

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.

Szczególnym przypadkiem jest tworzenie drobin dwurdzeniowych z dwuelektronowym wiązaniem  $\sigma_b$ , powstałym z jedynych w układzie elektronów walencyjnych mimo nikłej elektroujemności wchodzących w ich skład pierwiastków. Należą do nich, występujące w fazie gazowej, elektroobojętne drobiny  $\text{Li}_2^0$ ,  $\text{Na}_2^0$ ,  $\text{K}_2^0$ ,  $\text{Rb}_2^0$ ,  $\text{Cs}_2^0$ , zanikające z chwilą powstania, w niższych temperaturach, ciekłej lub stałej fazy metalicznej, oraz obdarzone ładunkiem, dwurdzeniowe kationy  $\text{Zn}_2^{2+}$ ,  $\text{Cd}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , istniejące w układach soli.

Pierwiastki bloków *dsp* i *fdsp* nie tworzą wielordzeniowych, izolowanych drobin jednopierwiastkowych w fazach skondensowanych. Wielordzeniowe układy homopierwiastkowe pojawiają się natomiast w fazach gazowych ( $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$ ) oraz jako centra koordynacji stabilizowane układem różnych ligandów ( $\text{Co}_2^0$ ,  $\text{Ru}_3^0$ ,  $\text{Ir}_6^0$  itp.).

Analiza wielordzeniowych struktur jednopierwiastkowych w bloku *sp* wskazuje na zależność między stopniem komplikacji struktury a deficytem elektronów w stosunku do pełnego otoczenia elektronowe-

a)

( $l_i = \text{const} = 2, sp$ )

$Q_i$	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
$n_i = 1$	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
$e_v$	$\text{Li}^+$ 0	$\text{Be}^{2+}$ 0	—	$\text{C}^{4-}$ 8	$\text{N}^{3-}$ 8	$\text{O}^{2-}$ 8	$\text{F}^-$ 8	$\text{Ne}^0$ 8
$n_i = 2$	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
$e_v$	$\text{Na}^+$ 0	$\text{Mg}^{2+}$ 0	$\text{Al}^{3+}$ 0	$\text{Si}^{4-}$ 8	$\text{P}^{3-}$ 8	$\text{S}^{2-}$ 8	$\text{Cl}^-$ 8	$\text{Ar}^0$ 8
$n_i = 3$		30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
$e_v$		$\text{Zn}^{2+}$ 0	$\text{Ga}^{3+}$ 0	$\text{Ge}^{2+}$ $\text{Ge}^{4-}$ 2, 8	$\text{As}^{3-}$ 8	$\text{Se}^{2-}$ 8	$\text{Br}^-$ 8	$\text{Kr}^0$ 8
$n_i = 4$		48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
$e_v$		$\text{Cd}^{2+}$ 0	$\text{In}^{3+}$ $\text{In}^{1+}$ 0 2	$\text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4-}$ 2, 8	$\text{Sb}^{3+}$ $\text{Sb}^{3-}$ 2, 8	$\text{Te}^{2-}$ 8	$\text{I}^-$ 8	$\text{Xe}^0$ 8
$n_i = 5$		80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
$e_v$		$\text{Hg}^{2+}$ 0	$\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$ 0, 2	$\text{Pb}^{4+}$ $\text{Pb}^{2+}$ 0, 2	$\text{Bi}^{3+}$ 2	$\text{Po}^{2-}$ 8	$\text{At}^+$ $\text{At}^-$ 6 8	$\text{Rn}^0$ 8
$n_i = 6$		112 Uub	113	114	115	116	117	118
$e_i$								

Rys. 9. Drobiny jednordzeniowe pierwiastków w układzie okresowym rozwiniętym przez liczbę  $e_v$ ; a) pierwiastki bloku *sp*

b)

