

PODSTAWY KLASYFIKACJI ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH.

WODÓR, HEL I PIERWIASTKI MONODROBINOWE

A. Wykład

1.1. Wstępne wiadomości o klasyfikacji związków chemicznych

Nauka o właściwościach związków chemicznych, której podstawy są przedstawione w niniejszej książce, zajmuje się badaniem najrozmaitszych funkcji, których argumentem są związki chemiczne, a wartościami różne ich właściwości. Opiera się ona na teoretycznych i doświadczalnych dociekaniach zarówno w dziedzinie budowy materii, jak i w dziedzinie przemian chemicznych. Celem jej jest opracowywanie metod pozwalających na przewidywanie właściwości fizycznych i chemicznych związków w sposób czysto formalny lub na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych.

Formalne podejście do tego zagadnienia polega na dążeniu do stworzenia odpowiedniego aparatu matematycznego umożliwiającego obliczanie wartości ujmujących ilościowo właściwości związków chemicznych na podstawie właściwości tworzących je elementów strukturalnych. Ostatecznym rozwiązaniem byłoby stworzenie metodyki formalnej, prowadzącej od cząstek elementarnych — jako elementów wyjściowych — poprzez rdzenie atomowe i drobiny do zgodnych z wynikami doświadczalnymi właściwości zbudowanych z nich układów makroskopowych. Kierunek ten reprezentowany jest przez chemię kwantową. W dzisiejszym jednak stanie rozwoju tej dziedziny dalecy jesteśmy jeszcze od możliwości, nawet w znacznie węższym zakresie, przewidywania właściwości związków chemicznych jako wynikających z właściwości tworzących je rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych.

Odminną metodą przewidywania właściwości związków chemicznych jest metoda oparta na ich klasyfikacji, polegającej na przypisywaniu związkowi chemicznemu liczb, według których porządkuje się je w układzie zmiennej niezależnej. Poszukiwane właściwości stanowią odpowiednie wartości funkcji. Przewidywanie oparte jest w tym przypadku na oznaczonych eksperymentalnie wartościach cech pewnej liczby związków, które w drodze interpolacji można — bez obawy popełnienia większego błędu — rozszerzyć na inne połączenia. Niezwykle istotne jest przy tym ustalenie charakteru przebiegu funkcji. Niestety

i ta metodyka nie została dotychczas opracowana w wystarczającym zakresie i nie obejmuje wszystkich związków chemicznych. Jest ona jednak, jak do tej pory, jedyną metodą umożliwiającą przewidywanie właściwości związków i dlatego będzie podstawą przedstawionego tu ich opisu.

Ze względu na zasadnicze różnice między typami strukturalnymi występującymi wśród związków chemicznych nie należy się spodziewać, aby można było wszystkie związki chemiczne objąć jedną metodą klasyfikacji. W istocie bowiem niewiele strukturalnych podobieństw występuje między takimi związkami chemicznymi, jak np. dwutlenek węgla i chlorek sodowy. Dwutlenek węgla jest zbudowany z elektroodpornych drobin, zawdzięczających swe istnienie wiązaniu kowalencyjnemu i oddziałujących na siebie w układzie makroskopowym siłami dipol indukowany–dipol indukowany. Chlorek sodowy natomiast jest zbudowany z dwóch przeciwnie naładowanych drobin jeńrdordeniowych, oddziałujących na siebie siłami jonowymi. Niewiele podobieństw stwierdzimy również między związkami chemicznymi, których drobin są zbudowane z niewielu rdzeni atomowych, i tzw. związkami wielkocząsteczkowymi, których drobin składają się z setek tysięcy rdzeni. Z ogromną różnorodnością spotykamy się również i w zakresie związków należących w zasadzie do jednego typu. Dla przykładu można tu wymienić dużą grupę związków kompleksowych. Zapewne trudno będzie ująć jedną metodą klasyfikacji takie połączenia, jak sześciocyjanożelazian(II) potasu $K_4Fe(CN)_6$ i dwubenzenochrom $Cr(C_6H_6)_2$. Odrębną niewątpliwie grupę stanowią tzw. związki międzymetaliczne, będące ogniwem łączącym właściwy obszar związków chemicznych z roztworami. Sytuacja ta powoduje, iż możliwości klasyfikacyjne oparte na określonej metodyce przypisywania związkom chemicznym liczb, są z reguły ograniczone do ściśle zdefiniowanych grup związków chemicznych. Pierwszym zatem zabiegiem poprzedzającym właściwą klasyfikację będzie wyodrębnienie spośród związków chemicznych określonej grupy, wewnątrz której przeprowadza się klasyfikację przez przypisanie liczb poszczególnym jej elementom.

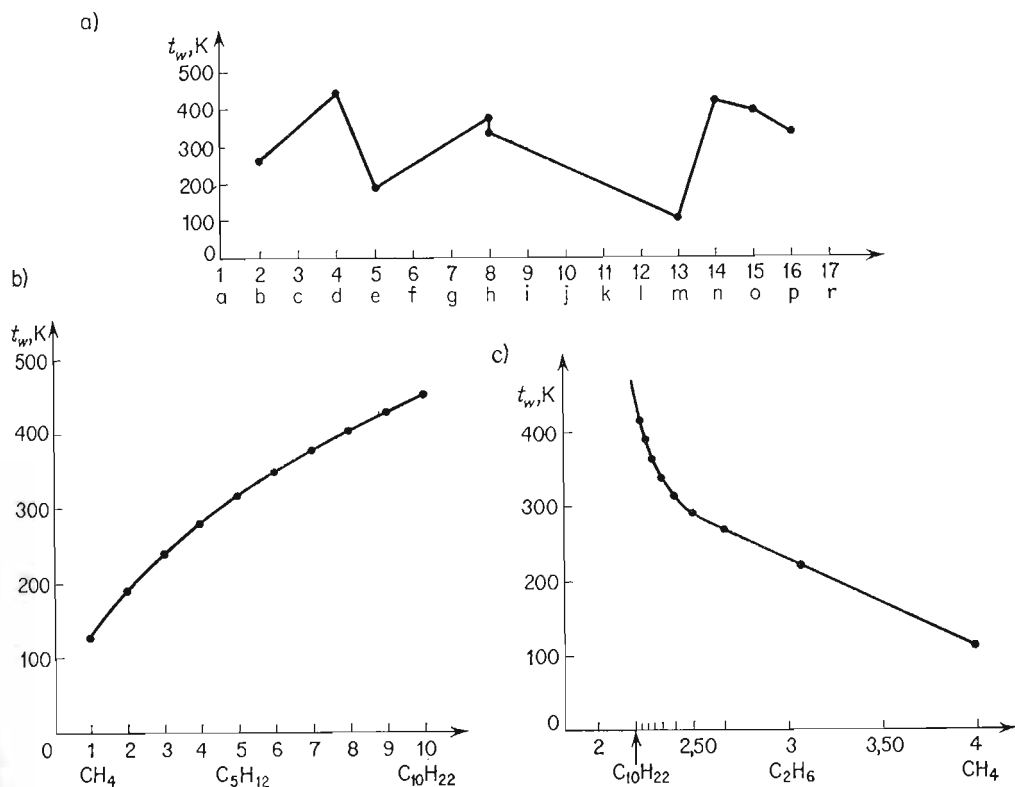
Podział związków chemicznych na grupy należy do najstarszych metod ich porządkowania. Przypisanie jakiegokolwiek cechy związkowi chemicznemu pozwala na ujęcie w grupę połączeń obdarzonych tą samą cechą. Wprowadzenie nowej cechy wyodrębnia z grupy określonej pierwszą cechą podgrupę, z której można wyodrębnić z kolei jeszcze mniejszą grupę przez wprowadzenie kolejnego ograniczenia właściwości. Postępując w ten sposób można ograniczać liczebność grupy związków chemicznych, przy czym granice tego sposobu postępowania stanowi grupa składająca się z jednego tylko elementu — jednego związku chemicznego, a nawet określonej jego odmiany. Można np. spośród związków chemicznych wyodrębnić grupę związków zawierających w swym składzie pierwiastek tlen. Grupa ta może zostać ograniczona przez sprecyzowanie dodatkowego warunku występowania w połączeniach anionu wodorotlenkowego. Z grupy wodorotlenków można z kolei wyodrębnić wodorotlenki o charakterze zasadowym, spośród nich zaś następną węższą grupę wodorotlenków litowców (metali alkalicznych). Ograniczając typ kationu, np. do kationu sodowego, zawęża się grupę do jednego związku chemicznego — wodorotlenku sodowego.

W przykładzie tym posłużono się tylko dwoma typami cech grupowych, a mianowicie cechami związanymi ze składem chemicznym związków oraz cechami związanymi z ich udziałem w konkretnym procesie chemicznym (kwasowo-zasadowym). Oczywiście nie są to jedyne cechy grupowe stosowane do definiowania grup związków. Ogólnie cechy grupowe można podzielić na trzy kategorie: 1) cechy strukturalne związane z budową związków

chemicznych, a w szczególności z ich składem jakościowym i ilościowym, z budową drobin i z budową układów makroskopowych, 2) cechy związane z właściwościami związków, zarówno fizycznymi jak i chemicznymi, 3) cechy określające zastosowanie praktyczne związków chemicznych, nieprzydatne do celów omawianej klasyfikacji.

Sposób wyodrębnienia grupy związków jest ściśle związany z zamierzonym sposobem przypisywania związkom chemicznym wartości liczbowych, według których zostają one odłożone w obszarze zmiennej niezależnej. W najprostszym przypadku przypisania indywiduom chemicznym po jednej wartości liczbowej uzyskuje się możliwość rozmieszczenia ich na osi liczbowej — utworzenia tzw. *szeregu związków*. Obranie właściwej metody numerowania ma ogromne znaczenie dla poszukiwania w drodze interpolacji czy ekstrapolacji nieoznaczonych doświadczalnie cech związków chemicznych na podstawie zmierzonych cech innych połączeń należących do klasyfikowanej grupy. Łatwo uzasadnić, że przebieg funkcji związki chemiczne — ich właściwości zależy wyłącznie od obranej zasady numeracji.

Na rysunku 1.1 przedstawiono przykładowe przebiegi temperatur wrzenia dziesięciu nasyconych węglowodorów o łańcuchach nierozgałęzionych, odkładanych na osi liczbowej



Rys. 1.1. Przebieg funkcji związki chemiczne — ich właściwości w zależności od sposobu uporządkowania argumentu: a) alfabetycznie, b) według liczby rdzeni węgla, c) według stosunku liczby rdzeni węgla do liczby rdzeni węgla

według różnych zasad, przedstawionych w tabl. 1.1. Przypisano tu wartości liczbowe zgodnie z pierwszą literą nazwy związku (rys. 1.1.a), zgodnie z liczbą rdzeni węgla (rys. 1.1.b) i wreszcie zgodnie z liczbą wyrażającą stosunek liczby rdzeni węgla do liczby rdzeni węgla

(rys. 1.1c). W dwóch ostatnich przypadkach uzyskano tę samą, ale odwrotną kolejność rozmieszczenia połączeń na osi rzędnych, różne natomiast są odległości między położeniami związków na osi odciętych. Jest również oczywiste, że w danej grupie połączeń istnieje tylko jedna w zasadzie kolejność ich rozmieszczenia (jedna prosta i jedna odwrotna), przy której

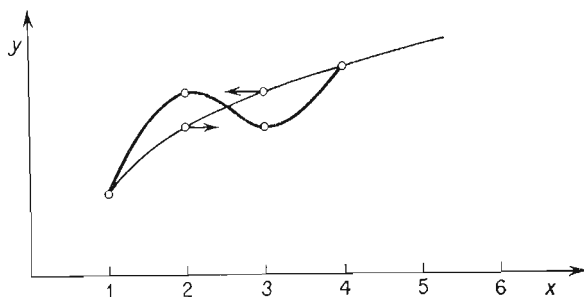
Tablica 1.1

Przypisywanie wartości liczbowych związkom według różnych zasad

Nazwa związku	Wzór związku	Wartość funkcji (temperatura wrzenia, K)	Argument funkcji kodowany według zasady przedstawionej graficznie na		
			rys. 1.1a	rys. 1.1b	rys. 1.1c
Metan	CH_4	113	13	1	4,00
Etan	C_2H_6	185	5	2	3,00
Propan	C_3H_8	229	16	3	2,66
Butan	C_4H_{10}	272	2	4	2,50
Pentan	C_5H_{12}	309	16	5	2,40
Heksan	C_6H_{14}	342	8	6	2,33
Heptan	C_7H_{16}	371	8	7	2,28
Oktan	C_8H_{18}	398	15	8	2,25
Nonan	C_9H_{20}	424	14	9	2,22
Dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	447	4	10	2,20

interesująca nas cecha związku, odłożona jako wartość funkcji, leży na krzywej monotonicznej. Przedstawienie bowiem którejkolwiek pary związków na osi liczbowej, na której zostały one uporządkowane tak, aby przebieg wartości funkcji był monotoniczny, prowadzi do niemonotoniczności krzywej (rys. 1.2).

Łatwo uzasadnić, że w ramach danej grupy związków zawsze można ustawić związki chemiczne w takiej kolejności i w takich od siebie odstępach, że wartości funkcji (właści-



Rys. 1.2. Powstawanie niemonotoniczności krzywej, na której leżą wartości funkcji: związki chemiczne – ich właściwości (x – liczba przypisana związkowi chemicznemu, y – wartość liczbową wybranej właściwości związku chemicznego)

wości) będą leżały na krzywej monotonicznej. Mogą natomiast wystąpić trudności w zdefiniowaniu metody przypisania związkom wartości liczbowych wynikających z ich cech strukturalnych czy innych cech ogólniejszej natury.

Na podstawie tych rozważań można wypowiedzieć twierdzenie, iż w ramach określonej grupy związków chemicznych istnieje jeden w zasadzie sposób uporządkowania ich na osi liczbowej, przy którym przebieg wartości funkcji (właściwości) jest monotoniczny.



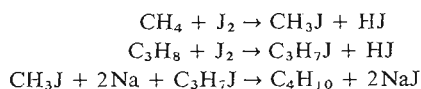
Należy podkreślić, że funkcja związku chemicznego – ich właściwości ma zawsze charakter dyskretny, niezależnie od sposobu, w jaki przypisujemy im wartości liczbowe, a traktowanie jej przebiegu jako ciągłego jest całkowicie sztuczne i przeprowadzane jest z reguły tylko dlatego, że funkcje ciągłe są dużo lepiej zbadane niż funkcje dyskretne.

Oś liczbowa, na której wyróżniono punkty odpowiadające kolejnym liczbom, przypisanym według określonej zasady związkom klasyfikowanej grupy, nazywamy *osią klasyfikacyjną*. Z punktu widzenia wzajemnego rozmieszczenia związków wyróżnimy dwa rodzaje osi klasyfikacyjnych:

— *osie klasyfikacyjne stałe*, na których następujące po sobie związki są rozmieszczone w takich samych odległościach na osi liczbowej (rys. 1.1b);

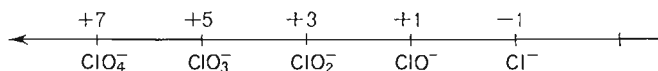
— *osie klasyfikacyjne zmienne*, na których następujące po sobie związki są rozmieszczone w różnych odstępach na osi liczbowej (rys. 1.1c).

Przebudowa strukturalna związku chemicznego, prowadząca do otrzymania innego związku, następuje w wyniku przeprowadzenia odpowiednich procesów chemicznych. Na przykład przejście od jednego członu, np. C_3H_8 przedstawionego na rys. 1.1b szeregu węglowodorów, do członu następnego, np. C_4H_{10} , następuje w złożonej reakcji chemicznej, w której można wyróżnić następujące stadia:



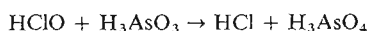
Struktury zestawione na osi zmiennych niezależnych na rys. 1.1b są zatem powiązane z sobą złożonym procesem chemicznym. Tego rodzaju klasyfikacja jest z chemicznego punktu widzenia mniej wartościowa i może być przydatna jedynie do przewidywania właściwości fizycznych związków. Oś klasyfikacyjną, której punkty odpowiadają strukturom chemicznym, a przejście od punktu do punktu nie odpowiada przemianie elementarnej, nazywamy *osią słabą*.

Dla niektórych grup związków udaje się dokonać takiego ich opisu cyfrowego, który z jednej strony odzwierciedla strukturę związków, a z drugiej strony elementarne przekształcenia, jakim mogą one ulegać. Rozpatrzmy np. klasyfikację tlenowych i beztlenowych kwasów chloru, którym przypisano liczby zgodnie z wartością stopnia utlenienia chloru (rys. 1.3). Poszczególne punkty na osi odpowiadają strukturom, natomiast przejście od



Rys. 1.3. Klasyfikacja tlenowych i beztlenowych kwasów chloru

punktu do punktu jest związane z elementarną przemianą utleniania lub redukcji, sprzężoną z równoczesnym procesem kwasowo-zasadowym i polegającą na zamianie podstawników tlenkowych O^{2-} przy centralnym rdzeniu chloru na pary elektronowe, np.:

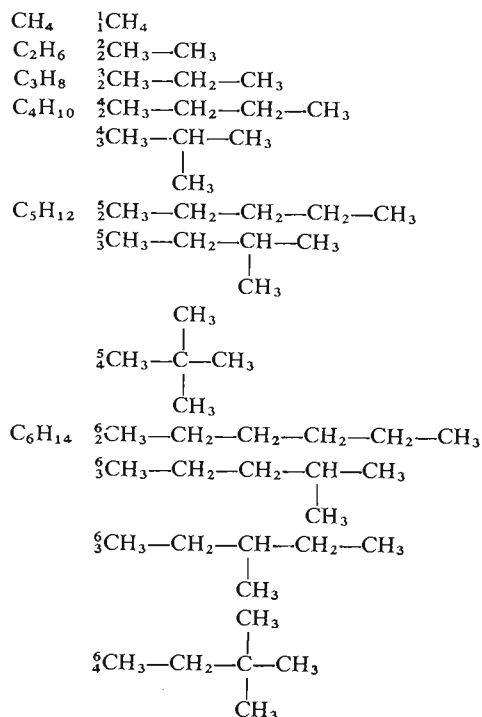


Tego rodzaju klasyfikacja obok informacji strukturalnej zawiera również informacje dotyczące procesów elementarnych, prowadzących do otrzymania określonych związków z innych, objętych systemem klasyfikacyjnym.

Drugim zatem ważnym podziałem osi klasyfikacyjnych jest ich podział na *osie słabe*, na których punkt odzwierciedla strukturę, a przejście od punktu do punktu nie odpowiada

przemianie elementarnej, oraz na *osie mocne*, w których punkty reprezentujące struktury są powiązane elementarnymi przemianami.

Tworzenie szeregów związków jest najpowszechniejszą metodą ich klasyfikacji. W każdej rozsądnie zdefiniowanej grupie związków udaje się z reguły obrać jakąś zasadę odkładania ich na osi liczbowej. System ten, chociaż uniwersalny, nie odznacza się jednak zazwyczaj wystarczającą rozdzielczością, zwłaszcza wtedy, gdy dążymy do sklasyfikowania związków w większych grupach. Wróćmy do przykładu z węglowodorami, w którym sklasyfikowana grupa była ograniczona jedynie do węglowodorów nasyconych o prostym łańcuchu. Jeśli rozszerzylibyśmy grupę związków i chcielibyśmy ująć w niej wszystkie węglowodory nasycone, to wówczas, przy stosowanej metodyce przypisywania związkom chemicznym liczb według liczby rdzeni węgla, każdy punkt na osi odciętych odpowiadałby większej liczbie struktur, zgodnie z liczbą izomerów poszczególnych węglowodorów. Pierwsze trzy węglowodory: metan, etan i propan, nie mają odmian izomerycznych, ale już butan C_4H_{10} ma dwie odmiany, pentan C_5H_{12} — trzy odmiany, a ostatni z klasyfikowanych tu węglowodorów dekan $C_{10}H_{22}$ — 75 izomerów. W takiej sytuacji selektywność systemu jest niewystarczająca, gdyż w przypadku np. dekanu w jednym punkcie zgrupowano by 75 różnych struktur.

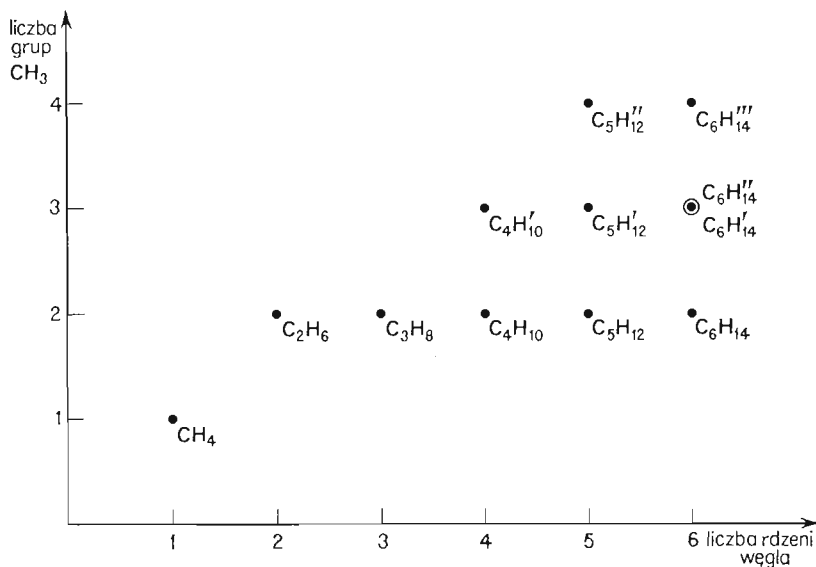


Rys. 1.4. Opis cyfrowy węglowodorów uwzględniający obok liczby rdzeni węgla liczbę grup CH_3

Zwiększenie selektywności systemu klasyfikacyjnego może być dokonane jedynie przez przypisanie związkom chemicznym dalszych wartości liczbowych. W omawianym przypadku można zwiększyć w pewnym stopniu selektywność klasyfikacji (tj. zmniejszyć liczbę struktur przypisanych poszczególnym punktom) przez wprowadzenie następnej liczby do

opisu cyfrowego związków, odpowiadającej np. liczbie grup CH_3 w węglowodorze. Na rysunku 1.4 przedstawiono struktury pierwszych sześciu węglowodorów wraz z takim właśnie ich opisem cyfrowym.

Przypisanie dwóch wartości liczbowych każdemu ze związków w klasyfikacji prowadzi do dwuwymiarowego systemu klasyfikacyjnego zawartego między dwiema osiami klasyfikacyjnymi, przedstawionego na rys. 1.5. Widzimy tu, że mimo osiągnięcia większej rozdzielczości nie udało się przez wprowadzenie drugiej liczby klasyfikującej osiągnąć pełnej selektywności systemu i już w szóstym z kolei węglowodorze istnieją różne struktury określone tym samym punktem klasyfikacji. Sytuacja ta oczywiście pogarsza się w miarę wzrostu



Rys. 1.5. Klasyfikacja węglowodorów według liczby rdzeni węgla i liczby grup CH_3

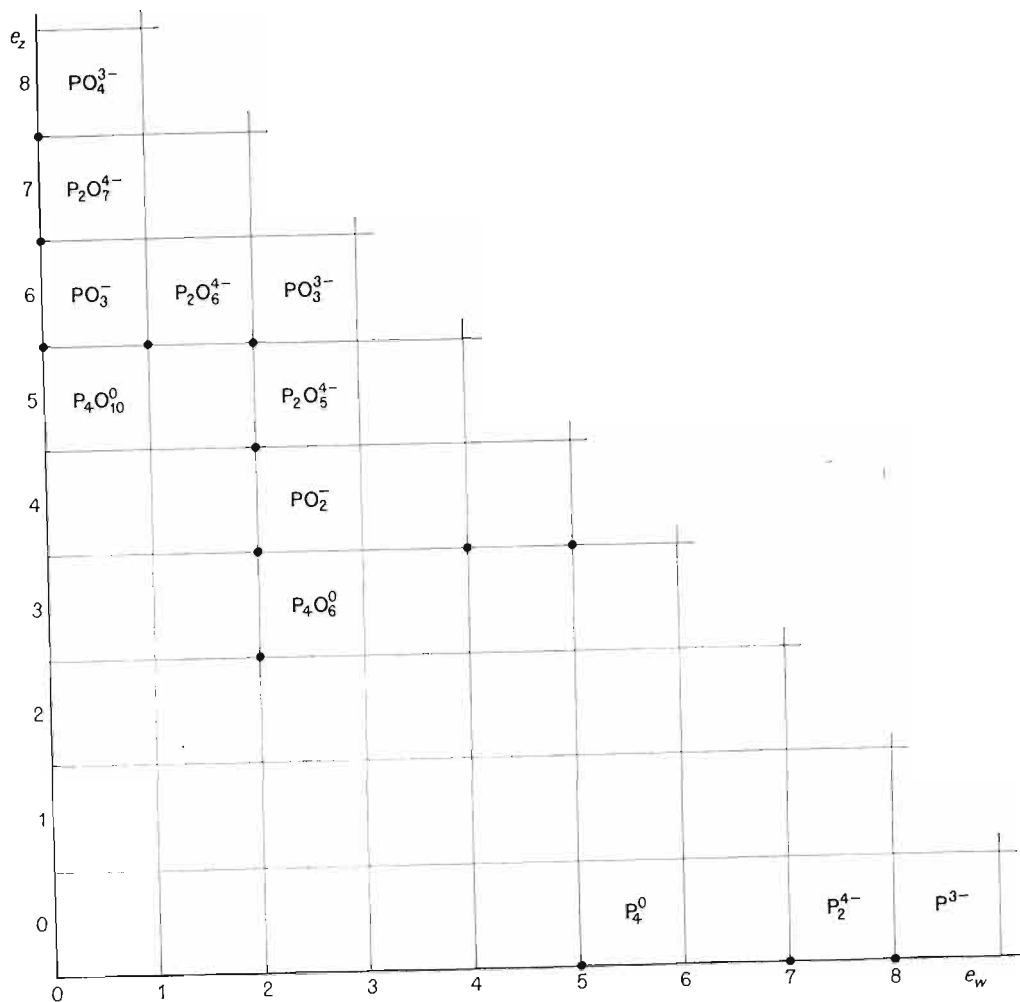
liczby rdzeni węgla w węglowodorze. Kolejne zwiększenie selektywności jest możliwe przez dalsze precyzowanie cyfrowego opisu związków, polegające na wprowadzaniu trzeciego i dalszych wskaźników cyfrowych. Powoduje to oczywiście przejście od dwuwymiarowych do trój- i więcej wymiarowych przestrzeni klasyfikacyjnych, stanowiących układ zmiennych niezależnych, w stosunku do którego odkłada się właściwości związków chemicznych ujęte jako wartości funkcji.

