są jeszcze trwalsze niż związki kompleksowe kadmu i cynku.

## 4.2. Pierwiastki *p* trzeciego okresu rdzeniowego i ich związki

Do pierwiastków *p* trzeciego okresu rdzeniowego należą: *krypton, brom, selen, arsen, german, gal i cynk*. Rdzenie tych pierwiastków wykazują budowę dwudodatniego kationu cynkowego, mającego w ostatniej powłoce rdzenia 18 elektronów ( $3s^23p^63d^{10}$ ).

W miarę przesuwania się ku dołowi układu okresowego wzrasta liczba powłok elektronowych oddzielających jądro atomu od elektronów walencyjnych, tj. elektronów decydujących o właściwościach chemicznych i budowie związków. Jądra pierwiastków trzeciego okresu są już tak silnie ekranowane elektronami rdzeniowymi, że na ogół rdzenie nie są zdolne do tworzenia z sobą trwałych bezpośrednich wiązań. Jest to możliwe jedynie wtedy, gdy  $e_z = 0$  w drobinach bezprotonowych i protonowanych. Gdy  $e_z \neq 0$ , tego rodzaju proste drobin są nietrwałe. Drobin heterojądrowe typu np.  $(\text{O}_3\text{Se}-\text{SeO}_3)^{2-}$ , które wyprowadza się z anionów beztlenowych typu  $\text{Se}-\text{Se}^{2-}$ , nie zostały w ogóle otrzymane. Stąd też pierwiastki tego okresu nie tworzą związków z tlenem o nieparzystej liczbie  $e_w$ , w których właśnie występuje wiązanie bezpośrednie między rdzeniami pierwiastka centralnego. Znaczne ekranowanie jąder rdzeni centralnych prowadzi do zaniku zdolności tworzenia wiązań podwójnych typu  $\sigma\pi d$ . Budowa elektronowa anionu selenianowego  $\text{SeO}_4^{2-}$  jest więc odmienna od budowy anionu siarczanowego  $\text{SO}_4^{2-}$ :



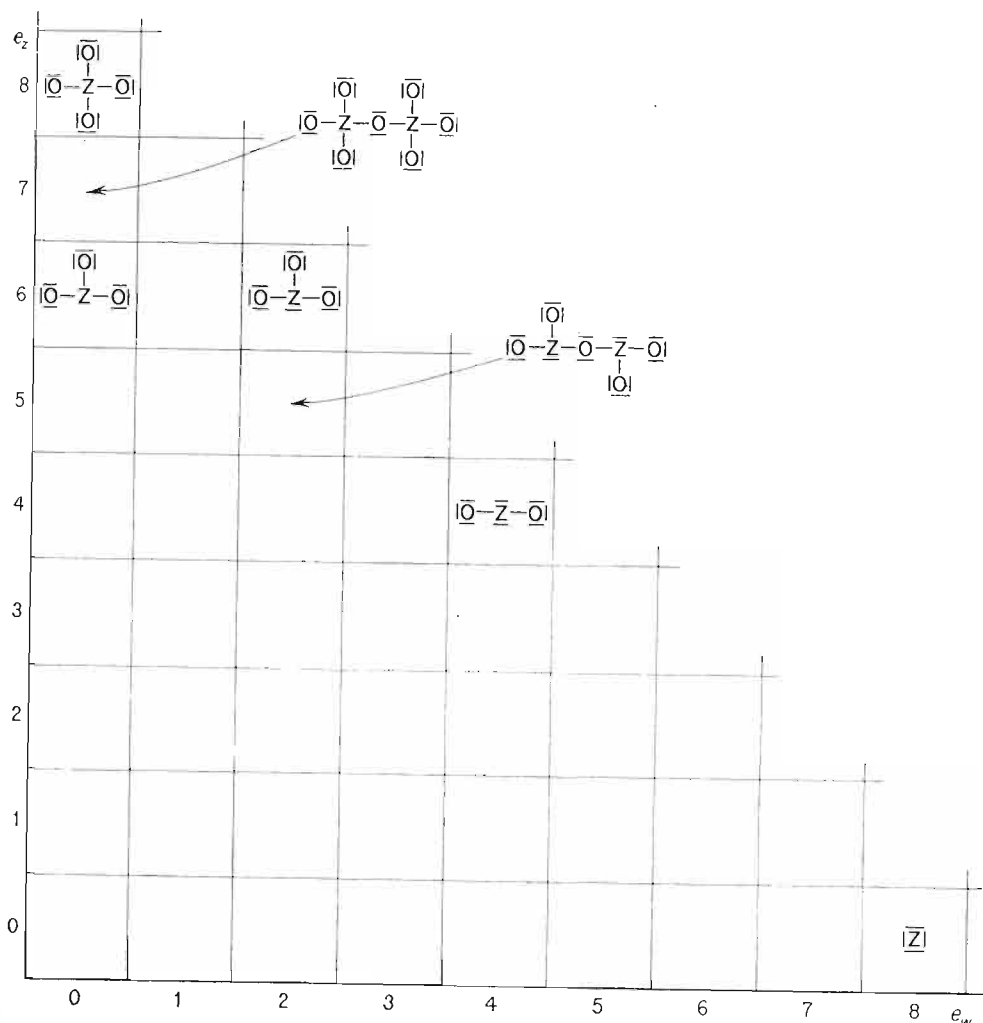
Na rysunku 4.2 przedstawiono ogólne wzory ważniejszych drobin pierwiastków trzeciego okresu, oznaczając przez *Z* pierwiastek.

Struktura przestrzenna drobin pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego jest na ogół identyczna ze strukturą odpowiednich drobin pierwiastków okresu drugiego i wywodzi się z podstawowego czworościanu — drobin  ${}^8\text{ZO}_4$  (rys. 4.3).

Drobin pierwiastków okresu trzeciego przekształcają się jedynie w sprzężonych reakcjach redac i oxbas, przebiegających przy  $e_w + e_z = \text{const}$ , oraz w reakcjach kwasowo-zasadowych, przebiegających przy  $e_w = \text{const}$ . Natomiast niesprężonym reakcjom red-ox ulegają jedynie drobin beztlenowe, dla których  $e_z = 0$ .

Związki pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego na maksymalnym stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ) są mocniejszymi utleniaczami niż odpowiednie połączenia pierwiastków

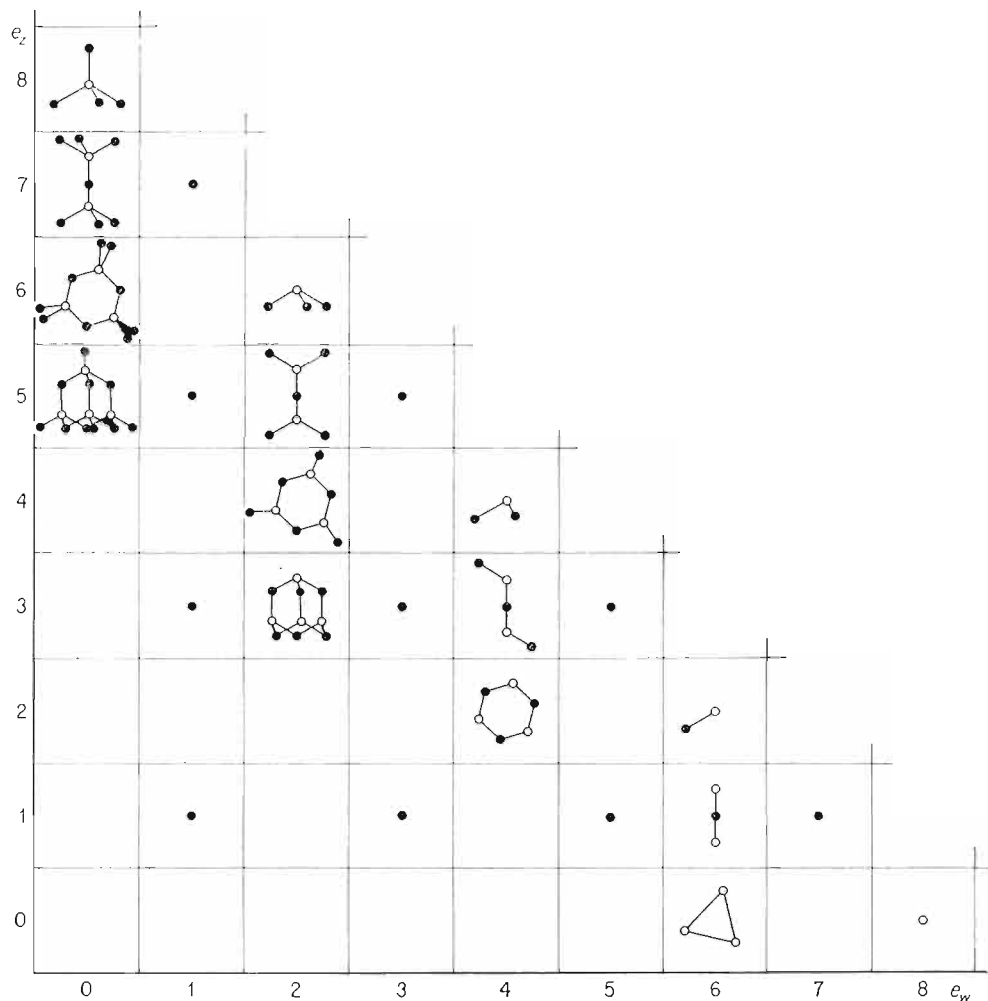




Rys. 4.2. Struktury elektronowe ważniejszych drobin tlenowych pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego

okresu drugiego. Rozpatrując właściwości utleniające drobin tych pierwiastków o liczbie  $e_w = 0$  należy wziąć pod uwagę to, że rdzeń cynku, dzięki polaryzowalnej osiemnasto-elektronowej zewnętrznej powłoce rdzeniowej, ma większą zdolność do wiązania elektronów niż leżące nad nim magnez i wapń o ośmioelektronowych zewnętrznych powłokach rdzeniowych. Dzięki temu w reakcji z metalami słabiej wiążącymi elektrony, np. z magnezem,  $\text{Zn}^{2+}$  może spełniać rolę utleniacza i przechodzić w cynk metaliczny o zerowym stopniu utlenienia. Nieco mocniejsze właściwości utleniające niż rdzeń cynku ma gal na +3 stopniu utlenienia ze względu na większy ładunek dodatni kationu galowego, sprzyjający wiązaniu elektronów. Mocniejszym od galu utleniaczem jest german na +4 stopniu utlenienia, jeszcze mocniejszymi utleniaczami są drobin arsenu na +5 stopniu utlenienia i seleniany na +6 stopniu utlenienia. Nadbromiany natomiast z powodu swej nie trwałości, wynikającej z bardzo mocnych właściwości utleniających, są trudne do otrzymania.

Rozpatrując w analogiczny sposób zmianę właściwości redukujących w połączeniach pierwiastków o strukturze elektroobojętnego atomu cynku, dojdziemy do wniosku, że cynk na zerowym stopniu utlenienia jest silnym reduktorem, natomiast gal na +1 stopniu utlenienia jest reduktorem słabszym, gdyż układ obdarzony ładunkiem dodatnim trudniej oddaje elektrony niż układ elektrycznie obojętny. Połączenia germanu na +2 stopniu



Rys. 4.3. Struktury przestrzenne drobin tlenowych pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego

utlenienia mają jeszcze słabsze właściwości redukujące. Arseniny (związki arsenu na +3 stopniu utlenienia) stanowią połączenia dość trwałe, jeszcze trwalsze są seleniny (związki selenu na +4 stopniu utlenienia), natomiast bromiany (związki bromu na +5 stopniu utlenienia) wykazują już pewne cechy utleniające łatwo przechodząc w trwałe drobin  $\text{Br}^-$ .

Drobiny homordzeniowe z kompletem elektronów  $sp$  pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego są mniej trwałe niż odpowiadające im drobin pierwiastków okresu drugiego. W miarę bowiem przesuwania się ku dołowi układu okresowego zmniejsza się zdolność do wiązania elektronów. Trwalsze są natomiast drobin jednordzeniowe obdarzone ładunkiem

dotatnim, których właściwie poza pierwiastkami trzeciej grupy, tj. borem i glinem, oraz pierwiastkami pierwszej i drugiej grupy nie tworzy żaden pierwiastek pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego.

Właściwości metaliczne pojawiają się w trzecim okresie rdzeniowym o jeden pierwiastek „wcześniej” niż w okresie drugim, w którym pierwiastkiem pośrednim pod tym względem jest krzem. W trzecim okresie pierwiastkiem analogicznie pośrednim jest arsen.

#### 4.2.1. Krypton

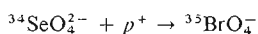
Najbardziej na prawo położonym pierwiastkiem trzeciego okresu rdzeniowego jest *krypton* o ośmiu dotatnim rdzeniu. Ma on tak znaczną elektroujemność, iż jego najtrwałszymi drobinami są atomy kryptonu  $\text{Kr}^0$ , które występują w powietrzu atmosferycznym. Powłoka walencyjna tego pierwiastka jest ekranowana od jądra większą liczbą powłok niż w neonie i argonie, przez co ma silniej zaznaczone cechy powłoki walencyjnej. Krypton utleniany fluorem tworzy względnie trwałe połączenia koordynacyjne, np.  $\text{KrF}_2$ . Łatwiej niż argon tworzy połączenia addycyjne z cząsteczkami dipolowymi, np.  $\text{Kr}(\text{H}_2\text{O})_6$ , nie tworzy natomiast połączeń tlenowych.

#### 4.2.2. Brom

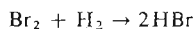
*Brom* jest po kryptonie najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem trzeciego okresu rdzeniowego. Jak wynika z systematyki związków bromu (rys. 4.4), brom tworzy związki leżące na linii  $e_z = 0$  i poza cząsteczką wolnego bromu  $\text{Br}_2$  i anionem bromkowym  $\text{Br}^-$  może wyjątkowo występować w związkach jako kation  $\text{Br}^+$ .

*Tlenki bromu*, związki leżące na linii  $e_z + e_w = 7$ , są trudne do otrzymania. Linia ta bowiem jest obsadzona albo przez drobiny wiązane przez tlen, typu  $\text{Br}-\text{O}-\text{Br}$ , albo przez drobiny zawierające wiązanie  $\text{Br}-\text{Br}$ . Jak już powiedziano, w okresie trzecim tego rodzaju związki są mniej trwałe. Dlatego spośród formalnie możliwych tlenków bromu otrzymano tylko jeden tlenek  $\frac{1}{6}\text{Br}_2\text{O}$ , który zresztą jest też nietrwały. Udało się otrzymać jeszcze dwa bardzo nietrwałe związki bromu z tlenem ( $\text{BrO}_2$  i  $\text{BrO}_3$ ), mające niesparowane elektrony. Ze względu na rodnikowy charakter tych związków nie umieszczono ich w tablicy związków trwałych.

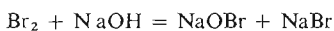
Znane są natomiast *aniony tlenobromowe*, dla których  $e_z + e_w = 8$ , a mianowicie: *anion podbrominowy*  $\frac{2}{6}\text{BrO}^-$ , trudny do otrzymania *anion brominowy*  $\frac{4}{4}\text{BrO}_2^-$  oraz *anion bromianowy*  $\frac{6}{2}\text{BrO}_3^-$ . *Anion nadbromianowy*  $\frac{8}{0}\text{BrO}_4^-$  został otrzymany niedawno i jest bardzo mocnym utleniaczem. Ciekawą metodą posłużono się w celu otrzymania tego połączenia. Za substrat obrano anion selenianowy  $\text{SeO}_4^{2-}$ , który poddano napromieniowaniu protonami. Otrzymano przekształcenie selenu w brom bez naruszenia otoczenia pierwiastka centralnego:



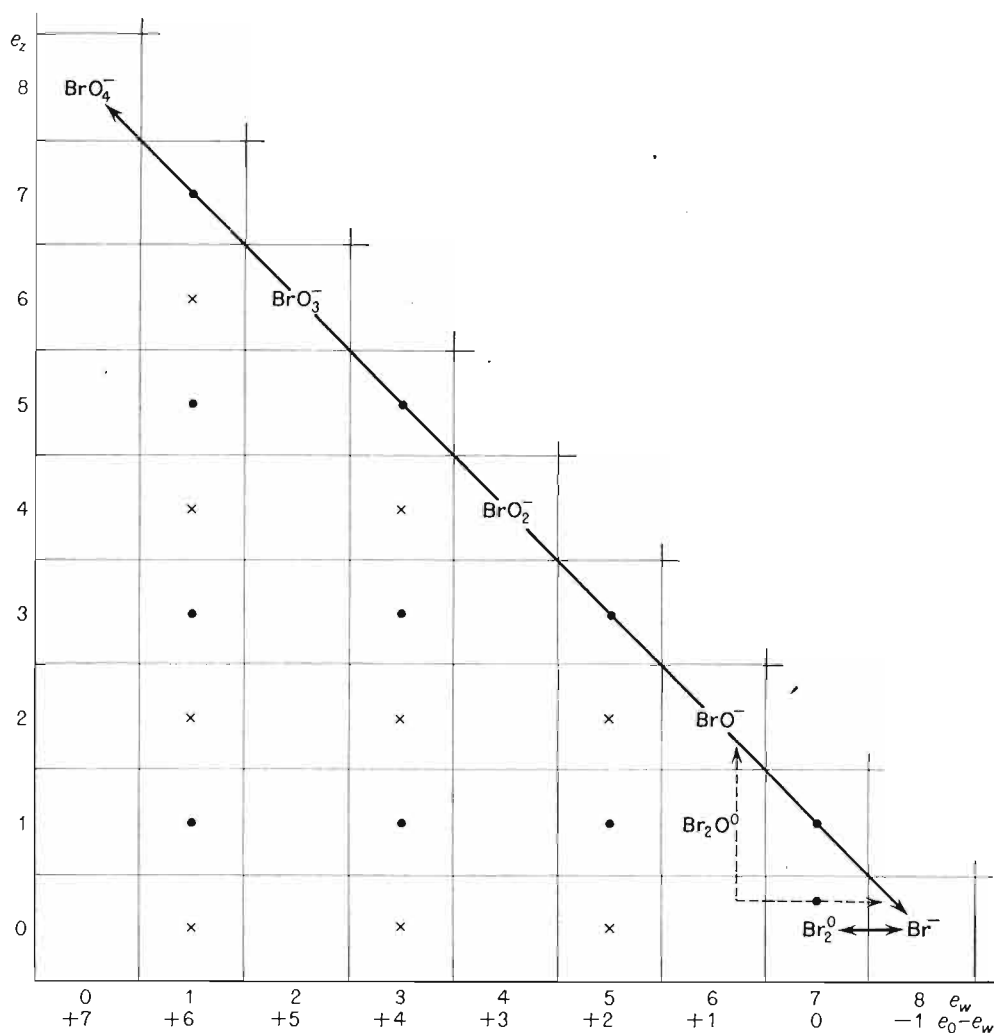
Drobina  $\text{Br}_2^0$  elektronizuje się łatwo, wolny brom dość dobrze bowiem wiąże elektrony (słabiej jednak niż chlor i fluor), np.:



Drobina wolnego bromu, jak każda drobina o nieparzystej liczbie  $e_w$ , może również tworzyć w reakcjach dysproporcjonacji anion bromkowy i anion podbrominowy:



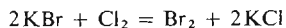
Anion bromkowy pod wpływem mocnych utleniaczy, a zwłaszcza podczas anodowego utleniania wodnych roztworów bromków (utleniaczem jest tlen wydzielający się na anodzie w postaci atomowej), tworzy anion bromianowy.



Rys. 4.4. Drobinę tlenową bromu

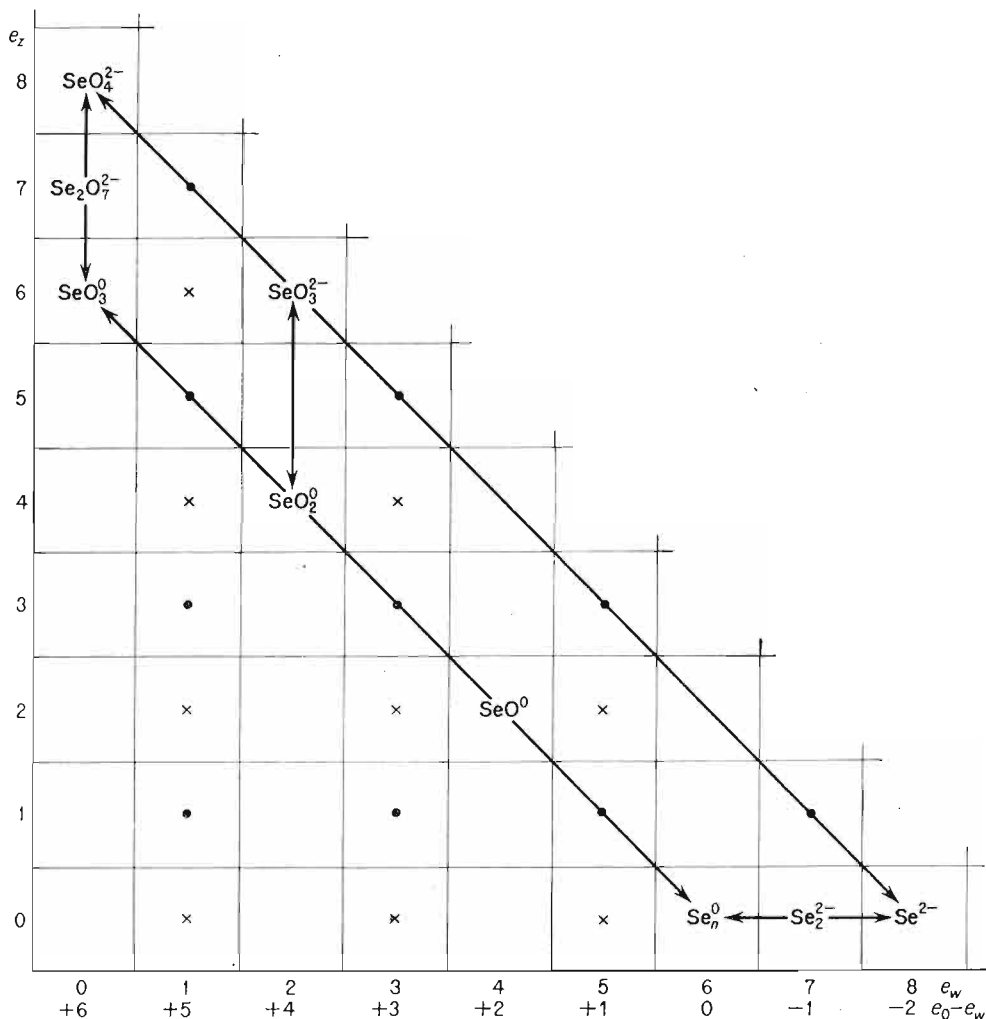
Główne przekształcenia połączeń bromu przedstawiono na rys. 4.4. Przez protonowanie ujemnych anionów bromu dochodzi się do odpowiednich kwasów: *podbromowego*, *bromowego*, *bromowego* i *nadbromowego* oraz beztlenowego kwasu *bromowodorowego*. Kwas bromowodorowy jest kwasem mocnym. Z kwasów tlenowych, zgodnie z regułą zwiększania się mocy kwasu wraz ze wzrostem stopnia utlenienia pierwiastka centralnego, najmocniejszy jest kwas nadbromowy. Tlenowe kwasy bromu są słabsze niż odpowiednie tlenowe kwasy chloru, rdzeń bromu ma bowiem większy promień i w związku z tym słabiej polaryzuje wiązanie między tlenem a wodorem.

Brom występuje w przyrodzie głównie w postaci bromków i bez porównania rzadziej w postaci bromianów. Wolny brom otrzymuje się z bromków przez ich deelektronizację pierwiastkiem silniej wiążącym elektrony, a więc np. wolnym chlorem:



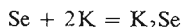
#### 4.2.3. Selen

Na rysunku 4.5 przedstawiono podstawowe drobiny *selenu*. Jak widać, selen tworzy trwałe związki znajdujące się na linii  $e_w = 0$ : *trójtlenek selenu*  ${}^6\text{SeO}_3$ , *anion dwuselenianowy*  ${}^7\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$  i *anion selenianowy*  ${}^8\text{SeO}_4^{2-}$ . Spośród teoretycznie możliwych tlenków selenu poznano również: *dwutlenek selenu*  ${}^4\text{SeO}_2$  i *tlenek selenu*  ${}^2\text{SeO}$ , powstałe z wolnego selenu przez koordynacyjne dołączanie tlenu. Otrzymano również *anion seleninowy*  ${}^5\text{SeO}_3^{2-}$  oraz *anion selenkowy*  ${}^9\text{Se}^{2-}$ .

