

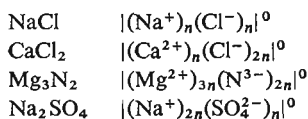
BUDOWA DROBIN

A. Wykład

2.1. Drobiny

Pojęcie *drobiny* obejmuje wielką liczbę mikrostruktur, będących stabilnymi kombinacjami rdzeni i elektronów walencyjnych, stanowiących podstawowe elementy budowy makroskopowych układów związków chemicznych. W szczególnym przypadku mogą to być same rdzenie, częściej jednak będą to rdzenie otoczone elektronami walencyjnymi, przy czym najbardziej interesującymi ze względów chemicznych są rozliczne układy wielordzeniowe powiązane elektronami sfery walencyjnej. Przytoczymy pewną liczbę typowych przykładów drobin, dzieląc je na jednordzeniowe (Na^+ , Cl^- , Ar^0), homordzeniowe (S_2^{2-} , Cl_2^0 , P_4^0) i heterordzeniowe (H_2S , SO_4^{2-} , HSO_3F).

Określiwszy w ten sposób pojęcie drobin, termin *cząsteczka związku chemicznego* będziemy odnosili do takiego najmniejszego zestawu drobin, który oddaje skład makroskopowego układu związku chemicznego. Zgodnie z tym, wzory chemiczne chlorku sodowego NaCl , chlorku wapniowego CaCl_2 , azotku magnezowego Mg_3N_2 czy siarczany sodowego Na_2SO_4 nie są wzorami elementów podstawowych, a wyrażają jedynie przeciętne składy drobinowe układów makroskopowych. Należałoby jednak traktować te symbole jako formę skróconą pełnego zapisu wzorów tych substancji, które przedstawiałyby się następująco:



gdzie $n > 10^9$.

Rdzenie atomowe, obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym, nie mogą być jedy-nymi elementami struktury układów makroskopowych, aczkolwiek pewne z nich mogą wchodzić w skład takich układów wraz z różnymi elementami obdarzonymi przeciwnym ładunkiem. Dodatni rdzeń np. sodu Na^+ z przeciwnie naładowanymi anionami chlorkowymi Cl^- może tworzyć układ makroskopowy związku, zwanego solą kamienną. Układ makroskopowy jako całość jest oczywiście elektrycznie obojętny. Ponieważ anion chlorkowy jest obdarzony jednym elementarnym ładunkiem ujemnym, przeto przeciętny skład elektrycznie obojętnego układu makroskopowego wyrazi się wzorem NaCl . Wzór ten oznacza,

że w soli kamiennej na jeden rdzeń sodu (na jeden kation sodowy) przypada jeden anion chlorkowy.

Stwierdzamy zatem, iż mimo że układ makroskopowy jako całość jest elektrycznie obojętny, to tworzące go elementy podstawowe — drobiny — mogą być obdarzone ładunkami. Znamy dużą klasę związków chemicznych (tzw. związki jonowe), które są zbudowane z jonów prostych (jednordzeniowych), np. NaCl, lub też z jonów wielordzeniowych, np. Na_2SO_4 — siarczan sodowy, zbudowany z kationów sodowych Na^+ i dwuujemnych anionów siarczanowych SO_4^{2-} .

Równie często się zdarza, że układ makroskopowy jest zbudowany z drobin o zerowym bilansie ładunku, jak np. gazowy argon czy gazowy czterotlenek azotu, składający się z drobin Ar^0 i N_2O_4^0 . Przykłady te wskazują, że w zakresie podstawowych elementów struktur — drobin, podobnie jak to miało miejsce w przypadku rdzeni atomowych, mniej istotny jest zerowy bilans ładunku, a bardziej istotne są czynniki związane z symetrią budowy drobin. W wyniku tego elektroobojętny układ makroskopowy może być zbudowany zarówno z jednego rodzaju drobin elektroobojętnych, jak też co najmniej z dwóch rodzajów drobin obdarzonych przeciwnymi ładunkami. Zdarza się również, że układ jest zbudowany z kilku rodzajów drobin obojętnych lub naładowanych.

Summary wzór drobin, w którym ujęto liczbę rdzeni atomowych wchodzących w jej skład oraz bilans jej ładunku, pozwala na obliczenie liczby elektronów walencyjnych w całej drobinie. Na przykład kation sodowy Na^+ nie ma elektronów walencyjnych, gdyż sam rdzeń sodu jest jednododatni. Jednoujemny anion chlorkowy, zbudowany z siedmiododatniego rdzenia, musi mieć w powłokach walencyjnych osiem elektronów. Liczbę elektronów walencyjnych dowolnej drobin można obliczyć za pomocą wzoru:

$$\sum e_v = \sum q_r - q$$

gdzie: $\sum e_v$ jest liczbą elektronów walencyjnych, $\sum q_r$ — sumą dodatnich ładunków rdzeni, a q — ładunkiem bilansowym drobin. Obliczmy przykładowo sumę elektronów walencyjnych anionu $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, w którego skład wchodzi trzy pięciododatnie rdzenie fosforu i dziewięć sześcioudodatnich rdzeni tlenu:

$$\sum e_v = \sum q_r - q = (5 \cdot 3 + 9 \cdot 6) + 3 = 72$$

Jedynie wtedy, gdy drobiny są elektroobojętne, wzór związku chemicznego (czyli to, co nazywamy „cząsteczką” związku chemicznego) może pokrywać się z wzorem drobin.

Zanim przejdziemy do omówienia makroskopowych układów związków chemicznych, rozpatrzmy bliżej struktury drobin jednordzeniowych oraz przyczyny łączenia się z sobą rdzeni w drobiny wielordzeniowe.

2.2. Drobiny jednordzeniowe pierwiastków *sp*

Różnorodność struktur jednordzeniowych pierwiastków głównych jest niewielka, gdyż jedynie przy wypełnieniu dwoma elektronami orbitalu *s* lub przy wypełnieniu ośmioma elektronami orbitali *sp* rdzeń pierwiastka głównego zyskuje symetryczne otoczenie elektronami walencyjnymi. Biorąc pod uwagę możliwość niezależnego występowania rdzenia

atomowego w strukturze makroskopowej dochodzimy do wniosku, iż liczba typów trwałych drobin jednordzeniowych wyraża się w ramach pierwiastków głównych skromną liczbą trzech. A mianowicie:

- 1) rdzeń atomowy pozbawiony elektronów walencyjnych;
- 2) rdzeń atomowy z dwoma elektronami walencyjnymi s ;
- 3) rdzeń atomowy z kompletem walencyjnych elektronów sp .

Rdzenie atomowe mogą występować jako niezależne elementy strukturalne tylko wtedy, kiedy zdolność pierwiastka do wiązania elektronów jest mała, tj. kiedy ładunek rdzenia nie jest większy niż $3+$, a w żadnym przypadku nie przekracza wartości $4+$. W związku z tym znamy wśród pierwiastków sp (tabl. 1.9) jedynie następujące drobiny-rdzenie:

H^+			
Li^+	Be^{2+}		
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	
K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}
Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}
Cs^+	Ba^{2+}	Tl^{3+}	Pb^{4+}
Fr^+	Ra^{2+}		

Drobiny z kompletem elektronów sp tworzą pierwiastki o dużej elektroujemności i o powłokach o małej polaryzowalności, a więc przede wszystkim pierwiastki silnie elektroujemne wyższych okresów o dwuelektronowej lub ośmioelektronowej ostatniej powłoce rdzeniowej. Należą do nich:

$[C]^{4-}$	$[N]^{3-}$	$[O]^{2-}$	$[F]^{-}$	$[Ne]^0$
$[Si]^{4-}$	$[P]^{3-}$	$[S]^{2-}$	$[Cl]^{-}$	$[Ar]^0$
	$[As]^{3-}$	$[Se]^{2-}$	$[Br]^{-}$	$[Kr]^0$
		$[Te]^{2-}$	$[I]^{-}$	$[Xe]^0$
			$[At]^{-}$	$[Rn]^0$

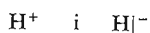
Elektrony s mogą występować jako jedyne w otoczeniu walencyjnym rdzenia tylko na powłoce K lub wtedy, kiedy ostatnia powłoka rdzeniowa jest łatwo polaryzowalna i jest zbudowana z osiemnastu elektronów. Pierwiastki sp , w których zostaje spełniony ten warunek, są położone w układzie okresowym za cynkiem, za kadmem i za rtęcią. W zależności od elektroujemności, rdzenie tych pierwiastków mogą w strukturach występować samodzielnie, w otoczeniu dwóch elektronów walencyjnych s albo z kompletem walencyjnych elektronów sp . Jednym z głównych czynników, który ogranicza wymienione trzy możliwości, jest ładunek powstałej drobiny jednordzeniowej, który nie może być większy niż 3 , a nigdy nie przekracza ładunku 4 jednostek elementarnych.

Poniżej zestawiono jednordzeniowe drobiny pierwiastków sp z osiemnastoelektronową zewnętrzną powłoką rdzeniową:

Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ga^{1+}	Ge^{4+}	Ge^{2+}	$[Ge]^{4-}$	As^{3+}	$[As]^{3-}$	$[Se]^{2-}$
Cd^{2+}	In^{3+}	In^{1+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	$[Sn]^{4-}$	Sb^{3+}	$[Sb]^{3-}$	$[Te]^{2-}$
Hg^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{1+}	Pb^{4+}	Pb^{2+}	$[Pb]^{4-}$	Bi^{3+}	$[Bi]^{3-}$	$[Po]^{2-}$

Elektrony s mogą wystąpić jako jedyne również w otoczeniu walencyjnym na powłoce K ,

która ma pojemność dwuelektronową. Ma to miejsce w przypadku wodoru, którego rdzeń jest bezelektronowy i który może wiązać dwa elektrony, tworząc tzw. anion wodorkowy; stąd wodór tworzy dwie drobin-y jednordzeniowe:



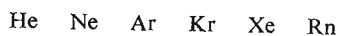
Trwałość drobin jednordzeniowych zależy od elektroujemności pierwiastka i ładunku rdzenia. Pierwiastki, których rdzenie są obdarzone ładunkami 1+ i 2+, występują jedynie w postaci jednordzeniowych drobin pozbawionych elektronów walencyjnych, a więc drobin-rdzeni.

Pierwiastki o dużej elektroujemności i o trudnej do odkształcenia wewnętrznej powłoce rdzeniowej tworzą układy również jednordzeniowe, ale z kompletem elektronów walencyjnych. Układy te są tym trwalsze, im niższy jest ładunek drobin-y. Elektroobojętne drobin-y helowców są trwałe, podobnie jak i jednoujemna drobina — anion fluorkowy. Drobin-y pierwiastków nieco mniej elektroujemnych (chloru Cl^- , tlenu O^{2-} , siarki S^{2-} itd.) są również trwałe, pod warunkiem jednak, że w otoczeniu rdzeni danego rodzaju znajduje się dostateczna liczba elektronów.

Deficyt elektronowy bowiem jest przyczyną tworzenia się układów bardziej skomplikowanych, składających się z kilku rdzeni, dzięki czemu — jak zobaczymy później — zostają stworzone warunki do symetrycznego zrównoważenia ładunków rdzeni mniejszą liczbą elektronów. Jeśli w otoczeniu azotu występuje wystarczająca liczba dostępnych dlań elektronów, które może on wiązać odbierając je z otoczenia innych, mniej elektroujemnych rdzeni, to powstają drobin-y jednordzeniowe N^{3-} . Z chwilą jednak, kiedy elektronów będzie brakować, rdzenie tego pierwiastka będą tworzyły drobin-y coraz bardziej złożone, homo- lub heterordzeniowe. Podobnie przedstawia się sprawa z innymi pierwiastkami bardziej elektroujemnymi, które są zdolne do tworzenia drobin jednordzeniowych z kompletem elektronów *sp* pod warunkiem niewystępowania deficytu elektronów.

Jedynie pierwiastki *sp* leżące za cynkiem, za kadmem i za rtęcią są zdolne w zasadzie do tworzenia trzech rodzajów drobin jednordzeniowych. W miarę wzrostu ładunku rdzenia, bardzo szybko w poszczególnych okresach zanika tu zdolność do tworzenia drobin-rdzeni (mają ją tylko pierwiastki leżące bezpośrednio za cynkiem, za kadmem, za rtęcią, których rdzenie są trójdatnie). W miarę oddalania się w okresie od cynku, od kadmu i od rtęci wzrasta początkowo zdolność do tworzenia drobin z elektronami *s*, a następnie jak gdyby równolegle zdolność do tworzenia drobin z kompletem elektronów *sp*.

Drobin-y jednordzeniowe mogą być jedynymi składnikami układu makroskopowego wtedy, kiedy są elektroobojętne. Jedynymi drobinami tego rodzaju są drobin-y jednordzeniowe gazów szlachetnych:

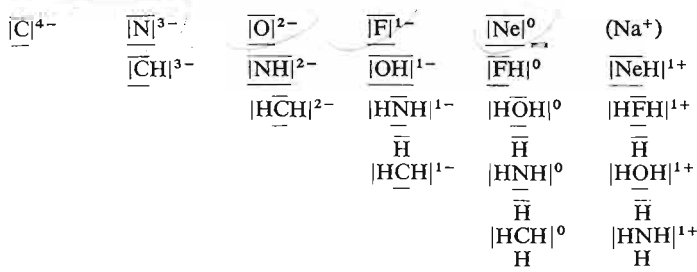


Drobin-y naładowane wchodzą w skład układów makroskopowych jedynie wraz z drobinami przeciwnego znaku, np. kationy sodowe Na^+ z anionami chlorkowymi Cl^- , kationy wapniowe Ca^{2+} z anionami tlenkowymi O^{2-} lub dwoma jednoujemnymi anionami fluorkowymi F^- .

Ujemnie naładowane drobin-y jednordzeniowe mogą swój ładunek równoważyć i w inny sposób, a mianowicie przez związanie w sferze walencyjnej pewnej liczby protonów. Proton — jedyna cząstka elementarna, która może być uważana za pierwiastek chemiczny — jest rdzeniem wodoru, który uzyskuje symetrię otoczenia elektronowego po związaniu

dwóch elektronów na powłoce *K*. Fakt ten tłumaczy zdolność umieszczania się rdzenia wodoru (protonu) wewnątrz orbitali elektronowych wypełnionych dwoma elektronami. Ujemnie naładowane drobiny jednordzeniowe mogą wiązać różne liczby rdzeni wodoru wewnątrz swych orbitali walencyjnych, szczególnie tyle rdzeni wodoru, ile potrzeba do zrównoważenia bilansu ładunku, a niekiedy i nieco więcej, jeśli przemawiają za tym warunki symetrii.

Jednoujemny anion fluorkowy może związać jeden proton, który umiejscawia się wśród elektronów jednego orbitalu. Anion tlenkowy może związać jeden lub dwa protony, a nawet niekiedy trzy protony, uzyskując w tym ostatnim przypadku jednododatni bilans ładunku itd. Zestawmy możliwości wiązania protonów przez proste drobiny jednordzeniowe pierwiastków głównych drugiego okresu, mających zdolność do tworzenia drobin jednordzeniowych z kompletem walencyjnych elektronów *sp*:



Tego rodzaju drobiny zaliczamy do klasy pośredniej między jedno- a wielordzeniowymi. Ze względu na szczególne właściwości protonu i jego zdolności do penetracji w głąb powłok walencyjnych, otrzymane połączenia nie wykazują wszystkich typowych cech drobin wielordzeniowych i są pod względem strukturalnym do siebie zbliżone. Takie ujęcie tych drobin jest zgodne z faktem tworzenia mieszanych kryształów fluorowodoru i helowców, czy wody i helowców, co tłumaczymy faktem podobnej zewnętrznej struktury elektronowej przy identycznym (zerowym) bilansie ładunku.

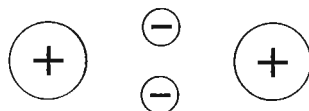
2.3. Drobiny homodwurdzeniowe pierwiastków *sp*

Rdzenie silnie elektroujemnych pierwiastków *sp* tworzą drobiny jednordzeniowe z układem wypełnionych walencyjnych orbitali *sp* tylko wtedy, kiedy w ich otoczeniu nie występuje deficyt elektronów. W przypadku jednak, gdy brakuje elektronów do uzyskania w pełni symetrycznej walencyjnej struktury ośmioelektronowej, wykazują one tendencję do uzyskania symetrycznego zrównoważenia pól rdzeni w układzie bardziej złożonym, co najmniej dwurdzeniowym. Przyczyną zatem komplikacji struktury i tworzenia się drobin wielordzeniowych jest niedobór elektronów.

Rozpatrzmy najprostszy przypadek powstawania drobin homodwurdzeniowych. Drobiny takie mogą być trwałe pod warunkiem, że pomiędzy dwoma rdzeniami, które wchodzą w ich skład, wystąpi znaczne prawdopodobieństwo napotkania elektronów. Tylko w takim przypadku bowiem oba dodatnie rdzenie zostaną związane przez ujemne elektrony znajdujące się między nimi. Czysto elektrostatyczny schemat takiego wiązania można przedstawić jako skutek oddziaływania między dwoma ładunkami dodatnimi znajdującymi się po dwóch stronach przedzielającego je ładunku ujemnego (rys. 2.1).

Dla sprecyzowania charakteru wiązania w drobinie homodwurdzeniowej istotnym będzie więc określenie kształtu obszaru największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów walencyjnych znajdujących się w polu oddziaływania dwóch rdzeni atomowych. Układ, który mamy zatem rozważyć, będzie nieco bardziej złożony od rozpatry-

Rys. 2.1. Elektrostatyczny schemat wiązania atomowego



wanych uprzednio układów jednordzeniowych. Będziemy szukać obszarów największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów „skwantowanych” nie względem jednego, a dwóch rdzeni.

Żałómy, że elektrony walencyjne skwantowane względem dwóch dodatnich rdzeni są opisane również czterema liczbami kwantowymi: liczbą główną n , liczbą poboczną l , liczbą magnetyczną, którą w tym przypadku oznaczmy literą λ , oraz liczbą spinową s , tworząc orbitale drobinowe. W przypadku pierwiastków sp elektronami mogą być obsadzone jedynie orbitale drobinowe o takiej samej głównej liczbie kwantowej. Z tego też względu ustalimy liczbę kwantową n i rozpatrzmy jedynie rozmieszczenie elektronów w ramach określonej głównej liczby kwantowej n i dopuszczalnych, w zakresie pierwiastków głównych, wartości liczb kwantowych: pobocznej l , magnetycznej λ i spinowej s , a więc jedynie w zakresie podpowłok walencyjnych o $l = 0$ i $l = 1$:

l	λ	s	$\sum e$
0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	σ^2
1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$\pi^2 \sigma^2 \pi^2$

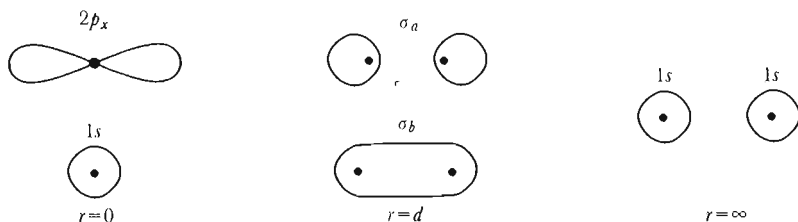
Wyznaczone wartościami l i λ orbitale walencyjne w układzie wielordzeniowym nazywamy orbitalami drobinowymi, przy czym orbitale o $\lambda = 0$ nazywamy *orbitalami* σ , a orbitale o $\lambda = \pm 1$ — *orbitalami* π .

Oczywiście, liczba dozwolonych stanów elektronowych w drobinie dwurdzeniowej będzie taka sama, jak suma liczb orbitali walencyjnych rozdzielonych rdzeni, tworzących tę drobinę. W rezultacie więc w drobinie homordzeniowej wystąpią nie dwa, a cztery orbitale σ i nie dwa, a cztery orbitale π .

Rozpatrzmy z kolei kształt obszarów największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali drobinowych. Posługując się ujęciem modelowym, zastanówmy się nad odkształceniem się orbitali atomowych (z elektronami walencyjnymi skwantowanymi względem jednego rdzenia) występującym wówczas, gdy dwa rdzenie, znajdujące się poza zasięgiem sił wzajemnego oddziaływania, zaczynamy przybliżać do siebie aż do momentu całkowitego ich pokrycia.

Żałómy, że rdzenie te są rdzeniami pierwiastków s lub sp , tzn. że w ich bezpośrednim otoczeniu występują albo podpowłoki walencyjne $1s$, albo orbitale walencyjne ns i np . Rozpocznijmy może od prostszego przypadku zbliżania dwóch rdzeni wodoru. Mają one dostępne dla elektronów walencyjnych podpowłoki $1s$, na których w dwóch rdzeniach rozdzielonych ($r = \infty$) mogą znaleźć się cztery elektrony. Jeśli będziemy zbliżać te rdzenie aż do momentu pełnego ich pokrycia, to wówczas z czterech elektronów walencyjnych,

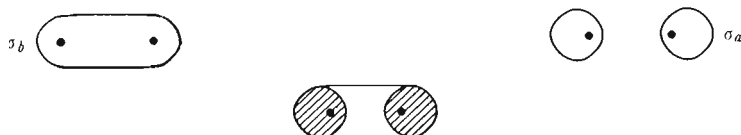
które mogłyby znaleźć się w otoczeniu rdzeni rozdzielonych na podpowłocę $1s$, w układzie z pokrytymi jądrami ($r = 0$), dwa znalazłyby się na podpowłocę $1s$, która wypełnia się całkowicie dwoma elektronami, a dwa następne na orbitalu $2p_x$. Dwa zatem orbitale o kształcie kulistym zostają w tym procesie jak gdyby przekształcone w jeden orbital o kształcie kulistym ($1s$) i jeden orbital o kształcie ósemki obrotowej (p_x). Kształt orbitalu drobinowego ($r = d$) będzie pośrednim między dwoma granicznymi obszarami największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu przy rdzeniach rozdzielonych i przy rdzeniach pokrytych:



Wyprowadziliśmy w ten sposób kształt obszaru największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów dwóch orbitali drobinowych. Jeden z nich (σ_b) wykazuje cechy *orbitalu wiążącego*, stwierdzamy bowiem istnienie znacznego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów walencyjnych między dwoma (zaznaczonymi na rysunku kropkami) rdzeniami. Drugi orbital natomiast (σ_a) nie ma cech wiążących, gdyż obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów leży na zewnątrz rdzeni. Orbital taki nazywamy *antywiązącym*.

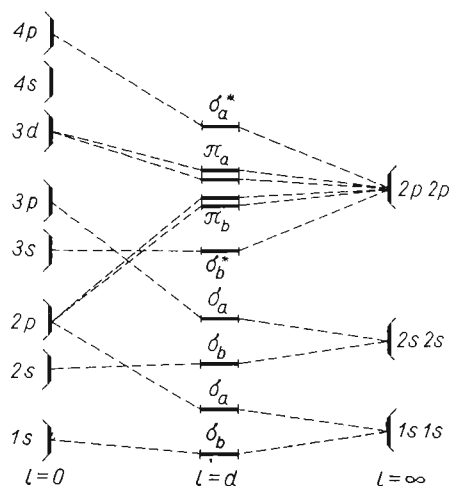
Orbital wiążący σ_b jest energetycznie uboższy, orbital antywiązący σ_a ma natomiast energię wyższą. To stwierdzenie pozwala przewidzieć kolejność pojawiania się elektronów na obydwu orbitalach. W przypadku dwóch rdzeni wodoru możemy zatem przewidywać utworzenie się homordzeniowej drobiny na skutek pojawienia się już jednego tylko elektronu, który obsadzi orbital σ_b . Sytuacja taka występuje w znanej drobinie o wzorze H_2^+ . Dużo trwalszą będzie jednak drobina wodoru H_2^0 , w skład której — obok dwóch protonów — wchodzi dwa elektrony i której strukturę elektronową wyrazimy $\sigma_b^2 \sigma_a^0$. Można by przewidywać możliwość istnienia drobin H_2^- . Miałaby ona trzy elektrony w następującym układzie: $\sigma_b^2 \sigma_a^1$, gdyż działanie rozluźniające elektronu orbitalu σ_a nie przeważa działania wiążącego dwóch elektronów orbitalu σ_b . Dopiero drobina H_2^{2-} jest niemożliwa, gdyż działanie orbitali wiążących jest w niej zrównoważone dwoma elektronami orbitalu antywiązącego σ_a^2 .

