

2.1. Mendelejew i jemu współcześni

Wiek XIX, jeden z najbardziej znamienitych w historii rozwoju rozumnej ludzkości, stanowi okres przełomowy również w dziedzinie chemii. Zaskakujące są prowadzone w tym okresie przez wielu wybitnych uczonych-myślicieli detektywistyczne wprost poszukiwania przyczyn odmiennego zachowania się różnych substancji w ich wewnętrznej budowie, niedostępnej wówczas do bezpośredniego określenia. Na podstawie szczegółowych obserwacji właściwości i przemian układów makroskopowych formułowano hipotezy dotyczące ich mikrostruktury, które miały wyjaśnić stwierdzane podobieństwa i różnice między substancjami.

Rozwijające się dopiero doświadczalnictwo dysponowało bardzo skromnym arsenalem metod, nie wnikających w świat cząsteczek i atomów. Istniały pewne możliwości określania ilościowego składu pierwiastkowego związków. Potrafiono oznaczać proste cechy fizyczne połączeń chemicznych, takie jak temperatura topnienia i wrzenia, ciepło właściwe, przewodnictwo elektryczne i kilka jeszcze podobnych wielkości makroskopowych. Stosunkowo rozwinięte były techniki mikroskopowe umożliwiające bezpośrednią obserwację obiektów o wymiarach większych od 10^{-6} m. Wykorzystujące efekt Tyndalla ultramikroskopy umożliwiały stwierdzenie obecności cząstek o dwa rzędy wielkości mniejszych, w postaci świecących punkcików o nierozróżnialnym kształcie. Atomy i cząsteczki o promieniach rzędu 10^{-10} m leżały więc w obszarze niedostępnym obserwacji.

To, że na podstawie tak nikłych w zasadzie przesłanek doświadczalnych potrafiono sformułować wiele do dzisiaj aktualnych zasad, wynikało z przypisywania zasadniczego znaczenia danym eksperymentalnym i ogromnej obawie przed formułowaniem nie związanych z nimi hipotez. Chemicy owego okresu trzymali się kurczowo faktów doświadczalnych, pomni „katastrofy flogistonowej” – upadku uznanej powszechnie w XVIII stuleciu pierwszej ogólnej teorii chemicznej. Kontrowersja między zwolennikami hipotezy atomistycznej, a tymi którzy za podstawę przyjmowali wynikające bezpośrednio z doświadczenia równoważniki trwała przez cały wiek XIX aż do początku wieku XX. Niezależnie od tego sporu sformulowano w ciągu XIX stulecia pojęcie pierwiastka jako substancji nie dającej rozłożyć się na prostsze oraz pojęcie związku chemicznego opierające się na prawie stałych stosunków wagowych między tworzącymi go pierwiastkami.

Największe emocje w XIX wieku budziły poszukiwania nieznanych pierwiastków, nie tylko dlatego, że odkrycie takie nobilitowało uczonego, lecz także dlatego, że w poznaniu pierwiastków upatrywano słuszenie klucza do poznania związków chemicznych. Na początku stulecia znanozaledwie 27 pierwiastków (10 znanych od czasów starożytnych, 5 odkrytych przez alchemików i 12 odkrytych w końcu XVIII wieku). W dobie Mendelejewa znano ich już 65, a w końcu XIX wieku 81. Można więc bez przesady określić dziewiętnaste stulecie jako wiek poznania pierwiastków.

Oprócz efektownych prac odkrywczych prowadzono równoległe żmudne, ale o wielkim znaczeniu badania, w wyniku których udało się w końcu ustalić spójny system ciężarów atomowych jako podstawę określenia ciężarów cząsteczkowych.

Stosując więcej niż skromną metodykę doświadczalną próbowano określać składy jakościowe połączeń chemicznych, a następnie ilościowe udziały poszczególnych pierwiastków w związkach. Napotymano ogromne trudności, dość powiedzieć, że jeszcze w 1828 roku były wątpliwości co do składu wody – sądzono, iż w cząsteczce wody na 1 atom wodoru przypada 1 atom tlenu. Z wielkim mozolem w dalszych latach ustalono wzory prostych tlenków różnych pierwiastków. Podkreślić należy, że liczba znanych wówczas związków chemicznych była już znaczna, często nie znano ich składu, ale potrafiono je izolować i identyfikować na podstawie właściwości.

W latach trzydziestych XIX wieku wykazano, że nie ma zasadniczej różnicy między tzw. związkami organicznymi, o których sądzono, iż są produktami wyłącznie organizmów żywych, a związkami mineralnymi – nieorganicznymi. Połączeń nieorganicznych znano stosunkowo niewiele, znacznie mniej niż związków węgla, wśród których zbadano również i połączenia złożone, takie jak benzen i jego pochodne, otrzymano też nie występujące w przyrodzie pojedyncze związki metaloorganiczne.

W drugiej połowie XIX stulecia pojawiły się pierwsze, bardziej zaawansowane rozważania nad budową związków, oparte na koncepcji wartościowości pierwiastków. Różnorodność wyodrębnionych połączeń znacznie przekraczała możliwości teoretycznego opisu ich struktury i wynikających z niej właściwości. W takiej sytuacji wielkiego znaczenia nabrały metody klasyfikacji związków. Od dawna wyodrębniano różne grupy połączeń, jak np. kwasy, tlenki, węglowodory, a już w 1848 roku sformulowano w odniesieniu do związków organicznych pojęcie *szeregów homologicznych*.

Znane pierwiastki porządkowano głównie w celu weryfikacji ich ciężarów atomowych. Prób klasyfikacji było wiele, jednak dopiero Mendelejew przeprowadził pełną klasyfikację pierwiastków uwzględniającą nie tylko ich ciężary atomowe, lecz także właściwości chemiczne, co pozwalało na przewidywanie istnienia cech pierwiastków dotychczas nieznanych.

Nie należy się dziwić, że genialny profesor Uniwersytetu w Petersburgu wyprzedził będących tuż od sformułowania tablicy okresowej pierwiastków, a związanych z ośrodkami najbardziej uznanymi, ale i obciążonymi zwyczajami i sposobami myślenia. Nie sposób tam było bez narażania się na dezaprobatę, czy wręcz kpiny wystąpić z takimi rewelacjami. Profesor Uniwersytetu w Karlsruhe, J.L. Meyer, który zaledwie w pół roku po Mendelejewie opublikował analogiczną klasyfikację pierwiastków, nie odważył się w dobie, w której prawdą w chemii było tylko to co namacalne, przewidywać właściwości chemicznych i fizycznych nieznanych pierwiastków, jak to uczynił Mendelejew, przez co został tylko przemilczany. Mendelejew natomiast stał się obiektem wielu uszczypliwych żartów. Dopiero z chwilą odkrycia germanu i galu, potwierdzających jego przewidywania, drwiny przekształciły się w zdumienie, a następnie w entuzjazm.

