



2.1.2. Drobinę jednordzeniowe pierwiastków bloku *sp*

Różnice w budowie zewnętrznej powłoki rdzeni pierwiastków bloku *sp* skłaniają do wyróżnienia wśród nich trzech typów:

- pierwiastków o rdzeniach dwuelektronowych K^2 (${}_3\text{Li}$ – ${}_{10}\text{Ne}$),
- pierwiastków o ośmioelektronowej skrajnej powłoce elektronowej rdzenia L^8 (${}_{11}\text{Na}$ – ${}_{18}\text{Ar}$),
- pierwiastków o osiemnastoelektronowej skrajnej powłoce rdzenia: M^{18} (${}_{30}\text{Zn}$ – ${}_{36}\text{Kr}$), N^{18} (${}_{48}\text{Cd}$ – ${}_{54}\text{Xe}$) i O^{18} (${}_{80}\text{Hg}$ – ${}_{86}\text{Rn}$) – rys. 18.

Okres n_r	Ładunek rdzeni Q_r							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	<u>Li</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
2	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
3		<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>
4		<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>
5		<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>

Rys. 18. Podział pierwiastków bloku *sp* wg budowy elektronowej zewnętrznej powłoki rdzeni; A – rdzenie o dwuelektronowej powłoce, *A* – rdzenie z ośmioelektronową skrajną powłoką, *A* – rdzenie z osiemnastoelektronową skrajną powłoką

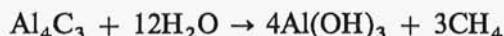
Oddziaływanie rdzeni pierwiastków o budowie K^2 na elektrony jest na tyle silne, że w związkach chemicznych, nawet litu i berylu, o jedno- i dwudodatnich ładunkach rdzeni, nie zawsze można mówić o istnieniu niezależnych kationów Li^+ i Be^{2+} .

Halogenki litu w fazie gazowej występują w postaci polimerycznej $(\text{LiX})_n$, gdzie $n = 2, 3, 4$, tworząc płaskie struktury pierścieniowe. Trudno rozpuszczalny fluorok litu rozтворя się dopiero w ciekłym fluorowodorze z utworzeniem fluorowodoru LiHF_2 . Tlenek litu reaguje z tlenkiem potasu z utworzeniem soli KLiO , w której występuje warstwowa podsieć anionowa LiO^- z kationami litu o płaskim trójkątnym otoczeniu anionami tlenkowymi. Te i inne fakty doświadczone świadczą o większym udziale wiązania kowalencyjnego pomiędzy kationami Li^+ a przeciwjonami anionowymi w solach. Dopiero w układach ze złożonymi przeciwjonami anionowymi, jak

np. w LiClO_4 , mogą istnieć niezależne kationy Li^+ . Beryl typowych soli z kationem Be^{2+} właściwie nie tworzy. Halogenki berylu łatwo przechodzą w kompleksy anionowe BeX_4^{2-} . Fluorek berylu BeF_2 jest polimerycznym analogiem SiO_2 . Chlorek berylu BeCl_2 jest złym przewodnikiem elektrycznym (1/1000 przewodnictwa NaCl). Tlenek BeO i wodorek BeH_2 nie reagują z wodą i są polimerami.

Rdzenie dalszych pierwiastków pierwszego okresu (B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , O^{6+} , F^{7+} , Ne^{8+}) występują w związkach tylko w walencyjnym otoczeniu elektronowym i jedynymi drobinami jednordzeniowymi, które tworzą, są drobiny z ośmioma elektronami walencyjnymi. Ograniczenie ładunku do wartości ± 4 sprawia, że właściwie tylko azot, tlen, fluor i neon tworzą tego rodzaju struktury w postaci N^{3-} , O^{2-} , F^- i Ne^0 . Neon tworzy fazę gazową, natomiast pozostałe aniony występują w układach soli.

Wśród związków granicznego w tym szeregu węgla, anion C^{4-} występuje jedynie w węgliku glinu i berylu (Al_4C_3 i Be_2C). Stanowią one, jak się wydaje, związki ze znacznie większym udziałem wiązania kowalencyjnego. Pod wpływem jednak nawet słabych donorów kationów wodorowych, np. wody, przechodzą one w metan CH_4 i odpowiednie wodorotlenki, np.:



co świadczyłoby o obecności anionów C^{4-} w strukturze. Ponieważ nie stwierdzono przewodnictwa węgla glinu w fazie stopionej, więc zagadnienie istnienia tu niezależnych anionów C^{4-} pozostaje otwarte. Bor nie tworzy drobin jednordzeniowych, a jego jednopierwiastkowe połączenia mają charakter złożony.