Przestrzeń klasyfikacyjną nazwano przestrzeń wyznaczoną osiami klasyfikacyjnymi, w której wyróżniono punkty odpowiadające zespołom liczb przypisywanych według określonej zasady związkom klasyfikowanej grupy.

Rozbudowa układu klasyfikacyjnego drogą wprowadzania kolejnych słabych osi klasyfikacyjnych, prowadząca do słabej przestrzeni klasyfikacyjnej, jest z reguły stosunkowo łatwa. Znacznie trudniej rozbudowuje się mocne osie klasyfikacyjne w celu otrzymania mocnego układu wielowymiarowego. Jest to możliwe dopiero w przypadku sformułowania drugiej liczby (i dalszych liczb), która odpowiadałaby przemianie elementarnej dającej się sprzęgać z przemianą charakterystyczną dla pierwszej osi. Przykładem takiego układu klasyfikacyjnego może być układ osi, na których odkłada się wartości e_z i e_w w celu klasyfikacji drobin prostych; zostanie on szczegółowo przedstawiony dalej. Mocny układ kla-

syfikacyjny oparty na dwóch odpowiadających sobie osiach mocnych, tj. takich osiach, których punkty są powiązane przemianami dającymi się sprzęgać, jest układem mocnym nie tylko w kierunkach osiowych, ale również i w innych wybranych kierunkach.

Na rysunku 1.6 przedstawiono klasyfikację bezprotonowych drobin tlenowych i bez-tlenowych fosforu w układzie osi e_z i e_w . Zgodnie z jednolitą teorią kwasów, zasad, utle-niaczy i reduktorów drobinę w szeregach poziomych ($e_z = \text{const}$) są powiązane przemianą

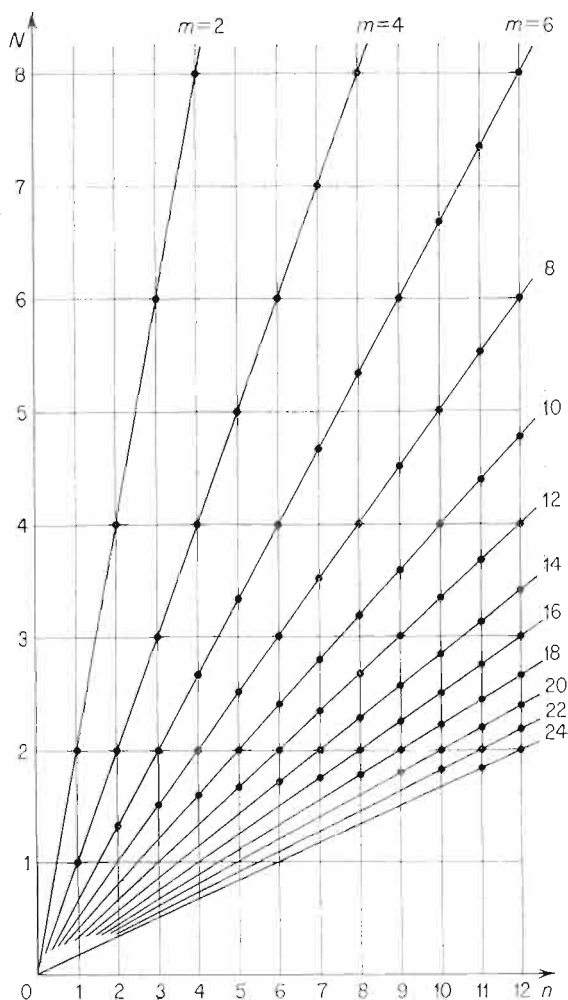


Rys. 1.6. Klasyfikacja tlenowych i beztlenowych prostych drobin fosforu według opisujących je liczb e_z i e_w

red-ox, a drobinę w szeregach pionowych ($e_w = \text{const}$) przemianą ac-bas. Jest to zgodne z charakterem zastosowanych osi klasyfikacyjnych. W układzie tym pojawia się jeszcze jeden sprzężony kierunek mocny dla szeregów o $e_z + e_w = \text{const}$, położonych na przeciwprostokątnych, na których są one powiązane procesem sprzężonym redac-oxbas.

Ogólnie rzecz biorąc, osie zmienne i stałe oraz mocne i słabe mogą być kojarzone z sobą w różny sposób, prowadzi to do dwu- lub więcej wymiarowych homo- lub heterogenicznych układów opartych na różno- lub równocennych osiach klasyfikacyjnych.

Przykładem heterogenicznego układu klasyfikacyjnego może być *klasyfikacja węglowodorów Jurkiewicza*, oparta na jednej słabej osi stałej i jednej słabej osi zmiennej. Podstawową siatkę tego układu, której węzły odpowiadają położeniom węglowodorów, przedstawiono na rys. 1.7. Na osi poziomej odłożono liczbę rdzeni węgla n (jest to oś stała), na zmiennej

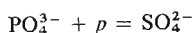


Rys. 1.7. Klasyfikacja węglowodorów metodą Jurkiewicza

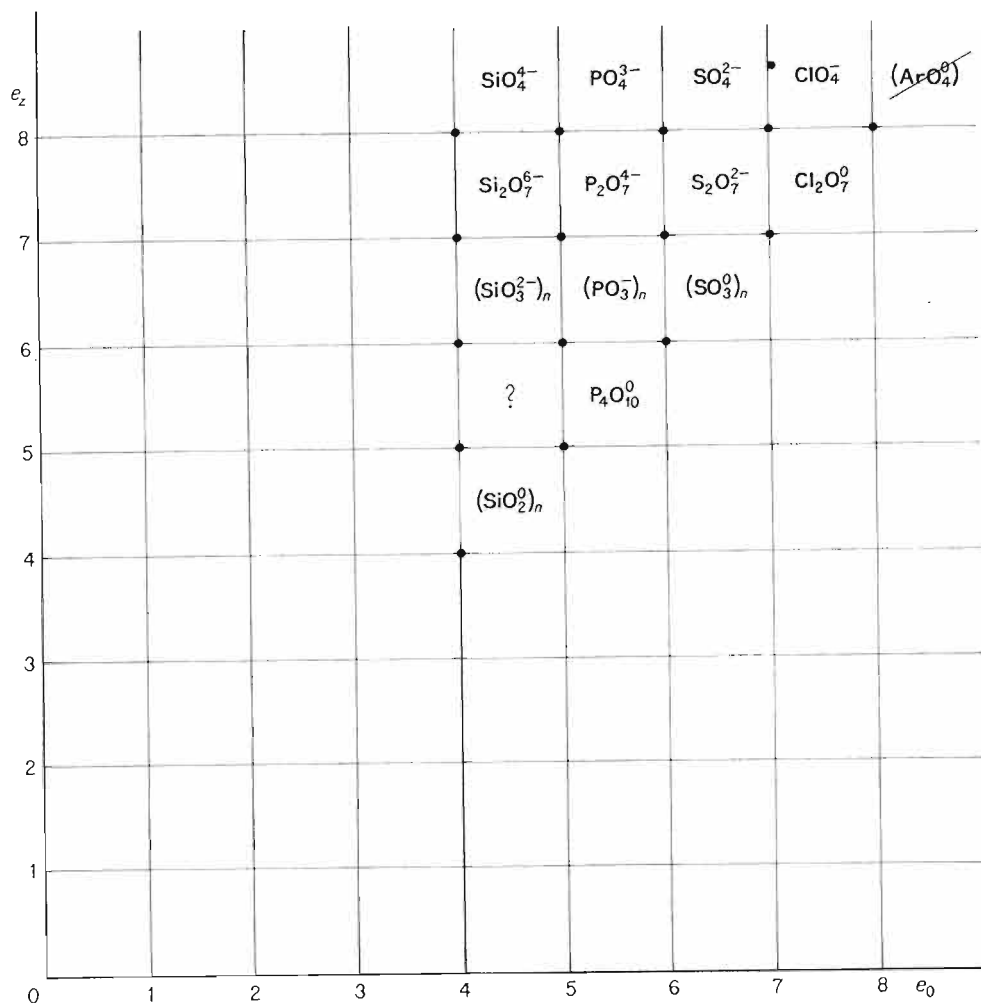
nej osi pionowej natomiast odłożono bardziej złożoną wartość liczbową $N = 4n/m$, gdzie n - liczba rdzeni węgla, m - liczba rdzeni wodoru w węglowodorze.

Innym przykładem heterogenicznego układu klasyfikacyjnego może być układ, w którym klasyfikuje się drobinę tlenową na najwyższym stopniu utlenienia pierwiastków należących do jednego okresu. Stosując osie, na których odkłada się liczby e_e oraz ładunek rdzenia centralnego e_0 , dochodzimy do układu przedstawionego na rys. 1.8. Układ ten jest mocny jedynie w kierunku szeregu drobin tego samego pierwiastka (poszczególne punkty powiązane są przemianą ac-bas). Druga oś z chemicznego punktu widzenia jest osią słabą, gdyż np. przejście od PO_4^{3-} do SO_4^{2-} nie odbywa się na drodze procesu elementarnego w sensie

chemicznym. Z jądrowego punktu widzenia natomiast oś ta ma charakter osi mocnej, przekształcenie bowiem PO_4^{3-} w SO_4^{2-} może być skutkiem jednostkowej przemiany jądrowej polegającej na przyłączeniu protonu:



Ta przemiana jądrowa nie sprzęga się jednak z procesem kwasowo-zasadowym i dlatego układ zarówno przy jednej jak i drugiej ocenie charakteru osi jest układem heterogenicznym,



Rys. 1.8. Klasyfikacja drobin według liczby e_z i ładunku rdzenia centralnego e_0

w którym mocne kierunki są jedynie kierunkami osiowymi, zgodnymi z osiami mocnymi, gdyż zastosowane osie nie generują nowych kierunków mocnych.

Rozpatrywanie właściwości związków chemicznych na podstawie określonych systemów klasyfikacyjnych pozwala nie tylko na przewidywanie, ale również na określenie prawidłowości zmian właściwości klasyfikowanych związków, co daje pełniejszy pogląd na poszczególne działy chemii opisowej. Niestety, jak to już uprzednio stwierdzono, systemy klasyfikacyjne nie pokrywają równomiernie całego obszaru obejmowanego pojęciem

związku chemicznego. Dla niektórych grup, w szczególności dla połączeń prostych, dysponujemy już w tej chwili mocnymi dwu- lub więcej wymiarowymi układami klasyfikacyjnymi, o wystarczającej selektywności, dla innych grup związków opracowano słabe wieloosiowe układy klasyfikacyjne (jak np. dwuwymiarowa klasyfikacja węglowodorów Jurkiewicza). Dla wielu jednak innych grup połączeń nie opracowano dotychczas szerszych metod ich klasyfikacji i w tym zakresie można korzystać jedynie z jednoosiowych, na ogół mniej wartościowych, układów klasyfikacyjnych, umożliwiających badanie prawidłowości zmian cech związków chemicznych jedynie w izolowanych szeregach związków.

Spośród wielu możliwości ogólnego porządku przedstawienia związków chemicznych w wykładzie chemii opisowej, wybrano dla tego wykładu sposób pozwalający na najszersze wykorzystanie znanych dzisiaj metod klasyfikacji związków chemicznych.

Aby pełniej uzasadnić następstwo przedstawiania materiału opisowego, dokonamy najpierw bardziej szczegółowego przeglądu metod klasyfikacyjnych, które będą tu w pełnijszy sposób wykorzystane.

1.2. Układ okresowy jako klasyfikacja związków chemicznych

Układ okresowy Mendelejewa w ścisłym tego słowa znaczeniu jest klasyfikacją bądź atomów, bądź rdzeni pierwiastków. Zagadnienie to zostało szczegółowo przedstawione w I tomie niniejszego podręcznika, w którym za podstawowe pojęcia strukturalne przyjęto atomy, a rdzenie atomowe. Przy takim założeniu będziemy traktować układ okresowy jedynie jako klasyfikację rdzeni atomowych, będących podstawowymi elementami strukturalnymi związków chemicznych.

Z klasyfikacyjnego punktu widzenia układ okresowy jest dwuwymiarową klasyfikacją opartą na osiach stałych, z których jedna ma charakter osi mocnej dzięki powiązaniu następujących po sobie struktur prostą przemianą jądrową polegającą na akceptacji lub emisji protonów. Druga oś układu okresowego jest natomiast osią słabą. Otrzymana przestrzeń klasyfikacyjna ma zatem charakter niehomogeniczny i pozwala na wyróżnianie jedynie szeregów poziomych w ramach poszczególnych okresów i szeregów pionowych w ramach grup. Dodatkowe ograniczenia są narzucane podziałem pierwiastków na *pierwiastki główne* (blok *sp*), *pierwiastki przejściowe* (blok *dsp*) i *pierwiastki wewnątrzprzejściowe* (blok *fdsp*). Rdzeniowa wersja układu okresowego, omówiona szczegółowo w I tomie podręcznika, jest przedstawiona na rys. 1.9.

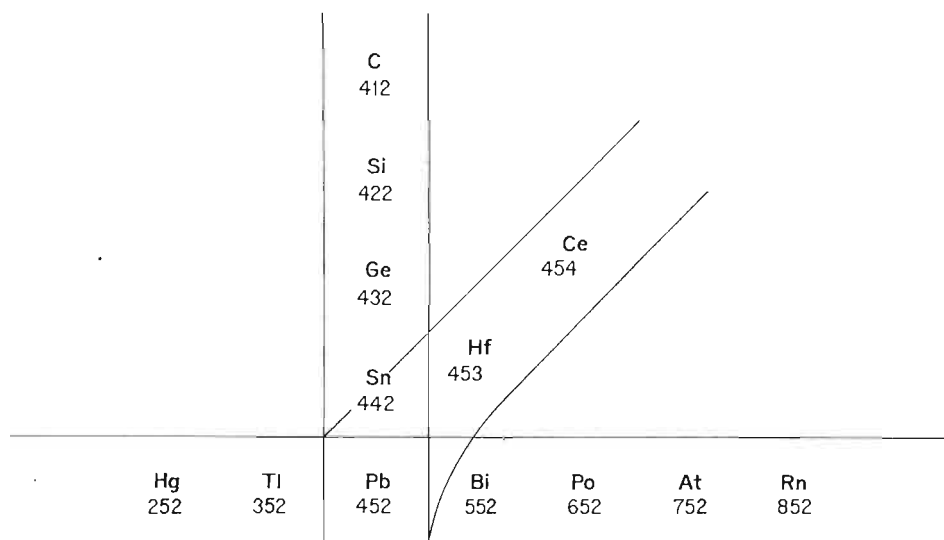
Pierwiastek chemiczny jest opisany w układzie okresowym trzema liczbami. Pierwsza z nich jest równa ładunkowi rdzenia atomowego i określa, do której grupy układu okresowego należy pierwiastek. Druga jest równa liczbie powłok elektronowych rdzenia i mówi, do którego okresu należy pierwiastek. Trzecia wreszcie liczba pozwala na rozróżnienie, zwłaszcza w okresach dalszych, kilku pierwiastków obsadzających pole tego samego okresu i tej samej grupy, odznaczających się odmienną strukturą powłok walencyjnych. Wartość tej liczby dla bloku *s* (wodór, hel) wynosi 1, dla bloku *sp* — 2, dla bloku *dsp* — 3, a dla bloku *fdsp* — 4, jest więc zgodna z najwyższą wartością dodatkowej liczby kwantowej opisującej podpowłoki walencyjne.

Klasyfikacyjnie opiszemy zatem pierwiastek nie jedną liczbą (liczbą atomową), a zespołem trzech liczb, określających jego położenie w układzie okresowym. Szeregi pierwiast-

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

Rys. 1.9. Rdzeniowa wersja układu okresowego

ków wynikające z układu okresowego można wówczas formułować jako szeregi powstałe z uzmiennienia jednej z trzech liczb opisujących pierwiastek. Na przykład pierwiastek 82, ołów, jest opisany liczbami 4, 5 i 2. Należy on do szeregu pierwiastków tego samego okresu, w którym zmienia się ładunek rdzenia, a nie zmienia się liczba powłok elektronowych rdzenia (5) i stan walencyjny (2). Do okresu tego należą: rtęć (2, 5, 2), tal (3, 5, 2), ołów (4, 5, 2), bizmut (5, 5, 2), polon (6, 5, 2), astat (7, 5, 2) i radon (8, 5, 2). Ładunek rdzenia zmienia się w tym szeregu od +2 dla rtęci do +8 dla radonu. Uzmiennienie drugiej z kolei liczby opisującej pierwiastek ołów, liczby powłok rdzeniowych (5), przy zachowaniu stałości dwóch pozostałych, prowadzi do utworzenia szeregu w ramach grupy układu okresowego, do którego należą: węgiel (4, 1, 2), krzem (4, 2, 2), german (4, 3, 2), cyna (4, 4, 2), i ołów (4, 5, 2) oraz nie wykryty pierwiastek 114 (4, 6, 2). Zmiana wreszcie ostatniego wskaźnika pozwala na utworzenie szeregu wewnątrz tej samej grupy i tego samego okresu, do którego należą pierwiastki różniące się jedynie strukturą walencyjną. Będzie to: cer (4, 5, 4), hafn (4, 5, 3) i ołów (4, 5, 2). Szeregi te przedstawiono na rys. 1.10.



Rys. 1.10. Szeregi pierwiastków w układzie okresowym

Już od czasu prac Mendelejewa występowały tendencje wykorzystania układu okresowego bezpośrednio do klasyfikacji związków chemicznych przez przypisywanie poszczególnym polom układu okresowego określonych, na ogół tylko dwupierwiastkowych związków, jak np. fluorków, tlenków czy azotków poszczególnych pierwiastków. Stosunkowo wcześniej okazało się, że taka metoda klasyfikacji nie prowadzi do zadowalających wyników. Jest to spowodowane przede wszystkim tym, że na właściwości makroskopowego układu związku chemicznego, poza budową tworzących go rdzeni atomowych, wpływają w sposób decydujący inne czynniki strukturalne, takie jak charakter wiązań, struktura krystaliczna układu itp., nie ujęte w systemie Mendelejewa. Rozdzielczość układu określonego w stosunku do prostych, nawet dwupierwiastkowych związków nie jest duża i wielu jego polom musimy przypisać po kilku przedstawicieli. Przykładem w zakresie połączeń tlenowych mogą być chociażby tlenki siarki SO , SO_2 i SO_3 , które znajdują się w jednym polu — polu pierwiastka siarki.

Trudności w zakresie zastosowania układu okresowego wystąpiły nawet w przypadku połączeń jednopierwiastkowych, tzw. substancji prostych. Również i wówczas wpływ na właściwości układu makroskopowego mają parametry strukturalne nie objęte tak pomyślanym systemem klasyfikacyjnym, a zjawisko alotropii powoduje, iż wiele pól jest obsadzonych kilkoma substancjami prostymi, jak to ma np. miejsce w przypadku tlenu, w polu którego obok tlenu dwuatomowego O_2 znajdzie się również jego odmiana trójatomowa — ozon O_3 .

Dobre wyniki uzyskuje się natomiast zawsze wtedy, gdy wykorzystuje się układ okresowy do badania właściwości drobin jednordzeniowych, przede wszystkim drobin-rdzeni, takich jak kationy Li^+ , Na^+ , K^+ itd. oraz Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} itp. Na podstawie układu okresowego można również przewidywać właściwości jednordzeniowych drobin z kompletem elektronów walencyjnych, takich jak He^0 , Ne^0 , Kr^0 itd. oraz F^- , Cl^- , Br^- itp. W dalszych naszych rozważaniach zastosujemy układ okresowy jako metodę klasyfikacji takich właśnie drobin. Właściwości tego rodzaju jednordzeniowych elementów strukturalnych zależą bowiem przede wszystkim od ich ładunków i z tego też względu bardziej celowym jest porównywanie ich cech w grupach układu okresowego, do których należą pierwiastki o takim samym ładunku rdzenia.

Analiza cech drobin bardziej złożonych, wielordzeniowych, wymaga natomiast stosowania szerszych systemów klasyfikacyjnych, których podstawy zostaną omówione w następnych paragrafach.

Pewne ograniczone grupy połączeń można rozpatrywać na podstawie układu okresowego pod warunkiem ustalenia wszystkich parametrów strukturalnych z wyjątkiem jednego. Pierwszym, który wskazał na takie możliwości, był Langmuir, ujmujący bardziej złożone drobinę w tzw. *szeregi izosteryczne*. Przykładem takiego szeregu może być szereg anionów tlenowych pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego: SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- . W szeregu tym zachowane są wszystkie elementy struktury przy dopuszczeniu zmienności jedynie pierwiastka centralnego. Sformułowanie szeregów izosterycznych, w których właściwości drobin zmieniają się w sposób ściśle monotoniczny, wskazało na istnienie głębokich podobieństw w strukturach drobin należących do tego samego okresu. Dziwić się należy, że dopiero w 50 lat później zaczęły się pojawiać tendencje do szerszego wykorzystania szeregów związków pierwiastków tego samego okresu układu okresowego.

Tradycja rozpatrywania w ramach chemii opisowej przede wszystkim analogii w grupach układu okresowego pochodzi z pierwszych prac nad układem okresowym Mendelejewa, a więc sprzed 100 lat, kiedy jeden z podstawowych problemów chemii opisowej stanowiły składy stechiometryczne związków, o których wewnętrznej strukturze nie miano właściwie żadnego pojęcia. Metoda klasyfikacyjna, pozwalająca na przewidywanie stechiometrii, wydawała się wówczas szczególnie użyteczna. Układ okresowy stwarzał takie możliwości. Okazało się, że połączenia pierwiastków należących do tej samej grupy układu mają analogiczne składy stechiometryczne, jak np. HF , HCl , HBr czy też N_2O_5 , As_2O_5 .

Sukces, jaki odniósł układ okresowy w zakresie ustalania stechiometrii związków, był tak ogromny, że do dziś jeszcze, wbrew oczywistym faktom, chemicy patrząc na układ okresowy widzą przede wszystkim grupy pierwiastków. Tymczasem późniejsze szczegółowsze badania struktur związków chemicznych, które stały się możliwe dzięki zastosowaniu nie znanych 100 lat temu metod badawczych, pozwoliły głębiej wnikać w budowę cząsteczek związków chemicznych i stwierdzić, że stosunki stechiometryczne w odpowiadają-

cych sobie związkach należących do tej samej grupy układu okresowego są w rzeczywistości bardziej złożone. Okazało się np., że wzór chemiczny drobin składających się na fluorowodor jest inny niż drobin chlorowodoru. Drobin fluorowodoru okazały się być bi-, tetra- czy heksamerami $[(\text{HF})_n]$, podczas gdy drobin chlorowodoru są monomerami (HCl). Wykazano następnie, że tlenek N_2O_5 jest związkiem heterodrobinowym i składa się z kationów NO_2^+ i anionów NO_3^- , a pięciotlenek fosforu składa się z drobin o wzorze P_4O_{10} .

Mimo stwierdzenia tych i wielu, wielu innych faktów wskazujących na mniejszą klasyfikacyjną przydatność szeregów związków pierwiastków należących do jednej grupy układu okresowego, z niezwykle trudnym toruje sobie drogę teza o szczególnym klasyfikacyjnym znaczeniu szeregów związków pierwiastków należących do tego samego okresu. Istnienie głębszych podobieństw strukturalnych w okresach, z klasyfikacyjnego punktu widzenia, jest zupełnie zrozumiałe, gdyż właśnie oś pozioma układu okresowego jest osią mocną, podczas gdy oś pionowa jest osią słabą.

W tym podręczniku będziemy zestawiali szeregi związków tak, by przebiegi właściwości odkładane jako wartości funkcji były monotoniczne, co ma miejsce właśnie w szeregach zestawianych na podstawie okresów układu okresowego. Jedynie pierwiastki nie mające zdolności do wiązania elektronów i występujące w związkach chemicznych jako drobiny-rdzenie (pierwiastki I i II grupy) będą omówione w porządku grupowym.

Należy jednak pamiętać, że układ okresowy nie jest klasyfikacją związków chemicznych, a wyłącznie klasyfikacją pierwiastków i jako taki jest podstawą klasyfikacji obejmujących bardziej złożone struktury, ale w żadnym przypadku ich nie zastępuje.

1.3. Mocna klasyfikacja drobin prostych

W pierwszym tomie podręcznika wprowadzono pojęcie drobin prostej jako podstawowego elementu struktury związków chemicznych. *Drobiną prostą* nazywamy element strukturalny, składający się z jednego lub kilku rdzeni atomowych powiązanych z sobą wiązaniami wyższych rzędów, obdarzony ładunkiem lub w szczególnym przypadku elektrycznie obojętny. Drobin proste mogą bezpośrednio tworzyć makroskopowy układ związku chemicznego jako jedyne jego składniki lub też wchodzić w skład *drobin złożonych*, z których z kolei zbudowany jest makroukład związku chemicznego.

Zagadnienie klasyfikacji tych podstawowych elementów strukturalnych rozpatrzmy w niniejszym paragrafie.

