

SCIENCA REVUO de Internacia Scienca Asocio Esperantista (BEOGRAD, Jugoslavio)	El Vol. 23 n-ro 6 (98) 20.12.1972.
--	--

KLASIFIKO DE ĤEMIAJ TRANSFORMIĜOJ

SURBAZE DE DISKRETAJ KARAKTERIZAĜOJ DE ATOMOJ

(B.V. TOKAREV, MOSKVO, SOVETUNIO)*)

Ni pridiskutas ĉi tie eblojn de klasifiko de Ĥemiaj transformiĝoj surbaze de tiaj karakterizaĝoj de atomoj, kiuj povas havi ne iajn ajn arbitrajn ampleksojn, sed la strikte definitivajn, kaj per kiuj iaj internaj ampleksoj ne eblas. Kvantaj karakterizaĝoj, kiuj havas la ĵus difinitan econ, estas nomataj la diskretaj. Ekzisto de la diskretaj karakterizaĝoj estas ĝenerala eco de materio, ĉar la materio mem havas diskretan strukturon. Ĉiuj konsistpartoj de la materio estas korpuskloj, kiuj havas difinitan pezon, dume iaj arbitraj interaj ampleksoj de ilia pezo ne eblas. Ju pli malgrandaj estas la korpuskloj, des pli klare demonstriĝas ilia diskreta karaktero, des malpli da diskretaj ampleksoj povas havi ĉiu ilia kvanta karakterizaĝo. Molekuloj estas plidiverspecaj, ol la atomoj; la plej gravaj subatomaj korpuskloj - nuklonoj, ekzistas nur de kelkaj specoj, ankoraŭ malpli grandaj korpuskloj - elektronoj kaj pozitronoj estas reprezentitaj nur per la du nomitaj specoj, kaj fine la fotonoj aŭ kvantumoj de energio estas la korpuskloj unikaj en sia speco.

Ŝajnas tiel ke, atinginte la laste menciitajn, ni estas jam proksimaj al limo de dividebleco de la materio. Ni ne pridiskutas ĉi tie demandon ĉu havas diskretan karakteron ankaŭ dimensio-tempo (spaco), kaj ĉu ekzistas entute en la naturo seninterrompa kontinueco; se ne, tiam energio de la fotonoj, kaj ĝenerale ĉiuj ecoj de la materiaj korpoj ankaŭ povas akcepti nur difinitajn, diskretajn, ampleksojn.

^o Adama Mickieviĉa 10-6, 103001 MOSKVO

Ni parolas ĉi tie pri la klasifiko ne de ĥemiaj reakcioj, sed de la ĥemiaj transformiĝoj de la atomoj, ĉar kutime en la nocio "reakcio" estas subkomprenata ke el komenca stato de substanco al la fina ni transiras pere de multaj elementaj procedoj; dume uzante la terminon "transformiĝo" ni komparas du statojn de la atomoj, neniel limigante kvanton de la transiraj elementaj procedoj. Ni eĉ ne povas limigi ties kvanton, ĉar por la nocio "elementa procedo" dume ne ekzistas preciza difino; do la limo inter la nocioj "reakcio" kaj "ne reakcio" estas nedifinebla kaj ĝenerale kondiĉa. Tial ni uzos preferen la pli larĝan nocion "transformiĝo", simple komparante du statojn de la atomoj. Temas do ne pri transformiĝoj de substancoj, de molekuloj, sed pri ŝanĝoj de valenta stato de atomoj.

Por la sekvanta ekspliko necesas substreki ankaŭ principan diversecon inter jona kaj kovalenta ligiloj. En la unua okazo formiĝintaj jonoj restas sendependaj unu de la alia en la moviĝo, kaj eblas paroli nur pri ilia ŝargo, sed ne pri ligilo inter certaj atomoj. En la dua, ligitaj atomoj povas nur oscili ĉirkaŭ sia meza situo, kiun difinas longeco de la ligilo, kaj oni povas aserti, ke difinita atomo A estas ligita kun certa atomo B, sed ne kun C. Ĉar la plej grava okazo praktike estas duelektrona kovalenta ligilo, ni konsideros nur ĝin. Ni ne pridiskutas ĉi tie diskretajn karakterizaĵojn de elektronoj en la atomŝeloj (kvantumaj nombroj), sed, ĉar ĉiuj ĥemiaj transformiĝoj estas ligitaj kun ŝanĝoj en la elektronaj ŝeloj de la atomoj, elektrono estas tiu diskreta korpusklo, kiu estas la baza por ĉiuj diskretaj karakterizaĵoj de atomoj.

Ĉefa karakterizaĵo de la jona ligilo estas diskreta jona ŝargo estiganta pro transiro de elektronoj de unu atomo al la alia dum formiĝo de la jona aŭ don-akcepta ligilo. Tiu ŝargo estas proporcia al ŝargo de elektrono, kiu estas natura unuo de la ŝargo. La plej simpla formo de diskretaj ampleksoj estas entjeraj nombroj, sed kiel estas de ni montrita (1), la jona ŝargo povas havi ankaŭ difinitajn frakciajn ampleksojn (ekzemple $-1/2$, $-1/3$, $-2/3$).

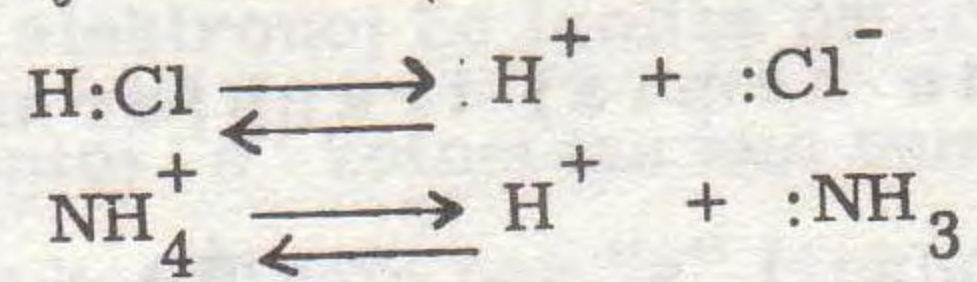
Por la kovalenta ligilo la plej grava karakterizaĵo estas ĝia obleco, kiun ni difinas kiel kvanton da elektronoj kaj iliaj diskretaj frakcioj, partoprenantaj formiĝon de la ligilo. La obleco ankaŭ povas havi entjerajn ampleksojn $-1, 2, 3$ (ne pli) kaj la frakciajn (ekzemple $1/2$, $1/3$, rig. (1)). En ĝenerala okazo la atomo povas havi ligilojn de diversa obleco. Se ni signos oblecon de la ligiloj $1, 2, \dots$ per a'_1, a'_2, \dots , ni havos

$$V_k = a'_1 + a'_2 + \dots \quad (1)$$

kie amplekson V_k ni nomas ĝenerala kovalento. De tio ni povas derivi unu el la plej simplaj klasifikoj de la transformiĝoj. Reakciojn irantajn sen ŝanĝo de la obleco de ligiloj oni kutime nomas reakcioj de substituo, se la obleco pliiĝas - reakcioj de elimino, kaj se la obleco malpliiĝas - reakcioj de aldono. Por la ĝenerala okazo, esprimita per (1), ni povas doni jenan difinon: Se $\Delta V_k = 0$, reakcio de substituo estas tiu, dum kiu meza aritmetika amplekso el a'_1, a'_2, \dots ne ŝanĝiĝas; se tiu meza aritmetika pliiĝas, estas reakcio de elimino, kaj se ĝi malpliiĝas, estas reakcio de aldono.

Oni povas klasifiki hemiajn transformiĝojn ankaŭ laŭ tio, ĉu ŝanĝiĝas iu diskreta karakterizaĵo de la atomo aŭ ne, t. e. ĉu $\Delta a = 0$ au $\Delta a \neq 0$, kie a estas iu diskreta karakterizaĵo. Aplikante tiun principon al jona ŝarĝo "i", ni havas transformiĝojn jonajn se $\Delta i \neq 0$, kaj la nejonajn se $\Delta i = 0$. Kun tio estas ligitaj acidaj kaj bazaj ecoj de la atomoj. Se la atomo emas akcepti elektronon, t. e. se $\Delta i < 0$, antaŭ la reakcio ĝi estas acida atomo, kaj dum la transformiĝo ĝi baziĝas. Se la atomo estas donanto de elektrono, t. e. $\Delta i > 0$, ĝis la reakcio ĝi estas baza, kaj dum la transformiĝo acidiĝas (komparu (2)).

Pro bedaŭrinda miskompreno oksidigaj kaj reduktaĵ transformiĝoj estas difinitaj kiel transiro de elektronoj. Se ni atentos ordinaran disocion kaj asocion de acidoj, kiujn oni neniam konsideris la reduktooksidigaj, ekzemple



ni vidos, ke en ambaŭ okazoj dum la rektaj reakcioj atomo de hidrogeno estas donanto de elektrono, kaj tiu de kloro au azoto - la akceptanto. Do la atomo de hidrogeno ĉi tie acidiĝas, dume la atomoj de kloro kaj azoto - baziĝas, kaj male en la inversaj procedoj. Efektive, korpuskloj HCl , NH_4^+ , H^+ havas acidajn ecojn, kaj la korpuskloj NH_3 kaj Cl^- - la bazajn (La dua tre malfortajn).

Do, la transiro de elektrono de unu atomo al la alia povas procedi sen oksidigo kaj redukto. De la alia flanko, oksidigo kaj redukto en tiaj okazoj, kiam $\Delta i = 0$, kaj ŝanĝiĝas nur kovalentaj ligiloj, ordinare procedas sen transiro de elektronoj de unu atomo al la alia. Do, ŝanĝo de la jona ŝarĝo ne povas esti la kriterio por la oksidigo kaj redukto, por tio necesas alia diskreta karakterizaĵo. Ni difinas tiun karakterizaĵon, nomitan relativa valento R (1), (3), (4), tiel ke

$$R = \sum a \cdot \text{Sgn}(\delta_A - \delta_B) + i \quad (2)$$

kie a same estas obleco de ligilo, i - jona ŝarĝo, kaj δ - efika ŝarĝo de atomo A , kiu egalas al

$$\delta = \epsilon + i \quad (3)$$

kie ϵ estas parta ŝarĝo de la atomo, estiĝanta pri polariziĝo de kovalentaj ligiloj. Ni opinias ĝin nediskreta, povanta akcepti ajnajn signifojn. Per Sgn ni indikas t. n. "signan funkcion", kiu estas difinita sekve: $\text{Sgn}(a) = +1$, se a estas

**) Pliiĝo kaj malpliigo de la ŝarĝo ĉi tie estas komprenata en alĝebra senco, t. e. $\Delta i > 0$ se la ŝarĝo ŝanĝiĝas al la pozitivaj ampleksoj.*

pozitiva, $\text{Sgn}(a)=0$, se $a=0$ kaj $\text{Sgn}(a)=-1$ se a estas negativa. Alia prezento de tiu funkcio estas

$$\text{Sgn}(a) = \frac{|a|}{a}$$

kie a estas absoluta amplekso. Indekso A en (2) rilatas la pririgardatan atomon, B - ajnan atomon, kovalente ligitan kun A . La sumigo estas farata por ĉiuj atomoj B , ligitaj kun A (komparu (5), (6)).

