

tworzących je drobin prostszych, podobnie jak związki jonowe, które są dalszym stopniem komplikacji tworzących je kationów i anionów, to jednopierwiastkowe elementy struktury połączeń kompleksowych powinny zostać włączone do rozpatrywanego obszaru.

Treść monografii podzielono na część ogólną, w której przedstawiono prawidłowości budowy i właściwości połączeń jednopierwiastkowych, oraz część szczegółową, w której omówiono drobinę poszczególnych pierwiastków w porządku wynikającym z układu okresowego.

1.2. Rdzeniowy układ okresowy

Ważnym elementem warunkującym właściwości chemiczne pierwiastków jest rozkład elektronów wokół jąder atomowych. Elektrony te można opisać za pomocą czterech liczb kwantowych określających ich stan w polu dodatniego ładunku jądra atomowego. Liczby te przybierają określone wartości:

- *główna liczba kwantowa n* przybiera wartości – 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... i określa zgrubnie energię elektronu;
- *poboczna liczba kwantowa l* o wartościach – 0, 1, 2, 3, ... przy warunku $l < n$, precyzuje dokładniej energię elektronu.

Dalsze dwie liczby kwantowe są związane ze zróżnicowaniem właściwości magnetycznych elektronów:

- *magnetyczna liczba kwantowa m* może przybierać całkowite wartości w przedziale domkniętym od $-l$ do $+l$ i jest związana z ruchem orbitalnym elektronów;
- *spinowa liczba kwantowa s* , przyjmująca wartości $-1/2$ i $+1/2$ opisuje właściwości magnetyczne samego elektronu.

Wartości liczb kwantowych i ich wzajemna zależność umożliwiają określenie maksymalnych liczb elektronów, które mogą być opisane daną liczbą kwantową główną, poboczną lub magnetyczną, gdyż w otoczeniu danego jądra atomowego nie ma elektronów opisanych takimi samymi wartościami wszystkich liczb kwantowych (tabl. 1).

O elektronach opisanych taką samą główną liczbą kwantową mówimy, że należą do jednej *powłoki elektronowej*. Powłoki elektronowe oznaczamy wielkimi literami alfabetu, począwszy od litery *K*, w kolejności zgodnej ze wzrostem głównej liczby kwantowej. Na kolej-

Tablica 1

Maksymalne liczby elektronów przy danych liczbach kwantowych

n	l	m	s	Liczba orbitali	Maksymalna liczba elektronów	
					podpowłoki	powłoki
1	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	2
2	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	8
	1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
3	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	18
	1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
4	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	32
	1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
	3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	7	14	
5	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	50
	1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
	3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	7	14	
	4	$-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	9	18	

nich powłokach elektronowych może się znajdować ograniczona liczba elektronów, a mianowicie:

– liczba kwantowa n	1	2	3	4	5	6	7
– symbol powłoki	K	L	M	N	O	P	Q
– maksymalna liczba elektronów e_{\max}	2	8	18	32	(50)	72	98

O elektronach, które w ramach danej głównej liczby kwantowej są opisane taką samą poboczną liczbą kwantową mówimy, że należą do jednej *podpowłoki elektronowej*. Podpowłoki elektronowe oznaczamy małymi literami s, p, d, f, g – zgodnie z wartościami pobocznych liczb kwantowych. Na podstawie danych z tabl. 1 stwierdzamy, że maksymalne liczby elektronów na podpowłokach wynoszą:

– wartość liczby kwantowej l :	0	1	2	3	(4)
– symbol podpowłoki	s	p	d	f	(g)
– maksymalna liczba elektronów e_{\max}	2	6	10	14	(18)

Opisane powłoki mogą więc być zbudowane z następujących podpowłok:

K	L	M	N	O
s	sp	spd	$spdf$	($spdfg$)
(2e)	(8e)	(18e)	(32e)	(50e)

