

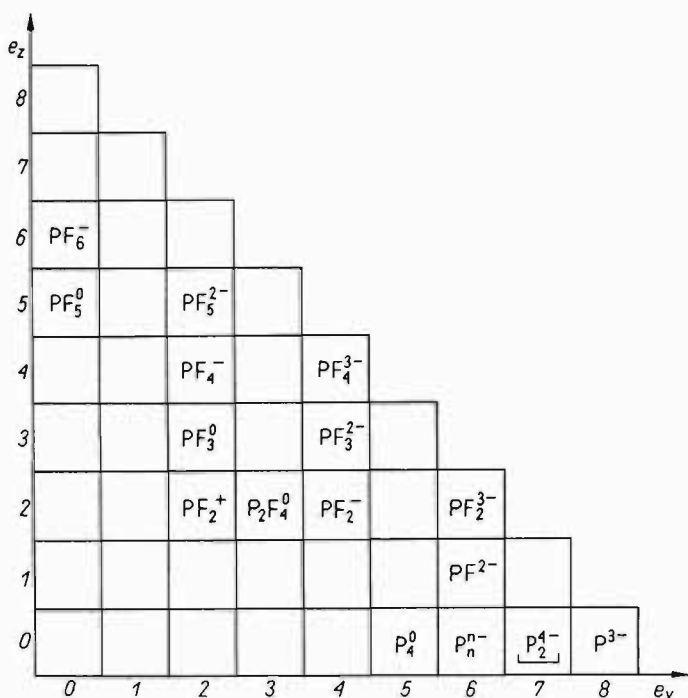
## PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ KLASYFIKACJI MORFOLOGICZNEJ

### 4.1. Klasyfikacyjna ocena możliwości istnienia nieznanych drobin

Klasyfikacja morfologiczna umożliwia wykrycie braków w znajomości drobin prostych i ich złożeń.

W przypadku np. fluorowych drobin fosforu z jednoujemnymi ligandami fluorkowymi (rys. 78) granicznymi od strony liczb  $e_z$  wydają się być drobin  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{PF}_5^{2-}$  i  $\text{PF}_4^{3-}$  z koordynacją 6 w postaci ligandów fluorkowych i par elektronowych. Braki występują tu jedynie w szeregach o nieparzystych  $e_v$  – gdzie w poszczególnych polach pojawiają się złożenia sąsiadujących drobin prostych o takiej samej wartości  $e_z$ , jak np.  ${}^5_1\text{P}_2\text{F}_{10}^{2-}$ , którego analog  $\text{S}_2\text{F}_{10}^{2-}$  fluorek siarki(V) jest znany. Niewiele jest danych na temat możliwości istnienia dwucentrycznych fluorowych drobin anionowych o  $e_v = 2k + 1$ , to jest z układem wiązań P–P. Możliwość otrzymania brakującego fluorku  ${}^4_1\text{P}_2\text{F}_8^0$  wydaje się być uzasadniona.

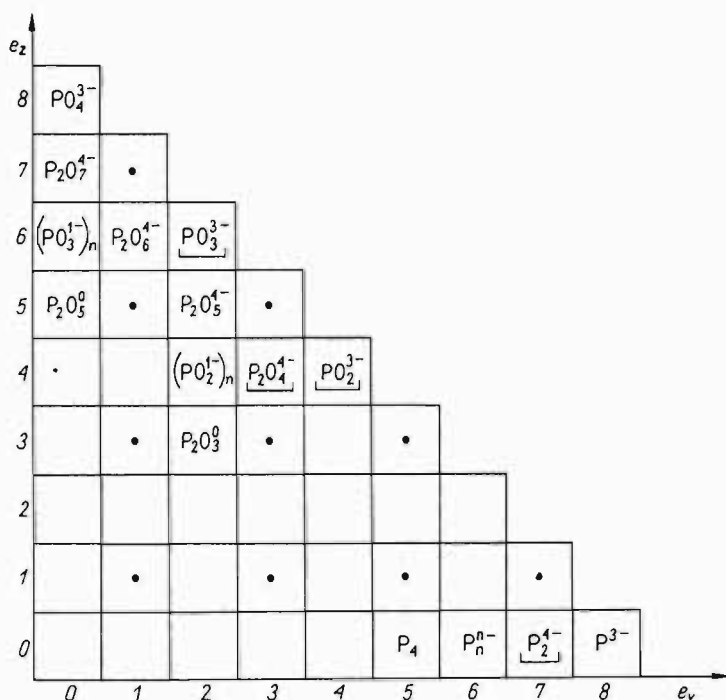
Od dawna znane i wydaje się, że gruntownie zbadane są tlenowe drobin prostych fosforu z ich złożeniami (rys. 79). Puste „nieparzysto-nieparzyste” pola oznaczone kropkami nie mogą być obsadzone drobinami tlenowymi, gdyż nieparzystość  $e_v$  prowadzi do bimeru z wspólną parą elektronową, tj. z bezpośrednio związanymi rdzeniami centralnymi P–P, a niepa-



Rys. 78. Drobin y fluorofosforowe wg Zachary

rzystość  $e_z$  prowadzi również do drobin dwucentrycznej, ale ze wspólnym ligandem tlenkowym, z wiązaniem przez mostek tlenkowy P–O–P. Ponieważ obie te sytuacje w zasadzie nie pojawiają się łącznie, więc drobiny tlenowe o nieparzystych  $e_z$  i  $e_v$  są nierealizowalne. Nie otrzymano dotychczas, nietrwałych (zapewne reaktywnych) połączeń tlenowych fosforu o  $e_v = 5$  i 6 oraz drobin o  $e_v = 4$  i  $e_z + e_v < 8$ .

Znaczne natomiast braki występują wśród azotowych drobin fosforu (rys. 80). Drobin y proste obsadzają tu pola o  $e_z = 3n$ . Poza azotkiem  ${}^5_0\text{P}_3\text{N}_5^0$  niewiele wiadomo na temat złożeń drobin prostych o  $e_v = \text{const}$ . Brak też informacji na temat bicentrycznych drobin o nieparzystych  $e_v$  (złożeń drobin prostych o  $e_z = \text{const}$ ). Natomiast drobiny monocentryczne, jak  ${}^6_2\text{PN}_2^{3-}$  oraz drobiny (a może polimery) o składzie  $\text{PN}^{2-}$  oraz  $\text{PN}^{4-}$  powinny być możliwe do otrzymania.

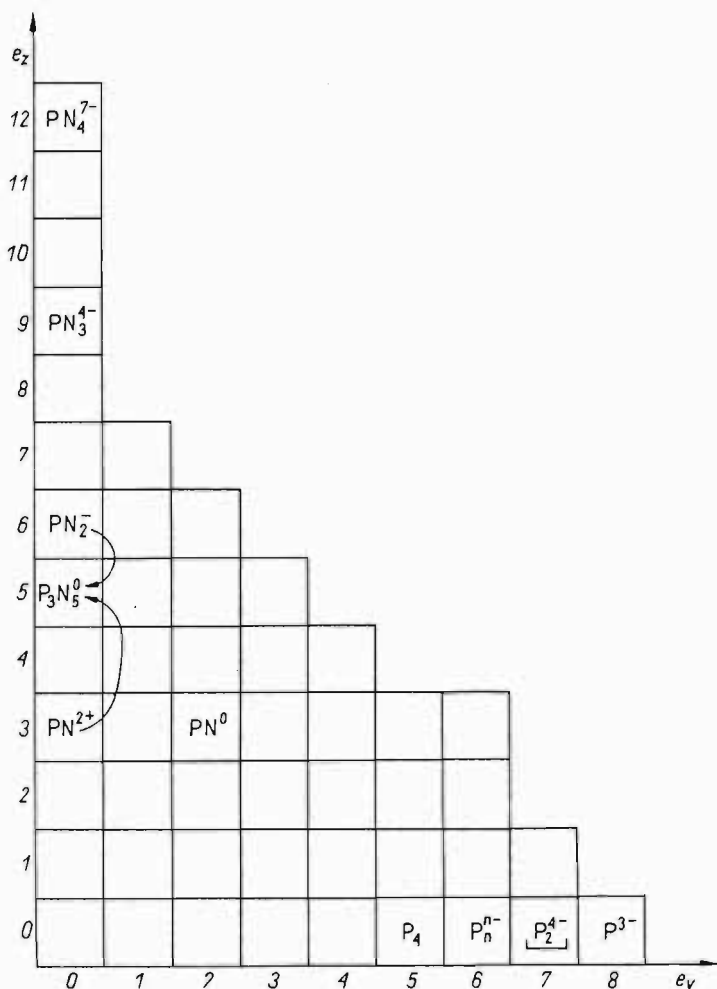


Rys. 79. Drobiny tlenofosforowe. Szkielety drobin z wodorem podkreślono

Ciekawym zagadnieniem w dziedzinie połączeń tlenowych jest istnienie połączeń powyżej linii  $e_z + e_v = 8$ . W czwartym okresie rdzeniowym, w drobinach na maksymalnym stopniu utlenienia ( $e_v = 0$ ), pojawiają się sześciokoordynacyjne proste drobin anionowe  $\text{XeO}_6^{4-}$ ,  $\text{IO}_6^{5-}$ ,  $\text{TeO}_6^{6-}$ ,  $\text{SbO}_7^{7-}$ ,  $\text{SnO}_6^{8-}$  oraz ich pochodne w postaci złożenia dwóch ośmiościanów wierzolkami (przez jeden ligand tlenkowy)  $\text{I}_2\text{O}_{11}^{8-}$ , krawędziami (przez dwa ligandy tlenkowe)  $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$  i wreszcie ścianami (przez trzy ligandy tlenkowe)  $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$ .

Przekroczenie linii  $e_z + e_v = 8$  stwierdzono jedynie przy  $e_v = 0$ . Czy za zdolne do istnienia drobin tlenowe np. jodu o  $e_z + e_v > 8$  przy  $e_0 > 0$  (ale też telluru i atymonu)?

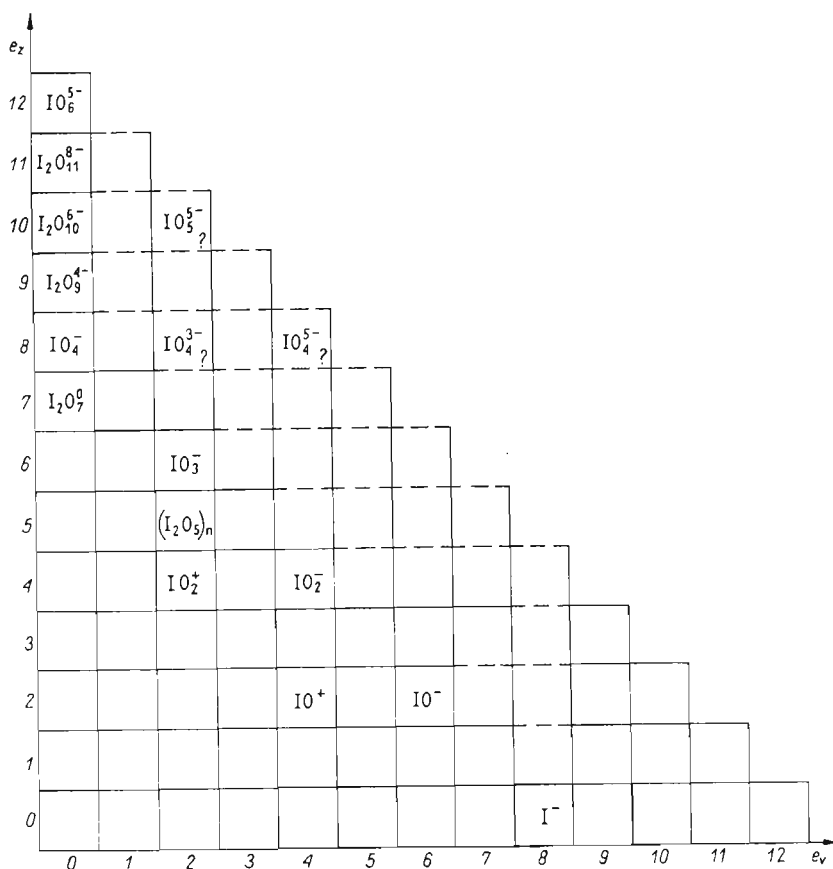
Rozpatrując zagadnienie zgodnie z regułą równocенności ligandów tlenowych i par elektronowych należy zadać sobie pytanie o możliwości



Rys. 80. Drobin y azotofosforowe wg S. Podsiadło

istnienia elektronowego analogu tlenojodanów(VII) o  $e_z > 8$  w postaci prostych anionów o  $e_v > 8$ .

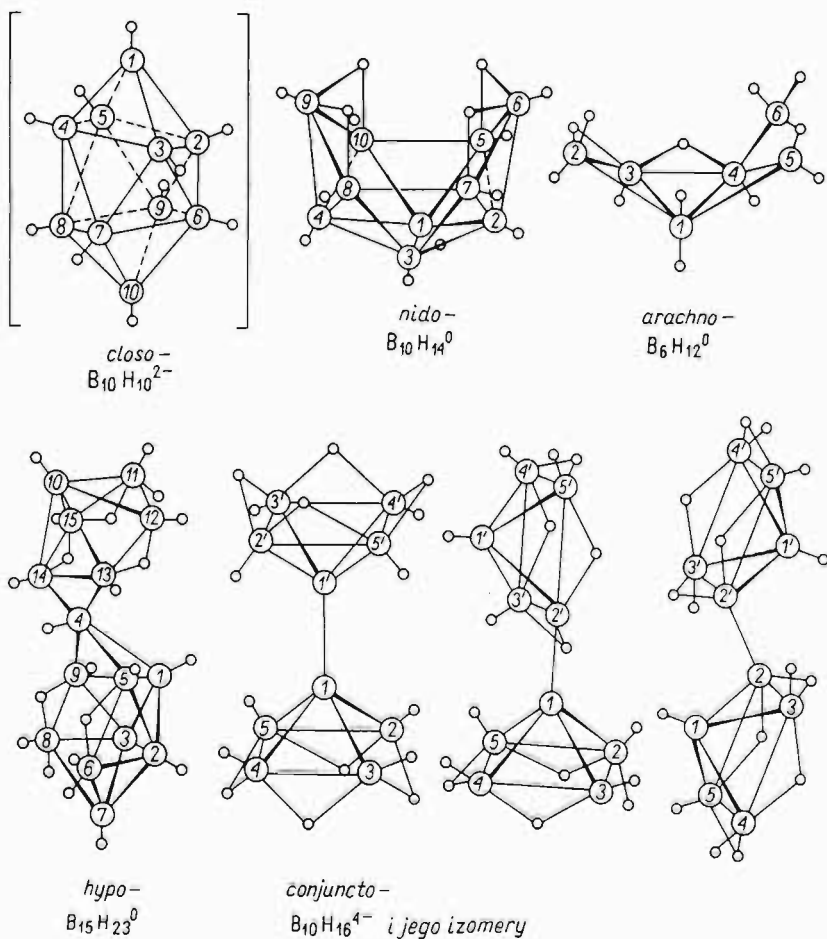
Na rysunku 81 przedstawiono znane i klasyfikacyjnie hipotetyczne tlenowe drobin y jodu. Otrzymano jedną tylko drobinę  ${}^8_2\text{XeO}_4^{2-}$  (znaną jako  $\text{HXeO}_4^-$ ), w której  $e_z + e_v > 8$ . Stanowi ona przesłankę do otrzymania jej analogów:  ${}^8_2\text{IO}_4^{3-}$  i  ${}^8_2\text{TeO}_4^{4-}$  jak i kolejnej drobin y prostej o  $e_v = 2$   ${}^{10}_2\text{IO}_5^{5-}$



