

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW W UKŁADZIE OSI NIECIĄGLYCH

§ 11. Układ okresowy jako podstawa klasyfikacji połączeń prostych

Zasadnicze znaczenie układu okresowego pierwiastków jako systematyki substancji prostych zostało potwierdzone na przestrzeni wielu dziesiątków lat, zwłaszcza jeśli chodzi o właściwości fizyczne pierwiastków. W bezpośrednim związku z cechami chemicznymi — zdolnością do reakcji i do tworzenia pewnych typów połączeń — wystąpiła tendencja do zastosowania układu okresowego dla celów klasyfikacji związków, przede wszystkim dwupierwiastkowych.

Jednym z kierunków reprezentowanych w tej dziedzinie, od chwili ogłoszenia układu okresowego aż do czasów dzisiejszych, jest sposób ujmowania połączeń dwupierwiastkowych bezpośrednio w układzie okresowym przez przypisywanie związków chemicznych odpowiednim polom tablicy. W takich zestawieniach prostych związków stwierdzamy zawsze występowanie uderzających prawidłowości pod względem składu stechiometrycznego połączeń. Z reguły przedstawia się tu wybrane związki dwupierwiastkowe, w skład których wchodzi jeden z pierwiastków silnie elektroujemny i różne pierwiastki z układu okresowego, gdyż tylko pierwiastki elektroujemne oraz wodór tworzą większą różnorodność związków z innymi pierwiastkami. Mówi się wówczas o przedstawieniu „chemii tlenu”, „chemii wodoru”, „chemii azotu” w sensie łącznego ujęcia połączeń tlenu z innymi pierwiastkami, połączeń wodoru z innymi pierwiastkami itd.

Istotna trudność występuje w przypadku pierwiastków tworzących większą liczbę związków omawianego typu. Jeśli chodzi np. o proste połączenia z tlenem, to niektóre pierwiastki tworzą, jak wiadomo, kilka związków, jak np: SO , SO_2 , SO_3 . Problem ten udaje się w pewnym sensie ominąć przez uwzględnienie jedynie związków na ekstremalnych stopniach utlenienia.

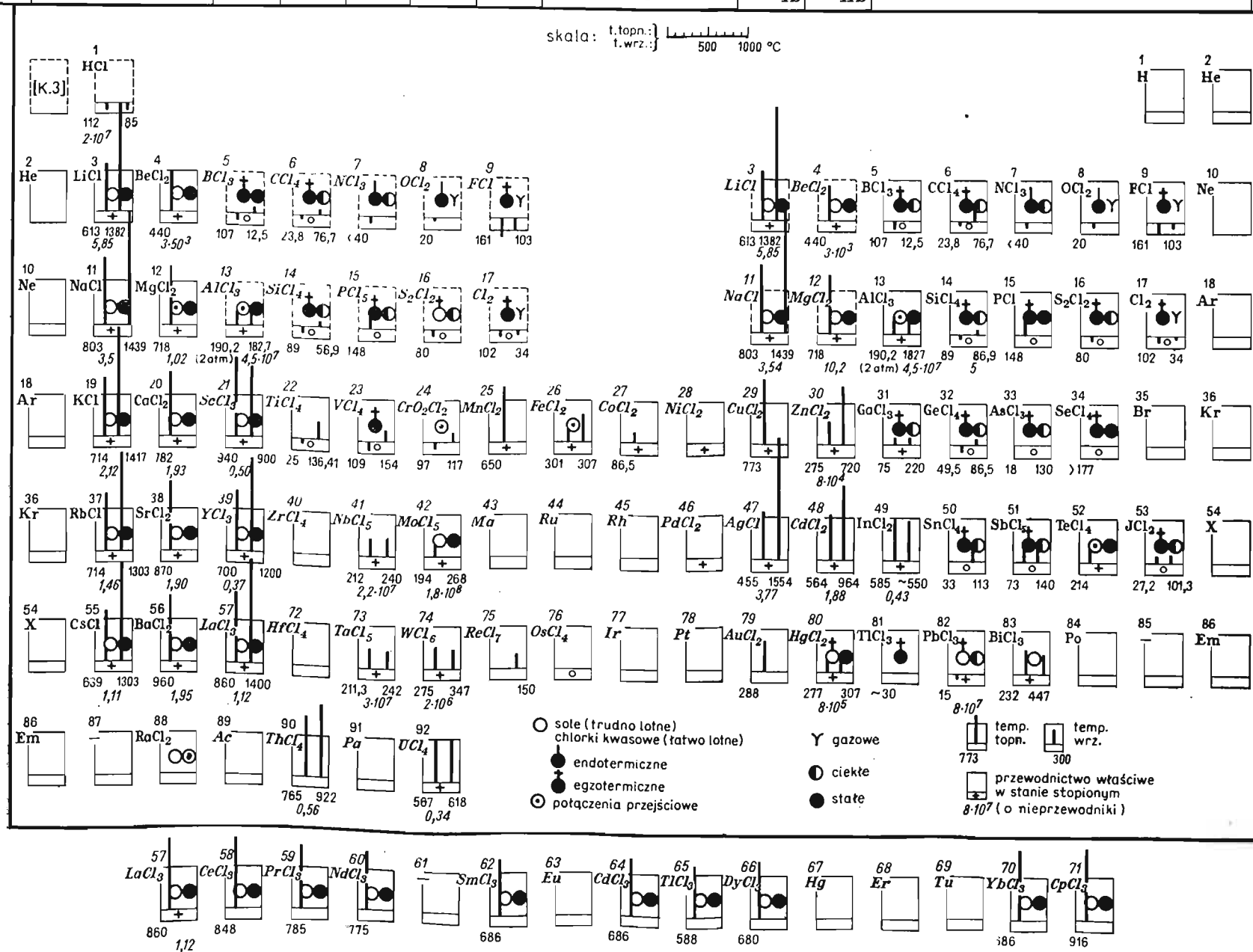
W okresie niezbyt odległym od ogłoszenia układu okresowego możliwość przewidywania i porządkowania stechiometrycznych wzorów związków chemicznych, nawet tylko niektórych, była bardzo frapująca. Tymczasem z dzisiejszego punktu widzenia sprawa ta wydaje się banalna. Dużo większe znaczenie przypisuje się możliwościom oceny właściwości połączeń chemicznych,

w związku z czym podjęte zostały próby przedstawienia różnych ich cech w omawianym systemie klasyfikacyjnym. Najczęściej przeprowadzano to przez podanie jakościowego opisu połączeń za pomocą odpowiednich znaków graficznych, rzadziej — wprowadzając charakterystykę ilościową. Ten sposób ujęcia cech związków miał dawniej wielu zwolenników, a i dziś nawet w niektórych podręcznikach akademickich próbuje się tą właśnie metodą uogólniać właściwości połączeń. W 1960 r. ukazał się podręcznik R. T. Sandersona [15], w którym cechy połączeń przedstawione są w sposób półilościowy, za pomocą kół o różnych promieniach. Dla przykładu podajemy za Sandersonem tablicę standardowych ciepł tworzenia niektórych dwupierwiastkowych fluorków (tabl. 30). Przedstawiono również w podobny sposób pełniejsze charakterystyki połączeń dwupierwiastkowych. Meissner [13] ujmował łącznie cechy ilościowe i jakościowe związków w układzie okresowym, co przedstawiamy na przykładzie chlorków (tabl. 31). Takie bardziej złożone zestawienia są jednak mało przejrzyste, przede wszystkim z powodu braku wyraźnych ogólnych prawidłowości, toteż zostały zaniechane.

Przebiegi zmian różnych cech najprostszych związków w układzie okresowym nie mają na ogół charakteru monotonicznego ani w grupach, ani w okresach, co stanowi poważne ograniczenie możliwości stosowania takiego sposobu ich klasyfikowania. Innym poważnym mankamentem — tak z punktu widzenia teorii, jak i dydaktyki — bezpośredniego zastosowania klasyfikacji Mendelejewa do związków chemicznych, było ograniczenie metody do nielicznych połączeń dwupierwiastkowych, typu tlenków, chlorków itp., i to na jednym względnym stopniu utlenienia (np. na maksymalnym). Przy ujmowaniu związków nieco bardziej złożonych — typu kwasów tlenowych, wodorotlenków itp. — napotyka się poważniejsze trudności. Okazuje się, że układ okresowy przy tak prymitywnym sposobie interpretacji nie pozwala nawet na przewidywanie wzorów stechiometrycznych nieco bardziej złożonych połączeń, a jedynie — na określenie wartości maksymalnego i minimalnego stopnia utlenienia. Przykładów można tu przytoczyć bardzo wiele, gdyż sama wartość stopnia utlenienia nie decyduje jeszcze o składzie cząsteczek związków, duży wpływ mają bowiem również różnice w charakterze wiązań, wynikające z elektroujemności pierwiastków. Stąd przy jednym i tym samym stopniu utlenienia, w ramach grupy czy okresu, występują związki o różnych wzorach. Jako przykłady można wymienić kwasy fosforowe: metafosforowy HPO_3 , pirofosforowy $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, i ortofosforowy H_3PO_4 , oraz wodorotlenek pierwiastka tej samej grupy, bizmutu: $\text{Bi}(\text{OH})_5$ — wszystko połączenia, w których i fosfor i bizmut znajdują się na piątym stopniu utlenienia — a także kwas tlenowy pierwiastka z tego samego okresu — siarki, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, w którym siarka występuje też na +5 stopniu utlenienia. Na trudności te zwracano niejednokrotnie uwagę, przy czym w pewnym okresie sądzono nawet, że układ okresowy nie może być podstawą klasyfikacji związków chemicznych i że jego znaczenie w rezultacie ogranicza się jedynie do pierwiastków i substancji prostych. Rzecznikiem tego rodzaju poglądu był m. in. W. Hückel [16].

Właściwości dwuskładnikowych chlorków w układzie okresowym według Meissnera [13]

	18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	VIIIb (0)	I Ia	II IIa	[III]	(IV)	[V]	[VI]	[VII]					[I]	[II]	III	(IV)	V	VI	VII	VIIIb (0)	
				IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				Ib	IIb							



W świetle tych trudności dosyć interesującą w swoim czasie była propozycja klasyfikacyjna J. N. Frersa [20, 21, 22]. Mimo że jej autorowi nie udało się stworzyć systemu, który odpowiadałby stawianym dziś warunkom, to jednak niektóre jego idee zostały wykorzystane w mniej lub bardziej zmienionej postaci w nowszych pracach. Pierwszym, bardzo istotnym postulatem tego autora jest jednakowe traktowanie cząsteczek elektroobojętnych, jak i jonów, a więc na równi np. CO_2^0 , CO_3^{2-} czy NH_4^+ . Frers zatem ze swoich rozważań eliminuje więc jonową, zwracając uwagę jedynie na elementy połączone wiązaniami wyższych rzędów. Następnym, również bardzo istotnym postulatem klasyfikacyjnym było wyodrębnienie w połączeniu centrum koordynacji i otoczenia koordynacyjnego oraz rozpatrywanie związku z punktu widzenia liczby elektronów przy atomie centralnym. Frers przyjmuje za podstawowy wyróżnik klasyfikacyjny właśnie liczbę elektronów przy atomie centralnym, uważając ją za odpowiednik liczby atomowej. Na tej podstawie dochodzi on do podziału klasyfikowanych przez niego cząsteczek i jonów na pewne typy, określane mianem odpowiedniego pierwiastka.

Obliczenie liczby elektronów przy atomie centralnym przeprowadza Frers w sposób umowny, z czysto formalnego punktu widzenia. Zakłada on, że wszystkie atomy w związku, z wyjątkiem atomu centralnego, są obojętne, dzięki czemu ładunek rozpatrywanej cząsteczki czy jonu i położenie pierwiastka „centralnego” w układzie okresowym pozwalają od razu na określenie jego otoczenia elektronowego. Tak np. liczba elektronów przy atomie centralnym w anionie azotanowym NO_3^{1-} wynosi 8, albowiem azot o liczbie atomowej 7 ma 7 elektronów, co przy założeniu elektroobojętności podstawników tlenowych i jednonujemnym bilansie ładunku całości doprowadza do wniosku, że w otoczeniu elektronowym azotu występuje 8 elektronów. Anion azotanowy zalicza więc Frers do połączeń typu tlenu, pierwiastka o liczbie atomowej 8. W sposób analogiczny można stwierdzić, że w jonie amonowym azot jest otoczony sześcioma elektronami, a więc że jon amonowy należy do połączeń typu węgla. Frers ujmuje w ten sposób również związki kompleksowe pierwiastków przejściowych, jak np. kation amochromowy $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, dochodząc do wniosku, że liczba elektronów chromu wynosi 21, a więc że jon ten jest połączeniem typu skandu. Przykładowo podamy za Frersem zestawienie (tabl. 32) różnorodnych połączeń, z zaliczeniem ich do określonych typów. W tablicy tej znajdziemy cały szereg związków jonowych, które są sklasyfikowane na podstawie budowy anionu kompleksowego, a w niektórych przypadkach złożonego kationu. Jak widać z przedstawionego zestawienia, Frers proponuje wykorzystanie układu okresowego jako podstawy klasyfikacji związków z tym jednak założeniem, że poszczególnym polom układu przypisuje się większą grupę połączeń, opartą na sformułowanym wyróżniku klasyfikacyjnym — liczbie elektronów pierwiastka centralnego. Mimo, iż metoda Frersa budzi pewne wątpliwości, głównie ze względu na sztuczność w określaniu otoczenia elektronowego atomu centralnego, to jednak należy podkreślić, że autorowi udało się wskazać cały szereg interesujących prawidłowości.

<p>6 Węgiel</p> <p>$\text{Na}_2 \cdot [\text{BoF}_4]''$ $\text{K} \cdot [\text{BF}_4]'$ $[\text{NH}_4] \cdot \text{Cl}'$ $\text{CH}_4, \text{CCl}_4$ $\text{Na} \cdot [\text{BO}_2]'$ CO_2, CO $\text{Na} \cdot [\text{BO}_3]'$</p> <p>16 Siarka</p> <p>$\text{K}_3 \cdot [\text{AlF}_6]'''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{SiF}_6]''$ SF_6, SF_4 $\text{SCl}_4, \text{SH}_2$ $\text{K}_3 \cdot [\text{AlO}_3]'''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{SiO}_3]''$ $\text{Na} \cdot [\text{PO}_3]'$ SO_3, SO_2 $\text{Na} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_2]'$</p> <p>17 Chlor</p> <p>$(\text{NH}_4)_3 \cdot [\text{SiF}_7]'''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{HPO}_3]''$ $\text{Na} \cdot [\text{HSO}_3]'$ $\text{K} \cdot [\text{HS}]'$ HCl</p> <p>18 Argon</p> <p>$\text{Na}_4 :: [\text{SiO}_4]''''$ $\text{K}_3 \cdot [\text{PO}_4]'''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{SO}_4]''', \text{K}_2 \cdot [\text{SO}_3]''$ $\text{K} \cdot [\text{ClO}_4]', \text{K} \cdot [\text{ClO}_3]', \text{K} \cdot [\text{ClO}_2]'$ $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8] \cdot \text{Cl}_2''$ $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6] :: \text{Cl}_4''''$</p> <p>93 —</p> <p>$\text{Cs}_3 \cdot [\text{ThCl}_7]'''$ $\text{K} \cdot [\text{UF}_6]'$ $\text{Na} \cdot [\text{UO}_2\text{F}_3]'$</p>	<p>43 (Technet)</p> <p>$\text{K}_3 \cdot [\text{ZrF}_7]'''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{NbF}_7]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{NbF}_5\text{O}]''$ $\text{K} \cdot [\text{MoF}_5\text{O}]'$</p> <p>51 Antymon</p> <p>$\text{Cs}_3 \cdot [\text{CdBr}_5]'''$ $\text{Cs}_3 \cdot [\text{CdJ}_5]'''$ $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{InCl}_5]''$ $\text{K} \cdot [\text{SnCl}_3]'$ $\text{K} \cdot [\text{SnBr}_3]'$ $[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Te}] \cdot \text{J}'$ $\text{SbCl}_5, \text{SbCl}_3$</p> <p>52 Tellur</p> <p>$\text{Na}_2 \cdot [\text{SnF}_6]''$ $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{SnCl}_6]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{SnBr}_6]''$ $\text{K} \cdot [\text{SbF}_6]'$ $\text{Na} \cdot [\text{SbF}_4]'$ $\text{K} \cdot [\text{SbCl}_6]'$ $\text{Rb} \cdot [\text{SbCl}_4]'$ $\text{K} \cdot [\text{SbBr}_6]'$ $\text{TeF}_6, \text{TeCl}_4$ $\text{TeBr}_4, \text{TeJ}_4, \text{TeH}_2$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{SnO}_3]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{SnS}_3]''$ $\text{Na} \cdot [\text{SbO}_3]', \text{Na} \cdot [\text{SbO}_2]'$ $\text{Na} \cdot [\text{SbS}_2]'$ $\text{TeO}_3, \text{TeO}_2, \text{TeO}$</p> <p>94 —</p> <p>$\text{Rb}_4 :: [\text{ThCl}_8]''''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{UCl}_6]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{UBr}_6]''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{UO}_4]''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{UO}_6]''$ (rozkład) $\text{Na}_2 \cdot [\text{UO}_2\text{Cl}_4]''$</p>	<p>54 Ksenon</p> <p>$(\text{NH}_4)_4 :: [\text{SnF}_8]''''$ $\text{Na}_3 \cdot [\text{SbF}_6]'''$ $(\text{NH}_4)_3 \cdot [\text{SbCl}_8]'''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{TeCl}_6]''$ $\text{Cs} \cdot [\text{JJ}_8]'$ $\text{K}_4 :: [\text{SnS}_4]''''$ $\text{Na}_3 \cdot [\text{SbS}_4]'''$ $\text{K}_3 \cdot [\text{SbS}_3]'''$ $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{TeO}_4]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{TeO}_3]''$ $\text{K}_2 \cdot [\text{TeS}_3]''$ $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8] \cdot \text{Cl}_2''$</p> <p>76 Osm</p> <p>$\text{Na}_3 \cdot [\text{TaF}_8]'''$ $(\text{NH}_4)_3 \cdot [\text{TaF}_8]'''$ $\text{OsF}_8, \text{OsF}_6$ $\text{OsF}_4, \text{OsCl}_4$ $\text{K}_3 \cdot [\text{TaO}_8]'''$ $\text{Rb}_3 \cdot [\text{TaO}_8]'''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{WO}_4]''$ $\text{Na}_2 \cdot [\text{WS}_4]''$ OsO_4 $\text{K}_2 \cdot [\text{WO}_2\text{F}_4]''$</p> <p>80 Rtęć</p> <p>$\text{K}_4 :: [\text{Os}(\text{CN})_6]''''$ $\text{K}_3 \cdot [\text{IrCl}_6]'''$ $\text{Cs}_2 \cdot [\text{PtCl}_6]''$ $\text{Cs}_2 \cdot [\text{PtCl}_5]''$ (rozkład)</p> <p>$\text{K} \cdot [\text{AuCl}_4]'$ $\text{K} \cdot [\text{AuCl}_2]'$ $\text{HgCl}_2, \text{HgJ}_6$ $(\text{NH}_4) \cdot [\text{AuS}_3]'$</p> <p>95 —</p> <p>$\text{K}_3 \cdot [\text{UO}_2\text{F}_5]'''$</p> <p>96 —</p> <p>$\text{K}_4 :: [\text{UO}_2\text{F}_6]''''$</p>
---	--	---

W zestawionych połączeniach liczby koordynacyjne atomów centralnych nie przekraczają maksymalnego stopnia utlenienia podstawowego pierwiastka danego typu. W przypadku np. połączeń typu węgla liczby koordynacyjne wynoszą maksimum 4, dla połączeń typu siarki — 6, dla połączeń typu chloru — 7, a typu argonu — 8. Podobnie w przypadku pierwiastków przejściowych, np. technetu (w oryginale u Frersa — mazuru), liczby koordynacyjne przedstawionych w tabl. 32 związków nie przekraczają wartości 7. Odstępstwo od tej zasady stwierdziliśmy jedynie wśród związków typu rtęci. Interesujące jest, że w roku 1930, z którego pochodzi omawiana praca Frersa i załączona tablica związków, przewidywał on w wyniku swego ujęcia klasyfikacyjnego, realne istnienie pierwiastków pozauranowych, którym przypisał cały szereg połączeń. W dalszych swych pracach zajmował się Frers zagadnieniami możliwości przewidywania trwałości związków na podstawie swoich założeń, wykazując w wielu przypadkach, że połączenia, w których liczba koordynacyjna przekracza maksymalną wartościowość pierwiastka charakteryzującego typ związku, są nietrwałe, a w każdym razie wykazują mniejszą stabilność niż związki, w których liczba koordynacyjna mieści się w ramach stopnia utlenienia pierwiastka odniesienia danego typu. W dalszych swych pracach porównywał Frers również struktury przestrzenne, jak i pewne właściwości widmowe.

Metoda klasyfikacyjna proponowana przez Frersa nie znalazła jednak szerszego oddźwięku. Sądzić należy, że główną przyczyną tego faktu było to, że w ramach typów związków Frers nie przeprowadził dalszej klasyfikacji, w rezultacie czego metoda jego była właściwie tylko pewnym sposobem tworzenia grup związków na podstawie układu okresowego.

Podkreślić jednak należy, o czym już mówiono wyżej, że pewne elementy podstawowe klasyfikacji Frersa, jak: rozpatrywanie jonów na równi z elektroobojętnymi cząsteczkami (a więc traktowanie jonów jako cząsteczek — indywidualów chemicznych) oraz zwrócenie uwagi na otoczenie elektronowe centrum koordynacji okazały się trafne i zostały wykorzystane w badaniach innych autorów.

Dalsze prace nad klasyfikacją połączeń były prowadzone w luźniejszym związku z układem okresowym pierwiastków, przy czym usiłowano powiększyć liczbę pól klasyfikacyjnych w stosunku do pól układu okresowego, by dać takie podstawy klasyfikacji połączeń prostych, które pozwalają na przedstawienie dowolnego związku prostego w oddzielnym polu klasyfikacyjnym. Omówienie tych metod klasyfikacyjnych rozpoczniemy od przedstawienia prac Grimma i Szemiakina, których elementy stały się podstawą do skonstruowania — przez autora niniejszej monografii i jego współpracowników — bardziej ogólnej klasyfikacji, przedstawionej w następnym rozdziale. Prace Grimma i Szemiakina zostaną omówione stosunkowo dość krótko, z uwzględnieniem jednak podstawowych koncepcji obu autorów. Jest to uzasadnione tym, że w rezultacie najbardziej zasadnicze ujęcia klasyfikacyjne Grimma, jak i klasyfikacja Szemiakina okazały się szczególnymi przypadkami ogólniejszej — morfologicznej klasyfikacji drobin prostych.

§ 12. Klasyfikacja związków prostych Grimma i Szemiakina

Jedną z pierwszych prób w dziedzinie klasyfikacji połączeń w układzie dwóch nieciągłych osi współrzędnych stanowi propozycja Grimma [23, 24, 25]. Wyróżniając wśród połączeń prostych połączenia jedno-, dwu-, trój-, cztero- i więcej pierwiastkowe, Grimm zamierzał ująć w przedstawionej przez siebie klasyfikacji związki dwupierwiastkowe typu A_nB_m . Dla przedstawienia połączeń typu AB posłużył się układem dwóch identycznych nieciągłych osi współrzędnych, na których odmierzał te same wielkości — kolejne wartości liczb atomowych, symbolizujących konkretne pierwiastki. Uzyskano w ten sposób układ, którego każde pole odpowiadało potencjalnie połączeniu dwupierwiastkowemu, zgodnie z liczbami porządkowymi pierwiastków, przedstawionymi na zastosowanych osiach współrzędnych. Ogromna tablica klasyfikacyjna składa się (uwzględniając pierwiastki do uranu włącznie) z $92 \times 92 = 8464$ pól, przy czym w każdym polu może się znajdować jeden lub więcej związków typu A_nB_m , nie poddawanych dalszemu szeregowaniu. Tak np. w polu leżącym na przecięciu liczb atomowych 8 (tlen) i 16 (siarka) znajdują się związki: SO, SO₂, SO₃. Cała tablica jest podzielona rzędami pól pustych w pionach i poziomach gazów szlachetnych. W powstałych w ten sposób mniejszych elementach tablicy zebrane są związki dwupierwiastkowe pierwiastków należących do poszczególnych okresów. W tablicy 33 przedstawiono fragment klasyfikacji Grimma [23], zawierający związki pierwiastków pierwszego i częściowo drugiego okresu z pierwiastkami okresów: pierwszego, drugiego i trzeciego. Przedstawiony układ klasyfikacyjny był dyskutowany wielokrotnie. Za najpoważniejszy zarzut należy uważać zastrzeżenie wysunięte przez Manchota [26], dotyczące wielkiej liczby związków międzymetalicznych przewidywanych przez układ, które według wszelkiego prawdopodobieństwa bądź nie istnieją, bądź są związkami o zmiennym składzie, typu roztworów stałych. W układzie Grimma bowiem olbrzymia większość pól to pola związków międzymetalicznych, rzadko obsadzone konkretnymi połączeniami, co można stwierdzić w tabl. 34, zaczerpniętej z oryginału [23]. Dla połączeń metaloidów przeznaczono nieproporcjonalnie mniejszą liczbę pól klasyfikacyjnych, w których najczęściej występuje po kilka związków. Dość istotnym brakiem pionierskiej pracy Grimma, który uniemożliwił powszechne przyjęcie koncepcji, jest to, że klasyfikacja w układzie dwóch osi, na których odkłada się tę samą wielkość, w rzeczywistości ma cechy klasyfikacji „jednoosiowej”, gdyż druga oś nie wnosi nowych elementów porządkujących. Błędu tego uniknął Grimm w przedstawionym systemie klasyfikacji prostych rodników wodorowych [25]. Mimo niezbyt dokładnego sprecyzowania osi współrzędnych systemu tablicowego, układ jest rzeczywistym układem dwuosiowym. Na osi poziomej odłożono wartościowość atomów lub pseudoatomów w stosunku do wodoru, na osi pionowej natomiast — liczbę atomów wodoru w związku. Uzyskano w ten sposób dla elektroujemnych pierwiastków drugiego okresu systematykę prostych połączeń wodorowych (tabl. 35). Klasyfikacja ta, pod nazwą prawa Grimma, przyjęła się

/// sole

cząsteczki
atomowe

substancje
diamentopodobne

/// *metale*

*gazy
szlachetne*

∴ struktury warstwowe

potmetale

Fragment tablicy klasyfikacyjnej Grimma

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

Klasyfikacja prostych związków wodorowych według Grimma

$\begin{array}{c} \times \\ \times \text{C} \times \\ \times \end{array}$	$\begin{array}{c} \times \\ \text{N} \times \\ \times \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \times \\ \text{O} \\ \times \\ \text{NH} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \times \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ne} \\ \text{HF} \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_3 \\ \text{CH}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Na}^+ \\ (\text{NeH})^+ \\ \text{H}_2\text{F}^+ \\ \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{NH}_4^+ \end{array}$
---	---	---	--	---	---

dość powszechnie, a nawet została wprowadzona do całego szeregu podręczników akademickich. Prawo Grimma rozpatrzymy w następnym rozdziale w formie rozszerzonej na większą liczbę połączeń wodorowych, jako szczególny przypadek morfologicznej klasyfikacji drobin.

Bardzo interesujący układ klasyfikacyjny został zaproponowany w roku 1930 przez Szemiakina [27]. Jest on oparty na dwóch nieciągłych osiach współrzędnych, z których jedna jest zdefiniowana jako cząsteczkowa liczba porządkowa Nm (molekularne Ordnungszahl), będąca sumą liczb atomowych atomów wchodzących w skład cząsteczki; na drugiej osi odkłada się liczbę protonów N_H wchodzących w skład rozpatrywanego połączenia. W ten sposób w powstałej tablicy udało się przedstawić połączenia z tlenem oraz z tlenem i wodorem. W tablicy 36 przytaczamy z pracy Szemiakina klasyfikację połączeń z tlenem i wodorem pierwiastków trzeciego okresu. Oczywiście, gdyby liczba Nm była wyrażana w przeliczeniu na jeden atom pierwiastka bardziej elektrododatniego, a więc np. na jeden atom sodu, glinu itd., to wówczas w nagłówku uzyskalibyśmy szereg wzrastających liczb Nm : 10, 15, 20, 25, 35 itd. Podobny zabieg w stosunku do liczby wodorowej, odkładanej na osi pionowej, pozwoliłby na

Klasyfikacja połączeń tlenowo-wodorowych według Szemiakina

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

uniknięcie alternatywności i pozostawienie jedynie liczb w lewym pionie. Opierając się na podobnych zasadach Szemiakin usiłował przeprowadzić klasyfikację prostych połączeń organicznych. W podobny sposób można opisywać związki bardziej złożone, jak np. węglowodór C_8H_{18} , któremu przypiszemy liczby $Nm = 66$ i $N_H = 18$.