Z kolei na podpowłoki składają się *orbitale* – zespoły elektronów opisanych tymi samymi wartościami liczb kwantowych: głównej, pobocznej i magnetycznej. Na każdym orbitalu mogą się znaleźć co najwyżej dwa elektrony, różniące się od siebie liczbą spinową. Na podpowłokach występują nieparzyste liczby orbitali:

podpowłoka	s	p	d	f	(g)
liczba orbitali	1	3	5	7	(9)

W stanie podstawowym (niewzbudzonym) elektrony obsadzają, z pewnymi ograniczeniami, kolejno orbitale podpowłok i powłok. W zależności od potrzeb przyjęto opisywać strukturę elektronową pierwiastków z uwzględnieniem rozdziału elektronów między powłoki lub powłoki i podpowłoki, czy powłoki, podpowłoki i orbitale, czy wreszcie z uwzględnieniem wszystkich czterech liczb kwantowych.

W różnorodnych układach jądro atomowe pierwiastka–elektrony, pierwotne z chemicznego punktu widzenia są *rdzenie atomowe* pierwiastków, które (wraz z elektronami walencyjnymi) tworzą elektroobojętne lub naładowane *drobiny*, będące z kolei elementami struk-

tur makroskopowych. W takiej sytuacji pojęcie pierwiastka powinno być związane z pojęciem rdzenia atomowego, określonego jako dodatnio naładowany układ jądro-elektrony, o maksymalnie możliwym, całkowitym wypełnieniu powłok lub podpowłok elektronowych. Elektrony rdzeniowe nie mogą być oderwane wskutek działania *czynników chemicznych*, tj. pól innych rdzeni atomowych. Trwałość takiego układu wynika z całkowitego wypełnienia elektronami dostępnych powłok lub podpowłok i dodatniego ładunku rdzenia.

W przypadku dwu- i ośmioelektronowej zewnętrznej powłoki rdzeniowej trwałość układu zapewnia już jednododatni bilans ładunku. Elektrony tej samej powłoki elektronowej znajdują się w zbliżonej odległości od jądra, a więc jak gdyby w powłoce kulistej o określonym promieniu. Siły odpychania, występujące między jednoimiennie naładowanymi elektronami powodują, iż trwałość 18-elektronowej zewnętrznej powłoki rdzeniowej w rdzeniu musi być zabezpieczona co najmniej dwudodatnim bilansem ładunku całości. Powłoka 32-elektronowa natomiast jest trwała tylko wówczas, gdy powłoka następna po 32-elektronowej jest wypełniona ośmioma elektronami oraz bilans ładunku układu jest co najmniej trójdatni.

Układy dwuelektronowe (s^2), ośmioelektronowe (s^2p^6), osiemnastoelektronowe ($s^2p^6d^{10}$), trzydziestodwuelektronowe ($s^2p^6d^{10}f^{14}$) zapewniają w pełni symetryczne zrównoważenie skupionego ładunku dodatniego jądra atomowego rozproszonym ładunkiem ujemnym otaczających je elektronów. Symetria ta wraz z dodatnim bilansem ładunku zapewniają nienaruszalność rdzeni w procesach chemicznych, w których wszelkie zmiany lokalizacji elektronów następują w zewnątrzrdzeniowej sferze walencyjnej.

Na podstawie tych przesłanek można wykazać, że wśród znanych rdzeni atomowych 112 pierwiastków występuje zaledwie trzynaście odmian trwałych elektronowych struktur rdzeniowych.

Dodatnio naładowane rdzenie atomowe mają zdolność do wiązania elektronów w tzw. *powłokach walencyjnych*, zarówno w podpowłokach s i p następnej za rdzeniem powłoki elektronowej, jak i w podpowłokach d zewnętrznej powłoki rdzeniowej z wypełnionymi stanami s i p . Sferę walencyjną stanowią również niewypełnione podpowłoki f głębszej, drugiej od zewnątrz, powłoki rdzenia z wypełnionymi stanami spd .

Wśród znanych pierwiastków występują więc cztery typy struktur walencyjnych, na które mogą się składać: podpowłoka s , podpowłoki sp , podpowłoki dsp i wreszcie podpowłoki $fdsp$.

