
KLASYFIKACJA MORFOLOGICZNA DROBIN PROSTYCH I ICH ZŁOŻONYCH POCHODNYCH

3.1. Drobiny proste

Ogromna różnorodność układów materialnych określanych mianem związków chemicznych stanowi zasadniczy problem przy ich klasyfikacji. W ciągu ostatnich stu lat poznano i zdefiniowano miliony struktur, które zaliczono do związków chemicznych nawet wówczas, gdy nie spełniały klasycznych kryteriów stawianych przed tego rodzaju układami. Obok połączeń, w których można wyodrębnić pozbawione ładunku cząsteczki, do związków chemicznych zaliczano również układy pozbawione struktury cząsteczkowej, jak np. azotek boru, czy też powszechnie znany chlorek sodu. W wielu przypadkach, zwłaszcza w połączeniach wielko-cząsteczkowych - polimerach, układ związku chemicznego zbudowany jest z cząsteczek różnej wielkości i nie ma stałego i niezależnego od metody syntezy ciężaru cząsteczkowego, czego przykładem może być polietylen. Znane są liczne przypadki związków nie spełniających warunku stałości składu pierwiastkowego, który może wahać się w pewnych określonych granicach, nie powodując zasadniczych zmian w ich właściwościach. Przedstawicielami takich połączeń są fazy międzymetaliczne, takie jak antymonek indu czy znane od dawna niektóre tlenki pierwiastków przejściowych.

Pojęcie związku chemicznego jest więc najogólniejszym pojęciem chemicznym rozumianym raczej tylko intuicyjnie, o płynnych i dość trudnych do określenia granicach.

Problemy klasyfikacyjne są ponadto komplikowane tym, że połączenia chemiczne zawdzięczają swe istnienie różnym typom wiązań: kowalencyjnym, metalicznym, jonowym i całej gamie wiązań o charakterze pośrednim między tu wymienionymi. W makroskopowym układzie związku chemicznego może występować obok siebie kilka rodzajów wiązań, co powoduje swoistą wielostopniowość struktury. I tak np. w cyjanożelazianie amonowym $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ jedne składniki są powiązane kowalennie jak NH_4^+ czy CN^- , inne są utrzymywane słabszymi oddziaływaniami donorowo-akceptorowymi, występującymi między centrum koordynacji a ligandami cyjankowymi w $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Wreszcie przeciwnie naładowane elementy struktury: kation amonowy i anion cyjanożelazianowy(II) tworzą układ makroskopowy z wiązaniem jonowym.

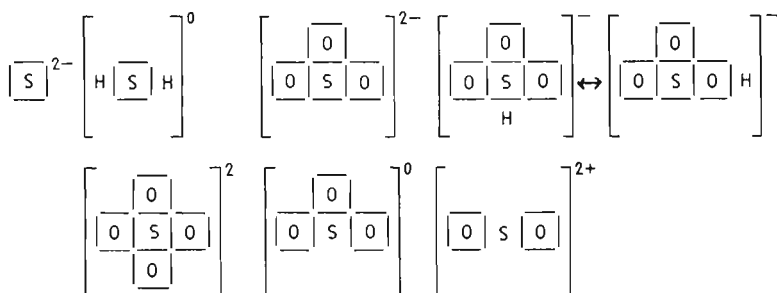
W tej sytuacji trudno wyobrazić sobie możliwość stworzenia systemu klasyfikacyjnego, który byłby na tyle ogólny, że objąłby wszystkie tak różnorodne układy, traktowane jako związki chemiczne. Analizując jednakże nieco szczegółowiej budowę połączeń można wskazać na prostsze elementy struktury istniejące w pewnych układach w postaci izolowanej lub możliwe do formalnego wyodrębnienia w innych. Ich różnorodność okazuje się być znacznie mniejsza.

Szczególne znaczenie mają *drobiny proste* - cząstki obojętne lub naładowane, składające się z pojedynczego, dodatnio naładowanego rdzenia atomowego stanowiącego tzw. *centrum koordynacji* oraz z *otoczenia* w postaci wolnych elektronów walencyjnych niekiedy z ulokowanymi wśród nich rdzeniami wodoru, jak i w postaci prostych ligandów, którymi mogą być aniony pierwiastka bardziej elektroujemnego od pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji.

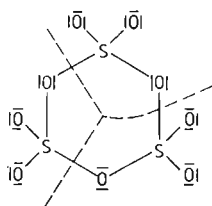
Drobiny o zerowym bilansie ładunku mogą być jedynymi mikroskładnikami układu makroskopowego, jak np. H_2S lub SO_3 w stanie gazowym. Drobiny naładowane natomiast istnieją w makroskopowych układach związków chemicznych jedynie wraz z przeciwjonami, np. Ca^{2+} , S^{2-} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} .

Przykładami drobin prostych mogą być połączenia jakie tworzy np. rdzeń siarki z elektronami walencyjnymi i rdzeniami wodoru oraz z ligandami

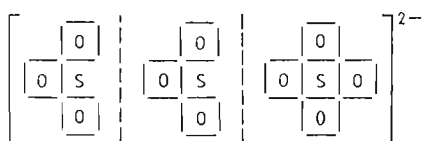
tlenkowymi:



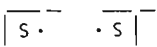
Można wykazać, że bardziej złożone wielocentryczne cząsteczki są zbudowane z jednakowych lub różnych drobin prostych, np. pierścieniowy tlenek S_3O_9^0 składa się z trzech prostych drobin SO_3^0



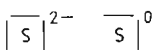
Podobnie stwierdzamy, że trójcentryczny anion $\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$ zbudowany jest z dwóch drobin SO_3^0 i jednej drobin SO_4^{2-}



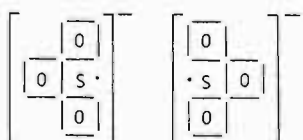
Nie zawsze jednak podział cząsteczki wielocentrycznej może być przeprowadzony tak jednoznacznie. Anion dwusiarczkowy S_2^{2-} można fragmentaryzować na dwa aniono-rodniki



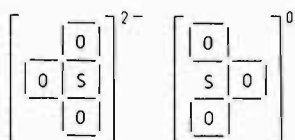
lub na anion siarcz/kowy i atom siarki



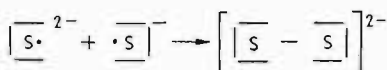
Podobnie anion podsiarczanowy $S_2O_6^{2-}$ można przedstawić albo jako składający się z dwóch aniono-rodników



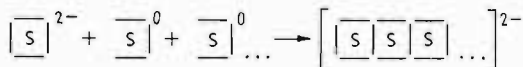
albo jako zbudowany z anionu siarczynowego i cząsteczki trójtlenku siarki



Z klasyfikacyjnego punktu widzenia właściwy wydaje się podział drobin wielocentrycznych na elementy z parzystymi liczbami elektronów, gdyż umożliwia on jednolite wyprowadzenie większej grupy połączeń złożonych. I tak np. z kombinacji aniono-rodników S^- można wyprowadzić tylko jeden anion dwusiarczkowy



podczas gdy z anionów siarczkowych i atomów siarki wywodzi się wszystkie aniony występujące w tzw. wielosiarczkach



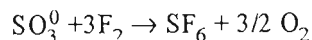
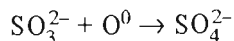
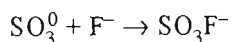
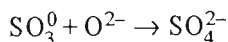
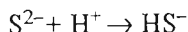
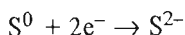
o wzorze ogólnym $S^{2-} \cdot (S^0)_n$ i o różnej budowie.

Tak pomyślane drobin proste stanowią następny po rdzeniach atomowych stopień komplikacji struktury, a właściwe ich uporządkowanie powinno stać się z kolei podstawą klasyfikacji połączeń złożonych.

3.2. Jednolita definicja kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów

Kolejnym problemem następującym po usystematyzowaniu pierwiastków-rdzeni atomowych w układzie okresowym jest klasyfikacja drobin uwzględniająca nie tylko ich struktury, ale przede wszystkim ich elementarne przemiany chemiczne.

Na przykładzie prostych drobin siarki zauważamy, że ich przekształcenia następują w wyniku zmian otoczenia rdzenia centralnego. Mogą to być zmiany w liczbie wolnych elektronów walencyjnych i rozmieszczonymi wśród nich rdzeniami wodoru, jak również zmiany liczby ligandów lub zastąpienia jednych ligandów innymi



Nieznane są natomiast proste przemiany chemiczne, w których następowałyby zamiana jednego rdzenia centralnego na inny, np. przy zachowaniu niezmiennego otoczenia w jego sferze walencyjnej. Jest to możliwe jedynie w wyniku transformacji jąder atomowych, co wykorzystywano w syntezie trudnych do otrzymania inną metodą nadbromianów(rozdz. 1.5).

Zmiany liczby elektronów przy centrum koordynacji następują jak wiadomo w procesach red-ox. Wśród pojęć opisujących te przemiany, takich jak *reduktor*, *utleniacz*, *zredukował się*, *utlenił się* sformułowano również liczbę - *stopień utlenienia*, której zmiany wynikają ze zmian liczby elektronów w reagentach.

Zmiany stopnia utlenienia jednak nie korespondują z aktem przeniesienia elektronów od jednego rdzenia do innego. Zmniejszeniu się liczby elektronów odpowiada bowiem wzrost stopnia utlenienia, i odwrotnie, wzrost liczby elektronów przy rdzeniu jest wyrażany zmniejszeniem się jego stopnia utlenienia. Zgodnie z przyjętą w chemii konwencją bilansowania przemian

z punktu widzenia układu, liczby opisujące przeniesienie elektronów powinny maleć przy utracie elektronów, a wzrastać przy ich pobieraniu.

Warunki te spełnia liczba e_v równa liczbie elektronów znajdujących się w stanach walencyjnych rozpatrywanego rdzenia. Oznaczając ładunek rdzenia przez Q_r , można wskazać na prostą zależność między liczbą e_v a stopniem utlenienia g_{ox} :

$$e_v = Q_r - g_{ox}$$

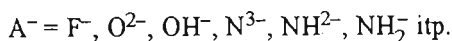
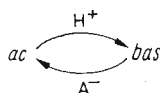
Obok przemian polegających na zmianie liczby elektronów walencyjnych przy centrum koordynacji, równie istotne są przekształcenia drobin, w których biorą udział proste ligandy obdarzone ładunkiem elektrycznym. Zgodnie z rozszerzonymi definicjami kwasów i zasad reakcje takie zaliczamy do przemian kwasowo-zasadowych, przy czym donor anionów jest zasadą, a ich akceptor – kwasem, podczas gdy donor kationów jest kwasem, a ich akceptor – zasadą. Reakcje kwasowo-zasadowe są zatem aktami przeniesienia ładunków w postaci jonów, a więc są w pewnym sensie analogiczne do procesów utleniania i redukcji związanych z przeniesieniem ładunku w postaci elektronów. To stwierdzenie pozwala na jednolite ujęcie definicji przemian utleniania i redukcji oraz kwasowo-zasadowych [38].

Zasadnicze znaczenie ma tu powiązanie aktów utleniania i redukcji oraz kwasowo-zasadowych z odpowiednimi liczbami, które mogłyby stać się podstawą do skonstruowania elementarnego układu klasyfikacyjnego drobin. W odniesieniu do procesów związanych z przeniesieniem elektronów liczbami takimi są: stopień utlenienia albo też bardziej racjonalna liczba e_v . Zagadnienie sprowadza się zatem do znalezienia liczby, która w procesach kwasowo-zasadowych zmieniałaby się tak jak liczba e_v w reakcjach red-ox.

Rozumowanie *per analogiam* prowadzi do określenia liczby e_z jako liczby elementarnych ładunków wprowadzonych formalnie do centrum koordynacji przez naładowane ligandy. Przy tym liczba ładunków ujemnych wnoszonych przez ligandy anionowe, podobnie jak liczba ujemnych elektronów, będzie ujmowana dodatnimi wartościami e_z , podczas gdy liczba ładunków wnoszonych przez ligandy kationowe odpowiednio jej wartościami ujemnymi.

Celowe wydaje się ograniczenie procesów kwasowo-zasadowych związanych z przeniesieniem ligandów kationowych jedynie do aktów przeniesienia kationów wodorowych, a procesów przebiegających z udziałem

lem ligandów anionowych jedynie do takich, w których są przenoszone proste aniony, jak F^- , O^{2-} , OH^- , N^{3-} , NH_2^- , NH_2^- itp., a więc rozpatrywania ich w ramach definicji, którą można ująć schematem



W takim również zakresie stosuje się opis drobin za pomocą liczby e_z .

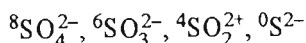
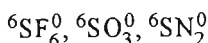
Wyznaczenie liczby e_z dla centrum koordynacji drobin prostej nie następuje z trudności i opiera się na równaniu bilansu jej ładunku

$$q = Q_r - (e_v + e_z)$$

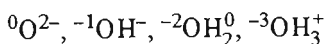
gdzie: q – ładunek drobin, Q_r – ładunek rdzenia centralnego. Stąd

$$e_z = Q_r - (e_v + q)$$

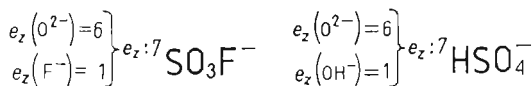
Liczbę e_z centrum koordynacji można określić z reguły na podstawie wzoru stechiometrycznego, bez potrzeby posługiwania się przedstawionym równaniem, co ilustrują przykłady prostych drobin siarki, gdzie liczba e_z jest zaznaczona jako wskaźnik górny przed symbolem drobin



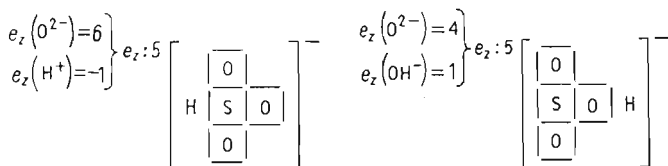
Podobnie dla różnych drobin z ligandami wodorowymi



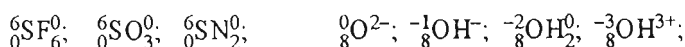
W przypadku drobin heteroligandowych ogólna wartość e_z jest sumą udziałów cząstkowych: $e_z(A)$, $e_z(B)$...



Ogólna wartość liczby e_z nie zależy od lokalizacji protonów przy ligandzie lub centrum koordynacji

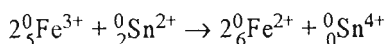


Określenie liczby e_z centrum koordynacji drobinę pozwala z równania bilansu ładunku $q = Q_r - (e_v + e_z)$ wyznaczyć z kolei liczbę e_v , którą zapisujemy jako wskaźnik dolny przed symbolem drobinę:

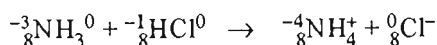
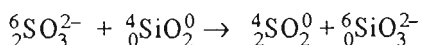


Liczby e_z i e_v stanowią podstawę jednolitej definicji elementarnych przemian kwasowo-zasadowych i utleniania-redukcji.

Rozpatrując różne tego rodzaju reakcje w świetle zmienności liczb e_z i e_v centrów koordynacji przekształcających się drobin prostych wyróżniamy wśród nich procesy red-ox związane z przeniesieniem elektronów, w których zmieniają się liczby e_v przy zachowaniu stałej wartości e_z , np.

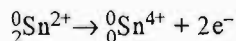
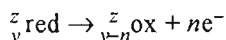


oraz procesy kwasowo-zasadowe związane z przeniesieniem jonowych ligandów, w których zmieniają się liczby e_z przy zachowaniu stałości liczb e_v centrów koordynacji reagujących drobin, np.

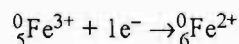
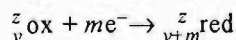


Reagentami procesu red-ox są:

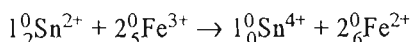
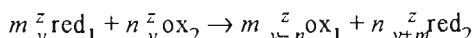
Reduktor (red) – donator elektronów przekształcający się w reakcji w utleniacz (ox) opisany mniejszą wartością e_v



Utleniacz (ox) – akceptor elektronów przekształcający się w reakcji w reduktor (red) opisany większą wartością e_v



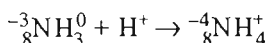
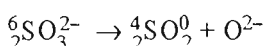
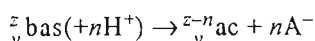
Proces red-ox jest przemianą między utleniaczem a reduktorem, w której wskutek przeniesienia elektronów powstaje nowy reduktor i nowy utleniacz



gdzie $n \cdot m$ liczba elektronów przeniesionych od reduktora do utleniacza.

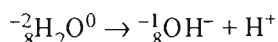
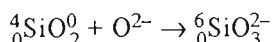
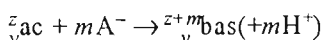
W analogiczny sposób określa się pojęcia zasady i kwasu:

Zasada (bas) - donor ładunków ujemnych w postaci prostych anionów albo akceptor kationów wodorowych przekształcający się w reakcji w kwas (ac) opisany mniejszą wartością e_z

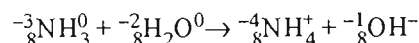
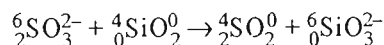
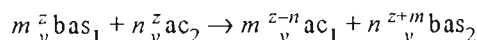


gdzie $n\text{A}^-$ jest liczbą elementarnych ładunków ujemnych oddawanych w postaci anionów.

Kwas (ac) - akceptor ładunków ujemnych w postaci prostych anionów albo donor kationów wodorowych przekształcający się w reakcji w zasadę (bas) opisaną większą wartością e_z



Proces kwasowo-zasadowy jest przemianą przebiegającą między zasadą a kwasem, w wyniku której wskutek przeniesienia ligandów anionowych lub kationów wodorowych powstają – nowy kwas i nowa zasada:



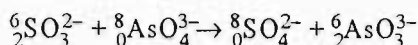
Oprócz procesów przebiegających ze zmianą tylko liczby e_{ν} lub tylko liczby e_z znamy wiele przypadków reakcji, w których zmieniają się obie liczby opisujące drobinę, co wskazuje na występowanie obok siebie zarówno przekształcenia red-ox, jak ac-bas.

Charakter takiego procesu zależy od budowy sfer walencyjnych pierwiastka.

Inaczej biegnie reakcja u pierwiastków bloku sp , u których swobodne elektrony walencyjne e_v są wiązane obok ligandów w obszarze tej samej powłoki walencyjnej. Inaczej zaś w przypadku pierwiastków bloku dsp , gdzie elektrony e_v są wiązane w podpowłoce d powłoki n , a niezależnie od nich ligandy przede wszystkim w podpowłokach sp następnej powłoki $n+1$.

U drobnych pierwiastków bloku sp , u których elektrony i ligandy są wiązane w obszarze tych samych orbitali walencyjnych, możliwość przyłączenia ligandu lub pary elektronów jest związana z pojawieniem się luki w stanach sp . Powstaje ona w wyniku działania utleniacza (odbierającego elektrony) lub kwasu (wiążącego ligandy anionowe), a następnie może wypełnić się nowymi elementami struktury – ligandami anionowymi pod wpływem zasady lub elektronami walencyjnymi pod wpływem reduktora.

W tej sytuacji szczególnego znaczenia nabierają *reagenty dwufunkcyjne* zdolne np. do działania jako utleniacze (ox), wiążące elektrony i będące jednocześnie źródłem ligandów anionowych (bas). Powodują one odpowiednie przekształcenie red-ac partnera, który tracąc elektrony przyłącza jednocześnie w ich miejsce proste aniony. Przykładem jest tu działanie arsenianów na siarczyny:

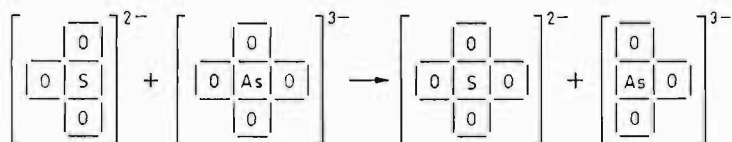


charakteryzujące się zachowaniem warunku $(e_z + e_v) = \text{const}$, tj.

$$(e_z + e_v)_{\text{SO}_3^{2-}} = (e_z + e_v)_{\text{SO}_4^{2-}}$$

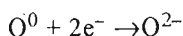
$$(e_z + e_v)_{\text{AsO}_4^{3-}} = (e_z + e_v)_{\text{AsO}_3^{3-}}$$

Elementarność takiej przemiany wynika ze specyficznego sprzężenia aktu utleniania i redukcji (zmiana e_v) z aktem kwasowo-zasadowym (zmiana e_z). Pojawienie się przy centrum koordynacji nowego ligandu tlenkowego jest związane z eliminacją równoważnej mu ładunkiem pary elektronów i odwrotnie – eliminacja ligandu tlenkowego jest związana z pojawieniem się przy centrum koordynacji pary elektronów:



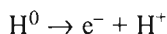
co formalnie można traktować jako akt przeniesienia atomu tlenu.

Przy tej okazji warto zwrócić uwagę na to, że wolny tlen, a dla uproszczenia atom tlenu, jest reagentem dwufunkcyjnym. Jest on utleniaczem (akceptorem elektronów), a jednocześnie donorem utworzonego anionu tlenkowego:

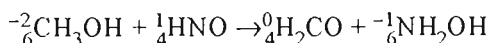


Podobnie dwufunkcyjnymi reagentami są atomy fluoru: $\text{F}^0 + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$

Również i wolny wodór, w uproszczeniu atom wodoru, wykazuje dwojakie działanie, jest on w wielu reakcjach reduktorem (donorem elektronów) a jednocześnie kwasem – donorem utworzonego kationu wodorowego:



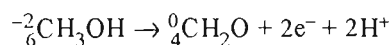
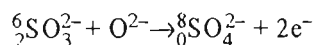
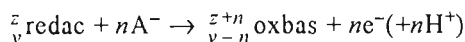
Przykładem procesu sprzężonego ($e_z + e_v = \text{const}$), polegającego formalnie na przeniesieniu atomów wodoru H^0 , byłaby reakcja:



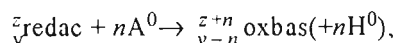
Z tych względów w jednolitej definicji wyróżnia się obok reakcji utleniania i redukcji oraz reakcji kwasowo-zasadowych również i reakcje, w których obydwie te procesy przebiegają jednocześnie w sposób sprzężony.

Reagentami procesu sprzężonego redac-oxbas są:

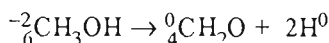
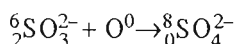
Reduktor sprzężony z kwasem (redac) – donor elektronów i akceptor odpowiadający im ładunkiem liczby anionów lub donor elektronów i równej im liczby kationów wodorowych, przekształcający się w reakcji w utleniacz sprzężony z zasadą (oxbas) a opisany mniejszą wartością e_v i większą e_z z zachowaniem warunku $e_z + e_v = \text{const}$, co jest równoważne odpowiednim aktom z udziałem atomów



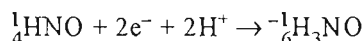
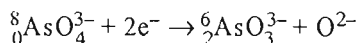
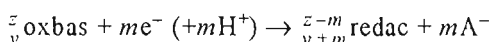
co jest formalnie jednoznaczne z zapisem



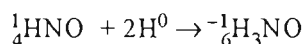
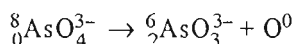
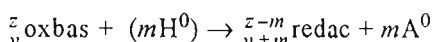
gdzie A^0 – akceptor jednego elektronu



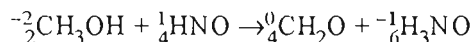
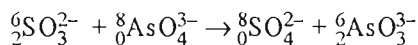
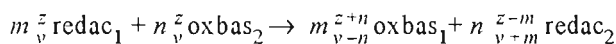
Utleniacz sprzężony z zasadą (oxbas) – akceptor elektronów i donor odpowiadającej im ładunkiem liczby anionów lub akceptor elektronów i równej im liczby kationów wodorowych przekształcający się w reakcji w reduktor sprzężony z kwasem (redac) opisany większą wartością e_v i mniejszą e_z z zachowaniem warunku $e_v + e_z = \text{const}$, co jest równoważne odpowiednim aktom z udziałem atomów



co jest formalnie jednoznaczne z zapisem



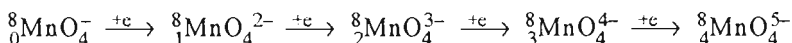
Sprzężona reakcja redac-oxbas jest przemianą między sprzężonym reduktorem redac a sprzężonym utleniaczem oxbas, w wyniku której wskutek przeniesienia jonowych ligandów i elektronów (przemieszczenie odpowiednich atomów) powstaje nowy utleniacz sprzężony (oxbas) i nowy sprzężony reduktor (redac)



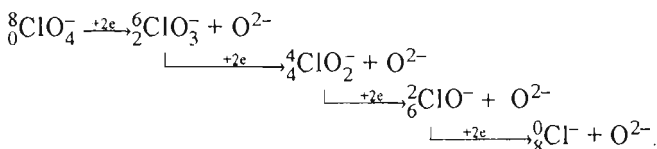
Sprzężenie redac-oxbas występujące w przekształceniach pierwiastków bloku *sp* nie należy do typowych przemian pierwiastków *dsp*.

