

KLASYFIKACJA PIERWIASTKÓW I SUBSTANCJI PROSTYCH

§ 3. Układ okresowy Mendelejewa

Problematyka związana z podstawowymi pojęciami strukturalnymi, spośród których w sposób szczególny wyróżnia się pojęcie pierwiastka, należy do fundamentalnych zagadnień chemii. Bezpośrednio z pojęciem pierwiastka wiąże się pojęcie substancji prostej jako substancji zbudowanej z atomów o takiej samej liczbie atomowej.

Zakres zainteresowań chemii obejmuje część spośród „nieciągłości” świata materialnego — od budowy atomu do makroskopowych układów złożonych. Podstawowym w chemii elementem struktury jest atom, opisywany głównie z punktu widzenia jego budowy elektronowej, decydującej o właściwościach chemicznych. Z tego też względu chemików mniej interesują zagadnienia cząstek elementarnych, jak i ich podziałów, stanowiące domenę fizyki.

Wywodzące się z pojęcia substancji prostej pojęcie pierwiastka chemicznego kształtowało się w ciągu długiego okresu czasu. Stosowane obecnie pojęcie pierwiastka chemicznego należy, z punktu widzenia systematyki, do kategorii klasyfikacyjnych związanych z budową atomów.

Racjonalny podział różnych rodzajów atomów można przeprowadzić opierając się na charakterystyce nukleonowej jąder atomowych, wyrażanej liczbami: atomową Z (liczba protonów p^+ w jądrze) i masową M (suma liczb protonów p^+ i neutronów n w jądrze). Na tej podstawie można tworzyć następujące zbiory atomów (jąder):

- atomy (jądra) o jednakowej liczbie atomowej, $Z = \text{const}$ ($p^+ = \text{const}$)
 - izotopy;
- atomy (jądra) o jednakowej liczbie masowej, $M = \text{const}$ ($p^+ + n = \text{const}$) — izobary;
- atomy (jądra) o jednakowej różnicy liczby masowej i liczby atomowej, $M - Z = \text{const}$ ($n = \text{const}$) — izotony;
- atomy (jądra) o jednakowej liczbie atomowej i liczbie masowej, $M = \text{const}$, $Z = \text{const}$ ($p^+ = \text{const}$, $n = \text{const}$) — nuklidy.

W chemii najważniejsze są zbiory izotopów, tzn. zbiory atomów o jednakowo naładowanych jądrach, otoczonych takim samym układem elektronów.

Konkretny, o określonej liczbie atomowej, zbiór izotopów nazywamy pierwiastkiem chemicznym.

W ciągu stu lat od czasu ogłoszenia przez Mendelejewa [5] wyników jego dociekań, dotyczących klasyfikacji pierwiastków, ukazało się bardzo wiele prac poświęconych układowi okresowemu. Jedne z nich szły w kierunku najróżniejszych sposobów graficznego przedstawienia układu okresowego, inne zaś — w kierunku ujęcia cech fizycznych i chemicznych pierwiastków jako funkcji liczby atomowej czy też położenia w odpowiedniej grupie lub okresie.

Prace pierwszej z wymienionych tu grup, a przynajmniej ich większość, nie wносиły w gruncie rzeczy nic nowego. W miarę postępu wiedzy o budowie atomu dążono bowiem jedynie do innych ujęć graficznych, uwidaczniających bardziej bezpośrednio zależności między położeniem pierwiastka w układzie a jego strukturą elektronową lub innymi cechami. W rezultacie były to tylko różne spojrzenia na przedstawioną przez Mendelejewa prawidłowość i, być może, dlatego większość z tych prac uległa całkowitemu zapomnieniu.

W ramach tej książki nie będzie przeprowadzona szczegółowa analiza wszystkich modyfikacji układu okresowego, ukazało się bowiem bardzo wiele prac, w postaci bądź referatów zbiorczych, bądź monografii poświęconych temu zagadnieniu. Odsyłam w tym względzie czytelnika do bardziej wyczerpujących, nowszych dzieł z tego zakresu [9, 10, 11].

Na tym miejscu zostaną jedynie przedstawione ważniejsze wersje klasyfikacji Mendelejewa oraz pewne nowsze ujęcia, takie jak układ okresowy według Kapustinskiego i układ okresowy rdzeni atomowych.

W pierwotnej swej postaci układ okresowy (tabl. 1) był klasyfikacją typu tablicowego (a więc w układzie nieciągłych osi współrzędnych), w którym za podstawę przyjęto tzw. wartościowości pierwiastków względem tlenu i wodoru, odkładane w postaci numerów grup na osi poziomej. Druga liczba klasyfikacyjna — numer okresu — nie została przez Mendelejewa ściśle zdefiniowana; wynikała ona z przyjęcia pewnej kolejności pierwiastków, zgodnej ze wzrastającym ciężarem atomowym. Mimo niezbyt jednoznacznego zdefiniowania osi, Mendelejew w sposób intuicyjny, biorąc za podstawę właściwości fizyczne i chemiczne pierwiastków, potrafił zbudować dwuosiowy tablicowy system klasyfikacyjny, który właściwie w postaci nie zmienionej, acz znacznie lepiej zdefiniowanej i uzupełnionej nowo poznanymi pierwiastkami, przetrwał do naszych czasów.

Dalszy, wyraźny postęp w dziedzinie klasyfikacji pierwiastków był związany z dążeniem do bardziej precyzyjnego określenia podstawowych wyróżników klasyfikacji. W tym względzie za najważniejsze należałoby uznać prace Moseley'a, w wyniku których wprowadzono wielkość — liczbę atomową — decydującą o kolejności pierwiastków w przedstawionym przez Mendelejewa układzie.

Szybki rozwój badań subtelnej struktury atomu, jak i znaczna liczba ukazujących się równocześnie publikacji dotyczących układu okresowego, a przede wszystkim przedstawianie istotnie nowych ujęć klasyfikacyjnych jedynie

TABLICA 1
Współczesna wersja krótka układu okresowego
(Miłobędzki)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1							He 2
2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26
								Cu 29
								Zn 30
								Ga 31
								Ge 32
								As 33
								Se 34
								Br 35
								Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44
								Rh 45
								Pd 46
								Ag 47
								Cd 48
								In 49
								Sn 50
								Sb 51
								Te 52
								J 53
								Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76
								Ir 77
								Pt 78
								Au 79
								Hg 80
								Tl 81
								Pb 82
								Bi 83
								Po 84
								At 85
								Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Ku 104				

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

w podręcznikach lub wykładach uniemożliwiają właściwe rozstrzygnięcie, komu konkretnie należy przypisać dalsze precyzowanie zasad klasyfikacyjnych tablicy okresowej. Następnym krokiem naprzód było stwierdzenie, że numer grupy odpowiada liczbie elektronów walencyjnych. Pewne znane trudności, które wynikły dla tzw. pierwiastków triad oraz pierwiastków przejściowych grupy pierwszej, zostały w późniejszym okresie przezwyciężone przez odpowiednią zmianę postaci graficznej układu. Nieco później zdano sobie sprawę, że numer okresu pokrywa się z liczbą powłok elektronowych atomów pierwiastków. Te dwa ostatnie spostrzeżenia pozwoliły na opisanie wyróżników klasyfikacji tablicowej pierwiastków w sposób następujący.

Pierwszym wyróżnikiem klasyfikacyjnym, odkładanym na osi poziomej tablicy, jest liczba elektronów walencyjnych atomu pierwiastka, drugim zaś wyróżnikiem, odkładanym na osi pionowej — liczba powłok elektronowych. Przy takim zdefiniowaniu pól układu okresowego znaczenie liczby atomowej jako wyróżnika klasyfikacyjnego staje się mniej istotne.

W tabelicy 1 przedstawiono tzw. wersję krótką układu okresowego pierwiastków we współczesnej postaci, nie różniącą się zasadniczo od oryginału Mendelejewa, a w tabl. 2 wersję długą (Wernera), powstałą w nieco późniejszym okresie.

Współczesna wersja długa układu okresowego (Werner)

[illegible]

Wiele uwagi poświęcono pozycji tzw. lantanowców (a później i aktynowców) w układzie okresowym. Wersja krótka bowiem, podobnie zresztą jak i długa, nie zawiera pól klasyfikacyjnych, które mogłyby być wypełnione przez te pierwiastki. Dokładne poznanie struktury elektronowej, jak i przekonanie, że decyduje ona o właściwościach chemicznych poszczególnych pierwiastków, spowodowały tendencję do tworzenia takich ujęć graficznych tablicy, na podstawie których można bezpośrednio odczytywać rozmieszczenie elektronów w atomach poszczególnych pierwiastków. W ten sposób powstała nowa wersja układu okresowego, przedstawiona w tabl. 3. Ta, najbardziej współczesna, tablica pierwiastków rozwiązuje zagadnienie lantanowców i aktynowców; składa się ona z trzech powiązanych ze sobą oddzielnych „podukładów” klasyfikacyjnych pierwiastków głównych (*s* i *p*), przejściowych (*d*) i wewnątrzprzejściowych (*f*).

Liczba pierwiastków w poszczególnych okresach jest zgodna z liczbą możliwych kombinacji czterech liczb kwantowych i liczbą elektronów, które mogą się znaleźć w przewidywanych stanach kwantowych, co wynika z ograniczeń, jakim podlegają liczby kwantowe. Jak wiadomo, stan elektronu w atomie jest opisany czterema liczbami:

- 1) liczbą kwantową główną, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$;
- 2) liczbą kwantową poboczną $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ($l < n$):
- 3) liczbą kwantową magnetyczną m , zawartą w przedziale zamkniętym:
 $-l \leq m \leq +l$;
- 4) liczbą spinu $s = \pm \frac{1}{2}$.

Biorąc pod uwagę „zakazy kwantowe”, orzekające, że elektron w atomie

	s	p	d	f
I	1 H 1	2 	1 	1
II	2 Li 3	3 Be 4	2 	2
III	3 Na 11	4 Mg 12	3 	3
IV	4 K 19	5 Ca 20	4 	4
V	5 Rb 37	6 Sr 38	5 	5
VI	6 Cs 55	7 Ba 56	6 	6
VII	7 Fr 87	8 Ra 88	7 	7

może znajdować się jedynie w stanie opisanym czterema liczbami kwantowymi i że nie może być dwóch elektronów, których stan wyrażany byłby takimi samymi wartościami liczb kwantowych, możemy określić liczbę ich kombinacji, a stąd i liczbę elektronów dla danych zestawów liczb kwantowych, co przedstawiono w tabl. 4.

TABLICA 4

Maksymalne liczby elektronów w powłokach i podpowłokach elektronowych

n	l	m	s	Liczba orbitalów elektronowych	Maksymalna liczba elektronów	
					podpowłoki	powłoki
1	0	0	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	1	2	2
2	0	0	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	1	2	8
	1	-1 0 +1	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	3	6	
3	0	0	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	1	2	18
	1	-1 0 +1	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2 -1 0 +1 +2	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	5	10	
4	0	0	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	1	2	32
	1	-1 0 +1	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2 -1 0 +1 +2	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	5	10	
	3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	7	14	
5	0	0	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	1	2	50
	1	-1 0 +1	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2 -1 0 +1 +2	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	5	10	
	3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	7	14	
	4	-4 -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4	$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	9	18	

Widzimy, że liczby elektronów, które mogą mieć tę samą liczbę kwantową główną, są równe liczbom pierwiastków w poszczególnych okresach układu.

Wyróżniając w strukturach elektronowych tzw. elektrony walencyjne (elektrony z tzw. niewypełnionych powłok), możemy powiedzieć, że zgodne są również, w ramach danego okresu, liczby pierwiastków, które mają elektrony walencyjne s lub sp , z liczbą elektronów, które mogą obsadzać te stany. Podobnie liczba pierwiastków, w których obsadzane są stany walencyjne d , lub stany walencyjne f , jest w danym okresie zgodna z liczbą elektronów, które mogą się pojawić w stanach d i w stanach f . Mamy więc w każdym okresie najwyżej 8 pierwiastków sp (z wyjątkiem okresu pierwszego, w którym występują dwa pierwiastki s), 10 pierwiastków d oraz 14 pierwiastków f .

W związku z rozmieszczeniem elektronów walencyjnych wyróżniamy trzy podstawowe typy strukturalne: pierwszy typ — to pierwiastki główne, których atomy mają częściowo obsadzone przez elektrony stany walencyjne sp w po-

włoce zewnętrznej. Drugi typ strukturalny przedstawiają sobą pierwiastki przejściowe, o atomach mających na ogół po dwa elektrony w powłoce zewnętrznej oraz częściowo obsadzone przez elektrony stany walencyjne podpowłoki d powłoki poprzedniej. Wreszcie trzeci typ stanowią pierwiastki wewnątrzprzejściowe, których atomy mają w zasadzie dwa elektrony w powłoce zewnętrznej, dziewięć (lub osiem) w poprzedniej i częściowo obsadzone przez elektrony stany f powłoki trzeciej od końca. Ostatnio w niektórych publikacjach pojawia się inne nazewnictwo, które określa pierwiastki główne jako pierwiastki *sp*, pierwiastki przejściowe jako pierwiastki *d* i pierwiastki wewnątrzprzejściowe jako pierwiastki *f*.

Bardziej szczegółowym podziałem pierwiastków, dokonywanym również z punktu widzenia ich struktury, jest podział na grupy i na okresy. Do jednej grupy układu okresowego zaliczamy pierwiastki o identycznej budowie elektronowych powłok zewnętrznych, wyróżniając oddzielne grupy pierwiastków głównych, grupy pierwiastków przejściowych i grupy pierwiastków wewnątrzprzejściowych. Pierwiastki należące do jednej grupy, mając w swych atomach identycznie rozmieszczone elektrony walencyjne, różnią się od siebie liczbą zapełnionych powłok, jak to można stwierdzić na podstawie tabl. 3.

