



PAŃSTWOWE
WYDAWNICTWO
NAUKOWE
1951-1971

Andrzej Górski

**WSPÓŁCZESNE SYSTEMY
KLASYFIKACJI ZWIĄZKÓW
CHEMICZNYCH**

Andrzej Górski

**WSPÓŁCZESNE
SYSTEMY
KLASYFIKACJI
ZWIĄZKÓW
CHEMICZNYCH**



Pw

*Państwowe
Wydawnictwo Naukowe*

Okladkę i obwolūtę projektował
STANISŁAW STOSIEK

Redaktor

Danuta Chylińska

Redaktor techniczny

Eugeniusz Szkudaj

Korektor

Czesława Kowalik



Copyright

*by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1971*

Printed in Poland

133-21-71K

Przedmowa

Wstęp

§ 1. Rys historyczny	9
§ 2. Podział metod klasyfikacji	11

Rozdział I. Klasyfikacja pierwiastków i substancji prostych

§ 3. Układ okresowy Mendelejewa	17
§ 4. Układ okresowy Kapustńskiego	26
§ 5. Układ okresowy rdzeni atomowych	28
§ 6. Układ okresowy izotopów	38
§ 7. Układ okresowy jako podstawa przewidywania właściwości pierwiastków	42

Rozdział II. Szeregi związków

§ 8. Wprowadzenie	53
§ 9. Grupy związków	55
§ 10. Szeregi związków	72

Rozdział III. Klasyfikacja związków w układzie osi nieciągłych

§ 11. Układ okresowy jako podstawa klasyfikacji połączeń prostych	90
§ 12. Klasyfikacja związków prostych Grimma i Szemiakina	96
§ 13. Pojęcia podstawowe klasyfikacji morfologicznej drobin prostych	102
§ 14. Układ klasyfikacji morfologicznej drobin homopodstawnikowych	110
§ 15. Układ klasyfikacji morfologicznej drobin heteropodstawnikowych	122
§ 16. Ograniczenia systemu klasyfikacji morfologicznej drobin prostych	129
§ 17. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych z wodorem	132
§ 18. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych pierwiastków rodzin głównych z fluorem, tlenem i azotem	132
§ 19. Klasyfikacja morfologiczna drobin prostych pierwiastków rodzin przejściowych i wewnątrzprzejściowych z fluorem, tlenem i azotem	149
§ 20. Przykłady zastosowań klasyfikacji morfologicznej drobin prostych	153

Rozdział IV. Klasyfikacja związków w układzie osi ciągłych

§ 21. Wiadomości wstępne	162
§ 22. Metoda Jänecke'go	163
§ 23. Zastosowanie metody Jänecke'go dla celów klasyfikacji związków nieorganicznych	168
§ 24. Zastosowania metody Jänecke'go dla celów klasyfikacji związków organicznych	178
§ 25. Zastosowania metody Jänecke'go-Jurkiewicza	189
§ 26. Klasyfikacja związków organicznych oparta na diagramie Van Krevelena	198

Rozdział V. Klasyfikacja związków w układzie osi nieciągłej i ciągłej

§ 27. Ogólne podstawy klasyfikacji szeregów homologicznych węglowodorów Jurkiewicza	203
§ 28. Klasyfikacja węglowodorów łańcuchowych	214
§ 29. Klasyfikacja pierścieniowych węglowodorów nasyconych	216
§ 30. Szeregi węglowodorów aromatycznych o stałej różnicy homologicznej	220
§ 31. Klasyfikacja węglowodorów plastrowych o zmiennej różnicy homologicznej	225
§ 32. Klasyfikacja związków organicznych zawierających heteroatomy	228
§ 33. Zastosowania metody klasyfikacji węglowodorów Jurkiewicza	231

Zakończenie

§ 34. Metody klasyfikacji związków chemicznych stosowane w informatyce	236
§ 35. Perspektywy rozwoju metod klasyfikacji związków	243

Literatura	247
Skorowidze	249

PRZEDMOWA

Problemy poruszone w książce, którą oddaję do rąk Czytelnika, są przedmiotem moich osobistych wieloletnich zainteresowań.

