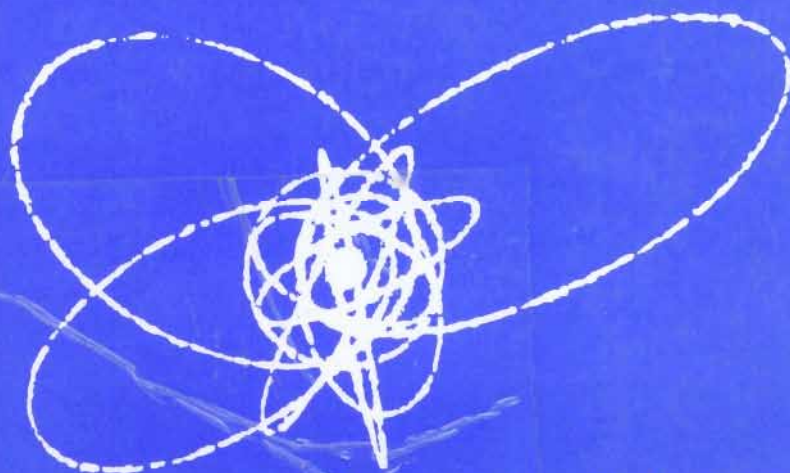


Andrzej Górski

**KLASYFIKACJA  
PIERWIASTKÓW  
CHEMICZNYCH  
I ZWIĄZKÓW  
NIEORGANICZNYCH**



Oficyna Wydawnicza  
Politechniki Warszawskiej



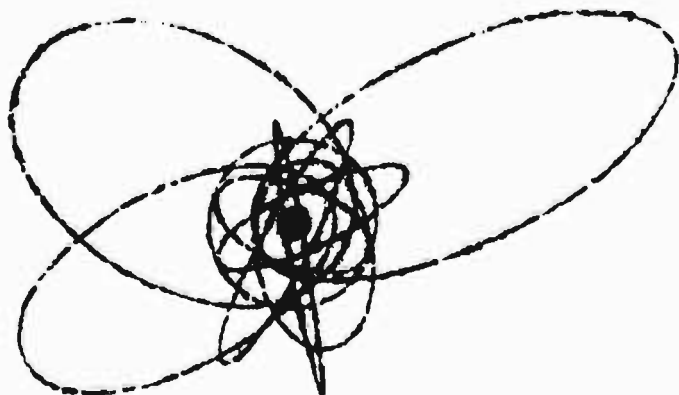
Andrzej Górski

**KLASYFIKACJA  
PIERWIASTKÓW  
CHEMICZNYCH  
I ZWIĄZKÓW  
NIEORGANICZNYCH**



Andrzej Górski

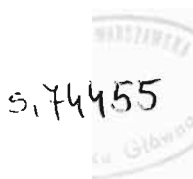
**KLASYFIKACJA  
PIERWIASTKÓW  
CHEMICZNYCH  
I ZWIĄZKÓW  
NIEORGANICZNYCH**



Warszawa 2003  
Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej



Poprzednie wydanie ukazało się nakładem Wydawnictw Naukowo-Technicznych



Projekt okładki

*Danuta Czudek-Puchalska*

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2003

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany, ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

**ISBN 83-7207-417-8**

Księgarnia internetowa

Oficyny Wydawniczej Politechniki Warszawskiej

[www.wpw.pw.edu.pl](http://www.wpw.pw.edu.pl)

Oficyna Wydawnicza PW, ul. Polna 50, 00-644 Warszawa, tel. 825-75-18

Wydanie III. Ark. druk. 13,5. Druk ukończono w maju 2003 r. Zam. nr 162/03

Drukarnia OWPW, ul. Kosińska 12/16, 02-321 Warszawa, tel. 660-40-26

BFGM/K/172-04

# **SPIS TREŚCI**

## **Przedmowa - 7**

## **1. Ogólne zasady klasyfikacji struktur chemicznych - 9**

- 1.1. Znaczenie klasyfikacji w chemii - 9
- 1.2. Rozwój metod klasyfikacji - 11
- 1.3. Podział metod klasyfikacji - 28
- 1.4. Hierarchia struktur chemicznych - 33
- 1.5. Klasyfikacja struktur subatomowych - 37

## **2. Układ okresowy pierwiastków - 48**

- 2.1. Mendelejew i jemu współcześni - 48
- 2.2. Podstawy układu okresowego pierwiastków - 51
- 2.3. Układ okresowy rdzeni pierwiastków chemicznych - 58
- 2.4. Układ okresowy jako podstawa klasyfikacji związków chemicznych - 68

## **3. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych i ich złożonych pochodnych - 72**

- 3.1. Drobiny proste - 72
- 3.2. Jednolita definicja kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów - 76

- 3.3. Zasady klasyfikacji morfologicznej drobin prostych - 85
- 3.4. Budowa drobin w klasyfikacji morfologicznej - 103
- 3.5. Reakcje elementarne w klasyfikacji morfologicznej - 120
- 3.6. Klasyfikacja drobin wielocentrycznych - 135

## **4. Przykłady zastosowań klasyfikacji morfologicznej - 154**

- 4.1. Klasyfikacyjna ocena możliwości istnienia nieznanych drobin - 154
- 4.2. Metody otrzymywania i właściwości drobin w klasyfikacji morfologicznej - 161
- 4.3. Mechanizmy rozkładu termicznego soli w klasyfikacji morfologicznej - 174
- 4.4. Analiza klasyfikacyjna przekształceń  $\text{SO}_2$  w atmosferze - 180
- 4.5. Klasyfikacja morfologiczna jako metoda porządkowania nowo zbadanych klas związków - 189
- 4.6. Aspekty dydaktyczne klasyfikacji morfologicznej - 201

## **Literatura cytowana - 205**

## **Skorowidz - 211**

# PRZEDMOWA

Monografia, której drugie wydanie przedstawiam Czytelnikom, jest poświęcona mojej i moich uczniów wieloletniej działalności w dziedzinie klasyfikacji związków chemicznych. Znalazła ona swój wyraz w kilkudziesięciu publikacjach, których wykaz zamieszczono na końcu książki. Prace nad klasyfikacją prowadziłem mając na względzie jej zastosowanie w nauczaniu chemii nieorganicznej, a także przydatność w badaniach naukowych.

Dydaktyczne walory klasyfikacji połączeń są oczywiste, gdyż ułatwia ona przyswojenie w sposób uporządkowany wiedzy o związkach chemicznych i ich właściwościach. Mam nadzieję, że posłużenie się opisanymi tu metodami oszczędzi uczącym się wysiłku pamięciowego i jednocześnie pozwoli dostrzec wiele interesujących, a czsem może i nie zauważonych dotychczas prawidłowości.

W badaniach natomiast klasyfikacja pozwala dokonać właściwego doboru związków w zależności od celu, jaki chce się osiągnąć, ułatwia interpretację uzyskanych wyników i sformułowanie szerszych uogólnień. Umożliwia również weryfikację wyników badań określonego związku przez porównanie ze związkami podobnymi, czyli znajdującymi się w bezpośrednim otoczeniu klasyfikacyjnym badanego połączenia.

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność moim najbliższym uczniom – doktorantom. Ich pełna zapału, twórcza praca nad klasyfikacją związków i jej zastosowaniami oraz okazywana mi przyjaźń stworzyły atmosferę, dzięki której mogliśmy wspólnie dojść do pewnych osiągnięć w tej tak rzadko uprawianej, a naszym zdaniem tak istotnej dziedzinie chemii.

W przygotowaniu do druku uzupełnionego drugiego wydania tej książki spotkałem się z wielką życzliwością ze strony wydawnictwa i redakcji chemii, za co pragnę serdecznie podziękować.



# OGÓLNE ZASADY KLASYFIKACJI STRUKTUR CHEMICZNYCH

---

## 1.1. Znaczenie klasyfikacji w chemii

Zagadnienia struktury i przemian materii są jak wiadomo domeną fizyki i chemii. Postępujące, coraz silniejsze zazębianie się, przede wszystkim metodyczne, tych dwóch nauk spowodowało, że dość wyraźna jeszcze na początku naszego stulecia oddzielająca je granica uległa całkowitemu zatarciu. Dziedziny, które zgodnie z klasycznym podziałem należałoby uważać za chemiczne, jak np. nauka o przekształceniach nuklidów prowadzących do wymarzonej jeszcze przez alchemików transmutacji metali, są ze względów metodycznych wyłącznie obiektem badań fizyki. Są też i dziedziny z założenia należące do fizyki, jak np. termodynamika, której rapidowny rozwój nastąpił w chemii, dzięki jej zastosowaniu do charakterystyki energetycznej związków chemicznych pozwalającej na przewidywanie ich reaktywności. Tego typu przykładów można przytoczyć wiele. Chemiczna tematyka budowy i przekształceń ciał stałych jest przedmiotem zainteresowania również fizyków, podczas gdy badania nad elektrolizą i powstawaniem siły elektromotorycznej, będące konsekwencją prac Faradaya, rozwijają się przede wszystkim w chemii.

Istnienie granicy między fizyką a chemią, jeżeli w ogóle o takiej granicy jest sens mówić, powinno być rozważane w innej płaszczyźnie. Nie budzi

sprzeciwu stwierdzenie, że przedmiotem badań chemii są związki chemiczne i ich przekształcenia wraz z pełnym opisem zmian struktury, stanów energetycznych, jak również mechanizmów reakcji, szybkości ich przebiegu i równowag, do których zmierzają. W badaniach chemicy stosują zarówno fizyczne metody doświadczalne, jak i specyficzne metody chemiczne. Zasadnicza różnica między podejściem fizyka i chemika pojawia się na etapie planowania badań, a następnie dopiero przy formułowaniu wniosków i uogólnień na podstawie przeprowadzonych doświadczeń.

Dla fizyka każde połączenie chemiczne stanowi wyizolowane zjawisko. Dąży on do uogólnień umożliwiających określenie cech związku metodami *ab initio*, to jest poznania zależności funkcyjnych, które pozwalają, wychodząc od cech cząstek elementarnych  $S_e$  przewidzieć właściwości jąder atomowych  $S_j$ , by na ich podstawie określić cechy atomów  $S_a$ , a dalej cząsteczek  $S_c$  i wreszcie tworzonych przez nie układów makroskopowych  $S_m$ , a więc do poznania całego szeregu funkcji:

$$S_m = f(S_c) \quad S_c = f(S_a) \quad S_a = f(S_j) \quad S_j = f(S_e)$$

Dla chemika natomiast każdy związek chemiczny jest elementem określonego zbioru połączeń. Interesują go prawidłowości w zmienności cech połączeń, których określenie umożliwia przewidywanie właściwości związków niezmany. Chemicy są zatem zainteresowani głównie zależnościami funkcyjnymi, w których związki chemiczne są argumentami funkcji ich właściwości.

Możliwości szczegółowego badania takich funkcji pojawiają się wówczas, gdy zbiór został w jakiś sposób uporządkowany. Można tego dokonać np. przez przypisanie poszczególnym obiektom zbioru (związkowi chemicznemu) pewnych liczb, które umożliwiają ich odwzorowanie w postaci punktów na osi liczbowej. Przypisanie dwóch, trzech lub  $n$  liczb poszczególnym obiektom stanowiącym argumenty funkcji prowadzi do ich uporządkowania odpowiednio w przestrzeni dwu-, trój- lub  $n$ -wymiarowej. W badaniach z dziedziny chemii podstawowe są więc problemy klasyfikacji połączeń chemicznych związane z metodyką przyporządkowania związkowi liczb, według których zostają one odwzorowane w odpowiedniej przestrzeni klasyfikacyjnej, stanowiąc układ zmiennej niezależnej. Można udowodnić, że istnieje tylko jeden sposób rozmieszczenia związków w przestrzeni klasyfikacyjnej, przy którym ich właściwości, wprowadzane jako wartości funkcji, mają przebiegi regularne. Dla każdego określo-

nego zbioru związków istnieje zatem tylko jeden optymalny system klasyfikacyjny, do którego mogą prowadzić jednak różne zasady przypisywania związkowi liczb, uwzględniające różne parametry. Do układu okresowego pierwiastków można dojść np. albo porządkując je według ciężarów atomowych oraz stechiometrii tlenków i wodoroków, albo uwzględniając liczby atomowe oraz liczby i rozkład elektronów walencyjnych lub wreszcie opierając się tylko na budowie elektronowej pierwiastków.

## 1.2. Rozwój metod klasyfikacji

W okresie przedmendelejewowskim dzielono związki chemiczne na grupy wewnętrznie nieuporządkowane, kierując się albo podobieństwami w budowie, a ściślej w składzie pierwiastkowym (tlenki, chlorki, wodorotlenki, węglowodory itp.), albo w reaktywności połączeń (kwasy, zasady, sole, alkohole itp.). Tworzono też grupy uporządkowane, do których należy zaliczyć szeregi homologiczne połączeń różniących się od siebie o określony element strukturalny. Metodę tę stosowano przede wszystkim do związków organicznych, porządkując połączenia wyodrębnionych grup, różniące się od siebie o element  $\text{CH}_2$ , według liczb atomów węgla w cząsteczkach. Szeregi takie przedstawiono wzorami ogólnymi, np.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  to szereg węglowodorów nasyconych,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  – szereg alkoholi,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  – szereg aldehydów, itd.