Innym podziałem jest podział pierwiastków na okresy, przy czym i w ramach okresu traktuje się również odrębnie pierwiastki główne, przejściowe i wewnątrzprzejściowe. Pierwiastki określonego typu, należące do tego samego okresu, mają jednakową liczbę tak samo wypełnionych powłok wewnętrznych, a różnią się jedynie liczbą elektronów walencyjnych w atomach.

Odrębnym zupełnie zagadnieniem stał się problem tzw. początku i końca układu okresowego, które sprowadzało się właściwie do pytania, czy istnieje pierwiastek o zerowej liczbie atomowej i czy liczby atomowe mogą przyjmować wartości ujemne, oraz jaka jest górna granica wartości liczby atomowej, wynikająca z nietrwałości atomów wielonukleonowych.

Badacze zwrócili uwagę na cząstki elementarne, a przede wszystkim na neutron, który mógłby być traktowany jako pierwiastek o zerowej liczbie atomowej. Należałby on wówczas do grupy helowców i powinien być umieszczony w tej grupie, poprzedzając wodór. Propozycja ta wydaje się uzasadniona z tego względu, że uzyskuje się model pierwiastka o „trwałej strukturze bezelektronowej”, którą przecież uzyskuje wodór na dodatnim stopniu utlenienia w związkach wodorowych. Natomiast włączanie do układu okresowego lżejszych cząstek elementarnych, takich np. jak elektrony czy neutrino, budzi pewne zastrzeżenia, nie wnosi bowiem nowych elementów systematyzujących ani uzupełniających ogólną koncepcję tablicy, a wprowadzone do układu okresowego cząstki elementarne (w okresach poprzedzających okres pierwszy), stanowią odrębną grupę, nie powiązaną pod względem właściwości z pozostałymi klasyfikowanymi elementami.

W tablicy 5 przedstawiono początek układu okresowego z uwzględnieniem neutronu oraz początek układu okresowego z uwzględnieniem innych cząstek elementarnych. Wydaje się, że ujemne liczby atomowe przypisać należałoby pierwiastkom tzw. antymaterii, które powinno się klasyfikować w tablicy

Cząstki elementarne w układzie okresowym: a) z uwzględnieniem neutronów, b) z uwzględnieniem neutronów, protonów, elektronów i neutrino

a)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
0								n
1							H	He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

b)

	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	$Z \rightarrow$
			e^-	$\bar{\nu}$	ν	e^+			
			$\left(\begin{smallmatrix} p^- \\ H \end{smallmatrix} \right)$	\bar{n}	n	$\left(\begin{smallmatrix} p^+ \\ H \end{smallmatrix} \right)$			
	Li anty	He anty					He	Li	Be

stanowiącej „odbicie lustrzane” układu Mendelejewa; w takiej sytuacji fragment z cząstkami elementarnymi stanowiłby wspólną część systematyki pierwiastków i antypierwiastków.

Rozstrzygnięcie drugiego postawionego tu problemu — końca układu okresowego — jest sprawą otwartą, która prawdopodobnie nigdy nie będzie w sposób ostateczny rozwiązana.

Często problem ten formuluje się tak, jakby istniał rzeczywiście kres górny (ograniczenie od strony wyższych liczb atomowych) układu okresowego. Tymczasem w tablicy klasyfikacyjnej omawianego typu ograniczenie takie nie występuje, i można co najwyżej rozważać zakres, w jakim w danej chwili jest ona obsadzona przez pierwiastki. Zagadnienie „końca układu okresowego” rozpatrywać więc należy w aspekcie granicy możliwości syntezy pierwiastków, związanej ze zmniejszeniem się ich trwałości w miarę wzrostu liczby atomowej. Mimo że w pobliżu liczby atomowej 100 trwałość pierwiastków wyraźnie maleje w miarę wzrostu liczby atomowej, to nie wiadomo, czy granica taka w ogóle istnieje. Nie można bowiem wykluczyć opracowania metod utrwalania jąder atomowych o wysokich liczbach atomowych lub poznania zjawisk podważających istnienie tak prostej zależności między wielkością liczby atomowej a trwałością pierwiastka. Ostatnio wyrażany jest np. pogląd, że w obszarze liczb atomowych o wartościach ok. 100 występuje minimum trwałości jąder i że pierwiastki o liczbach atomowych większych niż 115 mogą być znacznie trwalsze. Na podstawie wykrytych ogólnych prawidłowości tablicy można przewidywać — chyba bez obawy popelnienia większego błędu — jej strukturę aż do pierwiastka 118 włącznie. Z mniejszą pewnością można przewidywać dalszy ciąg klasyfikacji dla pierwiastków o liczbach atomowych powyżej 118.

gdyż nie stwierdzono doświadczalnie, w jakich warunkach struktury będzie wbudowywała się podpowłoka elektronowa g , o liczbie kwantowej pobocznej 4, której pojawienie należałoby przewidywać w następnym okresie. W tej sytuacji najbardziej właściwe jest uważać pierwiastek 118 siódmego okresu za obecny kres układu periodycznego. Jeśli w dalszych okresach nie pojawiają się nowe elementy prawidłowości struktury tablicy klasyfikacyjnej, to można, na podstawie doświadczalnie zweryfikowanej części układu okresowego, przewidywać dalszą jego strukturę w dowolnym zakresie (dla pierwiastków o dowolnie dużych liczbach atomowych). Grigorowicz przedstawia budowę układu okresowego aż do pierwiastka 168 (następnego po pierwiastku 118 gazu szlachetnego) włącznie. Bardziej przejrzyste można jednak ująć problem ogólnej struktury układu przy rozpatrzeniu tzw. „wersji rdzeniowej”, co będzie przedmiotem naszych rozważań w § 5. Tamże, w tabl. 10 przedstawiono układ okresowy obejmujący pierwiastki od liczby atomowej zero do liczby atomowej 218 i przedyskutowano formalne zasady budowy tablicy pierwiastków. Jeśli przewidywania dotyczące wzrostu trwałości jąder o wyższych od 115 liczbach atomowych okażą się słuszne, to zagadnienie dalszej (powyżej pierwiastka 118) struktury układu okresowego może stać się w stosunkowo krótkim czasie aktualne.

Pewne wątpliwości klasyfikacyjne, nie rozstrzygnięte i do dziś w całej rozciągłości, budzi sprawa położenia wodoru, jak i zaliczania gazów szlachetnych do odpowiedniej grupy. Jeśli chodzi o wodór, panują trzy równorzędne zwyczaje, a mianowicie: zaliczanie wodoru albo do grupy pierwszej, albo do grupy siódmej, albo też — może najbardziej słuszne — niezaliczanie wodoru do żadnej z tych grup. Sprawę tę można jednak chyba postawić zupełnie formalnie, zgodnie ze strukturą elektronową wodoru. Większe natomiast trudności występują w przypadku helowców, które znajdują się na pograniczu dwóch okresów i mogą być ujmowane albo w grupie ósmej, jako pierwiastki kończące dany okres, albo — jako rozpoczynające okres następny, a więc w grupie zerowej. Do czasu odkrycia związków gazów szlachetnych (co nastąpiło w ostatnim czasie) i ten problem mógł być traktowany również w sposób formalny, przy założeniu, że pierwiastki te nie mają elektronów walencyjnych, a więc stanowią grupę zerową. Odkrycie związków gazów szlachetnych uaktualniło w znacznym stopniu zagadnienie i utrudniło rozstrzygnięcie. Wydaje się bowiem niemożliwe w tej chwili oparcie się na podważonej tezie o „niewalencyjności” zewnętrznych elektronów helowców. Poważne względy analogii chemicznych przemawiają za umieszczeniem ich na końcach okresów. Zagadnienie to jest rozwiązane w tzw. spiralnych wersjach układu okresowego, w których gazy szlachetne są umieszczone pomiędzy pierwiastkiem grupy siódmej, na jednej części spirali, a pierwiastkiem grupy pierwszej — na drugiej jej części. Tak też należy rozumieć płaską wersję układu okresowego, w której helowce — umieszczone bądź w grupie ósmej, bądź w grupie zerowej, albo powtórzone w jednej i drugiej grupie — stanowią łączniki pomiędzy poszczególnymi okresami.

Podobna trudność występuje w przedstawionej w tabl. 3 współczesnej wersji układu okresowego w przypadku cynku, kadmu i rtęci. Powstaje pyta-

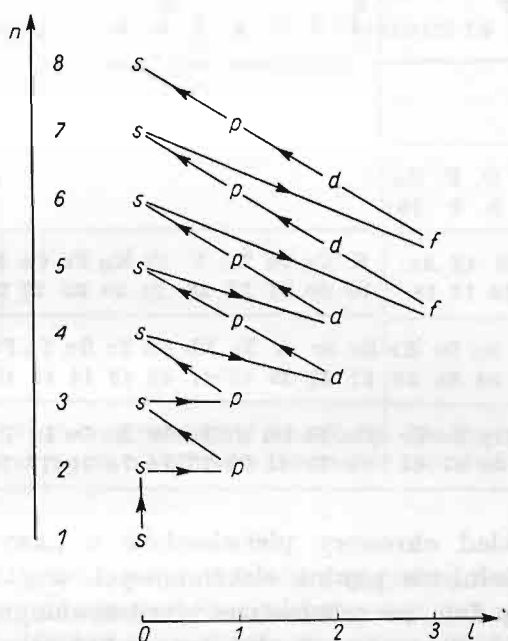
nie, czy są to pierwiastki kończące podokres pierwiastków przejściowych, czy rozpoczynające następny podokres pierwiastków głównych. Analogicznie przedstawia się sprawa lutetu i lorensa, które mogą być traktowane albo jako końcowe czony odpowiednich podokresów pierwiastków wewnątrzprzejściowych, albo jako czony początkowe następnych podokresów pierwiastków przejściowych.

§ 4. Układ okresowy Kapustinskiego

Układ okresowy Mendelejewa, pomyślany niegdyś jako klasyfikacja pierwiastków, raczej w znaczeniu substancji prostych, jak i związków, w które mogą się one przekształcić, a więc w ujęciu makroskopowym, jest współcześnie rozumiany przede wszystkim jako klasyfikacja atomów pierwiastków z punktu widzenia ich budowy elektronowej. O strukturze układu decyduje kolejność zapelniania przez elektrony poszczególnych powłok i podpowłok, w miarę wzrostu liczby atomowej. Zasadniczy wpływ na charakter klasyfikacji pierwiastków ma specyficzna kolejność zapelniania podpowłok d i f , w których elektrony pojawiają się nieco później niż w dalszych powłokach, o wyższych liczbach kwantowych głównych. Przyczynę tego faktu upatrywano w wartościach energii elektronów w stanach $(n-1)d$ w stosunku do stanu ns (gdzie n — liczba kwantowa główna) oraz stanów $(n-2)f$ w stosunku do stanów $(n-1)d$ i ns . Okazuje się, że stany elektronowe $(n-1)d$ mogą mieć wyższą energię niż stany ns następnej powłoki, a stan $(n-2)f$, energetycznie bliski stanowi $(n-1)d$, też może mieć wyższą energię niż stan ns . Biorąc to pod uwagę możemy stwierdzić, że elektrony w stanie nie wzbudzonym atomu obsadzają poszczególne stany kwantowe kolejno, zgodnie ze wzrastającą energią, co przedstawiono schematycznie w tabl. 6. Omawiane tu zjawisko innej, niżby wynikała wprost z wartości liczb kwantowych, kolejności pojawiania się elektronów w obszarze zewnątrzjądrowym atomu, może znaleźć i inne tłumaczenie. Można by uważać mianowicie, że powłoki o większej liczbie elektronów, na skutek wzrostu sił odpychających między jednoimiennie naładowanymi cząstkami, mogą być zapelnione dopiero po utworzeniu zewnętrznej bariery z ładunków ujemnych, która wpływa stabilizująco na elektrony znajdujące się bliżej jądra. Można by sformułować tu następujące zasady: elektrony powłoki s i p nie wymagają stabilizacji, a więc mogą wypełniać powłoki bez konieczności istnienia zewnętrznej bariery ładunku. Elektrony d , pojawiające się w dalszej kolejności, wymagają istnienia dwuelektronowej bariery zewnętrznej na podpowłoce s następnej powłoki elektronowej albo — odpowiedniej przewagi ładunku dodatniego jądra, równej dwóm ładunkom elementarnym. Elektrony f natomiast, które mogą się pojawić po zapelnieniu przez elektrony podpowłoki s , p i d , stabilizują się dopiero wówczas, gdy na zewnątrz znajduje się 10 lub 11 elektronów rozmieszczonych według następującego schematu: $(n-1)s^2p^6$; ns^2 lub $(n-1)s^2p^6d^1$; ns^2 .

