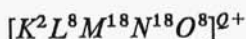
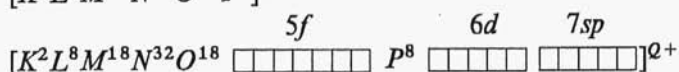
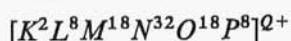


2.1.4. Drobinę jednordzeniowe pierwiastków bloku *fdsp*

Pierwiastki bloku *fdsp*, z szesnastoma orbitalami walencyjnymi, w strukturach chemicznych występują z reguły jedynie z elektronami *f*, i zawsze pustymi, dostępnymi dla ligandów stanami *dsp*. Elektrony *f* są położone wewnątrz rdzenia. U pierwiastków położonych za czelem strukturę rdzeniowo-walencyjną ujmują schematy



Analogicznie u pierwiastków położonych za fransem



Pierwsze trzy pierwiastki szeregów *fdsp*: Cs, Ba i La oraz Fr, Ra i Ac, ze względu na mały ładunek rdzeni, nie wiążą elektronów w sta-

Rozkład elektronów na podpowłocę <i>f</i>								
<i>Q_r</i>		↑	↑↑	↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↑↑
1	Cs ⁺ , Fr ⁺							
2	Ba ²⁺ , Ra ²⁺							
3	La ³⁺ , Ac ³⁺	{La ³⁺ e} ²⁺						
4	Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺	Ce ³⁺	{Ce ³⁺ e} ²⁺					
5	, V	Pr ⁴⁺ , IV	Pr ³⁺ , Pa ³⁺	{Pr ³⁺ e} ²⁺				
6	, VI	, V	IV, IV	Nd ³⁺ , U ³⁺	{Nd ³⁺ e} ²⁺			
7	, VII	, VI	, V	, IV	Pm ³⁺ , Np ³⁺			
8		, VII	, VI	, V	, IV	Sm ³⁺ , Pu ³⁺	Sm ²⁺ ,	
9				, VI	, V	, IV	Eu ²⁺ , Am ³⁺	Eu ²⁺ , Am ²⁺
10							, IV	Gd ³⁺ , Cm ³⁺
11								Tb ⁴⁺ , Bk ⁴⁺
12								
13								
14								
15								
16								

Rys. 31. Drobinę jednordzeniowe pierwiastków bloku *fdsp*

nach f i stąd nie wykazują typowych właściwości pierwiastków bloku $fdsp$. Elektrony f rozwijające powłokę od 18 do 32 elektronów mogą się pojawić za ośmioelektronową barierą dopiero przy trójdodatnim bilansie ładunku całości układu rdzeń–elektrony walencyjne. Warunek ten może być spełniony, gdy ładunek rdzenia jest co najmniej czterododatni, a zatem począwszy dopiero od czwartego członu szeregów (odpowiednio od Ce i Th). Zgodnie z tym, pierwiastki, które nie mają zdolności do wiązania elektronów walencyjnych występują jedynie w postaci kationowych drobin–rdzeni (Cs^+ , Fr^+ , Ba^{2+} , Ra^{2+} , La^{3+} , Ac^{3+}).

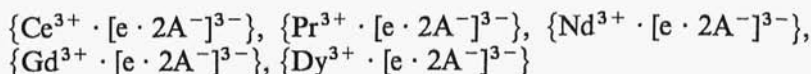
Wszystkie dalsze pierwiastki bloku $fdsp$ tworzą trójdodatnie kationy z elektronami walencyjnymi w stanach f jako podstawowy rodzaj drobin jednordzeniowych (rys. 31).

W układach o wysokiej symetrii elektronowej podpowłoki f , trwałością odznaczają się również drobin o ładunku $4+$ lub $2+$ przy obsadzie walencyjnej f^0 – (Ce^{4+} , Th^{4+}) i f^7 – (Eu^{2+} , Am^{2+}), jak i f^{14} – (Yb^{2+} , No^{2+}) oraz bliskiej f^7 z sześcioma (Sm^{2+}) i bliskich f^{14} z trzynastoma (Md^{2+}) elektronami f .