Cztery pierwiastki pierwszego okresu rdzeniowego (N, O, F i Ne) tworzą więc jedynie drobiny jednordzeniowe z kompletem ośmiu elektronów walencyjnych, obok występującej w solach ze złożonymi anionami, drobiny-rdzenia litu, pozbawionej elektronów walencyjnych.

q_r	1	2	3	4	5	6	7	8
$e_v = 0$	Li^+	(Be^{2+})	—	—	—	—	—	—
$e_v = 8$	—	—	—	(C^{4-})	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne^0

Dziesięcioelektronowe rdzenie pierwiastków następnego okresu (K^2L^8) słabiej oddziałują na elektrony powłok walencyjnych, dzięki

czemu zakres istnienia ich drobin-rdzeni jest znacznie szerszy. Trzy pierwsze pierwiastki – sód, magnez i glin, tworzą sole, w których występują jako niezależne kationy Na^+ , Mg^{2+} i Al^{3+} . Rdzeń glinu Al^{3+} , ze względu na większy ładunek, a stąd i silne oddziaływanie na elektrony w sferze walencyjnej, w układach z prostymi przeciwjonami anionowymi tworzy związki ze znacznie większym udziałem wiązania kowalencyjnego. Fluorek AlF_3 łatwo przekształca się w anion AlF_6^{3-} , a tlenek Al_2O_3 nie reaguje z wodą. Chlorek glinu AlCl_3 , w stanie ciekłym (473 K) ma bardzo małe przewodnictwo elektryczne. Kation glinowy jako niezależny element struktury występuje dopiero w solach silnych kwasów ze złożonymi anionami, np. w $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ czy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Obok pozbawionych elektronów walencyjnych kationów-rdzeni, pierwiastki tego okresu tworzą jednordzeniowe drobiny z kompletem ośmiu elektronów na podpowłokach walencyjnych $3sp$. Należą do nich Si^{4-} , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- i Ar^0 .

Wątpliwość budzi tu jedynie istnienie anionów Si^{4-} , krzemki bowiem, jak np. Mg_2Si , są nieprzezroczyste i wykazują pewne przewodnictwo elektronowe, co świadczy o udziale wiązania metalicznego i nasuwa wątpliwości odnośnie istnienia w pełni wykształconych anionów Si^{4-} .

Pierwiastki tego okresu tworzą, w zależności od ładunku rdzenia, albo drobiny kationowe bez elektronów walencyjnych, albo też drobiny z kompletem walencyjnych elektronów $3sp$.

q_r	1	2	3	4	5	6	7	8
$e_v = 0$	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	–	–	–	–	–
$e_v = 8$	–	–	–	(Si^{4-})	P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	Ar^0

Struktury rdzeni Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+} z osiemnastoma elektronami zewnętrznymi reprezentujących niższe okresy bloku sp , są powtarzane przez kolejne, leżące za nimi pierwiastki. Zakres tworzenia drobin jednordzeniowych zawiera się tu między strukturą rdzeni Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+} a budową atomów odpowiednich neonowców – Kr^0 , Xe^0 i Rn^0 .

Pierwiastki bloku sp leżące w układzie okresowym za cynkiem, kadmem i rtęcią, obok drobin-rdzeni i drobin z kompletem elektronów walencyjnych sp^3 , tworzą drobiny jednordzeniowe z dwoma elek-

tronami walencyjnymi *s*. Elektrony te, jak się wydaje, stabilizuje łatwiej polaryzowalna osiemnastoelektronowa zewnętrzna powłoka rdzenia.

Graniczna wielkość ładunku drobin jednordzeniowych w solach, również i w przypadku drobin tych okresów, nie przekracza wartości ± 4 , stąd też wynika ograniczenie istnienia drobin o $e_v = 0, 2$ i 8 . Wzrastająca, wraz ze wzrostem liczby powłok elektronowych, polaryzowalność rdzeni powoduje wzrost energii wiązania elektronów. Kation Zn^{2+} oddziałuje tu najslabiej na elektrony walencyjne, a Hg^{2+} najsilniej.