Rozluźniające działanie orbitali σ_a w stosunku do działania wiążącego orbitalu σ_b łatwo można zrozumieć po nałożeniu na siebie orbitali wiążących i antywiązących. Okazuje się wówczas, że obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu jest bardziej zbliżony do kształtu dwóch rozdzielonych orbitali s :



Posługując się omówioną na tak prostym przykładzie metodą, rozważmy orbitale drobinowe powstałe przez zbliżenie rdzeni o dwóch podpowłokach walencyjnych. Zagadnienie promowania elektronów jest tu nieco bardziej złożone. Przy przejściu od rdzeni rozdzielonych do rdzenia powstałego jak gdyby na skutek pokrycia się rdzeni pierwotnych, ze względu na ograniczenia kwantowe, tylko część elektronów może pozostać w swoich poprzednich stanach, inne zostają promowane na wyższe orbitale. Przedstawiono to na rys. 2.2. Warto nadmienić, że tylko część takiego rozumowania jest realizowana, i to ta,

Rys. 2.2. Schemat „promowania elektronów”

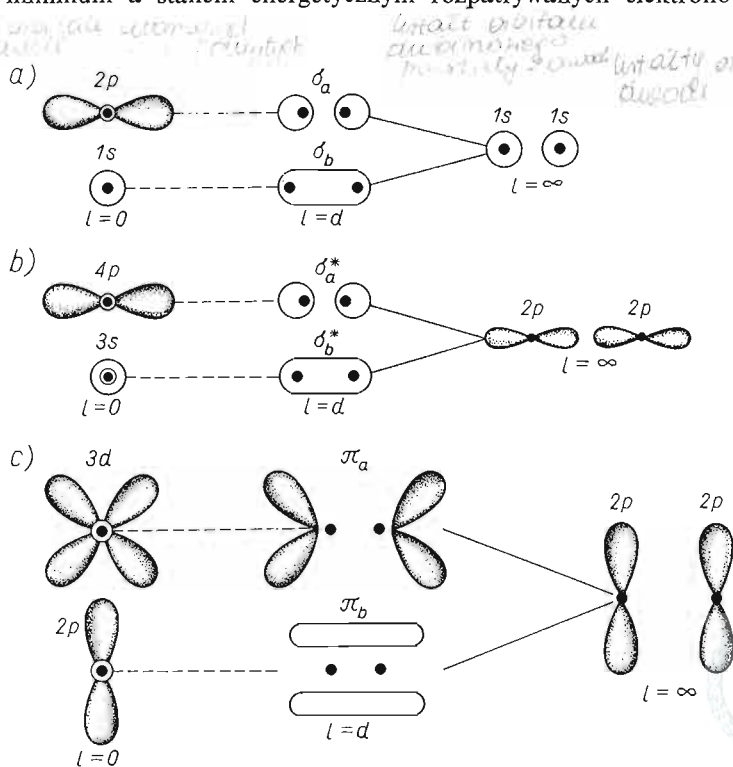


w której od rdzeni rozdzielonych dochodzimy do ich zbliżenia na odległość dzielącą je w drobinie. Dalsze rozumowanie jest czysto teoretyczne i ma charakter fikcyjny, co zaznaczono na rys. 2.3 liniami przerywanymi. Poszczególne orbitale drobinowe oznaczono symbolami σ i π , z wskazaniem również na ich charakter wiązący lub antywiązący. Warto przy tym zauważyć, że orbitale wiązące są energetycznie uboższe od wyjściowych, orbitale antywiązące natomiast — energetycznie bogatsze. Kształt geometryczny poszczególnych orbitali drobinowych przedstawiono na rys. 2.3, wyprowadzając go z kształtów geometrycznych odpowiednich orbitali atomowych.

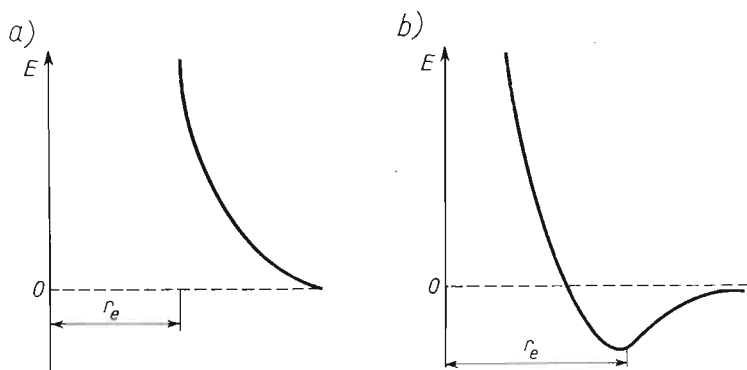
Kształt orbitalu drobinowego będzie pośredni między kształtem orbitali dwóch rdzeni rozdzielonych a kształtem pojedynczego orbitalu układu z nałożonymi rdzeniami. Na rysunku 2.3 z prawej strony przedstawiono kształty orbitali atomowych dwóch rdzeni rozdzielonych, z lewej strony — kształty orbitali atomowych w układzie rdzeni pokrytych oraz pośrodku — wynikający z tych dwóch granicznych orbitali atomowych pośredni kształt orbitalu drobinowego, odpowiadający odległości między rdzeniami równej odległości międzyrdzeniowej w drobinie. Rdzenie atomów w tych schematach oznaczono kropkami. Rysunek 2.3a przedstawia orbitale σ_a i σ_b , powstałe przy przejściu od dwóch orbitali $1s$ rdzeni rozdzielonych do orbitali $1s$ i $2p$ w układzie z pokrytymi rdzeniami. Rysunek 2.3b przedstawia orbitale σ_a^* i σ_b^* wywodzące się z równoległych do osi drobinowej orbitali $2p$ rdzeni rozdzielonych i orbitali $3s$ oraz $4p$ przy rdzeniach pokrytych. Rysunek 2.3c przedstawia orbitale typu π_a i π_b , jako pośrednie między dwoma orbitalami $2p$ równoległymi do siebie i prostopadłymi do osi drobinowej, a orbitalami $2p$ oraz $3d$ przy pokrytych rdzeniach.

W miarę zbliżania do siebie rozdzielonych rdzeni, zmienia się stan energetyczny elek-

tronów walencyjnych. W przypadku tworzenia się orbitalu wiążącego następuje wyraźne zmniejszenie się energii elektronów. Minimum energii elektronów przypada na odległość między rdzeniami, równą odległości między nimi w drobinie (rys. 2.4b). Różnica między omawianym minimum a stanem energetycznym rozpatrywanych elektronów walencyj-



Rys. 2.3. Wyprowadzenie orbitali drobinowych metodą pokrytych rdzeni

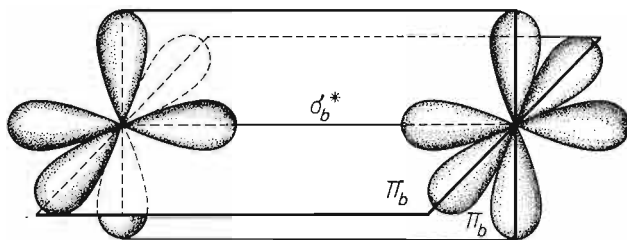


Rys. 2.4. Energia elektronów walencyjnych w funkcji odległości między rdzeniami w przypadku tworzenia: a) orbitalu antywiążącego i b) wiążącego

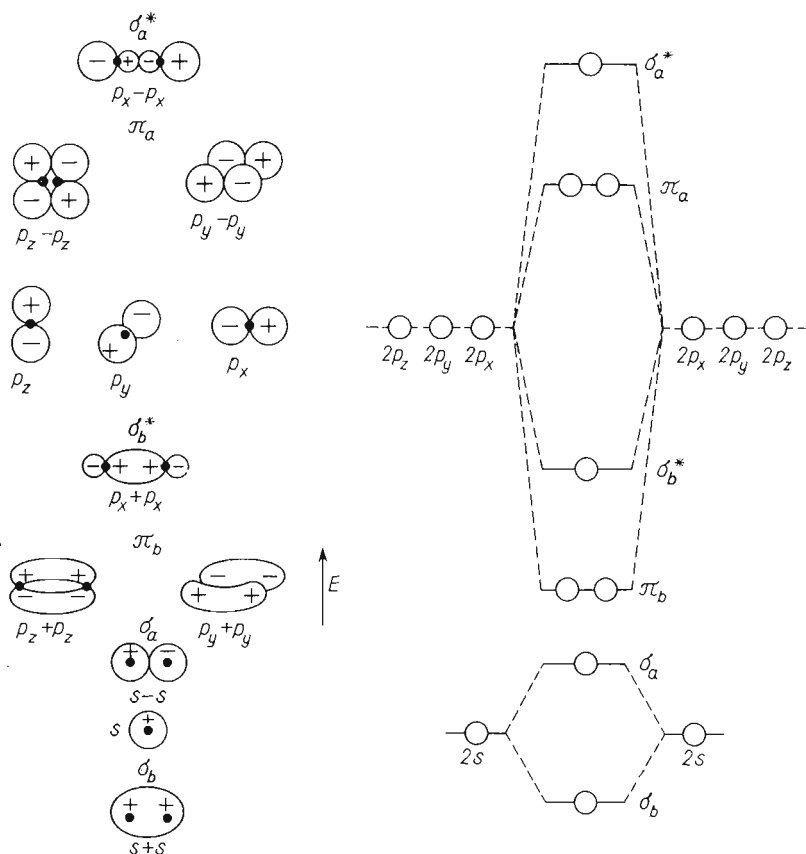
nych przy rdzeniach rozdzielonych wyraża energię wiązania i jest oznaczona jako E . W przypadku tworzenia się orbitalu antywiążącego, w miarę zbliżania się rdzeni, energia elektronów wzrasta monotonicznie (rys. 2.4a).

Dwa wiązania π_b i wiązanie σ_b^* powstają z elektronów walencyjnych p rozdzielonych rdzeni. Ich wzajemne rozmieszczenie w przestrzeni wynika z kierunkowości orbitali p i jest przedstawione na rys. 2.5.

Innym — bardziej uwzględniającym stan energetyczny — wyprowadzeniem orbitali drobinowych jest wyprowadzenie opierające się na zasadzie specyficznego rodzaju „sumowania orbitali”. Zakładając, że orbitale atomowe o tym samym znaku amplitudy ulegają



Rys. 2.5. Przestrzenna orientacja orbitali drobinowych



Rys. 2.6. Schemat tworzenia orbitali drobinowych wg metody „sumowania” orbitali atomowych

zjednoczeniu, a w przypadku amplitud przeciwnych różnicują się wyraźniej, można — rozpatrując orbitale dwóch rozdzielonych rdzeni — przedstawić tworzenie się orbitali wiążących i antywiązących za pomocą schematu przedstawionego na rys. 2.6. W prawej

części rysunku przedstawiono orbitale atomowe, w wyniku oddziaływania których powstają orbitale drobinowe. Po lewej stronie rysunku przedstawiono schemat sumowania orbitali atomowych. Znak amplitudy funkcji falowej oznaczono przez plus i minus. Celowo przedstawiono tu odmienną kolejność orbitali drobinowych w stosunku do wyprowadzenia metodą pokrywania rdzeni. Dotyczy to w szczególności położenia orbitali σ^* i π_b . Początkowo wydawało się, że kolejność zapełniania się orbitali drobinowych jest zgodna z kolejnością przedstawioną na rys. 2.2, którą można ująć krótko:

$$\sigma_b \sigma_a \sigma_b^* \pi_b \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

Ostatnimi czasy jednak coraz powszechniejszym jest pogląd, że kolejność jest inna, tj. taka, jaką przedstawiono na schemacie (rys. 2.6):

$$\sigma_b \sigma_a \pi_b \pi_b \sigma_b^* \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

Różnica ta — jak się okaże — nie jest zbyt istotna, wersja druga pozwala jednak na lepsze wyjaśnienie właściwości niektórych drobin, np. drobin B_2^0 .

Aby określić układ wiązań w drobinie homodwurdzeniowej, należy przede wszystkim obliczyć czy założyć liczbę występujących w niej elektronów walencyjnych. Łatwo obliczyć, że w drobinie B_2^0 występuje sześć elektronów walencyjnych, które są rozmieszczone na kolejnych orbitalach drobinowych, poczynając od energetycznie najuboższego. W pierwszym przypadku otrzymamy:

$$\sigma_b^2 \sigma_a^2 \sigma_b^{*2} \pi_b \pi_b \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

Przyjmując drugą wersję zapełniania orbitali drobinowych, uwzględnimy obowiązującą i tu zasadę największej różnorodności, orzekającą, że identyczne orbitale są zapełniane najpierw pojedynczymi elektronami. Uzyskamy w rezultacie następujące rozmieszczenie elektronów na walencyjnych orbitalach drobinowych:

$$\sigma_b^2 \sigma_a^2 \pi_b^1 \pi_b^1 \sigma_b^* \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

Obydwa sposoby przedstawienia rozmieszczenia elektronów w drobinie B_2^0 prowadzą do wniosku, iż występuje w niej jedno wiązanie pojedyncze (dwuelektronowe). Zgodnie z pierwszą wersją jednak elektrony wiążące są sparowane, według wersji drugiej są to elektrony niesparowane, o takim samym zwrocie spinu, co powinno nadawać cząsteczce B_2 moment magnetyczny. Moment ten został doświadczalnie stwierdzony. Z tego też względu wydaje się, że druga z omawianych wersji kolejności zapełniania elektronów orbitali drobinowych jest bardziej zgodna z doświadczeniem. W drobinie B_2 oprócz dwóch elektronów wiążących występują jeszcze cztery elektrony „zrównoważone”, zgodnie bowiem z tym, co uzasadniliśmy poprzednio, oddziaływanie orbitalu wiążącego jest niwelowane obecnością elektronów na orbitalu antywiązącym.

Obydwie jednak wersje następstwa orbitali stają się zgodne od momentu wystąpienia dziesięciu elektronów na orbitalach drobinowych, co ma miejsce np. w drobinie N_2^0 . Uzyskujemy w tych warunkach następujący rozkład elektronów:

$$\text{wersja 1: } \sigma_b^2 \sigma_a^2 \sigma_b^{*2} \pi_b^2 \pi_b^2 \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

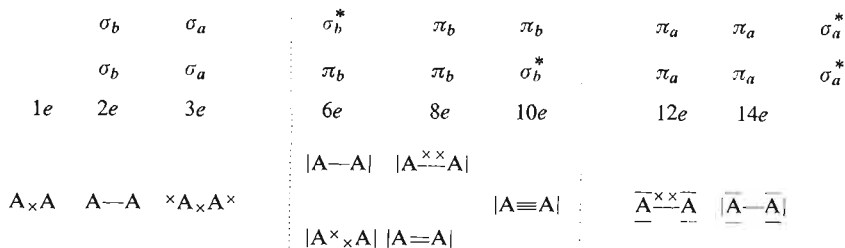
$$\text{wersja 2: } \sigma_b^2 \sigma_a^2 \pi_b^2 \pi_b^2 \sigma_b^{*2} \pi_a \pi_a \sigma_a^*$$

A więc zarówno w zakresie wersji pierwszej jak i drugiej stwierdzamy istnienie trzech dwulektronowych wiązań oraz dwóch par elektronowych zrównoważonych.

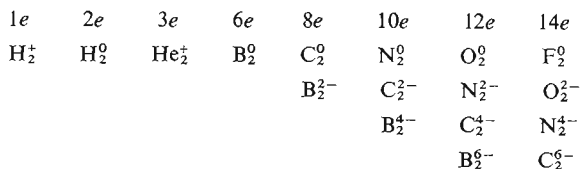
Elektrony wiążące zapisujemy między symbolami rdzeni atomowych, elektrony zrównoważone (wiążące z antywiązącymi) — na zewnątrz symboli pierwiastków. Struktury elektronowe omawianych przykładowo drobin możemy zapisać w następujący sposób:



Przejrzyjmy systematycznie wszelkie możliwości rozkładu elektronów wiążących i zrównoważonych w zależności od liczby elektronów w sferze walencyjnej drobin homodwurdzeniowej, z wskazaniem różnic, które wynikają z przyjęcia jednej albo drugiej wersji kolejności zapełniania walencyjnych orbitali drobinowych. W przypadku zgodności obydwu wersji, podano tylko jeden wzór elektronowy. W przypadku występowania różnic, wersję $\sigma\pi$ umieszczono ponad wersją $\pi\sigma$:



W podobnej kolejności zestawmy przykłady drobin homodwurdzeniowych:

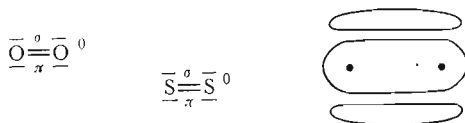


Stwierdzamy, że we wszystkich tych drobinach, z wyjątkiem drobin B_2^0 oraz drobin C_2^0 i B_2^{2-} przedstawionymi zgodnie z wersją drugą, pozostałe drobin mają zawsze wiązanie σ_b .

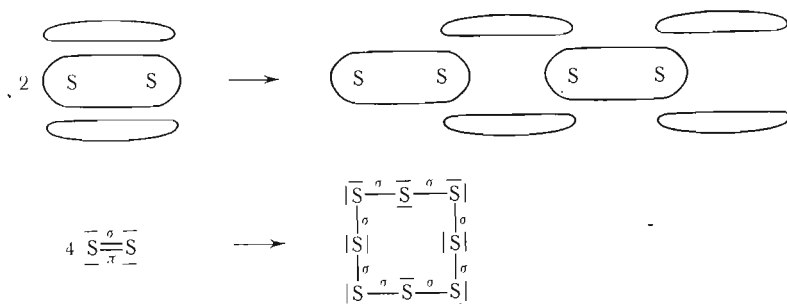
Przyjmując za słuszniejszą wersję drugą, możemy podzielić drobin na dwie klasy. Do pierwszej klasy zaliczamy te, w których liczba wiązań nie jest bezpośrednio ograniczona elektronami antywiązącymi. Będą to drobin o jednym elektronie, o dwóch elektronach oraz drobin o sześciu, ośmiu i dziesięciu elektronach. Do drugiej klasy zaliczymy drobin, w których liczba elektronów wiążących jest zmniejszona działaniem rozluźniającym orbitalu „a”. Do tej klasy zaliczymy drobin o trzech elektronach walencyjnych oraz drobin o dwunastu i czternastu elektronach. Jedynie w drobinach sześć- i ośmioelektronowych brak jest elektronów σ_b , jako elektronów wiążących, a jedynym typem elektronów wiążących są elektrony π_b . Dotyczy to jednak niewielkiej liczby trudnych do otrzymania drobin, których cechy nie zostały zbyt dobrze poznane. Wśród znacznie większej różnorodności drobin dziesięcio-, dwunasto- i czternastoelektronowych, w wiązaniu występują zawsze elektrony σ_b uzupełnione — w przypadku wiązań wielokrotnych — odpowiednią liczbą elektronów π_b .

Należy podkreślić, że układ wiązań wielokrotnych jest trwały jedynie wtedy, gdy wiążą się z sobą rdzenie tego samego pierwiastka należącego do drugiego okresu układu periodycznego. Mają one bowiem jedynie dwa elektrony rdzeniowe, co powoduje, że ich jądra nie są zbyt ekranowane i oddziałują dość silnie na elektrony walencyjne. Jeśli jądro

Rozpatrzmy drobinę homodurzeniową O_2^0 oraz odpowiadającą jej drobinę S_2^0 . Zgodnie z teorią orbitali molekularnych obydwie te drobiny powinny mieć budowę identyczną, zapisaną wzorami:



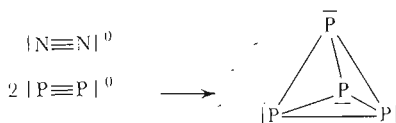
Okazuje się jednak, że drobina S_2 nie jest trwała i bardzo łatwo tworzy pierścienie oraz łańcuchy. Tworzenie się pierścienia wyjaśnia schemat, w którym uwzględnia się poślizg elektronów π_b , co umożliwia uchwycenie rdzenia następnej drobin:



W rezultacie jednak wiązania π_b przechodzą w wiązania σ_b , albowiem między dwoma rdzeniami różnych drobin siarki występuje wolny i energetycznie uboższy orbital σ_b .

Na podstawie tego rozumowania możemy stwierdzić, iż w drobinach homordzeniowych okresów niższych, a w szczególności okresu drugiego, w miejsce wiązań wielokrotnych pojawia się komplikacja struktury przy zachowaniu wiązań typu σ_b .

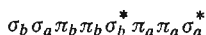
Podobnie i w drobinie P_2^0 , będącej odpowiednikiem drobiny azotu N_2^0 , nietrwały jest układ wiązania potrójnego i w wyniku poślizgu elektronów π_b powstaje drobina P_4 , w której każdy rdzeń fosforu z trzema sąsiadami jest powiązany wiązaniami σ_b . Cztery z tych wiązań σ_b pochodzą z wiązań π_b nietrwałej drobiny homodwudzeniowej:



Omawiana teoria orbitali molekularnych opisująca układ elektronów walencyjnych i wiązania drobin homodwudzeniowych może być łatwo przeniesiona na drobin heterodwudzeniowe zbudowane z różnych pierwiastków drugiego okresu.