Należy jednak zauważyć, że gdyby nie owe zmusne i nieefektywne badania nad ciężarami atomowymi prowadzone przez chemików z wielkich ośrodków, a zwłaszcza badania Canizarry, zabrakłoby Mendelejewowi głównej podstawy jego klasyfikacji.

2.2. Podstawy układu okresowego pierwiastków

Dodatkowo naładowane nuklidy tworzą wraz z elektronami różne układy z pewną przewagą ładunku dodatniego lub ujemnego, a w szczególnym przypadku o zerowym bilansie ładunku. Te ostatnie zostały wyróżnione jako pierwotne elementy budowy związków chemicznych zwane *atomami*, z którymi wiązano pojęcie *pierwiastka chemicznego*.

Klasyfikacja pierwiastków Mendelejewa, znana pod nazwą *układu okresowego*, była od chwili jej powstania interpretowana w różny sposób. Różnice dotyczyły zarówno określenia przedmiotu klasyfikacji, jak i formalnych założeń systemu.

Przedmiot klasyfikacji wynika jednoznacznie z przyjętej definicji pierwiastka. Zgodnie z uznawanym jeszcze dziś poglądem, pojęciem pierwiastka ujmuje się zbiór atomów z nuklidami o takiej samej liczbie protonów. Przy takim założeniu przedmiotem klasyfikacji są więc tylko i wyłącznie rozmieszczone w układzie okresowym atomy pierwiastków. Obejmowanie tą klasyfikacją innych niż atomy struktur, a zwłaszcza tzw. substancji prostych, przez podawanie ich temperatur przemian fazowych, struktur krystalicznych itp., jest zasadniczym, a także często do chwili obecnej popełnianym błędem. Usprawiedliwione jest tu jedynie podawanie cech izolowanych pierwiastków, odmian izotopowych, budowy elektronowej, momentu magnetycznego itp.

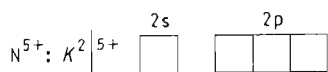
Poznanie w latach XX wieku szczegółów budowy układów chemicznych zaprzeczyło tezie o pozbawionych ładunku chemicznych cząstkach pierwotnych. Już na poziomie atomów mamy bowiem do czynienia z rozdzielonymi ładunkami dodatnimi i ujemnymi, a o stabilności układów decyduje nie tyle zerowy bilans, ile symetria rozkładu ładunku ujemnego rozproszonego w postaci elektronów w stosunku do ładunków dodatnich skupionych w jądrach atomów. Okazało się, że liczba stabilnych prostych

jonów, takich jak np. Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , czy też P^{3-} , S^{2-} i Cl^- jest dużo większa od liczby stabilnych atomów. Jak wiadomo wszystkie atomy, z wyjątkiem atomów helowców, są tworami o nikłej stabilności. Ich budowa elektronowa bywa zakłócona, mają miejsce „zarwania” w podpowłokach walencyjnych, jak np. w atomie Cu^0 , który w miejsce rozkładu $K^2L^8M^{17}N^2$ ma rozkład $K^2L^8M^{18}N^1$ wskazujący na istnienie jednego rodzaju drobin monopierwiastkowych Cu^{1+} , podczas gdy znane są również kationy Cu^{2+} oraz związki miedzi na +3 i +4 stopniu utlenienia. U wielu atomów bloku *d* występują zakłócenia struktur elektronowych polegające na zmianie kolejności energetycznej podpowłok *s* zewnętrznej powłoki i *d* z powłoki poprzedniej, jak np. Mn^0 : $K^2L^8M^84s^23d^5$, jon Mn^{2+} natomiast ma już budowę poprawną Mn^{2+} : $K^2L^8M^83d^5$.

Ta labilność struktur utrudnia zasadniczo oparcie klasyfikacji atomów pierwiastków na parametrach budowy elektronowej warunkujących przecież właściwości chemiczne.

Zgodnie z zaproponowaną tu hierarchią struktur (1.4) wydaje się celowe przyjęcie rdzeni atomowych o pustych stanach walencyjnych za podstawę pojęcia pierwiastka chemicznego, zamiast elektroobojętnych atomów z częściowo wypełnionymi stanami walencyjnymi.

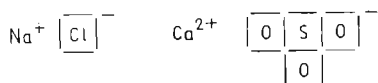
Oznacza to przyjęcie za podstawę rdzenia



zamiast atomu



Analizując sposób przedstawiania budowy związków za pomocą symboli pierwiastków oraz kresek oznaczających dublety elektronowe sfery walencyjnej, np.:



dochodzimy do wniosku, że symbole pierwiastków nie oznaczają tu atomów, a właśnie rdzenie atomowe.

Tak pomyślane pierwiastki—rdzenie o tej samej liczbie protonów w jądrze, można sklasyfikować w układzie analogicznym do układu okresowego atomów pierwiastków.

Brak jakichkolwiek odchyłeń od ogólnych prawidłowości dotyczących zabudowy elektronowej powłok rdzeniowych, przy stałym w danym bloku pierwiastków układzie wolnych stanów walencyjnych, umożliwia przeprowadzenie klasyfikacji pierwiastków—rdzeni z wykorzystaniem parametrów ich struktury elektronowej. Wynika ona z przesłanek kwantowych.

Badania widm doprowadziły jak wiadomo do wniosku, że elektrony w atomie mogą się znajdować jedynie w pewnych wybranych stanach, opisanych czterema liczbami kwantowymi: liczbą główną n , poboczną l , magnetyczną m i spinową s . Liczby te mogą przybierać tylko określone wartości:

główna liczba kwantowa n może przybierać wartości liczb całkowitych począwszy od 1:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

poboczna liczba kwantowa l może przybierać wartości liczb całkowitych począwszy od 0:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots; l < n$$

przy czym poboczna liczba kwantowa musi być zawsze mniejsza od głównej liczby kwantowej,

magnetyczna liczba kwantowa m może przybierać wartości kolejnych liczb całkowitych w przedziale domkniętym:

$$-l \leq m \leq +l$$

spinowa liczba kwantowa s może przybierać jedynie dwie wartości:

$$s = -1/2 \quad \text{i} \quad s = +1/2$$

Elektron w przestrzeni zewnątrzjądrowej może znajdować się tylko w określonych stanach opisanych czterema liczbami kwantowymi, przy czym niemożliwe jest istnienie w danym atomie dwóch elektronów o takiej samej kombinacji wszystkich czterech wymienionych liczb (zakaz Pauliego).