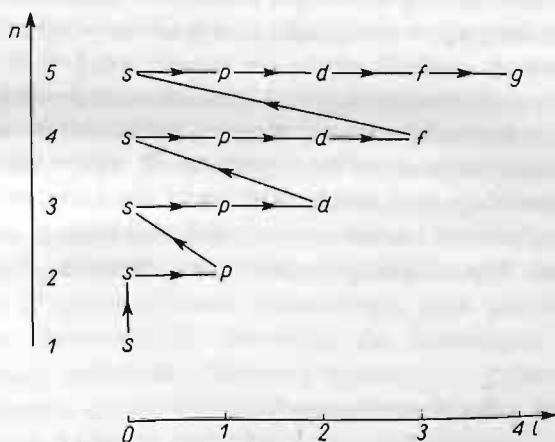
Z tablicy 6 można odczytać strukturę elektronową poszczególnych pier-

TABLICA 6
Kolejność zapelniania powłok i podpowłok elektronowych



wiastków i stwierdzić, że omówione zasady kolejności pojawiania się elektronów wpływają w zasadniczy sposób na klasyfikację pierwiastków. Można jednak założyć, choćby tylko formalnie, inną kolejność zapelnienia powłok

TABLICA 7
Kolejność zapelniania podpowłok i powłok elektronowych w atomach zwyrodniałych



elektronowych. Najprościej byłoby przyjąć, że elektrony obsadzają kolejno stany energetyczne zgodnie z wartościami liczb kwantowych, bez żadnych dodatkowych warunków (tabl. 7). Opierając się na tym założeniu, wywiódł

<i>n</i>	<i>s</i>		<i>p</i>						<i>d</i>										<i>f</i>					
	1	2	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
1	H He	1 2																						
2	Li Be	3 4	B C	N O	F Ne																			
3	Na Mg	11 12	Al Si	P S	Cl Ar				K Ca	Sc Ti	V Cr	Mn Fe	Co Ni											
4	Cu Zn	29 30	Ga Ge	As Se	Br Kr				Br Sr	Y Zr	Nb Mo	Tc Ru	Th Pd						Ag Cd	In Sn	Sb Te			
5	Pm Sm	61 62	Eu Gd	Tb Dy	Ho Er				Tm Yb	Lu Hf	Ta W	Re Os	Ir Pt						Au Hg	Tl Pb	Bi Po			

Kapustinski [6] układ okresowy pierwiastków o „zwyrodniałej strukturze elektronowej”. Wypełnienie powłok elektronowych w układzie zwyrodniałym przebiega zatem zgodnie ze schematem przedstawionym w tabl. 7. Układ Kapustinskiego (tabl. 8) zawiera 5 okresów, w których kolejno umieszczono pierwiastki zgodnie z ich strukturą elektronową w stanie zwyrodniałym. Jeśli- byśmy dokonali podziału pierwiastków na klasy: *s*, *p*, *d* i *f*, to okazałoby się, że w stanie zwyrodniałym klasy te obejmują, z reguły, zupełnie inne pier- wiastki i że jedynie pierwszy i drugi okres układu pozostały nie zmienione w stosunku do układu „normalnego”. Warto zwrócić uwagę, że oprócz helu i neonu, do grupy pierwiastków nieczynnych w układzie Kapustinskiego należą jeszcze: nikiel, na końcu okresu trzeciego, i neodym, na końcu okresu czwartego. W okresie piątym, w którym wypełniana jest jeszcze podpowłoka „*g*”, o liczbie kwantowej pobocznej 4, znaleźć się może pięćdziesiąt pierwiastków, zgodnie z teoretyczną możliwością istnienia 50 elektronów na powłoce o liczbie kwan- towej głównej 5. Kapustinski uważa, że zwyrodnienie w zakresie kolejności obsadzania powłok elektronowych następuje pod wpływem działania bardzo wysokich ciśnień (powodujących takie zbliżenie atomów, że elektrony sąsia- dów spełniają rolę „barier”, koniecznych dla stabilizacji elektronów *d* i *f*), i to nie w warunkach hipotetycznych, lecz już nawet w głębszych warstwach kuli ziemskiej.

§ 5. Układ okresowy rdzeni atomowych

Pojęcie atomu, tworu o zerowym bilansie ładunku, zaczyna ostatnio budzić wątpliwości przy stosowaniu go do opisu struktury układów rzeczywistych [28]. Okazuje się bowiem, że w specyficznym układzie ładunków, jaki przed-

														^g													
7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		

stawia sobą dodatnie jądro atomowe z otaczającymi je elektronami, nie tak istotny dla trwałości jest zerowy bilans elektryczny, jak symetria zrównoważenia dodatniego pola jądra przez elektrony. Atomy (*sensu stricto*) właściwie nie istnieją w rzeczywistych układach związków chemicznych, a substancje proste — z wyjątkiem tzw. gazów szlachetnych — nie są zbudowane z atomów. Klasycznie ujęte pojęcie atomu wprowadza zupełnie zbytecznie cały szereg fikcyjnych ciągów myślowych, w których staramy się wyjaśnić, w jaki sposób z atomów powstaje cząsteczka związku chemicznego. Wywody tego typu sugerują jakąś historię tworzenia się układu, która nigdy nie miała miejsca.

Trudności w stosowaniu pojęcia atomu przy opisie struktur cząsteczek czy układów makroskopowych wystąpiły może najwyraźniej w opisie struktury ciał stałych. W tej też dziedzinie sformułowano pewne inne pojęcie, dotyczące układu jądro-elektrony, które — jak się wydaje — jest dużo dogodniejsze, obejmuje bowiem istniejące rzeczywiście elementy strukturalne. Mowa tu o rdzeniach atomowych, tj. trwałych układach jądro-elektrony, zbudowanych z jądra atomowego i silnie związanych z tym jądrem elektronów, stanowiących jego stałe w sensie chemicznym — otoczenie. W stosunku do atomu — rdzeń atomowy jest atomem pozbawionym elektronów walencyjnych.

Okazuje się, że przyjęcie rdzenia atomowego jako podstawowego elementu budowy związków chemicznych prowadzi do uniknięcia szeregu trudności i czyni opis struktury prostym i bardziej zgodnym z doświadczalną rzeczywistością. Przyzwyczajeni do operowania pojęciem atomu, nie zwracamy uwagi na szereg nieścisłości, które w związku z tym popełniamy. Występują one już przy definiowaniu pierwiastka jako zbioru atomów o tej samej liczbie atomowej. Jeśli chcielibyśmy tę definicję stosować ściśle, to nie moglibyśmy twierdzić, że chlorek sodu zawiera pierwiastki sód i chlor, że woda zawiera wodor

i tlen, a kwas siarkowy — siarkę, albowiem atomy, tworzy o zerowym bilansie ładunku, w cząsteczkach tych związków w ogóle nie występują. Współczesne teorie wiązań chemicznych, jak np. teoria orbit molekularnych, abstrahuja właściwie zupełnie od takiego pojęcia atomu, rozpatrując jedynie rdzenie atomowe oraz skwantowane względem tych rdzeni elektrony walencyjne. Przyjmując za element podstawowy struktur rdzeni atomowy, można zdefiniować pierwiastek jako zbiór rdzeni o tej samej liczbie atomowej. Przy takiej definicji pojęcie pierwiastka można stosować bez zastrzeżeń, rdzenie bowiem występują istotnie jako takie w strukturach wszystkich substancji prostych i związków chemicznych.

Definicja pierwiastka oparta na pojęciu rdzeni atomowych²⁾ wprowadza pewne odmienności w klasyfikacji pierwiastków na podstawie układu okresowego.

Traktując układ okresowy jako systematykę tablicową pierwiastków opartą na dwóch nieciągłych prostopadłych osiach współrzędnych, wyznaczających poszczególne pola tablicy, dla ujęcia pierwiastków—rdzeni, na osi rzędnych odkładać będziemy liczby powłok elektronowych rdzeni, na osi odciętych zaś — ładunki rdzeni, wyrażone w jednostkach elementarnych. Systematykę pierwiastków zgodną z powyższymi założeniami przedstawiono w tabl. 9.

Wewnątrz każdego okresu uwzględniono — w miarę potrzeby — podział rdzeni w zależności od liczby elektronów występujących na powłokach zewnętrznych. Tak więc w okresach trzecim i czwartym zestawiono, w postaci oddzielnych szeregów, pierwiastki, których rdzenie na ostatniej powłoce mają 8 elektronów, a w osobnych szeregach — pierwiastki, które mają 18-elektronową powłokę zewnętrzną rdzenia (pierwiastki leżące za cynkiem i kadmem). W okresach piątym i szóstym wyodrębniono trzy grupy pierwiastków o rdzeniach pięcio- i sześciopowłokowych, z których pierwsza ma zewnętrzną powłokę 8-elektronową, a poprzednią — 18-elektronową; następna grupa to pierwiastki, które oprócz 8-elektronowej powłoki zewnętrznej mają 32 elektrony na powłoce poprzedniej rdzenia; trzecia grupa zawiera pierwiastki o 18-elektronowej powłoce zewnętrznej.

Układ okresowy rdzeni atomowych pierwiastków nie różni się w zasadniczy sposób od przyjętych wersji klasycznych układu atomów pierwiastków, wykazuje jednak pewne odmienności. Numeracja okresów jest o jeden niższa, co wynika z pominięcia powłoki walencyjnej. (Okres zerowy, w którym znajdują się wodór i hel, był traktowany jako okres pierwszy, okres zaś pierwszy, zawierający pierwiastki od litu do fluoru, był w układzie pierwiastków—atomów okresem drugim itd.). Na osi odciętych odłożono liczby od zera do 16, wskazujące wielkość dodatniego ładunku rdzenia. W układzie pierwiastków—atomów na osi odciętych odkładano jedynie liczby od zera do ośmiu, zgodnie ze zmianą liczby elektronów walencyjnych, następne punkty osi nie były oznaczone ze względu na to, iż znajdujące się w odpowiadających im rodzinach pierwiastki wykazywały wartościowość zmienną i nie zawsze jednoznacznie wynikającą z położenia w układzie okresowym.

Wymienione tu różnice można by jednak zaliczyć do kategorii drugorzęd-

TABLICA 9

Układ okresowy rdzeni atomowych w wersji klasycznej

		+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	+11	+12	+13	+14	+15	+16
s	0	1H	2He														
sp	1	3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne								
sp	2	11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar								
dsp	3	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu					
sp			30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr								
dsp	4	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag					
sp			48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53J	54Xe								
fdsp		55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb
dsp	5			71Lu	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au					
sp			80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn								
fdsp		87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99E	100Fm	101Md	102No
dsp	6			103Lw	104Ku	105	106	107	108	109	110	111					
sp			112	113	114	115	116	117	118								

nych. Bardziej może istotną zmianą w układzie okresowym pierwiastków-rdzeni jest wyodrębnienie pierwiastków strukturalnie pierwszych („wiodących”), tj. rdzeni pierwiastków o najniższej liczbie atomowej, których struktura elektronowa jest stała i powtarza się w formie niezmienionej w następujących po nich pierwiastkach okresu. Częściowo walencyjny charakter zewnętrznej powłoki *sp* helowców, uwidoczniający się w tworzonych przez nie związkach, skłania raczej do ujęcia ich struktury jako składającej się z 8-dodatniego rdzenia oraz ośmiu elektronów walencyjnych. W tej sytuacji za strukturalnie wiodące uznamy nie helowce, lecz: wodór, lit, sód i potasowce — pierwiastki o jednododatnim ładunku rdzenia (dzięki temu nie ma potrzeby wprowadzania neutronu jako pierwiastka bezelektronowego, jakim w układzie rdzeniowym jest H⁺). Zostały one umieszczone na początku okresów pierwiastków o identycznych strukturach i kolejno wzrastającym ładunku rdzenia. Innego typu pierwiastki strukturalnie wiodące: cynk, kadm i rtęć — o rdzeniach dwudodatnich, zostały umieszczone na czele pierwiastków „powtarzających” ich rdzeniową strukturę elektronową, przy wzrastającym kolejno ładunku dodatnim. I wreszcie trzecią grupą pierwiastków strukturalnie wiodących stanowią lutet i lorens. Te ostatnie pierwiastki wiodące zostały również (tabl. 9) umieszczone na początku odpowiadających im szeregów.

Rdzenie, których struktura elektronowa wyznaczona jest przez ten sam pierwiastek wiodący, mają identyczną budowę walencyjną, przez którą rozumiemy dozwolone i dostępne dla elektronów walencyjnych stany kwantowe. Liczba rdzeniowo-walencyjnych struktur elektronowych znanych pierwiastków ogranicza się zaledwie do dwunastu typów. Przedstawiając część rdzeniową struktury z uwzględnieniem jedynie liczb kwantowych głównych przy stosowaniu przyjętej symboliki literowej, a część walencyjną — z uwzględnieniem wszystkich czterech liczb kwantowych — za pomocą symboli klatkowych, ujmemy wymienione struktury podstawowe w następujący sposób:

Struktura rdzeniowo-walencyjna pierwiastków okresu zerowego wykazuje brak elektronów rdzeniowych i istnienie powłoki walencyjnej *1s*.

$$0_s \quad \begin{array}{|c|} \hline K \\ \hline s \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

Pierwiastki okresu pierwszego, leżące między litem a fluorem, mają dwa elektrony na powłoce *K* — o liczbie kwantowej głównej równej jedności — oraz dozwolone stany walencyjne powłoki *L* z podpowłokami *s* i *p*.

