

wysoka elektroujemność d są powodem tworzenia wiązań kowalencyjnych z udziałem orbitali dsp , co powoduje, iż nie zaliczymy ich do pierwiastków pozbawionych cech blokowych.

Tak więc do pierwiastków pozbawionych cech blokowych zaliczymy wszystkie pierwiastki I grupy oraz z drugiej grupy – wapń, stront, bar i rad. Nie wykazują one cech blokowych, a ich właściwości chemiczne są związane z budową ich rdzeni. Stanowią one wśród pierwiastków odrębną grupę, dla której różnice w układzie potencjalnych powłok walencyjnych nie rzutują na ich podstawowe właściwości chemiczne w obszarach molekularnych związków chemicznych i w nieekstremalnych warunkach przebiegu reakcji chemicznych. Należy jednak zaznaczyć, iż np. cechy bloku sp są widoczne w przypadku litu i sodu. Lit w soli $KLiO$ tworzy warstwową podsić anionową o stechiometrii LiO^- , będącą układem połączonych w warstwę płaskich, charakterystycznych dla połączeń tlenowych I okresu rdzeniowego trójkątnych jednostek LiO_3 . Sód w soli $KNaO$ tworzy podsić anionową NaO^- zbudowaną z połączonych w warstwę czworościennych jednostek NaO_4 . Potas, rubid i cez wykazują cechy blokowe w ciśnieniowych fazach metalicznych przez angażowanie w utworzenie wiązania metalicznego orbitali d bądź f . Wszystkie zaś litowce angażują orbitale s w tworzenie drobin w fazach gazowych – cząsteczek A_2 lub atomów A .

3.2.2. Pierwiastki I grupy, litowce

3.2.2.1. Ogólna charakterystyka litowców

Do litowców należą najmniej elektroujemne pierwiastki w poszczególnych okresach, tj. lit, sód, potas, rubid, cez i frans. Podstawowe informacje o tych pierwiastkach – liczby atomowe, skład izotopowy, masy atomowe, budowa rdzeni, elektroujemność rdzeniowa oraz częstości występowania w skorupie ziemskiej, zostały zestawione w tabl. 16.

W tej grupie frans jest pierwiastkiem nie mającym stabilnych izotopów, a jego najstabilniejszy izotop ^{223}Fr ma półokres rozpadu wynoszący zaledwie 0,36 godziny, również częstość jego występowania w skorupie ziemskiej jest znikoma, tworzy się on lokalnie w sąsiedztwie innych promieniotwórczych pierwiastków jako produkt ich

Tablica 16

Charakterystyka rdzeni litowców

Właściwości	Pierwiastek	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Liczba atomowa		3	11	19	37	55	87
Skład izotopowy [%] (^{40}K , $t_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$ lat, β^-) (^{223}Fr , $t_{1/2} = 22$ min, β^- , α)		6 - 7,42 7 - 92,58	23 - 100	39 - 93,2581 40* - 0,0117 41 - 6,7302	85 - 72,15 87 - 27,85	133 - 100	223**
Masa atomowa [j.m.a.]		6,941	22,98977	39,0983	85,4678	132,9054	223,0197
Struktura rdzenia		K^2	$K^2 L^8$	$K^2 L^8 M^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{18} O^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{18} P^8$
Energia jonizacji rdzeni [eV]		76	47	32	27,3	23,15	
Energie wiązania elektronu przez rdzenie [eV]		5,39	5,13	4,34	4,18	3,89	3,98
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		18	22700	18400	78	2,6	
Standardowe promienie rdzeni M^+ dla $lk = 6$ [pm]		74	102	138	149	170	~170
Promienie atomowe [pm]		152	186	227	247	265	270

rozpadu. Chemia fransu jest słabo poznana, wykazuje on właściwości zbliżone do cezu.

3.2.2.2. Fazy metaliczne i kationy litowców

Litowce występują w związkach chemicznych jedynie w postaci jednododatnich kationów-rdzeni, powiązanych wiązaniem jonowym z anionami w układach soli, lub wiązaniem metalicznym, jeśli wchodzi one w skład skondensowanych (stałych lub ciekłych) faz metalicznych.

Podstawowe dane fizykochemiczne dotyczące faz metalicznych litowców zestawiono w tabl. 17.

Litowce oprócz skondensowanych faz metalicznych (ciekłych i stałych) powyżej temperatury wrzenia tworzą drobinowe układy gazowe zbudowane z dwurdzeniowych drobin A_2 , a w wyższych temperaturach układy zbudowane z atomów. Drobin A_2 , zgodnie z zasadami teorii orbitali molekularnych, mają dwuelektronowe wiązania zlokalizowane w orbitalach drobinowych σ_b o malejącej ze wzrostem liczby atomowej energii wiązań i rosnących ich długościach. Podczas kondensacji ze stanu gazowego do fazy ciekłej następuje zmiana charakteru wiązań na makroskopowe metaliczne, które zostają zachowane również w stałych fazach metalicznych. Fazy metaliczne litowców charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia wynikającymi z małych energii sieci krystalicznej tych faz, wykazują znaczne przewodnictwo elektryczne oraz małe prace wyjścia elektronów.

W zwykłych warunkach fazy metaliczne wszystkich litowców krystalizują w układzie regularnym najgęstsze upakowania z parametrami komórek podanymi w tabl. 18.

Wszystkie litowce mają również niskotemperaturowe lub ciśnieniowe odmiany faz metalicznych. Lit i sód, w niskich temperaturach, tworzą układy heksagonalne najgęstsze upakowania, a potas, rubid i cez odmiany ciśnieniowe. Metaliczny potas ulega przemianom w 77 K i pod ciśnieniem 25 GPa w odmianę K II oraz w 77 K i 35 GPa w K III. Rubid tworzy w temp. 293 K i pod ciśnieniem 7 GPa odmianę Rb II, a pod ciśnieniem 14 GPa odmianę Rb III. Również cez tworzy odmiany ciśnieniowe podane w tabl. 18. Niezwykle interesująca jest interpretacja ciśnieniowych przejść fazowych potasu, rubidu i cezu, związana z angażowaniem w wiązanie metaliczne