

można je uzyskać również z połączeń z wodorem, przez działanie odpowiednio silnych zasad, wiążących kationy wodorowe

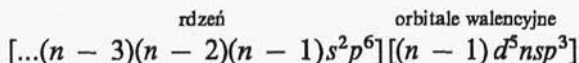


Z prostych połączeń heteropierwiastkowych, drobiny o $e_v = 8$, można otrzymać w wyniku działania reagentów sprzężonych redac donujących elektrony w miejsce wiązanych ligandów anionowych z zachowaniem $e_z + e_v = 8$, a więc i ładunku drobiny wyjściowej



2.1.3. Drobiny jednordzeniowe pierwiastków bloku *dsp*

Inny rozkład elektronów walencyjnych przy rdzeniach pierwiastków bloku *dsp* powoduje odmienność struktur i zachowań chemicznych tworzonych drobin. Osiem elektronów zewnętrznej powłoki elektronowej s^2p^6 , stanowiąc niezmiennie otoczenie rdzenia, zaliczane jest do elektronów rdzeniowych. Pięć orbitali *d* teŹe powłoki wchodzi natomiast w skład otoczenia walencyjnego, uzupełnionego czterema dostępnymi orbitalami *sp* następnej powłoki

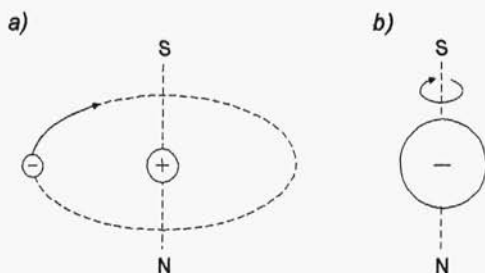


Układ dziewięciu orbitali walencyjnych d^5sp^3 o osiemnastoelektronowej pojemności nie zostaje nigdy w całości wypełniony wolnymi elektronami walencyjnymi e_v , gdyż nawet przy maksymalnym tu ładunku rdzenia $11+$, drobina z kompletem elektronów *dsp* obdarzona byłaby uniemożliwiającym jej istnienie ładunkiem $7-$.

W stanie podstawowym orbitale walencyjne drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *dsp*, stabilnych w fazach skondensowanych są obsadzone elektronami e_v wyłącznie w zakresie podpowłoki *d*, z zachowaniem zasady największej różnorodności. Stany *d* są zatem obsadzone najpierw pojedynczymi elektronami, które zostają sparowane przez dalsze wprowadzane elektrony walencyjne. Drobiny

jednordzeniowe są tu zawsze naładowane dodatnio. Ich ładunek wynosi niekiedy $1+$ (Cu, Ag), a z reguły $2+$ i $3+$, rzadko osiągając wartość $4+$. Niższe, nawet ujemne ładunki, podobnie jak i wyższe dodatnie, osiągają pierwiastki *dsp* jako centra koordynacji w wielopierwiastkowych połączeniach kompleksowych, a zerowy bilans ładunku w fazie gazowej.

W bloku *dsp* wszystkie izolowane drobinę jednordzeniowe z wyjątkiem drobin o $e_v = 0$ i $e_v = 10$ zawierają niesparowane elektrony, które nadają im szczególne właściwości magnetyczne. Elektrony są nie tylko nośnikami elementarnego ładunku elektrycznego, lecz także elementarnego momentu magnetycznego, którego wartość wynika zarówno ze spinu elektronu, jak i z jego ruchu orbitalnego (rys. 23).



Rys. 23. Spinowy i orbitalny moment magnetyczny elektronu

W symetrycznym układzie rdzenia atomowego, spinowe i orbitalne momenty magnetyczne się znoszą. Podobnie znoszą się one w symetrycznie zbudowanych drobinach z układami walencyjnymi – s^0p^0 , s^2p^0 i s^2p^6 pierwiastków bloku *sp*. Natomiast w przypadku częściowego wypełnienia orbitali walencyjnych drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *dsp*, pojawiają się niesparowane elektrony, których spinowy moment magnetyczny nie zostaje zrównoważony momentem przeciwnie skierowanym. Wartość momentu magnetycznego drobinę jednordzeniowej zależy głównie od liczby niesparowanych elektronów. Część spinowa momentu magnetycznego drobinę przyjmuje wartości wyrażane w magnetonach Bohra ($1\text{B.M.} = 9,24 \cdot 10^{-21} \text{Oe} \cdot \text{cm}^3$) – w zależności od liczby niesparowanych elektronów (tabl. 5).