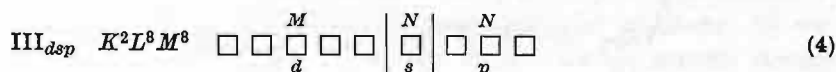
$$I_{sp} \quad K^2 \quad \begin{array}{|c|} \hline L \\ \hline s \\ \hline \end{array} \left| \begin{array}{|c|} \hline L \\ \hline p \\ \hline \end{array} \right. \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

Struktura rdzeniowo-walencyjna pierwiastków okresu drugiego, leżących za neonem, z których ostatnim jest argon, jest następująca:

$$II_{sp} \quad K^2 L^8 \quad \begin{array}{|c|} \hline M \\ \hline s \\ \hline \end{array} \left| \begin{array}{|c|} \hline M \\ \hline p \\ \hline \end{array} \right. \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \quad (3)$$

Pierwiastki okresu trzeciego podzielimy na dwie podklasy, z których jedna

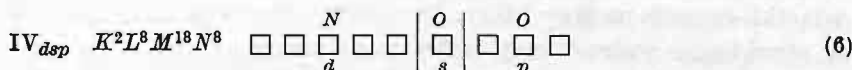
to pierwiastki leżące między potasem a miedzią — o strukturze rdzeniowo-walencyjnej:



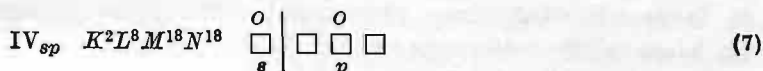
druga natomiast obejmuje pierwiastki leżące między cynkiem a kryptonem, o następującej strukturze walencyjnej:



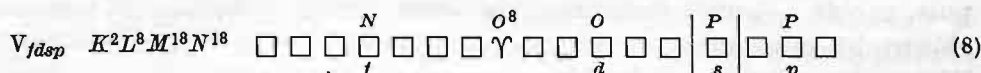
Również możliwość dwóch struktur wykazują pierwiastki okresu czwartego. Struktury rdzeniowo-walencyjne pierwiastków leżących za rubidem można przedstawić w postaci:



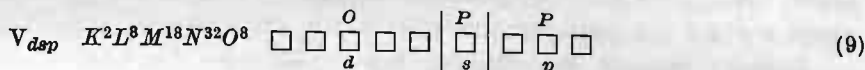
a pierwiastków leżących za kadmem jako:



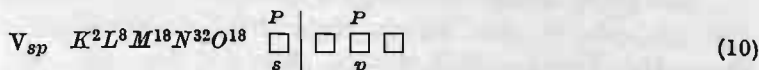
W okresie piątym umieszczone są pierwiastki o trzech różnych strukturach rdzeniowo-walencyjnych, a mianowicie: pierwiastki leżące za cezem, o strukturze:



Elektronami rdzeniowymi w tym przypadku są elektrony $K^2 L^8 M^{18} N^{18} O^8$. Jedna z podpowłok walencyjnych jest położona wewnątrz rdzenia na powłocę N , pozostałe podpowłoki walencyjne leżą poza rdzeniem. Inną strukturę w tym samym okresie mają pierwiastki leżące za lutetem; ich powłoka N jest całkowicie wypełniona



Wreszcie — pierwiastki leżące za rtęcią mają jeszcze uboższą strukturę walencyjną:



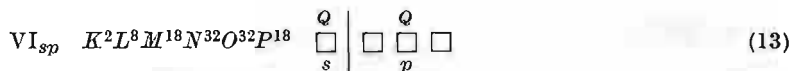
Podobne trzy typy struktur występują w przypadku pierwiastków szóstego okresu. Pierwiastki leżące za fransem mają budowę:



Przez analogię do okresu piątego, można dla pierwiastków leżących za loresem przewidywać strukturę:



Opierając się na układzie okresowym i prawidłowości w narastaniu różnorodności struktur co dwa okresy, można by również przewidywać strukturę rdzeniowo-walencyjną pierwiastków nieznanych, następujących po pierwiastku o liczbie atomowej 112, w którym elektrony walencyjne mogłyby zajmować stany energetyczne s i p powłoki Q .



Na podstawie przedstawionych struktur walencyjnych, podzielimy pierwiastki- rdzenie na trzy klasy. Do pierwszej z nich zaliczamy pierwiastki mające w strukturze walencyjnej tylko podpowłoki sp . Będą to pierwiastki o strukturach oznaczonych (2), (3), (5) i (10), dla których pierwiastkami strukturalnie wiodącymi są lit i sód, o rdzeniach jednododatnich, oraz cynk, kadm i rtęć (a także nie otrzymany pierwiastek 112), o dwudodatnim ładunku rdzenia . Ta klasa pierwiastków pokrywa się w znacznej mierze z klasą tzw. pierwiastków głównych, nie obejmując jednak potasowców i wapniowców *sensu stricto* (K, Rb, Cs, Fr; Ca, Sr, Ba, Ra).

Drugą klasę pierwiastków w układzie okresowym stanowią pierwiastki z powłokami walencyjnymi dsp , o strukturach: (4), (6), (9) i (12). Klasa ta obejmuje w zasadzie tzw. pierwiastki przejściowe z włączeniem potasu i wapnia, rubidu i strontu (zaliczanych w atomowej wersji układu do pierwiastków głównych) oraz lutetu i lorensa (zaliczanych do wewnątrzprzejściowych). Wyłączone natomiast z tej klasy (w porównaniu z klasą pierwiastków przejściowych w wersji atomowej) zostały: cynk, kadm i rtęć — strukturalnie wiodące dla pierwiastków klasy sp .

Trzecia wreszcie, duża klasa pierwiastków- rdzeni — to pierwiastki mające strukturę walencyjną zbudowaną z podpowłok $fdsp$. Należą do niej pierwiastki leżące za cezem i za fransem, o strukturach (8) i (11). Obejmują one w zasadzie klasę tzw. pierwiastków wewnątrzprzejściowych w wersji atomowej, uzupełnioną o cez i bar oraz frans i rad, a nie obejmującą lutetu i lorensa.

Różnice między klasami sp , dsp i $fdsp$ pierwiastków- rdzeni a ich odpowiednikami — klasami: główną, przejściową i wewnątrzprzejściową pierwiastków-atomów wymagają bardziej szczegółowego omówienia.

Zaliczenie pierwiastków głównych grupy I (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) i II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) do różnych klas pierwiastków- rdzeni , a mianowicie: do sp (Li, Na; Be, Mg), dsp (K, Rb; Ca, Sr) i $fdsp$ (Cs, Fr; Ba, Ra) znajduje pewne uzasadnienie w ich właściwościach. Najłatwiej oczywiście uzasadnić odrębne traktowanie litu i sodu oraz berylu i magnezu w stosunku do pozostałych pierwiastków ich grup ze względu na dość istotną różnicę we właściwościach chemicznych. Jeśli chcielibyśmy z kolei doszukiwać się różnic pomiędzy następnymi pierwiastkami grupy I i II, w związku z ich przynależ-

nością do klasy *dsp* i *fdsp*, to przede wszystkim musielibyśmy stwierdzić, iż różnice te będą mniejsze niż w przypadku dwu pierwszych pierwiastków, gdyż pierwiastki przejściowe są we właściwościach bardziej zbliżone do wewnętrzprzejściowych niż do głównych. Wziąwszy to pod uwagę można stwierdzić, że pierwiastki w parach: potas-rubid oraz wapń-stront są do siebie bardzo podobne, tak samo jak w parach: cez-frans i bar-rad, natomiast różnice między parami: potas-rubid a cez-frans oraz wapń-stront a bar-rad są większe, co by uzasadniało przeprowadzony podział.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, iż mimo różnic podobieństwa między wszystkimi pierwiastkami grupy I i II, jak wiadomo, są znaczne przede wszystkim dlatego, że przy tak niskich ładunkach rdzeni ($+1$ i $+2$) nie ma możliwości trwałego zapelnienia powłok walencyjnych przez elektrony, i różnice wynikające z odmienności struktur walencyjnych nie mogą wystąpić w takim stopniu jak w przypadku pierwiastków, których rdzenie mają zdolności do wiązania elektronów, a więc — pierwiastków pozostałych grup. W tej sytuacji należy uznać pierwsze człony każdego szeregu pierwiastków *d* i *f*, ze względu na brak zdolności do wiązania elektronów, za część zdegenerowaną okresu. Jeśli się zważy, że w systemie klasyfikacyjnym, którego celem jest przewidywanie właściwości, nie tak istotne są podobieństwa, jak monotoniczny przebieg zmian cech fizycznych i chemicznych, to — uwzględniając degenerację spowodowaną brakiem zdolności do wypełniania powłok walencyjnych — można przyjąć podział pierwiastków przeprowadzony konsekwentnie na podstawie budowy walencyjnej.

Osobne zagadnienie stanowi wodór, który nie należy do żadnej z wymienionych klas i jest pierwiastkiem strukturalnie wiodącym dla następującego po nim helu. W takim ujęciu wodór i hel można uznać za czwartą klasę pierwiastków, za klasę pierwiastków *s*.

Z punktu widzenia zdolności rdzeni do wiązania elektronów walencyjnych można podzielić pierwiastki na 3 grupy: pierwszą grupę stanowią te pierwiastki, których rdzenie nie mają zdolności do wiązania elektronów; są to rdzenie o ładunkach $1+$ i $2+$, a także, w zasadzie, rdzenie o ładunku $3+$ (tworzenie fazy metalicznej z elektronami, w której nie należą one do konkretnych rdzeni, nie jest uważane za zdolność do wiązania elektronów). Drugą grupę stanowią pierwiastki, których rdzenie o ładunkach od $4+$ do $7+$ mają zdolność do wiązania elektronów, jak i do występowania, przy odpowiednim otoczeniu koordynacyjnym, w bezelektronowym stanie walencyjnym; do tej grupy zaliczyć należy również, w zasadzie, pierwiastki o rdzeniach ośmiოდodatnich. Wreszcie trzecia grupa to pierwiastki, których rdzenie mają ładunek wyższy niż $9+$, wskutek czego wiążą się z elektronami walencyjnymi tak silnie, iż zawsze występują z częściowo wypełnionymi orbitalami walencyjnymi *d* bądź *f*.

Jedną z ważniejszych cech pierwiastków, którą można oceniać na podstawie układu okresowego, jest tzw. elektroodporność i elektroujemność, związane ze zdolnością do oddawania czy pobierania elektronów. Mimo szeregu prób ilościowego ujęcia tej bardzo istotnej cechy, posługujemy się nią raczej w spo-

sób, który można by określić jako „porównawczo-półilościowy”. W przypadku gdy za pierwiastek uważamy zbiór rdzeni atomowych, to wówczas możemy mówić jedynie o ich zdolności do wiązania elektronów, a więc o ich elektroujemności. Nie usiłując podać tutaj ściślejszej, ilościowej definicji, zwrócimy jednak uwagę na to, że konieczne jest przy rozpatrywaniu rdzeni pierwiastków rozróżnianie elektroujemności *s* (zdolności do wiązania elektronów na podpowłoce *s*) pierwiastków *s*, elektroujemności *sp* pierwiastków *sp*, elektroujemności *d* oraz elektroujemności *sp* pierwiastków *dsp*, jak i odrębne traktowanie elektroujemności *f*, elektroujemności *d* oraz elektroujemności *sp* pierwiastków *fdsp*. Ogólnie można powiedzieć, że elektroujemność wzrasta w miarę wzrostu ładunku rdzenia i w miarę zmniejszania się liczby powłok rdzeniowych, przy czym w zależności od strukturalnej klasy walencyjnej może to być elektroujemność *s* czy *sp*, czy *d*, czy wreszcie *f*.

Za miarę elektroujemności można przyjąć w tym przypadku energię wiązania pierwszego elektronu na danej podpowłoce walencyjnej, równą odpowiedniej energii jonizacji z przeciwnym znakiem.

W przypadku pierwiastków *sp* mówimy jedynie o elektroujemności *sp*, wyrażanej ostatnią (walencyjną) energią jonizacji z przeciwnym znakiem (patrz rys. 3 str. 47). W przypadku pierwiastków *d* rozróżniamy elektroujemność *d*, wyrażaną ostatnią energią jonizacji z przeciwnym znakiem, oraz elektroujemność *sp*, odpowiadającą drugiej energii jonizacji. Znaczne wartości elektroujemności *d*, a małe — *sp* powodują, z jednej strony, podobieństwa połączeń tych pierwiastków do połączeń elektroujemnych pierwiastków *sp* (np. ClO_4^{1-} i MnO_4^{1-}), a z drugiej strony tłumaczą ich występowanie w stanie metalicznym na zerowym stopniu utlenienia. Brak danych liczbowych energii jonizacji pierwiastków *f* uniemożliwia wyliczenie odpowiednich elektroujemności *f*, *d* i *sp*.

W rezultacie, przy wyżej wymienionych odmiennościach, pierwiastki przedstawione w układzie okresowym ich rdzeni można grupować w szeregi analogiczne do szeregów układu okresowego atomów pierwiastków, a więc — w okresy o tej samej liczbie powłok oraz w grupy o tym samym ładunku rdzenia.

Układ okresowy rdzeni atomowych pozwala na łatwiejsze zrozumienie ogólnej struktury tablicy pierwiastków. W rozważaniach tych posłużymy się wersją układu obróconego w stosunku do tabl. 9 o 90° , w której układ osi jest analogiczny do układu kartezyjskiego. Na nieciągłej osi rzędnych odkładamy ładunek rdzenia, a na nieciągłej osi odciętych — liczbę powłok rdzeniowych, z uwzględnieniem podtypów *s*, *sp*, *dsp*, *fdsp* itd., w postaci ujemnych wskaźników, równych liczbie podpowłok walencyjnych (tabl. 10).

Aby przedstawić całą strukturę tablicy okresowej pierwiastków, zwrócimy uwagę na pewne prawidłowości, które można zauważyć w zakresie 100 poznanych pierwiastków.

Wyłączając na razie z rozważań okres zerowy jako brzegowy, ustalimy istotne dla struktury tablicy prawidłowości w punktach:

1. Każdy okres nieparzysty ma swój identyczny odpowiednik w następującym po nim okresie parzystym.

[illegible]

2. Liczba podtypów walencyjnych w w okresach nieparzystych znajduje się w prostej zależności od numeru okresu L'_0 . Jeśli liczbę nieparzystą opisującą okres wyrazimy jako $2k-1$, to liczba podtypów (w) jest równa k , a więc $L'_0 = 2w-1$, stąd

$$w = \frac{L'_0 + 1}{2} \left(\text{dla okresu parzystego zaś } w = \frac{L'_0}{2} \right).$$

3. Liczba pierwiastków N'_p okresu nieparzystego L'_0 jest równa maksymalnej pojemności elektronowej (tabl. 4, $e_{\max} = 2n^2$, gdzie n — liczba kwantowa główna); dla liczby kwantowej głównej (n) określonej równaniem:

$$n = \frac{L'_0 + 3}{2} \left(\text{dla okresu parzystego } n = \frac{L'_0 + 2}{2} \right)$$

mamy: $N'_p = 2n^2 = 2 \left(\frac{L'_0 + 3}{2} \right)^2$, stąd

$$N'_p = \frac{1}{2} L'^2_0 + 3L'_0 + 4\frac{1}{2} L'^2_0.$$

Tak np. dla okresu siódmego $N'^{\text{VII}}_p = \frac{1}{2} 7^2 + 3 \cdot 7 + 4\frac{1}{2} = 50$ (dla okresu parzystego natomiast $N''_p = \frac{1}{2} L'^2_0 + 2L''_0 + 2$).