Pierwiastki tej części bloku *sp* występują w solach w postaci kationów-rdzeni ($e_v = 0$) o ładunkach $2+$, $3+$, a nawet $4+$

n_r	Q_r		
	2	3	4
3	Zn^{2+}	Ga^{3+}	(Ge^{4+})
4	Cd^{2+}	In^{3+}	(Sn^{4+})
5	Hg^{2+}	Tl^{3+}	(Pb^{4+})

Zarówno dwu-, jak i trójdatnie kationy tworzą sole przede wszystkim z przeciwjonami złożonymi np. ZnSO_4 i $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. Natomiast więc kationów czterododatnich z przeciwjonami anionowymi jest już w większym stopniu kowalencyjna.

Obok drobin-rdzeni, pierwiastki *sp* trzeciego, czwartego i piątego okresu tworzą też drobin jednordzeniowe z elektronami *s*. Atomy Zn^0 , Cd^0 i Hg^0 , z walencyjnym układem s^2 , pojawiają się jedynie w fazie gazowej, zanikając z chwilą utworzenia ciekłej lub stałej fazy metalicznej w niższych temperaturach. W rozmaitych układach soli natomiast, występują jednordzeniowe kationy z elektronami s^2 ($e_v = 2$) (*ψ kationy*)

n_r	Q_r				
	2	3	4	5	6
3	Zn^0	(Ga^+)	(Ge^{2+})		—
4	Cd^0	In^+	Sn^{2+}	(Sb^{3+})	—
5	Hg^0	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	—

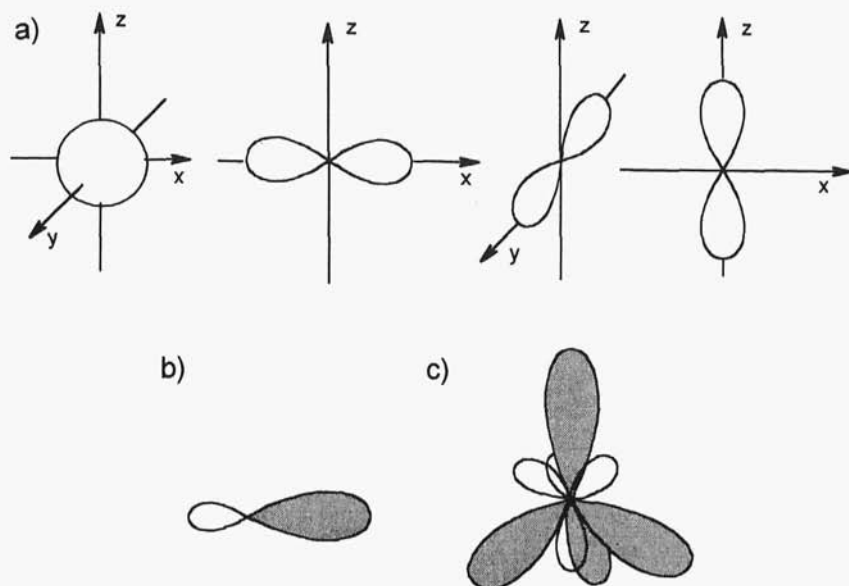
Drobiny z elektronami s o ładunkach $3+$, z wyjątkiem As^{3+} , są w znacznie większym stopniu niezależnymi składnikami soli, przede wszystkim w układach z przeciwjonami anionowymi o znacznym promieniu, takimi jak anion nadchloranowy, czy siarczanowy. Udział wiązania kowalencyjnego maleje wraz ze wzrostem n_r . I tak np. w chlorku arsenu AsCl_3 udział wiązania kowalencyjnego jest znaczny (AsCl_3 jest cieczą o $t_f = 257 \text{ K}$), w SbCl_3 ($t_f = 346 \text{ K}$) jest już mniejszy przy większym udziale więzi jonowej, a w krystalicznym BiCl_3 ($t_f = 497 \text{ K}$) jonowość związku jest jeszcze silniej zaznaczona, dzięki czemu można go otrzymać z roztworu wodnego w reakcji Bi_2O_3 z kwasem solnym.

Stabilność drobin z kompletem elektronów walencyjnych ($e_v = 8$) pierwiastków leżących za cynkiem, kadmem i rtęcią, maleje wraz ze wzrostem n_r , a polaryzowalność rdzeni atomowych nie ma tu decydującego wpływu na energię wiązań elektronów, zarówno drobin o zerowym bilansie ładunku, jak i drobin o ładunkach ujemnych. Znajduje to wyraz we wzroście reaktywności ksenonu w stosunku do kryptonu, prowadzącej do tworzenia znacznej różnorodności związków chemicznych ksenonu. Mimo że chemia polonu, astatu i radonu jest słabiej poznana, ze względu na niestabilność ich jąder atomowych, istnieją dane wskazujące na to, że zwiększona polaryzowalność rdzeni tych pierwiastków działa stabilizująco na drobinę z kompletem elektronów walencyjnych. W takiej sytuacji stabilność drobin jednordzeniowych z kompletem elektronów walencyjnych maleje przy przejściu od okresu kryptonu do okresu ksenonu, a następnie wzrasta przy przejściu do drobin okresu radonu