Akceptinte tiun difinon, ni konsideras la transformiĝon redukta-oksidiga, aŭ mallonge, redoksa, se $\Delta R \neq 0$ (oksidigo se $\Delta R > 0$, kaj redukto, se $\Delta R < 0$), kaj neredoksa se $\Delta R = 0$. Do ni ricevas jenan skemon:

Tabelo N^o 1.

Ĉefaj grupoj de hemiaj transformiĝoj

Δi	$= 0$	$\neq 0$
ΔR	Tipo O nejonaj neredoksaj	Tipo I jonaj neredoksaj
	Tipo R _O nejonaj redoksaj	Tipo R _I jonaj redoksaj

La sumon, starantan en la dekstra parto de (2), kiu respegulas staton de kovalentaj ligiloj de A , ni nomos "relativa kovalento" R_k :

$$R_k = \sum a' \text{Sgn}(\delta_A - \delta_B) \quad (4)$$

Ĝi konsistas el tiom da membroj, kiom estas da atomoj, kovalente ligitaj kun A . Se $\delta_A > \delta_B$, la respektiva membro estas pozitiva, kaj egalas al a'_n , se $\delta_A < \delta_B$ - negativa, kaj egalas al $-a'_m$, kaj se $\delta_A = \delta_B$ egalas nulon. Sumon de la pozitivaj membroj ni nomos "pozitiva kovalento", kaj signos per k^+ , la sumon de absolutaj ampleksoj de la negativaj nomu "negativa kovalento", kaj signu per k^- . Sekve

$$R_k = k^+ - k^- \quad (5)$$

Kaj (2) akceptas formojn

$$R = R_k + i \quad (6)$$

$$R = k^+ - k^- + i \quad (7)$$

La membroj egalaj al nulo ne influas al R_k kaj R . Ili aperas nur en tiu okazo

kiam atomoj A kaj B havas saman ŝargon, kaj ligilo A-B ne estas polarizita. Tio efektiviĝas en simplaj substancoj aŭ por kovalentaj ligiloj inter du egalaj partoj de molekulo. Sumon de oblecoj de tiuj ligiloj ni nomos "nula kovalento", kaj signos per k^0 . Estas evidenta ke

$$V_k = k^+ + k^- + k^0 \quad (8)$$

Kaj fine ni determinu kvanton da elektronoj, neŭtralizantajn pozitivan ŝargon de nukleo de atomo. La neŭtrala atomo havas Z tiajn elektronojn, kio egalas al mendelejeva nombro de elemento kaj al pozitiva ŝargo de ĝia nukleo. Kvanto da elektronoj de jonigita atomo estas $Z-i$. Se ni signos per Z' kvanton da elektronoj en ŝelo de atomo en kombinaĵo (inkluzive dividitajn parojn de elektronoj de kovalentaj ligiloj), la kvanto de elektronoj neŭtralizantaj nuklean ŝargon estas $Z'-V_k$, ĉar el la dividitaj paroj de kovalentaj ligiloj ($2V_k$ elektronoj) nur la duono kontribuas neŭtralizon de la nuklea ŝargo. Sed certa kvanto de elektronoj (de malaltenergiaj subniveletoj) neniam partoprenas ĉemiajn reakciojn, do ni povas konsideri nur elektronojn de valentaj subniveletoj.

Kvanton da tiaj elektronoj ĉe izolita neŭtrala atomo ni signos per "s" (ĉe pli-multo da elementoj "s" koincidas kun numero de grupo de la perioda sistemo) kaj ĉe atomo en kombinaĵo per "e" (inkluzive la dividitajn parojn). Do, substrahinte el ambaŭ partoj de la ekvacio $Z-i = Z'-V_k$ kvanton de nevalentaj elektronoj, ni ricevas ankoraŭ unu gravan formulon

$$s - i = e - V_k \quad (9)$$

Do, nun ni havas jenajn diskretajn karakterizaĵojn: jona ŝargo i , relativa valento R , relativa kovalento R_k , pozitiva kovalento k^+ , negativa kovalento k^- , nula kovalento k^0 , ĝenerala kovalento V_k kaj kvanto da elektronoj en valentaj subniveletoj (e). Z kaj s ankaŭ estas diskretaj karakterizaĵoj de la atomoj, sed distinge de ĉiuj aliaj ili estas la konstantaj karakterizaĵoj, dume la aliaj povas vari de unu kombinaĵo al la alia. Inter tiuj ok ŝanĝeblaj karakterizaĵoj ekzistas kvar sendependaj interrilatoj - (5), (7), (8) kaj (9), do la nombro de sendependaj karakterizaĵoj estas kvar. Inter ili forestas ankoraŭ ordinara valento. Laŭ senco de ekzistantaj difinoj ĝi estas la sumo de kvanto de ĉiuj ligiloj de atomo, la kovalentaj kaj jonaj:

$$V = V_k + |i| \quad (10)$$

Ĉar por suma kvanto da ligiloj ja ne gravas ĉu la ŝargo estas pozitiva aŭ negativa. Ne gravas por ĝi ankaŭ la karaktero de la kovalentaj ligiloj. Ĝuste tiel al ordinara valento en multaj okazoj tre neplene kaj eĉ misige respegulas valentan staton de atomoj kaj ni ĝin ĉi tie ne uzos. Efektive, laŭ (10), valento de azoto en saloj de amonio, same kiel en nitratoj, estas 5, sed ĉu tio permesas distingi tiujn valentajn statojn? La dominanta valento de karbono estas kvar, tio estas evidente V_k , se ja en simplaj substancoj, grafito kaj di-

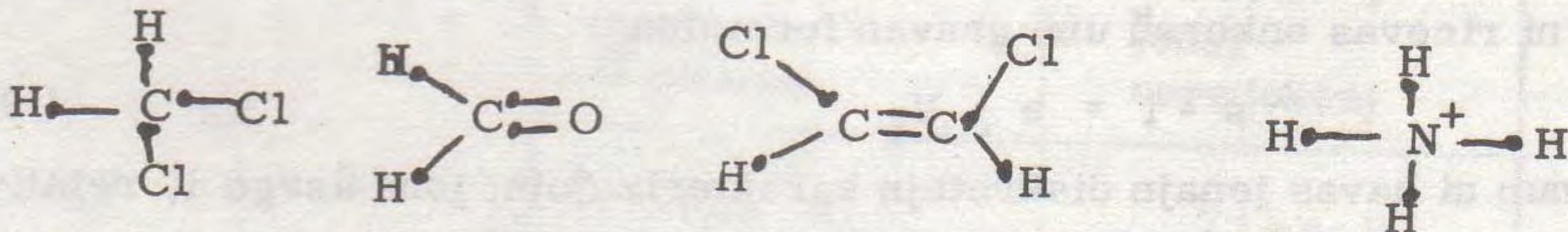
amanto, ankau $V_k=4$, kaj se ni konsideras tie la valenton nula, tio estas $R=R_k$. Sed $R=R_k=0$ estas ankaŭ en tiaj substancoj kiel CH_2O , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 (rig. (1)). Do, por percepti valentan staton de iu atomo, ni devas esprimi ĝin ne per unu nombro, sed per polinomo, uzante ĉiujn sendependajn karakterizaĵojn:

$$R = k^+ - k^- + o.k^0 + i \quad (11)$$

Sed ankaŭ tiu polinomo ne donas plenan percepton pri la valenta stato de la atomo, ĉar en ĝi mankas oblecoj de la ligiloj. Plene tiun staton ni povas esprimi nur laŭ sekva maniero, signante kvanton de simbolaj kaj samsignajkovaletoj per koeficientoj sen apostrofo, kaj oblecon per apostrofitaj koeficientoj:

$$R = (a_1 a_1' + a_2 a_2' + \dots) - (b_1 b_1' + b_2 b_2' + \dots) + o.(c_1 c_1' + c_2 c_2' + \dots) + i \quad (12)$$

Por pli klare prezentivalentan staton de atomoj en kombinaĵoj, aŭ, alivorte, valentan strukturon de la atomoj, ni povas uzi formulojn, kiujn ni nomos valentaj skemoj, en kiuj ligil-streko ĉe pli pozitiva (aŭ malpli negativa) atomo havas punkton, ekzemple:



k. t. p. Tio tute ne estas signado de polarizo de la ligiloj, ĉar en (1) estis montrita, ke en certaj okazoj tiu polarizo povas esti tute mala. Tiam por diamanto $R_C = o.4.1'$, por grafito verŝajne $R_C = o.3.1\frac{1}{3}'$; por CH_2Cl_2 kaj CH_2Br_2 $R_C = 2.1' - 2.1'$, por CH_2O $R_C = 1.2' - 2.1'$, por $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (kie evidente $R_H = 1$, $R_{Cl} = -1$) $R_C = 1.1' - 1.1' + o.1.2'$; por nitrogeno en saloj de amonio (rig.

(1)) $R_N = -4.1' + 1_1$; en nitrat-jono $R_N = 3.1\frac{1}{3}' + 1_1$; en nitrat-acido kaj nitro-kombinaĵoj $R_N = (1.1' + 2.1\frac{1}{2}') + 1_1$ k. t. p. Certe, plimulto da koeficientoj en (12) en realaj okazoj egalas nulon. Detala esprimado de la valenta stato de la atomo ne estas formalaĵo, ĉar termodinamikaj ecoj de la atomoj, pli ĝuste la entalpio, estas funkcio de sendependaj diskretaj karakterizaĵoj de ili. Formoj de tiu funkcio ne estas la temo de ĉi tiu raporto.

Se ni volas surbaze de tiuj diskretaj karakterizaĵoj klasifiki ĥemiajn transformiĝojnde la atomo, uzante la principon $\Delta a = 0$ au $\Delta a \neq 0$, ni devas prezenti formulojn (5) - (9) en formo por finiaj diskretaj ŝanĝoj:

$$\Delta R_k = \Delta k^+ - \Delta k^- \quad (13)$$

$$\Delta R^k = \Delta R_k + \Delta i \quad (14)$$

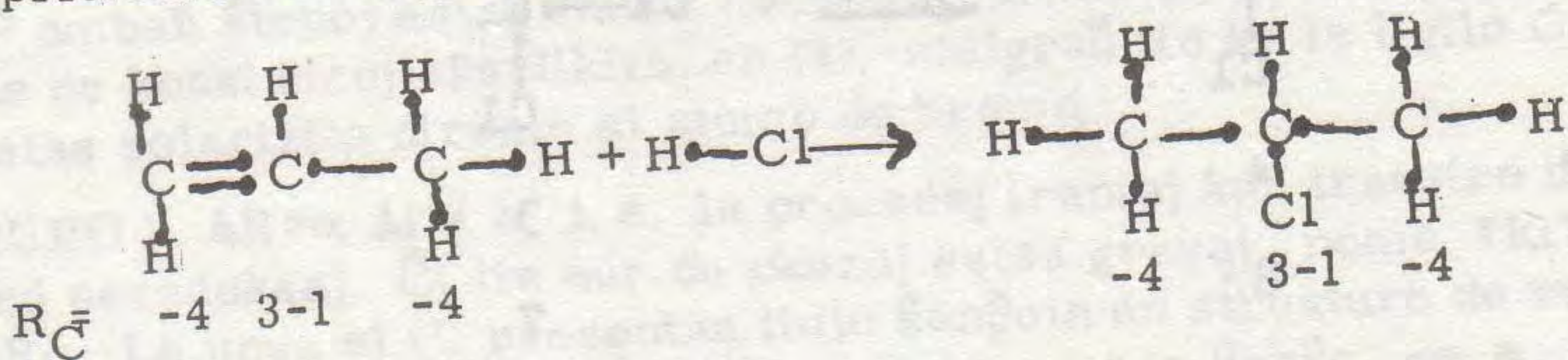
$$\Delta R = \Delta k^+ - \Delta k^- + \Delta i \quad (15)$$