Wartość momentu magnetycznego jest istotną wielkością umożliwiającą stwierdzenie istnienia drobinę w postaci niezależnego kationu w układzie soli. Uformowanie się bowiem wiązania kowalentnego

Tablica 5

Momenty magnetyczne walencyjnego otoczenia elektronowego jednordzeniowych drobin dsp

Rozkład elektronów w orbitalach d											Średnia wartość spinowego momentu magnetycznego [MB]		
						Liczba e niespa-rowanych							
d^0						0						d^{10}	0
d^1	↑					1	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	d^9	1,73
d^2	↑	↑				2	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	d^8	2,83
d^3	↑	↑	↑			3	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	d^7	3,87
d^4	↑	↑	↑	↑		4	↑↓	↑	↑	↑	↑	d^6	4,90
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	5	↑	↑	↑	↑	↑	d^5	5,92

między przeciwjonami, rozszczepia podpowłokę d , wzbogacając energetycznie orbitale leżące na kierunku działania ligandów, co powoduje sparowanie elektronów w obszarze niższej energetycznie części podpowłoki d i wynikającą stąd zmianę momentu magnetycznego – rys. 24.

Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$d^2(2)$ ↓↓	$d^3(3)$ ↓↓↓	$d^4(4)$ ↓↓↓↓	$d^5(5)$ ↓↓↓↓↓	$d^6(4)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^7(3)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^8(2)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^9(1)$ ↑↓↑↓↑↓
$d^2(0)$ ↓↑	$d^3(1)$ ↑↓	$d^4(0)$ ↑↑↑	$d^5(1)$ ↑↓↑↓	$d^6(0)$ ↑↓↑↓↑	$d^7(1)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^8(0)$ ↑↓↑↓↑↑	$d^9(1)$ ↑↓↑↓↑↓
Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	(Cu^{3+})
$d^1(1)$ ↓	$d^2(2)$ ↓↓	$d^3(3)$ ↓↓↓	$d^4(4)$ ↓↓↓↓	$d^5(5)$ ↓↓↓↓↓	$d^6(4)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^7(3)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^8(2)$ ↑↓↑↓↑↓
$d^1(1)$ ↓	$d^2(0)$ ↑↑	$d^3(1)$ ↑↓	$d^4(0)$ ↑↑↑	$d^5(1)$ ↑↓↑↓	$d^6(0)$ ↑↓↑↓↑	$d^7(1)$ ↑↓↑↓↑↓	$d^8(0)$ ↑↓↑↓↑↑

Rys. 24. Momenty magnetyczne walencyjnego otoczenia elektronowego w bloku dsp

Badania momentów magnetycznych wskazują na to, że typowe drobin-y jednordzeniowe w postaci niezależnych kationów o niezakłóconym momencie magnetycznym tworzą w układach soli głównie pierwiastki dsp pierwszej serii.

Na rysunku 25 zestawiono jednordzeniowe drobiny pierwiastków bloku *dsp*. W zakresie możliwości istnienia drobin jednordzeniowych wyznaczonym stopniami utlenienia od I do IV, poznane niezależne kationy wyróżniono, podając przy symbolu wartość ładunku elektrycznego. Jeżeli taki jon istnieje jedynie w więzi kowalentnej z ligandami, tworząc drobinę heteropierwiastkową, podano tylko stopień utlenienia cyfrą rzymską.

Oddziaływanie rdzeni pierwiastków bloku *dsp* z elektronami oddaje *elektroujemność rdzeniowa*. Wyróżniamy tu *elektroujemność d* – wyrażaną przez energię wiązania pierwszego elektronu *d* (ostatnia energia jonizacji z przeciwnym znakiem) oraz *elektroujemność s* (energia wiązania pierwszego elektronu *s*), za którą arbitralnie uznano drugą energię jonizacji z przeciwnym znakiem (rys. 26).

Duże wartości elektroujemności *d* wskazują na tworzenie drobin wielopierwiastkowych, np. tlenowych, przy wyższych stopniach utlenienia, natomiast małe wartości elektroujemności *s* wskazują na możliwość istnienia drobin jednordzeniowych i tworzenia faz, przy $e_v = Q_r$ faz metalicznych.