Dzięki temu, że elektrony i ligandy obsadzają w zasadzie różne podpowłoki walencyjne wprowadzenie jednych elementów struktury, np. elektronów,

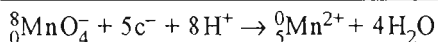
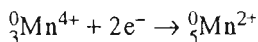
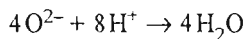
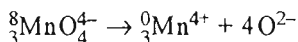
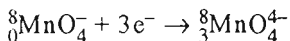
nie wymaga usunięcia innych – w tym wypadku anionów ligandów. Dzięki temu np. mangan tworzy następujący szereg drobin tlenowych:



Natomiast chlor – pierwiastek bloku *sp* o takim samym ładunku rdzenia jak mangan tworzy inny szereg drobin tlenowych. Wprowadzenie pary elektronów do anionu ClO_4^- powoduje eliminację ligandu tlenkowego. Stąd szereg ma postać:



Brak sprzężenia $e_z + e_v = \text{const}$ w przekształceniach drobin pierwiastków *dsp* jest wynikiem niezależności elementarnych aktów red-ox i ac-bas stanowiących etapy procesu złożonego. Przykładem takiej reakcji jest działanie anionu nadmanganianowego MnO_4^- w środowisku kwaśnym jako utleniacza i jak się okazuje, również i zasady. Szczegółowy mechanizm tego procesu i procesów podobnych jest skomplikowany i składa się z wielu, nie zawsze we wszystkich szczegółach poznanych, aktów elementarnych. W sposób bardzo uproszczony, ujmujący jedynie następstwo pewnych typów reakcji reprezentatywnych dla tego procesu, można go sprowadzić do czterech etapów:



Jednolita definicja kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów obejmuje również i drobiny złożone. Posługujemy się tu średnimi wartościami \bar{e}_i

i \bar{e}_v , przypadającymi na jeden rdzeń centralny drobiny. Wyznacza się je z sumarycznych $\sum e_z$ i $\sum e_v$, podzielonych przez liczbę rdzeni centralnych. Mają one wartości całkowite w drobinach dwucentrycznych ${}^0_7S_2^{2-}$, ${}^6_1S_2O_6^{2-}$, ${}^7_0S_2O_7^{2-}$ oraz w drobinach zbudowanych z jednego rodzaju drobin prostych, jak np.: 6_0S_3O_9 czyli $3({}^6_0SO_3)$ lub 0_6S_8 czyli $8({}^0_6S)$. Liczby e_z i e_v przyjmują wartości ułamkowe, gdy drobiny wielocentryczne składają się z różnych drobin prostych, np.: ${}^{6,5}_0S_4O_{13}^{2-}$, czyli $({}^6_0SO_3)_3 \cdot {}^8_0SO_4^{2-}$ lub ${}^{0}_{6,4}S_5^{2-}$ czyli $({}^0_6S)_4 \cdot {}^8_0S^{2-}$.

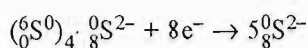
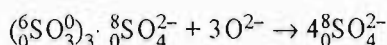
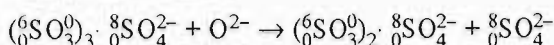
Średnie liczby e_z i e_v można wyznaczyć na podstawie sumarycznego wzoru drobiny, znając wartość ładunku ligandu i ładunek drobiny, np.:

$$S_4O_{13}^{2-} \quad \bar{e}_z = (2 \cdot 13) : 4 = 6,5.$$

Jeśli bilans ładunku całości wynosi 2-, to $\bar{e}_v = 0$

$$S_5^{2-} \quad e_z = 0, \text{ wówczas } \bar{e}_v = (6 \cdot 5 + 2) : 5 = 6,4$$

W jednolitej definicji kwasów-zasad i utleniaczy-reduktorów również i zmiany średnich \bar{e}_z i \bar{e}_v świadczą odpowiednio o przebiegu bądź aktów ac-bas, bądź red-ox. W równaniach reakcji przedstawiamy jednak drobinę złożoną w postaci odpowiedniego zestawu drobin prostych opisanych całkowitymi wartościami e_z i e_v , co umożliwia sformułowanie równań cząstkowych reakcji:



3.3. Zasady klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

Podstawowym problemem klasyfikacji obiektów materialnych, jakimi są drobiny proste, jest zasada przypisywania im liczb, według których zostają one rozmieszczone w przestrzeni klasyfikacyjnej.

Na opis cyfrowy prostej drobiny składają się liczby identyfikujące centrum koordynacji (n_r , Q_r , l_r) oraz liczby e_z i e_v ujmujące otoczenia ligandowo-elektronowe.

Oto przykłady opisów cyfrowych pierwiastków stanowiących centra koordynacji:

	C ⁴⁺	P ⁵⁺	V ⁵⁺	Se ⁶⁺	Mo ⁶⁺	I ⁷⁺	Pm ⁷⁺	Rn ⁸⁺
n_r	1	2	3	3	4	4	5	5
Q_r	4	5	5	6	6	7	7	8
l_r	2	2	3	2	3	2	4	2

Proste ligandy wywodzą się wyłącznie spośród pierwiastków bloku *sp*, do których identyfikacji wystarczają dwie liczby n_l i Q_l (liczba powłok i ładunek rdzenia ligandu), gdyż trzecia liczba $l_l = \text{const} = 2$. Ponadto do opisu prostego ligandu wchodzi liczby e_v i e_z wskazujące na liczbę elektronów walencyjnych i liczbę ulokowanych wśród nich kationów wodorowych.

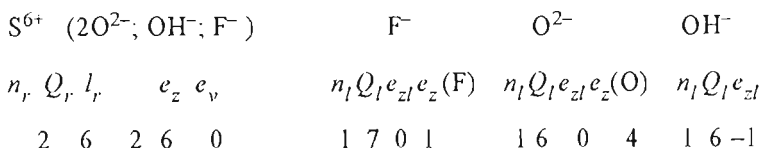
Typowe ligandy opisane są następująco:

e_v	e_z							
8	0	$\boxed{\text{N}}^{3-}$	$\boxed{\text{Q}}^{2-}$	$\boxed{\text{F}}^{-}$	$\boxed{\text{S}}^{2-}$	$\boxed{\text{Cl}}^{-}$	$\boxed{\text{Br}}^{-}$	
	-1	$\boxed{\text{N}}\text{H}^{2-}$	$\boxed{\text{Q}}\text{H}^{-}$		$\boxed{\text{S}}\text{H}^{-}$			
8	-2	$\text{H}\boxed{\text{N}}\text{H}^{1-}$						
	Q_l	5	6	7	6	7	7	
	n_l	1	1	1	2	2	3	

Do opisu najprostszego przypadku drobin homoligandowych potrzeba ośmiu liczb. Trzy liczby opisują centrum koordynacji (n_r , Q_r , l_r), dwie (e_z i e_v) jego otoczenie ligandowo-elektronowe, trzy charakteryzują ligandy (n_l , Q_l i e_{zl}), których $e_v = \text{const} = 8$.

Drobiny homoligandowe, takie jak SiF_4^0 , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, SO_3^{2-} , CN_2^{2-} , AsS_4^{3-} , AuBr_4^- są więc odwzorowane jako punkty w ośmiowymiarowej przestrzeni (pięć liczb charakteryzuje rdzeń centralny i jego otoczenie: n_r , Q_r , l_r , e_z i e_v , a trzy rodzaj ligandu: n_l , Q_l , e_{zl}). W ogólnym przypadku klasyfikacji drobin jednordzeniowych obok homo- i heteroligandowych, jak np. S^{2-} , SN_2^0 , BNO^{2-} , czy HSO_3F^0 , przestrzeń klasyfikacyjna uwzględniająca drobiny trójheteroligandowe staje się szesnastowymiarowa. Pięć liczb

opisuje centrum koordynacji i jego otoczenie: n_r , Q_r , l_r , e_z , e_v , a każdy z ligandów opisują trzy liczby: n_l , Q_l , e_{zl} oraz udział każdego (z wyjątkiem jednego) ligandu w otoczeniu rdzenia centralnego wyrażony liczbą $e_z(X)$. I tak np. drobinę HSO_3F^0 przedstawia opis cyfrowy:



Przy określonych udziałach dwóch ligandów F^- i O^{2-} udział trzeciego ligandu OH^- w otoczeniu wynika z ogólnej liczby e_z centrum koordynacji. Drobinę trójheteroligandową stanowią w zasadzie najbardziej złożony przypadek klasyfikacyjny w zakresie drobin prostych.

W konkretnych zastosowaniach klasyfikacji nie ma potrzeby posługiwania się tak złożonym układem, gdyż obszar zainteresowań jest z reguły ograniczony jedynie do pewnych fragmentów wielowymiarowego systemu i sprowadza się do określonych jego podprzestrzeni.

Wszystkie osie klasyfikacji drobin prostych są arytmetyczne, co wynika z opisu centrów koordynacji i ligandów liczbami całkowitymi: n , Q , l , e_z i e_v . Dzięki temu nie tylko dwu-, ale i trój-, a nawet czterowymiarowe podprzestrzenie mogą być w sposób graficznie przejrzysty odwzorowane w formie tablicy na płaszczyźnie.

Zgodnie z ogólnymi rozważaniami nad podziałem metod klasyfikacji (rozdz. 1.3) wśród omawianych osi można wyróżnić: oś statyczne (n_r , Q_r , l_r , centrum koordynacji) nie związane z przekształceniami chemicznymi, złożone osie dynamiczne ujmujące zmienność rodzaju ligandów (n_l , Q_l) oraz elementarne osie dynamiczne (e_z i e_v), którym przyporządkowane są elementarne przemiany chemiczne.

Ustalając wartości e_z i e_v oraz n_l , Q_l i $e_v(l)$, a zachowując zmienność n_r , Q_r , l_r , dochodzimy do statycznych podprzestrzeni ogólnej klasyfikacji drobin prostych, które są niczym innym, jak układem okresowym z przypisanymi poszczególnym polom pojedynczymi drobinami określonego typu. Najczęściej jednak ograniczamy się do fragmentów układu okresowego uzmienniając tylko jeden lub dwa parametry pisujące rdzeń centralny drobin. Zmienność jednej liczby n_r lub Q_r , albo l_r prowadzi do szeregów związków, których przykładem mogą być szeregi izosteryczne Lang-



Rys. 30. Szeregi izosteryczne Langmuira jako szczególny przypadek klasyfikacji

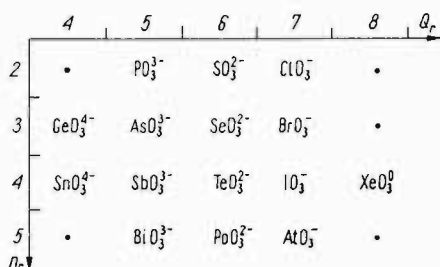
muira ze zmiennym ładunkiem rdzenia Q_r przy zachowaniu stałości n_r i l_r (rys. 30).

Uzmienniając dwie spośród trzech liczb opisujących rdzeń centralny dochodzimy do ujęć różnych drobin w dwuwymiarowych fragmentach układu okresowego (rys. 31).

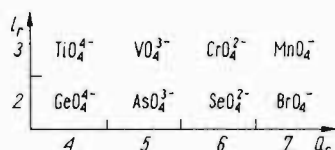
W systemach takich można zestawiać nie dające się przekształcić wzajemnie drobin o analogicznym ligandowo-elektronowym otoczeniu rdzeni centralnych, jak np. Ψ - aniony AO_3^{n-} pierwiastków bloku sp (rys. 31a), czy też tetraedryczne aniony AO_4^{m-} pierwiastków trzeciego okresu rdzeniowego układu periodycznego (rys. 31b) lub wreszcie tlenki o składzie AO_2^0 pierwiastków czwartej grupy (rys. 31c).

Ustalenie rodzaju centrum koordynacji (n_r , Q_r , l_r) oraz liczb e_z i e_v , a dopuszczenie zmienności n_l , Q_l ligandów prowadzi do uporządkowania, które może być traktowane również jako rozmieszczenie drobin w układzie okresowym, tyle że według rodzaju ligandów (rys. 31d). Klasyfikacja ma w tym przypadku charakter dynamiczny złożony, gdyż na możliwe przejście w reakcji chemicznej od jednej do drugiej sąsiadującej z nią drobin, np. przekształcenia $AsP_2^- \rightarrow AsS_3^-$ składa się kilka procesów elementarnych.

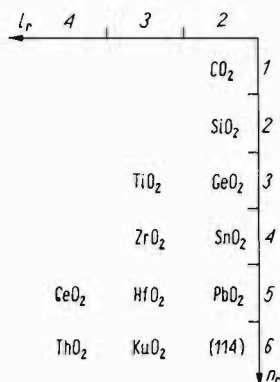
a) Przekrój: $n_r, q_r, l_r, e_z, e_v, n_l, q_l, e_v(L)$
 $\nearrow \nearrow 2 \ 6 \ 2 \ 1 \ 6 \ 8$



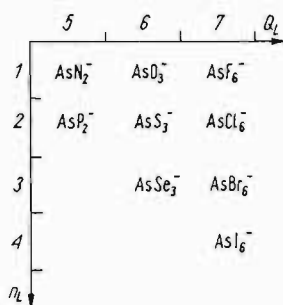
b) Przekrój: $n_r, q_r, l_r, e_z, e_v, n_l, q_l, e_v(L)$
 $3 \nearrow \nearrow 8 \ 0 \ 1 \ 6 \ 8$



c) Przekrój: $n_r, q_r, l_r, e_z, e_v, n_l, q_l, e_v(L)$
 $\nearrow \nearrow 4 \ 0 \ 1 \ 6 \ 8$



d) Przekrój: $n_r, q_r, l_r, e_z, e_v, n_l, q_l, e_v(L)$
 $3 \ 5 \ 2 \ 6 \ 0 \ \nearrow \nearrow 8$



Rys. 31. Statyczne przekroje klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

W przedstawionych czterech rodzajach dwuwymiarowych podprzestrzeni ogólnej przestrzeni klasyfikacyjnej można rozmieszczać oczywiście inne drobiny proste o innej stechiometrii lub innych składach pierwiastkowych. Umożliwiają one śledzenie zmian parametrów strukturalnych oraz właściwości chemicznych i fizycznych powodowanych zamianą jednego pierwiastka na inny, bądź w obszarze centrum koordynacji, bądź też ligandów.

Morfologicznie bliższe sobie są jednak drobiny wzajemnie przekształcalne w procesach elementarnych, a więc zawierające taki sam rdzeń centralny, a różniące się jego otoczeniem opisanym liczbami ujmującymi udział różnych ligandów $e_z(A)$, $e_z(B)$... oraz liczbą e_v .

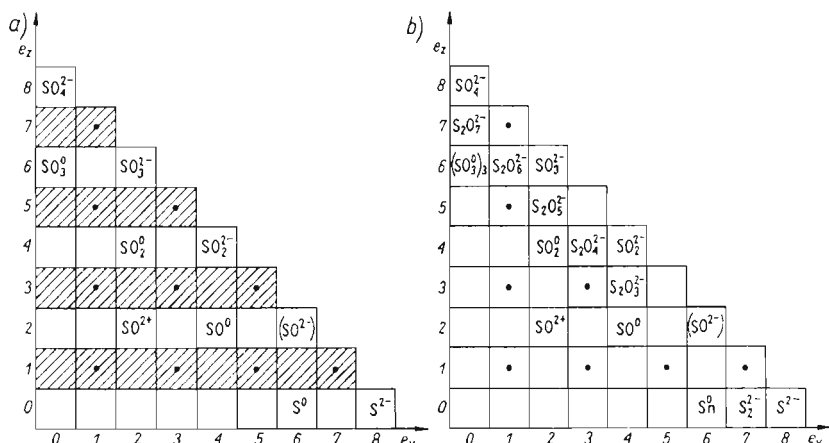
Dynamiczne systemy elementarne umożliwiają nie tylko śledzenie zmienności struktur i właściwości, ale również i mechanizmów reakcji, na które składają się procesy elementarne. Wiele przesłanek przemawia za szczególnym wyróżnieniem takich właśnie podprzestrzeni wielowymiarowego układu klasyfikacyjnego drobin prostych i uznanie ich za podstawowe dla całego systemu.

Dwuwymiarowe elementarne podprzestrzenie dynamiczne wynikają albo ze zmienności liczb e_z i e_v , albo ze zmienności $e_z(A)$ i $(e_z(B))$ przy ustalonych wartościach pozostałych liczb opisujących drobinę prostą.

Najprostszym przypadkiem klasyfikacji w układzie osi e_z i e_v jest grupa jednocentrycznych drobin określonego pierwiastka z określonym ligandem, którą przedstawimy na przykładzie prostych drobin tlenowych siarki przy zmiennych e_z i e_v (rys.32). Układ jest ograniczony pojemnością orbitali walencyjnych hybrydy sp^3 , tj. linią $e_z + e_v = 8$.

Skutkiem tego, że ligand tlenkowy wnosi do centrum koordynacji dwa ładunki ujemne, pola opisane nieparzystymi wartościami e_z są puste.

Założenie parzystości e_v w drobinach prostych (w odróżnieniu od nieparzystoelektronowych rodników) sprawia, iż również i pola o nieparzystych wartościach e_v pozostają nieobsadzone.



Rys. 32. Proste tlenowe drobin siarki : a) drobin, b) drobin i ich złożenia

Drobiny o tym samym ładunku spełniają warunek $e_z + e_v = \text{const}$ i są położone na przeciwprostokątnych $e_z + e_v = \text{const}$, przy czym ładunek zmienia się o jednostkę przy przejściu od jednej do następnej linii $e_z + e_v = \text{const}$. Drobiny o zerowym bilansie ładunku są szczególnym przypadkiem, gdy $e_z + e_v = Q_r$.

W układzie $e_z - e_v$ można obok drobin monocentrycznych ująć również struktury będące ich prostą kombinacją, których średnie liczby e_z i e_v , przypadające na pojedynczy rdzeń centralny są całkowite. W przypadku tlenowych drobin siarki są to ${}^6_1\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, wywodzące się z drobin SO_3^0 i SO_3^{2-} , podobnie ${}^4_3\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, wywodzące się z SO_2^0 i SO_2^{2-} oraz drobiny $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, będące kombinacją SO_3^0 i SO_4^{2-} jak i $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ pochodzące od SO_2^0 i SO_3^{2-} (rys. 32).

W stosunku do tak pomyślanego obszaru, który uwzględnia zarówno drobiny proste, jak i wywodzące się z nich drobiny złożone opisane całkowitymi wartościami liczb e_z i e_v , przedstawiona na rys. 32 klasyfikacja tlenowych drobin siarki ma rozdzielczość ograniczoną, gdyż w kilku polach zostaje rozmieszczona większa liczba połączeń klasyfikacyjnie nierozróżnialnych. I tak np. w polu $e_z = 6$ i $e_v = 0$ zostaje sklasyfikowany nie tylko monomer trójtlenku siarki, ale również różne jego odmiany polimeryczne, pierścieniowe i łańcuchowe. Podobnie różne odmiany wolnej siarki, tzw. *odmiany alotropowe*, są sklasyfikowane łącznie w polu $e_z = 0$, $e_v = 6$.

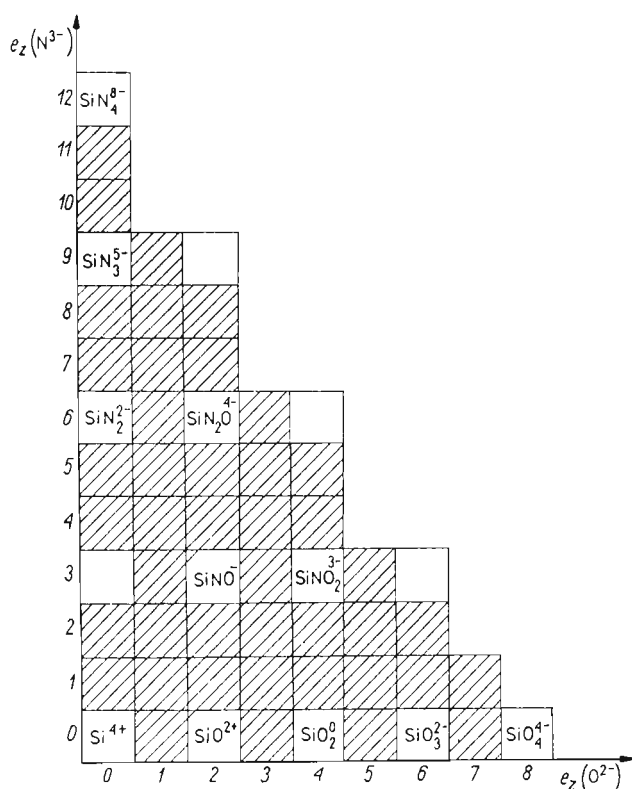
Inną dwuwymiarową elementarną podprzestrznią dynamiczną jest układ wyznaczony osiami zmiennych liczb ligandów $e_z(\text{A})$ i $e_z(\text{B})$ przy stałej wartości e_v , którego przykładem może być klasyfikacja tlenoazotowych drobin krzemu z $e_v = 0$ (rys. 33). Ze względu na to, że każdy ligand tlenkowy wnosi dwa, a azotkowy trzy ładunki ujemne do centrum koordynacji, drobiny występują jedynie w polach o $e_z(\text{O}^{2-}) = 2n$ i $e_z(\text{N}^{3-}) = 3n$.

Układ Si-N-O jest ograniczony warunkami upakowania przestrzennego - liczbą koordynacyjną 4 w stosunku do sumy ligandów tlenkowych i azotkowych.

W obydwu omawianych układach występują pola puste wskazujące na możliwość otrzymania nieznanych dotychczas połączeń. Na podstawie systematyki prostych drobin tlenowych siarki nie należy sądzić, by ze względu na znaczną elektroujemność centrum koordynacji, drobiny obdarzone znaczniejszym ładunkiem dodatnim były zdolne do istnienia. Natomiast

połączenia z anionową drobiną SO_2^{2-} , którym odpowiada pozycja $e_v = 6$, $e_z = 2$, acz prawdopodobnie mało trwale, są w zasadzie możliwe do otrzymania, tym bardziej, że struktura taka występuje w sulfotlenkach RSOR'.

Znacznie więcej pustych pozycji istniało w układzie klasyfikacyjnym Si-N-O. Można tu przewidywać występowanie drobin kationowej SiN^+ : $e_z(\text{O}^{2-}) = 0$, $e_z(\text{N}^{3-}) = 3$ (rys. 33). Umieszczone w układzie jony SiNO^- , SiNO_2^{3-} i SiNO_3^{5-} zostały swego czasu przewidziane przez S. Podsiadło na podstawie klasyfikacji w układzie $e_z(\text{N}^{3-})$ $e_z(\text{O}^{2-})$, a następnie przezeń otrzymane. Należy przypuszczać, że również aniony SiNO_3^{5-} ,



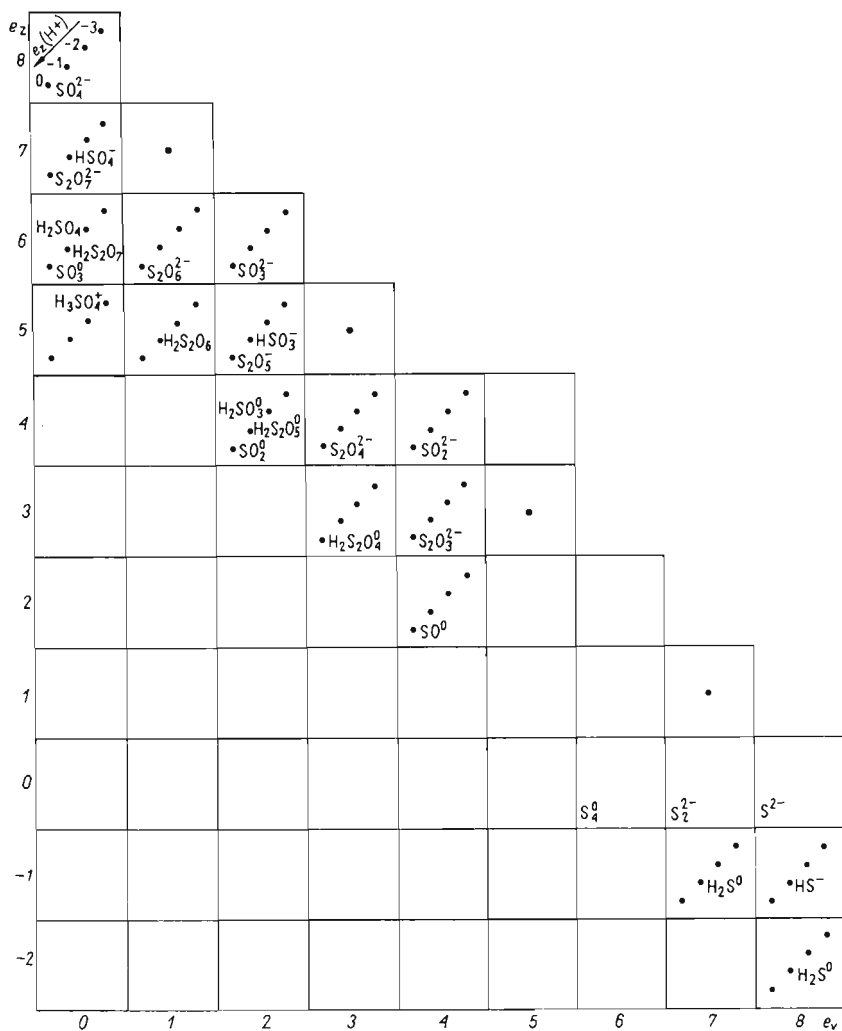
Rys. 33. Klasyfikacja morfologiczna tlenoazotowych drobin krzemu o $e_v = 0$ według S. Podsiadło

$\text{SiN}_2\text{O}_2^{6-}$, jak i $\text{SiN}_3\text{O}^{7-}$ można będzie w przyszłości otrzymać mimo ich wysokiego bilansu ładunku.