4. Rozdział liczby pierwiastków w okresie nieparzystym między poszczególne podokresy wynika z maksymalnych liczb elektronów na podpowłokach (tabl. 4) *spdfg*, które wynoszą odpowiednio: 2, 6, 10, 14, 18, 22... Traktując podpowłoki *sp* jako jedną ośmioelektronową podpowłokę, dochodzimy do ciągu liczb 8, 10, 14, 18, 22...

Już na podstawie podanych prostych prawidłowości można ułożyć tablicę układu okresowego (tabl. 10) obejmującą pierwiastki o dowolnie dużej liczbie atomowej. W zakresie powyżej liczby atomowej 104 będzie to oczywiście przewidywana postać układu okresowego pierwiastków z dzisiejszego punktu widzenia.

§ 6. Układ okresowy izotopów

Tablica Mendelejewa może być rozumiana jako systematyka jąder atomowych pierwiastków, których zbiory o tym samym ładunku (tej samej liczbie atomowej) zostają przyporządkowane poszczególnym polom tablicy. Przy takim zastosowaniu układu okresowego — szczególnego znaczenia nabiera liczba atomowa jako podstawowy wyróżnik klasyfikacyjny. Jednak w wersji nie zmienionej, tablica Mendelejewa nie stanowi pełnej systematyki jąder atomowych, nie uwzględnia bowiem wszystkich elementów podstawowych, opisujących jądra atomu, przede wszystkim liczby neutronów w jądrze. Najprostszą propozycją klasyfikacyjną jąder atomowych, uwzględniającą tak liczbę protonów, jak i neutronów w jądrze, jest klasyfikacja tablicowa [7, 8] oparta na dwóch osiach współrzędnych, na których odkładamy liczbę protonów i liczbę neutronów.

W tablicy 11 przedstawiono fragment tego rodzaju klasyfikacji. Na osi odciętych odłożono liczbę neutronów, a na osi rzędnych — liczbę protonów w klasyfikowanym jądrze atomowym. W układzie tym każda odmiana jądra atomowego może być umieszczona w oddzielnym polu klasyfikacyjnym. Na-

Fragment układu okresowego izotopów

[illegible]

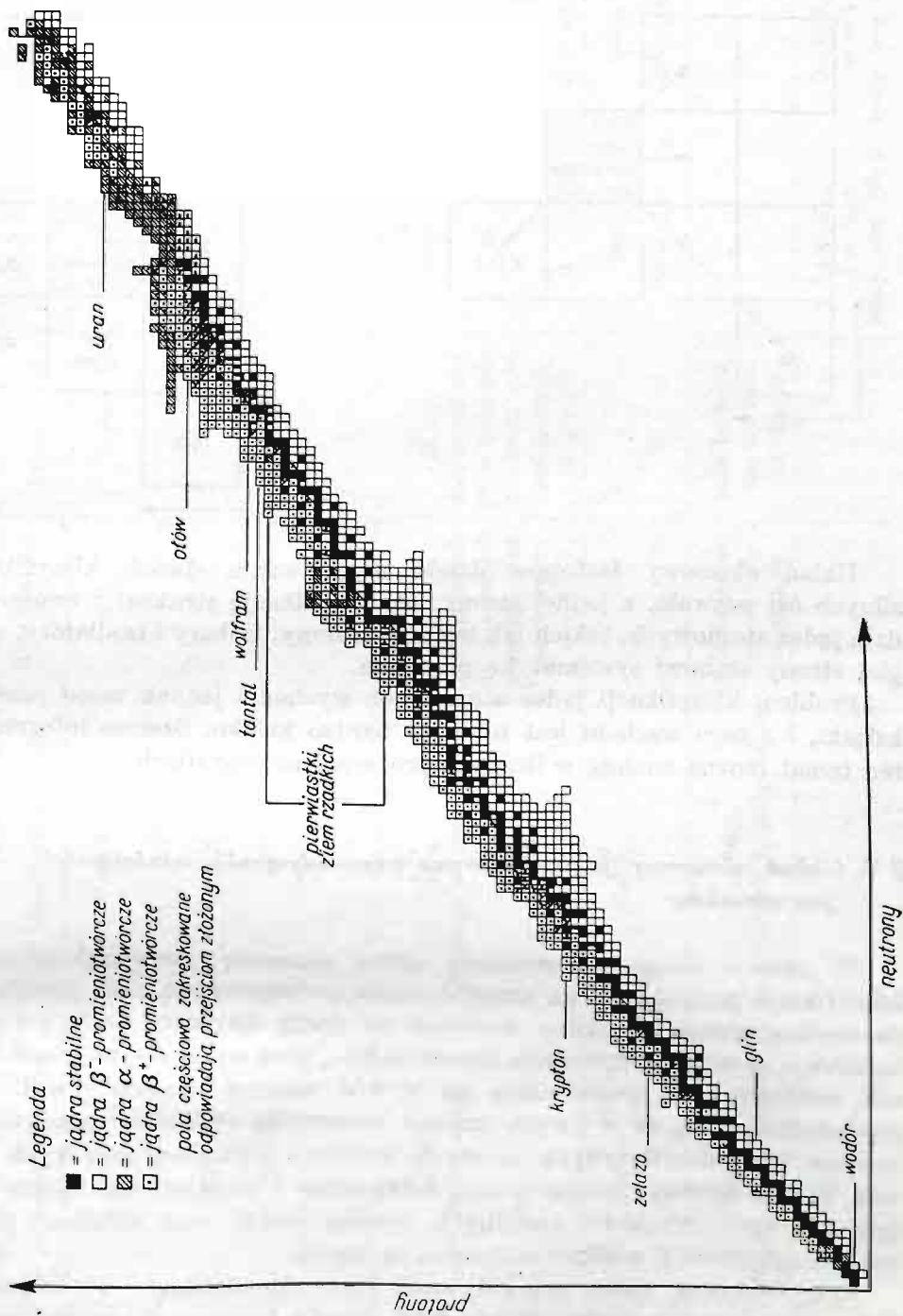
tomiast poszczególne typy jąder zostają rozmieszczone w pewnych wyróżnionych kierunkach. A więc odmiany izotopowe (nuklidy o stałej liczbie protonów, Z) znajdują się na prostych prostopadłych do osi protonów. Izotony (nuklidy o stałej liczbie neutronów w jądrze, N) są rozmieszczone na prostych prostopadłych do osi neutronów. Izobary (nuklidy o stałej liczbie nukleonów, $A = N + Z$) znajdują się na przeciwprostokątnych symetrycznych; wreszcie na prostopadłych do linii izobar leżą izodiafory (nuklidy o stałym przyroście neutronów $\Delta N = N - Z = 2$).

Z przewidzianych w tym systemie pól klasyfikacyjnych tylko nieznaczna część jest obsadzona przez istniejące jądra atomowe (tabl. 12); wynika to z warunków stabilności, określonych odpowiednim stosunkiem liczby protonów do liczby neutronów w jądrze. Z tego też względu tzw. układ okresowy izotopów (czyli tablica nuklidów) jest przedstawiany tylko w zakresie możliwych kombinacji protonowo-neutronowych w jądrze, najczęściej w postaci następujących po sobie fragmentów całej tablicy. Z oryginalnego układu okresowego zostaje w tym przypadku zachowana jedynie kolejność pierwiastków zgodna ze wzrostem liczby atomowej.

Można oczywiście rozbudować tablicę pierwiastków Mendelejewa bez naruszenia jej podstawowej struktury, przez dodanie odpowiedniej liczby osi współrzędnych. Dzięki temu że układ okresowy jest systematyką typu tablicowego, można następne, również nieciągłe, osie współrzędnych wbudowywać w poszczególne pola tablicy. W wyniku jednak takiego zabiegu otrzymuje się systematykę o bez porównania mniejszej przejrzystości, co spowodowało zaniechanie prób tego rodzaju.

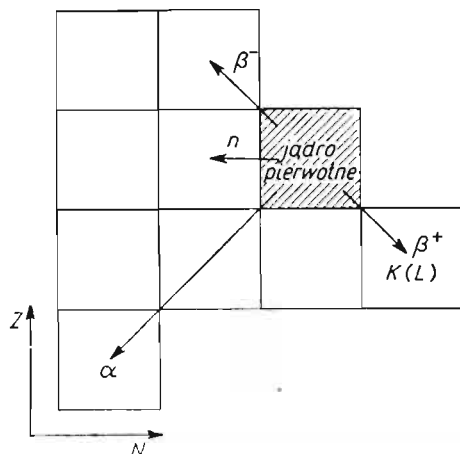
Przedstawiony system klasyfikacji jąder atomowych jest nie tylko klasyfikacją struktur, ale również — klasyfikacją przemian jądrowych, każdy bowiem ruch w polu klasyfikacyjnym związany jest ze zmianą albo liczby protonów, albo liczby neutronów, albo liczby i protonów, i neutronów w jądrze. W tablicach 13 i 14 przedstawiono kierunki przebiegu poszczególnych typów przemian jądrowych w omawianym systemie: tabl. 13 przedstawia kierunki przemian jąder, spowodowanych reakcjami rozpadu promieniotwórczego. Łatwo zauważyć, iż podstawowe typy przemian dają się ująć w omawianej tablicy klasyfikacyjnej tak, że znając typ przemiany, możemy określić produkt reakcji jądrowej, i odwrotnie — znając produkt, możemy jednoznacznie określić typ przemiany. Podobną prawidłowość stwierdzimy oczywiście również w przypadku przemian polegających na wbudowaniu dowolnego elementu, mogącego być składnikiem jądra atomowego. W tablicy 14 przedstawiono w układzie współrzędnych: liczba protonów—liczba neutronów kierunki przemian, jakim ulega dane jądro atomowe na skutek wbudowania określonych elementów. Ze względu na większą liczbę możliwości umieszczono w odpowiednich polach tablicy te cząstki elementarne i proste jądra atomowe, których wbudowanie prowadzi do przesunięcia jądra pierwotnego w te właśnie pola. Łatwo wykazać, iż system ten pozwala na ujęcie każdej przemiany, która prowadzi do zmiany struktury protonowo-neutronowej jądra, przy czym każdy typ przemiany jest związany z innym i określonym przesunięciem.

Tablica trwałych izotopów według Colborna



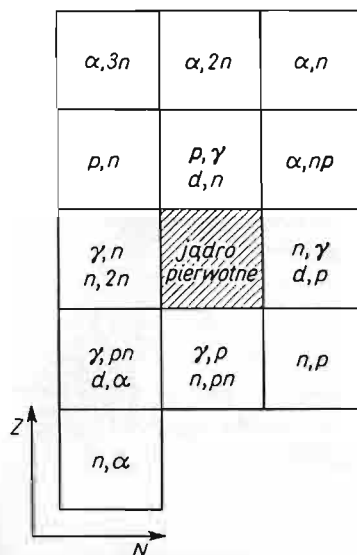
TABLICA 13

Rozpad promieniotwórczy nuklidów



TABLICA 14

Reakcje nuklidów



Układ okresowy izotopów dzięki zastosowaniu dwóch klasyfikacyjnie silnych osi pozwala, z jednej strony, na klasyfikację struktur i tworzenie rodzin jąder atomowych, takich jak izotopy, izotony, izobary i izodiafory, a z drugiej strony stanowi systematykę przemian.

Problem klasyfikacji jąder atomowych wychodzi jednak nieco poza ramy książki, i z tego względu jest tu ujęty bardzo krótko. Szersze informacje na ten temat można znaleźć w licznych pracach i monografiach.

§ 7. Układ okresowy jako podstawa] przewidywania właściwości pierwiastków

W okresie swego powstawania układ okresowy pierwiastków stanowił klasyfikację pozwalającą na przewidywanie podstawowych cech pierwiastków. Szczególną uwagę zwracano wówczas na cechy fizyczne, takie jak: ciężar atomowy, gęstość, temperatura topnienia itp., oraz cechy chemiczne, a zwłaszcza wartościowość, pozwalająca na wywód wzorów tlenków i soli. Należy uświadomić sobie, że w owych czasach stworzenie możliwości przewidywania wzorów stechiometrycznych prostych połączeń dwupierwiastkowych stanowiło bardzo istotny postęp, a uporządkowanie i potwierdzenie przez to dotychczasowych wyników zmuszonych bardzo badań nad składem połączeń było osiągnięciem o wielkim znaczeniu ogólnym.