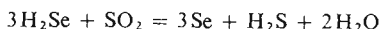


Rys. 4.5. Drobin y tlenowe selenu

Selen jest pierwiastkiem mniej elektroujemnym niż brom, w związku z czym elektronizacja wolnego selenu przebiega trudniej niż elektronizacja bromu; reakcja ta zachodzi jednak już pod wpływem wodoru, a bardzo łatwo pod wpływem metali alkalicznych:



Selen na  $-2$  stopniu utlenienia łatwo deelektronizuje się do wolnego selenu. Nawet związki o wyraźnie redukujących właściwościach są w stanie pobierać elektrony od selenowodoru:



Utlenianie sprzężone wolnego selenu jest znacznie łatwiejsze od czystej deelektronizacji. Utleniacze, np. kwas azotowy, utleniają selen do dwutlenku selenu:



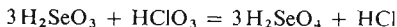
Seleniany są mocnymi utleniaczami i dlatego dopiero bardzo mocne utleniacze utleniają dwutlenek selenu do trójtlenku selenu:



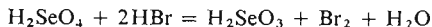
Reakcja odwrotna, tj. reakcja redukcji tlenków selenu, przebiega nieco trudniej. Trójtlenek selenu jako mocny utleniacz redukuje się dość łatwo do dwutlenku selenu. Natomiast redukcja dwutlenku selenu wymaga stosowania mocniejszych reduktorów:



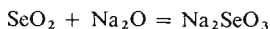
Znane są również reakcje utleniania-redukcji połączeń selenu przebiegające wzdłuż linii  $e_z + e_w = 8$ . Przejście z selenków do anionu seleninowego w bezpośredniej reakcji jest dość trudne, seleniny pod wpływem działania substancji utleniających przekształcają się w seleniany. Ze względu na nietrwałość selenianów należy stosować silne środki utleniające, np. kwas chlorowy:



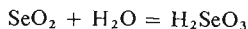
Reakcja redukcji anionu selenianowego zachodzi łatwo, seleniany i *kwas selenowy* są bowiem mocnymi utleniaczami i mają zdolność utleniania różnych reduktorów, np. anionów bromkowych do wolnego bromu:



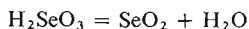
Reakcje anionizacji i deanionizacji związków selenu przebiegają również łatwo. Na przykład dwutlenek selenu z łatwością reaguje z tlenkiem sodu:



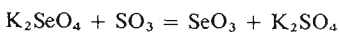
i z wodą:



*Kwas selenawy* w wyniku odwadniania przechodzi w dwutlenek i wodę zgodnie z równaniem reakcji:



Udało się również przeprowadzić reakcję deanionizacji anionu selenianowego za pomocą trójtlenku siarki w podwyższonej temperaturze:



Widzimy więc, że trójtlenek siarki anionizuje się łatwiej niż trójtlenek selenu. W miarę zatem przesuwania się ku dołowi układu okresowego zmniejsza się zdolność do anionizacji, a wzrasta zdolność do deanionizacji, zgodnie ze zmianą charakteru pierwiastków.

Przedstawione reakcje wynikają z ogólnego schematu reakcji selenu (rys. 4.5).

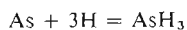
Protonowanie ujemnych drobin selenu prowadzi do otrzymania kwasów: selenowego, dwuselenowego, selenawego i selenowodorowego. Spośród wymienionych kwasów selenu najmocniejszy jest kwas selenowy. Zgodnie z zasadą, że moc kwasu tlenowego wzrasta wraz ze zwiększeniem się stopnia utlenienia pierwiastka centralnego, a zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby atomowej tego pierwiastka, tlenowe kwasy selenu są słabsze od odpowiadających im kwasów bromu i siarki (np. kwas selenawy  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  jest słabszy od bromowego  $\text{HBrO}_3$  i siarkawego  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ).

Selen występuje w przyrodzie w postaci selenków i z nich też jest otrzymywany. Wolny selen znajduje zastosowanie w technice ze względu na swe półprzewodnikowe właściwości.

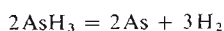
#### 4.2.4. Arsen

W miarę przesuwania się w kierunku mniej elektroujemnych pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego trwalsze stają się związki na dodatnich stopniach utlenienia. Na rysunku 4.6 przedstawiono systematykę prostych drobin *arsenu*. Na +5 stopniu utlenienia obok *pięciotlenku arsenu*  ${}^5_0\text{As}_2\text{O}_5$  (a właściwie  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ ) istnieją trzy aniony kwasowe: *dwuarsenianowy*  ${}^7_0\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ , *metaarsenianowy*  ${}^6_0\text{AsO}_3^-$  i *ortoarsenianowy*  ${}^8_0\text{AsO}_4^{3-}$ . Na +3 stopniu utlenienia ( $e_w = 2$ ) otrzymano trwałą *trójtlenek arsenu*  ${}^3_2\text{As}_2\text{O}_3$  oraz aniony:  ${}^4_2\text{AsO}_2^-$  i  ${}^6_2\text{AsO}_3^{3-}$ . Poza tymi związkami znana jest jeszcze drobina  ${}^9_8\text{As}^{3-}$  oraz  ${}^9_0\text{As}^{3+}$ .

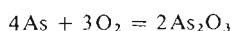
Wolny arsen jako pierwiastek mniej elektroujemny elektronizuje się trudniej niż selen. Dopiero wodór *in statu nascendi* (wodór atomowy) redukuje arsen do *arsenowodoru*:



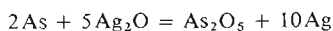
Arsenowodór nie jest związkiem zbyt trwałym i podczas ogrzewania rozpada się na arsen i wodór:



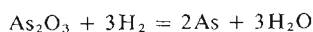
Natomiast zgodnie z przewidywaniami utlenianie wolnego arsenu jest znacznie łatwiejsze i przebiega już pod działaniem tlenu w podwyższonej temperaturze (ok. 200°C):



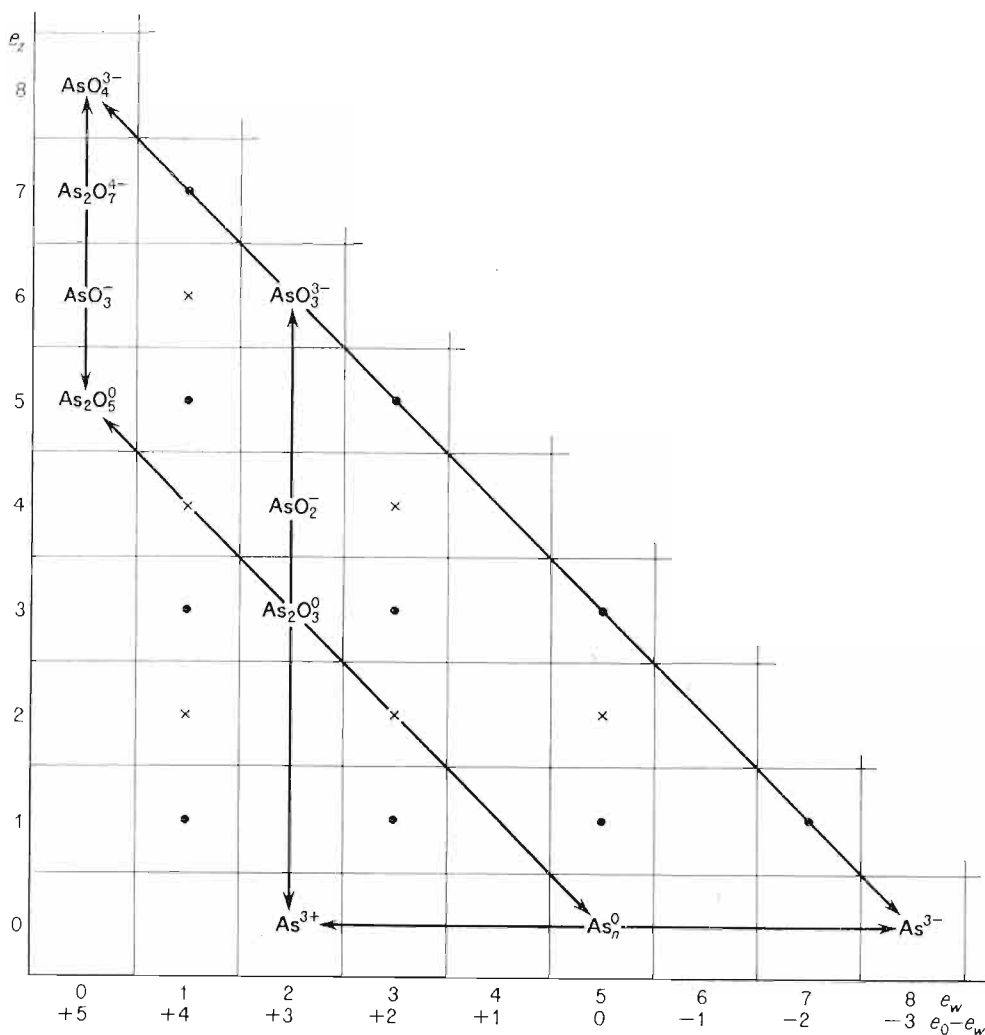
Mocniejsze utleniacze utleniają arsen metaliczny do pięciotlenku arsenu:



Redukcja związków arsenu jest trudniejsza i dopiero dość mocne reduktory, takie jak wodór, redukują trójtlenek arsenu do wolnego arsenu:

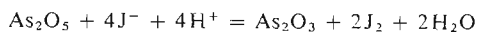


Pięciotlenek arsenu ulega łatwiej redukcji (pod wpływem słabszych środków redukujących) niż trójtlenek arsenu, zgodnie bowiem z przedstawionymi uprzednio zasadami, dotyczącymi zmian właściwości utleniających związków na najwyższym stopniu utlenienia

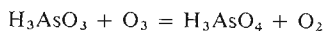


Rys. 4.6. Drobinę tlenowe arsenu

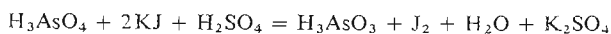
w trzecim okresie, połączenia arsenu o liczbie  $e_w = 0$  są już utleniaczami. Pięciotlenek arsenu można redukować za pomocą anionów jodkowych:



Reakcje utleniania-redukcji wzdłuż linii  $e_z + e_w = 8$  przebiegają dla związków z tlenem o liczbach  $e_w = 2$  i  $e_w = 0$ , podobnie jak w przypadku selenu. Mocne utleniacze, takie jak np. ozon, przeprowadzają kwas arsenawy w kwas arsenowy:



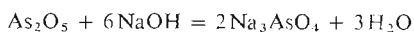
Natomiast mocne reduktory powodują reakcję odwrotną:



Anionizacja tlenków arsenu przebiega nieco trudniej niż odpowiednich tlenków selenu. Ogólnie, w miarę zmniejszania się elektroujemności pierwiastka, anionizacja staje się



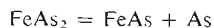
coraz trudniejsza, natomiast łatwiej przebiega reakcja deanionizacji. Anionizacja np. pięciotlenku arsenu zachodzi dość szybko pod wpływem mocnych zasad:



Z wodą natomiast  $\text{As}_2\text{O}_5$  reaguje powoli. Trójtlenek arsenu anionizuje się dopiero w środowisku silnie alkalicznym. Procesy deanionizacji przebiegają oczywiście łatwiej.

Protonowanie ujemnie naładowanych drobin arsenu prowadzi do otrzymania kwasów: arsenowych, arsenawych i arsenowodorowego. Kwasy tlenowe arsenu są kwasami słabszymi niż odpowiadające im kwasy selenu i fosforu, a kwas arsenawy wykazuje już pewne cechy amfoteryczne.

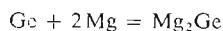
Arsen występuje w przyrodzie głównie w postaci arsenków metali i z nich jest otrzymywany przez prażenie:



#### 4.2.5. German

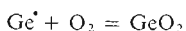
W miarę zmniejszania się elektroujemności pierwiastka coraz trudniejsza jest anionizacja jego tlenków i dlatego spośród związków *germanu* z tlenem, przedstawionych na rys. 4.7, trwałymi drobinami są tlenki leżące na linii  $e_z + e_w = 4$  oraz aniony dwóch kwasów: *metagermanowego*  ${}^6_0\text{GeO}_3^{2-}$  i *metagermanawego*  ${}^4_2\text{GeO}_2^{2-}$ . Odpowiednie związki na linii  $e_z + e_w = 8$  są trudniejsze do otrzymania. German tworzy dość liczne drobinę o liczbie  $e_z = 0$ , zarówno o ładunku ujemnym, np.  $\text{Ge}^{4-}$ , jak i dodatnim, np.  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ .

German elektronizuje się trudniej niż arsen. Z względnie dobrą wydajnością można otrzymać german na  $-4$  stopniu utlenienia w wyniku redukcji metalicznym magnezem:



Rozkładając otrzymany stop *germanku magnezowego*  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  kwasem siarkowym otrzymuje się *jednogermanowodór*  $\text{GeH}_4$ . Można też otrzymać *dwugermanowodór*  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , jak również szereg bardziej złożonych *germanowodorów*, co uwydatnia podobieństwo germanu do krzemu i węgla w związkach na ujemnych stopniach utlenienia, o liczbie  $e_z = 0$ . Jest to zgodne z zasadami klasyfikacji pierwiastków. Germanowodory są jeszcze mniej trwałe niż arsenowodory i krzemowodory — rozpadają się w podwyższonej temperaturze na german i wodór.

Utlenianie germanu przebiega bardzo łatwo. Utleniając german bezpośrednio tlenem otrzymuje się *dwutlenek germanu*:



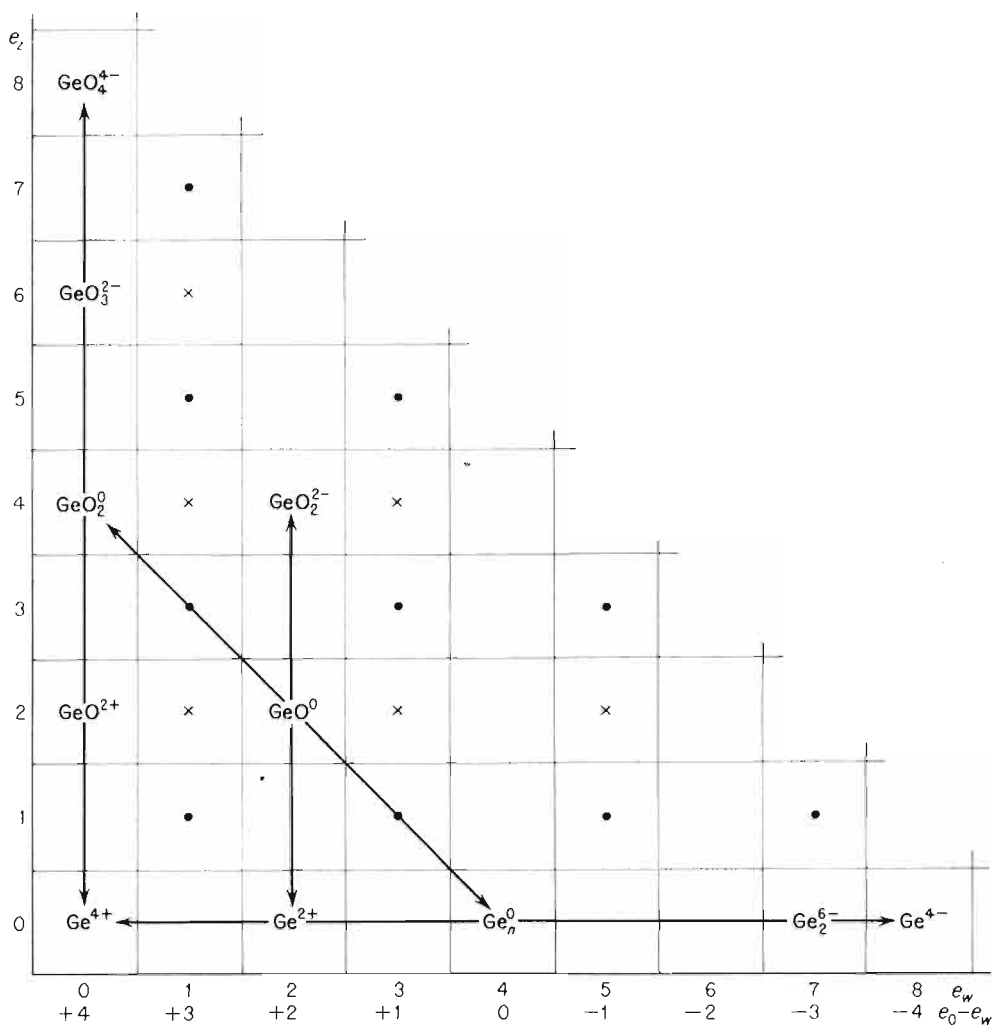
Podczas ostrożnej redukcji dwutlenku germanu węglem można otrzymać *tlenek germanu*:



Anionizacja tlenków germanu jest trudniejsza do przeprowadzenia niż anionizacja odpowiednich związków arsenu; przebiega pod działaniem mocnych zasad:



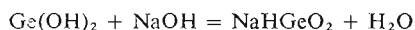
Główne przekształcenia połączeń germanu przedstawiono na rys. 4.7. Protonowane drobinę tlenowe germanu są związkami amfoterycznymi. German w okresie trzecim, podobnie jak glin w okresie drugim, wykazuje wyraźne właściwości amfoteryczne. Oczywiście wyraźniejszymi właściwościami amfoterycznymi i mocniejszymi właściwościami



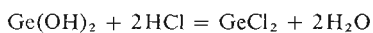
Rys. 4.7. Drobinny tlenowy germanu

zasadowymi odznacza się, ze względu na niższy stopień utlenienia, *wodorotlenek germanawy*  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ , natomiast mocniejszymi właściwościami kwasowymi odznacza się *kwas meta-germanowy*  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ , w którym german znajduje się na +4 stopniu utlenienia.

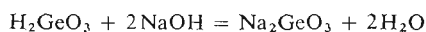
Wodorotlenek germanawy  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  w reakcji z zasadami tworzy *germaniny*:



w reakcji z kwasami natomiast tworzy *sole germanawe*:

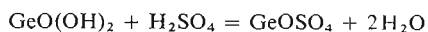


Podczas działania zasadami na kwas metagermanowy otrzymuje się *metagermaniany*:



Mocne kwasy przeprowadzają *kwas ortogermanowy*  $\text{H}_4\text{GeO}_4$  w *sole germanowe* zawierające kationy  $\text{Ge}^{4+}$ . Działając na kwas metagermanowy mocnymi kwasami, w odpowied-

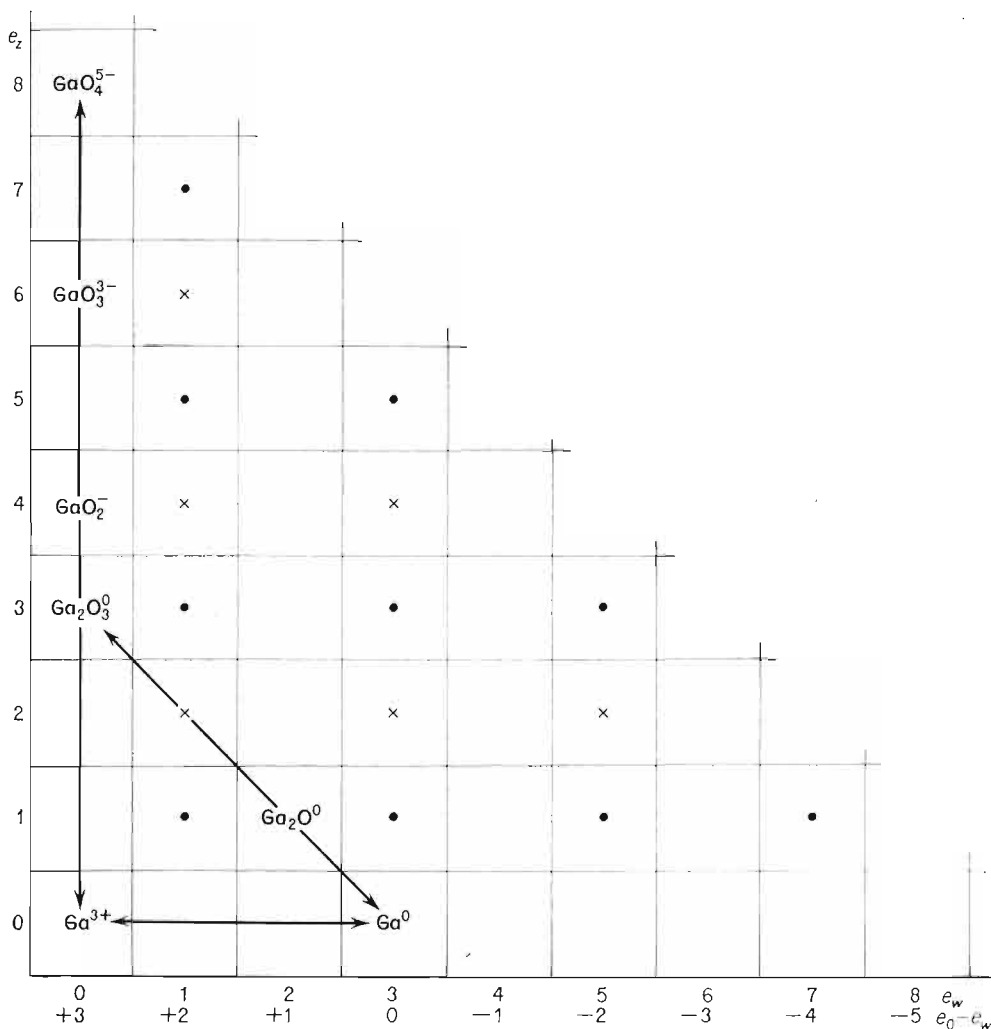
nim stosunku stechiometrycznym, dochodzi się do soli zawierających *kation germanylowy*  $\text{GeO}^{2+}$ :



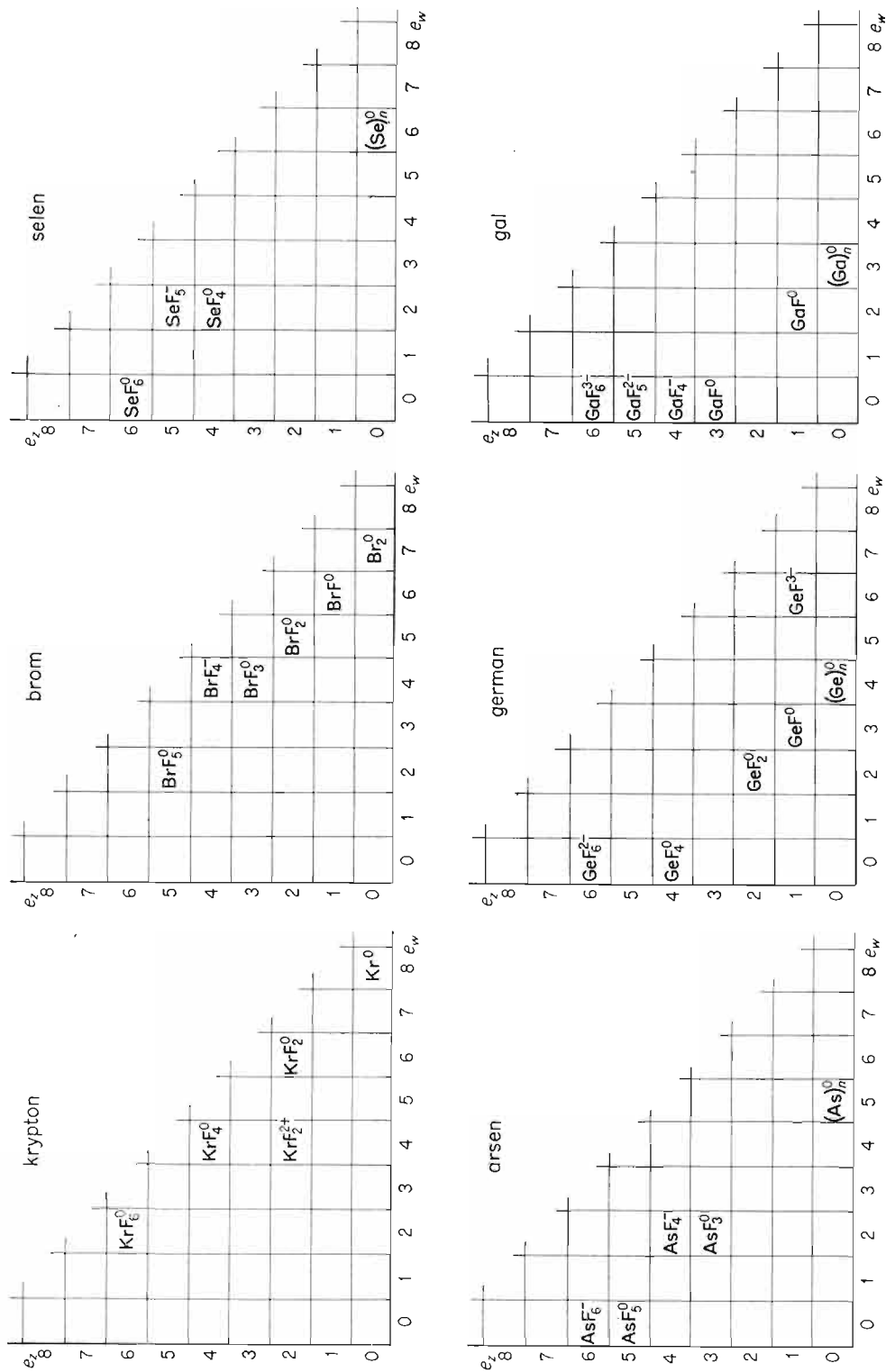
Wolny german, pierwiastek dość rzadki, lecz o bardzo dużym obecnie znaczeniu praktycznym (jeden z najważniejszych półprzewodników), otrzymuje się albo przez redukcję wodorem tlenków germanu, albo przez termiczny rozkład germanowodorów.