Opisując związki organiczne liczbami Nm i N_H , wprowadził Szemiakin — w celu objęcia klasyfikacją również izomerów — współczynniki strukturalne, które składają się ze wskaźników opisujących poszczególne elementy bardziej złożonej struktury cząsteczki. W ujęciu swym traktuje Szemiakin równorzędnie elektrony i protony, odrębnie natomiast atomy pierwiastków elektroujemnych, uważając za podstawowy element strukturalny elektroobojętą cząstkę, składającą się z pojedynczego rdzenia atomowego, otoczonego elektronami i protonami. Cząstka taka jest opisana za pomocą liczby atomowej atomu centralnego oraz wskaźnika określającego liczbę związanych protonów, według zasady wynikającej z następującego przykładu:

cząstka podstawowa	$CH_3 \quad NH_2 \quad OH \quad CH_2 \quad NH \quad O \quad CH \quad N \quad C$
strukturalna liczba porządkowa	$6^3 \quad 7^2 \quad 8^1 \quad 6^2 \quad 7^1 \quad 8 \quad 6^1 \quad 7 \quad 6$

Na tej podstawie, z uwzględnieniem liczby identycznych grup w postaci wskaźnika dolnego, można utworzyć współczynnik strukturalny cząsteczki złożonej; dla cząsteczki $CH_3(CH_2)_2NH_2$ ma on postać $6^3 \ 6_2^2 \ 7^2$. Tak zdefiniowane współczynniki pozwalają na rozróżnienie izomerów, co przedstawiono w tabl. 37 na przykładzie węglowodoru nasyconego C_8H_{18} , z uwzględnieniem opisu fizycznego poszczególnych izomerów, przez podanie ich temperatury topnienia t_t , temperatury wrzenia t_w , gęstości d i współczynników załamania światła n . Na uwagę zasługuje podział izomerów na pewne typy, w których występują

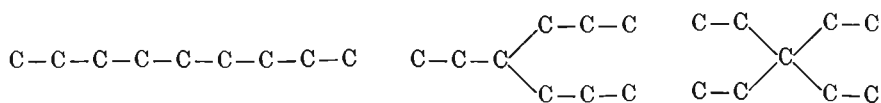
TABLICA 36

90	50	110	60	130	70	Nm N_H
Cl_2O_7						0
$S_2O_7H_2$	ClO_4H					1 i 2
$P_2O_7H_4$	SO_4H_2	$Cl_2O_9H_4$				2 i 4
$Si_2O_7H_6$	PO_4H_3	$S_2O_9H_6$	ClO_6H_3			3 i 6
$Al_2O_7H_8$	SiO_4H_4	$P_2O_9H_8$	SO_5H_4			4 i 8
$Mg_2O_7H_{10}$	AlO_4H_5	$Si_2O_9H_{10}$	PO_5H_5		ClO_6H_5	5 i 10
$2NaOH \cdot 5H_2O$	MgO_4H_6	$Al_2O_9H_{12}$	SiO_6H_6		SO_6H_6	6 i 12

Klasyfikacja związków organicznych według Szemiakina

$6_2^3 6_6^2$	$6_3^3 6_4^2 6_6^1$	$6_4^3 6_5^2 6_6$	$6_4^3 6_5^2 6_6^1$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$
$t_t - 56,3 \quad t_w 125,0$ $d \quad 0,71 \quad n_\alpha 1,392$	$t_t \quad t_w 116,0$ $d \quad 0,70 \quad n_\alpha 1,396$	$t_t \quad t_w$ $d \quad n_\alpha$	$t_t - 91,0 \quad t_w 108,2$ $d \quad 0,69 \quad n_\alpha 1,399$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	$t_t \quad t_w 117,6$ $d \quad 0,71 \quad n_\alpha$	$t_t \quad t_w$ $d \quad n_\alpha$	$t_t \quad t_w 114,0$ $d \quad 0,72 \quad n_\alpha 1,409$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ (\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}=(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
	$t_t \quad t_w 118$ $d \quad 0,72 \quad n_\alpha 1,400$		$t_t \quad t_w 109,9$ $d \quad 0,71 \quad n_\alpha 1,403$
	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	$t_t \quad t_w 118,8$ $d \quad 0,72 \quad n_\alpha 1,402$	$t_t \quad t_w$ $d \quad n_\alpha$	$t_t \quad t_w 116,5$ $d \quad 0,72 \quad n_\alpha 1,406$
			$\begin{array}{c} \text{CH}=(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$
			$t_t \quad t_w 114$ $d \quad 0,71 \quad n_\alpha 1,402$

takie same liczby rdzeni węgla w łańcuchach prostych i rozgałęzionych, po-
trójnie i poczwórnie:



W tabl. 37 ułożono izomery tak, by uzyskać regularność zmian parametrów
fizycznych, przede wszystkim temperatury wrzenia, przy zachowaniu okresło-

$6_5^3 6_2^2 6_1^1 6$	$6_5^3 6_3^1$	$6_6^3 6_2$
$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \equiv \text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \equiv (\text{CH}_3)_3 \end{array}$
t_t t_w d n_α	t_t t_w d n_α	t_t t_w 104,0 d n_α
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3 \equiv \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{C} \begin{array}{l} \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} \end{array}$		
t_t t_w 110,8 d 0,72 n_α 1,418		
$\begin{array}{c} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \end{array}$		

nych zmian strukturalnych przy przejściu od związku do związku. Ta interesująca myśl Szemiakina dotycząca ujęcia klasyfikacyjnego drobin nie została rozwinięta, mimo iż wydaje się, że zawarte są w niej istotne spostrzeżenia. Autorowi niniejszej monografii wydaje się, iż rozwinięcie naszkicowanych w omawianej pracy poglądów może doprowadzić do opracowania szerszej klasyfikacji homordzeniowych związków łańcuchowych.

Z prac Grimma i Szemiakina wynika dość jednoznacznie, że głębsze podo-

bieństwa między związkami chemicznymi występują w okresach układu periodycznego. To stwierdzenie stało się jedną z podstaw dalszych prac nad porządkowaniem prostych związków chemicznych.

§ 13. Pojęcia podstawowe klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych, będąca w pewnym sensie rozwinięciem prac Grimma, Frersa i Szemiakina, jest oparta na różniącym się nieco od ogólnie przyjętego — układzie pojęć podstawowych z zakresu budowy materii [28]. Oparta jest ona na pojęciu rdzenia atomowego (por. § 5) jako elementu budowy drobin — jednordzeniowych lub wielordzeniowych zespołów, połączonych wiązaniami elektronowymi wyższych rzędów. Tak wprowadzone pojęcie drobiny, nie zawierające warunku elektroobojętności, traktuje zarówno cząsteczki elektroobojętne, jak jony jako podstawowe składniki budowy układów makroskopowych.

Rdzenie atomowe są z reguły obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym i oddziałują na ładunki ujemne w postaci elektronów lub anionów, dzięki czemu mogą powstawać cząstki bardziej złożone. Nieraz drobinę stanowić może i sam rdzeń o niskim ładunku, jak np. jednododatni kation sodowy lub dwudodatni kation wapniowy. Rdzenie o wyższych ładunkach mogą istnieć w sposób trwały jedynie po przyłączeniu odpowiedniej liczby elektronów walencyjnych lub prostych anionów, takich jak anion fluorkowy, tlenkowy, wodorotlenkowy czy azotkowy i in. Siedmiododatni rdzeń chloru np. może istnieć w sposób trwały w całym szeregu cząstek-drobin, w których związał odpowiednią liczbę ładunków ujemnych. Do trwałych drobin chloru należą m. in.: anion chlorkowy, składający się z rdzenia chloru i ośmiu elektronów walencyjnych; anion nadchlorkowy, w którym oprócz rdzenia chloru występują cztery związane z nim aniony tlenkowe; wolny chlor, składający się z dwóch rdzeni chloru i 14 elektronów walencyjnych, i in.

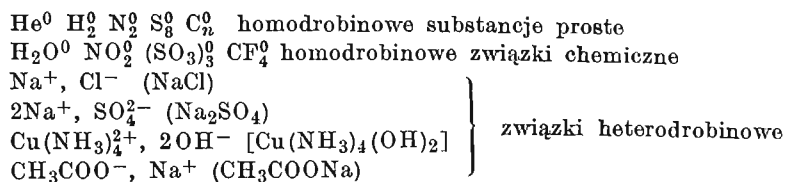
Drobiny są trwałymi elementami budowy układów makroskopowych. Drobiny elektroobojętne (Ar^0 , Cl_2^0 , SO_3^0) mogą same tworzyć układ makroskopowy. Natomiast drobin obdarzone ładunkiem (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^+) tworzą układ makroskopowy jedynie wraz z drobinami o ładunku przeciwnego znaku, przy czym stosunki ilościowe są determinowane warunkiem elektroobojętności układu makroskopowego. Dlatego też kationy sodowe Na^+ i aniony chlorkowe Cl^- występują w układzie makroskopowym w stosunku 1 : 1 (NaCl), a dwudodatnie kationy wapniowe (Ca^{2+}) z anionami chlorkowymi (Cl^-) — w stosunku 1 : 2 (CaCl_2).

W proponowanym układzie podstawowych pojęć strukturalnych rezygnuje się z atrybutu zerowego bilansu ładunku na korzyść symetrii rozkładu ładunku względem układu centralnego (jądra lub rdzenia atomowego), biorąc pod uwagę elektroobojętność jako warunek trwałości dopiero w układzie makro. Proponowany ciąg myślowy przedstawia się więc następująco: pojęciem pierwotnym

jest rdzeń atomowy; oddziaływanie między rdzeniami atomowymi a elektronami lub anionami prowadzi do uzyskania elektroobojętnych lub naładowanych drobin, a te z kolei tworzą makroskopowy układ związku chemicznego.

Tradycyjnie stosowany ciąg myślowy jest inny i opiera się na fikcyjnym, w zasadzie, pojęciu atomów, z których w drodze wymiany elektronów powstają cząsteczki związków chemicznych, przy czym zarówno pojęcie atomu, jak i pojęcie cząsteczki spełnia warunek elektroobojętności. Mimo ogólnie znanych trudności w ujęciu w ten sposób związków o budowie jonowej oraz mimo faktu nietrwałości atomu — tworu elektroobojętnego — i mimo fikcyjności tych elementów (prawie nigdy, a przynajmniej bardzo rzadko mamy do czynienia z wolnymi atomami a stąd i do rzadkości należy proces wymiany elektronów między atomami) do dzisiaj posługujemy się powszechnie tym właśnie ciągiem rozumowym.

Przyjęcie pojęcia drobiny, obdarzonej ładunkiem elektrycznym lub elektroobojętnej, wymaga pewnych dodatkowych wyjaśnień, przede wszystkim w odniesieniu do pojęcia związku chemicznego. W klasyfikacji morfologicznej traktuje się „związek chemiczny” jedynie jako pojęcie makroskopowe. Związek chemiczny może być zbudowany z jednego rodzaju drobin (substancja prosta lub związek homodrobinowy), albo z różnych drobin (związek heterodrobinowy). Za cząsteczkę związku chemicznego proponuje się uważać najprostszy zestaw drobin, reprezentatywny dla składu i budowy makroskopowego układu stanowiącego związek chemiczny. A więc np. układy makro mogą być zbudowane z drobin:

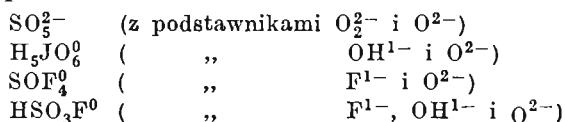


Z punktu widzenia klasyfikacji morfologicznej drobin dzielimy je na proste i złożone. Pojęcie drobiny prostej, jakkolwiek intuicyjnie dobrze wyczuwalne, nie jest łatwe do zdefiniowania. Wyjaśnienie tego pojęcia oprzemy na przykładach.

Do drobin prostych zaliczamy:

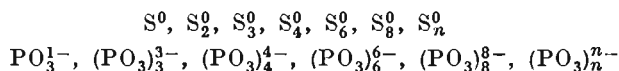
- 1) wszystkie trwale drobin y jednordzeniowe, jak np. $\text{Ar}^0, \text{Na}^{1+}, \text{J}^{1+}, \text{Fe}^{3+}, \text{S}^{2-}$ i in. (oraz takie rodniki jak: Cl^0, S^0 itp.).
- 2) wszystkie trwale drobin y homordzeniowe, w których rdzenie pierwiastków znajdują się na całkowitych i takich samych stopniach utlenienia i są powiązane wiązaniami wyższych rzędów, jak np. $\text{F}_2^0, \text{O}_2^0, \text{N}_2^0, \text{S}_2^0, \text{S}_4^0, \text{S}_8^0, \text{S}_n^0, \text{P}_4^0, \text{C}_n^{n+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{O}_2^{2-}$ i in. (oraz rodniki, jak np. N_2^{2-} itp.).
- 3) wszystkie trwale drobin y heterordzeniowe, w których tzw. „rdzenie centralne” (pierwiastka najmniej elektroujemnego) znajdują się na identycznych całkowitych stopniach utlenienia. Wyróżniamy tu drobin y homopodstawnikowe, jak np. $\text{H}_2\text{O}^0, \text{CH}_4^0, \text{NH}_4^{1+}, \text{ClO}_2^0, \text{Mn}_2\text{O}_7^0, \text{P}_4\text{O}_{10}^0, \text{NO}^{1+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{MnO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_7^{2-}, (\text{PO}_3)_3^{3-}, \text{CF}_4^0, \text{CN}^{1-}$ itp. (oraz rodniki: $\text{OH}^0, \text{CH}_3^0, \text{P}_2\text{O}_5^0, \text{SO}_3^{1-}, \text{PO}_3^{1-}$ itp.).

4) drobiny heteropodstawnikowe:

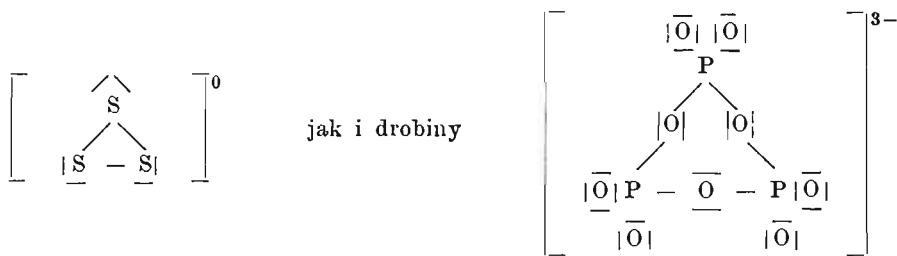


(oraz rodniki takie, jak np. SO_3F^0 itp.).

Wśród drobin spełniających wymienione warunki stwierdzimy istnienie całego szeregu połączeń — polimerów, identycznych pod względem stopnia utlenienia i otoczenia koordynacyjnego, a różniących się od siebie wielkością (liczbą powiązanych monomerów). Można tu przykładowo wymienić:

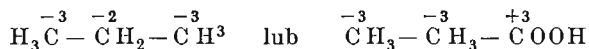


W takim przypadku za drobinę prostą będziemy uważali albo rodnik-monomer ($\text{S}^0, \text{PO}_3^{1-}$), albo drobinę, w której trwałe otoczenie elektronowe i koordynacyjne zostaje uzyskane w najmniejszym zespole monomerów, a więc np.: $\bar{\text{S}}=\bar{\text{S}}$, lub raczej ze względu na łatwość polimeryzacji, w normalnych temperaturach, drobin siarki z podwójnym wiązaniem, drobiny:



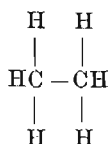
pozostałe zaś z wymienionych przykładów — zaliczymy do drobin złożonych.

Drobiny, które nie spełniają podstawowych warunków określających klasę drobin prostych, zaliczymy również do drobin złożonych. Można tu wymienić przykładowo drobiny o ułamkowych stopniach utlenienia pierwiastków, jak np. anion czteronadtlenkowy O_4^{2-} , drobiny, w których atomy tych samych pierwiastków znajdują się na różnych stopniach utlenienia, jak np.:



wreszcie drobiny, w których występują wiązania niższych rzędów, jak np.: kompleksy $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ lub $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$, czy wreszcie związki międzymetaliczne, np. Cu_3Al .

Na ogół można wykazać, że drobina złożona zbudowana jest z określonych drobin prostych. W składzie np. kwasu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ można wyróżnić element struktury etanu



oraz kwasu mrówkowego HCOOH , które są drobinami prostymi. Również w anionie żelazocyjankowym $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ stwierdzimy istnienie drobin prostych: kationu żelazawego Fe^{2+} i anionu cyjankowego CN^{1-} . Drobiny proste mogą być więc niezależnymi składnikami struktury układów makro lub też mogą łączyć się w drobiny złożone, z których dopiero powstaje układ makroskopowy.

System klasyfikacji morfologicznej drobin prostych, zaproponowany w roku 1962 [27] przez autora niniejszej monografii i opracowany przy współudziale jego współpracowników: dr Eugeniusza Kłoczko, dr Janiny Moszczyńskiej, mgr Marka Świdorskiego oraz mgr Jerzego Bryłki, mgr Danuty Cieślakowej i mgr Hanny Górskiej, pozwala na systematyczne ujęcie podstawowych cząstek składających się na połączenia złożone i makroskopowe układy związków chemicznych.

Klasyfikacja morfologiczna oparta jest w zasadzie na dwóch wyróżnikach klasyfikacyjnych, które są związane z budową drobin prostych, a których zmiany określają konkretne typy jednostkowych procesów chemicznych.

Wyróżniki klasyfikacji morfologicznej drobin, oznaczane jako e_z i e_w , mogą być ujmowane w różny sposób, a mianowicie: wyróżnik e_w może być definiowany jako zredukowany stopień utlenienia, zgodnie z równaniem:

$$e_w = e_0 - g_u,$$

gdzie: e_0 — ładunek rdzenia pierwiastka (liczba elektronów walencyjnych atomu), g_u — stopień utlenienia (elektrowartościowość pierwiastka w związku).

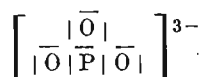
Liczba e_z natomiast jest związana z ładunkiem drobin d_e , i może być zdefiniowana jako:

$$e_z = g_u - d_e.$$

Dla ogólnie rozumianej reakcji kwasowo-zasadowej można by utworzyć pojęcie analogiczne do stopnia utlenienia — stopień zasadowości g_z ; w tym przypadku liczba e_z będzie zredukowanym stopniem zasadowości

$$e_z = e_0 - g_z.$$

Wartości liczbowe tak zdefiniowanych wyróżników klasyfikacyjnych wyrażają strukturę drobin prostych. Liczba e_w określa liczbę elektronów walencyjnych znajdujących się na orbitalach atomowych pierwiastka centralnego w związku, liczba e_z natomiast — liczbę ładunków elektrycznych podstawników koordynacyjnych (np. anionów tlenkowych O^{2-}), związanych z centrum koordynacji wiązaniem atomowym spolaryzowanym. Tak np. fosfor w anionie fosforynowym PO_3^{3-} , którego struktura może być przedstawiona wzorem



ma liczbę $e_z = 6$, a liczbę $e_w = 2$.

Zmiana wartości liczb e_z i e_w związana jest z przemianami chemicznymi. Jeżeli w drobinie na skutek procesu chemicznego zmienia się liczba e_w , to dro-

bina przyłączyła lub oddała elektrony (uległa elektronizacji lub deelektronizacji). Jeżeli natomiast zmienia się liczba e_z , to drobina przyłączyła lub oddała aniony podstawnika (uległa anionizacji lub deanionizacji).

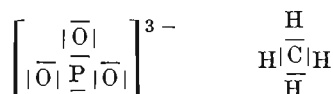
Ładunek drobinę prostej d_o zależy od trzech czynników: liczby e_w , wyrażającej liczbę ładunków ujemnych wniesionych przez elektrony, liczby e_z , wyrażającej wielkość ładunku niesionego przez skoordynowane aniony, oraz liczby e_o odpowiadającej ładunkowi rdzenia centralnego:

$$d_o = e_o - (e_z + e_w).$$

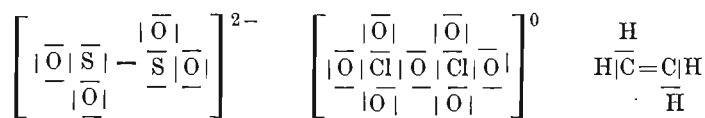
Liczby e_z i e_w odnosimy z reguły do pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji, można jednak również za ich pomocą opisywać drobinę jednordzeniowe czy homordzeniowe, jak i same podstawniki koordynacyjne.

Przyjmijmy umowę (zgodną zresztą z panującymi zwyczajami w tym względzie), według której połączenia heteropierwiastkowe będziemy uważali za związki pierwiastka najmniej elektroujemnego. A więc np. ClO_2^0 będziemy uważali za drobinę chloru, OF_2^0 — za drobinę tlenu, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — za drobinę fosforu, a SOCl_2^0 — za drobinę siarki, przy czym tych rdzeni wodoru, które wnikają pod powłoki walencyjne drobin pierwiastków elektroujemnych, nie będziemy traktować na równi z innymi pierwiastkami, uważając H_2O za drobinę tlenu, a H_2SO_4 za połączenie siarki.

W każdej drobinie prostej możemy wyróżnić układ centralny będący albo pojedynczym rdzeniem, jak to ma miejsce w przypadku rdzenia centralnego fosforu w anionie fosforynowym lub rdzenia węgla w metanie



albo dwoma rdzeniami, jak to ma miejsce w anionie podsiarczynowym czy siedmiotlenku chloru lub etylenie

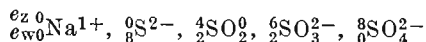


Dwurdzeniowe centrum koordynacji w przypadku siarki składa się z połączonych rdzeni siarki, a w przypadku połączenia chloru — z dwóch rozdzielonych rdzeni chloru.

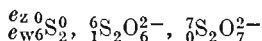
Zgodnie z naszymi rozważaniami drobinę wielordzeniową traktujemy jako układ składający się z centrum koordynacji, wolnych elektronów walencyjnych i podstawników koordynacji; układ ten jest opisany symbolami rdzeni pierwiastków, ze wskaźnikami wyrażającymi ich liczbę oraz liczbami e_z i e_w , odniesionymi do centrum koordynacji. Elektrony wiążące identyczne rdzenie centrum koordynacji będziemy traktowali jako elektrony wolne e_w , a podstawniki koordynacyjne „mostków”, między rdzeniami centralnymi — będziemy wyrażali liczbą e_z .

Liczby e_z i e_w układu centralnego można wyznaczyć opierając się na wyżej

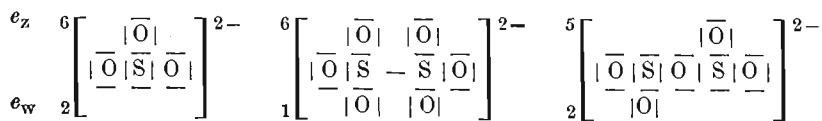
omówionych przesłankach, tzn. posługując się wzorami definiującymi e_z i e_w , co przedstawimy w szeregu przykładów, rozpoczynając od najprostszego przypadku drobin — jednordzeniowych, jak i drobin o jednordzeniowych centrach koordynacji:



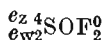
W przypadku dwurdzeniowego centrum koordynacji liczby e_z i e_w wyrażamy w stosunku do jednego rdzenia układu centralnego, prowadząc rachunek dla „połowy drobin”, jak to przykładowo przedstawiono poniżej:



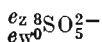
W przypadku gdy podstawnikami koordynacji są aniony tlenkowe, nieparzystość liczby e_z wskazuje na układ typu A—O—A w centrum koordynacji, a nieparzystość liczby e_w wskazuje na układ typu A—A:



W sposób analogiczny można przedstawić liczby e_z i e_w dla przypadku drobin zawierającej różne podstawniki koordynacyjne. W drobinach zawierających np. fluor i tlen traktujemy tlen jako niosący dwa ładunki ujemne, a fluor jako jednoujemny, stąd też drobina SOF_2^0 będzie opisana w sposób następujący:

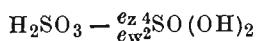
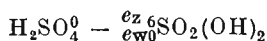


Jeżeli oprócz anionów tlenkowych występują w drobinie aniony nadtlennkowe, to anion nadtlennkowy traktujemy jako niosący dwa ładunki ujemne, stąd anion kwasu nadtlenujedenosiarkowego, opisany liczbami:



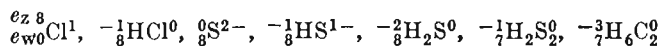
jest drobiną heteropodstawnikową, w której podstawnikami są 3O^{2-} i O_2^{2-} .

Drobiny zawierające obok podstawników tlenkowych podstawniki wodortlenkowe będziemy traktować, z punktu widzenia liczb e_z i e_w , jako zawierające dwuujemne podstawniki tlenkowe i jednoujemne podstawniki wodortlenkowe. W takim razie kwas siarkowy i siarkawy będą opisane liczbami e_z i e_w w sposób następujący:



Zupełnie inaczej będziemy traktować protony będące bezpośrednim otoczeniem koordynacyjnym, uważając je za podstawniki obdarzone ładunkiem

dodatnim, które obniżają liczbę e_z (przy jednoczesnym traktowaniu elektronów wiązań H—A jako wolnych e_w). Połączeniom zawierającym protony skoordynowane wokół układu centralnego będziemy przypisywać więc ujemne liczby e_z , przy zachowaniu słuszności wzoru: $e_z = g_u - d_e$



W drobinie heteropodstawnikowej, w której jeden z podstawników jest ujemny, a drugim podstawnikiem jest proton, liczba e_z ulega odpowiedniemu zmniejszeniu w stosunku do drobin bezprotonowych: tak np. w anionie kwasu fosforowego liczba e_z wynosi 6, a w anionie wodorofosforynowym 5:



co można obliczyć ze wzoru na e_z .

Mimo że drobina jako całość jest opisywana liczbami e_z i e_w centrum koordynacji, to można również przypisać liczby e_z i e_w podstawnikom koordynacyjnym, traktowanym jak gdyby w oderwaniu od centrum koordynacji. Tak np. w kwasie siarkowym H_2SO_4 występują dwa podstawniki tlenkowe i dwa podstawniki wodorotlenkowe, o następujących liczbach e_z i e_w :



Jak z powyższych rozważań wynika, liczby e_z i e_w wyrażają w sposób ogólny układ elektronów i podstawników koordynacyjnych wokół rdzenia uznawanego za centralny, przy czym nie określają ani rodzaju podstawników, ani rodzaju rdzenia. Stąd też opisują drobinę dopiero wraz z symbolami wyrażającymi jakość centrum koordynacji i podstawników, zgodnie z przyjętą symboliką literowo-cyfrową.

Można jednak wprowadzić wyłącznie cyfrowy opis drobin. W takim przypadku, opierając się na układzie okresowym (tabl. 10), opisuje się rodzaj rdzenia atomowego trzema liczbami, a mianowicie: liczbą wyrażającą ładunek rdzenia e_0 , liczbą powłok elektronowych rdzenia e_p i wskaźnikiem określającym liczbę podpowłok walencyjnych e_v . Jednordzeniową drobinę prostą opisujemy zatem pięcioma liczbami: e_z , e_w , e_0 , e_p , e_v . Podobnie można wyrazić liczbami e_0 , e_p i e_v jakość ligandu, pomijając przy tym liczbę e_v , która w tym przypadku jest zawsze, z wyjątkiem wodoru, równa 2, gdyż podstawnikami koordynacji w drobinach prostych mogą być tylko pierwiastki główne (*sp*). Ligand jest zatem opisany czterema liczbami e_z , e_w , e_0 , e_p . Drobina homopodstawnikowa, jak z powyższego wynika, będzie opisana dziewięcioma liczbami. W przypadku drobin heteropodstawnikowej, oprócz wskazanych wyżej liczb, należy podać jeszcze wskaźniki e_1 , uwzględniające udział ilościowy różnych podstawników w połączeniu.