Przypomnijmy może przewidywane przez Mendelejewa właściwości nie znanych podówczas pierwiastków: galu, skandu i germanu, eksperymentalnie potwierdzone przez ich odkrywców, zestawione w tabl. 15. Jak na owe czasy, różnorodność cech fizycznych i chemicznych, które można było przewidywać

Cechy fizyczne	Ekaglin	Gal	Ekabor	Skand	Ekakrzem	German
	Mendelejew, 1871	De Boisbaudran, 1875	Mendelejew, 1871	Nilson, 1880	Mendelejew 1871	Winkler, 1887
ciężar atomowy ciężar właściwy (<i>d</i>) objętość atomowa temperatura topnienia	68	69,9	44	44,1	72	72,32
	6	5,96	—	—	5,5	5,47
	11,5	11,7	—	—	13	13,22
	niska	30°C	—	—	—	—
Cechy chemiczne						
wartościowość wzór tlenku właściwości tlenku	3 Ea ₂ O ₃ łatwo się redukuje	3 Ga ₂ O ₃ redukuje się wodorem	3 Eb ₂ O ₃ nierozpuszczalny w zasadach przewaga cech zasadowych <i>d</i> = 3,5	3 Sc ₂ O ₃ nierozpuszczalny w zasadach przewaga cech zasadowych <i>d</i> = 3,86	4 EsO ₂	4 GeO ₂
wzór chlorku właściwości chlorku	EaCl ₃	GaCl ₃			EsCl ₄ <i>d</i> = 4,7	GeCl ₄ <i>d</i> = 4,703
wzory soli	Ea ₂ (SO ₄) ₃ Ea ₂ (SO ₄) ₃ · Me ₂ SO ₄ · 24H ₂ O	Ga ₂ (SO ₄) ₃ Ga ₂ (SO ₄) ₃ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 24H ₂ O	sole bezbarwne, nie tworzą aluinów	sole bezbarwne, nie tworzą aluinów		
inne					Es(C ₂ H ₅) ₄ <i>d</i> = 0,96 temp. wrz. 160°C	Ge(C ₂ H ₅) ₄ <i>d</i> = 1 temp. wrz. 160°C

na podstawie układu okresowego, była pokaźna, a błąd względny w ocenie niektórych cech fizycznych stosunkowo bardzo mały. Zgodność teoretycznych przewidywań Mendelejewa z doświadczeniem, dotyczących najbardziej wówczas pasjonującego problemu — odkrywania nieznanых pierwiastków — zrobiła na współczesnych ogromne wrażenie. Przyczyniło się to niewątpliwie do ugruntowania poglądu, iż tablica Mendelejewa stanowi w pełni wartościową klasyfikację zarówno pierwiastków, jak i ich połączeń, tak że do chwili obecnej układ okresowy jest właściwie jedyną powszechnie stosowaną klasyfikacją, na której opieramy się nie tylko w zakresie porządkowania i przewidywania właściwości pierwiastków i substancji prostych, ale również właściwości związków chemicznych. Ostatnimi czasy jednak coraz większa liczba badaczy jest zdania, że na podstawie układu okresowego można w sposób bezpośredni przeprowadzać jedynie systematyzację cech atomów i jednordzeniowych jonów jako układów mikro oraz, w pewnym zakresie, ich zbiorów, przede wszystkim w postaci substancji prostych. Aby sprostać zadaniu klasyfikacji związków chemicznych w szerszym tego słowa znaczeniu, należy stworzyć inne systemy klasyfikacyjne, bądź to oparte w mniejszym lub większym stopniu na układzie okresowym, bądź też zupełnie z nim nie związane. Zagadnienie to będzie szczegółowo omówione w dalszych rozdziałach niniejszej książki. W tym miejscu natomiast zwrócimy naszą uwagę przede wszystkim na systematykę atomów pierwiastków i właściwości substancji prostych.

Układ okresowy pierwiastków może być rozpatrywany jako system klasyfikacji oparty na pewnych cechach budowy, przede wszystkim na liczbie powłok w atomie pierwiastka (czy też w rdzeniu atomowym pierwiastka) i na liczbie elektronów walencyjnych (czy też na ładunku rdzenia pierwiastka). Cechy atomów, które są bezpośrednio związane z tymi wyróżnikami klasyfikacji, powinny zmieniać się w układzie okresowym w pewien określony i w zasadzie możliwy do przewidywania (przynajmniej w przybliżeniu) sposób.

Natomiast bardziej złożony charakter może mieć przebieg zmian właściwości substancji prostych, uporządkowanych według układu okresowego, a to już choćby z tego powodu, że ich właściwości w znacznym stopniu zależą nie tylko od cech atomów pierwiastków, ale i od charakteru wiązań międzyatomowych. Pojawienie się — oprócz czynników będących podstawą budowy układu okresowego — innych parametrów mogących wpływać na właściwości powoduje, iż przebiegi zmian cech substancji prostych są w układzie okresowym bardziej złożone. W takich przypadkach jednak można opierać przewidywanie nie na całym układzie okresowym, lecz na pewnych uporządkowanych jego fragmentach, a więc zestawiać zmiany wartości danej cechy fizycznej dla grup czy też okresów układu. Często się zdarza, iż pewne cechy mają przebieg niemonotoniczny w ramach grupy pierwiastków, a monotoniczny w ramach okresu. Inne cechy natomiast mogą wykazywać monotoniczność przebiegu właśnie w grupie układu okresowego, a występowanie maksimów czy minimów w okresie.

Na podstawie układu okresowego rozpatrywano zarówno cechy nie dające się wyrazić w sposób ilościowy — cechy jakościowe, jak i właściwości dające

się przedstawić w postaci konkretnych wielkości liczbowych. Jednym z większych zbiorów tego rodzaju jest Chemischer Handatlas opracowany przez W. W. Meissnera [13]. Nowszym opracowaniem z tej dziedziny jest monografia W. K. Grigorowicza pt. „Периодический закон Менделеева и электронные построения металлов” [11]. Wiele przykładów można znaleźć również w podręcznikach akademickich i monografiach poświęconych najróżniejszym problemom specjalistycznym.

Układ okresowy jest dziś przede wszystkim metodą klasyfikacji atomów pierwiastków i ma bardzo duże znaczenie dla przewidywania wszelkich cech atomów, rdzeni atomów i jednordzeniowych jonów, stanowiąc jednocześnie najgłębsze uogólnienie mikrostruktur wspomnianych podstawowych elementów budowy materii.

Należy tu przede wszystkim zwrócić uwagę na znaczenie układu okresowego dla syntezy nowych pierwiastków i przewidywanie ich budowy elektrowej (tabl. 10). Na tej właśnie podstawie otrzymany niedawno pierwiastek 104 (kurczatow) został zakwalifikowany do pierwiastków *dsp*, o odpowiadającej temu podokresowi strukturze elektronowej. Oczywiście, określenie mikrostruktury pierwiastka — podstawowej cechy jakościowej — przy zastosowaniu układu okresowego jest zupełnie ścisłe, gdyż wynika bezpośrednio z przyjętych wyróżników klasyfikacji. Pierwotne cechy atomów i rdzeni pierwiastków wykazują większe prawidłowości zmian, zarówno w okresach, jak i grupach niż cechy atomów uzależnione od struktury cząsteczek lub układów makro.

Do najważniejszych, z ogólnochemicznego punktu widzenia, właściwości pierwiastków należy ich elektroujemność. Może ona być, jak wiemy, ujmowana w różny sposób. W tablicy 16 zestawiono poglądowo zmiany elektroujemności według Paulinga w całym układzie okresowym, przedstawiając wartości liczbowe w postaci kół o odpowiedniej średnicy. Takie ujęcie ma oczywiście przede wszystkim walory dydaktyczne. Chcąc ściślej przewidywać tego rodzaju wielkości, sporządzamy najczęściej swoiste wykresy, w których na jednej osi, nieciągłej, odkładamy liczbę atomową, na drugiej, ciągłej — wartość liczbową cechy. Na takim wykresie punkty odpowiadające wartościom liczbowym rozpatrywanej właściwości określonych pierwiastków możemy łączyć zgodnie z następstwem pierwiastków w grupach lub okresach.

Elektroujemność pierwiastków wiąże się z doświadczalną wielkością — potencjałem jonizacji; na rys. 1 i 2 przedstawiono pierwsze potencjały jonizacji pierwiastków *p* (por. tabl. 3), przy czym na rys. 1 podkreślono charakter zmian w grupach, a na identycznym wykresie na rys. 2 — zmiany w okresach — przez odpowiednie połączenie punktów.

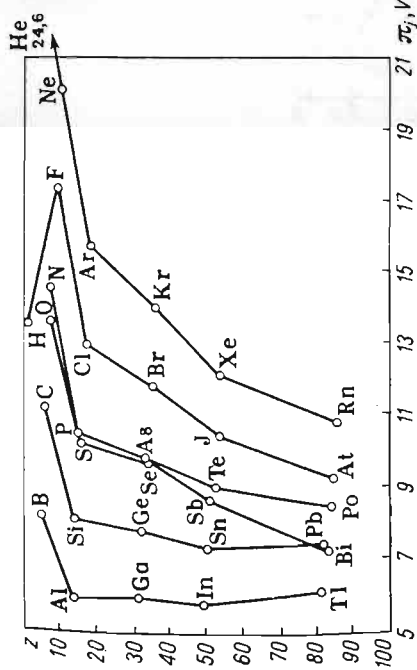
Opierając się na tego rodzaju wykresach trudno jest przewidywać z większą dokładnością wartości liczbowe opisujące właściwości atomów. Zmiany wartości cech atomów wykazują bowiem na ogół większe lub mniejsze odchylenia od monotoniczności, czego przykładem mogą być wykresy na rys. 1 i 2.

Z reguły większe prawidłowości stwierdzimy przy rozpatrywaniu pierwotnych cech rdzeni atomowych, zwłaszcza w ramach okresów. Na rys. 3 przed-

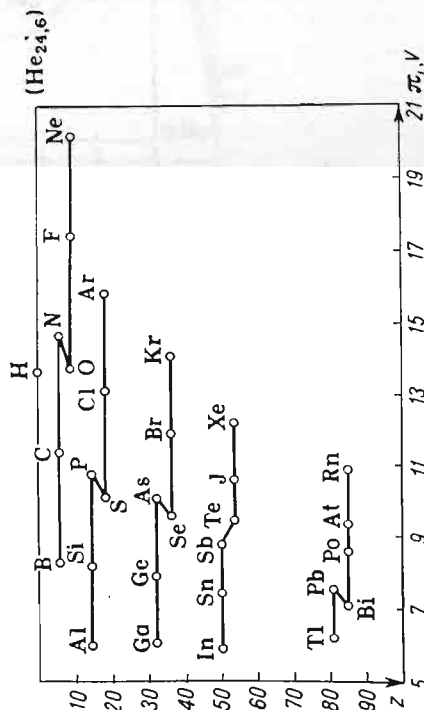
TABLICA 16

„Elektryczność Paulinga” w układzie okresowym pierwiastków według Sandersona [15]

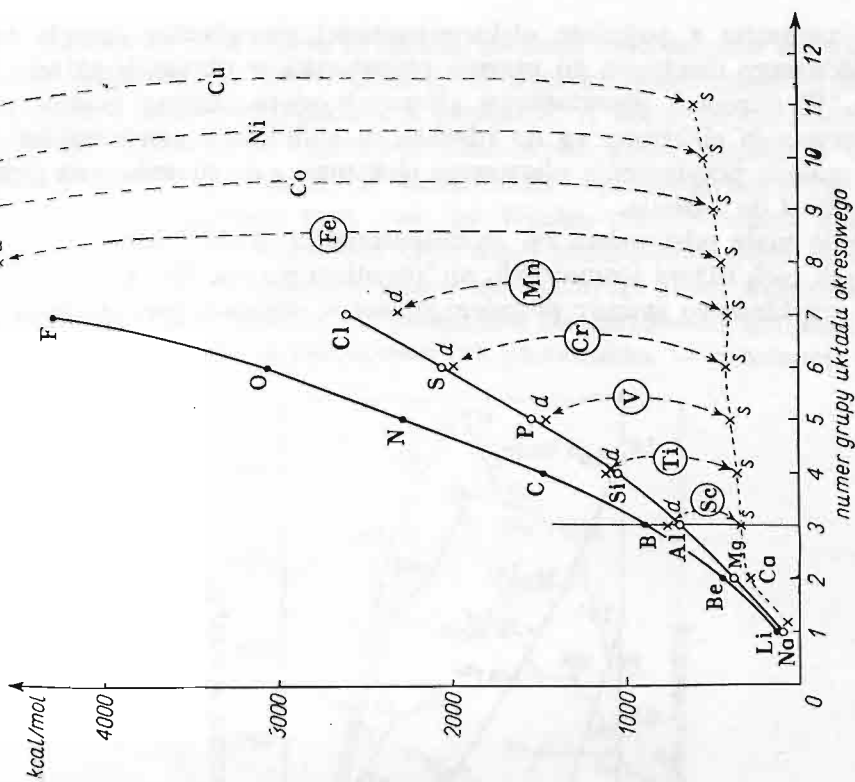
Grupa Okres		1	2											3	4	5	6	7	0			
1	H ● 2,1																	H ● 2,1	He			
2	Li ● 1,0	Be ● 1,5												B ● 2,0	C ● 2,5	N ● 3,0	O ● 3,5	F ● 4,0	Ne			
3	Na ● 0,9	Mg ● 1,2												Al ● 1,5	Si ● 1,8	P ● 2,1	S ● 2,5	Cl ● 3,0	Ar			
4	K ● 0,8	Ca ● 1,0		Sc ● 1,3	Ti ● 1,5	V ● 1,6	Cr ● 1,6	Mn ● 1,5	Fe ● 1,8	Co ● 1,8	Ni ● 1,8	Cu ● 1,9	Zn ● 1,6	Ga ● 1,6	Ge ● 1,8	As ● 2,0	Se ● 2,4	Br ● 2,8	Kr			
5	Rb ● 0,8	Sr ● 1,0		Y ● 1,2	Zr ● 1,4	Nb ● 1,6	Mo ● 1,8	Tc ● 1,9	Ru ● 2,2	Rh ● 2,2	Pd ● 2,2	Ag ● 1,9	Cd ● 1,7	In ● 1,7	Sn ● 1,8	Sb ● 1,9	Te ● 2,1	I ● 2,5	Xe			
6	Cs ● 0,7	Ba ● 0,9		La ● 1,1	Hf ● 1,3	Ta ● 1,5	W ● 1,7	Re ● 1,9	Os ● 2,2	Ir ● 2,2	Pt ● 2,2	Au ● 2,4	Hg ● 1,9	Tl ● 1,8	Pb ● 1,8	Bi ● 1,9	Po ● 2,0	At ● 2,2	Rn			
7	Fr ● 0,7	Ra ● 0,9		Ac ● 1,1	Th ● 1,3	Pa ● 1,5	U ● 1,7															



Rys. 1. Pierwsze potencjały jonizacji w grupach układu okresowego według Grigorowicza



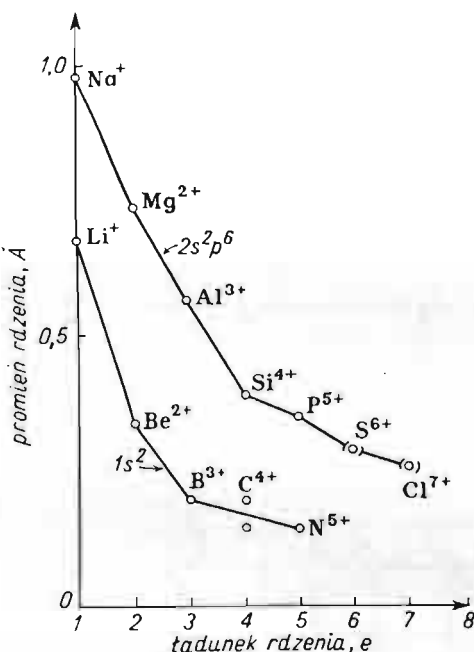
Rys. 2. Pierwsze potencjały jonizacji w okresach układu periodycznego według Grigorowicza



Rys. 3. Energie wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń (d — pierwszy elektron d ; s — pierwszy elektron s)

stawiono związaną z pojęciem elektroujemności pierwiastka energię przyłączenia pierwszego elektronu do rdzenia pierwiastka w okresach układu periodycznego. W okresach pierwiastków głównych ujęto zmiany energii przyłączenia pierwszego elektronu *sp* do rdzenia, w podokresie pierwiastków przejściowych energię przyłączenia pierwszego elektronu *s* do rdzenia oraz pierwszego elektronu *d* do rdzenia.

