

§ 8. Wprowadzenie

Z chwilą gdy przystępuje się do omawiania klasyfikacji połączeń, należy zdać sobie sprawę z rozległości pojęcia „związek chemiczny”, a przede wszystkim zastanowić się nad jego definicją. W historii chemii odległy i stosunkowo krótki był okres, w którym pojęcie związku chemicznego było ściśle określone — oparte na warunku stałości składu chemicznego.

Postęp w dziedzinie poznania budowy ciała stałego, jak i bardziej szczegółowe badania znanych związków chemicznych zmusiły chemików do wprowadzenia poważnych korekt. Okazało się bowiem, że stosunkowo często zespół cech charakteryzujących połączenie chemiczne zostaje zachowany nawet wówczas, gdy skład układu makroskopowego zmienia się w pewnych, niezbyt szerokich na ogół, granicach. Z drugiej strony występowała tendencja do obejmowania pojęciem związku chemicznego układów makroskopowych, które typowych cech związku chemicznego właściwie nie wykazywały (jak np. związki międzymetaliczne). W rezultacie, pierwotnie proste i stosunkowo dobrze zdefiniowane pojęcie rozszerzyło się, obejmując cały szereg najróżnorodniejszych układów. W tej sytuacji podanie precyzyjnej definicji, która wyodrębniłaby klasę nazywaną związkami chemicznymi, jest niezwykle trudne. Najśluszniej byłoby może zgodzić się na intuicyjne rozumienie tego pojęcia, przy czym za cechę przewodnią należałoby uznać jakościową odmiennność zespołu właściwości układu o określonej budowie.

Niemożliwość sformułowania ścisłej definicji czyni granice pojęcia związku chemicznego nie tylko „nieostrymi”, ale i nieokreślonymi. W takim stanie rzeczy trudno jest spodziewać się rozwiązania problemu klasyfikacji połączeń w jakimś bardziej ogólnym sensie, w postaci jednego ujęcia klasyfikacyjnego. Znane metody klasyfikacji indywidualów chemicznych dotyczą tylko pewnych grup wyodrębnionych z całego zbioru określanego terminem „związki chemiczne”. Niebagatelną przyczyną istniejących tu trudności jest również znaczna różnorodność wiązań, występujących w związkach chemicznych, przy czym często się zdarza, iż w jednym określonym połączeniu występuje kilka typów wiązań, z których każde nadaje układowi związku chemicznego określone właściwości. Tak np. w siarczanie amoniaku $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)$ mamy do czynienia z czterema rodzajami więzi, a mianowicie: z wiązaniem jonowym

między kationem amoniaku a anionem siarczanowym; z wiązaniem spolaryzowanym w drobinie amoniaku; z wiązaniem koordynacyjnym (przy udziale elektronów walencyjnych tlenu) w anionie siarczanowym oraz z wiązaniem koordynacyjnym typu jon-dipol pomiędzy kationem miedziowym a cząsteczkami amoniaku. Z drugiej strony, często się również zdarza, iż w związkach chemicznych o mniejszej różnorodności typów wiązań, jak np. w węglowodorach, może występować bardzo duża różnorodność struktur, nawet przy identycznym wzorze sumarycznym. Wiadomo powszechnie, iż węglowodór o 10 atomach węgla w łańcuchu, $C_{10}H_{22}$, może występować w postaci 75 różniących się budową drobin, podczas gdy węglowodór o 20 atomach węgla w łańcuchu, $C_{20}H_{42}$, ma już 366 319 odmian strukturalnych, a węglowodór o 30 atomach węgla, $C_{30}H_{62}$, daje zawrotną liczbę 4 111 846 763 izomerów. Różnorodność struktur występująca w połączeniach chemicznych sprawiła, iż postęp w dziedzinie klasyfikacji związków jest niezwykle powolny, a zadowalające systemy klasyfikacyjne można opracować jedynie dla pewnych tylko grup związków chemicznych. Stąd też niezwykle istotnym, wstępnym zabiegiem, poprzedzającym właściwą klasyfikację (przypisywanie wartości liczbowych związkom chemicznym), jest jednoznaczne określenie fragmentu obszaru ujmowanego pojęciem „związki chemiczne”, który jest przedmiotem naszych bardziej szczegółowych zainteresowań. Dokonuje się tego przez utworzenie wewnętrznie nieuporządkowanej grupy związków chemicznych, wyodrębnionej z punktu widzenia albo statycznych podobieństw strukturalnych, albo dynamicznych analogii we właściwościach chemicznych. W ramach takiej grupy dopiero porządkujemy związki przez zdefiniowanie zasad, według których przypisuje się związkom chemicznym odpowiednie liczby, wyznaczające ich położenia we właściwym systemie klasyfikacyjnym. Jeżeli związkowi chemicznemu przypiszemy tylko jedną liczbę (wartość zmiennej niezależnej), to rozpatrywane związki chemiczne rozmieścimy w postaci szeregu na jednej osi. Oczywiście, każdy związek chemiczny można przedstawić jako element różnych szeregów, przez przypisywanie mu wartości liczbowych wynikających z różnie sformułowanych zasad. Zawsze jednak w tym przypadku rozpatrujemy związek jako element opisany za pomocą jednej tylko wartości liczbowej (raz jednej, raz drugiej). W tej sytuacji różne, nawet „przecinające” się szeregi są jedynie układami odrębnie traktowanych osi, nie wyznaczających przestrzeni klasyfikacyjnej, gdyż jedynie punkty na osiach mogą odpowiadać związkom chemicznym, a cała przestrzeń „pozaosiowa” jest pusta.

Jeżeli opis klasyfikacyjny związku chemicznego jest oparty na jednoczesnym przyporządkowaniu mu dwóch liczb, to obszar klasyfikacyjny stanowi płaszczyznę wyznaczoną przez dwie osie współrzędnych. Większa liczba wyróżników klasyfikacyjnych, uwzględnianych przy opisie połączenia chemicznego, prowadzi w konsekwencji do wyznaczenia trój- lub więcej wymiarowej przestrzeni, której pewne punkty są klasyfikacyjnymi położeniami związków chemicznych należących do rozpatrywanej grupy.

W klasyfikacyjnych przestrzeniach jedno- i wielowymiarowych za wyróżniki klasyfikacyjne można przyjąć wyrażone w postaci liczb cechy związane

ze strukturą połączeń — klasyfikacja tworzenia na takiej zasadzie będzie klasyfikacją strukturalną (statyczną). Innym typem wyróżników będą wartości liczbowe wynikające z cech procesów chemicznych, w których mogą brać udział rozpatrywane związki chemiczne. Powstający na tej zasadzie układ klasyfikacyjny będziemy nazywać procesowym (dynamicznym). Optymalnymi systemami są układy klasyfikacyjne oparte na wyróżnikach statyczno-dynamicznych, uwzględniających jednocześnie cechy struktur i procesy.

§ 9. Grupy związków

Wstępnym zabiegiem klasyfikacyjnym jest ściśle zdefiniowanie obszaru klasyfikacyjnego przez wyodrębnienie grupy związków, wewnątrz której przeprowadza się następnie bardziej szczegółowe porządkowanie. Podział związków chemicznych na grupy należy do najstarszych metod klasyfikacyjnych. Przypisanie jakiegokolwiek cechy związkowi chemicznemu pozwala na ujęcie w grupę połączeń, którym można przypisać tę samą cechę. Określenie związku dwoma przymiotnikami wyodrębnia z grupy określonej pierwszą cechą pewną podgrupę, znów wewnątrz nie uporządkowaną. Odpowiednia liczba cech, które w ten sposób możemy przyporządkować związkowi chemicznemu, ogranicza klasę do coraz to mniejszej liczby elementów, przy czym granicę tego sposobu postępowania stanowi grupa składająca się z jednego tylko elementu — jednego związku chemicznego, a nawet określonej jego odmiany. Tak np. spośród całego zbioru związków chemicznych można wyodrębnić grupę związków zawierających w swoim składzie tlen. Z kolei ta grupa może być ograniczona przez sprecyzowanie dodatkowego warunku — występowania w związkach anionu wodorotlenkowego. Z kolei z grupy wodorotlenków można wyodrębnić wodorotlenki o charakterze zasadowym, spośród nich zaś jeszcze węższą grupę — wodorotlenków metali alkalicznych. Ograniczając typ kationu, np. do kationu sodowego, ograniczamy grupę do jednego związku chemicznego — wodorotlenku sodu.

W powyższym przykładzie posługiwaliśmy się tylko dwoma typami wyróżników klasyfikacyjnych, a mianowicie: wyróżnikami związanymi ze składem chemicznym związków oraz wyróżnikiem wynikającym z udziału klasyfikowanych połączeń w konkretnym procesie chemicznym — w reakcji kwasowo-zasadowej. Oczywiście nie są to jedyne wyróżniki klasyfikacyjne, które stosuje się przy tworzeniu grup związków. Spróbujmy przejrzeć podstawowe typy stosowanych wyróżników grupowych i dokonać ich podziału.

Wyróżniki grupowe związków chemicznych można podzielić na trzy kategorie:

- 1) wyróżniki strukturalne, związane z budową połączeń chemicznych;
- 2) wyróżniki związane z właściwościami związków, ich przemianami wynikającymi z działania różnego rodzaju czynników zewnętrznych;
- 3) wyróżniki formułowane w zależności od zastosowań lub znaczenia połączeń chemicznych.