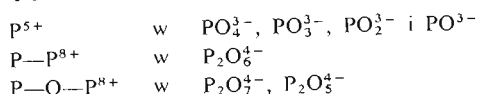
Wprowadzenie pojęcia drobin prostej zmienia w sposób dość istotny chemiczne rozumowanie strukturalne. Dawniejszy sposób przedstawiania struktur chemicznych, oparty na pojęciu atomu, prowadził bezpośrednio od elektrycznie obojętnych atomów, którym starano się przypisać potencjalne cechy strukturalne, od razu do elektroobojętnych cząsteczek związków chemicznych, z których zbudowane są układy makroskopowe. Dążność do przypisywania atomom cech strukturalnych, które pojawiają się dopiero w konkretnych sytuacjach, prowadzi do wielu powszechnie znanych trudności. Okazało się, że struktury drobin, w skład których jako element centralny wchodzi rdzeń określonego pierwiastka, zależą nie tyle od geometrii wzajemnego rozmieszczenia jego orbitali walencyjnych, ile od charakteru otaczających ten rdzeń innych elementów, takich

jak elektrony i podstawniki koordynacji, w skład których wchodzi rdzenie niektórych pierwiastków silnie elektroujemnych. Wprowadzenie pojęcia drobiny prostej zbudowanej z rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych stwarza nieco bardziej złożony układ pojęć strukturalnych, w którym od rdzeni atomowych, poprzez drobiny proste, dochodzimy — albo bezpośrednio, albo poprzez drobiny złożone — do układów makroskopowych. Zaletą tego układu pojęć podstawowych w stosunku do poprzedniego jest to, że w drobinach prostych cechy strukturalne są rzeczywiście wykształcone i nie mają jedynie potencjalnego charakteru. Istotnym jest również i to, że te rzeczywiste, podstawowe elementy struktury można klasyfikować w mocnym układzie klasyfikacyjnym.

Główny nacisk został w tym podręczniku położony właśnie na rozpatrzenie prawidłowości w zakresie właściwości drobin prostych oraz ogólnych metod ich syntezy za pomocą tzw. *morfologicznej klasyfikacji drobin prostych*, której podstawę stanowi jednolita teoria kwasów-zasad oraz utleniaczy-reduktorów, przedstawiona w pierwszym tomie.

Podstawą klasyfikacji morfologicznej są liczby e_z i e_w . Posługujemy się tu jednym z najbardziej klasycznych ujęć w nauce o strukturze materii, polegającym na rozpatrywaniu elementu strukturalnego jako zbudowanego z cząstki centralnej i jej otoczenia. Drobina prostą opisujemy w taki właśnie sposób, wyróżniając w niej jedno- lub kilkurdzeniowy układ centralny oraz otoczenie układu centralnego w postaci elektronów sfery walencyjnej i podstawników koordynacji.

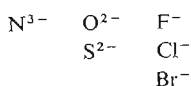
W skład układu centralnego wchodzi z reguły pierwiastki o mniejszej elektroujemności od pierwiastków występujących w ich otoczeniu koordynacyjnym, jak np.:



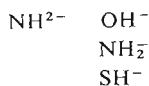
Za *podstawniki koordynacji* uważamy aniony pierwiastków silnie elektroujemnych z wypełnionymi sferami walencyjnymi, powiązane z rdzeniem centralnym mniej lub bardziej spolaryzowanym wiązaniem kowalencyjnym.

Rozpatrzmy podstawniki występujące w otoczeniu koordynacyjnym (przy zachowaniu warunku, iż podstawnik zawiera pierwiastek bardziej elektroujemny od pierwiastka centrum koordynacji):

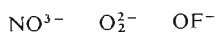
a) *podstawniki jednordzeniowe*:



b) *podstawniki protonowane*:



c) *podstawniki dwurdzeniowe*:



Liczba e_w określa liczbę elektronów występujących w otoczeniu centrum koordynacji w stosunku do pojedynczego rdzenia centralnego i może być obliczona albo na podstawie znajomości struktury elektronowej drobiny, albo z wzoru $e_w = e_0 - G_{ox}$.

Liczba e_z ujmuje liczbę ładunków elementarnych wniesionych przez podstawniki koordynacji, traktowane jako aniony, i może być obliczona albo na podstawie znajomości

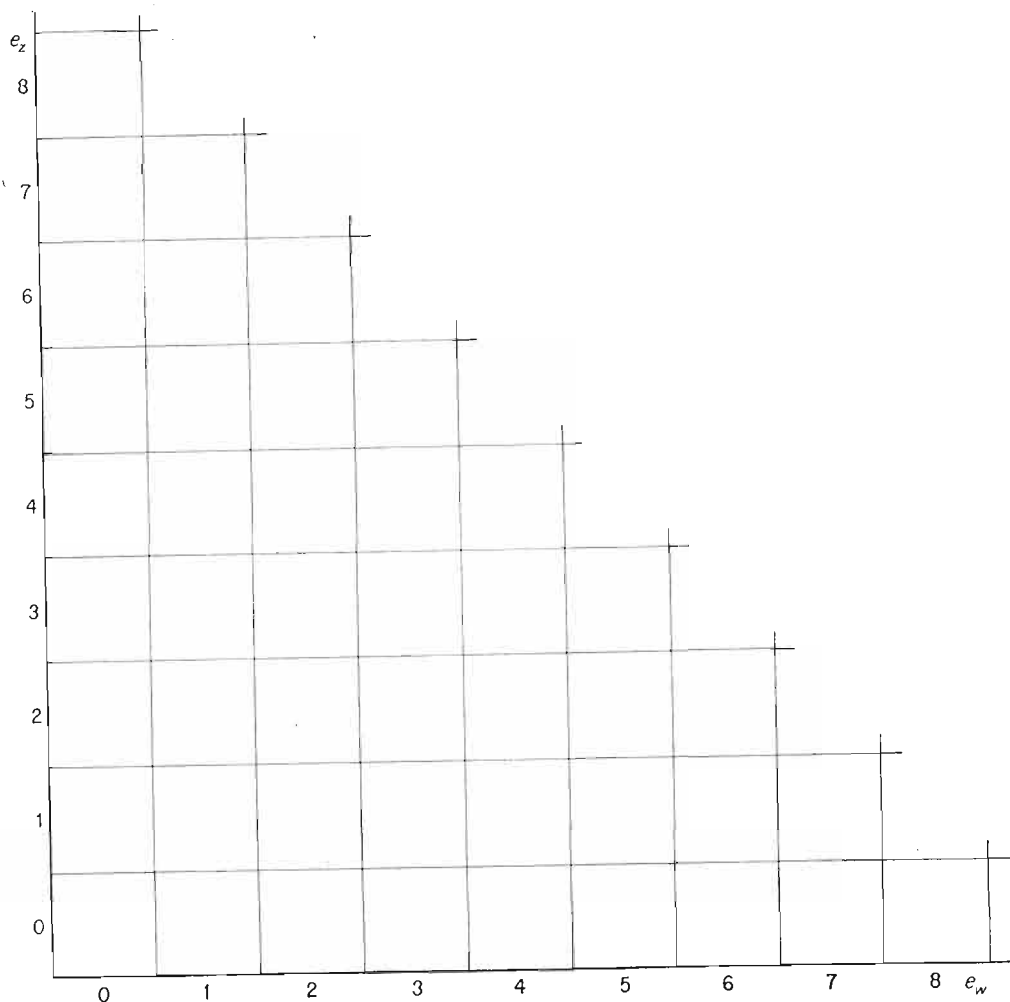
struktury drobiny, albo z wzoru $e_z = G_{ox} - q/n$, gdzie e_0 — ładunek rdzenia centralnego w jednostkach elementarnych, G_{ox} — stopień utlenienia pierwiastka centralnego, q — ładunek drobiny w jednostkach elementarnych, n — liczba rdzeni centralnych drobiny.

Praktycznie najprostszym sposobem obliczenia e_z i e_w jest ocena — na podstawie wzoru sumarycznego drobiny — wartości liczby e_z , a następnie obliczenie liczby e_w jako liczby brakujących ładunków ujemnych do uzyskania bilansu ładunku całej drobiny. Rozpatrzmy to na przykładzie anionu podsiarczanowego $S_2O_6^{2-}$. Liczba e_z w przeliczeniu na 1 rdzeń siarki wynosi 6 (12 ładunków ujemnych wniesionych przez 6 podstawników tlenkowych do otoczenia 2 rdzeni siarki). Bilans ładunku drobiny wynosi 2—. Składają się nań dwa sześciოდodatnie rdzenie siarki, sześć dwuujemnych anionów tlenkowych, brak więc dwóch ładunków ujemnych — dwóch elektronów w sferze walencyjnej przypadających na dwa rdzenie siarki. Zatem liczba $e_w = 1$. Rozpatrzmy analogicznie drobinę heteropodstawnikową $SOCl_2^0$. Liczba e_z wynosi tu 4 (1 dwuujemny anion tlenkowy i 2 jednoujemne aniony chlorkowe). Do zerowego bilansu ładunku brakuje zatem dwóch elektronów, które znajdują się w otoczeniu sześciოდodatniego rdzenia siarki, zatem $e_w = 2$.

Przy założeniu, iż liczba e_z jest równa liczbie ładunków ujemnych wniesionych przez podstawniki i ma wówczas wartość dodatnią, pojawienie się podstawnika dodatniego — protonu — w otoczeniu centrum koordynacji może być ujęte w analogiczny sposób przez ujemne wartości liczby e_z . Obliczmy dla przykładu liczby e_z i e_w kationu amonowego NH_4^+ . Liczba e_z jest równa -4 (w otoczeniu rdzenia azotu znajdują się 4 jednododatnie podstawniki H^+). Liczba e_w natomiast wynosi 8, drobina musi bowiem zawierać 8 elektronów w sferze walencyjnej, by bilans całości wynosił 1+; dziewięć ładunków dodatnich drobiny (5 rdzenia azotu i 4 czterech podstawników H^+) równoważonych ośmioma elektronami. Obliczmy wreszcie liczby e_z i e_w w anionie dwuwodorofosforynowym $H_2PO_3^-$. Niezależnie od struktury można zawsze wyznaczyć liczbę e_z z liczby ładunków wniesionych przez dwuujemne aniony tlenkowe, zmniejszonej o liczbę ładunków dodatnich wniesionych przez protony. Liczba e_z w rozpatrywanym przypadku wynosi zatem 4. Łatwo stąd już wyznaczyć liczbę e_w wiedząc, że rdzeń fosforu jest pięciოდodatni, a ładunek drobiny q jest równy 1—. Oczywiście w tym przypadku $e_w = 2$.

Liczby e_z i e_w umożliwiają zatem dwucyfrowy opis związku chemicznego, prowadzący do odwzorowania go na płaszczyźnie wyznaczonej przez dwie prostopadłe do siebie osie, na których odkładamy liczby e_z i e_w . Z uwagi na pewne relacje, zachodzące między osią e_w a osią poziomą układu okresowego, odkładamy e_w na osi poziomej, a e_z na osi pionowej. Dyskretny charakter osi jak i powstałej z ich kombinacji płaszczyzny klasyfikacyjnej, w której wyróżnia się tylko pewne punkty opisane całkowitymi wartościami liczb e_z i e_w , pozwala na ujęcie przestrzeni klasyfikacyjnej w postaci tablicy, w której — podobnie jak w układzie okresowym — każde pole jest opisane odpowiednimi wartościami liczb przypisywanych klasyfikowanym strukturom.

Podstawową tablicę klasyfikacyjną przedstawiono na rys. 1.11. Łatwo stwierdzić, że rozdzielczość tak pomyślanego systemu jest bardzo niewielka. Poszczególnym polom tablicy można bowiem przypisać wiele różnych związków. Na przykład polu o $e_z = 6$ i $e_w = 0$ można przypisać między innymi połączenia: SO_3^0 , $H_2SO_4^0$, SF_6^0 , $SO_2Cl_2^0$, PO_3^- , SiO_3^{2-} , GeO_3^{2-} , SeO_3^0 . Rozbudowa tak pomyślanego układu klasyfikacyjnego jest możliwa przez wprowadzenie wskaźników liczbowych rozróżniających pierwiastek centralny oraz podstawniki koordynacji. Do opisu pierwiastka centralnego, zgodnie z rozważaniami prze-



Rys. 1.11. Tablica klasyfikacyjna z osiami e_z i e_w

przebiegniemy w p. 1.2, naleŹy wprowadziŹ 3 wskaŹniki okreŹlajĄce ładunek rdzenia, liczbę powłok rdzeniowych i typ walencyjny. Do opisu otoczenia koordynacyjnego natomiast niezbędnym jest uwzględnienie liczb e_z i e_w pierwiastka centralnego oraz jakości podstawników.

Przedstawimy dla przykŁadu opis cyfrowy anionu siarczanowego SO_4^{2-} . Centrum koordynacji — rdzeń siarki jest opisany liczbami 6, 2, 2 (rdzeń siarki jest szeŹciododatni, zawiera dwie powłoki rdzeniowe K^2L^8 i dwupowłokowy układ walencyjny sp). Otoczenie rdzenia siarki w drobinie opisujĄ liczby $e_z = 8$, $e_w = 0$. Aniony tlenkowe, które sĄ tu podstawnikami koordynacji, sĄ opisane liczbami charakteryzujĄcymi pierwiastek tlen: 6, 1, 2, oraz liczbami $e_z = 0$, $e_w = 8$ opisujĄcymi jego otoczenie. Anion siarczanowy jest zatem opisany przez 10 wskaŹników cyfrowych. Liczba wskaŹników cyfrowych, które naleŹy zastosowaŹ do klasyfikacyjnego ujęcia kwasu siarkowego H_2SO_4 , jest większa, gdyŹ w drobinie tego zwiĄzku występujĄ dwa róŹne podstawniki O^{2-} i OH^- . Obok pełnego opisu drugiego

podstawnika OH^- w postaci zespołu cyfr: 6, 1, 2, -1, 8, należy wprowadzić jeszcze wskaźnik opisujący liczbę drugiego rodzaju podstawników, wynoszącą w tym przypadku 2. Dzięki temu na podstawie wartości liczby e_z centrum koordynacji można określić udział ilościowy obydwu podstawników w połączeniu.

Innym przykładem drobin heteropodstawnikowej jest anion nadtlenujodnosiarczanowy SO_3^{2-} . Stwierdzamy od razu, że liczba e_z nie osiąga tu wartości 10, gdyż wówczas drobina musiałaby mieć ładunek 4- (przy sześcioudatności rdzenia siarki). Wynika stąd, iż obok podstawników tlenkowych występują w niej również podstawniki nadtlennkowe O_2^{2-} . Ponieważ aniony O_2^{2-} są bardzo silnymi akceptorami elektronów, więc mogą pojawiać się tylko w takim otoczeniu koordynacyjnym, w którym nie występują wolne elektrony. Zatem e_w takich drobin jest równe zero, a e_z ma wartość 8, gdyż bilans ładunku drobin jest 2-. W drobinie występują więc 3 podstawniki tlenkowe i 1 nadtlennkowy. Centrum koordynacji opisujemy liczbami: 6, 2, 2, 8, 0, anion tlenkowy jako jeden z ligandów liczbami: 6, 1, 2, 8, 0, a anion nadtlennkowy odpowiednio liczbami: 6, 1, 2, 7, 0.

Tablica 1.2

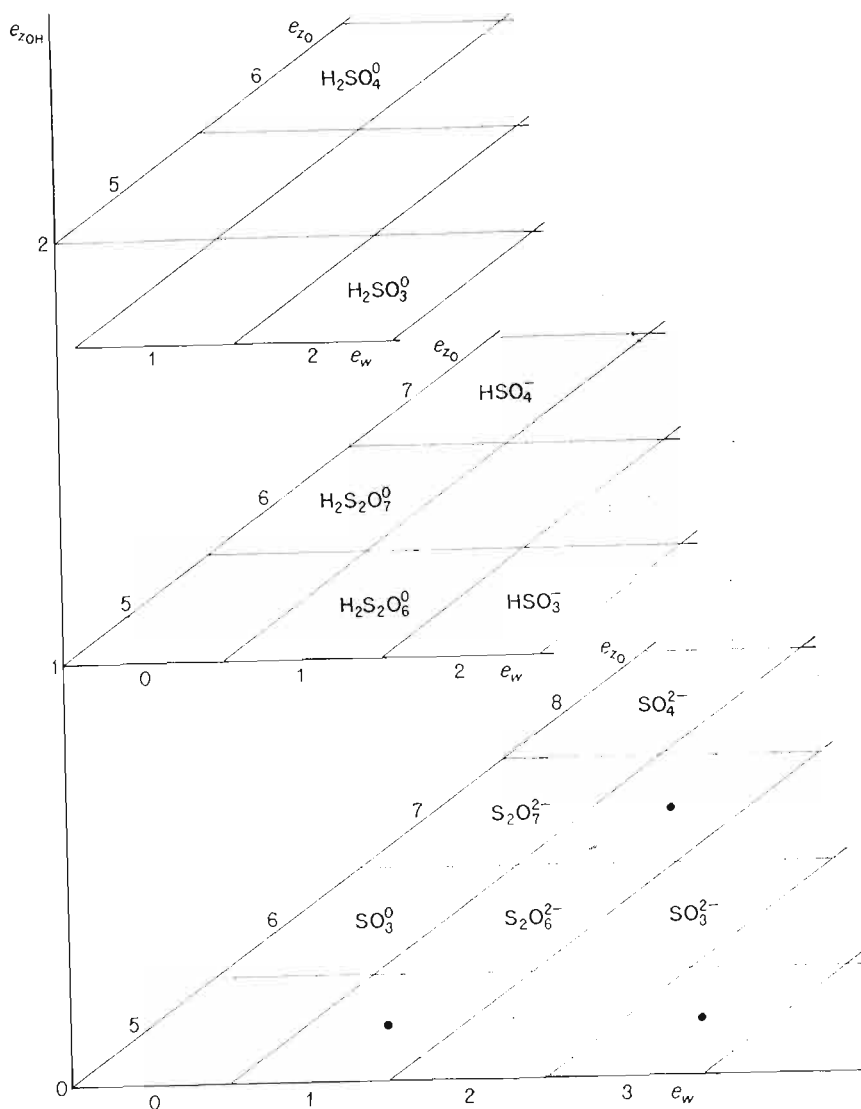
Opisy cyfrowe drobin

Drobina	Centrum koordynacji					Podstawnik I					Podstawnik II						Podstawnik III					
	e_0	p	w	e_z	e_w	e_0	p	w	e_z	e_w	e_0	p	w	e_z	e_w	u_{II}	e_0	p	w	e_z	e_w	u_{III}
SO_4^{2-}	6	2	2	8	0	6	1	2	0	8												
H_2SO_4	6	2	2	8	0	6	1	2	0	8	6	1	2	-1	8	2						
SO_3^{2-}	6	2	2	8	0	6	1	2	0	8	6	1	2	0	7	1						
HSO_3F	6	2	2	8	0	6	1	2	0	8	6	1	2	-1	8	1	7	1	2	0	8	1

W tablicy 1.2 zestawiono opisy cyfrowe podanych drobin oraz opis cyfrowy jeszcze bardziej złożonej drobin trójheteropodstawnikowej kwasu fluorosulfonowego HSO_3F , oznaczając przez e_0 ładunek rdzenia, przez p numer okresu rdzeniowego, do którego należy pierwiastek (równy liczbie powłok rdzeniowych), przez w typ walencyjny pierwiastka i wreszcie przez u udział danego rodzaju podstawników w otoczeniu koordynacyjnym w przypadku drobin heteropodstawnikowych. Z tablicy widać, że drobin są opisane w zasadzie 22 wskaźnikami cyfrowymi, przy czym opis ten ujmuje drobin od jednordzeniowych do trójheteropodstawnikowych. Zważywszy, iż proste drobin czteroheteropodstawnikowe są z reguły nietrwałe i należą do rzadkości, stwierdzimy, iż 22 wskaźnikowy opis pokrywa obszar drobin prostych.

Ta znaczna liczba wskaźników może być w niewielkim stopniu zredukowana przez pominięcie liczby w podstawnika koordynacji wynoszącej niezmiennie 2, gdyż w skład podstawników koordynacji wchodzi jedynie pierwiastki bloku sp , a udział protonów jest ujmowany odpowiednią zmianą wartości liczby e_z centrum koordynacji. W ten sposób liczba wskaźników opisujących drobinę prostą ogranicza się do 19. Drobin proste zatem są punktami 19-wymiarowej przestrzeni klasyfikacyjnej, która ma charakter dyskretny i niehomogeniczny. Zauważmy, że poszczególne wskaźniki opisujące drobinę mają różny charakter, prowadząc do słabych i mocnych osi klasyfikacyjnych. Osie mocne są osiami

przede wszystkim liczb e_z i e_w centrum koordynacji, a następnie liczb e_z i e_w podstawników. Mocny charakter, acz w sensie transformacji jąder atomowych, ma również oś, na której odkłada się wartości e_0 centrum koordynacji i podstawników. Osie, na których odkłada



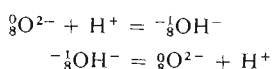
Rys. 1.12. Przestrzenna klasyfikacja tlenowych i tlenowodorowych drobin siarki

się wartości p i w , mają natomiast charakter osi słabych. Oś liczby u w zależności od powiązań między różnymi podstawnikami może być mocną lub słabą.

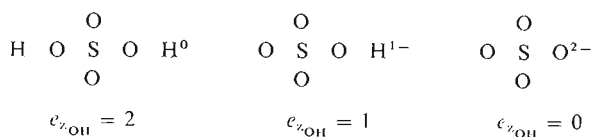
Układ klasyfikacyjny, pierwotnie dwuosiowy (rys. 1.11), jest rozwijany przede wszystkim w kierunku wprowadzenia dalszych osi mocnych, które będą odpowiadać bądź pro-

cesom związanym ze zmianą liczby e_w , bądź też procesom związanym ze zmianą liczby e_z podstawników koordynacji.

Zmiana liczby e_z podstawników wynika z przyłączania lub odszczepiania protonów. W przypadku połączeń tlenowych proces jednostkowy, w którym następuje zmiana liczby e_z , może być ujęty równaniami:



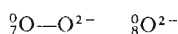
Podstawnik tlenkowy przekształca się więc jednostopniowo, a wartości liczby e_z są ograniczone jedynie do dwóch. Takich podstawników koordynacji może wystąpić jednak w strukturze kilka, jak to ma miejsce np. w kwasie siarkowym H_2SO_4 , z którego wywodzą się następujące drobiny:

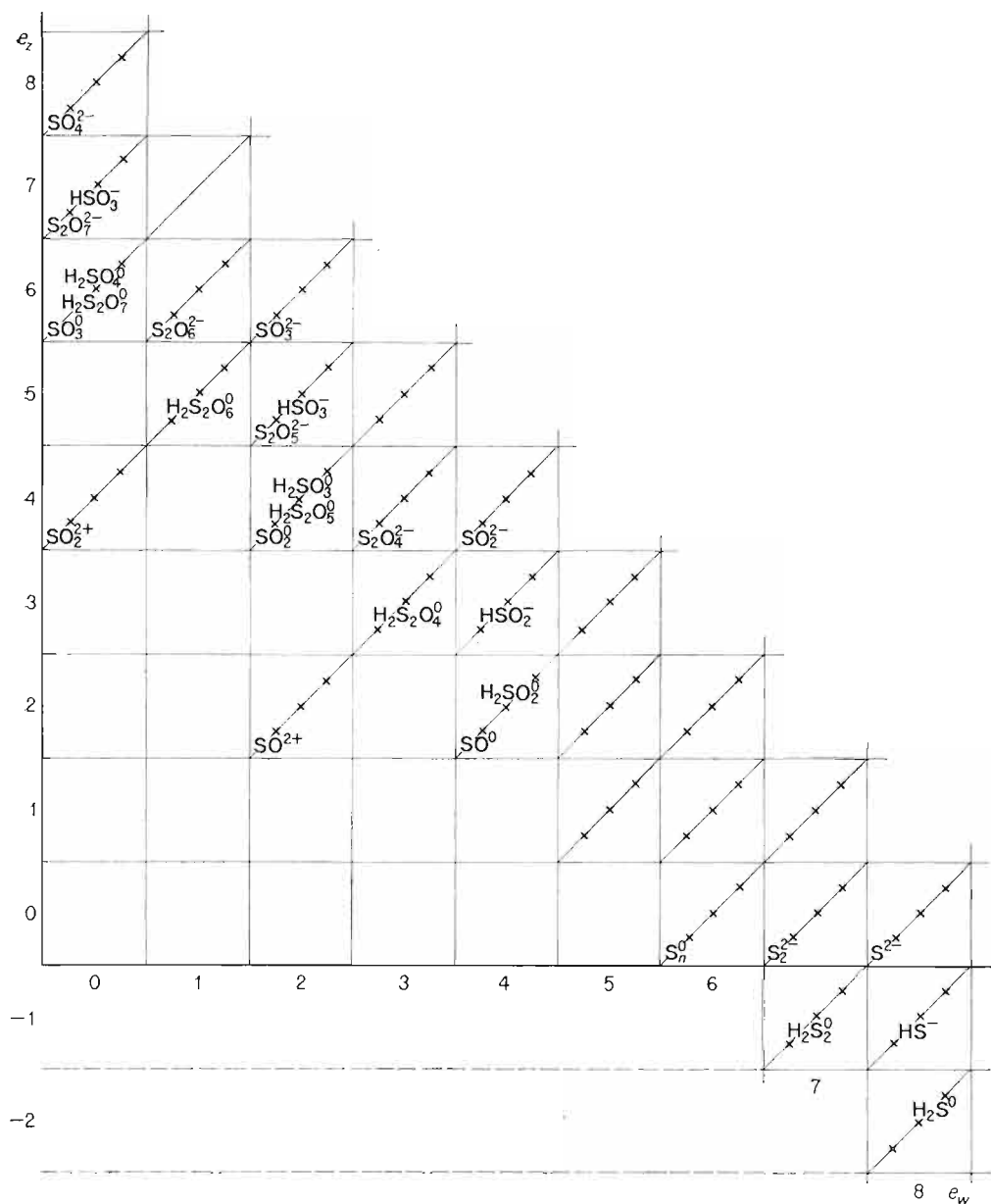


Jak widać z przytoczonego przykładu, liczba $e_{z_{\text{OH}}}$, wyrażająca udział (u) podstawników OH^- w drobinie heterordzeniowej, ma charakter osi mocnej. W celu sklasyfikowania drobin tlenowych obok tlenowodorowych i wodorowych wprowadza się liczbę $e_{z_{\text{OH}}}$ — udziału protonów — do układu e_z i e_w jako trzecią mocną oś klasyfikacyjną. Oś wartości $e_{z_{\text{OH}}}$ może być poprowadzona w różny sposób. Mniej dogodnym jest niewątpliwie przejście do układu przestrzennego, którego fragment na przykładzie tlenowych i tlenowodorowych połączeń siarki przedstawiono na rys. 1.12. Dużo wygodniej jest tu wykorzystać tabelaryczny charakter układu klasyfikacyjnego przedstawiony na rys. 1.11 i rozdzielić trzecią oś na poszczególne pola klasyfikacyjne, co umożliwi pozostanie przy dwuwymiarowym układzie. Na rysunku 1.13 przedstawiono klasyfikację prostych drobin siarki z tlenem i wodorem. Trzecia oś jest położona wewnątrz każdego pola na przekątnej.

