

chemizm pierwiastków bloku f_{dsp} jest związany przede wszystkim z elektroujemnością d , wyrażającą oddziaływania kationów trójdatnich oraz z elektroujemnością s opisującą kationy dwudodatnie. Mimo braku kompletu danych doświadczalnych do określenia elektroujemności f , należy sądzić, że wzrasta ona w miarę wzrostu ładunku rdzeni równie szybko jak elektroujemność d pierwiastków bloku dsp , dążąc w końcu do znacznie wyższych wartości przy rdzeniach o ładunku 16+.

1.3. Podstawy klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

Drobiny proste, składające się z rdzenia centralnego oraz otoczenia ligandowo-elektronowego, są klasyfikacyjnie opisywane liczbami określającymi wchodzące w ich skład pierwiastki. Będą to liczby n_r , Q_r i l_r – opisujące centrum koordynacji oraz n_r i Q_r obok liczby elektronów walencyjnych e_v anionowego ligandu wywodzącego się z silnie elektroujemnych pierwiastków bloku sp o $l_r = \text{const} = 2$. Ustalenie tych sześciu liczb klasyfikacyjnych wprowadza w obszar prostych drobin określonych pierwiastków, ujmowanych ich symbolami, np. tlenowych drobin siarki

$$[(S^{6+}: n_r = 2, Q_r = 6, l_r = 2); (O^{2-}: n_r = 1, Q_r = 6, e_v = 8)]$$

Dalszy opis klasyfikacyjny drobin określa otoczenie rdzenia centralnego (siarki) elektronami walencyjnymi oraz ligandami (tlenkowymi). Jest ono przedstawione dwiema liczbami. Jedna z nich ujmuje ładunek wniesiony przez elektrony e_v , druga zaś ładunek wniesiony przez ligandy e_z . W przypadku ładunków o znaku ujemnym liczby te przyjmują wartości dodatnie, a lokujące się w walencyjnych orbitalach elektronowych kationy wodorowe są nośnikami ujemnych wartości liczb e_z , np:

| | | | | | | | |
|---------|----------|-------------|----------|--------|-----------|--------|--------|
| e_z : | 0 | 8 | 4 | -1 | 7 | 6 | 6 |
| | S^{2-} | SO_4^{2-} | SO_2^0 | HS^- | HSO_4^- | SF_6 | SN_2 |
| e_v : | 8 | 0 | 2 | 8 | 0 | 0 | 0 |

Dla drobin heteroligandowych można, obok całkowitej wartości e_z , uwzględnić również e_z cząstkowe, wyznaczone udziałem poszczególnych ligandów

$$e_z: \begin{bmatrix} e_z O^{2-} & 6 \\ e_z F^- & 1 \end{bmatrix} 7 \quad SO_3 F^-$$

$$e_v: \quad \quad \quad 0$$

W wielocentrycznych strukturach, będących złożeniami drobin prostych, posługujemy się średnimi wartościami e_v i e_z przeliczonymi na jeden rdzeń centralny. Mogą one przybierać zarówno wartości liczb całkowitych, jak i ułamkowych

$$e_z: \quad 0 \quad 7 \quad 0 \quad 0 \quad 20/3$$

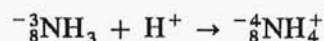
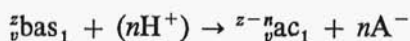
$$S_2^{2-} \quad S_2 O_7^{2-} \quad S_8^0 \quad S_3^{2-} (S^{2-} + 2S^0) \quad S_3 O_{10}^{2-} (SO_4^{2-} + 2SO_3)$$

$$e_v: \quad 7 \quad 0 \quad 6 \quad 20/3 \quad 0$$

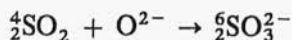
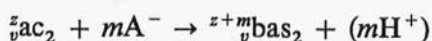
Liczby e_z i e_v , wynikające ze składu stechiometrycznego drobin danego centrum koordynacji, ulegają określonym zmianom w przekształceniach donorowo-akceptorowych z udziałem elektronów walencyjnych i ligandów.

Zgodnie z jednolitą definicją kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów:

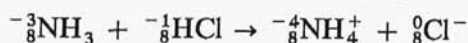
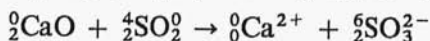
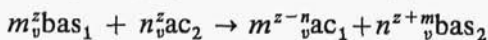
– *zasada* jest reagentem tracącym ligandy anionowe lub wiążącym kationy wodorowe, czemu odpowiada zmniejszenie e_z



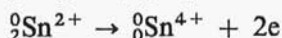
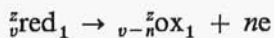
– *kwas* jest reagentem wiążącym ligandy anionowe lub odczepiającym kationy wodorowe, czemu odpowiada wzrost e_z



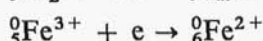
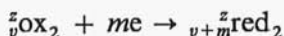
reakcja między kwasem i zasadą (ac-bas) jawi się w postaci



- *reduktor* jest reagentem tracącym elektrony, czemu odpowiada zmniejszenie e_v



- *utleniacz* jest reagentem wiążącym elektrony, czemu odpowiada wzrost e_v

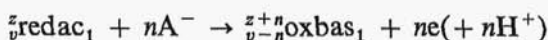


stąd reakcja między utleniaczem a reduktorem przebiega zgodnie z zapisem



Obok odrębnych reakcji *ac-bas* i *red-ox* znane są procesy, w których przebiegają one jednocześnie, przy czym inaczej w przemianach drobin pierwiastków bloku *sp*, a inaczej wśród drobin bloków *dsp* i *fdsp*.