W tablicy 38 zestawiono przykładowo opisy cyfrowe drobin prostych — jednordzeniowych i wielordzeniowych. Drobiny trójheteropodstawnikowe należą do najbardziej, w praktyce, skomplikowanych drobin prostych, i dla ich

Opis cyfrowy drobin prostych

Wzór drobiny	Opis literowo- -cyfrowy	Opis cyfrowy																		
		opis centrum koordyna- cji		opis otocze- nia centrum		opis ligandu I			opis ligandu II			udział ligandu II		opis ligandu III			udział ligandu III			
		e_0	e_p	e_v	e_w	e_z	e'_0	e'_p	e'_w	e'_z	e''_0	e''_p	e''_w	e''_z	e_l	e'''_0	e'''_p	e'''_w	e'''_z	e_l
$ \bar{S} ^2-$	$e_z^0 S_2-$ e_w^8	6	2	2	8	0														
$ \bar{S}-\bar{S} ^2-$	$e_z^0 S_2-$ e_w^7	6	2	2	7	0														
$\begin{array}{c} \bar{O} \\ \bar{O} \bar{S} \bar{O} \end{array}$	$e_z^6 S_0^0$ e_w^0	6	2	2	0	6	6	1	8	0										
$\begin{array}{c} \bar{F} \quad \bar{F} \\ \bar{F} \quad S \quad \bar{F} \\ \bar{F} \quad \bar{F} \quad \bar{F} \end{array}$	$e_z^6 SF_6$ e_w^0	6	2	2	0	6	7	1	8	0										
$\begin{array}{c} \bar{F} \\ \bar{F} \quad \bar{S} \quad \bar{O} \\ \bar{F} \quad \bar{F} \end{array}$	$e_z^6 SF_4O$ e_w^0	6	2	2	0	6	7	1	8	0	6	1	8	0	1					
$\begin{array}{c} \bar{O} \\ H \bar{O} \bar{S} \bar{F} \\ \bar{O} \end{array}$	$e_z^7 HSO_3F$ e_w^0	6	2	2	0	7	7	1	8	0	6	1	8	-1	1	6	1	8	0	2

ujęcia musimy posłużyć się aż dziewiętnastoma wskaźnikami. Tego rodzaju opis cyfrowy może mieć znaczenie dla kodowania związków chemicznych przy obliczeniach na maszynach cyfrowych, w innych przypadkach dogodniejszy jest oczywiście zapis literowo-cyfrowy.

Drobina prosta jest zatem, w sensie formalnym, punktem w nieciągłej, dziewiętnastowymiarowej przestrzeni, określonej osiami opisujących ją liczb. Szczególnie cenne dla przewidywania cech fizycznych i chemicznych są przekroje tej przestrzeni, powstałe przez ustalenie w postaci zapisu literowo-cyfrowego wszystkich parametrów, z wyjątkiem liczb e_z i e_w centrum koordynacji (oraz liczb e'_1 i e''_1 w przypadku drobin heteropodstawnikowych).

§ 14. Układ klasyfikacji morfologicznej drobin homopodstawnikowych

Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych opiera się na układzie tablicowym wyznaczonym przez dwie nieciągłe osie współrzędnych, z których jedna jest osią liczb e_z , druga — osią liczb e_w . Te dwie osie podstawowe mogą być uzupełniane, w zależności od charakteru klasyfikowanych drobin, osiami „jakości podstawników koordynacyjnych”. W tego rodzaju układzie można przedstawić drobinę jedno- i wielordzeniową, jak i homo- czy heteropodstawnikową, pod warunkiem, że wszystkie rdzenie stanowiące centrum koordynacji należą do jednego i tego samego pierwiastka oraz że obliczone dla pojedynczego rdzenia liczby e_z i e_w będą liczbami całkowitymi.

Najprostszym przypadkiem układu klasyfikacyjnego jest układ drobin homopodstawnikowych, który dla każdej pary: określony pierwiastek chemiczny — określony podstawnik koordynacyjny daje się przedstawić w dwuosiowym układzie współrzędnych — liczb e_z i e_w . Rozpatrzmy ten przypadek na przykładzie prostych drobin tlenowych fosforu (tabl. 39). Znane tlenowe drobinę proste fosforu zostały rozmieszczone zgodnie z opisującymi je liczbami e_z i e_w .

Każda z omawianych drobin należy w obszarze przedstawionego systemu do trzech rodzin, a mianowicie: do rodziny $e_z = \text{const}$, do rodziny charakteryzującej się liczbą $e_w = \text{const}$ oraz do rodziny, dla której $e_z + e_w = \text{const}$. Tak np. anion fosforynowy (PO_3^{3-}) należy do rodziny $e_z = \text{const}$, zawierającej aniony trójmetafosforanowe ($(\text{PO}_3)_3^{3-}$ oraz podfosforanowe $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$. Jednocześnie anion ten należy do rodziny $e_w = \text{const}$, w skład której wchodzi tlenek P_4O_6 , jak i anion dwufosforynowy $\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$. Ponadto anion fosforynowy należy do rodziny $e_z + e_w = \text{const}$, w skład której wchodzi anion fosforanowy PO_4^{3-} oraz podfosforynowy PO_2^{3-} (ten ostatni nie został otrzymany co prawda w stanie bezprotonowym).

Liczby e_z i e_w są związane z liczbą ładunków w postaci elektronów lub podstawników koordynacyjnych i determinują budowę przestrzenną pierwiastków danego okresu, jak i tzw. ich strukturę elektronową. W tablicach 40 i 41 przedstawiono struktury przestrzenne oraz struktury elektronowe

homopodstawnikowych tlenowych drobin fosforu. Łatwo zauważyć, że wszystkie tlenowe drobin fosforu wywodzą się z czworościennej struktury anionu ortofosforanowego, przy czym zmiany struktury w ramach poszczególnych, scharakteryzowanych wyżej rodzin wykazują jednoznaczną prawidłowość. Układ klasyfikacyjny obejmuje jedynie drobin proste oraz ich głównych

TABLICA 41

Struktury elektronowe drobin fosforu

8	$\begin{array}{c} \overline{\text{IOI}}^{3-} \\ \overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \end{array}$								
7	$\begin{array}{c} \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}}^{4-} \\ \overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}} \end{array}$	•							
6	$\begin{pmatrix} \overline{\text{IOI}}^{1-} \\ \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \end{pmatrix}_n$	$\begin{array}{c} \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}}^{4-} \\ \overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}} - \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{IOI}}^{3-} \\ \overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \end{array}$						
5	$\begin{pmatrix} \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}} \\ \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}} \end{pmatrix}_2$	•	$\begin{array}{c} \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}}^{4-} \\ \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \quad \overline{\text{IOI}} \end{array}$	•					
4			$\begin{pmatrix} \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}^{1-} \\ \overline{\text{IOI}} \end{pmatrix}_n$		$\overline{\text{IOI}}\overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}^{3-}$				
3		•	$\begin{pmatrix} \overline{\text{P}}\overline{\text{IOI}}\overline{\text{IOI}} \\ \overline{\text{IOI}} \end{pmatrix}_2$	•		•			
2									
1		•		•		•		•	
0					$\begin{array}{c} \overline{\text{P}} \\ \overline{\text{P}} \\ \overline{\text{P}} \end{array}$	$\begin{pmatrix} \overline{\text{P}}^{1-} \\ \overline{\text{P}} \end{pmatrix}_n$	$\overline{\text{P}} - \overline{\text{P}}^{2-}$	$\overline{\text{P}}^{3-}$	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w

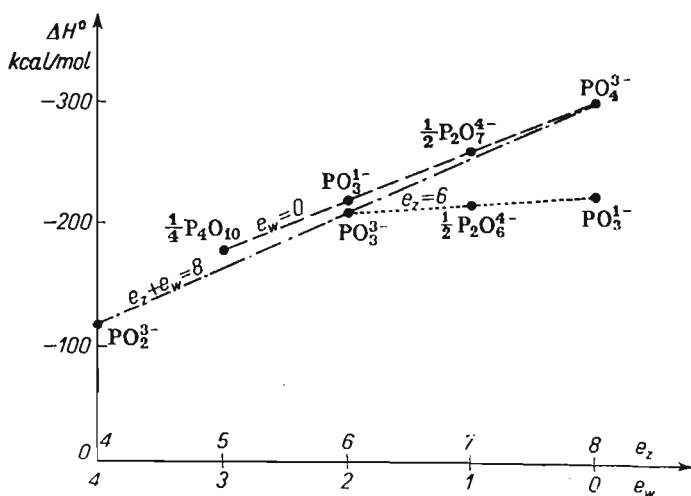
przedstawicieli. Aniony wielometafosforanowe typu $(\text{PO}_3)_n^{n-}$, o takich samych liczbach e_z i e_w nie dają się rozróżnić w niniejszej klasyfikacji, a jako wywodzące się z monomeru PO_3^{1-} zajmują to samo miejsce w tablicy.

Fakt, że w obrębie określonej rodziny drobin następuje przy przejściu od jednego do drugiego pola klasyfikacyjnego określona zmiana strukturalna, polegająca na zmianie liczby podstawników (przy zachowaniu stałej liczby wolnych elektronów przy centrum koordynacji) czy na zmianie liczby pod-

stawników i wolnych elektronów (z zachowaniem stałości sumy ich ładunków), czy wreszcie na zmianie liczby elektronów (przy stałej liczbie podstawników), powoduje, iż cechy fizyczne w ramach rodziny zmieniają się monotonicznie, a często nawet liniowo. Uzupełniając układ dwóch nieciągłych osi współrzędnych, na których odkładamy liczby e_z i e_w , trzecią, prostą, prostopadłą do płaszczyzny osi e_z i e_w , osią ciągłą, na której można odkładać wartości liczbowe dowolnej cechy fizycznej, uzyskujemy możliwość przedstawienia zmian właściwości fizycznych drobin. W tabl. 42 przedstawiono przykładowo przebieg zmian ciepła tworzenia tlenowych drobin fosforu w poszczególnych rodzinach.

TABLICA 42

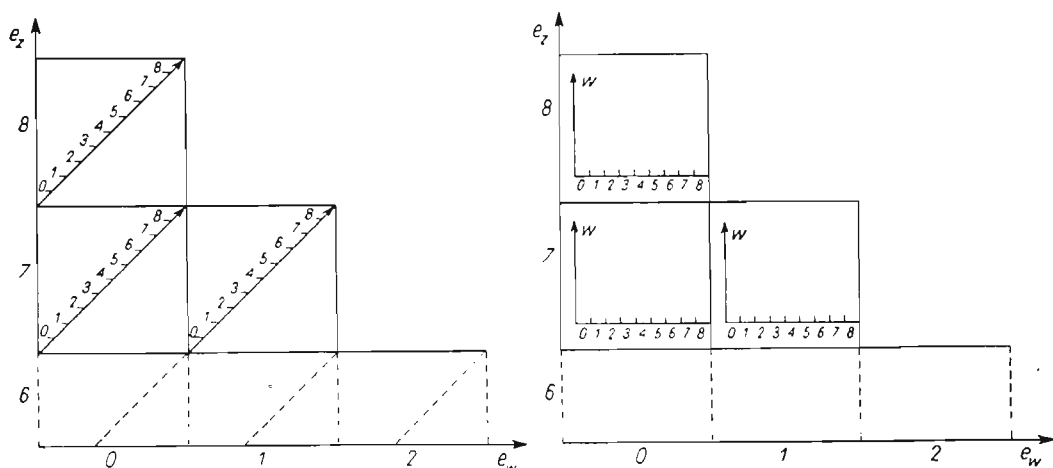
Ciepła tworzenia drobin fosforu



Dzięki temu, że rozpatrywany układ klasyfikacyjny jest układem tablicowym, opartym na nieciągłych osiach współrzędnych, można trójosiowy układ współrzędnych, przedstawić w jednej płaszczyźnie w ten sposób, że trzecią oś rozdzielamy pomiędzy pola tablicy, kładąc ją wewnątrz poszczególnych kwadratów (tabl. 43).

Podstawowy układ klasyfikacyjny drobin homopodstawnikowych pozwala również na przeprowadzenie klasyfikacji przemian chemicznych, gdyż przejście od jednego do drugiego pola klasyfikacyjnego odpowiada elementarnej reakcji chemicznej. Z tego punktu widzenia można wyróżnić w przypadku drobin homopodstawnikowych określonego pierwiastka — trzy podstawowe typy przemian. Przemiany przebiegające przy $e_w = \text{const}$, polegające na przyłączeniu (lub odłączeniu) anionu — podstawnika, jak np. ${}^6\text{PO}_3^{1-} + \text{O}^{2-} = {}^8\text{PO}_4^{3-}$, są, zgodnie z teorią jonotropową kwasów i zasad, reakcjami kwasowo-zasadowymi. Anion metafosforanowy przyłączając anion tlenkowy reaguje jak kwas. Substancja natomiast, z której pochodzi biorący udział w przemianie anion tlenkowy, jest zasadą. Możemy zatem za pomocą strzałki, łączącej odpowiednie pola, w układzie klasyfikacyjnym zaznaczyć zdolność anionu metafosforanowego do wiązania anionów tlenkowych, a więc — jego zdolność do brania

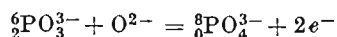
Plaskie wersje układów trój- i czteroosiowego klasyfikacji morfologicznej



udziału w przemianach kwasowo-zasadowych, w których spełnia on rolę kwasu. Ten typ przemiany kwasowo-zasadowej proponujemy nazywać anionizacją i deanionizacją.

Drugim typem przemian chemicznych zachodzących między drobinami homopodstawnikowymi danego pierwiastka są przemiany polegające na przyłączeniu lub oddaniu pewnej liczby elektronów. Rozpatrując sprawę czysto formalnie, stwierdzimy, że przyłączenie dwóch elektronów do anionu metafosforanowego powoduje powstanie anionu fosforynowego. Zgodnie z równaniem: ${}^6\text{PO}_3^{3-} + 2e^- = {}^6\text{PO}_3^{3-}$, reakcja ta należy do szczególnego typu przemian utleniania i redukcji, w których następuje jedynie wymiana elektronowa. W omawianym przypadku anion metafosforanowy uległ redukcji, układ natomiast, który dostarczył elektronów do tej przemiany, utlenił się. Zdolność anionu metafosforanowego do udziału w tego typu przemianach można również oznaczyć w tablicy za pomocą strzałki, łączącej odpowiednie pola klasyfikacyjne. Tego rodzaju typ przemiany utleniania i redukcji, przebiegającej przy $e_z = \text{const}$, proponujemy nazywać elektronizacją i deelektronizacją.

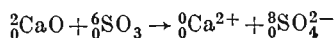
Oprócz tych dwóch przemian prostych, może zachodzić przemiana złożona, w pewnym sensie, z przemiany anionizacji i deelektronizacji lub deanionizacji i elektronizacji, sprzężonych tak, że zachowana zostaje stałość sumy liczb e_z i e_w . Reakcja taka jest więc procesem zastępowania elektronów przez aniony (w liczbach równoważnych pod względem ładunków), lub odwrotnie. Przykładem tego rodzaju reakcji może być przemiana wyrażona równaniem:



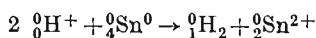
Reakcja ta należy również do klasy przemian utleniania i redukcji, w której jednak oprócz procesu elektronizacji i deelektronizacji przebiega również reakcja kwasowo-zasadowa (oddanie elektronów i przyłączenie anionu). Dla tego rodzaju przemian proponujemy pozostawić określenie: utlenianie i redukcja.

Omówione tu proste przemiany chemiczne drobin mogą być rozpoznane na podstawie zmiany opisujących je liczb e_z i e_w .

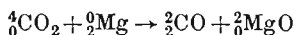
W reakcji kwasowo-zasadowej zmieniają się liczby e_z , przy czym jeżeli liczba e_z drobin na skutek przemiany wzrosła, to drobina reagowała jak kwas, jeżeli natomiast zmalała, to drobina reagowała jak zasada; np. w reakcji między CaO a SO_3 , przypisując formalnie tlenkowi wapnia (mimo jonowości wiązania) liczby e_z i e_w , mamy:



Reakcji elektronizacji i deelektronizacji towarzyszy zmiana liczby e_w , przy czym jeżeli e_w drobin w przemianie wzrasta, to następuje proces elektronizacji, w przypadku przeciwnym zaś — proces deelektronizacji. Jako przykład niech posłuży reakcja wypierania wodoru z wodnych roztworów kwasów. Pomijając aniony, które nie biorą udziału w procesie, mamy:



W podobny sposób można wykazać, że zmniejszenie się liczby e_w przy jednoczesnym zwiększeniu się liczby e_z z zachowaniem warunku $e_z + e_w = \text{const}$ świadczy o utlenieniu się drobin, natomiast zwiększenie się liczby e_w , któremu towarzyszy odpowiednie zmniejszenie się liczby e_z , świadczy o redukcji. Rozpatrzmy to na przykładzie redukcji dwutlenku węgla magnezem. Przypisując formalnie liczby e_z i e_w metalicznemu magnezowi i tlenkowi magnezu, mamy:



Łatwo wykazać, że na podstawie zmiany liczb e_z i e_w w przemianach chemicznych można bilansować tak równania przemian kwasowo-zasadowych, jak i równania przemian elektronizacji i deelektronizacji oraz utleniania i redukcji — w drodze identycznego rozumowania, jakie prowadzi się przy bilansowaniu równań chemicznych reakcji utleniania i redukcji, na podstawie zmian w stopniu utlenienia.

Zdolność drobin do brania udziału w omówionych reakcjach można zaznaczyć w tablicy klasyfikacyjnej za pomocą strzałek łączących poszczególne pola, co w rozpatrywanym przez nas przypadku tlenowych drobin fosforu przedstawiono w tabl. 39.

Opierając się na tych samych zasadach można przedstawić systematykę drobin z innymi podstawnikami koordynacyjnymi. Ligandy możemy podzielić, biorąc pod uwagę ich ładunek i skład chemiczny:

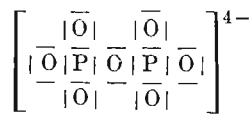
ligandy jedenrdzeniowe	ligandy protonowane	ligandy dwurdzeniowe
I F^{1-} , Cl^{1-} , Br^{1-}	OH^{1-} , NH_2^{1-}	OF^{1-}
II O^{2-} , S^{2-}	NH^{2-}	O_2^{2-}
III N^{3-}		

W zależności od ładunku podstawnika tablica klasyfikacyjna może być obsadzona w całości albo — mieć „pola zabronione”. W przypadku drobin

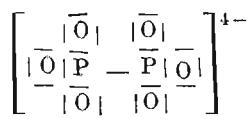
Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych z fluorem

e_z									
8	ZF ₈								
7	ZF ₇	(ZF ₇) ₂							
6	ZF ₆	(ZF ₆) ₂	ZF ₆						
5	ZF ₅	(ZF ₅) ₂	ZF ₅	(ZF ₅) ₂					
4	ZF ₄	(ZF ₄) ₂	ZF ₄	(ZF ₄) ₂	ZF ₄				
3	ZF ₃	(ZF ₃) ₂	ZF ₃	(ZF ₃) ₂	ZF ₃	(ZF ₃) ₂			
2	ZF ₂	(ZF ₂) ₂	ZF ₂	(ZF ₂) ₂	ZF ₂	(ZF ₂) ₂	ZF ₂		
1	ZF	(ZF) ₂	ZF	(ZF) ₂	ZF	(ZF) ₂	ZF	(ZF) ₂	
0	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w

fluorowych (F¹⁻) (tabl. 44) wszystkie pola mogą być obsadzone, natomiast dla połączeń tlenowych (O²⁻) (tabl. 45) istnieją pola zabronione, które charakteryzują się nieparzystością obu liczb e_z i e_w . W połączeniu z podstawnikiem dwuujemnym nieparzystość liczby e_z jest osiągana przez utrzymywanie wspólnego, dla dwóch rdzeni centralnych, anionu podstawnika, jak to ma miejsce np. w drobinie P₂O₇⁴⁻, o wzorze:



Natomiast połączenia o nieparzystym e_w mają centrum koordynacji powiązane bezpośrednio, jak to ma miejsce np. w drobinie P₂O₆⁴⁻



Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych z tlenem

8	ZO ₄								
7	Z ₂ O ₇	•							
6	ZO ₃	Z ₂ O ₆	ZO ₃						
5	Z ₂ O ₅	•	Z ₂ O ₅	•					
4	ZO ₂	Z ₂ O ₄	ZO ₂	Z ₂ O ₄	ZO ₂				
3	Z ₂ O ₃	•	Z ₂ O ₃	•	Z ₂ O ₃	•			
2	ZO	Z ₂ O ₂	ZO	Z ₂ O ₂	ZO	Z ₂ O ₂	ZO		
1	Z ₂ O	•	Z ₂ O	•	Z ₂ O	•	Z ₂ O	•	
0	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w

zrozumiałe jest więc, że jeżeli chodzi o drobinę tlenową, to nie można utworzyć połączenia o nieparzystym e_z i e_w , gdyż wówczas dwa rdzenie centrum koordynacji musiałyby być jednocześnie połączone bezpośrednio i przez mostek tlenowy.

W przypadku prostych drobin z azotem (N^{3-}) liczba miejsc zabronionych jest większa (tabl. 46). Z całą pewnością można stwierdzić, że drobinę azotową obsadzają pola o $e_z = 3$ i o e_z będących wielokrotnością liczby 3, przy wszystkich możliwych wartościach liczby e_w . Dla przypadku drobin o $e_w = 0$ znaleziono szereg połączeń, które nie spełniają omówionego ograniczenia co do wartości liczby e_z . Trudno jest jednak rozstrzygnąć, czy drobinę tę można uznać za prostą. Dlatego też sprawa ta pozostaje otwarta.

Odmienne przedstawia się zagadnienie klasyfikacji prostych połączeń wodorowych; w celu ich ujęcia należy sporządzić układ klasyfikacyjny poszerzony o ujemne wartości liczb e_z , tak jak uczyniono to w tabl. 47, przedstawiającej systematykę połączeń węgla z wodorem. Ten fragment ogólnej klasyfikacji

drobin prostych — mimo odmiennej charakterystyki osi — jest w gruncie rzeczy zbliżony do systematyki rodników zaproponowanej w latach dwudziestych przez Grimma.

Należy tu podkreślić, że prawidłowości, o których była mowa przy omawianiu klasyfikacji dwupierwiastkowych drobin tlenowych, są zachowane i w przy-

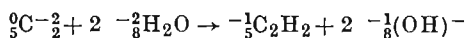
TABLICA 46

ZN_3 *Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych z azotem*

e_z									
8									
7									
6	ZN_2	$(\text{ZN}_2)_2$	ZN_2						
5									
4									
3	ZN	$(\text{ZN})_2$	ZN	$(\text{ZN})_2$	ZN	$(\text{ZN})_2$			
2									
1									
0	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w

padku połączeń z wodorem — przede wszystkim identyczny jest układ przemian chemicznych. Udział drobin w przemianie kwasowo-zasadowej cechuje niezmiennosc liczby e_w , przy zmieniającej się liczbie e_z . Reakcjom elektronizacji i deelektronizacji towarzyszy zmiana liczby e_w przy zachowaniu stałości liczby e_z ; proste reakcje utleniania i redukcji, będące sprzężeniem deanionizacji z elektronizacją i deelektronizacji z anionizacją, przebiegają przy zmieniających się wartościach e_z i e_w , a przy zachowaniu stałości sumy tych dwóch

liczb. Podamy przykłady reakcji kwasowo-zasadowej ($e_w = \text{const}$)



oraz utleniania i redukcji ($e_z + e_w = \text{const}$)



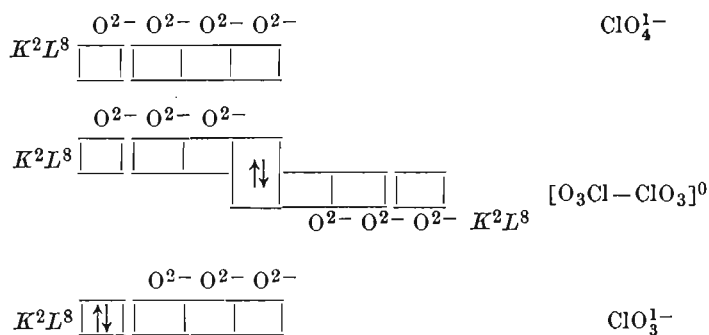
TABLICA 47

Klasyfikacja drobin prostych węgla z wodorem

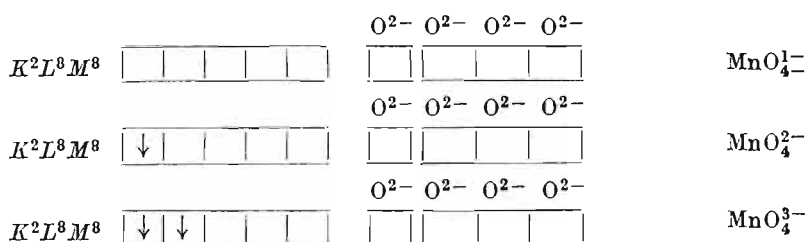
e_z			CO^0	$\text{C}_2\text{O}_2^{2-}$	CO^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_2^{6-}$	CO^{4-}		
2									
1					C_2O^{2-}		C_2O^{6-}		
0					C_n	C_2^{2-}	C_2^{4-}	C_2^{6-}	C^{4-}
-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w
						C_2H_2^0	$\text{C}_2\text{H}_2^{2-}$	$\text{C}_2\text{H}_2^{4-}$	CH^{1-}
-2							C_2H_4^0	$\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$	CH_2^{2-}
-3								C_2H_6^0	CH_3^{1-}
-4									CH_4^0

Omówione wyżej ogólne podstawy klasyfikacji drobin dotyczą przede wszystkim homopodstawnikowych drobin pierwiastków głównych. Pierwiastki rodzin przejściowych (pierwiastki *d*), jak i pierwiastki rodzin wewnątrzprzejściowych (pierwiastki *f*) tworzą związki chemiczne wykazujące dość istotną odmiennosć strukturalną. W przypadku pierwiastków rodzin głównych, zarówno elektrony, jak i podstawniki koordynacyjne „angażują” jedynie zewnętrzną powłokę walencyjną, składającą się z podpowłok *s* i *p*. Natomiast w przypadku pierwiastków rodzin przejściowych elektrony wolne są przyjmowane z reguły tylko na walencyjną podpowłokę *d*, a podstawniki koordynacyjne o dużej elektroujemności, takie jak np. anion fluorkowy, anion tlenkowy, są wiązane na walencyjnej podpowłoczce *sp*, która niezależnie od liczby elektronów wolnych (związanych na podpowłoczce *d*) jest zawsze w całości dostępna dla obsadzenia przez podstawniki. Z tego powodu o strukturze drobin pierwiastków *d* decyduje przede wszystkim zmiana ładunku układu rdzeń-elektrony *d* — wpływ liczby elektronów wolnych przyłączonych przez rdzeń jest znacznie mniejszy. Tak np. chlor w związkach z maksymalną liczbą podstawników tlenkowych przy liczbie $e_w = 0$, przy braku elektronów wolnych, może tworzyć drobinę ClO_4^{1-} , natomiast po przyłączeniu jednego elektronu — jedynie drobinę Cl_2O_6^0 , a przy dwóch elektronach związanych na podpowłokach walencyjnych — drobinę

z jeszcze mniejszą liczbą ligandów ClO_3^- itd., jak to wskazano na poniższych schematach:



Natomiast mangan, pierwiastek rodziny przejściowej, może tworzyć tak przy $e_w = 0$, jak i przy $e_w = 1$, przy $e_w = 2$ — drobinę o składzie MnO_4 różniące się między sobą jedynie wielkością ładunku, a mianowicie, odpowiednio: MnO_4^{1-} , MnO_4^{2-} i MnO_4^{3-} , jak to wskazano na poniższych schematach:



W tej sytuacji okazuje się bardziej celowe przedstawienie klasyfikacji drobin pierwiastków przejściowych nie w układzie osi e_z , i e_w , lecz w układzie osi e_z i $e_0 - e_w$, jak to pokazano na przykładzie klasyfikacji tlenowych drobin prostych manganu w tabl. 48. Zmiana osi e_w na oś $e_0 - e_w$ nie powoduje zmiany wzajemnego położenia drobin względem siebie. Wszystkie cechy układu klasyfikacyjnego, dotyczące budowy i przemian chemicznych, pozostają takie same jak w układzie osi e_z i e_w . Dla porównania, w tablicy klasyfikacyjnej drobin manganu pod wartościami liczb $e_0 - e_w$ podano wartości liczb e_w .

Przyjmując układ osi e_z i e_w , można przedstawić w sposób zbiorczy klasyfikacje drobin tlenowych pierwiastków rodzin głównych (tabl. 45), co w układzie osi e_z i $e_0 - e_w$ dla pierwiastków głównych jest niemożliwe. Dla zestawienia tablicy zbiorczej połączeń tlenowych pierwiastków przejściowych bardziej właściwe jest zastosowanie układu osi $(e_z) - (e_0 - e_w)$ (tabl. 49).

Dla pierwiastków f , w których podobnie jak w przypadku pierwiastków przejściowych elektrony wolne nie obsadzają zewnętrznych podpowłok walencyjnych s i p , lecz zajmują pozycje na podpowłoce f (ewentualnie d), odpowiednim układem klasyfikacyjnym będzie taki sam układ jak dla związków pierwiastków przejściowych, co dla prostych połączeń ceru i tlenu przedstawiono w tabl. 50.