Klasyfikacja związków chemicznych — to zagadnienie niezwykle szerokie, przenikające całą chemię, jeden z najważniejszych bowiem sposobów rozumowania chemika polega na porównywaniu związków chemicznych i określaniu podobieństw i różnic między nimi. W monografii niniejszej obszerny ten temat został zawężony do tych metod klasyfikacyjnych, które pozwalają na przewidywanie właściwości i sposobów otrzymywania związków chemicznych, przy czym pominięto, poza krótkim wprowadzeniem we wstępie, znaczenie klasyfikacji związków chemicznych w historycznym rozwoju chemii.

Książka poświęcona jest jedynie związkom chemicznym. Z tego względu zagadnienia klasyfikacji jąder atomowych i pierwiastków zostały poruszone w sposób możliwie krótki i tylko w takim zakresie, jaki jest potrzebny do rozwinięcia właściwego tematu. Istnieje zresztą wiele znakomitych i obszernych monografii, w których na podstawie układu Mendelejewa ujęto wszechstronnie klasyfikację pierwiastków.

Liczba prac oryginalnych, na które powołuję się w niniejszej monografii, jest bardzo nieduża. Obejmuje jednak to wszystko, co można wyszukać w literaturze chemicznej, opierając się na dostępnych w tej chwili metodach. Wydaje się wprost nieprawdopodobne, by w ciągu ostatnich stu lat poświęcono tak mało uwagi temu problemowi. Pragnąc jeszcze raz sprawdzić skromne rezultaty swoich poszukiwań literaturowych, zwróciłem się do kilku ośrodków zagranicznych, które dysponują możliwościami mechanicznego wyszukiwania literatury. Uzyskane tą drogą wykazy literatury były jednak bardzo niekompletne.

Małe zainteresowanie zagadnieniem klasyfikacji dziwi przede wszystkim dlatego, że ogół chemików w swej codziennej pracy posługuje się właśnie tymi metodami, czyniąc to w sposób przede wszystkim intuicyjny. Tak zwany „nos chemiczny”, który jeszcze i dzisiaj, mimo wszelkich osiągnięć teoretycznych, jest jednym z istotnych elementów postępu w zakresie przewidywania nowych związków i ich właściwości, polega właśnie na intuicyjnym porządkowaniu połączeń chemicznych we właściwy dla rozwiązania danego

problemu sposób i interpolacji czy ekstrapolacji opartej na znanych doświadczalnie zjawiskach.

W książce tej starałem się zebrać znane metody i uporządkować je w sposób, który dawałby pogląd na całość zagadnień, często częściowo tylko rozwiązanych.

Pragnę złożyć wyrazy podziękowania wszystkim moim współpracownikom za przedyskutowanie podstawowych założeń oraz niektórych szczegółów książki.

ANDRZEJ GÓRSKI

Warszawa, lipiec 1970 r.

§ 1. Rys historyczny

Zagadnienia klasyfikacji są nierozłącznie związane z historią rozwoju chemii, podobnie jak z rozwojem każdej innej dyscypliny przyrodniczej. Tworzenie bowiem właściwych pojęć, pozwalających na celowe grupowanie zjawisk, decyduje o rozwoju nauki. Podstawowe pojęcia chemiczne, które stanowią fundamenty dzisiejszej systematyki, powstały dzięki wysiłkowi myślicieli i badaczy w ciągu szeregu stuleci.

Czytelnikowi żyjącemu w drugiej połowie XX w., w dobie, w której wiele zasadniczych pojęć związanych ze strukturą połączeń chemicznych zostało względnie ugruntowanych, może się wydawać dziwny fakt, iż jeszcze w latach dwudziestych i trzydziestych bieżącego stulecia żyli wybitni chemicy wątpiący w realność istnienia atomów i skłaniający się do przyjęcia równoważnika chemicznego jako pojęcia podstawowego. Przyczyną powstających wątpliwości było to, że szereg podstawowych pojęć, które wydają się nam dziś tak proste, zostało sformułowanych w złożonej i zawikłanej historycznej drodze interpretacji pośrednich dowodów doświadczalnych.