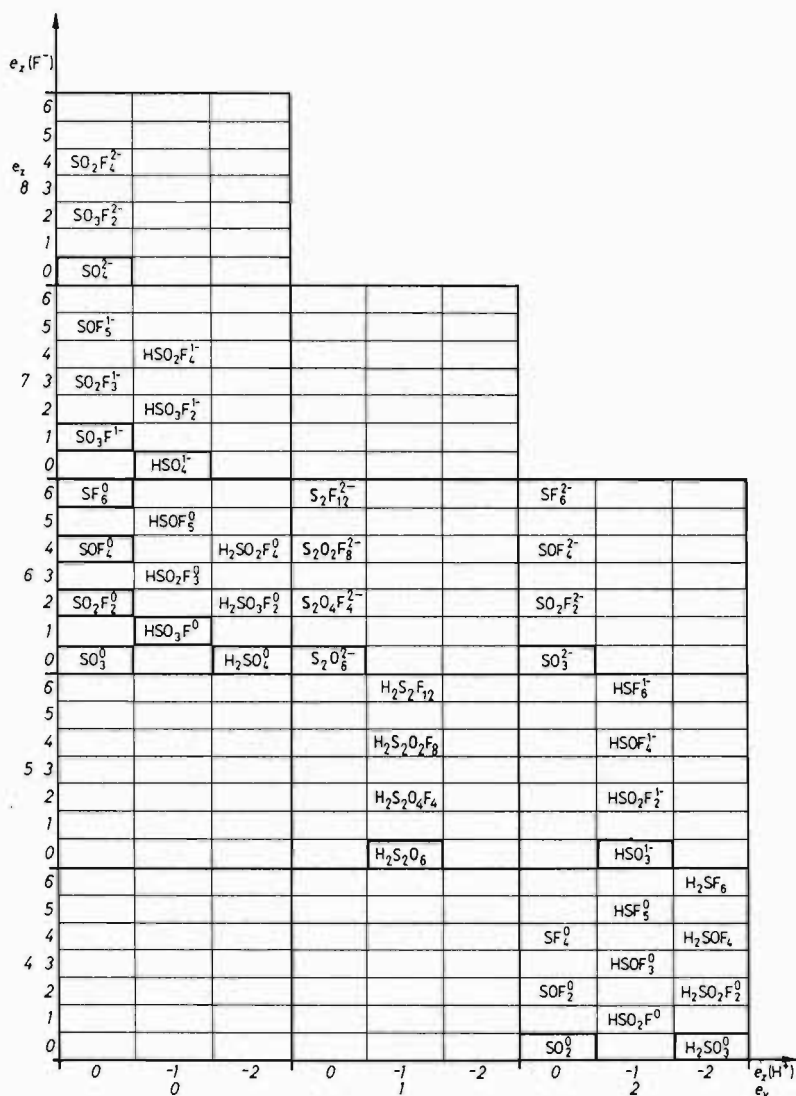
Dwuwymiarowe układy e_z-e_v umożliwiają uporządkowanie drobin określonego centrum koordynacji z otoczeniem w postaci elektronów i ligandów, jak również szkieletów drobin z wodorem, tj. struktur, w których pominięto wchodzące w skład drobin rdzenie wodoru. W systemie takim można więc zlokalizować szkielet hydrazyny N_2H_4^0 jako N_2^{4+} , formaldehydu H_2CO w postaci CO^{2-} , a anionu fosforynowego HPO_3^{2-} w formie PO_3^{3-} . Klasyfikacyjne przejście od szkieletów do drobin z wodorem wymaga wprowadzenia do układu e_z-e_v trzeciej osi klasyfikacyjnej $e_z(\text{H}^+)$, która pozwala na uwzględnienie liczby rdzeni wodoru w drobinie. Ponieważ klasyfikacja e_z-e_v jest przedstawiona w postaci tablicy, to trzecią oś $e_z(\text{H}^+)$ można rozdzielić między poszczególne pola e_z-e_v i położyć w ich wnętrzu, np. wzdłuż przekątnych, dzięki czemu trójwymiarowa przestrzeń klasyfikacyjna zostaje przedstawiona na płaszczyźnie. Drobin w tej sytuacji są odwzorowane jako punkty na osiach $e_z(\text{H}^+)$, co zostało przedstawione na przykładzie drobin układu S—O—H (rys.34). Na osiach odłożono e_v centrum koordynacji, e_z oraz $e_z(\text{H}^+)$ cząstkowe wewnątrz pól e_z-e_v .

Arytmetyczność osi klasyfikacji morfologicznej drobin prostych umożliwia przedstawienie na płaszczyźnie wielowymiarowych układów klasyfikacyjnych przez rozmieszczenie jednych osi w polach tablic wyznaczonych układem innych osi. Praktyczny kres takiego postępowania stanowią układy czterowymiarowe. Na rysunku 35 przedstawiono fragment klasyfikacji prostych drobin tleno-fluoro-wodorowych siarki ze zmienną liczbą elektronów wolnych e_v przy centrum koordynacji. W pola podstawowego układu e_z-e_v wpisano osie $e_z(\text{F}^-)$ i $e_z(\text{H}^+)$ wyznaczające w każdym z nich nową tablicę. W poszczególnych polach zapisano formalnie reprezentowane przez nie wzory drobin. Drobin y otrzymane oznaczono pogrubionymi ramkami.

W zasadzie można by z kolei w poszczególne pola układu $e_z(\text{F}^-)-e_z(\text{H}^+)$ wpisać dalsze dwie osie itd., jednak taki, jeszcze bardziej złożony system staje się mało czytelny. Należy ponadto zauważyć, że we wszystkich praktycznych zastosowaniach klasyfikacji do analizy struktur drobin, jak i ich transformacji wystarcza z reguły właściwie obrany dwu-, a najwyżej



Rys. 34. Tlenowe, tlenowodorowe i wodorowe proste drobin siarki i ich złożenia



Rys. 35. Klasyfikacja morfologiczna prostych tlenofluorowodorowych drobin siarki i ich złożeń

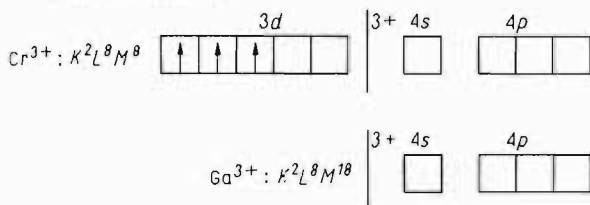
trójwymiarowy układ, który jest łatwy do przejrzystego przedstawienia na płaszczyźnie.

W klasyfikacji drobin prostych pierwiastków bloku *dsp* napotykamy na pewne odmienności wynikające z zasadniczej różnicy w układzie powłok walencyjnych w stosunku do pierwiastków bloku *sp*. Wywód struktur związany jest z obsadzaniem elektronami podpowłok *d*, a ligandami anionowymi w zasadzie głównie podpowłok *sp*. Znaczna liczba podpowłok walencyjnych (5 podpowłok *d* i 4 podpowłoki *sp*) powoduje praktyczny brak wzajemnych ograniczeń między liczbą elektronów a liczbą prostych ligandów anionowych. Orbitale walencyjne *sp* są tu w zasadzie zawsze wolne dla ligandów niezależnie od liczby elektronów e_v przy rdzeniu centralnym. Na rysunku 36 przedstawiono klasyfikację tlenowych drobin chromu, pierwiastka o sześcioudodatnim ładunku rdzenia. Obok liczb e_v oznaczono ładunek układu rdzeń-elektrony walencyjne, to jest tzw. *stopień utlenienia centrum koordynacji*.

Rdzeń z elektronami walencyjnymi orbitali *d* stanowi w stosunku do stanów walencyjnych *sp* układ, warunkujący swymi cechami, a przede wszystkim ładunkiem, sytuację ligandową drobin.

Związki na każdym stopniu utlenienia pierwiastka *dsp* odpowiadają strukturalnie połączeniom na maksymalnym stopniu utlenienia pierwiastka bloku *sp* o $e_v = 0$ tego samego okresu. I tak drobin chromu(VI) wykazują podobieństwo stechiometryczne do drobin selenu o $e_v = 0$ (CrO_4^{2-} - SeO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_3^0 - SeO_3^0), a połączenia chromu(III) są analogiczne do połączeń galu o $e_v = 0$ (CrO_4^{5-} - GaO_4^{5-} , CrO_3^{3-} - GaO_3^{3-} , CrO_2^- - GaO_2^- , Cr_2O_3^0 - Ga_2O_3^0 , CrO^+ - GaO^+ , Cr^{3+} - Ga^{3+}).

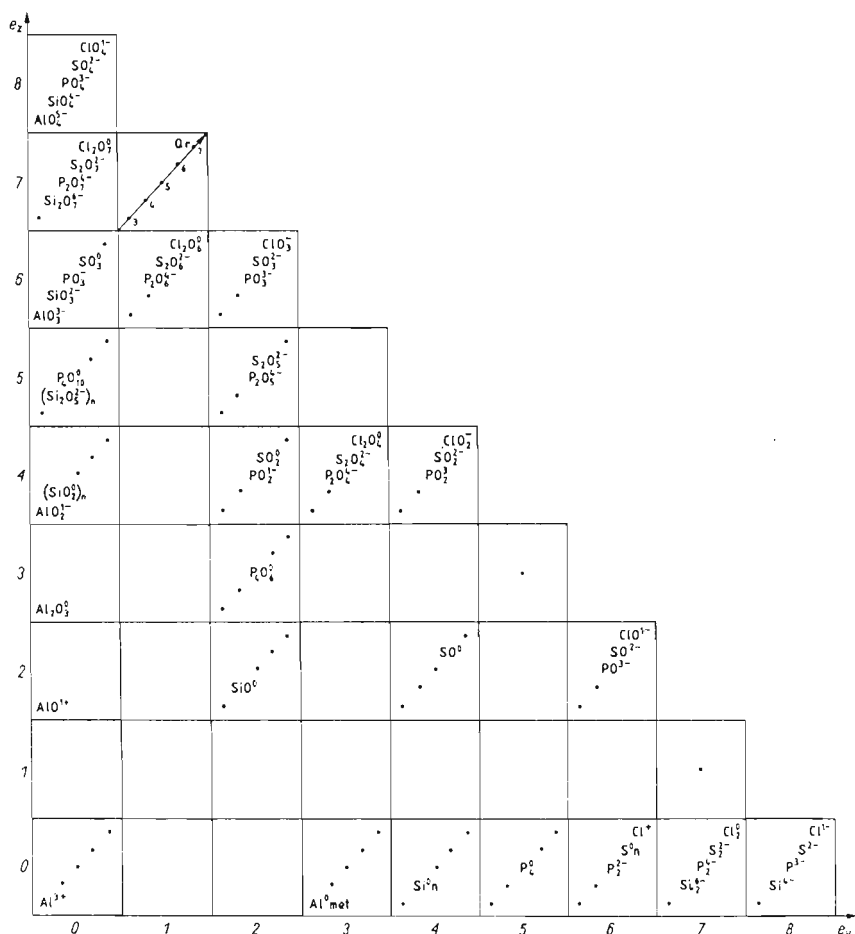
Rdzeń pierwiastka *dsp* wraz z położonymi w orbitalach *d* elektronami staje się więc w stosunku do stanów walencyjnych *s p* pseudordzeniem o ładunku ($Q_r - e_v$) porównywalnym z rdzeniem pierwiastka bloku *sp* o takim ładunku



e_z	8	CrO_4^{2-}	CrO_4^{3-}	CrO_4^{4-}	$(\text{CrO}_4^{5-})_n$					
	7	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{6-}$						
	6	CrO_3^0		$(\text{CrO}_3^{2-})_n$	$(\text{CrO}_3^{3-})_n$					
	5									
	4			$(\text{CrO}_2^0)_n$	$(\text{CrO}_2^{2-})_n$					
	3				$(\text{Cr}_2\text{O}_3^0)_n$					
	2				CrO^+	$(\text{CrO}^0)_n$				
	1									
	0				Cr^{3+}	Cr^{2+}		Cr^0_{met}	(Cr_2^{2-})	(Cr^{2-})
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
		6+	5+	4+	3+	2+	1+	0	1-	2-
									e_v	g_{ox}

Rys. 36. Klasyfikacja prostych tlenowych drobin chromu

Związki klasyfikacji wyznaczonej elementarnymi osiami $e_z - e_v$ z układem okresowym najprościej ująć przez wprowadzenie do systemu $e_z - e_v$ kolejnej osi, na której odkłada się jedną z wielkości opisujących rdzeń centralny rozważanych drobin. Wprowadzenie zmienności osi n_r pozwala na rozwinięcie tablicy klasyfikacyjnej $e_z - e_v$, które umożliwia ujęcie drobin wszystkich pierwiastków należących do tej samej grupy danego bloku układu okresowego. Oś Q_r rozszerza klasyfikację na cały okres bloku, a oś l na pierwiastki stanowiące międzyblokową grupę wewnętrzną w układzie okresowym. Analiza tego rodzaju systemów wskazuje na to, że podobieństwa w strukturach i mechanizmach reakcji, jakim ulegają klasyfikowane drobin, ujawniają się w szerszym zakresie przede wszystkim w okresach tablicy Mendelejewa. Dlatego też szczególne znaczenie mają układy ze zmiennymi e_z , e_v oraz Q_r przy stałych n_r i l_r .



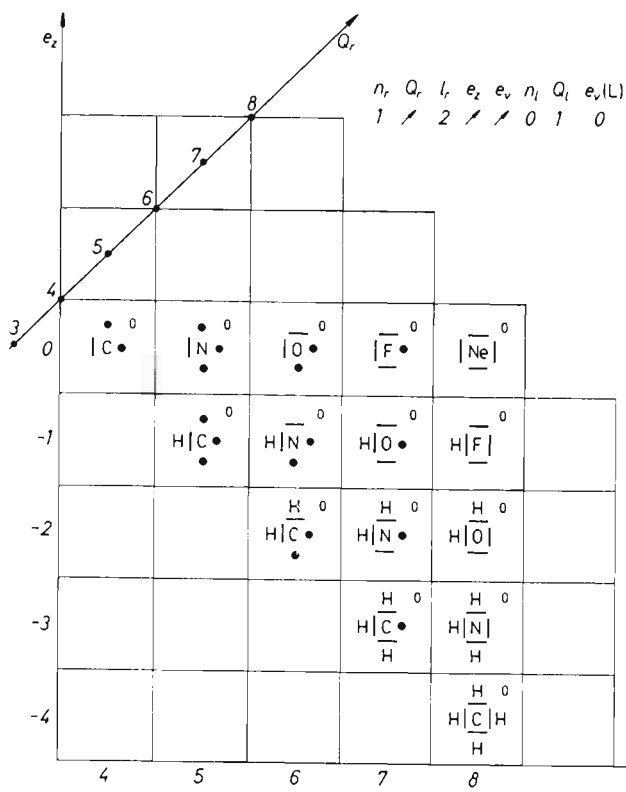
Rys. 37. Proste drobiny tlenowe pierwiastków *sp* trzeciego okresu i ich złożenia

Graficzne przedstawienie na płaszczyźnie tego rodzaju trójwymiarowej klasyfikacji może być realizowane różnymi sposobami. Na rysunku 37 przedstawiono rozwinięcie okresowe układu klasyfikacyjnego prostych drobin tlenowych pierwiastków drugiego okresu z osią Q_r , rozdzieloną na poszczególne pola $e_z - e_v$ i położoną na ich przekątnych. Nie trudno zauważyć tu zbieżności zarówno w stechiometrii, jak i w budowie analogicznych połączeń pierwiastków tego samego okresu, opisanych takimi samymi wartościami e_z i e_v .

6 ₂	MO ₄ ⁰ · · ·	MO ₄ ⁻ · · · Mn	MO ₄ ²⁻ · · · Cr Mn Fe	MO ₄ ³⁻ · · · V Cr Mn Fe	MO ₄ ⁴⁻ · · · Ti V Cr Mn Fe	MO ₅ ⁵⁻ · · · V Cr Mn Fe	MO ₆ ⁶⁻ Cu · · · Mn		
7	M ₂ O ₇ ⁰ · · Mn	M ₂ O ₇ ²⁻ · · Cr	M ₂ O ₇ ⁴⁻ · · V	M ₂ O ₇ ⁶⁻ · · V Cr Mn	M ₂ O ₈ ⁸⁻ · · Mn				
6		MO ₃ ⁰ · · Cr Mn	MO ₃ ⁻ · · V	MO ₃ ²⁻ · · Ti V Cr Mn Fe	M(OH) ₃ ³⁻ · · V Cr Mn Fe	MO ₃ ⁴⁻ Cu · · Ni · Co	MO ₄ ⁵⁻ Cu · · Ni · Co · Mn Fe		
5			M ₂ O ₃ ⁰ · · V	M ₂ O ₃ ²⁻ · · Ti V Mn	M ₂ O ₃ ⁴⁻ · · Ti Mn Fe				
4			MO ₂ ⁰ · · V	MO ₂ ²⁻ · · Ti V Cr Mn	MO ₂ ⁴⁻ Cu · · Ni · Co · Ti V Cr Mn Fe	M(OH) ₂ ²⁻ · · Mn Fe	MO ₂ ⁴⁻ Cu · · Ni · Co · Fe		
3					M ₂ O ₃ ⁰ · · Sc · Ti V Cr Mn Fe	M ₂ O ₃ ²⁻ Cu · · Ni · Co · Mn Fe			
2	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe	Cu Ni Co		MO ₂ ²⁺ · · Ti V	MO ⁴⁺ · · Cr	Ca Co Ti V Cr Mn Fe	MO ⁰ Cu Ni Co ·	MO ⁻ Cu · ·	
1							K M ₂ O ⁰ Cu · · · Ti		
0				M ⁴⁺ · · V Mn	M ³⁺ · · Sc	Ca Co Ti V Cr Mn Fe	M ²⁺ · · Ni · Co Sc	K M ⁺ · ·	Cu K Ca Mmet Ni Sc Ca Ti V Cr Mn Fe
	8+	7+	6+	5+	4+	3+	2+	1+	0

Rys. 38. Proste drobiny tlenowe pierwiastków *dsp* trzeciego okresu i ich złożenia

Podobnie można przedstawić drobinę tlenową pierwiastków bloku *dsp* należących do tego samego okresu. Ze względu na niezależne lokowanie elektronów walencyjnych w orbitalach *d*, a ligandów przede wszystkim w ramach orbitali *sp*, właściwe jest przeprowadzenie klasyfikacji drobin tlenowych w stosunku do ładunku $g_{ox} = Q_r - e_v$ pseudordzenia centralnego, który wpływa na jego otoczenie ligandowe. Na rysunku 38 przedstawiono drobinę tlenową pierwiastków *dsp* trzeciego okresu w osiach $e_z - g_{ox} - Q_r$.



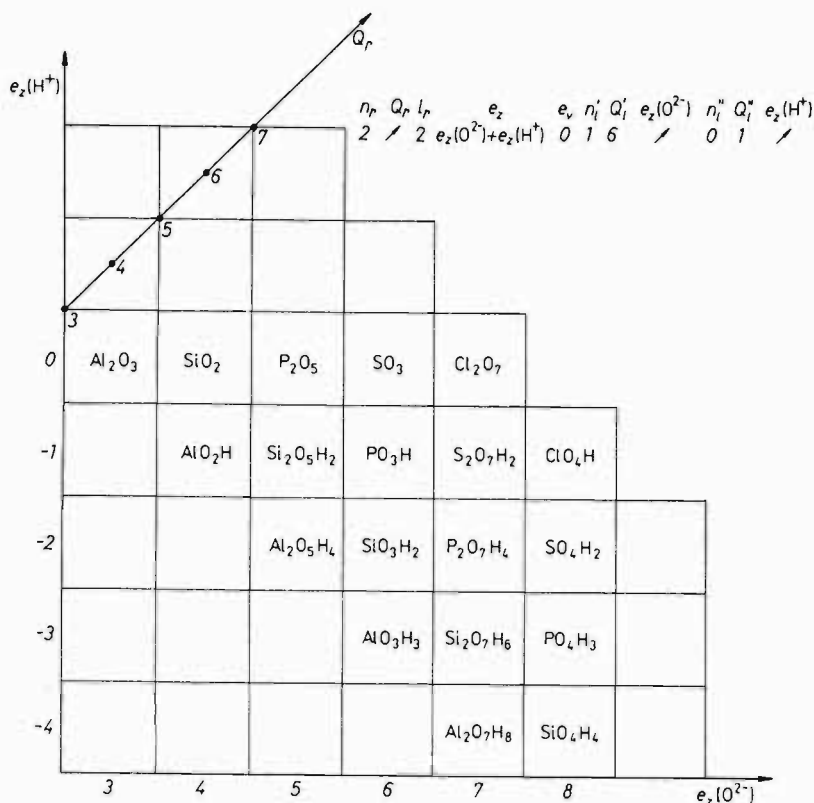
Rys. 39. Reguła przesunięć Grimma jako szczególny przypadek klasyfikacji morfologicznej

Okazuje się, że stechiometrię omawianych połączeń ujmuje jeden schemat.

Obok ogólnych wzorów drobin podano w poszczególnych polach pierwiastki tworzące takie struktury.

Można wykazać, że omówione w rozdz. 1.2 systemy klasyfikacyjne jonów i prostych związków chemicznych zaproponowane przez Grimma i Szemiakina są szczególnymi przypadkami ogólniejszego systemu, jakim jest omawiana tu klasyfikacja morfologiczna.

Klasyfikacja rodników wodorowych Grimma stanowi podprzestrzeń wyznaczoną osiami $e_z(H^+)$, e_v oraz Q_r przy zachowaniu stałości pozostałych liczb opisujących drobiny. Trójwymiarowy system zostaje przedstawiony w pla-



Rys. 40. Klasyfikacja Szemiakina jako szczególny przypadek klasyfikacji morfologicznej

szczyźnie w ten sposób, że osie e_z i e_v stanowią układ ortogonalny, a trzecia oś Q_r jest przeprowadzona jako dwusieczna kąta między osiami e_z i e_v . Na rysunku 39 została ona przesunięta równolegle w stosunku do swego właściwego położenia dla umożliwienia oznaczenia poszczególnych wartości Q_r .

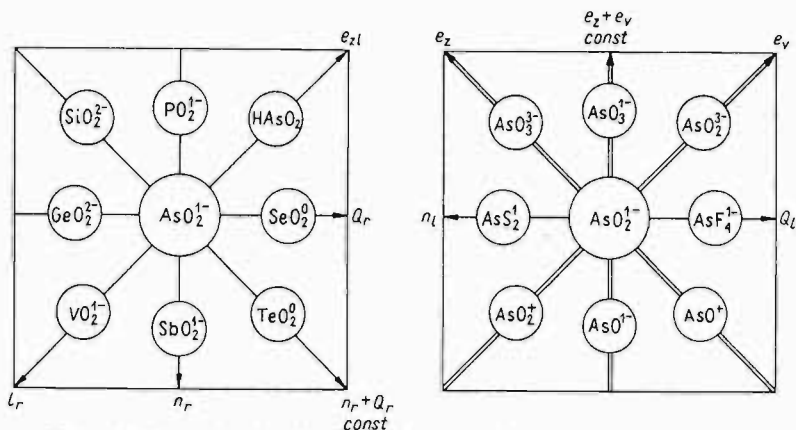
Klasyfikacja Szemiakina jest również układem trójosiowym, opierającym się na dwóch osiach $e_z(O^{2-})$ i $e_v(H^+)$ oraz Q_r z analogicznym jak w układzie Grimma rozmieszczeniem ich względem siebie na płaszczyźnie (rys. 40). Obejmuje ona nie tylko drobinę prostą (jednocentryczną), ale również i dwucentryczną, które są opisane całkowitymi wartościami średnich \bar{e}_z .

Bez porównania skromniejsze są możliwości zastosowania układu w zakresie systematyki drobin o różnych prostych ligandach przy wykorzystaniu zmienności liczb n_l i Q_l , których liczba l z reguły jest stała i równa 2. Na rysunku 41 przedstawiono klasyfikację monocentrycznych drobin siarki z różnymi ligandami.