Różne ładunki rdzeni różnych pierwiastków powodują różnice w oddziaływaniu na elektrony walencyjne, co odbija się na ich stanach energetycznych, jak to pokazano na

przykładzie drobin NO^0 (rys. 2.7). Orbitale s i p azotu, będące pod wpływem działania pięciოდodatniego rdzenia, są energetycznie nieco bogatsze od orbitali walencyjnych tlenu, którego rdzeń jest sześciოდodatni. Kolejność stanów energetycznych orbitali drobinowych pozostaje w tym przypadku jednak nie zmieniona i jest zgodna z jedną z przyjętych uprzednio wersji:

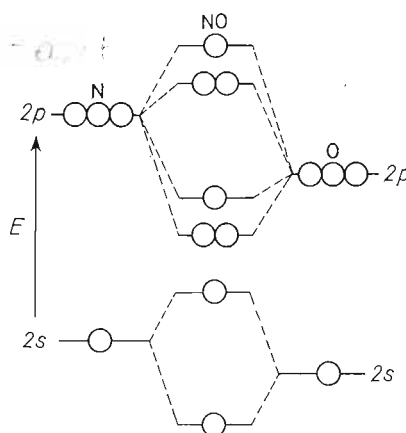


Na podstawie tej kolejności zapełniania można wyznaczyć rozkład elektronów w prostych drobinach heterodwurdzeniowych pierwiastków drugiego okresu:



Między drobinami homo- a heterordzeniowymi występuje jednak zasadnicza różnica, która wynika przede wszystkim z różnego oddziaływania na elektrony walencyjne dwóch różnie naładowanych rdzeni (czy różnie przesłoniętych rdzeni, gdy w skład drobinę wchodzi dwa rdzenie o identycznym ładunku, a o różnej liczbie powłok rdzeniowych). Rdzeń

Rys. 2.7. Orbitale drobinowe w układzie heterodwurdzeniowym



bardziej elektroujemny „ściąga” na siebie elektrony, w rezultacie czego kształt orbitali drobinowych zbliża się bardziej do kształtu orbitalu atomowego, a w drobinie pojawiają się dodatnie i ujemne bieguny. Miarą begunowości drobin jest *moment dipolowy* μ , który jest równy iloczynowi ładunku bieguna e pomnożonemu przez odległość między biegunami l :

$$\mu = el$$

Jednostką momentów dipolowych w układzie SI jest kulombometr $\text{C} \cdot \text{m}$. Zwyczajowo jednak posługujemy się jeszcze do dnia dzisiejszego inną jednostką, mianowicie debajem, której wartość wynika z faktu, iż ładunek elektronu jest rzędu 10^{-10} j.ES, a odległość między rdzeniami w drobinach — rzędu 10^{-8} cm. Stąd debaj jest zdefiniowany jako:

$$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ j.ES} \cdot \text{cm}$$

Okazuje się, że dipolowość, nie występująca u drobin homordzeniowych, jest powszechną

cechą drobin heterordzeniowych, z których każda może być przedstawiona w postaci modelu zastępczego dwóch biegunów rozdzielonych od siebie określoną odległością. Składając bowiem środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych — podobnie jak są składane siły — dochodzimy do zastępczego modelu, w którym występują tylko dwa bieguny.

W zakresie drobin heterordzeniowych posługujemy się jednak dużo chętniej inną metodą, która prowadzi również do rozstrzygnięcia układu elektronów wiążących i zrównoważonych. Opiera się ona na tzw. „rozumowaniu koordynacyjnym” i rozpatrywaniu orbitali atomowych jednego wybranego rdzenia atomowego, który nazywamy rdzeniem centralnym. Szczegóły tej metody omówimy w następnym paragrafie.

2.4. Drobin heterordzeniowe pierwiastków *sp*

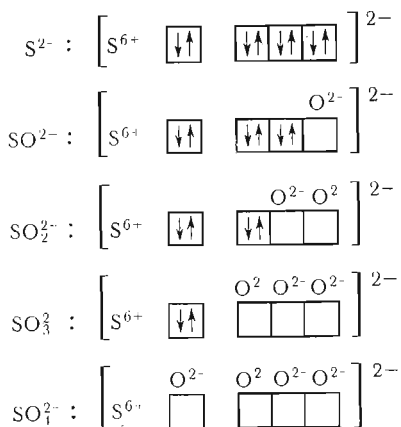
W związku heteropierwiastkowym można z reguły wyróżnić *rdzeń centralny* (ewentualnie układ rdzeni centralnych) oraz rdzenie innych, bardziej elektroujemnych pierwiastków, znajdujące się w jego otoczeniu (obok „wolnych” elektronów walencyjnych). W połączeniu takim występuje więc prostsze lub bardziej złożone *centrum koordynacji* oraz *otoczenie koordynacyjne* w postaci tzw. *podstawników koordynacji* (i wolnych elektronów).

Rozpatrzmy to na przykładzie połączeń siarki i tlenu. Weźmy anion siarczkowy, układ składający się z sześciododatniego rdzenia siarki i ośmiu elektronów walencyjnych wypełniających podpowłoki *3s* i *3p*:

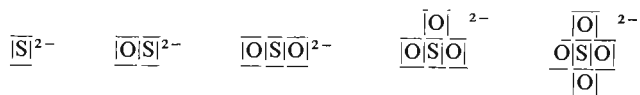


Traktując rdzeń siarki jako centrum koordynacji moglibyśmy powiedzieć, że w anionie siarczkowym rdzeń centralny jest otoczony czterema dubletami elektronowymi. Dwuujemny anion tlenkowy jest pod względem ładunku równoważny dubletowi elektronowemu i może zastępować parę elektronów przy centrum koordynacji. Ta równoważność strukturalna: para elektronów–anion tlenkowy jest głębsza niż mogłoby się pozornie wydawać. Jak się okazuje bowiem, anion tlenkowy jest równoważny dubletowi elektronowemu nie tylko pod względem ładunku, ale również pod względem usytuowania przy centrum koordynacji.

Wyprowadzenie sposobem koordynacyjnym wzorów heterordzeniowych drobin tlenowych siarki będzie w rozpatrywanym przypadku polegało na zastępowaniu dubletów elektronowych anionami tlenkowymi, zgodnie z poniższymi schematami:



Warto zauważyć, iż ładunek drobiny jako całości nie ulega zmianie, gdyż — jak to już uprzednio stwierdzono — wymiana anionów tlenkowych i elektronów zachodzi w relacji: ładunek za ładunek. Ten sam wywód można przeprowadzić za pomocą wprowadzonego już uprzednio zapisu symbolicznego, w którym rdzeń atomowy opisujemy symbolem pierwiastka, a otaczające rdzeń elektrony kreskami lub krzyżykami (kreska — para elektronów, × — pojedynczy elektron):

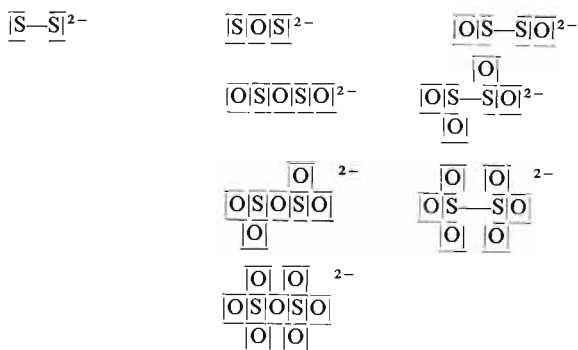


Podobnie z $\overline{|\text{P}|}^{3-}$ wyprowadzimy PO^{3-} , PO_2^{3-} , PO_3^{3-} i PO_4^{3-} . Nie uwzględnia się tu charakteru wiązań między łączącymi się z sobą rdzeniami. Wprowadzimy umowę, że dopóki nie ustosunkujemy się do charakteru wiązania, będziemy zapisywać dublety elektronowe za pomocą kresek, prostopadłe do osi, wzdłuż której powstaje wiązanie elektronowe między rdzeniami (w sposób wyżej przedstawiony). W celu przedstawienia charakteru wiązania zapisujemy dublety elektronowe w kierunku równoległym do tej osi, np.:



Centrum koordynacji może być również i dwurdzeniowe. Wówczas jednak, wyprowadzając połączenia chemiczne musimy uwzględnić warunki symetrii. Okazuje się bowiem, że przy kilkurdzeniowym centrum koordynacji połączeniami trwałymi są jedynie takie drobiny, w których podstawniki koordynacyjne są rozmieszczone symetrycznie względem układu centralnego.

Jeżeli rdzenie siarki znajdują się w otoczeniu, w którym występuje znaczna liczba dostępnych dla siarki elektronów, to wówczas tworzą one dwuujemne aniony siarczkowe. Jeśli jednak elektronów brakuje i na jeden rdzeń siarki nie przypada osiem a tylko siedem elektronów, to wówczas rdzenie te wykazują tendencję do tworzenia drobin homodwurdzeniowych, w których mogą uzyskać symetryczne otoczenie elektronami walencyjnymi. Za pomocą przedstawionej w poprzednim paragrafie teorii orbitali molekularnych łatwo można uzasadnić, że przy czternastu elektronach przypadających na jeden rdzeń siarki powstaje drobina dwurdzeniowa z jedną parą elektronów wiążących, mająca dwuujemny ładunek bilansowy. Tego rodzaju anion może być również układem centralnym pozwalającym na wyprowadzenie szeregu drobin siarki:

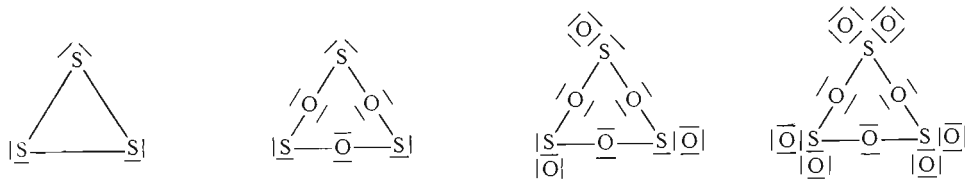


Podobnie z anionu P_2^{4-} wyprowadzimy drobiny P_2O^{4-} , $\text{P}_2\text{O}_2^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_3^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ i $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Nie wszystkie z wymienionych tu drobin zostały otrzymane, ale z koordy-

nacyjnego punktu widzenia wszystkie mogłyby istnieć. Warto zauważyć, że mamy tu do czynienia jak gdyby z dwoma szeregami połączeń: jeden szereg z centrum koordynacji powiązanym poprzez tlen i drugi, w którym rdzenie siarki są bezpośrednio połączone z sobą. Wszystkie te drobinę wywodzą się jednak z S_2^{2-} , gdyż zarówno elektrony wiązania jak i elektrony zrównoważone mogą być zastępowane podstawnikami tlenkowymi.

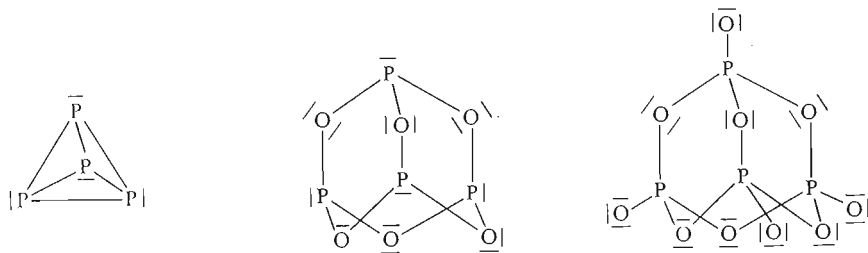
W przypadku jeszcze większego niedomiaru elektronów, tj. sytuacji, w której na jeden rdzeń siarki przypada tylko sześć elektronów, zgodnie z teorią orbitali molekularnych może powstać drobiną dwurdzeniową z dwunastoma elektronami walencyjnymi, w której występuje tzw. *wiązanie podwójne*, para wiążąca σ_b i para wiążąca π_b .

• U pierwiastków trzeciego okresu jednak, jak to przedstawiliśmy w § 2.3, drobiną z podwójnym wiązaniem nie jest trwała i łatwo przekształca się w drobinę o bardziej złożonej budowie, szczególnie pierścieniowej, w której występują jedynie pojedyncze wiązania σ_b . Również i taka drobiną może być punktem wyjścia koordynacyjnego wyprowadzenia połączeń. Rozpatrzmy to na najprostszym przykładzie centrum koordynacji o wzorze S_3^0 ; zastępując — z zachowaniem warunku symetrii — dublety elektronowe anionami tlenkowymi, dochodzimy do tlenowych połączeń siarki o następujących wzorach koordynacyjnych:



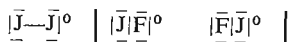
Podobnie z P_3^{3-} wyprowadzimy $P_3O_3^{3-}$, $P_3O_6^{3-}$ i $P_3O_9^{3-}$.

Można sobie jednak wyobrazić również warunki, w których na jeden rdzeń centrum koordynacji przypada jedynie pięć elektronów. Przypadek taki ma miejsce w drobinie P_2^0 . Występują w niej trzy dublety wiążące: jeden σ_b i dwie pary elektronowe π_b . Drobiną ta jednak z podanych wyżej względów nie jest trwała i przekształca się w drobinę P_4 , w której każdy rdzeń fosforu jest powiązany z trzema sąsiadami wiązaniami σ (z których dwa wiązania σ_b powstały na skutek przesunięcia się wiązań π_b) przy zachowaniu jednego dubletu zrównoważonego przy każdym rdzeniu fosforu. Wprowadzając, według omówionych zasad, podstawniki tlenkowe, wywiedziemy wzory dwóch tlenków fosforu, P_4O_6 i P_4O_{10} .

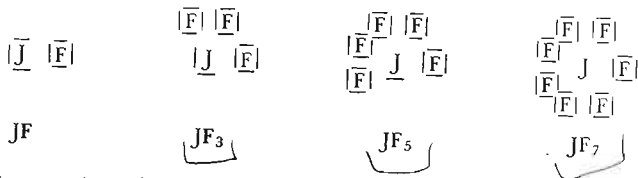


Podstawnikami koordynacyjnymi jednak mogą być nie tylko drobinę dwuujemne, takie jak tlen, ale również jednoujemne, jak np. anion fluorkowy, oraz trójujemne, jak np. anion azotkowy. Wyprowadzenie koordynacyjne drobin fluorkowych przeprowadzimy

na podobnej zasadzie, uwzględniając fakt, że dwa jednoujemne aniony fluorkowe zastępują dublet elektronowy. Rozpatrzmy to na przykładzie koordynacji anionów fluorkowych przy centrum, które stanowi drobina J_2^0 . Łatwo można obliczyć, że w skład tej drobin-y wchodzi czternaście elektronów walencyjnych, w związku z czym jej budowę można wy-razić wzorem $[\bar{J}-\bar{J}]$. Podobnie jak w przypadku podstawników tlenkowych, pierwsze anio-ny fluorkowe zastąpią elektrony wiązania, na skutek czego dwurdzeniowe centrum ulegnie rozpadowi i powstaną dwie oddzielne drobin-y:



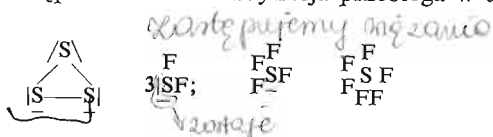
Jest to zrozumiałe ze względu na odpychające działanie dwóch ujemnie naładowanych podstawników fluorkowych, które zajęły miejsce wiążącej pary elektronowej. Dalsza ko-ordynacja nastąpi już w układzie jednordzeniowym i będzie przebiegać w następujący sposób:



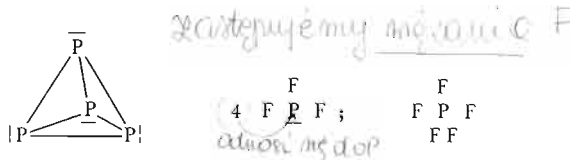
co w uproszczeniu przedstawimy:



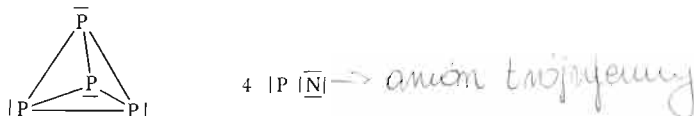
Podobnie w przypadku trójrdeniowego centrum koordynacji, którym jest S_3^0 (analog P_3^{3-}), najpierw następuje zerwanie wiązań przez podstawienie anionami fluorkowymi dubletów wiążących σ_b , a następnie dalsza koordynacja przebiega w układach jednordze-niowych:



Analogicznie przedstawia się sprawa w przypadku koordynacji anionów fluorkowych wokół drobin-y P_4^0



Metodą koordynacji można również wyprowadzić drobin-y heteropierwiastkowe z azotem, z tym, że anion azotkowy zastępuje formalnie trzy elektrony. Jeśli w drobinie P_4 zastąpimy elektrony wiązań anionami azotkowymi, dojdziemy do drobin-y:



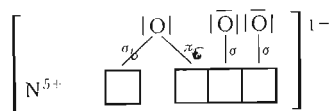
Z chwilą, kiedy możemy zestawić drobin-y koordynacyjne danego szeregu, nie mamy wątpliwości co do określenia centrum koordynacji i podstawników, nawet w przypadku drobin-y dwurdzeniowej, w której trudno rozpatrywać, „który rdzeń jest otoczeniem którego

rdzenia". Jeśli np. drobina SO_4^{2-} jest zestawiona w ciągu połączeń wywodzących się z S^{2-} , a to: S^{2-} , SO^{2-} , SO_2^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , to wówczas nie ma wątpliwości, że układem centralnym jest rdzeń siarki. Można podać i inną jeszcze regułę, która pozwala na wyróżnienie centrum koordynacji i podstawnika. Mówi ona, iż centrum koordynacji jest rdzeniem o mniejszej elektroujemności od podstawnika koordynacyjnego.

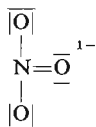
Rozumowanie koordynacyjne pozwala — jak widzimy — na wyprowadzenie wzorów związków chemicznych bez uwzględnienia charakteru wiązań oraz struktury przestrzennej.

Zagadnienie krotności wiązania między centrum koordynacji a podstawnikami musi być rozważone oddzielnie, przy czym okazuje się, że występują tu pewne prawidłowości związane z przynależnością przede wszystkim rdzeni centralnych do odpowiednich okresów układu periodycznego. Jeżeli centrum koordynacji jest pierwiastkiem drugiego okresu, podstawnik koordynacyjny należy do okresu drugiego, to wówczas pierwszy wiążący się przy danym rdzeniu podstawnik koordynacyjny wytwarza wiązanie podwójne typu $\sigma\pi$ między podstawnikiem a centrum koordynacji. Dzieje się tak dlatego, że elektrony walencyjne znajdują się w drugiej powłoce bezpośrednio za powłoką K. Słabo ekranowane jądra oddziałują silnie na elektrony, skutkiem czego wykazują one tendencję do lokowania się między rdzeniami w większej liczbie i tworzenia wiązań wielokrotnych.

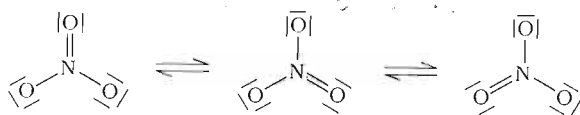
Ze względu na odkształcenie orbitali drobinowych w sensie przesunięcia się elektronów sfery walencyjnej w kierunku rdzeni bardziej elektroujemnych (podstawników koordynacyjnych), wygodniej i zgodnie z ogólną zasadą koordynacji będzie ujmować strukturę tych drobin w oparciu o otoczenie walencyjne rdzenia centralnego, podobnie jak to uczyniono we wstępnym przykładzie koordynacji wokół anionu S^{2-} , mimo że wszystkie elektrony walencyjne w drobinie uważamy za wspólne. Zgodnie z powyższymi założeniami, przedstawiając wzór elektronowy anionu kwasu azotowego NO_3^- dojdziemy do wniosku, iż w otoczeniu rdzenia centralnego znajdują się jedynie podstawniki tlenkowe, brak jest natomiast wolnych dubletów elektronowych. Pierwszy anion tlenkowy jest przyłączony z wytworzeniem podwójnego wiązania. Następne zwiążą się z azotem wiązaniami σ , wykorzystując jego wolne stany walencyjne:



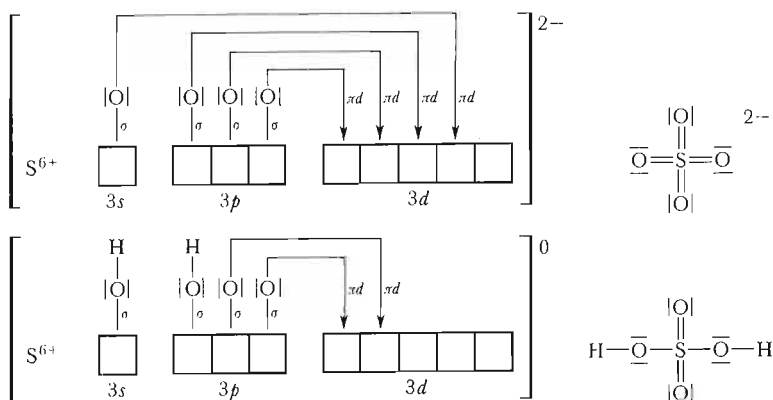
a więc:



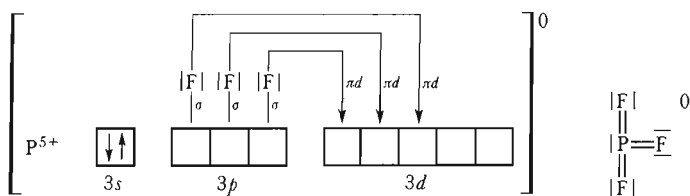
Powiadamy, że jeden z rdzeni tlenu jest powiązany z centrum koordynacji wiązaniem typu σ_b oraz wiązaniem typu π_b . Bliższe jednak badanie anionu azotanowego wykazuje, iż wszystkie podstawniki tlenkowe są równocenne. Doprowadza nas to do wniosku, iż wiązanie π ulega „delokalizacji”, wędrując jak gdyby od jednego do drugiego rdzenia tlenu. Często przedstawia się ten fakt przez podanie trzech struktur mezoemerycznych (różniących się od siebie rozkładem elektronów wiązań):



Inaczej przedstawia się zagadnienie wówczas, gdy aniony tlenkowe (czy inne jednowartościowe podstawniki pierwiastków elektroujemnych należących do okresu drugiego) koordynują wokół centrum koordynacji zbudowanego z pierwiastków okresu trzeciego. Tendencja do umieszczenia większej liczby elektronów między wiążącymi się rdzeniami jest w tym przypadku znacznie mniejsza, na skutek czego żaden z podstawników tlenkowych nie tworzy więcej niż pojedyncze wiązanie z centrum koordynacji w zakresie orbitali sp . Okazuje się jednak, że właśnie u pierwiastków trzeciego okresu w bardzo niewielkiej odległości energetycznej od walencyjnych orbitali $3sp$ występuje niezapełniona podpowłoka $3d$. Podstawniki tlenkowe mogą w tej sytuacji tworzyć podwójne wiązania z centrum koordynacji przez zaangażowanie orbitali d . Ta druga para elektronów wiążących, tworząca wiązanie π , jest określana jako πd . Wiązanie to nie jest jednak zbyt stabilne i bardzo łatwo zanika zwłaszcza wówczas, gdy jeden z dubletów wiąże proton (rdzeń atomu wodoru):

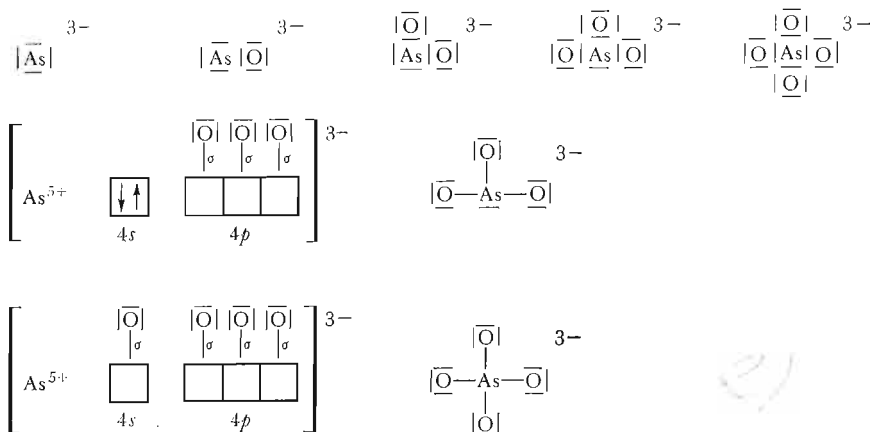


W analogiczny sposób zachowują się i inne ligandy, jak np. anion fluorkowy. I on jest zdolny — w przypadku wiązania się z pierwiastkiem trzeciego okresu — do tworzenia wiązań typu πd :



• W pierwiastkach dalszych okresów wiązania wielokrotne między centrum koordynacji a podstawnikami nie powstają, gdyż elektrony walencyjne znajdują się na dalszych powłokach, a podpowłoka d jest rozdzielona większym przedziałem energetycznym od poprzedzających ją walencyjnych podpowłok sp i nie może być wykorzystywana do tworzenia



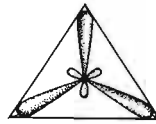
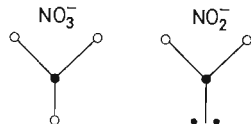
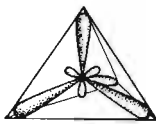
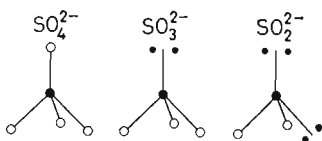
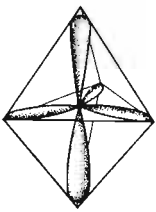
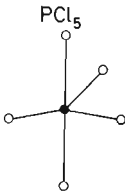
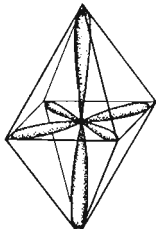
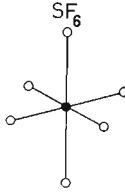
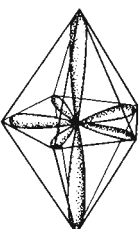
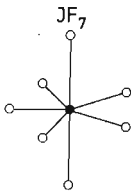
wiązań typu πd . W związku z tym wywód koordynacyjny prowadzi od razu do właściwego ujęcia występujących typów wiązań:



Dla pełnego obrazu budowy drobin musimy, oprócz charakteru wiązań, rozstrzygnąć jeszcze zagadnienie konfiguracji przestrzennej podstawników względem centrum. Okazuje się, że budowa przestrzenna drobin omawianego typu zależy jedynie od liczby wiązań typu σ_b , które tworzy centrum koordynacji z ligandami, oraz od liczby wolnych elektronów walencyjnych w sferze oddziaływania rdzenia centralnego, co przedstawiono w tabl. 2.1. Uwzględnienie sumy par elektronowych orbitali wiążących oraz wolnych par elektronowych przy pierwiastku centralnym pozwala określić od razu symetrię drobin, z tym, że wolny dublet elektronowy jest równoważny przestrzennie podstawnikowi i zajmuje określone miejsce w przestrzeni. Ta prosta reguła orzeka, że gdy liczba dubletów (wolnych i σ_b) wynosi 2, struktura jest liniowa, gdy liczba dubletów wynosi 3, podstawniki koordynacyjne względem centrum koordynacji są rozmieszczone tak, jak wierzchołki trójkąta foremnego względem środka trójkąta. Gdy liczba dubletów wynosi 4, wówczas obsadzają one jak gdyby naroża czworościanu, wewnątrz którego znajduje się centrum koordynacji. Przy większych liczbach dubletów elektronowych podstawniki lub wolne dublety elektronowe są rozmieszczone w wierzchołkach dalszych, wskazanych w tabl. 2.1, brył foremnych, w środku których znajduje się centrum koordynacji. Należy podkreślić, że przewidując strukturę drobin tą metodą, nie uwzględnia się elektronów π_b wiązań podwójnych.