#### 4.2.6. Gal

Przedstawione w tablicy klasyfikacyjnej związki *galu* (rys. 4.8) świadczą o jego jeszcze mniej elektroujemnym charakterze. Gal na ujemnych stopniach utlenienia nie tworzy drobiny, a trwale drobiny tworzy jedynie na +3 stopniu utlenienia (obok niezbyt trwałych związków na +1 stopniu utlenienia).

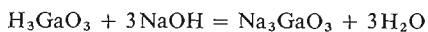


Rys. 4.8. Drobiny tlenowe galu

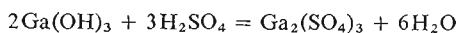


Rys. 4.9. Drobiny fluorowe pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego

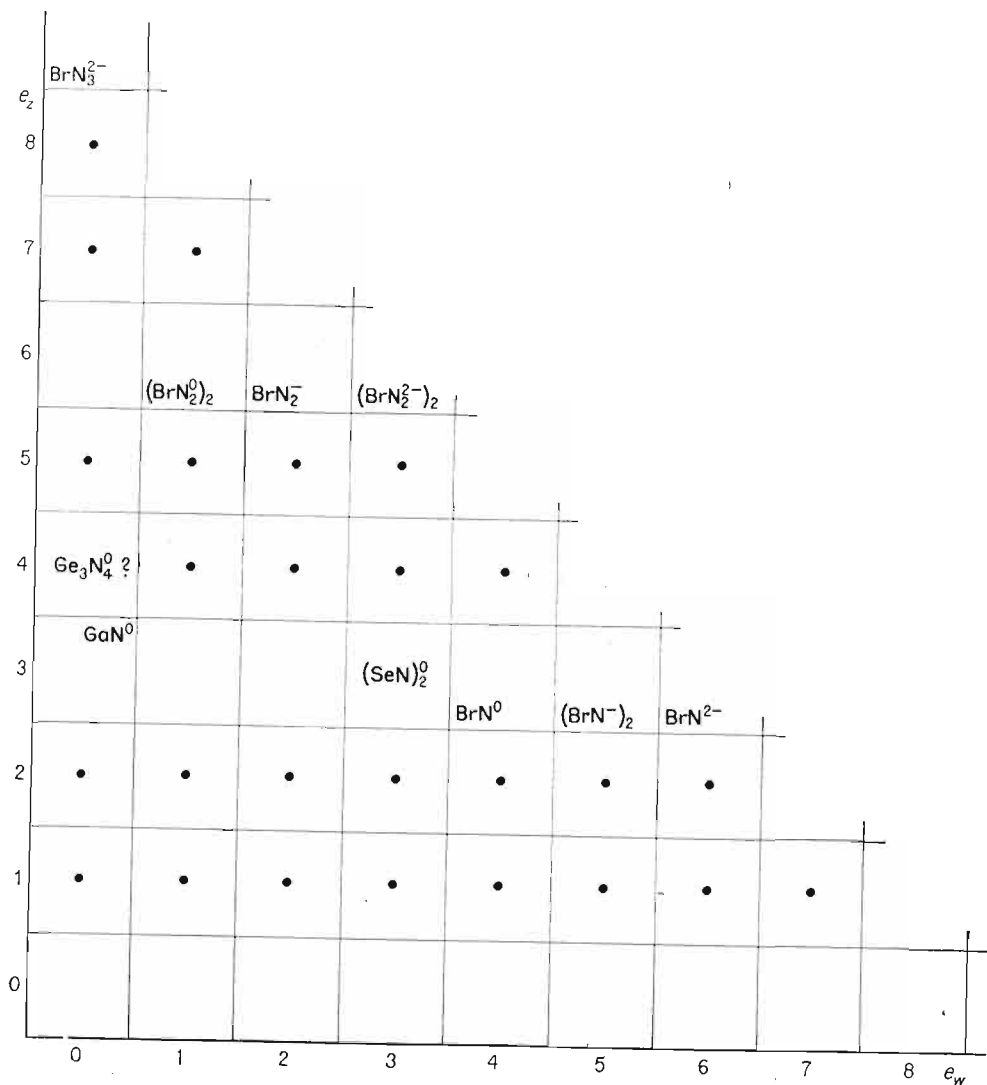
Gał utlenia się łatwo tlenem powietrza — tworzy *trójtlenek galowy*, z którego wywodzi się *wodorotlenek*  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (protonowana drobina  ${}^0\text{GaO}_3^{3-}$ ). Wodorotlenek ten jest amfo-  
terem o przeważających właściwościach zasadowych, tworzącym z mocnymi zasadami odpowiednie sole — *galany*:



Z kwasami natomiast tworzy *sole galowe*:



Tlenki galu anionizują się bardzo trudno. Anionizacja przebiega dopiero pod wpływem bardzo mocnych zasad. Deanionizacja wodorotlenków natomiast przebiega dużo łatwiej niż w przypadku pozostałych pierwiastków tego okresu. Podobnie trudno jest przeprowadzić redukcję trójtlenku galu. Z tych względów gał metaliczny można otrzymać najpro-



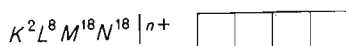
Rys. 4.10. Drobiny azotowe pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego

ściej przez redukcję katodową jego połączeń na +3 stopniu utlenienia. Łatwo natomiast przebiega bezpośrednia deelektronizacja galu prowadząca do kationu galowego  $\text{Ga}^{3+}$ .

Pierwiastki trzeciego okresu rdzeniowego tworzą również związki z fluorem, azotem oraz szeregi połączeń heteropodstawnikowych. Na rysunkach 4.9 i 4.10 zestawiono fluorowe i azotowe drobin tych pierwiastków.

#### 4.3. Pierwiastki p czwartego okresu rdzeniowego i ich związki

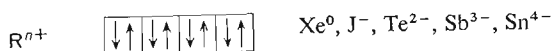
Do pierwiastków p czwartego okresu należą: *ksenon, jod, tellur, antymon, cyna i ind.* Mają one, jako leżące za kadmem, strukturę rdzeniową dwudodatniego kadmu  $\text{Cd}^{2+}$ :  $K^2L^8M^{18}N^{18}$ . Silne przesłonięcie jądra atomowego oraz większy promień rdzenia sprzyjają angażowaniu większej liczby powłok walencyjnych, zwłaszcza przez podstawniki koordynacji. Liczba powłok walencyjnych, które mogą być obsadzone elektronami, jest taka jak i u innych pierwiastków głównych. Zgodnie z obecnym doświadczalnym rozeznaniem tego zagadnienia elektrony nie związane z podstawnikami mogą się lokować jedynie w walencyjnych stanach  $sp$  tych pierwiastków. Elektronowy obszar walencyjny stanowi więc tu hybryda  $sp^3$ , w skład której wchodzi 4 orbitale:



Podstawniki koordynacyjne mogą swymi elektronami angażować dalsze orbitale. Dwujęmne podstawniki tlenkowe, które w liczbie sześciu mogą być wiązane przez rdzenie tych pierwiastków, obsadzają sześcioorbitalową hybrydę  $sp^3d^2$ , stanowiącą podstawnikowy obszar walencyjny:

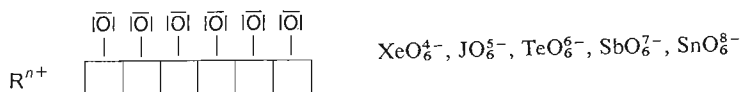


Związywanie kompletu elektronów w hybrydzie  $sp^3$  prowadzi do jednordzeniowych drobin z kompletem elektronów walencyjnych:



znanych zarówno w stanie bezprotonowym (Xe, J, Te, Sb), jak i w postaci drobin protonowanych ( $\text{HJ}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SnH}_4$ ).

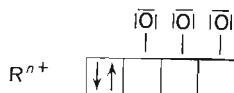
Obsadzenie stanów walencyjnych  $sp^3d^2$  podstawnikami tlenkowymi prowadzi do drobin tlenowych:



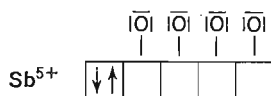
Jedynie pierwsze trzy z wymienionych struktur istnieją w stanie bezprotonowym. Drobin antymonu i cyny, ze względu na większy udział wiązania jonowego w więzi między tlenem a rdzeniem centralnym, są znane tylko jako drobin protonowane  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  i  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ .

Sprawą otwartą jest liczba stanów walencyjnych w drobinach o otoczeniu elektronowo-podstawnikowym, do dzisiaj bowiem nie udało się otrzymać tlenowych drobin tych pier-

wiastków, w których przy obecności pewnej liczby elektronów „wolnych”  $e_w$  (np. dwóch) centrum koordynacji związałyby podstawniki w orbitalach  $d$ . Wyniki dotychczasowych doświadczeń wskazują na to, iż wprowadzenie tylko dwóch elektronów w obszar walencyjny ksenonu, jodu czy telluru zmniejsza liczbę stanów walencyjnych do czterech, a więc do hybrydy  $sp^3$ . Stąd też w otrzymanych drobinach o  $e_w = 2$  maksymalna liczba koordynacyjna w stosunku do tlenu zostaje ograniczona do trzech, jak to ma miejsce w drobinach  $\text{XeO}_3^0$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ :



Jedynie istnienie antymoninów — związków zawierających anion  $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$  — mogłoby wskazywać na angażowanie przez nie istniejącej zresztą „rzut bezprotonowy” tego anionu  $\text{SbO}_4^{2-}$  jednego orbitalu  $d$  obok orbitali  $sp^3$ :



Wydaje się jednak, że udział wiązania jonowego między antymonem a podstawnikami wodorotlenkowymi w antymoninach jest już tak znaczny, iż trudno byłoby dopatrywać się kowalencyjnego obsadzania orbitali centrum koordynacji przez podstawniki.

Należy tu jednak podkreślić, iż możliwości otrzymania wyżej podstawionych anionami tlenkowymi drobin o  $e_w = 2$  były stosunkowo mało badane. Wynikało to z sugestii płynących z preferowania analogii grupowych w układzie okresowym. Stąd też właśnie struktury  $\text{JO}_4^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ , zgodne ze strukturami innych drobin tlenowych w tych samych grupach:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{JO}_4^-$ ;  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ , nie budziły wątpliwości. Od przyjętego sposobu rozpatrywania podobieństw grupowych odbiegały natomiast drobin:  $\text{JO}_6^{5-}$  i  $\text{TeO}_6^{6-}$ , nie mające podobnych w tlenowych drobinach chloru, bromu, siarki i selenu.

Zupełnie inaczej przedstawia się zagadnienie tlenowych drobin telluru i jodu oraz innych pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego, gdy rozpatrujemy podobieństwa strukturalne właśnie w okresach. Ograniczając się jedynie do drobin o  $e_w = 0$  (do drobin na najwyższym stopniu utlenienia pierwiastka centralnego) wątpliwości budzą nie tyle oktaedryczne drobin, wywodzące się z podstawowego ośmiościanu  $\text{AO}_6$ , które, jak to przedstawiono w p. 4.1, zostały otrzymane dla wszystkich pierwiastków tego okresu, a w komplecie dla jodu, ile tetraedryczne drobin:  $\text{JO}_4^-$  i  $\text{TeO}_4^{2-}$ .

Trudne są też do pogodzenia fakty nierównoważności par elektronowych i dwuujemnych podstawników tlenkowych, tak jednoznacznie występującej w drobinach pierwiastków pierwszego i drugiego okresu rdzeniowego. Wydaje się ona obowiązywać w zakresie drobin tlenowych, w których suma liczb  $e_z$  i  $e_w$ , opisujących otoczenie rdzenia centralnego, nie przekracza ośmiu, jak to np. ma miejsce w szeregu:  $\text{JO}_4^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $(\text{JO}_2^-)$ ,  $\text{JO}^-$  i  $\text{J}^-$ . Działanie reduktorów sprzężonych (takimi jak siarczyny, arseniny, metaliczny magnez i inne) na ortonadjodany, zawierające anion  $\text{JO}_6^{5-}$  o  $e_z + e_w = 12$ , prowadzi ostatecznie do otrzymania jodków  $\text{J}^-$ , a więc drobin, której suma liczb  $e_z$  i  $e_w$  wynosi 8 a nie 12.

W celu przedstawienia drobin pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego, leżących za kadmem, zastosowano bardziej rozwiniętą tablicę klasyfikacyjną, uzupełnioną o oś  $e_{z_{OH}}$ , na której odkłada się liczbę anionów wodorotlenkowych przy centrum koordynacji. Ograniczając tę trzecią oś jedynie do drobin o  $e_w = 0$ , położono ją na płaszczyźnie osi  $e_z$  i  $e_w$ , tak jak to przedstawiono na rys. 4.11. Struktury przestrzenne drobin tego okresu zestawiono na rys. 4.12 na podstawie wyników doświadczalnych uzyskanych dla tlenowych drobin jodu. Z omówionych w p. 4.1 względów nie należy jednak uważać wielu spośród nich, a zwłaszcza tetraedrycznych, za całkowicie pewne i jedyne struktury omawianych drobin. Ani dla ksenonu, ani dla telluru, a tym bardziej dla antymonu i cyny nie stwierdzono tak znacznej różnorodności drobin, jak to ma miejsce w przypadku jodu. I dlatego dopiero dalsze badania mogą ostatecznie wyjaśnić, czy przedstawione na rys. 4.12 supozycje dotyczące budowy drobin tlenowych tych pierwiastków znajdują potwierdzenie doświadczalne.

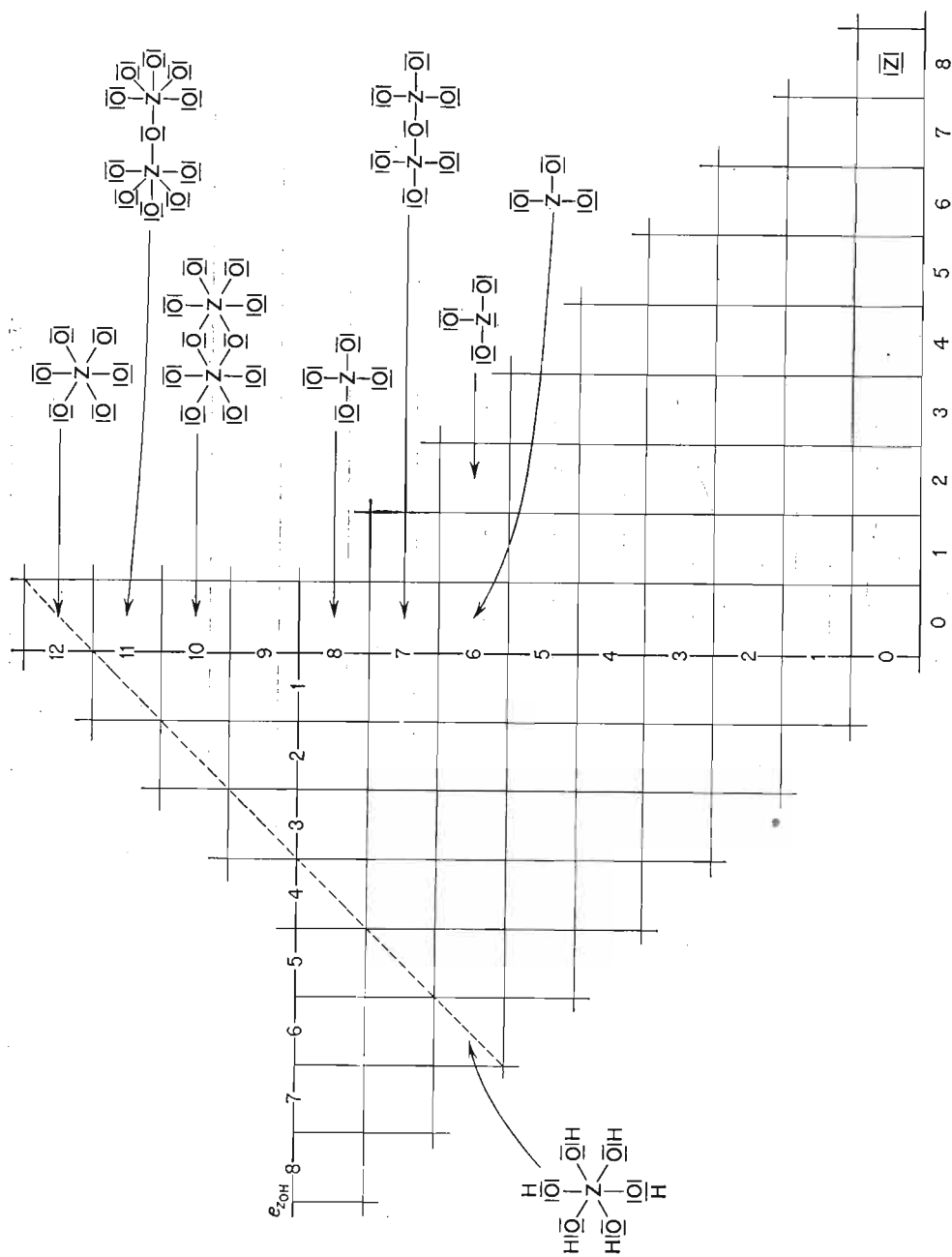
Homodwudzeniowe drobin pierwiastków tego okresu, z wyjątkiem jodu  $J_2$ , nie są trwałe, a połączenia heterordzeniowe z tlenem, w których dwa identyczne rdzenie byłyby z sobą bezpośrednio związane, nie istnieją. W tablicy klasyfikacyjnej nie stwierdzimy zatem istnienia drobin o nieparzystej liczbie  $e_w$ . Przeglądając wypełnienie układów klasyfikacyjnych poszczególnych pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego dochodzimy do wniosku, że szczególnie uprzywilejowanymi pod względem wypełnienia drobinami (pod względem trwałości drobin) są pola klasyfikacyjne o  $e_w = 0$  i  $e_w = 2$ . Rdzenie omawianych pierwiastków odznaczają się małą elektroujemnością, wykazują zdolność do wiązania elektronów przede wszystkim na podpowłoce  $s$ . Właściwość ta uwydatni się jeszcze wyraźniej wśród pierwiastków piątego okresu rdzeniowego.

Protonowanie drobin pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego przebiega łatwo. Kwasy tlenowe pierwiastków tego okresu są kwasami słabszymi niż odpowiednie kwasy w poprzednich okresach. Na przykład kwas jodowy  $HJO_3$  jest słabszy niż kwas bromowy  $HBrO_3$ , a kwas tellurawy  $H_2TeO_3$  jest słabszy niż kwas selenawy  $H_2SeO_3$ .

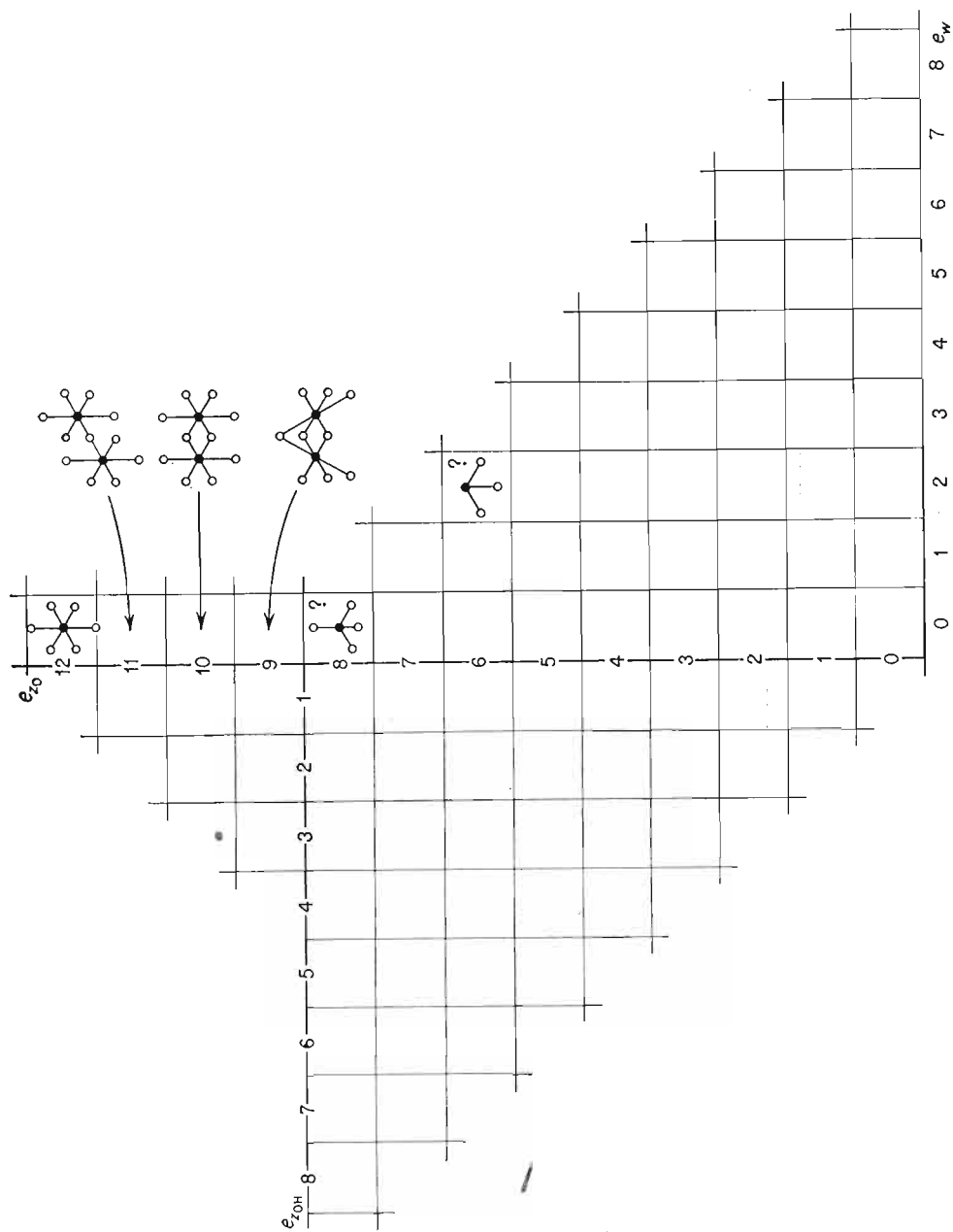
Moc kwasów tlenowych w czwartym okresie rdzeniowym maleje w miarę zmniejszania się ładunku rdzenia. Kwasy tlenowe jodu na +7 stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ) mają zdolność do wymiany wszystkich protonów na kationy metali. Znane są sole:  $NaJO_4$ ,  $Na_3JO_5$  i  $Na_5JO_6$ . Podobnie kwas  $H_6TeO_6$  ( $e_w = 0$ ) w reakcjach z zasadami może zostać pozbawiony wszystkich protonów. Znane są sole typu  $M_6^+TeO_6$ . Wskazuje na to istnienie jonów  $JO_6^{5-}$  i  $TeO_6^{6-}$ , w których liczba  $e_z$  osiąga wartość 12. Następne pierwiastki (Sb, Sn i In) przejawiają właściwości amfoteryczne i nie tworzą tego rodzaju soli.