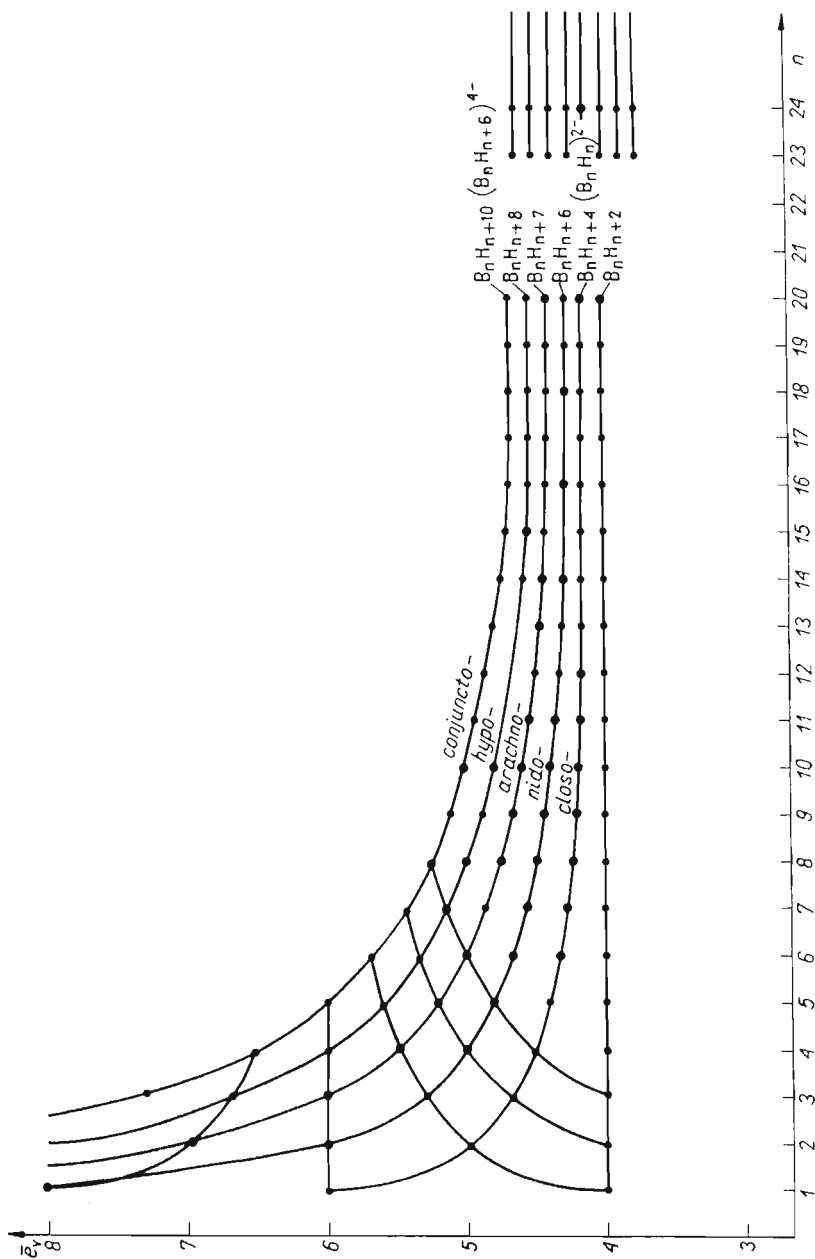
Rys. 81. Hipotetyczne tlenowe drobin y jodu

oraz o  $e_v = 4$   $\text{IO}_4^{5-}$

Do najbardziej złożonych drobin należą bez wątpienia kilku i kilkunastocentryczne borowodory. Typy ich struktur przedstawiono na rysunku 82. Do celów klasyfikacyjnych opiszemy je liczbami średnią  $\bar{e}_v$  i  $n$  (z pominięciem  $\bar{e}_z$  wynikającego z liczby protonów w drobinie), co pozwala rozmieścić je w dwuwymiarowym układzie  $\bar{e}_v - n$ . Na rysunku 83 przedstawiono znane borowodory oznaczając je czarnymi kółkami. Okazuje się, że poszczególne rodziny borowodorów o szczególnej budowie (zamkniętej – *closo*, otwartej koszykowej – *nido* i talerzowej – *arachno*, czy wre-



Rys. 82. Typy struktur borowodorów


 Rys. 83. Klasyfikacja szkieletów borowodorów w układzie  $\bar{e}_v$  - n wg. Gontarza

szcie bezpośrednio związanej dwukoszykowej - *hypo*, a w końcu bardziej rozsuniętej dwutalerzowej - *conjuncto*) są położone na kolejnych krzywych pęku  $B_n H_{n \pm 2k}$ . Są one charakteryzowane wzorami ogólnymi  $B_n H_{n+2}$  - *closo*,  $B_n H_{n+4}$  - *nido*,  $B_n H_{n+6}$  - *arachno*,  $B_n H_{n+8}$  - *hypo* i w końcu  $B_n H_{n+10}$  - *conjuncto*. Wzory te dotyczą również i anionów borowodorowych. Ładunek ujemny drobin powoduje odpowiednie zmniejszenie liczby rdzeni wodoru przy zachowaniu budowy rodziny, np. *closo* -  $B_{10} H_{10}^{2-}$  w rodzinie o ogólnym wzorze  $B_n H_{n+2}^0$ .

Zjawisko izomerii nie ujmowanej przez system występuje tu głównie w rodzinie *conjuncto* i polega jedynie na różnej orientacji przestrzennej łączących się partnerów (rys. 82).

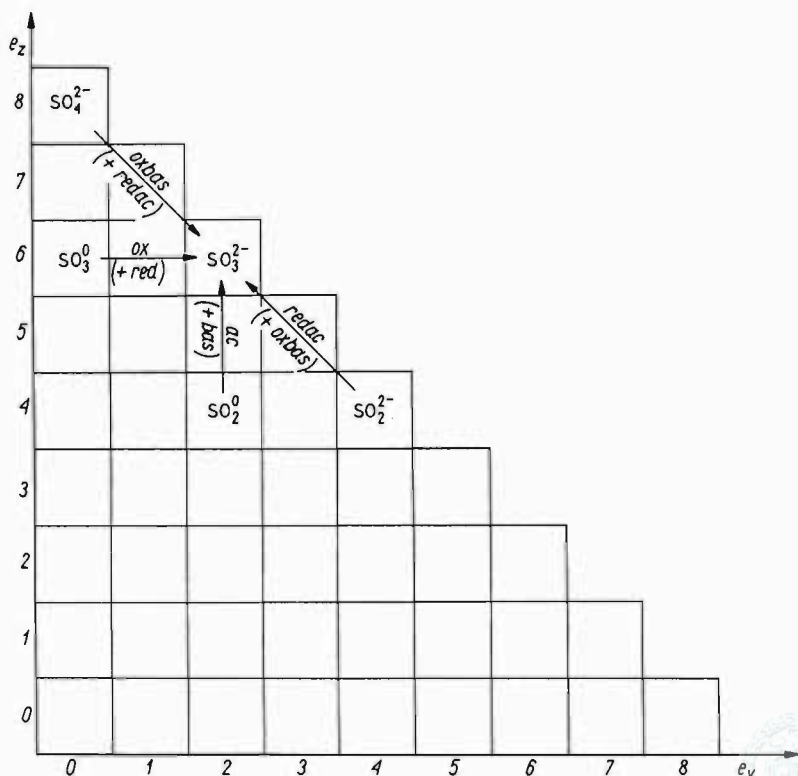
Klasyfikacja umożliwia ocenę kompletności zestawu znanych drobin, a jej staranna analiza umożliwia określenie brakujących elementów grupy nawet tak bardzo złożonych połączeń, jakimi są borowodory i aniony borowodorowe.

## 4.2. Metody otrzymywania i właściwości drobin w klasyfikacji morfologicznej

Przemiany chemiczne prowadzi się w celu otrzymania związków chemicznych lub też uzyskania energii. Dla rozwoju chemii szczególne znaczenie mają syntezy nowych związków, jak i badania nad optymalnymi metodami otrzymywania znanych połączeń. Wśród substratów reakcji syntezy istotne jest wyróżnienie substratu głównego, którym jest z reguły łatwo dostępne połączenie najbardziej strukturalnie podobne do pożądanego produktu. Związku wyjściowego syntezy (substratu głównego) należy zatem poszukiwać wśród drobin stanowiących jego najbliższe otoczenie klasyfikacyjne.

Rozważmy to na przykładzie otrzymywania anionu siarczynowego  $SO_3^{2-}$ . Jest oczywiste, że substrat główny powinien być w tym przypadku drobiną o siarkowym centrum koordynacji, w otoczeniu tlenkowo-elektronowym. Właściwą dla tych rozważań podprzestrzenią klasyfikacyjną będzie więc przekrój  $e_z - e_v$  tlenowych drobin siarki (rys. 84). W najbliższym otoczeniu anionu siarczynowego znajdują się drobin  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^0$ ,  $SO_2^0$ ,  $SO_2^{2-}$ ,





Rys. 84. Schemat klasyfikacyjny otrzymywania siarczynów

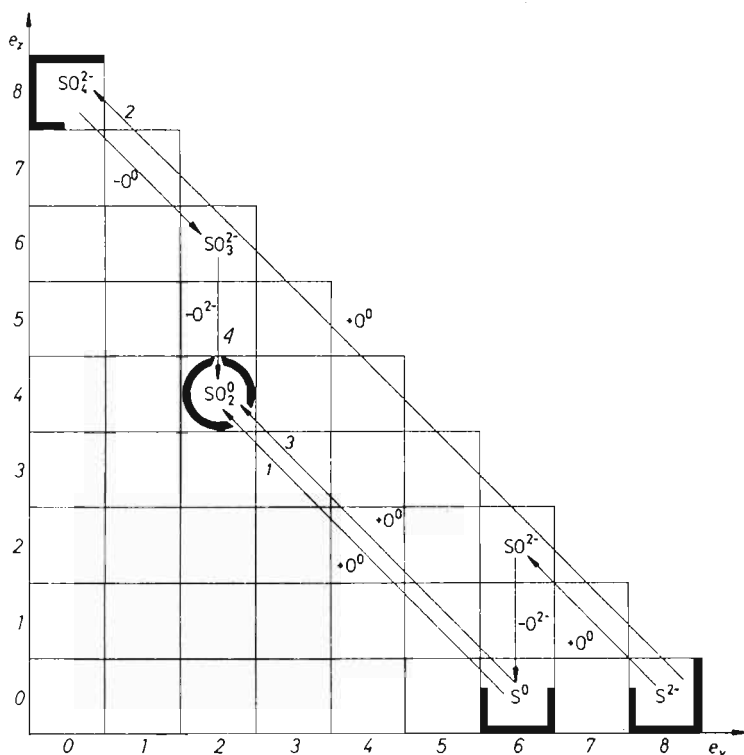
wśród których należy upatrywać substratu głównego. Z wzajemnego rozmieszczenia drobiny (rys. 84) wynika charakter reakcji, jakiej powinien ulec obrany substrat w celu przekształcenia się w pożądany produkt oraz typ reagentu (w nawiasie), który takie przekształcenie może spowodować. Analizując z klasyfikacyjnego punktu widzenia poszczególne reakcje otrzymywania siarczynów dochodzi się do wniosku, że otrzymanie ich z siarczanów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) lub sulfoksyfanów ( $\text{SO}_2^{2-}$ ) będzie trudne, właściwie wręcz niemożliwe do przeprowadzenia z uwagi na to, że anion siarczynowy jest produktem przejściowym reakcji między siarczanem a reagentem redac, która prowadzi do otrzymania siarczku. Podobnie wyjście do sulfoksyfanu (abstrahując od znacznej jego nietrwałości) utlenianego reagentem

oxbas prowadzi w konsekwencji do siarczaniu, a wychwycenie przejściowego produktu – siarczynu – byłoby niezwykle kłopotliwe.

Mankamentów tych nie mają dwie pozostałe wynikające z klasyfikacji przemiany, z których jedna polegałaby na działaniu reduktorem na trójtlenek siarki, a druga zasadą (donorem anionów tlenkowych) na dwutlenek siarki. Reduktorem mógłby być w tym przypadku aktywny metal z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego. Decydujący dla wyboru metody jest jednak również i czynnik ekonomiczny (zwłaszcza wówczas, gdy proces ma być prowadzony w większej skali). Otrzymanie aktywnych metali jest wysoce energochłonne (elektroliza stopionych soli). Są one reagentami nie tylko kosztownymi, ale również i kłopotliwymi w przechowywaniu. Reakcja ta, której możliwość realizacji nie została z tych względów zbadana, mogłaby być brana pod uwagę jedynie w przypadku, gdyby pojawiły się trudności w otrzymywaniu  $\text{SO}_2^0$ , z którego przez działanie zasadą można łatwo uzyskać siarczyn. Zatem właściwym substratem głównym syntezy siarczynów jest dwutlenek siarki.

Dwutlenek siarki w przyrodzie nie występuje. Gdybyśmy więc dążyli do otrzymania anionu siarczynowego z substratów naturalnych, to musieliśmy z kolei w podobny sposób analizować możliwości otrzymania dwutlenku siarki. Należałoby tu rozpatrzyć jego klasyfikacyjne położenie w stosunku do połączeń występujących w przyrodzie (rys. 85), tj. siarczanych, siarczków i wolnej siarki. Najprostszym przejściem (1) jest spalenie siarki, a to ze względu na znane trudności pojawiające się na etapie utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki. Mogą one zostać pokonane dopiero pod wpływem działania odpowiednich katalizatorów.

Otrzymywanie dwutlenku siarki z siarczanych lub z siarczków jest możliwe pod warunkiem działania reagentem redac lub oxbas w środowisku akceptorów anionów tlenkowych. Kwasem może tu być nie tylko oddzielny reagent, ale również przeciwjon kationowy wchodzący w skład soli, wiążący aniony tlenkowe i przekształcający się w odpowiedni tlenek lub okso-kation. Sól jest więc z tego punktu widzenia układem dwóch reagentów mogących wymieniać między sobą zarówno ligandy anionowe (reakcja ac-bas), jak i elektrony (reakcja red-ox). Dobrym przykładem będzie tu zbadany przez Z. Gontarza [98] wpływ przeciwjonów kationowych na reakcję utleniania siarczków tlenem. Siarczek sodu utleniany tlenem



Rys. 85. Schemat klasyfikacyjny otrzymywania dwutlenku siarki z produktów naturalnych

(reagentem oxbas) przekształca się w siarczan (reakcja 2, rys. 85). Jeśli natomiast działamy tlenem na siarczek o wyraźnych właściwościach aniono-akceptorowych, jakie wykazuje cynk w siarczku cynku (blendzie cynkowej występującej w przyrodzie), to wówczas po pierwszym etapie utleniania, w którym otrzymuje się nietrwały i silnie zasadowy  $SO_4^{2-}$ , ligand tlenkowy przechodzi do kationu cynku, w wyniku czego otrzymuje się tlenek cynku i wolną siarkę. Otrzymana w ten sposób wolna siarka reaguje dalej z tlenem przekształcając się w  $SO_2^0$  (rys. 85, reakcja 3).

Podobne zagadnienie występuje przy otrzymywaniu dwutlenku siarki z siarczanów. Działanie reduktora sprzężonego (redac), który prowadziłby reakcję do anionu siarczkowego (w kierunku przeciwnym do reakcji 2) musi

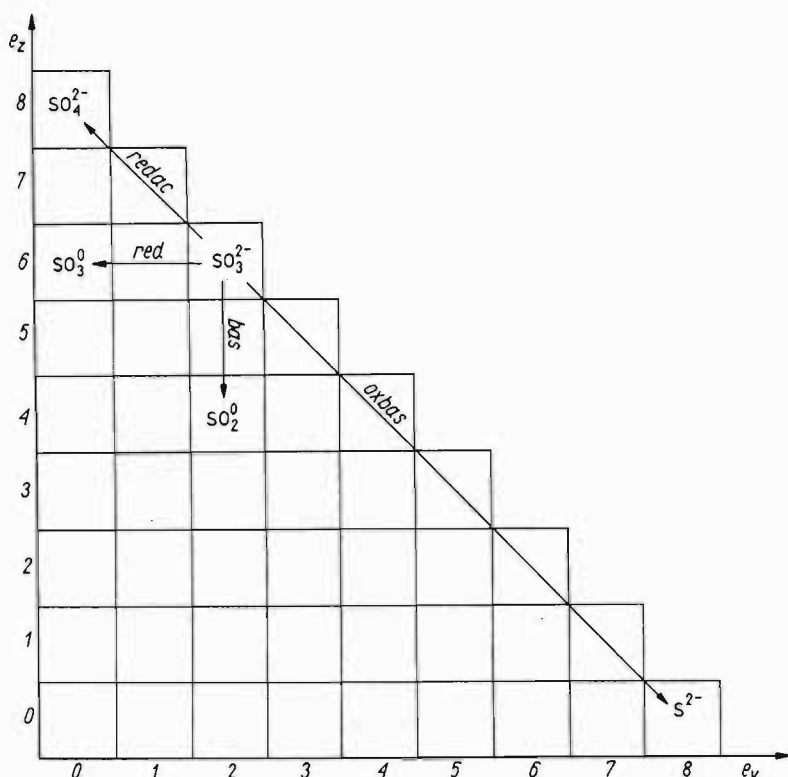
być uzupełnione działaniem kwasu. Trudniej byłoby w tym przypadku wykorzystać odpowiednie cechy przeciwjonu kationowego, gdyż występujące w większych ilościach w przyrodzie siarczany są solami, w których anion jest skojarzony z przeciwjonami o nieznaczących właściwościach kwasowych. Dlatego też z reguły stosuje się dodatkowy reagent ac. Proces 4 można przeprowadzić działając między innymi węglem w obecności  $\text{SiO}_2$ , a więc zespołem reagentów, który służy zwykle do otrzymania wolnego fosforu (rys. 62). Dwutlenek siarki jest tu pośrednim produktem reakcji, który jednak jako gaz może być łatwo usunięty ze środowiska. Klasyfikacyjne położenie drobin występujących w przyrodzie w stosunku do drobin, które pragnie się otrzymać, określa jak widać z rozpatrzonego przykładu charakter reagentów, które spowodują pożądaną przemianę.

O ile substrat główny jest z reguły jednoznacznie określony, o tyle różnorodność reagentów o pożądanых cechach: ac-bas, red-ox czy redac-oxbas jest większa. Ich dobór zależy od parametrów ilościowych, kinetycznych i statycznych reakcji przebiegającej z ich udziałem (nie wynikających bezpośrednio z klasyfikacji) oraz od czynników ekonomicznych.

Cechy reagentów wykorzystywane przy przekształceniu substratów głównych są określane jako ich właściwości chemiczne i mogą być w sposób ogólny przewidywane na podstawie klasyfikacji morfologicznej. Rozpatrując np. właściwości chemiczne anionu siarczynowego (rys. 86) wykreślamy wektory przemian, którym może on ulegać. Obraz klasyfikacyjny właściwości chemicznych danej drobin jest zatem prostym odwróceniem obrazu metod jej syntezy (rys. 84).

Z klasyfikacji morfologicznej nie wynika jednak bezpośrednio intensywność przewidzianych formalnie cech. Anion siarczynowy ma zarówno właściwości bas i red, jak i redac oraz oxbas, które ujawniają się dopiero w reakcji z odpowiednim partnerem. W stosunku do silniejszego akceptora anionów tlenkowych lub silniejszego akceptora tlenu anion siarczynowy zareaguje odpowiednio jako zasada lub sprzężony utleniacz oxbas. Podobnie w stosunku do silnego utleniacza sprzężonego z zasadą anion siarczynowy zareaguje jak reagent redac. Wreszcie z silniejszym od niego akceptorem elektronów  $\text{SO}_3^{2-}$  zareaguje jak reduktor.