Zgodnie z tym, co powiedzieliśmy uprzednio, w metodzie koordynacji większe znaczenie przypisujemy orbitalom atomowym centrum koordynacji, co prowadzi w rezultacie do znacznego uproszczenia bardzo złożonej rzeczywistości. Oczywiście, elektrony walencyjne znajdują się na orbitalach drobinowych, a jedynie ich odkształcenie, będące skutkiem różnego oddziaływania na elektrony walencyjne rdzeni o różnych elektroujemnościach, usprawiedliwia przyjęcie takiego uproszczenia.

W zależności od liczby wykorzystanych orbitali walencyjnych centrum koordynacji następuje ich „krzyżowanie się”, zwane *hybrydyzacją*, prowadzące do zmiany kształtu obszarów największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali atomowych zhybrydyzowanych. W tablicy 2.1 przedstawiono hybrydy orbitali atomowych, które powstały ze skrzyżowania obsadzonych orbitali walencyjnych sp i d . Hybryda, składająca się z takiej samej liczby orbitali jak nieskrzyżowana część podpowłok, jest traktowana

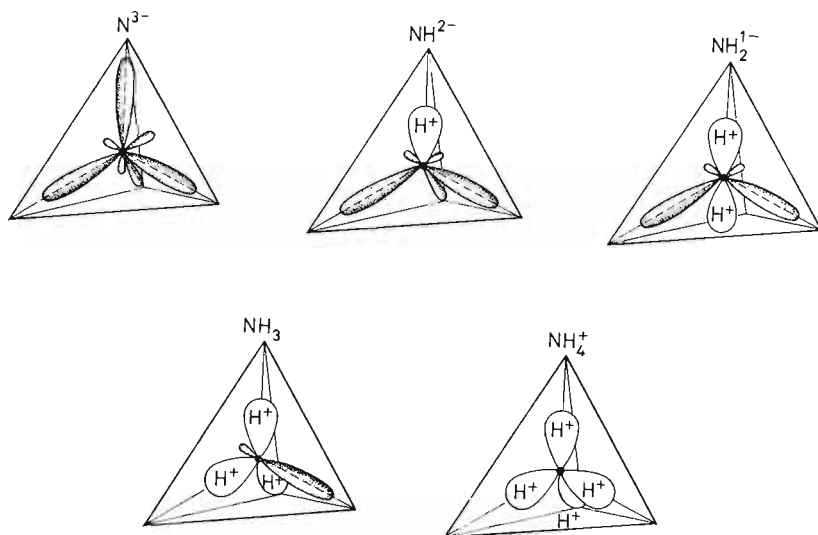
Liczba par elektronowych	Obsadzone orbitale rdzenia centralnego	Budowa przestrzenna	Hybrydy	Przykłady
2	sp	liniowa		CO_2 
3	sp^2	trójkątna		NO_3^- NO_2^- 
4	sp^3	tetraedryczna		SO_4^{2-} SO_3^{2-} SO_2^{2-} 
5	sp^3d	bipiramida trójkątna		PCl_5 
6	sp^3d^2	bipiramida oktaedryczna		SF_6 
7	sp^3d^3	bipiramida pentagonalna		IF_7 

jako jedna podpowłoka elektronowa. Na przykład przez skrzyżowanie orbitalu podpowłoki s i dwóch orbitali podpowłoki p otrzymujemy hybrydę sp^2 składającą się z trzech orbitali znajdujących się w jednej płaszczyźnie i skierowanych do wierzchołków trójkąta foremnego opisanego na rdzeniu atomowym. Warto zauważyć, że orbitale zhybrydyzowane, zarówno

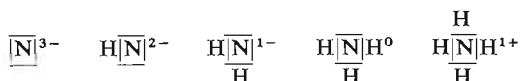
sp jak i spd , mają kształt zniekształconej ósemki obrotowej. Można więc również przewidywać kształty drobin na podstawie hybrydyzacji, wywodząc je z kształtu i wzajemnego rozmieszczenia zhybrydizowanych orbitali atomowych centrum koordynacji, co zestawiono także w tabl. 2.1.

Ujęcie to pozwala na przewidzenie struktury przestrzennej drobin na podstawie jej wzoru koordynacyjnego, on bowiem dostarcza niezbędnych wiadomości o liczbie elektronów wolnych i liczbie elektronów σ_b przy centrum koordynacji.

Odrębnym zagadnieniem jest koordynacja protonów, tj. rdzeni atomu wodoru. Ze względu na bardzo małe rozmiary protony penetrują w głąb powłok walencyjnych stabilizując się w ramach poszczególnych dwuelektronowych orbitali. Jest to zgodne z faktem, iż proton uzyskuje symetrię otoczenia elektronowego przez wypełnienie powłoki walencyjnej K dwoma elektronami. Wniknięcie protonu w dwuelektronowy orbital powoduje oczywiście zagęszczenie obszaru największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w jego okolicy, a więc „skurczenie” się orbitalu. Protony wnikają w zhybrydizowane orbitale centrum koordynacji, przy czym granicą liczby związanych protonów jest liczba wolnych orbitali elektronowych, nieobsadzonych podstawnikami koordynacyjnymi. Rozpatrzmy to na przykładzie zhybrydizowanych orbitali drobin N^{3-} :



Zapiskiem koordynacyjnym ujmuje się to jednak krócej:



Takie a nie inne rozmieszczenie protonów względem rdzenia centralnego potwierdzają w całej rozciągłości badania strukturalne. W kationie NH_4^+ kąty między wszystkimi protonami a centrum koordynacji są identyczne z kątami, jakie tworzy środek czworościanu z poszczególnymi jego wierzchołkami, tj. wynoszą 109° . W cząsteczce amoniaku NH_3 kąty proton-rdzeń centralny-proton są nieco większe od analogicznych kątów czworościanu, gdyż na kierunku jednego z wierzchołków występuje dwuelektronowy orbital zhybrydy-

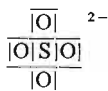
zowany, nieobsadzony protonem, i siły odpychania między trzema protonami powodują nieznaczne rozchylenie struktury.

Budowę drobin, w zależności od potrzeb, przedstawiamy najczęściej tylko z pewną dokładnością, uwzględniając jedynie te parametry strukturalne, które są istotne w prowadzonym rozumowaniu.

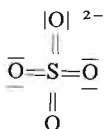
Zastanawiając się na przykład nad reakcjami kationu amonowego NH_4^+ wprowadzonego w postaci jakiejś soli, np. siarczanu, możemy nie być zainteresowani budową anionu siarczanowego i przedstawić jego wzór w postaci wskazującej jedynie na „skład stechiometryczny” drobin:



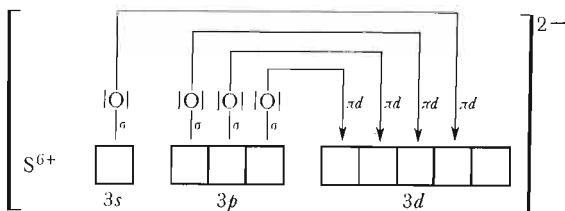
Bardziej szczegółowo ujmując budowę anionu siarczanowego wzór koordynacyjny wskazujący na rozkład rdzeni w drobinie:



Nie uwzględnia on jednak typów wiązań ujmowanych zapisem:



lub dokładniej schematem:



Wreszcie, gdy interesuje nas szczególnie budowa przestrzenna drobin, przedstawiamy ją określając położenia środków ciężkości tworzących ją rdzeni w następujący sposób:



Mówiąc natomiast „anion siarczanowy”, widzimy drobinę we wszystkich przedstawionych tu aspektach strukturalnych.

2.5. Drobin y jednordzeniowe pierwiastków przejściowych

Do pierwiastków przejściowych zaliczymy te spośród pierwiastków dsp , których elektroujemność jest na tyle duża, że powstaje możliwość obsadzenia orbitali walencyjnych d elektronami. Są to pierwiastki bloku dsp o ładunku rdzenia większym niż 3, a więc pierwiastki leżące za skandem, za itrem, za lutetem i za loreensem.

Obecność podpowłoki d w sferze walencyjnej jest przyczyną różnic w strukturze i typach połączeń chemicznych, które mogą tworzyć pierwiastki przejściowe. Rozpatrzmy tu pokrótce te odmienności.

Znaczna liczba walencyjnych orbitali tych pierwiastków powoduje, iż nie mają one zdolności do tworzenia drobin jednordzeniowych o ujemnym bilansie ładunku. Podpowłoka d bowiem zapełnia się jedynie do momentu uzyskania przez układ rdzeń-elektrony walencyjne bilansu ładunku $2+$, a następne elektrony pojawiają się na orbitalu s następnej powłoki. Jednak elektroujemność s pierwiastków przejściowych jest bardzo mała, gdyż w momencie wprowadzania elektronów na podpowłokę s układ rdzeń-elektrony d ma zaledwie dwudodatni ładunek bilansowy. Może on być porównywany z pierwiastkami głównymi o rdzeniach dwudodatnich, np. Mg^{2+} , których zdolność do wiązania elektronów jest bardzo mała. Dlatego też i one nie tworzą dwurdzeniowych drobin o ujemnym bilansie ładunku, zbyt słabe oddziaływanie przesłoniętych elektronami rdzeni uniemożliwia bowiem stabilizację wiązań. Pierwiastki rodzin dodatkowych tworzą zatem przede wszystkim jeden rodzaj drobin homordzeniowych, tzn. drobin jednordzeniowe.

Wolne elektrony obsadzają w pierwiastku dodatkowym walencyjne orbitale d w takich liczbach, że bilans ładunku układu rdzeń-elektrony walencyjne jest jeszcze dodatni. Liczba elektronów pozardzeniowych, które mogą wystąpić w trwałych jednordzeniowych drobinach pierwiastków przejściowych, może być różna i wynika z symetrii orbitali d . Jak to przedstawiono w § 1.8, orbitale d można podzielić na dwie grupy (d_y i d_z), które po zapełnieniu elektronami stwarzają symetryczne otoczenie rdzenia elektronami walencyjnymi. Przypomnijmy tu, że symetrię na podpowłoce d można uzyskać przy obsadzeniu orbitali d_z sześcioma elektronami lub orbitali d_y czterema elektronami oraz przy łącznym obsadzeniu dziesięcioma elektronami wszystkich orbitali d . Dość trwałe otoczenie walencyjne podpowłoki d powstaje i wówczas, gdy omawiane grupy orbitali d są obsadzane pojedynczymi elektronami, a więc gdy trzy elektrony obsadzają pojedynczo orbitale d_z lub dwa elektrony obsadzają orbitale d_y oraz gdy pięć elektronów obsadza pojedynczo trzy orbitale d_z i dwa orbitale d_y . Okazuje się więc, że liczba kombinacji zapewniających symetryczny układ elektronów walencyjnych na podpowłoce d jest znaczna. Dla konkretnej drobiny homojądrowej występuje jednak pewne ograniczenie związane z tym, że bilansowy ładunek elektryczny drobin (podobnie jak jednordzeniowych drobin pierwiastków głównych) nie przekracza wartości 4.

Rozpatrzmy przykładowo, na podstawie omówionej wyżej zasady, rozmieszczenie elektronów w trwałych jednordzeniowych drobinach pierwiastków przejściowych trzeciego okresu, których rdzenie mają budowę $K^2L^8M^8$. Dwa pierwsze pierwiastki okresu, ${}_{19}K$ i ${}_{20}Ca$, nie mają zdolności do wiązania elektronów i są zaliczane do pierwiastków głównych. Pierwszym zatem pierwiastkiem przejściowym w tym okresie będzie skand, którego rdzeń ma trójodatni bilans ładunku. W zasadzie można by było przewidywać istnienie, obok trójdatnich drobin-rdzeni Sc^{3+} , drobin Sc^+ , w których wystąpiłyby pojedynczo obsadzone elektronami orbitale d_y . Dotychczas jednak drobin jednordatnich skandu nie udało się otrzymać, co można by tłumaczyć tym, iż do dalszego wypełniania orbitali d konieczny jest dwudodatni bilans ładunku.

Następny z kolei pierwiastek omawianego okresu — tytan, o czterododatnim rdzeniu, tworzy drobin jednordzeniowe o ładunku czterododatnim Ti^{4+} , w których nie występują

elektrony d , jak również mniej trwałe drobin-y Ti^{2+} z orbitalami d_y wypełnionymi pojedynczymi elektronami. Są również znane trójdodatnie drobin-y tytanu Ti^{3+} z pojedynczym elektronem d na orbitalu d_z , wykazującym pewną symetrię przestrzenną.

Wanad, pierwiastek o pięciოდodatnim rdzeniu atomowym, ze względu na wysoki bilans ładunku przekraczający wartość $4+$, nie występuje w postaci drobin-rdzeni. Tworzy on tylko jedną trwałą drobinę jednojądrową V^{3+} z pojedynczo wypełnionymi dwoma orbitalami d_y . Mniej trwałymi drobinami są drobin-y V^{2+} z analogicznie wypełnionymi orbitalami d_z .

Chrom, podobnie jak wanad, nie tworzy drobin-rdzeni. Najtrwalszą drobiną jednorzeniową chromu jest Cr^{3+} , w której sześciოდodatni rdzeń tego pierwiastka jest otoczony trzema elektronami walencyjnymi rozmieszczonymi pojedynczo na orbitalach d_e . Bez porównania mniej trwałym i bardzo łatwo oddającym elektrony jest układ składający się z sześciოდodatniego rdzenia chromu i czterech elektronów walencyjnych (orbitale d_y), znany jako Cr^{2+} .

Następny pierwiastek drugiego okresu — mangan, o siedmiოდodatnim rdzeniu, tworzy właściwie tylko jedną trwałą drobinę jednorzeniową, tj. Mn^{2+} , z pięcioma elektronami walencyjnymi pojedynczo obsadzającymi pięć orbitali d . Znanе są również: czterოდodatnie drobin-y Mn^{4+} z jednoelektronowym wypełnieniem orbitali d_e , trójdodatnie drobin-y Mn^{3+} z wypełnionymi orbitalami d_y oraz jednododatnie drobin-y Mn^{1+} z wypełnionymi orbitalami d_e . Wszystkie te drobin-y mają jednak zdolność do kompleksowego wiązania drobin ligandów i w wyjątkowych tylko przypadkach występują w postaci drobin jednorzeniowych.

Żelazo — pierwiastek o ośmiódodatnim rdzeniu — tworzy trwałe drobin-y jednojądrowe Fe^{3+} z pięcioma elektronami d rozmieszczonymi pojedynczo na poszczególnych orbitalach. Nieco mniej trwałe są drobin-y Fe^{2+} z sześcioma elektronami d na orbitalach d_e .

Rdzeń kobaltu jest obdarzony dziewięciódodatnim ładunkiem. Trwała drobin-a Co^{2+} odznacza się symetrią wynikającą z wypełnienia czterema elektronami orbitali d_y i trzema elektronami orbitali d_e . Mniej trwała drobin-a o bilansie $3+$ ma symetryczne otoczenie elektronowe wynikające z obsadzenia orbitali d_e sześcioma elektronami.

Kolejny pierwiastek, nikiel, o dziesięciódodatnim ładunku rdzenia, tworzy tylko jedną trwałą drobinę o bilansie dwudodatnim — Ni^{2+} , której sześć elektronów obsadza orbitale d_e , a dwa — orbitale d_y .

Ostatni z omawianego szeregu pierwiastków dodatkowych — miedź, o jedenastódodatnim rdzeniu, występuje w związkach w postaci jednorzeniowych drobin Cu^+ z kompletem elektronów d (tu wyjątkowo jest przekroczona reguła dwudodatniego bilansu ładunku warunkującego stabilizację elektronów d , co się tłumaczy dużą trwałością struktury elektronowej stanowiącej kompletne wypełnienie podpowłoki). W pewnych warunkach trwalszą drobiną jednojądrową miedzi jest Cu^{2+} z dziewięcioma elektronami; taka liczba elektronów również zapewnia wysoką symetrię podpowłoki walencyjnej.

Przegląd jednorzeniowych drobin pierwiastków przejściowych drugiego okresu przemawia za istnieniem pewnych prawidłowości jak również za tym, że w wielu przypadkach obsadzenie powłok walencyjnych w drobinach jednojądrowych należy traktować indywidualnie dla różnych pierwiastków i trudno jest wskazać jednoznaczną ogólną regułę tworzenia drobin jednorzeniowych w bloku dsp .

2.6. Heterordzeniowe połączenia pierwiastków przejściowych

Równie istotne skutki strukturalne ma pojawienie się orbitali walencyjnych d w zakresie połączeń heterodrobinowych. W rezultacie pierwiastki przejściowe, ze względu na małą elektroujemność s , nie tworzą połączeń homordzeniowych, znaczna natomiast elektroujemność d sprzyja tworzeniu połączeń heterordzeniowych, między innymi z takimi podstawnikami koordynacji, jak aniony fluorkowe, tlenkowe itp.

W pierwiastkach głównych wprowadzenie podstawnika do otoczenia centrum koordynacji wymagało nieuchronnie usunięcia wolnego dubletu elektronowego, gdyż zarówno podstawniki jak i wolne dublety angażowały te same orbitale sp centrum koordynacji. W związku z tym drobinę typu AO_4 występowały u pierwiastków głównych tylko wówczas, gdy przy centrum koordynacji nie było wolnych par elektronowych. Stąd też każdy pierwiastek główny mógł tworzyć co najwyżej jedną drobinę tego rodzaju o określonym bilansie ładunku. Na przykład chlor jako centrum koordynacji mógł być otoczony co najwyżej czterema anionami tlenkowymi w drobinie ClO_4^- . Podobnie siarka tworzyła tylko jedną drobinę tego typu SO_4^{2-} , a fosfor PO_4^{3-} .

W pierwiastkach przejściowych wolne elektrony pojawiają się wyłącznie na orbitalach d , dzięki czemu walencyjne orbitale sp są zawsze dostępne dla podstawników koordynacji. Aniony tlenkowe np., wiążąc się z centralnym pierwiastkiem przejściowym, mogą obsadzić wszystkie orbitale sp , w zasadzie niezależnie od zmiennej liczby wolnych elektronów walencyjnych występujących w sferze d . Dzięki temu, że wolne elektrony obsadzają inne orbitale, a elektrony podstawników koordynacyjnych inne — pierwiastek przejściowy może tworzyć kilka drobin danego typu, np. typu AO_4 , różniących się od siebie ładunkiem.

Porównajmy sytuację wolnych elektronów i podstawników koordynacyjnych w pierwiastku głównym i przejściowym, o tym samym ładunku rdzenia, i wskażmy na różne możliwości tworzenia drobin heterordzeniowych przy wzrastającej liczbie wolnych elektronów walencyjnych (tabl. 2.2).

Pojawienie się sfery walencyjnej d pociąga za sobą jeszcze głębsze skutki i jest przyczyną tworzenia się połączeń chemicznych nie występujących w zasadzie u pierwiastków głównych. Są to tzw. *związki kompleksowe*, których przykładem może być anion żelazocyjankowy $Fe(CN)_6^{4-}$. Wzajemne rozmieszczenie poszczególnych elementów struktury w drobinach tego rodzaju jest podobne jak u omawianych już związków koordynacyjnych. Występuje również element centralny (w rozpatrywanym przykładzie drobiną Fe^{3+} , która jest otoczona innymi prostymi drobinami, np. CN^-). Połączenia takie nazywamy *kompleksami*, a poszczególne ich fragmenty — *centrami kompleksów* oraz *ligandami*.

Związki kompleksowe tworzą się w wyniku zwiększającej się polaryzowalności zewnętrznej powłoki elektronowej rdzenia pierwiastka przejściowego, stanowiącego centrum kompleksu, na skutek wprowadzenia pewnej liczby elektronów d . Im większy więc jest ładunek rdzenia pierwiastka przejściowego, tym więcej może wystąpić elektronów na powłoce d , co pociąga za sobą łatwiejszą polaryzowalność ostatniej powłoki rdzeniowej. Polaryzowalność wzrasta również w miarę oddalania się podpowłoki d od jądra, co następuje w miarę wzrostu liczby powłok rdzeniowych. Patrząc na układ okresowy (tabl. 1.10) stwierdzamy więc, że zdolność do tworzenia kompleksów wzrasta u pierwiastków przejściowych danego okresu w miarę wzrostu ładunku rdzenia, z drugiej zaś strony zwiększa się w grupie w miarę przybywania nowych powłok rdzeniowych.