Dla drobin jednordzeniowych istotne będą energie wiązania elektronów prowadzące do powstania jonów o ładunku $4+$, $3+$, $2+$ i niekiedy $1+$, a więc odpowiednio czwarte, trzecie, drugie (i pierwsze) walencyjne energie jonizacji z przeciwnymi znakami. Ich wartości dla pierwiastków *dsp* pierwszej serii pokazano na rys. 27.

We wszystkich przypadkach można zauważyć dwa ciągi wartości, jeden związany z zapełnieniem podpowłok pojedynczymi elektronami, a drugi z elektronami kolejno parującymi pojedyncze elektrony stanów *d*. Wyróżniane są tu energetycznie drobiny z pięcioma elektronami walencyjnymi, w których komplet orbitali *d* jest obsadzony pojedynczymi elektronami.

W porównaniu z pierwiastkami bloku *sp* promień drobin jednordzeniowych bloku *dsp* zależy w mniejszym zakresie od ładunku, który się zmienia głównie w przedziale od $+2$ do $+3$, osiągając w wyjątkowych przypadkach wartości $+1$ lub $+4$ (podczas gdy ładunek drobin bloku *sp* przyjmował wartości od -4 do $+4$). Podobnie wpływająca na promień liczba powłok rdzeniowych zmienia się tu jedynie w zakresie od 3 do 5, a dla drobin bloku *sp* w granicach od 1 do 5.

Q, s	d, s	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
	s												↓	↑
	d		↓	↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓		
1		K ⁺ Rb ⁺												
2		Ca ²⁺ Sr ²⁺												
3		Sc ³⁺ Y ³⁺ Lu ³⁺ La ³⁺												
4		Ti ⁴⁺ Zr ⁴⁺ Hf ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	I +	(0)	I -							
5		V ⁺	IV +	V ³⁺ Nb ^{III} Ta ^{III}	V ²⁺	I +	(0)	I -	II -	III -				

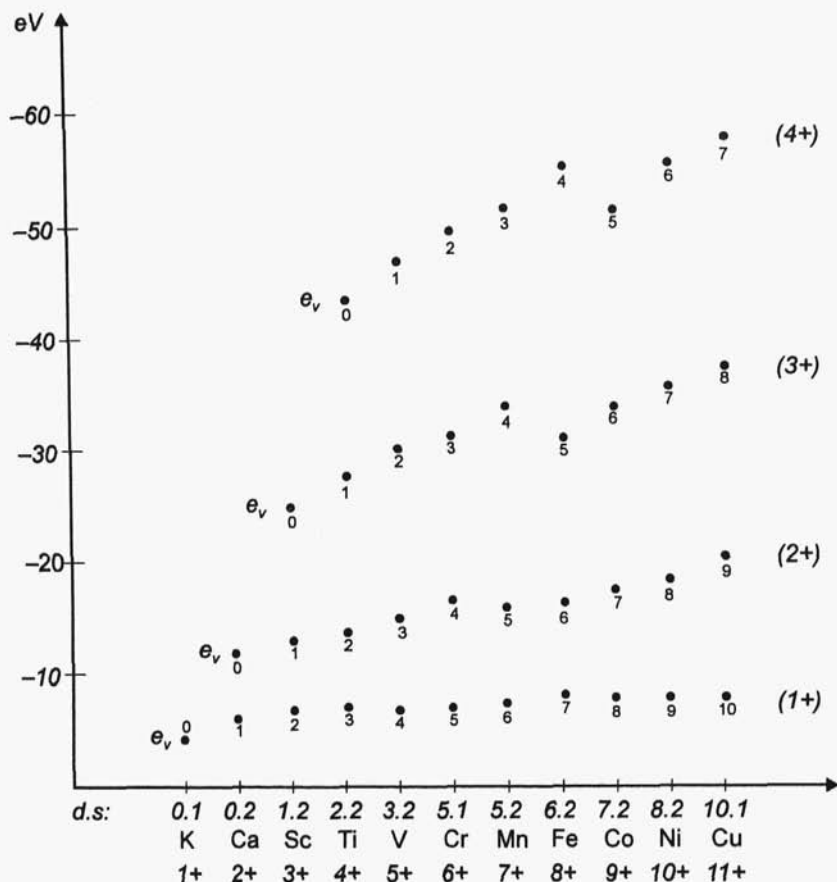
Rys. 25. Jednordzeniowe kationy pierwiastków bloku *dsp*