W wieku XIX znano bardzo wiele faktów doświadczalnych, których wytłumaczenie teoretyczne dalekie było od doskonałości i odbiegało od nie budzących wątpliwości dzisiaj — koncepcji. Chemicy XVIII i XIX w., uzbrojeni jedynie w metodykę eksperymentalną, pozwalającą na obserwację zjawisk makroskopowych, zrażeni licznymi błędami interpretacyjnymi, a przede wszystkim fałszywą teorią flogistonową, starali się, i słusznie w owym czasie, abstrahować od wszelkich spekulacji na korzyść poglądów bezpośrednio wynikających z doświadczeń. Postawienie w tej sytuacji hipotezy atomowej przez Daltona, jakie takie sformułowanie pojęcia pierwiastka chemicznego, usiłowania wyjaśnienia prostych mechanizmów reakcji, sformułowanie najprostszej teorii kwasów i zasad przez Berzeliusa, wskazanie na jedność tzw. chemii nieorganicznej i organicznej w wyniku prac Wöhlera i Liebiga, udoskonalenie metod analizy przez Gay-Lussaca i Dumasa, pozwalających na określenie wzorów empirycznych związków chemicznych, wprowadzenie pojęcia wartościowości pierwiastka (dziś całkowicie zdezaktualizowanego, które odegrało jednak wielką rolę w klasyfikacji związków w ciągu przeszło stu lat), rozwijana przez wielu badaczy teoria rodników, ustalenie pojęcia wielkości cząsteczek przez Laurenta — są godnymi podziwu osiągnięciami, stanowiącymi podstawy budowy ogromnego gmachu klasyfikacyjnego.

Obok teorii dualistycznej Berzeliusa, jedną z pierwszych, szerszych metod klasyfikacji była systematyka Laurenta, obejmująca po raz pierwszy wszystkie związki organiczne w podziale na serie wywodzone z jednego rodnika. Laurent rozróżniał rodniki podstawowe (którymi były węglowodory nasycone) i rodniki pochodne, powstające z podstawowych przez zastąpienie wodoru innym pierwiastkiem lub grupą. Rodniki podstawowe, według koncepcji Laurenta, tracąc wodór tworzą nowe rodniki podstawowe (według pojęć dzisiejszych węglowodory nienasycone), z których wywodzą się, przez podstawienie atomów wodoru, inne rodniki, pochodne. Wypisując w następujących po sobie rzędach poziomych związki chemiczne z uwzględnieniem grup funkcyjnych (alkoholowych, aldehydowych, aminowych) w kolejności wzrastającego łańcucha węglowego, znajdziemy w rzędach poziomych połączenia o tej samej grupie funkcyjnej, a w pionowych — połączenia wywodzące się z tego samego rodnika węglowodorowego. Dumas nadał rzędom poziomym Laurenta (typ alkoholi, aldehydów, amin itd.) nazwę typów chemicznych, rzędom pionowym natomiast nazwę typów mechanicznych. W tej sytuacji metan, alkohol metylowy, kwas mrówkowy, chloroform itd., należące do różnych typów chemicznych, stanowią jeden typ mechaniczny. Stąd wziął się szerszy kierunek klasyfikacyjny typów mechanicznych, w którym usiłowano doszukiwać się analogii pomiędzy właściwościami związków na podstawie ich składu chemicznego i budowy.