$(l_t = \text{const} = 3, d_{sp})$											
$Q_r$	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+	11+
$n_t = 3$	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
$e_v$	$K^+$ 0	$Ca^{2+}$ 0	$Sc^{3+}$ 0	$Ti^{3+}$ 1 $Ti^{2+}$ 2	$V^{3+}$ 2 $V^{2+}$ 3	$Cr^{3+}$ 3 $Cr^{2+}$ 4	$Mn^{3+}$ 4 $Mn^{2+}$ 5	$Fe^{3+}$ 5 $Fe^{2+}$ 6	$Co^{3+}$ 6 $Co^{2+}$ 7	$Ni^{2+}$ 8	$Cu^{2+}$ 9 $Cu^+$ 10
$n_t = 4$	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag
$e_v$	$Rb^+$ 0	$Sr^{2+}$ 0	$Y^{3+}$ 0	$Zr^{4+}$ 0					$Rh^{3+}$ 6	$Pd^{2+}$ 8	$Ag^+$ 10
$n_t = 5$			71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au
$e_v$			$Lu^{3+}$ 0	$Hf^{4+}$ 0					$Ir^{3+}$ 6	$Pt^{2+}$ 8	
$n_t = 6$			103 Lr	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unu	111 Uuu
$e_v$			$Lr^{3+}$ 0								

Rys. 9. Drobinę jednorodzeniowe pierwiastków w układzie okresowym rozwinętych przez liczbę  $e_v$ ; b) pierwiastki bloku  $d_{sp}$

c)								
$(l_r = \text{const} = 4, fdsp)$								
$Q_r$	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
$n_r = 5$	55 Cs Cs <sup>+</sup>	56 Ba Ba <sup>+</sup>	57 La La <sup>3+</sup>	58 Ce Ce <sup>4+</sup> Ce <sup>3+</sup>	59 Pr Pr <sup>3+</sup>	60 Nd Nd <sup>3+</sup>	61 Pm Pm <sup>3+</sup>	62 Sm Sm <sup>3+</sup>
$e_v$	0	0	0	0 1	2	3	4	5
$n_r = 6$	87 Fr Fr <sup>+</sup>	88 Ra Ra <sup>2+</sup>	89 Ac Ac <sup>3+</sup>	90 Th Th <sup>3+</sup>	91 Pa	92 U U <sup>3+</sup>	93 Np Np <sup>3+</sup>	94 Pu Pu <sup>3+</sup>
$e_v$	0	0	0	0		3	4	5

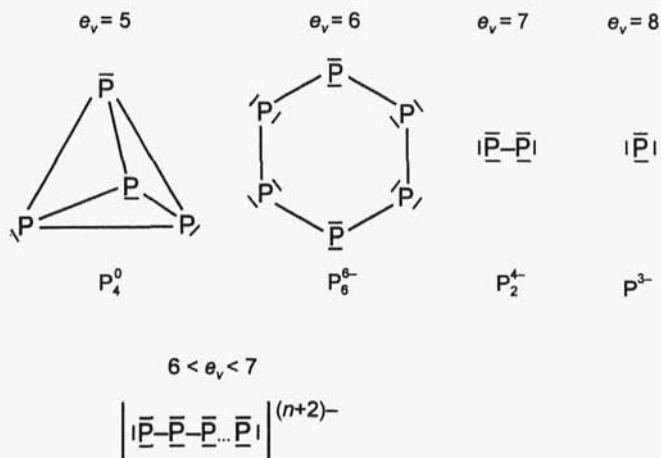
  

$(l_r = \text{const} = 4, fdsp)$								
$Q_r$	9+	10+	11+	12+	13+	14+	15+	16+
$n_r = 5$	63 Eu Eu <sup>2+</sup> Eu <sup>3+</sup>	64 Gd Gd <sup>3+</sup>	65 Tb Tb <sup>3+</sup>	66 Dy Dy <sup>3+</sup>	67 Ho Ho <sup>3+</sup>	69 Er Er <sup>3+</sup>	69 Tm Tm <sup>3+</sup>	70 Yb Yb <sup>3+</sup> Yb <sup>2+</sup>
$e_v$	7 6	7	8	9	10	11	12	13 14
$n_r = 6$	95 Am Am <sup>3+</sup> Am <sup>2+</sup>	96 Cm Cm <sup>3+</sup>	97 Bk Bk <sup>3+</sup>	98 Cf Cf <sup>3+</sup>	99 Es Es <sup>3+</sup>	100 Fm Fm <sup>3+</sup>	101 Md Md <sup>3+</sup> Md <sup>2+</sup>	102 No No <sup>3+</sup> No <sup>2+</sup>
$e_v$	6 7	7	8	9	10	11	12 13	13 14