Q_r	d, s	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
	s												\downarrow	$\uparrow\downarrow$
	d		\downarrow	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		
6		VI +	V +	IV +	Cr ³⁺ Mo ^{VI} W ^{VI}	Cr ²⁺	I +	(0)	I -	II -				
7		VII +	VI +	V +	IV +	Mn ³⁺	Mn ²⁺	I +	(0)	I -	II -	III -		
8		VIII +	VII +	VI +	V +	IV +	Fe ³⁺ Ru ³⁺	Fe ²⁺		(0)	I -	II -		
9						V +	IV +	Co ³⁺ Rh ³⁺ Ir ³⁺	Co ²⁺	I +	(0)	I -		
10							V +	IV +	III +	Ni ²⁺ Pd ²⁺ Pt ²⁺	I +	(0)	I -	
11								V +	IV +	III +	Cu ²⁺ Ag ^{II} Au ^{II}	Cu ⁺ Ag ⁺ Au ^I	(0)	I -

Rys. 25. (cd.)

Okres n_r	Ładunek rdzeni Q_r										
	1 +	2 +	3 +	4 +	5 +	6 +	7 +	8 +	9 +	10 +	11 +
3	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
	-4,34 s d	-11,9	-12,80 -24,76	-13,6 -43,3	-14,7 -65,3	-16,5 -90,6	-15,6 -119,3	-16,2 -151,1	-17,1 -186	-18,2 -225	-7,7(s^1) -20,29(d^{10}) -266
4	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag
	-4,18 s d	-11,03	-12,52 -20,52	-13,1 -34,4	-14,3 -50,5	-15,2 -72	-14,3 -94	-16,6 -119	-18,1 -147	-19,4 -178	-7,6(s^1) -21,8(d^{10})
5			71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au
			-13,9 -21,0 s d	-14,9 -33,4	16,2 -45	-17,7 -61	-16,6 -79	-17 -99	-17,4 -121	-18,5 -146	-9,2(s^1) -20,1(d^{10})

Rys. 26. Elektronowość rdzeniowa d i s pierwiastków bloku dsp w eV



Rys. 27. Energia wiązania elektronów prowadząca do powstania kationów M^{4+} , M^{3+} , M^{2+} pierwszej serii dsp

Bardziej natomiast uwikłana jest odkształcalność kationów, która rośnie, nie tylko wraz ze wzrostem liczby powłok rdzeniowych, ale również w miarę zwiększania się liczby elektronów, a zwłaszcza liczby elektronów niesparowanych w powłoce walencyjne d . Znajduje to wyraz w wartościach promieni identycznie naładowanych jonów wysokospinowych (HS), z obsadzeniem stanów d zgodnie z regułą największej różnorodności i niskospinowych (LS) ze sparowanymi elektronami. Na rysunku 28 zestawiono pro-

$M^{3+} d^n$	$Ti^{2+} d^2$	$V^{2+} d^3$	$Cr^{2+} d^4$	$Mn^{2+} d^5$	$Fe^{2+} d^6$	$Co^{2+} d^7$	$Ni^{2+} d^8$	$Cu^{2+} d^9$
Wysoki spin HS	$\uparrow\downarrow(2)$	$\uparrow\uparrow\downarrow(3)$	$\uparrow\uparrow\downarrow(4)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow(5)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow(4)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(3)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(2)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow(1)$
r [pm]	86	79	80	83	83	78	75	69
Niski spin LS	$\uparrow\uparrow(0)$	$\uparrow\uparrow\downarrow(1)$	$\uparrow\uparrow\downarrow(0)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow(1)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow(0)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(1)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(0)$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow(1)$
$M^{3+} d^n$	$Ti^{3+} d^1$	$V^{3+} d^2$	$Cr^{3+} d^3$	$Mn^{3+} d^4$	$Fe^{3+} d^5$	$Co^{3+} d^6$	$Ni^{3+} d^7$	
Wysoki spin HS	$\uparrow(1)$	$\uparrow\downarrow(2)$	$\uparrow\downarrow\downarrow(3)$	$\uparrow\downarrow\downarrow(4)$	$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow(5)$	$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow(4)$	$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow(3)$	
r [pm]	67	64	62	65	65	61	60	
Niski spin LS	$\uparrow(1)$	$\uparrow\downarrow(0)$	$\uparrow\downarrow\downarrow(1)$	$\uparrow\downarrow\uparrow(0)$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow(1)$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(0)$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow(1)$	