Na tym etapie rozwoju podstawowych teorii chemicznych, z podziwem należy przyjąć prace Gerhardta, dążące do ujęcia podobieństw między związkami z punktu widzenia przemian, którym mogą one ulegać. Zgodnie z epoką, w której żył, ścisły empiryk Gerhardt sądził, że nie można stwierdzić, czym jest dana substancja w danej chwili, jakie są jej części składowe i jak są one ułożone. Z całą pewnością natomiast, w drodze doświadczenia, można wykazać, jak przekształca się omawiana substancja. Wzory chemiczne według Gerhardta wyrażały tylko podobieństwa i właściwości chemiczne w sensie potencjalnej zdolności do brania udziału w pewnych reakcjach. Rozumowaniu Gerhardta zawdzięczamy pierwsze sformułowanie szeregu homologicznego związków, jak i teorię tzw. typów chemicznych, które przez cały wiek XIX stanowiły przeciwieństwo typów mechanicznych (wyżej omówionych). Klasyfikując substancje złożone, przez sprowadzenie ich do typów najprostszych: wodoru, chłorowodoru, wody, amoniaku itd. (przy uwzględnieniu typów mieszanych, jak np. typ wody i amoniaku), traktuje Gerhardt wzór związku chemicznego jako skrót najważniejszych reakcji jego syntezy i rozkładu.

Równolegle rozwijały się prace Döbereinera i Newlandsa, których idee szukające po omacku podstaw ogólnej klasyfikacji pierwiastków zostały ucieleśnione przez Dymitra Mendelejewa. Wielki sukces układu okresowego, jak i ogromne możliwości klasyfikacyjne, które stwarzał, zahamowały na długi okres czasu próby klasyfikacji związków nieorganicznych, stwarzając złudzenie, iż zagadnienie zostało rozwiązane. Prace klasyfikacyjne rozwijały się w owym czasie w dziedzinie chemii organicznej i były związane przede wszystkim z teorią homologii.

Żmudne i przeszło sto lat trwające badania w dziedzinie podstaw klasyfi-

kacji związków chemicznych doprowadziły do stworzenia ogólnie znanych prostych systemów klasyfikacyjnych, na których opiera się treść elementarnych wykładów chemii nieorganicznej i organicznej [1, 2, 3, 4].

§ 2. Podział metod klasyfikacji

Słowo „klasyfikacja” rozumiane jest współcześnie bardzo szeroko. W zakresie chemii obejmuje ono olbrzymią większość zagadnień związanych z porządkowaniem materiału doświadczalnego dotyczącego przede wszystkim związków chemicznych. W niniejszej monografii termin ten został zawężony — nadano mu ściślejsze znaczenie. Klasyfikacja będzie tu rozumiana jako metoda, która pozwala nie tylko na porządkowanie materiału doświadczalnego, ale również na weryfikację danych doświadczalnych oraz przewidywanie właściwości i metod otrzymywania nieznanych związków.

Traktując połączenia chemiczne jako zmienne niezależne, a ich właściwości jako funkcje zmiennej niezależnej, określimy systemy klasyfikacji związków jako odpowiednie dla danych celów układy zmiennych niezależnych, pozwalające na przeprowadzenie interpolacji i ekstrapolacji różnych właściwości związków.

Obszar, który pokrywamy terminem „związki chemiczne”, nie jest dość ściśle zdefiniowany i obejmuje krańcowo różniące się od siebie klasy układów materialnych — od substancji prostych, poprzez proste związki chemiczne o budowie jonowej czy homeopolarnej, do związków złożonych, łańcuchowych, pierścieniowych, kompleksów różnych typów, związków międzymetalicznych, połączeń addycyjnych i in.

Jeżeli chcemy przewidzieć właściwości i metody otrzymywania wybranego związku chemicznego, na podstawie znanych cech innych połączeń, to wystarczy uwzględnić jedynie pewną klasę związków. W tym celu zawężamy obszar obejmowany pojęciem związku chemicznego przez wyodrębnienie określonej i dobrze zdefiniowanej grupy związków stanowiących bezpośrednie otoczenie interesującego nas połączenia.