Drobiny tlenowe pierwiastków głównych i przejściowych

Liczba elektronów walencyjnych	Pierwiastek główny	Pierwiastek przejściowy
0	Cl^{7+} $\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ s p ClO_4^{1-}	Mn^{7+} $\begin{array}{ c c c c c } \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ d s p MnO_4^{1-}
1		Mn^{7+} $\begin{array}{ c c c c c } \hline \downarrow & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ d s p MnO_4^{2-}
2	Cl^{7+} $\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ s p ClO_3^{1-}	Mn^{7+} $\begin{array}{ c c c c c } \hline \downarrow & \downarrow & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ d s p MnO_4^{3-}
3		Mn^{7+} $\begin{array}{ c c c c c } \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow & \square & \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$ d s p MnO_4^{4-}
4	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \square & \square \\ \hline \end{array}$ s p ClO_2^{1-}	

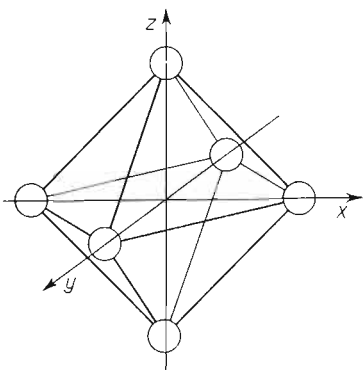
Wskazaliśmy na to, że kompleksy mają w zasadzie podobną strukturę do omówionych uprzednio drobin koordynacyjnych. I tu można wyróżnić układ centralny, który z reguły jest zbudowany z rdzenia pierwiastka przejściowego oraz pewnej liczby elektronów walencyjnych znajdujących się na podpowłoce d , w rezultacie czego układ centralny jest obdarzony ładunkiem dodatnim, nie przekraczającym jednak wartości $4+$, a w szczególnym przypadku może być elektroobojętny a nawet ujemny. Jest to zatem jednordzeniowa drobina pierwiastka dsp o ograniczonej wartości ładunku ($q \leq 4$), zawierająca wolne elektrony d , jak np.: Pt^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Ni^0 itp.

Centrum kompleksu jest otoczone ligandami — prostymi drobinami lub drobinami bardziej złożonymi, zarówno elektroobojętnymi jak i obdarzonymi ładunkami ujemnymi. Najprościej można ująć budowę kompleksu przez rozpatrzenie struktury z punktu widzenia jego centrum i obsadzenia atomowych powłok walencyjnych układu centralnego przez ligandy.

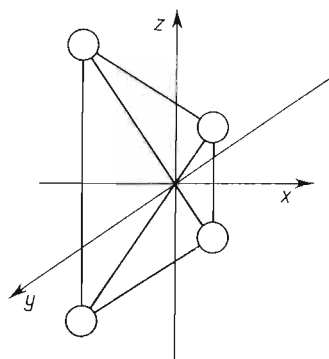
Okazuje się, że drobiny otaczające centrum koordynacji wywierają pewien wpływ na elektrony walencyjne znajdujące się w podpowłoce d , która może w takich warunkach

uleć rozszczerpieniu. Elektrony podpowłoki walencyjnej d w drobinie jednordzeniowej — jonie pierwiastka przejściowego — są pod względem energetycznym identyczne. O stanie energetycznym elektronów decydują bowiem pierwsze liczby kwantowe, stąd też — w przypadku jonu swobodnego — elektrony obsadzają podpowłokę d , zgodnie z zasadą największej różnorodności. W przypadku jednak, gdy drobina jednordzeniowa stanowi centrum koordynacji, na skutek oddziaływania ligandów energia poszczególnych orbitali d zmienia się, co doprowadza do wystąpienia poważniejszych różnic między nimi.

Ligandy otaczają centrum koordynacji symetrycznie i na ogół ich położenia wyznaczają wierzchołki brył foremnych opisanych na rdzeniu centralnym, takich jak: czworościan, ośmiościan, sześcián itd. Oddziałują więc one na elektrony d z określonych kierunków. Ujemnie naładowane albo dipolowe podstawniki powodują zwiększenie energii tych orbitali d , które znajdują się na kierunku ich działania, natomiast zmniejszenie stanu energetycznego pozostałych orbitali. Rozpatrzmy to na przykładzie tzw. otoczenia ośmiościennego składającego się z sześciu ligandów wyznaczających wierzchołki tej bryły foremnej, w środku której znajduje się centrum koordynacji (rys. 2.8).



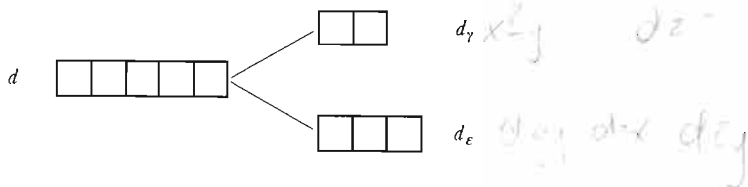
Rys. 2.8. Oktaedryczne otoczenie centrum kompleksu



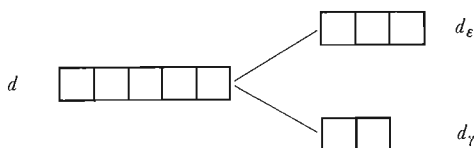
Rys. 2.9. Tetraedryczne otoczenie centrum kompleksu

Ligandy działają tu z kierunków zgodnych z położeniem orbitali d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$. W związku z tym te właśnie orbitale stanowiące ugrupowanie d_e zwiększają swą energię, orbitale d_t zaś stają się energetycznie uboższe.

W rezultacie podpowłoka d ulega rozszczepieniu jak gdyby na dwie różniące się pod względem energetycznym podpowłoki:

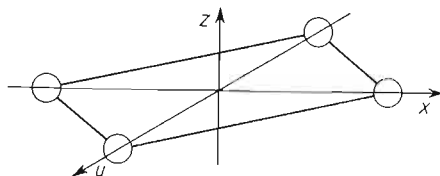


Rozpatrzmy może jeszcze rozszczepienie orbitali d w przypadku rozmieszczenia czterech ligandów w narożach czworościanu i wierzchołkach kwadratu. Rysunek 2.9 wskazuje, iż w przypadku symetrii tetraedrycznej wzbogaceniu energetycznemu ulegną orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} , a więc orbitale d_t :

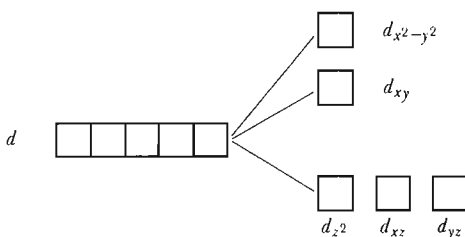


Rozmieszczenie ligandów w narożach kwadratu (rys. 2.10) powoduje potrójne rozszczepienie. W tym przypadku bowiem najsilniejszemu wzbogaceniu energetycznemu ulegają orbitale $d_{x^2-y^2}$, słabszemu — położone w tej samej płaszczyźnie orbitale d_{xy} , natomiast

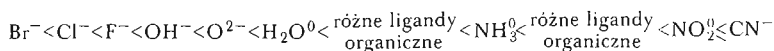
Rys. 2.10. Płaskie czteroligandowe otoczenie centrum kompleksu



trzy orbitale położone w płaszczyznach zawierających oś z zmniejszają swą energię. W rezultacie z pięciu orbitali d o podobnym stanie energetycznym powstaje bardziej zróżnicowany układ:



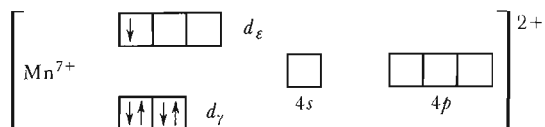
Działanie rozszczepiające różnych ligandów nie jest jednak takie samo i można je podzielić na słabo i silnie oddziałujące na stany walencyjne d centrum kompleksu. Pod względem właściwości rozszczepiających, typowe ligandy można uszeregować według wzrastającego działania:



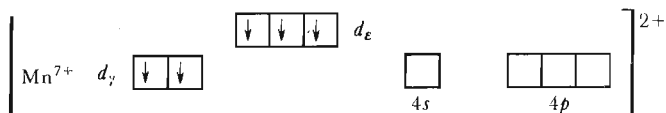
Do silnie rozszczepiających (wytwarzających tzw. silne pole) zaliczymy te ligandy, które leżą na prawo od wody. Znajdziemy tu szereg drobin organicznych, często bardziej złożonych, a z połączeń prostych — amoniak, dwutlenek azotu i anion cyjankowy. W przypadku powstania dużej różnicy energetycznej między poszczególnymi orbitalami d , obsadzanie ich elektronami przebiega w sposób inny niż w przypadku podpowłoki nierozszczepionej. Reguła Hunda stosuje się tu oddzielnie w zakresie niżej położonych stanów d , a oddzielnie w zakresie wyższych stanów energetycznych. Doprowadza to do tzw. zsunęcia się elektronów niesparowanych na orbitale o niższej energii. Rozpatrzmy to na przykładzie pięcioelektronowej struktury walencyjnej kationu manganowego Mn^{2+} , który w stanie swobodnym ma budowę:



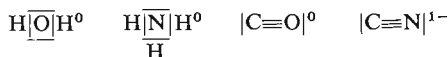
a jego centrum koordynacji z rozszczepionymi działaniem pola tetraedrycznego orbitalami d ma budowę:



W przypadku słabego rozszczepienia (działania ligandu wytwarzającego zbyt słabe pole) nie dochodzi do zsunięcia elektronów i obsadzenie elektronami podpowłoki d nie ulega zmianie:



Rozpoczynając nasze rozważania nad kompleksami, zwróćmy uwagę przede wszystkim na układy najprostsze, tj. takie, w których ligand jest donorem pojedynczego dubletu elektronowego obsadzającego jak gdyby wolne orbitale walencyjne dsp pierwiastka centralnego. Do takich ligandów należą drobiny proste, które mają co najmniej jeden dublet elektronowy, nie wchodzący w skład wiązania σ_b . Przykładami takich drobin mogą być:



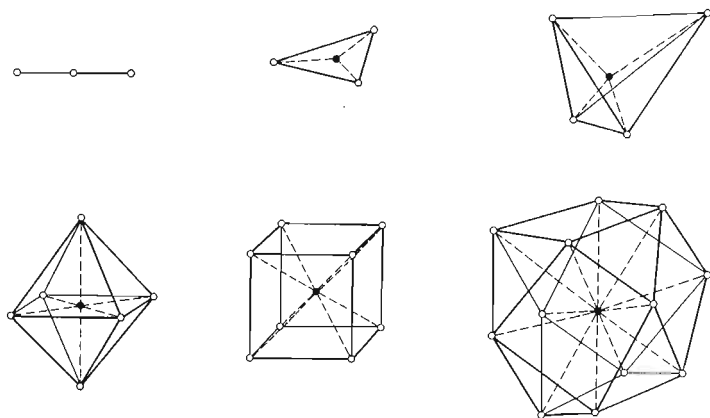
- *Liczbę koordynacyjną*, tj. liczbę ligandów, które otaczają dane centrum koordynacji, można obliczyć uwzględniając trzy istotne czynniki.

Pierwszy z nich to tzw. *czynnik elektronowy*, zgodnie z którym liczba związanych ligandów odpowiada liczbie wolnych, nie obsadzonych elektronami orbitali walencyjnych dsp . Na skutek działania rozszczepiającego w zakresie ligandów o silnym działaniu można założyć, że liczba wolnych orbitali jest taka, jaka wynikałaby z faktu obsadzania elektronami podpowłoki d przy odrzuceniu reguły największej różnorodności. Ponieważ pełen komplet walencyjny pierwiastka przejściowego dsp składa się z dziewięciu orbitali, przeto obliczenie liczby wolnych orbitali sprowadza się do odjęcia od dziewięciu liczby elektronów walencyjnych podzielonej przez dwa i zaokrąglonej do najbliższej większej liczby całkowitej (gdyby w wyniku takiego dzielenia otrzymało się liczbę ułamkową). Postępowanie tego rodzaju, poza nielicznymi przypadkami, jest w rezultacie zgodne z podanymi poprzednio rozważaniami. Okazuje się, że przy większej liczbie elektronów w powłokach walencyjnych rozszczepienie podpowłoki d , z reguły niezależnie od tego, jakich grup orbitali dotyczy, prowadzi do „uwolnienia” podobnej liczby orbitali.

Następnym czynnikiem, który musi zostać uwzględniony przy obliczaniu liczby koordynacyjnej, jest *czynnik symetrii przestrzennej*. Jest on szczególnie istotny wtedy, gdy centrum kompleksu jest obdarzone ładunkiem. Ligandy dipolowe czy też naładowane ujemnie rozmieszczają się wówczas symetrycznie, jak gdyby w narożach lub w wierzchołkach figur czy brył foremnych. Z tego punktu widzenia szczególnie uprzywilejowane będą liczby koordynacyjne, przy których może się pojawić omawiana symetria (rys. 2.11). Są to liczby: 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, ... Jeśli w wyniku obliczenia elektronowego stwierdzimy możliwość przyłączenia innej liczby ligandów od wyżej wskazanych i zapewniających sy-

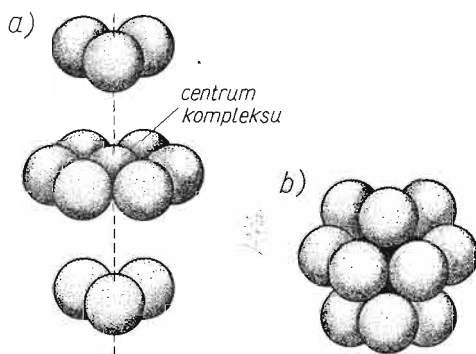
metrię przestrzenną, to wówczas liczba koordynacyjna będzie z reguły mniejsza (niekiedy większa) i odpowiadająca najbliższej liczbie „symetrycznej”.

Ostatnim wreszcie czynnikiem ograniczającym liczbę koordynacyjną jest tzw. *czynnik upakowania*. Wynika on bezpośrednio z warunków geometrycznych i określa możliwość zmieszczenia się odpowiedniej liczby ligandów w bezpośrednim sąsiedztwie centrum koor-



Rys. 2.11. Symetria otoczenia ligandowego

dynacji. Wymaga zatem znajomości promienia centrum koordynacji i ligandów. Wynika on ze stosunku promieni pierwiastka centralnego oraz ligandu. Rozpatrzmy możliwości upakowania ligandów, gdy promienie centrum i ligandu są takie same (rys. 2.12a). Okazuje się, że wokół kuli centralnej można zmieścić dwanaście kul o tym samym promieniu przy



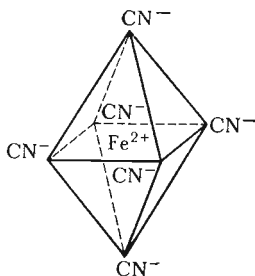
Rys. 2.12. Najgęstsze upakowanie otoczenia ligandowego w przypadku różnych promieni centrum i podstawników

spełnieniu warunku, iż każda z nich ma z kulą centralną punkt wspólny (rys. 2.12b). Stosunkowo łatwo można uzasadnić, że w zależności od stosunku promieni centrum koordynacji r_c i ligandów r_l możliwe jest upakowanie następujących liczb ligandów:

$0,15 < r_c/r_l < 0,23$	trzy ligandy
$0,23 < r_c/r_l < 0,41$	cztery ligandy
$0,41 < r_c/r_l < 0,73$	sześć ligandów
$0,73 < r_c/r_l < 1$	osiem ligandów
$r_c/r_l = 1$	dwanaście ligandów

W celu zilustrowania podanych tu ogólnych zasad rozpatrzmy kilka przykładów

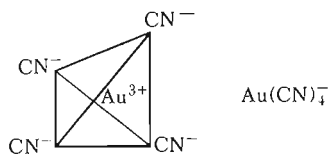
Obliczmy liczbę anionów cyjankowych CN^- , które mogą być związane przez dwudodatni jon żelaza Fe^{2+} . Rdzeń żelaza ma ładunek $8+$, skutkiem czego w dwudodatnim jonie żelaza występuje sześć elektronów walencyjnych. Na skutek rozszczepienia podpowłok d liczba orbitali zajętych przez elektrony może w pierwszym przybliżeniu wynosić $6/2 = 3$. W związku z tym liczba orbitali wolnych jest równa $9 - 3 = 6$, a zatem jon żelazawy ma zdolność związania sześciu anionów cyjankowych, z których każdy obsadza dubletem elektronowym jeden wolny orbital. Uwzględniając warunek symetrii stwierdzimy, że liczba podstawników wynikająca z obliczenia (6) powoduje powstanie układu oktaedrycznego wokół centrum koordynacji. Sprawdzmy z kolei, czy wstępne obliczenie liczby wolnych orbitali jest zgodne z przesunięciami w budowie elektronowej pierwiastka centralnego pod wpływem działania oktaedrycznego pola ligandów. Wzbogaceniu energetycznemu uległy orbitale d_{xy} , a zatem wolne elektrony walencyjne obsadziły trzy orbitale d_e o niższej energii. Promienie centrum koordynacji i zastępcze promienie ligandów nie odbiegają od siebie znacznie, co umożliwia upakowanie się sześciu anionów cyjankowych wokół pierwiastka centralnego. W wyniku otrzymujemy jon kompleksowy o wzorze:



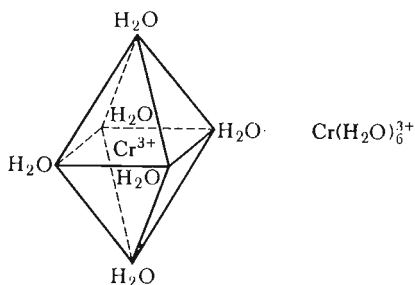
Ładunek całości można obliczyć, bilansując ładunek centrum kompleksu oraz ligandów — co prowadzi do wzoru sumarycznego:



Rozpatrzmy inny przykład koordynacji tych samych anionów cyjankowych wokół trójdodatniego jonu złota. Rdzeń złota ma ładunek $11+$, a więc Au^{3+} ma w sferze walencyjnej osiem elektronów. Dzieląc 8 przez 2 uzyskujemy liczbę dubletów, które mogą obsadzić część orbitali walencyjnych. Odejmując z kolei liczbę orbitali obsadzonych od ogólnej liczby dziewięciu orbitali dochodzimy do wniosku, że w pierwszym przybliżeniu liczba wolnych orbitali walencyjnych wynosi pięć. Jednak pięć podstawników, które mogłyby być związane przez kation złotowy, nie spełni warunku symetrii przestrzennej, w związku z tym wokół kationu złotowego wystąpią jedynie cztery aniony cyjankowe. Sprawdzmy z kolei jak przedstawia się obsadzenie elektronami orbitali d w przypadku rozszczepienia tetraedrycznego. Niższy stan energetyczny uzyskują dwa orbitale, które zostają obsadzone czterema elektronami. Cztery pozostałe z ośmiu elektronów walencyjnych kationu złotowego obsadzą trzy wyższe energetycznie orbitale d_e i zgodnie z zasadą największej różnorodności na jednym orbitalu wystąpi dublet elektronowy, na dwóch pozostałych — pojedyncze niesparowane elektrony. Pozostają więc wolne cztery orbitale walencyjne sp , które mogą być obsadzone czterema ligandami. Warunek upakowania jest tu oczywiście spełniony i struktura drobiną przedstawia się następująco:



Rozpatrzmy jeszcze inny przykład, w którym kompleksowaniu ulegną ligandy o słabym działaniu rozszczepiającym. Zastanówmy się nad liczbą koordynacyjną sześciowartościowego chromu w stosunku do drobin wody. Słabe rozszczepienie ligandów pozwala sądzić, że orbitale d są obsadzone zgodnie z zasadą największej różnorodności, stosowaną dla całej podpowłoki. Kation chromowy Cr^{3+} zawiera trzy elektrony walencyjne, gdy rdzeń chromu jest sześciowartościowy. Są one rozmieszczone na trzech orbitalach d w stanach niesparowanych. Spośród dziewięciu orbitali walencyjnych zatem sześć jest dostępnych dla ligandów, kation chromowy może więc łączyć sześć drobin wody. Przy tej liczbie koordynacyjnej jest oczywiście spełniony obowiązujący tu warunek symetrii, gdyż centrum koordynacji jest naładowane. Podobieństwa promieni centrum i ligandów nie prowadzą do dodatkowego ograniczenia liczby koordynacyjnej warunkiem upakowania. W związku z tym wzór kompleksu przedstawia się następująco:

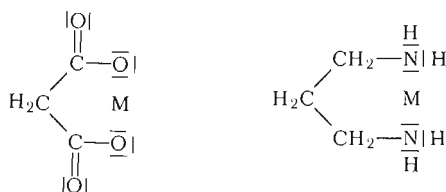


Ostatnim przykładem, który rozpatrzmy w zakresie ligandów jednofunkcyjnych, tj. dostarczających jednego dubletu elektronowego do otoczenia pierwiastka centralnego, będzie elektroobojętne centrum koordynacji w polu działania silnie rozszczepiających elektroobojętnych ligandów CO. Obliczmy, ile drobin CO może utrzymać atom żelaza Fe^0 . Atom żelaza ma osiem elektronów walencyjnych, tj. tyle, ile wynosi ładunek jego rdzenia. Nie wnikając chwilowo w szczegóły ich rozmieszczenia stwierdzimy, że ta liczba elektronów jest zdolna do obsadzenia co najmniej czterech orbitali walencyjnych. Okazuje się, że rozszczepienie d jest w tym przypadku istotnie takie, że wszystkie elektrony walencyjne ulegają sparowaniu. Spośród dziewięciu możliwych orbitali zatem pięć pozostaje w stanie nieobsadzonym, co umożliwia związanie pięciu ligandów. Warunki symetrii przestrzennej nie muszą tu być spełnione, gdyż zarówno centrum koordynacji jak i ligandy są elektrycznie obojętne. Upakowanie również nie ogranicza liczby koordynacyjnej. Dochodzimy zatem do wzoru karbonylku żelaza:



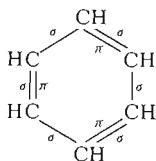
Obok wymienionych prostych ligandów, wiążących się z centrum kompleksu dwoma elektronami, są znane również bardziej złożone drobinny mające zdolność do łączenia się z pierwiastkami przejściowymi. Wyróżnimy wśród nich przede wszystkim tzw. *ligandy*

kleszczowe, które są drobinami mającymi dwie powiązane z sobą grupy zdolne do kompleksowania. Przykładem tego rodzaju ligandów mogą być np. aniony kwasów dwukarboksylowych lub też dwuaminy:

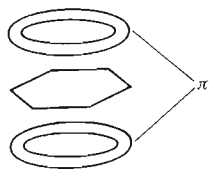


Ze względu na swą strukturę przestrzenną ligandy kleszczowe przyłączają się dwoma grupami funkcyjnymi do centrum kompleksu, które na schematach zaznaczono symbolem M. W kompleksach tego rodzaju oblicza się liczbę podstawników, korzystając w pierwszym rzędzie z omówionego już tzw. warunku elektronowego, określającego liczbę nie zajętych orbitali walencyjnych przy centrum kompleksu. Nieco bardziej skomplikowane warunki przestrzenne są związane przede wszystkim z możliwością upakowania przewidywanej liczby ligandów kleszczowych, co już w mniejszym stopniu jest związane z promieniami zastępczymi. W przypadku ligandów dwukleszczowych wokół centrum koordynacji mogą zmieścić się w zasadzie dwa dwufunkcyjne podstawniki przekręcone w stosunku do siebie o 90° . Kompleksy tego rodzaju, zwane *chelata*mi, są tworzone nie tylko z ligandami dwukleszczowymi, ale i z mającymi większą liczbę grup funkcyjnych.