Przedstawione tu podstawy klasyfikacji morfologicznej drobin prostych pozwalają na wszechstronne wyznaczenie nie tylko różnych szeregów, do

$n_l=1$	e_z 8		8 SO_4^{2-}		
	7				
	6	SN_2^0	6 SO_3^0 SO_3^{2-}	6 SF_6^0	
	5			5 SF_5^+ SF_5^{1-}	
	4		4 SO_2^0	4 SF_4^0	
	3	$S_2N_2^0$		3 SF_3^+	
	2		2	2 SF_2^0	
	1	0 3	0 2 4	0 2 4 $S_2F_2^0$	
$n_l=2$	e_z 8				
	7				
	6				
	5				
	4			4 SCl_4^0	
	3			3 SCl_3^+	
	2			2 SCl_2^0	
$n_l=3$	e_z 8				
	7				
	6				
	5				
	4				
	3				
	2				
	1			1 2 4 $S_2Cl_2^0$	
$n_l=3$	e_z 8				
	7				
	6				
	5				
	4				
	3				
	2				
	1				$S_2Br_2^0$
		0 1 2 3 4 5 e_v	0 1 2 3 4 5 e_v	0 1 2 3 4 5 e_v	
		$Q_l=5$	$Q_l=6$	$Q_l=7$	

Rys. 41. Drobiny siarki z różnymi ligandami w układzie okresowym



Rys. 42. Otoczenie klasyfikacyjne anionu AsO_2^-

których należy rozpartywana drobina, poprzez ustalenie wszystkich opisujących ją parametrów z wyjątkiem jednego, ale również i klasyfikacyjnego otoczenia drobiny w wielowymiarowej przestrzeni. Na rysunku 42 przedstawiono otoczenie anionu metaarseninowego wynikające z analizy różnych dwuwymiarowych przekrojów ogólnej przestrzeni klasyfikacyjnej.

3.4. Budowa drobin w klasyfikacji morfologicznej

Problemami ogólniejszych prawidłowości w obrębie struktur połączeń chemicznych interesowało się wielu badaczy, szczególnie od chwili pojawienia się możliwości ich oznaczenia metodą badania widm dyfrakcyjnych. Porządkując w różny sposób dane strukturalne sformulowano reguły, które pozwalają w pewnym stopniu przewidywać rozkład rdzeni atomowych w drobinach związków chemicznych.

Do najważniejszych spośród nich należy zaliczyć *zasadę odpychających się par elektronowych Gillespiego*, zgodnie z którą rozkład elektronów walencyjnych i elektronów wiązań z ligandami (a w konsekwencji samych ligandów) wokół centrum koordynacji spełnia warunek najmniejszego odpychania między nimi, modelowo najmniejszego odpychania między konturami sphybrydyzowanych orbitali elektronowych. Koncepcja ta wiąże się

z wartościami e_z i e_v i prowadzi do symetrycznych struktur geometrycznych przedstawionych na rys. 43a.

W wielu przypadkach wskazówki odnośnie geometrii drobin wynikają z *reguły Langmuira* [8] o identyczności budowy drobin elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*, należących do tego samego okresu i o identycznym otoczeniu elektronowo-ligandowym (a zatem o identycznych n_r , e_z i e_v), mają tę samą strukturę przestrzenną (rys. 43b).

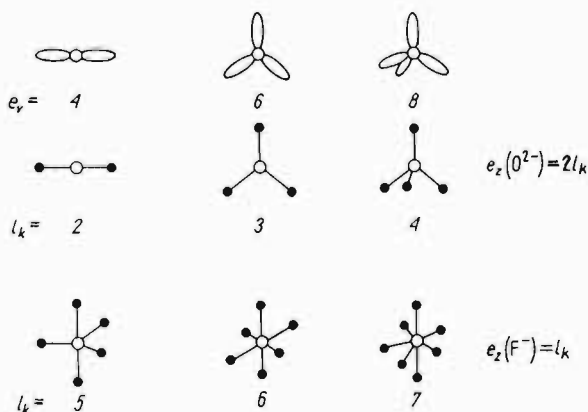
Bardziej ograniczone znaczenie ma *zasada równocЕННОści strukturalnej par elektronowych i dwuujemnych ligandów tlenkowych*, ustalona przez Fajansa, której ilustracją są tetraedryczne struktury przedstawione na rys. 43c. Również i one wiążą się z liczbami e_z i e_v , z których wynika liczba ligandów i elektronów w otoczeniu rdzenia centralnego.

Analiza zmienności budowy drobin porządkowanych w klasyfikacji morfologicznej wskazuje na zasadniczą przewagę podobieństw strukturalnych w okresach układu periodycznego w porównaniu z podobieństwami grupowymi, a więc na rolę liczby n_r określającej właśnie przynależność drobin do poszczególnych okresów układu Mendelejewa.

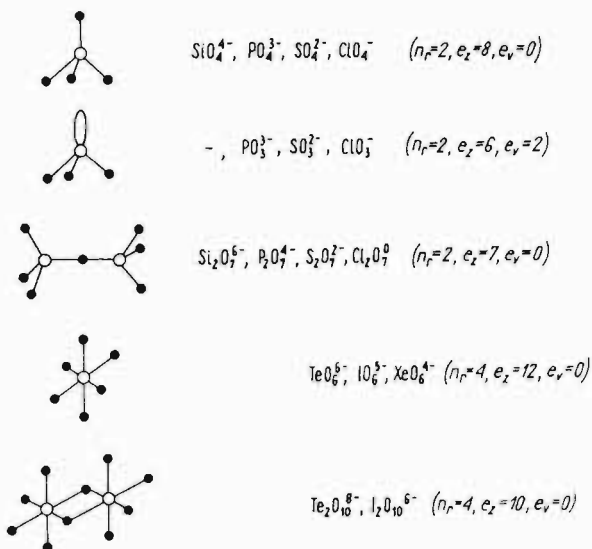
Zasadnicze znaczenie ma również budowa tzw. *pełnego koordynatu*, tj. drobin o pozbawionym elektronów walencyjnych centrum koordynacji ($e_v = 0$) z maksymalną liczbą danego rodzaju ligandów (maksymalną liczbą koordynacyjną). Zależy ona od okresu (n_r), do którego należy pierwiastek centralny oraz od rodzaju ligandu. I tak np. pełny koordynat tlenkowy pierwiastków *sp* okresu pierwszego o wzorze ogólnym AO_3^{n-} (NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-}) ma budowę trójkąta foremnego, którego wierzchołki są wyznaczone położeniami ligandów tlenkowych wokół centrum koordynacji. W okresach drugim i trzecim bloku *sp* tlenowe drobin o maksymalnej koordynacji o wzorze AO_4^{n-} mają budowę czworościenną z ligandami rozmieszczonymi w wierzchołkach czworościanu foremnego opisanego na centrum koordynacji. W pełnych koordynatach tlenkowych pierwiastków *sp* okresu czwartego o wzorze ogólnym AO_6^{n-} (TeO_6^{6-} , IO_6^{5-} , XeO_6^{4-} , ...) ligandy są rozmieszczone wokół centrum koordynacji w wierzchołkach ośmiościanu (rys. 44a). Brak niewątpliwych danych doświadczalnych uniemożliwia określenie maksymalnej koordynacji w stosunku do ligandów tlenkowych pierwiastków *sp* okresu piątego.

Zc zmianą rodzaju ligandów wiąże się również i zmiana składu, a co za tym idzie i struktury pełnego koordynatu. I tak np. jeśli w okresie pierwszym

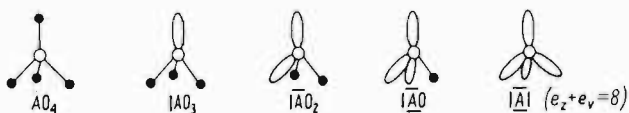
a)



b)



c)



Rys. 43. Symetria rozkładu ligandów wokół centrum koordynacji; l_k – liczba koordynacyjna

pełny koordynat tlenkowy wyraża wzór ogólny AO_3^{n-} , to pełny koordynat fluorkowy ujmuje wzór AF_4^{n-} z tetraedycznym rozkładem ligandów fluorkowych wokół centrum koordynacji. Podobnie w okresie drugim pełny koordynat tlenkowy jest czworościanem AO_4^{n-} , a pełny koordynat fluorkowy ma budowę ośmiościanu AF_6^{n-} (rys. 44a,b).

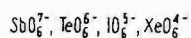
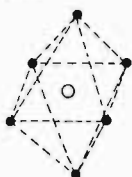
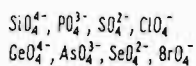
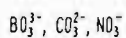
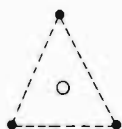
Pewien wpływ na maksymalną liczbę ligandów, która może znaleźć się w otoczeniu rdzenia centralnego, wydaje się mieć polaryzacja wiązania między centrum koordynacji a ligandami (udział wiązania jonowego). Zależy ona od różnicy elektroujemności wiążących się partnerów. Wydaje się, że wzrost udziału wiązania jonowego sprzyja wzrostowi liczby koordynacyjnej. W przedstawionym uprzednio szeregu tlenoanionów boru, węgla i azotu udział wiązania między centrum koordynacji a ligandami wzrasta od azotu do boru, który jako jedyny w tym szeregu jest zdolny również do związania nie tylko trzech, ale i czterech ligandów tlenkowych. Podobnie też w okresie drugim (...Al, Si, P, S, Cl ...) największy udział wiązania jonowego występuje w tlenowych drobinach glinu, w których obok typowego otoczenia rdzenia glinu czterema ligandami tlenkowymi znane są również połączenia z sześcioma ligandami tlenkowymi wokół centrum koordynacji.

Drobiny o niepełnej koordynacji, jak np. PO_3^- w stosunku do pełnego koordynatu PO_4^{3-} , mają *luki koordynacyjne*, które mogą być zapełnione nie tylko ligandami tlenowymi, lecz również elektronami, co prowadzi do PO_3^{3-} , lub też mogą łączyć się między sobą w sposób prowadzący do uzyskania struktury pełnego koordynatu w układzie bardziej złożonym, np. $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (rys. 44c).

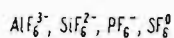
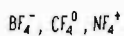
Szczególne znaczenie w rozważaniach nad budową geometryczną połączeń mają drobiny jednocentryczne. Na rysunku 45 przedstawiono rozkład ligandów i konturów zapełnionych orbitali elektronowych w jednocentrycznych drobinach tlenowych pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego. Kreskami przerywanymi oznaczono luki koordynacyjne, poprzez które następuje połączenie z innymi drobinami w struktury stabilne.

Charakterystyczne w tym okresie pełne otoczenie koordynacyjne jest takie, w którym suma liczb e_v oraz e_z pochodzących od ligandów tlenkowych wynosi 8, co zapewnia tetraedyczne otoczenie centrum koordynacji. Stabilnymi drobinami jednocentrycznymi są zatem tylko te, które są położone w klasyfikacji na linii $e_z + e_v = 8$. Zmienność struktur jest tu zgodna

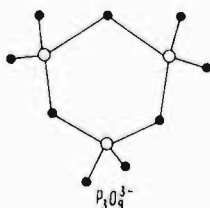
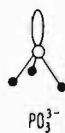
a)



b)

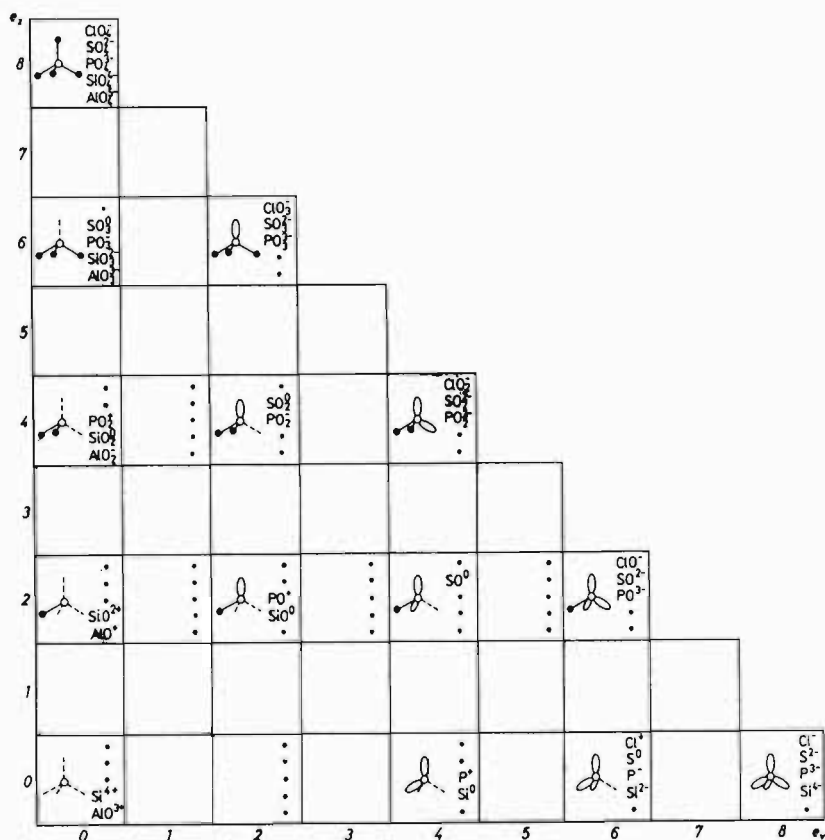


c)



Rys. 44. Drobiny o maksymalnej koordynacji

z regułą Fajansa równocенności par elektronowych i ligandów tlenowych. Pozostałe drobiny leżące poza linią $e_z + e_v = 8$ są na ogół niestabilne i łatwo tworzą układy dwu- i więcej centryczne, w których dochodzi do uzyskania tetraedrycznego otoczenia ligandami i elektronami każdego rdzenia centralnego. Ich struktury zostały ujęte na rys.46 w formie, w jakiej występują w układach wielocentrycznych. I tak np. trójtlenek siarki jest przedstawiony jako piramida wywodząca się z czworościanu z jedną luką koordynacyjną zlokalizowaną w jego wierzchołku, a nie w postaci

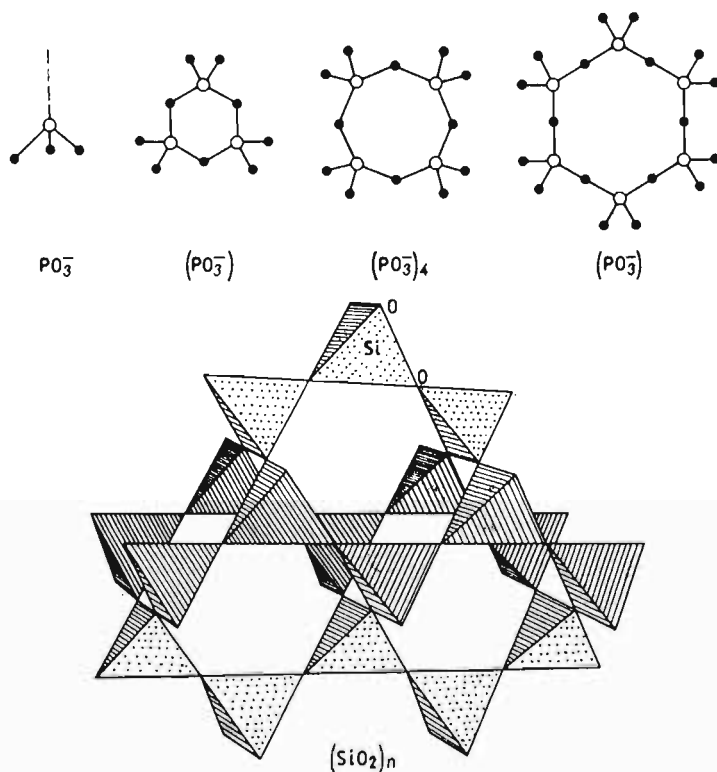


Rys. 45. Struktury geometryczne jednocentrycznych drobin fosforu i innych pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego

płaskiej (rozmięszczenia ligandów w wierzchołkach trójkąta foremnego) jak to ma miejsce w monomerycznej cząsteczce gazowego SO_3^0 .

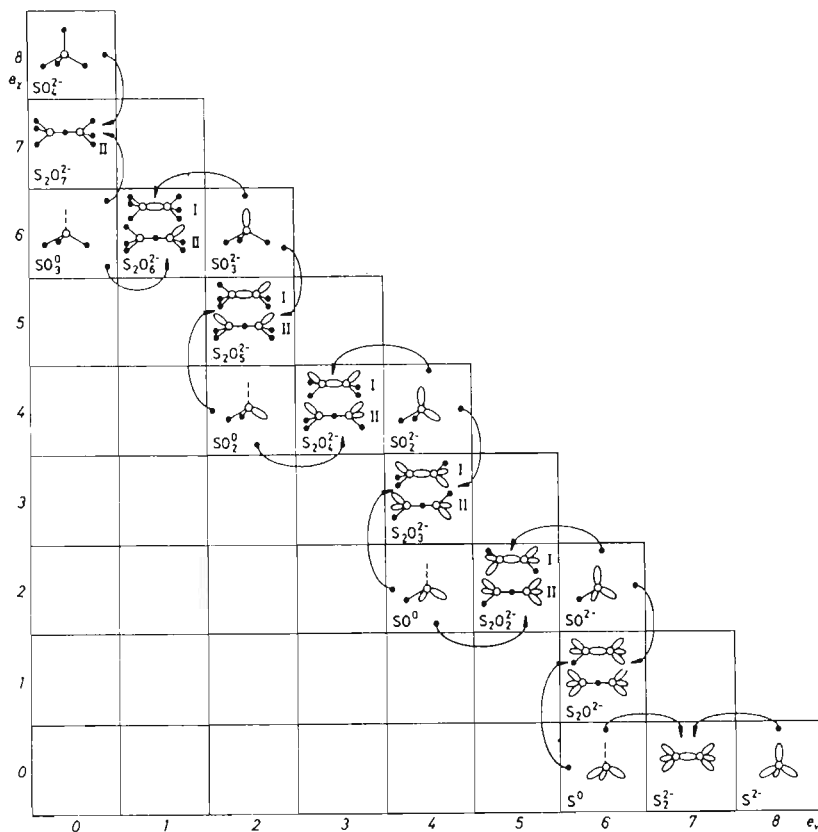
Otoczenie tetraedryczne centrów koordynacji drobin o $e_z + e_v < 8$ może zostać osiągnięte poprzez łączenie się ze sobą identycznych drobin mających luki koordynacyjne. Przykładem mogą tu być pierścienie trójtlenku siarki (SO_3^0)₃ oraz anionu metafosforanowego (PO_3^-)_{3,4,6,8,9,12} czy metakrzemianowego (SiO_3^{2-})_{3,4,6}, jak również bardziej złożone struktury, w których np. drobiny proste wypełniają dwie luki koordynacyjne, jak to ma miejsce w polimerycznym dwutlenku krzemu (rys. 46).

Stabilność struktury może być również wynikiem łączenia się ze sobą różnych drobin. Rozpatrzmy to na przykładzie powstawania drobin dwucentrycznych z jednocentrycznych. Dwucentryczne drobin o symetrycznym



Rys. 46. Przykłady struktur złożonych drobin tlenowych

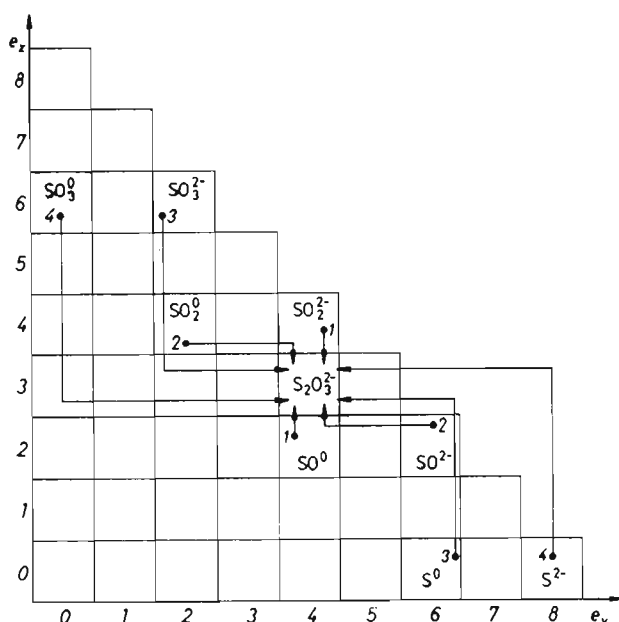
tetraedrycznym otoczeniu centrum koordynacji, zlokalizowane w polach układu klasyfikacyjnego spełniających warunek $\bar{e}_z + \bar{e}_v = 7$, mogą powstać z kombinacji drobin o pełnym otoczeniu koordynacyjnym ($e_z + e_v = 8$) z drobinami z jedną luką koordynacyjną ($e_z + e_v = 6$) (rys.47). Z wyjątkiem skrajnych przypadków drobin o $e_v = 0$ oraz drobin o $e_z = 0$ symetria tetraedryczna może być tu osiągnięta zawsze przez przyłączenie pełnego koordynatu ($e_z + e_v = 8$) do luki tetraedru w dwojaki sposób: albo parą elektronów, co prowadzi do utworzenia bezpośredniego wiązania między rdzeniami centralnymi, albo ligandem tlenkowym, w wyniku czego zostaje utworzony mostek tlenkowy.



Rys. 47. Struktury tlenowych drobin dwucentrycznych siarki leżących w linii $e_z + e_v = 7$

Wydaje się, że stabilność struktury dwucentrycznej jest związana ze stabilnością monomerów, z których została utworzona oraz z symetrią wzajemnego rozmieszczania wolnych par elektronowych i ligandów. Dlatego też anion $S_2O_7^{2-}$, wywodzący się z anionu siarczanowego i trójtlenku siarki, jest łatwy do otrzymania i wykazuje znaczną trwałość. Również stabilne są aniony podsiarczanowe $S_2O_6^{2-}$, przy czym znacznie trwalsza okazuje się struktura, w której rdzenie centralne siarki są bezpośrednio ze sobą powiązane. Trudniejszy do otrzymania i niezbyt trwały jest anion podsiarczynowy $S_2O_4^{2-}$, gdyż jeden z jego bezpośrednich składników, anion sulfoksyłowy SO_2^- jest nietrwały. I w tym przypadku w znanych drobinach występuje bezpośrednie wiązanie między rdzeniami centralnymi. W tym świetle staje się zrozumiałe, że nie otrzymano żadnej z przedstawionych tu struktur $S_2O_3^{2-}$, wyprowadzanych z niestabilnego SO_2^- i niestabilnego SO^0 , mimo że anion o takim składzie jest trwały i od dawna znany. Z podobnych przyczyn nie otrzymano anionu S_2O^{2-} .

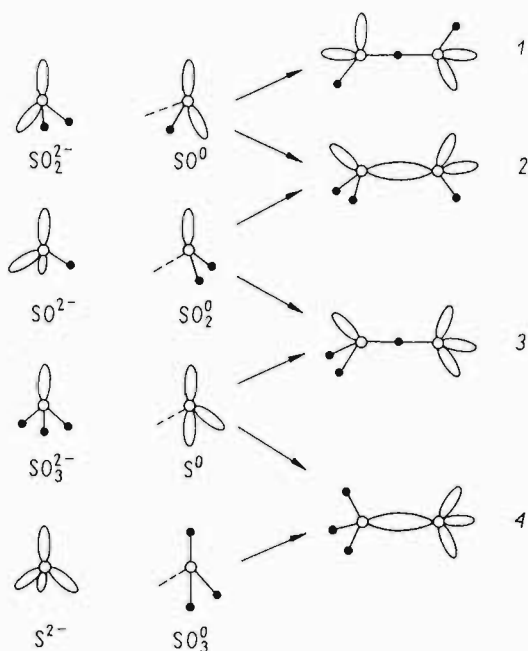
Okazuje się że struktury drobin dwucentrycznych mogą być wyprowadzane nie tylko z jednocentrycznych połączeń najbliższego ich otoczenia, ale również z dalszych klasyfikacyjnie, ale zato trwalszych drobin, symetrycznie położonych w stosunku do rozważanej drobin dwucentrycznej. Tetraedryczne otoczenie rdzeni siarki w drobinie o wzorze $S_2O_3^{2-}$ może zostać zrealizowane w wyniku łączenia się ze sobą odleglejszych pełnych koordynatów z określonymi drobinami o jednej luce koordynacyjnej. Wszystkie te możliwości zostały zestawione w tablicy klasyfikacyjnej na rys. 48. Na rysunku 49 natomiast przedstawiono formalny wywód struktur anionu $S_2O_3^{2-}$ z różnych drobin jednocentrycznych. W przypadku przyłączania się pełnego koordynatu do luki koordynacyjnej mogą powstać zawsze dwie struktury z wiązaniem S-S lub S-O-S w zależności od tego czy dołączenie nastąpiło parą elektronów, czy też ligandem tlenkowym. Z możliwych kombinacji rozpatrywanych drobin prostych wywodzą się cztery struktury. Budowa i trwałość drobin zależą od substratów, z których są otrzymywane. Synteza anionu o wzorze $S_2O_3^{2-}$ z połączeń leżących na linii $e_z = 2$ (rys. 48) jest praktycznie niemożliwa do przeprowadzenia nie tylko ze względu na ich niestabilność i wynikające stąd trudności otrzymania drobin SO^0 , SO^{2-} , ale przede wszystkim dlatego, że produkt zawierający takie elementy budowy byłby nietrwały. Natomiast metoda otrzymywania $S_2O_3^{2-}$ z drobin o $e_z = 0$ i $e_z = 6$ daje wyniki pozy-



Rys. 48. Analiza klasyfikacyjna struktur o składzie $S_2O_3^{2-}$

tywne, gdyż wszystkie one są wystarczająco trwałe. Stąd też liczba struktur, których możemy się spodziewać w wyniku reakcji między wolną siarką a anionem siarczynowym lub też między anionem siarczkowym a trójtlenkiem siarki, ogranicza się do dwóch tylko odmian (3 i 4 na rys. 49).