$$\Delta V_k = \Delta k^+ - \Delta k^- + \Delta k^0 \quad (16)$$

$$\Delta V_k = \Delta e + \Delta i \quad (17)$$

Uzante tiujn formulojn, ni povas ricevi ĉiujn eblajn interdependojn inter la ŝanĝoj Δ de la diskretaj karakterizaĵoj. Kiel la sendependajn ni povas elekti ekzemple $\Delta R, \Delta i, \Delta e$ kaj Δk^0 aŭ $\Delta k^+, \Delta k^-, \Delta k^0, \Delta i$, sed la unua elekto estas pli oportuna, ĉar permesas pli facile distingi redoksajn kaj neredoksajn transformiĝojn. Se kvanto de sendependaj variigitaj karakterizaĵoj estas n , kvanto da variaĵoj estas 2^n . Ni jam vidis, ke variigante du karakterizaĵojn, R kaj i , ni ricevis kvar ĉefajn grupojn de la transformiĝoj; aldone variigante e , ni ricevos ok, k. t. p. Sed se kvanto da karakterizaĵoj estas pli ol kvar, aŭ inter ili estas la dependantaj, tiam ni ricevos malpli da tipoj de la transformiĝoj, ol 2^n , ĉar ne ĉiuj variigitaj karakterizaĵoj estos sendependaj. Ekzemple se ni variigas R, i, k^+, k^- kaj e , anstataŭ 32 ni havos 24 variaĵojn; se ni variigos sep karakterizaĵojn (R, i, k^+, k^-, k^0, e kaj V_k) estos 45 variaĵoj; se ĉiujn ok (inkluzive R_k) - 50. Ne ĉiuj matematike eblaj okazoj estas gravaj praktike; kelkaj postulas partoprenon de tre nestabilaj statoj de atomoj, kelkaj komparas tro malproksimajn statojn, kelkaj (precipe el grupo 1) estas tute ne realaj, ĉar en la perioda sistemo ne troviĝas elementoj kun postulataj ecoj. Sube ni mallonge revuos la plej gravajn okazojn, uzante la plej vastan klasifikon laŭ ok variigitaj karakterizaĵoj, kiu estas resumita en tabelo n-ro 2, kie estas prezentitaj ĉiuj interdependoj inter la ŝanĝoj Δ . En la nomoj de tipoj de la transformiĝoj por klareco estas menciitaj ĉiuj ŝanĝataj karakterizaĵoj laŭ sekva ordo: $R, i, k^+, k^-, V_k, e, k^0, R_k$. Por facileco de elparolo, k^+ prononcu Ku , k^- - Ki kaj k^0 - Ko ; se post R , aŭ V , mankas vokalo, oni aldonu "o". La akcento estu Esperanta.

GRUPO O (nula): $\Delta R=0, \Delta i=0$, neredoksaj kaj nejonaj transformiĝoj. Tie la plej simpla okazo estas kiam neniu el la karakterizaĵoj ŝanĝiĝas (tipo Nulo). Al ĝi apartenas pluregaj reakcioj de organikaj substancoj, de substituo, aldono kaj elimino. La lastaj tri tipoj pere de tiu klasifiko ne estas distingeblaj, ĉar oblecoj de ligiloj ne eniras en kvanton de variigitaj karakterizaĵoj. Aparta okazo estas VEKO, kiam $\Delta e = \Delta V_k = \Delta k^0$, ĝi prezentas homolezon de molekuloj al egalaj korpuskloj kaj rean asocion. Sube ni donas unu el multegaj ekzemploj de la transformiĝo Nulo. Tiaj ekzemploj estas renkontotaj ankaŭ ĉe pritrakto de aliaj tipoj de transformiĝoj.



Por la okazoj $KuKiKo$, $KuKiVe$, $KuKiVoKo$ ni trovis nur tiajn ekzemplojn kie estas komparataj tre malproksimaj statoj de atomoj.

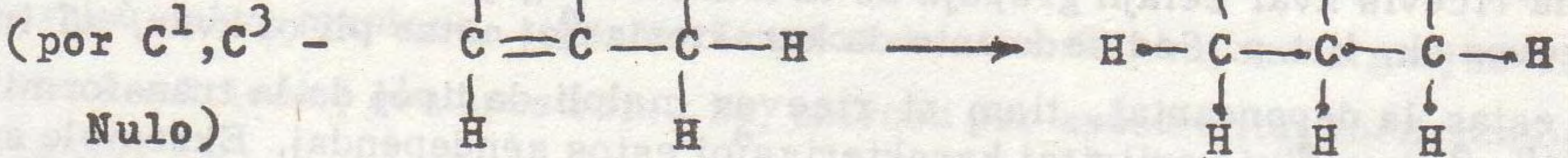
GRUPO R: $\Delta R \neq 0, \Delta i = 0$, redoksaj transformiĝoj, irantaj sen ŝanĝo de jona ŝarĝo, t. e. sen transiro de elektronoj de unu atomo al la alia. Ĝi eniras precipe ankaŭ reakcioj de organikaj substancoj. Se $\Delta V_k = \Delta e \neq 0$ temas pri radikalaj procedoj. Ekzemple la okazoj $RoKuVeRo$, $RoKiVeRo$ rolas en homolezo, sed ne jam al egalaj korpuskloj. Ekzemplojn de la plej gravaj okazoj ni donas ĉi sube.

RoKuKiRo



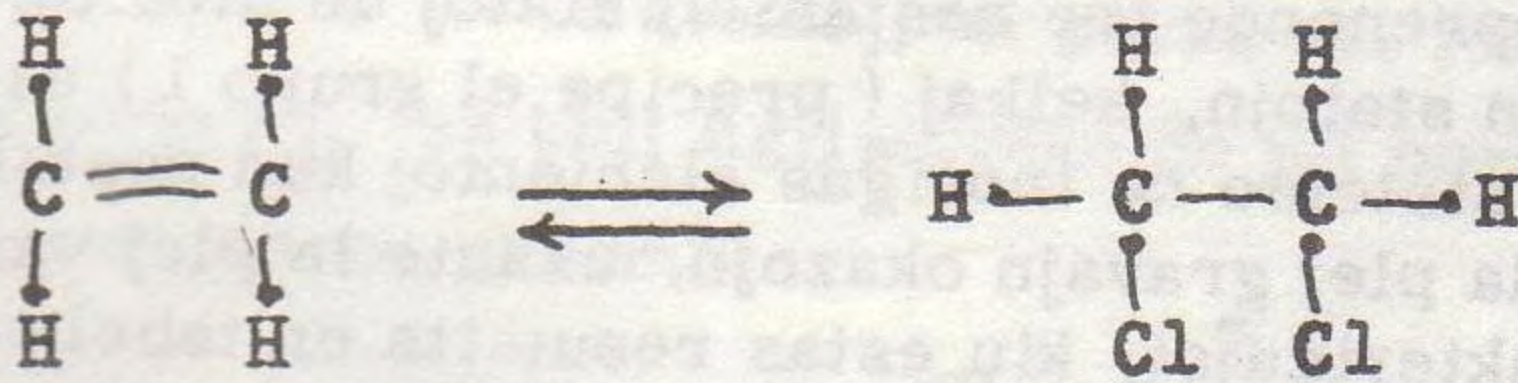
$R_C = -4 \qquad 2-2$

por C^2



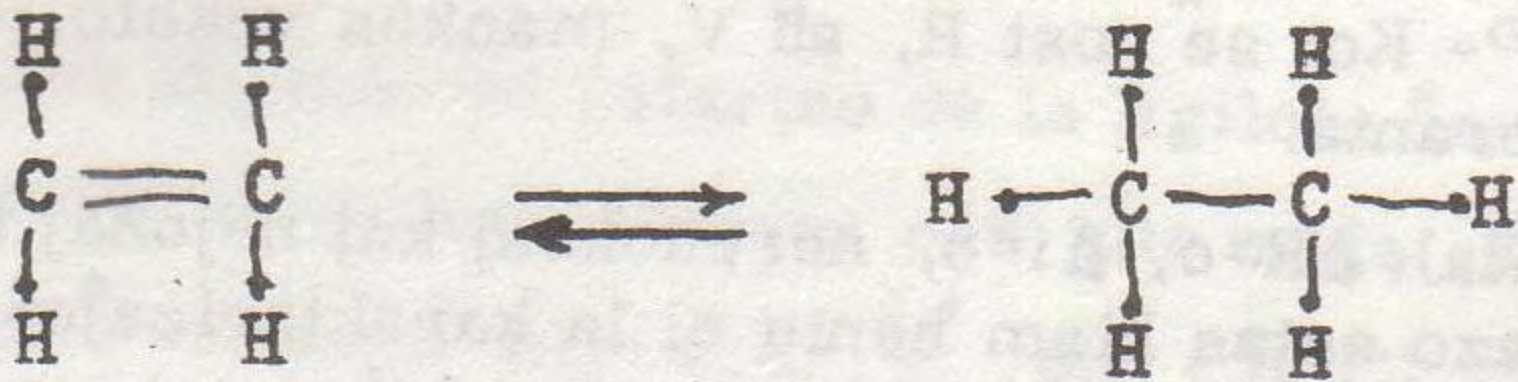
$R_C = -4 \quad 3-1 \quad -4 \qquad -4 \quad 2-2 \quad -4$