TABLICA 48

Klasyfikacja morfologiczna drobin tlenowych manganu

e_7	8	7	6	5	4	3	2	1	0	$+7$ 0	$+6$ 1	$+5$ 2	$+4$ 3	$+3$ 4	$+2$ 5	$+1$ 6	0	$e_0 - e_w$ e_w
	MnO_4^+		MnO_4^{2-}	MnO_4^{3-}	MnO_4^{4-}													
	Mn_2O_7																	
			MnO_3	MnO_3^+	MnO_3^{2-}													
							MnO_2											
													MnO^{2+}		MnO			
													Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{1+}	Mn^0	

TABLICA 49

Klasyfikacja drobin tlenowych pierwiastków dodatkowych

e_2	8	7	6	5	4	3	2	1	0	$e_0 - e_w$
	MO_4^0	MO_4^{1-}	MO_4^{2-}	MO_4^{3-}						
		$M_2O_7^0$	$M_2O_7^{2-}$	$M_2O_7^{4-}$						
			MO_3^0	MO_3^{2-}						
				$M_2O_5^0$	$M_2O_5^{2-}$					
					MO_2^0	MO_2^{1-}				
						$M_2O_3^0$				
							MO^{1+}	MO^0		
								M_2O^0		
					M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}	M^{1+}	M^0	

Klasyfikacja drobin tlenowych ceru

e_z					
8					
7					
6					
5					
4	CeO ₂				
3		Ce ₂ O ₃			
2					
1					
0	Ce ⁺⁴	Ce ⁺³			Ce ⁰
	+4	+3	+2	+1	·0 $e_o - e_w$

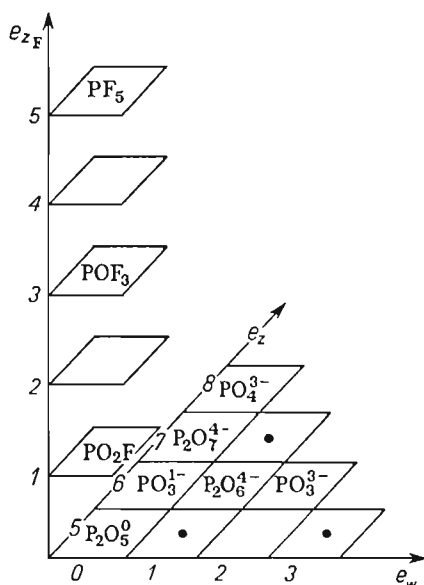
§ 15. Układ klasyfikacji morfologicznej drobin heteropodstawnikowych

Przedstawienie klasyfikacji drobin heteropodstawnikowych wymaga stworzenia układu o większej liczbie współrzędnych. Podstawą klasyfikacji są w dalszym ciągu liczby e_z i e_w , które w przypadku drobin o dwóch różnych podstawnikach koordynacyjnych uzupełniamy dodatkowo liczbą wskazującą udział podstawników każdego rodzaju. W prostszym przypadku, drobin dwuheteropodstawnikowych, wystarczy posłużyć się układem trzech osi współrzędnych, z których dwie są osiami e_z i e_w , trzecia zaś wskazuje liczbę ładunków ujemnych związanych z bardziej elektroujemnym podstawnikiem (lub podstawnikiem o niższym ładunku).

Rozpatrzmy przykładowo rozmieszczenie drobin fluorowotlenowych fosforu o $e_z = 5$, a $e_w = 0$. Wyjdźmy w tym celu od połączenia tlenowego P₂O₅ (P₄O₁₀), a następnie zastępujemy kolejno podstawniki tlenkowe, zgodnie z ładunkiem, podstawnikami fluorkowymi. Będziemy mogli wyprowadzić następujące drobin: P₂O₅, PO₂F, POF₃ i wreszcie PF₅. Jeżeli na osi pionowej odkładać będziemy liczbę ładunków związanych z bardziej elektroujemnym podstawnikiem, to kolejność wymienionych drobin na osi pionowej nad polem o $e_z = 5$, a $e_w = 0$ będzie taka jak na rys. 20.

Ze względu na trudności w przedstawieniu trójwymiarowego układu klasyfikacyjnego na płaszczyźnie, możemy skorzystać z faktu nieciągłości osi współrzędnych i „położyć” oś trzecią wewnątrz każdego pola układu podstawowego. W takiej sytuacji omawiane tu pole o $e_z = 5$, $e_w = 0$ ujęte będzie

Rys. 20. Drobin fluorowo-tlenowe fosforu

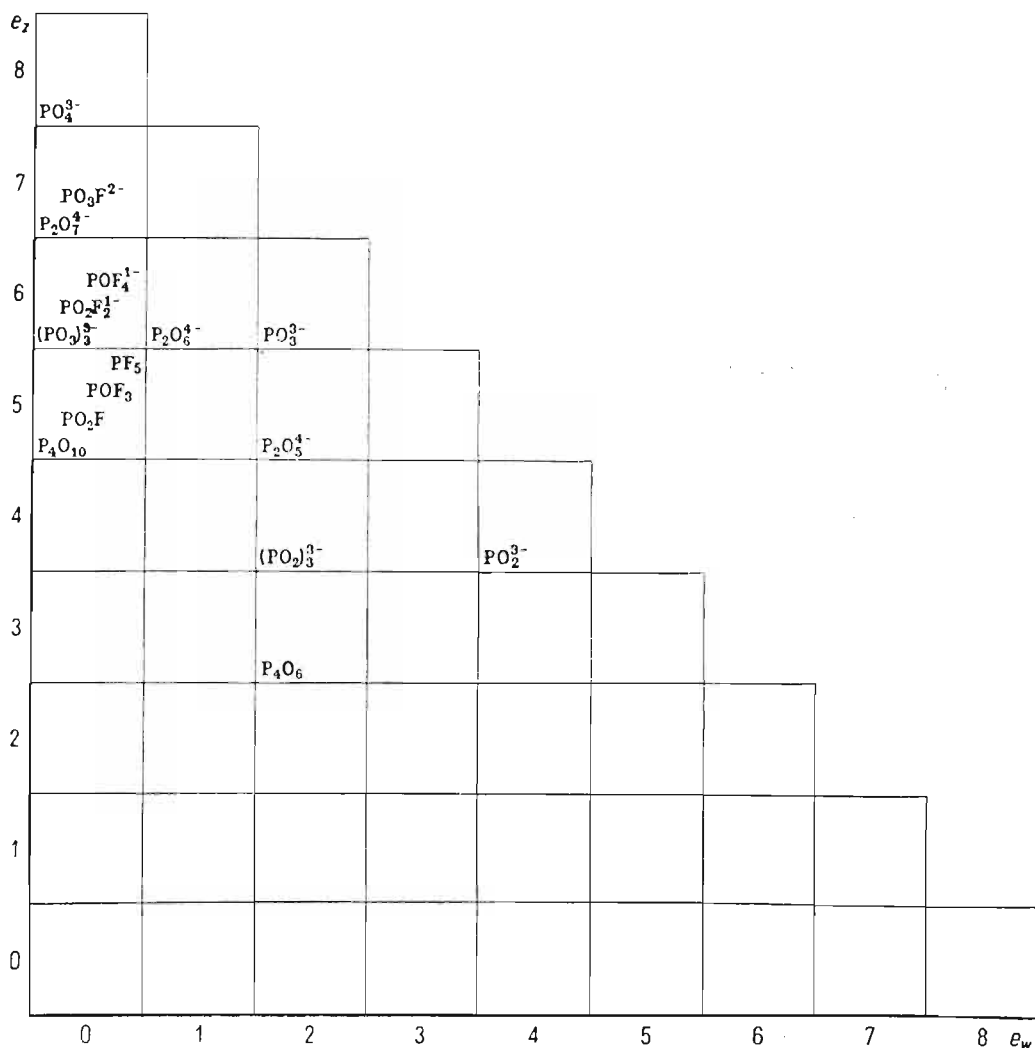


w sposób przedstawiony w tabl. 51. Jeśli chcemy przedstawić jeszcze jakąś własność omawianych drobin, to możemy wewnątrz każdego pola układu podstawowego umieścić znów dwuosiowy układ współrzędnych, w którym oś pionowa byłaby osią ciągłą, służącą do przedstawienia cechy fizycznej. Dla przykładu wskażemy na opis klasyfikacyjny ciepła tworzenia połączeń tlenowych i tlenowo-wodorowych (tabl. 52).

Klasyfikacja drobin heteropodstawnikowych jest zatem jak gdyby zawarta między dwoma układami klasyfikacyjnymi drobin homopodstawnikowych, a w rozpatrywanym przypadku fluorowo-tlenowych drobin fosforu — między tablicą klasyfikacyjną tlenowych drobin fosforu a tablicą klasyfikacyjną połączeń fluorowych. W układzie tym obie graniczne tablice klasyfikacyjne schodzą się z sobą wzdłuż osi $e_z = 0$, odchylając się coraz bardziej — w miarę wzrostu liczby e_z . W podobny sposób można przedstawić drobin fluorowo-tlenowe innych pierwiastków, jak i połączenia fluorowo-azotowe czy też proste drobin azotowo-tlenowe. W przypadku drobin heteropodstawnikowych łatwo stwierdzić wystąpienie odrębnego typu przemiany prostej, która polega na zmianie podstawnika koordynacyjnego. Reakcje tego typu jednak nie zawsze przebiegają łatwo.

Nieraz się zdarza, że drobin heteropodstawnikowe mogą występować w danym układzie tylko przy jednej wartości liczby e_w , a mianowicie: $e_w = 0$. Tego rodzaju przypadek przedstawiają sobą drobin tlenkowo-nadtlenkowe. Anion nadtlenkowy O_2^{2-} może być również podstawnikiem koordynacyj-

Klasyfikacja fluorowo-tlenowych drobin fosforu



nym, zastępującym w strukturze jednordzeniowe aniony tlenkowe. Ze względu na dużą elektroujemność tlenu, aniony nadrtlenkowe mogą występować przy centrum koordynacji jedynie wtedy, gdy centrum to pozbawione jest tzw. elektronów wolnych, które mogłyby się przyłączyć do anionu nadrtlenkowego, wskutek czego przekształciłby się on w aniony tlenkowe. Stwierdzamy zatem, że heteropodstawnikowe drobin tlenowo-nadrtlenkowe mogą istnieć jedynie w tym przypadku, gdy liczba $e_w = 0$. W tej zaś sytuacji trzecią oś współrzędnych, konieczną dla ujęcia tego rodzaju drobin, można położyć na tej samej płaszczyźnie co osie e_z i e_w , odnosząc ją jedynie do osi e_z przy $e_w = 0$, tak jak to uczyniono dla odpowiednich drobin fosforu w tabl. 53.

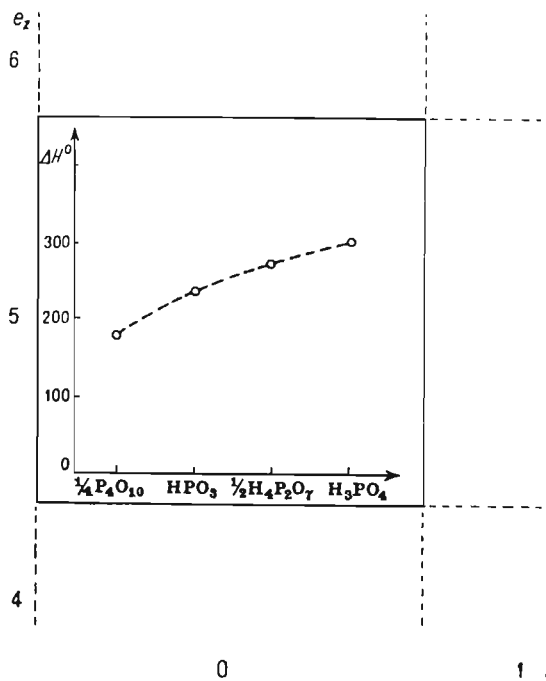
Nieco odrębne zagadnienie stanowią drobin heteropodstawnikowe, w których podstawnikami są proste aniony, takie jak anion tlenkowy O^{2-} czy anion

azotkowy N^{3-} — obok prostych anionów powstałych z nich przez przyłączenie protonów: OH^- , NH_2^- czy NH^{2-} .

Jeśli rozpatrywane tu podstawniki zastępują, w pewnym sensie, elektrony w otoczeniu walencyjnym rdzenia centralnego, to muszą mieć ujemny bilans ładunku. Stąd dochodzimy do wniosku, że w przypadku fluoru czy innych

TABLICA 52

*Ciepła tworzenia tlenowych i tlenowo-wodorowych
drobin fosforu*



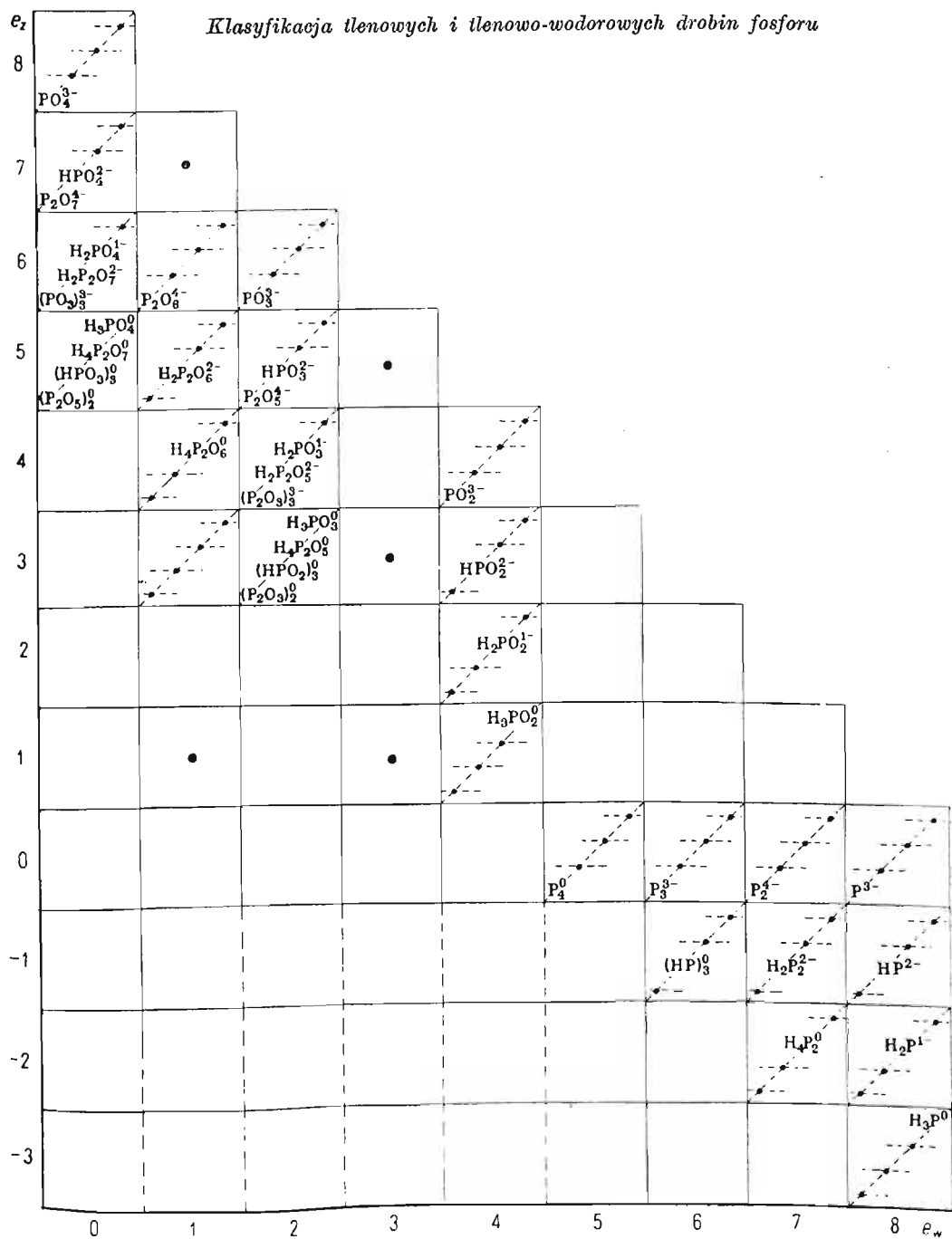
chlorowców, jako podstawników, mogą istnieć jedynie ligandy typu F^- (przyłączenie bowiem protonu prowadzi do powstania obojętnej drobin HF , nie mogącej występować w tego rodzaju połączeniach); w przypadku tlenu i tlenowców możemy mieć do czynienia z podstawnikami typu O^{2-} i OH^- (analog F^-); w przypadku azotu natomiast występuje większa różnorodność podstawników koordynacyjnych, którymi mogą być N^{3-} , NH_2^- (analog O^{2-}) i NH^{1-} (analog OH^- i F^-). Drobiny, w skład których wchodzi jeden tylko rodzaj podstawnika jednorodzeniowego lub dwurodzeniowego z wodorem (czy trójrzeniowego z dwoma rdzeniami wodoru), będziemy traktowali jako drobin homopodstawnikowe: tak np. anion kwasu podchlorawego $ClOH$ będziemy uważali za drobinę z jednego typu podstawnikiem OH^- . Natomiast drobin takie jak np. droбина kwasu siarkowego $SO_2(OH)_2$ będziemy traktować jako drobin heteropodstawnikowe, w których obok dwóch anionów tlenkowych występują dwa podstawniki wodorotlenkowe OH^- . Przykładowo, w tabl. 54 przedstawiono klasyfikację drobin prostych fosforu z tlenem i wodorem.

W rozpatrywanym obszarze drobin heteropodstawnikowych tlenowo-wodo-

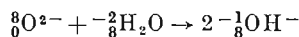
Klasyfikacja nadlenowych drobni fosforu

e_{200}	8	7	6	5	4	3	2	1	0	e_{20}	0	1	2	3	4	5	e_w
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	8	0 OP0 0						
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	7	0 OP0 0	0 0 0 0 0	0 OP0 0				
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	6	0 OP0 0	0 OP0 0	0 OP0 0	0 OP0 0			
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	5			0 OP0 0	0 OP0 0			
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	4			0 OP0 0	0 OP0 0	0 OP0 0		
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	3							
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	2					PO		
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	1							
0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0							

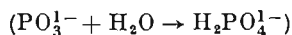
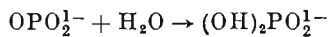
TABLICA 54



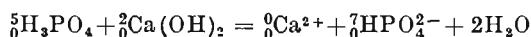
trójosiowego układu współrzędnych, równoległej do płaszczyzny podstawowej, osi e_z i e_w — istnienie jeszcze dwóch przemian podstawowych. Jedną z nich jest zmiana podstawnika O^{2-} na OH^- , według reakcji



przebiegającej np. w przypadku:

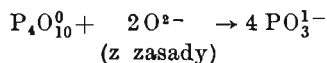


Odpowiada to przesunięciu się drobiny wzdłuż osi pionowej tablicy klasyfikacyjnej. Drugim typem przemiany jest reakcja związana z odszczepieniem (lub przyłączeniem) protonu, na skutek czego ulega zmianie liczba e_z rdzenia centralnego przy jednoczesnej zmianie liczby e_z podstawnika, np.

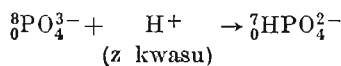
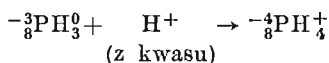
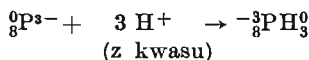


Przemiany te są oczywiście przemianami kwasowo-zasadowymi, i zgodnie z tym, co powiedziano uprzednio, są związane ze zmianą liczby e_z , przy zachowaniu stałości liczby e_w .

W układzie klasyfikacyjnym wyróżniamy zatem dwa typy przemian kwasowo-zasadowych, z których jeden polega na przemieszczeniu się anionu, jak np.



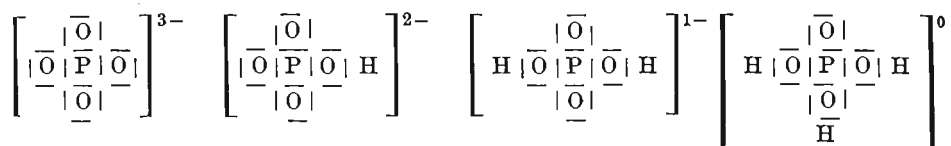
drugi zaś — na wędrowce kationów wodorowych



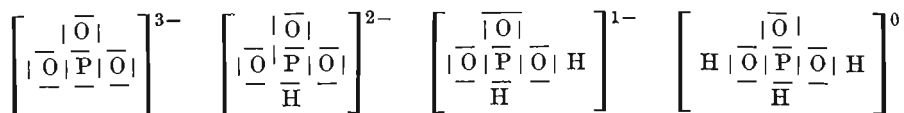
Jeśli nie ma potrzeby zbyt wnikliwego rozpatrywania właściwości drobin tlenowo-wodorotlenowych, to często wystarcza zupełnie przedstawienie jedynie klasyfikacji drobin tlenowych. Na ogół bowiem każda drobina heteropodstawnikowa tego rodzaju może być wyprowadzona przez kolejne przyłączanie tyłu protonów, ile wynosi ładunek ujemny drobiny. Przez „rzut tlenowy” drobin tlenowo-wodorowej będziemy rozumieli drobinę istniejącą lub fikcyjną, która powstaje po odrzuceniu wszystkich protonów. Tak więc rzutem tlenowym $H_3PO_4^0$ jest istniejący anion PO_4^{3-} , rzutem tlenowym drobin H_3PO_3 jest nieistniejący anion PO_3^{3-} , a rzutem tlenowym H_3PO_2 — nie wyodrębniona również drobina PO_2^{3-} . Łatwo wykazać, że rzut tlenowy drobin tlenowo-wodorowej przy nie zmienionej liczbie e_w ma liczbę e_z zwiększoną o liczbę odrzuconych protonów. Jeżeli przez „rzut tlenowy” w klasyfikacji drobin danego

pierwiastka będziemy rozumieli zestawienie wszystkich jego drobin tlenowych oraz tlenowo-wodorotlenowych, od których w sposób formalny odjęto wszystkie protony, to na podstawie takiego zestawienia drobin bezprotonowych (niekiedy fikcyjnych), uzyskamy stosunkowo prosty obraz połączeń bezprotonowych i protonowych.

Przy odtwarzaniu na podstawie „rzutu tlenowego” drobin protonowych wystarczy znać jedynie kilka prostych reguł, do których należy zaliczyć regułę „wolnego miejsca dla protonu”, która sprowadza się do istnienia skoordynowanego anionu tlenkowego lub dubletu elektronowego przy centrum koordynacji. Druga taka reguła, dotycząca wyboru pozycji dla protonu, jest związana z elektroujemnością pierwiastka centralnego i protonu. Jeżeli na tej podstawie oceniamy, iż wiązanie między centrum koordynacji a protonem jest mniej spolaryzowane niż wiązanie między protonem a podstawnikiem, to możemy uważać, że proton przyłącza się najpierw do elektronów wolnych centrum koordynacji, a dopiero później do podstawników koordynacyjnych. W przypadku odwrotnym, oczywiście protony przyłączają się najpierw do podstawników; tak np. protonowanie drobin PO_4^{3-} przebiega w etapach:



a protonowanie drobin PO_3^{3-} — w etapach:



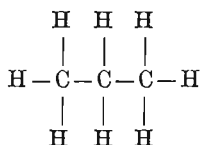
Przedstawiając układ klasyfikacyjny drobin heteropodstawnikowych ograniczyliśmy się jedynie do przykładów z obszaru drobin pierwiastków głównych. W identyczny zupełnie sposób można rozbudować opisany w poprzednim paragrafie układ klasyfikacji drobin pierwiastków przejściowych i wewnątrzprzejściowych, co daje możliwość przedstawienia ich drobin heteropodstawnikowych.

§ 16. Ograniczenia systemu klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

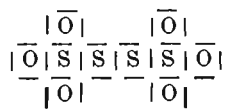
Przedstawiony system klasyfikacji drobin prostych, oparty w zasadzie na dwóch wyróżnikach klasyfikacyjnych — liczbach e_z i e_w — przy ewentualnym uzupełnieniu liczbą podstawnikową (dla drobin heteropodstawnikowych), pozwala jedynie na ujęcie drobin prostych, tj. drobin, które możemy opisać całkowitymi wartościami liczby e_z i e_w , stałymi dla wszystkich rdzeni centralnych w wielordzeniowym centrum koordynacji.

W przedstawionym systemie klasyfikacyjnym ujmuję się nie tylko drobiny proste $(\text{PO}_3)_3^{3-}$ czy C_2H_2 , ale również drobiny bardziej złożone, takie jak $(\text{PO}_3)_6^{6-}$ oraz C_6H_6 , gdyż i w nich rdzenie centralne są opisane całkowitymi i takimi samymi wartościami liczb e_z i e_w . W klasyfikacji drobin prostych nie można jednak przedstawić takich drobin jak C_3H_8 lub $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, gdyż centralne rdzenie węgla, jak też centralne rdzenie siarki są opisywane różnymi liczbami e_z i e_w . Drobiny tego rodzaju należałyby jednocześnie do kilku pól klasyfikacyjnych. Traktujemy je jako drobiny złożone, nie ujęte omawianym systemem.

Przedstawiony system klasyfikacyjny nie pozwala na zróżnicowanie drobin opisywanych tymi samymi liczbami e_z i e_w . Tak więc w zasadzie aniony PO_3^{1-} , $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{P}_8\text{O}_{24}^{8-}$ i $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$, opisywane tymi samymi liczbami e_z i e_w , należą do tego samego pola klasyfikacyjnego. Spośród tego rodzaju drobin tylko rodnik – monomer lub najprostszą drobinę trwale istniejącą zaliczamy do prostych (w naszym przypadku PO_3^{1-} lub $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$), pozostałe zaś uważamy za drobin złożone, a więc nie objęte systemem klasyfikacji drobin prostych. Można jednak wykazać, że omówione wyżej typy drobin złożonych wywodzą się z takich samych lub różnych drobin prostych. Wszystkie wyżej wymienione drobin fosforu są polimerami monomeru PO_3^{1-} . Drobiną C_3H_8 zawiera w sobie elementy strukturalne drobin CH_3^{1-} i CH_2^{2-} , co widać ze wzoru strukturalnego:



Drobiną $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ natomiast zawiera elementy strukturalne drobin SO_3^0 i S_2^{2-} :



Nie zawsze jednak można w drobinie złożonej wskazać jednoznacznie elementy zawartych w niej drobin prostych, jak to zresztą ma miejsce i w omawianych tu dwóch drobinach: w pierwszej z nich można się również dopatrzeć elementów CH_3^{1-} i $\text{C}_2\text{H}_5^{1-}$, a w drugiej SO_3^0 i S_2^0 .

Dość poważnym ograniczeniem systemu klasyfikacyjnego drobin prostych jest nierozróżnianie odmian tautomerycznych i mezomerycznych. Charakter bowiem wiązań między ligandami a centrum koordynacji nie wpływa na wartości liczb e_z czy e_w . Również i położenie wodoru przy ligandzie, jak i przy centrum koordynacji nie wpływa na wartości podstawowych wyróżników klasyfikacji. Stąd tautomery kwasu fosforowego $\text{P}(\text{OH})_3$ i $\text{HPO}(\text{OH})_2$ są opisywane tymi samymi liczbami e_z i e_w , proton przy centrum koordynacji obniża bowiem liczbę e_z o jedną, a proton przy podstawniku zmniejsza jego ładunek o jeden, co w rezultacie powoduje zmniejszenie liczby e_z o jedną. Odmiany mezomeryczne i tautomeryczne danego związku są zatem przez system klasyfikacji drobin prostych nie do rozróżnienia. Jak wskazano wyżej, w klasyfikacji nie

ma również możliwości rozróżnienia drobin spolimeryzowanych wywodzących się z jednego monomeru, a więc np. $P_3O_3^{3-}$ od $P_4O_{12}^{4-}$.

Przedstawiony system klasyfikacyjny nie obejmuje drobin złożonych — o szkieletcie łańcuchowym lub pierścieniowym, o szkieletach płaskich i przestrzennych ani drobin kompleksowych pierwiastków rodzin przejściowych i wewnątrzprzejściowych, typu $Cu(NH_3)_4^{2+}$ czy też $Fe(CN)_6^{4-}$. Zagadnienie klasyfikacji drobin złożonych stanowi problem oddzielny, który rozwiązywany był innymi metodami.

Mimo, że można wskazać elementy strukturalne drobin prostych w omówionych tu drobinach złożonych, to — jak już podkreślono wyżej — nie zawsze można to przeprowadzić w sposób jednoznaczny, który byłby uzasadniony cechami budowy. Z tego względu trudno jest stworzyć system klasyfikacji drobin złożonych, który byłby bezpośrednim rozwinięciem przedstawionego tu systemu klasyfikacji drobin prostych. Nie udało się dotychczas bowiem przełamać trudności w jednoznacznym rozłożeniu drobin złożonych na proste i w znalezieniu układu, w którym liczba pól klasyfikacyjnych wzrastałaby, w miarę wzrostu łańcucha czy pierścienia, tak szybko jak liczba izomerów.

Wydaje się jednak, że przedstawiona klasyfikacja drobin prostych jest użyteczna w przypadku drobin złożonych jako systematyka „grup funkcyjnych”, pod warunkiem że znany jest wpływ wielkości łańcucha czy pierścienia oraz układu wiązań w szkieletcie drobin złożonych na grupę funkcyjną. Właściwości grup funkcyjnych, a zwłaszcza reakcje, w których mogą brać udział, są bowiem „modyfikowane” przez charakter szkieletu, w który są wbudowywane.