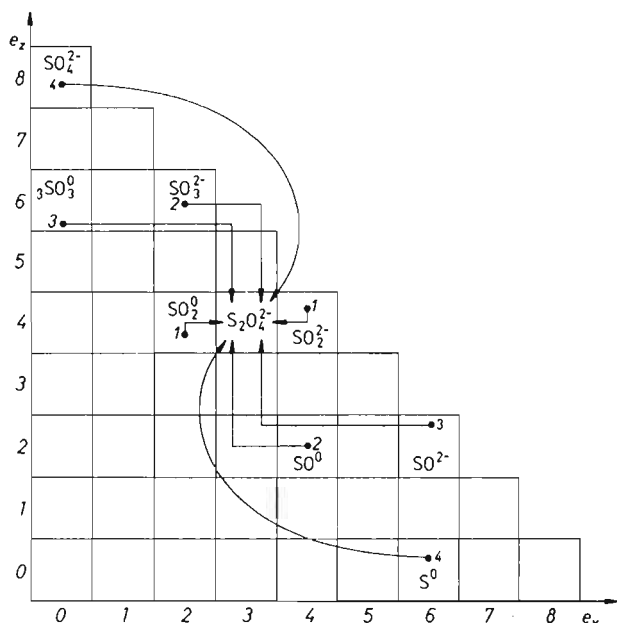
W przypadku syntezy $S_2O_3^{2-}$ z S^{2-} i SO_3^0 powstaje jeden tylko układ (4) $S-SO_3^{2-}$, którego znaczna stabilność wydaje się wynikać z tego, że pierwszy rdzeń centralny ma tetraedryczne otoczenie elektronowe, drugi natomiast w przybliżeniu tetraedryczne otoczenie ligandowe, jeżeli pierwsza siarka spełniałaby w strukturze funkcję zbliżoną do ligandu tlenkowego. Druga z omawianych struktur, tj. 3, mogłaby powstać jedynie w przypadku syntezy anionu $S_2O_3^{2-}$ z anionu siarczynowego i z wolnej siarki. Jest ona jednak mniej symetryczna i prawdopodobnie dlatego nie została otrzymana.



Rys. 49. Wywód struktur $S_2O_3^{2-}$ z drobin jednocentrycznych

Przedstawiona tu zasada może być oczywiście rozciągnięta również na drobin dwucentryczne, opisane parzystą liczbą e_z i nieparzystą liczbą e_v . Nieznaczące odmienności występujące przy rozważaniu możliwych w takim przypadku, struktur zostały pokazane na przykładzie anionu $S_2O_4^{2-}$ na rys. 50.

Na rysunku 51 przedstawiono klasyfikację struktur geometrycznych istniejących tlenowych i beztlenowych drobin fosforu, ujmując obok drobin jednocentrycznych również drobin wielocentryczne opisane całkowitymi wartościami liczb \bar{e}_z i \bar{e}_v . Jako przedstawicieli tych ostatnich obrano tylko te drobin, w których liczba rdzeni fosforu jest najmniejsza. Spośród więc różnych pierścieniowych metafosforanów przedstawiono jedynie trójmetafosforany $P_3O_9^{3-}$, a spośród tlenków fosforu – tylko P_4O_{10} .



Rys. 50. Analiza klasyfikacyjna struktur o składzie $\text{S}_2(\text{O}_4)^{2-}$

W poszczególnych polach klasyfikacyjnych podano strukturę przestrzenną (oznaczając kółkami jasnymi rdzenie fosforu, a ciemnymi ligandy tlenkowe), wzór stechiometryczny tlenowej drobinę fosforu oraz symbole pierwiastków, które z tlenem tworzą połączenia o identycznej budowie.

Komplikacja struktury wydaje się być skutkiem albo deficytu elektronów, albo deficytu ligandów. Usuwając stopniowo ligandy tlenkowe z anionu ortofosforanowego PO_4^{3-} przechodzimy kolejno do dwucentrycznej struktury łańcuchowej $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, następnie trójcentrycznej struktury pierścieniowej $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, która jest przedstawicielem różnych pierścieni metafosforanowych, wreszcie do „klatkowej” struktury typu zamkniętego (*closo*) P_4O_{10} , która również jest tylko jedną z przedstawielek innych, bardziej złożonych układów.

Podobnie i odejmowanie elektronów od anionu fosforkowego P^{3-} prowadzi do drobin dwucentrycznej i wreszcie do „klatkowej” P_4^0 . I odwrotnie, wychodząc np. z pierścieniowego $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, w reakcji z donorem anionów



Rys. 51. Budowa drobin tlenowych fosforu i bezwodnorodnych szkieletów w klasyfikacji morfologicznej

tlenkowych dochodzimy w końcowym efekcie do jednocentrycznych drobin PO_4^{3-} , a działając donorem elektronów na P_4^0 również do monocentrycznej drobin P^{3-} .

Struktura tlenowych drobin pierwiastka bloku *dsp* (u którego, jak to już uprzednio wykazano, elektrony walencyjne e_v obsadzają orbitale *d*, a wiązania ligandów angażują głównie orbitale *sp*) odpowiada na kolejnych stopniach utlenienia strukturom drobin kolejnych pierwiastków *sp*

o wolnych od elektronów stanach walencyjnych ($e_v = 0$) i o odpowiadającym danemu stopniowi utlenienia ładunku rdzenia centralnego.

I tak drobinę tlenową chromu na stopniach utlenienia +6, +5, +4 i +3 są analogami strukturalnymi odpowiednio drobin tlenowych selenu +6, arsenu +5, germanu +4 i galu +3.

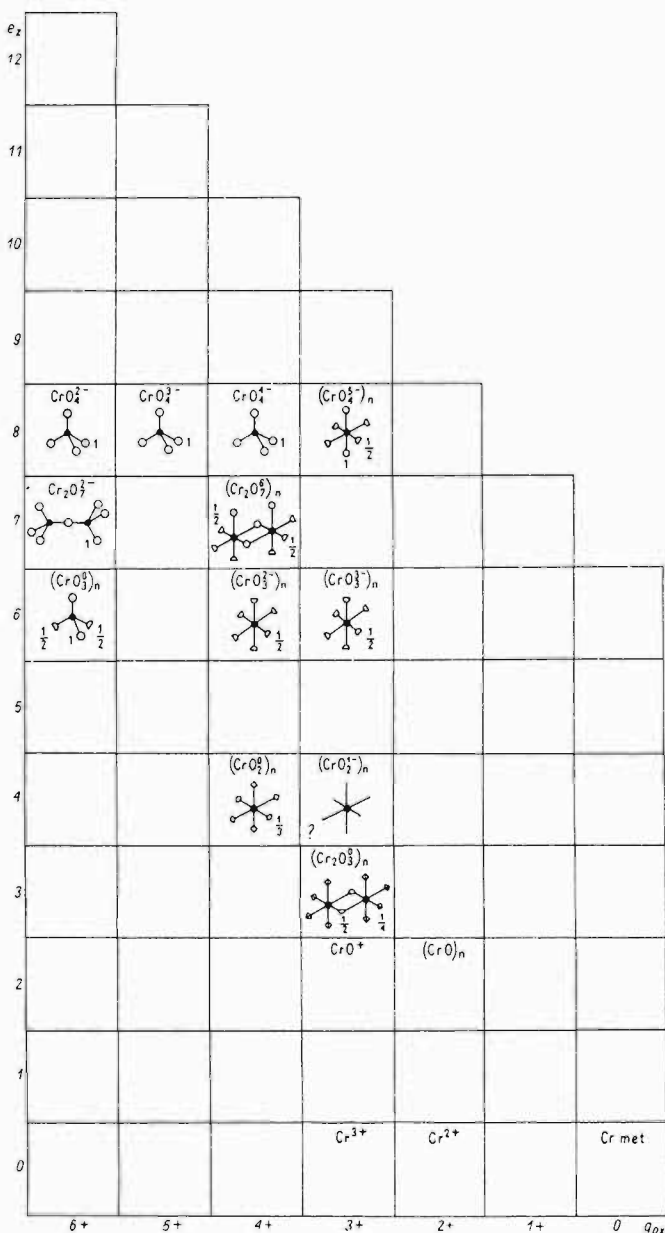
Na rysunku 52 przedstawiono budowę przestrzenną tlenowych drobin chromu, zarówno monocentrycznych, jak i bicentrycznych i wreszcie elementów struktury polimerów o całkowitych wartościach liczb e_z i e_v . Przyjęto przy tym konwencję oznaczania ligandów tlenkowych przynależnych w całości do drobin w postaci kul (wskaźnik 1). Ligandy mostkowe przynależne w połowie do rdzenia centralnego oznaczono połową kuli (przy wskaźniku 1/2). Aniony tlenkowe rozgałęzień ujmowano przez trzecią część kuli (wskaźnik 1/3). I wreszcie ligandy przestrzennych sieci rozdzielone na cztery centra koordynacji przedstawiono ćwiartką kuli (ze wskaźnikiem 1/4).

Na wyższych stopniach utlenienia (+6, +5) występuje tetraedryczne otoczenie chromu analogiczne do tetraedrów ScO_4^{2-} , $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ i polimeru łańcuchowego $(\text{ScO}_3^0)_n$ oraz do tetraedru AsO_4^{3-} i jego pochodnych. Na czwartym stopniu utlenienia (analogi tlenowych drobin germanu +4) obok czteroligandowego CrO_4^{4-} pojawiają się wyznaczone sześcioma ligandami oktaedry polimerów z tlenami mostkowymi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{6-}$, $(\text{CrO}_3^{3-})_n$, ale i z tlenami w rozgałęzieniach $(\text{CrO}_2^0)_n$.

Przy $g_{\text{ox}} = 3$ istnieją drobinę strukturalnie podobne do drobin galu +3. Zwiększony udział wiązania jonowego sprzyja wzrostowi liczby koordynacyjnej i nawet w polimerze o stechiometrii $(\text{CrO}_4^{5-})_n$ występuje szesciotłotne otoczenie trójdodatnich kationów chromu, a w usieciowanym polimerze przestrzennym $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_n$ występują ligandy tlenkowe oddziałujące z czterema kationami Cr^{3+} każdy. Struktura polimerycznego zapewne tlenku CrO (chrom na +2 stopniu utlenienia) nie została poznana.

Przedstawione tu rozważania miały na celu ogólne ukazanie strukturalnych aspektów klasyfikacji morfologicznej na najlepiej zbadanych przykładach tlenowych drobin wybranych pierwiastków bloku *sp* i *dsp*.

Struktury geometryczne drobin innych pierwiastków zależą od rodzaju centrum koordynacji i ligandów. Podobieństwa w budowie przestrzennej drobin różnych pierwiastków z takim samym ligandem są znacznie wyraźniejsze niż w układzie drobin tego samego pierwiastka z różnymi ligandami.



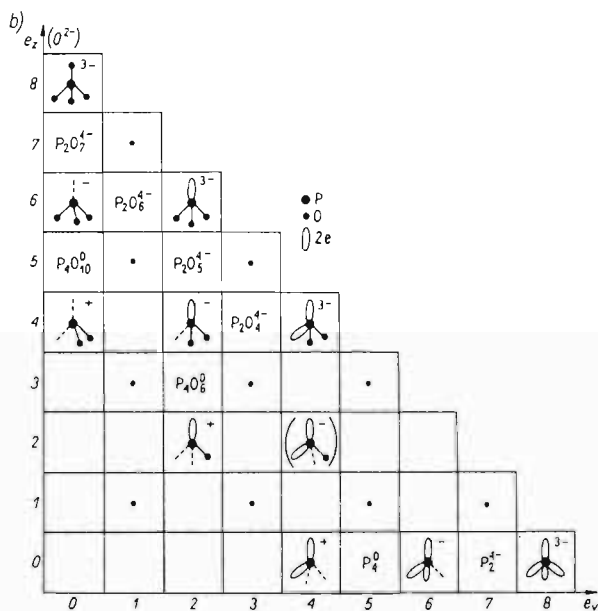
Rys. 52. Budowa przestrzenna prostych tlenowych drobin chromu i ich złożeń

I tak np. wiele prawidłowości znajdziemy w strukturach tlenowych drobin różnych pierwiastków bloku *sp* mimo zróżnicowania podstawowych elementów budowy jakimi są w danym układzie drobiny o największej liczbie koordynacyjnej. W omawianym tu drugim okresie rdzeniowym drobiną taką była AO_4^{n-} (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^{-}). W okresie pierwszym natomiast funkcję tę pełnią trójkoordynacyjne aniony AO_3^{n-} (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^{-}) o budowie płaskiej. Jedyne drobiny boru wskutek wzrostu udziału wiązania jonowego w połączeniach z tlenem mają obok otoczenia trójligandowego również przestrzenne otoczenie czteroligandowe, co prowadzi do różnorodności struktur tlenoboranów.

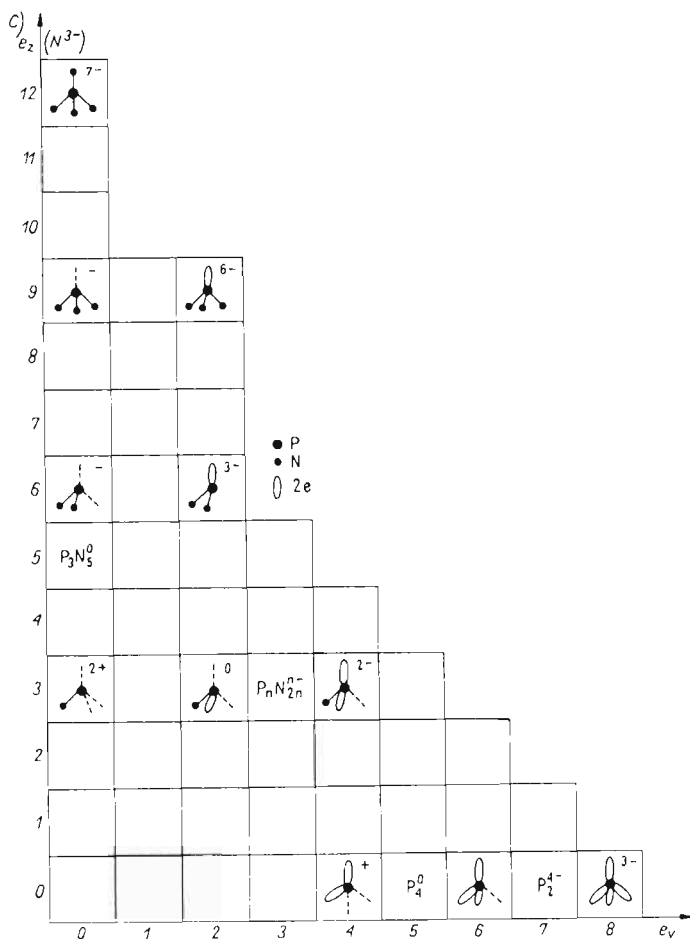
W czwartym okresie rdzeniowym większe promienie centrów koordynacji i silniejsze ekranowanie jąder atomowych elektronami stwarzają warunki, by przy $e_v = 0$ pojawiały się sześciokoordynacyjne drobiny tlenowe: SnO_6^{8-} , SbO_6^{7-} , TeO_6^{6-} , IO_6^{5-} , XeO_6^{4-} , których ligandy wyznaczają swymi położeniami ośmiościany foremne (nickiedy pryzmy). Są one elementami budowy bardziej złożonych połączeń łańcuchowych, pierścieniowych i wyżej uszczelnionych polimerów.

Układ klasyfikacyjny oparty na liczbach e_z i e_v umożliwia rozważanie zmienności struktur przestrzennych w obszarze połączeń z takimi samymi ligandami lub ligandami o takim samym ładunku jak np. O^{2-} , S^{2-} , czy F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , czy wreszcie NH_2^{-} , OH^{-} i F^{-} . Jedyne wówczas bowiem liczba e_z jest związana w analogiczny sposób z liczbą ligandów przy centrum koordynacji. W przypadku drobin jednoujemnych liczba ligandów jest równa liczbie e_z , w przypadku dwuujemnych połowie e_z , a przy trójujemnych jednej trzeciej e_z , jak np. ${}^6_0PF_6^{-}$, ${}^6_0PCl_6^{-}$, ${}^6_0PO_3^{-}$, ${}^6_0PS_3^{-}$, ${}^6_0PN_2^{-}$.

Zmiana ligandu związana ze zmianą jego ładunku prowadzi do zasadniczych różnic w relacji między liczbami e_z i e_v a strukturą drobin. Na rysunku 53 przedstawiono budowę przestrzenną drobin i pozbawionych rdzeni wodoru szkieletów drobin fosforu z ligandami azotkowymi, tlenkowymi i fluorkowymi.



Rys. 53a,b. Struktury szkieletów fluorowych, tlenowych i azotowych drobin fosforu



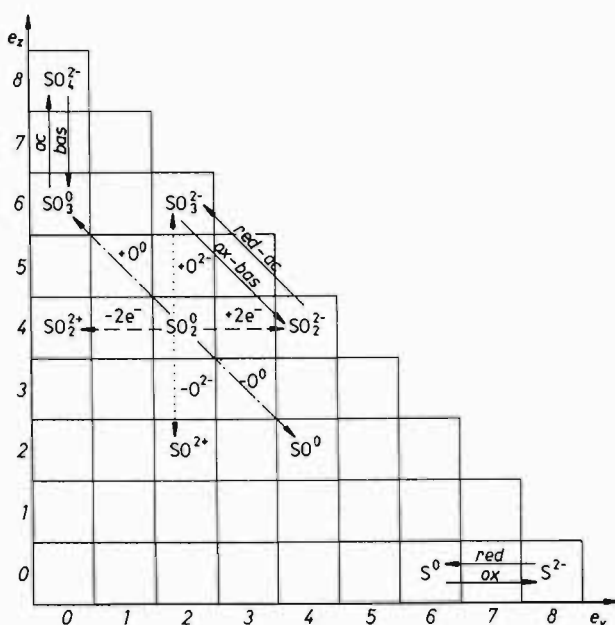
Rys. 53. Struktury szkieletów fluorowych, tlenowych i azotowych drobin fosforu (c)

3.5. Reakcje elementarne w klasyfikacji morfologicznej

Spośród stosowanych w klasyfikacji morfologicznej liczb część jest związana z położeniem pierwiastka centralnego w układzie okresowym (n_r , Q_r i l_r), część służy do opisu rodzaju ligandów (n_l , Q_l), pozostałe zaś, tj. e_v i e_z ogólne i cząstkowe $e_z(A)$ i $e_z(B)$..., określają otoczenie centrum koordynacji zmieniające się w reakcjach chemicznych.

Z tego względu dla rozpatrywania mechanizmów procesów szczególne znaczenie mają te podprzestrzenie ogólnej klasyfikacji, w których parametrami są liczby e_z i e_v lub też w przypadku otoczeń heteroligandowych $-e_z(A)$, $e_z(B)$...

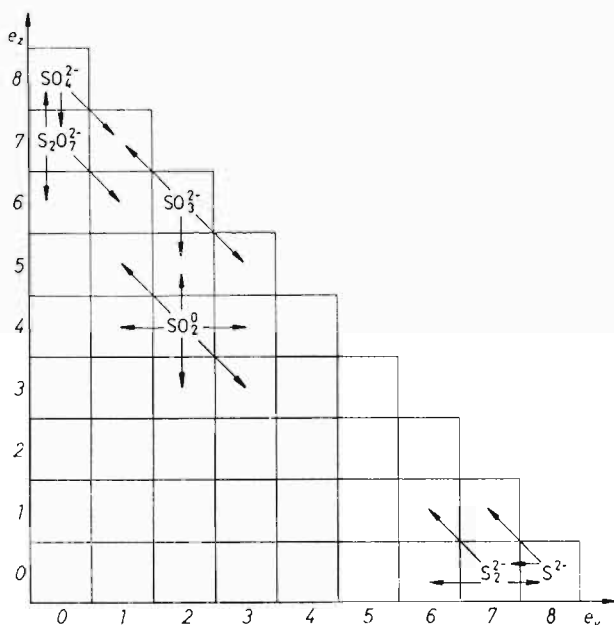
Liczby e_z i e_v wprowadzone w jednolitej definicji kwasów, zasad utleniaczy i reduktorów nadają omawianym podprzestrzeniom charakter elementarny, wyrażający się tym, że przejście od jednej do innej, sąsiedniej drobiny w klasyfikacji jest przemianą elementarną związaną z pobraniem lub oddaniem elektronów walencyjnych lub prostych ligandów. Na rysunku 54 przedstawiono na przykładzie klasyfikacji tlenowych drobin siarki kierunki przemian objętych jednolitą definicją kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów. I tak np. SO_3^0 przekształcając się w SO_4^{2-} reaguje jak kwas (akceptor anionów tlenkowych); odwrotnie SO_4^{2-} – przekształcając się w SO_3^{2-} jest donorem anionów tlenkowych, a więc reaguje jak zasada. Analogicznie anion siarczkowy S^{2-} przekształcając się w S^0 jest donorem elektronów i reaguje jak reduktor, a S^0 przechodząc w S^{2-} – jak utleniacz.



Rys. 54. Podstawowe typy przekształceń elementarnych w tablicy klasyfikacyjnej e_z - e_v

Aniony siarczyny SO_3^{2-} i sulfoksydowy SO_2^{2-} są powiązane procesem sprzężonym oxbas i redac, donacji tlenu O^0 (donacji anionu tlenkowego przy akceptacji pary elektronów) przez SO_3^{2-} lub akceptacji tlenu O^0 przez SO_2^{2-} . Kierunki przekształceń spowodowanych donacją lub akceptacją elektronów i ligandów ukazano na przykładzie SO_2^0 .

Jest zrozumiałe, że w zależności od położenia drobiny w układzie klasyfikacyjnym jej zdolność do przekształceń jest w naturalny sposób ograniczona. Jedynie drobina położona w środku układu, tak jak np. SO_2 , może wystąpić w reakcji chemicznej, w zależności od partnera, zarówno jako utleniacz lub reduktor, jak i jako kwas lub zasada, czy wreszcie jako reduktor sprzężony z kwasem lub jako utleniacz sprzężony z zasadą (rys. 54). Najmniej różnorodną reaktywność wykazują w rozważanym obszarze drobin tlenowych siarki skrajnie położone drobin - anion siarczanowy i siarczkowy. Pierwszy z nich może wchodzić w reakcje chemiczne jedynie albo jako utleniacz sprzężony z zasadą, albo jako zasa-

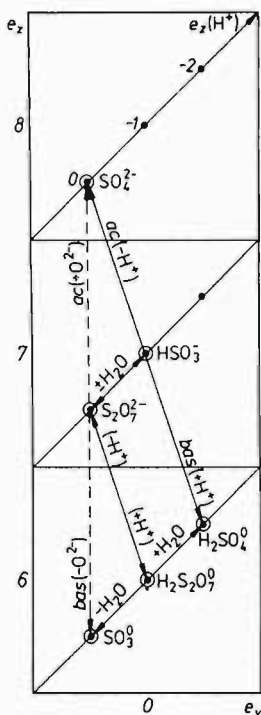
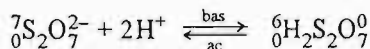
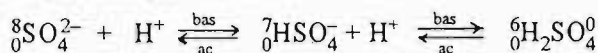


Rys. 55. Ograniczenia reaktywności drobin prostych w tablicy klasyfikacyjnej e_z - e_v

da, drugi zaś jedynie jako reduktor sprzężony z kwasem lub jako reduktor. Obok położen skrajnych w klasyfikacji można wyróżnić położenia brzegowe, tj. położenia w liniach: $e_v = 0$, $e_z = 0$ oraz $e_z + e_v = 8$. I w tym przypadku występują ograniczenia reaktywności przedstawione na rys.55.

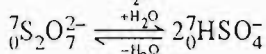
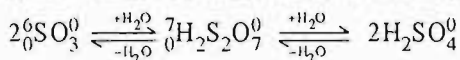
Z drobinami tlenowymi wiążą się ściśle drobiny, w których skład oprócz tlenu wchodzi jeszcze wodór. Porządkując je w układzie e_v , e_z , $e_z(H^+)$ z rozdzielaniem osi $e_z(H^+)$ i położeniem jej w każdym z pól e_z i e_v (rys. 56), można wskazać na ważne procesy elementarne wiążące drobiny tlenowe i tlenowodorowe (linie ciągłe na rys. 56).