Rozkład elektronów na podpowłoce f							Q_r
$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ \uparrow	$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	
							1
							2
							3
							4
							5
							6
							7
							8
							9
$\{Gd^{3+} e\}^{2+}$							10
Tb^{3+} , Bk^{3+}	$, Bk^{2+}$						11
$, IV$	Dy^{3+} , Cf^{3+}	$\{Dy^{3+} e\}^{2+}$					12
		Ho^{3+} , Es^{3+}					13
			Er^{3+} , Fm^{3+}				14
				Tm^{3+} , Md^{3+}	$\{Tm^{3+}, e\}^{2+}$ Md^{2+}		15
					Yb^{3+} , No^{3+}	Yb^{2+} , No^{2+}	16

Rys. 31. (cd.)

Obok układów typu soli lantanowców z trójdodatnimi kationami znane są fazy stałe (tlenki, chlorki) o stechiometrii wskazującej na obecność w nich kationów na +2 stopniu utlenienia, wykazujące jednak znaczne przewodnictwo elektryczne oraz połysk metaliczny. Właściwości te przemawiają za traktowaniem tego rodzaju faz jako składających się z trójdodatnich kationów, wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa i przeciwjonów anionowych A^- , np.:

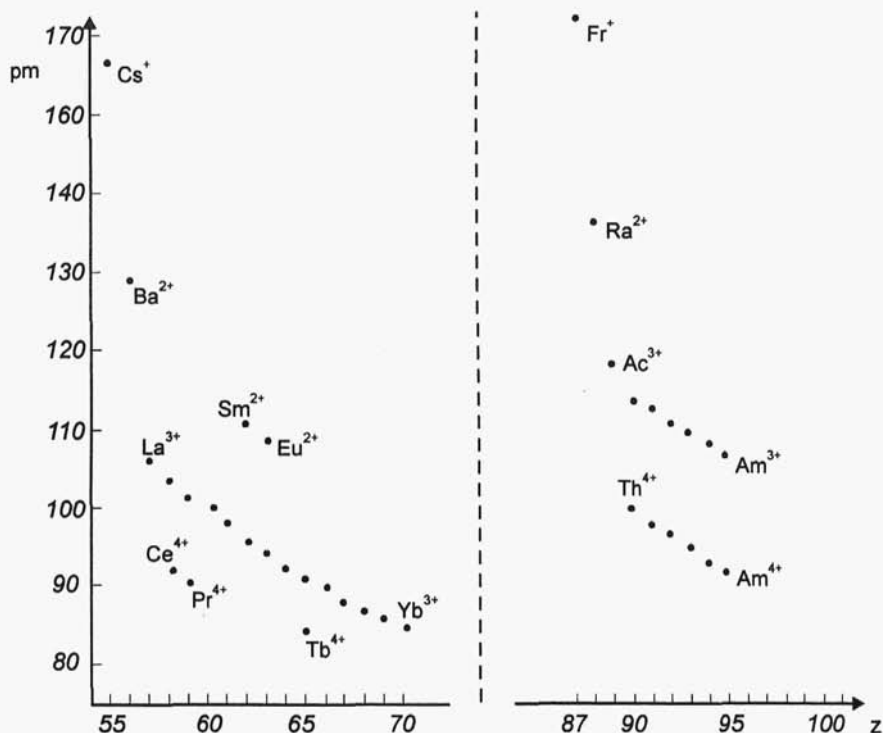


Lokalizacja elektronów walencyjnych na wewnątrzrdzeniowej podpowłoce f kationów tworzonych przez pierwiastki bloku $fdsp$, jest przyczyną tzw. kontrakcji lantanowej (i odpowiednio aktynowcowej), polegającej na zmniejszaniu się promieni identycznie naładowanych kationów w miarę wzrostu ładunku rdzeni. Okazuje się, że w takiej sytuacji (zwiększenie liczby elektronów w podpowłoce f), skupiający elektrony wpływ ładunku rdzenia przeważa nad rozluźniającym je wpływem wzrostu liczby elektronów w stanach f , hamowanym od zewnątrz ładunkiem ośmioelektronowej powłoki O^8 (a w drugiej serii $fdsp$ P^8) – rys. 32.

Oddziaływanie kationów $fdsp$ na elektrony dobrze oddają energie wiązania elektronów przez kationy Ln^{3+} , równe wartościom trzecich energii jonizacji z przeciwnym znakiem (rys. 33), co odpowiada elektroujemności d . Oddziaływanie dwudodatnich kationów na elektrony wyraża elektroujemność s związana z drugą energią jonizacji atomów.