Przy wyrobionej już nieco wyobraźni klasyfikacyjnej można w miejsce pełnej klasyfikacji połączeń z tlenem i wodorem posługiwać się tzw. *rzutem bezprotonowym*, który jest klasyfikacją drobin prostych pozbawionych wszystkich protonów. Rzut bezprotonowy klasyfikacji drobin siarki z tlenem i wodorem przedstawiono na rys. 1.14. Operując rzutami bezprotonowymi należy jedynie umieć widzieć, jak przesuwają się położenie drobin w trójwymiarowym układzie klasyfikacyjnym wtedy, kiedy następuje związanie odpowiedniej liczby protonów, co wynika z rys. 1.13 i 1.14. W dalszych rozważaniach często będziemy posługiwali się klasyfikacją rzutów bezprotonowych drobin.

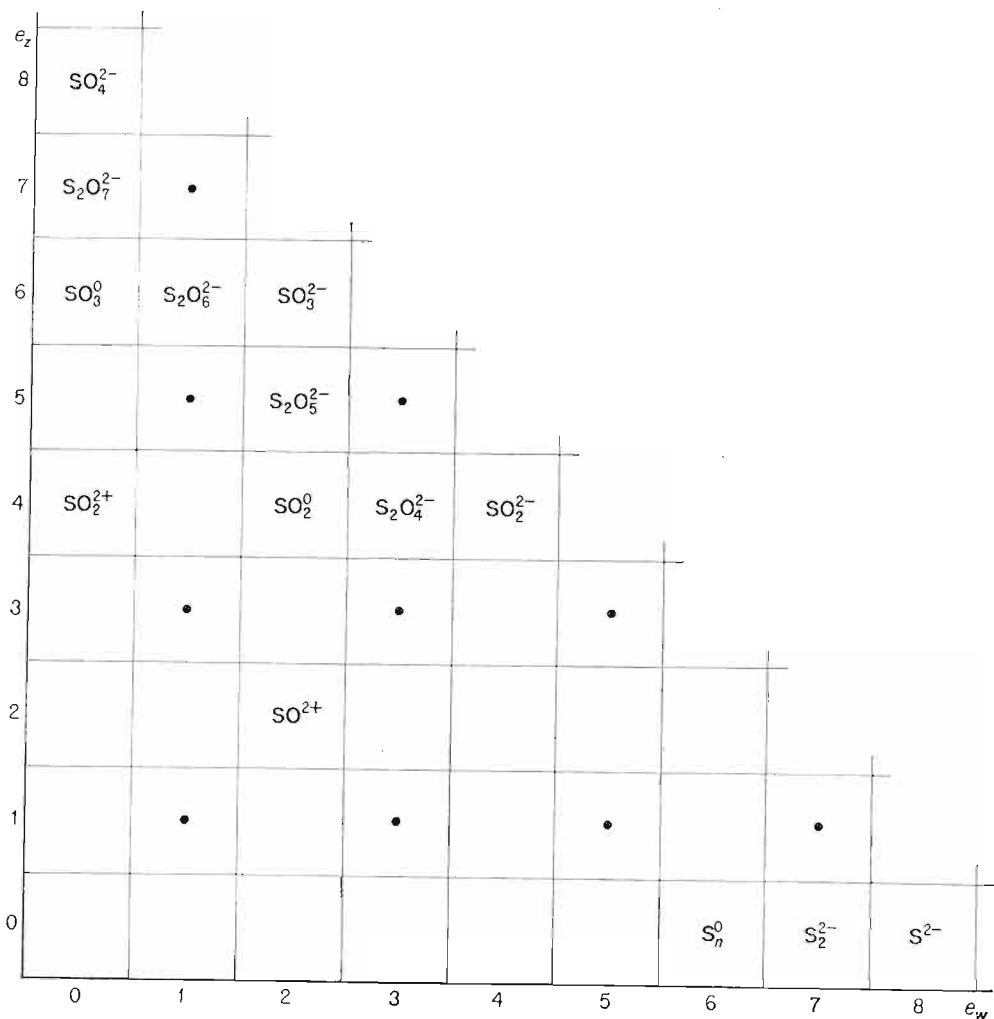
Podstawowa tablica klasyfikacyjna ujmująca liczby e_z i e_w centrum koordynacji może być rozszerzana również i w kierunku mocnej osi e_w podstawników koordynacji. Podobnie jak w przypadku osi e_z podstawników, tak i w przypadku osi e_w podstawników rozmaitość wartości e_w jest niewielka. Dla drobin tlenowych mamy do czynienia jedynie z dwiema możliwościami liczb e_w podstawnika:





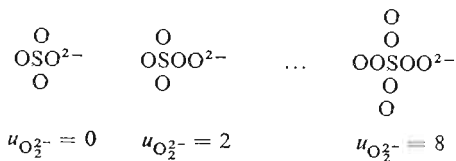
Rys. 1.13. Płaska klasyfikacja tlenowych i tlenowodorowych drobin siarki

Jak to już uprzednio wskazano, aniony nadtlennkowe mogą wystąpić przy centrum koordynacji jedynie wtedy, gdy brak przy nim wolnych elektronów, a więc gdy $e_w = 0$. Zawsze wtedy, kiedy drobin heterordzeniowe występują jedynie w zakresie $e_w = 0$, trzecią oś można położyć na tej samej płaszczyźnie w sposób przedstawiony na rys. 1.15. W tym przypadku można wskazać, iż liczba udziału anionów nadtlennkowych w drobinie,

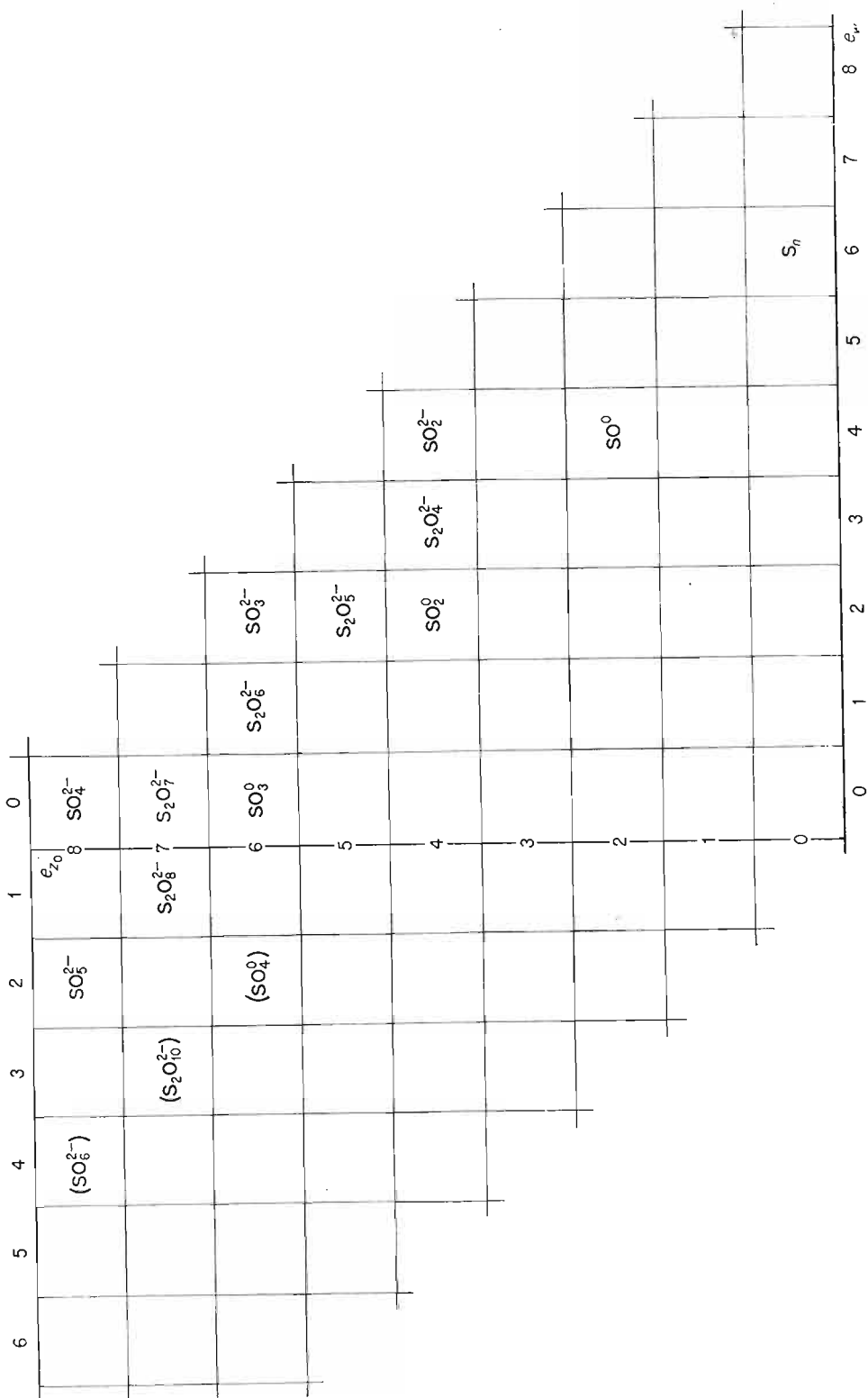


Rys. 1.14. Klasyfikacja tlenowych drobin siarki w rzucie bezprotonowym

uO_2^{2-} , ma charakter mocny, co wynika z rozpatrzenia następującego szeregu nadtlenowych drobin siarki:



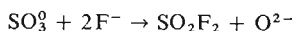
Podstawowy układ klasyfikacyjny jest niekiedy jeszcze rozszerzany w kierunku liczby e_0 centrum koordynacji, która w sensie chemicznym nie prowadzi do mocnej osi klasyfikacyjnej, gdyż zastąpienie jednego rdzenia centralnego drugim z tego samego okresu nie jest możliwe w przemianie chemicznej, a jedynie w przemianie jądrowej, nie zawsze realizowalnej. Oś ta nie wprowadza na ogół elementów niemonotoniczności przebiegu właściwości drobin i dlatego jest cennym uzupełnieniem systemu. W dalszych rozważaniach rzad-



Rys. 1.15. Klasyfikacja tlenowych i nadtlenowych drobin siarki

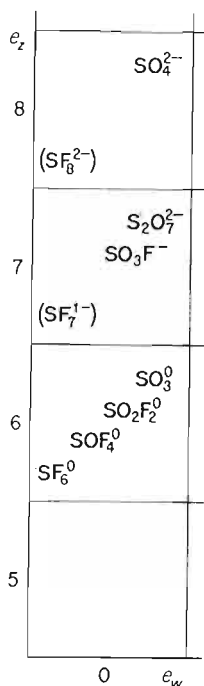
ko będziemy rozszerzali układ podstawowy w kierunku osi e_o centrum koordynacji, przyjmując jednakże zgodną z tą osią kolejność rozpatrywania pierwiastków i zestawiania podstawowych tablic klasyfikacyjnych.

Rozszerzenie podstawowego układu o oś e_o podstawników koordynacji pozwala na wspólne rozpatrywanie drobin heteropodstawnikowych. Oś udziału drugiego podstawnika nie ma tu charakteru typowej osi mocnej, gdyż przejście od jednej do drugiej struktury jest możliwe w wyniku przeprowadzenia na ogół bardziej złożonych procesów chemicznych, niemniej zamiana podstawników może odbyć się formalnie drogą prostej reakcji, np.:



Na rysunku 1.16 przedstawiono fragment klasyfikacji tlenowych, fluorowych i fluoro-tlenowych połączeń siarki. Oś $u_{\text{O}^{2-}}$, jako odbiegająca charakterem od osi e_z i e_w związanych

Rys. 1.16. Fragment klasyfikacji tlenowych, fluorowych i fluoro-tlenowych drobin siarki (oś udziału podstawników O^{2-} położono na przekątnych poszczególnych pól)



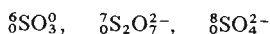
z przemianami ac-bas i red-ox, nadaje układowi klasyfikacyjnemu cechy niehomogeniczności.

Najprostszym przypadkiem klasyfikacji drobin prostych jest klasyfikacja rzutów bezprotonowych drobin określonego pierwiastka centralnego z jednym rodzajem podstawników.

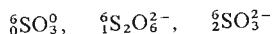
1.4. Podstawowe właściwości klasyfikacji drobin prostych

Rozpatrzmy podstawowe cechy systemu na przykładzie rzutu bezprotonowego tlenowych drobin siarki, przedstawionego na rys. 1.14. Wyróżnimy w układzie klasyfikacyjnym 3 rodziny drobin:

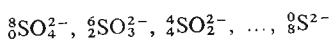
1) drobin o $e_w = \text{const}$:



2) drobiny o $e_z = \text{const}$:

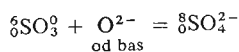


3) drobiny o $e_z + e_w = \text{const}$:

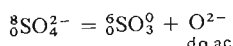


Te trzy typy rodzin drobin pokrywają się z kierunkami podstawowych procesów łączących z sobą poszczególne struktury klasyfikacji.

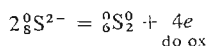
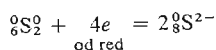
Procesy przebiegające przy $e_w = \text{const}$ to procesy kwasowo-zasadowe ac-bas. Przejście od struktury ${}^6\text{SO}_3^0$ do struktury ${}^8\text{SO}_4^{2-}$ może nastąpić pod wpływem donora anionów tlenkowych — zasady w procesie, w którym drobina tlenowa siarki reaguje jak kwas:



Proces odwrotny jest możliwy, jeśli na anion siarczanowy działamy kwasem jonotropowym:

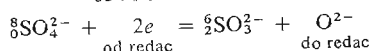
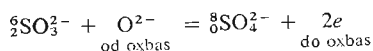


Zgodnie z szeregi $e_z = \text{const}$ przebiegają reakcje red-ox pod wpływem działania odpowiednich reduktorów i utleniaczy:



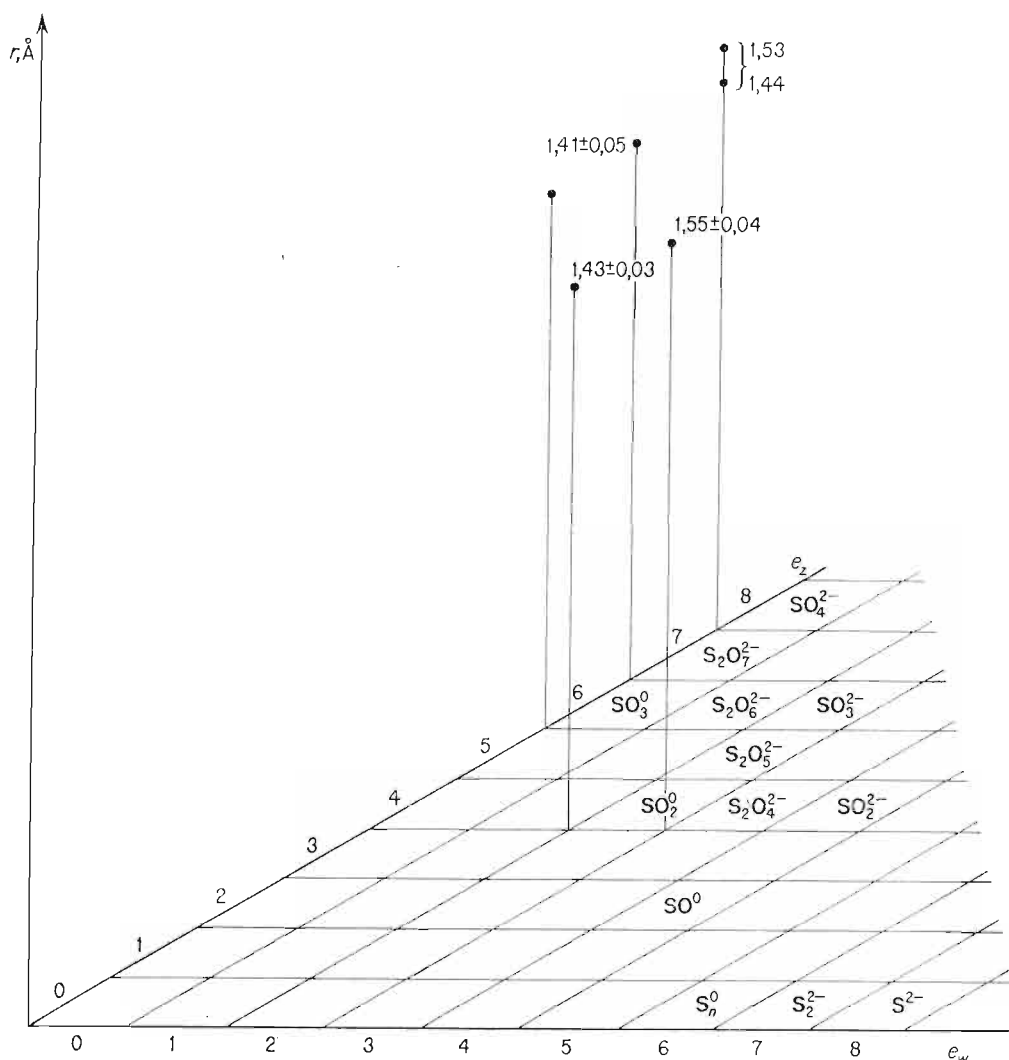
Jak widzimy, drobina S_2 reaguje z reduktorem red jak utleniacz ox, a drobina S^{2-} z odpowiednio dobranym utleniaczem jak reduktor red.

Wreszcie trzecim podstawowym typem przemian prostych klasyfikacji są przemiany wiążące drobiny proste rodzin $e_z + e_w = \text{const}$. Są one sprzężonymi reakcjami redac-oxbas, powodowanymi bądź sprzężonym reagentem oxbas, bądź też redac, jak to wynika z następujących przykładów:



Układ klasyfikacyjny pozwala nie tylko na przewidywanie właściwości klasyfikowanych związków, ale również na przewidywanie kierunków ich przekształcania w procesach chemicznych.

Podstawowe właściwości rzutów bezprotonowych homopodstawnikowych drobin określonego pierwiastka, uporządkowane w osiach e_z i e_w , stanowią taki układ argumentu, w którym wartości cech odkładanych jako wartości funkcji leżą na powierzchniach monotonicznych, a często na płaszczyźnie. Niestety, na podstawie klasyfikacji morfologicznej można rozpatrywać jedynie cechy drobin prostych, gdyż tylko te elementy poddaje się klasyfikacji. Można więc rozpatrywać odległości międzyrdzeniowe, struktury geometryczne, polaryzowalność drobin, energię wiązania elektronów i energię wiązania podstawników koordynacji przez centrum koordynacji itp. Możliwość przewidywania cech makroskopowych związków chemicznych na podstawie klasyfikacji drobin prostych jest oczywiście w sensie ścisłym niemożliwa, gdyż w skład makroskopowych układów związków chemicznych wchodzi często różne drobiny, a na właściwości, poza składem drobinowym, ma wpływ symetria wzajemnego rozmieszczenia drobin względem siebie oraz siły oddziaływań



Rys. 1.17. Odległości międzyatomowe w klasyfikacji drobin prostych

międzydrobinowych. Niezwykle istotną jest możliwość przewidywania dla drobin prostych wartości funkcji termodynamicznych (mimo ich makroskopowego charakteru).

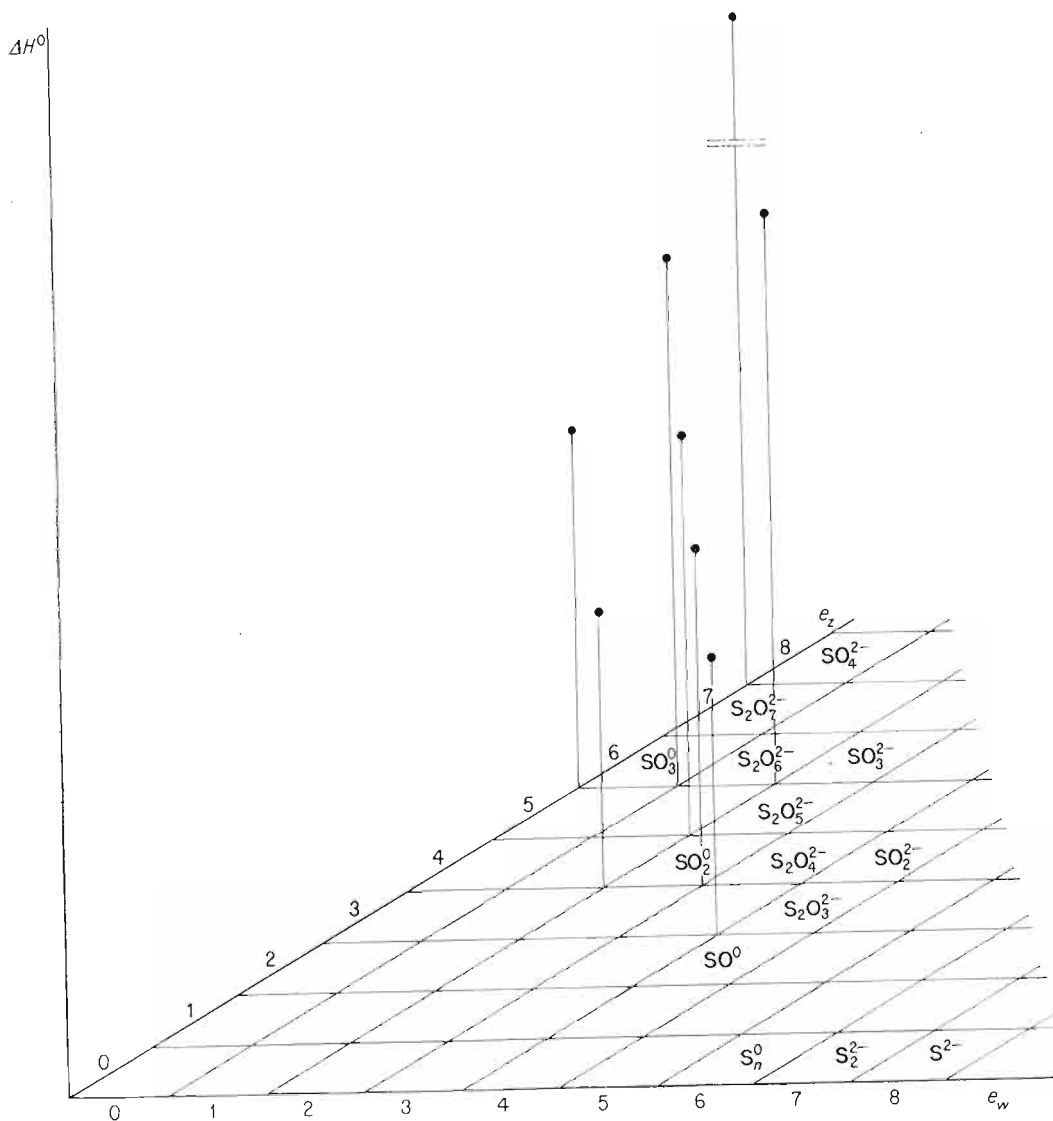
Rozpatrzmy kilka przykładów.

Odległości między rdzeniem centralnym a podstawnikiem koordynacji, odłożone jako wartości funkcji w stosunku do klasyfikacji (zmienną niezależną), wyznaczają swymi położeniami płaszczyznę, jak na rys. 1.17. Wystarczy zatem określić doświadczalnie jedynie 3 wartości odległości międzyrdzeniowych w trzech drobinach, nie należących do jednej rodziny, aby sformułować równanie płaszczyzny, pozwalające na określenie odległości międzyrdzeniowych w innych drobinach. Można zatem na podstawie systemu klasyfikacyjnego przewidywać właściwości drobin oraz w pewnym stopniu weryfikować dane doświadczalne przez ustalenie najogólniejszych prawidłowości zmian cech drobin w zakresie rozpatrywanego systemu klasyfikacyjnego.

Również i przebiegi wartości funkcji termodynamicznych mają charakter przebiegów monotonicznych przy uporządkowaniu argumentu w klasyfikacji morfologicznej. Na rysunku 1.18 zestawiono wartości ciepła tworzenia ΔH^0 tlenowych drobin siarki.

Rozszerzając podstawowy układ klasyfikacyjny o oś e_0 centrum koordynacji, możemy przewidywać właściwości dla drobin całego okresu za pomocą bądź to interpolacji wykreślonej, bądź też analitycznej. Na przykład odległości międzyrdzeniowe tlen–pierwiastek centralny w drobinach bezprotonowych pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego można obliczyć z następującego wzoru:

$$L_{A-O} = L_{AO_4} - (8 - e_z) \cdot 0,04 + 0,02e_w$$



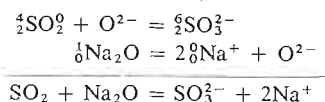
Rys. 1.18. Wartości ciepła tworzenia połączeń w klasyfikacji drobin prostych

gdzie: L_{A-O} — odległość między rdzeniem centralnym a rdzeniem tlenu, a L_{AO_4} — odległość między centrum koordynacji a podstawnikiem tlenkowym w drobinie tego samego pierwiastka centralnego o wzorze ujętym wskaźnikiem. Zmiany odległości między rdzeniem centralnym a podstawnikiem tlenkowym w drobinach różnych pierwiastków, należących do tego samego okresu o $e_z = \text{const}$ i $e_w = \text{const}$, przedstawiono na rys. 1.19.

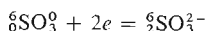
Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych pozwala również ujmować metody syntezy określonych drobin z innych drobin należących do tejże klasyfikacji, przy czym z systemu klasyfikacyjnego wynika od razu charakter przemiany substratu głównego, co pozwala na określenie typu reagenta koniecznego do dokonania tego przekształcenia.

Rozpatrzmy to na przykładzie metod otrzymywania anionu siarczynowego SO_3^{2-} . Rozpatrując problem czysto formalnie i biorąc za podstawę drobinę z najbliższego otoczenia anionu siarczynowego SO_3^{2-} (rys. 1.20) wymienimy następujące metody:

1) działanie zasadą jonotropową na dwutlenek siarki SO_2 :

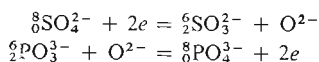


2) działanie reduktorem na trójtlenek siarki SO_3 :



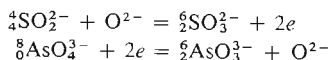
Dla tego procesu nie dobrano dotychczas odpowiedniego reduktora.