RoKuKoRo



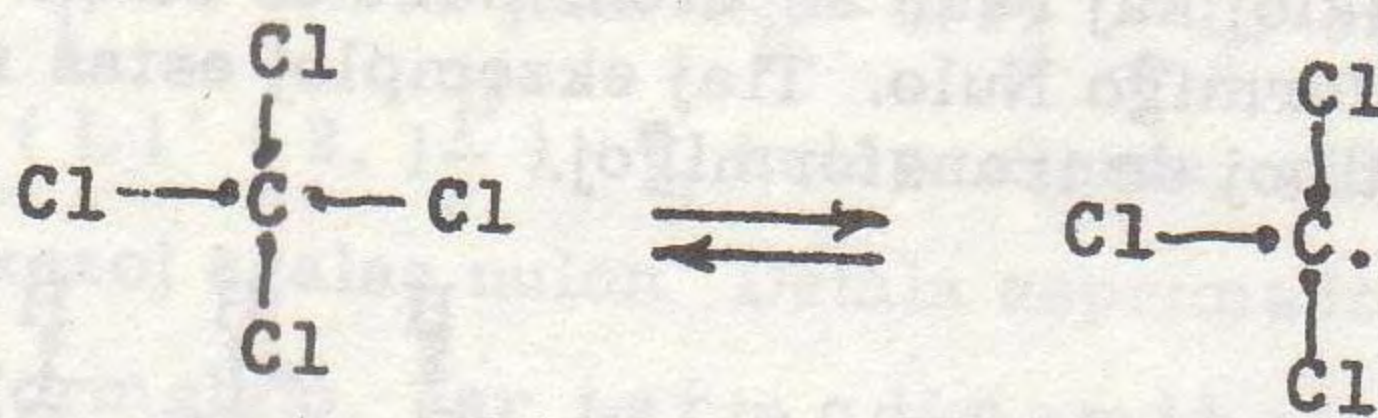
$R_C = -2+0.2 \qquad 1-2+0.1$

RoKiKoRo



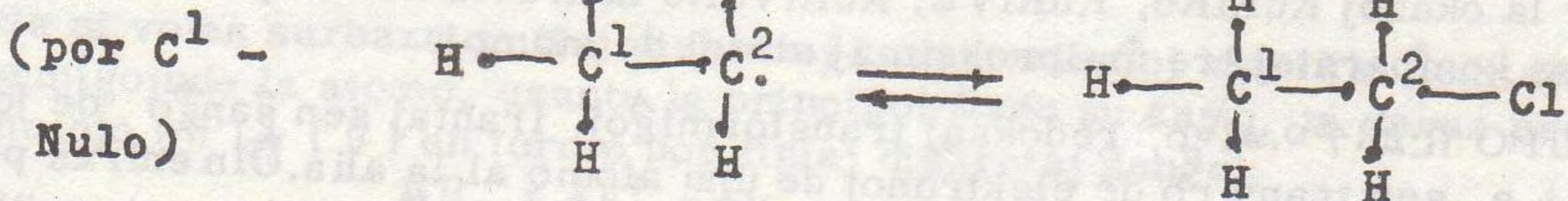
$R_C = -2+0.2 \qquad -3+0.1$

RoKuVERo



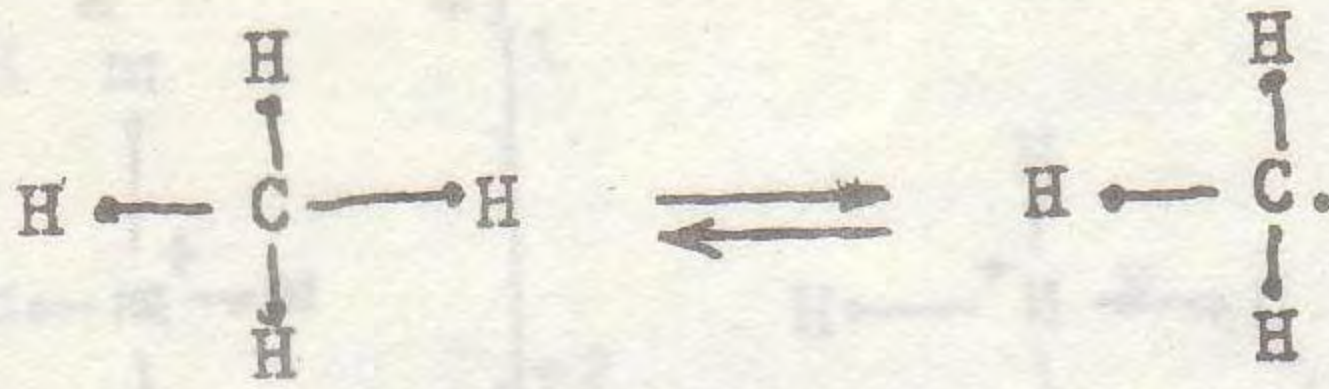
$R_C = 4 \qquad 3$
 $e = 8 \cdot \qquad 7$

por C^2



$R_C = -4 \quad 1-2 \qquad -4 \quad 2-2$
 $e = 7 \qquad 8$

RoKiVERo



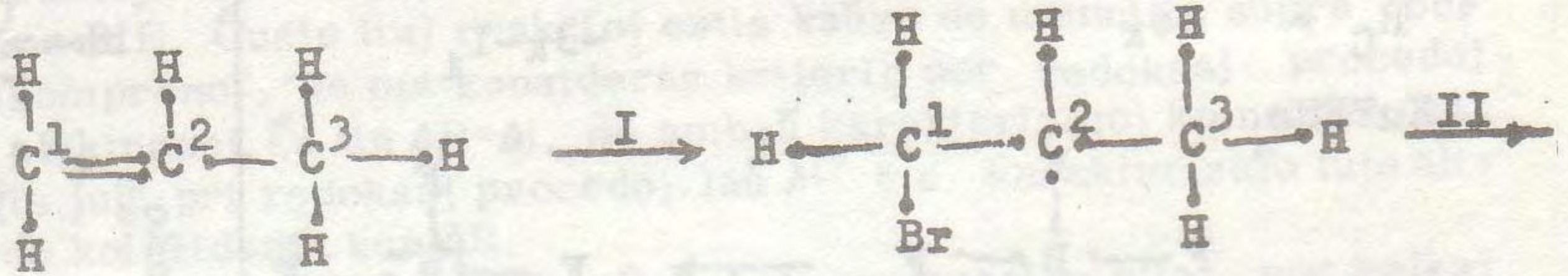
$$\begin{array}{ccc} R_C & -4 & -3 \\ e = & 8 & 7 \end{array}$$

RoKuKiKoRo

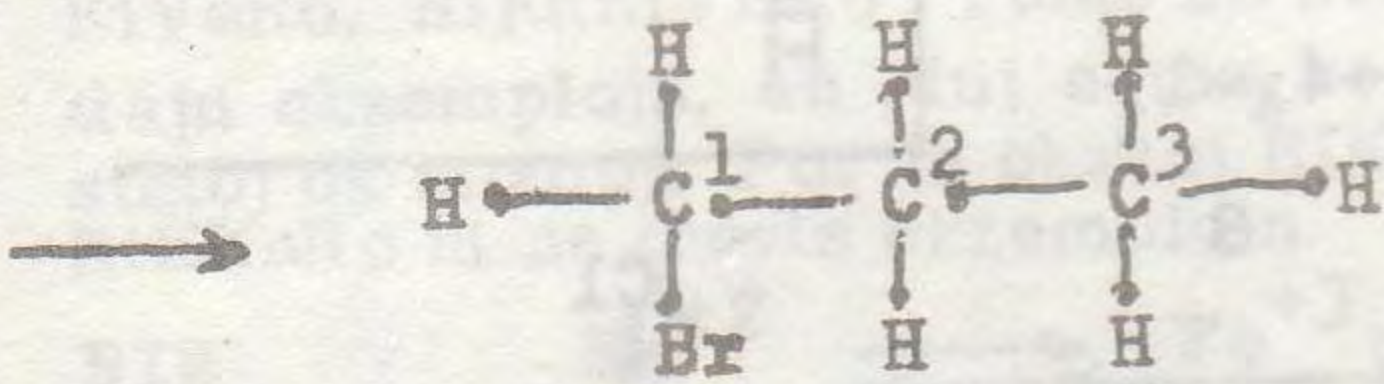
por C²(por C¹ -
RoKiKoRo)

$$R_C = \quad -3+0.1 \quad -4 \quad -2-2$$

RoKuKiVERo



$$R_C = \quad -4 \quad 3-1 \quad -4 \quad -4 \quad 2-1 \quad -4$$

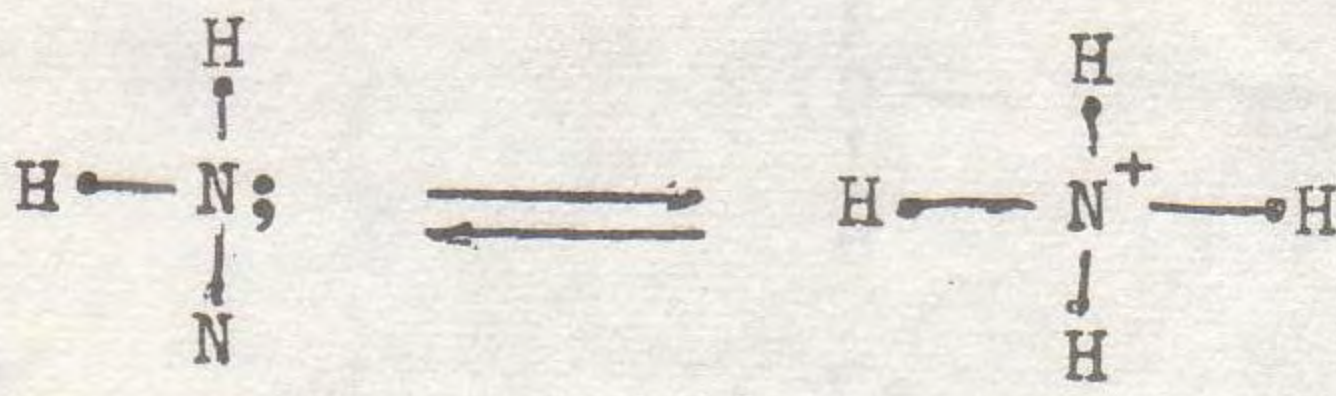


$$R_C = \quad 1-3 \quad 1-3 \quad -4$$

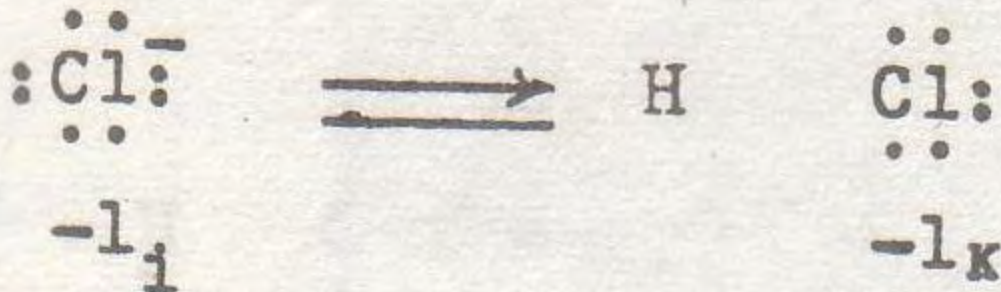
Tiu ekzemplo prezentas radikalan aldonon de HBr (efekto de Kharash). Por C² la unua ŝtupo estas transformiĝo de tipo RoKuVERo, la dua de tipo RoKuKiVERo; por C¹ la unua estas de tipo Nulo, la dua de tipo RoKuKiRo. Por C³ ambaŭ ŝtupoj estas Nulo. Relativa valento de bromo estas prenita +1_k surbaze de konsideroj eksplikitaj en (4), malgraŭ tio ke la ligilo C-Br sendube estas polarizita direkte al atomo de bromo.

GRUPO 1. $\Delta R=0$; $\Delta i \neq 0$, t.e. la procedoj irantaj kun transiro de elektronoj, sed neredoksaj. Ĉi tie nur du okazoj estas gravaj, nome IKiVoRo kaj IKuVERo. La unua el ili prezentas tiujn ŝanĝojn en strukturo de valento, dum disocio kaj asocio de acidoj kaj bazoj, kiuj iras sen ŝanĝo de e. La dua kompleksformiĝon kaj elektrolitan disocion-asocion por atomoj ŝanĝantaj e. Ambaŭ tipoj estas efektivigataj ankaŭ dum aliaj okazoj de heterolezo. Ĉi sube estas donitaj ankaŭ kelkaj ekzemploj de transformiĝoj de tipoj IKuVEKoRo kaj IKiVEKoRo, sed por tiuj tipoj ni trovis nur ekzemplojn, komparantajn tro malproksimajn kaj nestabilajn statojn de la atomoj. Ĉiuj aliaj tipoj, ŝajne, tute ne eblas ĥemie.