Elektrony walencyjne f w jednordzeniowych drobinach pierwiastków $fdsp$ są odizolowane od wpływów pól zewnętrznych ośmioelektronową powłoką (O^8 w pierwszej i P^8 w drugiej serii $fdsp$). W tej sytuacji pole krystaliczne lub pole ligandów nie wpływa na obsadę stanów f , a stąd i na moment magnetyczny drobin, który zależy nie tylko od składowej spinowej, ale i orbitalnej elektronów f – przyjmuje wartości najczęściej wyższe, niżby to wynikało z liczby nieskompensowanych spinów (tabl. 6).

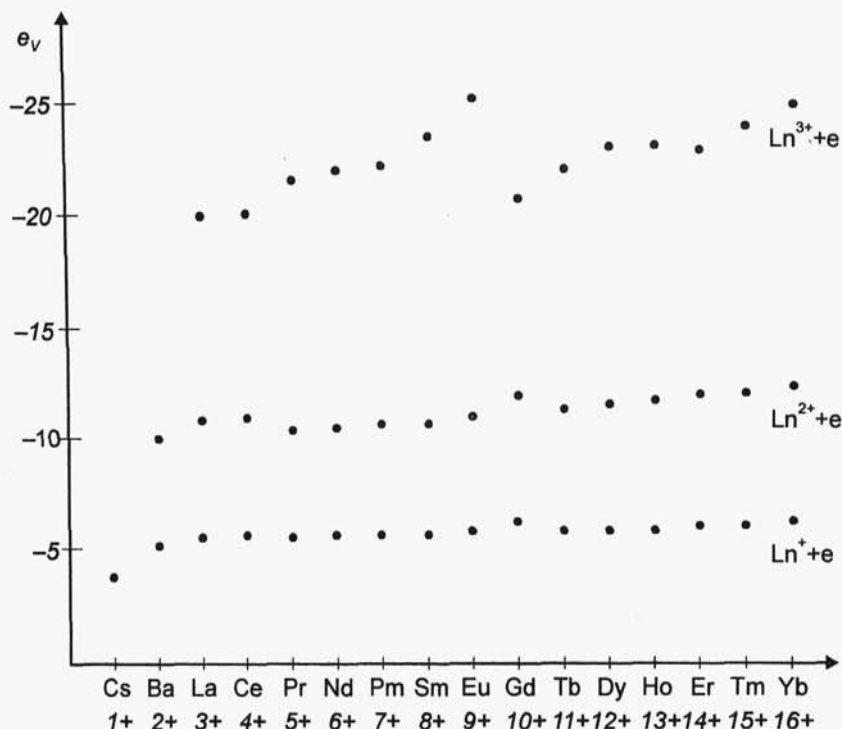
W obszarze pierwiastków bloku dsp zabarwienie kationów, związane głównie z przejściami $d-d$ elektronów, zależy w znacznym stopniu



Rys. 32. Promienie jonowe drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *fdsp*

od rodzajów i rozmieszczenia przestrzennego przeciwjonów lub ligandów wpływających na rozkład elektronów w orbitalach *d*. Ośmioelektronowa bariera stabilizująca rozmieszczenie elektronów orbitalach *f* powoduje, w odróżnieniu od pierwiastków bloku *dsp*, znaczną niezależność zabarwienia kationów lantanowców i aktynowców (związanego z przejściami *f-f*) od przeciwjonów i ich wzajemnego rozkładu w polu rdzenia (tabl. 7).

Trójładunkowe kationy pierwiastków *fdsp* serii lantanu mają niskie właściwości kwasowe i nie tworzą kowalencyjnych połączeń z prostymi ligandami anionowymi, takimi jak tlenkowe, wodorotlenkowe, fluorkowe itp. Połączenia takie tworzą natomiast początkowe pierwiastki serii aktynu. Stąd biorą się pewne odmienności w reaktywności drobin przynależnych do różnych serii *fdsp*.