3) działanie reagentem sprzężonym typu redac na anion siarczanowy SO_4^{2-} :



trudno jednak zatrzymać proces w momencie utworzenia SO_3^{2-} , gdyż pod wpływem reagenta redac przekształca się on dalej w S^{2-} .

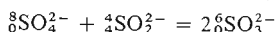
4) działanie reagentem oxbas na drobinę SO_2^{2-} winno stosunkowo łatwo doprowadzić do siarczynu:



podobnie i w tym przypadku wychwycenie SO_3^{2-} jest trudne, reaguje on bowiem z reagentem oxbas dalej dając SO_4^{2-} .

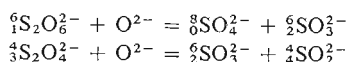
Obok tych czterech metod, wynikających bezpośrednio z dotychczasowych rozważań, wskażemy na dalsze możliwości uzyskania siarczynów przez synproporcjonację i dysproporcjonację:

5) synproporcjonacja redac-oxbas (ograniczona dużą stabilnością jonu SO_4^{2-}):

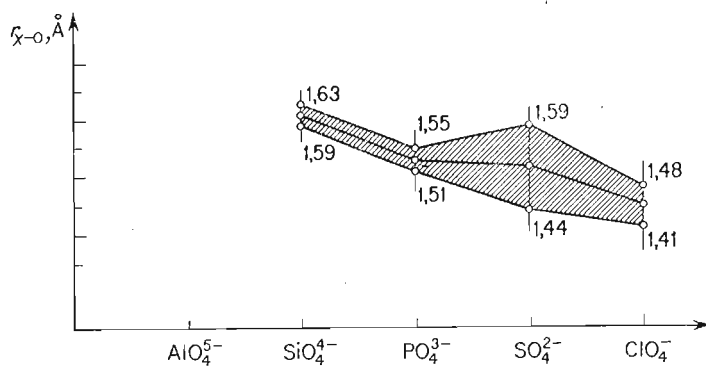


Należy tu zwrócić uwagę na szczególnego typu dysproporcjonację, której ulegają wszystkie drobinę o nieparzystych liczbach e_w . Proces przebiega w obecności podstawników koordynacji uwalnianych przez zasadę jonotropową. Tak można również otrzymać SO_3^{2-} .

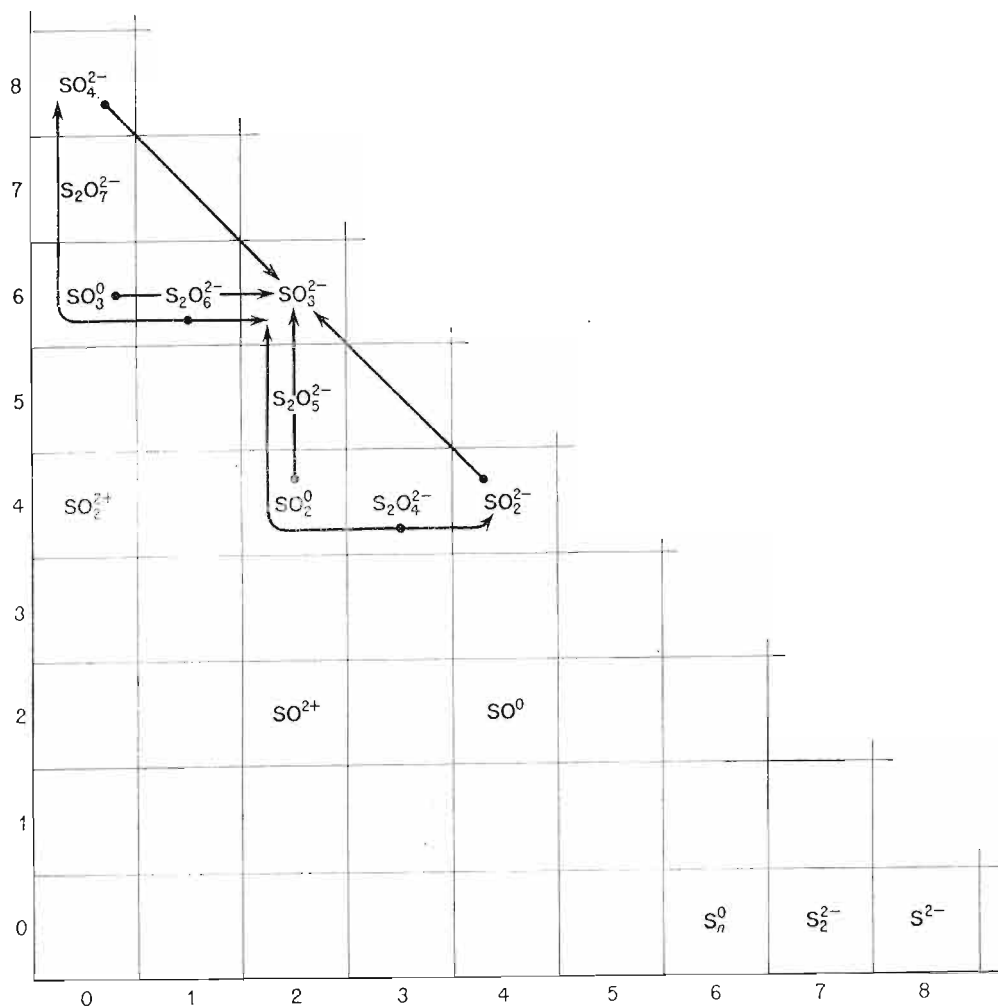
6) dysproporcjonacja drobin o $e_w = 2k + 1$ w obecności zasady:



Wreszcie, odtwarzając z klasyfikacji rzutów bezprotonowych pełny system drobin tlenowych i tlenowodorowych siarki przewidzimy możliwość otrzymania siarczynu z kwasu siarkawego działaniem zasady Arrheniusa:

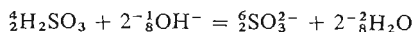


Rys. 1.19. Zmiany odległości między rdzeniem centralnym a rdzeniem tlenu w rodzinach drobin pierwiastków tego samego okresu



Rys. 1.20. Otrzymywanie anionu siarczynowego w klasyfikacji drobin prostych

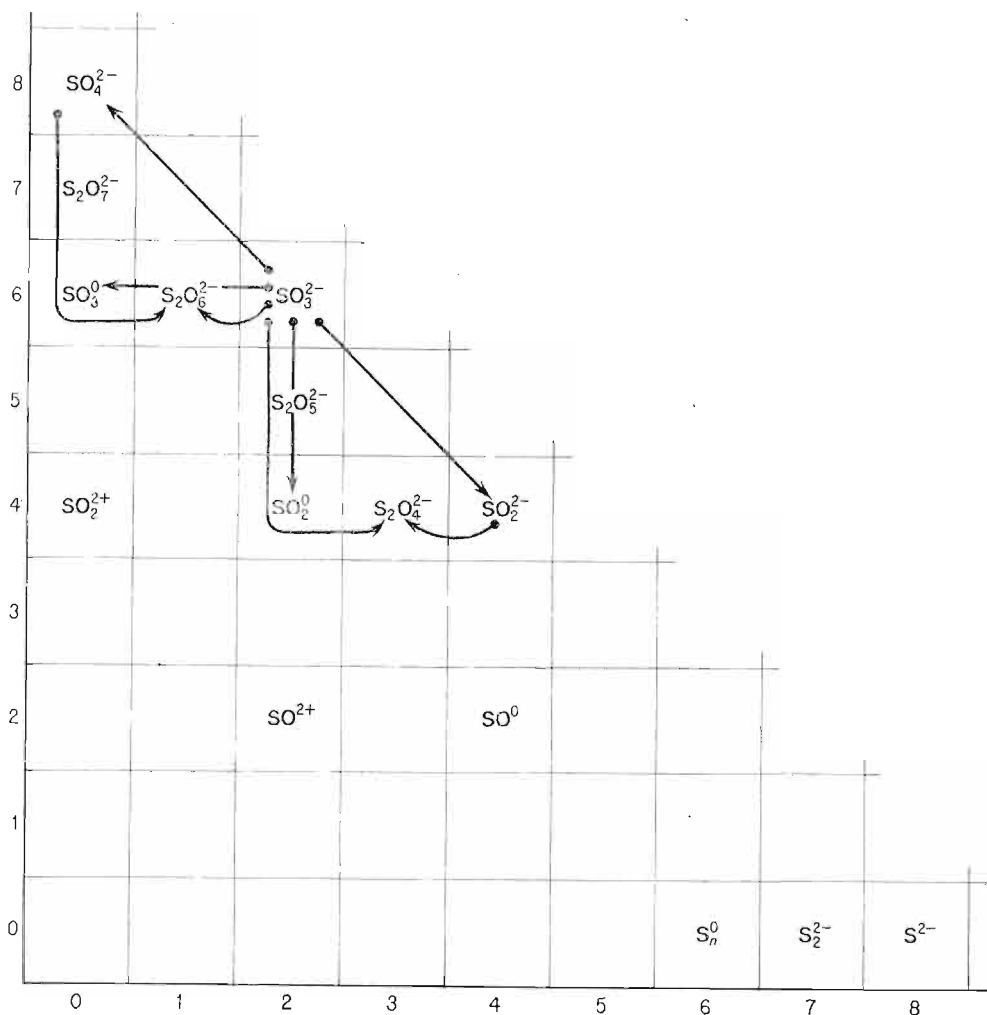
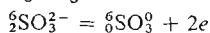
7) działanie zasadą Arrheniusa na kwas siarkawy H_2SO_3 :



Zagadnienie właściwości chemicznych drobin, jej zdolności do przekształceń jest, jak to wykazemy, problemem w jakimś sensie odwrotnym w stosunku do metod jej otrzymywania.

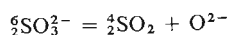
Na podstawie systemu klasyfikacji drobin prostych można określić potencjalne właściwości chemiczne wybranej drobin, to znaczy wskazać na jej znaczenie jako reagenta. Rozpatrzmy właściwości anionu siarczynowego. Może on wziąć udział w różnego typu procesach, przekształcając się w drobin swego najbliższego lub dalszego otoczenia klasyfikacyjnego. Zawężmy zagadnienie jedynie do drobin najbliższego otoczenia, podobnie jak to uczyniono podczas omawiania metod syntezy. Jak wynika z rys. 1.21, anion siarczynowy może reagować jako :

1) reduktor, przekształcając się w $\frac{6}{8}\text{SO}_3^0$:

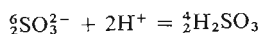


Rys. 1.21. Reaktywność anionu siarczynowego w klasyfikacji drobin prostych

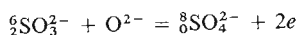
2) zasada jonotropowa, przekształcając się w dwutlenek siarki:



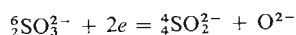
3) zasada — akceptor protonów:



4) reagent sprzężony typu redac:

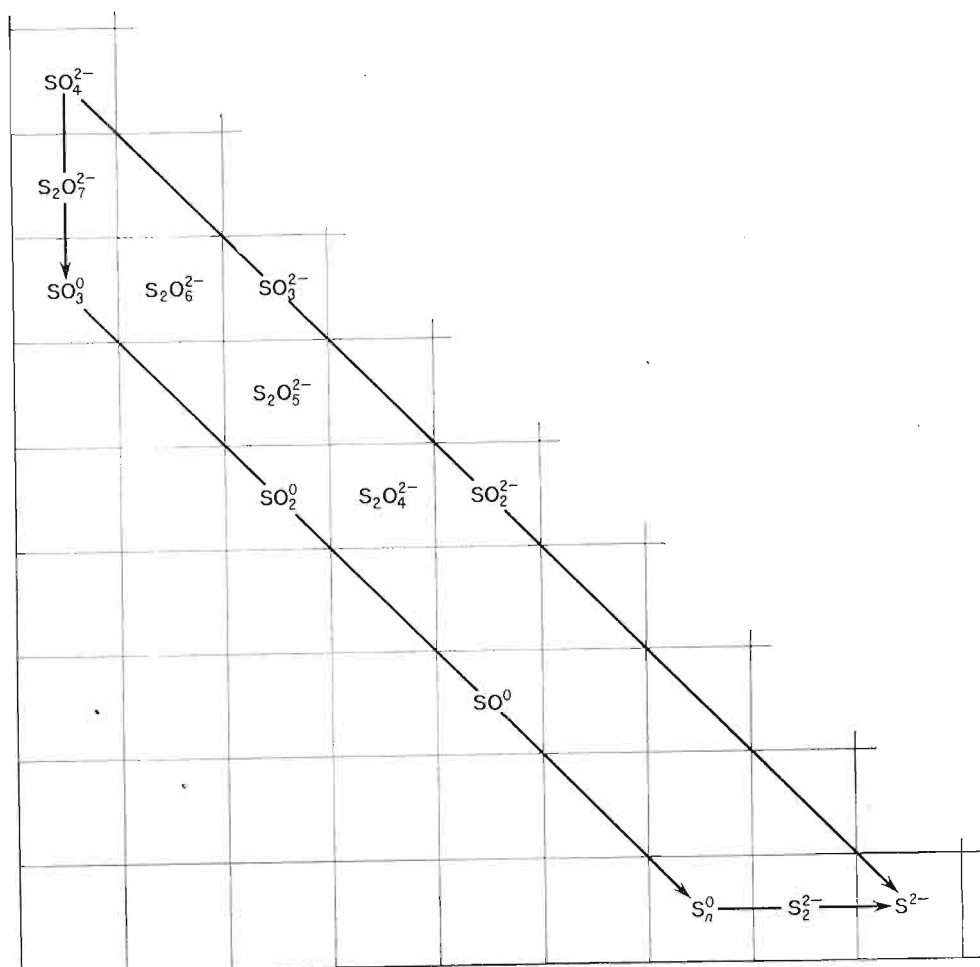


5) reagent sprzężony typu oxbas:



Z klasyfikacji nie wynika jednak intensywność wymienionych cech, które możemy ocenić porównawczo z innymi drobinami dopiero na podstawie znajomości charakteru zmian właściwości pierwiastków w układzie okresowym.

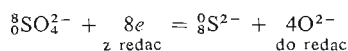
Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych umożliwia również planowanie bardziej złożonych, wieloetapowych metod syntezy związków chemicznych. Zastanówmy się np.



Rys. 1.22. Otrzymywanie siarczków z siarczanów w klasyfikacji morfologicznej

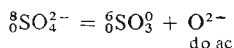
nad możliwością otrzymania drobin S^{2-} z anionu siarczanowego SO_4^{2-} jako drobinę wyjściowej. Można wskazać na dwie metody (rys. 1.22):

1) działanie reagentem typu redac powinno doprowadzić w stosunkowo prosty sposób do anionów siarczkowych:

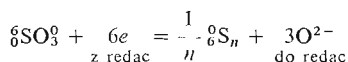


Należy stosować silny reduktor ze względu na znaczną trwałość anionów siarczanowych. Można też przeprowadzić anion siarczanowy w siarczkowy drugą drogą.

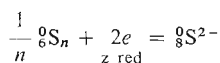
2) działanie najpierw silnym kwasem jonotropowym w celu uzyskania SO_3^0 :



Na otrzymany tlenek działamy z kolei reagentem typu redac:



Otrzymaną wolną siarkę poddajemy redukcji, działając reduktorem:



Jak wynika z przytoczonych przykładów, klasyfikacja morfologiczna drobin prostych umożliwia przewidywanie nie tylko cech fizycznych, ale również właściwości chemicznych i metod otrzymywania związków. System stosuje się w zasadzie oddzielnie dla połączeń określonego pierwiastka z określonymi podstawnikami koordynacji. Oddzielnie zatem dla połączeń fluorowych, oddzielnie dla połączeń tlenowych i oddzielnie dla połączeń azotowych różnych pierwiastków.

W celu uchwycenia wpływu pierwiastka centralnego na właściwości połączeń zestawiamy zazwyczaj tablice klasyfikacyjne poszczególnych pierwiastków w kolejności ich następstwa w układzie okresowym, przede wszystkim w ramach okresów. Jedynie wtedy, kiedy porównujemy z sobą drobinę jednordzeniową pierwiastków nie mających zdolności do wiązania elektronów, dajemy pierwszeństwo szeregowaniu tych drobin według grup układu Mendelejewa.

Drobinę pierwiastków głównych omówimy w następującej kolejności. Najpierw zostanie przedstawiona chemia pierwiastków zerowego okresu rdzeniowego, tj. wodoru i helu, a następnie pierwiastków głównych grupy I i II, które nie mają zdolności do wiązania elektronów i tworzenia drobin innych poza jednojądrowymi, będącymi rdzeniami atomowymi tych pierwiastków. Zostaną również przedstawione pozostałe pierwiastki o rdzeniach jedno- i dwudodatnich, mimo iż formalnie należą do innych bloków niż blok *s* i *sp*. Okazuje się bowiem, że cechy pierwiastków przejściowych czy wewnątrzprzejściowych pojawiają się dopiero wówczas, gdy w stany *d* lub w stany *f* powłoki walencyjnej zostaną wbudowane elektrony. Następnie dopiero omówimy w dalszych rozdziałach drobinę pierwiastków głównych mających zdolność do tworzenia drobin złożonych.

1.5. Wodór, hel i ich związki

Wodór i hel są pierwiastkami należącymi do zerowego okresu rdzeniowego układu okresowego, o rdzeniach pozbawionych otoczenia elektronowego. Z punktu widzenia budowy jądra atomowego najprostszym pierwiastkiem jest *wodór*, znany przede wszystkim

w postaci rdzeni-jąder atomowych zbudowanych z jednego protonu. Obok tej najpospolitszej i najtrwalszej odmiany występują w przyrodzie nieznaczne ilości wodoru, którego jądra zawierają dwa nukleony: proton i neutron. Ta odmiana izotopowa nosi nazwę *deuteru* i w odróżnieniu od lżejszego ^1H symbolizuje się ją ^2D . Otrzymano również jeszcze jedną odmianę wodoru, tzw. *tryt*, zawierający dwa neutrony w jądrze ^3T . Stosowanie odrębnej symboliki dla odmian izotopowych ma miejsce jedynie w przypadku wodoru dlatego, że odmiany izotopowe wodoru różnią się właściwościami bez porównania znacznie niż odmiany izotopowe cięższych pierwiastków. Wynika to z faktu, iż masa deuteru jest blisko 2 razy większa od masy wodoru bezneutronowego, a trytu blisko 3 razy większa. Względne różnice masy między rdzeniami izotopów innych, cięższych pierwiastków są oczywiście o wiele mniejsze.

Zdolność wodoru do wiązania elektronów jest stosunkowo duża i pierwiastek ten jest zaliczany do pierwiastków o średniej elektroujemności. Stąd w układach chemicznych wodór nigdy nie występuje w stanie bezelektronowym — w postaci rdzeniowej. *Rdzenie wodoru* — *protony*, pozbawione elektronów, można jedynie otrzymać w specjalnych urządzeniach w wysokiej próżni w postaci strumienia cząstek o wysokiej energii.

Wodór ma jedną podpowłokę walencyjną $1s$, na której mogą pojawić się 2 elektrony.

Rozpatrzmy możliwości tworzenia *drobin homordzeniowych wodoru*, posługując się metodą orbitali molekularnych, omówioną w I tomie niniejszego podręcznika. W układzie dwóch rdzeni wodorowych pojawiają się 2 orbitale drobinowe σ_b i σ_a . W stanie bezelektronowym wodór oczywiście nie tworzy drobin bardziej złożonych, dopiero pojawienie się jednego elektronu powoduje powstanie wiązania jednoelektronowego $\sigma_b^1\sigma_a$, któremu zawdzięcza swoje istnienie nietrwałość, ale dość dobrze poznana drobina H_2^+ . W środowisku, w którym występuje nieco większa liczba elektronów dostępnych dla wodoru, orbital wiążący zostaje obsadzony dwoma elektronami i powstaje drobina dwurdzeniowa H_2^0 o strukturze $\sigma_b^2\sigma_a$. Istnieje w zasadzie możliwość utworzenia się drobin dwurdzeniowej o symbolu H_2^- , w której występują 3 elektrony w stanach $\sigma_b^2\sigma_a^1$. Powstaje tu znów wiązanie jednoelektronowe wynikające z przewagi liczby elektronów w orbitalu wiążącym nad liczbą elektronów antywiązących. Gdy na 1 rdzeń wodoru przypadają 2 elektrony, nie powstają drobin dwurdzeniowe, gdyż w takiej sytuacji liczba elektronów wiążących równałaby się liczbie elektronów antywiązących $\sigma_b^2\sigma_a^2$ — tworzą się jednordzeniowe aniony H^- z wypełnionymi elektronami stanami s .

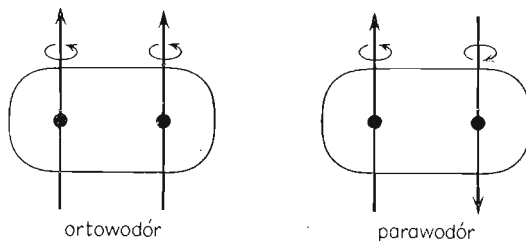
✚ Pomijając nietrwałe drobin H_2^+ i H_2^- , zajmijmy się bliżej właściwościami układów zbudowanych z drobin H_2^0 . Stwierdzimy przede wszystkim, iż ze względu na istnienie trzech odmian izotopowych możemy wyróżnić 6 rodzajów drobin tzw. *wodoru cząsteczkowego*, a to: H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT i DT .

Spróbujmy na podstawie przesłanek ogólnych przewidzieć właściwości makroskopowych zbiorów drobin H_2 . Oczywiście w pełni symetryczna drobina H_2 nie ma momentu dipolowego, a dwa elektrony walencyjne znajdują się w niej pod bezpośrednim (nie oddzielonym innymi elektronami) działaniem jąder atomowych wodoru. W tej sytuacji powłoka elektronowa jest „sztywna” i mało polaryzowalna. Siły wzajemnego oddziaływania między drobinami wodoru, wynikające z tworzenia się indukowanych momentów dipolowych, są więc bardzo małe i dlatego w zwykłych warunkach wodór tworzy układy gazowe, których temperatury skraplania i temperatury krzepnięcia są bardzo niskie. Temperatura wrzenia wodoru wynosi zaledwie ok. 20 K, a temperatura krzepnięcia ok. 11 K pod ciśnieniem 1 atm.

Niewielka jest również temperatura krytyczna wynosząca ok. 33 K przy ciśnieniu krytycznym 12,8 atm. Małe różnice między temperaturami wrzenia i topnienia są charakterystyczne dla zbiorów drobin pozbawionych momentu dipolowego i o znikomej polaryzowalności.

Wodór H_2 jest gazem o najmniejszej gęstości. Ciężar cząsteczkowy wodoru H_2 , z uwzględnieniem już faktu występowania w przyrodzie niewielkiej ilości izotopu deuteru, wynosi 2,016 jednostek węglowych. Mol wodoru ma zatem masę 2,016 g, a więc gęstość tego gazu w temp. $0^\circ C$ i pod ciśnieniem 1 atm (760 Tr) wynosi zaledwie ok. 90 g/m^3 .

Istnienie w jądrze atomowym jednej jedynie cząstki elementarnej — protonu — stwarza sytuację, w której jego moment magnetyczny nie jest skompensowany. Ma to duże znaczenie praktyczne i pozwala na określenie położenia wodoru w związkach chemicznych, w skład których wchodzi pierwiastki o skompensowanych spinach jądrowych, w drodze badania jądrowego rezonansu magnetycznego. Istnienie nieskompensowanego spinu jądrowego w jądrach drobin H_2 prowadzi do wystąpienia dwóch jej odmian, tzw. *ortowodoru* i *parawodoru*. W drobinach ortowodoru spiny jądrowe są równoległe, podczas gdy w parawodorze antyrównoległe (rys. 1.23). Ortowodór jest trwały w temperaturach wyż-



Rys. 1.23. Ortowodór i parawodór

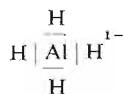
szych, parawodór natomiast jest odmianą trwałą w temperaturach niższych (ok. 0 K). Odmiany magnetyczne występują również w innych drobinach dwurdzeniowych o jądrach z nieskompensowanymi spinami.

Drugą trwałą prostą drobiną wodoru jest *jednordzeniowa drobina* H^- , która tworzy układy makroskopowe z jonami przeciwnego znaku — kationami. Układy zbudowane z *anionów wodorkowych* i kationów mają charakter soli — związków typowo jonowych, pod warunkiem, że elektroujemność pierwiastka tworzącego kation jest szczególnie mała. Typowe *wodorki* tworzy anion wodorkowy jedynie z litowcami i berylłowcami (z wyjątkiem berylu) o składzie wyrażonym wzorami KH , CaH_2 itp. Związki te mają wszystkie cechy typowych soli. W zwykłych warunkach są one ciałami stałymi, wykazują pewne przewodnictwo jonowe, zwłaszcza w temperaturach bliskich temperaturze topnienia. Po stopieniu przewodzą dobrze prąd elektryczny, a w czasie elektrolizy stopu na anodzie wydziela się gazowy wodór.

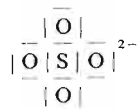
Na podstawie wyników rentgenowskich badań strukturalnych udało się określić promień anionu wodorkowego. Jest on nieco większy od promienia anionu fluorkowego, co jest zrozumiałe, jeśli się zważy, że w anionie wodorkowym sumaryczny ładunek elektronowego otoczenia walencyjnego jest dwa razy większy od ładunku jądra, podczas gdy w przypadku anionu fluorkowego stosunek ładunku rdzenia fluoru do ładunku otoczenia walen-

cyjnego wynosi 7/8. Otoczenie walencyjne anionu wodorkowego jest zatem znacznie słabiej wiązane przez rdzeń wodoru niż otoczenie walencyjne w anionie fluorkowym.