Zasadniczego przełomu w dziedzinie klasyfikacji w chemii dokonał w roku 1869 Dymitr Mendelejew [1]. Opracowując układ okresowy pierwiastków (rys. 1) brał on pod uwagę oprócz mas atomowych i właściwości pierwiastków, również i periodycznie powtarzające się ich właściwości chemiczne oraz właściwości tworzonych przez nie związków. Interesowały go przede wszystkim składy stechiometryczne prostych połączeń, jak i ich cechy fizyczne (stan skupienia, rozpuszczalność w wodzie itp.) i chemiczne, takie jak zdolność do reagowania z kwasami lub zasadami, podatność na działanie czynników redukujących itd.

Zgodność przewidywanych przez Mendelejewa na podstawie układu okresowego wzorów stechiometrycznych oraz właściwości związków nieznanych

wówczas pierwiastków – ekaglinu i ekakrzemu – z danymi doświadczalnymi uzyskanymi przez odkrywców galu i germanu

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1			Zn = 65,2	Cd = 112	
	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128?	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Li = 7	Na = 23	K = 39	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		Ca = 40	Ce = 92		
		? = 45	La = 94		
		?Er = 56	Di = 95		
		?Yt = 60	Th = 118?		
		?In = 75,6			

Rys. 1. Układ okresowy Mendelejewa (1869)

(Boisbaudrana i Wnklera) (tabl. 1) ugruntowała na wiele lat przekonanie, że wszystkie problemy klasyfikacyjne chemii zarówno w odniesieniu do pierwiastków, jak i związków chemicznych zostały rozwiązane.

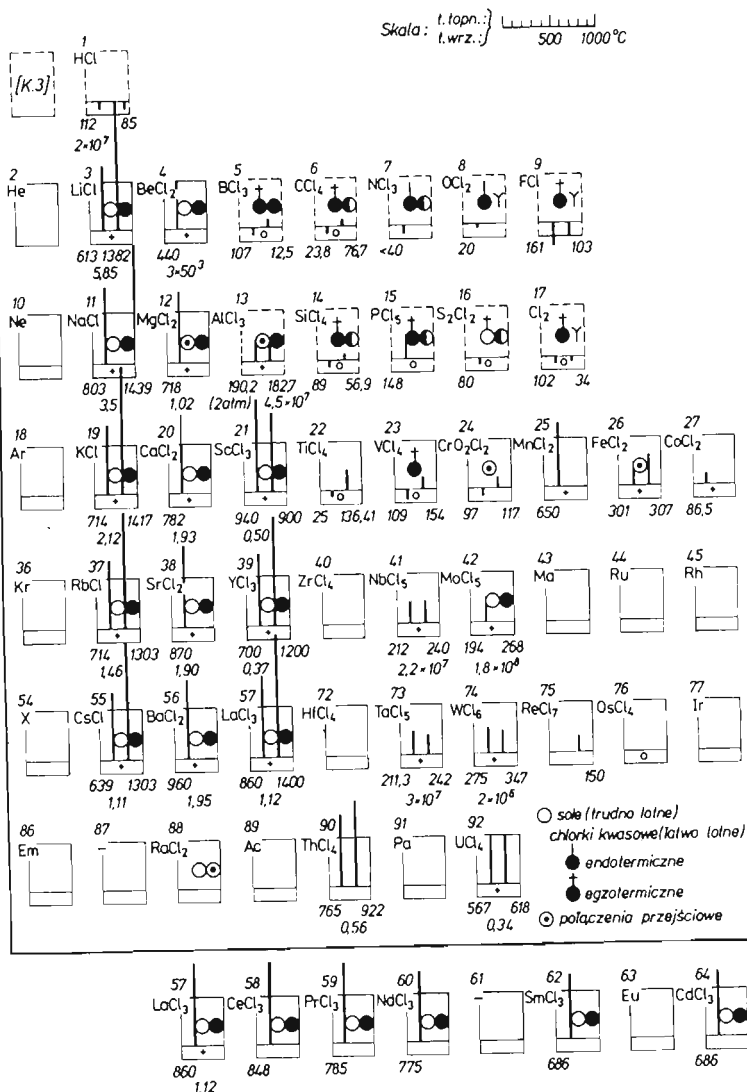
Bez mała do chwili obecnej, chemicy stosowali układ okresowy do celów klasyfikacji związków w sposób bezpośredni, lokując związki chemiczne wprost w polach poszczególnych pierwiastków. Takie uporządkowanie argumentów umożliwiało graficzne przedstawienie różnych właściwości połączeń jako wartości funkcji i określenie charakteru ich zmienności w rozpatrywanym obszarze. Spośród wielu tego rodzaju ujęć przedstawione tu zostaną przykładowo dwa: jedna tablica z atlasu Meissnera [3] z roku 1931 (rys. 2) i jedna z podręcznika Sandersona [4] z roku 1968 (rys. 3).

Poważnym mankamentem bezpośredniego stosowania układu periodycznego do klasyfikacji związków jest ograniczenie metody głównie do połączeń dwupierwiastkowych (wodorków, fluorków, tlenków itd.) i to na określonym stopniu utlenienia danego pierwiastka (najczęściej minimalnym lub maksymalnym). Okazało się, że przy tak prymitywnym sposobie klasyfikowania związków pojawiają się różnice nawet w stechiometrii

**Tablica 1**  
 Właściwości galu i germanu oraz ich związków w porównaniu z przewidywanymi przez Mendelejewa właściwościami ekaglinu i ekakrzemu

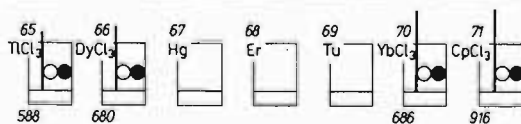
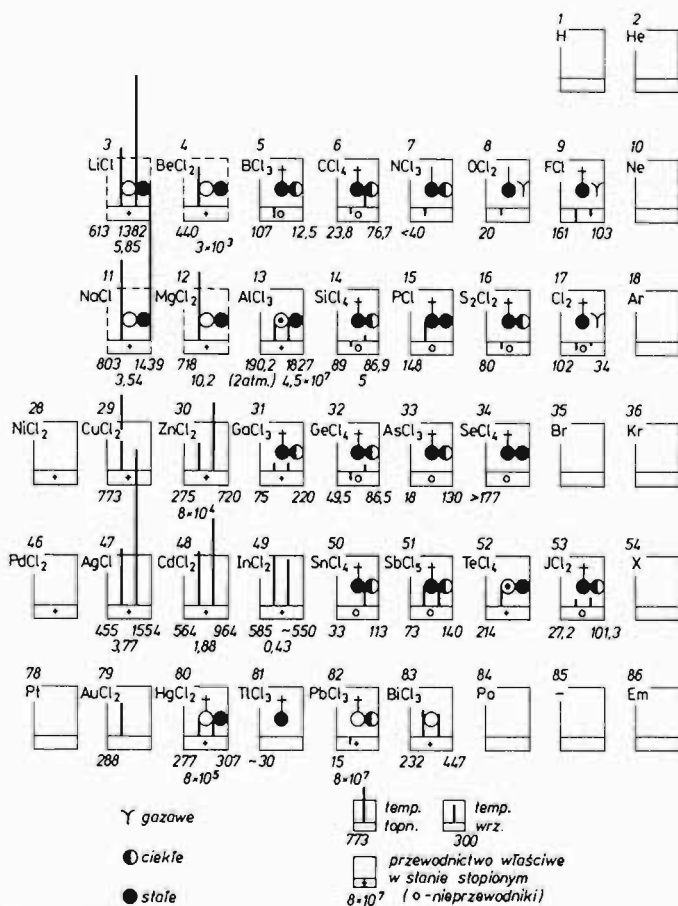
Pierwiastek Cechy fizyczne	Ekaglin Mendelejew, 1871	GaI De Boisbaudran, 1875	Ekakrzem Mendelejew, 1871	German Winkler, 1887
ciężar atomowy	68	69,9	72	72,32
gęstość ( $d$ )	6	5,96	5,5	5,47
objętość atomowa	11,5	11,7	13	13,22
temperatura topn.	niska	30°C	-	-
Cechy chemiczne				
wzór i właści- wości chlorku	$\text{EaCl}_3$	$\text{GaCl}_3$	$\text{EsCl}_4$ $d = 1,9$	$\text{GeCl}_4$ $d = 1,887$
wzory soli	$\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
inne			$\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $d = 0,96$ temp. wrz. 160°C	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $d = 1$ temp. wrz. 160°C

	18	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		I	II	[III]	[IV]	[V]	[VI]	[VII]		
	VIIIb (0)	Ia	IIa							
				IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIIIa



Rys. 2. Właściwości chlorków w układzie okresowym wg Meissnera

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
		[I]	[II]		III	(IV)	V	VI	VII	VIIIb
				IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	(O)
VIIIa		Ib	IIb							



	IA																VIIA	0
1	● HF -64,2																● HF -64,2	
2	● LiF -146,3																	
3	● NaF -136,0	● MgF <sub>2</sub> -131,8															● SF <sub>6</sub> -44	● ClF -25,7
4	● KF -134,5	● CaF <sub>2</sub> -145,2		● TiF <sub>4</sub> -93		● CrF <sub>2</sub> -90,5	● MnF <sub>2</sub> -95	● FeF <sub>2</sub> -88,9	● CoF <sub>2</sub> -80	● NiF <sub>2</sub> -79,8	● CuF <sub>2</sub> -63,5	● ZnF <sub>2</sub> -48,2				● AsF <sub>3</sub> -72,8	● SeF <sub>6</sub> -41	
5	● RbF -131,7	● SrF <sub>2</sub> -145,2		● ZrF <sub>4</sub> -111							● AgF -48,5	● CdF <sub>2</sub> -82,5				● SbF <sub>3</sub> -72,4	● TeF <sub>6</sub> -53	
6	● CsF -126,9	● BaF <sub>2</sub> -143,5				● ReF <sub>6</sub> -46		● IrF <sub>6</sub> -22					● TlF(g) -33	● PbF <sub>4</sub> -55,6				

Rys. 3. Normalne i molowe ciepła tworzenia fluorków w układzie okresowym według Sandersona

cząsteczek w grupach układu periodycznego, np. pięciotlenków grupy piątej ( $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ... ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )<sub>n</sub>), a przebieg zmian różnych cech klasyfikowanych związków wykazuje znaczne odchylenia od regularności zarówno w grupach, jak i w okresach. Z tego powodu wielu autorów, a między innymi W. Hückel [5], oceniło sceptycznie przydatność układu Mendelejewa do klasyfikowania połączeń chemicznych.

Niezależnie od przedstawionych tendencji, w latach dwudziestych i trzydziestych naszego stulecia kilku badaczy zwróciło uwagę na inne możliwości klasyfikacji związków.

Pierwszym istotnym spostrzeżeniem w tej dziedzinie było sformułowanie przez I. Langmuira [6] *szeregów izosterycznych* – połączeń zbudowanych w taki sam sposób, z jednakową liczbą identycznie rozłożonych elektronów walencyjnych, np.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ . Wykaz izosterów rozpatrywanych przez Langmuira jest przedstawiony w tabl. 2.

Z kolei należy zwrócić uwagę na pracę J.W. Frersa [7], który postuluje rozważanie połączenia chemicznego z punktu widzenia centrum koordynacji i traktowanie na równi cząsteczek obojętnych oraz jonów. Za podstawowy wyróżnik klasyfikacyjny przyjmuje Frers liczbę wszystkich elek-

Tablica 2  
Izostery Langmuira

$H^-$ , He,  $Li^+$   
 $O^{--}$ ,  $F^-$ , Ne,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$   
 $S^{--}$ ,  $Cl^-$ , Ar,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$   
 $Cu^+$ ,  $Zn^{++}$   
 $Br^-$ , Kr,  $Rb^+$ ,  $Sr^{++}$   
 $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$   
 $I^-$ , Xe,  $Cs^+$ ,  $Ba^{++}$   
 $N_2$ , CO,  $CN^-$   
 $CH_4$ ,  $NH_4^+$   
 $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_3^-$ ,  $CNO^-$   
 $NO_3^-$ ,  $CO_3^{--}$   
 $NO_2$ ,  $O_3$   
 $HF$ ,  $OH^-$   
 $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $PO_4^{--}$   
 $ClO_3^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{--}$   
 $S_2O_6^{--}$ ,  $P_2O_6^{--}$   
 $S_2O_7^{--}$ ,  $P_2O_7^{--}$   
 $SiH_4$ ,  $PH_4^+$   
 $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{--}$   
 $SeO_4^{--}$ ,  $AsO_4^{--}$

tronów przy atomie centralnym, uważając ją za odpowiednik liczby atomowej. Na tej podstawie dochodzi on do podziału klasyfikowanych obiektów na typy określane mianem odpowiedniego pierwiastka (rys. 4). Obliczenia liczby elektronów przy atomie centralnym dokonuje Frers w sposób umowny. Zakłada on, że wszystkie atomy w związku są elektroobojętne, dzięki czemu ładunek rozpatrywanej cząsteczki lub jonu oraz liczba atomowa pierwiastka centralnego umożliwiają bezpośrednie określenie liczby wszystkich należących doń elektronów. I tak na przykład liczbę elektronów przy atomie centralnym w anionie azotanowym  $NO_3^-$  można określić stosując następujące rozumowanie: liczba atomowa (ładunek jądra azotu) wynosi 7, a zatem gdy jon jest obdarzony jednym elementarnym ładunkiem ujemnym, to przy atomie centralnym znajdujemy 8 elektronów. Anion azotanowy należy do typu tlenu, pierwiastka o 8 elektronach:  $1s^2, 2s^2 2p^4$ . Na tej samej zasadzie do typu tlenu zalicza się aniony: węglanowy  $CO_3^{2-}$  i boranowy  $BO_3^{3-}$  (izostery Langmuira).