Podobnie małe odstępstwa od monotoniczności stwierdzimy i dla innych pierwotnych cech rdzeni atomowych, np. promieni rdzeni. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowo zmiany promieni rdzeni w okresach pierwiastków głównych.

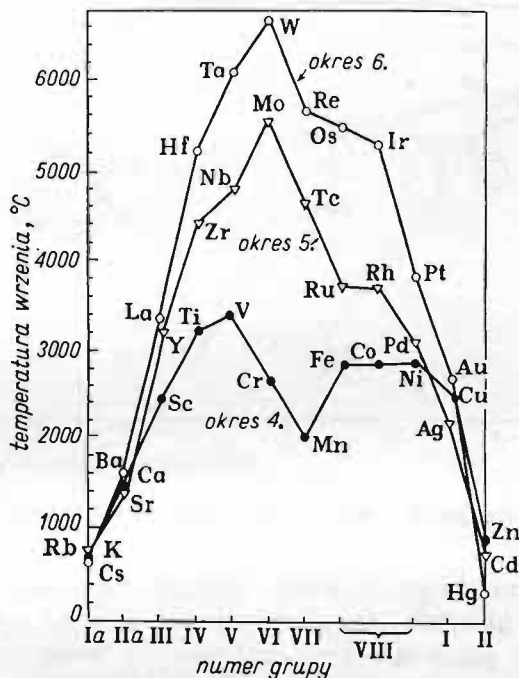


Rys. 4. Promienie rdzeni pierwiastków w dwu okresach układu periodycznego według Grigorowicza

Dość duża prawidłowość przebiegu pierwotnych cech rdzeni atomowych w okresach (a właściwie w podokresach) jest zrozumiała, jeśli się zważy, iż w podokresie zachowana jest struktura elektronowa, a zmienia się tylko ładunek (o jedną — przy przejściu od pierwiastka do pierwiastka), co niweluje niewątpliwie wpływ innych, subtelniejszych czynników.

Znacznie większe odchylenia od monotoniczności wykazują w ramach grup i okresów układu periodycznego właściwości substancji prostych. Jest to zrozumiałe, gdyż cechy substancji prostych zależą jeszcze od wzajemnej relacji między rdzeniami wchodzącymi w ich skład, a także od typu wiązania występującego w strukturze makroskopowej. W przypadku substancji prostych mogą, w zasadzie, występować trzy następujące typy wiązań: wiązanie metaliczne — dla olbrzymiej większości pierwiastków o małej elektroujemności;

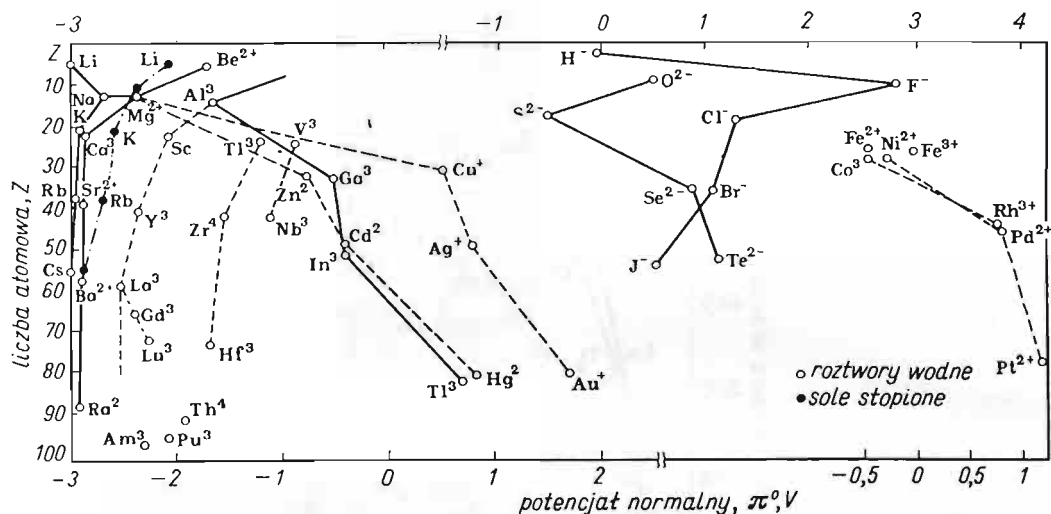
wiązanie atomowe — w całym kryształ, co może mieć miejsce w wyjątkowych tylko przypadkach, jak np. w diamencie; wiązanie pośredniego typu, między metalicznym a atomowym, jak np. w germanie. W wielu przypadkach możemy mieć też do czynienia z wiązaniem atomowym, które występuje w małych agregatach rdzeni (powiązanych elektronami walencyjnymi) typu N_2 , O_2 czy P_4 , oraz z wiązaniem typu van der Waalsa między takimi elementami, wreszcie — z czystym wiązaniem typu dipol indukowany–dipol indukowany, jakie występuje między atomami gazów szlachetnych. Jeżeli weźmiemy jeszcze pod uwagę zjawisko alotropii — polegające na możliwości istnienia strukturalnych odmian zbiorów makroskopowych pierwiastka — substancji prostych,



Rys. 5. Temperatury wrzenia pierwiastków w okresach układu okresowego według Grigorowicza

różniących się charakterem wiązań, jak i wzajemnym rozmieszczeniem rdzeni, to stanie się zrozumiałe istnienie bardziej złożonych zależności między wyróżnikami układu okresowego Mendelejewa a właściwościami substancji prostych. Specyficzną trudność, która występuje przy określaniu właściwości substancji prostych, stanowi otrzymanie ich w stanie wysokiej czystości. Jak wiadomo bowiem, cały szereg substancji prostych i związków chemicznych zmienia właściwości w bardzo wyraźny sposób w miarę wzrostu stopnia czystości. Olbrzymia większość danych znajdujących się w literaturze odnosi się do substancji prostych, które z punktu widzenia dzisiejszych wymagań są silnie zanieczyszczone. Z tego też powodu wyciąganie dalej idących wniosków na podstawie porządkowania cech przy zastosowaniu układu okresowego jest w wielu przypadkach niemożliwe.

Makroskopowe cechy substancji prostych można ujmować za pomocą opartych na układzie okresowym, różnie skonstruowanych wykresów, podobnie jak to przedstawiono dla atomów i rdzeni pierwiastków. Przedstawimy przykładowo na rys. 5, 6 i 7 zmiany pewnych cech makroskopowych, takich jak: temperatura wrzenia (w okresach układu), potencjał normalny (w grupach układu) i twardość (w szeregu wzrastających liczb atomowych). Na rysunkach tych występują niemonotoniczności przebiegu funkcji, ekstrema i nieoczekiwane przegięcia (rys. 57); czasem w przebiegu zmian właściwości trudno dopatrzeć się w ogóle jakiegoś uporządkowania (rys. 6).



Rys. 6. Potencjały normalne w układzie okresowym według Grigorowicza

Prawidłowości przebiegu ilościowo wyrażanych cech pierwiastków i substancji prostych w układzie okresowym nie są na ogół zadowalające z punktu widzenia oceny czy przewidywania oznaczanych wielkości.

Przydatność układu okresowego dla porządkowania charakterystyk pierwiastków i substancji prostych w sensie jakościowym czy pólilościowym jest natomiast znacznie większa.

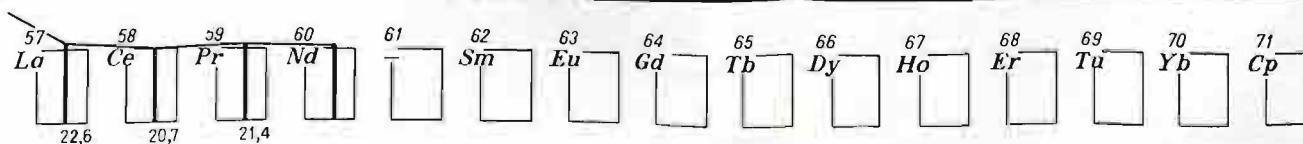
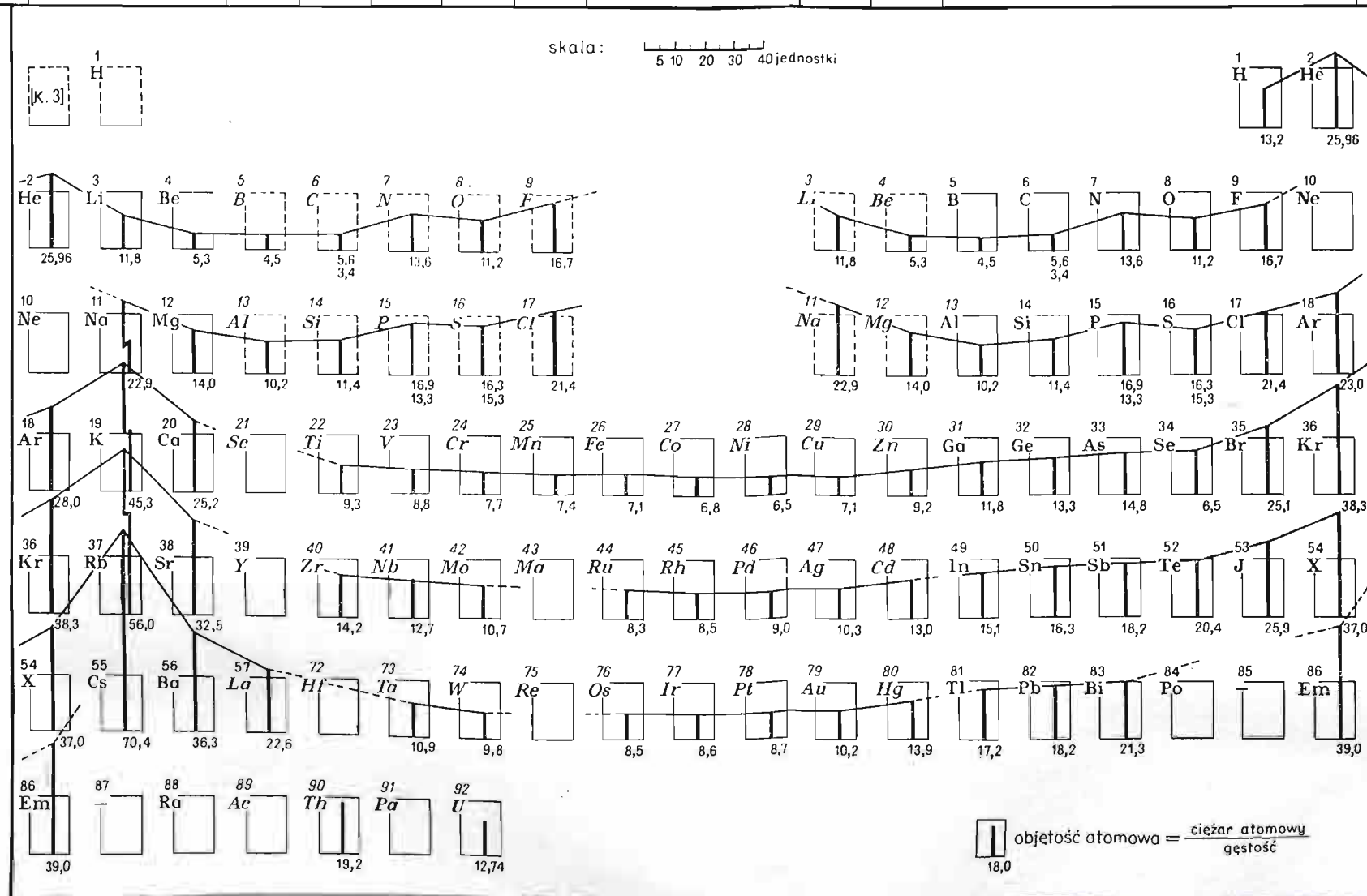
Najczęściej posługujemy się układem okresowym w celu przeglądowego przedstawienia charakterystyki jakościowej czy ilościowej pierwiastków, dokonanej z wybranego punktu widzenia. Największym zbiorem uporządkowanych na podstawie tablicy Mendelejewa charakterystyk pierwiastków jest, jak dotychczas, wydany przed czterdziestu laty atlas Meissnera [13], z którego przytoczymy kilka najbardziej charakterystycznych przykładów w oryginale.

W tablicy 17 przedstawiono przegląd wartości objętości atomowej, z podkreśleniem charakteru zmian w okresach. Takie ujęcie pozwala na przewidywanie (z pewną określoną dokładnością) objętości atomowych pierwiastków lub innych cech fizycznych.