Rys. 9. Drobinę jednordzeniowe pierwiastków w układzie okresowym rozwiniętym przez liczbę  $e_v$ ; c) pierwiastki bloku  $fdsp$

go izolowanego rdzenia (z reguły 8 elektronów). I tak np. fosfor, w zależności od liczby elektronów walencyjnych przypadających formalnie na jeden rdzeń atomowy drobinę  $e_v$  (przy ograniczeniu  $e_v$  do liczb całkowitych), tworzy przy  $e_v = 8$  *drobinę punktową*  $P^{3-}$ , przy  $e_v = 7$  natomiast *drobinę jednowymiarową*  $P_2^{3-}$ . Przy zwiększonym deficycie o  $e_v = 6$ , powstają *dwuwymiarowe drobinę pierścieniowe*  $P_6^{6-}$ , a dalej przy  $e_v = 5$ , *tetraedryczne drobinę trójwymiarowe*  $P_4^0$  (rys. 10).

Średnia wartość liczb  $e_v$  może być również liczbą ułamkową, np. w obszarze  $6 < e_v < 7$ . Prostym przykładem są tu łańcuchowe aniony fosforkowe zbudowane z fragmentów sześcieelektronowych  $|\overline{P}|^-$  oraz anionu o pełnym otoczeniu elektronowym  $|\overline{P}|^{3-}$ , zamykającego łańcuch  $(P_n)^{(n+2)-}$ . Dla drobinę zawierającej  $n$  rdzeni fosforu liczba  $e_v$  przybiera wartości  $(6n + 2)/n$ : dla  $n = 2$   $e_v = 7$ , dla  $n = 3$   $e_v = 6,66(6)$ , dla  $n = 4$   $e_v = 6,5$ , a dla  $n = 5$   $e_v = 6,4$  itd. Gdy  $n$  wzrasta, wówczas wartość  $e_v$  zbliża się do 6. Również i w tym przypadku, komplikacji struktury – wyrażającej się wzrostem długości łańcucha – towarzyszy wzrost deficytu elektronowego (zmniejszenie się wartości  $e_v$ ).



Rys. 10. Zmiana struktury jednopierwiastkowych drobin fosforu wraz ze wzrostem deficytu elektronów walencyjnych

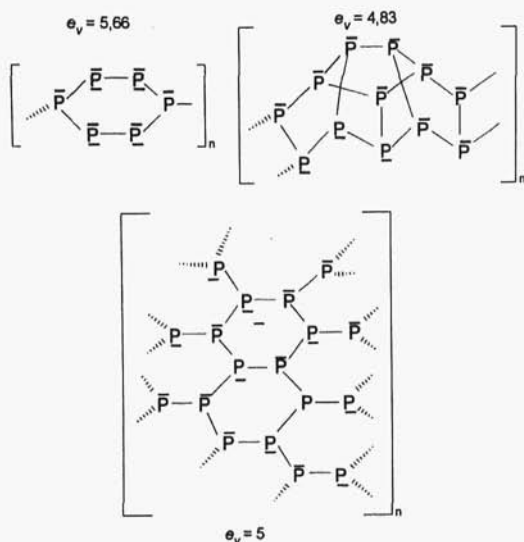
Obok tego, stosunkowo prostego ciągu komplikacji struktur pojawiają się, przy dalszym deficycie elektronów, bardziej złożone struktury w postaci łańcuchów połączonych we wstęgi, które mogą tworzyć warstwy ( $6 < e_v \leq 5$ ), czy też dla  $e_v \leq 5$  struktury przestrzenne (rys. 11).

Zasadniczym parametrem klasyfikacji wielordzeniowych drobin jednopierwiastkowych będzie wielkość ujmująca deficyt elektronowy drobin w stosunku do pełnego (z reguły ośmioelektronowego) otoczenia tworzących je rdzeni pierwiastków bloku *sp*.

Deficyt elektronowy drobin wielordzeniowej można wyrazić w różny sposób:

– Jako liczbę elektronów walencyjnych brakujących do pełnego otoczenia elektronowego, tj. do przejścia do jednordzeniowych drobin o  $e_v = 8$ . Jeżeli przez  $\Sigma e_v$  oznaczmy liczbę elektronów walencyjnych w drobinie, a przez  $n$  liczbę tworzących je rdzeni, to deficyt elektronowy  $D_e$  wyrazi zależność:  $D_e = n \cdot 8 - \Sigma e_v$ , którą określa zawsze liczba całkowita.