<p>6 Węgiel [BeF<sub>4</sub>]" [BF<sub>4</sub>]'</p> <p>[NH<sub>4</sub>]</p> <p>CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> [BO<sub>2</sub>]" CO<sub>2</sub>, CO [BO<sub>3</sub>]"</p> <p>16 Siarka [AlF<sub>6</sub>]" [SiF<sub>6</sub>]" SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> SCl<sub>4</sub>, SH<sub>2</sub> [AlO<sub>3</sub>]" [SiO<sub>3</sub>]" [PO<sub>3</sub>]' SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]'</p> <p>17 Chlor  [SiF<sub>7</sub>]" [HPO<sub>3</sub>]" [HSO<sub>3</sub>]' [HS]' HCl</p> <p>18 Argon [SiO<sub>4</sub>]" [PO<sub>4</sub>]" [SO<sub>4</sub>]", [SO<sub>3</sub>]" [ClO<sub>4</sub>]", [ClO<sub>3</sub>]', [ClO<sub>2</sub>]' [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]" [Ti(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]"</p> <p>93 — [ThCl<sub>4</sub>]" [UF<sub>3</sub>]" [UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]'</p>	<p>43 (Technet) [ZrF<sub>7</sub>]" [NbF<sub>7</sub>]"  [NbF<sub>5</sub>O]" [MoF<sub>5</sub>O]'</p> <p>51 Antymon [CdBr<sub>3</sub>]" [CdJ<sub>3</sub>]"  [InCl<sub>3</sub>]" [SnCl<sub>3</sub>]' [SnBr<sub>3</sub>]' [(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Te]' SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub></p> <p>52 Tellur  [SnF<sub>6</sub>]" [SnCl<sub>6</sub>]" [SnBr<sub>6</sub>]" [SbF<sub>6</sub>]' [SbF<sub>4</sub>]' [SbCl<sub>6</sub>]' [SbCl<sub>4</sub>]' [SbBr<sub>6</sub>]' TeF<sub>6</sub>, TeCl<sub>4</sub> TeBr<sub>4</sub>, TeJ<sub>4</sub>, TeH<sub>2</sub> [SnO<sub>3</sub>]" [SnS<sub>3</sub>]" [SbO<sub>3</sub>]', [SbO<sub>2</sub>]' [SbS<sub>2</sub>]' TeO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, TeO</p> <p>94 — [ThCl<sub>3</sub>]" [UCl<sub>3</sub>]" [UBr<sub>6</sub>]" [UO<sub>4</sub>]" [UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]"</p>	<p>54 Ksenon [SnF<sub>6</sub>]" [SbF<sub>6</sub>]"  [SbCl<sub>8</sub>]" [TeCl<sub>6</sub>]" [JJ<sub>8</sub>]' [SnS<sub>4</sub>]" [SbS<sub>4</sub>]" [SbS<sub>3</sub>]" [TeO<sub>4</sub>]" [TeO<sub>3</sub>]" [TeS<sub>3</sub>]" [Ba(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]"</p> <p>76 Osm  [TaF<sub>8</sub>]" OsF<sub>8</sub>, OsF<sub>6</sub> OsF<sub>4</sub>, OsCl<sub>4</sub> [TaO<sub>8</sub>]" [WO<sub>4</sub>]" [WS<sub>4</sub>]" OsO<sub>4</sub> [WO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]"</p> <p>80 Rtęć [Os(CN)<sub>6</sub>]" [IrCl<sub>6</sub>]" [PtCl<sub>6</sub>]"  [AuCl<sub>4</sub>]' [AuCl<sub>2</sub>]' HgCl<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub></p> <p>95 — [UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]"</p> <p>96 — [UO<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]"</p>
--	---	--

Rys. 4. Przykład klasyfikacji według typów Frersa

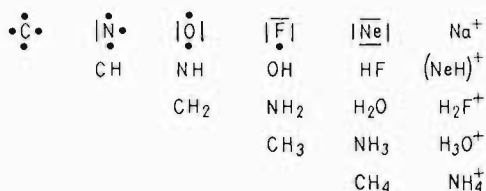
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
H	H <sub>2</sub>													
He		He												
Li	HLi		Li											
Be			?	Be										
B	H <sub>6</sub> B <sub>2</sub>		?	Be <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	B									
C	H <sub>4</sub> C		Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> C	B <sub>2</sub> C	C <sub>6</sub>								
N	H <sub>3</sub> N		Li <sub>3</sub> N	Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	BN	(CN) <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>							
O	H <sub>2</sub> O		Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO CO <sub>2</sub>	NO, NO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>						
F	HF		LiF	BeF <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>	NF <sub>3</sub>	OF <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>					
Ne										Ne				
Na	HNa		?	?	B <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	NaN <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	NaF		Na			
Mg			?	?	B <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Mg	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	MgO	MgF <sub>2</sub>			Mg		
Al			Eut.	Eut.	B <sub>2</sub> Al B <sub>12</sub> Al	C <sub>2</sub> Al <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>				Al	
Si	H <sub>4</sub> Si		Li <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Eut.	B <sub>2</sub> Si B <sub>5</sub> Si	CSi	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>					Si
P	H <sub>3</sub> P		Li <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	BP B <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	PN P <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF <sub>3</sub> PF <sub>5</sub>					
S	H <sub>2</sub> S		Li <sub>2</sub> S	BeS	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CS <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SF <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S	MgS	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
Cl	HCl		LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	Cl <sub>3</sub> N	Cl <sub>2</sub> O Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ClF		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>
Ar														
K	HK						KN <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	KF					

Rys. 5. Fragment tablicy klasyfikacyjnej Grimma

Wszystkie cząsteczki elektroobojętne należą do typu pierwiastka stanowiącego ich centrum koordynacji, a jony odatnie lub ujemne do typu pierwiastka położonego odpowiednio na lewo lub na prawo w stosunku do pierwiastka centralnego z tego samego okresu. I tak np.  $\text{SF}_6^0$ ,  $\text{SO}_3^0$  są połączeniami typu siarki, natomiast  $\text{SO}_2^{2+}$  należy do typu krzemu, podczas gdy  $\text{SO}_4^{2-}$  do typu argonu. Interesujące, że w roku 1930, z którego pochodzi zaprezentowana tu tablica typów Frersa, przewidywał on istnienie pierwiastków pozauranowych, którym przypisał cały szereg połączeń (typy 93, 94, 95, 96). Metoda klasyfikacyjna zaproponowana przez Frersa nie znalazła jednak większego oddźwięku. Sądzić należy, że główną przyczyną był brak uporządkowania związków w ramach poszczególnych typów. Trzeba jednak podkreślić, że pewne elementy podstawowe klasyfikacji Frersa, jak rozpatrywanie jonów na równi z elektroobojętными cząsteczkami oraz zwrócenie uwagi na otoczenie elektronowe centrum koordynacji, okazały się trafne i były stosowane również i w pracach innych autorów.

Jedną z pierwszych prób klasyfikacji połączeń na płaszczyźnie określonej dwiema osiami jest system Grimma [8, 9, 10]. Wyróżniając wśród połączeń prostych związki jedno-, dwu-, trój- i czteropierwiastkowe, ujął Grimm w swej tablicy połączenia dwupierwiastkowe typu  $A_nB_m$ . Do ich klasyfikacji posłużył się układem dwóch prostych prostopadłych do siebie osi, na których odkładał tę samą wielkość – kolejne wartości liczb atomowych. Uzyskał w ten sposób układ tablicowy, którego każde pole odpowiada potencjalnie połączeniu dwupierwiastkowemu (rys. 5). Całość tablicy klasyfikacyjnej składa się (przy uwzględnieniu pierwiastków do uranu włącznie) z  $92 \cdot 92 = 8464$  pól, przy czym w każdym z nich może znajdować się jeden lub więcej związków  $A_nB_m$  nie poddawanych dalszemu porządkowaniu. I tak np. w polu leżącym na przecięciu liczb atomowych 8 (tlen) i 16 (siarka) ułożył Grimm dwa tlenki:  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  (tlenek SO był wówczas niez znany), a w polu 8 (tlen) i 7 (azot) aż cztery tlenki azotu.

Dość istotnym brakiem pionierskiej pracy Grimma, który zaważył ujemnie na przyjęciu jego koncepcji, było w istocie to, że klasyfikacja w układzie dwóch osi identycznych (na których odkłada się te same wielkości) w rzeczywistości nie różni się od klasyfikacji jednoosiowej, gdyż druga oś nie



Rys. 6. Klasyfikacja prostych połączeń wodorowych według Grimma

wnosi nowej porządkującej informacji. Ograniczenia tego uniknął Grimm w zaproponowanym przez siebie systemie klasyfikacji prostych rodników wodorowych [9] (rys. 6), który uzyskał trwalsze miejsce w niemieckiej literaturze podręcznikowej pod nazwą *prawa przesunięć Grimma*.

W tym samym mniej więcej czasie młody wówczas chemik rosyjski F.M. Szemiakin przeprowadził ciekawą, opartą na układzie dwóch różnych osi, tabelaryczną klasyfikację prostych związków nieorganicznych [12]. Na jednej osi odłożył *molekularną liczbę porządkową*  $N_m$  będącą sumą liczb atomowych atomów wchodzących w skład cząsteczki (np. dla  $\text{Na}_2\text{O}$   $N_m = 2 \cdot 11 + 8 = 30$ , dla  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$   $N_m = 2 \cdot 15 + 7 \cdot 8 + 4 \cdot 1 = 90$ ). Na drugiej osi odłożono liczbę protonów w cząsteczce  $N_H$ . W takim układzie rozmieścił Szemiakin tlenowe połączenia pierwiastków głównych trzeciego okresu (rys. 7).

Znaczną popularność w latach trzydziestych i późniejszych, zwłaszcza w dydaktyce (wykładach i podręcznikach chemii nieorganicznej), zyskała sobie metoda przedstawiania związków danego pierwiastka według możliwych jego stopni utlenienia (rys. 8). Elementy tego rodzaju klasyfikacji uwzględniającej przekształcenia red-ox znaleźć można we wczesnych pracach Lewisa, Kossela i Langmuira [13, 14, 15]. Rozwijana ona była następnie między innymi w wielowydaniowym podręczniku Hollemana-Wiberga [16], a w latach pięćdziesiątych stała się standardową metodą stosowaną w większości podręczników.

W Polsce zagadnieniami klasyfikacji nieorganicznych połączeń chemicznych zajmował się T. Miłobędzki [11], który przekazał swoje zainteresowania uczniowi, autorowi tej książki.

Obok przedstawionych tu prób klasyfikacji prostych połączeń nieorganicznych większe zainteresowanie budziły jedynie problemy klasyfikacji węglowodorów jako przedstawicieli związków bardziej złożonych.

10	30	20	50	30	70	40
Ne	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
FH		NaOH	Mg <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	AlO <sub>2</sub> H	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	PO <sub>3</sub> H
OH <sub>2</sub>	(FH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O		2NaOH · H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	SiO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	FH <sub>2</sub> OH		NaO <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	OH <sub>3</sub> OH	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		2NaOH · 3H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
		NH <sub>4</sub> OH	5H <sub>2</sub> O	FO <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		NaOH · 2H <sub>2</sub> O
			2NH <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	3H <sub>2</sub> O	2FH · 5H <sub>2</sub> O	

Rys. 7. Klasyfikacja połączeń tlenowych i tlenowodorowych pierwiastków głównych

6+	5+	4+	3+	2+	1+	0	1-	2-
SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SO		S <sub>n</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
M <sub>2</sub> <sup>1</sup> SO <sub>4</sub>		M <sub>2</sub> <sup>1</sup> SO <sub>3</sub>						
M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		M <sub>2</sub> <sup>1</sup> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						

Rys. 8. Tlenowe połączenia siarki na osi jej stopni utlenienia

Sformułowane jeszcze w XIX wieku pojęcie szeregu homologicznego zostało rozwinięte w pełny układ klasyfikacyjny blisko sto lat później przez Jurkiewicza [17, 18].