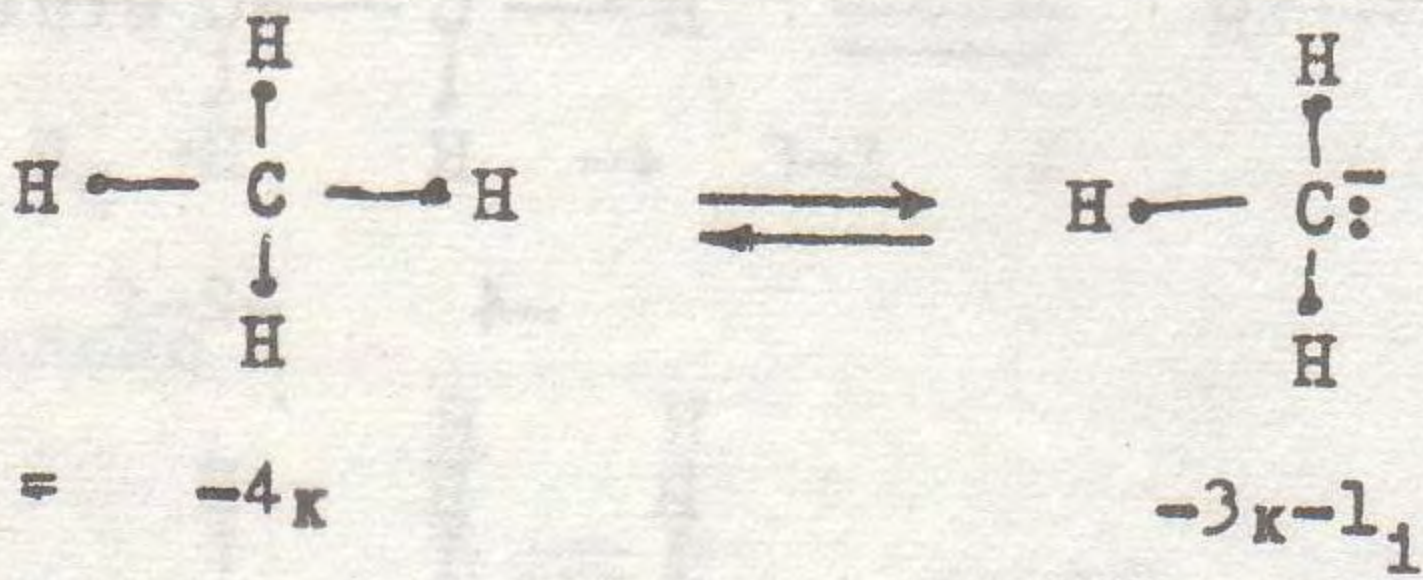
IKiVoRo



$$R_N = \begin{array}{cc} -3\kappa & -4\kappa + l_1 \end{array}$$

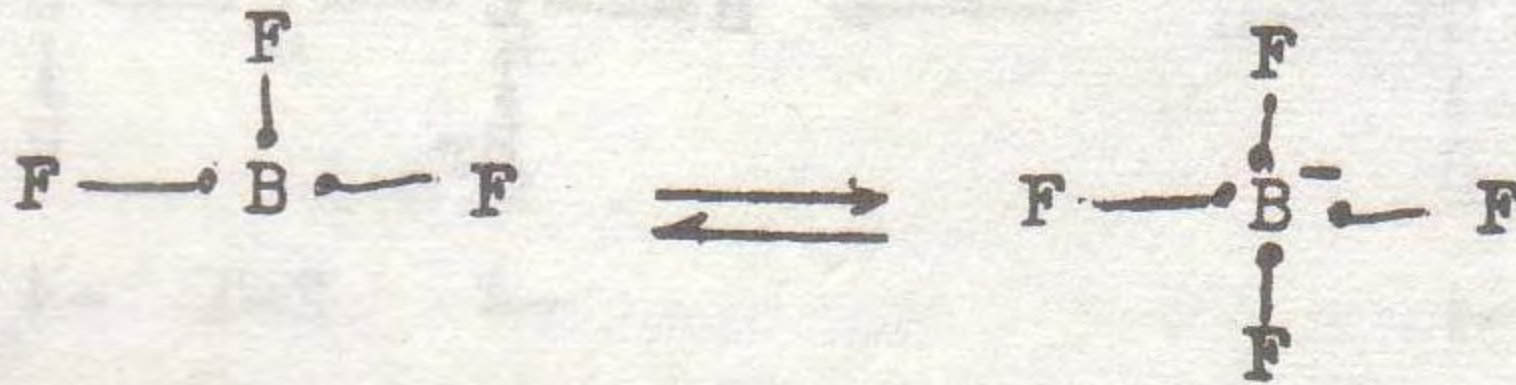


$$R_{Cl} = \begin{array}{cc} -l_1 & -1\kappa \end{array}$$



$$R_C = \begin{array}{cc} -4\kappa & -3\kappa - l_1 \end{array}$$

IKuVERo



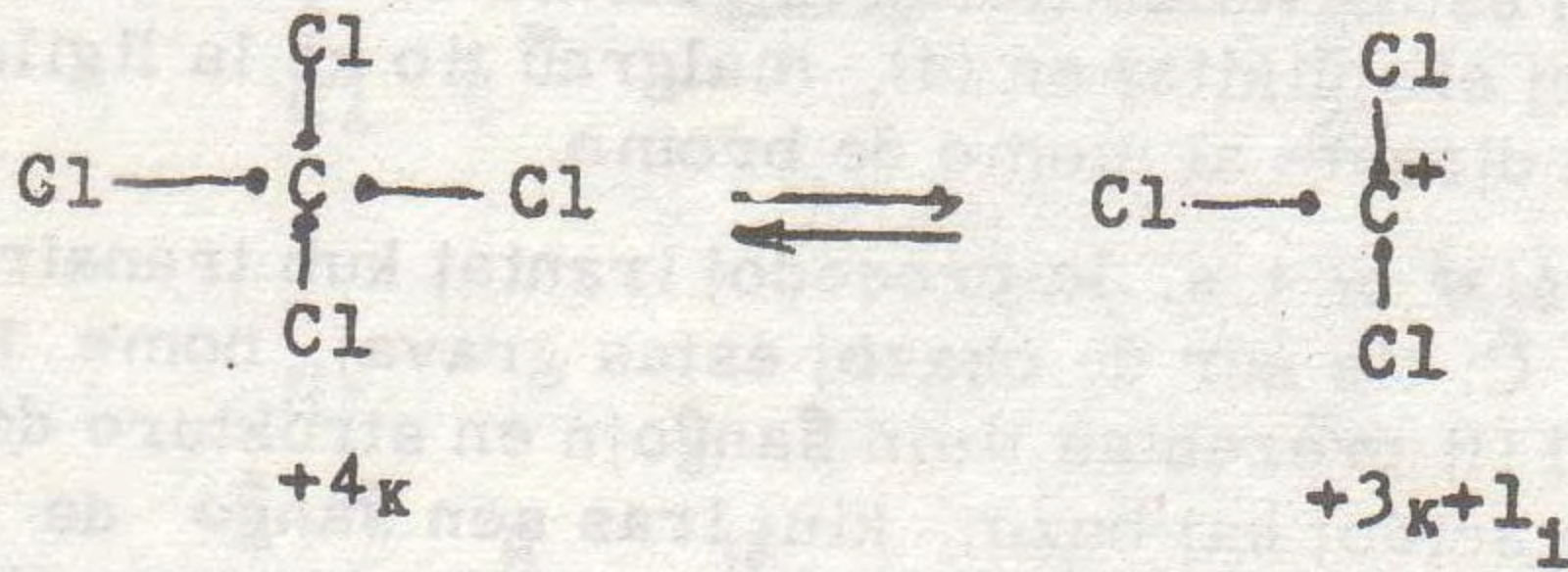
$$R_F = \begin{array}{cc} +3\kappa & +4\kappa - l_1 \end{array}$$

$$e = \begin{array}{cc} 6 & 8 \\ \text{Al}^{+3} & \end{array}$$



$$R_{Al} = \begin{array}{cc} +3l_1 & +4\kappa - l_1 \end{array}$$

$$e = 0$$



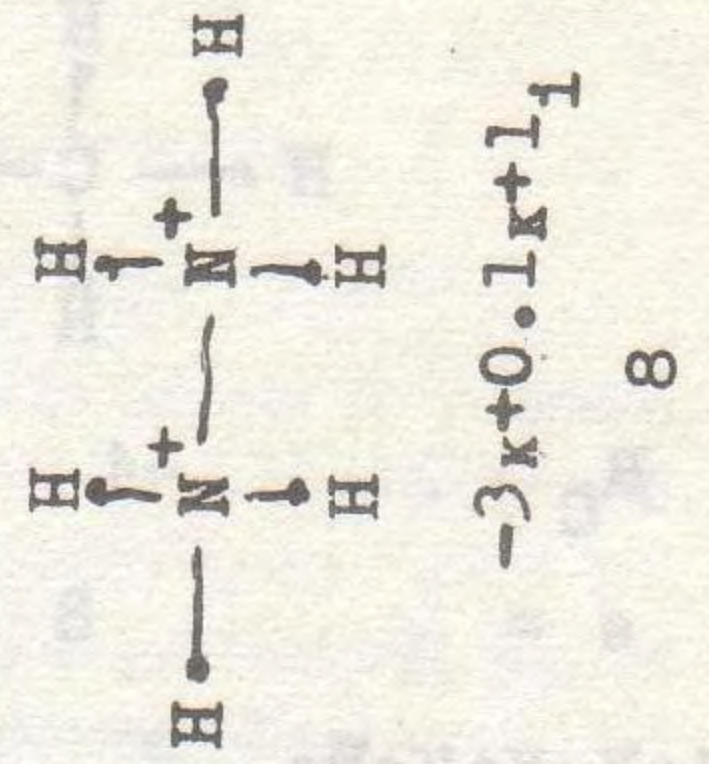
$$R_C = \begin{array}{cc} +4\kappa & +3\kappa + l_1 \end{array}$$