Na podstawie przedstawionych założeń można obliczyć dla atomu maksymalne liczby elektronów o takiej samej głównej liczbie kwantowej n , o identycznych liczbach kwantowych n i l oraz o takich samych liczbach n , l i m (tabl. 5).

O elektronach opisanych taką samą główną liczbą kwantową mówimy, że należą do jednej *powłoki elektronowej*. Powłoki elektronowe oznaczamy

Tablica 5
Kombinacje liczb kwantowych

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

wielkimi literami alfabetu począwszy od litery *K* w kolejności zgodnej ze wzrostem głównej liczby kwantowej. Na poszczególnych powłokach elektronowych, jak to wynika z tabl. 5, może znajdować się jedynie ograniczona liczba elektronów

liczba kwantowa n	1	2	3	4	5	6	7
symbol powłoki	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
maksymalna liczba elektronów e ($\Sigma e = 2n^2$)	2	8	18	32	(50	72	98)

O elektronach, które w ramach danej głównej liczby kwantowej są opisane taką samą poboczną liczbą kwantową, mówimy, że należą do jednej *podpowłoki elektronowej*. Podpowłoki elektronowe oznaczamy małymi literami: *s, p, d, f, g* – zgodnie z wartościami pobocznych liczb kwanto-

wych. Na podstawie danych z tabl. 5 stwierdzamy, że maksymalne liczby elektronów na podpowłokach wynoszą:

liczba kwantowa l :	0	1	2	3	4
symbol podpowłoki	s	p	d	f	g
maksymalna liczba elektronów, $e(\Sigma e = 4l + 2)$	2	6	10	14	18

Kolejne powłoki elektronowe mogą więc być zbudowane z następujących podpowłok:

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

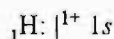
W zapisie budowy elektronowej z uwzględnieniem podpowłok powłoki symbolizuje się liczbowo według wartości liczby kwantowej głównej n .

Z kolei na podpowłoki składają się *orbitale*, na których znajdują się elektrony opisane takimi samymi wartościami liczb kwantowych: głównej, pobocznej i magnetycznej. Na każdym orbitalu mogą znaleźć się, jak wynika z możliwych liczb kwantowych s , co najwyżej dwa elektrony różniące się od siebie liczbą spinową. Na podpowłokach występują więc nieparzyste liczby orbitali

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

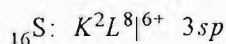
Przy zastosowaniu omówionej symboliki można opisać struktury elektronowe rdzeni pierwiastków z ich potencjalnym otoczeniem walencyjnym. Nie ulegająca zmianom zabudowa elektronowa rdzeni przedstawiana jest z reguły z dokładnością do powłok. Stany walencyjne, na których pojawiają się i z których znikają elektrony w reakcjach chemicznych ujmujemy najdokładniej. W zapisach przedstawiamy również i ładunki rdzeni.

Budowę elektronową pierwiastka z walencyjnymi stanami s^0 o bezelektro-nowym rdzeniu, którego przykładem jest wodór, zapiszemy

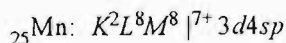


Strukturę pierwiastka z walencyjnymi podpowłokami sp przedstawimy

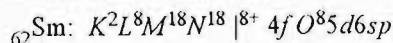
na przykładzie siarki



Przykładem pierwiastka ze stanami walencyjnymi *dsp* jest mangan, jego budowę przedstawia zapis

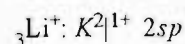


Pierwiastkiem *fdsp* jest np. samar o budowie

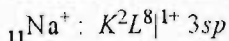


Dla pełnego obrazu budowy elektronowej pierwiastków-rdzeni istotne są warunki pojawiania się i zaniku poszczególnych potencjalnych podpowłok walencyjnych.

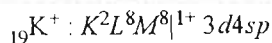
Stany walencyjne *s* istniejące przy rdzeniach bezelektronowych $_1\text{H}$ i $_2\text{He}$ zanikają jako walencyjne i przechodzą w poczet podpowłok rdzeniowych, gdy po ich całkowitym wypełnieniu elektronami bilans ładunku całości wyniesie $1+$. Ma to miejsce w $_3\text{Li}^+$, w którym pojawiają się nowe stany walencyjne *2s* i *2p*



Stany walencyjne *2sp* przechodzą do rdzenia, gdy po wypełnieniu ich ośmioma elektronami bilans ładunku całości wyniesie $1+$, co następuje w sodzie $_{11}\text{Na}^+$; pojawiają się też nowe stany walencyjne *3sp*

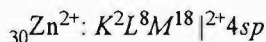


Gdy po wypełnieniu stanów *3sp* ośmioma elektronami ładunek wyniesie $1+$, elektrony *3sp* stają się rdzeniowymi, a na ich miejsce pojawia się trójpodpowłokowy układ walencyjny *dsp*

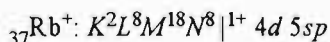


Elektrony walencyjne *d* z uwagi na wzrost sił odpychających w powłoce ponad ośmioelektronowej ($9-18e^-$) pojawiają się dopiero, gdy wystąpi przeważy ładunku rdzenia ($2+$) lub pojawią się dwa elektrony na zewnątrz podpowłoki *d*. Zatem potas i wapń wiążą elektrony w stanach *4s*, dopiero Sc^{3+} i dalsze pierwiastki wypełniają najpierw stany walencyjne *d*.

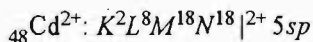
Z chwilą gdy po wypełnieniu stanów *3d* bilans ładunku całości wyniesie jeszcze $2+$, elektrony *3d* stają się rdzeniowymi, a w następnych pierwiastkach pozostają jako walencyjne stany *4sp*. Ma to miejsce w



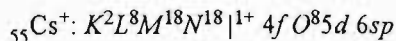
Ładunek 1+ całego układu jest warunkiem przejścia stanów $4sp$ do rdzenia, przy czym pojawiają się nowe stany walencyjne. Powłoka N ma pojemność 32-elektronową, na którą składają się podpowłoki $spdf$. Elektrony f jednak mogą wystąpić dopiero, gdy na zewnątrz w powłoce O znajdzie się osiem elektronów stabilizujących powłokę z 19–32 elektronami. Stąd też ${}_{37}\text{Rb}^{1+}$ i następne po nim pierwiastki nie zawierają elektronów f w sferze walencyjnej



Gdy po wypełnieniu elektronami stanów $4d$ bilans całości wyniesie 2+, dzieśnięć elektronów $4d$ przechodzi do rdzenia, a jako walencyjne pozostają elektrony $5sp$. Dzieje się tak w kadmie

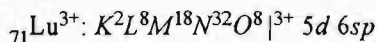


Gdy przy wypełnieniu stanów $5s$ i $5p$ ośmioma elektronami układ będzie miał bilans ładunku 1+, podpowłoki $5sp$ staną się rdzeniowymi. Powstająca w ten sposób powłoka rdzeniowa O^8 jest warunkiem pojawienia się elektronów walencyjnych w stanach $4f$. Układ walencyjny w ${}_{55}\text{Cs}^+$ jest więc układem czteropodpowłokowym

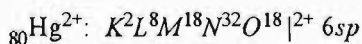


Dodatkowym warunkiem obecności elektronów f jest conajmniej trójdatni bilans ładunku, a zatem pojawiają się one dopiero za lantanem, przy czym są tu związane nieodwracalnie przez rdzenie o ładunkach przekraczających 5+.