Symbolizując powłoki rdzeniowe literami K, L, M, N, O, P , a podpowłoki walencyjne literami s, p, d i f , można przedstawić 13 struktur rdzeniowo-walencyjnych znanych pierwiastków:

Struktura rdzenia	Ładunek rdzenia Q_r	Typ walencyjny
K^0	$1+ \div 2+$	Ks
K^2	$1+ \div 8+$	Lsp
K^2L^8	$1+ \div 8+$	Msp
$K^2L^8M^8$	$1+ \div 11+$	$Md Nsp$
$K^2L^8M^{18}$	$2+ \div 8+$	Nsp
$K^2L^8M^{18}N^8$	$1+ \div 11+$	$Nd Osp$
$K^2L^8M^{18}N^{18}$	$2+ \div 8+$	Osp
$K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$	$1+ \div 16+$	$Nf Od Psp$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^8$	$3+ \div 11+$	$Od Psp$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$	$2+ \div 8+$	Psp
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}P^8$	$1+ \div 16+$	$Of Pd Qsp$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{32}P^8$	$3+ \div 11+$	$Pd Qsp$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{32}P^{18}$	$2+ \div 8+$	Qsp

Definiując pierwiastki jako zbiory rdzeni o takiej samej liczbie protonów w jądrach, można zmodyfikować system klasyfikacyjny, znany w postaci układu okresowego Mendelejewa, tak by zamiast atomów obejmował *naładowane rdzenie atomowe*.

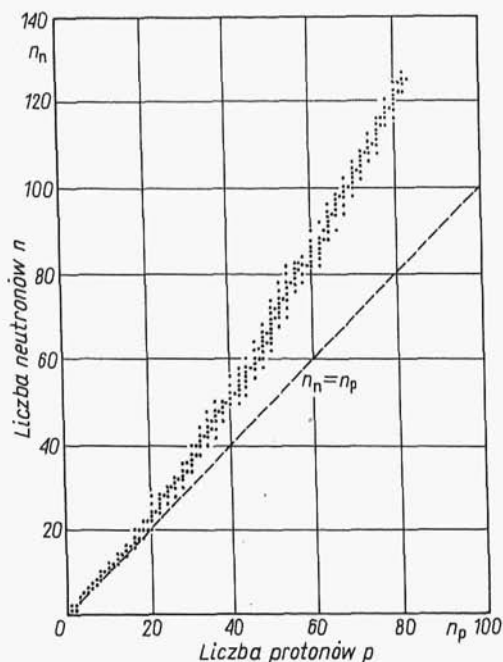
Liczba atomowa, identyfikująca pierwiastek z punktu widzenia ładunku jądra atomowego, stanowi wraz z liczbą neutronów w jądrze podstawę klasyfikacji nuklidów w układzie $p-n$ (rys. 1).

Ładunek jądra atomowego warunkuje z kolei budowę rdzeni i ich otoczenie walencyjne, z których wynika klasyfikacja pierwiastków chemicznych.

Układ okresowy rdzeni atomowych pierwiastków opiera się na trzech liczbach, którymi opisuje się rdzenie atomowe. Należą do nich:

- ładunek rdzenia (Q_r), od $1+$ do $16+$;
- liczba elektronowych powłok rdzeniowych (n_r), od 0 do 6;
- liczba potencjalnych podpowłok walencyjnych rdzeni (l_r), od 1 do 4.

Systematyka ma więc charakter przestrzenny i można ją przedstawić w obszarze zdefiniowanym trzema osiami współrzędnych. Dyskret-



Rys. 1. Klasyfikacja nuklidów w układzie p - n

ność tych osi, na których są odkładane jedynie liczby całkowite, umożliwia przedstawienie systematyki rdzeni pierwiastków na płaszczyźnie w różny sposób. Najbliższą wersji przestrzennej jest wersja blokowa (rys. 2).