Wyróżniki konstytucyjne

Wyróżniki należące do pierwszej z wymienionych kategorii, które można by nazwać wyróżnikami konstytucji, podzielimy na dwie podgrupy, z których jedna uwzględnia wyróżniki związane z cechami składu chemicznego, a druga — z cechami budowy. Jak to wynika z tabl. 20, wyróżniki składu chemicznego

TABLICA 20

Podział wyróżników klasyfikacji grupowej związków chemicznych

-
1. Klasa wyróżników konstytucyjnych
 - 1.1. Wyróżniki składu chemicznego
 - 1.1.1. Wyróżniki składu jakościowego
 - 1.1.1.1. Wyróżniki jakości pierwiastkowej
 - 1.1.1.2. Wyróżniki jakości rodnikowej
 - 1.1.2. Wyróżniki składu ilościowego
 - 1.1.2.1. Wyróżniki ogólnego charakteru składu ilościowego
 - 1.1.2.2. Wyróżniki udziału ilościowego pierwiastków i rodników
 - 1.2. Wyróżniki budowy
 - 1.2.1. Wyróżniki budowy cząsteczkowej
 - 1.2.1.1. Wyróżniki struktury cząsteczki
 - 1.2.1.2. Wyróżniki typów wiązań
 - 1.2.1.3. Wyróżniki „typów chemicznych”
 - 1.2.2. Wyróżniki budowy makroskopowej
 - 1.2.2.1. Wyróżniki jakości fazy
 - 1.2.2.2. Wyróżniki struktury fazy
 2. Klasa wyróżników właściwości
 - 2.1. Wyróżniki cech statycznych
 - 2.1.1. Wyróżniki cech fizycznych
 - 2.1.1.1. Wyróżniki cech ogólnych
 - 2.1.1.2. Wyróżniki cech specyficznych
 - 2.1.2. Wyróżniki cech chemicznych
 - 2.1.2.1. Wyróżniki cech ogólnych
 - 2.1.2.2. Wyróżniki cech specyficznych
 - 2.2. Wyróżniki cech dynamicznych
 - 2.2.1. Wyróżniki cech fizycznych
 - 2.2.1.1. Wyróżniki parametrów zmian budowy fazowej
 - 2.2.1.2. Wyróżniki modyfikacji cech fizycznych.
 - 2.2.2. Wyróżniki cech chemicznych
 - 2.2.2.1. Wyróżniki charakteru udziału w procesie chemicznym
 - 2.2.2.2. Wyróżniki ilościowe procesów chemicznych
 - 2.2.2.3. Wyróżniki modyfikacji cech chemicznych
 3. Klasa wyróżników zastosowań
-

można jeszcze podzielić na dwa rodzaje; wyróżniki składu jakościowego i składu ilościowego. W rezultacie dochodzimy w ramach każdego rodzaju, do dwóch bliżej sprecyzowanych typów:

- 1) wyróżniki składu jakościowego: wyróżniki jakości pierwiastkowej i jakości rodnikowej,
- 2) wyróżniki składu ilościowego: wyróżniki ogólnego charakteru składu ilościowego i wyróżniki udziału ilościowego pierwiastków i rodników.

Do najogólniejszych podziałów, z punktu widzenia jakościowego składu pierwiastkowego (wyróżniki typu 1.1.1.1. — tabl. 20), można by zaliczyć podział związków chemicznych na związki pierwiastków głównych, związki pierwiastków przejściowych i związki pierwiastków wewnątrzprzejściowych. Można przykładowo wskazać grupy węższe, np. grupę określoną jako związki siarki. W tej grupie z kolei, opierając się na tego samego typu wyróżnikach, można dokonać zawężenia do związków tlenowych siarki lub wreszcie — do związków zawierających jedynie tlen i siarkę. Ta ostatnia grupa, jak wiadomo, składa się już tylko z kilku połączeń. Dalsze zawężenie i tak nielicznej grupy może nastąpić dopiero przy zastosowaniu wyróżników innego rodzaju — wyróżników ilościowych (1.1.2.2.) lub strukturalnych (1.2.).

Obok wyróżników klasyfikacyjnych związanych ze składem pierwiastkowym, należy omówić wyróżniki (1.1.1.2.), które wskazują na obecność pewnych zespołów rdzeni, występujących w związkach chemicznych jako całość, zwanych „rodnikami”. Rodniki wykazują często podobieństwo strukturalne — w sensie budowy elektronowej — do atomów pierwiastków czy też pewnych jonów prostych. Tak np. można wskazać na podobieństwo pomiędzy wolnym atomem fluoru a elektroodbojnymi rodnikami OH , NH_2 i CH_3 . Z kolei rodniki NH i CH_2 wykazują podobieństwo do atomu tlenu. W dalszych częściach książki zagadnienia systematyki pseudoatomów zostaną omówione szerzej, cząstki te bowiem są przedmiotem klasyfikacji rodników wodorowych Grimma, jak również i morfologicznej klasyfikacji drobin prostych. W tym miejscu jedynie wskażemy na możliwość tworzenia grup związków, które formuje się na podstawie sprecyzowania rodzaju rodników wchodzących w ich skład. Tak np. związki zawierające aniony OH^- związane z pierwiastkami elektrododatnimi tworzą dużą grupę wodorotlenków, związki zaś zawierające aniony SO_4^{2-} stanowią grupę nazywaną siarczanami, a połączenia z grupą NH stanowią grupę zwaną iminami. Przykładów tego rodzaju można przytoczyć oczywiście bardzo wiele.

Formowanie grup związków chemicznych na podstawie wchodzących w ich skład rodników w większym stopniu uwzględnia właściwości chemiczne związków niż wyodrębnianie grup oparte na wyróżnikach składu pierwiastkowego. Rodnik, jako pewne konkretne ugrupowanie rdzeni atomowych w konkretnym otoczeniu walencyjnym, ma bowiem ściślej określone właściwości chemiczne, wyrażające się sprecyzowanymi zdolnościami do brania udziału w określonych reakcjach chemicznych.

Spośród wyróżników składu ilościowego (rodzaj 1.1.2.) można wyodrębnić wyróżniki „charakteru ogólnego” (typ 1.1.2.1.) oraz wyróżniki udziału atomów i pseudoatomów w związku (typ 1.1.2.2.). Przy stosowaniu pierwszego z wymienionych typów określimy niewielką stosunkowo liczbę grup związków chemicznych, przy czym do najważniejszych zaliczymy tu grupę związków o stałym składzie stechiometrycznym i drugą grupę — o składzie stechiometrycznym zmiennym. Nieco większą liczbę grup związków będziemy mogli wyodrębnić z punktu widzenia złożoności składu cząsteczek. Można by tu przykładowo przytoczyć grupę związków prostych, które składają się z nie-

wielkiej liczby rdzeni (nie przekraczającej dziesięciu) dwóch, trzech, najwyżej czterech pierwiastków związanych ze sobą wiązaniami jednego typu. Jako grupę przeciwną można by przytoczyć grupę związków złożonych. Z tego punktu widzenia można też podzielić związki na niskocząsteczkowe — o cząsteczkach, w skład których wchodzi najwyżej kilkadziesiąt atomów i których ciężar cząsteczkowy nie przekracza 1000 jednostek węglowych; grupę związków średnicząsteczkowych, o ciężarze cząsteczkowym od 1000 do 10 000 jednostek węglowych, oraz grupę związków wielkocząsteczkowych, o wyższym niż 10 000 ciężarze cząsteczkowym. Należy podkreślić, że wymienione tu grupy wyczerpują cały zbiór związków chemicznych, dzieląc go na odpowiednio duże klasy.

Wyróżniki związane z udziałem ilościowym pierwiastków (typ 1.1.2.2.) są z reguły uzupełnieniem wyróżników jakościowych (rodzaj 1.1.1.), i w wyjątkowych tylko przypadkach można tworzyć grupy związków opierając się jedynie na składzie ilościowym. W krystalochemii np. stosuje się podział związków dwupierwiastkowych oparty jedynie na ich składzie ilościowym. Wyróżnia się grupy związków typu AB, typu AB₂, typu AB₃, A₂B₃ itd. Z reguły jednak udział ilościowy wyraża się w stosunku do konkretnego pierwiastka, mówiąc np. o dwutlenkach, związkach o ogólnym wzorze AO₂. Stosując wyróżnik składu ilościowego jako uzupełnienie wyróżnika składu jakościowego, można grupy związków ograniczyć aż do jednego połączenia chemicznego; tak np. wymienione poprzednio tlenki siarki można ograniczyć do trójtlenku siarki. Związek ten jednak występuje w kilku odmianach strukturalnych. Konkretna odmiana strukturalna związku może być sprecyzowana dopiero za pomocą odpowiedniego wyróżnika budowy cząsteczkowej.

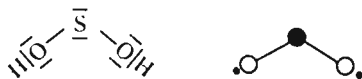
Wyróżniki budowy (1.2.) dzielimy na dwa rodzaje, z których jeden obejmuje wyróżniki budowy cząsteczki (1.2.1.), a drugi — wyróżniki budowy makroskopowej (1.2.2.). Wyróżniki pierwszego rodzaju podzielimy na trzy typy, a mianowicie: wyróżniki opisujące strukturę przestrzenną cząsteczki (1.2.1.1.), typy wiązań (1.2.1.2.) i tzw. typów chemicznych (1.2.1.3.).

Wyróżnik opisujący strukturę cząsteczki (1.2.1.1.) może być dość ogólnie lub też bardziej ściśle określony. Ogólny charakter np. mają wyróżniki klasyfikacyjne charakteryzujące z grubsza kształt cząsteczki. Wśród drobin prostych różniamy cząsteczki:

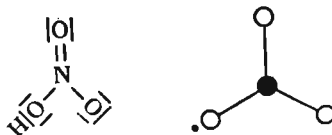
liniowe, jak np.: CO₂



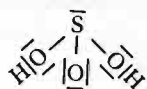
o strukturze kątowej, np. H₂SO₄



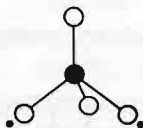
trójkątne, np. HNO₃



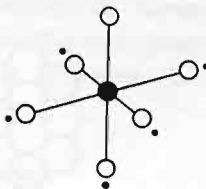
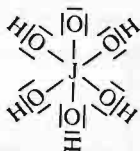
piramidalne, np. H_2SO_3



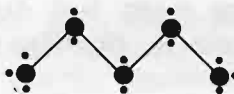
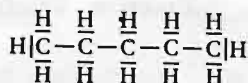
tetraedryczne, np. H_2SO_4



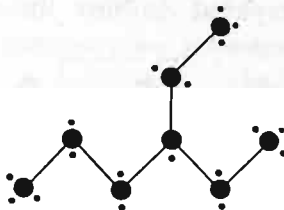
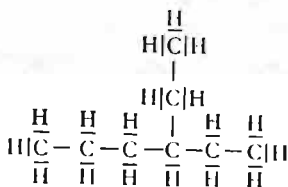
oktaedryczne, np. H_5JO_6



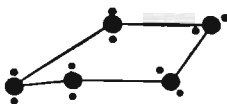
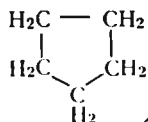
Spśród cząsteczek bardziej złożonych będziemy mogli wymienić cząsteczki liniowe, np. C_5H_{12}



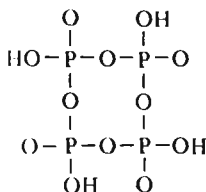
i rozgałęzione, np. C_8H_{18}



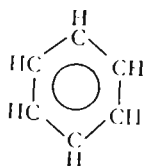
Odrębną grupę stanowią drobiny pierścieniowe: homordzeniowe, np. C_5H_{10}



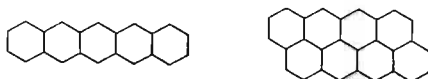
i heterordzeniowe, np. $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$



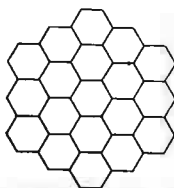
Wśród nich szczególną grupę stanowią związki aromatyczne, jak np. C_6H_6 .



których komplikacją są drobiny wstęgowe, o różnych szerokościach

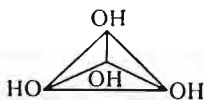


a następnie drobiny rozbudowane w dwóch kierunkach, tworzące płaszczyzny

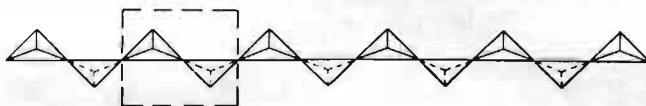


i na koniec — trójkierunkowo rozbudowane makrodrobiny, np. grafit.