Silniejsze wiązanie się protonów z tlenem w drobinach pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego jest zupełnie zrozumiałe. Wiązanie tlen–pierwiastek czwartego okresu jest bowiem dużo bardziej spolaryzowane niż odpowiednie wiązanie pierwiastka okresu trzeciego ze względu na większe ekranowanie centralnego jądra elektronami i stąd jego zmniejszona zdolność do wiązania elektronów pochodzących od ligandów. Anionoidy tlenowe w drobinach tych pierwiastków są już prawie całkowicie ukształtowanymi anionami tlenkowymi, a — jak wiemy — aniony tlenkowe silnie wiążą protony tworząc aniony wodorotlenkowe. Ze względu na odmienną budowę, połączenia na najwyższym stopniu utlenienia pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego niekoniecznie więc muszą być mocniejszymi utleniaczami od połączeń odpowiadających im pierwiastków okresu trzeciego na tym samym stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ).





Rys. 4.11. Struktury elektronowe drobin tlenowych pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego

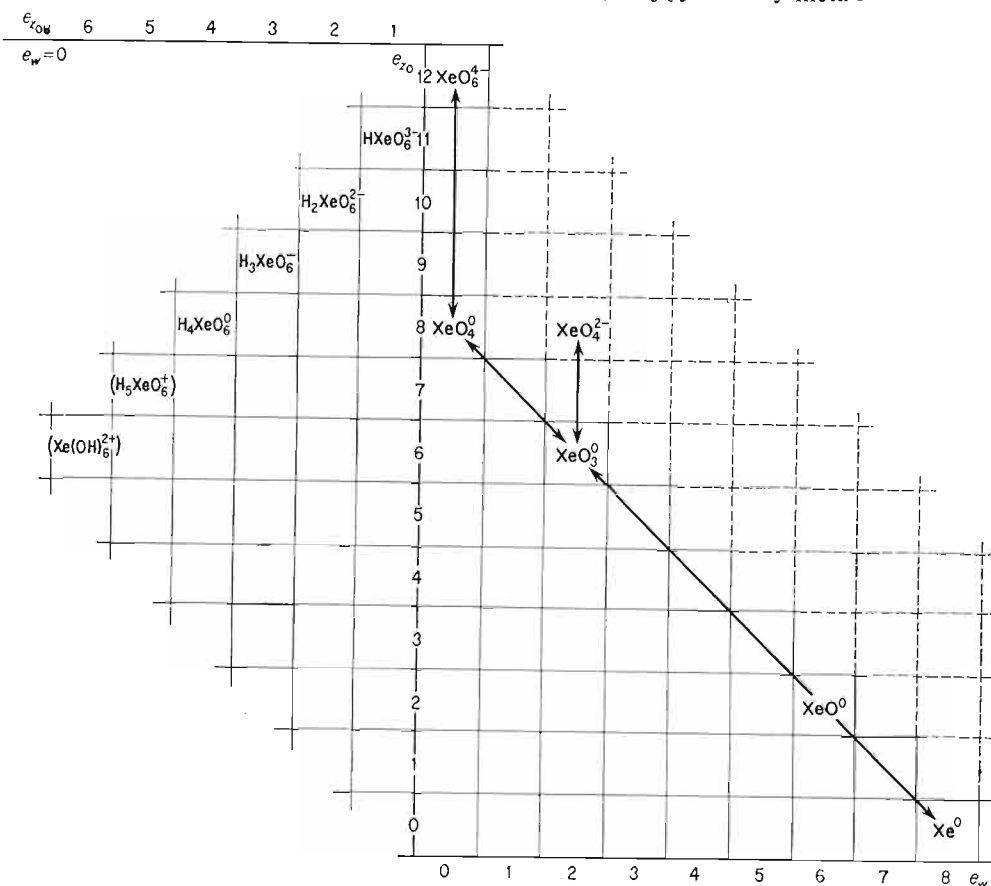


Rys. 4.12. Struktury przestrzenne drobin tlenowych czwartego okresu rdzeniowego

Właściwości utleniające pierwiastków tego okresu zmieniają się podobnie jak pierwiastków okresu trzeciego. Właściwości utleniające połączeń pierwiastka o strukturze dwudodatniego kadmu i liczbie  $e_w = 0$  zwiększają się poczynając od związków indu na +3 stopniu utlenienia, poprzez związki czterododatniej cyny, pięciododatniego antymonu, sześciododatniego telluru, do związków jodu na +7 i ksenonu na +8 stopniu utlenienia. Jednocześnie w tym samym kierunku wzrasta trwałość drobin tych pierwiastków o liczbie  $e_w = 2$ . Dla każdego pierwiastka czwartego okresu, nawet dla jodu, który jest już stosunkowo silnie elektroujemnym pierwiastkiem, drobinami najtrwalszymi są drobin o liczbie  $e_w = 2$ .

Do najłatwiej przebiegających reakcji drobin czwartego okresu rdzeniowego należą: reakcje deelektronizacji wzdłuż linii  $e_x = 0$ , reakcje anionizacji i deanionizacji wzdłuż linii  $e_w = 0$  i  $e_w = 2$ , reakcje wzdłuż linii  $e_x + e_w = e_0$  oraz reakcje wzdłuż linii  $e_x + e_w = 8$ , w zakresie mniejszych wartości liczby  $e_w$ .

W czwartym okresie rdzeniowym właściwości metaliczne pojawiają się znów o jeden pierwiastek wcześniej niż w okresie trzecim, w którym pierwiastkiem pośrednim jest arsen. W okresie czwartym takim pierwiastkiem jest tellur, który w stanie wolnym może tworzyć fazę o cechach metalicznych, a wszystkie pierwiastki leżące w układzie okresowym na lewo od telluru, a więc antymon, cyna i ind, mają już cechy metali.



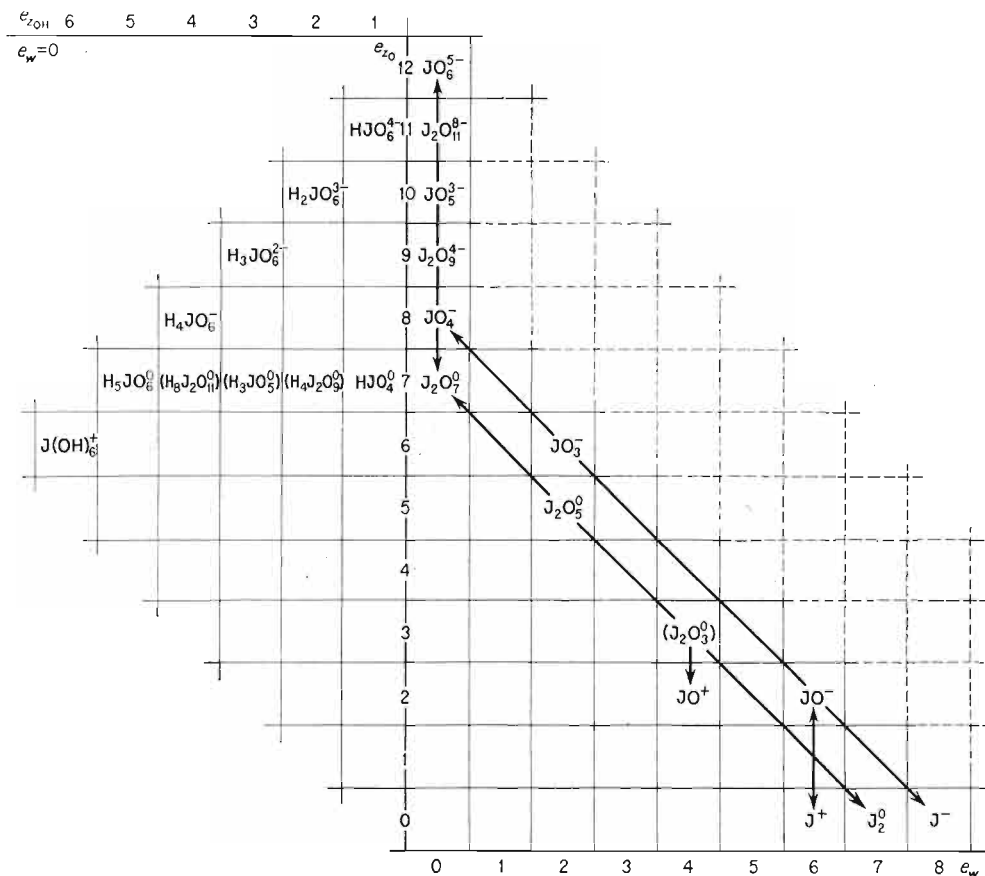
Rys. 4.13. Drobin tlenowe ksenonu

### 4.3.1. Ksenon

Zewnętrzna powłoka rdzeniowa *kсенonu* ma jeszcze silniej zaznaczony charakter powłoki walencyjnej niż to miało miejsce w przypadku kryptonu. Pierwiastek ten tworzy szereg związków z fluorem:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeF}_8$ , oraz tlenem. Związki tlenowe ksenonu zestawiono na rys. 4.13. Najtrwalszy jednak jest ksenon w stanie wolnym. Tworzy on w warunkach normalnych fazę gazową zbudowaną z pojedynczych atomów Xe. Atomy ksenonu łatwiej ulegają deformacji niż atomy kryptonu, argonu, neonu czy helu i dlatego temperatura wrzenia ksenonu pod normalnym ciśnieniem jest wyższa od temperatury wrzenia gazów szlachetnych o mniejszych liczbach atomowych. Ksenon występuje w powietrzu wraz z innymi gazami szlachetnymi, w ilościach znacznie jednak mniejszych niż argon i krypton.

### 4.3.2. Jod

Symbolem *jodu*, najbardziej elektroujemnego po ksenonie pierwiastka czwartego okresu rdzeniowego jest litera J (według zaleceń IUPAC litera I). Drobinę tlenową, jakie tworzy ten pierwiastek, oraz drobinę tlenowodorową na maksymalnym stopniu utlenienia jodu



Rys. 4.14. Drobinę tlenową jodu

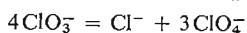
przedstawiono na rys. 4.14. *Nomenklatura tlenowych połączeń jodu* została ukształtowana według zasad obowiązujących dla drobin tlenowych pierwiastków głównych grupy VII. Kwas na najniższym stopniu utlenienia HJ nosi więc nazwę *kwasu jodowodorowego*, a wywodzące się zeń sole nazywane są *jodkami*. Kwasy tlenowe jodu, dla których suma liczb  $e_z$  i  $e_w$  wynosi 8, noszą nazwy: *podjodowego* — HJO, *jodowego* — HJO<sub>2</sub>, *jodowego* — HJO<sub>3</sub> i *nadjodowego* — HJO<sub>4</sub>. Sole wywodzące się z tych kwasów to odpowiednio: *podjodyny*, *jodyny*, *jodany* i *nadjodany*. Nomenklatura ta jednak jest związana jedynie z wartością stopnia utlenienia (czy też liczbą  $e_w$ ) pierwiastka centralnego. Nie uwzględnia ona natomiast otoczenia podstawnikowego.

Wśród dotychczas omawianych pierwiastków rodzin głównych problem ten był rozwiązywany od przypadku do przypadku przez stosowanie, oprócz przyrostków -owy i -awy, pewnych przedrostków, stosowanych w sposób dosyć dowolny. Na przykład w nomenklaturze tlenowych drobin fosforu na najwyższym stopniu utlenienia stosowano przedrostek orto- dla drobin  $\text{PO}_4^{3-}$ , dwu- (dawniej pyro-) dla drobin  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  i meta- dla drobin  $\text{PO}_3^-$ .

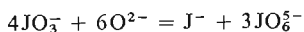
Rozmaitość tlenowych drobin jodu na najwyższym stopniu utlenienia jest jednak znacznie większa. Stosowana tu nomenklatura zwyczajowa obejmuje tylko trzy drobin: *anion ortonadjodanowy*  $\text{JO}_6^{5-}$ , *anion mezonadjodanowy*  $(\text{JO}_5^{3-})_2$  oraz *anion metanadjodanowy*  $\text{JO}_4^-$ , pozostawiając dwa aniony nadjodanowe bez nazwy ( $\text{J}_2\text{O}_9^{4-}$  i  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$ ). Wydaje się możliwym stworzenie ogólniejszych zasad nomenklaturowych, uwzględniających w nazwie związku nie tylko liczbę  $e_w$ , ale również liczbę  $e_z$  drobin. Stosowana dotychczas nomenklatura związków pierwiastków rodzin głównych opiera się w zasadzie na następujących założeniach: drobin tlenowe o  $e_w = 0$  oznaczane są przyrostkiem -owy, z wyjątkiem grupy VII, gdzie dodawany jest jeszcze przedrostek nad-. Drobin o  $e_w = 2$  są określane przyrostkiem -awy (w grupie VII -owy). Nazewnictwo to jest uzupełnione przedrostkami pod- dla drobin o nieparzystych wartościach  $e_w$ ; przy  $e_w = 1$  stosujemy przedrostek pod- i przyrostek -owy, a przy  $e_w = 3$  — przedrostek pod- i przyrostek -awy.

Zgodnie z zasadami tej nomenklatury dla opisu nie nazwanych dwóch tlenowych drobin jodu można by do odpowiedniego przedrostka orto- lub -mezo- dodać „sub”. W ten sposób nazewnictwo tlenowych drobin jodu uwzględniające otoczenie koordynacyjne przedstawiałoby się następująco: *ortonadjodany* —  $\text{JO}_6^{5-}$ , *subortonadjodany* —  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$ , *mezonadjodany* —  $\text{J}_2\text{O}_{10}^{6-}$ , *submezonadjodany* —  $\text{J}_2\text{O}_9^{4-}$  i wreszcie *metanadjodany* —  $\text{JO}_4^-$ . Propozycja ta oczywiście nie rozwiązuje problemu nazewnictwa tlenowych drobin pierwiastków głównych, jak widzimy bowiem, i w niej tkwi niekonsekwencja nazywania raz drobin tlenowych opisanych wartością  $e_z = 8$  drobinami orto- ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), a raz meta- ( $\text{JO}_4^-$ ). Nazewnictwo tradycyjne oparte jedynie na niezupełnie konsekwentnym stosowaniu przyrostków -owy, -awy i przedrostka nad-, za pomocą których wyraża się stopnie utlenienia, a dokładniej liczby  $e_w$ , nie uwzględniające liczb  $e_z$ , stwarza od lat poważne trudności.

Najtrwalszymi termicznie tlenowymi drobinami jodu są, podobnie jak u drobin tlenowych innych pierwiastków, drobin o czysto elektronowym ( $\text{J}^-$ ) i czysto podstawnikowym otoczeniu jednego rdzenia pierwiastka centralnego ( $\text{JO}_5^{3-}$ ). Tlenowe drobin chloru np. ulegają termicznemu rozkładowi na dwie termicznie najtrwalsze drobin — anion chlorkowy i anion nadchlorański — w reakcji dysproporcjonacji, np.:



Podobnym przemianom ulegają również aniony tlenowych kwasów jodu, ale dopiero w środowisku donorów anionów tlenkowych, takich jak tlenki metali o wiązaniu jonowym oraz wodorotlenki o silnie zasadowym charakterze. Jodany np. w obecności donorów anionów tlenkowych dysproporcjonują na jodki i ortonadjodany:



Obok tych dwóch termicznie najtrwalszych drobin jod tworzy drobinę tlenową o mniejszej trwałości termicznej, zestawione na rys. 4.14.

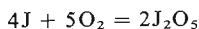
Z anionów tlenowych po przyłączeniu protonów tworzą się kwasy tlenowe: *kwasy podjodawy*  $\text{HJO}$ , *kwasy jodowe*  $\text{HJO}_3$ , a także szereg *kwasów nadjodowych*:  $\text{HJO}_4$ , którego istnienie w postaci monomerycznej jest wątpliwe,  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ,  $\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_{11}$  i  $\text{H}_5\text{JO}_6$ . Tlenowe kwasy jodu są słabsze od odpowiadających im tlenowych kwasów bromu a tym bardziej chloru, mocniejsze natomiast od odpowiednich kwasów pozostałych pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego. Na przykład kwas jodowy  $\text{HJO}_3$  jest kwasem słabszym od kwasu bromowego  $\text{HBrO}_3$ , zgodnie z ogólną zasadą, że moc kwasów o tym samym stopniu utlenienia pierwiastków centralnych maleje w miarę wzrostu promienia pierwiastka centralnego. Kwas nadjodowy  $\text{H}_5\text{JO}_6$  natomiast jest mocniejszym kwasem od kwasu tellurowego  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  znów zgodnie z ogólną regułą, że zwiększenie stopnia utlenienia rdzenia centralnego powoduje wzrost mocy kwasu.

W kwasach wielozasadowych, np. w  $\text{H}_5\text{JO}_6$ , dalsze stałe dysocjacji mają wartości tak małe, że w roztworze wodnym nie udaje się zobojętnić wszystkich kwasowych kationów wodorowych i dochodzi się co najwyżej do związków  $\text{M}_2^{+}\text{H}_3\text{JO}_6$ . Pełne sole tego kwasu otrzymuje się przez stapianie wodorosoli z alkaliom.

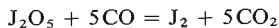
Do trwałych związków jodu, z punktu widzenia ich reaktywności, należą związki na  $-1$  i  $+5$  stopniu utlenienia. Kwasy nadjodowe ( $e_w = 0$ ) są dość mocnymi utleniaczami, natomiast związki jodu(V) ( $e_w = 2$ ) są względnie trwałe i ich właściwości utleniające są mniej zaakcentowane. Jodki, chociaż są trwałe, odznaczają się znacznie wyraźniejszymi właściwościami redukującymi niż aniony bromkowe czy chlorkowe, jod bowiem wiąże elektrony słabiej niż brom i chlor, zgodnie ze swym położeniem w układzie okresowym.

Przemiany drobin jodu przebiegają głównie wzdłuż linii:  $e_z + e_w = 8$ ,  $e_z + e_w = 7$ ,  $e_z = 0$  i  $e_w = 0$ , jak to zaznaczono na rys. 4.14.

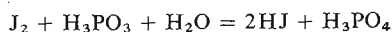
Wolny jod podczas ogrzewania z tlenem w zatopionej rurze tworzy *pięciotlenek jodu*:



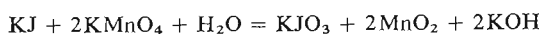
Redukcję pięciotlenku jodu można przeprowadzić za pomocą takich reduktorów, jak np. tlenek węgla:



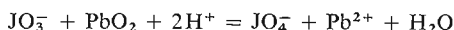
*Anion jodkowy* można otrzymać przez redukcję jodu mocniejszymi reduktorami, np. kwasem fosforowym (reakcja redukcji wodorem nie przebiega z dobrą wydajnością):



Drobinę jodkową przeprowadza się w *jodanowe* działając bardzo mocnymi utleniaczami, takimi jak np. nadmanganian potasowy:

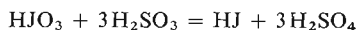
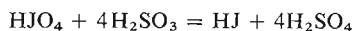


Przez dalsze utlenianie mocnymi utleniaczami przeprowadza się jodany w *nadjodany*:



(proces ten realizuje się łatwiej elektrolitycznie).

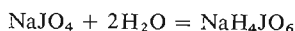
Działając natomiast reduktorami, np. kwasem siarkawym, można przeprowadzić procesy odwrotne:



Deelektronizacja anionów jodkowych prowadzi do otrzymania wolnego jodu. *Jodowódor* w podwyższonych temperaturach samorzutnie rozpada się na jod i wodór:



Anionizacja tlenowych związków jodu, zwłaszcza na maksymalnym stopniu utlenienia, zachodzi łatwo, deanionizacja tych związków jest natomiast znacznie trudniejsza do przeprowadzenia. Wszystkie aniony nadjodanowe o  $e_z < 12$  bardzo żywo reagują z zasadami a często nawet już z wodą przechodząc w ortonadjodany, jak np.:



Jod występuje w przyrodzie w postaci trwałych związków na stopniach utlenienia +5 oraz -1, a więc w postaci jodanów i jodków. Z tych też związków otrzymuje się wszystkie inne drobiny jodu oraz związki, w których skład one wchodzi.

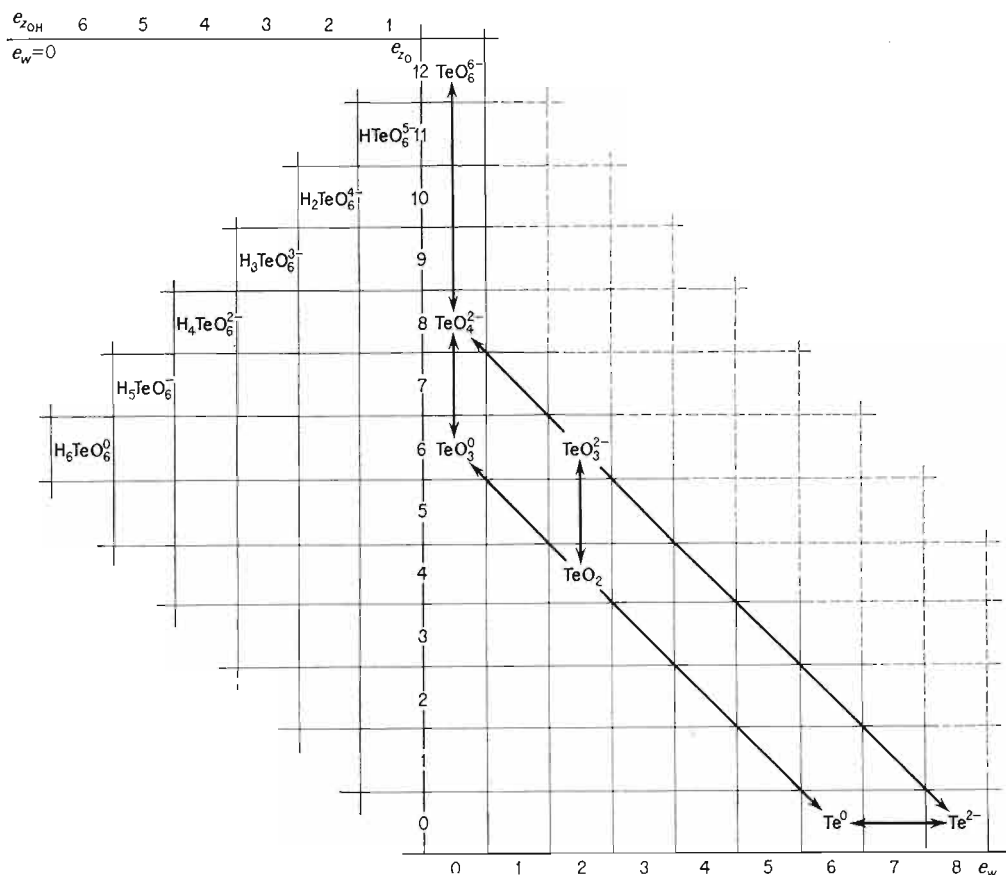
#### 4.3.3. Tellur

Na rysunku 4.15 przedstawiono tlenowe drobiny telluru, zarówno homordzeniowe jak i heterordzeniowe. *Tellur* jest pierwiastkiem mniej elektroujemnym niż jod i mniej elektroujemnym niż selen, znajdujący się nad nim w układzie okresowym. Drobina  ${}^0\text{Te}^{2-}$  jest mniej trwała i ma silniejsze właściwości redukujące zarówno od anionów jodkowych  ${}^0\text{J}^-$ , jak i od anionów selenkowych  ${}^0\text{Se}^{2-}$ . Do najtrwalszych związków telluru należą jego związki na +4 stopniu utlenienia ( $e_w = 2$ ). Mniej trwałymi związkami o wyraźnych właściwościach utleniających są połączenia telluru na +6 stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ). Są jednak słabszymi utleniaczami od odpowiednich związków jodu i selenu.

Kwasy, w których stopień utlenienia telluru wynosi +4, noszą nazwę *kwasów tellurowych*, kwasy wywodzące się natomiast z drobin telluru na najwyższym, +6 stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ) — *kwasów tellurowych*. Kwasy telluru są słabsze od analogicznych kwasów jodu i selenu, są jednak mocniejsze od odpowiadających im związków antymonu oraz polonu, zgodnie z ogólnymi zasadami kierunków zmian, związanych ze zmianą stopnia utlenienia pierwiastka centralnego i zmianą przesłonięcia jądra elektronami.