Rozcinając odpowiednio bloki i łącząc ze sobą okresy o takiej samej liczbie elektronowych powłok rdzeniowych, dochodzimy do krótkiej wersji układu okresowego rdzeni atomowych (rys. 3), która zawiera wszystkie informacje o budowie poszczególnych rdzeni pierwiastków: ich ładunek, wewnętrzną budowę elektronową oraz potencjalny układ stanów walencyjnych.

Istotnym zagadnieniem dotyczącym rdzeni atomowych i ich ewentualnego otoczenia elektronowego jest charakterystyka rozkładu elektronów walencyjnych w przestrzeni zewnątrzrdzeniowej w postaci obszarów największego prawdopodobieństwa napotkania elektronów (największej gęstości elektronowej). Można je wyznaczyć z równania Schrödingera. Trudności, jakie się pojawiają przy rozwiązywaniu tego równania, zmuszają do wprowadzenia wielu założeń

The diagram illustrates the periodic table with four distinct blocks, each corresponding to a different subshell type. The vertical axis represents the principal quantum number n_r , and the horizontal axis represents the azimuthal quantum number Q_r .

(blok s)

1	0	1	2
		H	He

(blok sp)

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

(blok dsp)

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

(blok fdsp)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
5	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
6	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Rys. 2. Wersja blokowa układu okresowego rdzeni atomowych pierwiastków w osiach n_r , Q_r , l_r

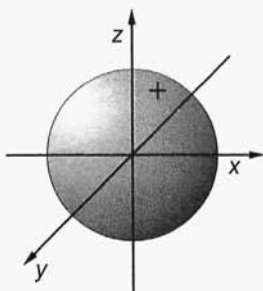
upraszczających, a m.in. ograniczenia układu do pojedynczego elektronu. Geometryczna interpretacja jednoelektronowych funkcji falowych umożliwia przedstawienie obszarów największej gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronów dla poszczególnych orbitali wchodzących w skład podpowłok s , p , d i f . Kontury jednoelektronowych orbitali przedstawiono na rys. 4-6.

n_r	l_r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Q_r
0	-	s	1 H	2 He														
1	K^2	sp	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
2	$K^2 L^8$	sp	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
3	$K^2 L^8 M^8$	dsp	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu					
	$K^2 L^8 M^8$	sp	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr									
4	$K^2 L^8 M^8 N^8$	dsp	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag					
	$K^2 L^8 M^8 N^8$	sp	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe									
5	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8$	fdsp	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Yb	70 Lu
	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8$	dsp	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au							
	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8$	sp	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn									
	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8 P^8$	fdsp	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
6	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8 P^8$	dsp	103 Lr	104 Bh	105 Un	106 Nh	107 Ts	108 Og	109 Uue	110 Uub	111 Uut	112 Uuq						
	$K^2 L^8 M^8 N^8 O^8 P^8$	sp	112 Uub	113	114	115	116	117	118									

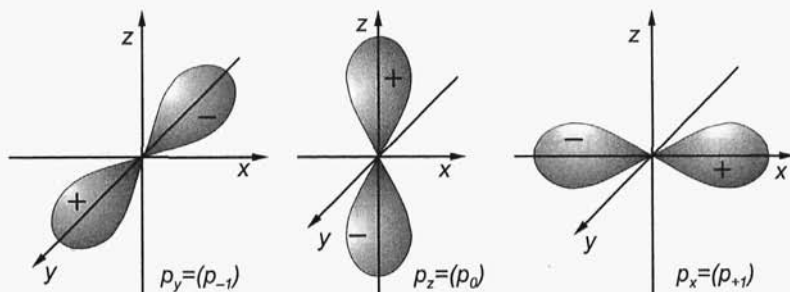
 $l_r = 4 (fdsp)$ $l_r = 3 (dsp)$ $l_r = 2 (sp)$ $l_r = 1 (s)$ Rys. 3. Krótka wersja rdzeniowa układu okresowego pierwiastków w osiach n_r , Q_r , l_r