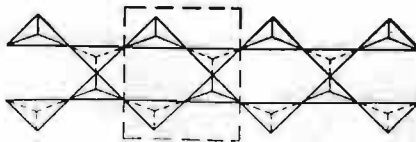
Znane są również liniowe, wstęgowe i płaskie drobiny heterordzeniowe, których przykładem mogą być drobiny polimerów krzemowych powstających przez kondensację $Si(OH)_4$:



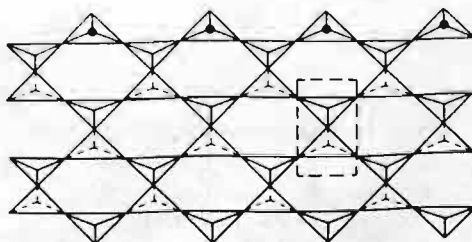
Przytoczmy przykład drobiny liniowej $(H_4Si_2O_6)_n$:



wstęgowej: $(H_6Si_4O_{11})_n$



i płaskiej: $(H_2Si_2O_6)_n$



Bardziej ogólny wyróżnik strukturalny pozwala na tworzenie grup zawierających znaczną liczbę związków o danym typie struktury. Zawężenie wyróżnionej grupy polega oczywiście na bliższym precyzowaniu struktur. Grupę związków pierścieniowych np. można ograniczyć do pierścieni sześciordzeniowych; można też postawić warunek położenia wszystkich rdzeni pierścienia w tej samej płaszczyźnie. Dalsze jednak zawężanie takiej grupy strukturalnej za pomocą wskaźników związanych ze strukturą cząsteczki jest już trudne i odbywa się z reguły przy zastosowaniu wyróżników innego rodzaju, najczęściej — jakości składu chemicznego, dzięki czemu można doprowadzić do ograniczenia całej grupy do jednego określonego związku, np. benzenu C_6H_6 .

Coraz większe znaczenie zyskuje metoda tworzenia grup związków oparta na ściślej sprecyzowanych wyróżnikach, związanych z charakterem symetrii rozmieszczenia względem siebie poszczególnych rdzeni. Korzysta się w tym przypadku ze znanych od dawna w krystalografii grup punktowych, będących kombinacjami podstawowych elementów symetrii. W tablicy 21 podano cha-

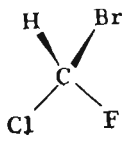
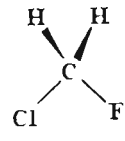
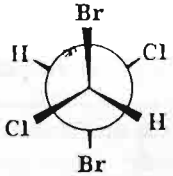
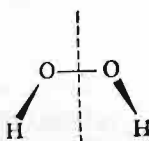
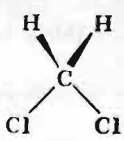
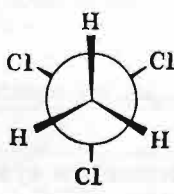
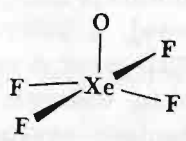

TABLICA 21

Podstawowe elementy symetrii struktury ciał stałych

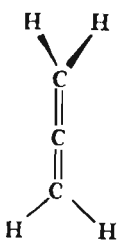
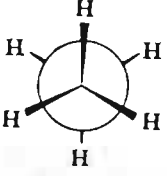
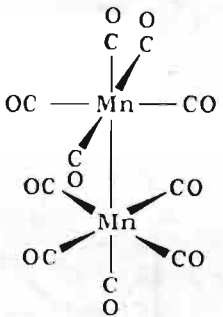
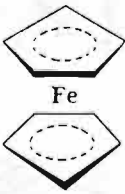
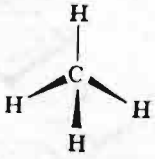
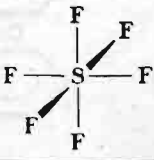
Symbol	Element	Operacja
C_n	oś symetrii	obróć zgodny z kierunkiem wskazówek zegara wokół osi C_n o $360^\circ/n$
E	element identyczności	operacja typu C_1 , odpowiadająca obrotowi o $360^\circ/1$ wokół każdej osi
i	ośrodek symetrii	odbicie względem środka symetrii
σ_h	pozioma płaszczyzna symetrii	odbicie lustrzane przez płaszczyznę symetrii
σ_v	pionowa płaszczyzna symetrii	odbicie lustrzane przez płaszczyznę symetrii
σ_d	ukośna płaszczyzna symetrii	odbicie lustrzane przez płaszczyznę symetrii
S_n	inwersyjna oś symetrii	obróć zgodny z kierunkiem wskazówek zegara wokół osi S_n o $360^\circ/n$, z jednoczesnym odbiciem przez płaszczyznę prostopadłą do osi (operacja złożona z działania osi C_n i płaszczyzny σ_h).

rakterystykę poszczególnych elementów symetrii, wraz z jednym ze sposobów ich symbolizowania. Przez kombinacje różnych elementów symetrii dochodzimy do 231 grup symetrii punktowej, z których główne zestawiono w tabl. 22 (F. Daniels i R. A. Alberty [52]) wraz z przykładami cząsteczek. Ta metoda klasyfikacji, przydatna z punktu widzenia chemii ciała stałego, jest jednak rzadziej stosowana w rozważaniach czysto chemicznych, przede wszystkim dlatego, że często podobne pod względem układu przestrzennego drobinę należą do różnych i nawet nie następujących po sobie grup przestrzennych. Przytoczyć tu można przykładowo tetraedryczne cząsteczki w grupach C_1 , C_s , C_{2v} i T_d .

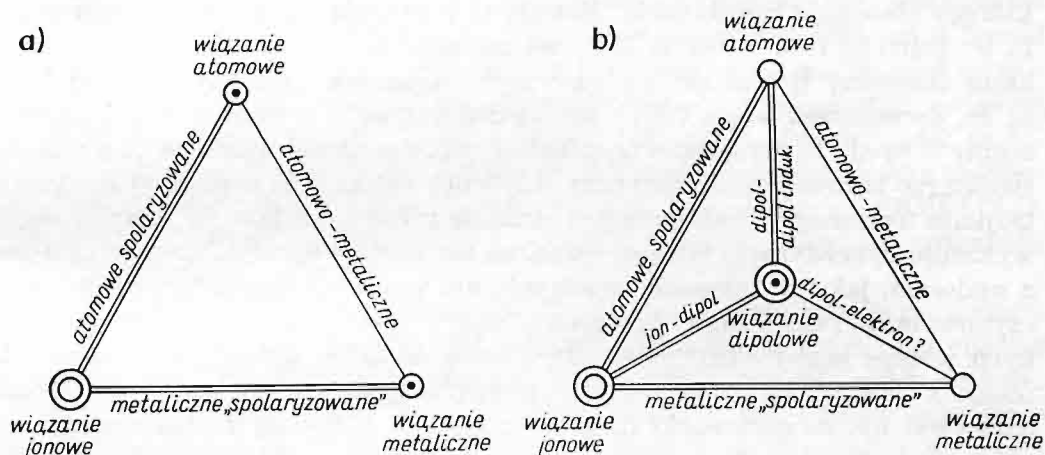
Podstawowe grupy punktowe Schoenfliesa w zastosowaniu do klasyfikacji cząsteczek związków chemicznych według Daniela i Alberty'ego [16]

Symbol Schoenfliesa	Cząsteczka	Konfiguracja cząsteczki	Elementy symetrii
C_1	<chem>CHBrFCl</chem>		E
C_s	<chem>CH2FCl</chem>		E, σ
C_i	<chem>CHBrClCHBrCl</chem>		E, i
C_2	<chem>H2O2</chem>		E, C_2
C_{2v}	<chem>CH2Cl2</chem>		$E, C_2, 2\sigma_v$
C_{3v}	<chem>CH3CCl3</chem>		$E, C_3, 3\sigma_v$
C_{4v}	<chem>XeOF4</chem>		$E, C_4(C_2), 4\sigma_v$
$C_{\infty v}$	<chem>CO</chem>		$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$

Symbol Schoenfliesa	Cząsteczka	Konfiguracja cząsteczki	Elementy symetrii
C_{2h}	<i>trans</i> -CHCl=CHCl		E, C_2, σ_h, i
C_{3h}	H_3BO_3 płaska		$E, C_3(S_3), \sigma_h$
D_{2h}	$H_2C=CH_2$ płaska		$E, C_2, 2C_2, \sigma_h, 2\sigma_v, i$
D_{3h}	BF_3 płaska		$E, C_3(S_3), 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v$
D_{4h}	$PtCl_4^{2-}$ płaska		$E, C_4(C_2, S_4), 4C_2, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d, i$
D_{5h}	$(\pi-C_5H_5)_2Ru$		$E, C_5(S_5), 5C_2, \sigma_h, 5\sigma_v$
D_{6h}	$(\pi-C_6H_6)_2Cr$		$E, C_6(C_3, C_2, S_6, S_3), 6C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, 3\sigma_d, i$

Symbol Schoenfliesa	Cząsteczka	Konfiguracja cząsteczki	Elementy symetrii
$D_{\infty h}$	C_2H_2	$H-C \equiv C-H$	$E, C_{\infty}(S_{\infty}), \infty C_2, \sigma_h, \infty \sigma_v, i$
D_{2d}	$H_2C=C=CH_2$		$E, C_2(S_4), 2C_2, 2\sigma_d$
D_{3d}	C_2H_6		$E, C_3(S_6), 3C_2, 3\sigma_d, i$
D_{4d}	$Mn_2(CO)_{10}$		$E, C_4(S_8, C_2), 4C_2, 4\sigma_d$
D_{5d}	$(\pi-C_5H_5)_2Fe$ (ferrocen)		$E, C_5(S_{10}), 5C_2, 5\sigma_d, i$
T_d	CH_4		$E, 3C_2(3S_4), 4C_3, 6\sigma_d$
O_h	SF_6		$E, 3C_4(3C_2, 3S_4), 4C_3(4S_6), 3\sigma_h, 6C_2, 6\sigma_d, i$

Innego typu wyróżnikami są wyróżniki uwzględniające charakter wiązań występujących w związku chemicznym (1.2.1.2.). Najogólniejszym podziałem z tego punktu widzenia wydaje się systematyka oparta na tzw. trójkacie wiązań (rys. 9a) [21], utworzonym przez trzy graniczne typy oraz trzy formy przejściowe. Wierzchołki trójkąta równobocznego reprezentują typy graniczne



Rys. 9. Systematyka związków oparta na charakterze wiązania, a. Trójkąt wiązań, b. Czworokąt wiązań

wiązań — czyste wiązanie atomowe, czyste wiązanie jonowe i czyste wiązanie metaliczne, a boki trójkąta wyobrażają wiązania typów pośrednich, a mianowicie: wiązanie spolaryzowane (pośrednie między jonowym a atomowym), wiązanie „półprzewodnikowe” (pośrednie między wiązaniem atomowym a metalicznym) i wreszcie typy pośrednie między wiązaniem jonowym a metalicznym. Oczywiście trójkąt wiązań uwzględnia jedynie ważniejsze typy wiązań mogących występować w cząsteczkach chemicznych. Niektórzy autorzy przeprowadzają klasyfikację związków chemicznych opierając się na większej liczbie typów granicznych, dodając np. do zasadniczego układu trójkąta wiązanie dipol-dipol, dzięki czemu przedstawiają w układzie czworokątnym (rys. 9b) cztery typy graniczne i sześć typów pośrednich.