Ta czynność wstępna, będąca również zabiegiem klasyfikacyjnym, jest niezbędna dla przeprowadzenia właściwej klasyfikacji, polegającej na przyporządkowaniu związkowi danej grupy pewnych liczb, umożliwiających ich rozmieszczenie na osi zmiennej niezależnej. Układ zmiennych niezależnych oczywiście może być zarówno jedno-, jak i wieloosiowy. Przypisywanie liczb związkowi chemicznemu może odbywać się na różnych zasadach; za klasyfikacyjnie uzasadnione uznamy jednak tylko te, w wyniku których uzyskujemy takie rozmieszczenie związków chemicznych w układzie zmiennych niezależnych, przy którym przebiegi właściwości, traktowanych jako wartości funkcji nie będą wykazywać ani maksimów, ani minimów w rozpatrywanym obszarze połączeń. Tylko w takiej sytuacji można bowiem przeprowadzić dokładniejszą interpolację czy ekstrapolację nieznanej cechy połączenia, opartą na oznaczonych wartościach dla innych związków tej samej grupy.

Optymalizacja metody interpolacji czy ekstrapolacji sprowadza się więc do optymalnego rozwiązania rozmieszczenia związków chemicznych na osiach zmiennych niezależnych.

W klasyfikacji substancji prostych i związków chemicznych, będącej podstawą do twierzenia zależności funkcyjnych między strukturami chemicznymi a właściwościami substancji, posługujemy się różnymi typami osi współrzędnych.

Osie zmiennych niezależnych można w zasadzie podzielić na dwa rodzaje: klasyfikacyjnie słabe i silne. Osie słabe — to osie klasyfikacyjne, na których punkty odpowiadające związkom chemicznym nie są powiązane elementarnymi przemianami chemicznymi. Przykładem może być pionowa oś układu okresowego, na której odkładamy liczby powłok elektronowych. Wartości liczbowe są tu związane ze strukturą, jednak „krok” w kierunku równoległym do tej osi nie odpowiada elementarnej przemianie.

Osiami klasyfikacyjnie silnymi będziemy nazywać takie osie, których punkty odpowiadają połączeniom chemicznym, a każdy krok osiowy jest wynikiem przeprowadzenia jednostkowych procesów. Pozostając nadal przy przykładzie układu okresowego łatwo wykazać, że oś odciętych, na której odkładamy liczbę elektronów walencyjnych atomów pierwiastków, ma właśnie taki charakter, gdyż punkt na tej osi jest związany ze strukturą powłok walencyjnych, a krok w kierunku równoległym do niej może odpowiadać prostym elementarnym przemianom jądrowym, a w sensie chemicznym — oddaniu lub pobraniu pewnej liczby elektronów.

Oprócz jednoosiowych klasyfikacji typu np. szeregów homologicznych, mamy również klasyfikacje (układy zmiennych niezależnych) wieloosiowe w postaci płaszczyzn lub wielowymiarowych przestrzeni. Ograniczając się do prostszego przypadku klasyfikacji dwuosiowych, będziemy mogli wyróżnić wśród nich trzy typy podstawowe, wynikające z kombinacji osi klasyfikacyjnie silnych, słabej i silnej oraz klasyfikacyjnie słabych.

Opierając się nadal na przykładach klasyfikacji pierwiastków, można wskazać na dwuwymiarowy układ zmiennych niezależnych, stosowany w celu klasyfikacji izotopów, w którym na osi rzędnych odłożono liczby protonów w jądrze, na osi odciętych natomiast — liczby neutronów. Dzięki nieciągłości (dyskretności) obu osi, klasyfikacja taka będzie tablicą zawierającą odrębne pola dla różnych odmian izotopowych pierwiastków. Obydwie zastosowane tu osie są klasyfikacyjnie silne, gdyż krok w kierunku jednej lub drugiej osi odpowiada prostym przemianom jądrowym — wbudowywaniu lub emisji protonu lub neutronu. Równocześnie obydwa osi sprawia, iż układ zmiennych niezależnych jest klasyfikacyjnie homogeniczny, co stwarza możliwość (zwłaszcza w przypadku stosowania osi silnych) wystąpienia określonych relacji, zarówno w sensie zmian strukturalnych, jak i przemian — nie tylko w kierunkach osiowych, ale również w kierunkach skośnych w stosunku do osi (emisja β , wychwyty K , emisja α).