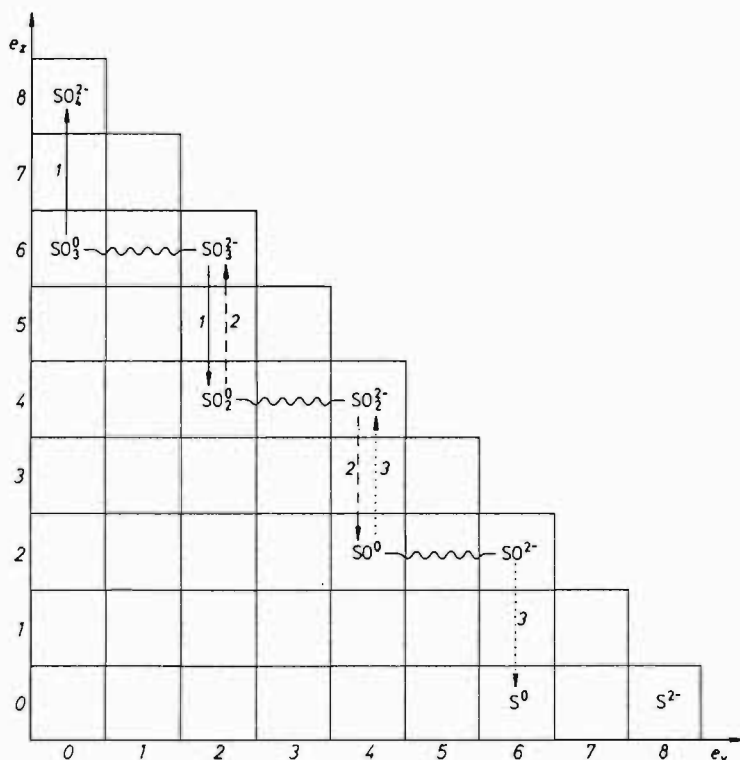
Analiza różnych typów przemian, a w szczególności szeroko zakrojone prace Z. Gontarza [98] nad mechanizmami reakcji rozkładu termicznego soli



Rys. 86. Schemat klasyfikacyjny właściwości anionu siarczynowego

kwasów tlenowych pozwoliły na sformułowanie pewnej liczby reguł umożliwiających ocenę różnic we właściwościach chemicznych drobin w zależności od ich położenia klasyfikacyjnego.

Wydaje się, że należy rozważać osobno oddziaływanie odpychające części elektronowej na ujemną część ligandową i osobno oddziaływanie części ligandowej na część elektronową otoczenia rdzenia centralnego. Właściwości zasadowe (zdolność do oddawania ujemnych ligandów) wzrastają wraz ze wzrostem liczby elektronów w otoczeniu rdzenia centralnego. Podobnie cechy elektronodonorowe nasilają się wraz ze wzrostem liczby ujemnych ligandów przy centrum koordynacji. Prawidłowości te zostały przedstawione na przykładzie tlenowych połączeń siarki na rys. 87. Anion siarczynowy jest zasadą silniejszą od trójtlenku siarki, drobinę o tej sa-

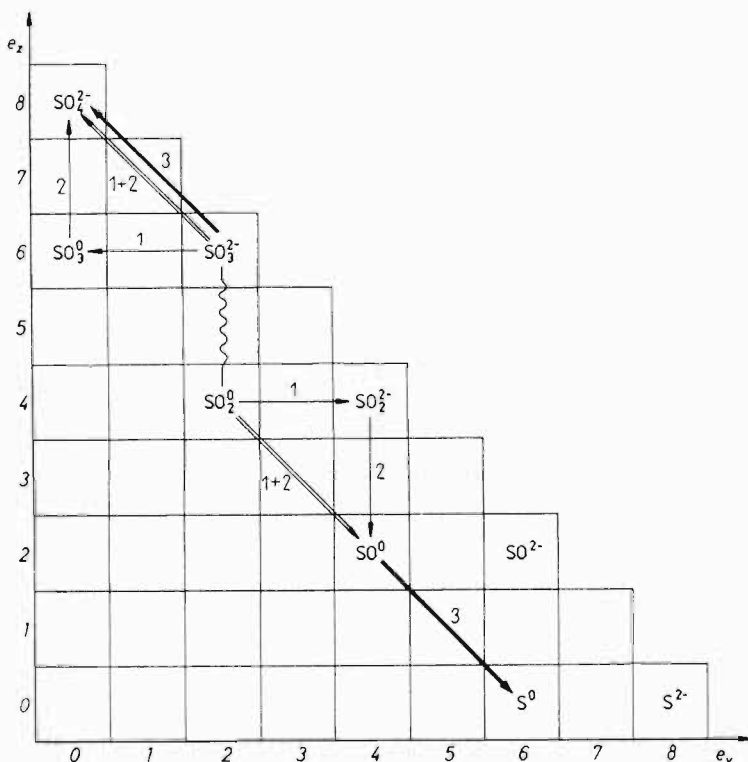


Rys. 87. Reakcje ac-bas między tlenowymi drobinami siarki

mejszej liczbie ligandów, pozbawionej wolnych elektronów walencyjnych. W szeregu drobin położonych na linii  $e_z + e_v = 8$  zdolność do oddawania anionów tlenkowych wzrasta w miarę wzrostu  $e_v$ . Najmniej zasadowy w tym szeregu jest anion siarczanowy, a najsilniejszą zasadą jest nie otrzymany dotychczas, acz występujący niewątpliwie w etapach różnych reakcji anion  $\text{SO}^{2-}$ . Odwrotnie zmieniają się właściwości aniono-akceptorowe. W omawianym układzie właściwości te mogą mieć przede wszystkim tlenki leżące na linii  $e_z + e_v = 6$ . Najsilniejszym kwasem jest wśród nich trójtlenek siarki.

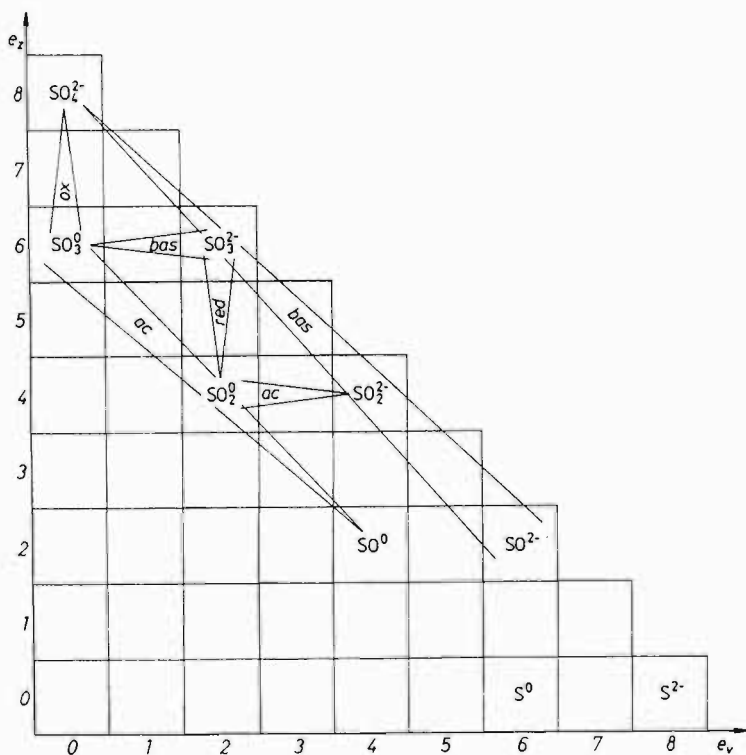
Różnice we właściwościach kwasowych i zasadowych drobin w zależności od ich położenia w klasyfikacji prowadzą do całego szeregu reakcji polegających na przeniesieniu ligandów tlenkowych między drobinami tego

samego pierwiastka centralnego. Na rysunku 87 przedstawiono takie reakcje między  $\text{SO}_3^0$  a  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2^0$  a  $\text{SO}_2^{2-}$  oraz między  $\text{SO}^0$  a  $\text{SO}^{2-}$ , które są częstymi stadiami bardziej złożonych procesów rozkładu termicznego tlenowych drobiny siarki. Reagujące ze sobą substraty połączone wężykiem, a odpowiednie przekształcenia odwzorowano wektorami reakcji. Należy tu podkreślić, że w niektórych przypadkach końcowymi produktami są wskazane na rys. 87 drobiny, jak np. w reakcji między trójtlenkiem siarki a anionem siarczynowym, której końcowymi produktami są anion siarczanowy i  $\text{SO}_2^0$ . W reakcji między  $\text{SO}_2^0$  a  $\text{SO}_2^{2-}$  natomiast tlenek siarki  $\text{SO}^0$  nie jest produktem końcowym reakcji, jedynie pośrednim, gdyż ulega on jako związek nietrwały rozkładowi prowadzącemu do dalszych przemian.



Rys. 88. Reakcje red-ox między tlenowymi drobinami siarki

Podobnie, acz nie w tak szerokim zakresie, udało się stwierdzić zależność właściwości redukujących od liczby ujemnych ligandów (rys. 88). W układach z taką samą liczbą elektronów walencyjnych wzrost liczby ujemnych ligandów powoduje wzrost cech elektronodonorowych. Dlatego anion siarczynowy jest silniejszym reduktorem od dwutlenku siarki, który powinien z nim reagować jako akceptor alektronów (ox). Ta prosta prawidłowość jest jednak zakłócona cechami kwasowo-zasadowymi produktów powstających w reakcji red-ox. W odpowiednich warunkach, zgodnie z omówioną zasadą zmienności właściwości redukujących, produktami reakcji między  $\text{SO}_2^0$  a  $\text{SO}_3^{2-}$  powinien być trójtlenek siarki i anion sulfoksylowy. Znaczna różnica w właściwościach kwasowo-zasadowych



Rys. 89. Zmiany właściwości ac-bas i red-ox tlenowych drobin siarki w klasyfikacji morfologicznej



otrzymanych drobin  $\text{SO}_3^0$  i  $\text{SO}_2^{2-}$  powoduje, że wchodzą one ze sobą natychmiast w reakcję z utworzeniem anionów siarczanowych i tlenku siarki. Dwutlenek siarki reaguje zatem z anionem siarczynowym jak gdyby w procesie redac-oxbas (rys. 88), przy czym powstały tlenek siarki  $\text{SO}^0$  reaguje dalej z siarczynem, tak że końcowymi produktami przemiany są aniony siarczanowe i wolna siarka.

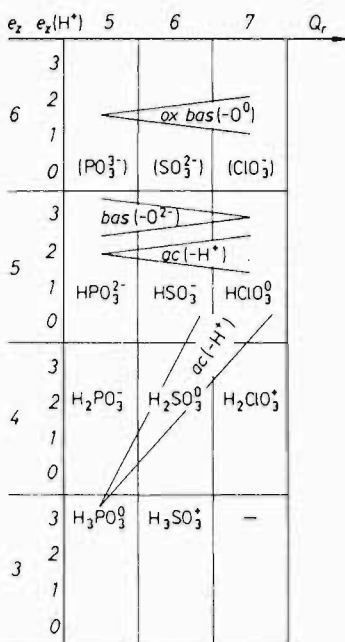
Na rysunku 89 przedstawiono zmienność cech kwasowo-zasadowych i utleniająco-redukujących tlenowych drobin siarki.

Do ogólniejszych prawidłowości w zakresie cech chemicznych drobin należy zmienność właściwości drobin izosterycznych kolejnych pierwiastków należących do tego samego okresu układu periodycznego, które zostaną rozpatrzone na przykładzie chloranów, siarczynów i fosforynów oraz ich protonowych pochodnych - kwasów tlenowych i wodoroanionów. Odpowiednia dla tych rozważań będzie trójwymiarowa podrzestrzeń klasyfikacyjna  $Q_r, e_z, e_z(\text{H}^+)$  (rys. 90). Zmienność cech jest powodowana zmiennością ładunku rdzenia centralnego  $Q_r$  oraz różną liczbą protonów w drobinach.

Właściwości zasadowe wynikające ze zdolności do oddawania anionów tlenkowych nasilają się w miarę wzrostu polaryzacji wiązania rdzeń centralny-ligand tlenkowy. W przypadku drobin izosterycznych można posługiwać się porównawczo wartościami elektroujemności rdzeniowej. Różnica między elektroujemnością tlenu a elektroujemnością omawianych pierwiastków centralnych wzrasta w kierunku od chloru do fosforu. W takim też kierunku wzrastają właściwości zasadowe tlenoanionów  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$  (rys. 90).

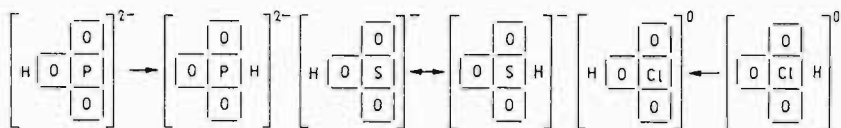
Zmiana ładunku rdzenia centralnego pociąga za sobą również odpowiednią zmienność sprzężonych cech redac-oxbas. Najsilniejszym reduktorem sprzężonym jest tu  $\text{PO}_3^{3-}$ , natomiast najsilniejszym utleniaczem sprzężonym  $\text{ClO}_3^-$ .

Właściwości kwasowe w sensie cech protonodorowych zależą również od ładunku rdzenia centralnego, działającego polaryzująco na wiązanie między tlenem a wodorem, w którym udział wiązania jonowego wzrasta w miarę wzrostu ładunku rdzenia. Z elektroujemnością rdzenia centralnego związane jest też przesunięcie równowagi tautomerycznej między dwiema możliwymi tu odmianami kwasów i wodoroanionów z protonem przy

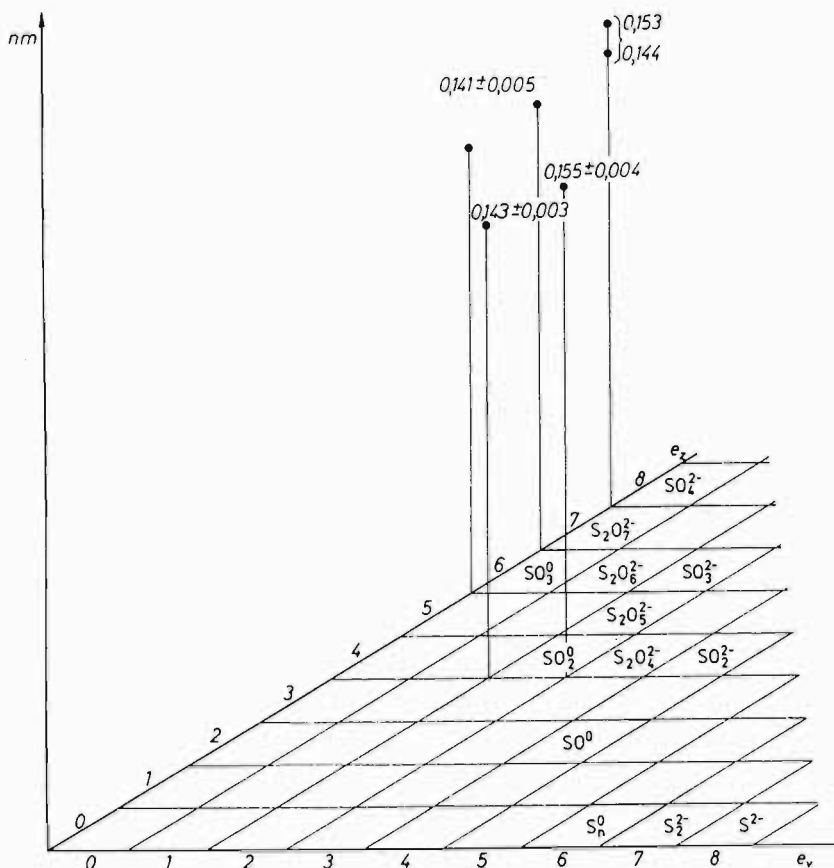


Rys. 90. Zmiany właściwości chemicznych drobin tlenowych i wodorotlenowych chloru, siarki i fosforu

ligandzie tlenowym lub przy parze elektronów centrum koordynacji



Oprócz właściwości chemicznych klasyfikacja morfologiczna umożliwia również porządkowanie cech fizycznych drobin. Należy tu jednak pamiętać, że cały przedstawiony w tej pracy system klasyfikacji obiektów chemicznych, począwszy od układu okresowego rdzeni pierwiastków, obejmuje jedynie izolowane elementy struktury, a więc izolowane rdzenie atomowe, jak i izolowane drobinę proste oraz złożone. W takiej sytuacji w systemie klasyfikacyjnym można w zasadzie porządkować jedynie mikrowłaściwości izolowanych obiektów. Liczba takich cech jest jednak



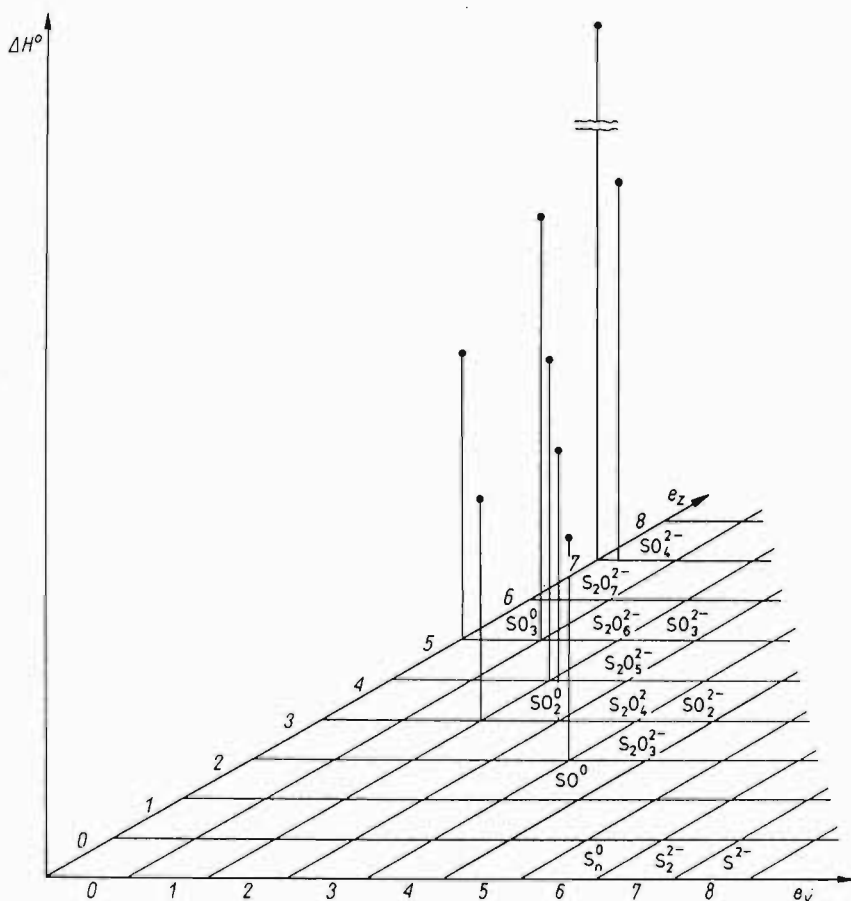
Rys. 91. Odległości międzyatomowe S-O w klasyfikacji morfologicznej

niewielka. Należą do nich np. odległości między centrum koordynacji a ligandami, które można odłożyć jako wartości funkcji w stosunku do odpowiedniej, dwuwymiarowej podprzestrzeni klasyfikacyjnej, stanowiącej uporządkowany układ argumentów (rys. 91).