Źródłem elektronów do obsadzenia stanów walencyjnych rdzenia atomowego są w układach chemicznych z reguły elektrony walencyjne zlokalizowane przy innym, słabiej wiążącym je rdzeniu. Ocena dostępności elektronów walencyjnych jest więc związana z wielkością oddziaływań między elektronami walencyjnymi a dodatnio naładowanymi rdzeniami pierwiastków, wyrażana jako ich *elektroujemność*. Parametr ten może być określany dla konkretnych sytuacji strukturalnych rdzeni atomowych albo też ujmowany jako cecha pierwiastka.

a)

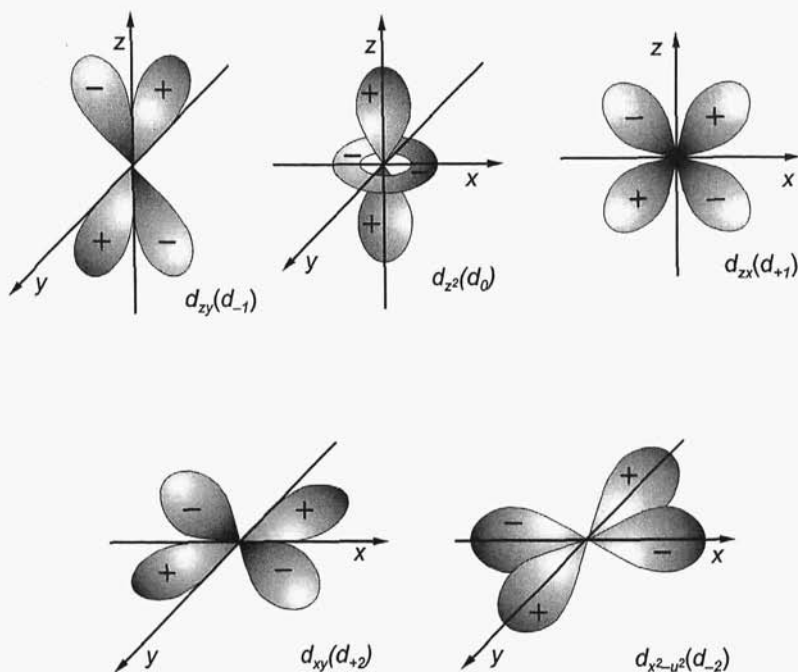


b)



Rys. 4. Kontury orbitali s i p : a) orbital s , b) orbitale p

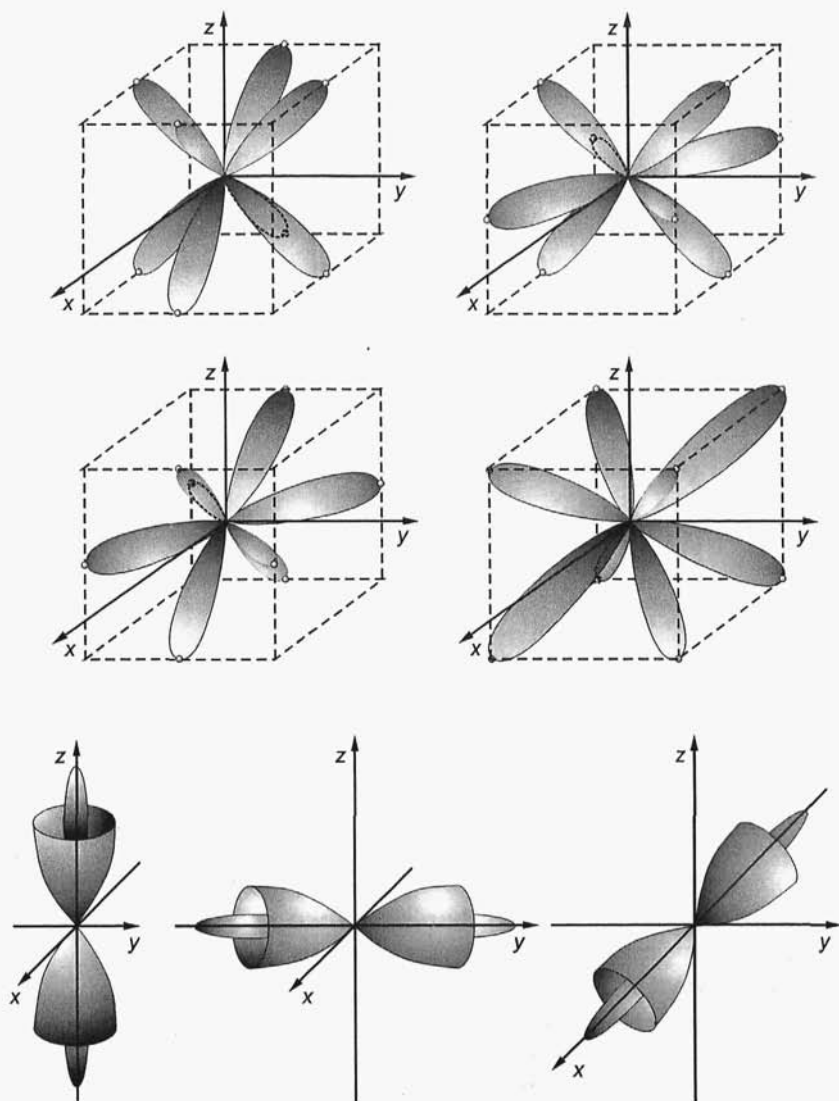
Elektroujemność pierwiastków jest wyrażana w różny sposób. Dla koncepcji rdzeniowej wydaje się właściwe przyjęcie za miarę elektroujemności pierwiastka wartości energii wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń. Jest ona równa ostatniej walencyjnej energii jonizacji z przeciwnym znakiem. Na rysunku 7 przedstawiono zmienność wartości elektroujemności w okresach pierwiastków bloku sp .