Należą do nich procesy kwasowo-zasadowe lub z udziałem protonów:

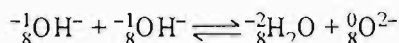


Rys. 56. Kierunki przemian ac-bas z udziałem kationów wodorowych w klasyfikacji $e_v - e_z - e_z(H^+)$

Drugim ważnym typem są reakcje przebiegające z udziałem wody:

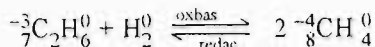


bez zmiany ogólnego e_z (w omawianym przypadku w polu $e_z = 6$). Nie są więc one przekształceniami ac-bas centrum koordynacji. Mechanizm takiego procesu (co łatwo zauważyć) odbywa się w sferze ligandów, które również można opisać liczbami e_z i e_v , i polega na przeniesieniu protonów:

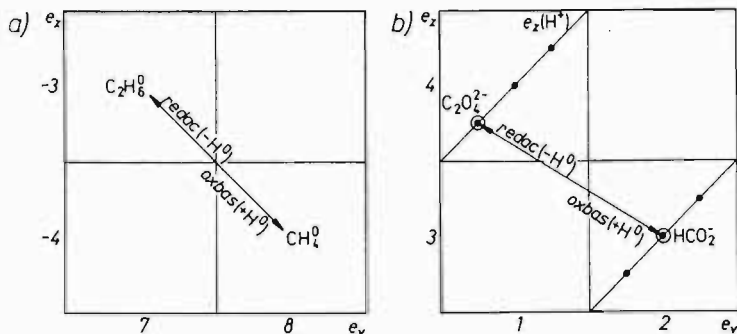
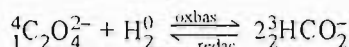


tak, że reakcja jest procesem kwasowo-zasadowym ligandów.

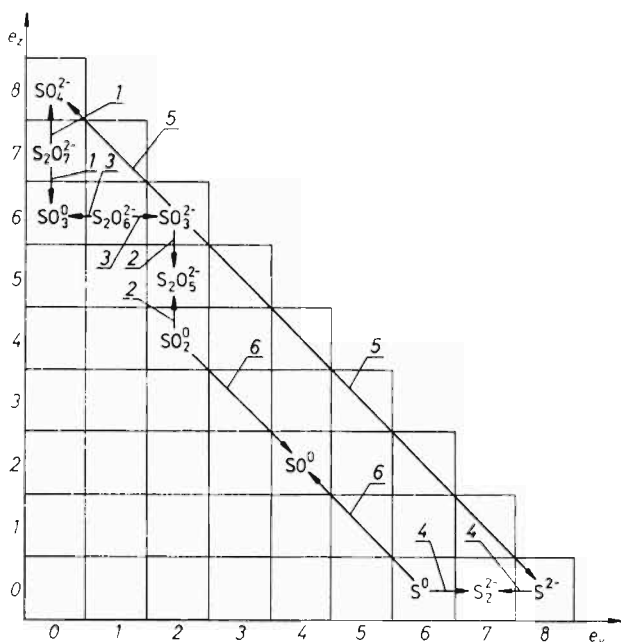
W jednolitej definicji kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów wskazano obok reakcji przebiegających z udziałem tlenu O^0 również na procesy elementarne zachodzące z udziałem wolnego wodoru H^0 , o działaniu red-ac (donora zarówno elektronów, jak i kationów wodorowych) powodującego przekształcenie oxbas reagującego z nim partnera. Przykładem może być tu katalityczne uwodornienie etanu:



natomiast wydzielanie wodoru świadczy jak widać o przemianie redac substratu głównego. Reakcje tego typu mają miejsce również w przypadku drobin tlenowych i tlenowodorowych:

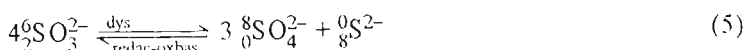
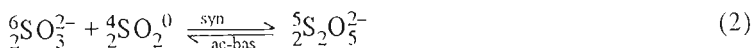


Rys.57. Przemiany drobin tlenowodorowych redac-oxbas przebiegające z udziałem wodoru w klasyfikacji $e_v - e_z - e_z(\text{H}^+)$

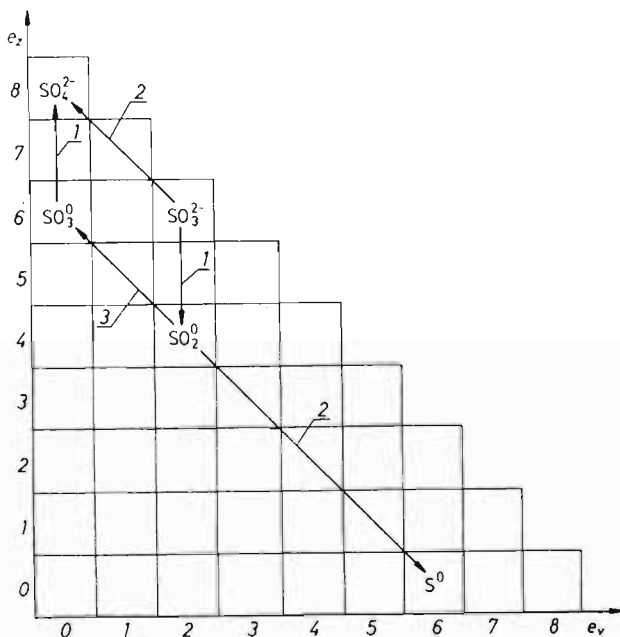


Rys. 58. Reakcje dys- i synproporcjonacji drobin tlenowych siarki

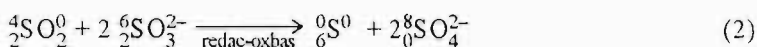
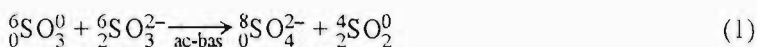
Procesy elementarne z udziałem wolnego wodoru przedstawiono na rys. 57. Odzworowanie reakcji chemicznej w układzie klasyfikacyjnym wymaga w zależności od liczby biorących w niej udział substratów, zastosowania takiej podprzestrzeni, w której znalazłyby się wszystkie reagujące ze sobą drobin, jak i powstające z nich produkty. Szczególnie prosto można przedstawić reakcje tzw. rozkładu drobin, jak i te spośród reakcji syntezy, które polegają na łączeniu się drobin tego samego pierwiastka z takimi samymi ligandami. W takim przypadku substraty i produkty są położone w tym samym przekroju e_z - e_v klasyfikacji morfologicznej. Szczególne znaczenie wśród nich mają akty prostej dysproporcjonacji i synproporcjonacji zarówno ac-bas, jak i red-ox i redac-oxbas. Przykłady takich procesów przebiegających z udziałem tlenowych drobin siarki przedstawiono na rys. 58. Są nimi:



W obrębie danego przekroju można przedstawić i inne reakcje przebiegające z udziałem występujących w nim drobin. Wskażemy tu na reakcje między tlenowymi połączeniami siarki (rys. 59) :



Rys. 59. Przykłady odwzorowania reakcji między homoligandowymi drobinami określonego pierwiastka w klasyfikacji morfologicznej

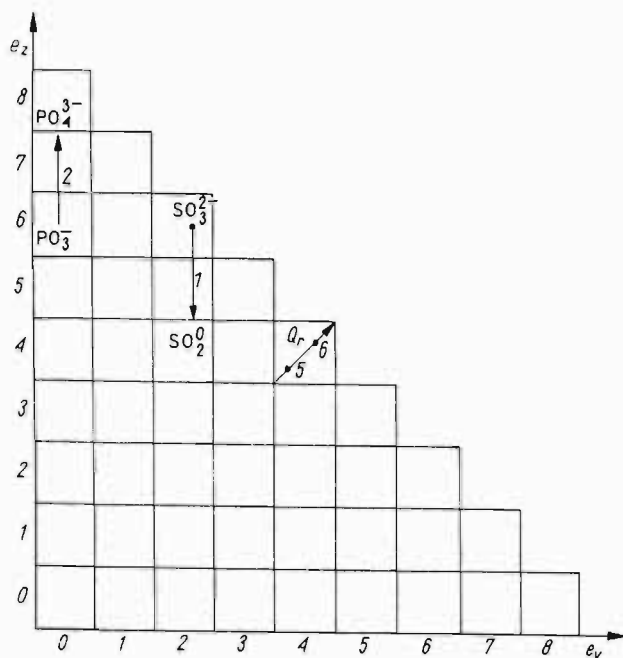


jak i na reakcje z udziałem wolnego tlenu



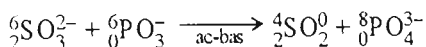
Ujęcie reakcji przebiegających między reagentami o różnopierwiastkowych centrach koordynacji, otoczonych takimi samymi ligandami, wymaga posłużenia się odpowiednio rozszerzoną podprzestrzenią klasyfikacji morfologicznej. Podstawę stanowi w takim przypadku zawsze układ e_z i e_v , rozbudowany przez wprowadzenie w pola e_z i e_v osi n_r lub Q_r , lub obydwu tych osi w taki sposób, by w miarę możliwości uniknąć przecięć wektorów reakcji.

Rozważmy kilka przykładów tego rodzaju procesów zaczynając od prostej



Rys. 60. Reakcja między anionem metafosforanowym a siarczynowym w klasyfikacji morfologicznej

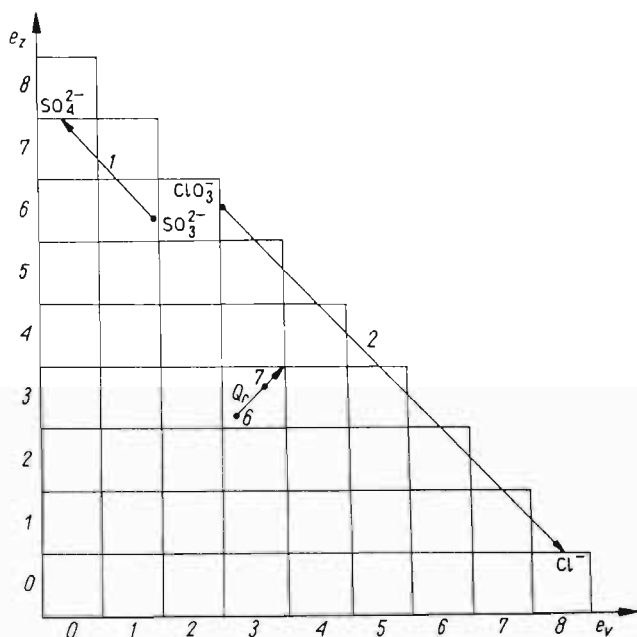
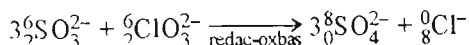
przemiany kwasowo-zasadowej między anionem siarczynowym a meta-fosforanowym



Ponieważ siarka i fosfor należą do tego samego okresu, reakcję można przedstawić w układzie e_z , e_v , Q_r (rys.60) jako składającą się z dwóch aktów elementarnych:



W analogicznej podprzestrzeni przedstawiono na rys. 61 reakcję typu redac-oxbas między anionem siarczynowym a chloranowym:



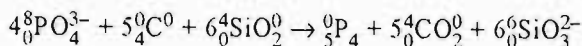
Rys. 61. Reakcja między anionami siarczynowymi i chloranowymi w klasyfikacji morfologicznej

na którą składają się dwa akty elementarne:

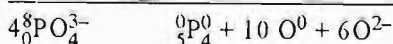


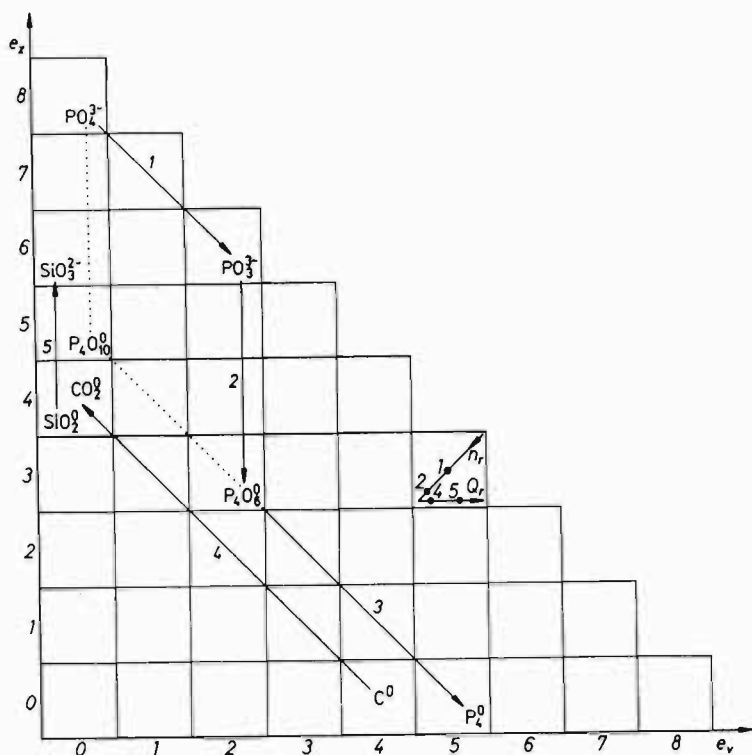
Z klasyfikacji morfologicznej wynikają bezpośrednie stosunki stechiometryczne między reagującymi substratami. Anion siarczynowy SO_3^{2-} przechodząc w siarczanowy SO_4^{2-} „przebywa dwa kroki klasyfikacyjne”, podczas gdy ClO_3^- przechodząc w Cl^- - sześć kroków. Stąd stosunek reagentów przedstawia się jak 2:6 czyli 1:3.

W przypadku procesu zachodzącego między trzema drobinami różnych pierwiastków z takimi samymi ligandami podprzestrzeń klasyfikacyjna wymaga dalszej rozbudowy. Rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie otrzymywania wolnego fosforu z ortofosforanu:



Zarówno substraty, jak i produkty są drobinami tlenowymi trzech pierwiastków - dwóch z tego samego okresu (Si, P) i dwóch z tej samej grupy układu okresowego (C, Si). Mogą one być przedstawione zatem dopiero w układzie czterowymiarowym e_z, e_v, n_r, Q_r . Podstawę stanowi w takim przypadku zawsze tablica e_z-e_v , w której pola wpisano osie n_r i Q_r , tak, by rozmieszczenie drobin umożliwiało ujęcie procesu bez przecięć wektorów reakcji (rys 62). W przemianie można wyróżnić substrat główny PO_4^{3-} , z którego powstaje pożądaný produkt P_4 oraz reagenty SiO_2 i C. Zakładając, że substrat główny przekształca się pod wpływem reagentów w trzech aktach elementarnych, dochodzimy do połówkowego równania złożonej przemiany substratu głównego:



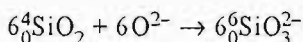
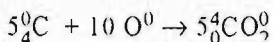


Rys. 62. Otrzymywanie wolnego fosforu przez stapianie fosforanów z dwutlenkiem krzemu i węglem w klasyfikacji morfologicznej

Funkcje obu reagentów C i SiO_2 są oczywiste i wynikają z rozmieszczenia drobin substratów oraz produktów w klasyfikacji. Reagenty te przekształcają się w następujących aktach elementarnych:



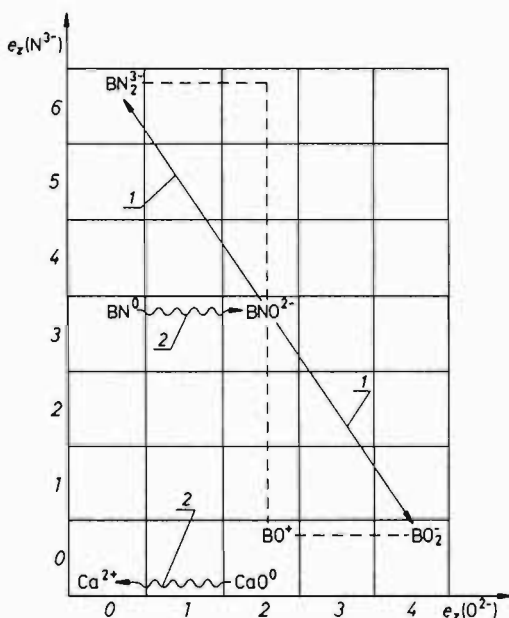
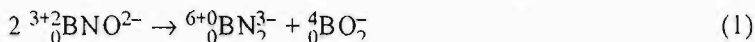
W wyniku przemiany substratu głównego (anionu fosforanowego) (reakcje 1, 2, 3,) do związania pozostaje dziesięć atomów tlenu i sześć anionów tlenkowych. A zatem w reakcję z substratem głównym wchodzi 5C i 6SiO_2 :



co prowadzi do uprzednio przedstawionego równania bilansu przemiany.

Obok przemian w układzie $e_z - e_v$ znamy szereg przekształceń drobin heteroligandowych przebiegających przy stałym e_v , a zmiennych $e_z(\text{A})$ i $e_z(\text{B})$ ligandów A i B.

Posługujemy się w tym przypadku innymi od dotychczas omawianych podprzestrzeniami klasyfikacyjnymi, które uwzględniają zmienność rodzaju i liczby ligandów. Na rysunku 63 przedstawiono klasyfikację tlenoazotowych drobin boru oraz typowy proces dysproporcjonacji termicznej takich połączeń prowadzący do drobin homoligandowych (reakcja 1):



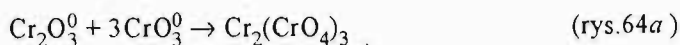
Rys. 63. Przekształcenia w układach heteroligandowych w klasyfikacji morfologicznej

Liczba e_z została podana w postaci sumy liczb $e_z(N^{3-})$ oraz $e_z(O^{2-})$ jako wskaźnik górny w kolejności ligandów zapisanych we wzorze drobin. Wskaźnik dolny określa liczbę e_v .

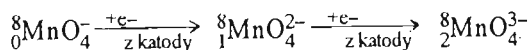
Na tym samym rysunku przedstawiono otrzymywanie BNO^{2-} z azotku boru pod działaniem silnie zasadowego tlenku (reakcja 2).

Właściwości chemiczne połączeń pierwiastka bloku dsp są związane ze stopniem utlenienia rdzenia centralnego ujmowanym przez g_{ox} . Dobrym przykładem są tu tlenowe drobin y chromu. Wzrost cech kwasowych tlenków wraz ze wzrostem stopnia utlenienia przy jednoczesnym zmniejszaniu się ich zasadowości powoduje charakterystyczne obsadzenie pól klasyfikacyjnych układu e_z-e_v w stosunku do położonych w linii $e_z + e_v = Q_r$ elektroobojętnych drobin. W przypadku tlenków zasadowych (CrO) wywodzą się z nich tylko drobin y kationowe o mniejszych wartościach e_z . Tlenki amfoteryczne (Cr_2O_3 , CrO_2) tworzą zarówno drobin y kationowe o mniejszych wartościach liczby e_z , jak i anionowe o większych e_z . Wreszcie tlenki kwasowe (Cr_2O_5) i CrO_3 tworzą aniony o większych wartościach e_z (rys. 64).

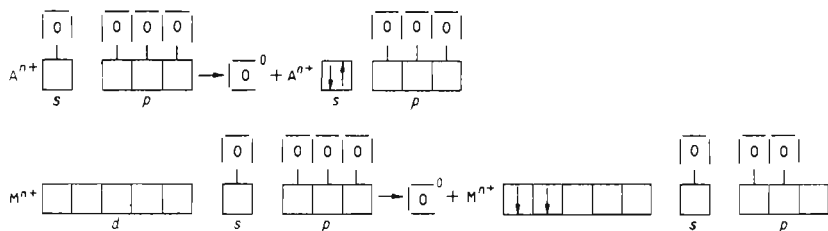
Przykładem przemian między tlenkami, wynikających z różnicy w ich właściwościach kwasowo-zasadowych może być otrzymanie chromianu(VI) chromu(III) przez stopienie tlenków:



Znaczna liczba wolnych stanów walencyjnych d u pierwiastków bloku dsp stwarza możliwość bezpośredniego lokowania w nich elektronów bez naruszenia otoczenia ligandowego, co ma miejsce przy redukcji katodowej w zasadowych ($pH > 12$) roztworach wodnych:



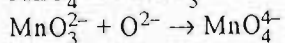
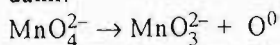
Badania przeprowadzone przez Z. Gontarza wykazały, że brak sprzężenia polegającego na lokowaniu się wymiennie elektronów i ligandów w orbitalach walencyjnych sp^3 warunkuje istotną odmiennosć w mechanizmach reakcji drobin pierwiastków bloku dsp . Odczepienie atomu tlenu powoduje u drobin pierwiastków bloku $dsp(M)$ w odróżnieniu od drobin $sp(\Lambda)$ powstanie luki koordynacyjnej w obszarze orbitali sp :



e_z	8	CrO_4^{2-}	CrO_4^{3-}	CrO_4^{4-}	CrO_5^{5-}			
a	7	$Cr_2O_7^{2-}$	$(Cr_2O_7^{4-})$	$Cr_2O_7^{6-}$				
	6	CrO_3^0	(CrO_3^-)	CrO_3^{2-}	CrO_3^{3-}			
	5		$(Cr_2O_5^0)$					
	4			CrO_2^0	CrO_2^-			
	3				$Cr_2O_3^0$			
	2			CrO^{2+}	CrO^{+}	CrO^0		
	1							
	0				Cr^{3+}	Cr^{2+}		Cr^0_{met}
		0	1	2	3	4	5	6
		6+	5+	4+	3+	2+	1+	0
		Tlenki kwasowe		Tlenki amfoteryczne		Tlenki zasadowe		

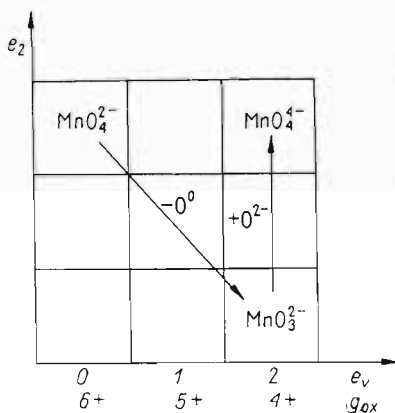
Rys. 64. Proste tlenowe drobiny chromu (połączenia dotychczas niezidentyfikowane w nawiasach)

Luka ta nadaje drobinie cechy kwasowe (anionoakceptorowe), które mogą ujawnić się w różnych reakcjach, a między innymi w reakcjach z zasadami:

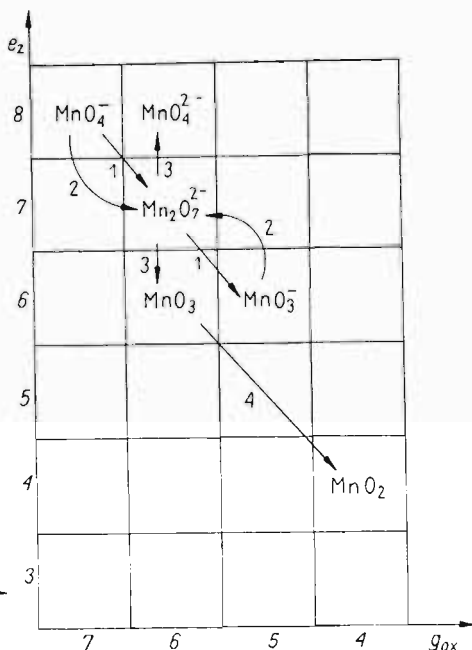


W środowisku donorów anionów tlenkowych proces rozkładu termicznego manganianów(VI) przebiega według schematu przedstawionego na rys. 65.

W środowisku obojętnym reakcja rozkładu termicznego manganianu(VII) ma przebieg bardziej złożony. Pojawienie się luki koordynacyjnej powoduje łączenie się drobin:

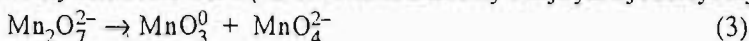


Rys. 65. Rozkład termiczny anionu manganianowego w środowisku zasadowym wg Gontarza



Rys. 66. Rozkład termiczny anionu manganawo-
wego(VII) w środowisku obojętnym wg
Gontarza

Nietrwały bimer rozkłada się z utworzeniem drobin o najwyższej koordynacji:



a nietrwały w warunkach rozkładu termicznego nadmanganianu MnO_3 ulega rozkładowi (rys. 66):



Elementarne mechanizmy reakcji z udziałem drobin pierwiastków bloku *dsp* są dotychczas mało poznane nawet w zakresie drobin tlenowych. Wydaje się, że klasyfikacja morfologiczna może tu być bardzo przydatna przy interpretacji wyników doświadczeń, gdyż umożliwia porównawcze studiowanie zarówno struktur, jak i ich przekształceń chemicznych.