Analizując zmienność składu węglowodorów doszedł Jurkiewicz do wniosku, że przy tej samej zawartości atomów węgla w cząsteczce budowa połączenia zależy od stosunku liczby atomów węgla i wodoru, który wyraził jedną liczbą  $N$ . Ustalając arbitralnie zawartość atomów wodoru równą 4 (jak w metanie), przyjął on ogólny wzór węglowodorów w postaci  $C_N H_4$ . Ponieważ węglowodory można opisać również wzorem konwencjonalnym  $C_n H_m$ , więc dla każdego konkretnego węglowodoru spełniona jest zależność  $n/m = N/4$ , stąd

$$N = \frac{4n}{m}$$

Wskaźnik Jurkiewicza  $N$  może być obliczony bezpośrednio z wyników analizy elementarnej. Gdy  $C_w$  jest zawartością węgla w węglowodorze w

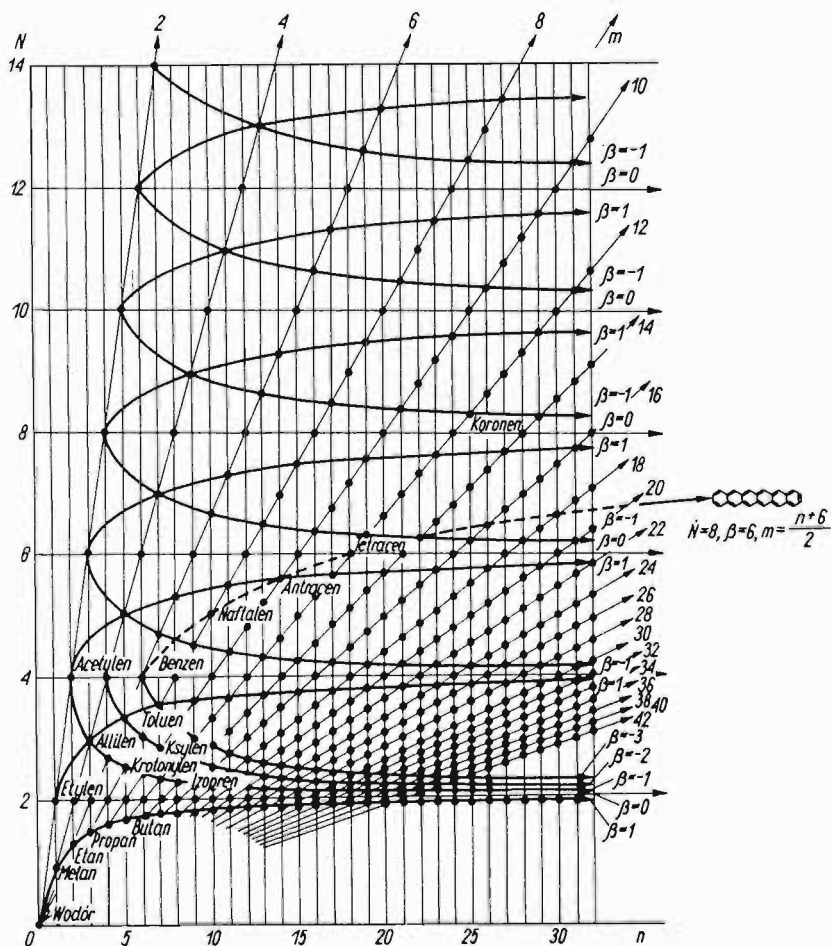
90	50	110	60	130	70	$N_m$ / $N_H$
$\text{Cl}_2\text{O}_7$						0
$\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$	$\text{ClO}_4\text{H}$					1 i 2
$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$	$\text{SO}_4\text{H}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_9\text{H}_4$				2 i 4
$\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$	$\text{PO}_4\text{H}_3$	$\text{S}_2\text{O}_9\text{H}_6$	$\text{ClO}_3\text{H}_3$			3 i 6
$\text{Al}_2\text{O}_7\text{H}_8$	$\text{SiO}_4\text{H}_4$	$\text{P}_2\text{O}_9\text{H}_8$	$\text{SO}_5\text{H}_4$			4 i 8
$\text{Mg}_2\text{O}_7\text{H}_{10}$	$\text{AlO}_4\text{H}_5$	$\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_{10}$	$\text{PO}_5\text{H}_5$		$\text{ClO}_6\text{H}_5$	5 i 10
$2\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO}_4\text{H}_6$	$\text{Al}_2\text{O}_9\text{H}_{12}$	$\text{SiO}_3\text{H}_6$		$\text{SO}_6\text{H}_6$	6 i 12

trzeciego okresu wg Szemiakina

procentach wagowych, a  $H_w$  odpowiednio zawartością wodoru, wówczas

$$N = \frac{4n}{m} = \frac{4/12 C_w}{H_w} = \frac{C_w}{H_w}$$

Układ klasyfikacyjny węglowodorów Jurkiewicza jest zbudowany na dwóch prostokątnych do siebie osiach z odłożoną na nich liczbą atomów węgla w węglowodorze  $n$  oraz wskaźnikiem  $N$  wyrażającym deficyt zawartości wodoru w węglowodorze w porównaniu z metanem (rys. 9). Całą przestrzeń klasyfikacyjną można podzielić na obszary oddzielone od siebie wybranymi prostymi  $N = \text{const}$ . Pierwszą taką prostą jest prosta  $N = 2$  wyznaczona przez położenie węglowodorów o wzorze  $(\text{CH}_2)_n$ . Znajdują się tu węglowodory nienasycone szeregu etylenu oraz cykliczne węglowodory nasycone. Następną prostą charakteryzowaną wielkością  $N = 4$ , na której leżą węglowodory o wzorze  $(\text{CH})_n$ , jest wyznaczona między innymi przez położenia acetylenu i benzenu. Każda taka prosta  $N = \text{const}$  jest nazywana *prostą macierzystą*, a jej współczynnik  $N$  jest oznaczany przez  $\dot{N}$ . Proste macierzyste mają szczególne znaczenie w przedstawionym systemie klasyfikacyjnym, gdyż z jednej strony dzielą całą przestrzeń klasyfikacyjną na części, w których występują określone typy związków, z drugiej zaś są one osiami zbieżności krzywych wyznaczonych położeniami węglowodorów należących do określonego rodzaju szeregów homologicznych.



**Rys. 9. Klasyfikacja węglowodorów według Jurkiewicza**

W obszarze leżącym poniżej prostej macierzystej  $\dot{N} = 2$  występują jedynie połączenia odpowiadające węglowodorom nasyconym, między prostymi  $\dot{N} = 2$  a  $\dot{N} = 4$  występują m.in. węglowodory nienasycone, wielopierścieniowe węglowodory nasycone oraz pochodne benzenu z nasyconymi łańcuchami bocznymi. Wyżej w klasyfikacji między prostymi  $\dot{N} = 4$  a  $\dot{N} = 6$  znajdują się węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe typu

fenyli, między  $\dot{N} = 6$  i  $\dot{N} = 12$  wstęgowe, a następnie plastrowe węglowodory aromatyczne.

Jeżeli przyjmiemy za Jurkiewiczem, że szereg homologiczny wywodzi się z węglowodoru startowego  $R_1-R_2$  i tzw. różnicy homologicznej  $\Delta$ , to wzór ogólny szeregu można ująć jako  $R_1(\Delta)_k R_2$ .

Jest oczywiste, że gdy  $k \rightarrow \infty$ , to skład węglowodoru dąży do składu różnicy homologicznej  $\Delta$ , a więc do określonej prostej macierzystej w układzie klasyfikacyjnym. Gdy przyjmiemy  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ , a  $\Delta = CH_2$ , wówczas szereg będzie szeregiem homologicznym węglowodorów nasyconych  $CH_3(CH_2)_k H$ , który wyznacza krzywą zbieżną asymptotycznie do prostej  $\dot{N}_{CH_2} = 2$ . Szeregi homologiczne rozpoczynające się od różnych węglowodorów startowych  $R_1-R_2$  (w których  $R_1$  i  $R_2$  są nie tylko rodnikami nasyconymi) rozbudowywane o tę samą różnicę homologiczną  $CH_2$  tworzą rodzinę szeregów  $R_1(CH_2)_k R_2$  stanowiących pęk krzywych zbieżnych do prostej  $\dot{N} = 2$ . Szeregi homologiczne danej rodziny są charakteryzowane współczynnikiem  $\beta$ . Dla parzystych wartości  $\dot{N}$  można sformułować zależność

$$\beta = \frac{\dot{N}m}{4} - n$$

gdzie  $m$  i  $n$  – liczby atomów wodoru i węgla w węglowodorze starto-

$$m = \frac{4(n+\beta)}{\dot{N}}$$

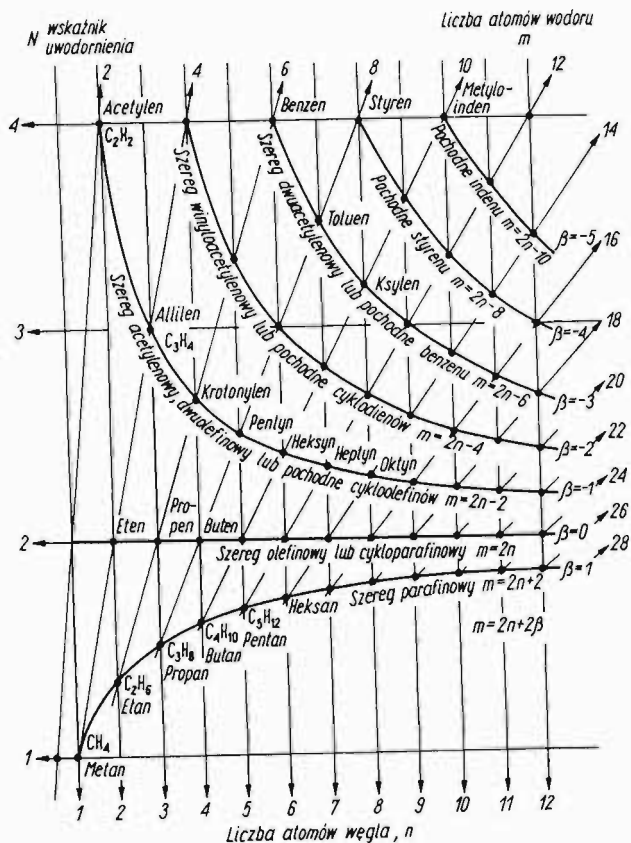
wym lub innym węglowodorze szeregu. Na tej podstawie

$$C_n H_{\frac{4(n+\beta)}{\dot{N}}}$$

Prowadzi to do ogólnego wzoru węglowodorów

z którego wywodzą się wzory ogólnie rodzin szeregów, jak i poszczególnych szeregów w ramach danej rodziny

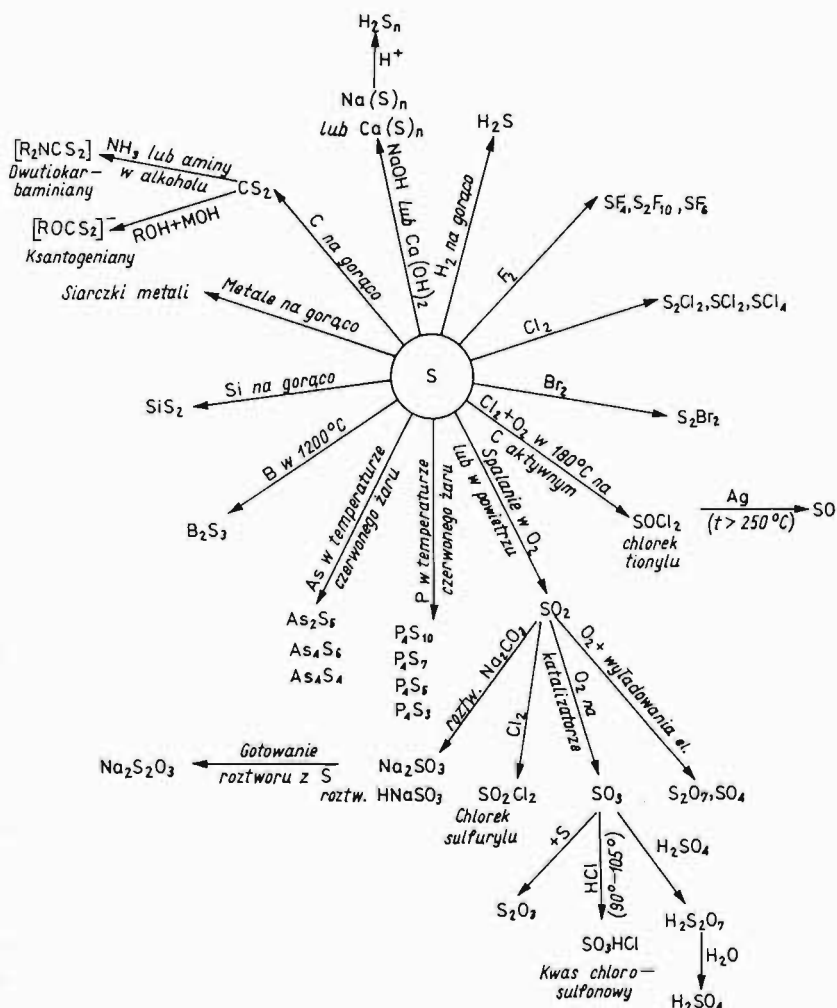
$$\begin{array}{lll} \dot{N} = 2: C_n H_{2(n+\beta)} & \beta = 1 & C_n H_{2n+2} \\ & \beta = 0 & C_n H_{2n} \\ & \beta = -1 & C_n H_{2n-2} \text{ itd.} \end{array}$$



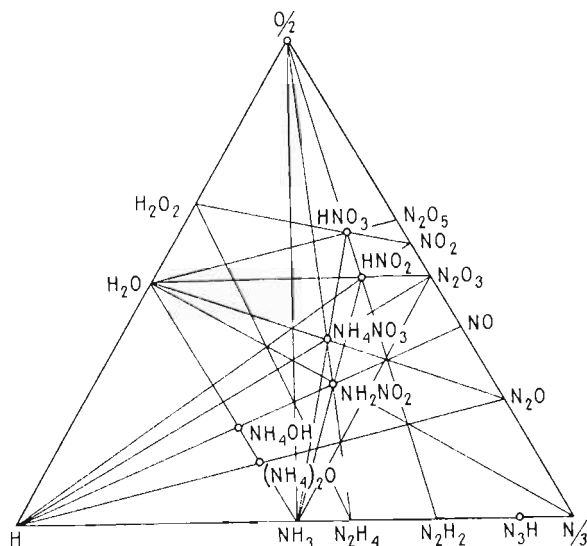
Rys. 10. Rodzina szeregów homologicznych o różnicy homologicznej  $CH_2$

Na rysunku 10 przedstawiono szeregi węglowodorów rodziny  $\dot{N} = 2$  w klasyfikacji Jurkiewicza. Jak wynika z przyjętych założeń, klasyfikacja węglowodorów Jurkiewicza logicznie i konsekwentnie ujmuje problematykę homologii węglowodorów zarówno w sposób graficzny, jak i analityczny. Jej poważną wadą jest to, iż nie uwzględnia ona odmian izomerycznych, które jako identyczne pod względem składu są położone w jednym punkcie klasyfikacyjnym. System Jurkiewicza zatem można stosować jedynie do określonych, acz dowolnie wybranych izomerów, np.  $n$ -węglowodorów.