Rys. 5. Kontury orbitali d

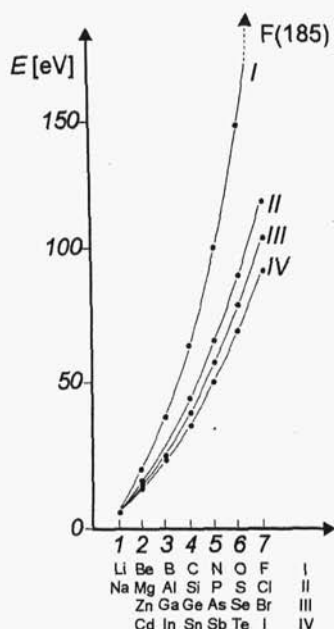
Dla pierwiastków bloku dsp , ze względu na rozdzielenie podpowłok walencyjnych między dwie powłoki, należałoby wyróżnić dwie wartości elektroujemności:

- *elektroujemność d* jako energię wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń;
- *elektroujemność s* jako energię wiązania pierwszego elektronu w stanie walencyjnym s .

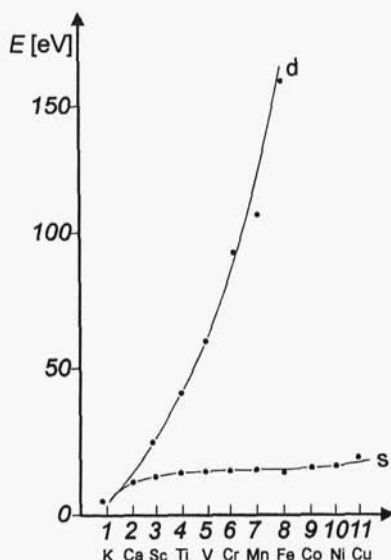
Za elektroujemność s przyjmuje się tu arbitralnie wartość drugiej energii jonizacji z przeciwnym znakiem, a jedynie dla Cu, Ag i Au wartość odpowiadającą pierwszej energii jonizacji. W pierwiastkach tych bowiem „przedostatni” elektron zostaje wprowadzony do podpowłoki d , a tylko jeden – ostatni – do podpowłoki s ($d^{10}s^1$). Tego typu sytuacja występuje również u innych pierwiastków przy wiązaniu ostatnich elektronów prowadzących do „egzotycznych” z chemicznego punktu widzenia, nietrwałych w zwykłych warunkach,