Warunkiem przejścia 14-elektronowej podpowłoki f do rdzenia jest również trójdatni bilans ładunku. Zostaje on spełniony w ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, w którym podpowłokami walencyjnymi pozostają $5d$ i $6sp$



Podpowłoka $5d$ staje się rdzeniową przy ładunku bilansowym 2+. Zatem rtec ma budowę



Przejście do rdzenia 8-elektronowej powłoki P otwiera możliwości pojawienia się stanów walencyjnych $5f$, co ma miejsce we fransie

$$_{87}\text{Fr}^+ : K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{18} |^{1+} 5f^8 6d 7sp$$

z tym, że w pierwiastkach, których ładunek rdzenia przekracza wartość +7, początkowo część, a dalej wszystkie elektrony *f* są wiązane nieodwracalnie.

Podpowłoka *g* opisana poboczną liczbą kwantową $l = 4$, dopuszczona kwantowo na powłocę *O*, przy wypełnieniu której liczba elektronów wzrosłaby od 32 do 50, może pojawić się przypuszczalnie dopiero za barierą zewnętrzną złożoną z 18 + 8 elektronów, co nastąpiłoby u pierwiastka 119. Kolejna struktura rdzeniowo-walencyjna wystąpi u pierwiastka $_{103}\text{Lw}^{3+}$, w którym czternaście elektronów *5f* staje się rdzeniowymi

$$_{103}\text{Lw}^{3+} : K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{32} P^8 |^{3+} 6d 7sp$$

Zgodnie z tymi rozważaniami w pierwiastku 112 rdzeniowymi staną się stany *6d*

$$_{112}^{2+} : K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{32} P^{18} |^{2+} 7sp$$

a ostatnim pierwiastkiem ze stanami walencyjnymi *7sp* będzie

$$_{118}^{8+} : K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{32} P^{18} |^{8+} 7sp$$

2.3. Układ okresowy rdzeni pierwiastków chemicznych

Spośród różnych znanych możliwości wyprowadzenia układu okresowego pierwiastków najbardziej naturalnie związane z właściwościami chemicznymi jest posłużenie się parametrami budowy elektronowej rdzeni atomowych. Są nimi trzy liczby: *liczba powłok rdzeniowych* n_r , przyjmująca wartości liczb całkowitych od 0 do 6, *ładunek rdzenia* Q_r , przyjmujący wartości liczb całkowitych od 1+ do 8+ i wreszcie do 16+ oraz również całkowita *liczba podpowłok walencyjnych* l_r , o wartościach od 1 do 4

$$\begin{array}{ccccc} (n_r) & Q_r & l_r \\ K L M N O P & \Sigma p^+ - \Sigma e^- & s p d f \end{array}$$

Te trzy parametry klasyfikacyjne wyznaczają trójwymiarowy układ okresowy

rdzeni pierwiastków. Dzięki temu, że na osiach odkłada się tylko liczby całkowite, klasyfikację można ująć w postaci tablicowej (rys. 23).

Dyskretność osi stwarza szerokie możliwości różnego odwzorowania trójwymiarowej przestrzeni klasyfikacyjnej na płaszczyźnie. Ograniczymy się tu jednak jedynie do kilku bardziej popularnych współcześnie form układu zwanych „krótkimi” i „długimi”.

Najprostszą postacią układu jest blokowa postać krótka, w której oś l , położono na płaszczyźnie równoległej do osi n_r i rozdzielono odpowiednio na poszczególne bloki (rys. 24).

Znaczną popularność zyskała wersja „krótka” układu, w której między okresy bloku sp wpisane są okresy z bloku dsp o tej samej wartości n_r . W tej wersji okresy ($n_r = \text{const}$) składają się z dwóch podokresów $n_r(sp)$ i $n_r(dsp)$. Pierwiastki bloku $fdsp$ są ujęte oddzielnie (rys. 25).

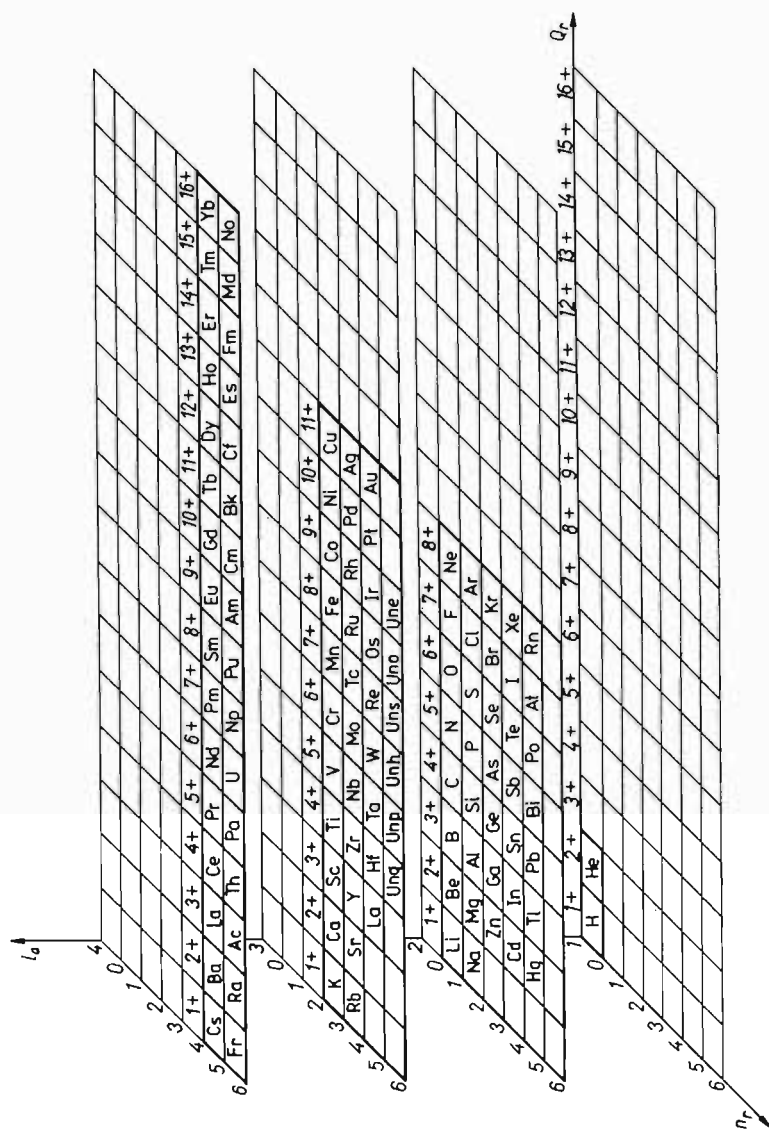
Zintegrowana wersja „krótka” układu (rys. 26) składa się z pełnych już okresów, które są pogrupowane według liczb n_r zawierających okres $n_r(s)$ bądź okresy $n_r(sp)$, albo okresy z dwoma podokresami $n_r(sp)$ i (dsp) , bądź też z trzema podokresami $n_r(sp)$ (dsp) $(fdsp)$.