Niektóre, bardzo specyficzne, typy więzi nie zostają ujęte w kontekście ogólniejszym. Należy do nich np. wiązanie protonowe.

Grupy związków chemicznych tworzone są również przy stosowaniu wyróżników opisujących bliżej nie tylko rodzaj wiązania, ale również i ich układ. Z tego punktu widzenia dzielimy np. związki węgla na połączenia o wiązaniach pojedynczych w łańcuchu węglowym (związki nasycone) lub wiązaniach podwójnych (związki nienasycone). Uwzględniając wzajemny rozkład wiązań pojedynczych i podwójnych w łańcuchu węglowym, wyodrębniamy grupę związków o wiązaniach sprzężonych, w których między kolejnymi atomami węgla łańcucha występują na przemian wiązania pojedyncze i podwójne.

Niekiedy wyodrębnia się, z punktu widzenia charakteru wiązania, grupy związków, w których występuje specyficzna delokalizacja wiążących elektro-

nów π . Do takich połączeń należą pierścienie wykazujące tzw. cechy aromatyczne. Klasycznym przykładem tej grupy związków jest benzen i jego wielopierścieniowe pochodne.

Ostatnio dzieli się często związki o wiązaniu kowalencyjnym na podstawie struktury przestrzennej — według hybrydyzacji atomu centralnego, wokół którego następuje koordynacja. Metodą tą posługują się w swoim podręczniku P. J. Durrant i B. Durrant [14], wyróżniając np. związki siarki, w których atom centralny S jest zhybrydyzowany diagonalnie (zaliczając do tej klasy m. in. dwusiarczki węgla CS_2 , o strukturze liniowej), związki siarki, w których atomy S są zhybrydyzowane trygonalnie (np. dwutlenek siarki SO_2 , o płaskiej strukturze katowej, monomeryczny trójtlenek siarki SO_3 , o płaskiej strukturze trójkąta foremnego); następnie wyróżnia się grupę związków, w których siarka wykazuje hybrydyzację tetraedryczną, co ma miejsce w całym szeregu połączeń z wodorem, jak i w anionach tlenowych, np. w anionie siarczanowym lub siarczynowym. Ci sami autorzy przeprowadzają również podział związków chemicznych według liczby elektronów, które biorą udział w hybrydyzacji, wyodrębniając z powłoki elektronowej pary obojętne i pary aktywne. W ten sposób dzielą oni np. związki siarki na dwie grupy. W pierwszej z nich umieszczają połączenia, w których cztery z sześciu elektronów walencyjnych siarki są aktywne (np. tlenek S_2O_3), w drugiej — związki z sześcioma aktywnymi elektronami walencyjnymi siarki (przykłady: siarczki, aniony kwasów tlenowych, związki siarki z fluorem, azotem, węglem i in.).

Pewien związek z takim systemem tworzenia klas ma stosowaną od dawna metodą polegającą na grupowaniu związków prostych danego pierwiastka według stopnia utlenienia [17]. Jednym z pierwszych rzeczników tego rodzaju systemu był prof. Tadeusz Miłobędzki, który w swych wykładach przedstawił chemię poszczególnych pierwiastków, grupując związki według elektrowartościowości pierwiastka centralnego. Jako przykład przedstawiamy tablicę tlenowych połączeń siarki, zaczerpniętą z wykładów T. Miłobędzkiego (tabl. 23).

TABLICA 23

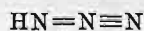
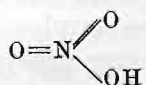
Klasyfikacja związków siarki według stopnia utlenienia (Miłobędzki)

2—	1—	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+
H_2S NaHS Na_2S	H_2S_2 Na_2S_2	S_2-S_8 $\text{S}_\mu, \text{S}_\lambda$		SO H_2SO_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	SO_2 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ H_2SO_3 NaHSO_3 Na_2SO_3	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	SO_3 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ H_2SO_4 NaHSO_4 Na_2SO_4

System ten został później rozwinięty przez autora niniejszej książki w drodze zamiany osi stopnia utlenienia na oś tzw. zredukowanego stopnia utlenienia i dodania osi wskazującej liczbę skoordynowanych anionów tlenkowych, co doprowadziło do powstania tablicowej klasyfikacji związków chemicznych, omówionej w dalszej części niniejszej książki.

Trzecim wreszcie typem wyróżników budowy są wyróżniki ujmujące tzw. typ chemiczny, do którego należy dany związek, uważany za genetycznie związany z jakimś związkiem prostym, np. z wodą. Typ wody obejmuje wielką różnorodność połączeń chemicznych, które wywodzi się formalnie z wody przez zastępowanie atomów wodoru rodnikami Z, dochodząc w ten sposób do związków typu ZOH i ZOZ. W przypadku gdy rodnik jest połączeniem węgla i wodoru ($Z = R$), wzory powyższe reprezentują klasę alkoholi (i fenoli) jednowodorotlenowych i eterów (ROH i ROR). Można też podstawiać w wodzie kation wodorowy różnymi jonami dodatnimi, wywodząc stąd najpierw wodorotlenki metali, jak np. NaOH, a przez zastąpienie dwóch jonów wodorowych — tlenki, jak np. Na_2O . Zastępując wodór atomem pierwiastka elektroujemnego wyprowadzamy kwasy lub tzw. tlenki kwasowe, jak np. $ClOH$ i Cl_2O . Wszystko to będą związki typu wody. Podobnie można mówić o związkach typu np. metanu.

Warto podkreślić, że w omawianym tu sensie, do związków typu metanu można będzie zaliczyć wszystkie węglowodory, w których występuje chociaż jeden atom węgla związany z czterema innymi atomami węgla lub wodoru. Połączeniem macierzystym typu chemicznego jest proste z reguły połączenie pierwiastka elektroujemnego z wodorem. Wywód typów sprowadza się w zasadzie do wiązania genetycznego związków chemicznych z fluorowodorem HF, wodą H_2O , amoniakiem H_3N i metanem H_4C oraz granicznie z wodorem H_2 , z którego można wywieść z kolei zarówno wymienione tu wyżej cztery związki chemiczne, jak i wodorki — połączenia wodoru z metalami. Inne połączenia pierwiastków elektroujemnych z wodorem jak: chlorowodór, siarkowodór, fosforiak czy krzemometan — uważa się również za należące do typu, odpowiednio, fluorowodoru, wody, amoniaku i metanu. Ich pochodne natomiast, powstałe przez zastępowanie atomów lub kationów wodorowych — za należące do typów chlorowodoru, siarkowodoru, fosforiaku i krzemometanu, a więc pośrednio — do typów pierwotnych HF, H_2O , NH_3 i CH_4 . Jako typy można uznać również bardziej złożone związki podstawowe, czyni się to jednak rzadziej. Można sprowadzać pewne związki np. do typu kwasu azotowego HNO_3 i uważać np. kwas trójazotowodorowy HN_3 za związek tegoż typu, w którym skoordynowane trzy dwuujemne atomy tlenu zostały zastąpione dwoma trójujemnymi atomami azotu, jak to wynika z poniższych tradycyjnych wzorów strukturalnych:



Obszerniejszego przeglądu typów dokonał T. Miłobędzki [1], klasyfikując je w postaci tablicy, którą podajemy w oryginale (tabl. 24). Prawa część tablicy zatytułowanej „atomy i pseudoatomy wartościowo ujemne” ma związek z omawianą dalej klasyfikacją połączeń wodorowych Grimma.

Rozwój koncepcji „typów chemicznych” jest związany z pojęciem pseudoatomu, który stanowi ugrupowanie kilku połączonych ze sobą rdzeni atomowych, odpowiadających, w sensie typu, konkretnemu pierwiastkowi. Za pseu-

Typy związków chemicznych według Miłobędzkiego [1]

Pseudoatomy wartościowo dodatnio	Związki proste złożone	Typy	Atomy i pseudoatomy wartościowo ujemne			
Np. (CaF) ^I w podhaloidkach	R ^{VIII} F ₈ → R ^I F i ich kompleksy	HF (H ₂)	F ^{-I} (H ^{-I})			
(NO) ^I np. w NOCl (SO) ^{II} , np. w SOCl ₂ (CO) ^{II} , np. w COCl ₂ (UO ₂) ^{II} , np. w (UO ₂) (NO ₃) ₂ , i inne	R ^{VIII} O ₄ → R ₂ O i ich kompleksy	H ₂ O	(OH) ^{-I}	O ^{-II}		
	R ₃ ^{VIII} N ₈ → R ₃ ^I N i ich kompleksy	H ₃ N	(H ₂ N) ^{-I}	(HN) ^{-II}	N ^{-III}	
	R ^{VIII} C ₂ → R ₄ ^I C	H ₄ C	(H ₃ C) ^{-I}	(H ₂ C) ^{-II}	(HC) ^{-III}	C ^{-IV}
R ^{VIII} R ^{VII} R ^{VI} R ^V R ^{IV} R ^{III} R ^{II} R ^I Metale i ich związki (fazy międzymetaliczne) w stopach	Borki i ich kompleksy	Boro- wo- dory	Węgło-, krzemo- i germano- wodory łańcuchowe i pier- ścieniowe			

doatomy odpowiadające gazom szlachetnym, zgodnie z tablicą podaną przez T. Miłobędzkiego, uważać będziemy fluorowodór, wodę, amoniak i metan. Z kolei, za pseudoatomy fluoru będziemy uważali grupę wodorotlenową, grupę aminową i grupę metylową. Odpowiednio: za pseudoatomy tlenu — grupę amidową i metylenową, a za pseudoatom azotu — grupę metylenową. Pojęcie pseudoatomu można rozszerzyć również na rodniki bezwodorowe, przedstawione przez Miłobędzkiego w lewej kolumnie tablicy.