Rys. 6. Kontury orbitali f

jednododatnich kationów lub atomów (w chromie czy większości pierwiastków dsp drugiej serii, w których występuje w atomach jedynie jeden elektron s , lub jak w palladzie elektrony są wiązane



Rys. 7. Zmiany elektroujemności s_p w okresach układu periodycznego pierwiastków bloku s_p



Rys. 8. Zmiany elektroujemności d i s w pierwszej serii pierwiastków bloku dsp III okresu

jedynie w podpowłoce d). Zmiany elektroujemności d i s w pierwszej serii pierwiastków bloku dsp pokazano na rys. 8.

Dla pierwiastków bloku $fdsp$, których stany walencyjne są trójpodpowłokowe, należałoby wyróżnić aż trzy rodzaje elektroujemności:

- elektroujemność f , rosnącą bardzo szybko przy wzroście ładunków rdzeni i wyrażaną przez energię wiązania pierwszego elektronu na podpowłoce f ;
- elektroujemność d , jako energię wiązania pierwszego z elektronów d (które sporadycznie pojawiają się na podpowłokach d przy wiązaniu elektronów przez trójdodatnie kationy Ln^{3+} lub An^{3+}), a która jest w tych przypadkach wyrażana przez trzecią energię jonizacji atomów z przeciwnym znakiem;
- elektroujemność s , jako energię wiązania pierwszego elektronu na podpowłoce s , która jest związana z drugą energią jonizacji atomów.

Ze względu na wewnątrzrdzeniowe położenie podpowłoki walencyjnej f odgródzonej ośmioma elektronami zewnętrznej powłoki rdzenia

chemizm pierwiastków bloku f_{dsp} jest związany przede wszystkim z elektroujemnością d , wyrażającą oddziaływania kationów trójdatnich oraz z elektroujemnością s opisującą kationy dwudodatnie. Mimo braku kompletu danych doświadczalnych do określenia elektroujemności f , należy sądzić, że wzrasta ona w miarę wzrostu ładunku rdzeni równie szybko jak elektroujemność d pierwiastków bloku dsp , dążąc w końcu do znacznie wyższych wartości przy rdzeniach o ładunku 16+.

1.3. Podstawy klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

Drobiny proste, składające się z rdzenia centralnego oraz otoczenia ligandowo-elektronowego, są klasyfikacyjnie opisywane liczbami określającymi wchodzące w ich skład pierwiastki. Będą to liczby n_r , Q_r i l_r – opisujące centrum koordynacji oraz n_r i Q_r obok liczby elektronów walencyjnych e_v anionowego ligandu wywodzącego się z silnie elektroujemnych pierwiastków bloku sp o $l_r = \text{const} = 2$. Ustalenie tych sześciu liczb klasyfikacyjnych wprowadza w obszar prostych drobin określonych pierwiastków, ujmowanych ich symbolami, np. tlenowych drobin siarki

$$[(S^{6+}: n_r = 2, Q_r = 6, l_r = 2); (O^{2-}: n_r = 1, Q_r = 6, e_v = 8)]$$

Dalszy opis klasyfikacyjny drobin określa otoczenie rdzenia centralnego (siarki) elektronami walencyjnymi oraz ligandami (tlenkowymi). Jest ono przedstawione dwiema liczbami. Jedna z nich ujmuje ładunek wniesiony przez elektrony e_v , druga zaś ładunek wniesiony przez ligandy e_z . W przypadku ładunków o znaku ujemnym liczby te przyjmują wartości dodatnie, a lokujące się w walencyjnych orbitalach elektronowych kationy wodorowe są nośnikami ujemnych wartości liczb e_z , np:

e_z :	0	8	4	-1	7	6	6
	S^{2-}	SO_4^{2-}	SO_2^0	HS^-	HSO_4^-	SF_6	SN_2
e_v :	8	0	2	8	0	0	0

Dla drobin heteroligandowych można, obok całkowitej wartości e_z , uwzględnić również e_z cząstkowe, wyznaczone udziałem poszczególnych ligandów