Z pierwiastkami o nieco większej od litowców i berylówców elektroujemności (o większym ładunku rdzenia, np. 3+) wodór tworzy *wodorkowe połączenia koordynacyjne*, których przykładem może być *wodoroglinian litowy* LiAlH_4 . Podobne związki tworzy wodór m.in. z galem. Podstawnik koordynacyjny jest tu oczywiście donorem ładunków ujemnych. W anionie wodoroglinianowym o składzie wyrażonym wzorem:

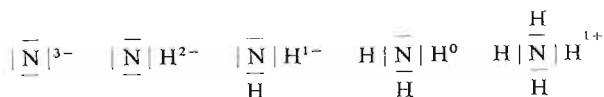


między wodorem a glinem występuje wiązanie o charakterze kowalencyjnym spolaryzowanym w stronę wodoru, analogicznie jak to ma miejsce w anionie siarczanowym:



w którym wiązania kowalencyjne między tlenem a siarką są spolaryzowane w kierunku tlenu. Tworzenie pełnych drobin koordynacyjnych o ujemnym bilansie ładunku jest możliwe tylko w tych przypadkach, w których wodór stanowi część ujemną drobin.

Z pierwiastkami o znacznej natomiast elektroujemności wodór tworzy połączenia o wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym w kierunku pierwiastka o większej elektroujemności, w których stanowi część dodatnią drobin. Nie staje się on mimo to centrum koordynacji ze względu na swą bardzo małą masę w porównaniu z masami innych pierwiastków oraz ze względu na swe wyjątkowo małe rozmiary. Wiele danych doświadczalnych wskazuje na to, iż wodór lokuje się wewnątrz orbitali walencyjnych pierwiastków o większej elektroujemności, przy czym liczba par elektronowych obsadzonych rdzeniami wodoru może być różna:



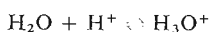
Budowa tych połączeń została omówiona w tomie I.

Oczywiście na pograniczu między drobinami, w których wodór występuje jako element ujemny, a drobinami, w których stanowi ich część dodatnią, znajdziemy drobin pierwiastków, w których wiązanie między wodorem a rdzeniem centralnym jest prawie niespolaryzowane. Rozpatrując to zagadnienie na przykładzie pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego stwierdzimy, że lit tworzy z wodorem typowy wodorek LiH , w wodorku berylu wiązanie beryl-wodór zawiera już pewne elementy wiązania kowalencyjnego, w wodorkach boru wiązanie jest bliskie czystemu wiązaniu kowalencyjnemu, chociaż jeszcze spolaryzowane w kierunku wodoru i stąd zdolność do tworzenia złożonych połączeń, w węglowodorach wiązanie jest również bliskie kowalencyjnemu, ale już spolaryzowane w kierunku węgla. Polaryzacja w przypadku połączeń wodoru z azotem jest już wyraźna w kierunku azotu i wodór stanowi dodatni biegun tych drobin. Polaryzacja wiązania w kierunku pierwiastka centralnego pogłębia się w związkach tlenu z wodorem, fluoru z wodorem i hipotetycznych połączeniach neonu z wodorem. W tym ostatnim, ze względu na zerowy

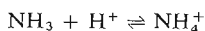
bilans ładunku układu neon-elektrony walencyjne, odkształcalność powłok elektronowych jest już tak mała, że szanse wniknięcia wodoru w orbitale walencyjne są znikome.

Tak jak zmienia się polaryzacja wiązania, tak i zmienia się trwałość związków. Najsilniejsze wiązanie to czyste wiązanie kowalencyjne, stąd też węglowodory (czy borowodory) należą do najtrwalszych połączeń wodoru tego okresu. Tu też należy upatrywać przyczyny zdolności węgla do tworzenia różnorodnych związków wodorowych, zwanych *węglowodarami*. Znaczna jest również liczba *borowodorów*. Tym ciekawym strukturom chemicznym będzie poświęcony jeden z dalszych rozdziałów, w którym zostaną przedstawione złożone drobiny różnych pierwiastków z wodorem, a w szczególności borowodory i węglowodory.

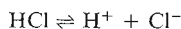
Z tego krótkiego przeglądu różnych rodzajów drobin tworzonych przez wodór z innymi pierwiastkami wynika, iż w żadnej ze struktur chemicznych nie występują kationy wodorowe H^+ („nagie protony”) jako drobiny będące niezależnymi składnikami budowy związków chemicznych. Element strukturalny, który potocznie nazywamy *kationem wodorowym*, ma zawsze bardziej złożoną budowę i stanowi nadmiarowy — w sensie ładunku całej drobin — proton ulokowany tak jak inne protony w orbitalach walencyjnych silnie elektroujemnego pierwiastka. Pojęcie tzw. kationu wodorowego jest związane ściśle ze środowiskiem. W środowisku wodnym np. protony uwalniane przez jakiegokolwiek inne drobiny będą lokowały się w orbitalach walencyjnych tlenu:



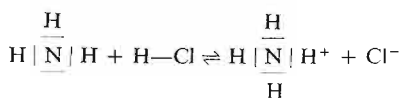
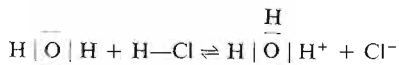
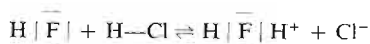
zatem za kation wodorowy będziemy uważać drobinę H_3O^+ . W ciekłym amoniaku proton uwolniony przez jakąś drobinę będzie lokował się w orbitalach walencyjnych azotu:



Wszelkie akty *dysocjacji*, zapisywane krótko, np.:



polegają na przemieszczaniu protonów z orbitali walencyjnych jednego pierwiastka do orbitali walencyjnych innego pierwiastka, co przedstawimy na przykładzie *dysocjacji chlorowodoru* we fluorowodorze, wodzie i amoniaku:



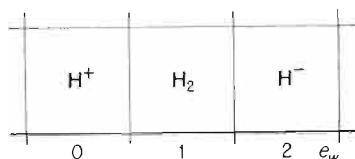
Oczywiście im drobiny ośrodka ciekłego, w którym występuje dysocjacja, silniej wiążą protony, w tym większym stopniu ona zachodzi. Chlorowodór zatem dysocjuje najlepiej w ciekłym amoniaku, a stosunkowo najslabiej w ciekłym fluorowodorze.

Odrębną zupełnie grupę związków z wodorem stanowią *fazy metaliczne* przede wszystkim pierwiastków przejściowych, w których wodór wnika między węzły sieci krystalicznej. W pewnych określonych zakresach składu roztwory te wykazują odmienne właściwości od wszystkich innych roztworów o innych składach i to usprawiedliwia określanie ich mianem związku chemicznego. Z reguły są to połączenia niestechiometryczne, jak np. $TiH_{1.7}$ czy też $ZrH_{1.9}$. W takich przypadkach skład związku chemicznego waha się w pewnych

granicach, po przekroczeniu których następuje zmiana struktury krystalicznej, pociągająca za sobą skokową zmianę szeregu cech. Dalsze zmniejszanie zawartości wodoru nie zmienia na ogół już struktury, która zazwyczaj przedstawia sobą nieco zniekształconą sieć czystego metalu. Właściwości takich układów zmieniają się stopniowo w miarę zmniejszania się zawartości wodoru i dlatego traktujemy je jako *roztwory stałe wodoru w fazie metalicznej*. Omawiane związki a często i owe roztwory stałe nazywamy *wodorkami*, mimo iż nie jest całkowicie pewnym występowanie w tych strukturach wolnych anionów H^- . Niewątpliwie jednak wprowadzone protony oddziałują silniej na elektrony wiązania metalicznego niż obsadzające węzły sieci krystalicznej dodatnio naładowane drobiny pierwiastków przejściowych. Struktura takich wodorków jest dużo bardziej złożona niż wodorków jonowych i koordynacyjnych. Celowym zatem jest dla odróżnienia nazywanie tej całej dużej klasy połączeń *wodorkami śródwęzłowymi*.

Związki poszczególnych pierwiastków z wodorem zostaną bardziej szczegółowo omówione w dalszych rozdziałach, tu natomiast zajmiemy się problemami chemicznymi dotyczącymi przede wszystkim samego wodoru, a więc reaktywności substancji prostej H_2^0 oraz metodami jej otrzymywania.

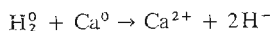
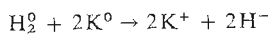
Ponieważ wodór nie stanowi nigdy centrum koordynacji w ścisłym tego słowa znaczeniu, więc układ klasyfikacyjny prostych drobin z wodorem jest układem jednoosiowym jedynie z wykorzystaniem liczby e_w , co przedstawiono na rys. 1.24. Nie znajdziemy tu nieparzysto-



Rys. 1.24. Klasyfikacja homordzeniowych drobin wodoru

elektronowych, nietrwałych drobin o charakterze rodników H_2^+ i H_2^- , gdyż obliczone dla nich wartości e_w są ułamkowe. Umieszczoną w klasyfikacji drobinę H^+ należy rozumieć jako istniejącą jedynie wśród elektronów walencyjnych pierwiastków silnie elektroujemnych.

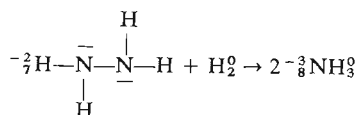
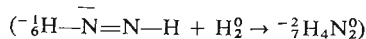
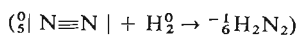
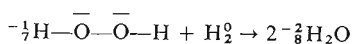
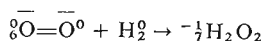
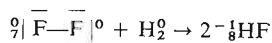
Wolny wodór H_2^0 , jak to wynika z jego położenia w układzie klasyfikacyjnym, może reagować jako utleniacz wiążący elektrony lub też jako reduktor, tj. donor elektronów. Właściwości utleniające wolnego wodoru są jednak niezwykle słabo zaznaczone. Ujawniają się one jedynie w reakcjach z bardzo silnymi reduktorami, do których należą fazy metaliczne tworzone przez wolne pierwiastki z grupy litowców i berylówców. Reakcja z wodorem przebiega wówczas następująco:



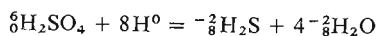
Powstałe jony tworzą układy związków chemicznych wodorku potasowego i wodorku wapniowego.

Dużo silniej zaznaczone są właściwości redukujące wodoru H_2^0 , który w bardzo wielu procesach reaguje jak donor elektronów. Nigdy jednak jako czysty reduktor, gdyż zawsze wraz z elektronami wchodzi w powstającą strukturę protony. W sposób jednoznaczny

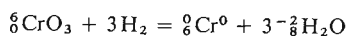
ujmuje działanie redukujące wodoru jednolita teoria przemian kwasowo-zasadowych i utleniania-redukcji, bazująca na liczbach e_z i e_w . Rozpatrzmy kilka typowych przykładów:



Wolny wodór H_2^0 jest w tych reakcjach donorem dwóch elektronów obsadzających orbitale walencyjne pierwiastka centralnego, a jednocześnie donorem lokującego się w nich protonu. Wodór zatem, jak wynika ze zmian wartości liczb e_z i e_w , działa jako sprzężony reagent redac, gdyż przekształcające się pod jego wpływem drobinę reagowały jako sprzężone utleniacze oxbas. Te właściwości wodoru są znacznie silniej zaznaczone niż jego zdolności utleniające, stąd i znaczenie wodoru jako reduktora. Wolny wodór działa oczywiście — jak wiadomo — na aniony tlenkowe związane koordynacyjnie z innymi pierwiastkami, np. na aniony tlenkowe i wodorotlenkowe w kwasie siarkowym. W odpowiednich warunkach, a zwłaszcza pod działaniem wodoru *in statu nascendi*, składającego się głównie z reaktywnych rodników H^0 , przebiega następująca reakcja:

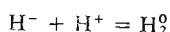


W pierwiastkach, które tak jak np. pierwiastki przejściowe nie tworzą połączeń na ujemnych stopniach utlenienia, tego rodzaju reakcja wodoru z tlenkowymi podstawnikami koordynacji prowadzi do otrzymania pierwiastka w stanie wolnym:

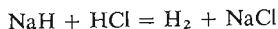


Drobinom H_2^0 nie przypisywaliśmy tu liczb e_z i e_w , chociaż jest to w zasadzie możliwe, gdyż liczba $e_w = 1$, a liczba $e_z = 0$. Wodór nie stanowi bowiem po stronie produktów reakcji nigdy centrum koordynacji. Traktujemy go więc jako element strukturalny, który po odpowiednim przekształceniu wchodzi bez reszty w skład otoczenia koordynacyjnego pierwiastka centralnego.

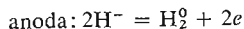
Zastanawiając się nad metodami otrzymywania wolnego wodoru, musimy przeprowadzić rozumowanie przeciwne, tj. wskazać na metody, które prowadzą od związków wodoru do substancji prostej. Jest rzeczą oczywistą, że wodór można otrzymać z wodorków, w skład których wchodzi aniony H^- , przez działanie utleniacza. Utleniacz jednak nie może być zbyt silny, by nie spowodował z kolei przejścia wolnego wodoru w połączenie wodorowe (z wodorem H^+). Najprościej można otrzymać wodór z wodorku przez synproporcjonację z wodorem H^+ występującym w połączeniach wodorowych. Proces można zapisać w sposób skrócony:



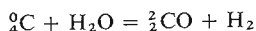
ujmujący ogólnie możliwości otrzymywania wolnego wodoru tą metodą. Przykładem tego rodzaju reakcji może być proces:



Reakcja ta wskazuje na dużą zdolność anionów wodorkowych do wiązania protonów dzięki temu, iż proton tworzy z anionem wodorkowym czyste wiązanie kowalencyjne, które jest mocniejsze od wiązań silnie spolaryzowanych z pierwiastkami wybitnie elektroujemnymi. Utlenienie anionów H^- można przeprowadzić również elektrolitycznie, prowadząc elektrolizę stopionych wodorków — anion wodorkowy ulega utlenieniu anodowemu:

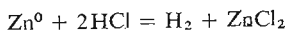


Możliwość otrzymania wolnego wodoru z wodorków ma jednak tylko znaczenie czysto laboratoryjne, gdyż wodór nie występuje w przyrodzie w takiej postaci. Przyczynę tego należy upatrywać w obfitości tlenu na powierzchni skorupy ziemskiej, występującego zarówno z ośmioma elektronami walencyjnymi, w otoczeniu koordynacyjnym różnych pierwiastków, jak również w postaci wolnego tlenu. W tej sytuacji wodór na powierzchni skorupy ziemskiej występuje przede wszystkim w swoim związku z tlenem, w wodzie, oraz wchodzi w skład związków organicznych. Największe zatem praktyczne znaczenie mają metody otrzymywania wodoru z wody. Zgodnie z naszymi poprzednimi rozważaniami wymaga to reagenta sprzężonego, który reagowałby jako redac. Tanim reagentem tego rodzaju jest węgiel:

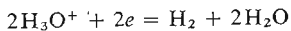


Reakcja ta jest dość silnie endotermiczna i przebiega w wyższych temperaturach.

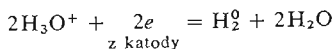
Znacznie wygodniejszą metodą otrzymywania wodoru na skalę laboratoryjną jest przeprowadzenie redukcji wodnych roztworów kwasów metalami. Reakcje mają charakter heterofazowy, jeden z substratów jest ciałem stałym (metal), drugi znajduje się w roztworze (H_3O^+). Reakcja przebiega więc bez zakłóceń pod warunkiem, że produkt jej jest rozpuszczalny w wodzie, i oczywiście pod warunkiem, że potencjał normalny układu metal-jego jon dodatni jest niższy od potencjału normalnego wodoru. Najczęściej stosuje się układ cynk-roztwór wodny chlorowodoru (kwas solny):



Równanie to jako bilans materiałowy przemiany ujmuje jedynie elementy istotne dla bilansu. Nie wskazuje natomiast na istotę mechanizmu procesu, który polega oczywiście na reakcji kationów H_3O^+ z elektronami gazu elektronowego fazy metalicznej:



Wreszcie w celu otrzymania czystego wodoru stosuje się często proces elektrolityczny — redukcję katodową jonów H^+ :

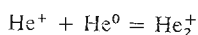


Drugim pierwiastkiem należącym do okresu zerowego jest *hel* o symbolu He. Rdzeń helu jest również bezelektronowy, podobnie jak rdzeń wodoru, a różni się od wodoru dwudodatnim ładunkiem. Najpospolitszą odmianą helu jest ${}^4\text{He}$, w którym wypełniona jest całkowicie pierwsza powłoka jądrowa dzięki obecności dwóch protonów i dwóch neutronów. Inne odmiany izotopowe helu są mniej trwałe. Izotop ${}^3\text{He}$ łatwo wychwytuje neu-

trony w odróżnieniu od izotopu ${}^3\text{He}$, który jest donorem neutronów. W obydwu przypadkach wskutek odpowiednich przemian jądrowych powstaje ${}^4\text{He}$.

Ze względu na większy ładunek rdzenia hel jest pierwiastkiem o znacznie większej elektrycznej niż wodór i występuje zawsze w otoczeniu elektronów walencyjnych. Bezelektronowe rdzenie helu — *heliony* (*cząstki α*), podobnie jak protony H^+ , są znane jedynie jako elementy promieniowania korpuskularnego, które jednak po wytraceniu energii kinetycznej, np. po napotkaniu na swej drodze drobin tworzących układ gazowy, ciekły lub stały, wiążą natychmiast z otoczenia elektrony i przekształcają się w elektroobojętne drobiny He^0 , będące jedynymi właściwie trwałymi i dobrze poznanymi drobinami, które tworzy ten pierwiastek. Ze względu na wyjątkowo małe siły oddziaływania między mało podatnymi na odkształcenia jednordzeniowymi drobinami He^0 z wypełnioną sferą walencyjną $1s^2$, hel tworzy układy gazowe skraplające się w niższej temperaturze niż jakikolwiek inny gaz. Temperatura wrzenia helu pod ciśnieniem 1 atm wynosi zaledwie 4 K. Gaz ten jest chemicznie całkowicie bierny. Gęstość helu gazowego jest niewielka i wynika z faktu, iż jego ciężar atomowy wynosi zaledwie ok. 4 jednostki węglowe. Lżejszym od helu jest tylko wodór.

Opierając się na teorii orbitali molekularnych można rozważać możliwości istnienia bardziej złożonych drobin tworzonych przez hel. Zwróćmy tu uwagę przede wszystkim na drobinę He_2^+ , *izoster* (drobina o identycznym rozkładzie elektronów) H_2^- . Powinna ona mieć przewagę jednego elektronu w orbitalu wiążącym, co wynika z rozkładu $\sigma_b^2 \sigma_a^1$. Drobiny tego rodzaju, których istnienie stwierdzono spektroskopowo przy szczególnego typu wyładowaniach elektrycznych, powstają przypuszczalnie wskutek zderzeń wytworzonych jonów He^+ z atomami He^0 :



Z rozważań tych wynika, iż obok drobin He_2^+ i H_2^- winna również istnieć izosteryczna z nimi drobina HeH^0 , której istnienia jednak dotychczas nie stwierdzono. Udało się natomiast wykazać istnienie bardzo nietrwałej, heterordzeniowej drobin, będącej izosterem H_2 , o składzie HeH^+ . Badano możliwości istnienia analogicznie do He_2^+ połączeń helu z pierwiastkami ósmej grupy rdzeniowej HeNe^+ , HeAr^+ , HeKr^+ i HeXe^+ . Są dowody doświadczalne na istnienie niektórych z wymienionych drobin, odznaczających się bardzo małą trwałością. Niezwykle krótki okres życia tych wszystkich drobin sprawia, iż ich istnienie jest interesujące jedynie z teoretycznego punktu widzenia. Uzasadnia ono pogląd o walencyjności elektronów w jedynej trwałej drobinie He^0 i o bezelektronowej strukturze rdzenia helu. Ponieważ jedynym trwałym układem tworzoną przez hel jest gazowy hel He^0 , przeto hel na powierzchni skorupy ziemskiej występuje jedynie w postaci substancji prostej, wchodząc wraz z innymi substancjami gazowymi w skład powietrza. Jego zawartość w atmosferze jest jednak bez porównania mniejsza niż zawartość innych gazów szlachetnych (łączna zawartość gazów szlachetnych w powietrzu wynosi ok. 1% obj.). W większych ilościach gromadzi się hel w minerałach zawierających pierwiastki promieniotwórcze, a niekiedy i w gazie ziemnym. Są to podstawowe źródła otrzymywania tego pierwiastka. Hel pochodzi tu z rozpadu promieniotwórczego typu α i wiążąc elektrony z otoczenia przekształca się w drobinę He^0 .

Zastosowanie praktyczne helu wynika z jego specyficznych właściwości. Ze względu na bardzo mały ciężar właściwy, gazowy hel stosuje się do wypełniania balonów lub jako składnik tzw. *lekkiego powietrza* (w którym hel zastępuje azot), przeznaczonego dla nurków lub stosowanego w przypadkach chorób dróg oddechowych.

Jako gaz chemicznie nieczynnny mógłby hel służyć do wytwarzania atmosfer ochronnych w procesach wymagających dla swego przebiegu całkowicie obojętnego otoczenia. Ze względu jednak na wysoką cenę jak i na małą masę cząstkową, zastosowanie helu do tych celów jest ograniczone.

Trzecią wreszcie cechą helu, którą można wykorzystać do celów praktycznych, jest jego niska temperatura wrzenia. Stwarza ona możliwości zastosowań do otrzymywania najniższych temperatur.

1.6. Pierwiastki monodrobinowe i ich związki

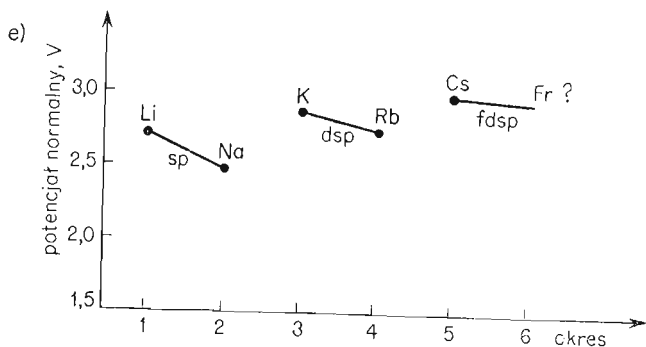
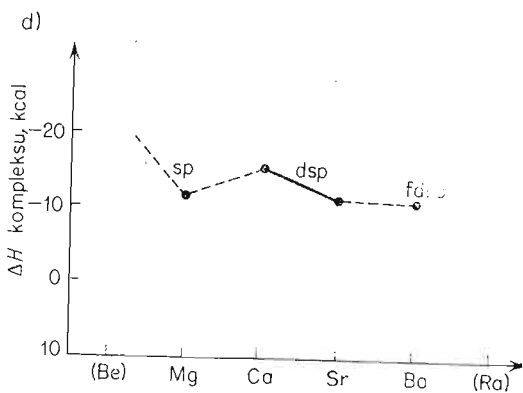
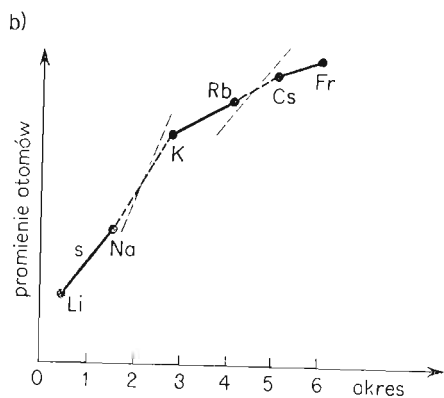
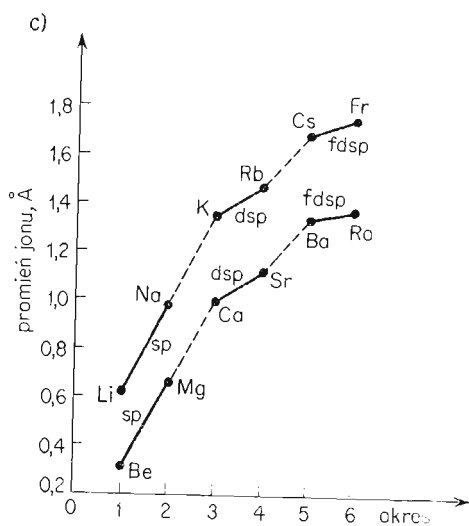
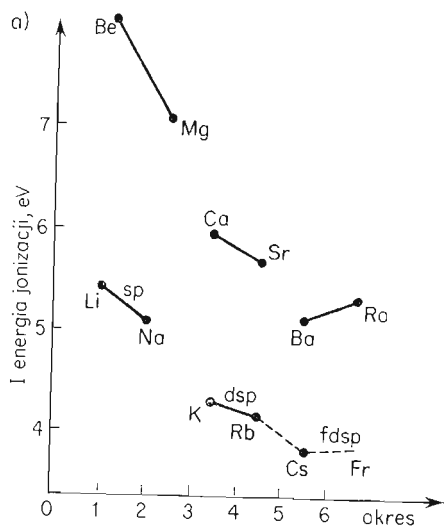
Pierwiastkami monodrobinowymi nazywamy pierwiastki o tak nikłej elektroujemności, że tworzą one jedynie drobiny-rdzenie. Zaliczamy tu pierwiastki o rdzeniach jedno- i dwudodatnich, a więc pierwiastki należące do pierwszej i drugiej grupy układu okresowego. Rozpoczynają one okresy pierwiastków głównych lub przejściowych czy wewnątrzprzejściowych. Z tego zatem punktu widzenia należą one formalnie do różnych bloków: *sp*, *dsp*, *fdsp*, co wynika z fragmentu układu okresowego przedstawionego na rys. 1.25. W pier-

H	He	...	blok <i>s</i>
Li	Be	B ...	blok <i>sp</i>
Na	Mg	Al ...	blok <i>sp</i>
K	Ca	Sc ...	blok <i>dsp</i>
	Zn	Ga ...	blok <i>sp</i>
Rb	Sr	Y ...	blok <i>dsp</i>
	Cd	In ...	blok <i>sp</i>
Cs	Ba	La ...	blok <i>fdsp</i>
		Lu ...	blok <i>dsp</i>
	Hg	Tl ...	blok <i>sp</i>
Fr	Ra	Ac ...	blok <i>fdsp</i>

Rys. 1.25. Przynależność pierwiastków I, II i III grupy do bloków *s*, *sp*, *dsp* i *fdsp* w układzie okresowym

wiastkach tych jednak nie uzewnętrzniają się charakterystyczne cechy powodowane różnicami w rozkładzie podpowłok walencyjnych, gdyż stany te nigdy nie są obsadzone elektronami. Stąd też pochodzi znaczne podobieństwo właściwości tych pierwiastków występujące zwłaszcza wtedy, gdy ładunek ich rdzeni jest taki sam, a więc w szeregach pionowych układu okresowego, czyli w grupach.