Wersje „krótkie” tworzy się z układu trójwymiarowego przez rozcinanie bloków wzdłuż okresów, rozdzielanie na podokresy liczby l_r i odpowiednie montowanie ich na płaszczyźnie.

Wersje „długie” tworzy się przez rozcinanie wzdłuż grup trójwymiarowego układu atomów pierwiastków (określonego osiami: liczby powłok atomów, liczby elektronów walencyjnych atomów i liczby podpowłok walencyjnych).

Wyróżnia się wersję układu długiego z blokiem dsp wprowadzonym w rozcięcie między grupą drugą a trzecią i blokiem $fdsp$ pozostawionym oddzielnie, oraz wersję pełnego układu długiego z pierwiastkami $fdsp$.

Przyjęta obecnie powszechnie w krajach anglosaskich „długa” wersja układu, usankcjonowana w jakimś sensie zaleceniem Komisji IUPAC dziwacznej numeracji grup układu, jest obciążona wewnętrznymi sprzecznościami klasyfikacyjnymi, wyrażającymi się m.in. niemożnością zbudowania wersji „długiej” układu okresowego rdzeni atomowych. Przyczyną jest przynależność rdzeni pierwiastków drugiej grupy „atomowej” (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) parami do różnych bloków, co uniemożliwia rozcięcie bloku sp po grupie drugiej w celu wstawienia bloku dsp .



Rys. 23. Ogólna przestrzenna wersja układu okresowego; n_r – liczba powłok rdzeniowych, Q_r – ładunek rdzenia, n_r – liczba podpowłok walencyjnych

The diagram illustrates the block version of the periodic table, showing the principal quantum number (n_r) for each period and the atomic number (Q_r) for each element. The elements are arranged in blocks corresponding to their principal quantum number.

Period 1: $n_r = 1$. Elements: 1 (H), 2 (He). Q_r values: 1, 2.

Period 2: $n_r = 2$. Elements: 3 (Li), 4 (Be), 5 (B), 6 (C), 7 (N), 8 (O), 9 (F), 10 (Ne). Q_r values: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

Period 3: $n_r = 3$. Elements: 11 (Na), 12 (Mg), 13 (Al), 14 (Si), 15 (P), 16 (S), 17 (Cl), 18 (Ar). Q_r values: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18.

Period 4: $n_r = 4$. Elements: 19 (K), 20 (Ca), 21 (Sc), 22 (Ti), 23 (V), 24 (Cr), 25 (Mn), 26 (Fe), 27 (Co), 28 (Ni), 29 (Cu). Q_r values: 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29.

Period 5: $n_r = 5$. Elements: 37 (Rb), 38 (Sr), 39 (Y), 40 (Zr), 41 (Nb), 42 (Mo), 43 (Tc), 44 (Ru), 45 (Rh), 46 (Pd), 47 (Ag). Q_r values: 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47.

Period 6: $n_r = 6$. Elements: 55 (Cs), 56 (Ba), 57 (La), 58 (Ce), 59 (Pr), 60 (Nd), 61 (Pm), 62 (Sm), 63 (Eu), 64 (Gd), 65 (Tb), 66 (Dy), 67 (Ho), 68 (Er), 69 (Tm), 70 (Yb). Q_r values: 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70.

Period 7: $n_r = 7$. Elements: 87 (Fr), 88 (Ra), 89 (Ac), 90 (Th), 91 (Pa), 92 (U), 93 (Np), 94 (Pu), 95 (Am), 96 (Cm), 97 (Bk), 98 (Cf), 99 (Es), 100 (Fm), 101 (Md), 102 (No). Q_r values: 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102.

Rys. 24. Wersja blokowa układu okresowego rdzeni atomowych

[illegible]

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

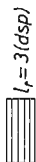
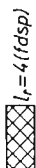
Rys. 25. Krótka wersja układu okresowego z oddzielnymi pierwiastkami bloku *fdsp*

Pierwiastki-rdzenie zostają rozłożone w wersji krótkiej układu okresowego (rys.26) w sposób nieznacznie odbiegający od wersji krótkiej układu pierwiastków-atomów.

Poza odmiennosćiami o mniejszym znaczeniu, takimi jak: zmiana numeracji grup (wersja atomowa od 1 do 8, wersja rdzeniowa od 1 do 16), zmiana numeracji okresów (wersja atomowa od 1 do 7, wersja rdzeniowa od 0 do 6) oraz przeniesienie miedzi, srebra i złota z pierwszej grupy krótkiej wersji układu, pojawiają się w wersji rdzeniowej układu okresowego różnice bardziej zasadnicze.

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy na temat chemii gazów szlachetnych w układzie rdzeniowym tracą one swoje znaczenie jako wzorce stabilnych

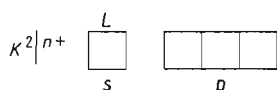
n_r	l_r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Q_r
0	-	s	1 H	2 He														
1	K^2	sp	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
2	K^2L^8	sp	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
3	$K^2L^8M^8$	dsp	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu					
	$K^2L^8M^8$	sp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



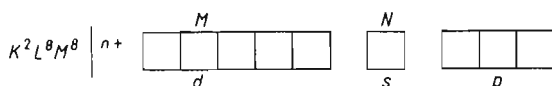
Rys. 26. Zintegrowana krótka wersja układu okresowego rdzeni atomowych z osią l_r położoną równolegle do n_r

struktur elektronowych na rzecz *pierwiastków strukturalnie wiodących*, rozpoczynających kolejne okresy i podokresy. Dopiero w wersji rdzeniowej zostaje uwidocznione - obok struktur gazów szlachetnych reprezentowanych przez następujące po nich rdzenie pierwiastków pierwszej grupy (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) – znaczenie stabilnych struktur elektronowych rdzeni Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} (112^{2+}) z 18 elektronami na zewnętrznej powłoce rdzenia oraz struktur o układzie 32 i 8 elektronów na dwóch ostatnich powłokach rdzeniowych: Lu^{3+} i Lr^{3+} .