W tablicy klasyfikacyjnej pierwiastków położenia izotopów wyznaczają proste $p = \text{const}$, położenia izotonów — proste $n = \text{const}$, położenia izo-

barów natomiast — proste przeciwprostokątne $(p+n) = \text{const}$. Łatwo również wykazać, że emisja lub absorpcja neutronów powoduje przekształcenie jądra atomowego w izotop danego pierwiastka ($p = \text{const}$), absorpcja lub emisja protonu powoduje przesunięcie rdzeni w klasyfikacji w ramach danego izotonu ($n = \text{const}$), emisja lub wychwyt elektronu lub pozytonu przesuwają jądro w ramach tej samej odmiany izobarowej ($(p+n) = \text{const}$) (tabl. 11).

Inny charakter ma układ klasyfikacyjny oparty na różnych osiach — silnej i słabej. Przykładem takiego układu zmiennych niezależnych jest układ okresowy pierwiastków Mendelejewa. Jak to już było uprzednio wyjaśnione, wyróżnimy tu oś słabą — oś liczby powłok elektronowych — i oś silną, na której odkładamy liczby elektronów walencyjnych i która jest jednocześnie zgodna ze wzrostem liczby atomowej. Omawiany układ klasyfikacyjny jest niehomogeniczny i ma różne właściwości w dwóch głównych kierunkach osiowych. Nie występują tu żadne relacje w innych kierunkach, a krok w układzie jest związany z przemianą tylko w kierunku zgodnym z silną osią klasyfikacyjną.

Wreszcie ostatnim typem dwuosiowych układów zmiennych niezależnych będą układy oparte na dwu osiach słabych. Mimo homogeniczności otrzymanego pola klasyfikacyjnego, relacje między poszczególnymi jego punktami w sensie przemian jednostkowych nie istnieją. Okazuje się, że tego rodzaju uporządkowanie zmiennych niezależnych jest z klasyfikacyjnego punktu widzenia najmniej wartościowe, a przebiegi funkcji w jednorodnym słabym układzie zmiennych niezależnych są często bardziej złożone.

Oprócz zagadnień związanych z podziałem osi na słabe i silne, należałoby rozpatrzyć jeszcze ich podział z punktu widzenia ciągłości. Wyróżnimy tu znów dwa rodzaje: osie dyskretne (nieciągłe) i osie ciągłe. Osie dyskretne omówiono uprzednio przedstawiając osie silne i słabe na przykładzie osi stosowanych w klasyfikacjach jąder atomowych. Osie ciągłe (czy pozornie ciągłe), stosowane w klasyfikacji związków chemicznych — to najczęściej osie różnie wyrażonego składu chemicznego, mające rzeczywiście charakter osi ciągłych w przypadku mieszanin związków, a pozornie ciągłych w przypadku związków chemicznych (tabl. 2).

Ograniczając się do prostszego przypadku — dwu osi zmiennych niezależnych — wyróżnimy tu układy oparte na dwóch osiach dyskretnych (np. układ okresowy), układy oparte na osi dyskretnej i ciągłej (do których należy np. klasyfikacja węglowodorów Jurkiewicza), stanowiące niehomogeniczny z punktu widzenia ciągłości obszar klasyfikacyjny, co jednak nie wpływa na charakter relacji między punktami reprezentującymi położenia związków chemicznych, które są uzależnione jedynie od klasyfikacyjnej siły osi. Wreszcie wyróżnimy układy zbudowane z dwu osi ciągłych, do których należy np. system klasyfikacyjny Jäneckiego, oparty na dwu osiach silnych, na których odkłada się udziały procentowe poszczególnych pierwiastków w rozpatrywanej klasie połączeń chemicznych (przy czym układ osi przypomina tzw. trójkąt Gibbsa). Oczywiście w tym przypadku (podobnie zresztą jak i w przypadku klasyfikacji Jurkiewicza), stosowane osie mają charakter tylko pozornie ciągły, są bowiem

ciągle jedynie z założenia i tylko niektóre ich punkty odzwierciedlają udziały procentowe pierwiastków w związkach chemicznych.