Oprócz typowych mikrowłaściwości izolowanych obiektów można w klasyfikacji morfologicznej zestawiać również właściwości w zasadzie makroskopowe, które są związane z molowymi ilościami substancji i dzięki temu mogą być łatwo przełiczone na pojedyncze drobiny statystyczne. Do właściwości takich należą np. molowe wartości funkcji termodyna-

micznych, takie jak ciepło tworzenia ( $\Delta H^\circ$ ). W przekrojach  $e_z-e_v$  mają one z reguły przebieg prostoliniowy (rys. 92).

W niektórych przypadkach i w pewnych podprzestrzeniach klasyfikacyjnych można również stwierdzić regularność zmienności typowo makroskopowych cech układów zbudowanych z jednego rodzaju elektroobojętnych drobin. Należą do nich np. temperatury wrzenia lub topnienia związane bezpośrednio z siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, które są zależne od budowy drobin. Przykładem może tu być przebieg temperatur wrzenia w szeregu  $n$ -węglowodorów nasyconych.



Rys. 92. Ciepła tworzenia tlenowych drobin siarki w klasyfikacji morfologicznej

### 4.3. Mechanizmy rozkładu termicznego soli w klasyfikacji morfologicznej

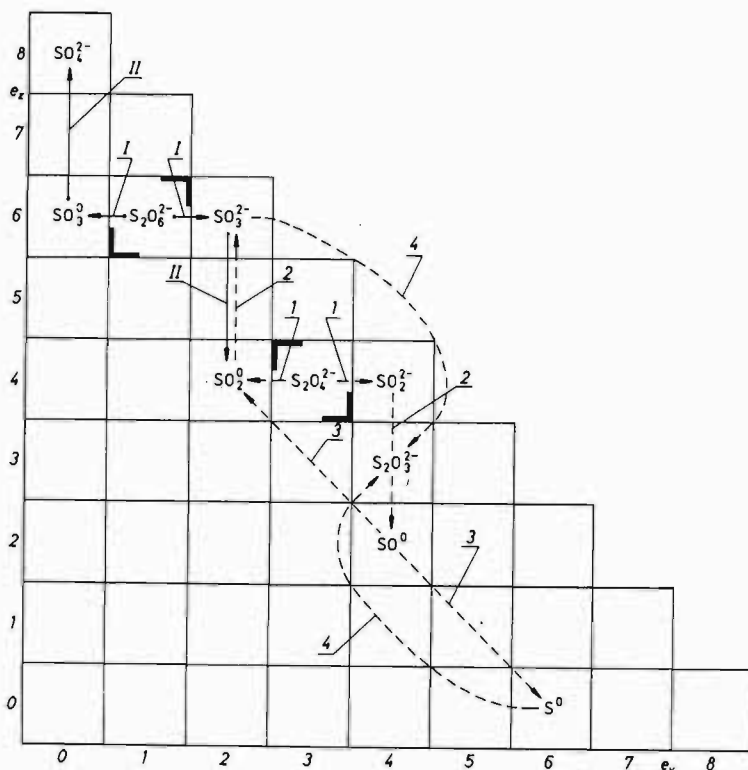
Szczególnie wdzięcznym zastosowaniem klasyfikacji morfologicznej jest analiza etapów dysocjacji termicznej związków chemicznych – reakcji rozpoczynających się od jednego tylko substratu, który rozkładając się tworzy, reagując ze sobą najczęściej dalej, połączenia należące do tej samej podprzestrzeni klasyfikacyjnej. Przykłady zastosowania klasyfikacji morfologicznej w badaniach nad mechanizmami takich reakcji zaczerpnięto z obszernego studium przeprowadzonego w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej [37-94].

Zostaną tu rozpatrzone opracowane przez Gontarza mechanizmy reakcji rozkładu termicznego podsiarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , podsiarczyny sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oraz wpływ przeciwnionów kationowych na rozkład termiczny siarczynów  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_3$ ,  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_3$ .

Najprostszy z omawianych przypadków jest rozkład podsiarczanu sodu (rys. 93, linie ciągłe), którego produktami końcowymi są siarczan sodu i dwutlenek siarki. Położenie drobin produktów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SO}_2^0$  w stosunku do drobin wyjściowej  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  wskazuje, iż mamy tu do czynienia z dwoma aktami elementarnymi, z których pierwszy (rys. 93, reakcja I) polega na dysproporcjonacji red-ox, w wyniku której powstaje trójtlenek siarki  $\text{SO}_3^0$  i anion siarczynowy  $\text{SO}_3^{2-}$ . Zgodnie z rozważaniami nad zmiennością cech kwasowo-zasadowych w klasyfikacji (p. 4.2) trójtlenek siarki zareaguje w następnym etapie jako kwas (akceptor anionów tlenkowych) w stosunku do  $\text{SO}_3^{2-}$ , który pełni tu funkcję zasady (rys. 93, reakcja II):



Podsiarczyn sodu, zawierający anion opisany również nieparzystą liczbą  $e_{\text{p}}$ , rozkłada się z utworzeniem siarczyny, dwutlenku siarki i tiosiarczanu, a więc produktów całkowicie różnych od tych, których można by się spodziewać na podstawie analizy rozkładu podsiarczanu. Rozpatrując tę reakcję przy zastosowaniu klasyfikacji morfologicznej (rys. 93, linie przerywane) można wysunąć hipotezę, że przyczyną obserwowanej odmien-



Rys. 93. Mechanizm dysocjacji termicznej podsiarczany i podsiarczyny sodu wg Gontarza

ności jest nietrwałość tlenku siarki  $\text{SO}^0$ , który tworzy się po drugim etapie rozkładu. Zakładając identyczny mechanizm dwóch pierwszych etapów dysocjacji termicznej  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  i  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  otrzymujemy po pierwszym etapie rozkładu  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  (rys. 93, reakcja 1)  $\text{SO}_2^0$  i  $\text{SO}_2^{2-}$ , które w reakcji kwasowo-zasadowej przekształcają się w następnym etapie (rys.93, reakcja 2) w anion siarczynowy  $\text{SO}_3^{2-}$  i tlenek  $\text{SO}^0$ :



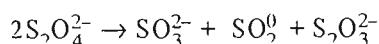
Nietrwały tlenek  $\text{SO}^0$  ulega dysproporcjonacji (rys. 93, reakcja 3)



Wreszcie powstałe z rozkładu siarka  $\text{S}^0$  i aniony siarczynowe reagują ze sobą z utworzeniem anionu trisiarczanowego (rys. 93, reakcja 4):



Sumując równania aktów elementarnych dochodzi się do równania bilansu reakcji:



które jest zgodne z doświadczalnie wyznaczoną stechiometrią przemiany.

Postawienie hipotezy klasyfikacyjnej odnośnie mechanizmu dysocjacji termicznej wymaga skojarzenia całego szeregu uporządkowanych faktów dotyczących możliwości przebiegu poszczególnych etapów reakcji. Wiadomo, że wolna siarka tworzy z anionem siarczynowym anion tiosiarczanowy, trwały w temperaturze rozkładu podsiarczyny oraz że tlenek SO w tych warunkach ulega dysproporcjonacji na wolną siarkę i dwutlenek siarki, co uzasadnia realność etapów 3 i 4. Badania nad mechanizmami rozkładów termicznych symetrycznych drobin dwucentrycznych z bezpośrednim wiązaniem między rdzeniami centrów koordynacji, takich jak podsiarczany  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , podfosforany  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$  oraz szczawiany  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  wykazały, że założenie w pierwszym etapie ich rozkładu heterolitycznego, a następnie reakcji kwasowo-zasadowej między powstałymi drobinami jest zgodne z wynikami doświadczeń. Przy tym porównywano w tym względzie nie tylko rozkład czystych związków, lecz również i wpływ różnych czynników kwaso-zasadowych i utleniająco-redukujących, który można było przewidzieć przy takiej właśnie koncepcji dwóch pierwszych etapów rozkładu. Fakt, że założenie to umożliwia klasyfikacyjne przewidywanie końcowych produktów rozkładu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  świadczy o tym, iż jest ono możliwe do przyjęcia również i w tym przypadku.

Kolejnym reprezentatywnym przykładem zastosowania klasyfikacji morfologicznej w badaniach mechanizmów dysocjacji termicznej są studia Z. Gontarza nad wpływem przeciwjonów kationowych na mechanizm rozkładu termicznego siarczynów [98]. W badaniach tych sól jest traktowana jako układ dwóch mogących reagować ze sobą reagentów. Jeden z nich stanowi część anionowa soli – główny obiekt termicznego rozkładu.

Drugim reagentem jest kation, który w zależności od swoich właściwości, w odpowiednich etapach rozkładu termicznego może reagować jak kwas – akceptor anionów tlenkowych, tworząc tlenek lub oksokation. Przeciwnon kationowy może też wiązać elektrony przechodząc na niższy stopień utlenienia lub wydzielając się w postaci metalicznej. Niektóre z przeciwnonów kationowych mogą również wchodzić w reakcje na różnych etapach rozkładu termicznego jako donory elektronów – reduktory. W dalszych rozważaniach uwzględnimy jedynie kwasowe (anionoakceptorowe) oddziaływanie przeciwnonów kationowych w rozkładzie siarczynów.

Wielkością, która dobrze określa właściwości anionoakceptorowe kationów, jest *sila elektroujemności* równa energii wiązania pierwszego elektronu przez kation (równa odpowiedniej energii jonizacji z przeciwnym znakiem) podzielonej przez standardowy promień kationu dla liczby koordynacji równej sześć [21].

Produktami rozkładu anionów siarczynowych w układach soli z różnymi przeciwnonami kationowymi są:  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{S}^{2-}$  albo  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{S}^0$ , albo  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^0$  i  $\text{SO}_2^0$ , czy wreszcie tylko  $\text{SO}_2^0$ .

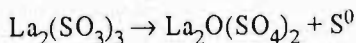
Dla zrozumienia przyczyn występującej tu różnorodności produktów rozkładu termicznego tych związków należy zwrócić uwagę na zmienność zasadowości tlenowych drobin siarki położonych na linii  $e_z + e_v = 8$ , która nasila się wraz ze wzrostem liczby  $e_v$ . Najsilniej związanymi ligandami są więc ligandy w anionie siarczanowym, najslabiej natomiast – ligandy tlenkowe w nie wyizolowanym dotychczas anionie  $\text{SO}^{2-}$ .

W przypadku gdy siła elektroujemności przeciwnonu kationowego jest zbyt mała, by mógł on wejść jako kwas w reakcję ac-bas z drobinami siarki powstającymi w trakcie dysocjacji termicznej siarczynu, (będącej aktem dysproporcjonacji redac-oxbas linia ciągła na rys. 94), to w wyniku przemiany powstają dwie najtrwalsze tu drobinny: anion siarczanowy z pełną, czysto ligandową koordynacją i anion siarczkowy z pełnym, czysto elektronowym otoczeniem. Siarczynami o takim przebiegu dysocjacji termicznej są siarczyny zawierające kationy o bardzo małych siłach elektroujemności, takie jak  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  itd.

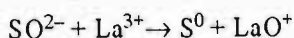
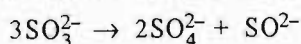
Przeciwnony kationowe o nieco większej sile elektroujemności podczas rozkładu termicznego anionu siarczynowego wchodzi w reakcję z najsilniejszym donorem anionów tlenkowych spośród drobin pojawiających się w



akcie dysproporcjonacji ( tj. z anionem  $\text{SO}_3^{2-}$ ), w wyniku czego produktami rozkładu są aniony siarczanowe, wolna siarka i tlenek metalu lub jego oksokation ( rys. 94, linia przerywana). Do kationów reagujących dopiero z najsilniejszym donorem anionów tlenkowych należy  $\text{La}^{3+}$

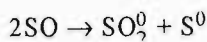
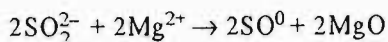
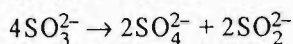


Etapy takiej reakcji można przedstawić następująco:

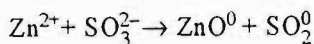


W przypadku przeciwjonu kationowego o odpowiednio większej sile elektroujemności, jakim jest np.  $\text{Mg}^{2+}$ , akt związania anionu tlenkowego następuje już na etapie utworzenia się słabiej zasadowego  $\text{SO}_2^{2-}$  (rys. 94, linia kropkowana). Produktem reakcji będzie tu obok siarczanu tlenek magnezu i nietrwały dysproporcjonujący na  $\text{SO}_2^0$  i  $\text{S}^0$  tlenek siarki.

Reakcja  $4\text{MgSO}_3 \rightarrow 2\text{MgSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{MgO}$  przebiega więc w następujących etapach:

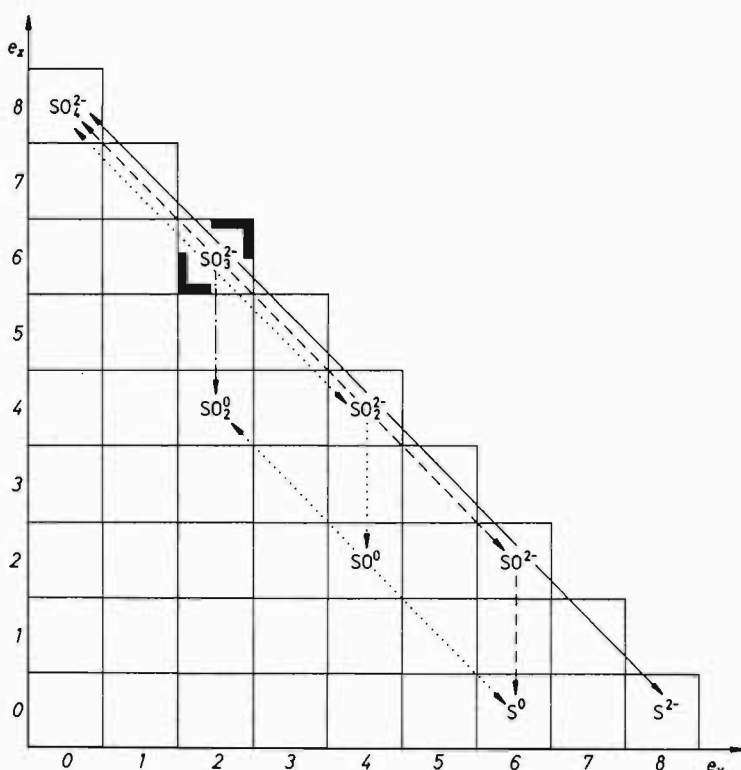


Natomiast siarczyny z przeciwjonami o dużej sile elektroujemności, takimi jak np.  $\text{Zn}^{2+}$ , w podwyższonej temperaturze rozkładają się w akcie kwasowo-zasadowym przebiegającym między kationem a anionem siarczynowym:



przy czym tlenki te są jedynymi produktami rozkładu.