Jednak bardziej szczegółowa analiza przebiegu zmian właściwości w grupach prowadzi do stwierdzenia pewnych niemonotoniczności występujących podczas przejścia od pierwiastków jednego bloku do pierwiastków innego bloku w ramach grupy, a więc np. od litu, sodu (blok *sp*) do potasu, rubidu (blok *dsp*) i cezu, fransu (blok *fdsp*). Na rysunku 1.26 zestawiono przebiegi wybranych właściwości pierwiastków grupy I ze szczególnie silnie zaznaczonymi niemonotonicznościami przebiegu cech. Spośród rozpatrywanych pierwiastków lit, sód, potas, rubid, cez, frans oraz cynk, kadm i rtęć leżą na granicach okresów, stanowiąc górne ograniczenie strukturalne dla jednordzeniowych drobin pierwiastków poprzedniego okresu, a dolne dla takich drobin pierwiastków okresu następnego.



Rys. 1.26. Przebiegi właściwości pierwiastków I i II grupy układu okresowego

Do niedawna ta strukturalnie wiodąca rola w układzie okresowym przypisywana była pierwiastkom głównym rdzeniowej grupy VIII, które rzekomo miały być chemicznie zupełnie bierne. Konieczność rewizji tego poglądu klasyfikacyjnego pojawiła się stosunkowo niedawno, w momencie odkrycia związków gazów szlachetnych. Dopiero jednak wprowadzenie pojęcia rdzenia atomowego jako pojęcia podstawowego pozwoliło na odmienne zdefiniowanie pojęcia pierwiastka, w konsekwencji czego za pierwiastki strukturalnie wiodące bloku *sp* można przyjąć rdzenie litu, sodu, cynku, kadmu i rtęci, bloku *dsp* — rdzenie potasu, rubidu, lutetu i lorensa, a bloku *fdsp* — rdzenie cezu i fransu. W omawianej więc grupie występuje szereg pierwiastków strukturalnie wiodących, a obok nich następne pierwiastki w odpowiednich okresach — beryl, magnez, stront, wapń i rad.

Graniczny charakter jak i wspólne cechy z pierwiastkami okresów poprzedzających i następnych najwyraźniej uwiadcniają się w przypadku cynku, kadmu i rtęci. Pierwiastki te mają 18-elektronową powłokę zewnętrzną rdzenia, przez co upodobią się do jednordzeniowych drobin pierwiastków przejściowych o takiej samej (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) lub zbliżonej budowie elektronowej (Ni^{2+} , Cu^{2+}). Znajduje to wyraz przede wszystkim w zdolności do tworzenia trwałych kompleksów [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, HgJ_4^{2-} i wielu innych]. Trwałość kompleksów tego typu zależy w znacznym stopniu od polaryzowalności zewnętrznej powłoki elektronowej centrum kompleksu. Dla jonów np. dwudodatnich w określonym okresie trwałość ta wzrasta wraz z liczbą elektronów na podpowłoce *d*, a więc np. w kierunku od Cr^{2+} poprzez Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} do Cu^{2+} . Drobin kompleksowe cynku są mniej trwałe niż drobin kompleksowe miedzi, a to dlatego, że w Zn^{2+} — w odróżnieniu od Cu^{2+} — wypełnione są elektronami wszystkie stany *d*, wskutek czego zmniejsza się polaryzowalność powłoki.

W tym samym kierunku zmienia się również i trwałość wiązania metalicznego. W omawianym szeregu pierwiastków miedź w stanie wolnym tworzy wiązanie metaliczne o największej pracy wyjścia elektronu. W węzłach sieci krystalicznej znajdują się tu już drobin Cu^+ o zamkniętych podpowłokach *d*, a więc identyczne z rdzeniami Zn^{2+} pod względem struktury elektronowej. Mniejsza polaryzowalność jednak tych ostatnich (ze względu na większy ładunek) powoduje, iż metaliczny cynk jest bez porównania chemicznie aktywniejszy od miedzi.

Ciągłość cech z pierwiastkami głównymi leżącymi za cynkiem występuje szczególnie wyraźnie w zakresie właściwości utleniających i redukujących drobin, w których jako układ centralny występuje rdzeń pierwiastka lub też rdzeń z elektronami *s*. Związki o $e_w = 0$ są tym mocniejszymi utleniaczami, im pierwiastek centralny jest bardziej odległy w okresie od cynku (czy od kadmu, czy wreszcie od rtęci). Odwrotnie zmieniają się właściwości redukujące połączeń o $e_w = 2$. Wzrastają one w kierunku do cynku (kadmu, rtęci). To ważne zagadnienie zostanie przedstawione bardziej szczegółowo w rozdziale czwartym.

Właściwości pierwiastków monodrobinowych omówimy przedstawiając najpierw pierwiastki strukturalnie wiodące grupy I, a potem następujące po nich pierwiastki grupy II. Natomiast strukturalnie wiodące pierwiastki grupy II: cynk, kadm i rtęć, zostaną przedstawione dopiero w rozdziale czwartym wraz z pierwiastkami głównymi należącymi do rozpoczynanych przez nie okresów.

Pierwiastki pierwszej grupy układu okresowego (*litowce, metale alkaliczne*): lit, sód, potas, rubid, cez i frans, których rdzenie są obdarzone jednododatnim ładunkiem, nie mają — ze względu na minimalną elektroujemność — zdolności do wiązania się z innymi

pierwiastkami wiązaniem kowalencyjnym. Tworzą więc one jedynie drobiny jednordzeniowe: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ . Kationy te mogą wchodzić w skład makroskopowych układów związków chemicznych lub substancji prostych jedynie wraz z drobinami przeciwnego znaku lub z elektronami.

W pierwszym przypadku zatem drobiny-kationy litowców z drobinami innych pierwiastków o ujemnym ładunku tworzą makroskopowe układy o wiązaniu jonowym — układy typu soli. Można tu przytoczyć szereg przykładów: chlorek litowy LiCl , siarczek sodowy Na_2S , fosforek potasowy K_3P , węglík ceszowy Cs_4C , azotan rubidowy RbNO_3 , trójmetafosforan potasowy $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ itp.

Ładunek kationów litowców może być równoważony w układzie makroskopowym również elektronami. W najprostszym przypadku powstaje wówczas homopierwiastkowy układ makroskopowy — substancja prosta, tzn. wolny lit, wolny sód, wolny potas itd. Faza metaliczna jest zbudowana z jednododatnich rdzeni sodu czy innego pierwiastka pierwszej grupy i odpowiadającej — dla uzyskania zerowego bilansu — liczby elektronów w tzw. gazie elektronowym. Obok metalicznych substancji prostych znane są również roztwory stałe, w skład których wchodzi pierwiastki omawianej grupy. W pewnych określonych granicach składu powstają nowe fazy wyróżniające się odmienną budową krystaliczną, które mogą być traktowane jako związki chemiczne. Za przykład niech posłuży faza o składzie Na_2K , będąca jedynym związkiem międzymetalicznym tworzoną przez sód i potas. Oczywiście faza zachowuje w pełni swą metaliczną strukturę.

Obok tych dwóch podstawowych typów układów makroskopowych pierwiastki grupy I mogą występować w związkach kompleksowych przede wszystkim z ligandami organicznymi, stanowiąc centrum kompleksu. Nie wytwarza się tu jednak wiązanie kowalencyjne, a związek kompleksowy istnieje dzięki siłom jonowym lub jonowo-dipolowym.

Właściwości chemiczne pierwiastków pierwszej grupy układu okresowego wynikają z cech jednododatnich jonów i ich wpływu polaryzacyjnego na towarzyszące im przeciwjony. Ważną wielkością, od której zależą te właściwości, są tzw. *potencjały jonowe*, będące stosunkiem ładunku jonu do średniego promienia krystalograficznego. W tablicy 1.3 ze-

Tablica 1.3

Niektóre właściwości pierwiastków I grupy

Pierwiastek	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Promień krystalograficzny, Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Potencjał jonowy	1,66	1,05	0,76	0,67	0,59
Promień jonu uwodnionego, Å	3,40	2,76	2,32	2,28	2,28
Średnia liczba drobin wody otaczających jon	25,3	16,6	10,5	10,0	9,9

stawiono m.in. promienie krystalograficzne oraz obliczone na ich podstawie potencjały jonowe.

W zależności od punktu widzenia — od układów będących obiektami naszych zainteresowań — wybór związków, które należy omówić w pierwszej kolejności, może być różny. Badacz interesujący się np. chemią w roztworach ciekłego amoniaku zwróci szczególną uwagę na związki litowców z prostymi drobinami azotu, a więc przede wszystkim na związ-

ki: NaNH_2 , Na_2NH , Na_3N . W warunkach istniejących na powierzchni skorupy ziemskiej szczególne znaczenie ma woda i dlatego chemię tych pierwiastków ujmijemy w aspekcie ich związków z tlenem i wodorem.

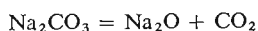
Pierwiastki grupy pierwszej, obok *prostego tlenu* o wzorze M_2O , tworzą *nadtlenki* M_2O_2 , w których występuje anion O_2^{2-} , *ponadtlenki* MO_2 — z anionem O_2^- oraz jeszcze wyższe nadtlenki MO_3 . Otrzymanie prostego tlenu litowca nie jest wcale zagadnieniem prostym, utlenianie bowiem faz metalicznych pierwiastków pierwszej grupy prowadzi na ogół do otrzymania — obok pewnej ilości tlenków — również i nadtlenków, przy czym zdolność do tworzenia tych ostatnich wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomowej. Jedynie lit reaguje z tlenem pod normalnym ciśnieniem tworząc tlenek normalny. Lit pali się w tlenie z utworzeniem prawie wyłącznie tlenu Li_2O . W analogicznych warunkach sód utlenia się do nadtlenku, a cięższe pierwiastki grupy I do ponadtlenków MO_2 .

Tlenki pierwiastków alkalicznych są silnymi donorami anionów tlenkowych i reagują bezpośrednio z wieloma drobinami o bardziej kwasowym charakterze. Działając np. tlenkiem sodowym na metafosforany, otrzymujemy ortofosforany:



Reakcje tego rodzaju przebiegają łatwo w fazie stopionej i w tych warunkach często stosuje się tlenki pierwiastków I grupy jako donory anionów tlenkowych. Podobne znaczenie mają obok tlenków fluorki czy azotki reagujące jako donory anionów fluorkowych lub azotkowych. Cechy donorowe prostych soli litowców rosną wraz ze wzrostem ich promienia krystalograficznego. Najsłabsze właściwości donorowe wykazują sole litu, najsilniejsze — proste sole cezu (tabl. 1.3).

Tlenki litowców wolne od nadtlenków otrzymuje się z reguły przez rozkład termiczny ich związków z anionami o małej trwałości termicznej, np. przez rozkład węglanów:



Proces prowadzi się w próżni.

Wiązanie między pierwiastkiem I grupy i anionem tlenkowym jest prawie czystym wiązaniem jonowym. Stosunkowo niewielkie różnice w elektroujemności litowców (energia wiązania pierwszego elektronu przez lit wynosi 5,4 eV, a energia wiązania pierwszego elektronu przez cez 3,9 eV) powodują, że jonowość wiązania w tlenkach tych pierwiastków jest bardzo zbliżona. Anion tlenkowy jako silny akceptor protonów reaguje łatwo z wodą, skutkiem czego tlenki pierwiastków grupy I przekształcają się łatwo w wodorotlenki:



Wiązanie między kationem pierwiastka grupy pierwszej a anionem wodorotlenkowym jest również prawie czystym wiązaniem jonowym.

Wodorotlenki litowców są w roztworach wodnych mocnymi, całkowicie na jony zdysocjowanymi zasadami, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie. Kationy litowców są otoczone znaczną liczbą drobin wody, przez co ich efektywny promień w roztworach wodnych wzrasta. Należy podkreślić, że liczba związanych z kationem pierwiastka grupy I drobin wody zależy od *potencjału jonowego*, tj. ładunku jonu podzielonego przez promień krystalograficzny. Potencjał jonowy — jak widzimy — maleje w miarę wzrostu promienia krystalograficznego (tabl. 1.3) i w tym też kierunku zmniejsza się liczba związanych z kationem litowca drobin wody.

Aniony wodorotlenkowe, jako identyczne z anionami, na które dysocjuje woda przemieszczająca się w roztworach wodnych nie tylko w drodze dyfuzji, ale i skutkiem przeskoków protonów z drobin wody H_2O do anionu OH^- , penetrują dzięki temu łatwo poprzez otoczkę wodną kationów. Dlatego też moc zasad MOH wzrasta w miarę zmniejszania się potencjału jonowego w kierunku od litu do fransu.

Różnice w uwodnieniu i związane z tym znaczny wzrost promienia kationu litowca mają decydujący wpływ na oddziaływanie jonowe w sytuacji, w której jon ujemny jest szczególnie duży i nie jest w stanie wyeliminować drobin wody związanej z kationem. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku tzw. *żywic jonitowych* — *kationitów*, substancji zbudowanych z organicznego usieciowanego makroanionu, stanowiącego obcą fazę w roztworze, i towarzyszących mu małych przeciwjonów. Tego rodzaju aniony wiążą kationy litowców tym silniej, im mniejszy jest promień jonu uwodnionego. Najslabiej zatem wiązany jest lit, najsilniej cez, a prawdopodobnie jeszcze silniej frans (tabl. 1.3).

Sole poszczególnych pierwiastków grupy I są z reguły łatwo rozpuszczalne w wodzie, co wynika z ich jednododatniego tylko ładunku i małych stosunkowo wartości potencjałów jonowych. Wyróżnia się tu lit, który tworzy nieco większą liczbę trudniej w wodzie rozpuszczalnych związków, do których należą m.in. fosforan, węglan i fluorek.

Spośród pierwiastków tej grupy jedynie sód i potas są pierwiastkami szerzej występującymi w przyrodzie. Z tego też względu wskażemy dokładniej na pewne różnice między solami tych pierwiastków. Sole sodowe są z reguły w większym stopniu uwodnione niż sole potasowe i odznaczają się na ogół większą higroskopijnością. Do trudno rozpuszczalnych soli sodowych zaliczamy sześciohydroksoantymonian sodowy $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, fluorokrzemian sodowy Na_2SiF_6 , octan uranylowosodowy $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$, octan sodowocynkouranylowy $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i octan sodowomagnezowouranylowy $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Liczba trudno rozpuszczalnych soli potasowych jest nieco większa. Należą do nich spośród soli prostych: nadchloran potasowy KClO_4 , sześciofluorokrzemian potasowy K_2SiF_6 , sześciochloroplatynian potasowy K_2PtCl_6 , wodorowinian potasowy $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Obok tych soli prostych znamy szereg związków kompleksowych: sześćioazotynokobaltan potasowy $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ i trójtiosiarczanobismutyn potasowy $\text{K}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ oraz połączenia organiczne, np. dwupikryloaminian potasowy $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NKC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$.

Należy tu podkreślić, że leżące pod potasem pierwiastki rubid, cez i frans tworzą analogiczne trudno rozpuszczalne sole jak potas.

Pierwiastki II grupy układu okresowego (*berylowce, metale ziem alkalicznych*): *beryl, magnez, wapń, stront, bar i rad*, wykazują zbliżone w zasadzie właściwości do pierwiastków I grupy. Różnice pojawiają się w wyniku dwukrotnie większego ładunku ich rdzenia. Z wyjątkiem berylu — pierwiastka o bardzo małym i stosunkowo wysoko naładowanym rdzeniu — pozostałe pierwiastki drugiej grupy wchodzi w skład makroskopowych układów związków chemicznych i substancji prostych trzech podstawowych typów w sposób identyczny jak pierwiastki grupy I.

Kationy berylowców wchodzi przede wszystkim, wraz z jonami przeciwnych znaków, w skład soli, np. typu chlorku wapniowego CaCl_2 , azotku magnezowego Mg_3N_2 czy wreszcie ortofosforanu wapniowego $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Z elektronami tworzą kationy berylowców fazy metaliczne zbudowane z jednego tylko rodzaju pierwiastka — substancje proste lub dwu- i więcej pierwiastkowe stopy.

Ze względu na swój większy ładunek berylowce mogą również tworzyć nieco trwalsze niż litowce związki kompleksowe, w których występują jako centrum kompleksu na ogół w otoczeniu ligandów organicznych.

Właściwości związków zawierających kationy berylowców zależą w pewnym stopniu od ich potencjału jonowego. Właściwości wodnych roztworów soli zależą natomiast od uwodnienia kationów berylowców. W tablicy 1.4 zestawiono promienie, potencjały jonowe oraz energie wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń omawianych pierwiastków.

Tablica 1.4

Niektóre właściwości pierwiastków II grupy

Pierwiastek	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
Promień krystalograficzny, Å	—	0,65	0,94	1,10	1,29	1,50
Potencjał jonowy	—	3,10	2,12	1,82	1,55	1,34
Energia wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń, eV	—	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10

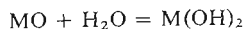
Promienie krystalograficzne jonów wzrastają oczywiście od berylu do baru, natomiast promienie jonów uwodnionych w kierunku przeciwnym, tak jak wzrastają potencjały jonowe.

Ze względu na swą nieco większą elektroujemność, pierwiastki grupy II — zwłaszcza początkowe — mają mniejszą zdolność, w porównaniu z pierwiastkami grupy I, do tworzenia nadtlenków. Magnez, wapń i stront w stanie metalicznym reagują bezpośrednio z tlenem, tworząc *tlenki* normalne. Dopiero bar wykazuje zdolność do tworzenia nadtlenków w bezpośredniej reakcji z tlenem.

Tlenki tych pierwiastków są jednak otrzymywane głównie drogą rozkładu termicznego ich soli, w szczególności węglanów, szczawianów i innych:



Udział wiązania jonowego w strukturze omawianych tlenków, z wyjątkiem tlenku berylowego, jest bardzo znaczny, wskutek czego również tlenki pierwiastków grupy II reagują z wodą z utworzeniem *wodorotlenków*:



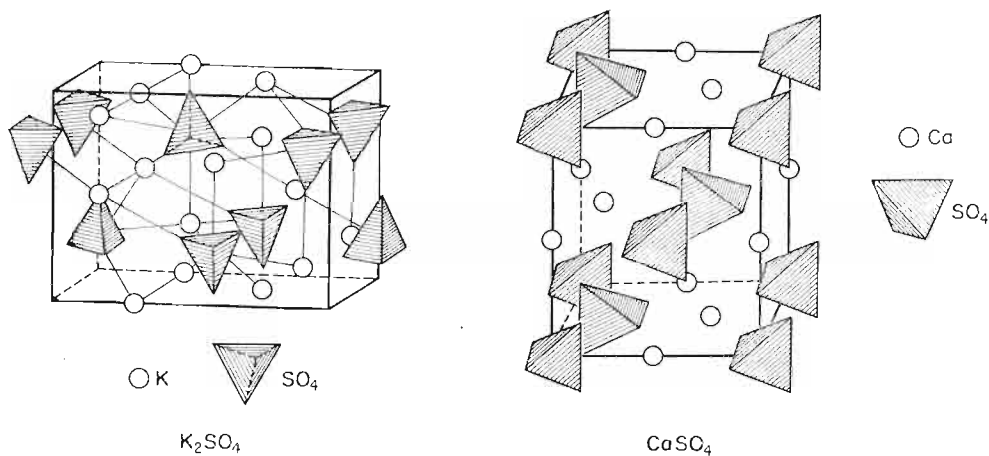
W odróżnieniu jednak od wodorotlenków pierwiastków grupy I, w wyniku silniejszego oddziaływania między dwudodatnimi kationami a anionami wodorotlenkowymi, rozpuszczalność w wodzie tych związków jest ograniczona. Wodorotlenki, począwszy od wapnia, a więc strontowy, barowy i radowy, mimo iż słabo rozpuszczalne są mocnymi zasadami w sensie Arrheniusa, a moc ich maleje w kierunku od radu do berylu. W tym samym kierunku zmniejsza się ich rozpuszczalność w wodzie.

Zarówno tlenki jak i wodorotlenki pierwiastków grupy II są słabszymi co prawda od tlenków i wodorotlenków pierwiastków grupy I, ale wciąż jeszcze silnymi donorami anionów tlenkowych i wodorotlenkowych.

Tak jak sole litowców były z reguły łatwo rozpuszczalne, tak sole berylowców odznaczają się znacznie mniejszą rozpuszczalnością, zwłaszcza wtedy, gdy anion, z którym tworzą układ, jest obdarzony większym niż 1 ładunkiem ujemnym. Do związków łatwo rozpuszczalnych należą chlorki, bromki, jodki, azotany, octany, chlorany.

Pierwiastki I i II grupy, jak również i niżej w układzie okresowym położone pierwiastki grupy III, mają w chemii nieorganicznej szczególne znaczenie jako chemicznie bierne przeciwjony w układach typu soli z reaktywnymi anionami. Nie biorą one udziału w procesach przekształcania się tych anionów w reakcjach utleniania-redukcji czy kwasowo-zasadowych prowadzących do innych drobin. Nieczynny przeciwjon w postaci kationu litowca, berylłowca czy też słabo elektroujemnego pierwiastka gupy III wpływa jednak na budowę układu makroskopowego, decydując w pierwszym rzędzie o jego stechiometrii, warunkującej złożoność struktury krystalicznej. Rozpatrzmy to na przykładzie siarczanów. W zależności od rodzaju przeciwjonu uzyskujemy albo układ typu M_2A , albo MA , albo M_2A_3 : Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $La_2(SO_4)_3$.

Jest oczywiste, że reaktywność drobin naładowanej, np. anionu siarczanowego SO_4^{2-} , zarówno w sensie zasadowym jak i utleniającym, zależy od rodzajów przeciwjonów, które nie biorą udziału w reakcji. Znaczenie przeciwjonów w przypadku prowadzenia procesów w roztworach sprowadza się właściwie wyłącznie do wpływu przeciwjonów na rozpuszczalność. Jeśli chcielibyśmy np. działać siarczanem w roztworze wodnym jako zasadą, to nie stosowalibyśmy siarczanu wapniowego ze względu na jego ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, a siarczan sodowy czy potasowy. Dużo większy wpływ mają przeciwjony na przebieg reakcji w fazie stałej. Od rodzaju bowiem przeciwjonów zależy w sposób zasadniczy struktura krystaliczna soli. Na przykład anion siarczanowy, będący obiektem naszych zainteresowań, może być wprowadzony do reakcji w najrozmaitszych układach strukturalnych jako np. siarczan potasowy lub wapniowy. Struktury tych połączeń przedstawiono na rys. 1.27. Dotychczas jednak nie udało się sformułować



Rys. 1.27. Struktury siarczanów: potasowego i wapniowego

ogólniejszych zasad dotyczących doboru przeciwjonów i wpływu struktury krystalicznej na reaktywność anionów czy też ich trwałość. Z danych doświadczalnych wynikają pewne wskazówki, według których np. ciężkie przeciwjony wpływają stabilizująco na bardziej złożone nietrwałe jony szczególnie wtedy, gdy powstały związek jonowy jest związkiem typu AB. Regułę tę można przedstawić na przykładzie nietrwałych drobin jodu, tzw. *mezo-nadjudanów* JO_3^{3-} . Związki te, nietrwałe w obecności kationów sodowych, a więc w postaci

soli Na_3JO_5 , stają się trwalsze w obecności kationów lantanowych La^{3+} , a więc w soli o składzie LaJO_5 .

Z tego punktu widzenia istotnymi są *metody otrzymywania soli* określonych anionów różnych pierwiastków. Zestawmy je pokrótce:

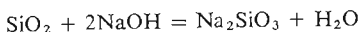
1) działanie tlenkiem na tlenek:



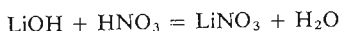
2) działanie kwasem na tlenek:



3) działanie wodorotlenkiem zasadowym na tlenek kwasowy:



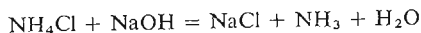
4) działanie kwasem na zasadę (Arrheniusa):



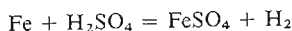
5) działanie kwasem sa sól:



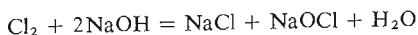
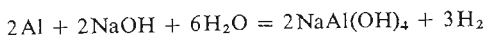
6) działanie zasadą na sól:



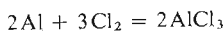
7) działanie kwasem na substancję prostą:



8) działanie zasadą na substancję prostą:

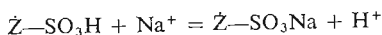


9) bezpośrednia synteza z pierwiastków:

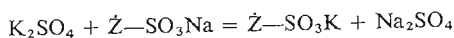


Za pomocą wymienionych typów reakcji można otrzymać sól z dowolnym kationem pierwiastka I, II lub III grupy układu okresowego.

Najogólniejszą jednak metodą wprowadzania wybranego kationu jako nieczynnego przeciwjonu jest *metoda wymiany jonowej na kolumnach jonitowych*. *Jonitem* nazywamy niesymetryczny układ typu zasady, kwasu lub soli, składający się z jonu o bardzo dużych wymiarach, którego ładunek jest równoważony małymi jedno- lub kilkudzeniowymi przeciwjonami. Najpowszechniej obecnie są stosowane jonity zbudowane z wielkocząsteczkowego związku organicznego z wbudowanymi grupami kwasowymi, np. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, lub zasadowymi, np. $-\text{NH}_3\text{OH}$. *Kationitem* nazywamy jonit zdolny do wymiany mikrokatyonów:

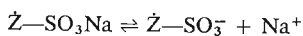


Wprowadziwszy na żywicę roztwór soli, można z kolei dokonać zamiany kationu soli na kation żywicy:

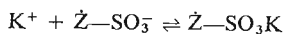


Wymiana ta zachodzi po wprowadzeniu na kolumnę wypełnioną kationitem w postaci sodowej roztworu siarczany potasowego. Rozważmy dostatecznie cienką warstwę złoża

jonitowego na górze kolumny. Przed wprowadzeniem roztworu soli potasowej istnieje równowaga:



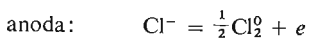
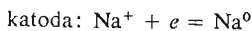
Wprowadzony roztwór soli potasowej usuwa kationy sodowe, wypłukując je niżej, skutkiem czego podana równowaga przesuwana się na prawo. Roztwór soli potasowej wypłukuje dalej jony sodowe z rozpatrywanej warstewki, co powoduje dalsze przesunięcie równowagi. W miejsce jonów sodowych, na skutek oddziaływania elektrostatycznego, lokują się kationy potasowe, przy czym ustala się równowaga:



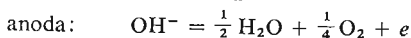
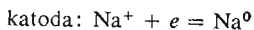
Wskutek związania kationów potasowych przez żywicę stężenie ich w roztworze maleje. Napływający jednak roztwór ma stałe stężenie kationów potasowych, skutkiem czego równowaga między jonami potasowymi w roztworze a związanymi z żywicą będzie się przesuwać na prawo. W ostatecznym wyniku do przesączu przechodzi siarczan sodowy, o ile oczywiście wprowadzany na kolumnę roztwór siarczanu potasowego nie wędruje przez nią zbyt szybko.