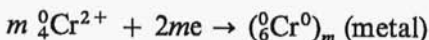
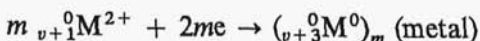
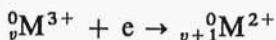
Rys. 28. Wartości promieni nisko- i wysokospinowych kationów pierwiastków bloku d w pierwszej serii dsp

mienie nisko- i wysokospinowych dwudodatnich jonów pierwszej serii pierwiastków *dsp* trzeciego okresu.

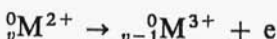
Odmiany wysokospinowe istnieją w samodzielnych drobinach jednordzeniowych, natomiast odmiany niskospinowe powstają w wyniku zewnętrznych oddziaływań *pola ligandów* z udziałem więzi kowalენტnej i nie występują w zakresie drobin jednordzeniowych.

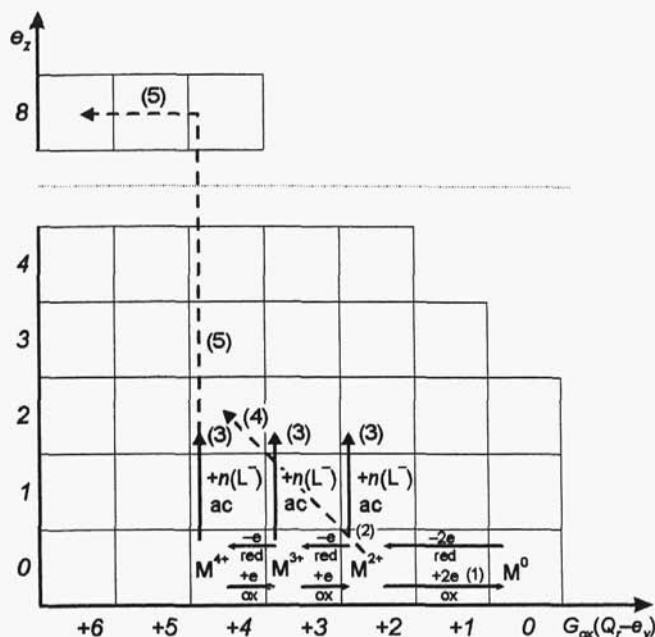
Na przekształcenia jednordzeniowych drobin pierwiastków bloku *dsp* składają się ich reakcje z akceptorami i z donorami elektronów oraz z donorami ligandów anionowych. W stosunku do pierwiastków bloku *sp*, reaktywność połączeń pierwiastków *dsp* jest dodatkowo ograniczona możliwością wiązania elektronów, którą jest stan metaliczny zerowego stopnia utlenienia. Mała elektroujemność *s* tych pierwiastków powoduje, że ich związki z wodorem mają charakter połączeń z anionami wodorowymi, co sprowadza akty kwasowo-zasadowe jednordzeniowych drobin *dsp* jedynie do reakcji kwasowych (ac), tj. do wiązania ligandów anionowych. Niezależne wiązanie elektronów walencyjnych w stanach *d*, a ligandów anionowych przede wszystkim w stanach *sp* sprawia, iż akty sprzężone redac-oxbas tu nie występują, a zachowanie stałości sumy $e_z + e_v = \text{const}$, może być jedynie przypadkowe lub wymuszone działającym reagentem sprzężonym. Możliwe przekształcenia drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *dsp* przedstawiono na rys. 29.

Pod wpływem reduktorów, proste drobin pierwiastków *dsp*, wiążąc elektrony, reagują jak reagenty ox, przechodząc w drobin na niższych stopniach utlenienia, a w końcu w stan metaliczny zerowego stopnia utlenienia (reakcja 1 – rys. 29)

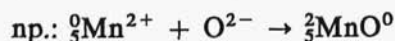
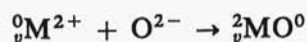


Drobin z elektronami e_v mogą pod wpływem utleniaczy reagować jak reduktory (red) – donory elektronów (reakcja 2 – rys. 29)