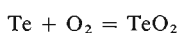
Przemiany drobin telluru (rys. 4.15), podobnie jak w całym tym okresie, przebiegają przede wszystkim wzdłuż linii:  $e_w = 0$  i  $e_w = 2$  oraz  $e_z = 0$ . Podamy dalej kilka przykładów takich typowych przemian.

Elektronizacja wolnego telluru jest trudniejsza zarówno od elektronizacji wolnego jodu, jak i od elektronizacji wolnego selenu. *Tellurowódor* można uzyskać (z niewielką wydajnością) przez bezpośrednie działanie wodorem na tellur. Z lepszą wydajnością otrzymuje się go przez redukcję katodową (katoda wykonana z metalicznego telluru). Natomiast deelektronizacja tellurowodoru przebiega samorzutnie z rozkładem na tellur i wodór.



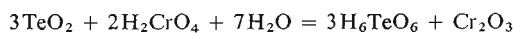
Rys. 4.15. Drobinny tlenowy telluru

Tellur metaliczny łączy się łatwo z tlenem — tworzy się *dwutlenek telluru*:



który przy dalszym utlenianiu tworzy kwasy tellurowe lub sole tych kwasów.

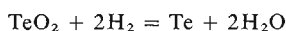
Tendencja telluru na najwyższym stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ) do akceptacji anionów tlenkowych albo ortotelluranów jest tak duża, że działanie utleniaczy w obecności donorów  $\text{O}^{2-}$  lub  $\text{OH}^-$  na  $\text{TeO}_2$  prowadzi od razu do otrzymania *kwasy ortotellurowego*:



Ogrzewając kwas ortotellurowy można w odpowiednich warunkach otrzymać *trójtlenek telluru*:



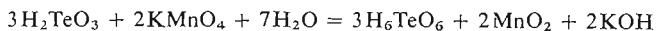
Działając reduktorami, takimi jak wodór, można zredukować *dwutlenek telluru*:



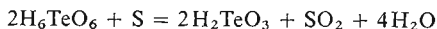
Nie można otrzymać kwasu tellurowego czy tellurawego bezpośrednio z tellurowodoru. Reakcja utleniania wzdłuż linii  $e_w + e_z = 8$  przebiega jedynie między drobinami o więk-



szych wartościach liczby  $e_z$ . Na przykład przez działanie na kwas tellurowy mocnymi utleniaczami otrzymuje się kwas tellurowy:



Redukcja kwasu tellurowego w temp. ok.  $110^\circ\text{C}$  przebiega łatwo już pod działaniem wolnej siarki:

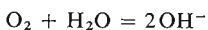


Tellur występuje w przyrodzie na +4 stopniu utlenienia w postaci dwutlenku telluru  $\text{TeO}_2$  oraz w postaci bardzo rzadkich minerałów (tellurków metali szlachetnych).

#### 4.3.4. Antymon

Do głównych drobin *antymonu* (rys. 4.16) należą jego połączenia na +5 i +3 stopniu utlenienia ( $e_w = 0$  i  $e_w = 2$ ). Związki na +5 stopniu utlenienia nazywają się *antymonowymi*, a związki na +3 stopniu utlenienia — *antymonawymi*. Tlenek antymonawy  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  jest amfoteryczny i w reakcjach z zasadami tworzy *antymoniny*, tj. sole o anionach  $\text{SbO}_2^-$  i  $\text{SbO}_3^{3-}$ , a w reakcjach z kwasami ulega deanonizacji i tworzy *kationy antymonyłowe*  $\text{SbO}^+$  i *antymonawe*  $\text{Sb}^{3+}$ .

Protonowanie ujemnych drobin antymonu o liczbie  $e_w = 0$  prowadzi do utworzenia wodorotlenków o słabo zaznaczonej amfoteryczności i charakterze raczej słabych kwasów. Podobnie jak w przypadku wszystkich pierwiastków tego okresu, silna polaryzacja wiązania między tlenem a pierwiastkiem centralnym na najwyższym stopniu utlenienia umożliwia wymianę podstawników tlenkowych na wodorotlenkowe w myśl równania reakcji:



stąd:



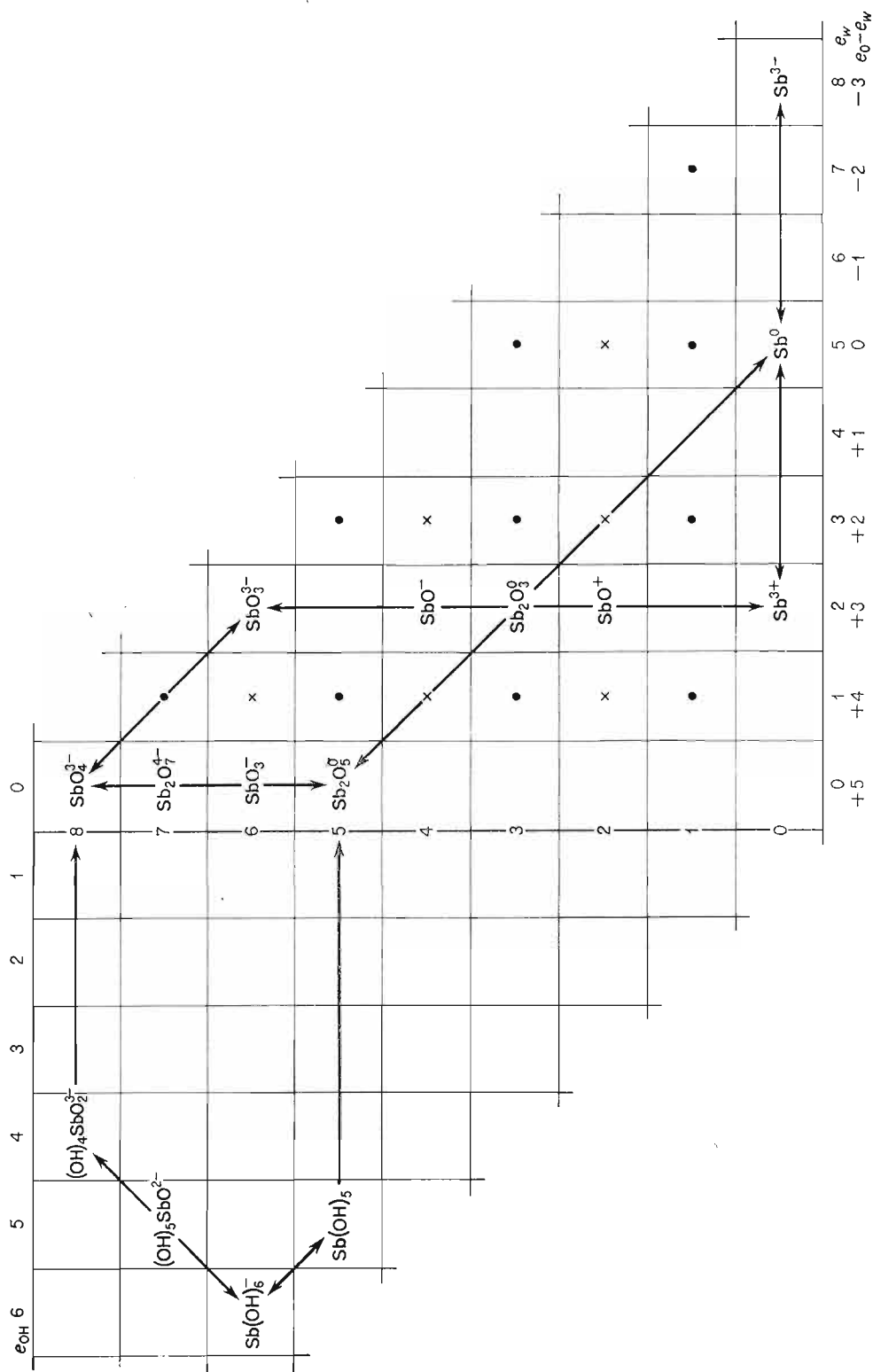
Tego typu związki są typowe w czwartym okresie:  $\text{Te}(\text{OH})_6^0$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ .

Aniony  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  w kombinacji z kationami tworzącymi mocne zasady, np. z kationem potasowym, tworzą sole — *sześciohydroksoantymoniany*, np.  $\text{KSb}(\text{OH})_6$ . Anion sześciohydroksoantymonianowy deanonizuje się łatwo pod wpływem działania kwasów — tworzy się *tlenek antymonowy*  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

Związki antymonu na +5 stopniu utlenienia są słabszymi utleniaczami od analogicznych związków arsenu i od odpowiadających im drobin telluru o liczbie  $e_w = 0$ . Natomiast znacznie trwalsze są połączenia antymonu na +3 stopniu utlenienia.

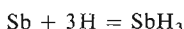
Protonowane ujemne drobin antymonu na +5 stopniu utlenienia mają bez porównania słabszy charakter kwasowy niż analogiczne połączenia arsenu i telluru. Również protonowane drobin antymonu na +3 stopniu utlenienia mają słabiej zaznaczone właściwości kwasowe niż odpowiadające im połączenia arsenu i telluru. Są one amfoterami o przeważających cechach zasady. Kationy antymonawe  $\text{Sb}^{3+}$  są trwałe i wchodzą w skład wielu soli, np. azotanu antymonawego  $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ . Z wodorem antymon tworzy *antymonowodor*  $\text{SbH}_3$ , który jest jednak związkiem nietrwałym, rozkładającym się łatwiej niż arsenowodor.

Zasadnicze przekształcenia połączeń antymonu są bardzo podobne do przekształceń połączeń telluru i innych pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego. Podamy tu kilka przykładów reakcji, którym ulegają drobin antymonu.

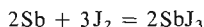


Rys. 4.16. Drobiny tlenowe antymonu

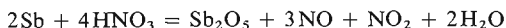
Elektronizacja wolnego antymonu jest dość trudna i przebiega dopiero pod działaniem wodoru atomowego:



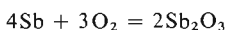
Natomiast deelektronizacja wolnego antymonu jest znacznie łatwiejsza i zachodzi już pod działaniem takich słabych deelektronizatorów, jak wolny jod:



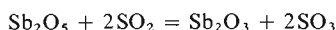
Działając mocnymi utleniaczami na wolny antymon otrzymuje się *pięciotlenek antymonu*:



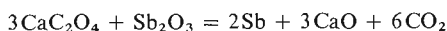
Antymon reaguje również bezpośrednio z tlenem w egzotermicznej reakcji — tworzy się *trójtlenek antymonu*:



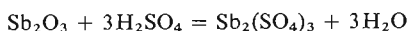
Pięciotlenek antymonu, jako utleniacz, redukuje się dość łatwo do trójtlenku antymonu:



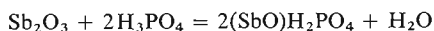
Szczawian wapniowy redukuje trójtlenek antymonu w podwyższonej temperaturze do wolnego antymonu:



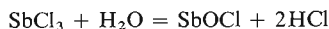
Reakcje anionizacji i deanionizacji antymonu na +3 stopniu utlenienia ( $e_w = 2$ ) przebiegają pod wpływem zasad (anionizacja) i kwasów (deanionizacja). Kwasy reagują z trójtlenkiem antymonu i tworzą *sole antymonawe*:



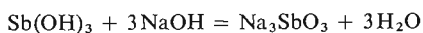
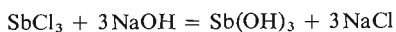
Działanie kwasami słabszymi lub niedomiarem kwasów mocnych prowadzi do otrzymania *solii antymonylowych*:



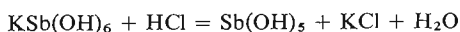
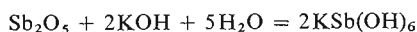
Sole antymonawe pod wpływem wody ulegają anionizacji z utworzeniem soli antymonylowych i *metawodorotlenku antymonawego* (kwasu *metaantymonawego*):



Działając na sole antymonawe zasadami dochodzi się do *antymoninów*:



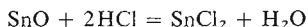
Podobnie pod działaniem zasad drobiny antymonu na najwyższym stopniu utlenienia ulegają anionizacji, a pod działaniem kwasów — deanionizacji:



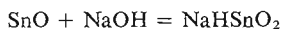
Antymon występuje w przyrodzie w związkach na +3 stopniu utlenienia, najczęściej w postaci siarczku antymonawego  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Z niego zatem otrzymywane są związki antymonu.

#### 4.3.5. Cyna

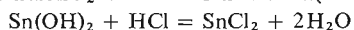
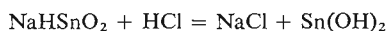
Przedstawione na rys. 4.17 drobiny tlenowe cyny są — jak widać — pod względem ogólnego układu zbliżone do drobin antymonu. Cyna na +2 stopniu utlenienia tworzy *tlenek cynawy*  $\text{SnO}$ , który jest amfoterem i pod działaniem kwasów przechodzi w *sole cynawe*:



Działając na tenże tlenek cynawy zasadą, otrzymuje się *cyniny*, tj. sole zawierające drobiny  $\frac{3}{2}\text{HSnO}_2^-$ :

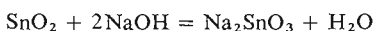


Z kolei działając kwasem na cynin otrzymuje się *wodorotlenek cynawy*, a następnie odpowiednią *sól cynawą* zawierającą kation  $\frac{2}{3}\text{Sn}^{2+}$ :



Wodorotlenek cynawy jest więc amfoterem, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi. Jest on przy tym związkiem bardziej zasadowym niż metawodorotlenek antymonawy  $\frac{3}{2}\text{SbOOH}$  i wodorotlenek germanawy  $\frac{2}{3}\text{Ge(OH)}_2$ .

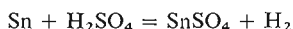
Mniej amfoteryczny niż wodorotlenek cynawy jest tzw. *kwasy cynowe* — związek cyny na +4 stopniu utlenienia z tlenem i wodorem, o bliżej nieokreślonym składzie. Związku tego nie wyodrębniono, ale otrzymano aniony powstające podczas działania zasadami na ten związek. W reakcji z wodorotlenkiem sodowym otrzymuje się *sześciohydroksocyniany* o składzie  $\text{Na}_2\text{Sn(OH)}_6$ . Przez stapianie tlenku cynowego  $\text{SnO}_2$  np. z wodorotlenkiem sodowym dochodzi się do tzw. *metacynianów*:



Działając na cyniany mocnymi kwasami otrzymuje się sole zawierające czterododatni *kation cynowy*.

Związki cyny na +4 stopniu utlenienia są słabszymi utleniaczami od analogicznych połączeń antymonu na +5 i germanu na +4 stopniu utlenienia, natomiast związki cyny na +2 stopniu utlenienia są mniej trwałe od połączeń antymonu na +3 stopniu utlenienia i wykazują silne właściwości redukujące.

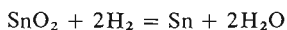
Elektronizacja wolnej cyny wodorem jest trudna do przeprowadzenia. Mimo to otrzymano bezpośrednio związki cyny z wodorem. Znacznie łatwiej zachodzi deelektronizacja cyny. Już kation wodorowy pochodzący z kwasów powoduje jej utlenianie:



Cyna niezbyt łatwo łączy się z gazowym tlenem, dość łatwo natomiast odbiera tlen innym tlenkom, np. dwutlenkowi siarki:

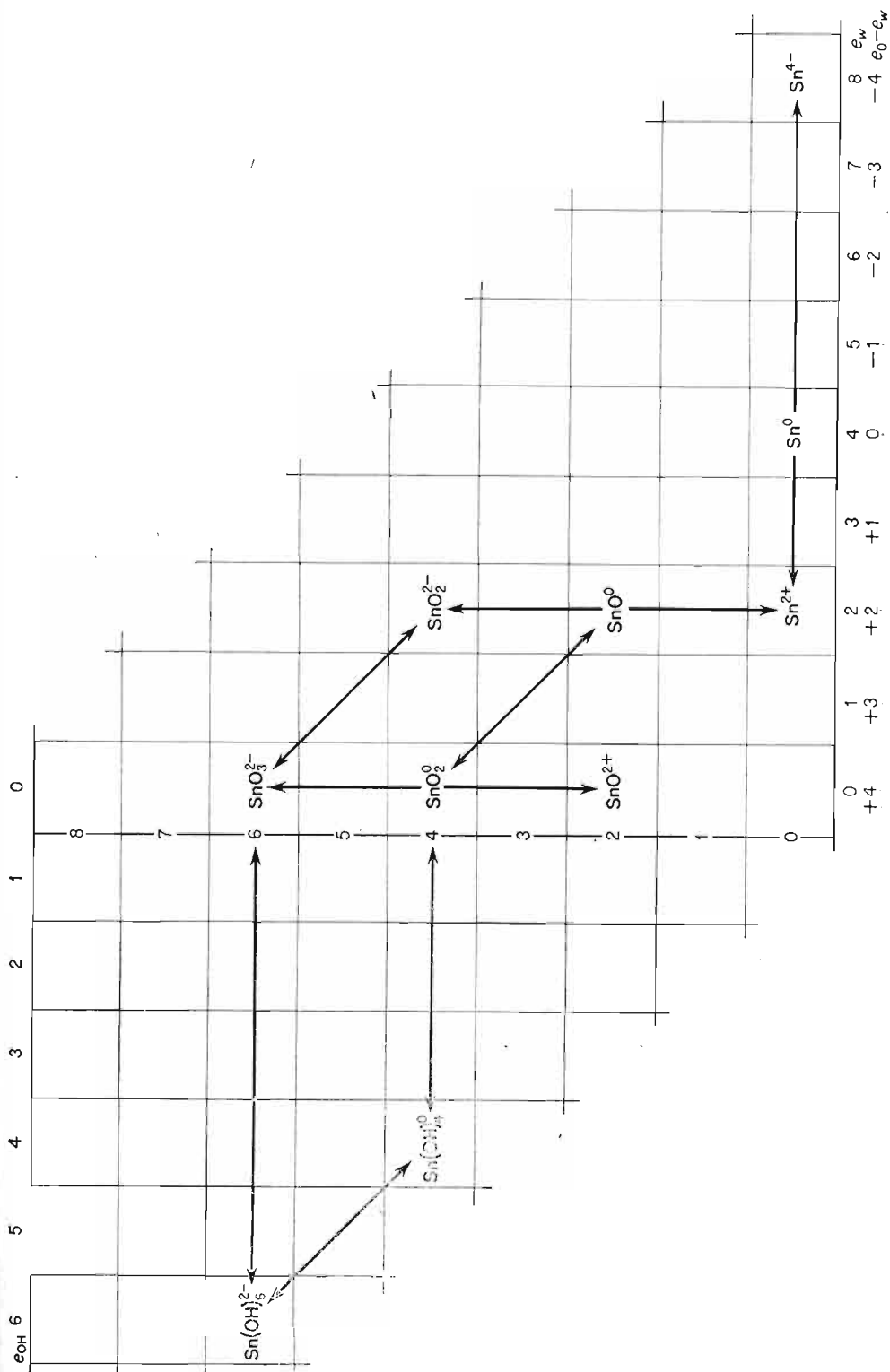


Dwutlenek cyny można zredukować wodorem do wolnej cyny:

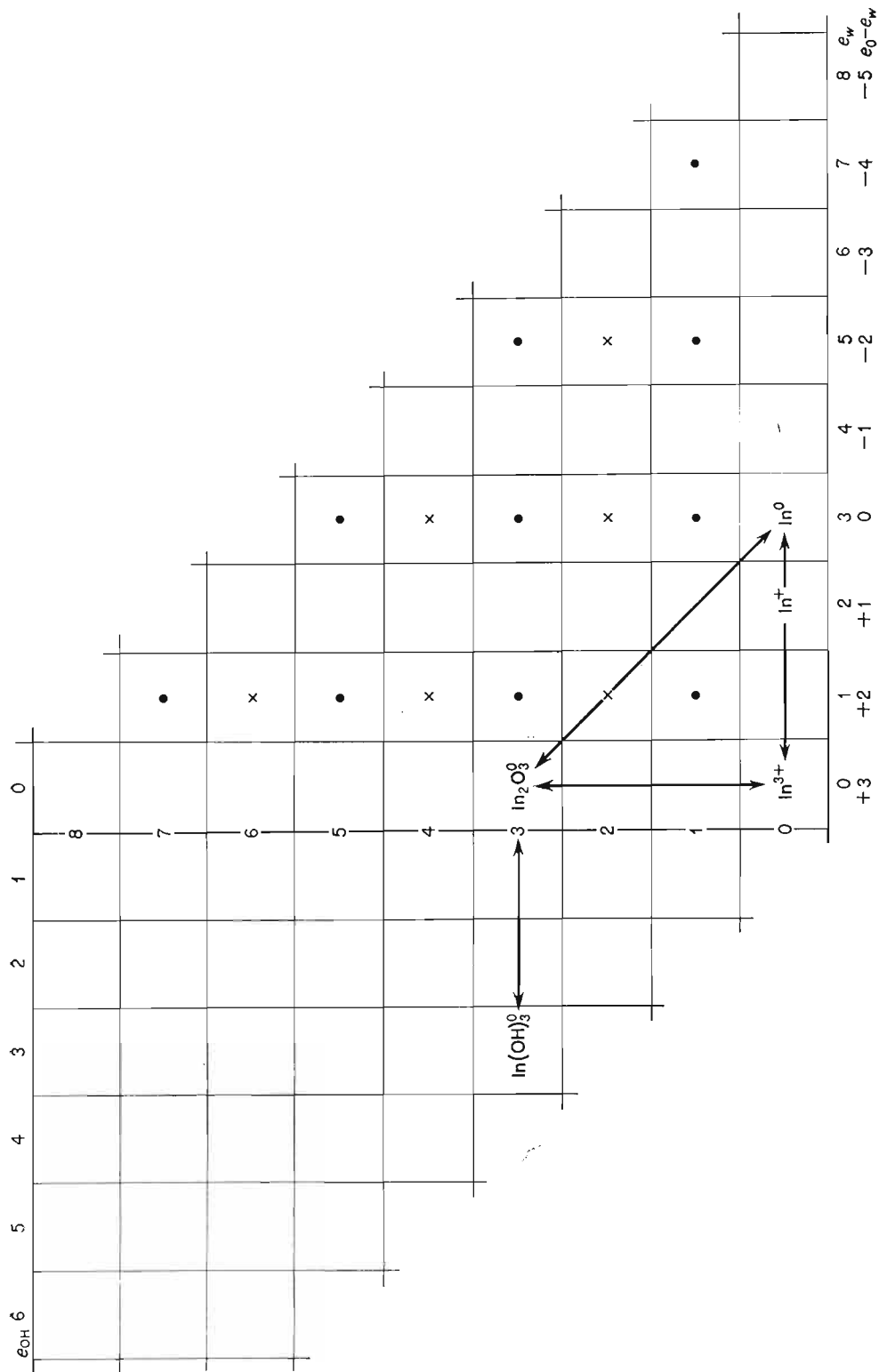


Typowe reakcje cyny przedstawiono na rys. 4.17.