Tak jak jonowość struktury jest najlepiej wykształcona w połączeniach pierwiastków o nikłej elektroujemności, do których należą związki litowców i berylowców, tak i najbardziej klasycznym przykładem struktury metalicznej zbudowanej z jonów dodatnich i elektronów są pierwiastki I i II grupy układu okresowego w stanie wolnym. Proste związki jonowe omawianych pierwiastków, takie jak tlenki, fluorki czy azotki, są mocnymi zasadami jonotropowymi (donorami prostych anionów). Analogicznie — fazy metaliczne tych pierwiastków są bardzo mocnymi donorami elektronów. Zdolności donorowe w zakresie zasadowym lub reduktorowym idą z sobą w parze i są zależne od ładunku, promienia i polaryzowalności rdzenia atomowego, zwiększając się wraz ze wzrostem promienia rdzenia i zmniejszaniem się ładunku oraz polaryzowalności.

Otrzymanie fazy metalicznej pierwiastka I i II grupy układu okresowego jest trudne do przeprowadzenia na drodze czysto chemicznej, tj. działaniem innych drobin jako reduktorów. Przyczyną jest oczywiście minimalna zdolność tych pierwiastków do wiązania elektronów i stąd trudności w znalezieniu odpowiednio efektywnego ich donora. Na większą skalę otrzymuje się te pierwiastki w stanie czystym metodą elektrolityczną przez redukcję katodową ich stopionych soli:



Ze względu na niższe temperatury topnienia, elektrolizie poddaje się często stopione wodorotlenki:

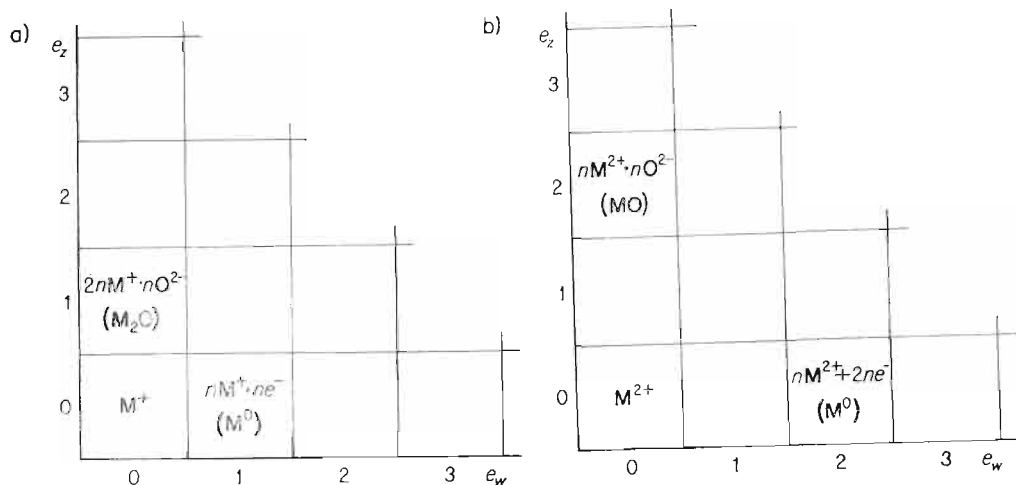


W stanie metalicznym pierwiastki te mają żywy srebrzysty połysk, są aktywne chemicznie, łączą się bezpośrednio z wieloma pierwiastkami o większej elektroujemności, oczywiście nie tylko z fluorem F_2 i tlenem O_2 , ale również ze znacznie mniej aktywnym azotem N_2 itd.

Ze względów czysto formalnych można uznać za podstawowe — z punktu widzenia tzw. chemii tlenu — struktury typu: $n\text{M}^+ne^-$, $2n\text{M}^+n\text{O}^{2-}$, $n\text{M}^{2+}2ne^-$, $n\text{M}^{2+}n\text{O}^{2-}$, a więc fazy metaliczne, tlenki, jak i wywodzące się z nich struktury soli czy związków międzym-

talicznych, których jednak podstawowym elementem są jednododatnie lub dwudodatnie rdzenie omawianych pierwiastków (rys. 1.28).

Ze względów czysto teoretycznych poważne zainteresowanie budzi w ostatnich czasach struktura prostych soli tych pierwiastków i substancji prostych w fazie gazowej. W badaniach nad fluorkami litowymi stwierdzono, iż w fazie gazowej występują elementy struk-

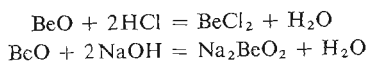


Rys. 1.28. Klasyfikacja drobin I i II grupy układu okresowego: a) pierwiastki grupy I, b) pierwiastki grupy II

turalne o budowach LiF , Li_2F_2 i Li_3F_3 . Jest bardzo prawdopodobne, że istnieją również bardziej złożone struktury pierścieniowe. W zakresie natomiast par metali stwierdzono obok drobin Li_2 czy Na_2 istnienie również w fazie gazowej drobin Li_4 lub Na_4 . Duże zainteresowanie budzi ciągle rozpuszczalność metali pierwszej i drugiej grupy w ciekłym amoniaku, co będzie omówione w rozdziale drugim, przy rozważaniu właściwości amoniaku jako rozpuszczalnika.

Zasługuje też na omówienie dość szczególny typ soli, jakie tworzą pierwiastki I i II grupy z wodorem, tzw. *wodorki*. Stosunkowo najmniej jonowym jest wodorek berylu, a z pierwszej grupy wodorek litu. Ten ostatni LiH ma o tyle interesującą strukturę, iż odpowiada ona dwóm identycznym z He^0 układom elektronów, przy takim samym sumarycznym ładunku jąder. Związek ten jest jednak heterodrobinowy i składa się z Li^+ i H^- .

Wśród omawianych pierwiastków jedynie *beryl* odbiega od pozostałych zdolnością do tworzenia bardziej złożonych drobin i niezależnie od drobin Be^{2+} tworzy szereg innych, w których rdzeń berylu stanowi centrum koordynacji, wokół którego zgrupowane są proste aniony połączone z rdzeniem centralnym wiązaniem o pewnym udziale wiązania kowalencyjnego. Przyczyn tego faktu należy upatrywać w małym promieniu rdzenia berylu, przy którym dwudodatni ładunek stwarza sytuację analogiczną do rdzenia glinu o większym ładunku, ale jednocześnie większym promieniu. Potencjał jonowy jonów Be^{2+} wynosi 5,9, a Al^{3+} natomiast 5,3. Dlatego też *wodorotlenek berylowy*, podobnie jak wodorotlenek glinowy, jest amfoteryczny. Pod działaniem kwasów na tlenek berylowy powstają *sole berylowe*, a pod działaniem zasad *berylany*:

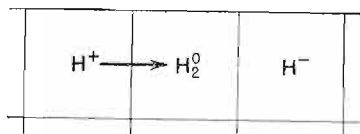


Podobieństwa berylu do glinu są wyrazem szerszej prawidłowości obserwowanej w układzie okresowym przede wszystkim w zakresie pierwiastków pierwszego i drugiego okresu, leżących na skos — tak jak lit i magnez, beryl i glin, bor i krzem, węgiel i fosfor itd.

B. Metody eksperymentalne

1.7. Preparatyka wodoru, pierwiastków monodrobinowych i ich związków

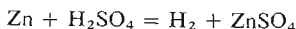
Wodór. Jednym z najczęściej stosowanych reduktorów jest gazowy wodór H_2 . Można go otrzymać w laboratorium albo w wyniku działania reduktorem na kationy wodorowe, albo też w procesie elektrolizy wody z domieszką elektrolitu kwasowego lub zasadowego. Wodór wydziela się w tym przypadku na katodzie, która działa tak jak reduktor. Labora-



Rys. 1.29

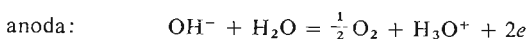
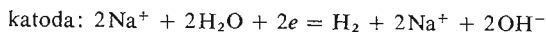
toryjne metody otrzymywania wodoru można ująć klasyfikacyjnie tak jak to przedstawiono na rys. 1.29.

Jednym z najczęściej stosowanych reduktorów w procesie otrzymywania wodoru z kwasu jest metaliczny cynk, który w reakcji z kwasem np. siarkowym powoduje wydzielanie się pierwiastkowego wodoru:

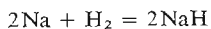


Do otrzymywania wodoru tą metodą służy najczęściej aparat Kippa, w którym umieszcza się metaliczny cynk w postaci dość grubych granulek i rozcieńczony kwas siarkowy (1 objętość stężonego kwasu siarkowego + 8 objętości wody). Wodór wydziela się dość energicznie. Aparat można uznać za przygotowany do pracy dopiero wtedy, gdy wydzielający się wodór wyprze ze środkowej części aparatu znajdujące się tam powietrze, z którym tworzy mieszaninę wybuchową. Łatwo to sprawdzić przez wprowadzenie wydzielającego się gazu do próbówki ustawionej dnem do góry. W przypadku obecności resztek tlenu zawarty w próbówce wodór spala się wybuchowo, po usunięciu natomiast tlenu spala się spokojnie.

Wodór otrzymany w aparacie Kippa nie jest jednak zbyt czysty, przede wszystkim ze względu na domieszki zawarte w substratach — cynku i kwasie siarkowym — oraz ze względu na produkty reakcji redukcji kwasu wodorem *in statu nascendi*. Bez porównania czystszy wodór uzyskuje się w laboratorium w wyniku elektrolizy wodnego roztworu zasady sodowej, prowadzonej na elektrodach niklowych. Ze względu na wyższe nad napięcie sodu w wyniku procesu wytwarza się nie metaliczny sól, a wodór:

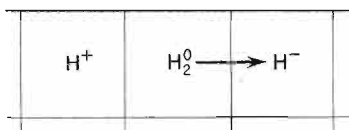


Wodorek sodowy. Otrzymuje się go przez bezpośrednią syntezę z sodu i wodoru. W reakcji tej sól działa jak reduktor, natomiast wolny wodór jako utleniacz:



Proces przekształcania drobiny wodoru w wodorek sodowy przedstawiono klasyfikacyjnie na rys. 1.30.

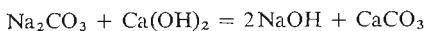
Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze w piecu rurowym, w którym nad umieszczonym w żelaznej łódce czystym sodem metalicznym przepuszcza się dokładnie



Rys. 1.30

osuszony wodór w temp. 370°C . Koniec rury ze szkła trudno topliwego, w której odbywa się reakcja, jest zaopatrzony we wskaźnik szybkości przepływu wodoru w postaci małej płuczki z kwasem siarkowym, zabezpieczonej dodatkowo pięcioletniem fosforu w celu niedopuszczenia nawet śladów wody do produktu reakcji po przerwaniu dopływu wodoru. Wodorki reagują z wodą bardzo żywo z wydzieleniem wodoru.

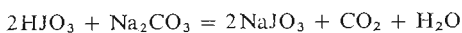
Wodorotlenek sodowy. Otrzymuje się go na skalę techniczną przez elektrolizę chlorku sodowego. Laboratoryjnie można go otrzymać w prostszy sposób. Wykorzystuje się w tym celu proces wymiany jonów. Reakcje tego rodzaju biegą szczególnie łatwo, gdy jeden z produktów jest trudno rozpuszczalny. Działając wodorotlenkiem wapniowym na węglan sodowy w roztworze wodnym otrzymuje się w wyniku reakcji wodorotlenek sodowy i trudno rozpuszczalny węglan wapniowy:



W celu przeprowadzenia tej reakcji należy mieszać wodne roztwory węglanu sodowego i wodorotlenku wapniowego (w odpowiednich ilościach) i gotować do zaniku reakcji roztworu na węglany. W celu sprawdzenia, czy węglan przereagował całkowicie, należy niewielką próbkę reagującej mieszaniny odsączyć i dodać do przesączu kwasu solnego. Jeżeli nie wydzieli się dwutlenek węgla, reakcja przebiegła do końca i aniony węglanowe zostały związane w postaci trudno rozpuszczalnego węglanu wapniowego.

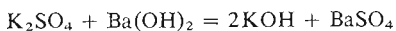
Powstały w reakcji węglan wapniowy należy odsączyć, a przesącz, zawierający roztwór wodorotlenku sodowego, odparować do sucha w parownicy niklowej lub żelaznej.

Jodan sodowy. Jedną z powszechnie stosowanych metod otrzymywania soli zawierających określony kation jest metoda polegająca na działaniu kwasem na węglan. Jodan sodowy można otrzymać w wyniku reakcji:



Roztwór wodny kwasu jodowego ogrzewa się w zlewce do wrzenia, a następnie dodaje małymi porcjami, ciągle mieszając, rozdrobniony stały bezwodny węglan sodowy. Po dodaniu odpowiedniej ilości węglanu roztwór zagęszcza się, chłodzi i odsąca kryształy jodanu sodowego.

Wodorotlenek potasowy. Otrzymuje się go laboratoryjnie przez działanie na roztwór wodny siarczanu potasowego krystalicznym wodorotlenkiem barowym. Wykorzystuje się tu fakt, że siarczan barowy jest trudno rozpuszczalny w wodzie:

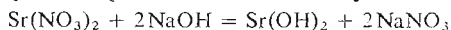


Roztwór wodny siarczanu potasowego ogrzewa się w zlewce do wrzenia, a następnie dodaje porcjami sproszkowany wodorotlenek barowy, jednocześnie mieszając roztwór. Niewielki nadmiar siarczanu potasowego albo wodorotlenku barowego wytrąca się bądź przez dodanie wodorotlenku barowego, bądź też kwasu siarkowego. Roztwór dekantuje się znad osadu siarczanu barowego i odparowuje z niego wodę w srebrnej parownicy.

Litowce i berylowce. Pierwiastki alkaliczne i pierwiastki ziem alkalicznych otrzymuje się najprościej przez redukcję katodową w elektrolizie stopionych soli. Jako przykład może służyć metoda otrzymywania metalicznego wapnia. Tygiel węglowy, stanowiący jednocześnie anodę, umieszcza się w piecu elektrycznym. Do tygla wprowadza się mieszaninę bezwodnego chlorku wapniowego z dodatkiem fluorku wapniowego. Mieszaninę tych dwóch soli ogrzewa się do temp. 660°C, w której stanowią one ciekły stop, poddawany elektrolizie z katodą żelazną, przy napięciu 20 V i gęstości prądu na katodzie 100 A/cm².

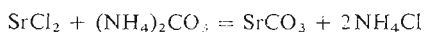
Chlorek wapniowy. Laboratoryjnie otrzymuje się go przez działanie kwasem solnym na węglan wapniowy. Do parownicy porcelanowej, w której znajduje się niezbyt rozdrobniony biały marmur, dodaje się wody, a następnie powoli dodaje się 38%-owego kwasu solnego aż do ustania wydzielania się dwutlenku węgla. Roztwór ogrzewa się w celu całkowitego usunięcia dwutlenku węgla. Zawarte w roztworze sole żelaza i glinu (wchodzące w niewielkich ilościach w skład marmuru) usuwa się przez dodanie mleka wapiennego aż do uzyskania alkalicznego odczynu, po uprzednim utlenieniu żelaza dwudodatniego do trójdodatniego wodą chlorową. Osad zanieczyszczeń w postaci wodorotlenków odsąca się, a przesącz po zobojętnieniu kwasem solnym zagęszcza się przez odparowanie i krystalizuje w krystalizatorze chłodzonym lodem, a otrzymane kryształy odsąca.

Wodorotlenek strontowy. Dzięki ograniczonej rozpuszczalności w wodzie można go otrzymać działając zasadą sodową na azotan strontowy:



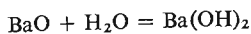
Wodny roztwór wodorotlenku sodowego ogrzewa się w kolbie do wrzenia i dodaje wodnego roztworu azotanu strontowego. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się aż do rozpuszczenia osadu i ochładza w zamkniętej kolbie. Krystalizuje ośmiowodny wodorotlenek strontowy, który po odsączeniu i wysuszeniu stapia się w tyglu srebrnym, wylewa się na płytę i kruszy na kawałki. Tak otrzymany wodorotlenek może zawierać pewną ilość węglanu pochodzącego z zanieczyszczenia wodorotlenku sodowego. Gdy wodorotlenek sodowy zawiera większą ilość węglanu sodowego (co często się zdarza), należy usunąć go z wodnego roztworu wodorotlenku sodowego przez działanie nadmiarem mleka wapiennego.

Węglan strontowy. Można go otrzymać w reakcji chlorku strontowego z węglanem amonowym:



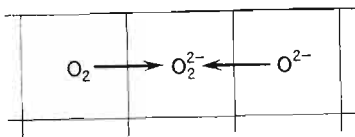
Mieszaninę wodnych roztworów chlorku strontowego i chlorku amonowego alkalizuje się amoniakiem i odsąca zanieczyszczenia. Przesącz w dużej zlewce ogrzewa się do wrzenia i dodaje porcjami węglan amonowy. Po ochłodzeniu odsąca się osad węglanu strontowego i suszy w temperaturze nie przekraczającej 100°C.

Wodorotlenki litowców i berylowców. Można je otrzymać m.in. przez uwodnienie tlenków. Dla przykładu omówimy metodę otrzymywania wodorotlenku barowego z tlenku:



Tlenek barowy ogrzewa się w zlewce z pięciokrotną ilością wody. Utworzony ośmiowodny wodorotlenek barowy odsącza się na gorąco.

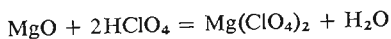
Nadtlenki litowców i berylowców. Litowce i berylowce stosunkowo łatwo tworzą nadtlenki. Nadtlenek barowy np. otrzymuje się w reakcji synproporcjonacji związanego z barem anionu tlenkowego i tlenu pierwiastkowego (rys. 1.31). Reakcję prowadzi się



Rys. 1.31

w piecu rurowym (rurze ze szkła trudno topliwego). Wewnątrz pieca umieszcza się tlenek barowy, podnosi temperaturę do 600°C i przepuszcza się suche, pozbawione CO_2 powietrze. Co 2–3 godziny rurę wyjmuje się z pieca i waży. Postępuje się tak aż do ustalenia się ciężaru rury. Otrzymany nadtlenek baru przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.

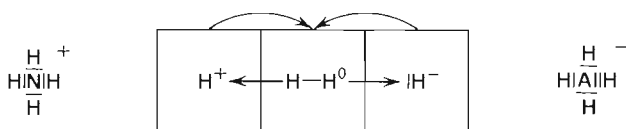
Nadchloran magnezowy. Jedną z ważnych metod otrzymywania soli jest działanie tlenkiem na kwas. W reakcji takiej można np. otrzymać nadchloran magnezowy:



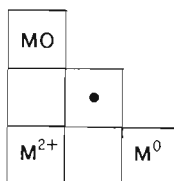
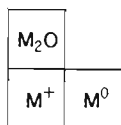
Roztwór wodny kwasu nadchlorowego w dużej parownicy ogrzewa się do wrzenia na łaźni wodnej i dodaje powoli stały tlenek magnezowy. Roztwór ogrzewa się około godziny i odsącza na gorąco. Przesącz zakwasza się kwasem nadchlorowym, zagęszcza przez odparowanie, chłodzi lodem i odsącza wydzielone kryształy nadchloranu magnezowego.

C. Repetytorium

1.8. Przegląd syntetyczny



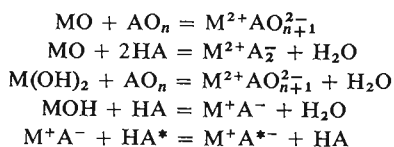
	H ₂	D ₂	T ₂	
	HD	HT	DT	
0e	1e	2e	3e	4e
2H ⁺	H ₂ ⁺	H ₂ ⁰	(H ₂ ⁻)	2H ⁻
2He ²⁺	(He ₂ ³⁺)	(He ₂ ²⁺)	He ₂ ⁺	2He ⁰
σ _b ⁰ σ _a ⁰	σ _b ¹ σ _a ⁰	σ _b ² σ _a ⁰	σ _b ² σ _a ¹	σ _b ² σ _a ²

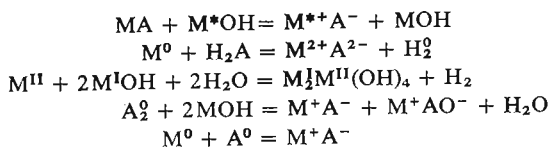


Li	<i>elektroujemność</i>	<i>promień</i>
Na		
K		
Rb		
Cs		
Fr		

Be	<i>potencjał jonowy</i>	<i>uwodnienie</i>
Mg		
Ca		
Sr		
Ba		
Ra		

Metody otrzymywania soli





1.9. Pytania

- 1.1.
 1. W jaki sposób można przewidywać właściwości związków chemicznych?
 2. Na czym polega klasyfikacja związków chemicznych?
 3. Jakie są przyczyny trudności objęcia jednym systemem klasyfikacyjnym wszystkich związków chemicznych?
 4. Jakie są zasady podziału grupowego związków chemicznych?
 5. Jak dzielimy osie klasyfikacyjne?
 6. Co to jest mocny układ klasyfikacyjny?
 7. Jakie jest znaczenie klasyfikacyjne szeregu związków?
 8. Czym różni się system klasyfikacyjny oparty na osiach e_z i e_w od systemu klasyfikacyjnego opartego na osiach N i n ?
- 1.2.
 1. Jaki charakter mają osie klasyfikacyjne układu Mendelejewa?
 2. Z jakich liczb składa się opis klasyfikacyjny pierwiastków w układzie okresowym?
 3. Podaj opis cyfrowy następujących pierwiastków: wodór, lit, sód, potas, rubid, cez i frans.
 4. Jakie związki chemiczne można klasyfikować bezpośrednio w układzie Mendelejewa?
 5. Czy można przewidzieć właściwości substancji prostych na podstawie układu Mendelejewa?
 6. Jakie możliwości przewidywania cech drobin stwarza rozpatrywanie pierwiastków w grupach układu okresowego?
- 1.3.
 1. Jakie pierwiastki stanowią układy centralne, a jakie znajdują się w otoczeniu koordynacyjnym drobin?
 2. Jakie podstawniki protonowane można wyprowadzić z amoniaku?
 3. Jak oblicza się liczby e_w drobin?
 4. Jak oblicza się liczby e_z drobin?
 5. Oblicz liczby e_w i e_z następujących drobin: PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$, HPO_3^- , PH_3 .
 6. Podaj pełny opis cyfrowy drobin: SO_4^{2-} , H_2SO_4 i HSO_3^- .
 7. Czy liczba u_{OH} prowadzi do mocnej osi klasyfikacyjnej?
 8. W jakich kierunkach można rozszerzać dwuosiowy układ klasyfikacyjny e_z i e_w tlenowych drobin pierwiastków głównych?
 9. Jak można ująć w jednej klasyfikacji drobin tlenowe i tlenowodorowe?
 10. Jak można ująć w jednej klasyfikacji drobin tlenowe, fluorowe i fluorotlenowe?
- 1.4.
 1. Co to jest rzut bezprotonowy drobin?
 2. Do jakich rodzin należy w klasyfikacji e_z i e_w SO_3^0 ?
 3. Podaj proste przemiany wiążące z sobą struktury SO_3^0 , SO_4^{2-} i SO_3^{2-} .
 4. Czym jest system klasyfikacyjny e_z i e_w w stosunku do właściwości drobin?
 5. Jakie są przebiegi odległości międzyatomowych i normalnych molowych entalpii tworzenia prostych drobin tlenowych pierwiastków głównych w klasyfikacji e_z i e_w ?
 6. Omów szczegółowo przydatność klasyfikacji e_z i e_w do ujęcia metod syntezy określonego związku chemicznego.
 7. Omów szczegółowo, w jaki sposób z klasyfikacji e_z i e_w wynikają cechy chemiczne drobin.
 8. Jak można uchwycić wpływ pierwiastka centralnego na właściwości drobin?
- 1.5.
 1. Przedstaw za pomocą metody orbitali molekularnych możliwe homordzeniowe drobinę wodoru i helu.
 2. Przedstaw klasyfikację homordzeniowych drobin wodoru.
 3. Podaj metody otrzymywania wolnego wodoru.
 4. Omów podstawowe typy połączeń wodorowych i wodorków.
 5. Czy kation wodorowy może być utleniaczem?

6. Na czym polega dysocjacja chlorowodoru w wodzie i amoniaku?
7. Podaj typy reakcji charakterystycznych dla wolnego wodoru H_2 .
8. Podaj typy reakcji charakterystycznych dla anionu wodorowego.
9. Jakie są praktyczne zastosowania helu?
- 1.6. 1. Czy formalna przynależność pierwiastków pierwszej grupy rdzeniowego układu okresowego do różnych bloków: *s*, *sp*, *dsp*, *fdsp*, znajduje uzasadnienie w ich właściwościach?
2. Podaj główne typy układów makroskopowych, w skład których wchodzi litowce i berylłowce.
3. Jak wpływają litowce i berylłowce na właściwości tworzonych przez nie związków chemicznych?
4. Jakie jest znaczenie chemiczne litowców i berylłowców?
5. Jakie trudności pojawiają się przy otrzymywaniu tlenku sodowego z metalicznego sodu?
6. Podaj metody otrzymywania metalicznego sodu.
7. Jak zmienia się stopień uwodnienia kationów litowców i berylłowców w roztworach wodnych?
8. Co to jest potencjał jonowy?
9. Czy przeciwjon wpływa na reaktywność siarczanów w środowisku wodnym?
10. Podaj metody otrzymywania soli.