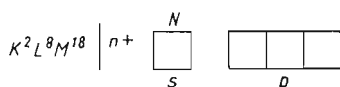
Budowa elektronowa rdzeni i układ ich wolnych stanów walencyjnych są identyczne dla kolejnych pierwiastków należących do danego okresu lub podokresu, a zmienia się jedynie ładunek rdzenia. Pierwiastki położone za litem Li^+ : Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , O^{6+} , F^{7+} , Ne^{8+} mają strukturę rdzeniowo-walencyjną wyrażoną jako



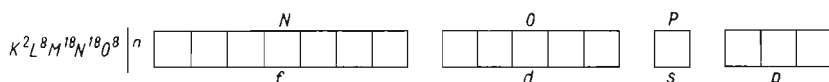
a położone za potasem K^+ : Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} , Fe^{8+} , Co^{9+} , Ni^{10+} , Cu^{11+} budowę



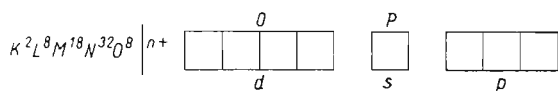
Konsekwentnie budowę rdzeniowo-walencyjną pierwiastków leżących za cynkiem Zn^{2+} : Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+} , Se^{6+} , Br^{7+} , Kr^{8+} wyraża zapis



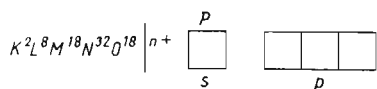
Odpowiednio pierwiastki leżące za cezem Cs^+ : Ba^{2+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{5+} , Nd^{6+} , Pm^{7+} , Sm^{8+} , Eu^{9+} , Gd^{10+} , Tb^{11+} , Dy^{12+} , Ho^{13+} , Er^{14+} , Tm^{15+} , Yb^{16+} mają strukturę



Następnie za lutetem Lu^{3+} : Hf^{4+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Re^{7+} , Os^{8+} , Ir^{9+} , Pt^{10+} , Au^{11+} mają budowę



i wreszcie za rtecą Hg^{2+} , Tl^{3+} , Pb^{4+} , Bi^{5+} , Po^{6+} , At^{7+} , Rn^{8+} budowę:



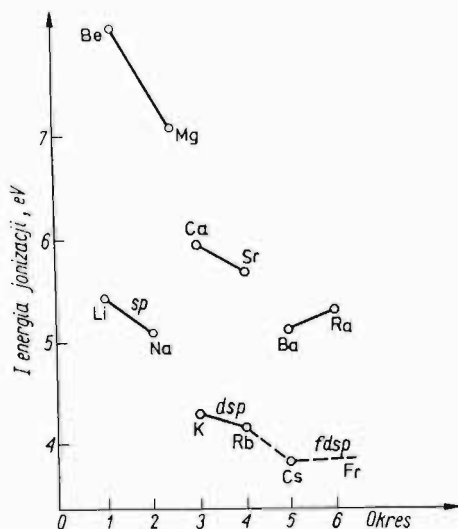
itd.

Wymienione pierwiastki strukturalnie wiodące mają nikłą elektroujemność i w związkach chemicznych występują z reguły w postaci kationów pozbawionych elektronów walencyjnych. Z tego względu nie wykazują one cech związanych z przynależnością do bloków *s*, *sp*, *dsp*, *fdsp*, które ujawniają się dopiero w miarę zapełniania elektronami wolnych stanów walencyjnych. Są więc one w stosunku do innych, bardziej elektroujemnych pierwiastków, pierwiastkami nie wykazującymi właściwości ani pierwiastków głównych, ani przejściowych, ani wewnątrzprzejściowych. Niemniej jednak w sposób czysto formalny można rozpatrywać ich przynależność do poszczególnych bloków, która wynika z układów potencjalnych podpowłok walencyjnych. Przy takim założeniu pierwiastki strukturalnie wiodące grupy pierwszej należałyby do różnych bloków

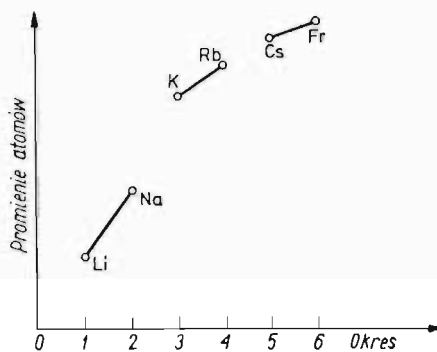
Li^+ i Na^+ o potencjalnych stanach walencyjnych *sp* należą do bloku *sp*, K^+ , Rb^+ mają potencjalne stany walencyjne *dsp* i należą do bloku *dsp*, Cs^+ , Fr^+ o potencjalnych stanach walencyjnych *fdsp* należą do bloku *fdsp*.

Naturalną konsekwencją przypisania pierwiastków pierwszej grupy do różnych bloków jest analogiczne potraktowanie następujących po nich pierwiastków grupy drugiej. W tej sytuacji beryl i magnez są uważane za pierwiastki bloku *sp*, wapń i stront za pierwiastki bloku *dsp*, a bar i rad jako przynależne do bloku *fdsp*.

Ta zasadnicza i budząca sprzeciw odmienność w traktowaniu pierwiastków strukturalnie wiodących pierwszej grupy i następujących po nich pierwiastków grupy drugiej, z punktu widzenia ich przynależności do bloków układu okresowego, znajduje pewne uzasadnienie w zmienności ich cech rozpatrywanych w grupach układu periodycznego. Na rysunku 27 zestawiono przebieg zmian wartości pierwszej energii jonizacji w odpowiednich grupach, do których należą omawiane pierwiastki. Na rysunku 28



Rys. 27. Przebieg wartości I energii jonizacji litowców



Rys. 28. Standardowe promienie jonowe pierwiastków grupy I

w analogiczny sposób zestawiono wartości standardowych promieni jonowych. Punkty odpowiadające wartościom omawianych cech jak widać nie leżą na krzywych o ustalonej wypukłości (ustalonym znaku drugiej pochodnej). Łącząc odpowiednio parami pierwiastki, które w wersji rdzeniowej układu należałyby do bloku *sp*, *dsp* i *fdsp*, można uwidocznąć, że

zmiany wypukłości krzywych wyznaczonych wartościami rozpatrywanych cech następują przy przejściu od bloku do bloku. Wydaje się, że przedstawione tu fakty stanowią pewne usprawiedliwienie formalnego zabiegu klasyfikacyjnego, który prowadzi do tak zasadniczej zmiany w przynależności blokowej dotychczasowych pierwiastków głównych pierwszej i drugiej grupy.