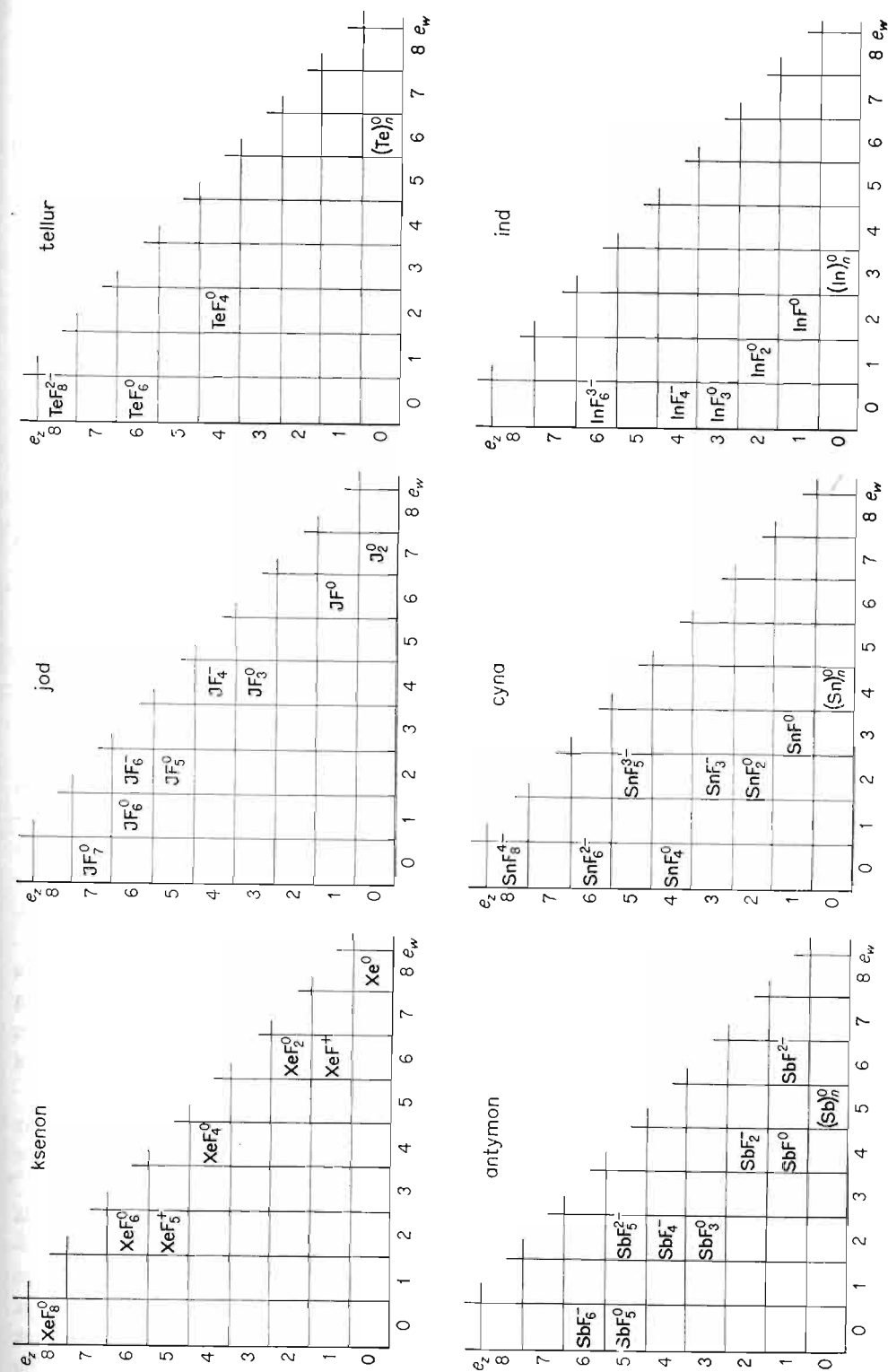
W przyrodzie cyna występuje najczęściej w postaci dwutlenku cyny  $\text{SnO}_2$ , z którego otrzymuje się cynę metaliczną oraz inne połączenia cyny.



Rys. 4.17. Drobiny tlenowe cyny



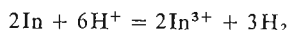
Rys. 4.18. Drobinny tlenowe indu



Rys. 4.19. Drobiny fluorowe pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego

*Ind* (rys. 4.18) jest najmniej elektroujemnym pierwiastkiem *p* czwartego okresu rdzeniowego. Wiązanie między indem a tlenem jest już właściwie czystym wiązaniem jonowym. Wodorotlenki indu mają raczej cechy zasad, tak że ind tworzy związki wywodzące się z kationów:  $\text{In}^{3+}$  i  $\text{In}^+$ . *Tlenek indowy*  $\text{In}_2\text{O}_3$  nie rozтворя się w alkaliach, reaguje jedynie z kwasami jak typowy tlenek zasadowy. Znane są jednak również *indany* — związki, w skład których wchodzi anion  $\text{In}(\text{OH})_3^{3-}$ .

Związków indu na ujemnych stopniach utlenienia nie otrzymano, deelektronizacja indu zachodzi natomiast łatwo. Ind metaliczny rozтворя się już w rozcieńczonych roztworach kwasów:



Tlen utlenia ind — tworzy się *trójtlenek indu*. Sole indowe pod wpływem zasad przechodzą w *wodorotlenek indowy*, który podobnie jak tlenek nie reaguje z zasadami, a więc już prawie nie wykazuje cech amfoteru. Jest to zrozumiałe ze względu na fakt, że ind wiąże elektrony słabiej niż cyna i gal.

Pierwiastki czwartego okresu rdzeniowego tworzą połączenia koordynacyjne również z bardziej elektroujemnymi pierwiastkami, a w szczególności z fluorem. Drobiny fluorowe tych pierwiastków przedstawiono na rys. 4.19.

#### 4.4. Pierwiastki *p* piątego okresu rdzeniowego i ich związki

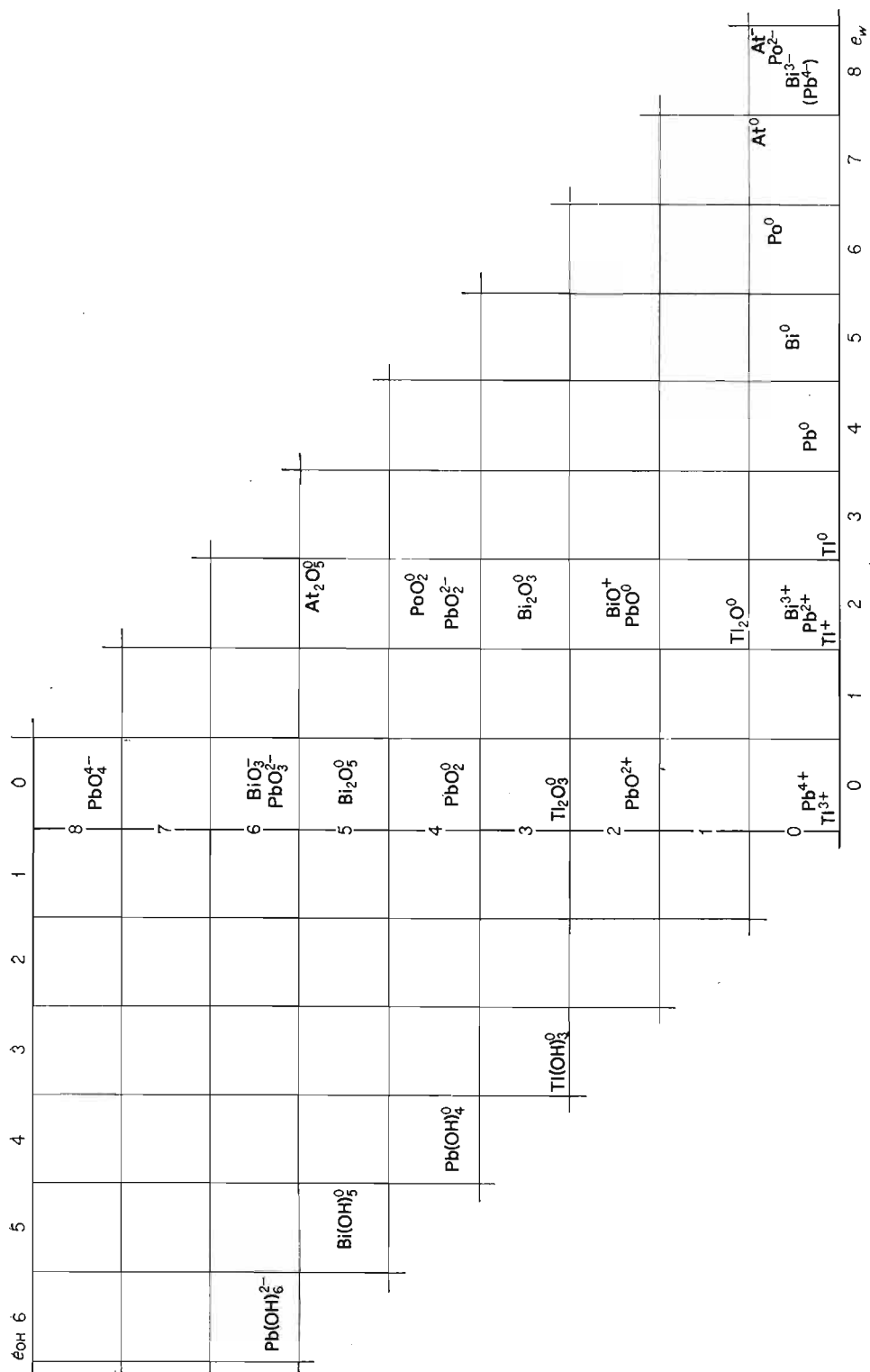
Do pierwiastków *p* piątego okresu rdzeniowego należą: *radon*, *astat*, *polon*, *bismut*, *olów* i *tal*. Radon jest pierwiastkiem o ośmiododatnim rdzeniu i wiąże osiem elektronów walencyjnych. Jest chemicznie mało aktywny, tworzy jednak łatwiej niż ksenon związki z fluorem i tlenem. Są one mało poznane z powodu nikłego występowania radonu w przyrodzie. Pozostałe pierwiastki, z wyjątkiem astatu, mają ograniczoną zdolność do przyłączania elektronów i drobiny z większą liczbą elektronów dość łatwo ulegają deelektronizacji. Tworzą one drobiny jedynie na stopniu utlenienia odpowiadającym  $e_w = 0$  i  $e_w = 2$ , co przedstawiono na rys. 4.20.

Kation rtęciowy  $\text{Hg}^{2+}$  wykazuje dość silne właściwości utleniające i po związaniu elektronów przechodzi w rtęć metaliczną, odznaczającą się znaczną trwałością i biernością chemiczną. W związku z tym połączenia pierwiastków piątego okresu na maksymalnym stopniu utlenienia mają wyraźne właściwości utleniające, wzrastające od talu do astatu i radonu.

Drobiny bizmutu na +5 stopniu utlenienia są bardzo mocnymi utleniaczami, a drobiny polonu na +6 i astatu na +7 stopniu utlenienia są już, ze względu na ich bardzo mocne właściwości utleniające, nietrwałe.

Rozpatrując zmiany właściwości utleniających w grupach układu okresowego dla drobin na maksymalnym stopniu utlenienia pierwiastka centralnego, dojdziemy do wniosku, że najsilniejsze właściwości utleniające w swojej grupie wykazuje pierwiastek piątego okresu rdzeniowego. Pierwiastek pierwszego okresu rdzeniowego na najwyższym stopniu utlenienia odznacza się z reguły mocniejszymi właściwościami utleniającymi niż pierwiastek okresu drugiego, należący do tej samej grupy. Na przykład związki azotu na +5 stopniu





Rys. 4.20. Drobiny tlenowe pierwiastków piątego okresu rdzeniowego

utlenienia mają wyraźne właściwości utleniające, podczas gdy związki fosforu na tym samym stopniu utlenienia są już związkami trwałymi. Pierwiastek trzeciego okresu rdzeniowego ma mocniejsze właściwości utleniające na najwyższym stopniu utlenienia niż pierwiastek okresu drugiego należący do tej samej grupy. Arseniany np. są mocniejszymi utleniaczami niż fosforany. Pierwiastek okresu czwartego na maksymalnym stopniu utlenienia wykazuje słabsze właściwości utleniające od leżącego nad nim pierwiastka okresu trzeciego. Na przykład sześciohydroksoantymoniany  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  są słabszymi utleniaczami niż arseniany  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Najmocniejszymi jednak utleniaczami w danej grupie pionowej są związki pierwiastków piątego okresu rdzeniowego na maksymalnym stopniu utlenienia ( $e_w = 0$ ). Najmocniejszymi zaś utleniaczami spośród związków pierwiastków grupy piątej są związki zawierające kationoid  $\text{Bi}^{5+}$ .

Właściwości kwasowo-zasadowe w sensie Arrheniusa związków na najwyższym stopniu utlenienia zmieniają się w piątym okresie zgodnie z ogólnymi regułami. Stosunkowo słabe właściwości kwasowe mają amfoteryczne związki bizmutu na +5 stopniu utlenienia, słabsze cechy kwasowe wykazują amfotery ołowiu na +4 stopniu utlenienia, a związki talu na +3 stopniu utlenienia są już zasadami pozbawionymi cech amfoteryczności. Związki z tlenem i wodorem na dodatnim stopniu utlenienia danego pierwiastka piątego okresu rdzeniowego są mniej kwasowe (bardziej zasadowe) niż analogiczne połączenia pierwiastków leżących w układzie okresowym wyżej w tej samej grupie. Rozpatrując znów przykładowo związki pierwiastków grupy piątej widzimy, że w miarę przesuwania się ku dołowi układu okresowego właściwości kwasowe protonowanych drobin na +5 stopniu utlenienia maleją, a właściwości zasadowe wzrastają. Kwas azotowy jest kwasem mocnym, kwas fosforowy jest kwasem średniej mocy, kwas arsenowy jest słabszy od kwasu fosforowego, wodorotlenek antymonowy wykazuje już cechy amfoteryczne, amfoteryczny wodorotlenek bizmutowy ma przeważające właściwości zasadowe.

Szczególną trwałość wykazują połączenia pierwiastków piątego okresu rdzeniowego o  $e_w = 2$ . Pierwiastek centralny ma w nich budowę wolnej rtęci. Trwałymi związkami są związki talawe  $\text{Tl}^+$ , ołowiane  $\text{Pb}^{2+}$ , pochodne bizmutu na +3, polonu na +4 i astatu na +5 stopniu utlenienia, przy czym trwałość tych związków nieznacznie maleje w miarę zwiększania się stopnia utlenienia. Na przykład związki talawe nie mają właściwości utleniających, podczas gdy związki astatowe są słabymi utleniaczami.

Drobiny pierwiastków piątego okresu rdzeniowego o liczbie  $e_w = 2$  są trwalsze niż analogiczne drobiny pierwiastków trzeciego i czwartego okresu. Trwałość drobin o liczbie  $e_w = 2$  zmienia się podczas przesuwania się ku dołowi układu okresowego; rozpatrzmy to na przykładzie drobin piątej grupy o liczbie  $e_w = 2$ . Azotyny, pochodne azotu na +3 stopniu utlenienia, są nietrwałe i w reakcjach chemicznych mogą być zarówno utleniaczami wiążącymi elektrony i przechodzącymi w połączenia azotu o większej wartości liczby  $e_w$ , jak i reduktorami przechodzącymi po oddaniu dwóch elektronów w azotany. Fosforyny, ze względu na większe oddalenie elektronów zewnętrznych od jądra atomu fosforu, są zgodnie z przewidywaniami mocniejszymi reduktorami niż azotyny i po utracie dwóch elektronów przechodzą w fosforany. Oba te pierwiastki (azot i fosfor) oddając elektrony uzyskują budowę gazu szlachetnego. Następny z kolei pierwiastek w tej grupie — arsen — ma rdzeń o strukturze dwudodatniego cynku; dlatego też związki arsenu na +3 stopniu utlenienia i budowie  $K^2L^8M^{18}N^2$  są znacznie trwalsze niż odpowiednie związki fosforu. Począwszy od arsenu trwałość związków +3 stopniu utlenienia w grupie piątej

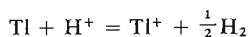
wzrasta, podobnie jak wzrasta bierność chemiczna w grupie drugiej poczynając od metalicznego cynku, poprzez kadm do wolnej rtęci.

Rozpatrzmy teraz właściwości kwasowo-zasadowe (Arrheniusa) drobin pierwiastków piątego okresu o liczbie  $e_w = 2$ . Zgodnie z przewidywaniami wodorotlenek talawy  $TlOH$  jest mocną zasadą, wodorotlenek ołowiu  $Pb(OH)_2$  — amfoterem o przeważających właściwościach zasadowych, wodorotlenek bizmutawy — związkiem amfoterycznym o zrównoważonych cechach kwasowo-zasadowych (choć trudno otrzymać bizmutyny), odpowiedni związek polonu jest amfoterem o przewadze właściwości kwasowych, a związek astatu na +5 stopniu utlenienia, tj.  $HAtO_3$ , jest już kwasem.

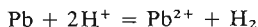
Rozpatrując zmiany właściwości kwasowo-zasadowych protonowanych drobin ujemnych o liczbie  $e_w = 2$  stwierdzimy, że właściwości kwasowe maleją w miarę przesuwania się ku dołowi układu okresowego, czemu oczywiście towarzyszy wzrost właściwości zasadowych. Przy tym drobin o liczbie  $e_w = 2$  mają słabsze właściwości kwasowe, a więc wyraźniejsze właściwości zasadowe niż protonowane drobin tego samego pierwiastka o liczbie  $e_w = 0$ .

Struktury drobin tlenowych pierwiastków piątego okresu rdzeniowego nie zostały w wielu przypadkach jednoznacznie określone, wydaje się jednak prawdopodobne, że wywodzą się one z sześcienniej struktury drobin  $A(OH)_8$ . Znane są również oktaedryczne drobin  $A(OH)_6$  oraz tetraedryczne drobin  $AO_4$ .

Reakcjami drobin pierwiastków piątego okresu rdzeniowego są przede wszystkim reakcje deelektronizacji, przebiegające dla  $e_z = 0$ . Wolny tal deelektronizuje się najłatwiej, już pod działaniem kationów wodorowych:



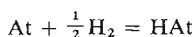
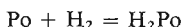
Wolny ołów ulega deelektronizacji trudniej, ale jeszcze roztwarza się w kwasach z wydzielaniem wodoru:



Wolny bizmut natomiast nie ulega deelektronizacji pod wpływem kationów wodorowych, ale roztwarza się dość łatwo w kwasach w obecności tlenu jako deelektronizatora:

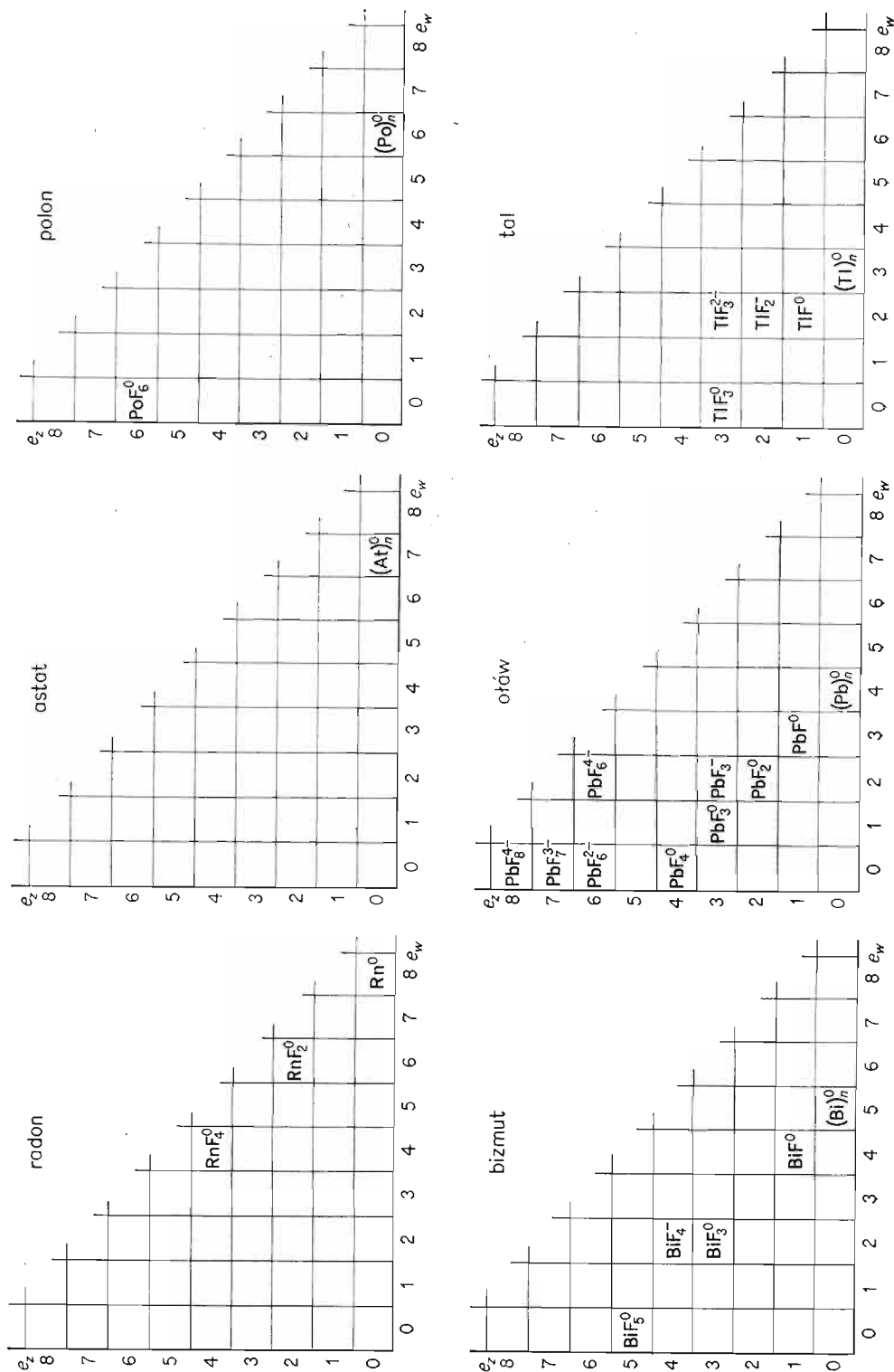


Jeszcze trudniej deelektronizują się polon i astat, łatwiej natomiast ulegają one elektronizacji:



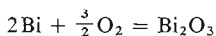
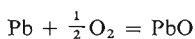
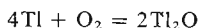
Te związki wodorowe są jednak trudne do otrzymania i rozpadają się dużo łatwiej niż związki wodorowe innych pierwiastków grupy siódmej i szóstej. Dalsza deelektronizacja otrzymanych połączeń o liczbie  $e_w = 2$  zachodzi trudno, trudniej niż deelektronizacja wolnej rtęci, gdyż przy tej samej budowie elektronowej zwiększa się ładunek dodatni utlenianego jonu. Stosunkowo najłatwiej można zdeelektronizować  $Tl^+$  do  $Tl^{3+}$  działając mocniejszymi utleniaczami, takimi jak nadtlenek wodoru czy ozon. Trudniej już jest deelektronizować  $Pb^{2+}$  do  $Pb^{4+}$ , a jeszcze trudniej otrzymać związki bizmutu o liczbie  $e_w = 0$ .

Drugim typem reakcji charakterystycznych dla pierwiastków piątego okresu rdzeniowego są reakcje utleniania-redukcji wzdłuż linii  $e_z + e_w = e_0$ . Wszystkie pierwiastki tego



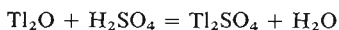
Rys. 4.21. Drobiny fluorowe pierwiastków piątego okresu rdzeniowego

okresu reagują bezpośrednio z tlenem — tworzą odpowiednie tlenki o liczbie  $e_w = 2$ , np.:

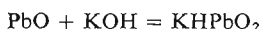
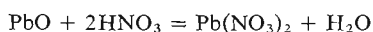


Dalsze utlenianie jest dużo trudniejsze, a uzyskanie tlenków i innych tlenowych związków polonu i astatu o liczbie  $e_w = 0$  dotychczas się nie powiodło.

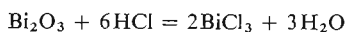
Tlenki o liczbie  $e_w = 2$ , w zależności od swego zasadowego, amfoterycznego lub kwasowego charakteru, reagują z kwasami lub z kwasami i zasadami — powstają odpowiednie sole zawierające drobiny o tej samej liczbie  $e_w$ , obdarzone ładunkiem elektrycznym. Tlenek talawy w reakcji z kwasami tworzy sole talawe:



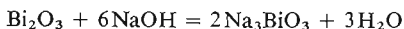
Tlenek talawy jako związek nieamfoteryczny nie reaguje z zasadami. Tlenek ołowiu  $\text{PbO}$  reaguje łatwiej z kwasami niż z zasadami:



Trójtlenek bizmutu jest amfoterem, przy czym reakcja:



zachodzi łatwo, natomiast nie stwierdzono istnienia bizmutynów, które powinny tworzyć się w reakcji:



Reakcje anionizacji i deanonizacji związków o liczbie  $e_w = 0$  również przebiegają łatwo. Tlenek talowy reaguje jedynie z kwasami, ale już tlenki ołowiu i antymonu ulegają anionizacji pod wpływem zasad i deanonizacji pod wpływem kwasów. Polon i astat nie tworzą połączeń o liczbie  $e_w = 0$ .