Przejdziemy z kolei do omówienia następnego rodzaju wyróżników, wyróżników budowy makroskopowej (1.2.2.), do których zaliczymy cechy określające strukturę makroskopowego układu związku chemicznego. Wymienimy wyróżniki (typ 1.2.2.1.), określające ogólnie jakość fazy; będziemy więc mogli mówić o grupie związków będących w danych warunkach (ciśnienie $p = 1$ Atm, $t = 25$ °C) cieczami i o grupie związków będących ciałami stałymi. Do cech jakościowych fazy zaliczymy również parametry precyzujące jej rozdrobnienie. Z tego punktu widzenia będziemy mogli wyróżnić np. grupę związków w stanie koloidalnym, gdy występują one w rozdrobnieniu wynoszącym: 10^{-4} – 10^{-7} cm. Warto podkreślić, że grupa ta, wyróżniana z punktu widzenia jakości fazy, pokrywa się częściowo z omówioną wcześniej już grupą związków wielko-cząsteczkowych, wyodrębnioną z punktu widzenia charakteru składu ilościowego (1.1.2.1.).

Innym typem wyróżników omawianego rodzaju będą wyróżniki związane z budową fazy, przy czym dotyczą one przede wszystkim połączeń występu-

jących w stanie stałym. Przeprowadzając klasyfikację opartą w zasadzie na klasie symetrii komórki elementarnej struktury ciała stałego, często wyodrębniamy stosunkowo małe grupy związków o zupełnie określonej strukturze krystalicznej układu makroskopowego. Przykładowo wymienimy jedną z bardziej charakterystycznych grup tego rodzaju, jaką jest grupa związków występujących w stanie stałym, krystalizujących w sieci typu perowskitu, mających analogiczne rozmieszczenie rdzeni atomowych, przy zachowaniu identycznych stosunków odległości międzyatomowych. Oczywiście można w tym przypadku tworzyć i szersze grupy, np. grupę związków krystalizujących w układzie regularnym czy heksagonalnym, lub grupę związków mających w stanie stałym strukturę warstwową, jak np. związki typu grafitu czy niektóre glinokrzemiany. Przy stosowaniu wyróżników struktury układów makroskopowych (1.2.2.) trudno jest zawęzić grupę do jednego związku bez posłużenia się wyróżnikami składu chemicznego (1.1.). Można więc stwierdzić, że w omawianym przypadku, przy zawężaniu grupy do konkretnego związku chemicznego, a i dalej — do jego odmiany — musimy posługując się wyróżnikami składu chemicznego (1.1.) uzupełnić je w końcu wyróżnikiem struktury (1.2.), a posługując się wyróżnikami struktury (1.2.) — uzupełnić je wyróżnikiem składu chemicznego (1.1.).

Wyróżniki właściwości

Przeprowadzenie logicznego uporządkowania wyróżników właściwości (2.) jest znacznie trudniejsze; można tu proponować wyodrębnienie dwóch typów wyróżników: jednego — opisującego cechy „statyczne” (2.1.), zarówno fizyczne, jak i chemiczne, wynikające ze struktury związku, oraz drugiego — cech „dynamicznych” (2.2.), tj. wielkości należących do opisu procesów.

Cechy statyczne możemy podzielić na cechy fizyczne (2.1.1.) i chemiczne (2.1.2.), choć w tym zakresie właściwości granica między cechą, którą możemy nazwać fizyczną, a cechą, którą możemy określić jako chemiczną, nie jest wyraźna. Nie przywiązując zatem większego znaczenia do podziału cech statycznych na fizyczne i chemiczne, będziemy mogli jedynie powiedzieć, iż właściwości statyczne mogą mieć charakter ogólny (2.1.1.1.) i dotyczyć każdego układu makroskopowego związku chemicznego, albo charakter specyficzny (2.1.1.2.). Do cech ogólnych zaliczyć należy np. ciężar właściwy, lepkość, przewodnictwo cieplne i in. Pod względem tych cech związki chemiczne mogą się różnić jedynie ilościowo. Tak więc można by mówić o klasie związków o dużym przewodnictwie cieplnym albo o małym przewodnictwie cieplnym, jak i o związkach, które w stanie stałym mają np. mały ciężar właściwy.

Do właściwości specyficznych (2.1.1.2.) i (2.1.2.2.) zaliczymy takie, jakimi odznaczają się niektóre tylko połączenia, jak np. zdolność do skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Grupa związków optycznie czynnych, które zawierają tzw. asymetryczny atom węgla, jest przykładem utworzenia klasy związków opartej na wyróżniku cechy specyficznej. Z reguły grupa wyodrębniona na podstawie takiego wyróżnika może być na ogół również utworzona

przy zastosowaniu wyróżnika budowy, przy czym będzie to ta sama grupa, tj. obejmująca te same związki chemiczne. W powyższym przykładzie wskazano już na możliwość zastąpienia wyróżnika specyficznego — czynności optycznej — wyróżnikiem struktury, obecnością asymetrycznego atomu węgla. Przykładów tego rodzaju można by przytoczyć znacznie więcej, gdyż cecha specyficzna związku wynika z reguły z określonej jej cechy strukturalnej (przewodnictwo elektronowe wynika z istnienia wiązania metalicznego, cechy magnetyczne — z występowania niezerównoważonych spinów elektronowych itd.).

W przypadku wyróżników, które są związane z cechami dynamicznymi, pojawiającymi się dopiero w pewnych procesach, podział na wyróżniki związane z cechami fizycznymi i chemicznymi jest wyraźniejszy. Do dynamicznych cech fizycznych zaliczymy wszystkie właściwości ujawniające się w procesach fizycznych, a więc procesach związanych przede wszystkim ze zmianą budowy fazowej (2.2.1.1.). Do tego rodzaju wyróżników zaliczymy również wyróżniki ujmujące wpływ połączeń chemicznych na zmianę wielkości fizycznych (2.2.1.2.).

Charakterystyczne parametry przemian fazowych — takie jak temperatura topnienia czy temperatura wrzenia w określonych warunkach ciśnienia zewnętrznego, czy ciepło topnienia lub ciepło parowania itp. — będą stanowiły wyróżniki klasyfikacji tego typu. Przykładem cechy, na której można oprzeć wyróżnik drugiego z omawianych typów (2.2.1.1.), może być np. zdolność związku do obniżania napięcia powierzchniowego granicy fazowej. Można wskazać na pewne powiązania dynamicznych cech fizycznych ze strukturą, a przede wszystkim z wielkością cząsteczek i siłami wzajemnego oddziaływania, które między nimi występują, itd.

Również ważnym rodzajem cech dynamicznych są wyróżniki cech procesów chemicznych (2.2.2.), które w zasadzie można podzielić na trzy typy, a mianowicie: wyróżniki wynikające z przynależności procesu do odpowiedniej klasy przemian (2.2.2.1.), wyróżniki związane z parametrami opisującymi sam proces (2.2.2.2) i wyróżniki modyfikacji procesów chemicznych (2.2.2.3.). Ze względu na różnorodność wyróżników tych typów ograniczymy się jedynie do podania nielicznych przykładów.

Pierwszy z omawianych typów przedstawimy na przykładzie kwasów i zasad. Związki biorące udział w reakcjach kwasowo-zasadowych można — jak wiadomo — podzielić na dwie grupy, a mianowicie: kwasy i zasady. Cechą charakterystyczną tych grup jest to, że mogą one obejmować mniejszy lub większy zbiór związków, w zależności od definicji kwasu i zasady, którą mamy na myśli przy formowaniu takiej grupy. Opierając się na teorii kwasów i zasad Arrheniusa, obejmiemy najmniejszy krąg połączeń. Szerszą klasę stanowią kwasy i zasady w ujęciu teorii protonowej Brönsteda, najszerszą zaś — kwasy i zasady elektronowej koncepcji Lewisa czy kationowo-anionowej Usanowicza. Związek chemiczny zyskuje przynależność do tego rodzaju grupy dopiero w momencie udziału w przemianie chemicznej. Ponieważ charakter procesu chemicznego zależy najczęściej od całego układu substratów reakcji, a nie tylko od jednego związku, przeto często trudno jest twierdzić, że połączenie chemiczne ma określoną cechę dynamiczną w sensie potencjalnym. Jedno

i to samo połączenie może w pewnych warunkach zachowywać się jak kwas, a w innej reakcji brać udział jako zasada.

Omawiając wyróżniki ilościowe procesów należy podkreślić, że parametry związane z przebiegiem procesu chemicznego pozwalają na tworzenie grup związków w wyjątkowych tylko przypadkach, gdy w reakcji występuje np. jeden substrat. Można tu przytoczyć przykładowo podział związków chemicznych na trwałe i nietrwałe. Ogólnie, cechy procesów pozwalają na klasyfikowanie samych reakcji chemicznych, co nie jest tematem tej książki.

W zakresie grup tworzonych na podstawie wyróżników związanych z modyfikacją procesów chemicznych (2.2.2.3.) wymienimy przykładowo katalizatory, inhibitory itp.

Wyróżniki zastosowań

Ostatnią klasę wyróżników grupowych, obszerną i różnorodną, stanowią różnego typu wyróżniki formułowane z punktu widzenia zastosowań lub znaczenia związków w różnych — mniej lub bardziej związanych z „czystą” chemią — dziedzinach. Nie usiłując przeprowadzić jakiegoś ich bardziej szczegółowego podziału (byłoby to zresztą bardzo trudne), podamy tylko kilka przykładów.

Z punktu widzenia zastosowań biochemicznych wyodrębnić można dużą grupę związków biologicznie czynnych, wśród których znajdziemy np. leki, związki o właściwościach bakteriobójczych, owadobójczych, chwastobójczych, truczyny itp. I w tych przypadkach przynależność związku do danej grupy nie zawsze jest stała i często zależy od konkretnych warunków stosowania. Do tejże kategorii grup należy również zaliczyć takie grupy związków jak związki nieorganiczne (występujące w materii nieożywionej) i związki organiczne (występujące w materii ożywionej), jak również związki naturalne lub otrzymane w sposób sztuczny — syntetycznie.

Należy tu podkreślić, że jedynie w kategorii wyróżników konstytucji można przez kolejne zawężanie grupy przejść od całego zbioru związków chemicznych do zbioru zawierającego jeden tylko związek. W pozostałych dwóch omawianych tu kategoriach wyróżników przejście takie jest niemożliwe, jedynie w zakresie wyróżników właściwości opartych na cechach statycznych udaje się przez precyzowanie wartości cechy zawężyć grupę. Nie można jednak w tym przypadku posunąć się zbyt daleko, gdyż jednoznaczne określenie wartości parametrów prowadzi najczęściej do wyodrębnienia zbioru pustego, w rezultacie więc ograniczenie grupy do jednego związku może nastąpić przy uzupełnianiu wyróżnika właściwości wyróżnikami konstytucyjnymi.