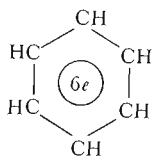
Odrębną i bardzo interesującą grupę połączeń kompleksowych stanowią kompleksy z ligandami, które wiążą się z centrum koordynacji zdelokalizowanymi elektronami π . Okazuje się, że wiązania podwójne w węglowodorach wykazują często interesującą cechę — uwspólniania wiążących elektronów π przez wszystkie rdzenie drobin. Klasycznym przykładem delokalizacji elektronów π są wiązania występujące w benzenie C_6H_6 . Związek ten, o budowie pierścieniowej, składa się z sześciu połączonych z sobą grup CH i jest jako całość elektrycznie obojętny. Wynika stąd, że obok pojedynczych wiązań σ , występujących między poszczególnymi rdzeniami węgla w pierścieniu jak i rdzeniami węgla i wodoru, sześć elektronów wchodzi dodatkowo w układ wiązań. Są one zdolne do wytworzenia wiążących orbitali π między rdzeniami węgla i początkowo sądzono, iż co drugi rdzeń węgla jest połączony z następnym rdzeniem węgla podwójnym wiązaniem:



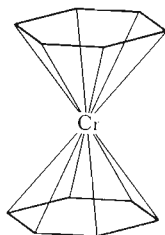
Szczegółowsze badania struktury benzeny doprowadziły jednak do wniosku, że elektrony π nie należą do konkretnych rdzeni węgla, a są równomiernie rozłożone na wszystkie rdzenie, tworząc tzw. *zdelokalizowany orbital π* o sześcieelektronowej pojemności. Obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia tych elektronów w stosunku do rdzeni węgla w pierścieniu benzenowym można przedstawić następująco:



Stąd też lepiej oddaje strukturę benzenu zapis, w którym elektrony zdelokalizowane zaznaczamy wewnątrz pierścienia:

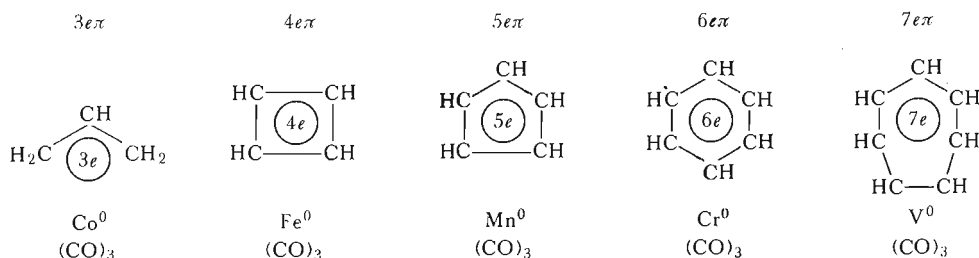


Drobiny mające zdelokalizowane elektrony π_b łatwo wchodzi w kompleksy stanowiące otoczenie pierwiastków przejściowych. Wiązanie w tym przypadku wytwarza się przez oddziaływanie zdelokalizowanych elektronów π_b z wolnymi orbitalami walencyjnymi. Rozpatrzmy możliwość wiązania pierścieni benzenowych przez atom chromu. Elektrycznie obojętny chrom — pierwiastek przejściowy VI grupy, o sześciოდodatnim rdzeniu, ma w sferze walencyjnej sześć elektronów. W zasadzie więc na dziewięciu orbitalach walencyjnych tego pierwiastka znajduje się jeszcze miejsce dla dwunastu elektronów. Zdelokalizowane elektrony π_b wiążą się z centrum koordynacji w ten sposób, że obsadzają wszystkie wolne stany energetyczne niezależnie od tego, czy są one już częściowo obsadzone niesparowanymi elektronami, czy też nie. Dzieje się tak dlatego, iż orbitale zdelokalizowane są znacznie łatwiej odkształcalne i wykazują znacznie luźniejszą strukturę elektronową. Dwanaście wolnych pozycji elektronowych wokół elektrycznie obojętnego atomu chromu może być obsadzone w przypadku przyłączenia dwóch pierścieni benzenowych, z których każdy dostarcza sześciu elektronów. Powstaje kompleks o strukturze sandwiczowej, w którym chrom jest „obłożony” z dwóch stron dwoma pierścieniami benzenowymi:



Nieco bardziej złożone są połączenia heteroligandowe. Bardzo interesującym szeregiem tego rodzaju kompleksów jest szereg połączeń następujących po sobie w układzie okresowym pierwiastków przejściowych, przy których obok drobin CO są skompleksowane drobin organiczne o różnej liczbie zdelokalizowanych elektronów. Podstawniki CO mają również wiązania wielokrotne i można założyć, że i one wiążą się z centrum koordynacji elektronami π_b , są one jednak donorami jedynie jednego dubletu elektronowego. Pozostałe do wypełnienia wolne stany elektronowe w otoczeniu walencyjnym pierwiastka centralnego mogą zostać obsadzone elektronami π_b różnych drobin mających 3, 4, 5 itd. elektronów zdelo-

kalizowanych. Na przykład Co^0 ma dziewięć elektronów walencyjnych, a po przyłączeniu trzech grup CO, z których każda jest donorem dwóch elektronów — piętnaście elektronów w dziewięciu możliwych orbitalach dsp . Do całkowitego ich zapełnienia brakuje więc trzech elektronów, które mogą być przyjęte np. od rodnika allilowego CH_2CHCH_2 . Poniżej przedstawimy drobiny pierwiastków przejściowych w kolejności malejącego ładunku rdzenia, w których centrum koordynacji jest elektroobojętne i związane z trzema ligandami CO wnoszącymi w sumie sześć elektronów. Wolne stany elektronowe układu $\text{M}(\text{CO})_3$ są obsadzone zdelokalizowanymi elektronami π ligandu drugiego rodzaju:



Kompleksy tego typu, zwane *kompleksami π* , stanowią bardzo różnorodną i dużą klasę związków budzących ostatnio znaczne zainteresowanie.

2.7. Związki chemiczne

Związkami chemicznymi będziemy nazywali makroskopowe zbiory drobin, które spełniają pewne określone warunki, a przede wszystkim warunek odmienności cech chemicznych i fizycznych.

Wśród zbiorów drobin wyróżniamy — z chemicznego punktu widzenia — przede wszystkim tzw. *substancje proste*, stanowiące jednopierwiastkowe układy makroskopowe zbudowane z jednego tylko rodzaju elektroobojętnych jedno- lub homordzeniowych drobin. Należą tu np.: gazowy hel składający się z jednordzeniowych drobin — atomów helu, gazowy chlor składający się z homordzeniowych drobin Cl_2^0 , czy też stała siarka zbudowana z drobin S_8^0 . Za substancje proste uważamy również układy makroskopowe drobin o dodatnim ładunku, skompensowanym wspólnymi dla całego układu elektronami stanowiącymi tzw. gaz elektronowy. Przykładem tego rodzaju substancji prostej może być np. sól, zbudowany z dodatnich rdzeni atomowych sodu, powiązanych z sobą swobodnymi elektronami.

Innym typem zbioru drobin jest *związek chemiczny*, który może składać się z jednego rodzaju elektroobojętnych drobin heterordzeniowych (*homodrobinowy związek chemiczny*), np. z drobin SO_3^0 , NO_2^0 , czy wreszcie H_3PO_4^0 .

Obok związków homodrobinowych wyróżnimy *heterodrobinowe związki chemiczne*. Są to określone zbiory różnych drobin, obdarzonych ładunkami przeciwnego znaku. W niektórych przypadkach drobin tworzące makroskopowy układ związku heterodrobinowego mogą być elektroobojętne, pod warunkiem, iż są one z sobą powiązane w określone większe zespoły, nawet słabymi siłami dipolowymi, i jako niepodzielne całości stanowią elementy struktury układu makroskopowego. Można tu wymienić przede wszystkim hy-

draty helowców, np. ksenonu $\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_6$. Są to jednak przypadki rzadkie, a związki heterodrobinowe są zbudowane z reguły z drobin obdarzonych przeciwnymi ładunkami. Związkiem chemicznym w takim przypadku będziemy nazywali przede wszystkim zbiory takich samych drobin ujemnych z takimi samymi drobinami dodatnimi, wchodzącymi w skład związku makroskopowego w takich stosunkach, aby cały układ był elektrycznie obojętny. Związkiem chemicznym będziemy więc nazywać np. zbiór Na^+ i Cl^- (NaCl — chlorek sodowy), Na^+ i HSO_4^- (NaHSO_4 — wodorosiarczan sodowy), jak również zbiór kationów glinowych i anionów siarczanowych w stosunku 2:3, a więc 2Al^{3+} i 3SO_4^{2-} [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — siarczan glinowy] itp.

Do związków chemicznych zalicza się niekiedy również bardziej różnorodne zbiory drobin naładowanych, jeżeli tylko dla pewnego określonego układu zbioru pojawiają się nagle nowe właściwości, których nie miał zbiór takich drobin zmieszanych w jakimkolwiek innym stosunku. Dla przykładu podamy, że w zbiorze drobin składającym się z kationów glinowych, kationów potasowych i anionów siarczanowych stosunek ilościowy kationów glinowych do kationów potasowych może być różny, byleby tylko sumaryczny ładunek dodatni tych kationów był taki sam jak sumaryczny ładunek ujemny anionów siarczanowych. Wychodząc np. z czystego siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i dodając do niego stopniowo siarczanu potasowego w warunkach swobodnego przemieszczania się wszystkich drobin (np. w stanie stopionym), otrzymujemy układy drobin (roztwory) o właściwościach zmieniających się stopniowo w miarę dodawania siarczanu potasowego.

Zbiór taki jest mieszaniną dwóch związków: siarczanu glinowego i siarczanu potasowego dopóty, dopóki stosunek liczby kationów potasowych do liczby kationów glinowych nie wyniesie 1:1. Po osiągnięciu bowiem tego stosunku w dotychczasowym układzie dwóch związków pojawiają się nowe cechy, których nie ma żaden inny układ o odmiennym składzie. Między innymi te nowe właściwości objawiają się w zmianie kształtu kryształów powstających po dodaniu 12 drobin wody na każdy kation potasowy (lub glinowy) i oziębieniu stopu. Układ ten przestał być mieszaniną dwóch siarczanów, a stał się nowym związkiem chemicznym — uwodnionym siarczanem glinowo-potasowym, zwanym również alunem glinowo-potasowym, w którym wzajemne stosunki ilościowe drobin wyraża wzór $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

W takich złożonych układach związków chemicznych nowe właściwości pojawiają się czasem dla ściśle określonego składu, a czasem w pewnym węższym lub szerszym zakresie składu. Jednak i wówczas taki zbiór o nowych właściwościach będziemy nazywać związkiem chemicznym, mówiąc o nim, że jest związkiem o zmiennym w pewnych granicach składzie.

Jak więc widzimy, pojęcie związku chemicznego odnosi się do zbiorów drobin i jako takie jest pojęciem makroskopowym. Jest ono trudne do jednoznacznego zdefiniowania i przez ogół chemików jest rozumiane w sposób raczej intuicyjny. Wykorzystuje się tu przede wszystkim warunek odmienności właściwości związku chemicznego w stosunku do wszelkich innych mieszanin identycznych składników.

Omówione przykłady wyczerpują w zasadzie wszystkie przypadki zbiorów drobin, w stosunku do których stosuje się pojęcie związku chemicznego.

Skład związku chemicznego jest przedstawiany tzw. *wzorem cząsteczkowym*, w którym zapisane są symbole drobin oraz ich wzajemny stosunek ilościowy. Przy takim ujęciu *cząsteczką* substancji prostej lub związku chemicznego będziemy nazywali najmniejszy

zespół drobin obrazujący ich skład drobinowy. Zgodnie z tym, cząsteczką argonu gazowego jest jego drobina — atom argonu Ar^0 . Cząsteczką hydratu ksenonu jest drobina ksenonu i sześć drobin wody, powiązane z sobą siłami wewnątrzdrobinowymi typu dipolowego — $\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_6$, cząsteczką trójtlenku siarki jest drobina SO_3^0 , a cząsteczkami chlorku sodowego, wodorosiarczanu sodowego czy wreszcie alunu glinowo-potasowego są odpowiednie zespoły drobin przedstawione symbolami NaCl , Na_2SO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ciężar cząsteczkowy można wyznaczyć jako sumę ciężarów atomowych pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki. Jest to możliwe dzięki temu, że cząsteczki jako całość są elektroobojętne. Można więc uznać, że ich masa będzie sumą mas atomów powstałych przez formalne przesunięcie wszystkich nie zbilansowanych ładunków, tak aby każdy rdzeń wraz z elektronami walencyjnymi był elektroobojętny. Dla przykładu obliczymy ciężar cząsteczkowy siarczanu sodowego o wzorze Na_2SO_4 :

$$\begin{array}{rcl} \text{Na} & 23 & \\ \text{S} & 32 & \text{ciężar cząsteczkowy } \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = \\ \text{O} & 16 & = 142 \end{array}$$

Widzimy zatem, że cząstki elementarne — protony i neutrony — wiążą się z sobą siłami wewnątrzjądrowymi, tworząc dodatnie jądro atomu, którego pole zostaje zrównoważone ujemnymi elektronami, skutkiem czego tworzy się rdzeń atomowy. Rdzenie atomowe są z kolei podstawowymi elementami budowy drobin jedno- lub wielordzeniowych, które powstają dzięki odpowiedniemu rozkładowi elektronów walencyjnych. Drobina jest podstawowym elementem budowy cząsteczki związku chemicznego. Cząsteczka, w najprostszym przypadku, może być zbudowana z jednej drobin, a w przypadku bardziej złożonym — z kilku drobin połączonych z sobą siłami zewnątrzdrobinowymi. Z chemicznego punktu widzenia cząsteczka związku jest najmniejszym elementem strukturalnym odznaczającym się wszystkimi właściwościami chemicznymi układu makroskopowego. Nie ma ona natomiast tych cech fizycznych, które wynikają ze struktury makroukładu, tj. z wzajemnego rozmieszczenia drobin względem siebie. Tym zagadnieniom zostanie poświęcony następny rozdział.

B. Metody eksperymentalne

2.8. Absorpcja promieniowania w ultrafiolecie i w zakresie widzialnym

Metodą, która ma zasadnicze znaczenie nie tylko dla określenia struktury cząsteczki badanej substancji, ale również dla celów identyfikacyjno-analitycznych, jest *spektroskopia absorpcyjna*. W metodzie tej zwrócono uwagę na badanie tych części widma elektromagnetycznego, które są związane z promieniowaniem pochodzącym ze zmian stanów energetycznych charakterystycznych dla stanu drobinowego materii. Są to zmiany stanów energetycznych elektronów walencyjnych, powodujące pochłanianie promieniowania nadfioletowego i promieniowania widzialnego, oraz zmiany stanów energetycznych energii ruchu drgającego i obrotowego drobin, powodujące absorpcję promieniowania w bliskiej i dalekiej podczerwieni. Z tego względu, jak i ze względu na dość zasadnicze różnice aparaturowe odróżniające urządzenia do badania widm w ultrafiolecie i promieniowaniu widzialnym od urządzeń do badania widm w podczerwieni, rozróżniamy dwa zasadnicze

działy spektroskopii absorpcyjnej: spektroskopię w ultrafiolecie i spektroskopię w podczerwieni.

Zjawisko selektywnej absorpcji w zakresie długości fal promieniowania elektromagnetycznego od 4000 Å do 8000 Å jest skutkiem pewnego określonego rozkładu elektronów „chemicznych” w cząsteczkach. Występowanie tego zjawiska w zakresie promieniowania widzialnego uwidacznia się jako zabarwienie danej substancji. Rozszerzając pojęcie barwy na cały omawiany tutaj zakres promieniowania, można by mówić o substancjach barwnych w ultrafiolecie i w zakresie widzialnym.

Zabarwienie substancji nieorganicznych, będące cechą związków kompleksowych, wynika najczęściej z otoczenia jonu centralnego o zdekompletowanych elektronach zewnętrznymi podstawnikami koordynacji o zamkniętej budowie elektronowej. Do takich barwnych nieorganicznych połączeń należą np.: kation sześćoakwoniklawy $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, kation czteroakwomiedziowy $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, anion chromianowy CrO_4^{2-} czy anion nadmanganianowy MnO_4^- . Spośród złożonych drobin organicznych zdolność do selektywnej absorpcji promieniowania mają często cząsteczki, w których występują wiązania podwójne. Związki całkowicie nasycone nie mają zabarwienia (zdolności do selektywnej absorpcji) w omawianym zakresie promieniowania. Specyficzne widma absorpcyjne w zakresie 3000–8000 Å będą więc miały nie wszystkie związki chemiczne. Jak wykazano, osłabienie intensywności promieniowania po przejściu przez zabarwioną substancję jest związane z jej zagęszczeniem, a więc np. z jej molowym stężeniem w roztworze, co pozwala na zastosowanie zjawisk absorpcji promieniowania w analizie ilościowej. Najprostszą metodą, umożliwiającą ilościowe oznaczanie na tej zasadzie, jest metoda kolorymetryczna, w której z reguły wykorzystuje się jedynie absorpcję w zakresie promieniowania widzialnego.

Do pomiaru absorpcji światła przez substancje barwne stosuje się najrozmaitsze urządzenia, które można podzielić na dwie zasadnicze klasy: 1) urządzenia optyczne i 2) urządzenia fotoelektryczne.

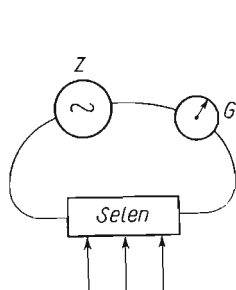
Do pierwszej klasy należą przyrządy do oznaczeń kolorymetrycznych, od najprostszych probówek, w których intensywność zabarwienia porównuje się z przygotowaną skalą wzorców, czy cylindrów Hehnera, gdzie doprowadza się do zrównania intensywności zabarwienia cieczy wzorcowej i badanej przez regulację grubości warstwy, do bardziej złożonych urządzeń, jak np. kolorymetr typu Duboscq’a, czy wreszcie do najbardziej precyzyjnego w takiej klasie aparatu Pulfricha, pozwalającego na dokonywanie wyjątkowo dokładnych pomiarów.

Ostatnimi czasy jednak wymienione aparaty zostały zastąpione przez urządzenia fotoelektryczne, w których pomiaru intensywności zabarwienia dokonuje się nie wzrokowo przez porównanie, a przez pomiar intensywności światła za pomocą fotokomórki. Wśród komórek fotoelektrycznych można wyróżnić trzy zasadnicze typy. Prawie zupełnie nie stosowana do pomiarów kolorymetrycznych jest komórka oporowa, której działanie polega na wyzwaniu elektronów w selenie czy w innych półprzewodnikach pod wpływem padającego światła.

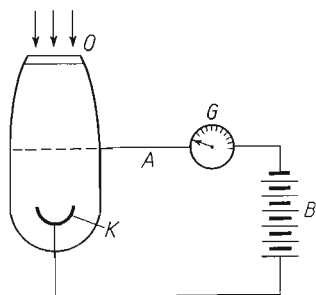
Dopóki elektrony walencyjne selenu należą do konkretnych atomów, selen prądu nie przewodzi. Z chwilą jego naświetlenia kwanty energii promienistej powodują podniesienie elektronów w selenie na wyższy poziom energetyczny, co z kolei wyzwala elektrony spod działania sił wiążących je z konkretnymi atomami. Powstały w ten sposób gaz elektronowy umożliwia przewodnictwo elektryczne selenu. Oczywiście, im intensywność światła pada-

jącego jest większa, tym więcej elektronów wyzwoli się spod działania sił wiążących i tym opór elektryczny selenu będzie mniejszy. Po tych wyjaśnieniach powinien być zrozumiały schemat budowy komórki oporowej przedstawiony na rys. 2.13.

Znacznie częściej w pomiarach absorpcji światła stosuje się komórki o zewnętrznym efekcie fotoelektrycznym. Zasada działania takiej komórki jest zbliżona do zasady działania lampy radiowej, z tą jednak różnicą, że źródłem elektronów nie jest żarząca się nić wolframu.



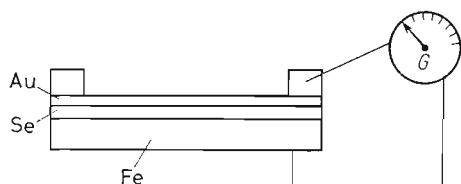
Rys. 2.13. Schemat budowy fotokomórki oporowej (Z — źródło prądu, G — galwanometr)



Rys. 2.14. Schemat budowy fotokomórki o zewnętrznym efekcie fotoelektrycznym

mowa, a naświetlana czasza powleczone sodem, potasem czy jeszcze lepiej cezem. Rdzenie tych pierwiastków są w stanie stałym powiązane swobodnymi elektronami, które mogą być wyprowadzone z kryształu, jeśli dostarczy się im odpowiedniej energii. Energia potrzebna do opuszczenia przez elektron fazy metalicznej, zwana *pracą wyjścia elektronu*, jest dostarczana komórce o zewnętrznym efekcie fotoelektrycznym w postaci kwantów energii promienistej. Działanie takiej fotokomórki łatwo zrozumieć, jeśli rozpatrzy się jej schemat podany na rys. 2.14.

W bańce próżniowej jest zatopiona katoda *K* powleczone pierwiastkiem metalicznym, w którym praca wyjścia elektronu jest mała, np. cezem. Nad katodą znajduje się anoda siatkowa *A*. Katoda i anoda są zasilane z baterii akumulatorów *B* napięciem stałym kilkadziesiąt woltów. Gdy światło poprzez okienko *O* nie pada na katodę, wówczas próżnia między katodą a anodą przedstawia opór nieskończenie wielki i prąd w anodowej części obwodu nie płynie, co uwidacznia się brakiem wychylenia galwanometru *G*. Z chwilą, gdy katoda zostanie naświetlona, elektrony przechodzą z fazy metalicznej cezu do próżni

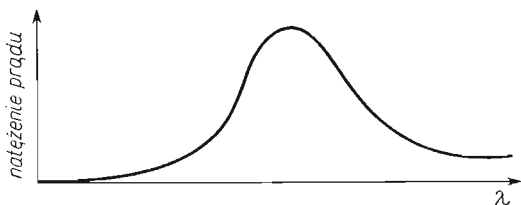


Rys. 2.15. Schemat budowy fotokomórki zaporowej (fotoogniwa)

i tu, ssane napięciem anodowym, rozpoczynają wędrówkę od katody do anody. W obwodzie anodowym zaczyna wtedy płynąć prąd, który powoduje wychylenie strzałki galwanometru *G*. Wielkość prądu anodowego mierzonego galwanometrem *G* zależy od intensywności promieniowania padającego na katodę *K*.