TABLICA 55

Klasyfikacja morfologiczna drobin wodorowych pierwiastków drugiego okresu

$e_w \rightarrow$	3	4	5	6	7	8
0	B_n^0	B_n^0	$\bar{Z} \equiv \bar{Z}$ $C_2^{N_2^0}$	$\bar{Z} = \bar{Z}$ $N_2^{O_2^0}$ $C_2^{N_2^0}$	$\bar{Z} - \bar{Z}$ $N_2^{O_2^0}$ $C_2^{N_2^0}$	\bar{Z} $N_2^{O_2^0}$ $C_2^{N_2^0}$
-1		BH	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H $C_2H_2^0$	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H $N_2H_2^0$ $C_2H_2^0$	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H H_2O_2 $N_2H_2^0$ $C_2H_2^0$	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H HF^0 HO^{1-} NH^{2-} CH^{3-}
-2				$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H $C_2H_4^0$	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H $N_2H_4^0$ $C_2H_4^0$	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H H_2O $N_2H_4^0$ CH_2^{2-}
-3				$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H B_2H_6	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H C_2H_6	$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H H_3O^{1+} NH_3 CH_3
-4						$\bar{H} \equiv \bar{Z}$ H NH^{1+} CH_4
						$e_z \uparrow$

§ 17. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych z wodorem

Dość szczególny przypadek klasyfikacji morfologicznej, w którym liczby e_z mogą przybierać wartości ujemne, stanowi układ systematyczny połączeń wodorowych, stanowiący właściwie rozszerzenie i uściślenie systemu znanego

TABLICA 56

Klasyfikacja morfologiczna drobin wodorowych pierwiastków trzeciego okresu

$e_w \rightarrow$	3	4	5	6	7	8
0	Al_n^0	Si_n^0	$\begin{array}{c} \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{Z} \end{array} \text{Z},$ P_4^0 Si_4^0	$\begin{array}{c} \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{Z} \end{array} \text{S}_3^0$ P_3^0 Si_3^0	$\begin{array}{c} \text{Z} - \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{Z} \end{array} \text{Cl}_2^0$ P_2^0 Si_2^0	$\begin{array}{c} \text{Z} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{Z} \end{array} \text{Cl}^0$ P^0 Si^0
-1					$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} - \text{Z} \end{array} \text{H}_2\text{S}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \end{array} \text{HCl}^0$ HS^0 PH^0 SiH^0
-2					$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} - \text{Z} \end{array} \text{H}_2\text{P}_4^0$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \end{array} \text{H}_2\text{S}$ PH_2^0 SiH_2^0
-3					$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{Z} - \text{Z} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $Si_2\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{Z} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ PH_3 SiH_3^0
-4						$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{Z} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ PH_4^0 SiH_4^0

pod nazwą „prawa Grimma”. Prawo Grimma stosuje się jedynie dla połączeń z wodorem, w których wodór znajduje się na dodatnim stopniu utlenienia, a więc połączeń z niewielką stosunkowo liczbą pierwiastków. Połączenia wodorowe wykazujące charakter soli, wynikający z istnienia wiązania jonowego, traktować należy jako związki heterodrobinowe, składające się z kationów metali i anionów wodorkowych. W tablicach 55, 56, 57 przedstawiono klasyfikację drobin wodorowych różnych pierwiastków elektroujemnych.

§ 18. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych pierwiastków rodzin głównych z fluorem, tlenem i azotem

Omawiany system klasyfikacyjny pozwala na ujęcie drobin prostych o różnym składzie pierwiastkowym. Z punktu widzenia wielkości ładunku podstawników koordynacyjnych wyróżniliśmy w zasadzie trzy podstawowe rodzaje, a mianowicie: jedno-, dwu- i trójujemne. Do pierwszego rodzaju będą należały

takie podstawniki, jak np.: aniony F^- , Cl^- , Br^- , proste aniony zawierające wodór (OH^- , SH^- , NH_2^-), a także aniony dwupierwiastkowe, jak np. OF^{1-} . Do drugiego rodzaju podstawników zaliczyliśmy podstawniki dwuujemne, takie jak anion tlenkowy O^{2-} oraz aniony S^{2-} , NH^{2-} , a także O_2^{2-} . Spośród trójujemnych podstawników wymienić należy tutaj anion azotkowy N^{3-} . W dalszym ciągu zajmiemy się jedynie przedstawieniem układu klasyfikacji

TABLICA 57

*Klasyfikacja morfologiczna drobin wodorowych pierwiastków
czwartego i piątego okresu*

$e_w \rightarrow$	3	4	5	6	7	8
0	Ga_n	Ge_n^0 Sn_n^0	As_n^0 Sb_n^0	Se_n^0 Te_n^0	Br_n^0 Se_n^0 J_n^0	Kr Br_n^0 J_n^0 Se_n^0 Te_n^0 As_n^0 Sb_n^0 Sn_n^0 Ga_n
-1					$H_2Se_n^0$	HB_n^0 HJ_n^0
-2						$H_2Se_n^0$ $H_2Te_n^0$
-3						AsH_n^0 SbH_n^0
-4						GeH_n^0 SnH_n^0

drobin z głównymi reprezentantami omówionych klas podstawników, a mianowicie z: anionem fluorowym — drobin fluorowych, anionem tlenkowym — drobin tlenowych i z anionem azotkowym — drobin azotowych, w sensie bezprotonowych rzutów: fluorowego, tlenowego i azotowego.

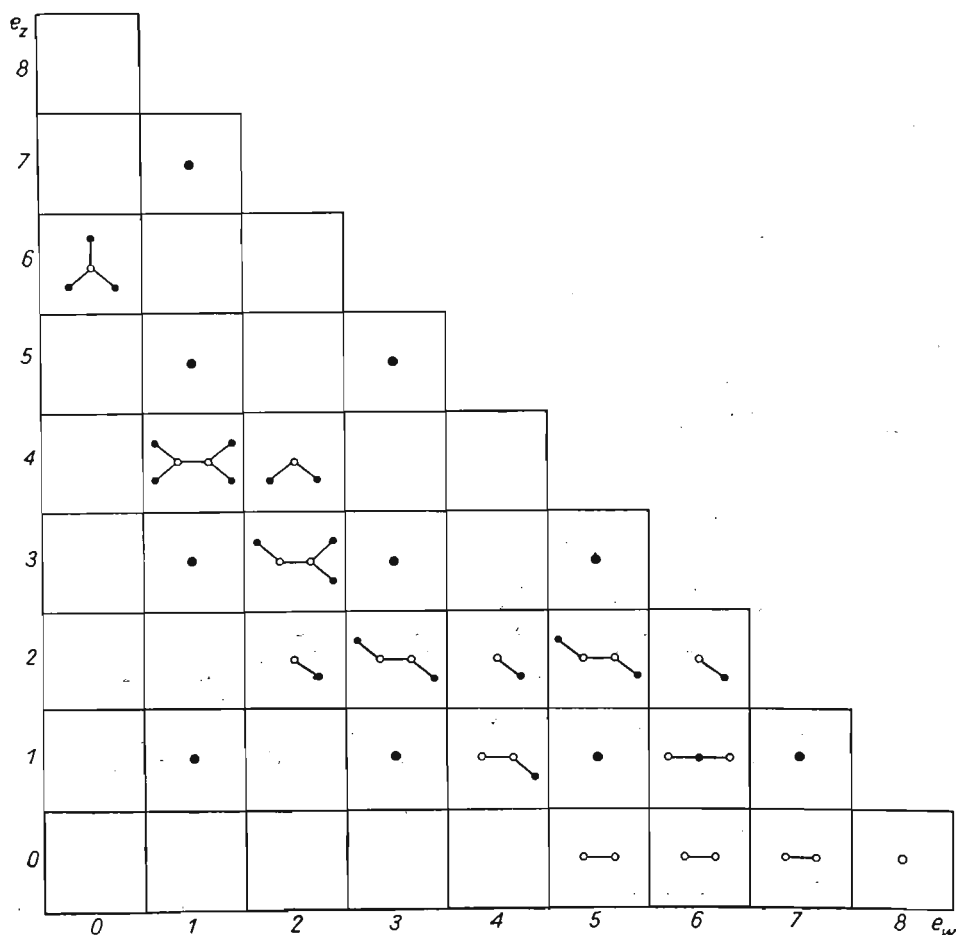
Ponieważ najlepiej poznano strukturę i własności drobin tlenowych, przeto, niezgodnie może z logicznym porządkiem, przedstawimy najpierw drobin tlenowe poszczególnych pierwiastków, a później dopiero drobin fluorowe i azotowe.

Okazuje się, że w przypadku drobin pierwiastków rodzin głównych głębsze analogie występują w okresach układu periodycznego, i z tego względu w takim właśnie porządku omówimy klasyfikację drobin poszczególnych pierwiastków. Drobin pierwiastków należących do tego samego okresu odznaczają się pewnymi szczególnymi cechami, którymi różnią się od drobin pierwiastków innych okresów. Różnice te dotyczą przede wszystkim struktury elektronowej, struktury przestrzennej, typów występujących drobin (obsadzenie pól tablicy klasyfikacyjnej).

e_z									
8									
7		•							
6	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$								
5		•		•					
4	$\text{O} = \text{Z} = \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$						
3		•	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	•			•		
2	$\text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$		$\text{Z} \equiv \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z}$	$\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$		
1		•		•	$\text{Z} = \text{Z} = \text{O}$	•	$\text{Z} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Z}$	•	
0	Z				$\left(\begin{array}{c} \times \\ \times \end{array} \text{Z} \begin{array}{c} \times \\ \times \end{array} \right)_n$	$\text{Z} \equiv \text{Z}$	$\text{Z} = \text{Z}$	$\text{Z} - \text{Z}$	Z
	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_w

W tablicy 58 przedstawiono struktury elektronowe i struktury przestrzenne, mogące występować w drobinach pierwiastków drugiego okresu. W tablicy 59 natomiast zestawiono drobin tlenowe poszczególnych pierwiastków oraz główne „drogi reakcji”. W ramach rzutu bezprotonowego drobin tlenowych ujmujemy również ugrupowania, które nie wchodzą w skład układów makroskopowych bez uprzedniego przyłączenia protonów. Tak np. przedstawimy tu drobinę o wzorze CO^{4-} , będącą rzutem bezprotonowym alkoholu metylowego, który można odtworzyć z tej drobin w drodze przyłączenia czterech protonów. Podobnie, ujęta w klasyfikacji drobin CO^{2-} jest rzutem bezprotonowym formaldehydu.

Przeglądając przedstawione tablice klasyfikacyjne w rzucie bezprotonowym, można sformułować podstawowe cechy drobin tlenowych pierwiastków



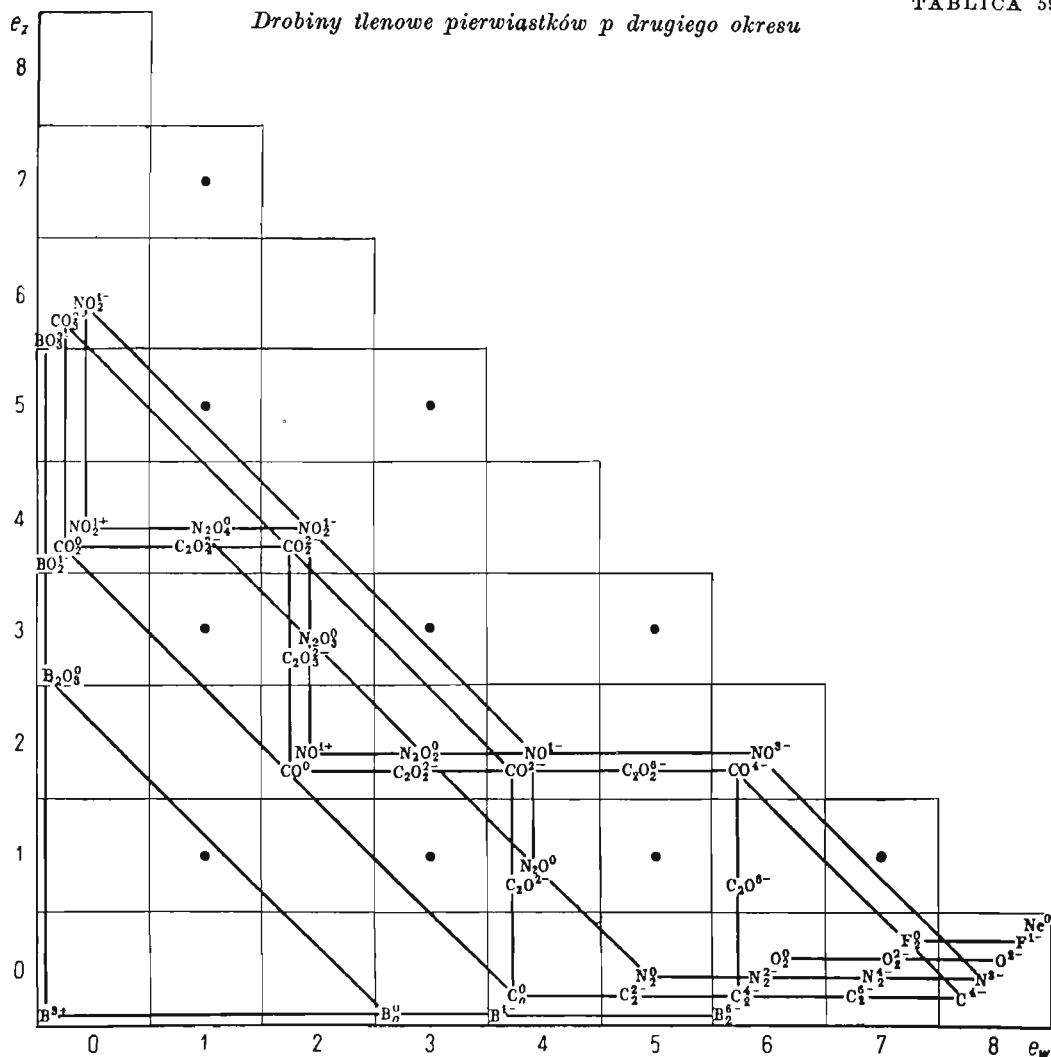
drugiego okresu. Należą do nich: charakterystyczne cechy struktury elektronowej, wyrażające się przede wszystkim możliwością występowania tzw. wiązań wielokrotnych, zarówno między rdzeniami centralnymi, jak i między rdzeniem centralnym i ligandem.

Jeśli chodzi o rozmieszczenie ligandów, to zaobserwować można (z nielicznymi wyjątkami) brak mostków tlenowych, a zamiast nich — wystąpienie struktury asymetrycznej; tak np. w przypadku ketenu C_2O^{2-} zamiast struktury COC występuje układ CCO.

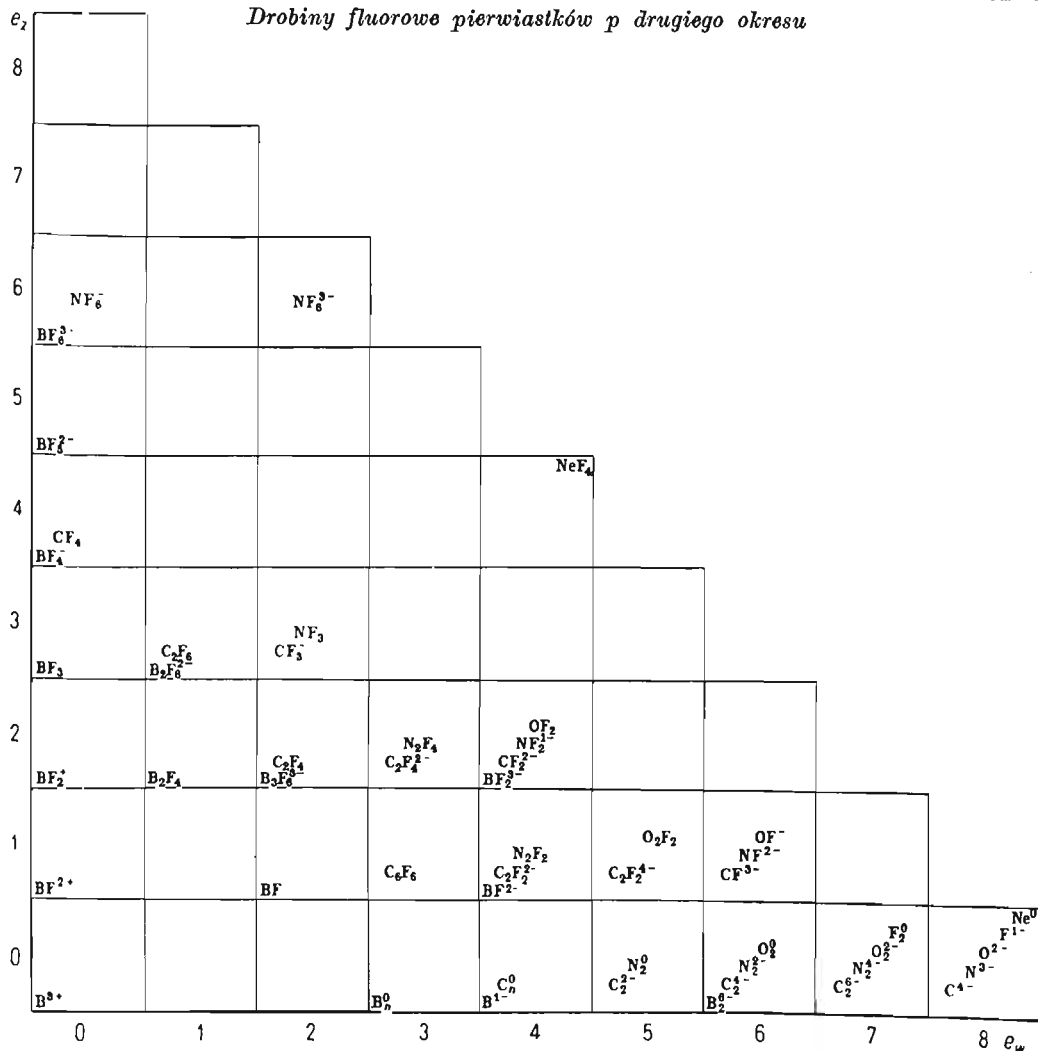
Struktury drobin tego okresu wywodzą się z płaskiej struktury trójkątnej anionu węglanowego, występującej jako „pojedyncza” lub „podwojona” (jak np. w anionie szczawianowym $C_2O_4^{2-}$).

Charakterystyczne jest również obsadzenie pól tablicy, w której związki

Drobiny tlenowe pierwiastków p drugiego okresu



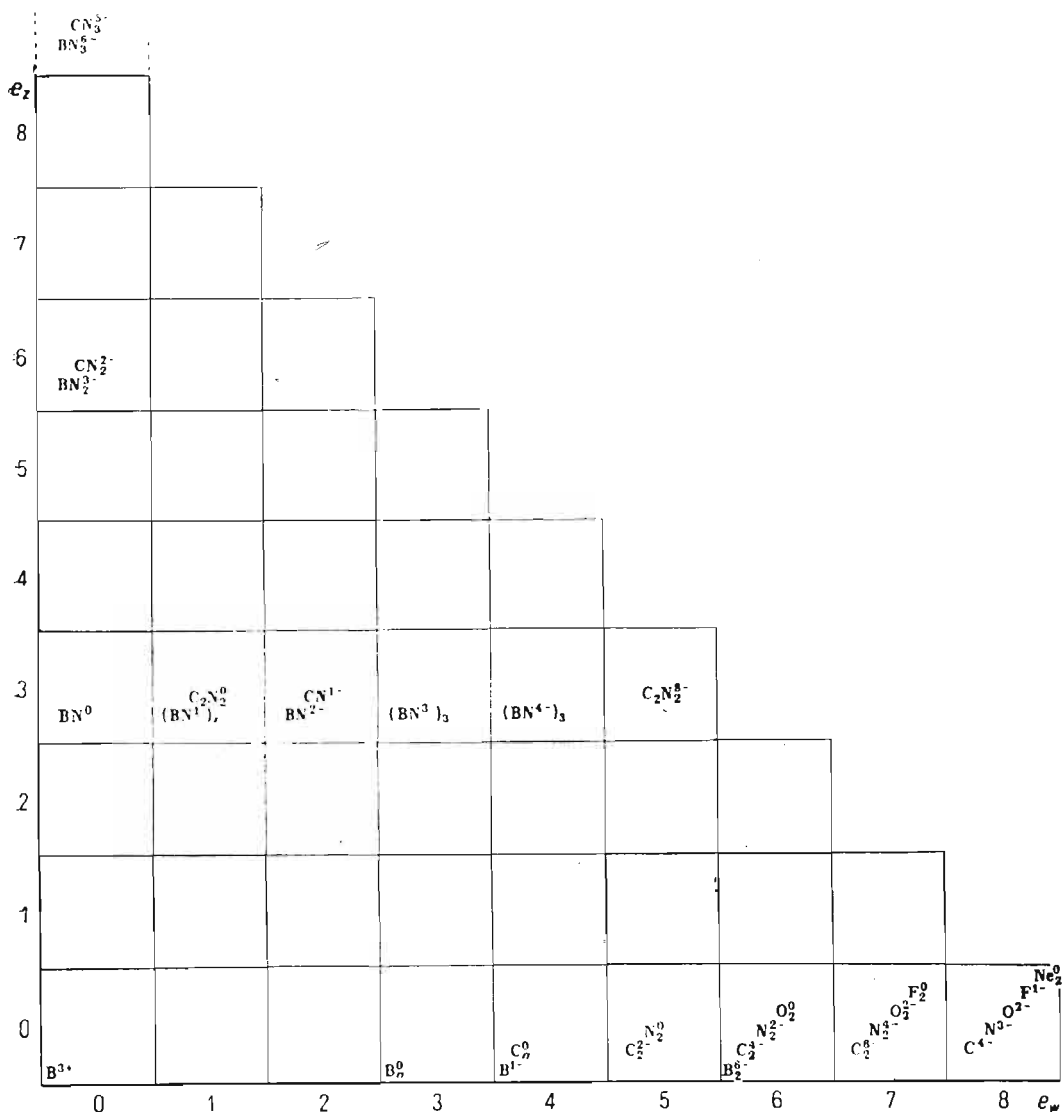
Drobiny fluorowe pierwiastków p drugiego okresu



wielokrotnych pomiędzy podstawnikami a centrum koordynacji, jak również, na ogół, między dwurdzeniowymi układami centralnymi (pewne wyjątki od tej reguły stanowią niektóre drobiny homordzeniowe, nie zawierające podstawników koordynacyjnych, jak np. trwała w wyższych temperaturach drobina siarki S_2^0).

Rozmieszczenie podstawników wokół dwurdzeniowych centrów koordynacji jest z reguły symetryczne. Wyjątek stanowi tu jedynie anion tiosiarczanowy, o wzorze $S_2O_3^{2-}$, który zresztą powinien być traktowany jako połączenie dwupodstawnikowe. Również nie wyjaśniona jest sprawa rozmieszczenia anionów tlenkowych w anionie dwusiarczanowym, $S_2O_5^{2-}$. Różni autorzy wyrażają różne poglądy. Należy uwzględnić możliwość, iż połączenie to ma strukturę O_2SSO_3 , a nie O_2SOSO_2 .

Drobiny azotowe pierwiastków p drugiego okresu



Struktury przestrzenne prostych drobiny tlenowych pierwiastków trzeciego okresu wywodzą się z czworościennej struktury anionu ${}^6\text{ZO}_4$.

W przypadku pierwiastków trzeciego okresu inne jest również obsadzenie tablicy klasyfikacyjnej, wykazujące istnienie znacznie większej liczby związków o dużych wartościach liczby e_z , a mniejszej liczby połączeń, w porównaniu z pierwiastkami drugiego okresu, o mniejszych wartościach liczby e_z .

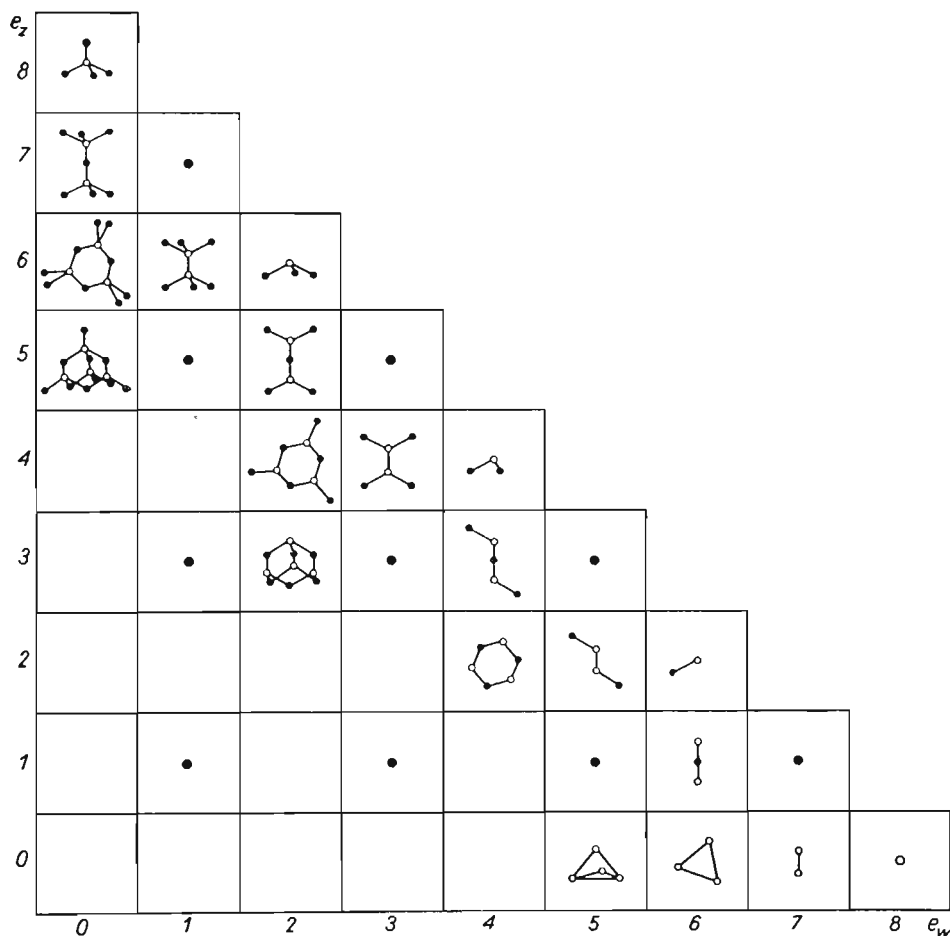
W polach klasyfikacyjnych drobiny o wielokrotnych wiązaniach między ligandem a centrum koordynacji, istniejących w okresie drugim, pojawiają się (w okresie trzecim) drobiny będące pewną wielokrotnością monomeru. Tak więc w przypadku połączenia typu ${}^6\text{ZO}_3$, np. węgla z tlenem — anionu

Struktury elektronowe i przestrzenne drobin tlenowych pierwiastków p trzeciego okresu

Struktury elektronowe i przestrzenne drobin tlenowych pierwiastków p trzeciego okresu

e_z	0	1	2	3	4	5	6	7	8 e_x
8	$\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{101} \overline{Z101} \\ \overline{101} \end{array}$								
7	$\begin{array}{c} \overline{101} \quad \overline{101} \\ \overline{101} \overline{Z101} \overline{Z101} \\ \overline{101} \quad \overline{101} \end{array}$								
6	$\left(\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z101} \\ \overline{101} \end{array} \right)_n$	$\begin{array}{c} \overline{101} \quad \overline{101} \\ \overline{101} \overline{Z} - \overline{Z101} \\ \overline{101} \quad \overline{101} \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{101} \overline{Z101} \end{array}$						
5	$\left(\begin{array}{c} \overline{101} \quad \overline{101} \\ \overline{Z101} \overline{Z} \\ \overline{101} \quad \overline{101} \end{array} \right)_2$		$\begin{array}{c} \overline{101} \quad \overline{101} \\ \overline{Z101} \overline{Z101} \\ \overline{101} \quad \overline{101} \end{array}$						
4	$(\overline{101} \overline{Z101})_n$		$\left(\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z101} \end{array} \right)_n$	$\begin{array}{c} \overline{101} \quad \overline{101} \\ \overline{Z} - \overline{Z101} \\ \overline{101} \quad \overline{101} \end{array}$	$\overline{101} \overline{Z101}$				
3			$\left(\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z101} \overline{Z} \\ \overline{101} \end{array} \right)_2$		$\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z101} \overline{Z101} \\ \overline{101} \end{array}$				
2			$(\overline{101} \overline{Z101})_n$		$\left(\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z101} \end{array} \right)_n$	$\begin{array}{c} \overline{101} \\ \overline{Z} - \overline{Z101} \\ \overline{101} \end{array}$	$\overline{101} \overline{Z101}$		
1							$\overline{101} \overline{Z101} \overline{Z101}$		
0	z				$\left(\begin{array}{c} \times \overline{Z} \times \\ \times \end{array} \right)_n$	$(\overline{Z} - \overline{Z})_2$	$(\overline{Z})_n$	$\overline{Z} - \overline{Z101}$	$\overline{Z101}$

węglanowego CO_3^{2-} — występuje wiązanie podwójne między jednym z ligandów a centrum koordynacji. W analogicznych (o tym samych liczbach e_z i e_w) drobinach okresu trzeciego symetria otoczenia zostaje osiągnięta przez łączenie się drobin w pierścienie lub łańcuchy. W systemie klasyfikacyjnym można oczywiście ująć monomer, ale również i taki najmniejszy zespół monomerów, w którym następuje symetryczne zrównoważenie ładunku centrum koordynacji. Wydaje się celowe przyjąć tutaj za drobinę prostą trimer. W ten sposób, mimo istnienia wielu połączeń, którym można przypisać liczby $\frac{6}{3}$, w klasyfikacji przedstawiono trimery, a więc $(\text{SO}_3)_3^0$, $(\text{PO}_3)_3^{3-}$, $(\text{SiO}_3)_3^{6-}$. Podobna sytuacja występuje dla drobin o $e_z = 5$, $e_w = 0$, których pierwiastki drugiego okresu