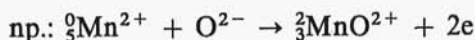
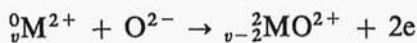



 Rys. 29. Przekształcenia jednordzeniowych drobin pierwiastków bloku *dsp*

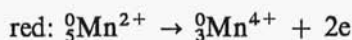

Drobiny jednordzeniowe *dsp* reagują jako akceptory ligandów anionowych (ac) tym łatwiej, im większy jest ich ładunek dodatni (reakcja 3 – rys. 29)



W szczególnym przypadku pod wpływem reagenta sprzężonego oxbas (akceptora elektronów i donora anionowych ligandów) może zostać wymuszona reakcja redac z zachowaniem $e_z + e_v = \text{const}$ (reakcja 4 – rys. 29)

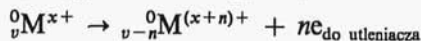
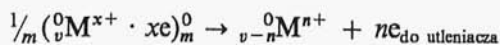


Dalsza utrata elektronów (działanie red) przez drobinę jednordzeniową *dsp* jest możliwa dopiero w środowisku zasadowym – donorów ligandów anionowych. Jest to jednak proces skomplikowany; składa się z niezależnie przebiegających reakcji ox i ac, których przykładem może być przejście od soli manganu(II) – Mn^{2+} do oksoanionu manganianowego(VII) – MnO_4^- . Formalnie przebieg tej złożonej reakcji ujmuje schemat – reakcja 5 – rys. 29

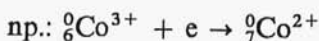
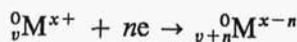


Na rysunku 30 pokazano stadia elementarne prowadzące bezpośrednio do otrzymania drobin jednordzeniowych *dsp*. Są to akty deelektronizacji przebiegające pod wpływem utleniaczy.

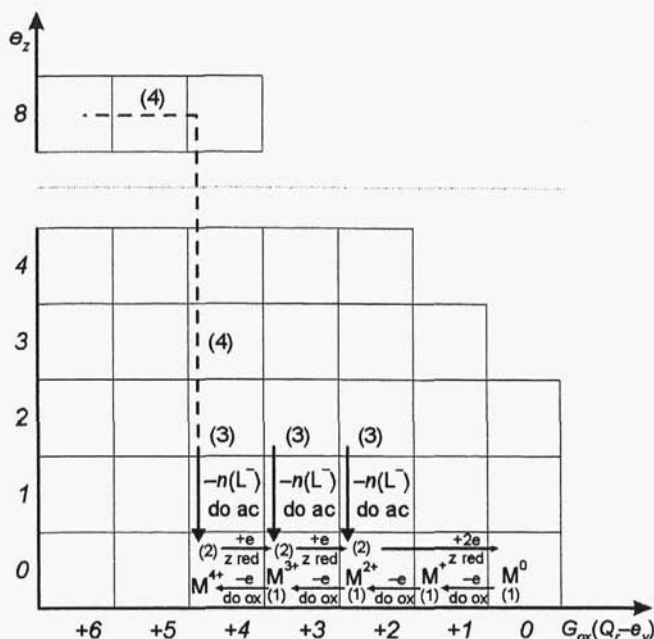
Substratem wyjściowym może być metal (zerowy stopień utlenienia) albo drobina jednordzeniowa na niższym stopniu utlenienia (reakcja 1 – rys. 30)



Kierunek przeciwny, od drobin jednordzeniowych na wyższych stopniach utlenienia do drobin na niższych stopniach utlenienia, jest realizowany przez działanie reduktorów (reakcja 2 – rys. 30)



Wreszcie drobinę jednordzeniową *dsp* można otrzymać z drobin różnopierwiałkowych, np. tlenowych, działając akceptorem ligandów anionowych – kwasem (ac), (reakcja 3 – rys. 30)


 Rys. 30. Otrzymywanie jednordzeniowych drobin pierwiastków bloku *dsp*


Brak elementarnych reakcji sprzężonych w zakresie drobin *dsp* powoduje, że z drobin na wyższych stopniach utlenienia można je otrzymać jedynie w złożonych wieloetapowych reakcjach przebiegających pod wpływem reduktora w środowisku akceptorów ligandów – tzn. w środowisku kwasowym. Schemat ideowy tego przekształcenia ujmują przemiany (reakcja 4 – rys. 30)