Przedstawiony na rys. 94 schemat klasyfikacyjny mechanizmów rozkładu termicznego siarczynów zależnych od kwasowości (siły elektroujemności) przeciwjonu kationowego świadczy o realności istnienia nieuchwytnych doświadczalnie drobin  $\text{SO}_2^{2-}$  i  $\text{SO}^{2-}$  powstających w kolejnych etapach niezakłóconej reakcji dysproporcjonacji redac-oxbas anionów siarczynowych (rys. 94, linia ciągła). W etapach tej reakcji powstają więc kolejno wszystkie połączenia leżące w klasyfikacji między drobinami substratu i produktów. Teza ta potwierdzona również badaniami wielu



Rys. 94. Wpływ przeciwjonów kationowych na mechanizm rozkładu termicznego siarczynów wg Gontarza

innych mechanizmów rozkładu termicznego soli kwasów tlenowych pierwiastków głównych ma zasadnicze znaczenie dla zastosowań klasyfikacji morfologicznej do analizy mechanizmów etapowych reakcji. Wyznaczane na podstawie klasyfikacji akty elementarne, które łączą drobiny sąsiadujące bezpośrednio ze sobą, są więc realnymi etapami reakcji złożonych.

#### 4.4. Analiza klasyfikacyjna przekształceń $\text{SO}_2$ w atmosferze

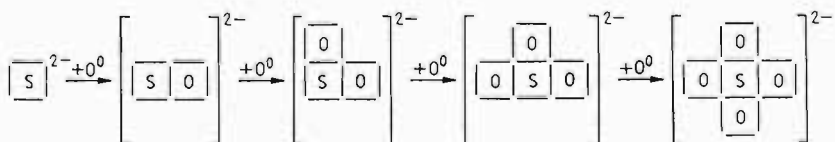
W niektórych publikacjach dotyczących zanieczyszczenia atmosfery pojawiają się tendencje do ujmowania przekształceń drobin zanieczyszczeń w

postaci różnego rodzaju diagramów. Uzyskuje się je przez rozmieszczenie poszczególnych związków chemicznych na płaszczyźnie i połączenie strzałkami wskazującymi na ich przemiany. Ujęcia takie nie mają jednak charakteru klasyfikacji ze względu na przypadkowe rozmieszczenie związków, jak i łączących je procesów.

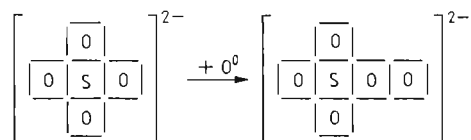
Klasyfikacja morfologiczna umożliwia ujęcie transformacji poszczególnych zanieczyszczeń, a więc i  $\text{SO}_2$ , w formie diagramów na płaszczyźnie zdefiniowanej odpowiednim układem osi współrzędnych, gdzie każdy kierunek odpowiada określonej przemianie elementarnej.

W literaturze opisano cały szereg różnych przekształceń  $\text{SO}_2^0$  w atmosferze prowadzących do różnych połączeń tlenowych siarki, a nawet do wolnej siarki. Stwierdza się też istnienie związków nadtlenowych siarki jako krótkotrwałych stadiów przejściowych pewnych reakcji  $\text{SO}_2$  z ozonem oraz rodnikami powstającymi wskutek działania promieniowania jonizującego. Istotne staje się tu więc jednolite ujęcie drobin tlenowych i nadtlenowych siarki w klasyfikacji morfologicznej. Drobin nadtlenowe najprościej można traktować jako drobin heteroligandowe, w których skład wchodzi ligandy  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{O}_2^{2-}$ , co umożliwia odpowiednie rozwinięcie klasyfikacji morfologicznej. Do odwzorowania reakcji chemicznych układ taki jest jednak niewłaściwy, gdyż kierunki przemian elementarnych w obszarze połączeń tlenowych są w nim inne niż w obszarze połączeń nadtlenowych. Aby w podprzestrzeni klasyfikacyjnej połączeń tlenowych i nadtlenowych kierunki poszczególnych typów reakcji były identyczne, należy połączenia nadtlenowe rozpatrywać z innego punktu widzenia.

Związki nadtlenowe siarki można traktować jako produkty dalszego dołączania atomów tlenu do pełnego koordynatu  ${}^8\text{SO}_4^{2-}$ . Tlenowe drobin siarki leżące w tablicy klasyfikacyjnej wzdłuż linii  $e_z + e_v = 8$  można wyprowadzać formalnie z anionu siarczkowego  $\text{S}^{2-}$  przez dołączenie doń atomów tlenu w reakcji redac-oxbas wg schematu

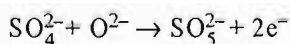


W podobnym akcie dołączenia atomów tlenu do pełnego koordynatu  $\text{SO}_4^{2-}$  dochodzimy do połączeń nadtlennowych

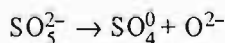


Związek nadtlenny może być więc traktowany jako połączenie powstałe z pełnego koordynatu  $\text{SO}_4^{2-}$  przez wytworzenie nowej sfery koordynacyjnej. Traktując pełny koordynat  $\text{SO}_4^{2-}$  jako strukturę wyjściową (podobnie jak  $\text{S}^{2-}$  w stosunku do połączeń tlenowych) można wyznaczać kolejne wartości  $e_z$  związane z wprowadzeniem następnych ligandów tlenkowych. Dla odróżnienia  $e_z$  nowej sfery koordynacyjnej oznacza się ją jako  $e_{z\text{II}}$  i podaje jej wartość za wartością liczbową  $e_{z\text{I}}$  pełnego koordynatu. Suma wartości liczbowych pierwszej i drugiej sfery koordynacyjnej  $e_{z\text{I}}$  i  $e_{z\text{II}}$  lokalizuje drobinę nadtlenną w stosunku do osi  $e_z$ , rys. 95. Większe trudności sprawia przyporządkowanie położenia związku nadtlennego osi  $e_v$ . Pełny koordynat  $\text{SO}_4^{2-}$  jest opisany liczbą  $e_{v\text{I}} = 0$ . W stosunku do drugiej strefy koordynacyjnej natomiast należałoby przyjąć dlań wartość  $e_{v\text{II}} = 8$ , malejącą w miarę pojawiania się kolejnych ligandów. Można również ująć zmiany  $e_{v\text{II}}$  będące skutkiem wprowadzenia ligandów do nowej sfery koordynacyjnej kolejnymi liczbami ujemnymi, co umożliwia posługiwanie się jedną osią liczbową  $e_v$  (rys. 95).

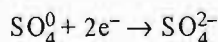
Powyższe założenia prowadzą do prostego systemu klasyfikacyjnego łączącego drobinę tlenową i nadtlenną w spójną klasyfikacyjną całość z zachowaniem takich samych kierunków przemian elementarnych. Przejście



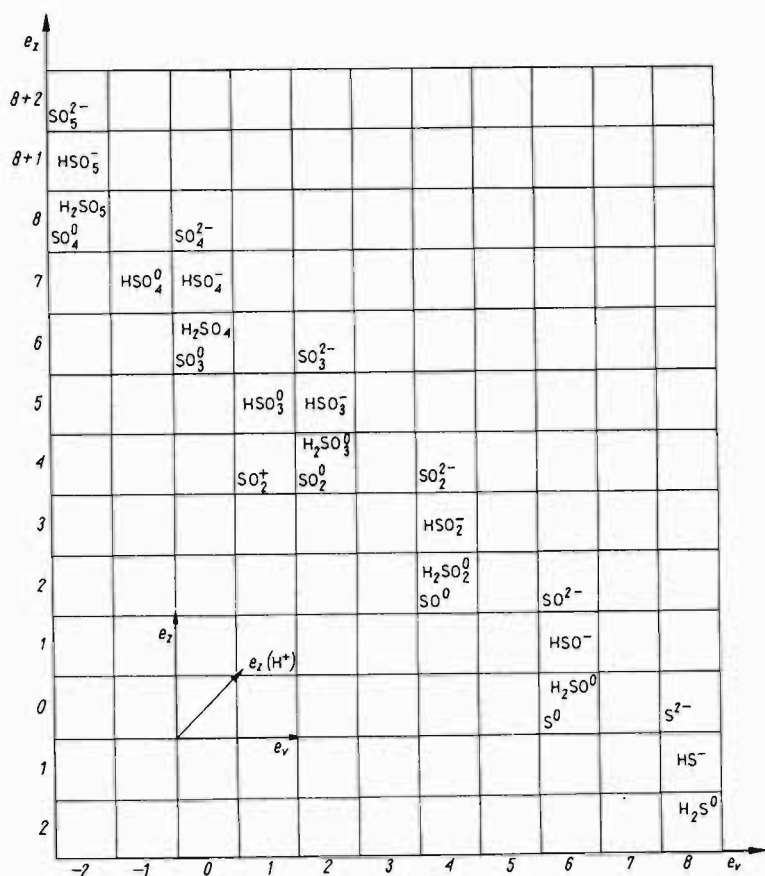
jest związane z przyłączeniem atomu tlenu i jest procesem redac. Przejście



jest procesem bas. Natomiast przejście



jest procesem ox. Jak widać kierunki tych elementarnych procesów w części nadtlennowej klasyfikacji są takie same jak kierunki analogicznych procesów w części połączeń tlenowych.

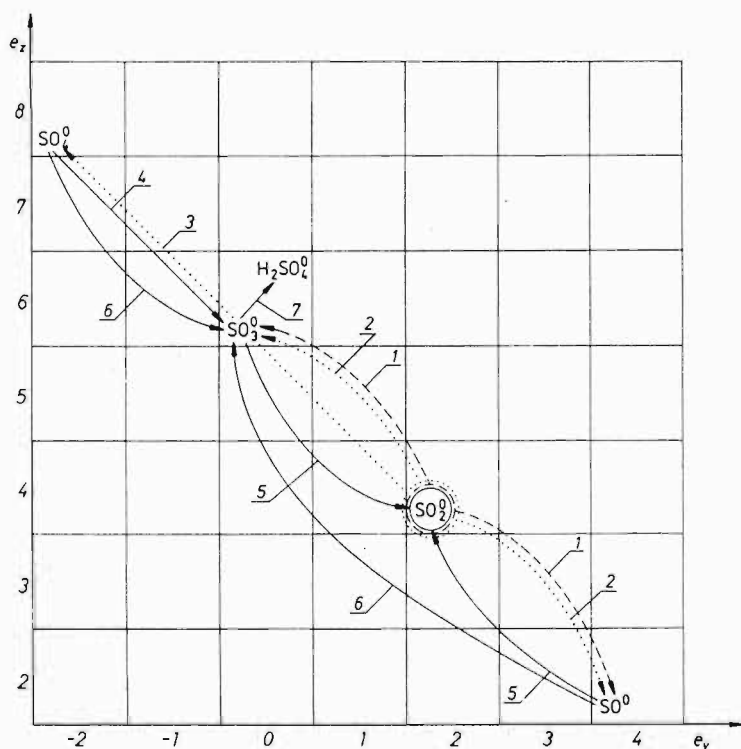


Rys. 95. Tlenowe i nadtlenowe drobiny siarki w klasyfikacji morfologicznej

W celu uporządkowania przekształceń dwutlenku siarki w atmosferze system klasyfikacyjny powinien być uzupełniony o związki siarki, w których skład obok siarki i tlenu wchodzi wodór. Związki te tworzą się jako produkty przejściowe lub w wyniku reakcji z parą wodną. Prowadzi to do trójwymiarowego systemu klasyfikacyjnego, który można ująć w postaci tablicy (rys. 95) kładąc trzecią oś  $e_z(H^+)$  na przekątnych poszczególnych pól  $e_z-e_v$ .

Przekształcenia dwutlenku siarki w atmosferze, według Möllera [29], zostały ujęte w tablicach klasyfikacji morfologicznej przez Górskiego i Nieniewską [82] (rys. 96–100).

Na rysunku 96 zestawiono reakcje inicjowane kwantami energii promieniowej. Wzbudzone drobiny dwutlenku siarki odwzorowano w postaci koncentrycznych kół: linią ciągłą niewzbudzony  $\text{SO}_2$ , linią przerywaną wzbudzony  $\text{SO}_2(^1\text{A}_2, ^1\text{B}_1)$ , a linią kropkowaną wzbudzony  $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$ . Analogicznie zaznaczono elementarne transformacje zapoczątkowane odpowie-

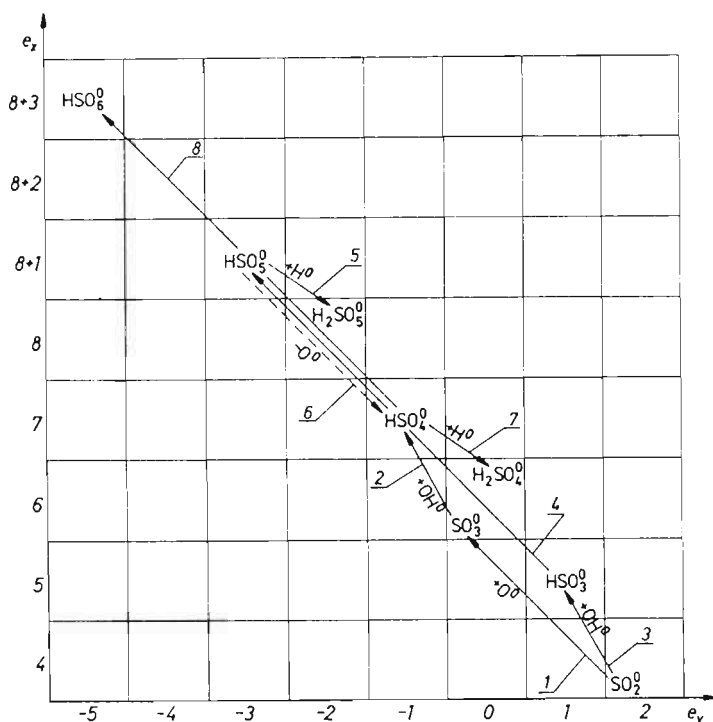


Rys. 96. Fotochemiczne utlenienie  $\text{SO}_2^0$

- 1)  $\text{SO}_2(^1\text{A}_2, ^1\text{B}_1) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$
- 2)  $\text{SO}_2(^3\text{B}_1) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$
- 3)  $\text{SO}_2(^3\text{B}_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4$
- 4)  $\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$

- 5)  $\text{SO} + \text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{SO}_2$
- 6)  $2 \text{SO}_4 + \text{SO} \rightarrow 3 \text{SO}_3$
- 7)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

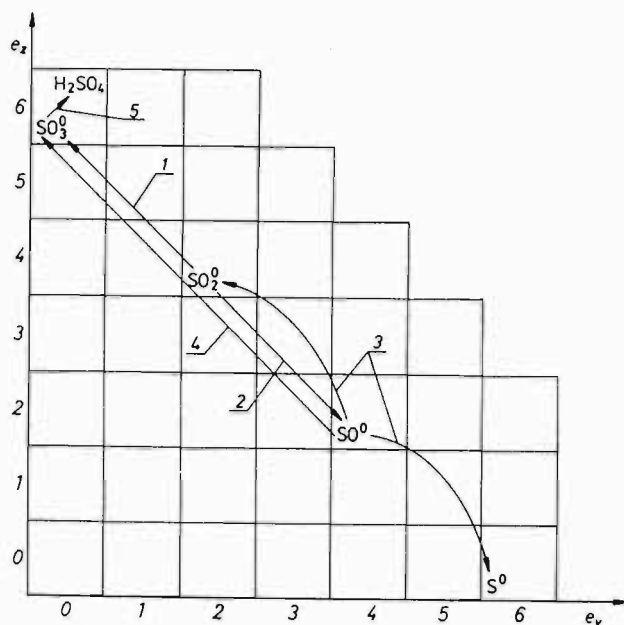
dnio wzbudzonymi drobinami  $\text{SO}_2$ . Głównym procesem jest tu dysproporcjonacja (reakcje 1,2), po której pojawia się szereg reakcji następczych. Waznym ogniwem jest również utlenienie  $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$  za pomocą cząsteczki tlenu do  $\text{SO}_4^0$ . Głównym produktem tych reakcji jest trójtlenek siarki. Na rysunku 97 ujęto reakcje dwutlenku siarki z rodnikami  $\text{OH}$  i  $\text{HO}_2$  powstającymi w atmosferze w wyniku reakcji pary wodnej z tlenem przy współdziale energii promienistej. Jak widać z przedstawionego zestawienia produktem końcowym szeregu reakcji jest kwas siarkowy.



Rys. 97. Reakcje  $\text{SO}_2$  z rodnikami  $\text{OH}$  i  $\text{HO}_2$

- 1)  $\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH} \quad (\text{HO}_2 - \text{OH} = \text{O}^0)$
- 2)  $\text{SO}_3^0 + \text{OH}^0 \rightarrow \text{HSO}_4^0$
- 3)  $\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOSO}_2$
- 4)  $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2\text{OO}$
- 5)  $\text{HOSO}_2\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOSO}_2\text{OOH} \quad (\text{HO}_2 - \text{O}_2 = \text{H}^0)$
- 6)  $2 \text{HOSO}_2\text{OO} \rightarrow 2 \text{HSO}_4 + \text{O}_2$
- 7)  $\text{HSO}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2\text{OH} + \text{O}_2 \quad (\text{HO}_2 - \text{O}_2 = \text{H}^0)$
- 8)  $\text{HOSO}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2\text{O}_3$

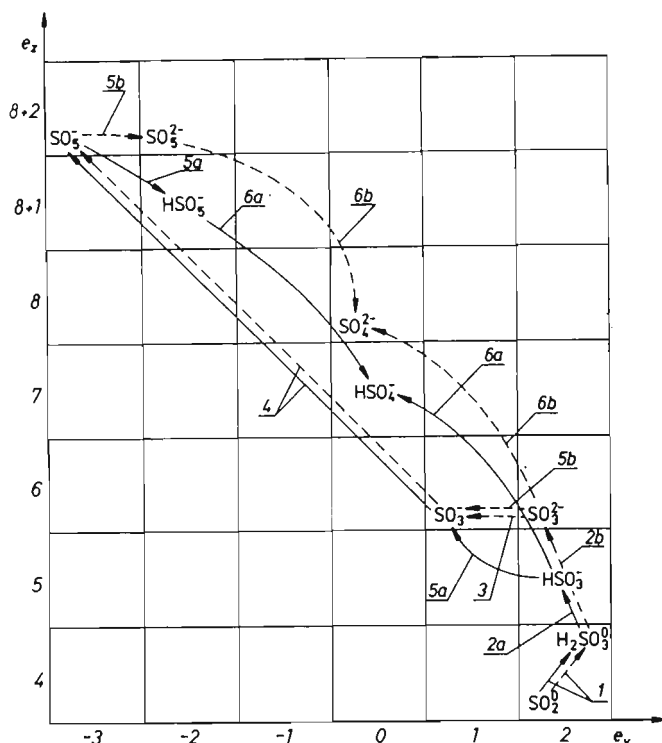
Na rysunku 98 przedstawiono reakcje dwutlenku siarki z innymi reagentami gazowymi znajdującymi się w atmosferze, które pochodzą z przekształceń jej składników ( $\text{O}^0, \text{O}_3^0$ ) lub też pojawiają się w atmosferze jako jej zanieczyszczenie gazowe, jak np. tlenki azotu, tlenek węgla. Głównym procesem jest tu: sprzężone utlenienie dwutlenku siarki do trójtlenku lub sprzężona redukcja  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}$ . Powstający tlenek siarki dysproporcjonuje z utworzeniem  $\text{SO}_2$  i  $\text{S}$ .