Pierwiastki piątego okresu rdzeniowego występują w przyrodzie w postaci najtrwalszych związków na stopniu utlenienia odpowiadającemu liczbie  $e_w = 2$ . Z nich zatem otrzymuje się związki talu, ołowiu i bizmutu, a także wolne pierwiastki.

Polon i astat występują w przyrodzie niezwykle rzadko (polon jest promieniotwórczy, astat otrzymuje się wyłącznie syntetycznie).

Pierwiastki piątego okresu rdzeniowego tworzą wiele związków z bardziej elektroujemnymi ligandami, a przede wszystkim z fluorem. Drobiny te przedstawiono na rys. 4.21.

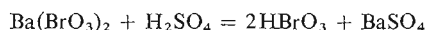
## B. Metody eksperymentalne

### 4.5. Preparatyka pierwiastków bloku cynku, kadmu i rtęci oraz ich związków

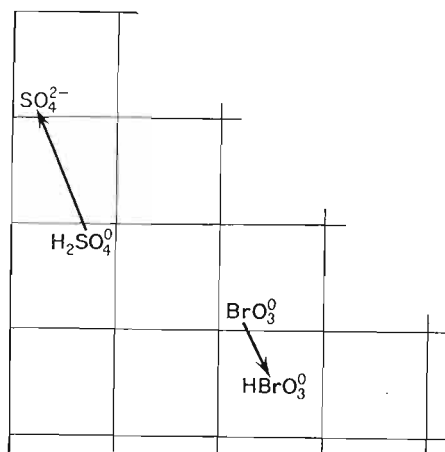
Wśród pierwiastków leżących za cynkiem, kadmem i rtęcią, należących niewątpliwie do rzadziej występujących w przyrodzie niż pierwiastki pierwszych trzech okresów rdzeniowych, jest wiele takich, które bądź w postaci pierwiastkowej, bądź w postaci związków wzbudzają obecnie znaczne zainteresowanie.

Do niedawna zagadnienie istnienia np. nadbromianów — soli kwasu nadbromowego  $\text{HBrO}_4$  jak i samego kwasu było przedmiotem licznych rozważań teoretycznych i prób doświadczalnych. Pierwszą syntezę nadbromianów przeprowadzono dopiero ostatnio drogą radiacyjną, przez napromieniowanie selenianów protonami. Dużo łatwiej otrzymać jest kwas bromowy oraz bromiany.

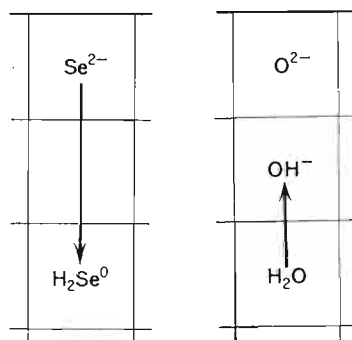
**Kwas bromowy.** Ciekawa metoda otrzymywania kwasu bromowego, w której wykorzystuje się trudną rozpuszczalność powstającej soli, opiera się na reakcji (rys. 4.22):



Do kolby stożkowej z drobno sproszkowanym bromianem barowym dodaje się kwasu siarkowego, chłodzi mieszaninę lodu z solą kuchenną i przez wiele godzin wytrząsa. Nadmiar kwasu siarkowego, po dwukrotnym rozcieńczeniu mieszaniny, wytrąca się roztworem wodorotlenku barowego. Po odsączeniu siarczanu barowego roztwór wodny kwasu bromowego można w możliwie niskiej temperaturze zagęścić przez odparowanie w próżni. Metodą tą nie udaje się jednak uzyskać roztworu o wyższym stężeniu niż 50%  $\text{HBrO}_3$ .

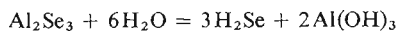


Rys. 4.22



Rys. 4.23

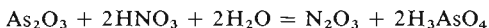
**Selenowodór.** Leżący obok bromu pierwiastek selen tworzy szereg połączeń, łatwo dostępnych w handlu. Na pewno jednak nie należy do nich selenowodór — związek gazowy o silnych właściwościach trujących. Spośród wielu metod otrzymywania tego połączenia niewątpliwie najkorzystniejszą jest metoda hydrolizy selenku glinowego (rys. 4.23):



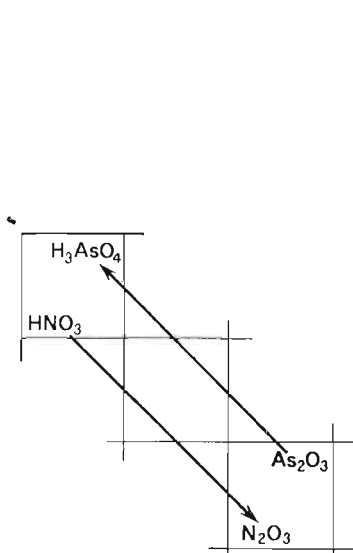
Hydrolizę prowadzi się w kolbie zaopatrzonej we wkraplacz oraz dopływ i odpływ gazu. W kolbie umieszcza się suchy selenek glinu i przepłukuje aparaturę suchym, pozbawionym tlenu azotem. Następnie, przy słabym przepływie azotu, dodaje się z rozdzielacza świeżo wygotowaną, zimną wodę destylowaną. Otrzymany selenowodór suszy się w U-rurce z chlorkiem wapniowym, a następnie w U-rurce z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , by wreszcie wymrozić go w temp.  $-78^\circ\text{C}$  w szklanym odbieralniku.

**Kwas arsenowy.** Kwasy tlenowe o  $e_w = 2$ , a więc bromowy, selenawy i arsenawy, są stosunkowo trwałe. Kwasy o  $e_w = 0$  natomiast — nadbromowy, selenowy i arsenowy —

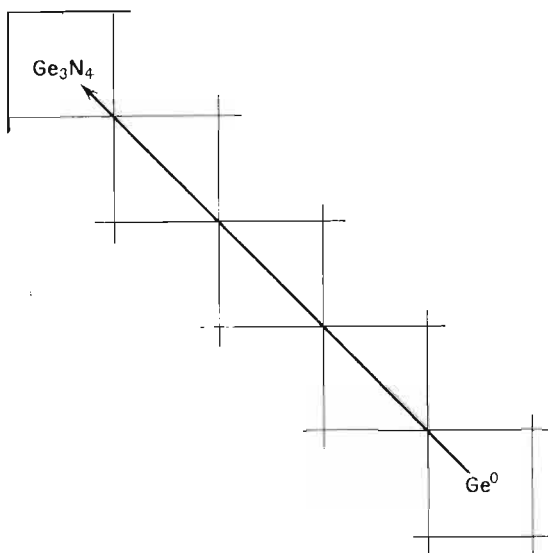
są utleniaczami, których moc maleje w miarę przesuwania się od prawej do lewej strony układu okresowego. Kwas arsenowy można otrzymać stosunkowo łatwo przez działanie utleniaczami na trójtlenek arsenu (rys. 4.24):



Do kolby z arsenikiem  $\text{As}_2\text{O}_3$  wkrapla się powoli z rozdzielacza stężony kwas azotowy przy jednoczesnym ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej. Po wprowadzeniu odpowiedniej ilości kwasu azotowego, kiedy przestaną się wydzielać tlenki azotu, zlewa się roztwór i odparowuje do sucha. Otrzymany osad rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i odsąca przez tygielek z płytką porowatą. Roztwór zagęszcza się przez odparowanie aż do momentu, gdy ciecz da się ogrzać do temp.  $130^\circ\text{C}$ . Produkt poddaje się krystalizacji w temperaturze kilku stopni Celsjusza poniżej zera w eksykatorze wypełnionym kwasem siarkowym.

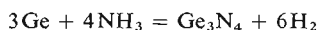


Rys. 4.24



Rys. 4.25

**Azotek germanu.** Do związków, które z reguły dość trudno otrzymać, należą azotki. Azotek germanu można otrzymać w bezpośredniej reakcji wolnego germanu z amoniakiem (rys. 4.25):



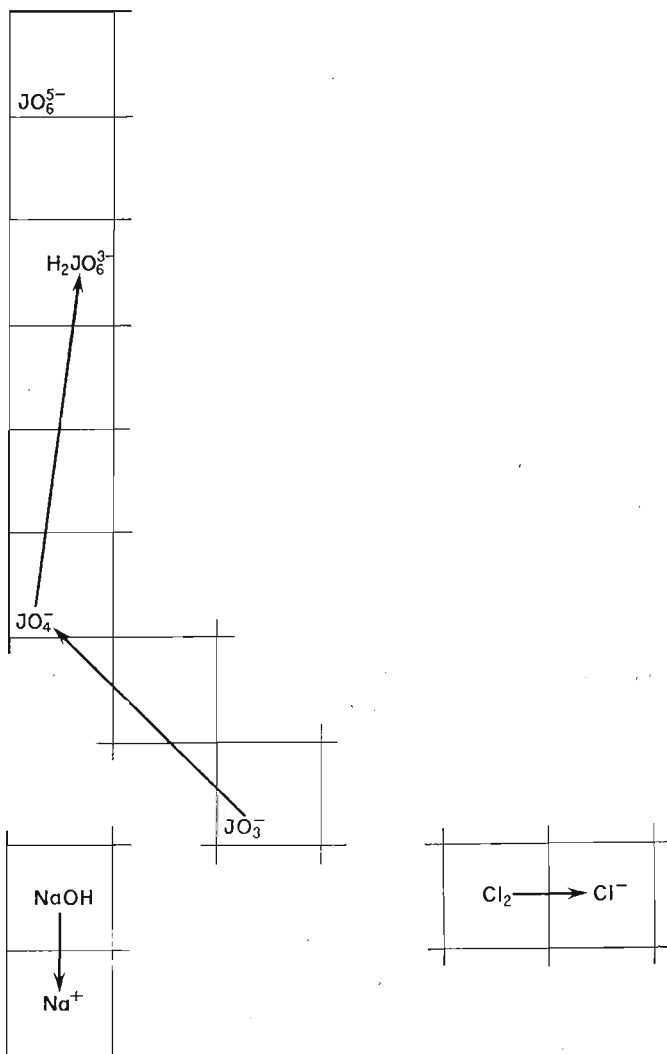
Reakcja przebiega w piecu rurowym, do którego w łódeczce kwarcowej wprowadza się świeżo zredukowany wodorem sproszkowany german i przepuszcza nad nim strumień amoniaku. Proces rozpoczyna się w temp.  $650^\circ\text{C}$ , a temperatura nie powinna przekroczyć  $700^\circ\text{C}$ , gdyż w temp.  $850^\circ\text{C}$  azotek ulega rozpadowi.

**Gal.** Jednym z ciekawszych metali jest leżący w układzie okresowym na lewo od germanu gal, przede wszystkim ze względu na temperaturę topnienia (nieco poniżej  $30^\circ\text{C}$ ), dzięki czemu należy on do metali, które w zakresie tzw. zwykłych temperatur są cieciami. Gal metaliczny uzyskuje się przez redukcję katodową wodnych roztworów jego związków

(rys. 4.26). Proces można prowadzić w zwykłej zlewce. Jako anodę stosuje się pasek z blachy platynowej, uformowany na wewnętrznej ścianie zlewki. Katodę stanowi kawałek blachy platynowej o powierzchni  $2 \text{ cm}^2$ , zatopionej w rurkę z kontaktem rtęciowym. Do tak sporządzonego elektrolizera wprowadza się najpierw wodorotlenek galu, rozpuszczony w możliwie niewielkiej ilości stężonej zasady sodowej, a następnie rozcieńczony wodą.



Rys. 4.26

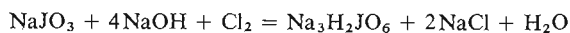


Rys. 4.27



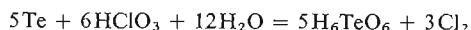
Elektrolizę prowadzi się przy napięciu 3–4 V i natężeniu do 1 A. W ciągu pierwszych 24 godzin trwania elektrolizy wydziela się ok. 60% metalicznego galu, a w ciągu następnej doby 35% pierwotnej ilości metalu. Pozostałe 5% zawraca się z powrotem do następnej elektrolizy. Metaliczny gal jest oczyszczany działaniem kwasu solnego.

**Dwuwodoroortonadjodan sodowy.** Pierwiastki leżące za cynkiem i za kadmem odznaczają się zdolnością do tworzenia połączeń z tlenem, w których ich liczba koordynacyjna, w stosunku do tlenu, przyjmuje wartość 6. Związki tego typu są trwałe i tworzą się łatwo z połączeń na niższych stopniach utlenienia. Dwuwodoroortonadjodan sodowy  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  powstaje w reakcji (rys. 4.27):



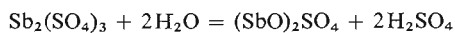
Podziałano tu niezależnie od siebie czystym utleniaczem — chlorem, który przeszedł w chlorek, oraz reagentem zasadowym — wodorotlenkiem sodowym. Reakcję przeprowadza się w zlewce pod wyciągiem. Stały jodan sodowy  $\text{NaJO}_3$  i stały wodorotlenek sodowy  $\text{NaOH}$ , w proporcjach wynikających z przedstawionego równania stechiometrycznego, rozpuszcza się w wodzie, roztwór podgrzewa do wrzenia, po czym przez szeroką rurkę szklaną wprowadza się gazowy chlor. Po 15 minutach reakcja zostaje zakończona. Do roztworu dodaje się następnie jeszcze nieco  $\text{NaOH}$  w celu przeprowadzenia niewielkich ilości utworzonego ubocznie trójwodoroortonadjodanu sodowego w pożądaną produkt. Po ochłodzeniu roztworu odsąca się otrzymaną sól.

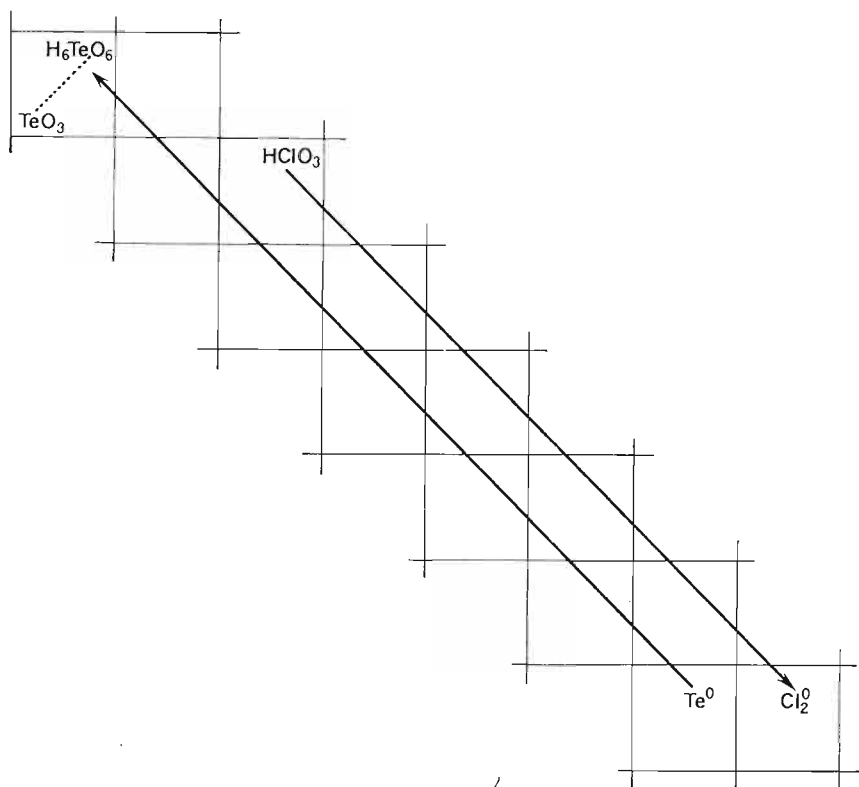
**Kwas ortotellurowy.** Stosunkowo łatwo można otrzymać kwas ortotellurowy  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  działając w roztworze wodnym kwasem chlorowym na wolny tellur (rys. 4.28):



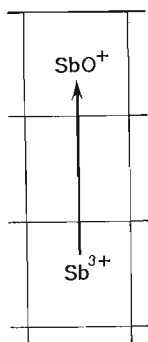
Do kolby okrągłodennej zwilżonej 50%-owym roztworem  $\text{HNO}_3$  wprowadza się wolny tellur, a następnie dodaje się 1/4 przygotowanej ilości kwasu chlorowego. (Kwas chlorowy otrzymuje się przez rozpuszczenie chloranu barowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Reakcja przebiega w ciągu kilku godzin. Po odsączeniu utworzonego siarczanu barowego kwas chlorowy może być użyty bezpośrednio do omawianej reakcji). Po silnym wytrząśnięciu mieszanina kwasu chlorowego z tellurem szybko dochodzi do wrzenia i przebiegająca reakcja prowadzi od razu do otrzymania kwasu ortotellurowego z jednoczesnym obfitym wydzielaniem wolnego chloru. Gdy zacznie zmniejszać się ilość wydzielającego się chloru, należy dodawać porcjami kwas chlorowy. W ciągu 30 minut reakcja powinna przebiec do końca, co rozpoznaje się po całkowitym rozpuszczeniu się telluru. Otrzymany roztwór zagęszcza się przez odparowanie w parownicy porcelanowej aż do momentu wydzielania się pierwszych kryształów. Następnie ustawia się parownicę na lodzie w celu przeprowadzenia pełnej krystalizacji kwasu ortotellurowego, który odsąca się przez sączek ze szkła spiekanego.

**Siarczan antymonylu.** Antymon przy znacznym ładunku rdzenia (+5) odznacza się już tak stosunkowo niewielką elektroujemnością, iż jest zdolny do tworzenia drobin tlenowych o dodatnim bilansie ładunku. Należy do nich kation antymonylowy  $\text{SbO}^+$ , który powstaje bardzo łatwo już pod działaniem wody na sole antymonawe (rys. 4.29). Siarczan antymonylu uzyskuje się bardzo prosto w przemianie:

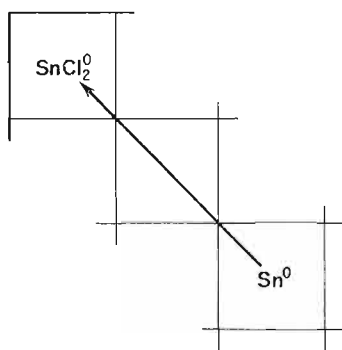




Rys. 4.28



Rys. 4.29

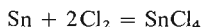


Rys. 4.30

Aby otrzymać ten związek, wystarczy zalać siarczan antymonawy 10-krotną ilością zimnej wody i po dokładnym wymieszaniu pozostawić przez noc. Po tym okresie powstały siarczan antymonyłu odsącza się i suszy w temp. 100°C.

**Chlorek cynowy.** Chlorki najczęściej są związkami, których nie można otrzymać przez działanie kwasem solnym na odpowiednią zasadę. Szereg bowiem chlorków ulega w wodzie daleko posuniętej hydrolizie, która uniemożliwia ich wyodrębnienie z roztworu wod-

nego. Do tego rodzaju chlorków należy między innymi chlorek cynowy, uzyskiwany przez bezpośrednią syntezę z pierwiastków (rys. 4.30):

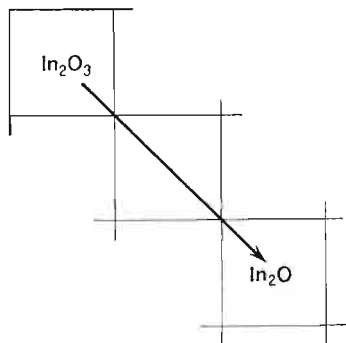


Do otrzymania preparatu stosuje się szeroką probówkę z tubusem, którą wypełnia się cyną metaliczną. Przed rozpoczęciem reakcji wprowadza się do probówki nieco chlorku cynowego. Następnie przepuszcza się silny strumień chloru, którego nadmiar uchodzi przez rurkę odprowadzającą gaz, umieszczoną w korku i połączoną bezpośrednio z kanałem wyciągowym. Utworzony chlorek cynowy poprzez rurkę odprowadzającą ciecz zbiera się w odbieralniku.

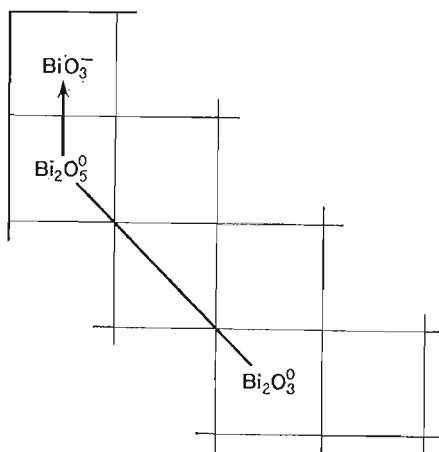
**Tlenek indu(I).** Pierwiastki o wyższych ładunkach rdzenia tworzą obok drobin na najwyższym stopniu utlenienia również drobiny tlenowe opisane wartością  $e_w = 2$ . Trwałość tego rodzaju drobin przy niższych ładunkach rdzenia jest mniejsza. Otrzymanie tlenku indu  $\text{In}_2\text{O}$  jest dość trudne, mimo iż tworzy się on w reakcji redukcji tlenku indu(III) wodorem (rys. 4.31):



Redukcję należy prowadzić bardzo ostrożnie w piecu rurowym przepuszczając strumień wodoru nad sproszkowanym trójtlenkiem w temp.  $400^\circ\text{C}$ . Procesu nie należy prowadzić zbyt długo, gdyż redukcja może doprowadzić do otrzymania wolnego indu.



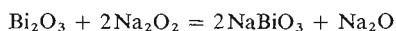
Rys. 4.31



Rys. 4.32

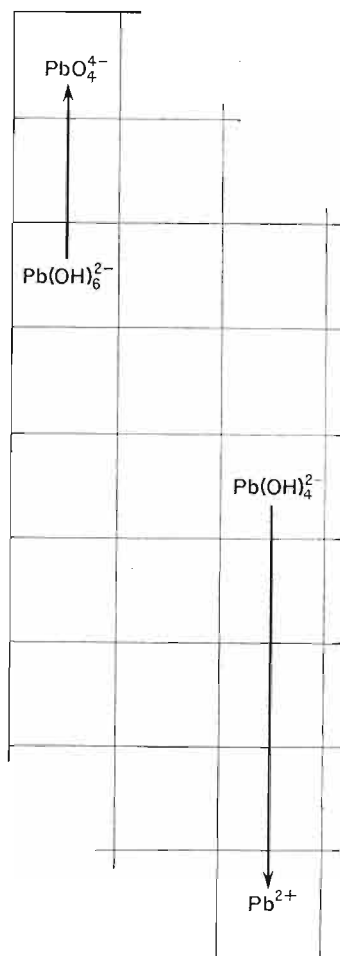
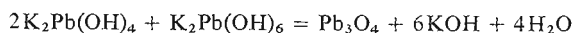
Chemia pierwiastków najniższego okresu została stosunkowo słabo poznana przede wszystkim dlatego, iż niektóre z nich, tzn. radon, astat i polon, występują w przyrodzie w znikomych ilościach i są silnie promieniotwórcze.

**Bizmutan sodowy.** Pierwszym trwałym i występującym w większych ilościach w przyrodzie pierwiastkiem piątego okresu rdzeniowego jest bizmut, tworzący sole, w których występuje jako kation trójdodatni, i mniej dokładnie poznane bizmutany. Bizmutan sodowy o wzorze  $\text{NaBiO}_3$  (reprezentującym jedynie stosunek sodu do bizmutu i do tlenu w związku) można otrzymać przez utlenianie nadtlenkiem sodowym trójtlenku bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (rys. 4.32):



Suchy trójtlenek miesza się z niezbędną ilością nadtlenu sodowego i przy zabezpieczeniu od dostępu wilgoci oraz dwutlenku węgla ogrzewa się szybko do temp.  $350^{\circ}\text{C}$ , a następnie podnosi temperaturę do  $600^{\circ}\text{C}$ . Po ochłodzeniu próbki, która po wprowadzeniu do wody nie powinna powodować wywiązywania się gazu, stop poddaje się sproszkowaniu.