Mniejsze znaczenie wydają się mieć systemy klasyfikacji związków w postaci schematów grafowych (rys. 11) stosowanych niekiedy w podręcznikach [22, 23] oraz klasyfikacje wykorzystujące diagramy składów chemicznych w postaci np. trójkąta Gibbsa (rys. 12).



Rys. 11. Właściwości chemiczne siarki w ujęciu grafowym według Amiela



Rys. 12. Klasyfikacja związków azotu, tlenu i wodoru według Jänecke'go

### 1.3. Podział metod klasyfikacji

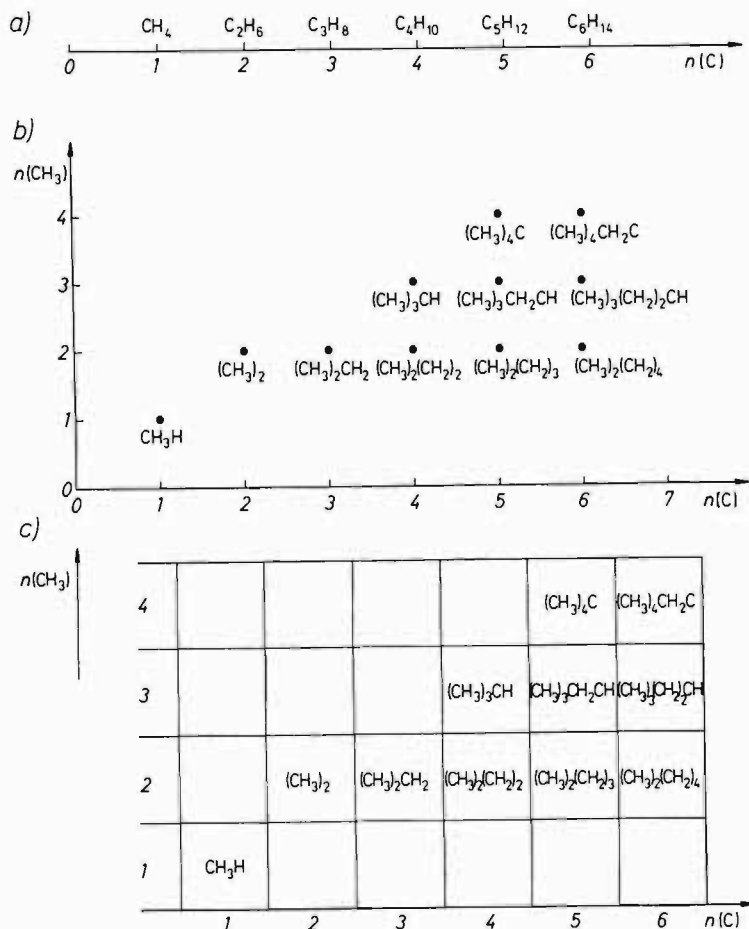
Pojęcie klasyfikacji w naukach przyrodniczych ma różne znaczenia. W odniesieniu do związków chemicznych celowe wydaje się jego ograniczenie do metod przypisywania połączeniom chemicznym liczb stanowiących podstawę ich porządkowania. Znaczne zróżnicowanie układów zwanych związkami chemicznymi (obejmują one struktury o najrozmaitszych rodzajach wiązań kowalentnych oraz jonowych i metalicznych wraz z wszelkimi formami mieszanymi obok układów z wiązaniami niższych rzędów, dipolowymi czy wodorowymi) uniemożliwia objęcie całej tej różnorodności jednym sposobem przypisywania liczb klasyfikacyjnych.

Klasyfikację obiektów chemicznych rozpoczyna wyodrębnienie homogenicznej strukturalnie grupy związków, bez przypisywania liczb porządkujących ten zbiór, co można uważać za przypadek „zerowy” (zero przypisanych liczb). Prowadzi to do *klasyfikacji bezwymiarowej* – punktowej (ele-

menty grupy są w tej sytuacji nierozróżnialne i przyporządkowane jednemu punktowi klasyfikacyjnemu). Przykładem klasyfikacji zerowymiarowej jest np. grupa *tlenowe związki siarki* określona tylko jakością centrum koordynacji i ligandów bez uwzględnienia ilościowych stosunków między nimi.

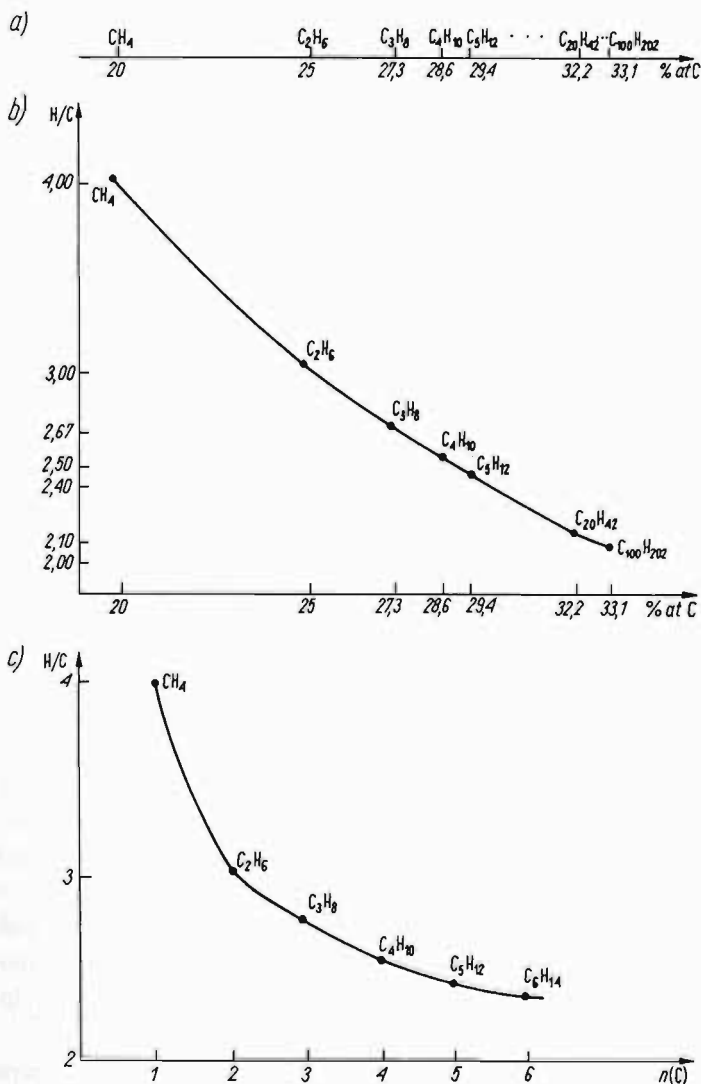
- Przypisanie jednej liczby związanej z jakąś cechą porządkowanych związków stanowi podstawę *klasyfikacji jednowymiarowej*, w której związki chemiczne są rozmieszczone w odpowiednich punktach osi liczbowej. Utworzone w ten sposób szeregi związków należą do najczęściej w chemii stosowanych klasyfikacji.
- Przypisanie dwóch liczb każdemu połączeniu obranej grupy związków prowadzi do *klasyfikacji dwuwymiarowej* pozwalającej na odwzorowanie związków w postaci punktów na płaszczyźnie opisanej układem dwóch osi liczbowych.
- Przypisanie trzech liczb poszczególnym związkom chemicznym daje „klasyfikację trójwymiarową” z odwzorowaniem związków w postaci punktów przestrzeni trójwymiarowej w układzie trzech osi liczbowych.
- Opisanie połączeń  $n$  liczbami prowadzi do *klasyfikacji  $n$ -wymiarowej* w  $n$ -wymiarowej przestrzeni.

Pierwszym krokiem klasyfikacyjnym jest zatem wyodrębnienie z całego obszaru związków chemicznych określonej grupy – przeprowadzenie podziału zerowymiarowego (punktowego), a następnie przyporządkowanie połączeniom grupy, według określonej zasady, liczb z obranego ciągu liczbowego (np. ciągu liczb naturalnych), co prowadzi do rozwinięcia klasyfikacji zerowymiarowej w jednowymiarową i rozmieszczenia związków na osi liczbowej. Jeśli po tej operacji nie nastąpi rozdzielenie połączeń porządkowanej grupy i w poszczególnych punktach wystąpi więcej niż jeden związek, to rozdzielczość systemu klasyfikacyjnego jest niewystarczająca i należy przypisać poszczególnym związkom drugą liczbę, według której układ jednowymiarowy zostanie rozwinięty w dwuwymiarowy na płaszczyźnie. Gdy w dalszym ciągu rozdzielczość klasyfikacji jest niewystarczająca, wprowadza się do charakterystyki trzecią liczbę, która układ dwuwymiarowy przekształca w trójwymiarowy itd. Postępowanie tego rodzaju kończy uzyskanie układu klasyfikacyjnego o rozdzielczości wystarczającej dla danych celów.



Rys. 13. Arytmetyczne osie klasyfikacyjne i wynikające z nich układy klasyfikacji związków

Podstawowym elementem klasyfikacji jest więc *oś klasyfikacyjna* – oś dyskretna wyznaczona ciągiem liczb przypisywanych związkom chemicznym. Jeśli ciąg ten jest ciągiem arytmetycznym rozbieżnym do nieskończoności, to oś taką nazywać będziemy *arytmetyczną*. Jeśli natomiast liczby wyznaczające oś klasyfikacyjną stanowią ciąg zbieżny do określonej granicy, to oś klasyfikacyjną nazywać będziemy *zbieżną*. Na rysunku 13 a przedstawiono na przykładzie węglowodorów nasyconych klasyfikacyj-



Rys. 14. Zbieżne osie klasyfikacyjne i wynikające z nich układy klasyfikacji związków

na oś arytmetyczną powstałą w wyniku przypisania im liczb według liczby atomów węgla w cząsteczkach oraz oś zbieżną (rys. 14a) wynikłą z przypisania liczb według udziałów procentowych atomów węgla w

węglowodorach. Jeśli parametry strukturalne nie ograniczają ciągów przypisywanych liczb, jak to ma miejsce w rozważanym przypadku, to oś klasyfikacyjną nazywamy *otwartą*. Natomiast w przypadku, gdy danej klasie połączeń można przypisać, według obranej zasady, tylko liczby z pewnego zakresu, jak np. przy klasyfikowaniu połączeń siarki według jej stopni utlenienia, kiedy przyporządkowane liczby zawarte są w przedziale od  $-2$  do  $+6$ , to oś nazywamy *zamkniętą*.

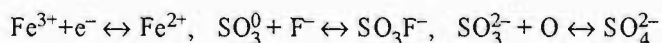
*Przestrzeń klasyfikacyjną* nazywamy przestrzeń dyskretną wyznaczoną zbiorem punktów zdefiniowanych liczbami opisującymi związki chemiczne. Oś klasyfikacyjna stanowi jednowymiarową przestrzeń klasyfikacyjną (rys. 13a, 14a). Przestrzeń dwuwymiarowa (przypisanie dwóch liczb każdemu z klasyfikowanych połączeń) wynika z kombinacji dwóch osi klasyfikacyjnych. Wyróżniamy tu *przestrzenie jednorodnie* opisane dwiema identycznymi osiami, a wśród nich *przestrzenie arytmetyczne* i *zbieżne* (rys. 13b i 14b). Zaletą arytmetycznej przestrzeni dwuwymiarowej jest to, że może ona być przedstawiona również w formie tablicowej (rys. 13c). W przestrzeniach zbieżnych natomiast położenia związków wyznaczają krzywe, co umożliwia jedynie punktowe (nie tablicowe) odwzorowanie związków (rys. 14b). W szczególnych przypadkach przestrzeni zbieżnej (trójkąt Gibbsa rys. 12) określone szeregi związków leżą na prostych, co umożliwia ich umiejscowienie w przestrzeni metodą graficzną. Istotną wadą takiej przestrzeni są występujące w niej zagęszczenia położenia związków, które utrudniają albo w pewnym zakresie wręcz uniemożliwiają praktyczne korzystanie z klasyfikacji. Niedogodności tej nie mają niejednorodnie przestrzenie klasyfikacyjne (rys. 14c) powstałe z osi arytmetycznej i zbieżnej. Poszczególne szeregi związków są w tym przypadku zawsze położone na krzywych zdążających asymptotycznie do odpowiednich granicznych wartości jak to ma miejsce w klasyfikacji węglowodorów Jurkiewicza (rys. 9).