n_r	Q_r				
	4	5	6	7	8
3	Ge^{4-}	As^{3-}	Se^{2-}	Br^-	Kr^0
4	(Sn^{4-})	(Sb^{3-})	Te^{2-}	I^-	Xe^0
5	(Pb^{4-})	(Bi^{3-})	Po^{2-}	At^-	Rn^0

Jednordzeniowe drobinę pierwiastków bloku sp mają symetryczną budowę elektronową we wszystkich trzech układach rdzeń-elektrony walencyjne

$$\{\text{R}^{n+} s^0 p^0\}^{n+} \quad \{\text{R}^{n+} s^2 p^0\}^{n-2} \quad \{\text{R}^{n+} s^2 p^6\}^{n-8}$$



Rys. 19. Hybrydyzacja orbitali sp^3 : a) jednoelektronowe orbitale sp^3 , b) kształt orbitalu zhybrydowanego, c) hybryd ośmiu elektronów walencyjnych wokół rdzenia centralnego

Dwa elektrony w stanie s stwarzają symetrię kulistą wokół rdzenia centralnego. W przypadku pojawienia się ośmiu elektronów oddziałujących elektrostatycznie między sobą, obszary gęstości prawdopodobieństwa w przestrzeni zewnątrzjądrowej ulegają daleko idącej deformacji, prowadzącej do bardziej symetrycznego rozkładu elektronów walencyjnych. Zjawisko to nosi nazwę *hybrydyzacji* (tworzenia równocennych orbitali atomowych powstających ze zmieszania orbitali atomowych różnych podpowłok). W miejsce orbitalu s i trzech orbitali p (rys. 19a) tworzą się orbitale zhybrydowane sp^3 o charakterystycznym kształcie (rys. 19b), składające się na symetryczne otoczenie rdzenia centralnego elektronami walencyjnymi (rys. 19c).

Brak niesparowanych elektronów oraz symetria rozkładu elektronów walencyjnych wokół rdzeni powoduje zrównoważenie spinowych i orbitalnych momentów magnetycznych. Dlatego też właściwości magnetyczne jednordzeniowych drobin bloku sp wywodzą się jedynie z jądrowych momentów magnetycznych i są cechami pierwiastków.

Jądra o symetrycznej parzystonuklidowej strukturze, jak $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, są pozbawione momentu magnetycznego, natomiast jądra z asymetrią, takie jak np. ^1_1H , $^{10}_5\text{B}$, $^{11}_7\text{N}$, $^{14}_9\text{F}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$, mają wykrywalny moment magnetyczny.

Zmienność rodzajów drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *sp* wynika z energii oddziaływania rdzeni na elektrony, która zależy od ładunku rdzenia, jego promienia oraz odkształcalności wyrażanej przez polaryzowalność. Jedna tylko z tych wielkości – ładunek, może być jednoznacznie określona. Dwie pozostałe mają charakter bardziej uwikłany, co zmusza do umownego ich przedstawienia. Z tego też względu oddziaływania między rdzeniami atomowymi i elektronami walencyjnymi określa się na podstawie danych doświadczalnych, jakimi są energie jonizacji atomów. Pełny obraz tych oddziaływań dają kolejne energie jonizacji, np. pierwiastków drugiego okresu przedstawione w tabl. 2.

Tablica 2
Energie jonizacji pierwiastków II okresu bloku *sp*

Atomy II okres	Energie jonizacji atomów i rdzeni [eV]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	5,1	47,0							
Mg	7,6	15,0	79,4						
Al	5,9	18,8	28,4	119,6					
Si	8,1	16,8	33,4	43,1	167,4				
P	10,4	19,7	30,1	51,1	64,6	222,8			
S	10,4	23,3	34,3	47,3	72,2	87,3	285,7		
Cl	13,0	23,8	39,6	53,5	68,0	96,5	113,8	356,1	
Ar	15,7	27,6	40,9	59,9	75	91,0	124	143,4	422

Uznając pojęcie rdzenia atomowego za podstawowe i rozpatrując drobinę jednordzeniową jako układy rdzeń-elektrony walencyjne, można różnicować oddziaływanie rdzeni pierwiastków bloku *sp* na elektrony, porównując energię wiązania pierwszego elektronu walencyjnego przez rdzenie. Energia ta nazwana *elektroujemnością rdzeniową*, odpowiada ostatniej walencyjnej energii jonizacji ato-

mów z przeciwnym znakiem. Jej zmiany dla pierwiastków bloku *sp* przedstawiono na rys. 20.