Grupy związków formowane na podstawie najróżniejszych, wymienionych tu przykładowo wyróżników, obejmują cały zbiór związków chemicznych lub dotyczą tylko pewnych jego fragmentów.

W szeregu przypadków granice między grupami nie są wyraźne, a zdarza się również, że występuje konieczność wyodrębnienia na takiej granicy —

nowej grupy związków, która może być nawet dużo liczniejsza od obu grup graniczących ze sobą. Można tu przytoczyć dla przykładu grupę związków o czystym wiązaniu atomowym i grupę związków o czystym wiązaniu jonowym, między którymi istnieje obszar wspólny, w postaci grupy związków o wiązaniu atomowym spolaryzowanym.

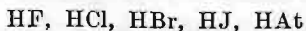
Grupy mogą tworzyć również obszary wspólne, nie mające charakteru przejściowego, z których można wyodrębnić grupę związków opisanych sumą wyróżników klasyfikacyjnych obu grup. Na przykład, grupa objęta mianem „kwasy” ma obszar wspólny (iloczyn) z grupą objętą mianem „związki węgla”, w którym znajdziemy tzw. kwasy organiczne.

W szeregu poszczególnych przypadków grupy określone jednym typem wyróżnika obejmują te same związki, co i grupy określone innym rodzajem wyróżnika, z innej kategorii. W całym okresie historii chemii obserwuje się tendencję do tego, by grupy formowane przy zastosowaniu wyróżników konstytucji możliwie jak najpełniej pokrywały się z grupami formowanymi na podstawie wyróżników właściwości czy zastosowań. Mimo niewątpliwych osiągnięć w tej dziedzinie zagadnienie to jest nadal otwarte.

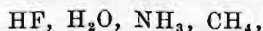
§ 10. Szeregi związków

Systemem klasyfikacyjnym pozwalającym na przewidywanie cech związków jest niewątpliwie ujmowanie połączeń chemicznych w pewne szeregi. Mogą one być budowane na różnych podstawach, należących do trzech zasadniczych typów. Będą to: tworzenie połączeń na podstawie układu okresowego pierwiastków, tworzenie szeregu związków oparte na stałej różnicy strukturalnej oraz porządkowanie połączeń na osi wartości liczbowych wybranej wielkości fizycznej lub chemicznej.

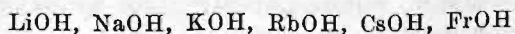
Układ okresowy pierwiastków stanowi jednocześnie, acz w wąskim zakresie, systematykę związków chemicznych i pozwala na układanie prostych dwu- i trójpierwiastkowych połączeń w krótkie szeregi, w których analogiczne związki różnych pierwiastków, jak np. tlenki czy wodorotlenki lub związki wodorowe, są zgrupowane tak jak pierwiastki w grupach lub okresach układu. Przykładem takiego szeregu może być np. szereg połączeń wodorowych chlorowców:



lub szereg połączeń wodorowych pierwiastków drugiego okresu na maksymalnym ujemnym stopniu utlenienia. Przedstawia się on następująco:

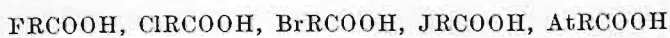


Podobnie można układać w szeregi wodorotlenki, np. wodorotlenki pierwiastków grupy pierwszej:



jak i związki złożone. Oznaczając przez R i R₁ rodniki węglowodorowe, możemy

podać wzory szeregu chlorowców kwasów organicznych:

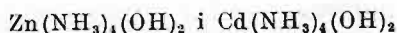


W szeregu takim część elementów budowy związku chemicznego pozostaje niezmienna, a zmienia się tylko jeden z pierwiastków na inny z tej samej grupy, na tym samym stopniu utlenienia, albo też z tego samego okresu, o tej samej względnej wartości stopnia utlenienia.

Na tej zasadzie można szeregować też i inne połączenia. Często nie udaje się jednak utworzyć dłuższych szeregów z tego powodu, że przy przejściu od pierwiastka do pierwiastka charakter połączeń tak się zmienia, iż dany typ związku w jednej grupie układu okresowego mogą tworzyć czasem tylko dwa, a najwyżej trzy pierwiastki. Tego rodzaju szeregiem jest np. szereg kwasów tlenowych pierwiastków rodziny głównej grupy V na +5 stopniu utlenienia:



Istnienie tego ostatniego związku jest już wątpliwe, a kolejne dalsze pierwiastki tej grupy — antymon i bizmut — raczej połączeń tego rodzaju w ogóle nie tworzą. Podobny szereg stanowią związki pierwiastków przejściowych grupy drugiej, typu:



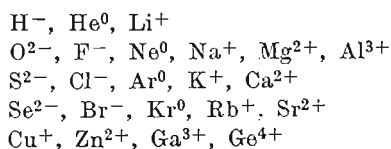
Trzeci pierwiastek z tej rodziny, rtęć, połączenia tego typu nie tworzy. Oczywiście tak krótkie szeregi związków są z punktu widzenia klasyfikacji mało wartościowe.

Szeregi połączeń wyprowadzone na podstawie układu okresowego nie wykazują na ogół zbyt daleko idących prawidłowości w zmianach cech fizycznych i chemicznych. Występują w tym przypadku często niemonotoniczności przebiegu zmian właściwości, gdyż jak się okazuje, zamiana jednego pierwiastka w związku na inny, zgodnie z następstwem w grupie układu okresowego, wpływa w dość złożony sposób na właściwości połączenia, które mogą być związane z wartościami kilku parametrów, mających często różny wpływ na daną cechę fizyczną lub chemiczną. Przede wszystkim chodzi tu, z jednej strony, o liczbę elektronów, decydującą o przesłonięciu jądra atomowego i o ładunku układu, a z drugiej — o podatność powłok elektronowych na odkształcenia, a także o inne czynniki, jak np. masa, które w rezultacie w sposób wypadkowy modyfikują konkretne cechy związków. Z tego też powodu, na podstawie takich szeregów można przewidywać właściwości najczęściej tylko jakościowo.

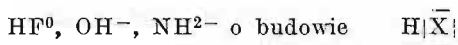
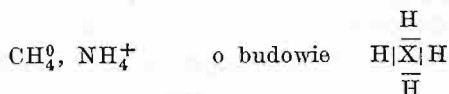
Niewątpliwym postępowaniem w zakresie tworzenia szeregów na podstawie układu okresowego jest propozycja Langmuira [19] tworzenia szeregów izosterycznych, w skład których wchodziły cząsteczki związków chemicznych lub jony o takiej samej budowie elektronowej. Zmieniając pierwiastek zgodnie z następstwem w poziomach układu okresowego, można wywieść różne szeregi tego rodzaju.

Szeregi izosteryczne mogą składać się z jonów prostych czy elektrycznie

obojętnych atomów, jak np.:



Znane są również szeregi izosteryczne cząsteczek i jonów zawierających wodór:



Podobnie izosteryczność mogą wykazywać połączenia tlenowe:

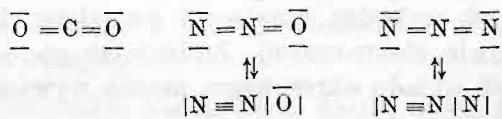


Nie zawsze jednak połączenia izosteryczne można układać w krótkie zresztą szeregi według układu okresowego. Do izosterów należą np.



Zasada izosteryczności nie zawsze więc pozwala na utworzenie jednoznacznego szeregu, a czasem umożliwia jedynie wyodrębnienie malej, z reguły, grupy cząsteczek czy jonów.

Przy formowaniu szeregów izosterycznych należy dość wnikliwie oceniać strukturę elektronową połączeń — nie wystarcza czysto formalne potraktowanie sprawy z punktu widzenia sumarycznej liczby elektronów walencyjnych. Mimo identyczności liczby elektronów pozardzeniowych, dwutlenek węgla trudno jest traktować jako izoster podtlenku azotu N_2O czy anionu azydkowego N_3^- , gdyż ich struktury elektronowe są różne

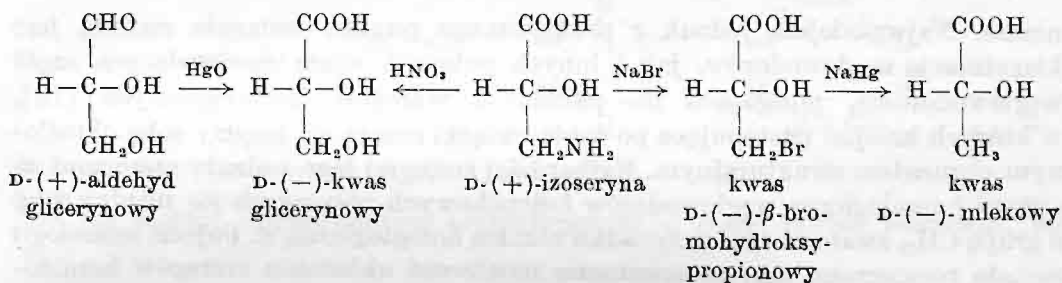


W szeregach izosterycznych formowanych w ramach tego samego okresu, jak np. w szeregu anionów kwasów tlenowych na najwyższym stopniu utlenienia

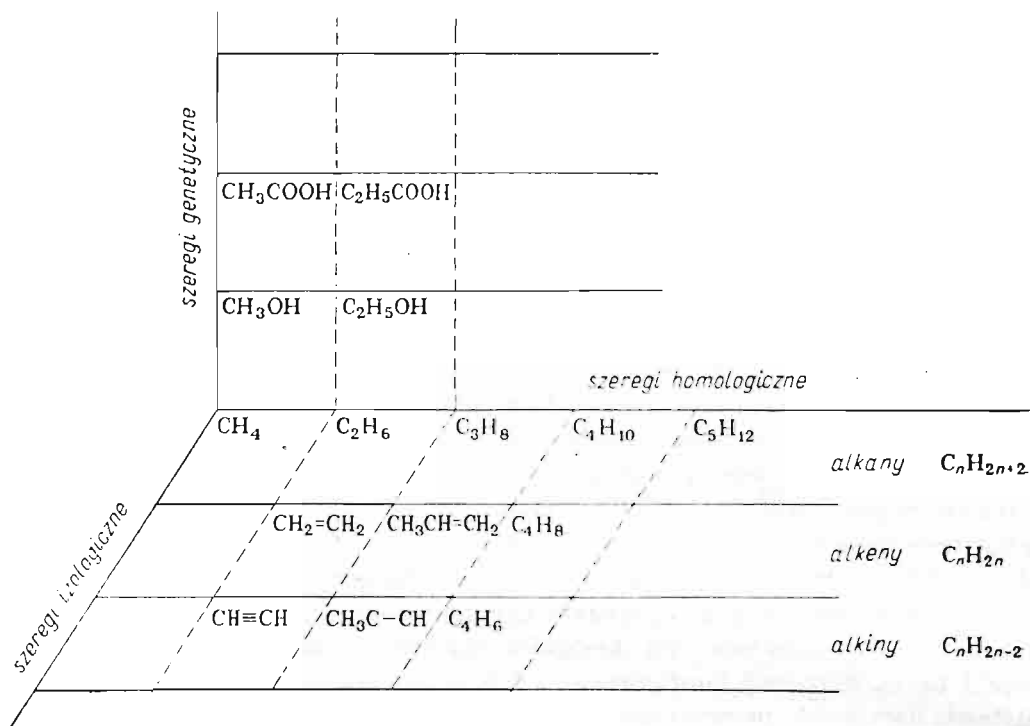
w okresie III, a mianowicie: anionu nadchloranowego, siarczanowego, fosforanowego i krzemianowego, zmiana w strukturze polega jedynie na różnicy w budowie samego jądra atomu centrum koordynacji, a ściślej — na zmianie jego liczby atomowej. Powoduje to zachowanie w stanie nie zmienionym zasadniczego układu rdzeni podstawników i elektronów walencyjnych. Zmianie ulega jedynie polaryzacja wiązań oraz bilansowy ładunek całej cząstki. W rezultacie przebieg zmian różnych właściwości fizycznych i chemicznych w takim szeregu jest monotoniczny.