– Jako średnią wartość  $\bar{e}_v$  przypadającą na jeden rdzeń drobin złożonej:  $\bar{e}_v = \Sigma e_v / n$ , przybierającą obok całkowitych, najczęściej wartości ułamkowe.



Rys. 11. Złożone jednopierwiastkowe struktury fosforu występujące przy mniejszych od sześciu wartościach liczby  $e_v$

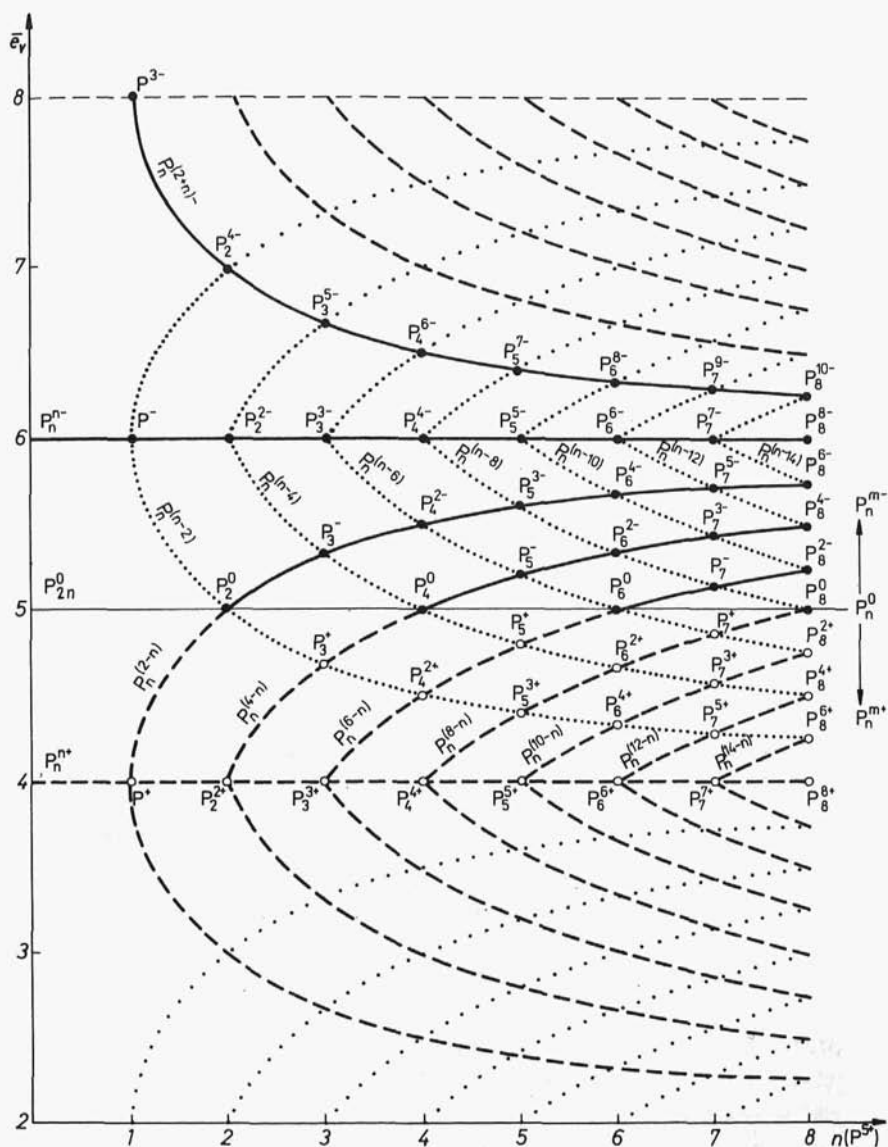
– Liczbami poszczególnych jednordzeniowych fragmentów drobi-  
 ny złożonej o różnym deficycie elektronowym,  
 np.  $(x_4\text{P}^+ \cdot y_6\text{P}^- \cdot z_8\text{P}^{3-})$ .