Okres n_r	Ładunek rdzeni Q_r							
	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
1	3 Li -5,39	4 Be -18,2	5 B -37,9	6 C -64,4	7 N -97,0	8 O -138,1	9 F -185,1	10 Ne -239
2	11 Na -5,13	12 Mg -15,0	13 Al -28,4	14 Si -45,1	15 P -65,0	16 S -98	17 Cl -114,2	18 Ar -143
3		30 Zn -17,0	31 Ga -30,7	32 Ge -45,7	33 As -62,6	34 Se -81,7	35 Br -103,0	36 Kr -126
4		48 Cd -16,9	49 In -28,0	50 Sn -40,7	51 Sb -56	52 Te -70,7	53 I -90,2	54 Xe -110
5		80 Hg -18,7	81 Tl -29,8	82 Pb -42,3	83 Bi -56	84 Po -72	85 At -91	86 Rn

Rys. 20. Elektryczność rdzeniowa pierwiastków bloku *sp* układu okresowego w eV

W drobinach cynku, kadmu i rtęci oraz bezpośrednio po nich następujących pierwiastkach, obserwujemy zachwianie prostej prawidłowości (która wynikałaby z wpływu ładunku i promienia rdzenia na elektryczność rdzeniową) przez czynnik polaryzowalnościowy. Wzrost polaryzowalności bowiem, przeciwnie niż wzrost promienia, powoduje zwiększenie elektryczności, skutkiem czego elektryczność rdzenia rtęci jest większa niż rdzenia kadmu i cynku. Podobny wpływ polaryzowalności rdzenia na elektryczność obserwujemy dla dalszych pierwiastków leżących za cynkiem, kadmem i rtęcią.

Bardzo ważnym parametrem geometrycznym drobin jest ich *promień*. Pojęcie promienia jest jednak, nawet dla drobin jednordzeniowych, ze względu na falową naturę rozkładu elektronów, trudne do jednoznacznego określenia i ma charakter umowny. W układach skondensowanych, a w szczególności krystalicznych, jest możliwe eksperymentalne określenie odległości między płaszczyznami sieciowymi, a więc między środkami ciężkości drobin. Jednak trudności pojawiają się tu już w homodrobinowych układach krystalicznych tworzonych przez atomy helu i neonowców. W przypadku istnienia kilku odmian krystalicznych, różniących się odległościami między-

plaszczynowymi, wyznaczone zostaną bowiem różne wartości określonych na ich podstawie promieni elektroobojętnych drobin-atomów.

Drobiny naładowane tworzą, wraz z jonami o przeciwnym znaku, układy makroskopowe zwane *solami*. Promienie jonowe drobin w solach wyznacza się doświadczalnie z odległości pomiędzy środkami sąsiednich, przeciwnie naładowanych drobin, przyjmując za odniesienie promień jednej z nich (najczęściej anionu). Promienie jonowe kationów, np. w połączeniach tlenowych, wyznacza się ustalając promień anionu tlenkowego O^{2-} na 140 pm. Wielkość tak określonych promieni jonowych drobin jest związana ze sposobem ich upakowania w strukturze i zmienia się wraz ze zmianą tzw. *liczby koordynacyjnej*, tj. liczby drobin znajdujących się w najbliższym otoczeniu rozważanej drobin. Promienie drobin są przede wszystkim zależne od ich ładunku. Promienie drobin izoelektronowych, tj. zawierających identyczną liczbę elektronów, zmieniają się w szeregach o takiej samej budowie rdzeni wraz ze zmianą ich ładunku

N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	Ne^0	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
146 pm	140 pm	133 pm	(112 pm)?	102 pm	72 pm	54 pm

Wpływ na promienie jonowe ma również polaryzowalność powłok elektronowych rdzenia. Pojawienie się nowej powłoki ośmioelektronowej w trójdodatnim skandzie ($K^2L^8M^8$), w stosunku do Al^{3+} (K^2L^8), powoduje wzrost promienia jonowego o 37% (Al^{3+} – 54 pm, Sc^{3+} – 74 pm). Natomiast pojawienie się nowej osiemnastoelektronowej powłoki w Zn^{2+} ($K^2L^8M^{18}$), w stosunku do Mg^{2+} (K^2L^8), powoduje wzrost promienia jonowego jedynie o około 3% (Mg^{2+} – 72 pm, Zn^{2+} – 74 pm). Efekt ten jest wynikiem skokowego wzrostu polaryzowalności kationu Zn^{2+} w stosunku do Mg^{2+} wskutek pojawienia się osiemnastoelektronowej powłoki rdzeniowej M^{18} . Umowne wartości promieni jonowych drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *sp* zestawiono w tablicy 3.