Analizując bliżej charakter osi klasyfikacyjnie pozornie ciągłej w porównaniu z klasyfikacyjną osią dyskretną dojdziemy do wniosku, iż różnią się one od siebie przede wszystkim pod dwoma względami. Na osi dyskretniej odkładamy liczby całkowite przypisane związkom chemicznym; natomiast w przypadku osi pozornie ciągłej liczby te mogą być ułamkowe. Drugą bardziej istotną różnicą jest to, iż odległości między położeniami związków w układzie osi dyskretnych są stałe, a w układzie osi pozornie ciągłych — zmienne. Ta ostatnia cecha może być klasyfikacyjnie wartościowa zwłaszcza wtedy, gdy prowadzi do „wyprostowania” badanych przebiegów funkcji.

Problem zmienności jednostki osiowej stanowi istotne zagadnienie klasyfikacyjne, nie uwzględniane dotychczas w pracach, dobierając bowiem zmienną miarę na osiach tak, by była możliwie proporcjonalna do wielkości zmiany strukturalnej, uzyskuje się układ zmiennych niezależnych, względem którego przebiegi funkcji są bardziej zbliżone do prostoliniowych. W szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych np. zwykliśmy odkładać poszczególne jego członny na osi zmiennej niezależnej w równych odstępach od siebie. Tymczasem, dodanie grupy CH_2 do łańcucha zbudowanego z kilku atomów węgla powoduje znacznie większą zmianę strukturalną niż dodanie takiej samej grupy do łańcucha wielocłonowego. Sporządzając wykresy temperatur wrzenia w układach osi zmiennej niezależnej o jednostkach osiowych stałej i zmiennej, łatwo zauważymy, że w tym drugim przypadku krzywa temperatur wrzenia jest bardziej zbliżona do linii prostej. Pozwala to często zauważyć subtelniejszą budowę takich pozornie monotonicznych przebiegów, która wynika z pewnych odmienności strukturalnych, związanych np. z parzystością lub nieparzystością liczby atomów węgla w łańcuchu. Wykresy temperatur wrzenia węglowodorów nasyconych wykazują podobieństwo do wykresów temperatur topnienia, w obu bowiem przypadkach węglowodory o nieparzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu mają temperatury przemiany fazowej wyraźnie niższe, a węglowodory o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu — wyższe.

Jeżeli chcemy przewidywać metody otrzymywania i właściwości określonych związków chemicznych, to najpierw musimy ściśle zdefiniować całą grupę, do której one należą. W ramach tej grupy konstruujemy z reguły wieloosiowy układ zmiennych niezależnych, w którym każdemu związkowi w rozpatrywanym obszarze możemy przypisać odrębny punkt klasyfikacyjny. Łatwo wykazać, że w klasyfikacji wieloosiowej każdy związek chemiczny należy do większej liczby szeregów związków, odpowiadającej co najmniej liczbie osi definiujących układ zmiennych niezależnych. Określony związek chemiczny jest zatem „punktem przecięcia” wielu szeregów związków należących do rozpatrywanej przestrzeni, które nazywamy „otoczeniem klasyfikacyjnym” interesującego nas połączenia.

Prawidłowe wyznaczenie możliwie pełnego otoczenia klasyfikacyjnego ma podstawowe znaczenie dla przewidywania i oceny właściwości związków chemicznych. Powszechnie znane są sposoby wyznaczania przez interpolację cech

fizycznych związku należącego do określonego szeregu. Można by przytoczyć tu np. chociażby możliwości przewidywania temperatur topnienia i wrzenia, jak i innych cech, jakie stwarza uporządkowanie węglowodorów w tzw. szeregach homologicznych. W tej sytuacji jednak musimy rozporządzać taką liczbą danych doświadczalnych dla innych członów tego szeregu, aby wyznaczona była jednoznacznie zależność funkcyjna: położenie związku chemicznego w szeregu — temperatura wrzenia (czy inne właściwości fizyczne). Często się jednak zdarza, że nie można umieścić związku chemicznego w zdefiniowanym i wystarczająco długim szeregu, tak by stanowił on jeden z jego wewnętrznych członów.