W systemach klasyfikacyjnych liczby przypisywane związkom chemicznym muszą tworzyć zdefiniowany ciąg. Przyporządkowanie połączeniom chemicznym liczb wyrażających wartości wybranej cechy (np. temperatur wrzenia), nie tworzących określonego ciągu, nie prowadzi do klasyfikacji, a jedynie do zbioru danych, w którym osi temperatur wrzenia w odpowiednich jej punktach przypisano związki chemiczne. Umożliwia to

łatwe odnalezienie związku o określonej właściwości albo wstępną identyfikację wyizolowanego połączenia.

Szczególne znaczenie w chemii mają przestrzenie klasyfikacyjne, których punkty wiążące się ze strukturą połączeń chemicznych są tak rozmieszczone, że przejście od punktu do punktu odpowiada określonej reakcji chemicznej, dzięki czemu klasyfikacja ma charakter dynamiczny i ujmuje nie tylko struktury, ale również i przemiany chemiczne. Z tego punktu widzenia wyróżniamy dwa rodzaje osi klasyfikacyjnych.

*Osie elementarne*, na których krok od punktu do punktu (od związku do związku) odpowiada elementarnej przemianie, takiej jak związanie lub odłączenie elektronu albo prostego jonu ( $H^+$ ,  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ), albo atomu ( $F^0$ ,  $O^0$ ), a więc aktom elementarnym, takim jak:



*Osie złożone*, na których krok od punktu do punktu wynika ze złożonej przemiany chemicznej (będącej sumą pewnej liczby przemian elementarnych), np. przejścia od etanu  $C_2H_6$  do sąsiadującego z nim na osi węglowodorów propanu  $C_3H_8$ .

*Elementarna przestrzeń klasyfikacyjna* jest przestrzenią zdefiniowaną osiami elementarnymi, *przestrzeń złożona* – osiami złożonymi, a mieszana *dynamiczna przestrzeń klasyfikacyjna* wynika z kombinacji osi elementarnych i złożonych.

Systemy nie spełniające tych warunków nazywamy statycznymi. Należą do nich np. szeregi izosteryczne Langmuira ( $AlO_4^{5-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ), których elementy nie są powiązane reakcjami chemicznymi.

## 1.4. Hierarchia struktur chemicznych

Istotnym zagadnieniem dla całokształtu problemów klasyfikacyjnych w chemii jest ustalenie właściwych relacji między różnymi elementami budowy makroskopowych układów związków. Tradycyjna, tkwiąca swymi korzeniami jeszcze w XIX wieku hierarchia struktur chemicznych obejmuje elektrycznie obojętne atomy, z których są zbudowane elektrycznie obojętne cząsteczki składające się na elektrycznie obojętne układy

makroskopowe. Przypisanie tak zasadniczego znaczenia warunkowi zerowego bilansu ładunku cząstek składających się na makroukłady związków chemicznych wynikało z przekonania, że elementy pozbawione ładunku są stabilniejsze od naładowanych, jak i z tego, że nie znajdowano powodu, by elektroobojętne układy makroskopowe miały być zbudowane z cząstek naładowanych. Stąd pochodzi też dziewiętnastowieczna definicja pierwiastka – substancji zbudowanej z atomów (elektro-obojętnych) tego samego rodzaju i związku chemicznego jako zbudowanego z cząsteczek (kombinacji różnego rodzaju atomów) również nienaładowanych.

Poznanie budowy atomów, cząsteczek i makroukładów, wykrycie elektrycznej natury podstawowych elementów struktur oraz wynikającego stąd znaczenia symetrii rozkładu naładowanych cząstek dla trwałości połączeń, nie doprowadziło do odpowiednich zmian ani definicji elementów podstawowych budowy, ani przedstawionej hierarchii struktur. Dokonano jedynie pewnych uzupełnień o raczej kosmetycznym charakterze. Pierwiastek definiuje się obecnie jako zbiór atomów (elektroobojętnych) o tej samej liczbie atomowej przy zachowaniu niezmiennego – dziewiętnastowiecznego – określenia cząsteczki związku chemicznego.

Elektroobojętne atomy i cząsteczki pozostały więc w sensie pojęciowym do dzisiaj elementami budowy związków chemicznych w hierarchii struktur: cząstki elementarne, jądra atomowe, elektrycznie obojętne atomy, elektrycznie obojętne cząsteczki, makroukłady związków chemicznych.

Chemicy przyzwyczaili się do tradycyjnego układu pojęć: atom (pierwiastek) – cząsteczka (związek), mimo wielu trudności w ich ścisłym stosowaniu już w przypadku tak prostego związku, jakim jest chlorek sodu. W połączeniu tym nie występują elektrycznie obojętne atomy. Stosując więc rygorystycznie definicję pierwiastka, nie można powiedzieć że chlorek sodu składa się z pierwiastków chloru i sodu. Aby określić skład pierwiastkowy chlorku sodu, należy przypisać mu fikcyjną zresztą „historię” jego powstawania z atomów chloru i atomów sodu. Nie rozwiązuje to jednak wszystkich problemów, gdyż układ makro, jak wiadomo, jest zbudowany w tym przypadku z jonów, cząsteczki zaś NaCl nie istnieją ani w stanie stałym, ani w ciekłym. Co więc określa, przy ścisłym trzymaniu się definicji, wzór NaCl w świetle obowiązującego układu pojęć podstawowych? Praktycznym rozwiązaniem tego problemu jest milczące założenie

nie o wieloznacznym rozumieniu terminu „atom pierwiastka” i o wieloznacznym rozumieniu symbolicznych zapisów (wzorów) związków chemicznych.

Dla klasyfikacji struktur chemicznych, obok ścisłych systemów definicji, zasadnicze znaczenie ma również zgodne ze współczesnym stanem nauki zhierarchizowanie struktur. Klasyfikacja struktur hierarchicznie niższych (prostszych) powinna być bowiem podstawą do klasyfikacji następnych, bardziej złożonych, wyżej położonych w hierarchii cząstek. W obecnym stanie wiedzy występuje w tym względzie wiele niejasności. Jak traktować np. jony i cząsteczki? Czy powinny one być hierarchicznie zróżnicowane? Czy cząsteczka  $\text{SO}_3^0$  powinna być ustawiona w hierarchii wyżej od jonu  $\text{SO}_4^{2-}$ , czy też na tym samym poziomie? Niemala jest tego typu nieuporządkowanych problemów, np. monomery a polimery, związki kompleksowe z ligandami prostymi a kompleksy z ligandami złożonymi, polimery a związki kompleksowe i wiele innych. Wcale nie jest oczywiste, czy np. monomery i polimery powinny być hierarchicznie zróżnicowane czy też nie. Stan monomeru bowiem jest z jednej strony dolną granicą szeregu bi-, tri- i multimetrów, z drugiej zaś polimer jest odpowiednią kombinacją monomerów.

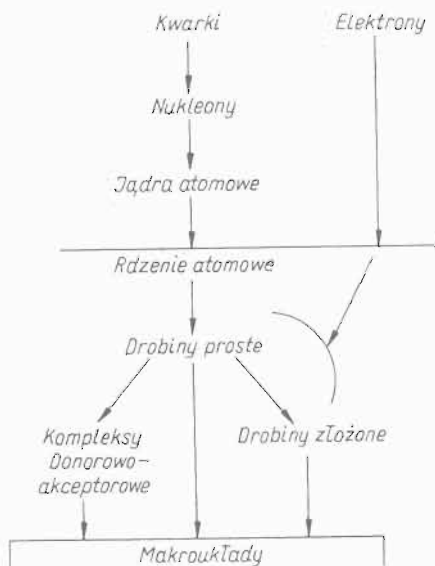
W świetle atomów i cząsteczek ładunki dodatnie i ujemne są rozdzielone (dodatnie jądra – ujemne elektrony). Dlatego też o trwałości cząstek decyduje symetria ich wzajemnego rozmieszczenia, gwarantująca optymalne zrównoważenie pól elektrycznych jąder i elektronów. Mniej istotne natomiast są pewne odchylenia od zerowego bilansu ładunku cząstki. Dlatego też słuszne wydaje się wiązanie pojęć podstawowych nie z cząstkami o zerowym bilansie ładunku, a z układami o najwyższej możliwej symetrii. W tej sytuacji symetrycznie zbudowane cząstki o zerowym bilansie ładunku traktujemy jako szczególny przypadek układów naładowanych.

Biorąc to pod uwagę, za podstawowe cegiełki budowy związków uznamy *rdzenie atomowe* rozumiane jako atomy pozbawione wszystkich elektronów walencyjnych. Są to więc dodatnio naładowane układy jądro–elektrony, o najwyższej możliwej symetrii rozkładu elektronów stanowiących otoczenie jądra atomowego nie ulegające zmianom podczas reakcji chemicznych. Wydaje się korzystne sformułowanie pojęcia pierwiastka jako zbioru rdzeni atomowych o tej samej liczbie atomowej.

W takiej sytuacji można bezpośrednio określić skład pierwiastkowy związku. Powracając do przykładu chlorku sodu stwierdzimy, iż jest on zbudowany z pierwiastka sodu i pierwiastka chloru, gdyż rdzenie atomowe w strukturze NaCl istnieją.

Podstawowymi elementami budowy związków chemicznych są *drobiny proste* – cząstki naładowane, a w szczególnym przypadku elektroobojętne, w których można wyróżnić centrum koordynacji w postaci pojedynczego rdzenia atomowego oraz otaczające go elektrony walencyjne i proste ligandy, takie jak:  $H^+(H^-)$ ,  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  itp.

W wyniku tych rozważań w pracach klasyfikacyjnych prowadzonych w naszym zespole posługujemy się odmienną od tradycyjnej hierarchią struktur (rys. 15): kwarki, nukleony, jądra atomowe, rdzenie atomowe, drobiny proste naładowane (w kombinacji z drobinami o przeciwnym ładunku) lub obojętne, które składają się bezpośrednio na pozbawiony ładunku układ makroskopowy lub też łączą się między sobą w drobiny złożone tworzące układ makro, bądź koordynują wokół obcych centrów koordynacji, w wyniku czego powstają kompleksy – bezpośrednie składniki układów makroskopowych.



Rys. 15. Klasyfikacyjnie uzasadniona hierarchia struktur chemicznych

## 1.5. Klasyfikacja struktur subatomowych

W znacznym, liczącym kilkaset indywiduów, zbiorze najrozmaitszych bezpośrednio i pośrednio do dzisiaj poznanych cząstek subatomowych (zarówno stabilnych, jak i w większości o krótkim lub niezwykle krótkim czasie życia, np.  $10^{-23}\text{s}$ ) wyróżniono 48 cząstek, które nie wykazując wewnętrznej budowy, mogą być uważane za elementarne. Należą do nich 12 leptonów i 36 kwarków.

Sześć leptonów niesie na sobie ładunek. Trzy cząstki o ujemnym, przyjętym za jednostkę ładunku to elektrony  $e^-$  (o masie  $0,5\text{ MeV}$ ), miony  $\mu^-$  (o masie  $110\text{ MeV}$ ) i taony  $\tau^-$  (o masie  $2000\text{ MeV}$ ) oraz odpowiadające im trzy antycząstki, o tych samych masach, ale o dodatnich ładunkach elementarnych, antyelektrony  $e^+$ , antymiony  $\mu^+$  i antytaony  $\tau^+$ .

Sześć leptonów o masie, jak się przypuszcza, nie przekraczającej  $10\text{ eV}$  jest pozbawionych ładunków. Naładowanym ujemnie leptonom odpowiadają neutrino elektronowe  $\nu_e$ , neutrino mionowe  $\nu_\mu$  i neutrino taonowe  $\nu_\tau$ , a naładowanym dodatnio antyneutrino elektronowe  $\bar{\nu}_e$ , antyneutrino mionowe  $\bar{\nu}_\mu$  i antyneutrino taonowe  $\bar{\nu}_\tau$ .

Kwarki stanowią trzykrotnie większą grupę cząstek elementarnych, które dzielimy na trzy generacje odpowiadające parom leptonów i ich antycząstkom (tabl. 3).

Do pierwszej generacji związanej z leptonami  $e$  i  $\nu_e$  należą dwa lekkie kwarki o masie  $0,35\text{ GeV}$  górny (*up*)  $u$  o ładunku  $+2/3$  e i dolny (*down*)  $d$  o ładunku  $-1/3$  e oraz dwa antykwarki o identycznej masie, ale o ładunkach przeciwnego znaku  $\bar{u}$  i  $\bar{d}$ .