Najczęściej jednak w kolorymetrach są stosowane fotokomórki zaporowe o wewnętrznym

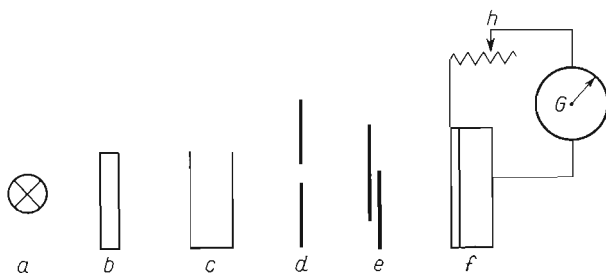
nym efekcie fotoelektrycznym, zwane fotoogniwami. Zasadniczo różne ich działanie odznacza się tym, że układy te są źródłem siły elektromotorycznej i pracują bez przyłożonego napięcia obcego (rys. 2.15). Promienie padają na warstwę metalicznego selenu przez cieniutką warstewkę złota. Elektrony wytracone kwantami świetlnymi z selenu gromadzą się na płytce złota, a wskutek tego między płytką złota, mającą nadmiar elektronów, a warstwą żelaza powstaje różnica potencjałów. Jeśli warstwę złota i warstwę żelaza połączymy na krótko poprzez galwanometr, to wtedy płynący prąd elektryczny spowoduje wychylenie strzałki galwanometru. Oczywiście, natężenie prądu w obwodzie zewnętrznym zależy od natężenia promieniowania padającego. Czulość fotokomórek zaporowych jest zależna od długości fali promieniowania padającego. Czulość zaś fotokomórek próżnio-



Rys. 2.16. Wykres czulości fotokomórki w zależności od długości fali padającego promieniowania elektromagnetycznego

wych zależy jeszcze poza tym od przyłożonego do fotokomórki napięcia. Na rysunku 2.16 przedstawiono zależność między długością fali λ a wartością prądu fotoelektrycznego dla fotoogniwa.

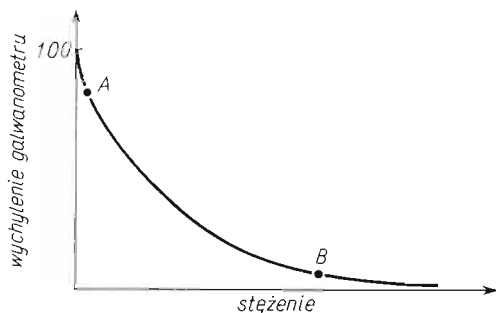
Fotokolorymetry można podzielić na dwie zasadnicze klasy: do pierwszej zaliczamy aparaty z jedną fotokomórką, do drugiej — różnicowe i kompensacyjne urządzenia z dwiema fotokomórkami. Na rysunku 2.17 przedstawiono schemat ideowy fotokolorymetru jednowiązkowego z komórką zaporową.



Rys. 2.17. Schemat fotokolorymetru jednowiązkowego z komórką zaporową (*a* — źródło światła, *b* — filtr barwny, *c* — kuweta, *d* — przesłona irysowa, *e* — migawka, *f* — fotoelement, *h* — opór)

Aby kolorymetr tego typu przygotować do analizy ilościowej, należy go przede wszystkim wyskalować, tzn. wykreślić tzw. krzywą skalowania. W tym celu przygotowujemy szereg roztworów badanej substancji o różnych znanych stężeniach. Kuwetę napełniamy czystym rozpuszczalnikiem (najczęściej wodą) i za pomocą oporu h ustawiamy galwanometr G tak, by strzałka osiągnęła punkt np. 100. Następnie po kolei napełniamy kuwetę roztworami o różnym stężeniu, począwszy od najmniejszego, i notujemy wychylenia gal-

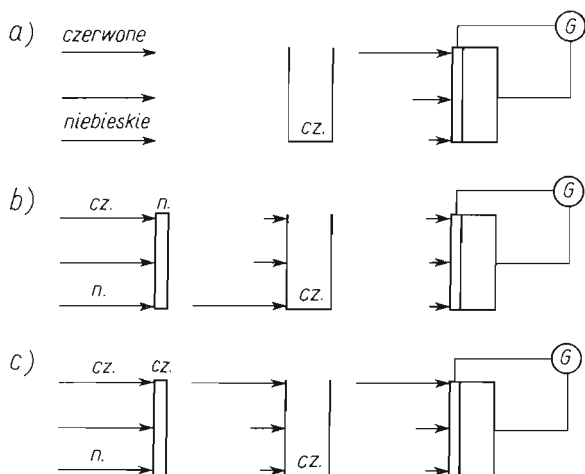
wanometru. W rezultacie tych pomiarów można wykreślić krzywą skalowania, tj. krzywą zależności między stężeniem roztworu a wychyleniem galwanometru (rys. 2.18). Oczywiście będziemy się starali pracować po stromej części krzywej od punktu *A* do *B*, dalsza bowiem część krzywej poza punktem *B* wskazuje zbyt małe różnice w wychyleniu galwanometru, związane z dużymi różnicami stężeń. Odpowiednio dobrany filtr barwny pozwala na zwiększenie czułości pomiaru. Korzyści wynikające z zastosowania filtru są wyraźne, jeśli się zważy, że ze światła białego część promieniowania o pewnych długościach fal nie



Rys. 2.18. Krzywa skalowania fotokolorymetru jednowiązkowego

jest pochłaniana przez roztwór i dochodzi do fotokomórki z nie zmienioną intensywnością. Jeśli np. mamy roztwór czerwony, to promieniowanie niebieskie światła białego jest przez ten roztwór pochłaniane, natomiast promieniowanie czerwone przechodzi przezeń bez zmian (rys. 2.19a).

Zastosowanie filtru niebieskiego, który pochłania promieniowanie czerwone, spowoduje, że na roztwór będzie padało tylko to promieniowanie, które przez roztwór jest pochłaniane (rys. 2.19b). Dzięki temu łatwo wykazać, że w przypadku zastosowania odpow-

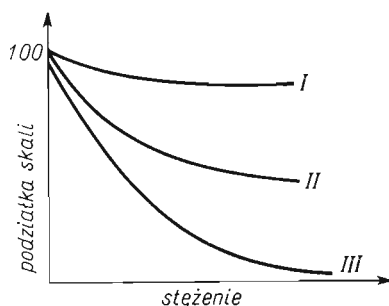


Rys. 2.19. Schemat obrazujący stosowanie filtrów w kolorymetrii

wiedniego filtru zmiany zabarwienia roztworu silnie wpływają na zmiany intensywności światła przechodzącego przez roztwór, a zatem i na zmiany prądu fotoelektrycznego. Zastosowanie filtru, jak widzimy, zwiększa dokładność oznaczenia. Jeśliby do roztworu o barwie czerwonej zastosować filtr tej samej barwy, to czułość naszego pomiaru zostałaby obniżona w stosunku do pomiaru dokonanego przy zastosowaniu światła białego. W ostat-

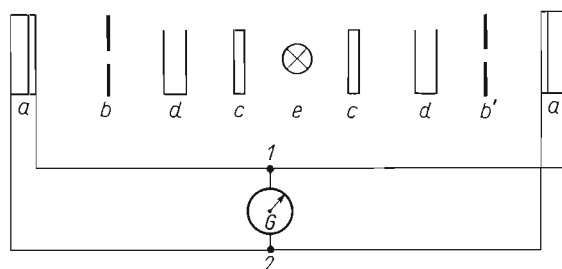
nim przypadku filtr czerwony pochłonie taką samą ilość promieni, jaką pochłania czerwony roztwór, a przepuści prawie bez zmian takiej długości fale, które przez roztwór nie są pochłaniane. Procentowe zmniejszenie intensywności światła padającego na roztwór badany po jego przejściu przez kuetę będzie mniejsze (rys. 2.19c).

W rezultacie stosowanie filtrów barwnych odbija się na krzywej skalowania, a więc i na pomiarze stężenia, tak jak to przedstawia rys. 2.20. Jak widać, największe różnice w wychyleniu galwanometru związane z powstawaniem różnicy stężeń występują w przypadku stosowania filtru o barwie dopełniającej.



Rys. 2.20. Wpływ filtru na przebieg krzywej skalowania kolorymetru (*I* — krzywa skalowania z filtrem tej samej barwy co roztwór, *II* — bez filtru, *III* — z filtrem o barwie dopełniającej)

Urządzenia jednowiązkowe są jednak stosunkowo mniej dokładne. Duży wpływ na pomiar mają wahania intensywności promieniowania źródła światła (wahania prądu w sieci elektrycznej) i efekt „zmęczenia” fotokomórki. Zjawisko to polega na tym, że zmienia się zależność między siłą elektromotoryczną fotokomórki a intensywnością światła padającego. Urządzenia tego typu wymagają przeto częstego skalowania aparatu. Sam pomiar jest tu dokonywany z odczytu wychylenia galwanometru, co jest zawsze obarczone większym błędem niż pomiar kompensacyjny, w którym położenie galwanometru sprowadza się zawsze do zera. Tych wad nie mają aparaty dwuwiązkowe (rys. 2.21).



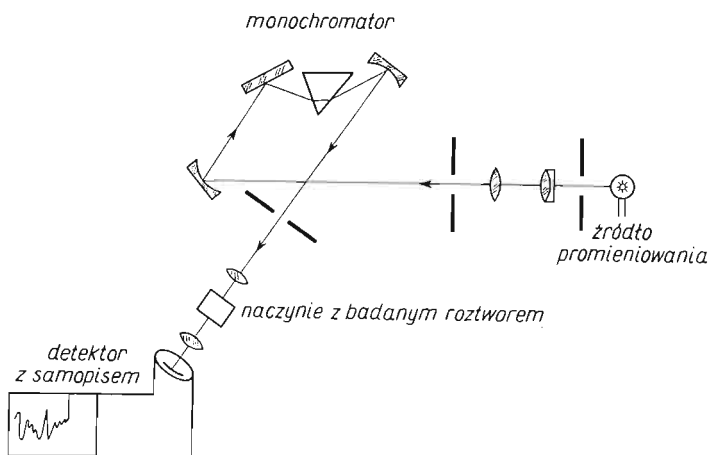
Rys. 2.21. Schemat kolorymetru dwukomórkowego (*a* — fotokomórki, *b* i *b'* — przesłony irysowe, *c* — filtry, *d* — kuetety, *e* — źródło światła, *G* — galwanometr)

Na rysunku 2.21 przedstawiono schemat kolorymetru dwuwiązkowego. Zwróćmy przede wszystkim uwagę na kompensacyjne połączenie dwóch fotoelementów. W momencie, gdy oba jednakowe fotoelementy są jednakowo naświetlone, powstaje w nich taka sama siła elektromotoryczna i nie ma różnicy potencjałów między punktami 1 i 2. Wskutek

tego prąd w gałęzi galwanometru przestaje płynąć i wskazówka galwanometru wskazuje zero. Pomiar kolorymetryczny za pomocą tego rodzaju aparatu odbywa się w ten sposób, że do prawej kuwety wprowadzamy czysty rozpuszczalnik, a do lewej — badany roztwór. Przesłona irysowa b' jest skalowana i porusza się ją za pomocą bębna zaopatrzonego w podziałkę. Fotokomórkę prawą przysłaniamy skalowaną przesłoną tak dalece, aż zrówna się siła elektromotoryczna obydwu ogniw, czyli aż wskazówka galwanometru ustawi się na zerze. Jeśli podziałki bębna przesłony są uprzednio wyskalowane na stężenie badanej substancji za pomocą roztworów wzorcowych na podstawie pomiaru absorpcji roztworów wzorcowych w postaci wykreślonej krzywej skalowania w układzie: podziałki bębna—stężenie substancji badanej, to łatwo już można oznaczyć stężenie roztworu badanego.

Każdą serię pomiarów musi poprzedzić zrównoważenie fotokomórek. Jak powiedziano poprzednio, fotokomórki ulegają „zmęczeniu” i po pewnym czasie różnie reagują na bodźce świetlne. Różnice te należy przed pomiarem wyeliminować. Eliminuje się je w ten sposób, że do obu kuwet wprowadza się wodę, ustawia się przesłonę skalowaną na określoną podziałkę bębna (która będzie zerem skali stężeń), a następnie przesłoną nie skalowaną doprowadza się wskazówkę galwanometru do zera. Mamy wtedy pewność, że obie fotokomórki będą jednakowo reagować na bodźce świetlne.

Dużo większe możliwości niż metoda kolorymetryczna daje szczegółowa analiza absorpcyjnego widma badanej substancji, które można uzyskać w urządzeniu zwanym *spektrofotometrem*. Spektrofotometr (rys. 2.22) składa się ze źródła promieniowania

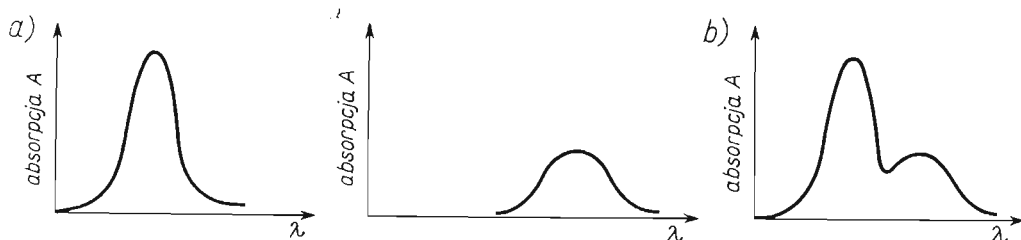


Rys. 2.22. Schemat budowy spektrofotometru do badań w ultrafiolecie

elektromagnetycznego możliwie ciągłego w omawianym zakresie, z monochromatora, który pozwala na kolejne wybieranie z całego widma promieniowania o określonej długości fali, naczynia zawierającego badany roztwór oraz detektora wykrywającego i rejestrującego intensywność promieniowania o wybranej przez monochromator długości fali. W najprostszym przypadku monochromator jest to kombinacja umieszczonego na obrotowym stoliku pryzmatu i regulowanej szczeliny. Najczęściej stosowanym w zakresie ultrafioletu źródłem promieniowania są tzw. lampy wodorowe lub lampy deuteronowe. Detektorami są tu

z reguły fotokomórki o odpowiednio dobranej dla tego zakresu promieniowania charakterystyce, połączone z samopisem, którego ruch jest sprzężony z ruchem stolika obrotowego monochromatora w ten sposób, że w rezultacie otrzymuje się wykres zależności natężenia promieniowania przechodzącego przez badaną próbkę od wybranych przez monochromator długości fal promieniowania. Optyka przyrządu dla spektrofotometrii w nadfiolecie jest sporządzona z kwarcu, materiału przezroczystego dla tego zakresu.

Każda substancja ma swoje charakterystyczne widmo absorpcyjne (rys. 2.23), co pozwala w wielu przypadkach na przeprowadzenie jej identyfikacji. Różnorodność jednak absorp-



Rys. 2.23. Wykresy widm absorpcyjnych w ultrafiolecie: a) dwóch czystych substancji, b) mieszaniny tych dwóch substancji

cyjnych widm w ultrafiolecie nie jest tak bardzo duża, a w przypadku obecności w roztworze kilku substancji często może wystąpić zachodzenie ich widmowych obszarów absorpcji, co w zasadniczy sposób utrudnia identyfikację.

Na rysunku 2.23 przedstawiono widma absorpcyjne dwóch substancji oraz ich widmo wypadkowe dla małego przedziału długości fal. Jeżeli badana substancja występuje wraz z innymi substancjami, nie absorbującymi selektywnie promieniowania nadfioletowego lub też wykazującymi selektywną absorpcję w innej części widma, to na podstawie sporządzonego wykresu widma absorpcyjnego można dobrać zakres długości fal, w którym można przeprowadzić oznaczenie ilościowe tej substancji w obecności innych związków. Przy oznaczeniach ilościowych posługujemy się tu metodyką podobną w zasadzie do metody kolorymetrycznej, mianowicie sporządzamy krzywą kalibracji, tj. zależności wartości maksimum absorpcji od stężenia substancji w badanej próbce. Na podstawie takiego wykresu, posługując się wybranym maksimum absorpcji przypadającym na określoną wartość długości fali, eliminuje się wpływ na oznaczenie charakterystyki widmowej źródła promieniowania oraz charakterystyki czułości fotokomórki.

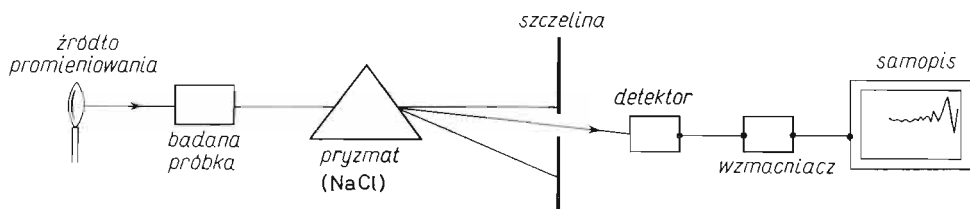
Badania widm absorpcyjnych w ultrafiolecie i w zakresie promieniowania widzialnego pozwalają — oprócz zastosowań analitycznych — wyznaczyć budowę cząsteczki (rozkład elektronów walencyjnych).

2.9. Absorpcja promieniowania w podczerwieni

Absorpcyjne widmo podczerwieni dzieli się w zasadzie na dwie części: na widmo „wibracyjne”, należące do bliskiej podczerwieni mniej więcej w zakresie od 1 do 20 mikrometrów, oraz widmo „rotacyjne” w zakresie dalekiej podczerwieni o długościach fal od 50 do 100 mikrometrów.

Spektrofotometr do badań w podczerwieni, przedstawiony na rys. 2.24, składa się między innymi ze źródła promieniowania, naczynia z badaną próbką, monochromatora pryzmatycznego oraz detektora promieniowania, najczęściej sprzężonego z samopisem.

Źródło promieniowania podczerwonego spektrofotometru musi się odznaczać szczególnie dobrą stałością intensywności promieniowania oraz dobrą charakterystyką widmową w sensie ciągłości widma i równomiernej intensywności w możliwie znacznym zakresie



Rys. 2.24. Schemat ideowy spektrofotometru do badań w podczerwieni

długości fal. Najczęściej stosuje się tu albo „pręt Nernsta”, sporządzony z mieszaniny tlenku cyrkonu oraz pierwiastków grupy itru, albo tzw. „globar” — pręt wykonany z silitu, którego głównym składnikiem jest węgiel krzemu. Pręty te są rozgrzewane i doprowadzane do stanu emisji promieniowania podczerwonego za pomocą prądu elektrycznego o napięciu kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu woltów i natężeniu około 1 ampera. Promieniowanie ze źródła przechodzi przez kuwetę z badaną substancją, a następnie przez układ optyczny monochromatora, którego główną częścią jest pryzmat (ostatnio siatka dyfrakcyjna).

Monochromator pozwala na wybranie z całego widma promieniowania podczerwonego wiązki o pewnym określonym zakresie długości fal. Urządzenie to jest kombinacją szczeliny oraz elementu rozszczepiającego promieniowanie, przy czym przez zmianę położenia pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej można z całego widma kolejno wybierać poszczególne wiązki o następujących po sobie długościach fal. Wybrany przez monochromator fragment widma pada na urządzenie, które pozwala określić intensywność promieniowania. Optyka aparatu, a zwłaszcza te jego części, przez które przechodzą promienie podczerwone, musi być wykonana ze specjalnych materiałów przezroczystych dla tego promieniowania, np. z chlorku sodowego czy chlorku litowego, odznaczających się dobrą przepuszczalnością dla określonych zakresów długości fal promieniowania podczerwonego.

Jako detektora i miernika intensywności promieniowania podczerwonego można używać najrozmaitszych urządzeń o bardzo zróżnicowanych zasadach działania. Szczególne zastosowanie mają tutaj urządzenia, które pozwalają na pomiar intensywności promieniowania w drodze wykorzystania efektu cieplnego będącego skutkiem naświetlania detektora promieniami podczerwonymi. Detektory tego typu dzielimy na dwie zasadnicze klasy. Do pierwszej zaliczamy tzw. *termoelementy* (*termoogniwa*), tj. układy spojonych końcami dwóch różnych metali wykazujących różne spadki potencjału (różne siły termoelektryczne) w zależności od temperatury, a więc intensywności padającego promieniowania podczerwonego. Wśród różnych termoogniw najczęściej stosowane są urządzenia o spoinie ze stopów niklu i miedzi (zwanego konstantanem) oraz chromu i niklu (zwanego chromonikieliną). W celu zwiększenia czułości wykrywania promieniowania za pomocą termopar łączy się je szeregowo w duże zespoły, tzw. *termostasy*, dzięki czemu uzyskana siła elektromotoryczna na zaciskach termostasu jest znacznie większa niż na pojedynczej termoparze.

W zakresie wykrywania promieniowania podczerwonego jak i ilościowej oceny jego intensywności szerokie zastosowanie znajdują również tzw. *bolometry*, w których na skutek wydzielania się ciepła powstają zmiany natężenia prądu płynącego przez urządzenie, a nie — jak to było w przypadku termopar — zmiany napięcia. Działanie bolometrów jest oparte na obserwacji zmian oporu opornika albo pojemności kondensatora, wynikających ze zmiany temperatury.

Bolometr oporowy składa się z opornika o dużym współczynniku temperaturowym dodatnim (metalicznego) lub ujemnym (półprzewodnikowego), stanowiącego jedną z gałęzi mostka. Naświetlenie powoduje zwiększenie temperatury, a co za tym idzie, wyprowadzenie mostka ze stanu równowagi, co może być obserwowane za pomocą galwanometru.

W bolometrach pojemnościowych czujnik wykrywający promieniowanie składa się z małego kondensatora, w którym dwie cienkie warstwy metalu są przedzielone cienką warstwą dielektryka. Kondensator ten stanowi gałąź mostka pojemnościowego i pozwala — podobnie jak w przypadku bolometru oporowego — zmierzyć intensywność promieniowania podczerwonego. Ważną zaletą bolometrów, jak i w pewnej mierze termoogniów, jest prosta zależność między czułością urządzenia a długością fali (częstotliwością drgań) padającego promieniowania, wyrażająca się w rezultacie równaniem $E = hv$. Ponieważ E jest równe pojemności cieplnej naświetlanego elementu q pomnożonej przez temperaturę t , przeto $t = hv/q$. Mimo tej zależności między częstotliwością drgań a temperaturą bolometr nie uprzywilejowuje specjalnie żadnej częstotliwości. Jest to przyczyna, dla której chętnie stosuje się tego rodzaju urządzenia w fotometrach dla podczerwieni.

Nie można tu również pominąć możliwości zastosowania do wykrywania promieniowania podczerwonego opisanych uprzednio komórek fotoelektrycznych różnych typów. W odróżnieniu od bolometrów komórki fotoelektryczne wykazują maksimum czułości dla określonej długości fal; stąd w przypadku dokonywania ocen ilościowych musi być znana charakterystyka fotokomórki w zakresie zależności między siłą fotoelektryczną a długością fali przy takiej samej intensywności promieniowania.

Za pomocą spektrofotometru dla podczerwieni można w rezultacie otrzymać wykres widma, przy czym na jednej osi odmierzone są długości fal, a na drugiej — transmitancja lub wielkość proporcjonalna do transmitancji.

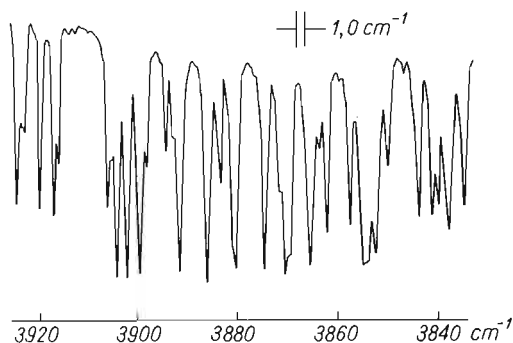
Poszczególne ekstrema na krzywej wykresu widma odpowiadają, w zależności od zakresu długości fal, pewnym określonym oscylacjom lub rotacjom w cząsteczce. Ścisła analiza tego rodzaju wykresu widma jest jednak bardzo złożona i może być w zasadzie dokonana przez badacza poświęcającego się wyłącznie tej dziedzinie. Jednak jest możliwe w drodze czysto empirycznej — przez zestawienie wykresów widm absorpcyjnych w podczerwieni dla najróżniejszych czystych substancji oraz znanych ich mieszanin — powiązanie między charakterystycznymi maksimami absorpcji (czy minimami transmitancji) a charakterystycznymi ugrupowaniami atomów, które wchodzi w skład cząsteczki. W tablicy 2.3 podano przykładowo zakres długości fal (w mikrometrach), przy których występuje maksimum absorpcji dla charakterystycznych ugrupowań atomów w połączeniach węgla.