Rys.98. Reakcje  $\text{SO}_2$  z cząsteczkowymi reagentami występującymi w atmosferze

- 1)  $\text{SO}_2 + (\text{O}_3, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_5) \rightarrow \text{SO}_3$
- 2)  $\text{SO}_2 + (\text{NO}, \text{CO}) \rightarrow \text{SO}$
- 3)  $2 \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}$
- 4)  $\text{SO} + (\text{O}, \text{O}_3) \rightarrow \text{SO}_3$
- 5)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$



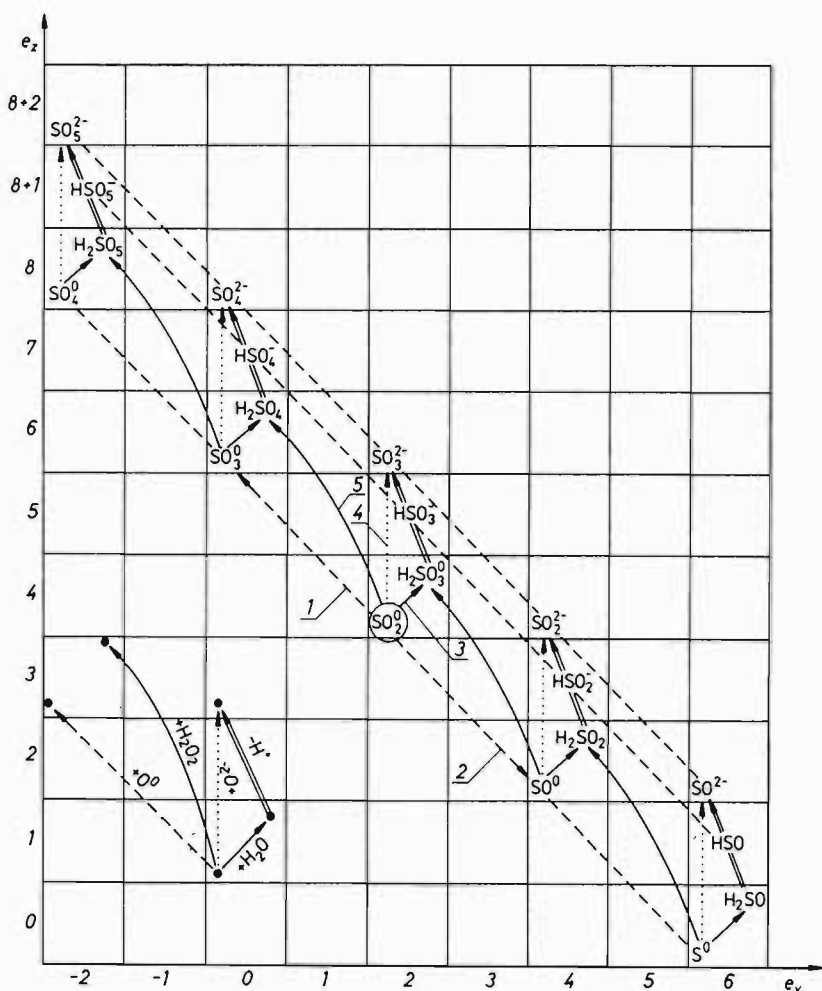


Rys. 99. Heterogenne utlenianie  $\text{SO}_2^0$  przy współudziale katalizatorów

- 1)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
- 2a)  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$
- 2b)  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
- 3)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{M}^+(\text{OH}) \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{M}^+(\text{OH}^-)$  inicjacja
- 4)  $\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$
- 5a)  $\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$  pH < 7
- 5b)  $\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_5^{2-} + \text{SO}_3^-$  pH > 7
- 6a)  $\text{HSO}_3^- + \text{HSO}_5^- \rightarrow 2 \text{HSO}_4^-$  pH < 7
- 6b)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{HSO}_5^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$  pH > 7

Na rysunku 99 zestawiono procesy heterogenne utleniania  $\text{SO}_2$  przy współudziale katalizatorów. Reakcja ta ma charakter łańcuchowy, a jej produkty zależą od kwasowości środowiska reakcji.

Próba zestawienia omawianych reakcji na jednym diagramie prowadzi do złożonego i mało przejrzystego obrazu klasyfikacyjnego. Natomiast jeżeli we-



Rys. 100. Przekształcenia  $\text{SO}_2^0$  i jego pochodnych w atmosferze

źmie się pod uwagę tylko podstawowe grupy reagentów i pominię się niektóre krótkotrwałe stadia pośrednie, to przekształcenia dwutlenku siarki w atmosferze dają się ująć w sposób stosunkowo prosty. Na rysunku 100 przedstawiono schematyczne reakcje przebiegające pod wpływem następujących grup reagentów:

- utleniaczy sprzężonych, takich jak tlen cząsteczkowy, tlen atomowy, a także związki będące donorami tlenu;
- reduktorów sprzężonych, będących akceptorami atomów tlenu, np. CO, NO;
- zasad jonotropowych będących donorami anionów tlenkowych, np. zasadowych pyłów, takich jak CaO;
- kwasów jonotropowych będących akceptorami anionów tlenkowych, np. SiO<sub>2</sub>;
- wody przekształcającej tlenki w odpowiednie kwasy, które pod wpływem zasad przechodzą w sole.

Uwzględniając powyższe grupy reagentów poszczególne przemiany dwutlenku siarki zaznaczono w różny sposób. Reakcje związane z przeniesieniem tlenu przebiegające przy  $e_z + e_v = \text{const}$  oznaczono liniami przerywanymi; przemiany przebiegające pod wpływem donorów anionów tlenkowych, dla których  $e_v = \text{const}$ , liniami kropkowanymi; reakcje przebiegające pod wpływem wody, dla których wartości liczb  $e_z$  i  $e_v$  nie zmieniają się, liniami ciągłymi, a przekształcenia powstałych kwasów w sole – linią podwójną. W ujęciu tym pominięto rodnikowe mechanizmy ze współudziałem OH i HO<sub>2</sub>. Zastąpiono je równoważną im reakcją z nadtlaniem wodoru. W reakcjach takich drobiny siarki przekształcają się w kwasy siarki na wyższym stopniu utlenienia. Na rysunku 100 procesy te zostały oznaczone lukami. Reakcja z nadtlaniem wodoru jest z klasyfikacyjnego punktu widzenia równoważna aktowi związania tlenu, a następnie wody. Takie ujęcie jest usprawiedliwione tym, że w rezultacie końcowym produktem reakcji SO<sub>2</sub> z rodnikami OH i HO<sub>2</sub> jest kwas siarkowy. Pominięcie złożonego mechanizmu tych reakcji umożliwia bardziej przejrzyste ukazanie przekształceń SO<sub>2</sub> w atmosferze.

Sposób korzystania z przedstawionego diagramu jest stosunkowo prosty. W zależności od obecności w atmosferze różnych reagentów dwutlenek siarki przekształca się w pierwszym etapie zgodnie z reakcjami 1, 2, 3, 4 i 5. Otrzymane w wyniku tych przekształceń produkty ulegają dalszym reakcjom wynikającym z przedstawionego diagramu. Drobiny nadtlennowe o  $e_{\text{II}} < 0$  są w warunkach panujących w atmosferze nietrwale i przekształcają się łatwo z wydzielaniem tlenu w odpowiednie drobiny o  $e_v = 0$ . Podobnie drobiny o  $e_v = 4$  i 6, z wyjątkiem wolnej siarki, są tu nietrwale i przyłączając tlen przekształcają się łatwo w drobiny siarki o  $e_v = 2$ .

Drobiny siarki o  $e_v = 4$  ulegają dysproporcjonacji prowadzącej do trwałszych połączeń. Podobnie, ale dopiero pod wpływem pobudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym, ulegają dysproporcjonacji połączenia siarki o  $e_v = 2$ . Obok tych procesów mogą również występować akty synproporcjonacji, jak np. odtwarzanie się  $\text{SO}_2$  w wyniku oddziaływania trójtlenku siarki z tlenkiem siarki. Schemat reakcji przedstawiony w dolnym rogu tablicy obejmuje także reakcje odwrotne w stosunku do przedstawionych.

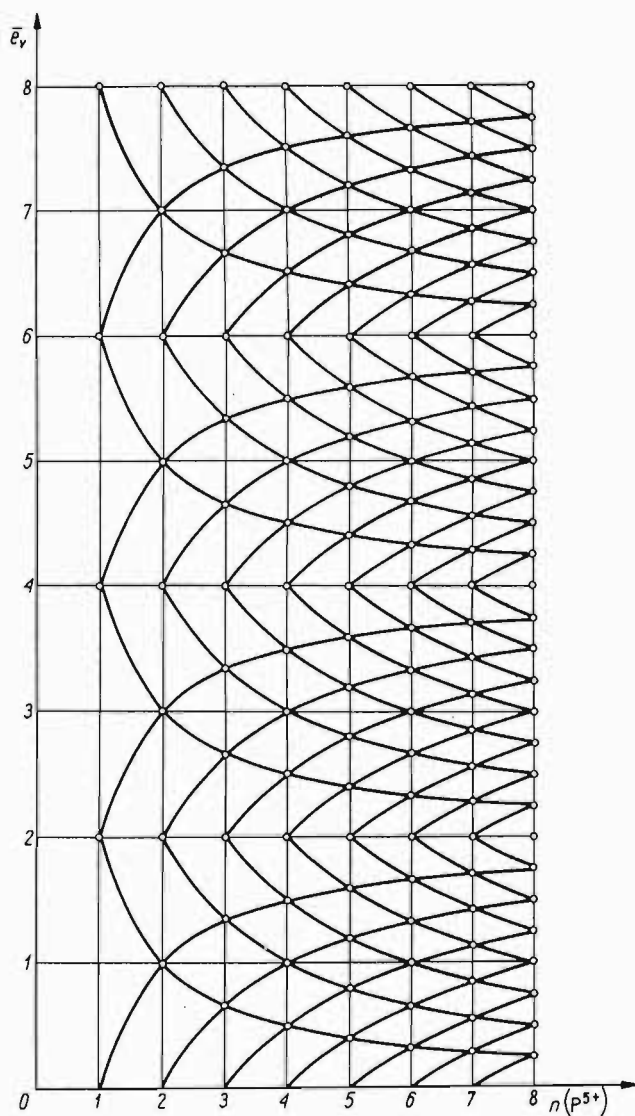
Dla lepszego zrozumienia możliwości reakcji wtórnych przebiegających pomiędzy tlenowymi drobinami siarki bez udziału reagentów z atmosfery należy brać pod uwagę zmienność właściwości drobin w układzie klasyfikacyjnym omówioną w rozdz. 4.2.

#### 4.5. Klasyfikacja morfologiczna jako metoda porządkowania nowo zbadanych klas związków

Chemia fosforków i fosforowodorów jest stosunkowo młodą dziedziną chemii nieorganicznej, która była badana swego czasu głównie przez M. Baudler [27] (fosforowodory) i H.G. von Schneringa [28] (fosforki). Dostępny obecnie materiał doświadczalny dotyczący budowy poszczególnych związków jest wystarczający do przeprowadzenia analizy systemu klasyfikacyjnego pod względem jego przydatności w ich porządkowaniu, mimo że liczba prac poświęconych przekształcaniu się fosforków i fosforowodorów w reakcjach chemicznych jest mała, a systematyczne badania w tym względzie dotychczas nie były prowadzone.

Ze względu na podobieństwa strukturalne między fosforkami a fosforowodorami, celowe wydaje się klasyfikowanie jedynie szkieletów fosforowodorów i odpowiadających im anionów fosforkowych wchodzących w skład soli. W takim przypadku w otoczeniu powiązanych ze sobą rdzeni fosforu występują jedynie elektrony, co pozwala na przedstawienie omawianych drobin w dwuwymiarowym przekroju  $\bar{e}_v - n(\text{P}^{5+})$ .

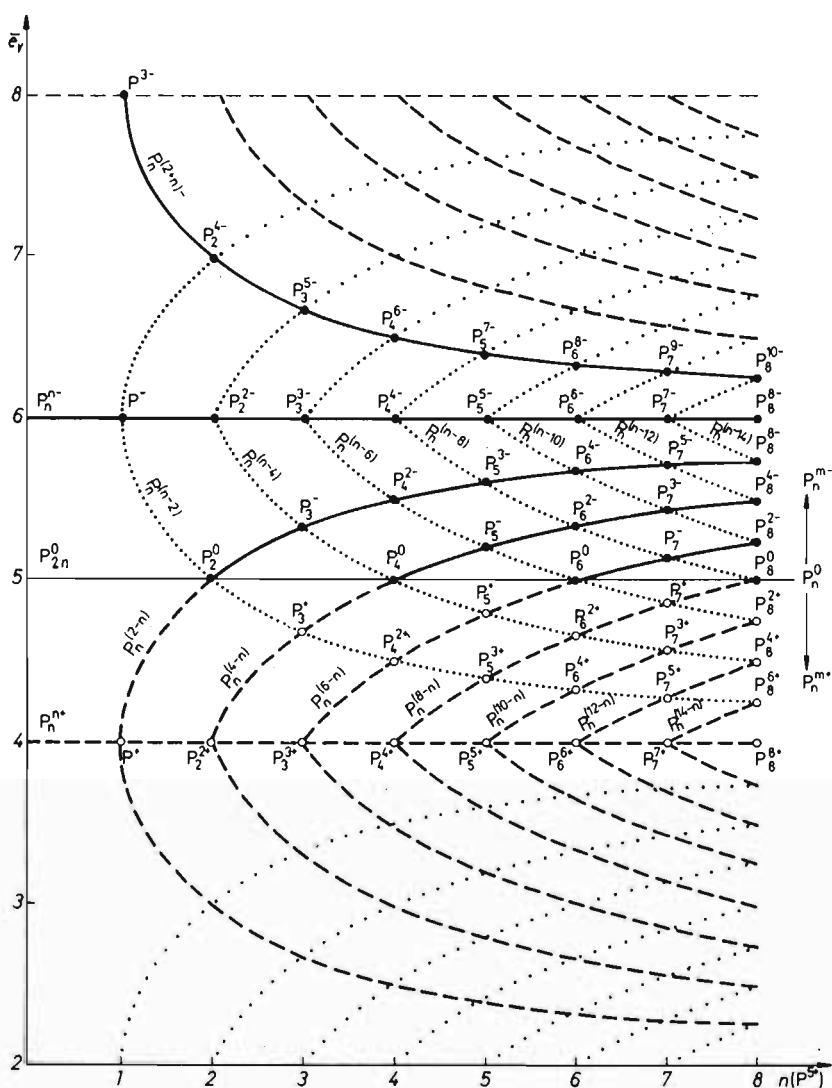
Siatka klasyfikacyjna połączeń w tak obranym układzie współrzędnych w zakresie  $\bar{e}_v$  od 0 do 8 i w zakresie  $n(P^{5+})$  od 1 do 8 jest przedstawiona na rys. 101. Oczywiście szkielety fosforkowe będą zlokalizowane tylko w



Rys. 101. Siatka klasyfikacji złożonych fosforów  $\bar{e}_v - n(P^{5+})$

części przedstawionego układu.