Na drugą generację, odpowiadającą leptonom  $\mu$  i  $\nu_\mu$  składają się dwa kwarki o masie  $1,5\text{ GeV}$  powabny (*charm*)  $c$  i dziwny (*strange*)  $s$  o ładunkach odpowiednio  $+2/3$  e i  $-1/3$  e wraz z dwoma antykwarkami  $\bar{c}$  i  $\bar{s}$ .

Istnienie trzeciej generacji kwarków wywiedziono z ciężkich leptonów  $\tau$  i  $\nu_\tau$ . Stanowią je kwark prawdziwy (*throu*)  $t$  wraz z pięknym (*beauty*)  $b$  o masie  $4,7\text{ GeV}$  i ładunkach  $+2/3$  i  $-1/3$  oraz dwa antykwarki  $\bar{t}$  i  $\bar{b}$ .

W każdym z dwunastu rodzajów (zapachów) kwarków trzech generacji wyróżniamy kwarki różnych kolorów.

**Tablica 3**  
**Generacja kwarków**

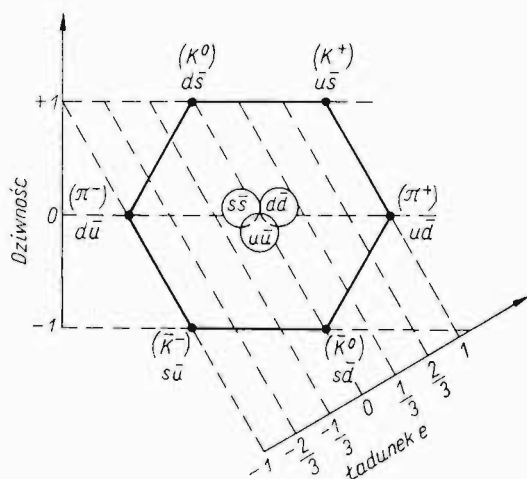
Generacja	Leptony	Zapach kwarków	Kolor kwarków	Masa kwarków GeV	Ładunek kwarków e
1	$e^- \nu_e$	u d	r y b r y b	0,35 0,35	+ 2/3 - 1/3
	$e^- \bar{\nu}_e$	$\bar{u}$ $\bar{d}$	$\bar{r} \bar{y} \bar{b}$ $\bar{r} \bar{y} \bar{b}$	0,35 0,35	- 2/3 + 1/3
2	$\mu^- \nu_\mu$	c s	r y b r y b	1,5 1,5	+ 2/3 - 1/3
	$\mu^+ \bar{\nu}_\mu$	$\bar{c}$ $\bar{s}$	$\bar{r} \bar{y} \bar{b}$ $\bar{r} \bar{y} \bar{b}$	1,5 1,5	- 2/3 + 1/3
3	$\tau^- \nu_\tau$	t b	r y b r y b	4,7 4,7	+ 2/3 - 1/3
	$\tau^+ \bar{\nu}_\tau$	$\bar{t}$ $\bar{b}$	$\bar{r} \bar{y} \bar{b}$ $\bar{r} \bar{y} \bar{b}$	4,7 4,7	- 2/3 + 1/3

Trzy kolory czerwony *r* (*red*), żółty *y* (*yellow*) i niebieski *b* (*blue*) oraz trzy antykolory  $\bar{r}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{b}$  pozwalają ująć szczególny rodzaj sił wzajemnego oddziaływania między kwarkami. Kwarki jednokolorowe odpychają się od siebie, różnokolorowe zaś przyciągają się.

Najsilniejsze oddziaływanie występuje między kwarkami o kolorach przeciwnych, np. między kwarkiem czerwonym a antyczerwonym, w wyniku czego powstają cząstki dwukwarkowe - *mezony*. Nieco słabiej oddziałują na siebie kwarki trójkolorowe: czerwony, żółty i niebieski, dając w efekcie trójkwarkowe *bariony*.

*Kolor* stanowi cechę nie przenoszącą się na cząstki dwu- lub trójkwarkowe, powstają one bowiem wskutek eliminujących kolor oddziaływań typu kolor-anty kolor lub między trzema kolorami. Inne natomiast cechy kwarków, takie jak masa i ładunek, nadają odpowiednie właściwości mezonom i barionom, np.:

mezon  $K^+$  (*us*) ma ładunek  $(+2/3+1/3) = +1$  i masę 1,85 GeV,  
neutron (*ddu*) ma ładunek  $(-1/3-1/3+2/3) = 0$  i masę 1,05 GeV,  
proton (*uud*) ma ładunek  $(+2/3+2/3-1/3) = +1$  i masę 1,05 GeV.



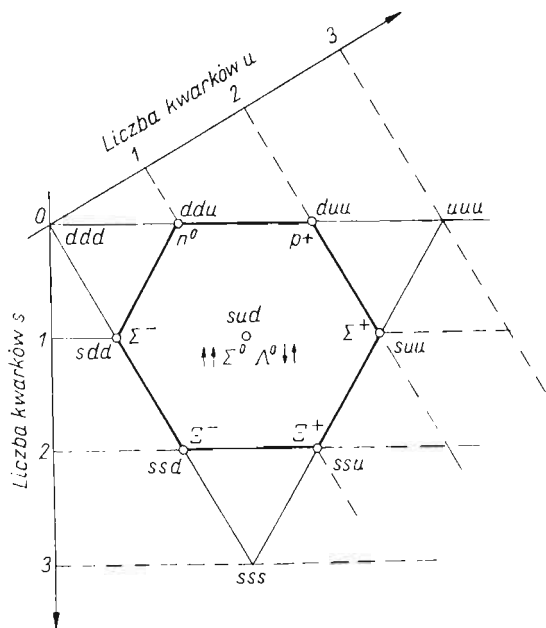
Rys. 16. Mezony rodziny kaonów i pionów

Kwarki są również obdarzone innymi cechami, znanymi wyłącznie w świecie subatomowym. Należą do nich *dziwność*, której nośnikami są kwarki *s* oraz *powab* związany z obecnością kwarków *c*. Wartości tych cech w cząstkach dwu- i trójkwarkowych wynikają z sumy liczb zawartych w nich kwarków (-) i antykwarków (+) *s* albo *c*.

Leptony i kwarki, jako nie wykazujące wewnętrznej struktury, nie poddają się klasyfikacji morfologicznej opartej na odpowiednim ujęciu udziałów poszczególnych składników tworzących klasyfikowane obiekty. Z tego punktu widzenia najdrobniejszymi cząstkami, które można w ten sposób klasyfikować są dwukwarkowe *mezony* oraz trójkwarkowe *bariony* powstające w wyniku kolorowych oddziaływań między kwarkami różnych zapachów. Za wyróżniki klasyfikacji przyjmuje się ładunek cząstki i udziały kwarków nadających dziwność lub powab.

Rodziny dwukwarkowych mezonów zestawia się w układzie sześciokąta foremego, ujmującego trzy wartości ładunku i trzy wartości dziwności. Na rysunku 16 przedstawiono klasyfikację rodziny pionów i kaonów.

Cząstki trójkwarkowe – *hadrony* – można klasyfikować poszczególnymi rodzinami w analogicznym sześciokącie lub w rozszerzonym trójkącie zdefiniowanym np. liczbami kwarków *u* i *s* wiążących się z ładunkiem i dziwnością.



Rys. 17. Bariony rodziny nukleonów

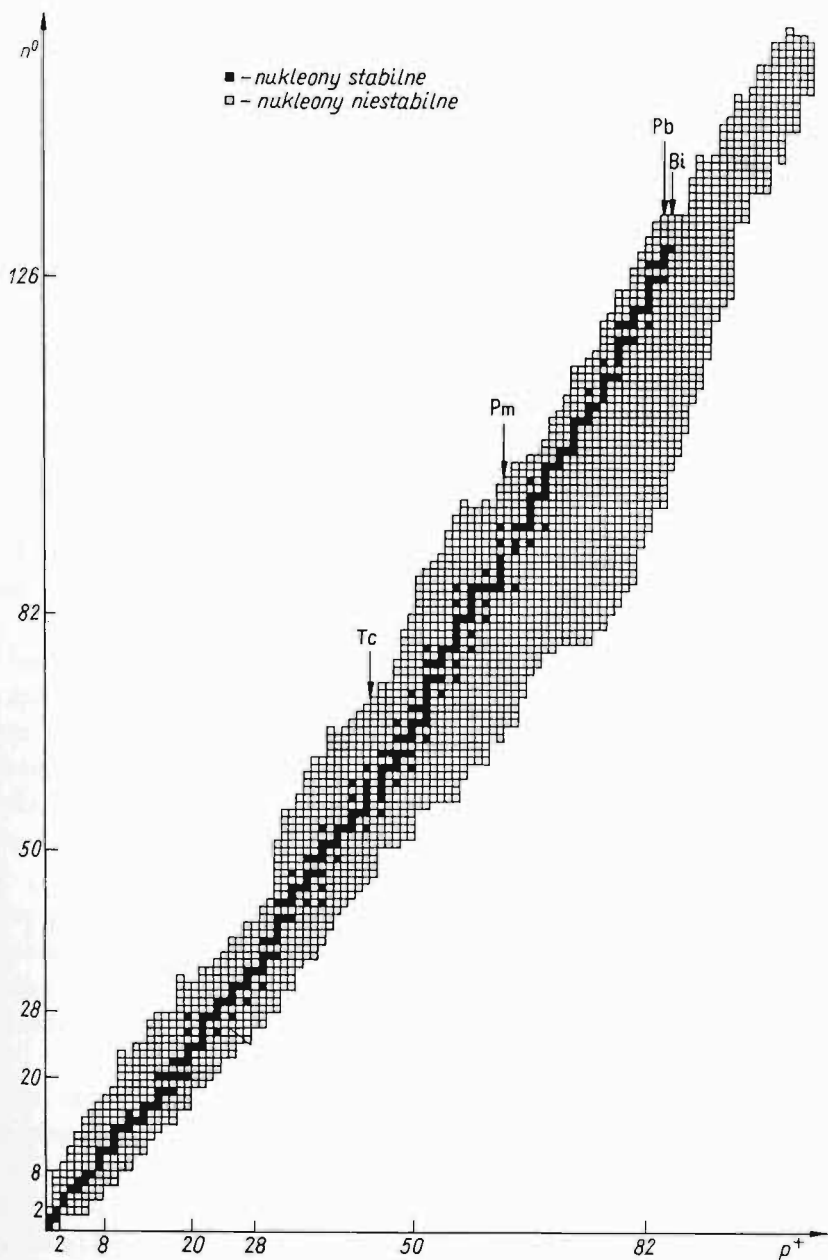
Z chemicznego punktu widzenia szczególnie interesująca jest klasyfikacja rodziny hadronów zawierającej protony i neutrony (rys.17).

Kolejnym stadium budowy materii są utworzone przez protony i neutrony *nuklidy* (jądra atomów).

Suma liczb protonów i neutronów zwana *liczbą masową*  $M$  i liczba protonów decydująca o ładunku jądra zwana *liczbą atomową*  $Z$  określają nuklid opisany symbolem odpowiedniego pierwiastka i liczbami  $M$  i  $Z$  umieszczonymi przed symbolem pierwiastka w postaci indeksów

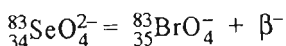


Chemika interesują nie tylko wyniki prac nad budową jąder atomów, decydującą o ich masie i ładunku, ale również badania transformacji nuklidów, które mogą być niekiedy wykorzystywane w syntezie chemicznej. Najbardziej spektakularnym przykładem jest tu pierwsza synteza nadbromianów – soli z anionem  $\text{BrO}_4^-$ , które zostały otrzymane z trwalszych



Rys. 18. Klasyfikacja nuklidów

znacznie selenianów ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) w wyniku przekształcenia się nuklidu  $^{83}_{34}\text{Se}$  w  $^{83}_{35}\text{Br}$  w przemianie  $\beta$



Pewne znaczenie mogą też uzyskać w przyszłości cięższe cząstki uwalniane z jąder w różnych procesach jądrowych, takie jak np. *heliony*  $^4_2\text{He}$  (promieniowanie  $\alpha$ ), które są niezwykle silnymi akceptorami elektronów – a więc utleniaczami.