Rys. 33. Elekroujemności d i s w pierwszej serii pierwiastków bloku $fdsp$, związane z drugą i trzecią energią jonizacji atomów

Wśród drobin jednordzeniowych pierwiastków $fdsp$ najstabilniejsze są kationy lantanowców Ln^{3+} i aktynowców An^{3+} z odpowiednią obsadą orbitali f , której wpływ na reaktywność chemiczną w serii lantanu jest do pominięcia, a w serii aktynu jest niewielki.

Właściwości donorowe drobin jednordzeniowych sprowadzają się tu jedynie do elektronów i maleją wraz ze wzrostem ładunku kationów. Nieliczne dwudodatnie kationy (jak i pseudodwudodatnie typu $[Ln^{3+} \cdot e]^{2+}$) tworzone przez pierwiastki bloku $fdsp$ są reduktorami (rys. 34).

Spśród trójdatnych kationów tworzonych przez pierwiastki bloku $fdsp$, cechy elektronodonorowe wykazują tylko te, które tworzą związki na czwartym albo na wyższych stopniach utlenienia, najczęściej w postaci oksokationów.

Tablica 6

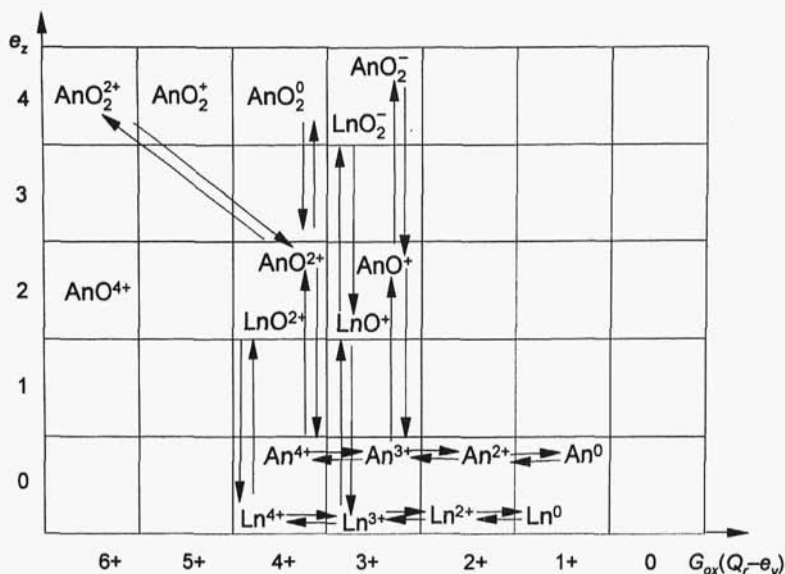
Momenty magnetyczne walencyjnego otoczenia elektronowego drobin Ln^{3+} jednordzeniowych pierwiastków bloku *fdsp*

Liczba i rozkład elektronów w orbitalach <i>f</i>							Moment magnetyczny [MB]	Liczba i rozkład elektronów na orbitalach <i>f</i>							Moment magnetyczny
f^0							0	f^{14}							
f^1	↑						2,4	f^{13}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
f^2	↑	↑					3,5	f^{12}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
f^3	↑	↑	↑				3,6	f^{11}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
f^4	↑	↑	↑	↑			ok. 2	f^{10}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
f^5	↑	↑	↑	↑	↑		1,6	f^9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
f^6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3,4	f^8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑
f^7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	8	f^7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Tablica 7

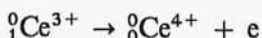
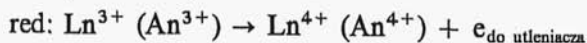
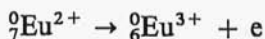
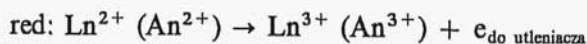
Barwa jednordzeniowych drobin lantanowców

	Jon	Zabarwienie
Liczba nieskompensowanych spinów	0 La^{3+} Lu^{3+} Ce^{4+} Yb^{2+}	bezbardny bezbardny pomarańczowoczerwony zielony
	1 Ce^{3+} , Yb^{3+}	bezbardny
	2 Pr^{3+} , Tm^{3+}	zielony
	3 Nd^{3+} , Er^{3+}	różowofioletowy
	4 Pm^{3+} Ho^{3+}	różowy żółty
	5 Sm^{3+} , Dy^{3+}	żółty
	6 Eu^{3+} , Tb^{3+} Sm^{2+}	bezbardny ciemnoczerwono-brązowy
	7 Gd^{3+}	bezbardny

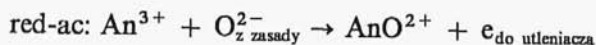

 Rys. 34. Przekształcenia jednordzeniowych drobin pierwiastków *fdsp*

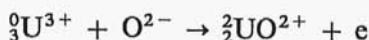
Na rysunku 34 przedstawiono jednordzeniowe drobin pierwiastków bloku *fdsp* wraz z ich najbliższym otoczeniem klasyfikacyjnym w postaci typowych drobin dwupierwiastkowych, w które mogą się one przekształcać.