Wiele czynników, które musimy wziąć pod uwagę przy tworzeniu szeregów izosterycznych, powoduje, iż są one z reguły bardzo krótkie, a przy tym obejmują wąską dziedzinę związków chemicznych. W niczym to oczywiście nie zmniejsza ich znaczenia tam, gdzie udaje się wykazać przynależność interesującego nas związku czy jonu do szeregu izosterycznego i rozpatrywać jego właściwości w kontekście innych jeszcze szeregów.

Innym typem szeregów związków chemicznych pokrewnych pod względem konfiguracji są tzw. szeregi steryczne, w których grupują się związki pokrewne pod względem konfiguracji „rodnikowego” otoczenia atomu centralnego. Można układać np. związki optycznie czynne w szeregi prawo- (+) i lewoskrętne (—), w zależności od kierunku skręcania płaszczyzny polaryzacji. Związki takie, o znanej konfiguracji D lub L, można formować w szeregi na podstawie łączących je przemian chemicznych. Przykładowo podamy szereg związków optycznie czynnych, wywodzących się z D-(+)-aldehydu glicerynowego:



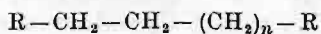
Większe znaczenie, zwłaszcza w dziedzinie połączeń złożonych, mają szeregowe systemy klasyfikacyjne, pozwalające na grupowanie większej liczby związków. Posługujemy się w tym przypadku dwoma metodami, opierając tworzenie szeregów albo na sprecyzowanej różnicy strukturalnej, albo też na przyporządkowywaniu związków chemicznych odpowiednim punktom osi liczbowej, która wyraża wartości wybranej cechy fizycznej. W dziedzinie tzw. chemii organicznej — od lat zwykło się porządkować związki chemiczne w szeregi strukturalne trzech rodzajów (rys. 10). Należą do nich szeregi izologiczne, w których poszczególne człony różnią się między sobą o taką samą liczbę rdzeni wodoru przy zachowaniu niezmienniej liczby rdzeni węgla. Innym typem szeregu jest szereg genetyczny, którego poszczególne człony różnią się rodzajem charakterystycznej grupy funkcyjnej, zgodnie z konkretnym procesem chemicznym, łączącym poszczególne elementy szeregu. Procesem takim może być np. utle-



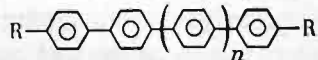
Rys. 10. Szeregi strukturalne

nianie. Najważniejszą jednak z praktycznego punktu widzenia metodą jest klasyfikacja węglowodorów, jak i innych połączeń węgla zawierających część węglowodorową, polegająca na układaniu szeregów homologicznych [18], w których kolejno następujące po sobie związki różnią się między sobą określonym elementem strukturalnym. Najbardziej znanymi tego rodzaju szeregami są szeregi homologiczne węglowodorów łańcuchowych różniących się między sobą o grupę CH₂, zwaną w tym przypadku różnicą homologiczną Δ. Pojęcie homologii zostało rozszerzone tak, że stworzono możliwość układania szeregów homologicznych, w których poszczególne człony różnią się od siebie o coraz to większe ugrupowanie atomów. Zostawiając szczegółowe omówienie tego zagadnienia do dalszej części książki, w której przedstawiono szeregi homologiczne w ramach ich ogólnej klasyfikacji, omówimy w tym miejscu jedynie krótko podział szeregów homologicznych węglowodorów.

Pierwszy typ szeregów homologicznych — to szeregi, w których poszczególne człony różnią się między sobą takim samym zdefiniowanym elementem struktury. Tę dużą grupę podzielimy na dwie podgrupy, a mianowicie: szeregi związków o łańcuchu węglowym, zbudowanym bądź z prostych rodników węglowodorowych, bądź np. z węglowodorów pierścieniowych aromatycznych:



o różnicy homologicznej Δ = CH₂



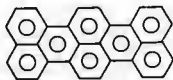
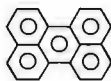
o różnicy homologicznej Δ = C₆H₄

oraz szeregi o budowie wstęgowej (pasmowej). Będą to np. wstęgi romboidalne węglowodorów aromatycznych



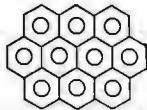
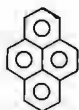
o różnicy homologicznej
 $\Delta = C_6H_2$

wstęgi tetragonalne



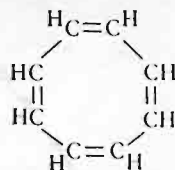
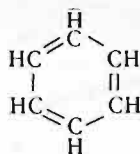
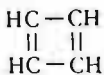
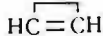
o różnicy homologicznej
 $\Delta = C_{10}H_4$

i wstęgi heksagonalne

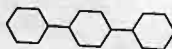
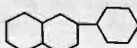
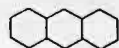


o różnicy homologicznej
 $\Delta = C_8H_2$

Innym typem szeregów homologicznych są szeregi, w których różnica homologiczna nie jest określonym elementem struktury w omawianym uprzednio znaczeniu, lecz stanowi różnicę między wzorami sumarycznymi dwóch kolejnych członów szeregu. Jako przykłady tego rodzaju szeregu można przytoczyć szereg węglowodorów pierścieniowych pochodnych acetylenu, o różnicy homologicznej $\Delta = C_2H_2$:



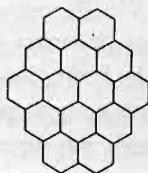
lub też szeregi węglowodorów aromatycznych o stałej liczbie pierścieni, jak np.:



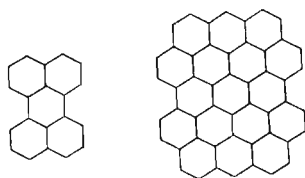
o różnicy $\Delta = C_2H_2$

Wreszcie wymienimy różne szeregi homologiczne o zmiennej różnicy homologicznej i budowie plasterkowej, do których należą węglowodory o pierścieniach skondensowanych, wśród których wyróżniamy:

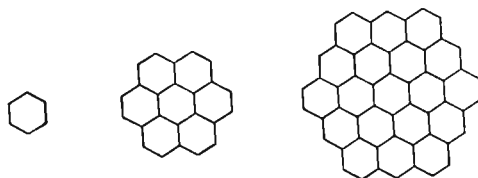
plastry romboidalne



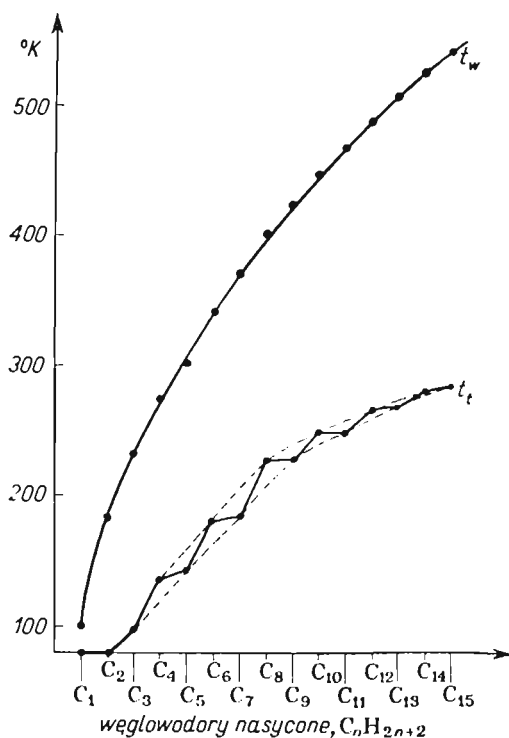
plastry tetragonalne



oraz plastry heksagonalne



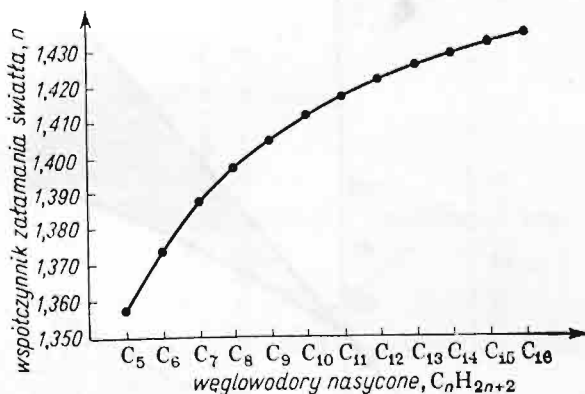
Jak widać z załączonych przykładów, szeregi drugiej z omawianych tu grup składają się z elementów różniących się od siebie o coraz to większą liczbę pierścieni. W ostatnim z omawianych tu typów łatwo wskazać na to, iż jeden człon szeregu od drugiego różni się o określoną liczbę powiązanych heksagonalnie warstw pierścieni.