Zdolność drobin do odkształceń w polu elektrycznym jest wyrażana ich *polaryzowalnością* α . Wynika ona z rozdzielenia w strukturach chemicznych ładunków dodatnich skupionych w jądrach atomowych od ujemnych, w postaci otaczających jądra elektronów. W drobinach jednordzeniowych bloku *sp*, wypadkowe położenie

ładunków ujemnych w postaci elektronów pokrywa się z reguły z położeniem jądra atomowego, co jest skutkiem symetrycznego rozkładu elektronów walencyjnych, dzięki czemu moment dipolowy tych drobin jest zerowy. Dopiero odkształcenie drobiny rozsuwa wypadkowe położenie ładunków ujemnych i dodatnich, co powoduje powstanie indukowanego momentu dipolowego μ_i związanego z natężeniem pola elektromagnetycznego E i polaryzowalnością drobiny α

$$\mu_i = \alpha \cdot E$$

$$\text{stąd: } \alpha = \mu_i / E [\text{\AA}]^3$$

Polaryzowalność jest wielkością trudną do oznaczenia, zwłaszcza dla drobin obdarzonych ładunkiem elektrycznym, a szczególnie jednordzeniowych, w których efekty dipola elektrycznego są zmajoryzowane przewagą dodatniego lub ujemnego ładunku.

Ogólnie rzecz biorąc, polaryzowalność wzrasta wraz ze wzrostem udziału liczby elektronów w stosunku do ładunku jądra atomowego, a więc wraz ze zmniejszaniem się ładunku dodatniego drobin i zwiększaniem się ich ładunku ujemnego. Wzrasta również wraz ze wzrostem liczby elektronów, a więc przy przesuwaniu się ku dołowi układu okresowego. Znamienny wpływ na dodatkowy wzrost polaryzowalności ma liczba elektronów w zewnętrznej powłoce rdzeniowej (2, 8, 18, 32+8).

W tablicy 4 zestawiono wartości polaryzowalności niektórych drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *sp*.

Tablica 4

Wartości polaryzowalności niektórych drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *sp* w $[\text{\AA}]^3$

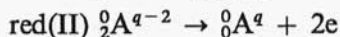
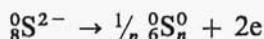
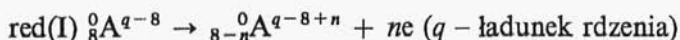
Ładunek rdzeni							
1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
Li ⁺ 0,03	Be ²⁺ 0,01	B ³⁺ 0,003			O ²⁻ 3,88	F ⁻ 1,04	Ne ⁰
Na ⁺ 0,24	Mg ²⁺ 0,09	Al ³⁺ 0,05			S ²⁻ 10,2	Cl ⁻ 3,66	Ar ⁰

W zakresie przekształceń drobin jednordzeniowych wyróżnimy przypadek, w którym stanowią one drobinę wyjściową (substrat reakcji) – przekształcaną bądź w inną drobinę jednordzeniową, bądź w je-

dnopierwiastkową drobinę wielordzeniową czy wreszcie w drobinę heteropierwiastkową prostą lub złożoną. Przypadek przeciwny stanowią będą reakcje, w których drobina jednordzeniowa jest drobiną finalną (produktem), powstałą z innych drobin jedno- bądź wielordzeniowych tego samego pierwiastka, czy w końcu z drobin heteropierwiastkowych prostych lub złożonych. Reakcje chemiczne są często złożonymi, wieloetapowymi procesami. Rozważymy tu jedynie pierwsze lub ostatnie elementarne etapy reakcji prowadzących albo od drobin jednordzeniowych, albo do drobin jednordzeniowych.