Pierwiastki strukturalnie wiodące grupy II: Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+} , traktowane na ogół jako pierwiastki przejściowe, należą w wersji rdzeniowej układu do bloku *sp*, gdyż stany walencyjne *d* są w nich całkowicie wypełnione elektronami. Ta odmienność nie budzi większych zastrzeżeń i jest zgodna z zaleceniami nomenklaturowymi IUPAC orzekającymi, że pierwiastkiem przejściowym jest pierwiastek, którego atom lub jon ma niezapełnione walencyjne stany *d*. Pierwiastkami bloku *sp* grupy drugiej są zatem w wersji rdzeniowej układu okresowego beryl, magnez, cynk, kadm i rтёc. Pewną ciekawostką jest to, że tak właśnie uformował Mendelejew grupę drugą w swej pierwszej wersji układu okresowego opublikowanej w 1869 roku (rys. 1).

Z tych samych względów lutet i lorenс, pierwiastki strukturalnie wiodące okresów *dsp* mające całkowicie zapełnione elektronami stany *f*, są traktowane w wersji rdzeniowej nie jako pierwiastki wewnątrzprzejściowe, a jako pierwiastki bloku *dsp*.

Innym zagadnieniem związanym z rdzeniową wersją układu okresowego jest wyodrębnienie bloku pierwiastków *s*, do którego należą wodór i formalnie hel, stanowiące okres zerowy układu. W tej sytuacji, występującą na początku układu odmienność (brak drugiego dwupierwiastkowego okresu) można traktować jako odchylenie brzegowe, co rzuca nowe światło na problem nie istniejącego w wersji atomowej, a poszukiwanego, okresu zerowego.

Z ogólnego punktu widzenia wydaje się, że krótka wersja rdzeniowa w postaci przedstawionej na rys. 26 umożliwia bardziej przejrzyste przedstawienie ogólnej struktury układu okresowego, z ośmio-, osiemnasto- i trzydziestodwupierwiastkowymi, powtarzającymi się okresami.

Wersja ta jest jednocześnie najbardziej logicznym ujęciem trójwymiarowej przestrzeni klasyfikacyjnej na płaszczyźnie, dzięki jednoznacznemu umiejscowieniu trzeciej osi klasyfikacyjnej l_r , wewnątrz pól n_r – Q_r równoległe do osi n_r . Zachowane w niej zostały wszystkie dalsze podziały

pierwiastków, jakie można przeprowadzić przez ustalenie jednej lub dwóch spośród trzech liczb opisujących każdy pierwiastek:

1. $l_r = \text{const}$ (blok pierwiastków)
2. $Q_r = \text{const}$ (grupa)
3. $n_r = \text{const}$ (okres)
4. $l_r = \text{const}$ $Q_r = \text{const}$ (podgrupa)
5. $l_r = \text{const}$ $n_r = \text{const}$ (podokres)
6. $Q_r = \text{const}$ $n_r = \text{const}$ (grupa wewnątrzkresowa)

Niewątpliwy wpływ na stosowanie różnych wersji układu mają względy typograficzne związane z różnego rodzaju formatami publikacji. Powodują one rzadkie stosowanie form długich na korzyść wersji z wydzielonymi pierwiastkami bloku *fdsp*. Z tych ważnych względów wydawniczych najkorzystniejsza jest wersja blokowa (rys. 24), pasująca do formatu książek, oraz wersja krótka (rys. 26), najbliższa pierwotnej idei Mendelejewa.

2.4. Układ okresowy jako podstawa klasyfikacji związków chemicznych

Istotnym zagadnieniem stosowalności układu okresowego w chemii jest jego przydatność w porządkowaniu właściwości chemicznych pierwiastków, które znajdują swój wyraz w rodzajach tworzonych przez nie związków. Już Mendelejew w wersji układu z 1871 roku wskazał, iż pierwiastki należące do jednej grupy tworzą proste połączenia z tlenem lub wodorem o analogicznej stechiometrii granicznej. W owym czasie możliwość przewidywania, czy też weryfikacji, składu empirycznego i pewnych właściwości nawet prostych związków chemicznych stanowiła poważne osiągnięcie, nie bez znaczenia dla rozpowszechnienia się idei Mendelejewa. Zastosowanie układu okresowego do przewidywania i porządkowania właściwości połączeń dwupierwiastkowych: wodorków, fluorków, tlenków, azotków itd., było rozwijane przez liczne rzesze chemików bez mała