Elektrodonorowość drobin jednordzeniowych (ich przekształcenia red) wyrażają jednostkowe akty elementarne



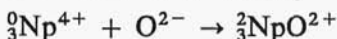
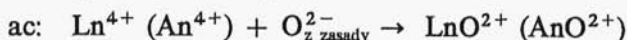
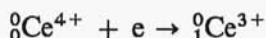
Przejściu od trój- do czterododatniego kationu z uwolnieniem elektronu towarzyszy często, zwłaszcza w aktynowcach, związanie ligandu z utworzeniem oksokationu, np. AnO^{2+} . Przemianie red towarzyszy tu więc akt kwasowy – związanie anionu O^{2-}



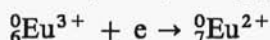


Tego typu reakcje przebiegają pod wpływem reagentów o charakterze utleniaczy w środowisku zasadowym lub też reagentów dwufunkcyjnych ox-bas.

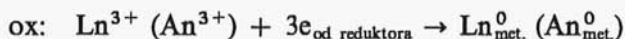
Właściwości akceptorowe omawianych drobin odnoszą się nie tylko do elektronów, lecz także do prostych ligandów. Wzrastają one w miarę wzrostu ładunku kationów. Najsilniejsze cechy akceptorowe mają więc kationy czterododatnie, zarówno jako akceptory elektronów, jak i anionowych ligandów



Słabsze oddziaływanie akceptorowe wykazują kationy trójododatnie, przechodzące niekiedy w dwudodatnie, a z reguły w fazy metaliczne pierwiastków na zerowym stopniu utlenienia



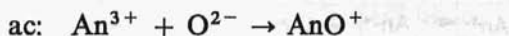
Najczęściej jednak pod wpływem reduktora przebiega reakcja



Podobnie przekształcają się kationy dwudodatnie



Zdolność do wiązania ligandów anionowych przez trójododatnie kationy lantanowców jest minimalna, natomiast trójododatnie drobin aktynowców tworzą oksokationy ze znacznie większym udziałem wiązań kowalencyjnych