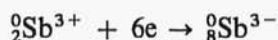
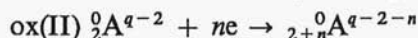
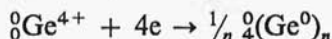
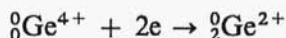
W zakresie pierwiastków bloku sp , z powodu występowania jedynie trzech rodzajów drobin jednordzeniowych o stanach walencyjnych (s^0p^0 , s^2p^0 i s^2p^6) oraz wykorzystywania tych samych orbitali walencyjnych przez elektrony (e_v) i ligandy (e_l) w sposób wymienny, pojawiają się ograniczenia różnorodności zachowań drobin jednordzeniowych w reakcjach chemicznych.

Właściwości donorowe sprowadzają się jedynie do cech elektronodonorowych drobin $s^2p^6(I)$ i $s^2p^0(II)$, które mogą w reakcjach chemicznych pełnić funkcje reduktorów {red(I) i red(II)}



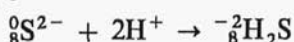
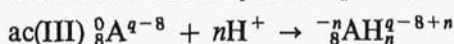
Partnerem w takich przemianach może być dowolna drobina wiążąca elektrony (utleniacz).

Właściwości akceptorowe tych drobin nie są ograniczone jedynie do wiązania elektronów i udziału w reakcjach w charakterze utleniaczy. Drobiny $s^0p^0(I)$ i $s^2p^0(II)$ mogą wiązać nie tylko elektrony {ox(I) i ox(II)}, lecz także proste aniony, np. tlenkowe O^{2-} {ac(I) i ac(II)}, mogą więc reagować jako utleniacze i jako kwasy





Właściwości akceptorowe drobin jednordzeniowych $s^2p^6(\text{III})$ pierwiastków bloku sp mogą ujawniać się jedynie w procesach wiązania kationów wodorowych H^+ przez proste aniony $\{\text{ac(III)}\}$



Jednordzeniowe drobin $s^2p^6(\text{III})$ wykazują ponadto właściwości sprzężone donacji elektronów z jednoczesną akceptacją równoważnej ładunkiem liczby ligandów, określane jako *redac* $\{\text{redac(III)}\}$. Ich cechą charakterystyczną jest zachowanie stałości sumy $e_z + e_v = \text{const}$

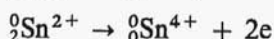
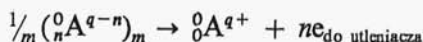


co jest równoważne reakcji z wolnym tlenem:

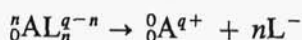


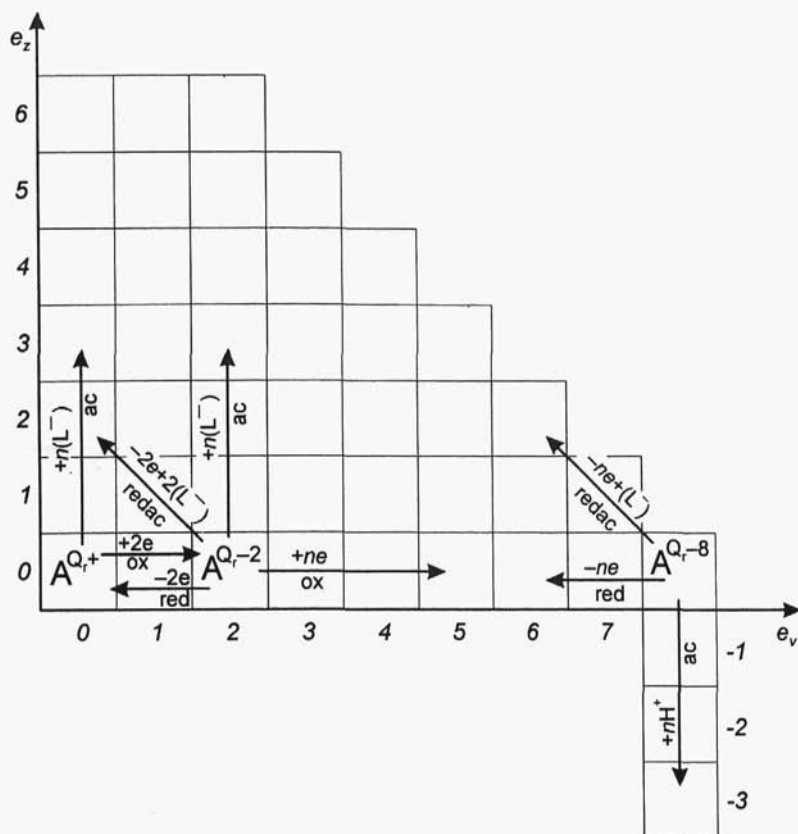
Elementarne przekształcenia drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku sp , charakteryzujące ich właściwości chemiczne, przedstawiono na rys. 21. Pokazane na rys. 22 przemiany prowadzące do drobin jednordzeniowych są skierowane przeciwnie w stosunku do ich reaktywności przedstawionej na rys. 21.