Struktury szkieletów fosforkowych można przedstawić z użyciem trzech elementów: anionu fosforkowego  $P^{3-}$  z pełnym elektronowym otoczeniem koordynacyjnym, anionu fosforkowego  $P^-$  z dwuelektronową luką oraz



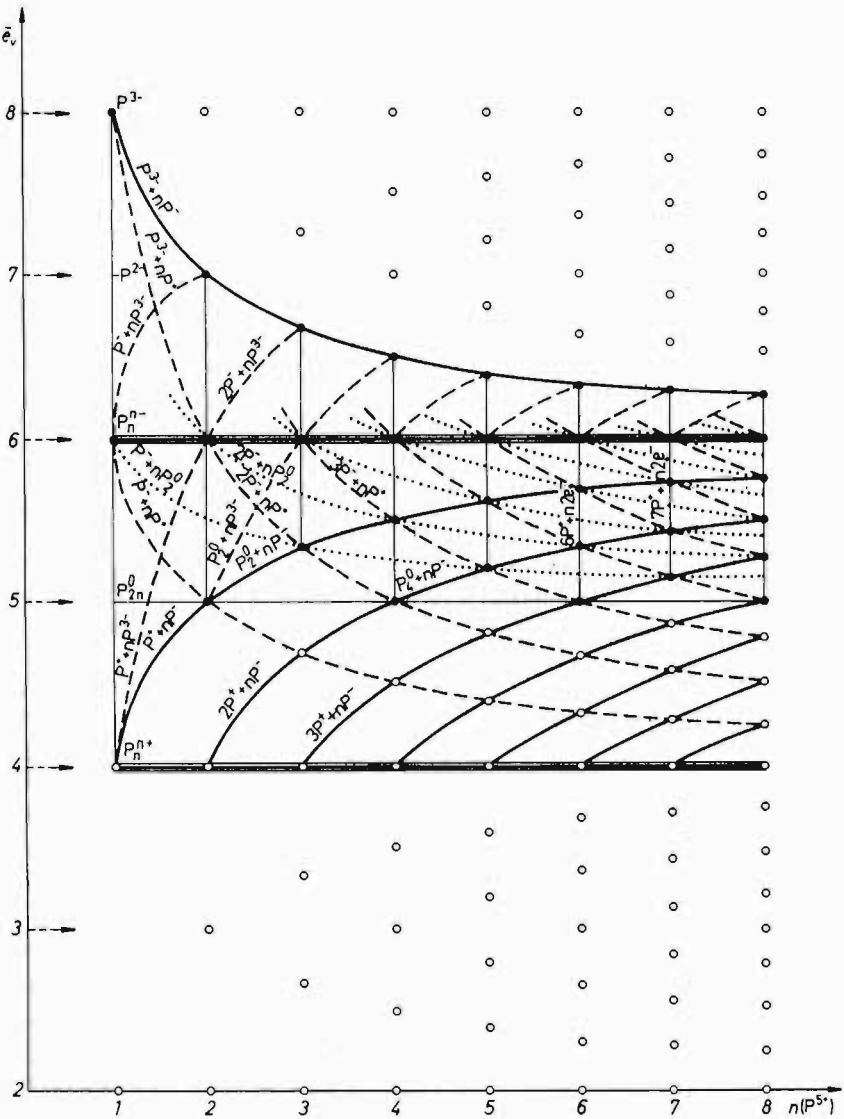
Rys. 102. Fosforki w klasyfikacji morfologicznej

kationu  $P^+$  zawierającego dwie dwuelektonowe luki koordynacyjne. Z tego względu szczególnie interesującym obszarem siatki klasyfikacyjnej przedstawionej na rys. 101 będzie obszar zawarty między  $\bar{e}_v = 8, (P^{3-})$  a  $\bar{e}_v = 4$  ( $P^+$ ) obejmujący również element  $P^-(\bar{e}_v = 6)$ . Tę część klasyfikacji przedstawiono na rys. 102, na którym poszczególne punkty odpowiadają odpowiednim szkieletom fosforkowym.

W układzie na rys. 102 występują zarówno szkielety o ładunkach ujemnych, leżące w przypadku fosforu powyżej prostej  $\bar{e}_v = 5$ , drobiny o zerowym bilansie ładunku, leżące na prostej  $\bar{e}_v = 5$ , jak i nie istniejące w rzeczywistości połączenia obdarzone dodatnim ładunkiem (kółka puste), które leżą poniżej linii  $\bar{e}_v = 5$ . Każdy szkielet fosforkowy jest zatem zgodnie z liczbą rdzeni fosforu oraz ładunkiem odwzorowany w klasyfikacji w postaci odpowiedniego punktu. Wynika z tego, iż system ma ograniczoną rozdzielczość i nie jest zdolny do uwzględnienia izomerów, tj. różnych drobin o tej samej liczbie rdzeni fosforu i tym samym ładunku, lecz o różnej budowie. Jednak w przypadku fosforków i fosforowodorów liczba tych odmian izomerycznych jest nieznaczna i nie utrudnia korzystania z tak pomyślanej klasyfikacji.

Łatwo wykazać, że każdy ujęty w postaci punktu klasyfikacyjnego szkielet fosforkowy należy do czterech szeregów homologicznych zbudowanych na podstawie odpowiedniego fosforku początkowego stanowiącego podstawę szeregu  $G$ , oraz charakterystycznej dla danego typu szeregu różnicy homologicznej  $\Delta$  (rys. 103). Szeregi o różnicy homologicznej  $\Delta = P^-$  można przedstawić jako  $G(P^-)_n$ , a szeregi z różnicą homologiczną  $P^+$  jako  $G(P^+)_n$ . Szeregi z różnicą homologiczną  $\Delta = P_2^0$  wynikające z istnienia szeregów rodziny  $(P_2^-)_n$  i szeregów rodziny  $(P^+)_n$  ujmijemy analogicznym wzorem ogólnym  $G(P^0)_n$  i wreszcie szeregi o  $n(P^{5+}) = \text{const.}$ , w których różnicą homologiczną jest para elektronów przedstawimy wzorem  $G(2e^-)_n$ . Od wzorów rodzin szeregów odchodzimy w sposób prosty do wzorów ogólnych konkretnych szeregów wstawiając w miejsce  $G$  odpowiedni szkielet fosforkowy. I tak np. gdy za strukturę początkową szeregu o różnicy homologicznej  $P^+$  uznamy szkielet  $P_4^+$ , wówczas wzór szeregu homologicznego będzie przedstawiony w postaci:  $P_4^+ (P^+)_n$  lub  $P_n^{(n-8)}$ .

Jak wynika z rys. 103 fosforki i fosforowodory należące do danego szeregu homologicznego wyznaczają swoimi położeniami odpowiednią krzywą zdążającą asymptotycznie do prostej określonej składem różnicy homo-



Rys. 103. Szeregi homologiczne w klasyfikacji morfologicznej



logicznej. Szeregi danego typu natomiast (o tej samej różnicy homologicznej) stanowią pęk krzywych zbieżnych asymptotycznie do prostej składu różnicy homologicznej i tak np. szeregi z różnicą homologiczną  $P^-$  wyznaczają pęk krzywych zbieżnych do prostej  $\bar{e}_v = 6$ , szeregi z różnicą homologiczną  $P_2^0$  stanowią pęk krzywych zbieżnych do prostej  $\bar{e}_z = 5$ , a szeregi o różnicy homologicznej  $P^+$  – pęk zbieżny do prostej  $P^+$ . Oprócz krzywoliniowych odwzorowań szeregów związków występują w klasyfikacji również określone szeregi leżące na prostych homologicznych, ze strukturą początkową  $G$  identyczną z różnicą homologiczną. W rozpatrywanym obszarze klasyfikacyjnym (rys. 103) będą to szeregi:

$$\begin{array}{lll} G(\Delta)_n & \text{czyli } G+n\Delta & \text{albo } p_n^k \\ P^-(P^-)_n & P^-+nP^- & (P_n^{n-}) \\ P^+(P^+)_n & P^++nP^+ & (P_n^{n+}) \end{array}$$

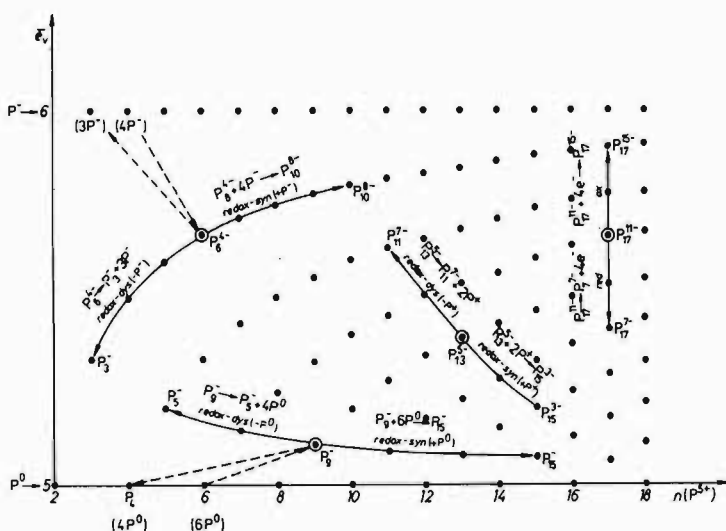
Szkielety takie leżą odpowiednio na prostych wyznaczonych przez

$$\bar{e}_v = 6, \bar{e}_z = 4.$$

Oprócz tych szczególnych szeregów homologicznych odwzorowanych w klasyfikacji za pomocą prostych, istnieją jeszcze i inne podobnie zlokalizowane w systemie. Należą do nich np. szeregi o różnicy homologicznej  $\Delta = (2e^-)$  leżące na prostych prostopadłych do osi  $n(P^{5+})$  o identycznej liczbie rdzeni fosforu (rys. 103).

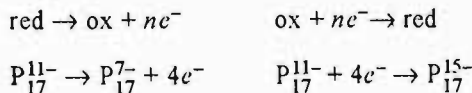
Wzory ogólne szeregów homologicznych można przedstawić w sposób „sumaryczny” uzależniając ładunek drobiny bezpośrednio od liczby występujących w niej rdzeni fosforu  $n$  (rys. 102):

$$\begin{array}{lll} G(\Delta)_n & \text{czyli } G+n\Delta & \text{albo } p_n^{(n-k)} \\ P^-(P^+)_n & P^-+nP^+ & p_n^{(n-2)} \\ P_2^2(P^+)_n & 2P^-+nP^+ & p_n^{(n-4)} \\ P_3^3(P^+)_n & 3P^-+nP^+ & p_n^{(n-6)} \text{ itd.} \\ P^+(P^-)_n & P^++nP^- & p_n^{(2-n)} \\ P_2^2(P^-)_n & 2P^++nP^- & p_n^{(4-n)} \\ P_3^3(P^-)_n & 3P^++nP^- & p_n^{(6-n)} \text{ itd.} \\ P^-(P^-)_n & P^-+nP^- & p_n^{(-n)} \\ P_3^3(P^-)_n & P_3^3+nP^- & p_n^{(2+n)} - \end{array}$$



Rys. 104. Przekształcenia fosforków w klasyfikacji morfologicznej

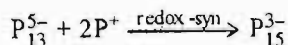
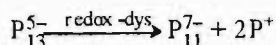
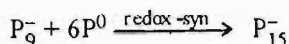
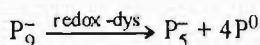
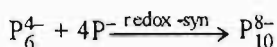
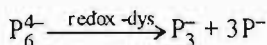
System klasyfikacyjny zbudowany w osiach  $\bar{c}_v$  i  $n(P^{5+})$  pozwala nie tylko na porządkowanie drobin, lecz również na wskazanie łączących je prostych reakcji. Na rysunku 104 przedstawiono kierunki przekształceń, które jak widać pokrywają się z krzywymi poszczególnych szeregów klasyfikacyjnych. Najprostszą transformacją anionów fosforowych jest transformacja red-ox związana z przeniesieniem elektronów. Jest zrozumiałe, że przemiana ta łączy struktury należące do rodziny, w której różnicę homologiczną stanowi para elektronów. Przykładem takiego aktu mogą być:



Bardziej szczegółowego omówienia wymagają pozostałe przemiany elementarne, do których należą reakcje związane z przeniesieniem anionu fosforowego  $P^-$  (przebiegające w rodzinach z różnicą homologiczną  $P^-$ ), reakcje przebiegające z przeniesieniem atomów fosforu  $P_2^0$  (łącznie elementy szeregów o różnicy homologicznej  $P^0$ ) oraz procesy związane z przeniesieniem kationów  $P^+$  (w szeregach o różnicy homologicznej  $P^+$ ).

Należą one do nieco bardziej złożonych transformacji, w których zmienia się nie tylko liczba rdzeni fosforu, ale również średnia wartość liczby  $\bar{e}_v$  (rys. 104). Z czysto formalnego punktu widzenia omawiane procesy można zaliczyć do reakcji syn- lub dysproporcjonacji red-ox, gdyż w ich wyniku następuje albo przejście od drobin opisanych różnymi wartościami  $\bar{e}_v$  do drobin opisanej pośrednią wartością  $\bar{e}_v$  (synproporcjonacja); albo przejście od drobin opisanych takimi samymi  $\bar{e}_v$  do dwóch drobin opisanych różnymi wartościami  $\bar{e}_v$  (dysproporcjonacja).

To formalne podejście do zagadnienia pozwala na przedstawienie reakcji łączących poszczególne struktury fosforkowe następującymi równaniami (rys. 104):



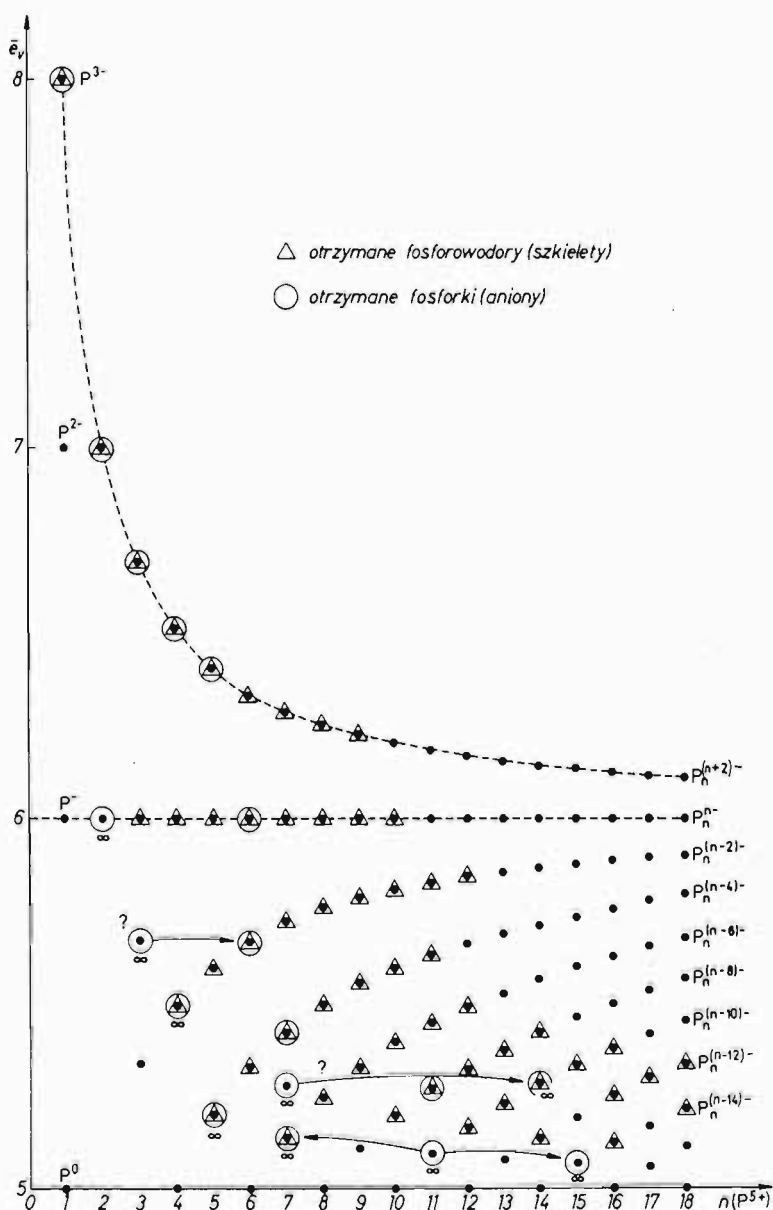
W zakresie fosforowodorów omówione proste przekształcenia ulegają pewnej komplikacji, gdyż zmianom  $\bar{e}_v$  wynikającym ze zmiany liczby wolnych elektronów walencyjnych w szkieletach towarzyszą odpowiednie przeniesienia kationów wodorowych. Równania reakcji prostych przekształceń fosforowodorów wywodzą się z równań prostych przekształceń ich szkieletów, przy czym zachowane zostają kierunki klasyfikacyjne tych przemian.

Jak to wynika z wcześniejszych rozważań nad klasyfikacją morfologiczną wprowadzenie kationu wodorowego do struktury nie powoduje zmiany liczby  $\bar{e}_v$ . Obecność kationu wodorowego jest natomiast wyrażana przez odpowiednią wartość  $\bar{e}_2(H^+)$ , która nie została tu zastosowana jako ele-

ment porządkujący. Uwzględnienie liczby  $\bar{e}_z(H^+)$  oczywiście byłoby możliwe, prowadziłoby jednak do trójwymiarowego układu klasyfikacyjnego. Liczba  $\bar{e}_z(H^+)$  byłaby odkładana na osi prostopadłej do płaszczyzny wyznaczonej osiami  $\bar{e}_v$  i  $n$  ( $P^{5+}$ ). W tej sytuacji nad każdym punktem ujmującym klasyfikacyjne położenie anionu fosforkowego lub identycznego z nim szkieletu fosforowodoru pojawiłyby się kolejno drobiny z jednym, z dwoma itd. kationami wodorowymi. Granicą byłaby tu z reguły drobina o zerowym bilansie ładunku. Ze względu na identyczność położenia drobin protonowanych w stosunku do bezprotonowych w układzie  $\bar{e}_z$  i  $\bar{e}_v$ , można oś  $\bar{e}_z$  w rozważaniach ogólnych pominąć, a wprowadzać ją jedynie w miarę potrzeby.