Stąd wywodzą się układy klasyfikacyjne jednopierwiastkowych  
 drobin złożonych zdefiniowane liczbą rdzeni tworzących drobinę  
 $n$  i deficytem elektronów walencyjnych układu wyrażonym jako  $\bar{e}_v$   
 lub  $D_e$  (rys. 12 i 13).

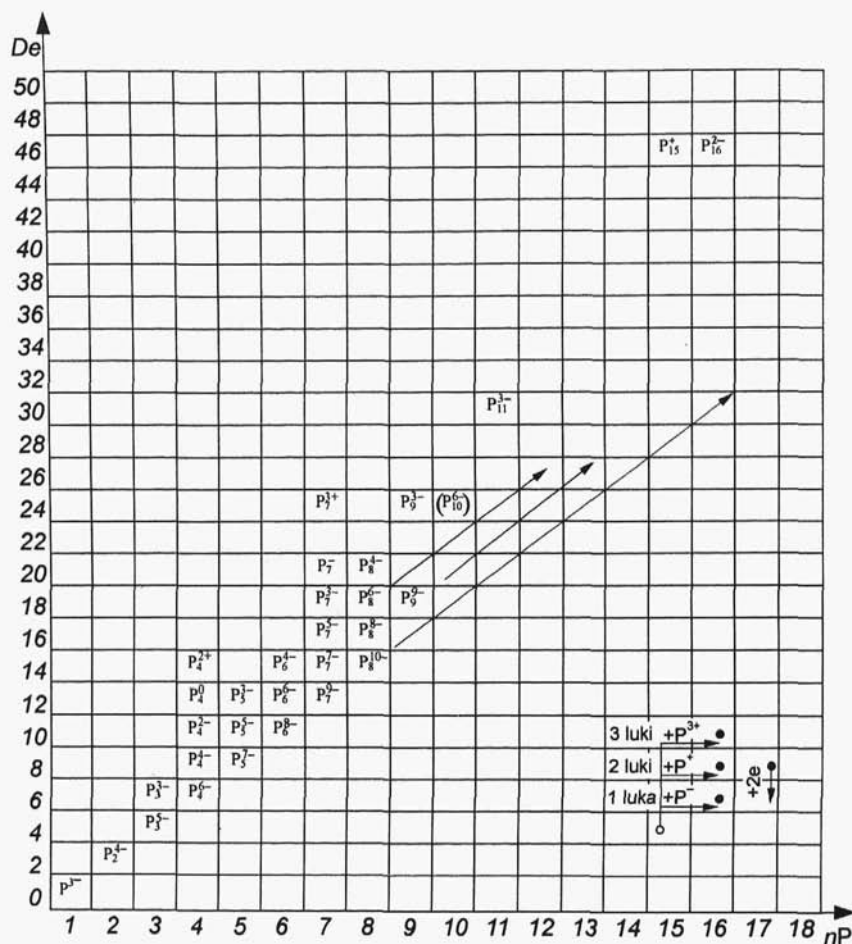
Trzeci układ klasyfikacyjny oparto na liczbach poszczególnych deficy-  
 towych fragmentów jednordzeniowych, tworzących złożoną struk-  
 turę – rys. 14.

Gdy liczby opisujące drobinę są tylko liczbami całkowitymi, klasyfi-  
 kację można ująć w postaci tablicy (rys. 13 i 14). Natomiast drobi-  
 ny opisywane liczbami ułamkowymi są odwzorowane w klasyfika-  
 cji w postaci punktów (rys. 12).

Spośród liczb stanowiących opis klasyfikacyjny drobin jednopierwiast-  
 kowych, jedynie liczby wyrażające otoczenie walencyjne rdzeni drobin  
 prostych oraz liczby ujmujące deficyt elektronowy drobin złożonych  
 są związane z ich elementarnymi przekształceniami. Różnorodność