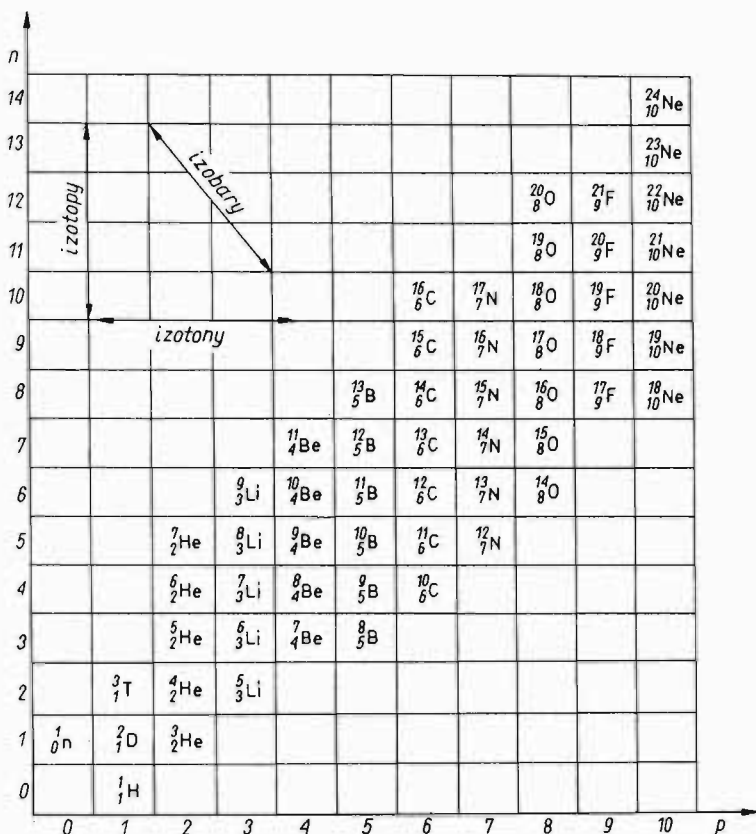
W latach czterdziestych opracowano ogólną klasyfikację nuklidów, opartą na liczbach wchodzących w ich skład protonów i neutronów, a więc na dwóch arytmetycznych osiach otwartych wyznaczających dwuwymiarową arytmetyczną przestrzeń klasyfikacyjną (rys. 18). Jak to wynika z uprzednich rozważań (rozdz. 1.3), klasyfikacja w takim przypadku może zostać również ujęta w postaci tablicy, której fragment przedstawiono na rys. 19.

Każdy nuklid należy do trzech szeregów: izotopowego ( $\Sigma p = \text{const}$ ), z którym związane jest pojęcie pierwiastka chemicznego, izotonowego ( $\Sigma n = \text{const}$ ) i izobarowego  $\Sigma(p + n) = \text{const}$ .

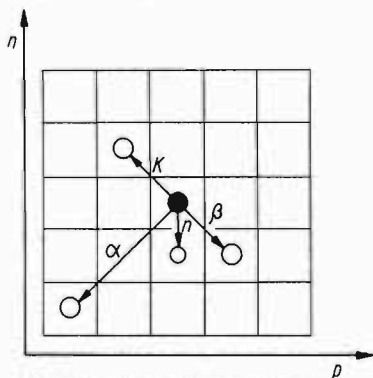
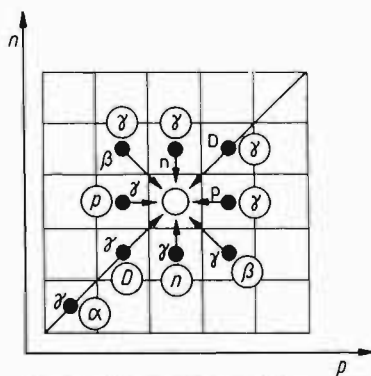
Osie  $n$  i  $p$  wyznaczające przestrzeń klasyfikacyjną są osiami elementarnymi, gdyż jednostkowe przesunięcie w kierunku równoległym do jednej, jak i do drugiej osi odpowiada elementarnej przemianie – związaniu lub emisji protonu (wzdłuż osi  $p$ ) lub też związaniu lub emisji neutronu (wzdłuż osi  $n$ ). Szczegółowa analiza przestrzeni klasyfikacyjnej  $n$ - $p$  wskazuje, iż przemiany elementarne przebiegają nie tylko w kierunkach osiowych, lecz także we wszystkich innych kierunkach układu.

Na rysunku 20 wskazano naturalne przemiany promieniotwórcze, tj. kierunki samorzutnych przemian jąder atomowych. Kółko zaczernione oznacza pole jądra promieniotwórczego, a kółka jasne wraz ze strzałkami i symbolami przemian oznaczają pola klasyfikacyjne, na które przechodzi jądro pierwotne w wyniku poszczególnych przekształceń.

W samorzutnej przemianie  $\alpha$  jądro pierwotne przekształca się w inne jądro o liczbie protonów i liczbie neutronów mniejszych o 2, jako że cząstka  $\alpha$  emitowana przez jądro składa się z dwóch protonów i dwóch neutronów. Emisja neutronu powoduje utworzenie jądra o takiej samej liczbie protonów i o liczbie neutronów mniejszej o jeden. Emisja elektronu (przemiana  $\beta$ ) następuje wskutek przekształcenia w nuklidzie jednego neutronu



Rys. 19. Fragment tablicy klasyfikacyjnej nuklidów


 Rys. 20. Naturalne przemiany jądrowe w klasyfikacji  $n$ - $p$ 

 Rys. 21. Sztuczne przemiany jądrowe w klasyfikacji  $n$ - $p$

w proton i uwolnienia jednego ładunku ujemnego w postaci elektronu. Analogicznie, tylko w przeciwnym kierunku, przesunie się jądro wskutek wychwytu elektronu z powłoki elektronowej położonej najbliżej jądra (przemiana  $K$ ).

W podobny sposób można przedstawić w klasyfikacji  $n-p$  również tzw. przemiany sztuczne, tj. przemiany będące wynikiem bombardowania jąder atomowych strumieniem cząstek elementarnych (rys. 21). Położenia nuklidów pierwotnych oznaczono kółkami zaczernionymi, a kółko jasne i strzałki oznaczają pozycję, w którą one przechodzą, w wyniku przyjęcia protonów ( $p$ ), neutronów ( $n$ ), elektronów (cząstek  $\beta$ ), deuteronów ( $D$ ) (zaspółów proton-neutron) oraz cząstek  $\alpha$ , czemu na ogół towarzyszy emisja promieniowania  $\gamma$ . Możliwe są również przemiany jądrowe, w których emisja różnych cząstek następuje wskutek napromieniowania jądra kwantami  $\gamma$ . Na rysunku 21 wpisano w odpowiednich kratkach cząstki pochłaniane (symbole w kółkach) i cząstki emitowane (same symbole).

W układzie klasyfikacyjnym nuklidów można oczywiście przedstawić bardziej złożone przekształcenia składające się z wielu aktów elementarnych, jak np. szereg rozpadu uranu (rys. 22).

Przekształcenia jąder atomowych wiążą się z ich trwałością. Na rysunku 18 przedstawiono otrzymane, a więc trwalsze nuklidy tworzące na wykresie  $p-n$  tzw. *ścieżkę stabilności*. Przy małych wartościach liczby  $z$  nuklidy rozkładają się wzdłuż prostej  $p = n$ , by przy większych liczbach atomowych odchylić się w stronę większych zawartości neutronów. Poczynając od liczby atomowej 82 trwałość nuklidów maleje i pojawia się w związku z tym zagrożenie granicy możliwości ich istnienia.

Ciekawe światło rzuca na to zagrożenie teoria budowy jąder atomowych, w której opisu nukleonów w jądrze atomowym dokonuje się na zasadach analogicznych do tych, jakimi posługujemy się przy przedstawianiu budowy elektronowej atomów. Stan nukleonu w jądrze może być bowiem również opisany kombinacją analogicznych czterech liczb kwantowych  $n'$ ,  $l'$ ,  $m'$  i  $s'$ , przy czym podlegają one następującym ograniczeniom:

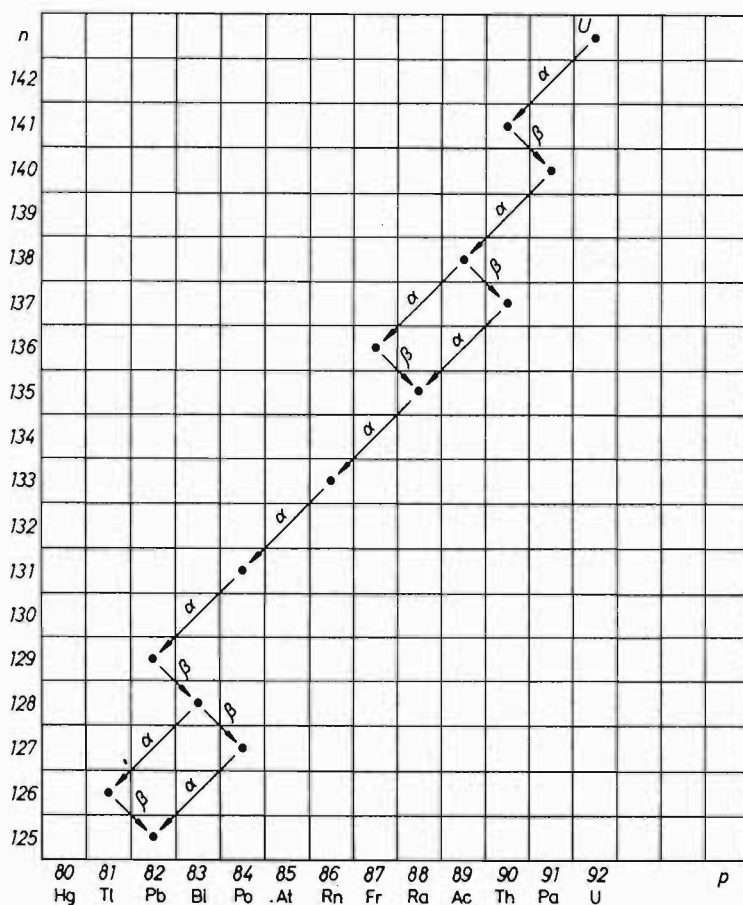
*liczba kwantowa główna  $n'$*  może tu przybierać (podobnie jak w przypadku elektronów) wartości kolejnych liczb naturalnych  $n' = 1, 2, 3, \dots$

*liczba kwantowa poboczna  $l'$*  może przybierać (inaczej niż w przypadku elektronów) wartości liczby kwantowej głównej zmniejszonej o kolejne

wartości liczb nieparzystych, przy czym musi być ona mniejsza od liczby  $n'$  i nie może być ujemna:  $0 \leq l' = n' - (2k + 1) < n'$ ;

liczba kwantowa magnetyczna  $m'$  może przybierać wartości liczb całkowitych w przedziale domkniętym wynikającym z wartości liczby pobocznej  $-l' \leq m' \leq +l'$ ;

liczba kwantowa spinowa  $s$  przybiera, podobnie jak w przypadku elektronów, wartości  $s' = +1/2, -1/2$ .



Rys. 22. Naturalny szereg rozpadu promieniotwórczego uranu w klasyfikacji  $n-p$

Tablica 4.

Kombinacje liczb kwantowych nuklidów w jądrach atomowych

$n'$	$l'$	$m'$	$s'$	$\Sigma p(n)$	
1	0	0	$+1/2, -1/2$	2	2
2	1	-1, 0, +1	$+1/2, -1/2$	6	8
3	0	0	$+1/2, -1/2$	12	20
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$+1/2, -1/2$		

Nukleon w jądrze może znajdować się jedynie w stanie opisanym kombinacją czterech liczb kwantowych, przy czym w danym jądrze nie może istnieć więcej niż jeden proton i więcej niż jeden neutron opisany takim samym zestawem tych liczb. Można więc, podobnie jak ma to miejsce w przypadku budowy elektronowej atomów, obliczyć maksymalne liczby nukleonów o takiej samej liczbie kwantowej głównej  $n'$  wypełniających kolejne powłoki, jak to przedstawiono w tabl. 4.

Okazuje się, że szczególną trwałością odznaczają się nukleony z całkowicie wypełnionymi powłokami, jak np. jądro  ${}^4_2\text{He}$  z dwoma protonami i dwoma neutronami w pierwszej powłoce, czy jądro  ${}^{16}_8\text{O}$  z obsadzonymi dwiema powłokami lub jądro  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ , w którym zapelnione są trzy pierwsze powłoki.

Wывód przedstawiony w tablicy 4 komplikuje się w pewnym stopniu dla dalszych wartości  $n'$  prowadząc do następujących liczb neutronów i protonów, przy których wypełnione są powłoki jądrowe: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184 ..., zwanych *liczbami magicznymi*.

Nuklidy sąsiadujące ze szczególnie trwałymi strukturami o wypełnionych protonami i neutronami powłokach jądrowych (liczbach magicznych) są bardziej od innych podatne na przemiany jądrowe. Biorą w nich udział jako akceptory lub donory cząstek, przekształcając się w nuklidy o spełnionych liczbach magicznych.

Wraz ze wzrostem liczby atomowej trwałość nuklidów nie zmienia się więc monotonicznie, lecz okresowo, podobnie jak trwałość struktur elektronowych wyrażana potencjałami jonizacji. Można więc przewidywać, że po przekroczeniu liczby atomowej 105 kolejne nuklidy będą coraz

trudniejsze do otrzymania, aż doosiągnięcia struktury powłokowej wypełnionej albo neutronami i protonami, albo tylko neutronami, albo tylko protonami.

Na podstawie tzw. *ścieżki stabilności nuklidów* przedstawionej na rys. 18, można przewidywać, że nuklidy ze 184 neutronami, które powinny odznaczać się pewną wyższą od sąsiadujących z nimi trwałością, pojawia się w ekstrapolowanej ścieżce stabilności gdzieś przy liczbie atomowej  $Z$  równej ok. 114–115. Nie jest to jedyna „wyspa” stabilności, przewiduje się i dalsze, ale już z mniejszą pewnością. Dlatego też można dzisiaj uważać, że pierwiastek 118, nie otrzymany analog gazów szlachetnych i ostatni pierwiastek drugiego trójpodokresowego periodu kończy układ okresowy.