$$e = \begin{array}{cc} 8 & 6 \end{array}$$

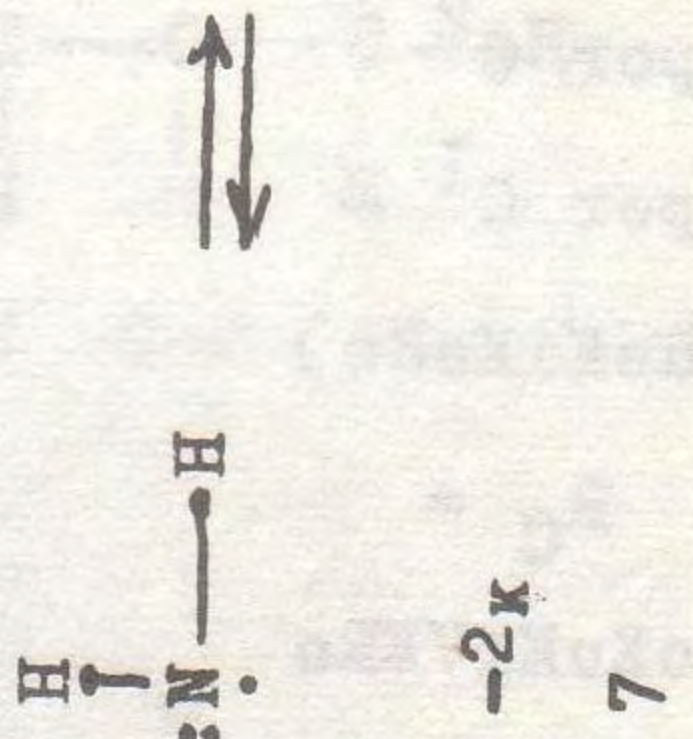


$$R_C = \begin{array}{cc} +l_1 & +1\kappa \end{array}$$

$$e = \begin{array}{cc} 0 & 2 \end{array}$$



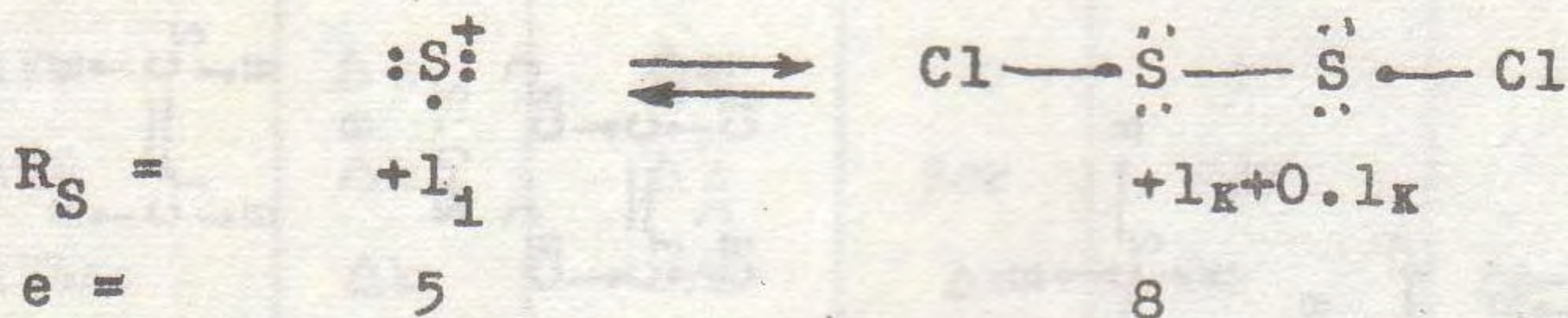
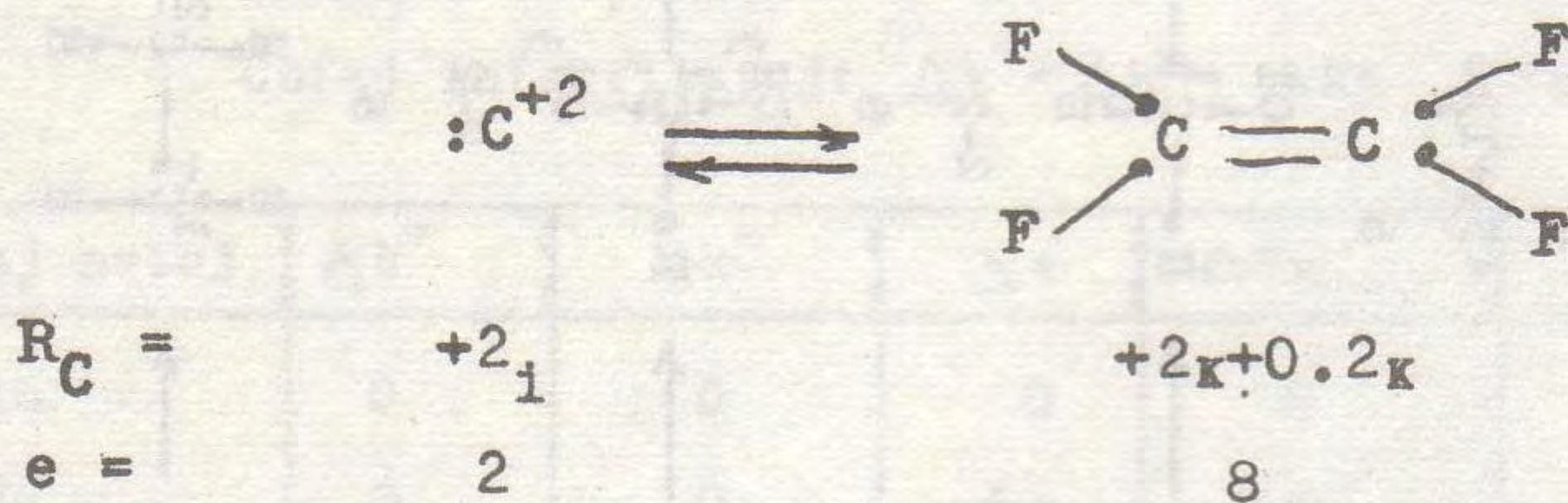
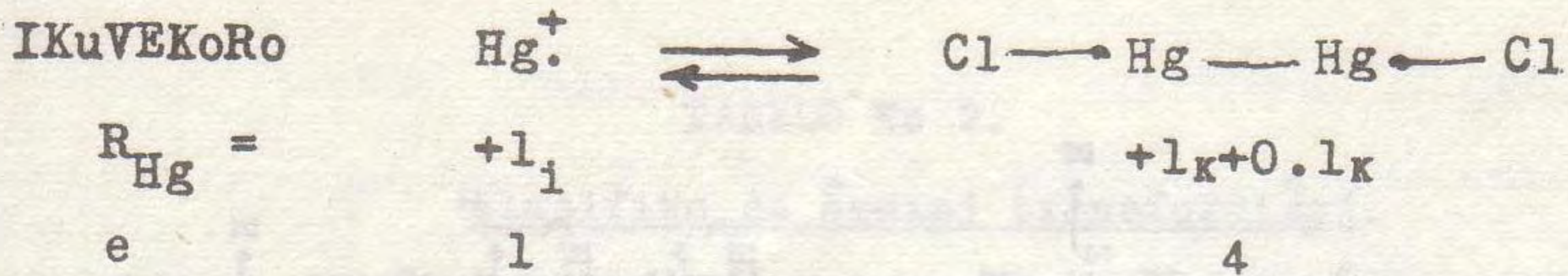
$$-3\kappa + 0 \cdot l_1 + l_1$$



$$-2\kappa$$

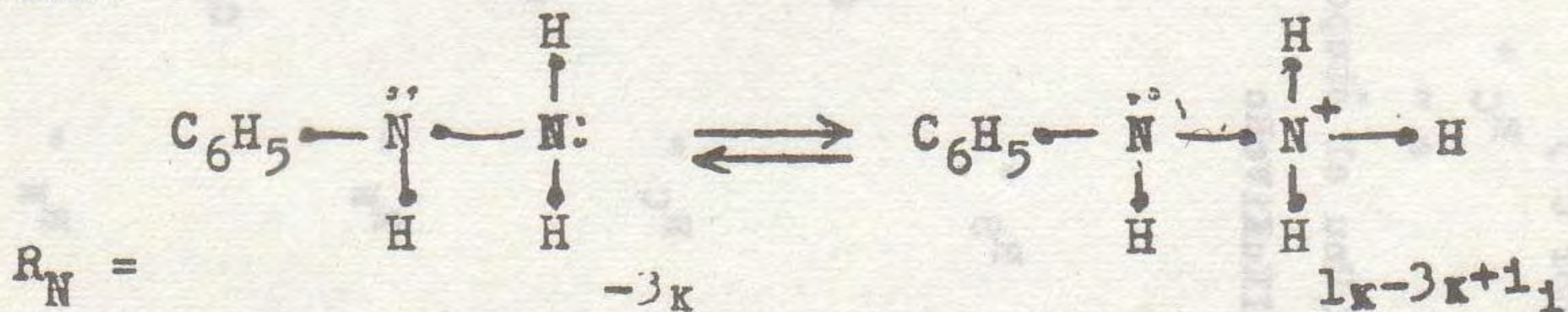
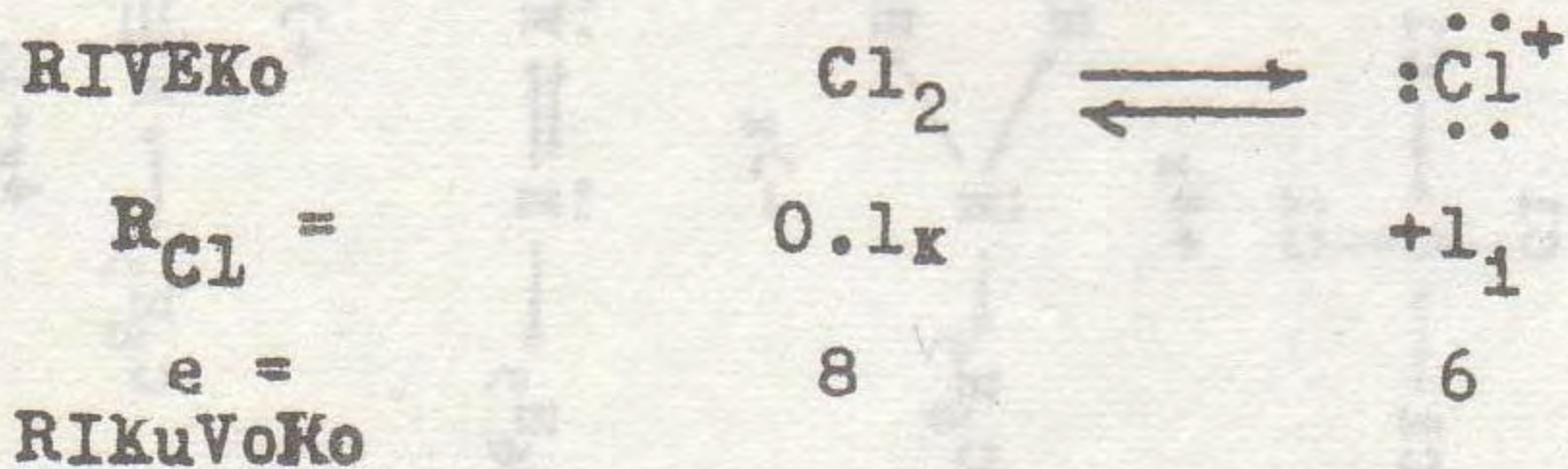
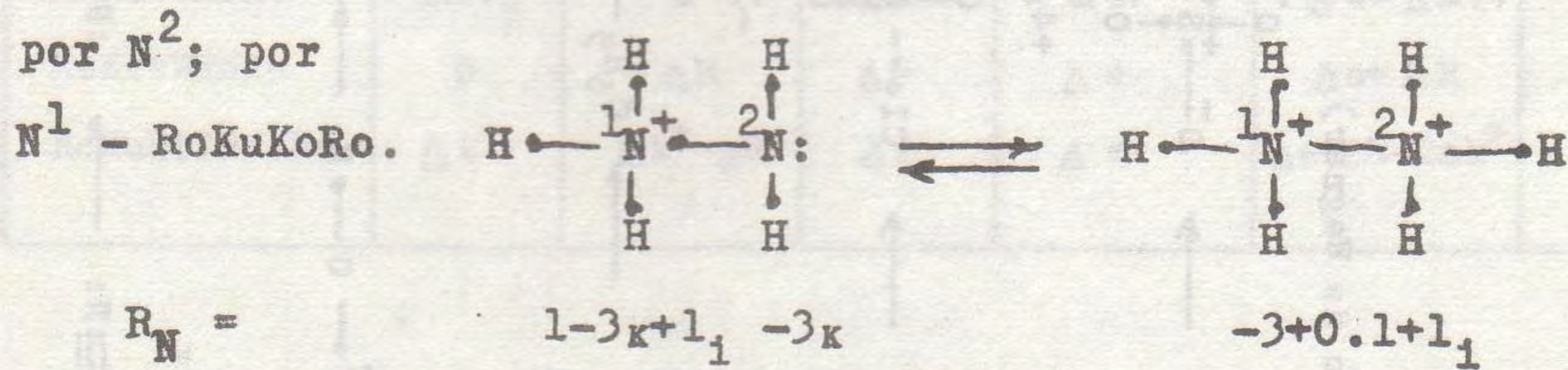
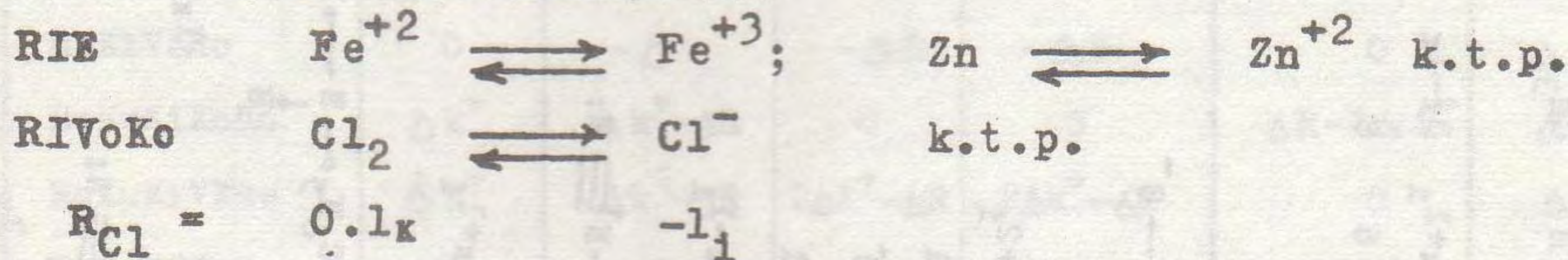
IKiVEKoRo