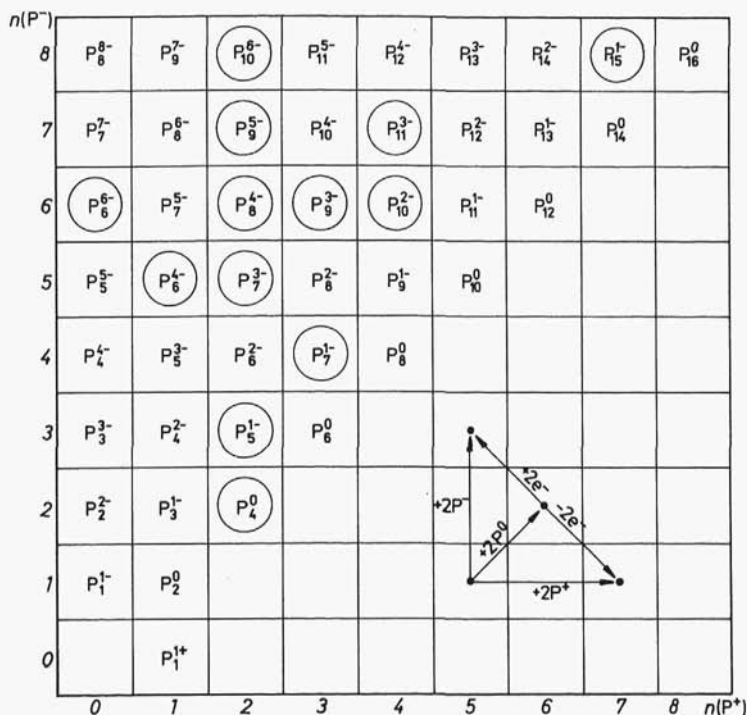
Rys. 12. Klasyfikacja złożonych drobin fosforu w układzie  $e_v$ - $n$  ze wskazaniem szeregów homologicznych



Rys. 13. Klasyfikacja złożonych drobin fosforu w układzie  $Dq-nP$

przemian drobin jednordzeniowych, w stosunku do przemian objętych jednolitą definicją kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów, jest w zakresie donorowym ograniczona jedynie do aktów elektro-  
nowych – drobin z elektronami walencyjnymi mogą pełnić w reakcjach funkcje reduktorów (*red*), a w szczególnych przypadkach reduktorów sprzężonych (*redac*). Natomiast właściwości akceptorowe są w pełni wykazywane zarówno w odniesieniu do elektronów (*ox*), jak i do ligandów anionowych (*ac*) oraz do kationów wodoro-

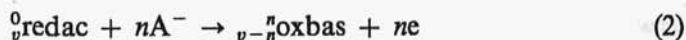


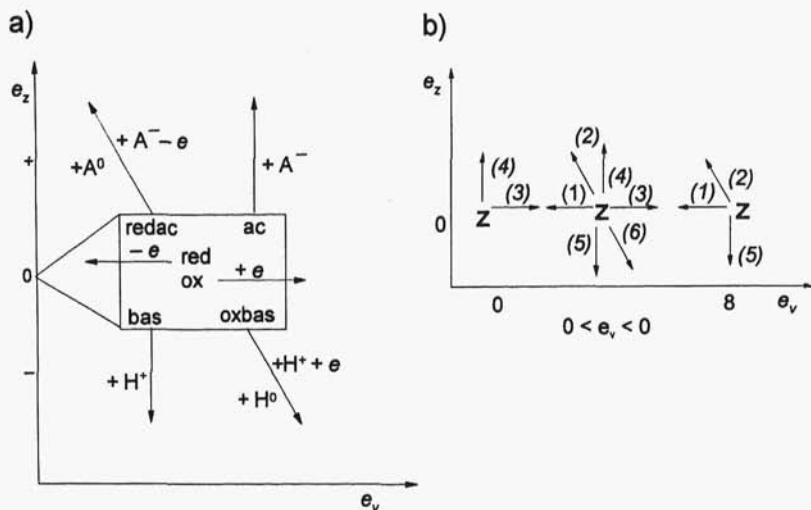


Rys. 14. Klasyfikacja złożonych drobin fosforu w układzie  $n(P^-)$ - $n(P^+)$ , drobinę otrzymane wyróżniono kółkami

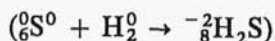
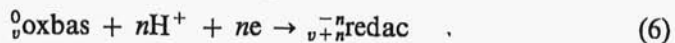
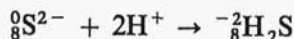
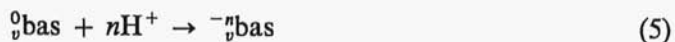
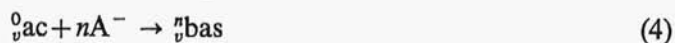
wych (*bas*). Jedynie w zakresie procesów sprzężonych *oxbas* wystąpi ograniczenie do reakcji z udziałem elektronów i kationów wodorowych, tj. reakcji wiązania wolnego wodoru  $H^0$ .