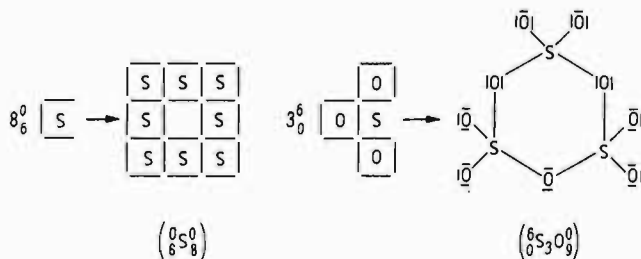
3.6. Klasyfikacja drobin wielocentrycznych

Przedstawiona klasyfikacja morfologiczna drobin prostych w formie tablicowej obejmuje drobinę z jednordzeniowym centrum koordynacji, obok których można rozmieścić również ich wielocentryczne pochodne opisane całkowitymi wartościami średnich \bar{e}_z i \bar{e}_v .

Średnie wartości \bar{e}_z i \bar{e}_v wynikają z sumy ładunków wniesionych przez ligandy nA i odpowiednio przez elektrony walencyjne ne podzielonej przez liczbę rdzeni centralnych mZ

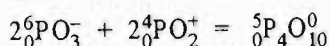
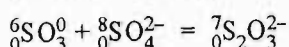
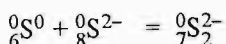
$$\bar{e}_z = \frac{nA}{mZ} \quad \bar{e}_v = \frac{ne}{mZ}$$

W szczególnych przypadkach wartości \bar{e}_z i \bar{e}_v mogą być liczbami całkowitymi. Ma to miejsce zawsze wówczas, gdy drobina złożona jest multimerem drobin prostych jednego rodzaju. Struktury takie są z reguły pierścieniowe. Ich przykładem może być siarka S_8^0 zbudowana z atomów S^0 lub trimer trójtlenku siarki S_3O_9^0 zbudowany z jednocentrycznych drobin SO_3^0

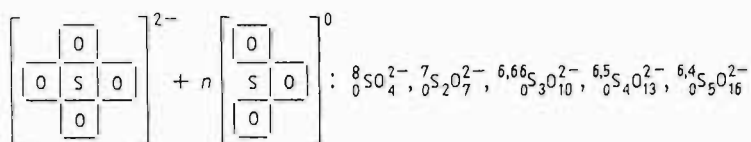
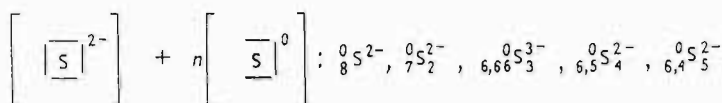


Jak już wskazano uprzednio rozdzielczość układu klasyfikacyjnego $e_z - e_v$ jest jednak w tym przypadku niewystarczająca i np. w polu tlenowych drobin siarki $e_z = 6$, $e_v = 0$ obok monomeru SO_3^0 znajdują się też wszelkie wywodzące się zeń pierścieniowe multimery $(\text{SO}_3)_n$.

Liczbami całkowitymi wyrażają się niekiedy wartości e_z i e_v drobin złożonych, na które składają się różne proste monomery odpowiednio względem nich rozmieszczone w klasyfikacji $e_z - e_v$, np.:



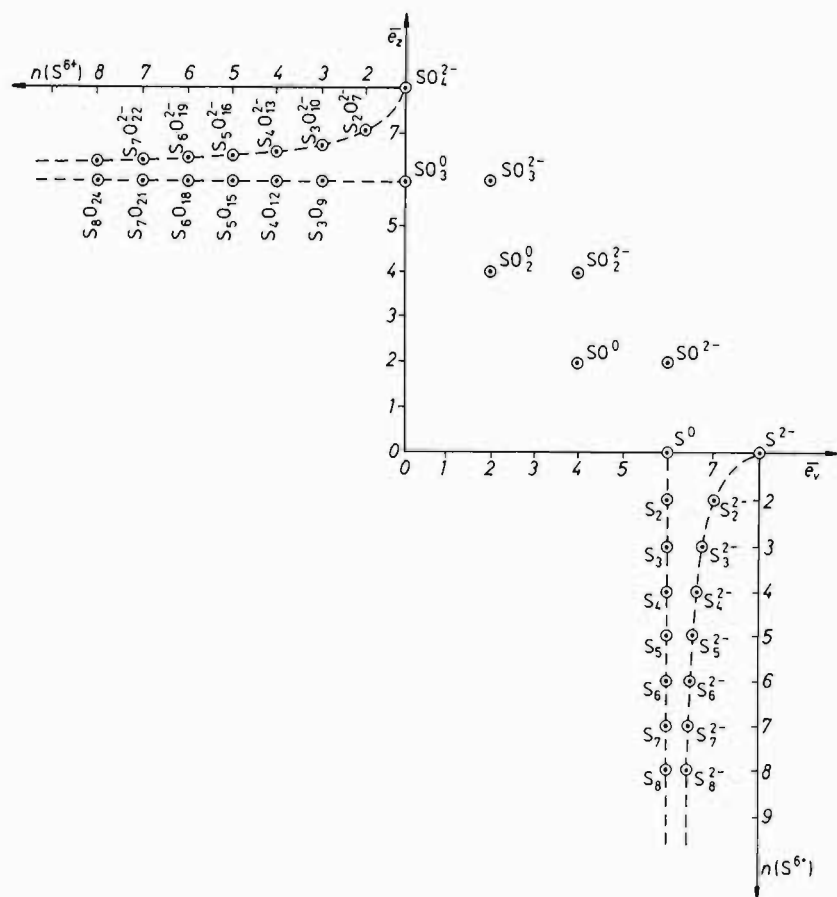
W ogólnym przypadku drobin wielocentrycznych składających się z różnych monomerów, \bar{e}_z i \bar{e}_v przyjmują wartości ułamkowe. I tak np. dla drobin stanowiących kombinację pełnego koordynatu S^{2-} czy SO_4^{2-} z drobinami z dwuelektronową luką koordynacyjną S^0 lub SO_3^0 mamy:



Rozmieszczenie tego rodzaju połączeń w przedstawionej tu klasyfikacji tablicowej jest oczywiście niemożliwe.

Klasyfikacja drobin złożonych danego pierwiastka z jednym rodzajem ligandów następuje dopiero w układzie trójwymiarowym określonym osiami \bar{e}_z i \bar{e}_v oraz osią liczby rdzeni centralnych w drobinie n .

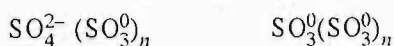
Szczególnością trwałością odznaczają się drobiny złożone o czysto ligandowym ($\bar{e}_v = 0$) albo czysto elektronowym ($\bar{e}_z = 0$) otoczeniu rdzeni centralnych. Rozważając tylko takie właśnie połączenia siarki można trzecią



Rys. 67. Klasyfikacja złożonych drobin siarki o $e_v = 0$ i złożonych drobin siarki o $e_z = 0$

oś $n(S^{6+})$ położyć na płaszczyźnie $e_z - e_v$ oddzielnie dla drobin beztlenowych siarki i oddzielnie dla złożonych drobin tlenosiarkowych (rys. 67). Zaobserwowana identyczność obrazów klasyfikacyjnych tlenowych i beztlenowych wielocentrycznych drobin siarki ma głębsze przyczyny i jest jeszcze jednym uzasadnieniem reguły Fajansa o równocenności par elektronowych i ligandów tlenkowych.

W obu przypadkach – tlenowych i beztlenowych drobin siarki rozmieszczonych w systemie – można stwierdzić istnienie szeregów zwanych *homologicznymi*, odznaczających się tym, że każda następna drobina szeregu jest utworzona z poprzedniej przez dodanie zawsze takiego samego elementu struktury, zwanego *różnicą homologiczną* Δ . Stanowią ją tu odpowiednio SO_3^0 oraz S^0 . Pierwszy człon szeregu nie zawierający w swym składzie różnicy homologicznej stanowi podstawę szeregu G . W rozważanym przypadku jest nim SO_4^{2-} oraz S^{2-} . Na tej zasadzie szeregi homologiczne można ująć wzorem ogólnym $G\Delta_n$. Szeregom przedstawionym w klasyfikacji na rys. 67 przypisujemy więc wzory:



Drobiny złożone, w których różnica homologiczna jest identyczna z podstawą szeregu, leżą na prostej prostopadłej do e_z lub e_v zwanej *prostą homologiczną*. Odpowiada ona wartości e_z lub e_v różnicy homologicznej. Drobiny, w których różnica homologiczna jest drobiną inną od drobiną stanowiącej podstawę szeregu, wyznaczają swoimi położeniami krzywe zbieżające w miarę wzrostu liczby rdzeni centralnych $n(\text{S}^{6+})$ do wartości $e_z(e_v)$ różnicy homologicznej (w rozważanym przypadku do prostej $e_z = 6$ lub $e_v = 6$). Jest zrozumiałe, że każdy szereg rozpoczynający się od dowolnej podstawy G i rozbudowywany o tę samą różnicę homologiczną będzie wyznaczał położeniami swych kolejnych drobin, w miarę wzrostu $n(\text{Z}^{k+})$, krzywe zbliżone do prostej homologicznej. Tego rodzaju grupę szeregów nazywamy *rodziną szeregów homologicznych*.

W rozpatrywanym obszarze klasyfikacyjnym drobin siarki nie tworzą większej liczby szeregów homologicznych i dlatego omawiane zagadnienie zostanie zilustrowane na przykładzie szeregów węglowodorowych. Punktowy system klasyfikacyjny stwarza zrozumiałe trudności w przedstawianiu wielowymiarowych układów na płaszczyźnie. Z tego powodu dąży się do ograniczenia różnorodności ligandów, operując np. zamiast drobinami tlenowodorowymi ich pozbawionymi wodoru szkieletami, co prowadzi do uzyskania spójności w przedstawianiu drobin wodorowych, tlenowych i tlenowodorowych. Na rysunku 68 przedstawiono klasyfikację szkieletów węglowodorów rodziny $\Delta = \text{C}^{2-}$. Jak widać, położenie krzywej wyznaczonej przez poszczególne drobin w szeregu zależy od

stąd:

$$\bar{e}_z = -\frac{4}{N}$$

W elektroobojętnych drobinach węglowodorów z równania bilansu ich ładunku

$$\bar{e}_z + \bar{e}_v = 4 \text{ wynika: } \bar{e}_z = 4 - \bar{e}_v. \text{ Stąd:}$$

$$\bar{e}_v = \frac{4}{N} + 4$$

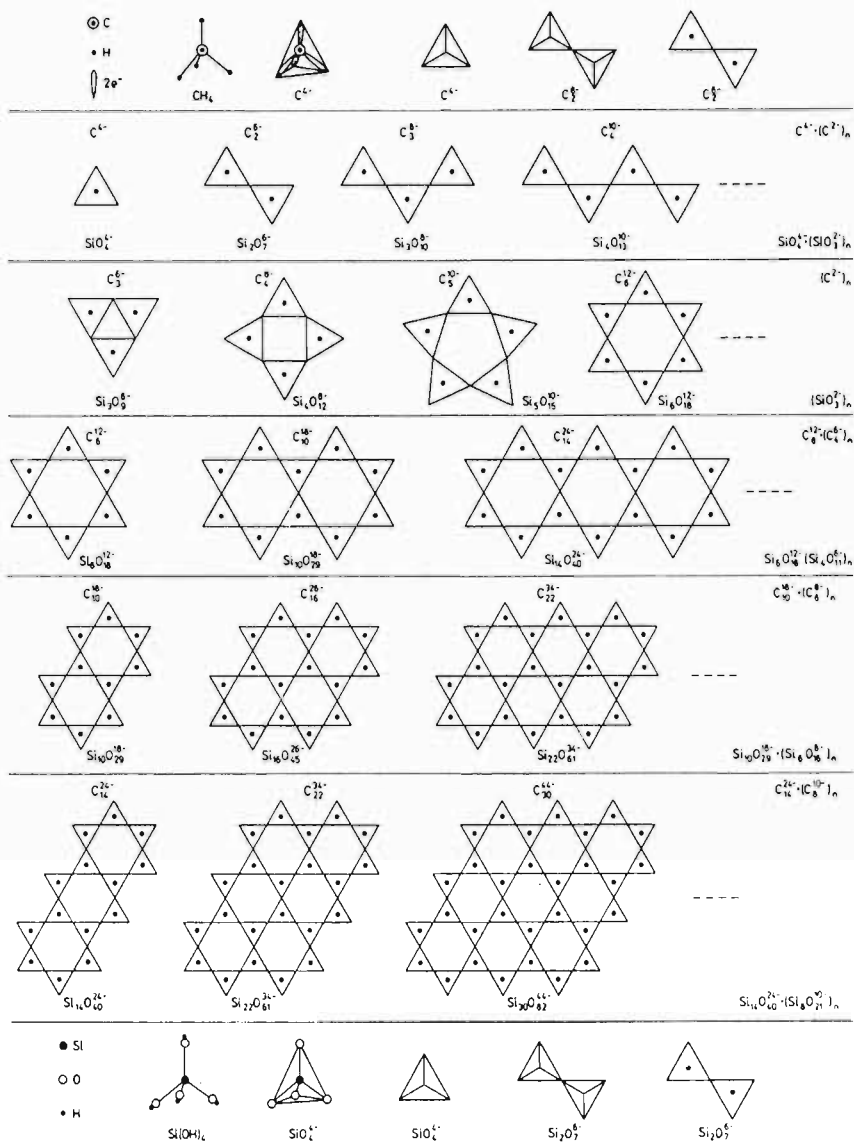
Wprowadzenie w miejsce liczby N , dotyczącej tylko węglowodorów, liczb \bar{e}_z i \bar{e}_v pozwala na objęcie klasyfikacją wielocentrycznych drobin nie tylko węgla, lecz i innych pierwiastków w różnym otoczeniu ligandowo-elektronowym, przy czym dochodzi się we wszystkich tych przypadkach do analogicznych systemów klasyfikacyjnych (por. rys.67). W tej sytuacji klasyfikacja Jurkiewicza okazuje się szczególnym przypadkiem klasyfikacji morfologicznej. Fakt ten jest o tyle zaskakujący, że została ona opracowana na podstawie całkowicie odmiennych przesłanek formalnych.

Oprócz tych prostych stosunkowo drobin można na podobnych zasadach klasyfikować i inne bardziej złożone połączenia. Interesującym niewątpliwie przykładem będą tu wielopierscieniowe węglowodory – pochodne cykloheksanu, jak i złożone krzemiany o analogicznych do węglowodorów nasyconych strukturach. Znajduje to swój wyraz w identycznym rozkładzie punktów klasyfikacyjnych tych tak różnych drobin złożonych. Na rysunku 69 przedstawiono struktury krzemianów i węglowodorów, a na rys.70 i 71 ich klasyfikację odpowiednio w układzie

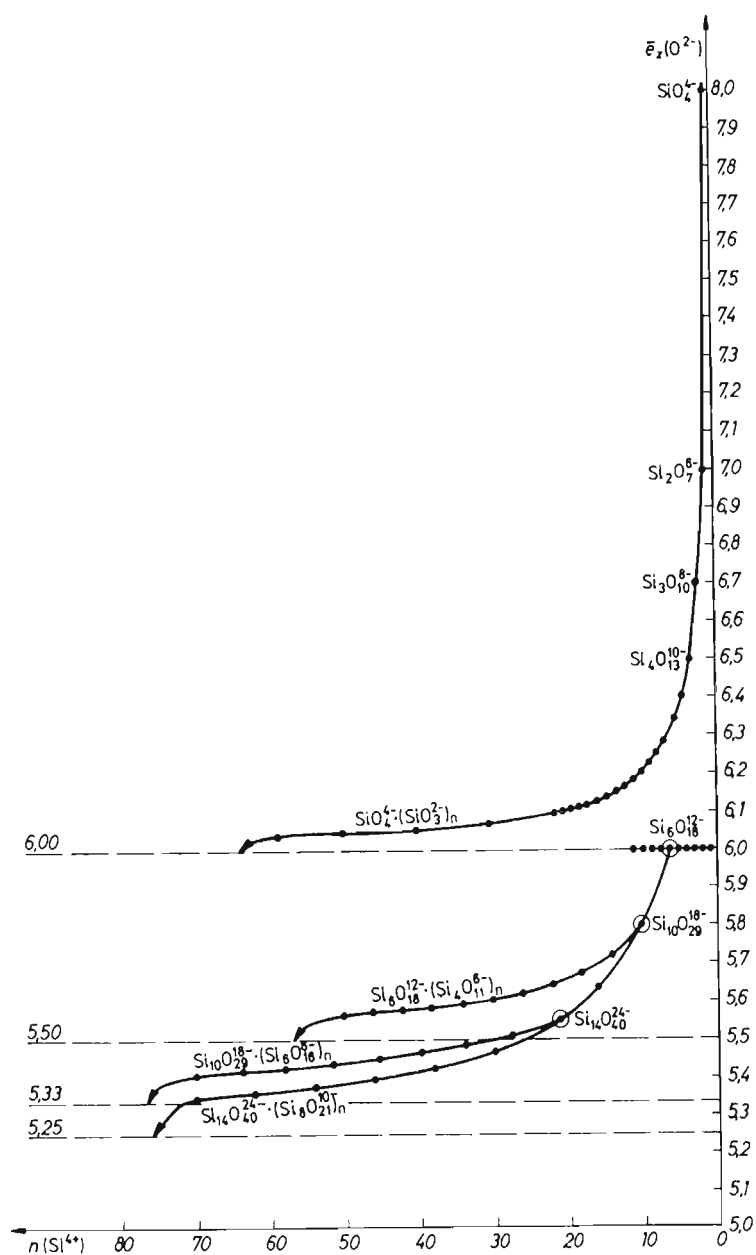
$$\bar{e}_z - n(\text{Si}^{4+}) \text{ i } \bar{e}_v - n(\text{C}^{4+})$$

Z chemicznego punktu widzenia istotne jest określenie kierunków przemian łączących drobinę w klasyfikacji. W układach obejmujących złożone połączenia określonego pierwiastka z określonymi ligandami, opartych na systemie osi $\bar{e}_v - n(\text{Z}^{k+})$ lub $\bar{e}_z - n(\text{Z}^{k+})$ drobinę o tej samej liczbie rdzeni centralnych ($n(\text{Z}^{k+}) = \text{const}$) są wzajemnie przekształcane odpowiednio w reakcjach red-ox lub ac-bas (rys.72, rys.73).

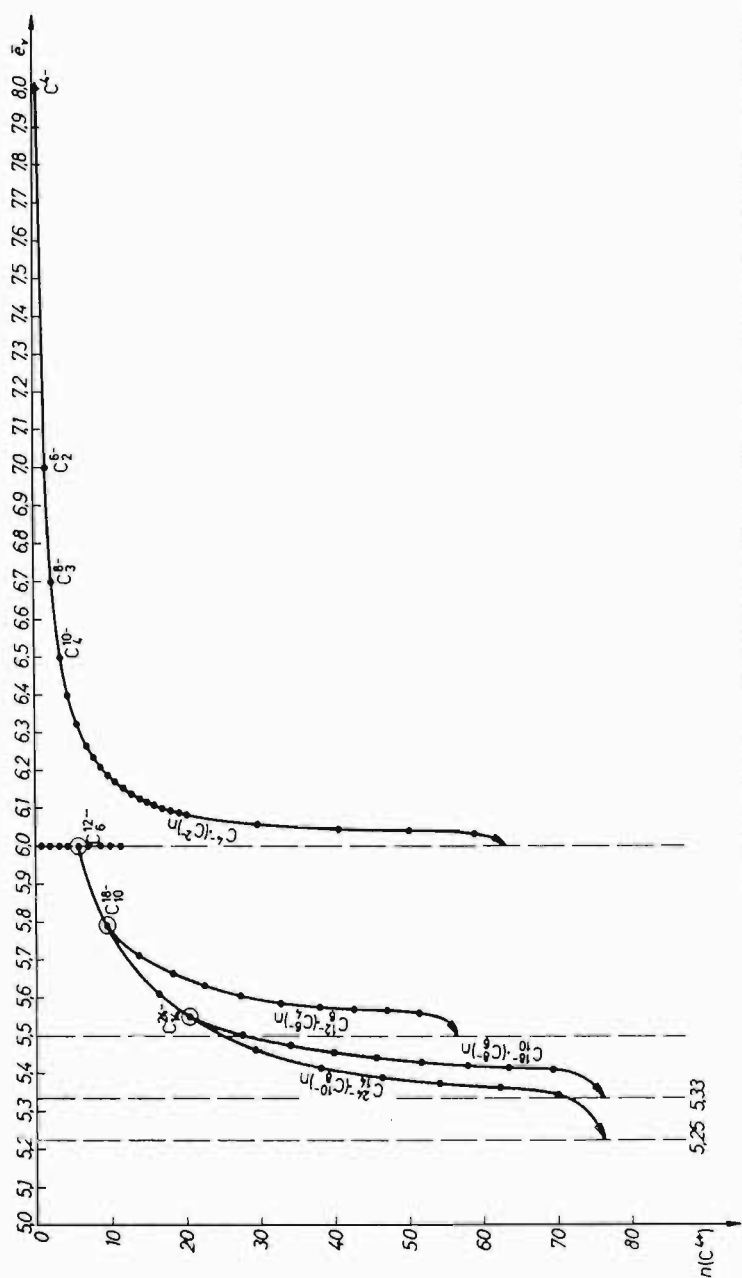
Drobinę zlokalizowaną na prostych homologicznych są polimerami jednego rodzaju monomerów, stąd też proste te wyznaczają kierunki reakcji polimeryzacji i depolimeryzacji (rys.72,rys.73).



Rys. 69. Struktury krzemianów i węglowodorów nasyconych

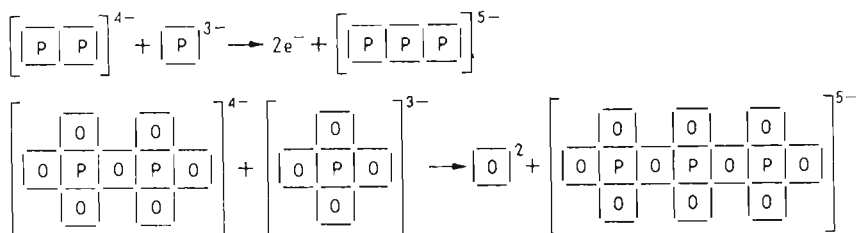


Rys. 70. Klasyfikacja morfologiczna szkieletów anionów krzemianów

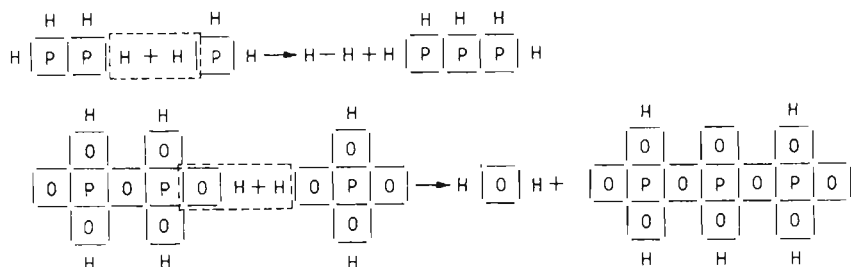


Rys. 71. Klasyfikacja morfologiczna szkieleatów łańcuchów i pierścieniowych węglowodorów nasyconych pochodnych cykloheksanu

W szeregach drobin wywodzących się z różnych podstaw G rozbudowywanych o tę samą różnicę homologiczną Δ , rozmieszczonych na krzywych zdążających asymptotycznie do prostej homologicznej, przemianą wiążącą jest reakcja kondensacji. W uproszczonym systemie klasyfikacji szkieletów (zamiast drobin wodorowych) reakcja kondensacji polega na odsłonięciu luki koordynacyjnej u jednego z reagujących ze sobą partnerów, formalnie skutkiem eliminacji pary elektronów lub anionu tlenkowego:

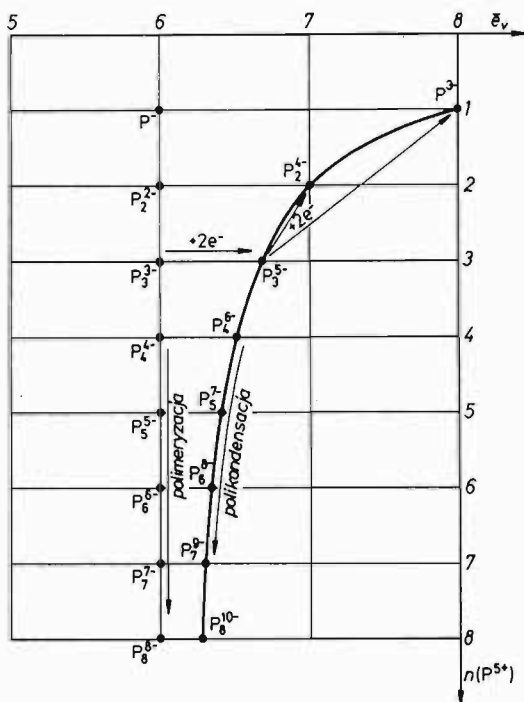


W rzeczywistych układach odsłonięcie luki jest spowodowane wydzielaniem albo wolnego wodoru, albo elektroobojętnej drobiny (w rozważanym przypadku wody):



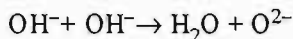
Reakcja kondensacji drobin o elektronowo-wodorowym otoczeniu koordynacyjnym zawierają więc elementy sprzężonego aktu redac-oxbas związanego z wydzielaniem wolnego wodoru, którego odpowiednikiem w klasyfikacji szkieletów jest proces red-ox. Takie bowiem przemiany prowadzą do odsłonięcia luki koordynacyjnej, powodującej połączenie się drobin ze sobą (rys. 72).