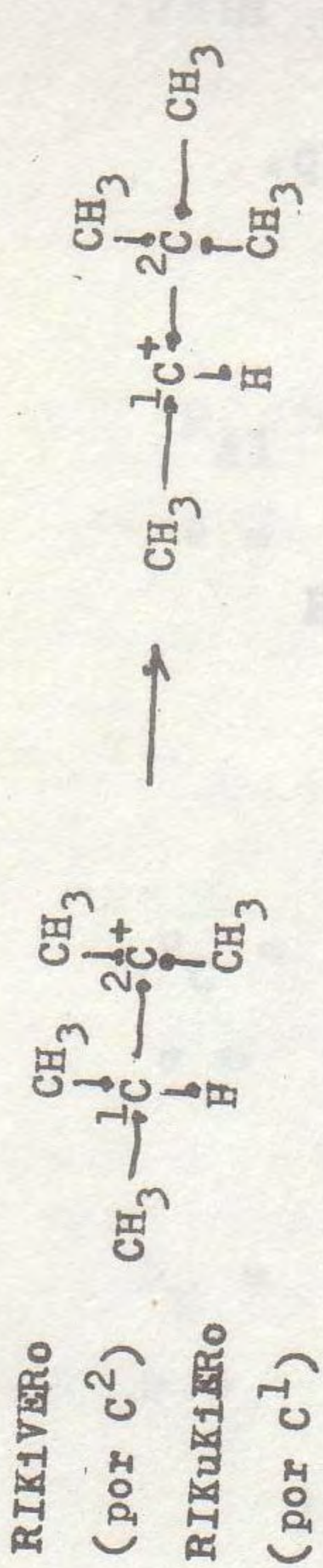
$$R_N = e =$$



GRUPO RI; $\Delta R \neq 0$; $\Delta i \neq 0$, la plej multnombra, entenanta redoksajn transformigojn, irantaj kun transiro de elektronoj. Ĉi tie troviĝas tre gravaj reakcioj de tipo RIE. Ĝuste tiuj reakcioj estis kaŭzo de menciita supre "bedaŭrinda miskompreno", ke oni konsideras kriterio por redoksaj procedoj transiron de elektronoj. Ĉi tie $\Delta R = \Delta i$, do ambaŭ karakterizaĵoj koincidas, kaj oni al kutimiĝis juĝi pri redoksaj procedoj laŭ Δi , t. e. karakterizaĵo tute alia, nur hazarde koincidanta kun ΔR .

Sufiĉe multaj tipoj de la transformigoj el tiu grupo estas oftaj, por kelkaj el ili ni donas sube la ekzemplojn. Kelkaj okazoj (ekzemple RIVEKo, RIKuKiVoRo, RIKuKiVERo) rolas en heterolezo. Por kelkaj okazoj ni trovas nur tiajn ekzemplojn, en kiuj estas komparataj nestabilaj aŭ tro malproksimaj statoj de atomoj. Por la okazoj RIKuKiVo, RIKuKiEKO, RiKuKiVEKo, RiKuKiEKoRo ni ne trovis ekzemplojn.





$$R_C + 2-2 \quad 3k+1_1 \quad 3k-1k$$

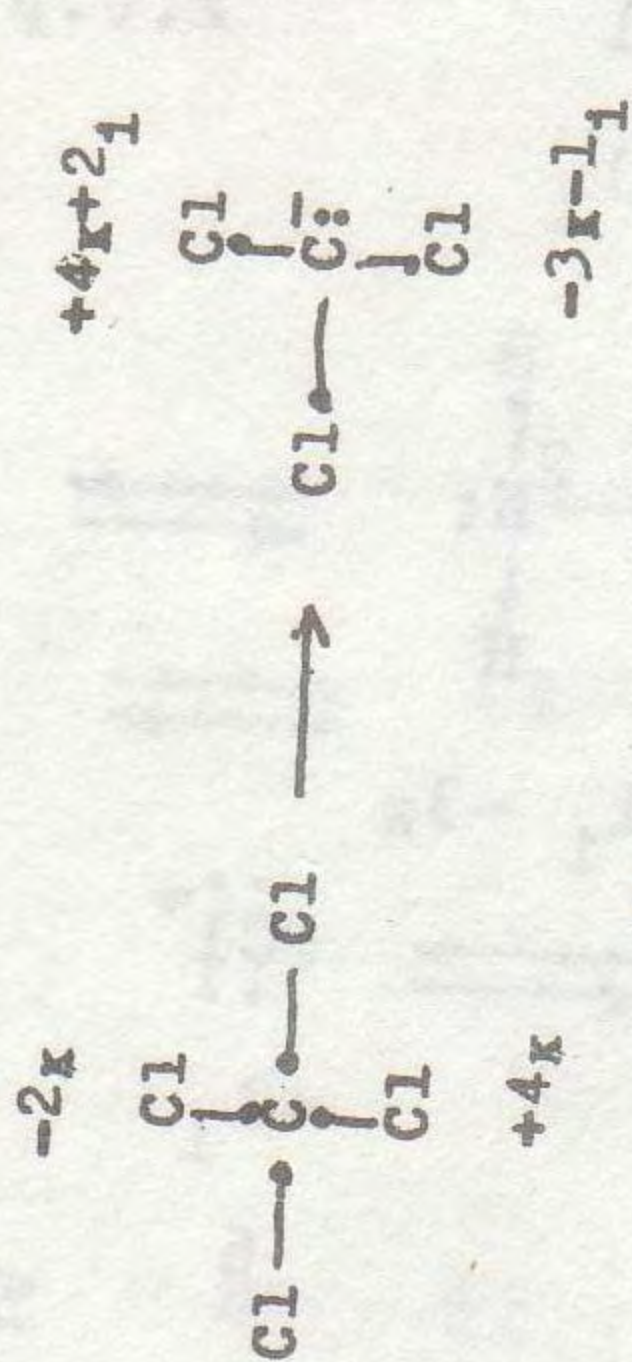
$$e = \quad 8 \quad 6 \quad 6 \quad 8$$

(Unu el štupoj de rearanĝo de Wagner)

RIKuKiVoRo



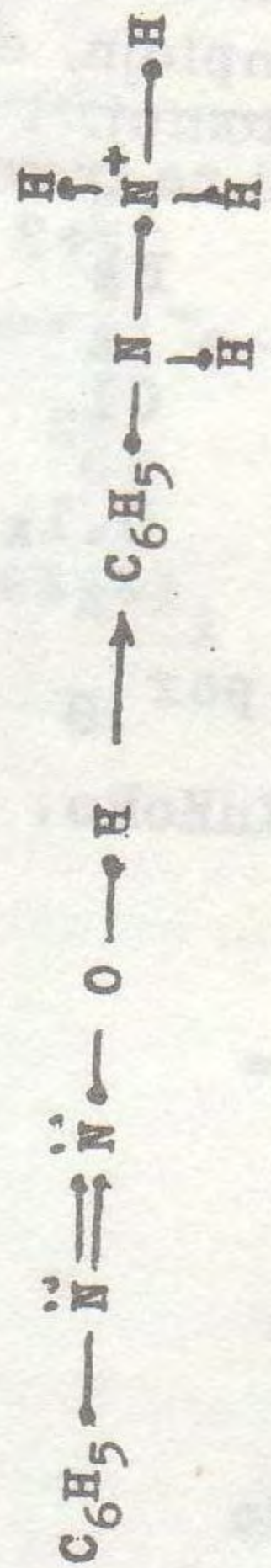
$$R_S = -2k$$



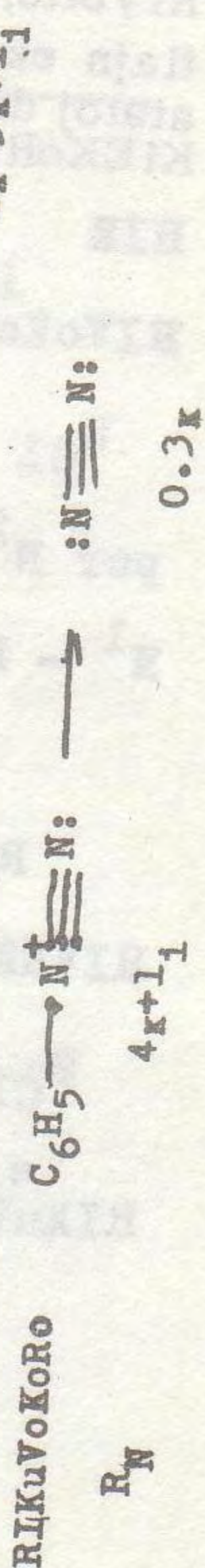
$$R_C = +4k$$



$$R_N = -3k$$



$$R_N = +3k$$



RIKIVoKoRo



$$R_0 = 0.2$$

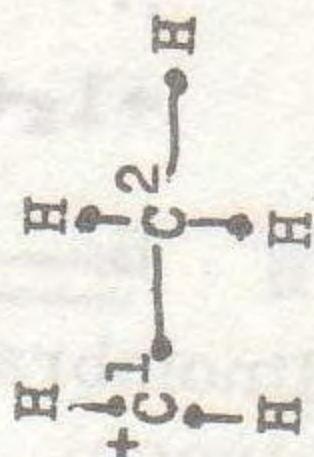
RIKuKiVeRo



$$R_C = -4k$$

e =

Por C¹

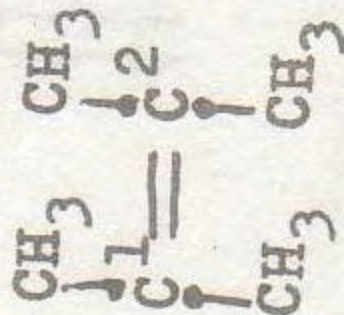


$$R_C = 3k+1_1$$

e =

RIKuVeKoRo

(Por C²; por C¹ -
(RoKiKoRo))

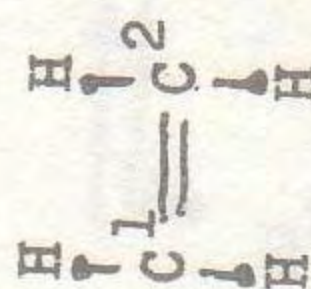


$$R_C = 2+0.2$$

e =

RIKuKiVeKoRo

(por C¹; por C² -
RoKiKoRo)



$$R_C = -2+0.2$$

e =

(Komenca štupo de elektrofila aldono).