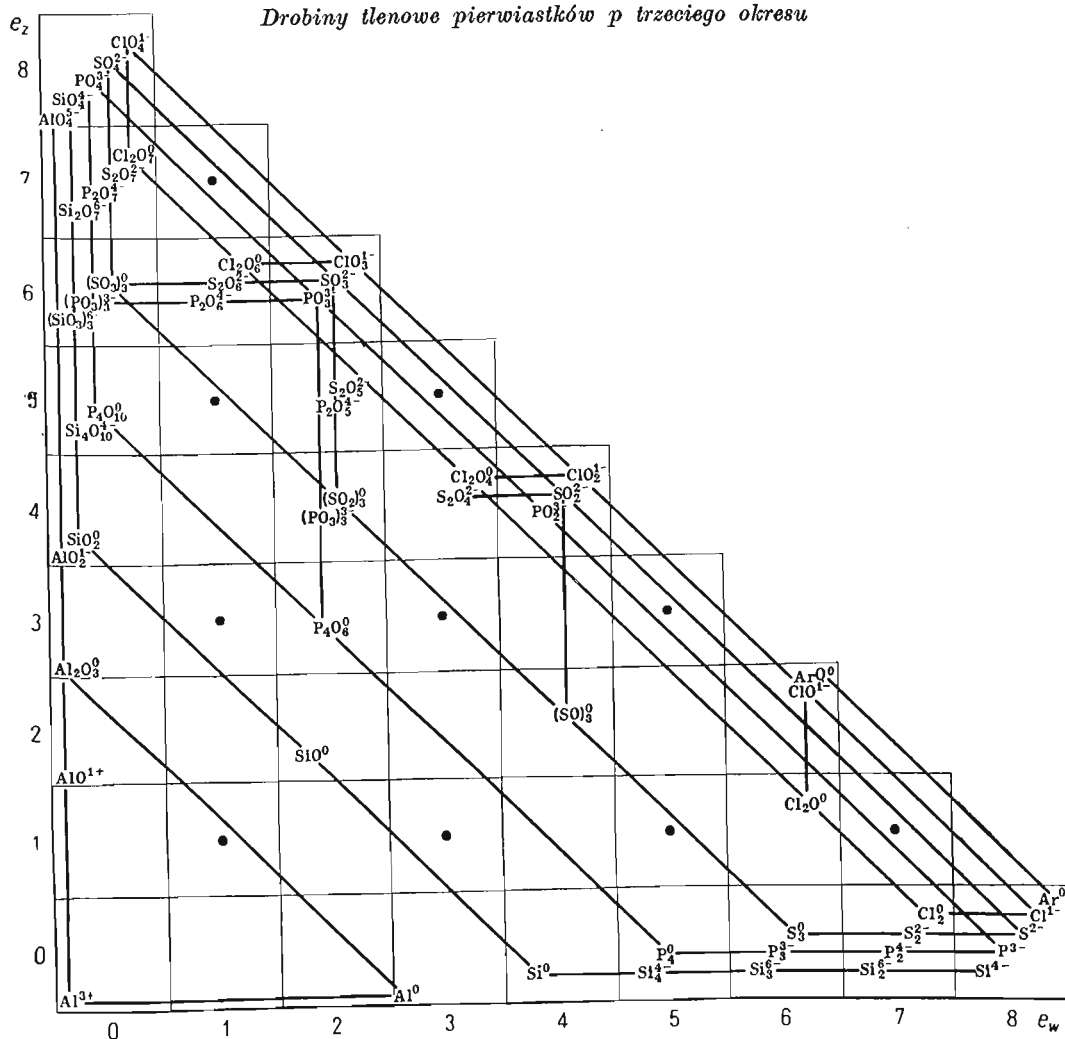


w ogóle nie tworzą, z powodu nieuchronności pojawienia się mostka tlenowego, niestrawnego w takiej sytuacji. Pierwiastki okresu trzeciego tworzą w takim przypadku drobiny będące jak gdyby bimerami układu najprostszego, a więc nie ${}^5\text{P}_2\text{O}_5^0$, lecz ${}^5\text{P}_4\text{O}_{10}^0$.

Drobiny tlenowe pierwiastków trzeciego okresu wykazują ciekawą prawidłowość pod względem struktur przestrzennych, które wywodzą się z podstawowego czworościanu drobiny (8_0). W linii $e_z + e_w = 8$ są one „monomeryczne” (modyfikacje jednego czworościanu), w linii $e_z + e_w = 7$ są „bimeryczne” (modyfikacje dwóch czworościanów), w linii $e_z + e_w = 6$ „trimeryczne”, a w linii $e_z + e_w = 5$ — „tetrameryczne”.

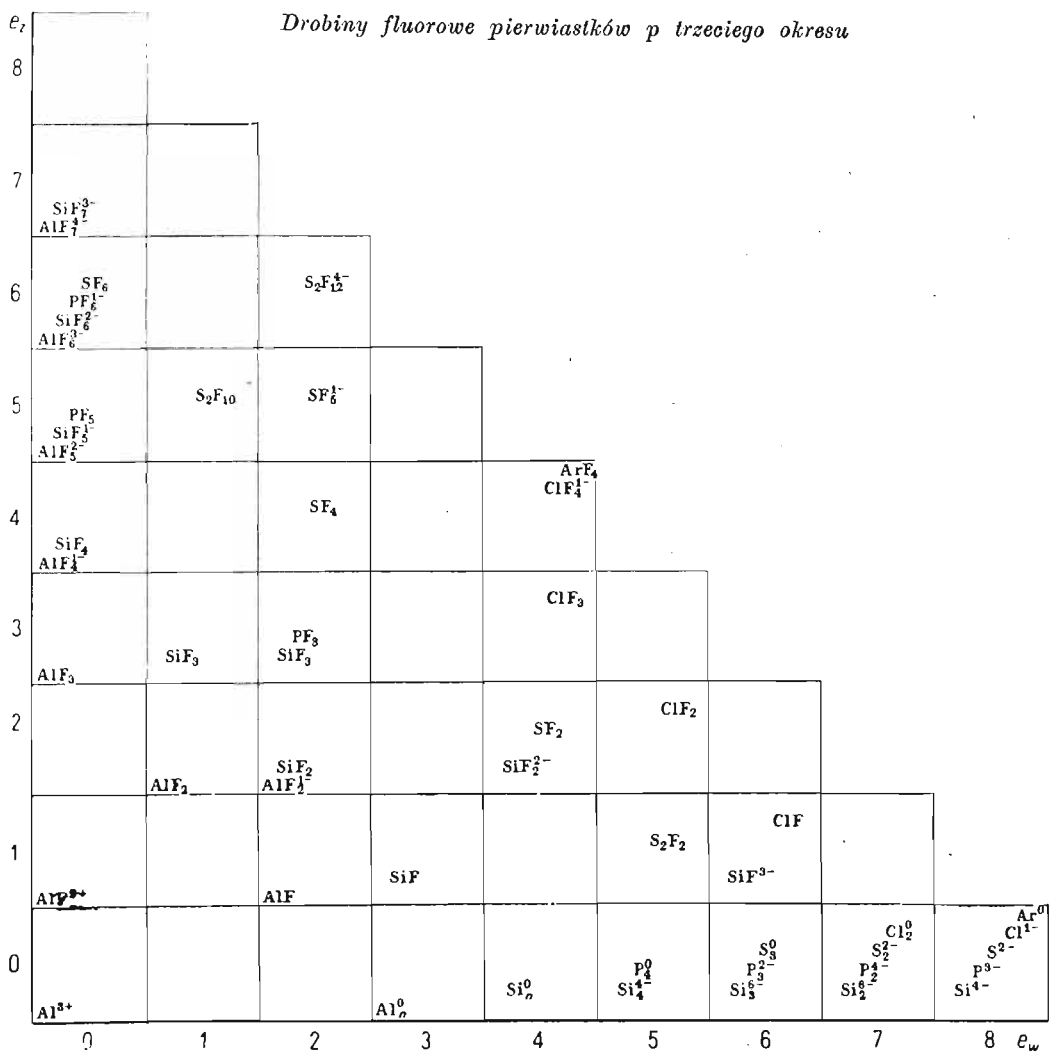
Drobiny pierwiastków tego okresu w jednakowym stopniu wykazują cechy kwasowo-zasadowe, jak i utleniająco-redukujące. Możemy stwierdzić w tym przypadku nieco mniejsze uprzywilejowanie reakcji elektronizacji i deelektronizacji na korzyść przemian utleniania i redukcji oraz reakcji kwasowo-zasadowych.

Drobiny tlenowe pierwiastków p trzeciego okresu



W tablicach 64 i 65 zestawiono drobiny fluorowe i azotowe pierwiastków trzeciego okresu.

Pierwiastki czwartego okresu w swoich połączeniach z tlenem wykazują znaczne podobieństwo do pierwiastków trzeciego okresu. Między podstawnikami tlenowymi a centrum koordynacji tworzą się jedynie wiązania pojedyncze, a struktura przestrzenna drobin wywodzi się z czworosiennej drobin o $e_z = 8$, a $e_w = 0$. Jedyną bardziej istotną różnicą między pierwiastkami okresów trzeciego i czwartego jest znaczne osłabienie trwałości bezpośredniego wiązania między rdzeniami centrum koordynacji w drobinach o dwurdzeniowym układzie centralnym, dla których liczba e_w jest nieparzysta. Jak łatwo stwierdzić na podstawie tablicy klasyfikacyjnej 66, w której przedstawiono znane drobin

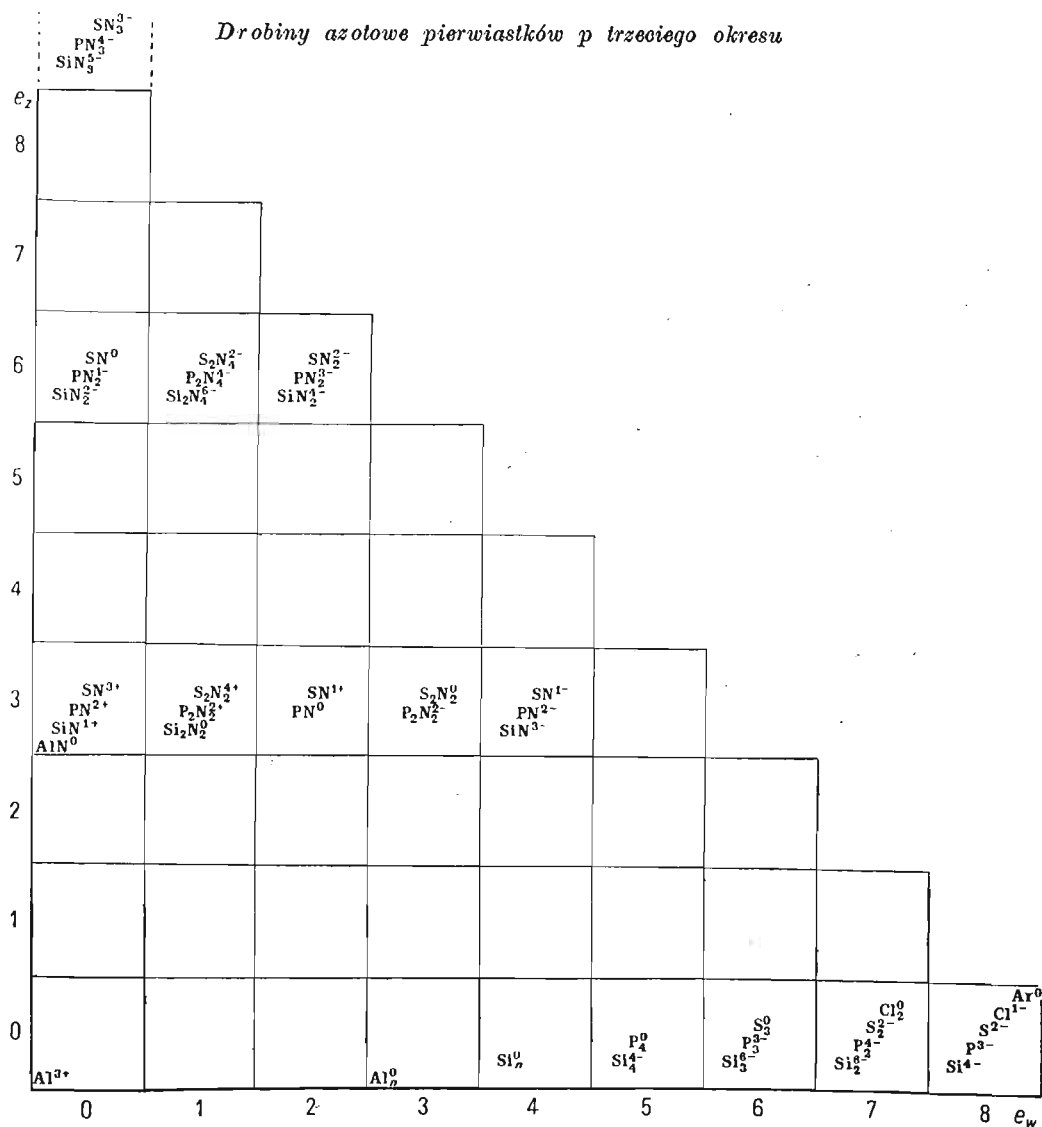


tych pierwiastków, pola, dla których liczba e_w przyjmuje wartość nieparzystą, nie są obsadzone drobinami.

Zestawiając znane reakcje, w których jedne drobiny tlenowe pierwiastków czwartego okresu przechodzą w inne drobiny, można stwierdzić dość interesujący fakt braku reakcji przebiegających przy $e_z = \text{const}$ (elektronizacji i deelektronizacji). Prostymi przemianami chemicznymi, w których może nastąpić przekształcenie się drobin tlenowych pierwiastków tego okresu, są zatem jedynie reakcje kwasowo-zasadowe, przebiegające przy stałym e_w , oraz reakcje przebiegające przy stałej sumie liczb e_z i e_w — reakcje utleniania i redukcji.

Dość istotna różnica w budowie rdzeni atomowych tych pierwiastków,

Drobiny azotowe pierwiastków p trzeciego okresu

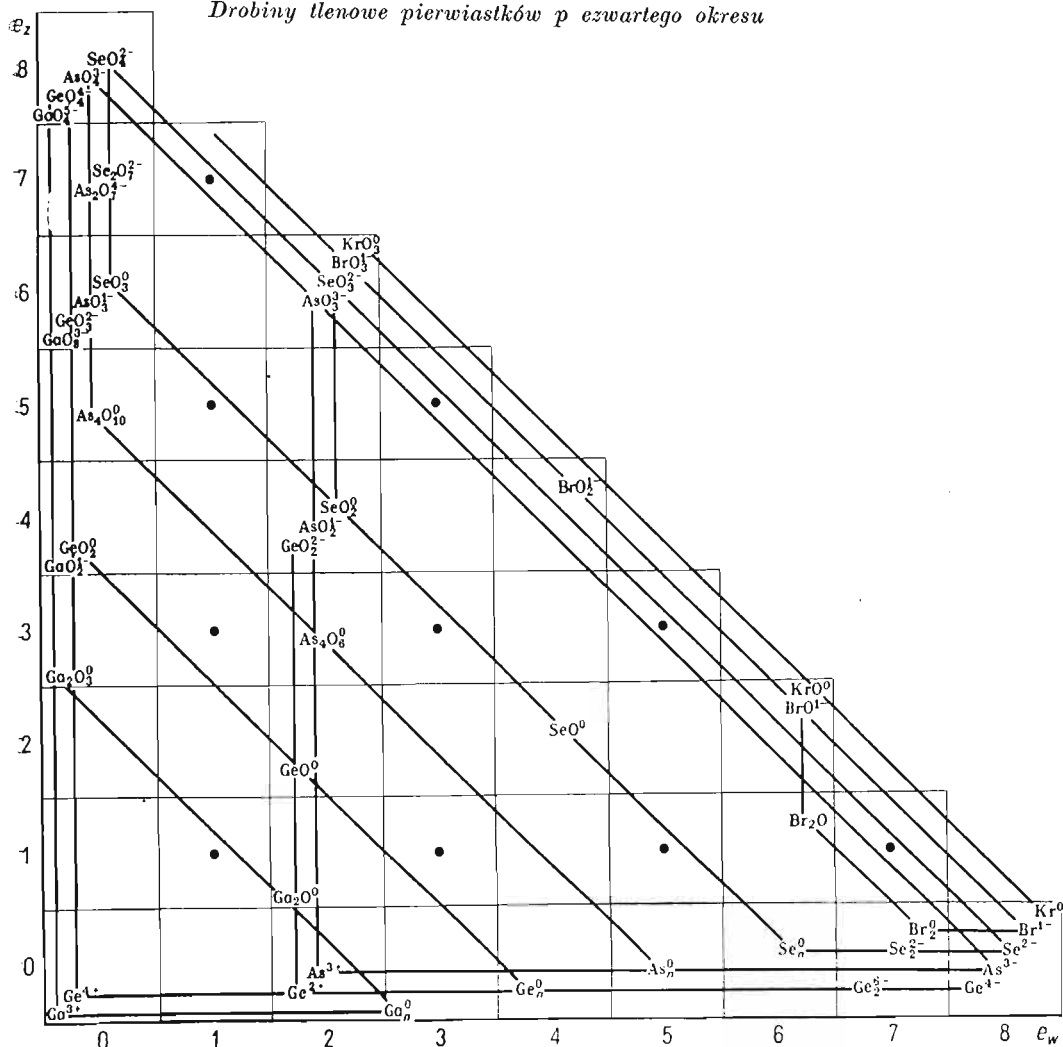


wyrażająca się istnieniem osiemnastoelektronowej zewnętrznej powłoki, sprawia, że w miarę wzrostu ładunku rdzenia coraz bardziej trwale stają się połączenia o $e_w = 2$, a mniej trwałe połączenia o $e_w = 0$. Tak w tym okresie, jak i w następnych okresach, w tablicy klasyfikacyjnej są obsadzone związkami przede wszystkim omówione wyżej pola, dla których liczba e_w wynosi zero lub dwa.

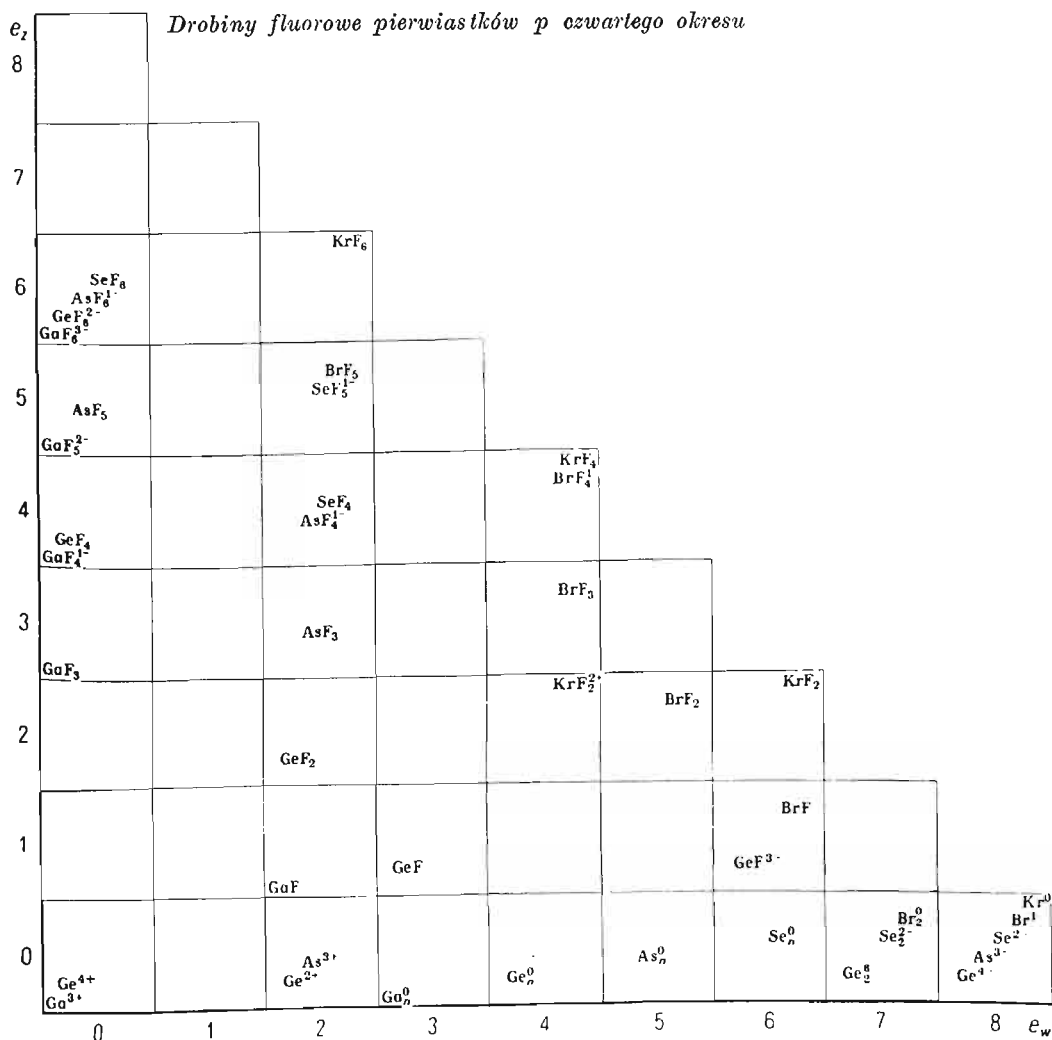
W tablicach 67 i 68 zestawiono poznane drobiny fluorowe i azotowe pierwiastków p czwartego okresu.

Poważniejsza odmienność w stosunku do struktur drobin pierwiastków

Drobiny tlenowe pierwiastków p czwartego okresu



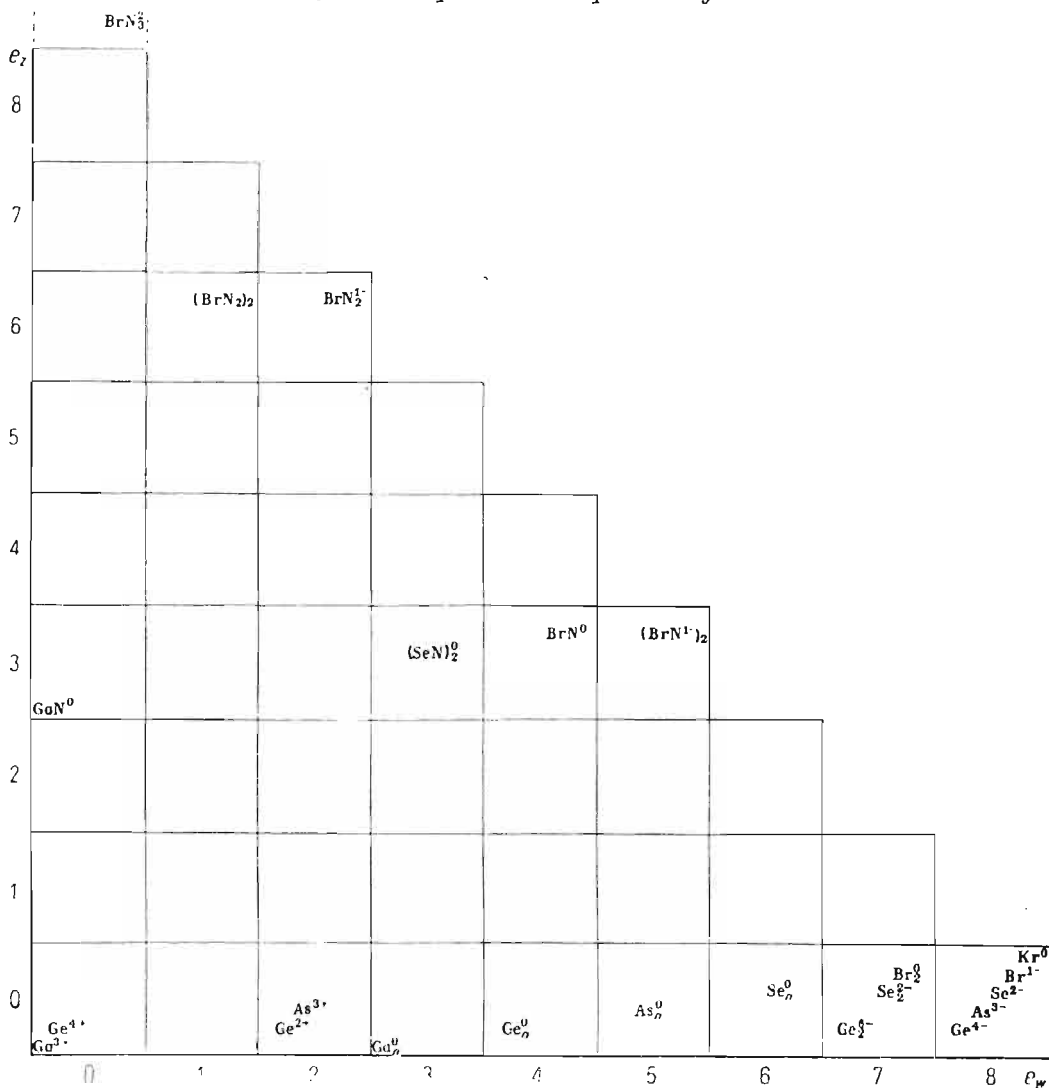
trzeciego i czwartego okresów pojawia się dopiero wśród pierwiastków piątego okresu. Przy zachowaniu pewnego podobieństwa pod względem struktur opisanych liczbami e_w większymi od zera, pojawia się w przypadku połączeń o liczbie $e_w = 0$ większa różnorodność drobin tlenowych i wodorotlenowych. W dotychczas przedstawionych połączeniach pierwszych czterech okresów można było w zasadzie, przez przyłączenie odpowiedniej liczby protonów do obdarzonej ujemnym ładunkiem drobin tlenowej wyprowadzić drobin czteropodstawnikowe, w skład których oprócz anionów tlenkowych wchodziły aniony wodorotlenkowe, przy czym różnorodność ich była ograniczona wielkością ładunku ujemnego prostej drobin tlenowej. Tak np. z jednoujemnego anionu nadchloranowego ClO_4^- łatwo wyprowadzić jedną drobinę tlenowo-wodoro-



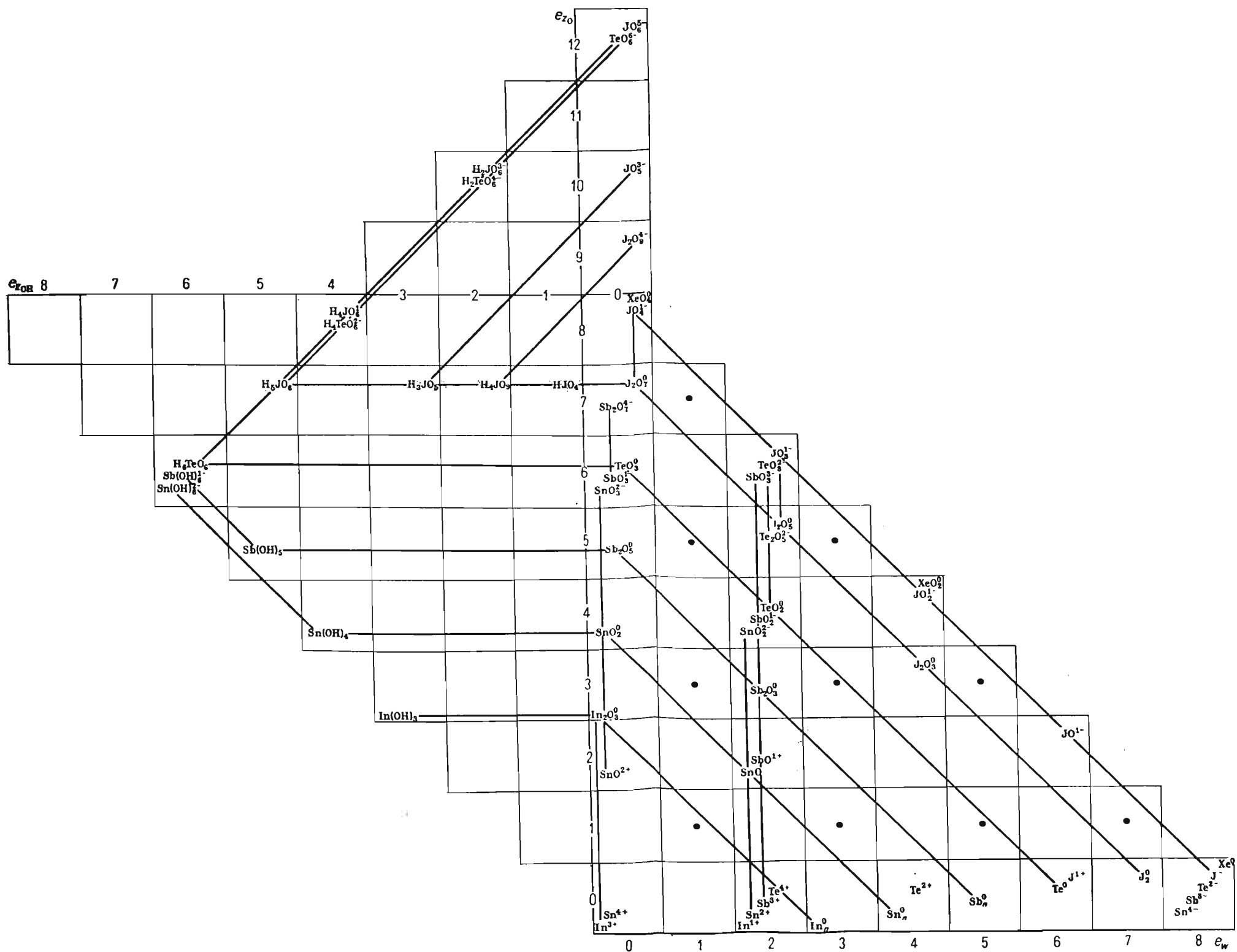
tlenową: kwas nadechlorowy HClO_4 . W sposób analogiczny z anionu siarczanowego SO_4^{2-} można wywieść anion HSO_4^{1-} oraz elektroobojętą drobinę H_2SO_4 . Z drobin PO_4^{3-} i SiO_4^{4-} wyprowadzimy podobnie trzy protonowane drobinę fosforu i cztery — krzemu. Wreszcie z drobin AlO_4^{5-} przez przyłączenie protonów można wyprowadzić anion glinianowy $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$, którego ujemny ładunek nie może już być zrównoważony przez protony, a jedynie przez inne jedno-dodatnie jony. Podkreślić tu należy, że otoczenie centrum koordynacji, przez rdzenie tlenu, nie ulegało w tym przypadku zmianie i zawsze, niezależnie od liczby związanych protonów, rdzeń centralny miał w swoim sąsiedztwie jedynie cztery rdzenie tlenu.

