

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

ładunek rdzeni okres	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
K^2 1	\oplus Li 	\oplus Be 	\ominus B 	\ominus C 	\ominus N 	\ominus O 	\ominus F 	\ominus Ne
K^2L^8 2	\oplus Na 	\oplus Mg 	\oplus Al 	\ominus Si 	\ominus P 	\ominus S 	\ominus Cl 	\ominus Ar
$K^2L^8M^{18}$ 3		\oplus Zn 	\oplus Ga 	\ominus Ge 	\ominus As 	\ominus Se 	\ominus Br 	\ominus Kr
$K^2L^8M^{18}N^{18}$ 4		\oplus Cd 	\oplus In 	\ominus Sn 	\ominus Sb 	\ominus Te 	\ominus I 	\ominus Xe
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$ 5		\oplus Hg 	\oplus Tl 	\ominus Pb 	\ominus Bi 	\ominus Po 	\ominus At 	\ominus Rn

\oplus kationy rdzenie
 \ominus aniony $e_v = 8$
 $\oplus \oplus$ kationy $e_v = 2$
 $\oplus \oplus \oplus$ kationy M_2^{2+} o $e_v = 1$

\ominus atomy
 \ominus drobiny dwurdzeniowe

oligomery
 polimery

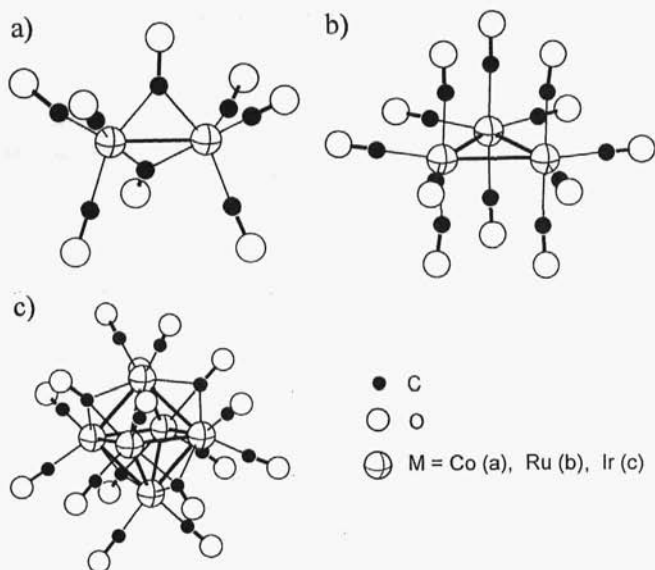
metale
 półprzewodniki
 fazy o więzi kowalencyjnej

 Rys. 36. Drobiny wielordzeniowe pierwiastków bloku *sp*

deficyt elektronów walencyjnych nie powstaje, gdyż są dla nich zawsze dostępne elektrony walencyjne związane z rdzeniami o mniejszej elektroujemności. Tworzą się jedynie drobiny jednordzeniowe z kompletem ośmiu elektronów s^2p^6 , jak atomy neonowców, np. Ne^0 , Ar^0 , czy anion fluorkowy F^- .

Jeżeli zdolność do wiązania elektronów walencyjnych jest zbyt słaba, powstające za ich sprawą wiązania kowalencyjne są mniej trwałe, struktury homowielordzeniowe są niestabilne i tworzą się jednordzeniowe drobiny kationowe, pozbawione elektronów walencyjnych, np. Al^{3+} , lub z parą elektronów *s*, np. Pb^{2+} . Jedynie w fazie gazowej, w odpowiednio wysokich temperaturach, stwierdza się metodami spektroskopowymi istnienie dwurdzeniowych elektroobojętnych drobin Li_2^0 , Na_2^0 , mimo małej elektroujemności tworzących je rdzeni Li^+ i Na^+ . Problem ten zostanie omówiony bardziej szczegółowo w dalszych rozdziałach.

Należy wskazać również na to, że wśród związków kompleksowych pierwiastków bloku *dsp*, znane są zarówno dwu- jak i homowielordzeniowe centra koordynacji, jak np. w karbonylach – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ (rys. 37), których nie uważamy za niezależne elementy struktury, gdyż znane są one jedynie w otoczeniu ligandowym, połączonym z układem centralnym wiązaniami kowalencyjnymi.



Rys. 37. Struktury karbonylków: a) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, b) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, c) $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$

W zależności od liczby rdzeni wchodzących w skład drobin i od charakteru ich udziału w strukturze ciała makroskopowego, wyróżniamy wśród drobin jednopierwiastkowych *drobiny wyspowe o ograniczonej i stałej liczbie rdzeni*, które można wyróżnić jako całościowe elementy położone w węzłach sieci krystalicznej oraz polidrobiny o nieograniczonej (nieskończonej) i zmiennej w pewnych granicach liczbie rdzeni, tworzące włókna lub warstwy makroukładów, a w granicznym przypadku stanowiące makrodrobiny trójwymiarowe.

Do drobin wyspowych zalicza się drobiny dwurdzeniowe, jak i wywodzące się z nich kilkurdzeniowe drobiny łańcuchowe, traktowane

jako jednowymiarowe. Do drobin dwuwymiarowych zaliczymy drobin pierścieniowe o pojedynczych pierścieniach lub z układem kilku połączonych pierścieni, wreszcie wyspowe drobin trójwymiarowe stanowiące struktury klatkowe o małych, np. P_4^0 , lub znaczniejszych rozmiarach jak np. C_{60}^0 .

2.2.1. Drobin homodwurdzeniowe

Rdzenie bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* tworzą drobinę jednordzeniową z ośmioma elektronami walencyjnymi, gdy w ich otoczeniu jest dość elektronów do realizacji symetrycznego, ośmioelektronowego wypełnienia orbitali walencyjnych. W przypadku deficytu elektronów natomiast, pojawia się tendencja do uzyskania symetrycznego zrównoważenia dodatnich ładunków rdzeni atomowych w układach bardziej złożonych, a w szczególności dwurdzeniowych.

Drobina dwurdzeniowa może powstać wówczas, gdy między dodatnio naładowanymi rdzeniami pojawi się przeważające prawdopodobieństwo napotkania elektronów, pełniących funkcję wiążącą. Dla sprecyzowania warunków powstawania, jak i charakteru, wiązania w drobinach homodwurdzeniowych istotne będzie więc określenie rozkładu elektronów walencyjnych skwantowanych względem dwóch dodatnich rdzeni. Będą one, podobnie jak elektrony w układzie jednordzeniowym, opisane czterema liczbami kwantowymi: główną *n*, poboczną *l*, magnetyczną, oznaczaną tu jako λ , oraz liczbą spinową *s*.

W zakresie pierwiastków bloku *sp* elektrony walencyjne określonej powłoki (*n* = const) są więc rozróżniane za pomocą trzech liczb kwantowych: *l*, λ i *s*. Pary elektronowe o tych samych wartościach *l* i λ , a o różnych wartościach spinu stanowią orbitale drobinowe (molekularne, cząsteczkowe).

Orbitale drobinowe o $\lambda = 0$, oznaczane literą σ , są rozłożone wzdłuż osi drobin, natomiast orbitale o $\lambda = \pm 1$ znajdują się na zewnątrz osi łączącej dwa rdzenie i są oznaczane literą π

<i>l</i>	λ	<i>s</i>	Σe
0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	σ
1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	π, σ^*, π