TABELO No 2.

Klasifiko de ĥemiaj transformiĝoj.

GRUPO 0. Neredoksaj nejonaj transformiĝoj, $\Delta R=0$; $\Delta i=0$.Ĉefaj interrilatoj: $\Delta k^+ = \Delta k^- = \Delta k$; $\Delta V_K = \Delta e$; $\Delta R_K = 0$.

Nomo kaj notoj	Δk^+	Δk^-	Δe	ΔV_K	Δk^0	ΔR_K
Nulo	0	0	0	0	0	0
VEKo	0	0	Δe	Δe	Δe	0
KuKiKo	Δk	Δk	0	0	$-2\Delta k$	0
KuKiVE	Δk	Δk	$2\Delta k$	$2\Delta k$	0	0
KuKiVEKo	Δk	Δk	Δe	Δe	$\Delta e - 2\Delta k$	0

GRUPO Ro. Redoksaj nejonaj transformiĝoj. $\Delta R \neq 0$; $\Delta i=0$.Ĉefaj interrilatoj: $\Delta k^- = \Delta k^+ - \Delta R$; $\Delta V_K = \Delta e$; $\Delta R_K = \Delta R$.

Nomo kaj notoj	Δk^+	Δk^-	Δe	ΔV_K	Δk^0	ΔR_K
RoKuKiRo	$\frac{1}{2}\Delta R$	$-\frac{1}{2}\Delta R$	0	0	0	ΔR
RoKuKoRo	ΔR	0	0	0	$-\Delta R$	ΔR
RoKiKoRo	0	$-\Delta R$	0	0	ΔR	ΔR
RoKuVERo	ΔR	0	ΔR	ΔR	0	ΔR
RoKiVERo	0	$-\Delta R$	$-\Delta R$	$-\Delta R$	0	ΔR
RoKuKiKoRo	Δk^+	$\Delta k^+ - \Delta R$	0	0	$\Delta R - 2\Delta k^+$	ΔR
RoKuKiVERo	Δk^+	$\Delta k^+ - \Delta R$	$2\Delta k^+ - \Delta R$	$2\Delta k^+ - \Delta R$	0	ΔR
RoKuVEKoRo	ΔR	0	Δe	Δe	$\Delta e - \Delta R$	ΔR
RoKiVEKoRo	0	$-\Delta R$	Δe	Δe	$\Delta e + \Delta R$	ΔR
RoKuKiVEKoRo	Δk^+	$\Delta k^+ - \Delta R$	Δe	Δe	$\Delta e - \Delta R - 2\Delta k^+$	ΔR

GRUPO I. Neredoksaj jonaj transformigoj, $\Delta R=0$; $\Delta i \neq 0$.

Ĉefaj interrilatoj: $\Delta k^- + \Delta i = \Delta k^+$; $\Delta V_K = \Delta e + \Delta i$; $\Delta R_K = -\Delta i$.

Nomo kaj notoj	Δk^+	Δk^-	Δe	ΔV_K	Δk^0	ΔR_K
IKiVoRo	0	Δi	0	Δi	0	$-\Delta i$
IKuVERo	$-\Delta i$	0	$-2\Delta i$	$-\Delta i$	0	$-\Delta i$
IKuEKoRo*)	$-\Delta i$	0	$-\Delta i$	0	Δi	$-\Delta i$
IKiEKoRo*)	$-\Delta i$	Δi	$-\Delta i$	0	$-\Delta i$	$-\Delta i$
IKuKiERo**)	$-\frac{1}{2}\Delta i$	$\frac{1}{2}\Delta i$	$-\Delta i$	0	0	$-\Delta i$
IKuVoKoRo*)	$-\Delta i$	0	0	Δi	$2\Delta i$	$-\Delta i$
IKuKiVERo*)	Δk^+	$\Delta i + \Delta k^+$	$2\Delta k^+$	$2\Delta k^+ + \Delta i$	0	$-\Delta i$
IKuKiEKoRo*)	Δk^+	$\Delta i + \Delta k^+$	$-\Delta i$	0	$-\Delta i - 2\Delta k^+$	$-\Delta i$
IKuVEKoRo	$-\Delta i$	0	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e + 2\Delta i$	$-\Delta i$
IKiVEKoRo	0	Δi	Δe	$\Delta e + \Delta i$	Δe	$-\Delta i$
IKuKiVoKoRo*)	Δk^+	$\Delta i + \Delta k^+$	0	Δi	$-2\Delta k^+$	$-\Delta i$
IKuKiVEKoRo*)	Δk^+	$\Delta i + \Delta k^+$	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e - 2\Delta k^+$	$-\Delta i$

GRUPO RI. Redoksaj jonaj transformigoj, $\Delta R \neq 0$; $\Delta i \neq 0$.

Ĉefaj interrilatoj: $\Delta k^- = \Delta k^+ + \Delta i - \Delta R$; $\Delta V_K = \Delta e + \Delta i$; $\Delta R_K = \Delta R - \Delta i$

Nomo kaj notoj	Δk^+	Δk^-	Δe	ΔV_K	Δk^0	ΔR_K
RIE***)	0	0	$\Delta i = \Delta R$	0	0	0
RIVoKo***)	0	0	0	ΔR	ΔR	0
RIVEKo***)	0	0	Δe	$\Delta i + \Delta e$	$\Delta i + \Delta e$	0
RIKuKiVo*) ***)	$\frac{1}{2}\Delta R$	$\frac{1}{2}\Delta R$	0	ΔR	0	0
RIKuVoRo ****)	$\frac{1}{2}\Delta R$	0	0	$\frac{1}{2}\Delta R$	0	$\frac{1}{2}\Delta R$
RIKuKiVE ***) *****)	Δk	Δk	$2\Delta k - \Delta i$	$2\Delta k$	0	0
RIKuVERo	$\Delta R - \Delta i$	0	$2\Delta i - \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$	0	$\Delta R - \Delta i$
RIKiVERo	0	$\Delta i - \Delta R$	$-\Delta R$	$\Delta i - \Delta R$	0	$\Delta R - \Delta i$

Nomo kaj notoj	Δk^+	Δk^-	Δe	ΔV_k	Δk^0	ΔR_k
RIKuKIEKo*) ***) *****)	Δk	Δk	$-\Delta i = -\Delta R$	0	$-2\Delta k$	0
RIKuKIERo	$\frac{1}{2}\Delta R - \frac{1}{2}\Delta i$	$\frac{1}{2}\Delta i - \frac{1}{2}\Delta R$	$-\Delta i$	0	0	$\Delta R - \Delta i$
RIKuEKoRo	$\Delta R - \Delta i$	0	$-\Delta i$	0	$\Delta i - \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$
RIKIEKoRo	0	$\Delta i - \Delta R$	$-\Delta i$	0	$\Delta R - \Delta i$	$\Delta R - \Delta i$
RIKuKIVoKo ***) *****)	Δk	Δk	0	ΔR	$\Delta R - 2\Delta k$	0
RIKuKIVoRo	$\frac{1}{2}\Delta R$	$\Delta i - \frac{1}{2}\Delta R$	0	Δi	0	$\Delta R - \Delta i$
RIKuVoKoRo	$\Delta R - \Delta i$	0	0	Δi	$2\Delta i - \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$
RIKIVoKoRo	0	$\Delta i - \Delta R$	0	Δi	ΔR	$\Delta R - \Delta i$
RIKuKIVEKo*) ***) *****)	Δk	Δk	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e + \Delta i - 2\Delta k$	0
RIKuKIVERo	Δk^+	$\Delta k^+ + \Delta i - \Delta R$	$2\Delta k^+ - \Delta R$	$2\Delta k^+ + \Delta i - \Delta R$	0	$\Delta R - \Delta i$
RIKuVEKoRo	$\Delta R - \Delta i$	0	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e + 2\Delta i - \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$
RIKIVEKoRo	0	$\Delta i - \Delta R$	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e + \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$
RIKuKIEKoRo*)	Δk^+	$\Delta i + \Delta k^+ - \Delta R$	$-\Delta i$	0	$\Delta R - \Delta i - 2\Delta k^+$	$\Delta R - \Delta i$
RIKuKIVoKoRo	Δk^+	$\Delta k^+ + \Delta i - \Delta R$	0	Δi	$\Delta R - 2\Delta k^+$	$\Delta R - \Delta i$
RIKuKIVEKoRo	Δk^+	$\Delta k^+ + \Delta i - \Delta R$	Δe	$\Delta e + \Delta i$	$\Delta e - 2\Delta k^+ + \Delta R$	$\Delta R - \Delta i$

*) Ekzemploj ne trovitaj.

***) Ne eblas ĥemie.

****) $\Delta i = \Delta R$.

*****) $\Delta i = \frac{1}{2}\Delta R$

*****) $\Delta k^+ = \Delta k^- = \Delta k$.

RESUMO

Valenta stato de atomoj estas karakterizata per diskretaj ampleksoj, povantaj akcepti nur difinitajn signifojn, plejparte la entjerajn. La valenta stato de la atomoj ne povas esti plene priskribita per iu sola karakterizaĵo (ekzemple valento), sed nur per polinomo, enhavanta ĉiujn matematike sendependajn diskretajn karakterizaĵojn de la atomo.

Estas donita klasifiko de ŝanĝoj de valenta stato de la atomoj surbaze de tio, kiuj el iliaj diskretaj karakterizaĵoj ŝanĝiĝas. Estas donitaj la plej ĝeneralaj difinoj por reduktaj-oksidigaj (redoksaj) procedoj kaj de acido-bazaj transformiĝoj. Estas enkondukitaj novaj diskretaj karakterizaĵoj - relativa valento (redoksa karakterizaĵo) kaj diversaj specoj de kovalentaj, spegulantaj karakteron kaj staton de kovalentaj ligiloj de la atomo; estas donitaj interdependoj inter tiuj nombroj kaj iliaj ŝanĝoj. Ĉiuj ĥemiaj transformiĝoj de la atomoj estas dividitaj al kvar ĉefaj grupoj: la neredoksaj nejonaj, la redoksaj nejonaj, la neredoksaj jonaj kaj la redoksaj jonaj. Por la plej gravaj tipoj de la transformiĝoj estas donitaj ekzemploj.

Literaturo

1. B.V. Tokarev, *Sciencia Revuo*, 19, 141 (1968).
2. M.И. Усанович, *ЖОХ* 9, 182 /1939/.
3. Б.В. Токарев, Рефераты докладов научно-технической конференции Московского лесотехнического института, секция химии и химической технологии древесины, Москва 1967, стр. 32.
4. Б.В. Токарев, Сборник работ МЛТИ, вып. 22, М. 1969, стр. 32.
5. M.C. Day, J. Selbin, *Theoretical inorganic chemistry*, N.-Y., 1962.
6. R. Bartoszewicz, W. Miecznikowska-Stolarczyk, B. Oprządek, *Metody Redukcji związków organicznych*, Warszawa 1956.