Przekształcenia drobin jednordzeniowych ujmują akty połówkowe (rys. 15)



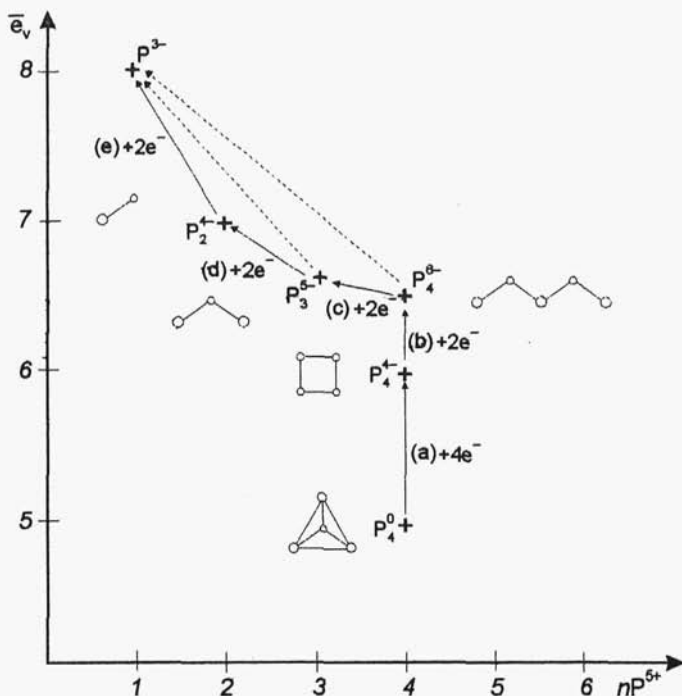


Rys. 15. Przekształcenia elementarne drobin jednordzeniowych w klasyfikacji morfologicznej: a) reaktywność ogólna drobin, b) ograniczenie reaktywności wynikające z  $e_v$  drobin



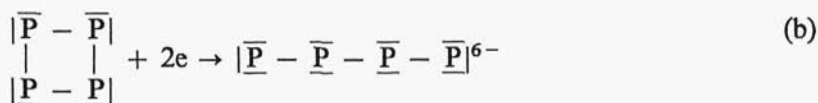
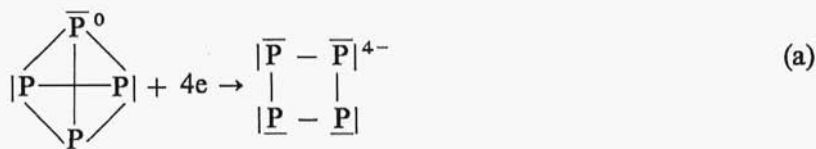
Partnerami do realizacji tych przekształceń drobin jednordzeniowych mogą być odpowiednie reagenty o funkcjach przeciwnych, również i wielopierwiastkowe.

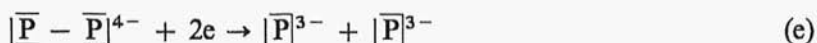
Szczególną reaktywnością odznaczają się jednopierwiastkowe drobiny wielordzeniowe. Wiązanie przez nie elektronów walencyjnych zmniejsza deficyt elektronowy i upraszcza strukturę przez otwarcie



Rys. 16. Reakcje w klasyfikacji wielordzeniowych drobin fosforu

struktury klatkowej do pierścienia i dalej do struktury łańcuchowej. Dalsza elektronizacja powoduje skracanie łańcucha z wydzieleniem pełnego koordynatu, jak np.:





Procesy te ukazano w klasyfikacji jednopierwiastkowych drobin wielordzeniowych fosforu na rys. 16.

W odwrotnym kierunku – komplikacji struktury – przebiegają procesy prowadzące w wyniku deelektronizacji układu od pełnego koordynatu, poprzez drobinę łańcuchowe do pierścieniowych, a dalej do klatkowych.