Znamy bardzo wiele przypadków, w których można wskazać na przynależność związku jedynie do bardzo krótkich: dwu-, trój- lub czteroczłonowych szeregów. W takiej sytuacji nie można z wystarczającą dokładnością interpolować czy ekstrapolować danych doświadczalnych, na podstawie jednego szeregu. Bardzo ważne będzie tu rozpatrzenie całego otoczenia klasyfikacyjnego związku, którego nie znane parametry chcemy wyznaczyć. Przy założeniu, że otoczenie jest ułożone prawidłowo i że przebiegi interesujących nas właściwości są wskutek tego monotoniczne w całym otoczeniu klasyfikacyjnym, porównywanie danych doświadczalnych w wielu nawet bardzo krótkich szeregach prowadzi do daleko idącego ograniczenia przedziału dopuszczalnych — z klasyfikacyjnego punktu widzenia — wartości poszukiwanej wielkości. Załóżmy np., że pierwszy z rozpatrywanych szeregów jest trójczłonowy, w którym nasz związek leży pomiędzy dwoma połączeniami doświadczalnie zdefiniowanymi. Wówczas, na podstawie dwu wartości liczbowych dla połączeń skrajnych, uzyskujemy pewien przedział wartości poszukiwanej wielkości dla leżącego między nimi nie znanego związku. Powiedzmy, że w następnym szeregu znajdziemy znów dwie wartości liczbowe, po dwóch stronach interesującego nas połączenia: dadzą one inny, ale na pewno częściowo pokrywający się z poprzednio znalezionym zakresem wartości nie znanego parametru. Można wykazać, że cenna jest również i jedna dana liczbową w szeregu należącym do otoczenia klasyfikacyjnego, która również daje pewne ograniczenie rozpatrywanego przedziału. Postępując tak kolejno we wszystkich szeregach należących do otoczenia klasyfikacyjnego, dokonamy maksymalnego — w stosunku do liczby danych doświadczalnych — ograniczenia przedziału wartości interesującej nas wielkości fizycznej nie znanego połączenia.

Z rozważań tych wynika porządek, w jakim ujęto w tej książce opis poszczególnych metod klasyfikacyjnych. W rozdziale pierwszym, poświęconym klasyfikacji pierwiastków i substancji prostych, przedstawiono możliwie syntetycznie różne wersje układu okresowego w takim zakresie, jaki jest niezbędny dla zrozumienia metodyki klasyfikacji związków chemicznych, będącej podstawowym tematem książki. W rozdziale drugim omówiono klasyfikację „jednoosiową” — szeregi związków, przedstawiając na początku w sposób ogólny metody wyodrębniania grup związków chemicznych, będące wstępnym zabiegiem klasyfikacyjnym, poprzedzającym właściwe porządkowanie połączeń. Rozdział trzeci obejmuje zagadnienia klasyfikacji tablicowych w układzie

dwóch lub większej liczby nieciągłych osi współrzędnych. W rozdziale czwartym ujęto systemy klasyfikacyjne dwu- i więcej wymiarowe w przestrzeniach wyznaczonych odpowiednią liczbą ciągłych osi współrzędnych. W rozdziale piątym przedstawiono układy klasyfikacyjne przeprowadzane w przestrzeniach wyznaczonych ciągłymi i nieciągłymi osiami, wyczerpując tym różnorodność obszarów klasyfikacyjnych. W zakończeniu poruszono niektóre metody klasyfikacyjne, stosowane w informatyce (dla celów wyszukiwania danych literaturowych), wybrane z punktu widzenia ich powiązań z głównym tematem tej książki — układami zmiennych niezależnych, którymi są klasyfikacje związków chemicznych w stosunku do ich właściwości.