Kationy-rdzenie ${}^0\text{A}^{q+}$ można otrzymać z innych drobin jednopierwiastkowych, które pod wpływem działania utleniaczy pozbywają się elektronów, reagując jako reduktory. Często są one drobinami wielordzeniowymi, dlatego symbolizujemy je tu ogólnie



Można je również otrzymać z drobin heteropierwiastkowych AL_n^{q-n} pod działaniem kwasów – akceptorów ujemnych ligandów, powodujących ich przekształcenie bas

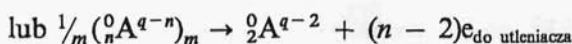
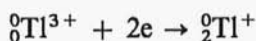
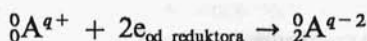


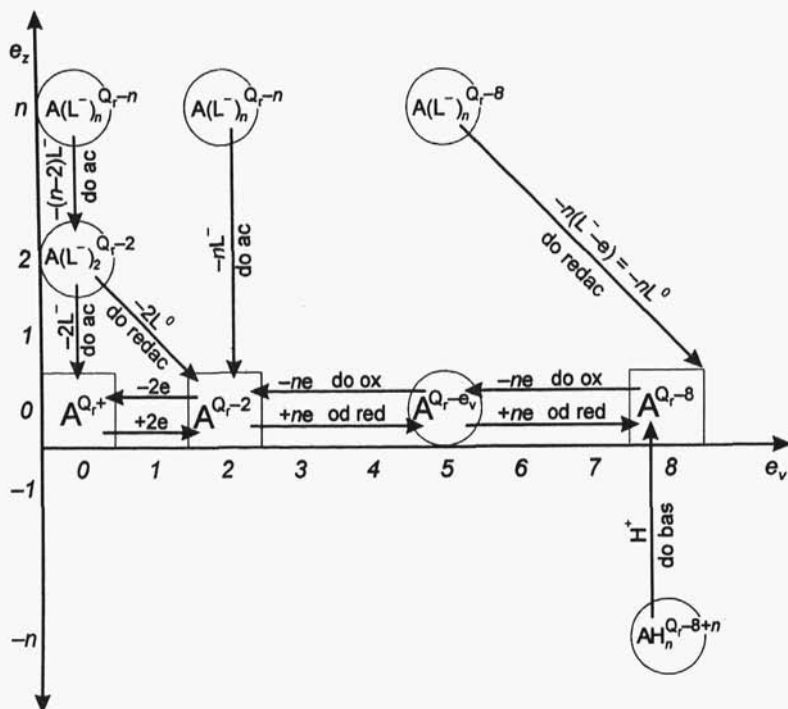


Rys. 21. Elementarne przekształcenia jednordzeniowych drobin pierwiastków bloku sp

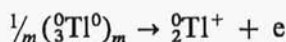


Większa liczba przemian z udziałem elektronów prowadzi do otrzymania drobin ${}^0A^{q-2}$. Można je otrzymać albo w wyniku działania reduktora na drobinę ${}^0A^{q+}$, albo utleniacza na drobinę ${}^0A^{q-n}$





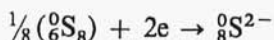
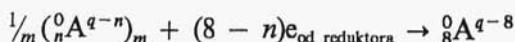
Rys. 22. Przemiany elementarne prowadzące do drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku *sp*



Podobnie jak rdzenie ${}_8^0\text{A}^{q+}$, kationy z parą elektronów s ${}_2^0\text{A}^{q-2}$, można otrzymać z drobin heteropierwiastkowych o tym samym e_v , przez działanie kwasów – akceptorów anionowych ligandów



Jednordzeniowe drobin o $e_v = 8$ są otrzymywane w wyniku działania reduktorów na drobin jednordzeniowe o $e_v < 8$



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

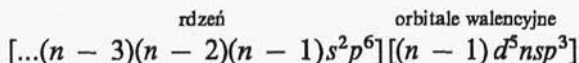


Z prostych połączeń heteropierwiastkowych, drobiny o $e_v = 8$, można otrzymać w wyniku działania reagentów sprzężonych redac donujących elektrony w miejsce wiązanych ligandów anionowych z zachowaniem $e_z + e_v = 8$, a więc i ładunku drobiny wyjściowej



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