Dzięki temu, że wykresy widm absorpcyjnych w podczerwieni (rys. 2.25) są bardzo złożone, jest wysoce nieprawdopodobne, aby dwa różne związki dawały takie same widma. Pozwala to na identyfikację wyizolowanej czystej substancji za pomocą odpowiednio obszernych atlasów tego rodzaju widm. Posługując się tablicą zakresów charakterystycznych przedziałów maksimów absorpcji dla poszczególnych ugrupowań atomów, można z kolei

Zakresy maksimów absorpcji promieniowania podczerwonego dla różnych ugrupowań atomów w cząsteczkach

Grupa atomów	Zakres długości fal, μm
Grupa karbonylowa (>C=O)	5,37–6,1
Grupa karbonylowa w estrach	5,71–5,81
Grupa karbonylowa w kwasach	5,75–5,98
Grupa karbonylowa w aldehydach i ketonach	5,76–5,98
Grupa aminowa (—NH_2)	6,08–6,35
Grupa nitrowa (—NO_2)	6,32–6,44
Chlor na końcu łańcucha ($\text{—}\overset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—Cl}$)	6,36–6,74

wykryć jakościowo obecność takiego ugrupowania w czystym związku lub w mieszaninie związków. Ma to szczególne znaczenie w analizie jakościowej związków chemicznych i może być ważnym uzupełnieniem analizy elementarnej, a w wielu przypadkach dopro-



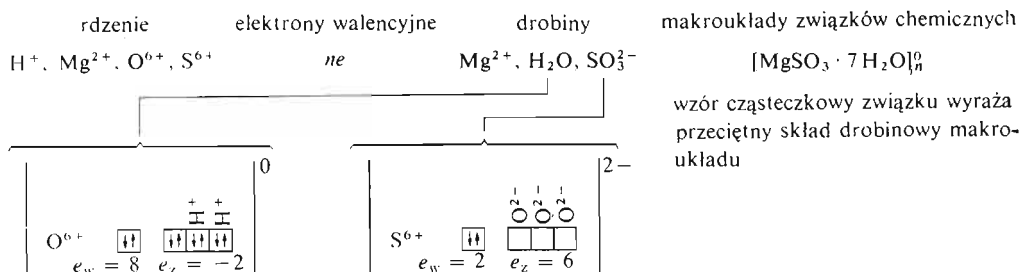
Rys. 2.25. Widmo absorpcyjne w podczerwieni

wadzić do określenia struktury otrzymanego połączenia. Jeśli np. nieznaną substancję wykazuje maksimum absorpcji w zakresie 5,75–5,78 μm , to wówczas można się spodziewać obecności w niej grupy karboksylowej.

Badanie widm w podczerwieni pozwala również na oznaczenie ilościowe poszczególnych składników mieszaniny, w sposób analogiczny do ilościowych oznaczeń w ultrafiolecie.

C. Repetytorium

2.10. Przegląd syntetyczny



Drobiny jednordzeniowe

drobiny-rdzenie

H^+
 $Li^+ Be^{2+} B^{3+}$
 $Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}$
 $K^+ Ca^{2+} Sc^{3+} Ti^{4+}$
 $Zn^{2+} Ga^{3+} Ge^{4+}$
 $Rb^+ Sr^{2+} Y^{3+} Zr^{4+}$
 $Cd^{2+} In^{3+} Sn^{4+}$
 $Cs^+ Ba^{2+} La^{3+} Ce^{4+}$
 $Lu^{3+} Hf^{4+}$
 $Hg^{2+} Tl^{3+} Pb^{4+}$
 $Fr^+ Ra^{2+} Ac^{3+} Th^{4+}$
 $Lw^{3+} Ku^{4+}$

drobiny z elektronami s^2

$Ga^+ Ge^{2+} As^{3+}$
 $In^+ Sn^{2+} Sb^{3+}$
 $Tl^+ Pb^{2+} Bi^{3+}$

drobiny z elektronami s^2p^6

$C^{4-} N^{3-} O^{2-} F^- Ne^0$
 $Si^{4-} P^{3-} S^{2-} Cl^- Ar^0$
 $As^{3-} Se^{2-} Br^- Kr^0$
 $Te^{2-} I^- Xe^0$
 $At^- Rn^0$

drobiny z elektronami d

$Sc^{2+} Ti^{2+} V^{3+} Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+}$
 $Y^{2+} Zr^{2+} Nb^{3+} Mo^{4+} Tc^{4+} Ru^{3+} Rh^{3+} Pd^{4+} Ag^+$
 $Hf^{2+} Ta^{3+} W^{4+} Re^{4+} Os^{4+} Ir^{4+} Pt^{4+} Au^{3+}$

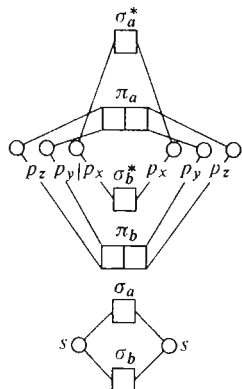
drobiny z elektronami f

$Ce^{3+} Pr^{3+} Nd^{3+} Pm^{3+} Sm^{3+} Eu^{3+} Gd^{3+} Tb^{3+} \dots$
 $Th^{3+} Pa^{3+} U^{3+} Np^{3+} Pu^{3+} Am^{3+} Cm^{3+} Bk^{3+} \dots$

obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali drobinowych

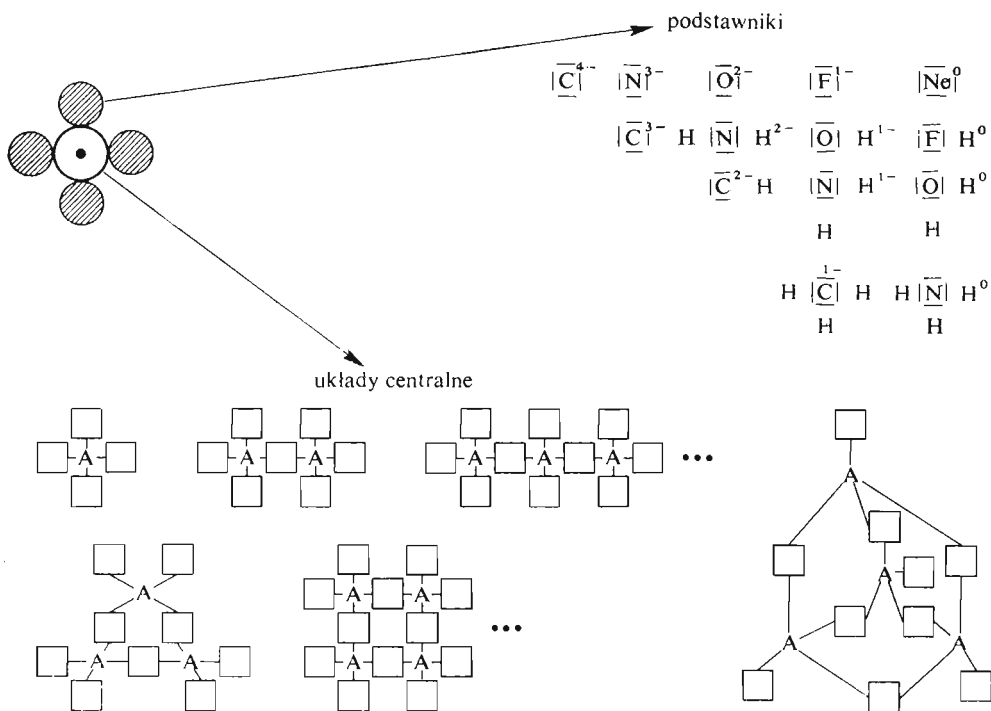
duże prawdopodobieństwo
znalezienia elektronów między rdzeniami

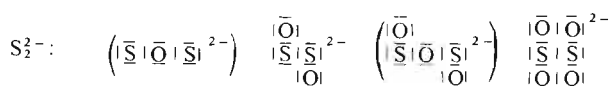
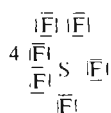
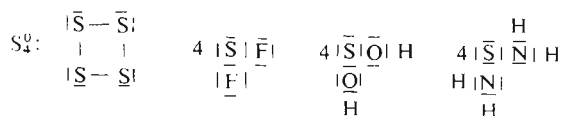
małe prawdopodobieństwo
znalezienia elektronów mię-
dzy rdzeniami



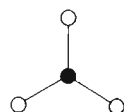
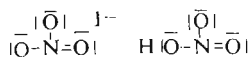
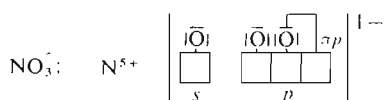
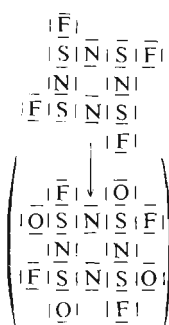
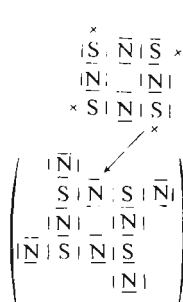
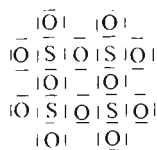
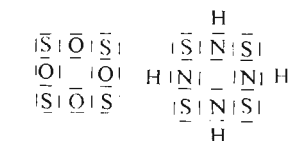
E	σ_b	σ_a	π_b	π_b	σ_b^*	π_a	π_a	σ_a^*	homodwu- rdzeniowe	heterodwu- rdzeniowe
1e	H_2^+		1						$H \times H$	
2e	H_2^0		2						$H-H$	
6e	B_2^0		2	2	1	1			$ B \times \times B $	
8e	C_2^0		2	2	2	2			$ C=C $	$(B=N)$
10e	N_2^0		2	2	2	2	2		$ N \equiv N $	$(C \equiv O)$
12e	O_2^0		2	2	2	2	2	1	$\overset{\times \times}{O}=\overset{\times \times}{O}$	$(\overset{\times \times}{N}=\overset{\times \times}{F})$
14e	F_2^0		2	2	2	2	2	2	$\overline{F}-\overline{F}$	

Drobiny koordynacyjne

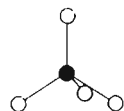
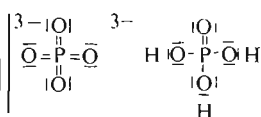
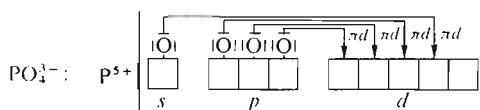



$$\text{typ } F^1$$

$$\text{typ } [\bar{\text{N}}]^{3-}$$

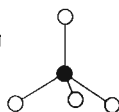
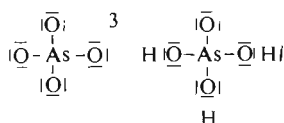
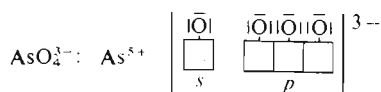
hetero-
podstawnikowe



okres II

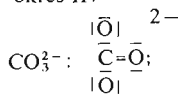


okres III

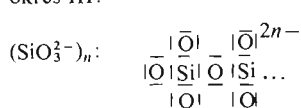


okres IV

okres II:

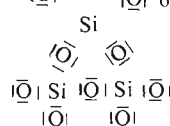


okres III:



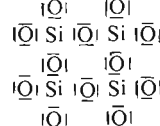
$\text{I} \bar{\text{O}}$

$\text{I} \bar{\text{O}} \quad 6-$



$\text{I} \bar{\text{O}}$

$\text{I} \bar{\text{O}} \quad 8-$



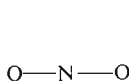
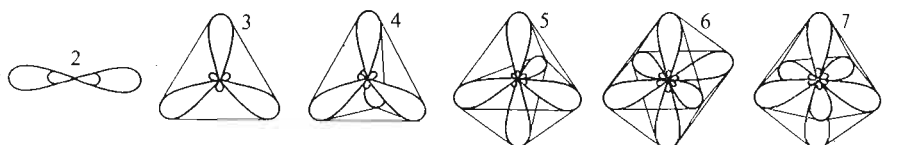
orbitale swobodne



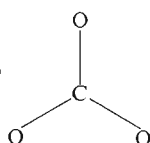
orbitale zhybryzowane



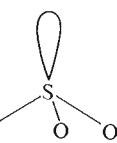
orbitale
zhybrydy-
zowane



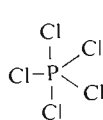
NO_2



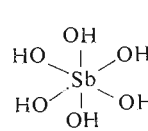
CO_3^{2-}



SO_3^{2-}



PCl_5

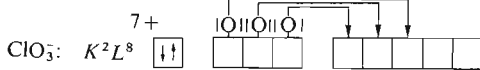
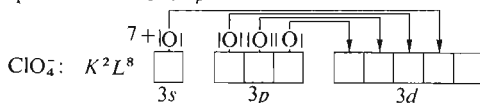


$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$

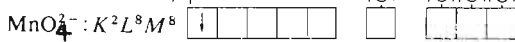
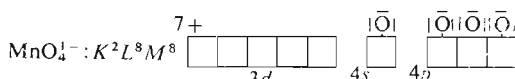


JF_7

pierwiastki bloku *sp*



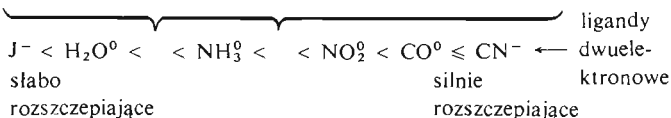
pierwiastki bloku *d*



Drobiny kompleksowe

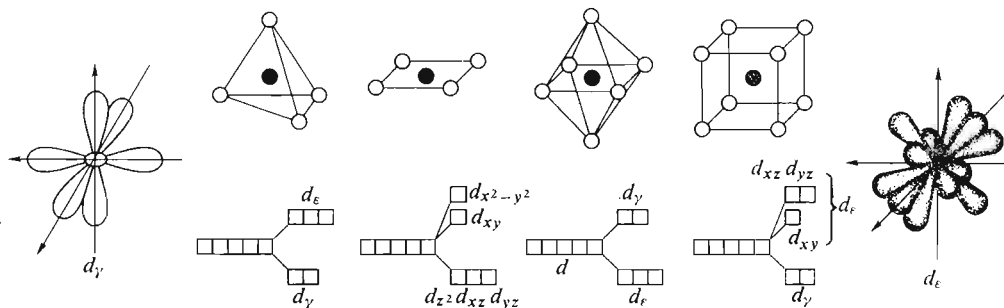
ligandy:

różne organiczne ligandy jedno-, dwu- i wieloelektronowe



centrum kompleksu:

$\text{Ni}^0 \text{ Cu}^{1+} \text{ Fe}^{2+} \text{ Cr}^{3+} \text{ Pt}^{4+}$ itp.



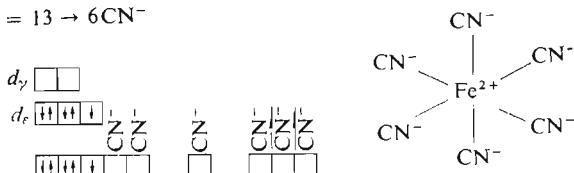
Wyprowadzenie wzoru związku kompleksowego:



I. Warunek elektronowy:

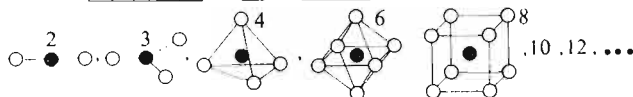
a) wolnych stanów dsp : $5+8 = 13 \rightarrow 6CN^-$

b) rozszczepienie przy 6CN^- :



c) struktura elektronowa: Fe^{8+}

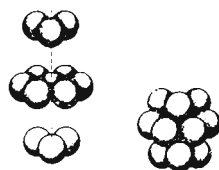
II. Warunek symetrii przestrzennej



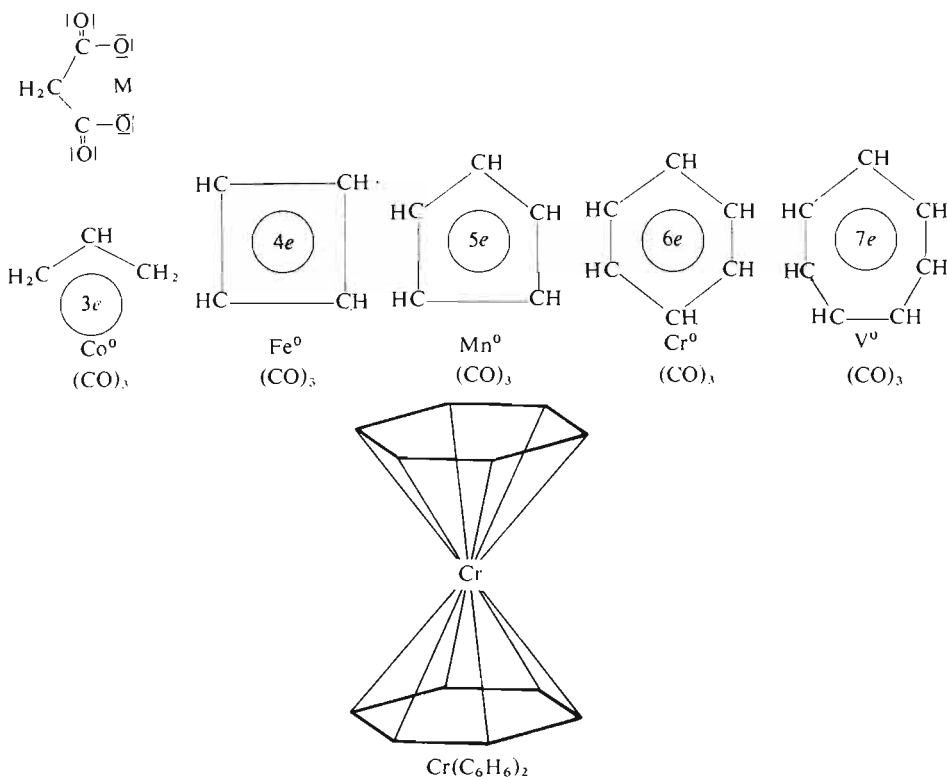
III. Warunek upakowania

$$0,15 < \frac{r_c}{r_1} < 0,23 \rightarrow 3, \quad 0,23 < \frac{r_c}{r_1} < 0,41 \rightarrow 4,$$

$$0,41 < \frac{r_c}{r_1} < 0,73 \rightarrow 6, \quad 0,73 < \frac{r_c}{r_1} < 1 \rightarrow 8, \quad \frac{r_c}{r_1} = 1 \rightarrow 12$$



IV. Obliczenie ładunku $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN}^-)_6]^{4-}$ np.: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$



2.11. Pytania

- 2.1. 1. Wyjaśnij pojęcie drobin.
2. Co przedstawia tzw. wzór związku chemicznego?
3. Przedstaw drobinową strukturę siarczanu glinowego, fosforanu wapniowego i pięciotlenku fosforu.
4. Oblicz liczbę elektronów walencyjnych w anionie kwasu fosforowego, anionie kwasu podsiarkowego oraz anionie kwasu nadtlenojednosiatkowego.
- 2.2. 1. Wskaż w układzie okresowym pierwiastki tworzące drobinę-rdzenie.
2. Wskaż w układzie okresowym pierwiastki tworzące drobinę jednordzeniową z ośmioelektronową powłoką walencyjną.
3. Wskaż w układzie okresowym pierwiastki tworzące drobinę jednordzeniową z elektronami *s*.
4. Jakie pierwiastki tworzą jednordzeniowe drobinę o zerowym bilansie ładunku?
5. Przedstaw klasyfikację jednordzeniowych i protonowanych drobin pierwiastków drugiego okresu.
- 2.3. 1. Wyprowadź kształty orbitali molekularnych jako wynikające z tworzących je orbitali atomowych.
2. Które orbitale zaliczamy do wiążących, a które do niewiążących?
3. Dlaczego orbital niewiążący likwiduje działanie odpowiadającego mu orbitalu wiążącego?
4. Przedstaw kolejność zapełniania elektronami orbitali molekularnych.
5. Przedstaw budowę drobin homodwudzeniowych: fluoru, tlenu, azotu i wodoru.
6. Dlaczego tzw. wiązania wielokrotne pojawiają się przede wszystkim w drobinach pierwiastków drugiego okresu?
7. Czym różnią się drobinę drugiego okresu z wiązaniami wielokrotnymi od odpowiadających im drobin pierwiastków trzeciego okresu?
8. Przedstaw budowę drobinę tlenku węgla oraz tlenku azotu stosując metodę orbitali molekularnych.
9. Jakie drobinę są dipolami?
10. Jaka wielkość określa biegunowość drobinę?
- 2.4. 1. Wyprowadź tlenowe połączenia fosforu, wywodzące się z anionu P^{3-} oraz P_2^{4-} .
2. Przedstaw budowę drobin, wywodzących się z anionu P_3^{3-} oraz z drobinę P_4^0 .
3. Przeprowadź koordynację anionów fluorkowych wokół drobinę P_4^0 .
4. Przeprowadź koordynację anionów azotkowych wokół drobinę P_4^0 .
5. Przedstaw struktury elektronowe drobin: anionu azotanowego NO_3^- , monomeru anionu metafosforanowego PO_3^- oraz anionu metaarsenianowego AsO_3^- .
6. Przedstaw zależność między liczbą wolnych dubletów elektronowych i elektronów wiążących σ a strukturą przestrzenną drobin.
7. Przedstaw budowę elektronową i przestrzenną: kationu hydroniowego H_3O^+ , wody H_2O oraz anionu wodorotlenowego OH^- .
8. Przedstaw z kolejno wzrastającą dokładnością budowę anionu ortofosforanowego.
- 2.5. 1. Na jakiej podpowłoce wiążą pierwiastki przejściowe wolne elektrony?
2. Przedstaw główne typy symetrycznego rozmieszczenia elektronowego na podpowłoce *d*.
3. Czy pierwiastki przejściowe mogą tworzyć drobinę homowielordzeniową?
4. Przedstaw drobinę jednordzeniową pierwiastków przejściowych czwartego okresu.
- 2.6. 1. Przedstaw różnicę między tlenowymi drobinami chloru i manganu.
2. Porównaj wzory sumaryczne drobin tlenowych pierwiastków przejściowych czwartego okresu z wzorami drobin tlenowych pierwiastków głównych trzeciego okresu na najwyższym stopniu utlenienia.
3. Podaj przykłady „centrów” kompleksów.
4. Podaj przykłady ligandów silnie rozszczepiających.
5. Przedstaw rozszczepienie w polu tetraedrycznym i oktaedrycznym.
6. Oblicz wzory sumaryczne i przestrzenne następujących kompleksów: anionu cyjanożelazianowego, anionu chlorozłotowego, kationu akwochromowego oraz karbonyliku niklu.

7. Jaką budowę mają chelaty?
 8. Przedstaw budowę kompleksu o strukturze sandwiczowej, w którym ligandami są pierścienie benzenowe.
 9. Przedstaw budowę kompleksu z wiązaniem pięcioelektronowym.
- 2.7.**
1. Podaj przykłady związków homodrobinowych i heterodrobinowych.
 2. Co to jest wzór cząsteczkowy?
 3. Czy we wzorze cząsteczkowym mogą wystąpić ułamkowe lub zmienne wskaźniki liczbowe ujmu-
jące liczbę danego rodzaju drobin wchodzących w skład związku?
 4. Co to jest ciężar cząsteczkowy?