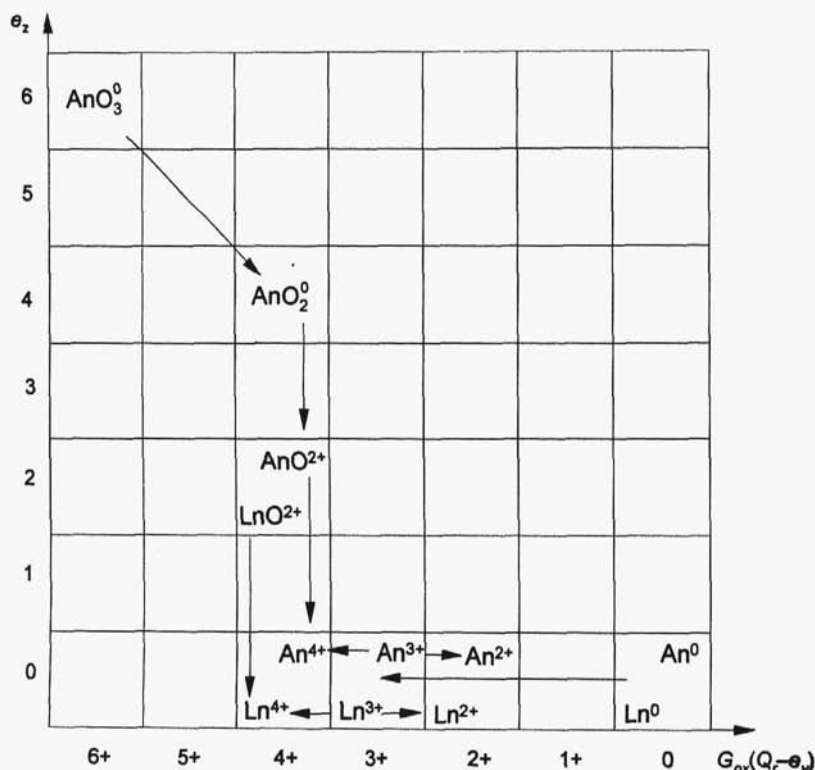


Tworzenie oksokationów jest charakterystyczną cechą aktynowców. Kationy z trzema lub większą liczbą niesparowanych elektronów w stanach $f\text{U}(f^3) \div \text{Am}(f^6)$ pod wpływem utleniaczy tworzą drobinę na szóstym stopniu utlenienia, których przedstawicielami są

oksokationy: AnO^{4+} i AnO_2^{2+} . Należy w związku z tym wskazać na możliwość przekształceń jednordzeniowych kationów aktynowców w środowisku zasadowym (donorów anionów tlenkowych) jako reduktorów w stosunku do bardzo silnych utleniaczy:



Funkcję utleniacza mogą tu pełnić np. związki nadtlenowe, które są jednocześnie donorami utworzonych w reakcji anionów tlenkowych. Głównym problemem przy otrzymywaniu drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *fdsp* jest ich wyizolowanie z mieszaniny towarzyszących im innych pierwiastków bloku o zbliżonych właściwościach. Stosunkowo proste jest oddzielenie lantanowców od aktynowców. Natomiast rozdzielanie związków pierwiastków tego samego okresu,



Rys. 35. Otrzymywanie drobin jednordzeniowych pierwiastków *fdsp*

a zwłaszcza lantanowców, następuje poważne trudności i wymaga przeprowadzenia wielokrotnej krystalizacji albo ekstrakcji, czy wręcz kompleksowania. Powszechnie przyjęły się dwie metody rozdzielania: chromatografia jonitowa oraz ekstrakcja przeciwprądowa. Drobinę jednordzeniową pierwiastków bloku *fdsp* można otrzymywać z innych drobin w wyniku działania odpowiednich reagentów. Z klasyfikacji przedstawionej na rys. 35 można określić w sposób ogólny działania prowadzące od drobin wielopierwiastkowych do jednordzeniowych kationów lantanowców i aktynowców, jak i wzajemne przekształcenia drobin jednordzeniowych. Pod wpływem akceptorów ligandów tlenkowych i reduktorów przeprowadza się tlenokationy aktynowców w wolne pierwiastki w postaci metali, z których łatwo już można przejść do trójdodatnich kationów. Również i trójdodatnie kationy lantanowców otrzymuje się z metalicznego półproduktu zwanego *miszmetalem*.

2.2. Drobinę wyspowe

Drobinę jednordzeniową są tworzone przez prawie wszystkie pierwiastki. Mogą one być bezładunkowe – atomy helu i neonowców, obdarzone ładunkiem ujemnym – aniony silnie elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* leżących powyżej linii B – Si – As – Te – At, albo wreszcie drobinę obdarzone ładunkiem dodatnim, które tworzą pierwiastki bloku *sp* o mniejszej elektroujemności oraz pierwiastki bloków *dsp* i *fdsp*.

Jednopierwiastkowe drobinę wielordzeniową tworzy natomiast zaledwie kilkanaście pierwiastków o znacznej elektroujemności przynależnych do bloku *sp* (rys. 36).

Przyczyną ich powstawania jest deficyt elektronów walencyjnych, przy którym nie dochodzi do pełnego obsadzenia walencyjnych orbitali sp^3 , gwarantującego symetrię otoczenia elektronowego w układzie jednordzeniowym. Luki w obsadzie elektronowej stanów walencyjnych rdzeni powodują ich łączenie się i powstanie drobin wielordzeniowych o symetrycznym rozkładzie elektronów walencyjnych.

Ograniczenia w zdolności do tworzenia złożonych drobin jednopierwiastkowych wynikają z nadmiernej liczby orbitali walencyjnych (bloki *dsp* i *fdsp*) oraz zarówno ze zbyt małej, jak i ze zbyt dużej elektroujemności. U pierwiastków o bardzo dużej elektroujemności