W przypadku natomiast drobin o czysto ligandowym otoczeniu akt kondensacji wynika z reakcji kwasowo-zasadowej, polegającej na przeniesieniu

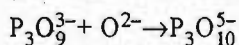


Rys. 72. Reakcje homordzeniowych drobin złożonych fosforu w klasyfikacji morfologicznej

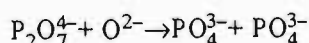
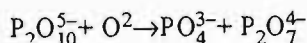
protonów w sferze ligandów i wydzieleniu elektroobojętnego drobin protonowej. Reakcja ta zaliczana do dysproporcjonacji kwasowo-zasadowej:



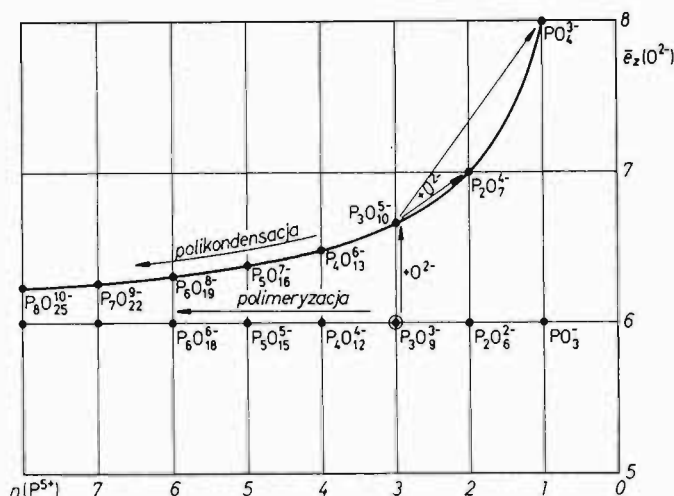
powoduje powstanie luki przy centrum koordynacji. W klasyfikacji szkieletów odpowiada to odłączeniu anionu tlenkowego (rys.73). Dla zilustrowania kierunków innych reakcji rozważmy przykładowo działanie zasady (donora anionów tlenkowych) na drobinę pierścieniową leżącą na prostej homologicznej. W pierwszym etapie działania donora ligandów tlenkowych następuje otwarcie pierścienia i utworzenie drobinę łańcuchowej z tą samą liczbą rdzeni centralnych:



W kolejnych etapach działania zasady następuje depolimeryzacja wskutek tworzenia się monocentrycznych drobin o pełnej koordynacji (rys. 73):



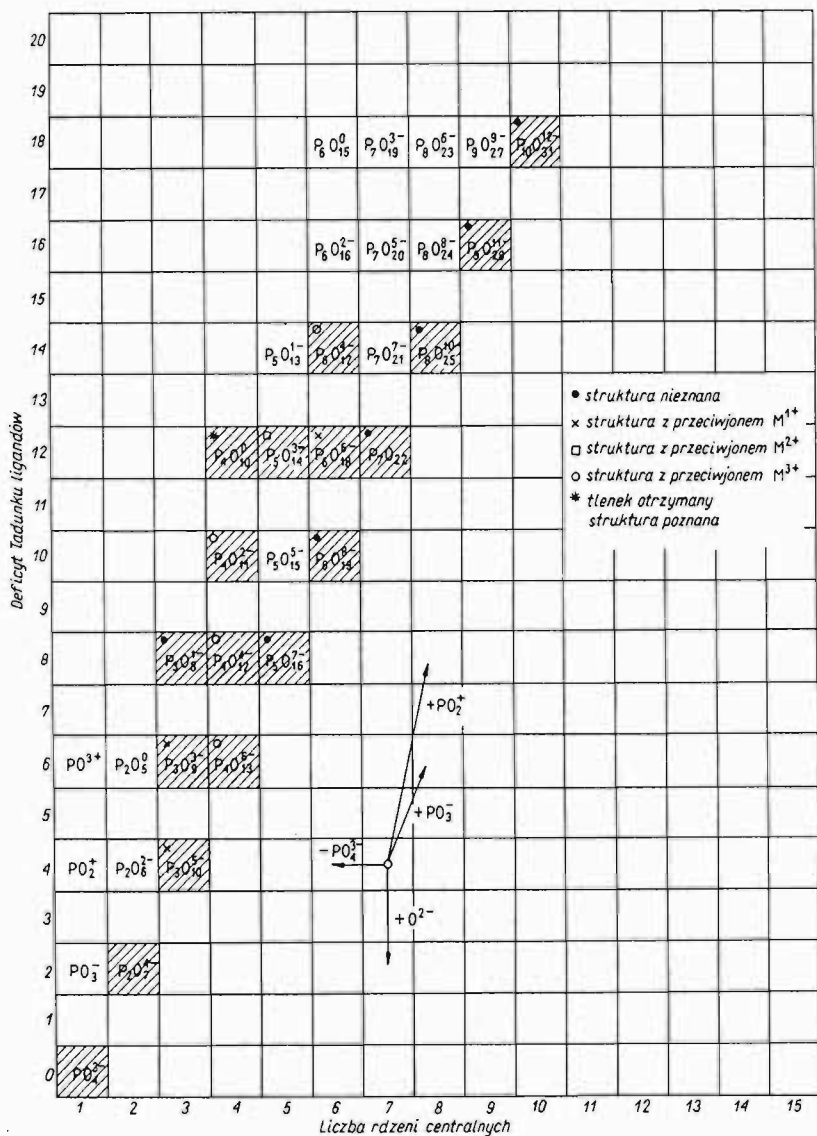
Podobny przebieg będzie miała reakcja działania reduktora na pierścienio-
wą drobinę złożoną z otoczeniem koordynacyjnym w postaci elektronów
i protonów. W pierwszym etapie nastąpi otwarcie pierścienia, a następ-
nie stopniowe utworzenie jednocentrycznych drobin o pełnej koordyna-
cji (rys.72).



Rys.73. Reakcje tlenowych drobin złożonych fosforu w klasyfikacji morfologicznej

Obok możliwości odwzorowania związków złożonych przez punkty w układzie \bar{e}_z-n lub \bar{e}_v-n można wskazać na możliwości ich klasyfikacji tablicowej warunkowanej opisem połączeń liczbami całkowitymi. Komplikacja struktur towarzysząca zmniejszaniu liczb \bar{e}_v i \bar{e}_z wskazuje na to, że jej przyczyną są deficyty bądź elektronów walencyjnych, bądź ligandów.

Jeżeli w układzie jest dość elektronów walencyjnych lub dość ligandów, to powstają drobin y proste z pełnym otoczeniem elektronowym lub

Rys. 74. Klasyfikacja tablicowa złożonych tlenowych drobin fosforu $n - dl$

ligandowym albo mieszanym, jak np. P^{3-} , S^{2-} , Cl^{-} ; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^{-} , czy wreszcie PO_3^{3-} , SO_3^{2-} , ClO_3^{-} . Każdy niedobór elementów stanowiących otoczenie rdzenia centralnego prowadzi do asymetrii, która może zostać wyeliminowana przez odpowiednie łączenie się drobin prostych ze sobą.

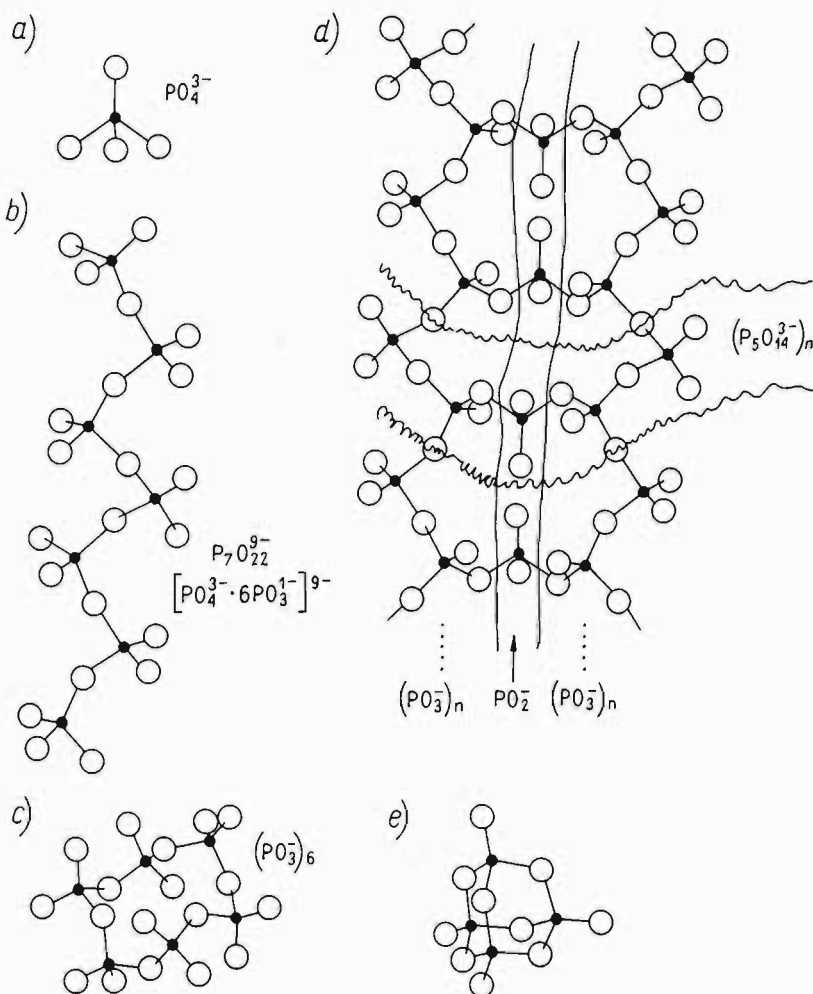
Deficyt ligandów lub elektronów warunkujący komplikacje struktury może być określony nie tylko liczbami \bar{e}_v i \bar{e}_c , ale również całkowitym ładunkiem ligandów lub elektronów brakującym w drobinie do uzyskania pełnej koordynacji. Na przykład w S_8^0 deficyt ten wynosi $16 e^{-}$, tyle bowiem elektronów brakuje do utworzenia ośmiu prostych anionów S^{2-} . Deficyt $P_4O_{10}^0$ wynosić będzie więc $12 A^{-}$, gdyż sześciu dwuujemnych ligandów tlenkowych brakuje do utworzenia anionów PO_4^{3-} o pełnej koordynacji. Na rysunku 74 przedstawiono przykładowo klasyfikację tlenowych drobin fosforu(V) w układzie: liczba rdzeni centralnych w drobinie n i deficyt ligandów tlenkowych ld w wartościach ładunku elementarnego. Dwuujemność ligandu tlenkowego sprawia, że szeregi o nieparzystych wartościach ld są puste.

W poszczególne pola klasyfikacji wpisano wzory sumaryczne drobin z zaznaczeniem drobin otrzymanych. Przy drobinach anionowych uwzględniono rodzaj kationu soli, której struktura została oznaczona.

Wskazano na trzy zasadnicze rodzaje przekształceń: pobranie lub oddanie O^{2-} , pobranie lub oddanie PO_3 , PO_2 oraz eliminację PO_4^{3-} . Kierunki tych przemian zaznaczono na rysunku 74.

Przedstawiony system podobnie jak inne nie rozróżnia odmian izomerycznych, co sprawia szczególną niedogodność w przypadku drobin łańcuchowych, wśród których występuje znaczna, ograniczona jedynie długością łańcucha, liczba izomerów o tej samej lokalizacji określonej liczbami n i ld . W tym zakresie układ ogranicza różnorodność drobin do łańcuchów nierozgałęzionych.

Przy stałym deficycie ligandów tlenkowych tlenowe drobin fosforu zmieniają swą budowę w wyniku eliminacji pełnego koordynatu PO_4^{3-} . Przy $ld=12$ największa liczba rdzeni fosforu występuje w anionie $P_7O_{22}^{9-}$, w którym obok pełnego koordynatu PO_4^{3-} można wyróżnić sześć anionów PO_3 . Każdy z nich ma jedną lukę koordynacyjną, która ulega eliminacji

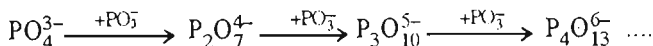


Rys. 75. Wpływ drobin prostych z niepełną koordynacją na budowę złożonych drobin fosforu: a) drobina o pełnej koordynacji PO_4^{3-} , b) drobina z udziałem PO_4^{3-} i $6PO_3^-$, c) drobina z udziałem $6PO_3^-$, d) drobina z udziałem $4PO_3^-$ i PO_2^+ , e) drobina z udziałem $2PO_3^-$ i $2PO_2^+$

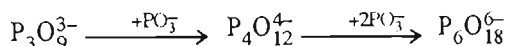
przez połączenie się między sobą, a w końcu z pełnym koordynatem PO_4^{3-} (rys. 75a) i utworzenie siedmioelementowej drobin łańcuchowej: $[\text{PO}_4^{3-} 6\text{PO}_3^-]$ (rys. 75b). Jeżeli z łańcuchowego $\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$ usuniemy PO_4^{3-} , to w powstałym anionie $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ zostaje odkryta luka koordynacyjna, która może zostać zlikwidowana przez zamknięcie pierścienia (rys. 75c). Odjęcie następnego PO_4^{3-} spowoduje pojawienie się w pozostałości, obok czterech jednolukowych składników PO_3^- tworzących dwa poliłańcuchy, elementu struktury PO_2^+ z dwiema lukami koordynacyjnymi, mającego zdolność do spinania łańcuchów. Powstaje struktura polimeryczna (rys. 75d), składająca się z dwóch łańcuchów $(\text{PO}_3^-)_n$ powiązanych ze sobą mostkami PO_2^+ , tworzących wstęgę ośmioczłonowych pierścieni.

Eliminacja z monomeru $(\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-})_n$ kolejnego PO_4^{3-} powoduje powstanie drugiego dwulukowego PO_2^+ . Prowadzi to do zrównania liczb składników PO_3^- i PO_2^+ , utraty ładunku i powstania drobin tlenku P_4O_{10} (rys 75e).

W klasyfikacji *n-dl* (rys. 74) można wskazać na cały szereg zależności strukturalnych. Zwiększenie udziału PO_3^- w drobinie złożonej może spowodować wydłużenie części łańcuchowej, jak to ma miejsce w szeregu:

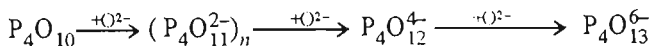


Wprowadzenie PO_3^- do pierścienia powoduje również jego rozbudowę:



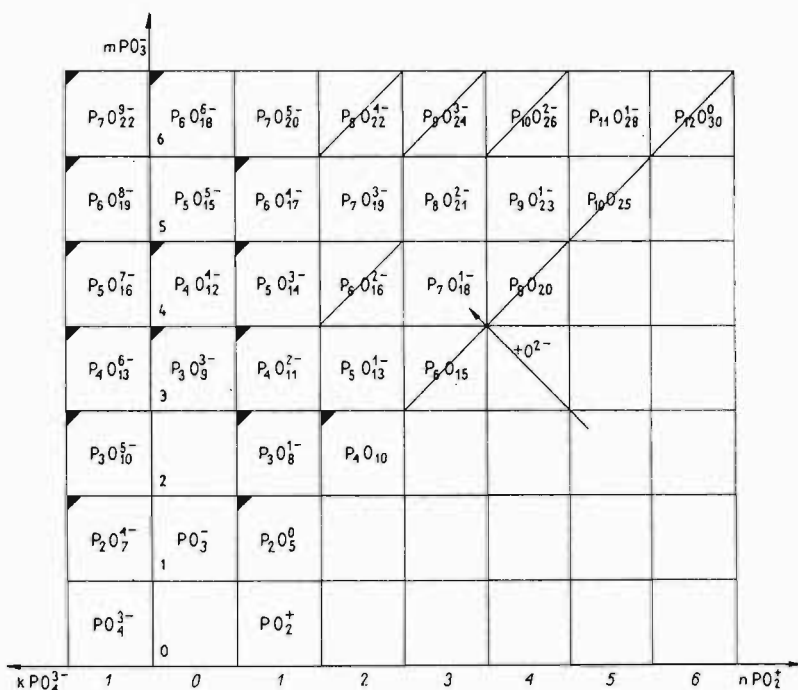
Natomiast dodanie PO_2^+ komplikuje strukturę w sposób bardziej złożony, prowadząc np. od pierścienia czteroczłonowego $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ do polimeru wstęgowego $(\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-})_n$.

Dodawanie ligandów tlenkowych upraszcza strukturę, np. w drobinach czterofosforowych:



Wiązanie ligandu O^{2-} powoduje przejście do przestrzennego klatkowego $\text{P}_4\text{O}_{10}^0$ poprzez płaski polimer z ośmio- i dwunastoczłonowymi pierścieniami skondensowanymi do pierścienia czteroczłonowego i wreszcie do liniowego łańcucha $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

Deficyt ligandowo-elektronowy drobin złożonych można ująć klasyfikacyj-



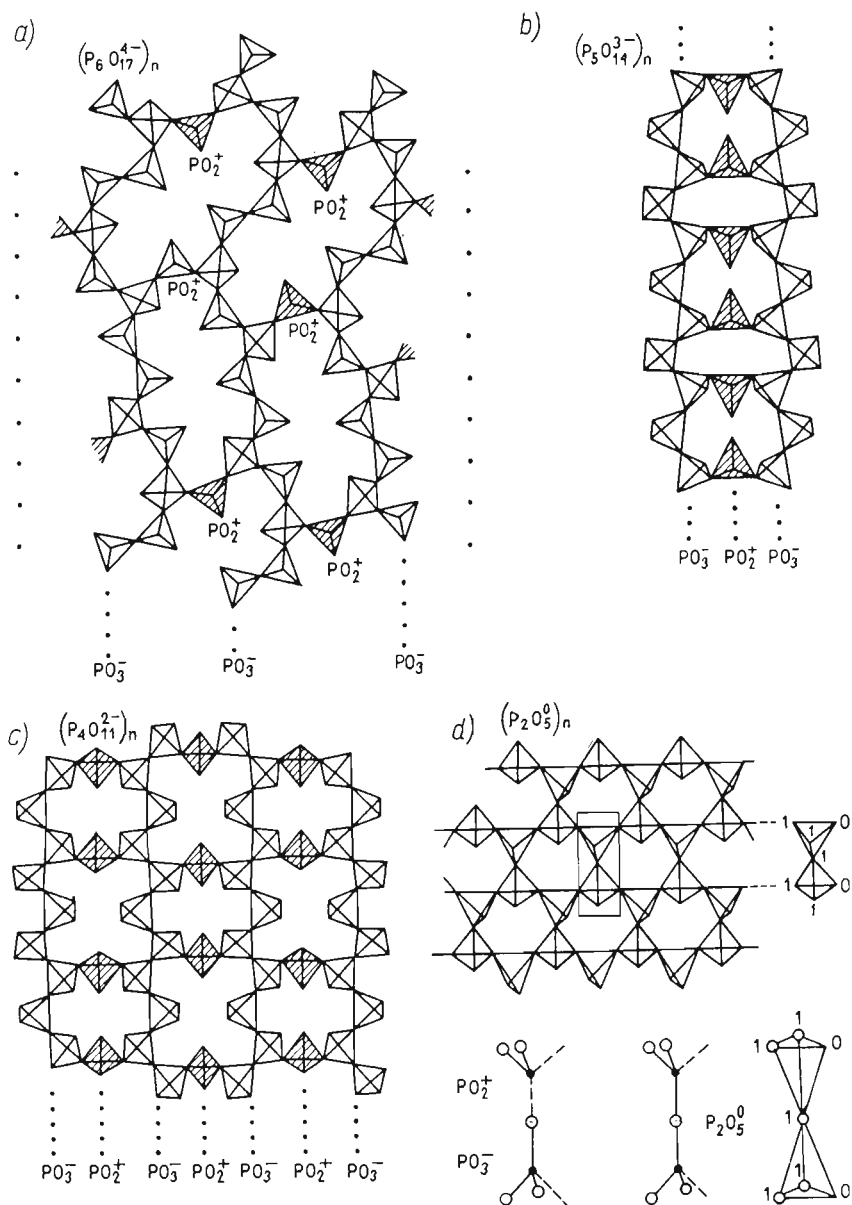
Rys. 76. Wielocentryczne tlenowe drobin fosforu(V). Drobinę poznane w postaci mono- lub polimerycznej oznaczono zacienieniem górnego rogu pola. Drobinę powtarzającą skład empiryczny przekreślono

nie jeszcze w inny sposób, odkładając na osiach udziały drobin prostych z kolejnymi brakami koordynacyjnymi. W przypadku tlenowych drobin fosforu będą to: pełny koordynat PO_4^{3-} w udziale najwyżej jednej drobin obok drobin z jedną i dwiema lukami koordynacyjnymi $m \text{ PO}_3^-$ i $n \text{ PO}_2^+$. Prowadzi to do klasyfikacji tablicowej przedstawionej na rys. 76.

Zacienienie górnego lewego rogu pól klasyfikacyjnych oznacza, że drobina została otrzymana.

Kierunki przekształceń z udziałem PO_4^{3-} , PO_3^- , PO_2^+ są wyznaczone osiami układu. Przemiany kwasowo-zasadowe z udziałem ligandu O^{2-} przebiegają w kierunkach przeciwprostokątnych osi PO_3^- i PO_2^+ .

Szereg $k \text{ PO}_4^{3-} = 1$ stanowią łańcuchowe aniony polifosforanów, szereg



Rys. 77. Sieciący wpływ drobin z dwiema lukami koordynacyjnymi PO_2^+ na łańcuchy $(PO_3^-)_n$: a) $PO_3^- + PO_2^+$, b) $4PO_3^- + PO_2^+$, c) $5PO_3^- + PO_2^+$, d) $2PO_3^- + 2PO_2^+$. Elementy drobin PO_2^+ oznaczono gwiazdką

o zerowych k PO_4^{3-} i n PO_2^+ tworzą pierścienie metafosforanowe, natomiast w szeregu o n $\text{PO}_2^+ = 1$ występują złożone struktury ultrafosforanowe.

Usunięcie anionu fosforanowego PO_4^{3-} , zamykającego lukę PO_3^- łańcucha $(\text{PO}_3^-)_n$ powoduje przejście od łańcuchowych drobin szeregu $k\text{PO}_4^{3-} = 1$ do szeregu drobin pierścieniowych $k\text{PO}_4^{3-} = n\text{PO}_2^+ = 0$. Wprowadzenie z kolei do układu łańcuchowego (PO_3^-) elementów PO_2^+ prowadzi do powiązania ze sobą łańcuchów poprzez mostki PO_2^+ i utworzenia polimerycznych układów pierścieniowych. Na rysunku 77 przedstawiono kolejne struktury skondensowanych pierścieni zmieniające się w miarę zmniejszania się udziału elementów PO_3^- . Polimer $(\text{P}_6\text{O}_{17}^{4-})$, którego monomer zawiera 5 PO_3^- obok PO_2^+ stanowi płaski kondensat 14-członowych pierścieni (rys. 77a). Zmniejszenie udziału PO_3^- w $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}(4\text{PO}_3^- \cdot \text{PO}_2^+)$ prowadzi do powstania wstęgi z 8-członowych pierścieni (rys. 77c). Dalsze zmniejszenie udziału elementów PO_3^- występujące w $\text{P}_4\text{O}_{11}^{2-}(3\text{PO}_3^- \cdot \text{PO}_2^+)$ prowadzi do dwuwymiarowej polidrobiny składającej się z pierścieni ośmioczłonowych (rys. 77c). Budowa anionu $\text{P}_3\text{O}_8^{5-}$ składzie $(2\text{PO}_3^- + \text{PO}_2^+)$ nie została poznana. Natomiast przy stosunku PO_3^- do PO_2^+ jak 1:1 tworzy się płaski polimer odmiany tlenku fosforu(V) (rys. 77d), w którym nie można już wyróżnić łańcuchów $(\text{PO}_3^-)_n$.

Oprócz klatkowego tlenku P_4O_{10} nie poznano żadnych połączeń o stechiometrii zapowiadającej obecność dwóch, trzech itd. elementów PO_2^+ w fosforowej złożonej drobinie tlenowej. Część z nich ma skład będący wielokrotnością składu polimerów z szeregu $n\text{PO}_2^+ = 1$. Część natomiast reprezentuje składy nieznane w trzech pierwszych szeregach, np. $\text{P}_5\text{O}_{13}^-$ czy $\text{P}_7\text{O}_{13}^{2-}$ z dwiema PO_2^+ lub z trzema PO_2^+ ; P_7O_{18} $\text{P}_8\text{O}_{21}^{2-}$ czy czterema PO_2^+ ; P_9O_{23} . Należy przypuszczać, że będą to wysoce usieciowane polimery przestrzenne.