Dla pierwiastków piątego okresu pojawiają się szersze możliwości tworzenia

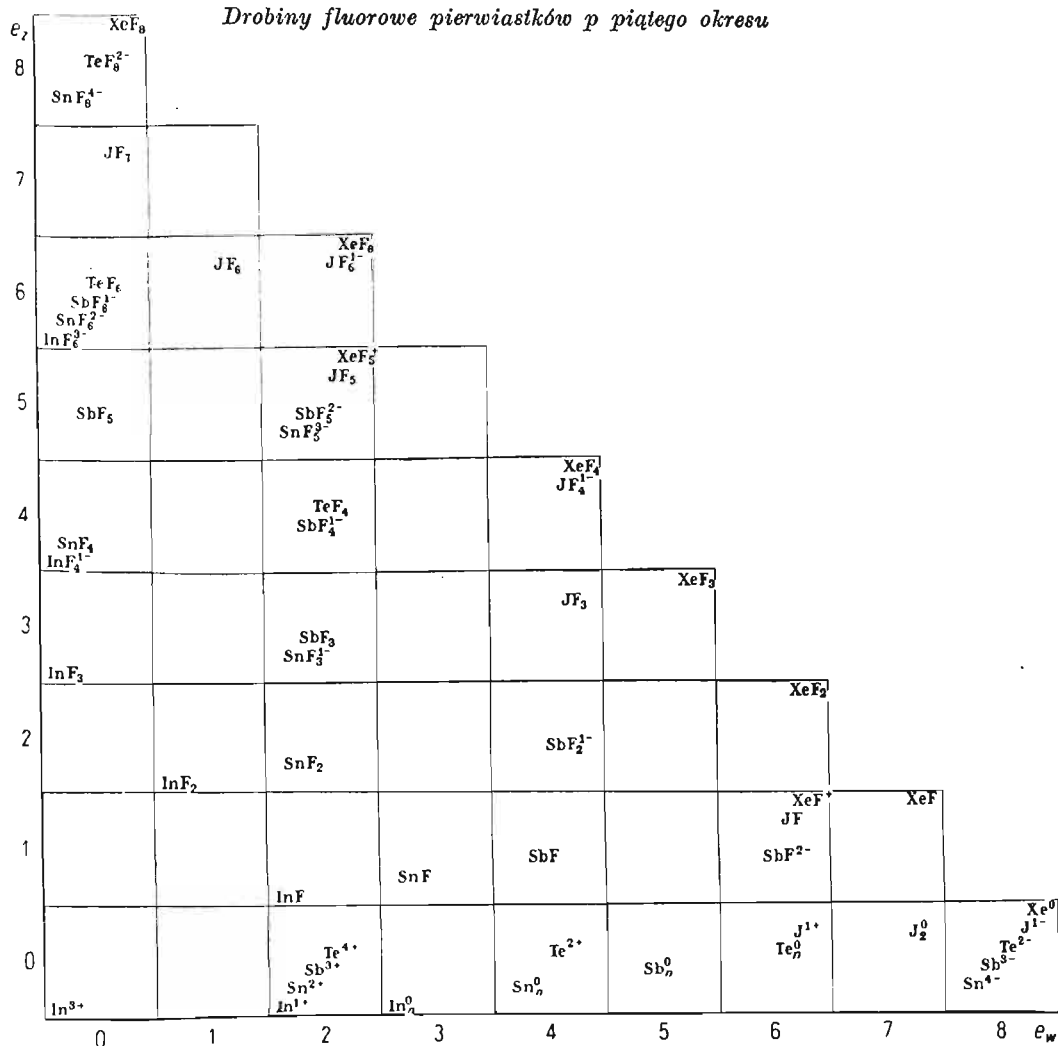
Drobiny azotowe pierwiastków p czwartego okresu



różnorodnych związków z tlenem, w przypadku kiedy centrum koordynacji nie zawiera „elektronów wolnych”. Możliwości te — jak wiadomo — są skutkiem znacznego spolaryzowania wiązania między anionem tlenkowym a centrum koordynacji — dzięki czemu podstawniki koordynacyjne stosunkowo łatwo reagują z wodą według równania: $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$. Z anionu JO_4^{1-} można np. formalnie wyprowadzić drobinę z jedną grupą wodorotlenową HJO_4 (HOJO_3), a następnie, zgodnie z podaną wyżej reakcją — drobiny H_3JO_6 ($\text{HO})_3\text{JO}_2$ oraz drobinę H_5JO_8 ($\text{HO})_5\text{JO}$. Polaryzacja wiązania tlen-pierwiastek centralny wzrasta oczywiście w miarę zmniejszania się ładunku rdzenia (co powoduje wzrost podatności anionów O^{2-} na przekształcanie się w OH^-),



Drobiny fluorowe pierwiastków p piątego okresu



tak że spośród protonowanych drobin telluru najtrwalszą jest drobina H_6TeO_6^0 ; spośród drobin antymonu — $\text{Sb}(\text{OH})_6^{1-}$, a spośród drobin cyny — $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Istnieją dwie możliwości klasyfikacyjnego ujęcia tego rodzaju drobin, z których jedna polega na wyróżnieniu struktury AO_6 , przynajmniej jako rzutu tlenowego, i dopuszcza istnienie w tym okresie liczb e_z większych niż 8, o czym świadczyłoby istnienie takich soli jak $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ czy też Ag_6TeO_6 . Należy jednak podkreślić, że kwas ortotellurowy jest kwasem niezwykle słabym, a kwas ortonadjodowy jest kwasem słabym. Otrzymanie pełnych soli obojętnych kwasu tellurowego jest trudne. Natomiast stosunkowo najłatwiej można otrzymać sole typu $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, w których występuje anion $(\text{OH})_4\text{TeO}_2^{2-}$, będący kompleksem dwupodstawnikowym, wywodzącym się przez zastąpienie anio-

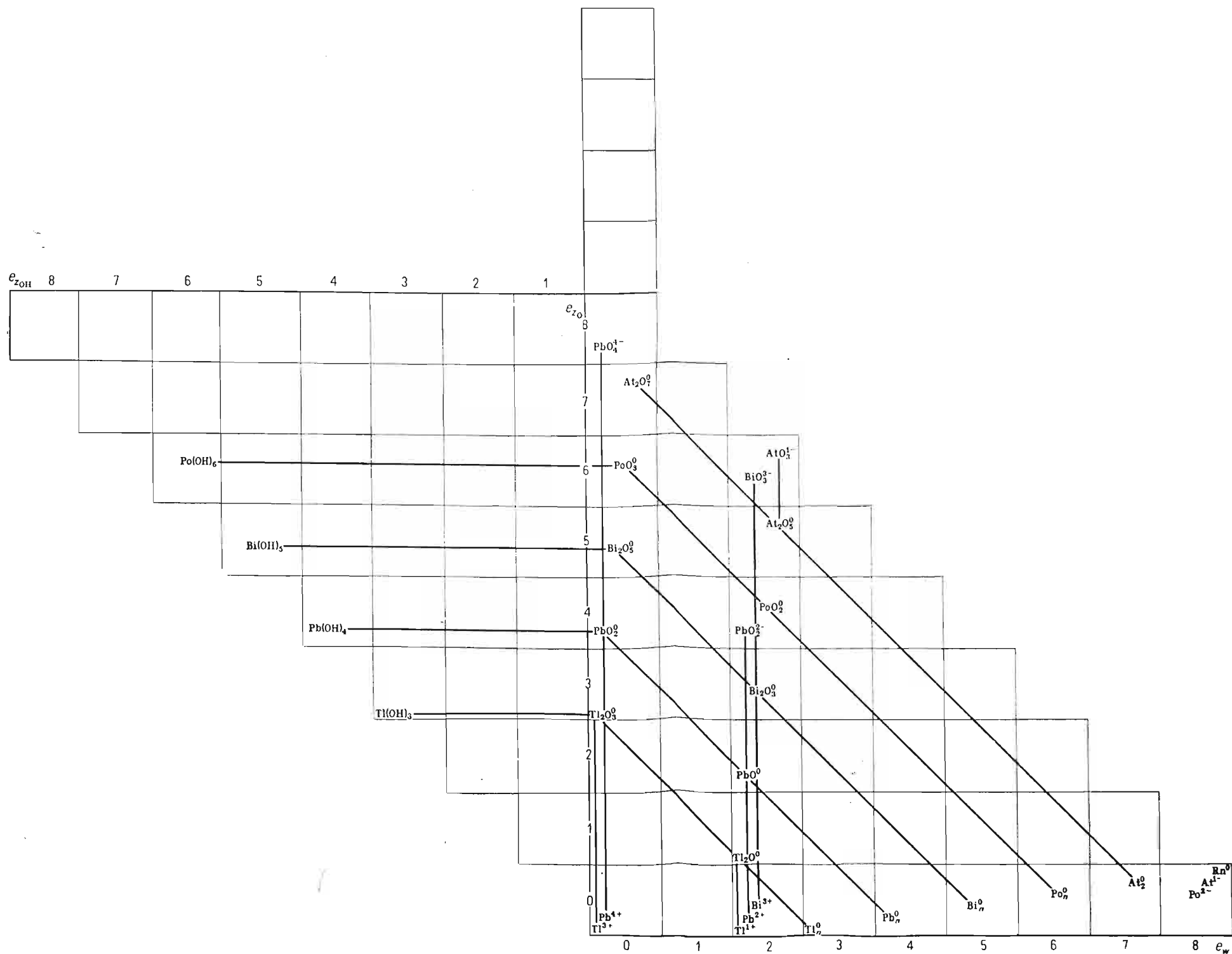
nów tlenkowych w drobinie ${}^8\text{TeO}_4^{2-}$ anionami wodorotlenkowymi. Wydaje się, że w związku z tym, jedynie w przypadku prostych drobin jodu nagromadzono większą liczbę dowodów istnienia drobin tlenowych o liczbie e_z większej niż 8. W przypadku związków telluru materiał doświadczalny jest uboższy i może nie tak bezwzględnie przekonywający. Jeszcze mniej wyraźnie przedstawia się zagadnienie istnienia sześciotlenowych drobin antymonu i cyny. Biorąc to pod uwagę, można ująć te drobinę w inny sposób, a mianowicie: traktować je jako heteropodstawnikowe. Ponieważ ta większa różnorodność drobin z tlenem i wodorem pojawia się prawie wyłącznie w przypadku połączeń o $e_w = 0$, przeto trzecia oś, potrzebna dla ujęcia połączeń o dwóch różnych podstawnikach, jako dotycząca tylko linii związków o $e_w = 0$, może być położona na tej samej płaszczyźnie, tak jak to przedstawiono w tabl. 69. W rezultacie, jak widzimy, w przypadku pierwiastków piątego okresu tablica połączeń tlenowych, nie obejmująca jednocześnie zakresu drobin tlenowo-wodorotlenowych, musi być uzupełniona w pewnej swej części bardziej szczegółowym opisem klasyfikacyjnym. W tablicy 70 zestawiono drobinę fluorowe tych pierwiastków.

Drobinę tlenowe pierwiastków szóstego okresu są pod względem swej struktury jeszcze mniej zbadane. Silniejsza z reguły polaryzacja wiązania podstawnik-centrum koordynacji w wielu przypadkach utrudnia rozstrzygnięcie, czy mamy jeszcze do czynienia z drobiną o więzi atomowej spolaryzowanej, czy też po prostu z przestrzenną kombinacją jonów. W tablicy 71 zestawiono wzory relacjonowanych w literaturze połączeń, przy czym należy podkreślić, że w wielu przypadkach więcej mają one wspólnego z tradycją chemiczną niż z odzwierciedleniem rzeczywistego stanu rzeczy. Wydaje się, że połączenia pierwiastków tego okresu powinny być pod względem struktury zbliżone do połączeń pierwiastków piątego okresu.

Odrębnym zupełnie zagadnieniem, odnośnie którego trudno mieć głębiej uzasadniony pogląd, jest struktura przestrzenna drobin tlenowych pierwiastków okresu piątego i szóstego. Wielu autorów sugeruje pogląd — który byłby zgodny z charakterem zmian właściwości połączeń rozpatrywanych z punktu widzenia liczb e_z i e_w w kolejności następujących po sobie okresów pierwiastków — że struktura omawianych tu połączeń wywodzi się z ośmiościanu foremego. Wydaje się jednak, że niewielka liczba nagromadzonych danych doświadczalnych, jak i trudności w ich interpretacji nie usprawiedliwiają jeszcze wyrażenia tego rodzaju stwierdzenia (do którego jednak przychylił się autor niniejszej pracy).

Chemia połączeń z fluorem i azotem, których systematykę w kolejności następujących po sobie okresów przedstawiono w tablicach, jest w całym zakresie stosunkowo mało poznana. Nagromadzono większe ilości informacji odnośnie niektórych tylko związków, cechy fizyczne i chemiczne w olbrzymiej większości nie są jeszcze zbadane. Dotyczy to przede wszystkim anionów koordynacyjnych, ich struktury, jak i przemian, którym mogą ulegać. Z tego też względu trudno może uogólniać jakieś cechy tych drobin. W tablicach przedstawiających ich klasyfikację podano jedynie wzory sumaryczne. Należy

Drobiny tlenowe pierwiastków p szóstego okresu



przypuszczać, że i w przypadku tych drobin po nagromadzeniu odpowiedniej liczby danych doświadczalnych można będzie w szerszym sensie ująć ich budowę jako funkcję liczb e_z i e_w oraz przedstawić łączące je przemiany chemiczne.

§ 19. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych pierwiastków rodzin przejściowych i wewnątrzprzejściowych z fluorem, tlenem i azotem

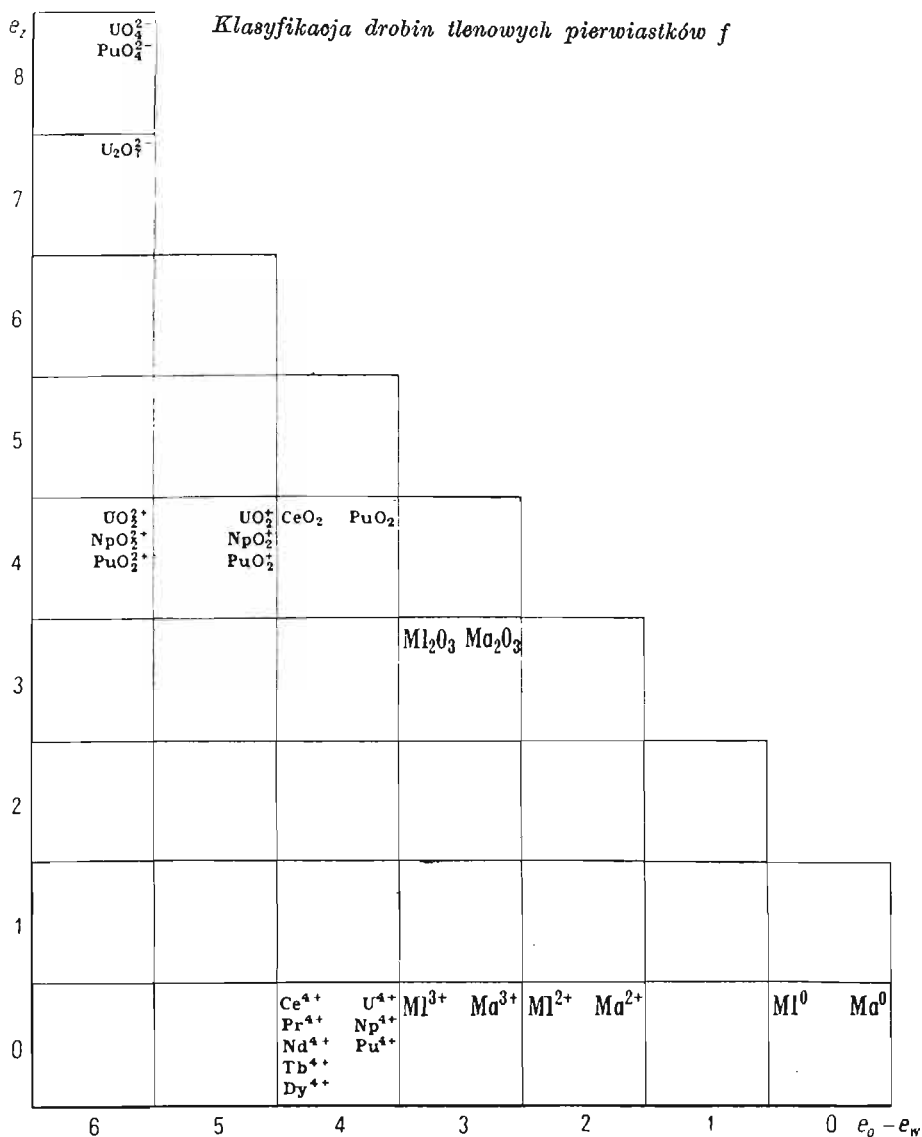
Drobiny proste pierwiastków rodzin przejściowych celowe jest przedstawić, jak to omówiono w § 14, w układzie osi e_z i $e_0 - e_z$. Ze względu na to, że silniej elektroujemne podstawniki koordynacyjne obsadzają na ogół orbitale s i p , a elektrony wolne są związane na orbitalach walencyjnych d , można w proponowanym układzie współrzędnych ująć klasyfikację drobin prostych z podstaw-

TABLICA 72

Klasyfikacja drobin tlenowych pierwiastków d

e_z	8	7	6	5	4	3	2	1	0 $e_0 - e_w$
8	MO_4^0	MO_4^{1-}	MO_4^{2-}	MO_4^{3-}	MO_4^{4-}				
7		$M_2O_7^0$	$M_2O_7^{2-}$	$M_2O_7^{4-}$					
6			MO_3^0	MO_3^{1-}	MO_3^{2-}				
5				$M_2O_5^0$	$M_2O_5^{2-}$				
4					MO_2^0	MO_2^{1-}			
3						$M_2O_3^0$			
2					MO^{2+}	MO^{1+}	MO^0		
1								M_2O	
0					M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}	M^{1+}	M^0

nikami elektroujemnymi, takimi jak O^{2-} , F^- , i N^{3-} , w postaci jednej ogólnej tablicy. Podobnie jak w przypadku pierwiastków rodzin głównych, tak i w omawianym przypadku pierwiastków przejściowych lepiej poznana jest chemia połączeń tlenowych. Z tego też względu szczegółowe rozpatrzenie klasyfikacji drobin tych pierwiastków rozpoczniemy od układu połączeń tlenowych. W tablicy 72 przedstawiono w sposób ogólny systematykę związków z tlenem, ozna-



czając symbolem M dowolny pierwiastek rodzin przejściowych. Oś $e_0 - e_w$ jest po prostu osią stopnia utlenienia pierwiastka centralnego w drobinie, który ze względu na niezależność obsadzenia orbitali s i p od liczby związanych „elektronów wolnych” e_w decyduje o otoczeniu koordynacyjnym.

Z tablicy 72 wynika, że przy wyższych stopniach utlenienia pojawiają się drobinie o większych liczbach e_z ($e_z = 8$). W miarę zmniejszania się stopnia utlenienia coraz bardziej ograniczona zostaje liczba podstawników centrum koordynacji, tak że przy niskich stopniach utlenienia mogą istnieć tylko drobinie

e_z	8+	7+	6+	5+	4+	3+	2+	1+ $e_o - e_w$
8	RuO ₄ OsO ₄	MnO ₄ ¹⁻ TcO ₄ ¹⁻ ReO ₄ ¹⁻	MnO ₄ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ MoO ₄ ²⁻ FeO ₄ ²⁻ WO ₄ ²⁻	VO ₄ ³⁻ NbO ₄ ³⁻ TaO ₄ ³⁻	MnO ₄ ⁴⁻ TiO ₄ ⁴⁻			
7		Mn ₂ O ₇ Tc ₂ O ₇ Re ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻					
6			CrO ₃ MoO ₃ FeO ₃ WO ₃			CrO ₃ ¹⁻ FeO ₃ ³⁻		
5				V ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅				
4					TiO ₂ ZrO ₂ HfO ₂			
3						Cr ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Se ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ La ₂ O ₃		
2					TiO ²⁺		MnO CuO CrO NiO CdO VO TcO CoO TiO FeO HgO ScO ReO	ZnO
1								Cu ₂ O Ag ₂ O Au ₂ O
0						Mn ³⁺ Cr ³⁺ Co ³⁺ Fe ³⁺ Sc ³⁺ Y ³⁺ La ³⁺	Mn ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺ V ²⁺ Tc ²⁺ Co ²⁺ Ag ²⁺ Fe ²⁺ Pd ²⁺ Hg ²⁺ Re ²⁺ Rh ²⁺ Ru ²⁺ Pt ²⁺ Ir ²⁺ Os ²⁺	Cu ¹⁺ Ag ¹⁺ Au ¹⁺

Drobiny fluorowe pierwiastków d

e_z	8	MF_8^0		MF_8^{2-}	MF_8^{3-}	MF_8^{4-}				
	7		MF_7^0	MF_7^{1-}	MF_7^{2-}	MF_7^{3-}				
	6			MF_6^0	MF_6^{1-}	MF_6^{2-}	MF_6^{3-}	MF_6^{4-}		
	5				MF_5^0	MF_5^{1-}	MF_5^{2-}			
	4					MF_4^0	MF_4^{1-}	MF_4^{2-}		
	3					MF_3^+	MF_3^0	MF_3^{1-}	MF_3^{2-}	
	2							MF_2^0		
	1								MF^0	
	0					M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}	M^{1+}	M^0
		0	7	6	5	4	3	2	1	0 e_0-e_w

jednordzeniowe pozbawione otoczenia koordynacyjnego. Każdy pierwiastek przejściowy może tworzyć jedynie część połączeń wskazanych w przedstawionej klasyfikacji, przy czym ograniczenie wynika przede wszystkim z maksymalnego możliwego dla danego pierwiastka stopnia utlenienia. Konkretny pierwiastek przejściowy może teoretycznie (z punktu widzenia przedstawionej klasyfikacji) tworzyć związki chemiczne, w których stopień utlenienia jest równy lub mniejszy od maksymalnego. Przedstawiona tablica stanowi jedynie „rzut tlenowy” drobin, który podobnie — jak to wskazano na przykładzie pierwiastków głównych — może być łatwo rozwinięty w pełną tablicę klasyfikacyjną połączeń pierwiastków z tlenem oraz z tlenem i wodorem. Istnieje bowiem w tym przypadku również możliwość dobudowy trzeciej osi, potrzebnej dla przedstawienia drobin dwupodstawnikowych. W tablicy 73 zestawiono relacjonowane w literaturze proste połączenia pierwiastków przejściowych (poszczególnych rodzin układu okresowego), co pozwala na zorientowanie się w wypełnieniu tablicy klasyfikacyjnej konkretnymi związkami. Dla oszczędności miejsca uczyniono to łącząc pierwiastki przejściowe w grupy, przy zastosowaniu trójosiowego układu współrzędnych, z trzecią osią położoną wewnątrz poszczególnych pól e_z , e_0-e_w , na której zamienia się rdzenie centrum koordynacji zgodnie z następstwem pierwiastków w grupie układu okresowego.

W podobny sposób można zestawiać proste drobiny pierwiastków rodzin wewnątrzprześciowych (tabl. 74). Ze względu na znacznie większe ich podobieństwo między sobą (przede wszystkim w grupie tzw. lantanowców), ograniczymy się jedynie do ogólnej tablicy klasyfikacyjnej, w której liniami ciągłymi ograniczono dziedzinę połączeń tworzonych przez wszystkie te pierwiastki,

TABLICA 76

Drobiny azotowe pierwiastków d

e_z								
12			MN_4^{6-}		MN_4^{8-}			
11								
10								
9					MN_3^{6-}			
8								
7								
6			MN_2^0		MN_2^{2-}	MN_2^{3-}	MN_2^4	
5								
4								
3						MN^0		MN^{2-}
2								
1								
0					M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}	M^{1+} M^0
	8	7	6	5	4	3	2	1 0 e_0-e_w

linią przerywaną obszar klasyfikacyjny połączeń tworzonych jedynie przez te pierwiastki, które mają zdolność do łatwego pozbywania się elektronów f . Są to: pierwszy pierwiastek z grupy lantanowców i kilka pierwszych aktynowców.

W ogólny jedynie sposób zapoznamy czytelnika z klasyfikacją połączeń

z fluorem i azotem, przedstawiając tablice klasyfikacyjne połączeń fluorowych i azotowych (tabl. 75 i 76). Podobnie jak w przypadku pierwiastków głównych tak i w tym klasyfikacje drobin fluorowych, tlenowych i azotowych różnią się od siebie wypełnieniem pól klasyfikacyjnych. W przypadku drobin fluorowych brak regularnych wykluczeń ze względu na pojedynczy ładunek podstawnika koordynacyjnego. Dla drobin tlenowych dopuszczone są pola nieparzysto-nieparzyste, a w przypadku połączeń azotowych obsadzone są głównie pola o wartości e_z będącej wielokrotnością liczby 3. Przedstawione systemy połączeń pierwiastków przejściowych z fluorem i azotem są jednocześnie podstawą klasyfikacji prostych drobin pierwiastków wewnątrzprzejściowych z tymi podstawnikami.