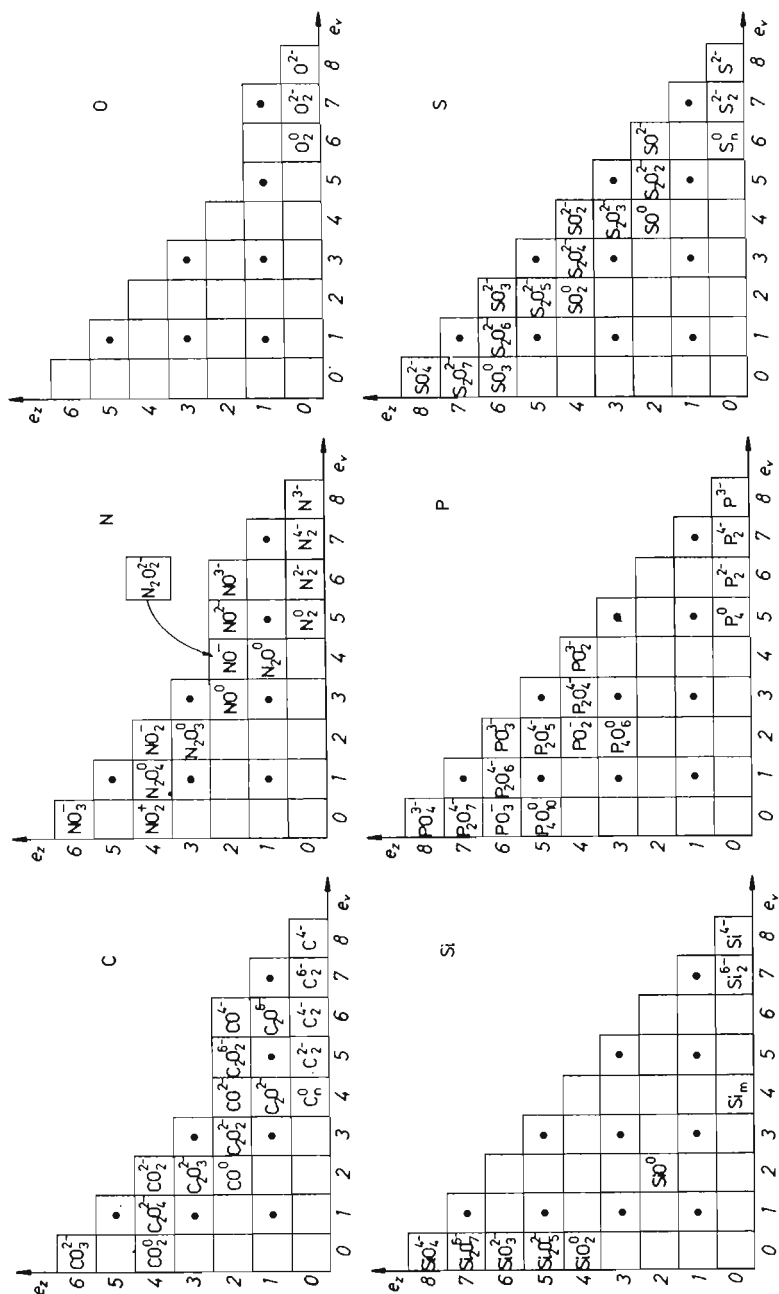
aż do chwili obecnej. Proste związki lokalizowano bezpośrednio w miejscach poszczególnych pierwiastków w układzie, ujmując graficznie ich cechy, co pozwalało na określenie kierunków zmian właściwości połączeń w tablicy Mendelejewa.

Usiłowania te nie zostały jednak uwieńczone pełnym powodzeniem, dlatego że liczne pierwiastki tworzą po kilka związków danego rodzaju (np. kilka tlenków) oraz dlatego, że struktury takich cząsteczek w zbyt wielu przypadkach nie powtarzają się w grupach układu okresowego.

Rozpatrując zagadnienie w sposób ogólny, należy określić jakie połączenia wielopierwiastkowe, można przypisywać położeniu danego pierwiastka w układzie, tj. określić kryterium, według którego związek chemiczny można klasyfikować jako połączenie określonego pierwiastka. Najbardziej racjonalne i powszechnie przyjęte wydaje się rozpatrywanie związku z punktu widzenia pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji i traktowanie połączeń np. z siarkowym centrum koordynacji jako związków siarki, z fosforowym jako związków fosforu itd. Aby uporządkować zbiór połączeń przypisanych w ten sposób położeniu danego pierwiastka w tablicy Mendelejewa, należy wprowadzić do opisu związków liczby charakteryzujące otoczenie centrum koordynacji. Właściwą metodą jest zastosowanie zasad klasyfikacji morfologicznej, której szczegóły są przedstawione w dalszych częściach książki. Obejmuje ona cząsteczki i jony cząsteczkowe, których elementy składowe są powiązane typowymi wiązaniami kowalencyjnymi, zwane dalej *drobinami*, z pominięciem połączeń zawdzięczających swoje istnienie słabszym oddziaływaniom typu donorowo-akceptorowego, jonowego czy metalicznego.

Drobiny są rozpatrywane w klasyfikacji morfologicznej jako składające się z dodatnio naładowanego centrum utworzonego przez jeden lub kilka rdzeni atomowych i otoczenia elektronowo-ligandowego. Liczba elementarnych ładunków wniesiona do centrum koordynacji w postaci elektronów jest określana jako e_v , a liczba ładunków elementarnych wniesiona formalnie w postaci ligandów jako e_z .

Na rysunku 29 przedstawiono fragment układu okresowego rozbudowanego w kierunku ujęcia prostych drobin tlenowych za pomocą liczb e_z i e_v . Oprócz drobin istniejących przedstawiono również bezprotonowe szkielety znanych połączeń tlenowodorowych, które w takiej postaci



Rys. 29. Fragment rozbudowanego układu okresowego, z tlenowymi drobinami prostymi

nie zostały otrzymane, jak np. szkielet aldehydu mrówkowego CO_2^- (H_2CO) lub alkoholu metylowego CO_4^- (CH_3OH).

Porównując budowę drobin różnych pierwiastków opisanych takimi samymi liczbami e_z i e_v , stwierdzamy istnienie znacznych różnic w strukturze odpowiadających sobie połączeń należących do tej samej grupy układu okresowego, np.: CO_2 , (SiO_2) $_n$; N_2^0 , P_4^0 itd., podczas gdy struktury w okresach powtarzają się, np.: BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^{1-} ; SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , itp. Analogiczne jest też „obsadzenie” pól klasyfikacji morfologicznej w okresach (np. azotu i węgla), natomiast w grupach układu okresowego pojawiają się w tym względzie znaczne różnice. W klasyfikacji tlenowych połączeń azotu brak np. odpowiedników anionów PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_3^{3-} itd., przy czym jest to związane z tzw. „odmiennością” pierwiastków nie tylko naczelnego okresu (Li, Be, B, C, N, ...), gdyż analogiczna różnica pojawia się przy przejściu od trzeciego do czwartego okresu rdzeniowego. W chemii tlenowych połączeń, np. selenu, brak odpowiedników anionów telluru o liczbie koordynacji 6: TeO_6^6 , $\text{Te}_2\text{O}_{11}^{10-}$, $\text{Te}_2\text{O}_{10}^{8-}$, Te_2O_9^6 itd.

Podobieństwa między drobinami w okresach wydają się więc znacznie głębsze niż w grupach układu Mendelejewa.

Z rozważań tych wynika, że układ okresowy pierwiastków stanowi podstawę układów klasyfikacyjnych związków chemicznych, sam natomiast jest systematyką izolowanych atomów lub rdzeni atomowych. Układy makroskopowe pierwiastków jawią się w tym świetle jako związki jednopierwiastkowe, których cząsteczki mogą być porządkowane w ramach „rozwinętego” układu okresowego, w którym zajmują określone położenie. I w tym przypadku porównujemy ze sobą struktury analogiczne. Wolnemu tlenowi O_2^0 odpowiada więc szkielet dwuimidu N_2^{2-} , a następnie etylenu C_2^{4-} , a nie azotu N_2^0 czy węgla C_2^0 .