Lokowanie się elektronów walencyjnych i ligandów w zespole tych samych orbitali *sp* powoduje powstanie w procesie szczególnego sprzężenia, charakteryzującego się stałością sumy liczb: $e_z + e_v = \text{const}$. Wprowadzenie bowiem jednego z elementów otoczenia rdzenia centralnego wymaga usunięcia drugiego, co następuje w relacji *ładunek za ładunek*. Przemiana taka ma charakter elementarny. Sprzężony reagent reduktor–kwas (*redac*) jest donorem elektronów i akceptorem tej samej co do ładunku liczby ligandów anionowych (albo donorem odpowiedniej liczby kationów wodorowych)

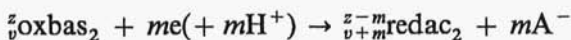


co jest równoznaczne z działaniem wolnego tlenu O^0 ($\frac{1}{2}\text{O}_2$)

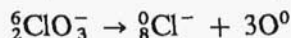


lub wydzieleniem wodoru H^0 ($\frac{1}{2}\text{H}_2$).

Sprzężony reagent utleniacz–zasada (*oxbas*) jest akceptorem elektronów i jednocześnie donorem identycznej pod względem ładunku liczby ligandów (albo akceptorem kationów wodorowych)

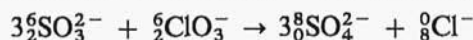
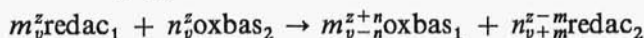


co jest równoważne wydzieleniu wolnego tlenu



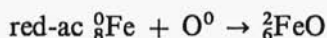
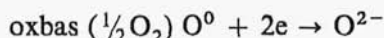
(lub związaniu wodoru H^0).

Reakcję sprzężoną między reagentami *redac* i *oxbas* można przedstawić następująco:

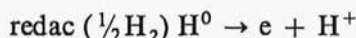


Wśród przekształceń drobin pierwiastków bloku *dsp* i *fdsp* sprzężenie takie nie występuje, gdyż elektrony i ligandy mogą być wiązane w obszarze różnych podpowłok walencyjnych (elektrony w podpowłokach *d* i *f*, ligandy przede wszystkim w *sp*), wskutek czego procesy red-ox i ac-bas przebiegają niezależnie od siebie. Jedynie, gdy działamy reagentem sprzężonym na drobinę bloku *dsp* lub *fdsp* może zostać wymuszona odpowiedź sprzężona.

Ma to miejsce najczęściej pod wpływem tlenu, reagenta sprzężonego *oxbas*, który wiąże elektrony, a jednocześnie jest donorem utworzonego ligandu tlenkowego



albo pod wpływem wodoru, reagenta *redac*, donora elektronów i kationów wodorowych



Przedstawione tu liczby, charakteryzujące centrum koordynacji, rodzaj ligandów wraz z liczbami ujmującymi otoczenie elektronowo-ligandowe centrum, stanowią podstawy dla różnych układów klasyfikacyjnych, będących przekrojami ogólnej, wielowymiarowej przestrzeni klasyfikacyjnej.

W dziedziny drobin jednopierwiastkowych liczba parametrów klasyfikacyjnych zostaje w sposób naturalny ograniczona do trzech liczb

charakteryzujących pierwiastek – n_r , Q_r , I_r , liczby e_v oraz liczby rdzeni n , tworzących drobinę jednopierwiastkową.

1.4. Klasyfikacja drobin jednopierwiastkowych

Podstawę klasyfikacji drobin jednopierwiastkowych stanowi układ okresowy rdzeni atomowych wynikający z trójparametrowego opisu rdzeni, uwzględniającego ładunek Q_r , liczbę powłok n_r oraz liczbę podpowłok walencyjnych I_r . Obok tych trzech liczb, drobinę jednopierwiastkową charakteryzuje liczba tworzących je rdzeni oraz liczba elektronów walencyjnych e_v w otoczeniu poszczególnych rdzeni.

Najprostsze drobinę jednopierwiastkowe, jakimi są drobinę jedno-rdzeniowe, zostają więc opisane jednoznacznie czterema liczbami: Q_r , n_r , I_r i e_v . Jeżeli pierwsze trzy liczby zastąpimy symbolem pierwiastka chemicznego, dochodzimy do jednoparametrowego opisu jego drobin jednordzeniowych za pomocą liczby e_v (umieszczanej jako indeks dolny przed symbolem pierwiastka). Na przykład drobinę argonu, tlenu, cyny i manganu zapisujemy następująco:



Te najprymitywniejsze drobinę, tworzone przez wszystkie pierwiastki, mogą być uporządkowane bezpośrednio w układzie okresowym już przy rozwinięciu każdego jego pola Q_r , n_r i $I_r = \text{const}$ o liczbę e_v . Na rysunku 9a,b,c zestawiono trwałe drobinę jednordzeniowe jakie tworzą pierwiastki poszczególnych bloków.

Klasyfikacja komplikuje się przy przejściu od jedno- do wielordzeniowych układów jednopierwiastkowych, właściwych dla niektórych tylko pierwiastków.

W stanach skondensowanych (stałym i ciekłym), jednopierwiastkowe drobinę wielordzeniowe są tworzone jedynie przez pierwiastki bloku *sp* o ładunku rdzeni mniejszym od ośmiu i znaczniejszej elektro-ujemności, wyrażającej się brakiem zdolności do tworzenia typowych faz metalicznych. Zatem obszar istnienia jednopierwiastkowych drobin wielordzeniowych zawęża się tu do silniej elektroujemnych piętnastu pierwiastków bloku *sp*, leżących między linią Be–Po a Ne–Rn układu okresowego.