**Ołowian ołowiawy.** Ołowian ołowiawy  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$  ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), zwany minią, można otrzymać przez działanie roztworem ołowinu potasowego na roztwór ołowianu potasowego w silnie zasadowym środowisku (rys. 4.33):

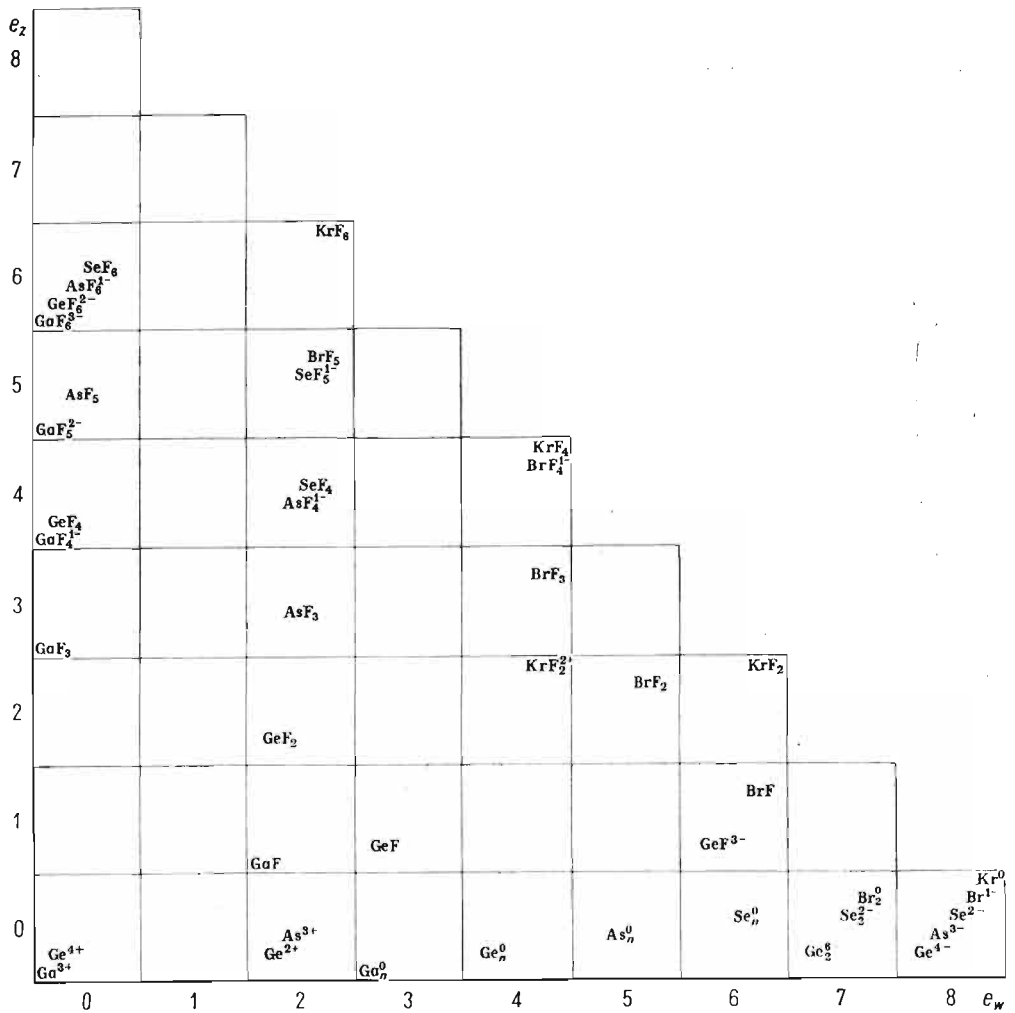


Rys. 4.33

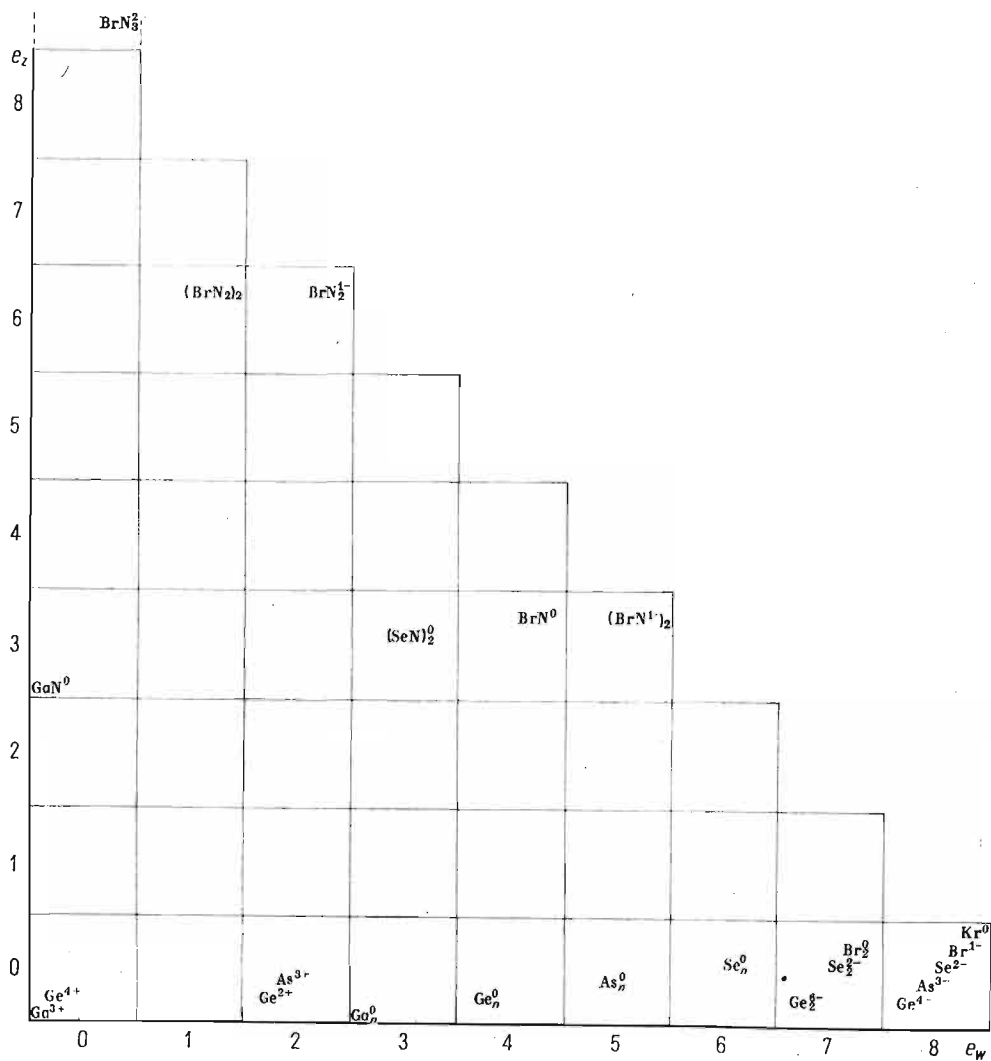
Do 0,1 M roztworu sześciohydroksoołowianu potasowego wprowadza się dwukrotnie większą objętość 0,1 M roztworu czterohydroksoołowinu potasowego w środowisku silnie zasadowym (ok. 9 M względem anionów  $\text{OH}^-$ ). Po pewnym czasie zaczyna się wydzielanie  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , które trwa przez kilka dni.



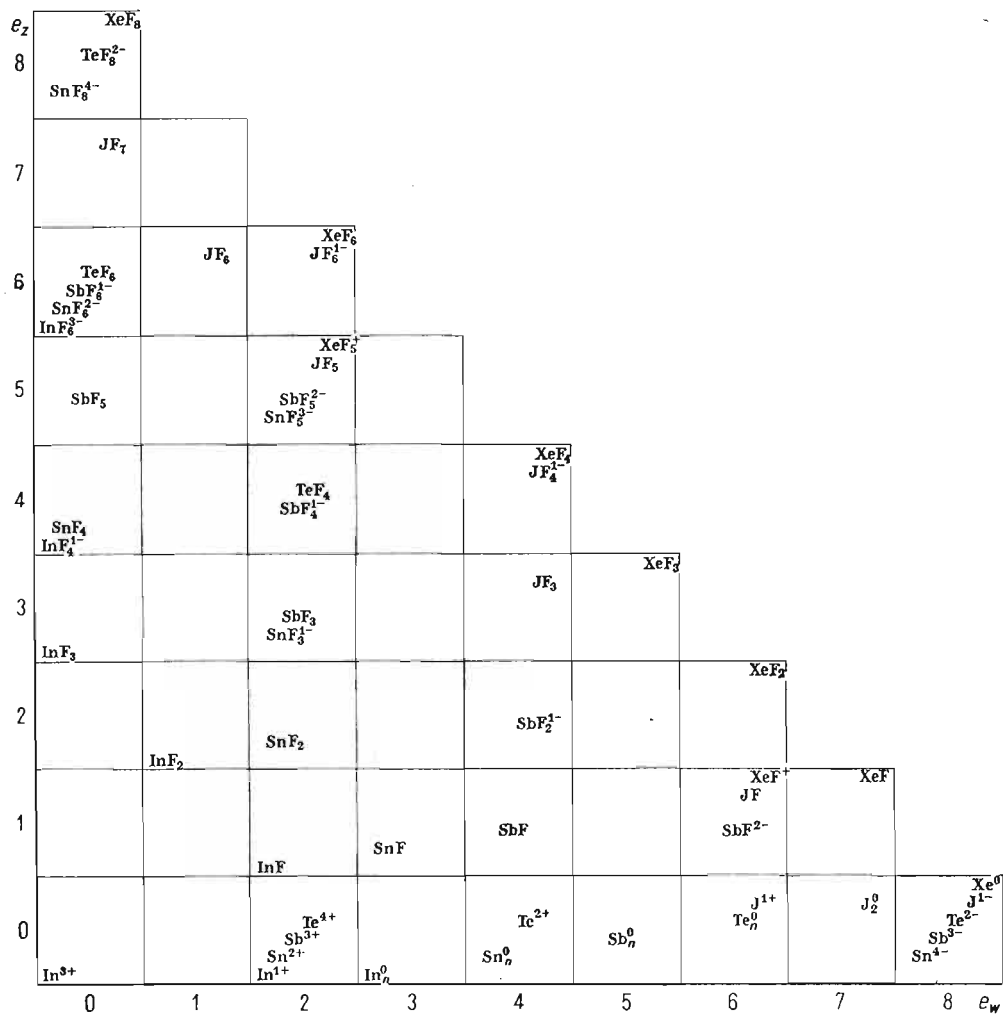
Drobiny fluorowe pierwiastków *p* trzeciego okresu rdzeniowego



Drobiny azotowe pierwiastków *p* trzeciego okresu rdzeniowego

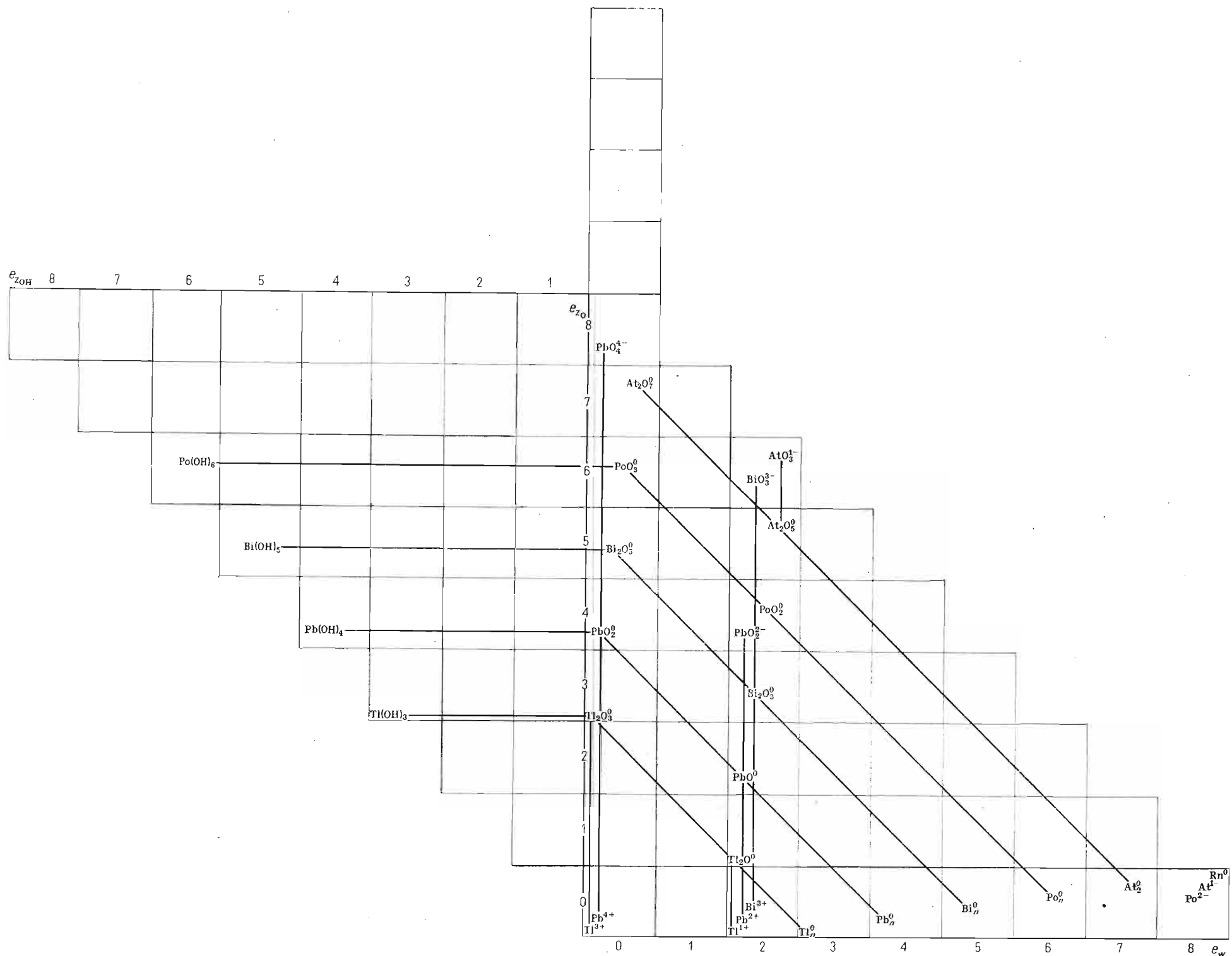


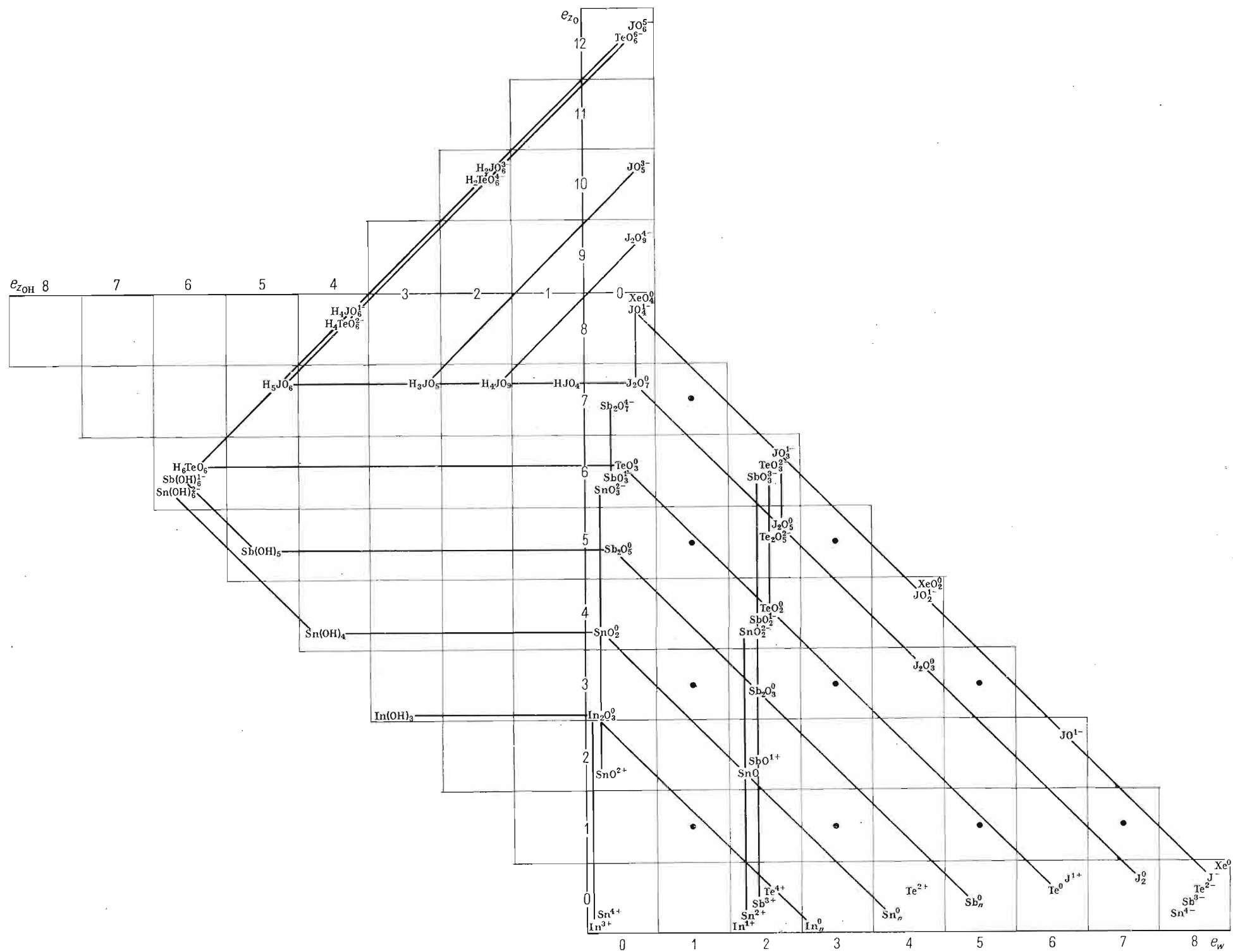
Drobiny fluorowe pierwiastków *p* czwartego okresu rdzeniowego





Drobiny tlenowe pierwiastków p piątego okresu rdzeniowego (dla porównania umieszczono w tablicy nie otrzymane drobiny Po i At o  $e_w = 0$ )





## 4.7. Pytania

- 4.1. 1. Omów główne różnice strukturalne między drobinami tlenowymi pierwiastków leżących za cynkiem i za kadmem.
2. Jak zmienia się trwałość drobin jednordzeniowych pierwiastków leżących za cynkiem, kadmem i rtęcią?
3. Porównaj struktury elektronowe i przestrzenne anionów: azotanowego, ortofosforanowego, ortoarsenianowego, ortoantymonianowego i ortobizmutanowego.
4. Jak zmieniają się właściwości utleniające anionów: germanianowego, arsenianowego, selenianowego i nadbromianowego?
5. Jak zmieniają się właściwości redukujące anionów: germaninowego, arseninowego, seleninowego i bromianowego?
6. Jak zmienia się reaktywność kationów: cynkowego, kadmowego i rtęciowego?
7. Przedstaw kolejne etapy reakcji siarczanu cynkowego z wodorotlenkiem sodowym.
8. Czy pierwiastki strukturalnie wiodące trzeciego, czwartego i piątego okresu wykazują cechy pierwiastków przejściowych?
9. Czy pierwiastki strukturalnie wiodące mogą tworzyć związki na innych niż +2 stopniach utlenienia?
10. Omów metody otrzymywania cynku.
- 4.2. 1. Omów struktury elektronowe drobin tlenowych pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego w porównaniu ze strukturami drobin tlenowych pierwiastków drugiego okresu.
2. Przedstaw struktury przestrzenne drobin pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego.
3. W jakich prostych procesach przekształcają się tlenowe drobin pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego?
4. Jak wpływa osiemnastoelektronowa zewnętrzna powłoka rdzeniowa na właściwości chemiczne związków pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego?
5. Jakie drobin homordzeniowe tworzą pierwiastki trzeciego okresu rdzeniowego?
6. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin bromu.
7. Jak otrzymano nadbromiany?
8. W jakiej postaci występuje brom w przyrodzie?
9. Zestaw podobieństwa i różnice w zachowaniu się chemicznym wolnego bromu i wolnego chloru.
10. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin selenu.
11. W jakim kierunku powinien przekształcać się selenin pod wpływem siarczynu, a w jakim pod wpływem bromianu?
12. Czy selenowodór jest reduktorem?
13. Przedstaw reakcję otrzymywania tlenków selenu z selenu metalicznego.
14. Jak przejść od selenianów do seleninów?
15. Omów właściwości utleniające selenianów.
16. Co jest mocniejszym akceptorem anionów tlenkowych: trójtlenek selenu czy trójtlenek siarki?
17. Który kwas jest mocniejszy: selenowy czy arsenowy?
18. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin arsenu.
19. W jaki sposób można przeprowadzić wolny arsen w arsenowodór?
20. Omów właściwości chemiczne trójtlenku arsenu.
21. Przedstaw metody otrzymywania arseninów.
22. W jaki sposób można otrzymać wolny german?
23. Jak reaguje wodorotlenek germanawy z zasadami, a jak z kwasami?
24. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin germanu.
25. Jakie właściwości: kwasowe czy zasadowe, są silniej zaznaczone w wodorotlenku galowym?
- 4.3. 1. Jakie orbitale walencyjne pierwiastków trzeciego a jakie pierwiastków czwartego okresu rdzeniowego są angażowane przez podstawniki koordynacji?
2. Podaj przykłady połączeń tlenowych, w których zostaje wypełniona sześćorbitalowa hybryda  $sp^3d^2$ .
3. Jakie orbitale są obsadzone przez elektrony walencyjne u pierwiastków leżących za kadmem?
4. Jakie orbitale są angażowane u pierwiastków leżących za kadmem w drobinach tlenowych o mieszanym otoczeniu elektronowo-podstawnikowym?

5. Czy reguła równoważności podstawnika tlenkowego i pary elektronowej jest zachowana u pierwiastków leżących za kadmem?
  6. Czym różni się w swych związkach ksenon, jod i tellur od antymonu, cyny i indu?
  7. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin ksenonu.
  8. Czy jod tworzy drobiny tlenowe będące analogami tlenowych drobin ksenonu?
  9. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin jodu.
  10. Czym różni się jod od chloru w zakresie drobin tlenowych na najwyższym stopniu utlenienia?
  11. Przedstaw właściwości kwasowe kwasu ortonadjodowego w środowisku wodnym.
  12. Przedstaw reakcję, jakiej ulega ortonadjodan sodowy po wprowadzeniu go do wody.
  13. Jak reagują z wodą metanadjodany?
  14. W jaki sposób z jodków można otrzymać wolny jod?
  15. Co jest mocniejszym utleniaczem: ortonadjodan czy ortotelluran?
  16. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin telluru.
  17. Omów metody otrzymywania tellurynów.
  18. Czym różni się pod względem struktury i składu związki telluru od związków antymonu?
  19. Przedstaw w jednej tablicy klasyfikacyjnej drobiny tlenowe antymonu, cyny i indu.
  20. Jakie typowe związki tworzą te pierwiastki z tlenem przy  $e_w = 0$ ?
  21. Który z tlenków jest bardziej zasadowy:  $Sb_2O_3$  czy  $Sb_2O_5$ ?
  22. Jak otrzymuje się antymoniny?
  23. Przedstaw reakcje wskazujące na zasadowe właściwości tlenku cynowego.
  24. Czy wolna cyna jest reduktorem?
  25. Podaj fakty, które wskazywałyby na kwasowe właściwości tlenku indowego.
- 4.4.**
1. Przedstaw na wspólnej tablicy klasyfikacyjnej główne drobiny tlenowe pierwiastków leżących za rtęcią.
  2. Jak zmienia się trwałość jednordzeniowych drobin o  $e_w = 2$  u pierwiastków leżących za rtęcią w miarę zwiększania liczby atomowej?
  3. Czy wodorotlenek talawy jest mocną zasadą?
  4. Porównaj właściwości utleniające związków pierwiastków głównych grupy piątej na najwyższym stopniu utlenienia.
  5. Jak zmienia się zasadowość wodorotlenków pierwiastków leżących za rtęcią, w których pierwiastek centralny jest opisany liczbą  $e_w = 2$ ?
  6. Przedstaw reakcje wskazujące na amfoteryczny charakter tlenku  $PbO$ .
  7. Jak zmieniają się właściwości utleniające połączeń tlenowych omawianych pierwiastków na najwyższym stopniu utlenienia?
  8. Które z pierwiastków leżących za rtęcią tworzą trwałe połączenia z wodorem?
  9. Omów przypuszczalne struktury przestrzenne podstawowych drobin tlenowych omawianych pierwiastków.
  10. Czym jest ołowian ołowiawy?