Wykorzystując dane z prac von Schneringa (fosforki) [28] i Baudler (fosforowodory) [27] można było zweryfikować przydatność opracowanego układu do porządkowania otrzymanych i relacjonowanych przez wymienionych autorów związków. Na rysunku 105 przedstawiono położenie klasyfikacyjne fosforowodórów i fosforków, które dotychczas zostały wyizolowane, lub których istnienie zostało stwierdzone w mieszaninach (fosforowodory). Systematyka pozwoliła wskazać, iż niektóre z relacjonowanych związków nie mogą mieć struktur monomerycznych, a powinny być co najmniej dimerami. Dotyczy to fosforków o wzorze  $M^{\text{II}}P_3$ , dla którego brak położenia klasyfikacyjnego. Najbliższym odpowiadającym takiej stechiometrii połączeniem jest dimer:  $M_2^{\text{II}}P_6$ . Podobnie brak położenia klasyfikacyjnego dla anionu fosforkowego występującego w fosforku  $M^{\text{II}}P_7$  wskazuje, iż może on być jedynie polimerem. Najbliższą przewidywaną w klasyfikacji drobiną będzie w tym przypadku anion występujący w fosforku  $M_3^{\text{II}}P_{14}$ .

W klasyfikacji morfologicznej stwierdzono istnienie prawidłowości zmian struktur w szeregach homologicznych krzemianów i węglowodórów (rys.69). Szczególnie wyraźne okazały się regularności zmian strukturalnych w szeregach rozbudowanych przez różnicę homologiczną zawierającą jedną lukę koordynacyjną ( $C^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ). W szeregach homologicznych fosforków sytuacja jest bardziej skomplikowana, gdyż różnicę homologiczną może stanowić nie tylko element z jedną luką koordynacyjną ( $P^-$ ), lecz również element z dwiema lukami koordynacyjnymi ( $P^+$ ). W szeregach fosforków różniących się między sobą o element  $P^-$  udało

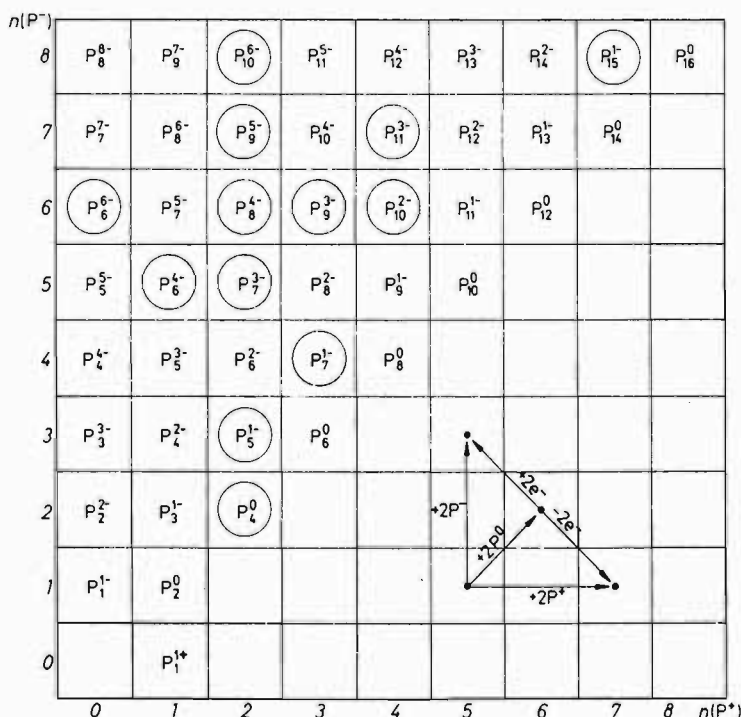


Rys. 105. Znane fosforki i fosforowodory w klasyfikacji morfologicznej

się stwierdzić istnienie pewnych zasad stopniowej rozbudowy struktur, mimo małej liczby danych doświadczalnych (zwłaszcza gdy w szeregach znane są co najwyżej dwie struktury).

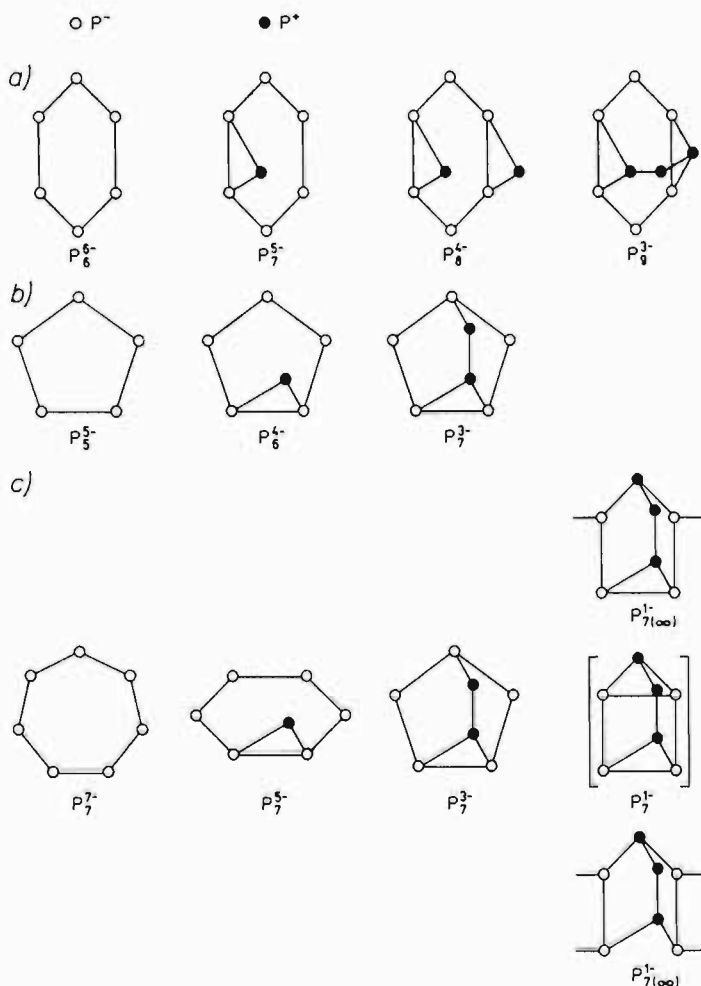
Znacznie większe trudności, których nie udało się przezwyciężyć, pojawiły się przy ustaleniu zasad rozbudowy struktury w szeregach o różnicy homologicznej  $P^+$ . Na podstawie nagromadzonego materiału doświadczalnego można sformułować jedynie pewną hipotezę, która wymaga jednak sprawdzenia na znacznie większej liczbie konkretnych przypadków.

Do tego celu wygodniej jest posłużyć się pewną odmianą klasyfikacji morfologicznej (p. 3.6), w której określone części układu  $\bar{e}_v - n$  (lub  $\bar{e}_z - n$ ) przedstawia się w postaci tablicy. I tak np. część klasyfikacji fosforków zawartą między prostymi  $\bar{e}_v = 6(nP^-)$  i  $\bar{e}_v = 4(nP^+)$  można odwzorować w układzie arytmetycznych osi  $nP^- - nP^+$  (rys. 106). Zakłada się więc, że



Rys. 106. Klasyfikacja tablicowa drobin fosforkowych; kółkami zaznaczono drobinę otrzymane

omawiane drobiny można, choćby tylko formalnie, przedstawić jako zbudowane z fragmentów  $P^-$  i  $P^+$ . Tak pomyślana klasyfikacja fosforków wydaje się mieć również charakter elementarny, gdyż sąsiadujące ze sobą drobiny są powiązane przemianami, w których biorą udział obok fragmentów  $P^-$  i  $P^+$  również i  $P_2^0$  oraz  $e^-$ . System ten jest zbudowany na tych samych zasadach co klasyfikacja nuklidów  $p-n$  (rys. 18), analo-



Rys. 107. Zmienność struktur drobin fosforkowych w różnych szeregach:  
a)  $nP^{n-} = 6$ , b)  $nP^{n-} = 5$ , c)  $(nP^{n-} + mP^{m+}) = 7$

giczne są też tu i kierunki przekształceń (por. rys. 106 z rys. 21). Ponadto można przewidywać istnienie pewnych prawidłowości w zakresie zmienności struktur drobin w klasyfikacji.

Drobiny o  $\bar{e}_v = 6$  zbudowane wyłącznie z fragmentów  $P^-$  są pierścieniami i leżą w kolumnie  $nP^+ = 0$ .

Przy większym deficycie elektronów, który można ująć jako pojawianie się w drobinie fragmenów  $P^+$ , następuje komplikacja struktury polegająca na utworzeniu w drobinach pierścieniowych o  $\bar{e}_v = 6$  mostków fosforkowych powstających z fragmentów  $P^+$  oraz wolnych par elektronowych pierścienia. Na rysunku 107a przedstawiono zmiany budowy związane ze stopniowym wprowadzaniem  $P^+$  do pierścienia  $P_6^-$ . W szeregu tym  $P_7^{5-}$  jest nieznanym, a  $P_8^{4-}$  jest polimerem o innej budowie i jedynie  $P_9^{3-}$  ma przewidywaną strukturę. Przedstawiona zasada dołączania  $P^+$  do pierścienia znajduje mimo to pewne potwierdzenie w szeregu wywodzącym się z  $P_5^{5-}$  (rys. 107b), w którym rozpoznano budowę  $P_6^{4-}$  i  $P_7^{3-}$  zgodną z przewidywaniami.

Podobnie i w innych szeregach różniących się o  $P^-$  przy  $mP^+ = \text{const}$ , czy też w szeregach o stałej sumie liczb  $nP^-$  i  $mP^+$  ( $nP^- + mP^+ = \text{const}$ ) można dopatrzeć się istnienia pewnych regularności w zmianach budowy drobin. W pierwszym z omawianych szeregów przyłączenie fragmentu  $P^-$  powoduje wzrost liczby członów pierścienia przy zachowaniu takiej samej liczby mostków fosforkowych. W drugim z omawianych tu szeregów utrata dwóch elektronów odpowiada zamianie jednego fragmentu  $P^-$  (zmniejszenie liczby członów pierścienia) na fragment  $P^+$  (wzrost liczby mostków fosforowych). W szeregu  $(nP^- + mP^+) = 7$  oznaczono dwie struktury  $P_7^{3-}$  i  $P_7^-$ , które są zgodne z takimi przewidywaniami (rys. 107c).

#### 4.6. Aspekty dydaktyczne klasyfikacji morfologicznej

Istotnym elementem wykształcenia chemika jest znajomość budowy i przemian związków chemicznych stanowiących przedmiot tzw. *chemii opisowej*. Dziedzina ta nastroczała zawsze istotne trudności zarówno studiującemu, jak i nauczającemu ze względu na swój encyklopedyczny w znacznej mierze charakter.



Logiczną podstawę do ujęcia ogromnego zbioru wielu milionów obiektów jakim są związki chemiczne stanowi metodyka ich klasyfikacji. Od jej rozwoju zależy przyczynowe uporządkowanie połączeń, umożliwiające ich kojarzenie, jak i konstruowanie uogólnień tak istotnych w dydaktyce chemii opisowej.

*Obiekty subatomowe* porządkuje się według liczby tworzących je elementów. I tak np. mezony i hadrony klasyfikuje się według liczb wyróżnianych w nich kwarków, a nukleony zgodnie z liczbami tworzących je protonów i neutronów. Systematyka drobin prostych i ich złożów opiera się na innych założeniach. U podstaw klasyfikacji morfologicznych leży rdzeniowa koncepcja pierwiastka chemicznego. Niezależnie od walorów klasyfikacyjnych przyjęcie pojęcia rdzenia atomowego za podstawowe usuwa z dawien dawna zakorzenione formalne nieścisłości w przedstawianiu struktur i przemian chemicznych.

Rdzeń atomowy, cząstka przenoszona w procesach chemicznych w niezmienniej postaci, jest opisywany liczbą powłok elektronowych, wartością ładunku dodatniego oraz liczbą potencjalnych podpowłok walencyjnych. Te trzy liczby umożliwiają sformułowanie analogicznej do układu Mendelejewa klasyfikacji rdzeni pierwiastków, której rozwinięciem jest klasyfikacja morfologiczna drobin prostych.

Rdzeniowa wersja układu okresowego wprowadza niezbędne elementy aktualizujące układ do stanu badań eksperymentalnych. Kłopotliwa sprawa związków „gazów szlachetnych” znajduje tu swoje rozwiązanie w koncepcji pierwiastków strukturalnie wiodących  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$  o budowie elektronowej analogicznej do budowy atomów gazów szlachetnych z dwoma ( $\text{Li}^+$ ) i ośmioma elektronami w zewnętrznej powłoce rdzenia. Ponadto wprowadza się logicznie  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  jako pierwiastki strukturalnie wiodące o osiemnastoelektronowej powłoce zewnętrznej rdzenia oraz  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Lr}^{3+}$  o układzie 32–8 elektronów w sferze zewnętrznej. Takie ujęcie pozwala na dydaktycznie przejrzyste wyjaśnienie odmienności pierwiastków bloku *sp* leżących za  $\text{Zn}^{2+}$ , za  $\text{Cd}^{2+}$  i za  $\text{Hg}^{2+}$  o osiemnastoelektronowych strukturach na granicy rdzeni.

Rdzeniowy układ okresowy nie ma wersji „długiej” ze względu na brak fizycznego powodu do rozcięcia układu między drugą a trzecią grupą. Ma on trzy wersje: z rozdzielonymi blokami, z „krótkim” zintegrowaniem blo-

ków  $s$ ,  $sp$ ,  $dsp$  oraz wersję z „krótkim” zintegrowaniem bloków  $s$ ,  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ .

Klasyfikacja morfologiczna drobin jest integralnie związana z rdzeniowym układem okresowym.

Następnymi po rdzeniach atomowych elementami struktur są *drobiny proste* składające się z rdzenia atomowego i jego otoczenia w postaci elektronów walencyjnych i prostych ligandów anionowych (np.  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ) lub kationów wodorowych. Są one obdarzone ładunkiem elektrycznym, a w szczególnym przypadku są elektroobojętne. Na będący podstawą klasyfikacji opis cyfrowy drobin prostej składają się liczby charakteryzujące pierwiastek centralny i ligandy oraz liczby  $e_z$  i  $e_v$  ujmujące ilościowo otoczenie centrum koordynacji.

Obok struktur system obejmuje równoprawnie reakcje drobin prostych, polegające na przekształceniach w obszarze sfer walencyjnych centrum koordynacji pociągających za sobą odpowiednie zmiany liczb  $e_v$  oraz  $e_z$ . One to pozwalają objąć wynikające z klasyfikacji elementarne akty przeniesienia ładunku w postaci elektronów, jak i prostych ligandów anionowych lub kationów wodorowych jednolitą definicją kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów.

W ten sposób stworzono możliwości dydaktycznego przedstawienia określonych drobin danego pierwiastka w formie tablicy, w której poszczególne pola związane są ze strukturami, a krok od pola do pola z elementarnym przekształceniem.

System ma charakter otwarty i umożliwia ujęcie kolejnych pojawiających się w procesie dydaktycznym grup drobin prostych wraz z ich złożeniami opisanymi całkowitymi wartościami liczb  $e_v$  i  $e_z$ .

Następnym stopniem komplikacji struktury są *drobiny multicentryczne*, będące najrozmaitszymi kombinacjami drobin prostych.

Przyczyną powstawania złożów drobin prostych jest powodujący asymetrię deficyt bądź elektronowy, bądź ligandowy występujący w otoczeniu walencyjnym rdzeni centralnych. Jego stopniowy wzrost prowadzi do powstania kolejnych struktur złożonych łańcuchowych, pierścienowych, wstęgowych, warstwowych i przestrzennych, dających się sfragmentaryzować na odpowiednie monocentryczne drobiny proste. Deficyt elektronowy lub ligandowy wynika ze średnich wartości  $\bar{e}_v$  i  $\bar{e}_z$  albo z liczb deficytowych drobin prostych struktury multicentrycznej, stanowiących

podstawę klasyfikacji drobin złożonych.

Układ obejmuje zatem kowalentne struktury molekularne i makromolekularne, wyczerpując klasyczne połączenia nieorganiczne.

Kompleksy donorowo-akceptorowe, traktowane jako pomost między klasyczną chemią nieorganiczną a klasyczną chemią organiczną, są z punktu widzenia klasyfikacji morfologicznej następnym stopniem komplikacji struktur, w którym drobiny proste i pewne ich złożenia stają się ligandami przy jedno- lub wielordzeniowym centrum koordynacji. Zarówno one, jak i centra koordynacji mogą być oddzielnie ujmowane metodami klasyfikacji morfologicznej, brak natomiast koncepcji ich klasyfikacji integralnej.

Klasyfikacja morfologiczna może stanowić podstawę dla wykładu części opisowej chemii nieorganicznej. Umożliwiając wiązanie ze sobą poszczególnych faktów z zakresu chemii opisowej czyni z niej dziedzinę logicznie uporządkowaną ze znacznym udziałem swoistej dedukcji i interpolacji. Sprzyja to przyswojeniu takim samym wysiłkiem pamięciowym nieporównywalnie większego materiału w dziedzinie związków nieorganicznych, w sposób uporządkowany.

Opanowanie metodyki klasyfikacji połączeń chemicznych wydaje się być umiejętnością o zasadniczym znaczeniu w wykształceniu chemika. Pozwala ona na lokalizację każdego związku w otoczeniu pokrewnych mu struktur i stanowi podstawę poznania połączeń nieorganicznych. Jednocześnie umożliwia przewidywanie istnienia i właściwości chemicznych związków wraz z ich syntezą na podstawie znanych właściwości innych związków. Klasyfikacja stwarza warunki dla porównywania właściwości połączeń prowadzącego do formułowania istotnych w dydaktyce uogólnień.

Monografie S. Podsiadło *Azotki* i Z. Gontarza *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp* wraz z przygotowywaną pracą J. Zachary *Fluorki* są przykładami dydaktycznego stosowania klasyfikacji morfologicznej.