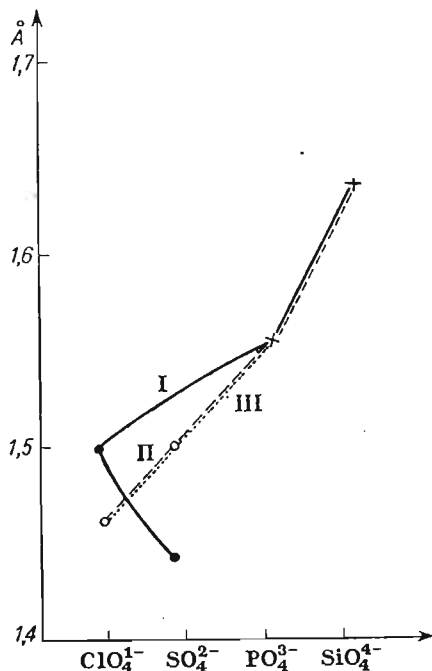
Tablica drobin fluorowych wyczerpuje całkowicie zagadnienie połączeń z fluorem, gdyż dodanie protonu do podstawnika koordynacyjnego prowadzi do powstania drobin elektroofetnej HF, która z powodu braku ładunku nie może być podstawnikiem koordynacyjnym omawianego typu. Natomiast tablica połączeń azotowych stanowi jedynie „rzut azotowy”, który może być rozwinięty w pełną tablicę połączeń z azotem i wodorem. Jednak w odróżnieniu od sposobu rozwijania rzutu tlenowego, który przekształcaliśmy w układ drobin dwupodstawnikowych — z anionami tlenkowymi i anionami wodorotlenkowymi — rozwinięcie rzutu azotowego prowadzi do układu drobin trójpodstawnikowych, z anionami azotkowymi N_3^- , anionami imidkowymi NH_2^{2-} i amidkowymi NH_2^{1-} , który może być przedstawiony w tablicy o czterech osiach.

§ 20. Przykłady zastosowań klasyfikacji morfologicznej drobin prostych

Morfologiczna klasyfikacja drobin prostych jako układ zmiennych niezależnych jest przydatna do rozwiązywania całego szeregu zagadnień związanych z właściwościami i przemianami drobin. Uporządkowanie drobin w tablicy systematycznej umożliwia zestawienie najróżnorodniejszych danych liczbowych i przewidywanie, na podstawie znanych wyników eksperymentalnych, nie oznaczonych wartości cech, np. właściwości drobin nie otrzymanych, i pozwala na ocenę uzyskanych wyników doświadczalnych przez porównanie ich z wartościami oznaczonymi dla innych drobin w klasyfikacji. W tym miejscu przedstawimy jedynie kilka wybranych problemów opierając się na pracach wykonanych przez J. Moszczyńską, zawierających przykłady zastosowania klasyfikacji drobin prostych dla porządkowania i przewidywania danych strukturalnych, takich jak odległości międzyatomowe, kąty między położeniami rdzeni w drobinach, oraz danych energetycznych, m. in. wartości normalnych molowych entalpii tworzenia.

Rozpatrując odległości międzyatomowe w drobinach prostych, Moszczyńska [29] ograniczyła się do prostych połączeń tlenowych, przy czym głównie zajęła się odległościami między atomami (długością wiązań) pierwiastek centralny-tlen. Przy rozpatrywaniu długości wiązań drobin stwierdzono brak

dużej liczby danych, jak również dość znaczne rozbieżności w przedstawianych przez różnych autorów wartościach. Najmniejszym błędem obarczone są dane uzyskiwane na podstawie badań spektroskopowych, przy czym najdokładniejsze wyniki osiąga się dla cząsteczek dwuatomowych (błąd w granicach $\pm 0,00002 \text{ \AA}$), dla cząsteczek wieloatomowych błąd jest większy ($\pm 0,005 \text{ \AA}$). Długości wiązań uzyskiwane na podstawie rentgenogramów są mniej dokładne, przy czym błąd pomiarowy dla tej grupy metod wynosi $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Za niepewne przyjmuje się długości wiązań oznaczone z dokładnością do $\pm 0,1 \text{ \AA}$.



Rys. 21. Odległości międzyatomowe między centrum koordynacji a podstawnikami w drobinach okresu neonu

Dla drobin obdarzonych ładunkiem poważniejszy wpływ na długości wiązań ma rodzaj kulombowsko połączonych z nimi jonów przeciwnego znaku. W szeregu prac dotyczących tego typu połączeń podaje się średnie długości wiązań. Zebrane dane wskazywałyby na monotoniczny przebieg zmian długości wiązania w poszczególnych rodzinach klasyfikacyjnych, przy czym w rodzinach połączeń ($e_z = \text{const}$, $e_w = \text{const}$ i $e_z + e_w = \text{const}$) danego pierwiastka przebiegi są prostoliniowe, a dla rodzin różnopierwiastkowych (szeregów izosterycznych) — monotoniczne. Niemonotoniczność stwierdzono jedynie w szeregu izosterycznym drobin trzeciego okresu, o $e_w = 0$ i $e_z = 8$, o wzorze ogólnym $^8\text{AO}_4$, gdzie krzywa wykazuje minimum dla drobin SO_4^{2-} (rys. 21 — krzywa I). W świetle monotoniczności przebiegów zmian długości wiązań w innych rodzinach, jak i monotoniczności przebiegu zmian innych właściwości, takich jak ciepło tworzenia, entalpia tworzenia, wydawało się, że dana liczbowo dotycząca wiązania SO w anionie siarczanowym jest błędna. Po dokładnym przestudiowaniu literatury z ostatnich lat, Moszczyńska znalazła pracę D. W. Cruickshanka, w której autor omawia długości wiązań pierwiastków trzeciego okresu

z tlenem, przytaczając dane uzyskiwane w określonych warunkach doświadczalnych, tj. na podstawie analizy rentgenowskiej soli wapniowych. Wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 21): krzywa *II* odnosi się do długości wiązania wyznaczonej teoretycznie z równania Schomakera-Stevensona, natomiast krzywa *III* — do wartości oznaczonych doświadczalnie. Z wykresu widać, że wyniki pracy Cruickshanka potwierdziły podaną wyżej tezę o monotonicznych przebiegach zmian długości wiązania pierwiastka centralnego z tlenem w rodzinach klasyfikacji morfologicznej.

Opierając się na zebranych danych doświadczalnych stwierdzono, że długość wiązania A—O w drobinach pierwiastków rodzin głównych zależy przede wszystkim od numeru okresu układu Mendelejewa, do którego należy pierwiastek centralny, wzrastając ze wzrostem liczby powłok elektronowych. Natomiast w obrębie okresu długość wiązania maleje wraz ze wzrostem ładunku rdzenia.

W przypadku drobin tlenowych określonego pierwiastka najdłuższe wiązania mają drobinę o $e_w = 0$ i maksymalnej dla danego okresu wartości liczby e_z . Tak np. w okresie drugim najdłuższe wiązania wykazują drobinę ZO_3 : BO_3^{3-} , CO_3^{2-} i NO_3^{1-} , w okresie trzecim natomiast drobinę ZO_4 : SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} i ClO_4^{1-} . Długość wiązania maleje wraz ze zmniejszaniem się liczby e_z , a wzrasta ze wzrostem liczby e_w . Opisane zależności znajdują odzwierciedlenie we wzorze empirycznym, wyprowadzonym na podstawie zestawionych w klasyfikacji danych liczbowych.

$$L_{\text{AO}_n}^{e_0-(2n+e_w)} = L_{\text{max}} - (e_{z\text{max}} - e_z) 0,04 + 0,02 e_w,$$

gdzie L_{max} jest długością wiązania w drobinie o maksymalnej dla danego okresu liczbie elektronów zajętych, $e_{z\text{max}}$. W okresie drugim wyrażenie przyjmie postać:

$$L_{\text{AO}_n}^{e_0-(2n+e_w)} = L_{\text{AO}_3} - (6 - e_z) 0,4 + 0,02 e_w,$$

a w okresie trzecim

$$L_{\text{AO}_n}^{e_0-(2n+e_w)} = L_{\text{AO}_4} - (8 - e_z) 0,04 + 0,02 e_w.$$

Porównując długości wiązań drobin tlenowych drugiego i trzeciego okresu, wyznaczone według podanych zależności, z danymi doświadczalnymi stwierdzono dość dobrą zgodność, która została przedstawiona w tabl. 77 na przykładzie długości wiązania NO w drobinach azotu oraz na przykładzie wiązania PO w drobinach fosforu. W przedstawionych zestawieniach dla drobin, w których występuje mostek tlenowy, podana wartość odnosi się do długości wiązania wewnętrznego. Z przytoczonych danych widzimy, że jedynie w drobinie ${}^4\text{PO}_2^{3-}$ występuje odchylenie od przedstawionych prawidłowości, co wiąże się niewątpliwie z tym, iż długość wiązania była wyznaczona dla drobin częściowo protonowanej, a mianowicie dla $\text{H}_2\text{PO}_2^{1-}$. Porównując w analogiczny sposób długości wiązań A—O dla drobin tlenowych węgla, krzemu, siarki i chloru stwierdzono, że i w tych przypadkach długości wiązań obliczone na podstawie

Długość wiązań drobin tlenowych azotu i fosforu

Drobina	Długości wiązań (Å)	
	obliczone	oznaczone doświadczalnie
${}^4_0\text{NO}_2^{1+}$	1,16	1,154; 1,10
${}^4_1\text{N}_2\text{O}_4$	1,18	1,17; 1,17; 1,18
${}^4_2\text{NO}_2^{1-}$	1,20	1,24; 1,13; 1,23; 1,23
${}^3_2\text{NO}^+$	1,12	1,06; 1,12
${}^3_2\text{NO}$	1,14	1,15
${}^4_2\text{NO}^{1-}$	1,16	brak danych
${}^7_0\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$	1,50	1,52; 1,51
${}^6_0(\text{PO}_3^{1-})_4$	1,46	1,48
${}^6_1\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$	1,48	brak danych
${}^6_2\text{PO}_3^{3-}$	1,50	1,51; 1,51
${}^5_0\text{P}_2\text{O}_5$	1,42	1,40; 1,40; 1,49
${}^4_1\text{P}_2\text{O}_4$	1,40	brak danych
${}^5_2\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$	1,46	brak danych
${}^4_2\text{PO}_2^{1-}$	1,42	brak danych
${}^4_4\text{PO}_2^{3-}$	1,46	1,51

wzoru empirycznego, opartego na metodzie klasyfikacji drobin prostych, wykazują odchylenia od danych doświadczalnych nie przekraczające wartości błędu metody rentgenowskiej.

Dla określenia geometrii drobin istotna jest, oprócz długości wiązań, znajomość kątów pomiędzy poszczególnymi wiązaniami. J. Moszczyńska w swoich rozważaniach ograniczyła się jedynie do rozpatrzenia zmian kąta O-A-O w niektórych rodzinach klasyfikacyjnych. Znaczny wpływ na fragmentaryczność tych rozważań mają rozbieżności w wartościach podawanych przez różnych autorów, jak i mała liczba danych doświadczalnych.

Największe zmiany kątów O-A-O dla prostych drobin tlenowych obserwuje się w okresie drugim, w którym podstawowa, płaska struktura „trójkąta” ulega odkształceniom, nawet do struktury typu liniowego. Stąd i kąty O-A-O w tym okresie zawarte są w dość szerokich granicach.

Zasadniczy wpływ na wartość omawianych kątów mają liczby e_z i e_w , przy czym istniejące dane literaturowe świadczą o równocенności wpływu obu tych liczb. Kąt O-A-O z reguły wzrasta wraz ze zmniejszeniem się zarówno liczby elektronów wolnych e_w , jak i związanych e_z , zachowując stałą wartość dla stałej sumy $e_w + e_z$. Wartość kąta O-A-O w ramach okresu maleje wraz ze wzrostem ładunku rdzenia. W tablicy 78 przytoczono dane liczbowe dotyczące prostych drobin azotu i węgla dla rodziny $e_z = \text{const}$ i dla $e_z + e_w = \text{const}$. Szczególne rozbieżności w wartościach danych liczbowych podawanych przez różnych autorów stwierdzono w przypadku drobin N_2O_4^0 , dla której kąt O-N-O ma wynosić 108° (TID), 123° (Bradley) i 134° (Jolly). Oceniając wartość kąta O-N-O w drobinie N_2O_4 w świetle monotoniczności przebiegów zmian cech połączeń w rodzinach klasyfikacji morfologicznej, można byłoby stwierdzić,

Kąty w drobinach tlenowych azotu i węgla

rodzina $e_z = \text{const} = 4$		
e_w	N	C
0	$\text{NO}_2^+ (180^\circ)$	$\text{CO}_2 (180^\circ)$
1	$\text{N}_2\text{O}_4 (126^\circ)$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} (128^\circ)$
2	$\text{NO}_2^0 (134^\circ)$ $\text{NO}_2^{1-} (115^\circ)$	$\text{CO}_2^{2-} (122^\circ)$
rodzina $e_z + e_w = \text{const} = 6$		
e_z	N	C
0		
e_w 6	$\text{NO}_3^{1-} (114^\circ)$	$\text{CO}_3^{2-} (122^\circ)$
e_z 4		
e_w 2	$\text{NO}_2^{1-} (115^\circ)$	$\text{CO}_2^{2-} (122^\circ)$

że kąt O–N–O tej drobin jest z pewnością większy nie tylko od 108° i od 115° , a mniejszy nie tylko od 134° , ale i od 126° (kąty O–A–O dla drobin azotu są mniejsze od analogicznych kątów w drobinach węgla). W tym świetle za najbardziej pewną należałoby uważać wartość 123° , uzyskaną przez J. Bradley'a.

W drobinach tlenowych pierwiastków trzeciego okresu zmiany kąta A–O–A w rodzinach klasyfikacyjnych są znacznie mniejsze. Struktury przestrzenne tego okresu wywodzą się z czworościanu foremego i wartości kątów są bliskie 110° . Wydaje się, że zależności podane dla drobin drugiego okresu są słuszne i dla tego okresu, z tym jedynie, że na skutek w ogóle mniejszych różnic między kątami A–O–A są one trudniejsze do uchwycenia. Rozpatrując np. kąty O–Cl–O dla drobin chloru można wykazać, że w rodzinie $e_z = \text{const} = 4$ kąty wynoszą odpowiednio: $\frac{3}{2}\text{ClO}_2 - 117^\circ$, $\frac{4}{3}\text{ClO}_6^{1-} - 110^\circ$, co wskazuje na wzrost kąta przy obniżaniu się liczby e_w , podobnie jak to było w okresie trzecim. Natomiast w rodzinie $e_z + e_w = \text{const} = 8$ kąty między wiązaniami A–O–A zachowują stałość w granicach błędu pomiaru, wynosząc odpowiednio: $\frac{8}{3}\text{ClO}_4^{1-} - 109^\circ$, $\frac{6}{2}\text{ClO}_3^{1-} - 107^\circ$, $\frac{4}{4}\text{ClO}_2^{1-} - 110^\circ$.

Innym przykładem zastosowania klasyfikacji drobin prostych do omawiania i przewidywania danych doświadczalnych są rozważania J. Moszczyńskiej nad zmianami wartości normalnych molowych entalpii tworzenia drobin. Współczesna technika eksperymentalna pozwala na bardzo dokładne oznaczenie ciepła przemiany, przy czym dokładność oznaczenia jest związana przede wszystkim z utrzymaniem odpowiednich warunków chemicznych, do których zaliczyć należy jednoznaczność przeprowadzonej reakcji chemicznej, czystość stosowanych substratów i pewność co do składu produktu reakcji. Tym to właśnie chemicznym czynnikiem należy przypisać znaczne nawet czasem rozbieżności między danymi uzyskiwanymi przez różnych autorów, zwłaszcza w przypadku gdy przebieg reakcji, jak i jakość produktu są wątpliwe. W takich

przypadkach metoda klasyfikacji morfologicznej jako ujmująca i struktury, i procesy chemiczne — jest szczególnie przydatna dla oceny uzyskanych danych. W literaturze można znaleźć wiele wzorów empirycznych, w których usiłuje się wiązać najróżniejsze cechy struktury z wartością entalpii tworzenia. Zestawiając dane doświadczalne w poszczególnych rodzinach klasyfikacyjnych dochodzimy do wniosku, że ciepło tworzenia drobin w przypadku drobin homopodstawnikowych danego pierwiastka zmienia się prostoliniowo we wszystkich

TABLICA 79

Ciepła tworzenia drobin fosforu i drobin siarki

Drobiny fosforu	ΔH (kcal/mol)	
	obliczone	oznaczone
$H_3PO_4 \cdot aq$	— 307	— 308
$H_4P_2O_7 \cdot aq$	— 546	— 545,9
$HPO_3 \cdot aq$	— 239	— 234,8
$H_3PO_3 \cdot aq$	— 231	— 232,2
$H_4P_2O_6 \cdot aq$	— 470	brak danych
$H_3PO_2 \cdot aq$	— 155	— 145,6
$HPO_2 \cdot aq$	— 163	brak danych
Drobiny siarki	ΔH (kcal/mol)	
	obliczone	oznaczone
$H_2SO_4 \cdot aq$	— 217	— 216,9
$H_2SO_3 \cdot aq$	— 145	— 145,5
$H_2S_2O_8 \cdot aq$	— 290	— 280
$H_2S_2O_4 \cdot aq$	— 150	— 164
$SO_2 \cdot aq$	— 77	— 80,86
$H_2SO_2 \cdot aq$	— 73	brak danych
$H_2S_2O_5 \cdot aq$	— 222	brak danych

trzech rodzinach ($e_z = \text{const}$, $e_w = \text{const}$, $e_z + e_w = \text{const}$), a zatem wartości ciepła tworzenia odczytane w kierunku prostopadłym do tablicy klasyfikacyjnej drobin, nawet w sensie ich rzutu tlenowego, wyznaczają płaszczyznę pochyloną pod pewnym kątem do tablicy klasyfikacyjnej. Można zatem na podstawie znanych kilku ciepła tworzenia wyznaczyć równanie płaszczyzny, a na jego podstawie obliczać wartości ciepła tworzenia. Ogólnie, równanie płaszczyzny ciepła tworzenia, w zależności od liczb e_w i e_z , przedstawia się następująco: $\Delta H^0 = ae_w + be_z + c$. Dla konkretnego przypadku, np. dla rzutu tlenowego protonowanych drobin fosforu, równanie ma postać:

$$\Delta H_P^0 = 4e_w - 34e_z - 35$$

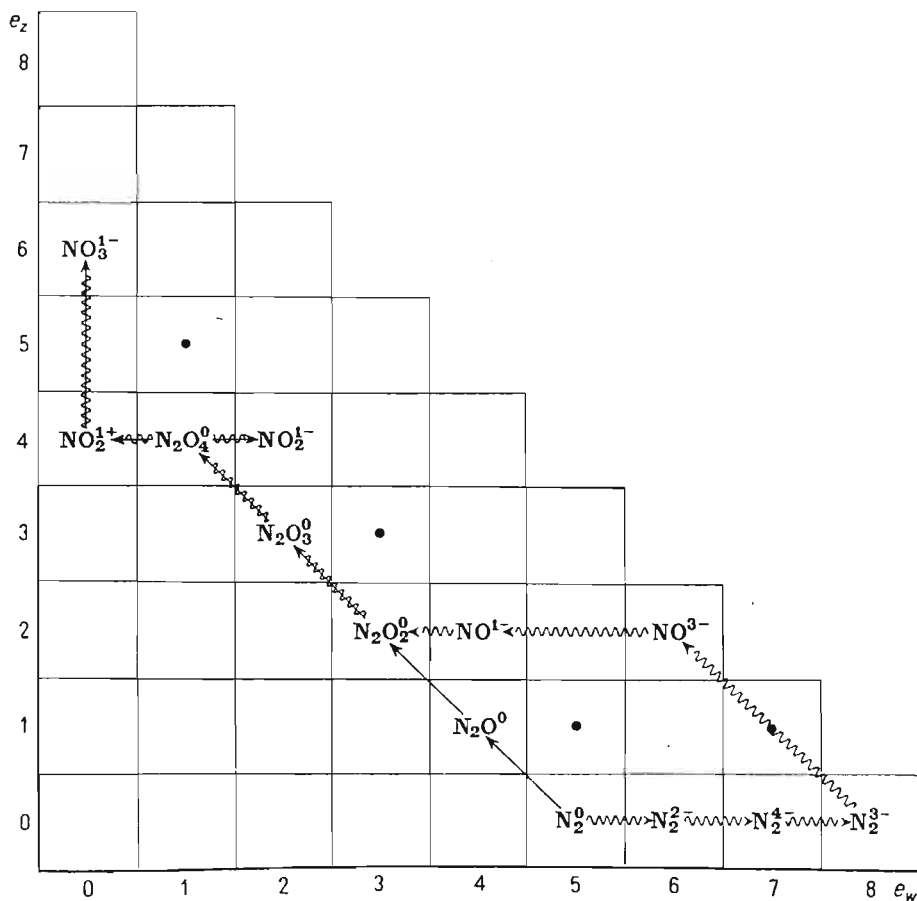
dla protonowanych zaś drobin siarki, w ich rzucie tlenowym, przedstawia się następująco:

$$\Delta H_S^0 = 2e_w - 34e_z + 55.$$

Łatwo wykazać, tak na podstawie danych liczbowych, jak i zmian budowy związku, że współczynnik przy e_z jest stały i odpowiada, dla rzutu tlenowego drobin protonowanych, połowie wartości ciepła tworzenia ciekłej wody — 68 kcal/mol, natomiast współczynnik a , związany z oddawaniem i przyłączaniem elektronów, ma wartość znacznie mniejszą i jest różny dla różnych pierwiastków, nie wykazując jednak zbyt wysokiego różnicowania. Trzeci wyraz stały c , ma najbardziej zróżnicowane wartości. W tablicy 79 zestawiono wartości

TABLICA 80

Synteza kwasu azotowego w klasyfikacji morfologicznej



ciepła tworzenia protonowanych drobin fosforu i protonowanych drobin siarki, obliczone na podstawie podanego równania i znalezione doświadczalnie.

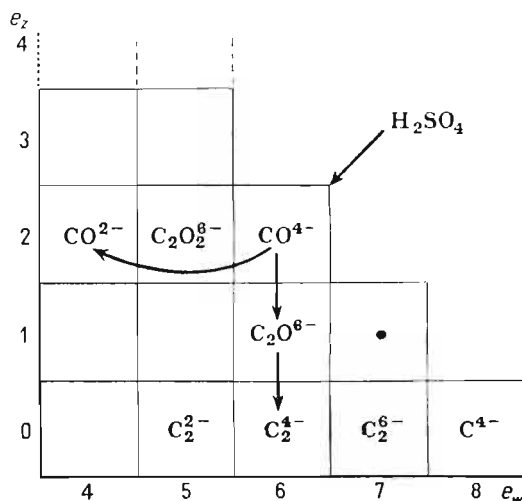
Wykazując na powyższych przykładach przydatność klasyfikacji morfologicznej dla rozważania cech połączeń, należy zwrócić uwagę na znaczenie tej metody w zakresie systematyzowania metod syntezy związków chemicznych. Opierając się na układzie klasyfikacyjnym można przedstawić otrzymywanie dowolnej, w zasadzie, drobiny prostej. Znamy np. dwie grupy metod otrzymywania kwasu azotowego, z których jedna polega na bezpośredniej syn-

tezie tlenku azotu z pierwiastków, druga zaś prowadzi najpierw do syntezy amoniaku, a potem — jego utlenienia. W układzie klasyfikacji morfologicznej, nawet w uproszczonej wersji „rzutu tlenowego”, można szczególnie obrazowo przedstawić obydwie te metody (tabl. 80) w postaci dwóch odrębnych dróg przemian, ze wskazaniem produktów pośrednich. Z klasyfikacji morfologicznej wynikałaby więc wskazówka dotycząca uprzywilejowania tych spośród wielu podawanych mechanizmów reakcji utleniania amoniaku, w których uwzględnia się jako produkt pośredni hydroksyloaminę, jak i inne drobiny leżące na drodze przemiany wskazanej w klasyfikacji.

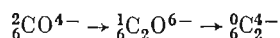
Innym przykładem przewidywania przebiegu procesu (tabl. 81) może być

TABLICA 81

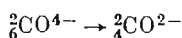
Reakcja otrzymywania eteru w klasyfikacji morfologicznej



reakcja otrzymywania eteru z alkoholu metylowego przez działanie kwasem siarkowym. Odwadniające właściwości stężonego H_2SO_4 w rzucie bezprotonowym objawia się jako zdolność do deanionizacji alkoholu, reakcji przebiegającej przy $e_w = \text{const}$:



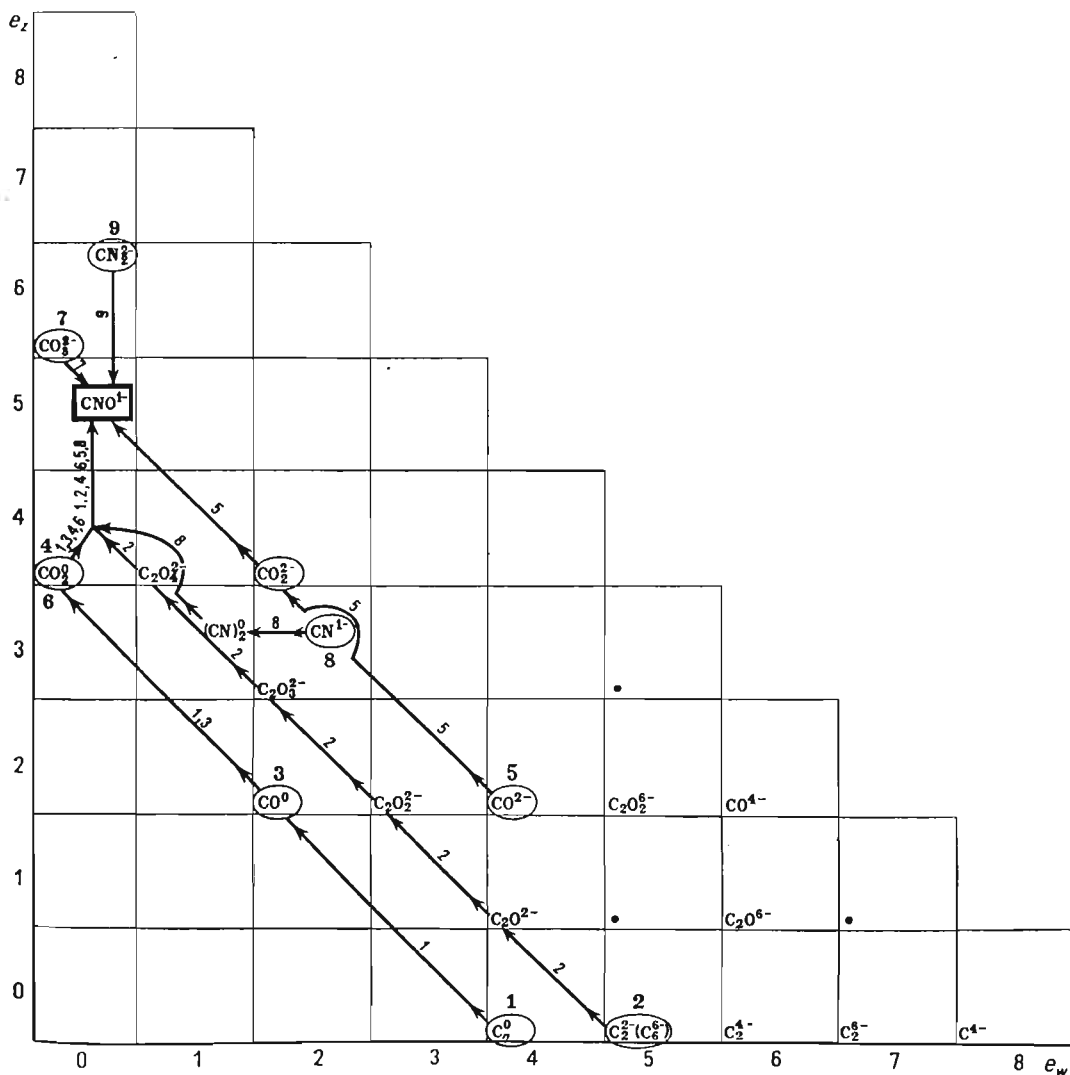
Słabe cechy utleniające reagentu (H_2SO_4) powodują częściową deelektro-nizację alkoholu ($e_z = \text{const}$)



W ten sposób na podstawie klasyfikacji morfologicznej drobin prostych przewidziano wszystkie rzeczywiste produkty reakcji kwasu siarkowego z alkoholem metylowym (H_2CO , CH_3OCH_3 oraz C_2H_4).

Nie bez znaczenia może być również zastosowanie klasyfikacji morfologicznej przy zbieraniu i zestawianiu danych literaturowych, odnoszących się do syntezy określonej drobiną prostą. Pozwala to na zorientowanie się, w jakim

Metody syntezy cyjanianów w klasyfikacji morfologicznej



stopniu w przeprowadzonych badaniach zostały uwzględnione różne możliwości syntezy. W tabl. 82 ujęto znane metody otrzymywania cyjanianów z prostych połączeń węgla, opatrując odpowiednie strzałki wskaźnikami liczbowymi wyróżniającymi poszczególne procesy syntezy.

Należy tu podkreślić, że poważnym mankamentem w zakresie stosowania morfologicznej klasyfikacji drobin jest przede wszystkim to, że ujmuje ona jedynie podstawowe elementy związków chemicznych, jak i to, że często niezbyt wielka liczba związków w tablicy klasyfikacyjnej konkretnego pierwiastka uniemożliwia rozumowanie, którego przykłady podano powyżej.