Jeśli interesujemy się wzajemnymi relacjami między różnymi cechami

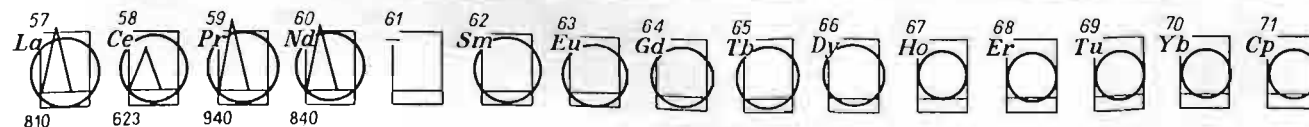
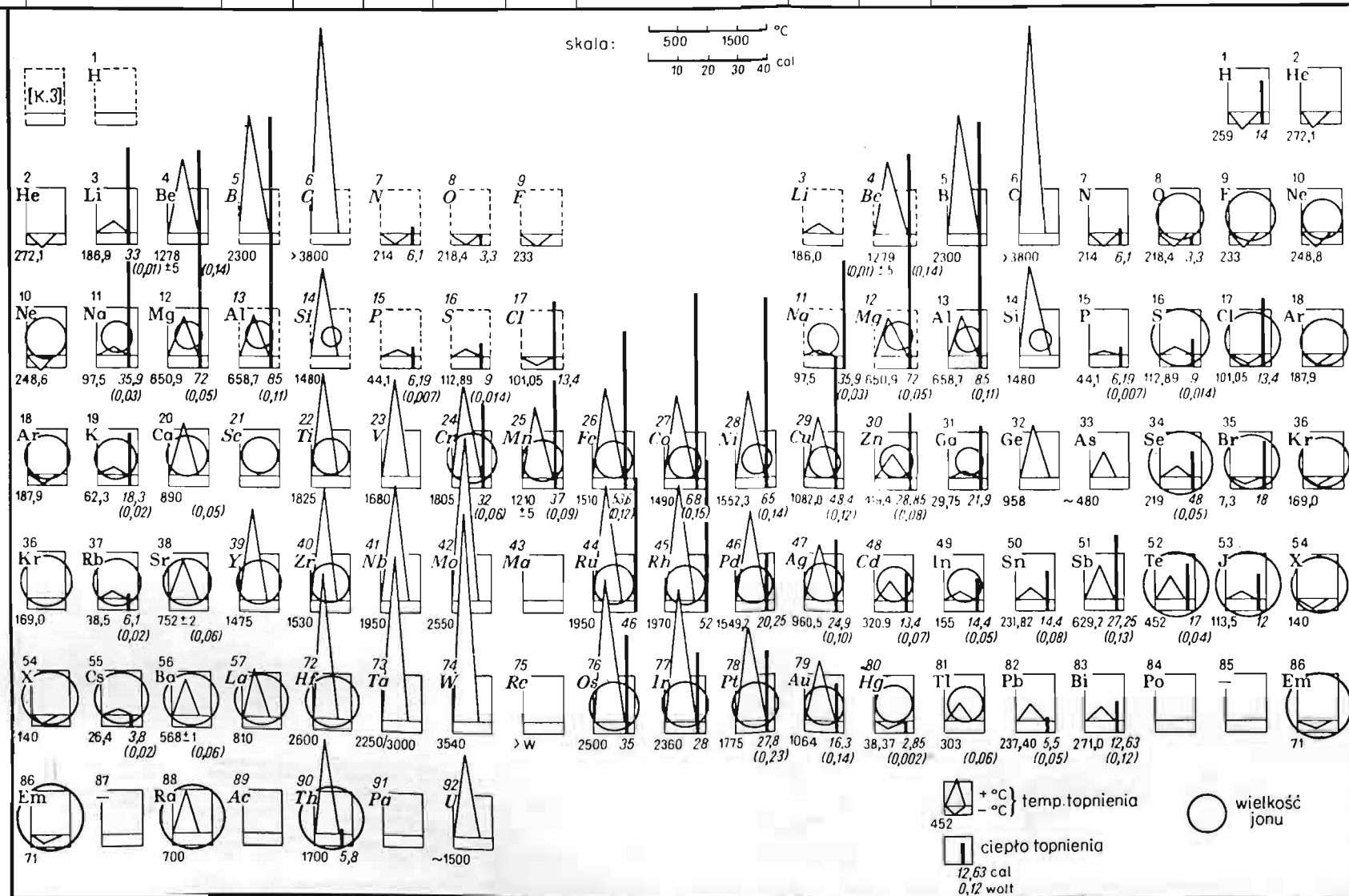
Objętości atomowe pierwiastków według Meissnera [13]

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



Ciepła topnienia pierwiastków 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
	VIII b	I	II	[III]	(IV)	[V]	[VI]	[VII]				[I]	[II]	III	(IV)	V	VI	VII	VIII b
	(0)	1a	IIa											III b	IV b	V b	VI b	VII b	(0)
				IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIIIa		Ib	IIb						



Struktury krystaliczne substancji prostych 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	I	II	[III]	(IV)	[V]	[VI]	[VII]				[II]	[III]	III	(IV)	V	VI	VII	VIIIb
	(0)	Ia	IIa											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	(0)
				IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa			VIIIa	Ib	IIb						

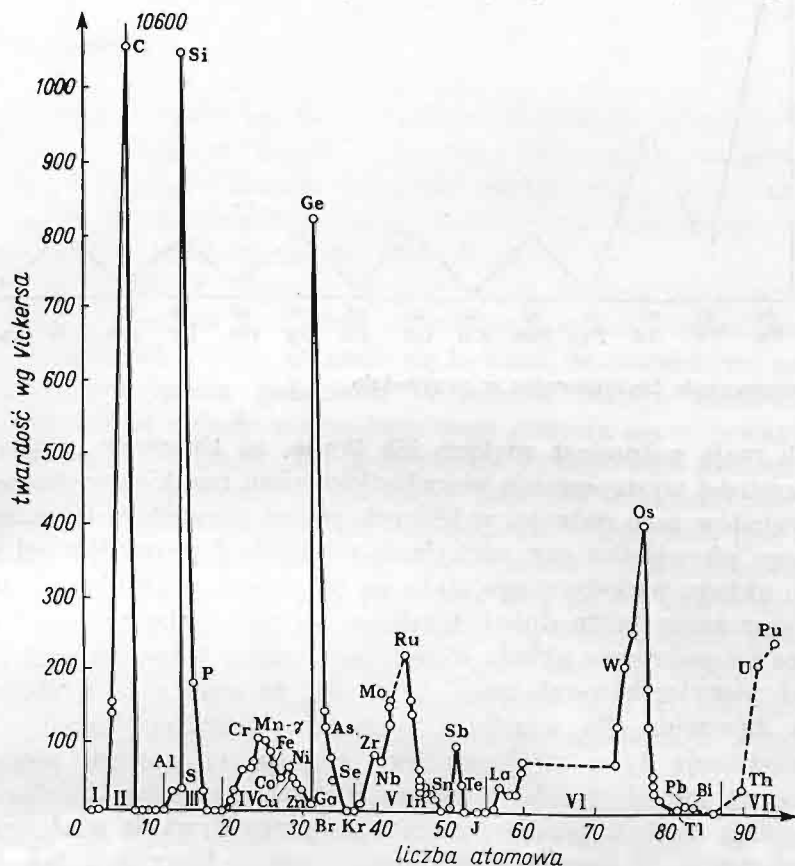
skala: $\frac{1}{1} \frac{2}{2} \frac{3}{3} \frac{4}{4} \frac{5}{5} \text{ \AA}$

1 H [k.3]	2 He	3 Li 2	4 Be 6	5 B 4	6 C α 8	7 N α 4	8 O 4	9 F 4	10 Ne 4	11 Na 2	12 Mg 6	13 Al 4	14 Si 8	15 P α met. 2	16 S 128 4	17 Cl 4	18 Ar 4	19 K 2	20 Ca 4	21 Sc	22 Ti 6	23 V 2	24 Cr 2	25 Mn 58 α β γ 4	26 Fe α β γ 4	27 Co α β 4	28 Ni 4	29 Cu 4	30 Zn 6	31 Ga 8	32 Ge 8	33 As 8 met.	34 Se 3	35 Br	36 Kr 4	37 Rb 2	38 Sr 4	39 Y	40 Zr 6	41 Nb 2	42 Mo 2	43 Ma	44 Ru 6	45 Rh 4	46 Pd 4	47 Ag 4	48 Cd 6	49 In 8	50 Sn gr w 4	51 Sb 2 met.	52 Te 3	53 J 8	54 X 4	55 Cs 2	56 Ba 2	57 La	58 Ce α β 6	59 Pr	60 Nd	61	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp
-----------------	---------	--------------	--------------	-------------	------------------	------------------	-------------	-------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------------------	---------------------	---------------	---------------	--------------	---------------	----------	---------------	--------------	---------------	------------------------------------	------------------------------	-------------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-----------------------	---------------	----------	---------------	---------------	---------------	---------	---------------	---------------	---------------	----------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	--------------------------	-----------------------	---------------	--------------	--------------	---------------	---------------	----------	-------------------------	----------	----------	----	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

□ regularna wewnętrznie centrowana
 □ regularna płasko centrowana
 ○ heksagonalna najgęstszej upakowania
 ⊠ regularna typu diamentu
 ⊠ regularna wewnętrznie centrowana
 ⊠ heksagonalna płasko centrowana
 ⊠ romboedryczna typu arsenu
 ☆ heksagonalna typu selenu
 ⊠ tetragonalna typu cyny
 ⊠ heksagonalna typu grafitu
 ⊠ heksagonalna typu rteri
 ⊠ heksagonalna typu galu
 ⊠ regularna typu β manganu
 □ regularna typu α fosforu
 ⊠ regularna typu azotu
 ⊠ rombową typu tlenu
 □ regularna typu γ manganu
 □ rombową typu siarki
 □ układ krystaliczny
 4 liczba atomów w komórce elementarnej
 □ rombową typu jodu
 □ najmniejsza odległość między atomami, Å

fizycznymi opisującymi pierwiastki, to zestawiamy je razem w układzie okresowym. W tabelicy 18 przedstawiono temperaturę topnienia i temperaturę wrzenia pierwiastków oraz wielkość jednordzeniowych jonów tych pierwiastków. Ujęcie takie jest mniej przejrzyste, pozwala jednak na jakościowe uchwycenie zależności między rozpatrywanymi wielkościami. Wreszcie można stosować układ okresowy do przedstawienia charakterystyki pierwiastków w określonym zakresie jako pewnego syntetycznie ujętego zbioru danych. Przykładem niech będzie charakterystyka strukturalna substancji prostych (tabl. 19).

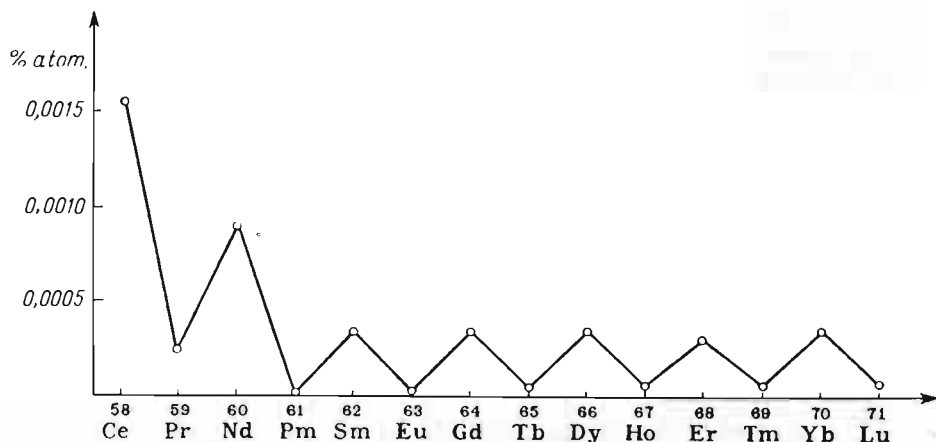
Układ okresowy pierwiastków jako całość, czy też w swych fragmentach —



Rys. 7. Twardość Vickersa w układzie okresowym według Grigorowicza

grupach lub okresach — stanowi nie tylko podstawę klasyfikacji właściwości pierwiastków dla ich ewentualnego przewidywania. Często mamy odwrotną sytuację — na podstawie oznaczonych eksperymentalnie właściwości, uporządkowanych według układu okresowego, szukamy przyczyny takiego czy innego ich przebiegu. Na rysunku 8 przedstawiono występowanie lantanowców w skorupie ziemskiej, w procentach atomowych. Okazuje się, że lantanowce o liczbach atomowych nieparzystych występują rzadziej niż lantanowce o liczbach atomowych parzystych. Znalaziona prawidłowość jest dość zaskakująca. Bliższe

zbadanie tego zagadnienia wykazało — jak wiadomo — że przyczynę tego faktu należy upatrywać w liczbie stabilnych izotopów pierwiastka, która zależy od parzystości albo nieparzystości jego liczby atomowej, co ma swoje głębsze uzasadnienie w warunkach trwałości jąder atomowych. Okazuje się mianowicie, że pierwiastki o nieparzystych liczbach atomowych mogą mieć jeden, a co najwyżej dwa stabilne izotopy. Pierwiastki o parzystych liczbach



Rys. 8. Występowanie lantanowców w przyrodzie

atomowych mają natomiast większą ich liczbę, co tłumaczy „zygzakowaty” przebieg częstości występowania pierwiastków ziem rzadkich w skorupie ziemskiej. Przykładów tego rodzaju, w których pewna prawidłowość zmian właściwości danego pierwiastka czy odchylenia od ogólnej prawidłowości w grupie lub okresie układu okresowego stały się przyczyną poszukiwania teoretycznego wytłumaczenia faktu doświadczalnego — można by przytoczyć więcej.

Mimo że na podstawie układu okresowego można jedynie z grubsza ocenić właściwości pierwiastków-substancji prostych, to należy tu podkreślić jego zasadnicze znaczenie dla wszelkich systemów klasyfikacyjnych w chemii. Będąc klasyfikacją typu strukturalnego atomów czy rdzeni pierwiastków, układ okresowy jest najczęściej podstawą różnych systemów klasyfikacyjnych, które pozwalają na dużo bardziej precyzyjne przewidywanie właściwości połączeń chemicznych. W szeregu przypadków system klasyfikacyjny związków chemicznych stanowi konsekwentne rozwinięcie układu okresowego, precyzujące inne jeszcze parametry wpływające na właściwości układów makroskopowych związków chemicznych.