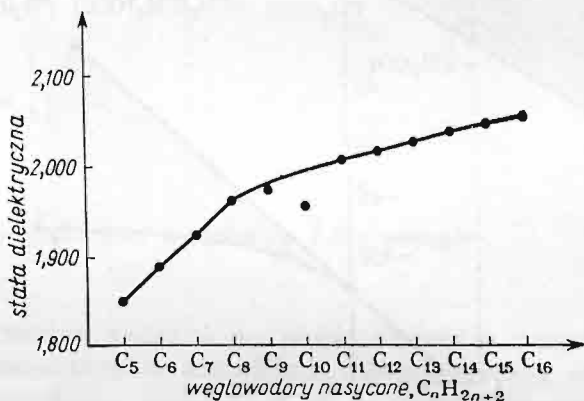
Rys. 11. Temperatury topnienia i wrzenia w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych

Związki należące do tego samego szeregu homologicznego wykazują nie tylko pewne podobieństwa, ale i różnice właściwości fizycznych i chemicznych. Utworzenie szeregu homologicznego pozwala na dość ściśle przewidywanie cech, jeżeli tylko na jednej osi współrzędnych odłożymy kolejno poszczególne

związki zgodnie z porządkiem szeregu, a na drugiej — wartość dowolnej cechy, którą pragniemy przewidywać. Jeżeli oznaczyliśmy rozpatrywaną wielkość fizyczną czy chemiczną w sposób doświadczalny dla pewnej liczby przedstawicieli danego szeregu homologicznego, to możemy sporządzić wykres, na podstawie którego będziemy mogli przewidywać dość dokładnie wartość tej wielkości dla innych jego członów. Jako przykłady przedstawiono na rys. 11



Rys. 12. Współczynniki załamania światła w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych



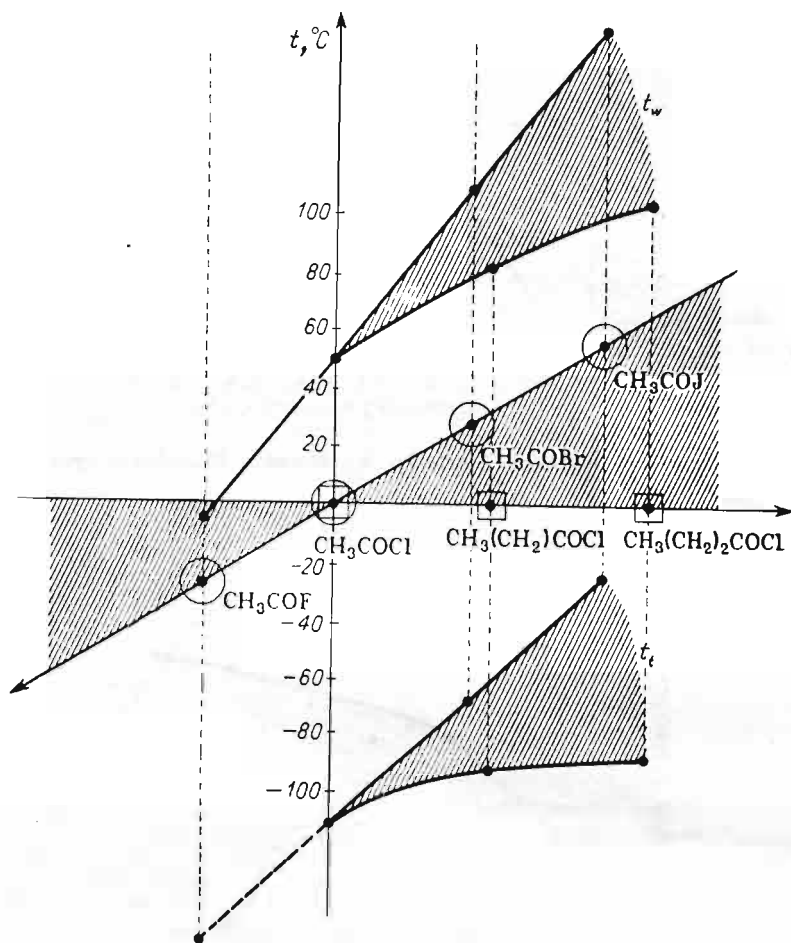
Rys. 13. Stałe dielektryczne w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych

i 12 temperatury wżenia i topnienia oraz współczynniki załamania światła dla części szeregu homologicznego normalnych węglowodorów nasyconych (C_nH_{2n+2}), a na rys. 13 — wartości stałych dielektrycznych.

Klasyfikacja związków chemicznych w szeregi strukturalne oparta jest w zasadzie na jednej nieciągłej osi współrzędnych, na której odkładamy poszczególne człony szeregu, a którą możemy uzupełnić osią ciągłą, służącą do wyrażenia wartości określonej właściwości połączenia. Metoda klasyfikacji szeregowej jest w chemii bardzo przydatna. Podstawową jej zaletą jest duża elastyczność; szeregi można tworzyć na różnych zasadach, a jedynym warunkiem,

który powinien być spełniony, jest sprecyzowanie zmienności jednego tylko parametru strukturalnego. W rezultacie każdy związek chemiczny może być ujęty jako element szeregu, w którym znajduje określone dla siebie miejsce.

Z reguły udaje się uzasadnić, iż związek chemiczny należy jednocześnie do dwóch czy więcej szeregów strukturalnych. Tak np. chlorek acetylu CH_3COCl należy do szeregu homologicznego związków o wzorach $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$, uło-



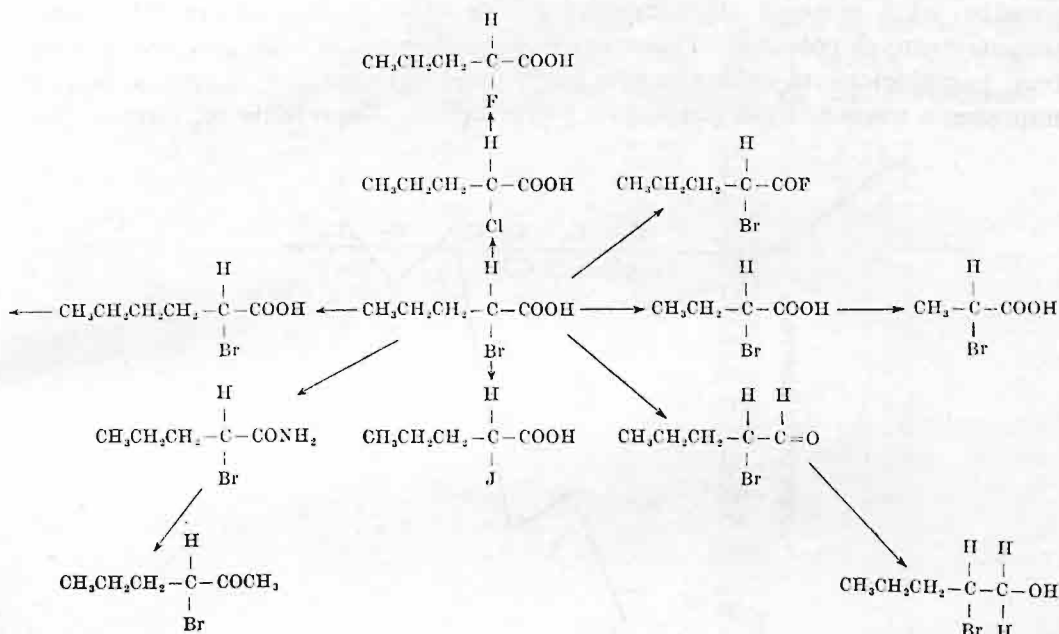
Rys. 14. Temperatury wrzenia i topnienia w dwóch „przecinających” się szeregach związków

żonego zgodnie ze wzrostem liczby n , jak również do szeregu, który można zbudować, opierając się na układzie okresowym, a który składa się ze związków:



Oczywiście, w przypadku gdy związek należy do kilku szeregów, cechy jego mogą być określone z większą pewnością. Dowolna właściwość związku leży bowiem na przecięciu odpowiednio zestawionych krzywych zmian tej właści-

wości w poszczególnych szeregach. Przykładowo — na rys. 14 przedstawiono przebieg zmian temperatur wrzenia i topnienia w dwóch szeregach połączeń, do których należy chlorek acetylu. Jak widać, t_w i t_t chlorku acetylu mogą być wyznaczone dość dokładnie na podstawie punktów przecięcia krzywych temperatur wrzenia i topnienia. Połączenia bardziej złożone należą z reguły do większej liczby szeregów. Na rysunku 15 przedstawiono czysto teoretyczne

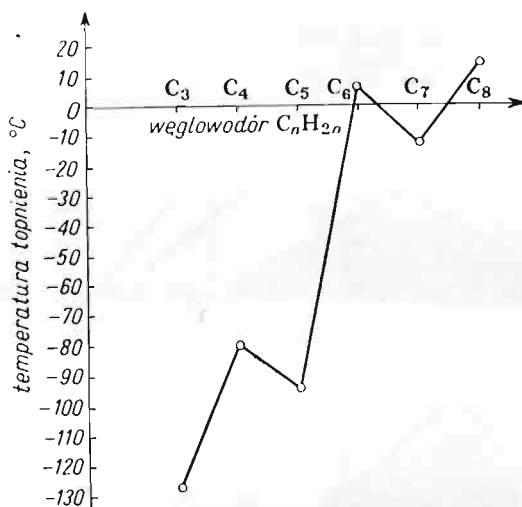


Rys. 15. Przykład przynależności związku do kilku szeregów

połączenie, które można zaliczyć do pięciu szeregów związków, przy czym trzy szeregi, rozmieszczone w kierunkach równoległych i prostopadłych, są szeregami homologicznymi, różniącymi się o grupę CH_2 , jeden z szeregów skośnych jest szeregiem wynikającym z kolejności pierwiastków w układzie okresowym (szereg chlorowców: F, Cl, Br, J), drugi zaś zawiera jako elementy składowe kolejne izostery: CH_3 , NH_2 , OH , F pierwiastków drugiego okresu. W takim przypadku cechy połączenia mogą być jeszcze dokładniej określone, jako punkty przecięcia krzywych zmian danej cechy w pięciu szeregach związków.

Czasem pojawia się pytanie, czy szereg jest właściwie ułożony, tj. czy opierając się na danym ciągu związków można oceniać właściwości należących doń, a nieznanych połączeń chemicznych. Zagadnienie rozstrzyga w tym przypadku doświadczenie. Jeżeli zmiany wartości podstawowych cech fizykochemicznych, zwłaszcza tzw. addytywnych, jak entalpia tworzenia, refrakcja molowa, oraz innych właściwości (związanych jednak ze strukturą), jak moment dipolowy

czy temperatura wrzenia lub temperatura topnienia, wykazują w omawianym szeregu przebieg prostoliniowy albo przynajmniej monotoniczny (najczęściej wykładniczy), to można uznać szereg za przydatny i właściwie ułożony. Tego rodzaju sprawdzenie jest konieczne, może się bowiem okazać, zwłaszcza w bardziej skomplikowanych przypadkach, że — mimo całej staranności zestawienia związków w szereg o jednym tylko zmieniającym się elemencie struktury i przy pozornym ustaleniu pozostałych parametrów — uszedł naszej uwadze jakiś szczegół strukturalny, zakłócający wykres zmian właściwości rozpatrywanych połączeń. Wiadomo np., że zmiany właściwości fizycznych w szeregu homologicznym cykloalkanów mają przebiegi niemonotoniczne z powodu naprężenia wiązań, występującego w pierścieniach. Naprężenie to, duże w pier-



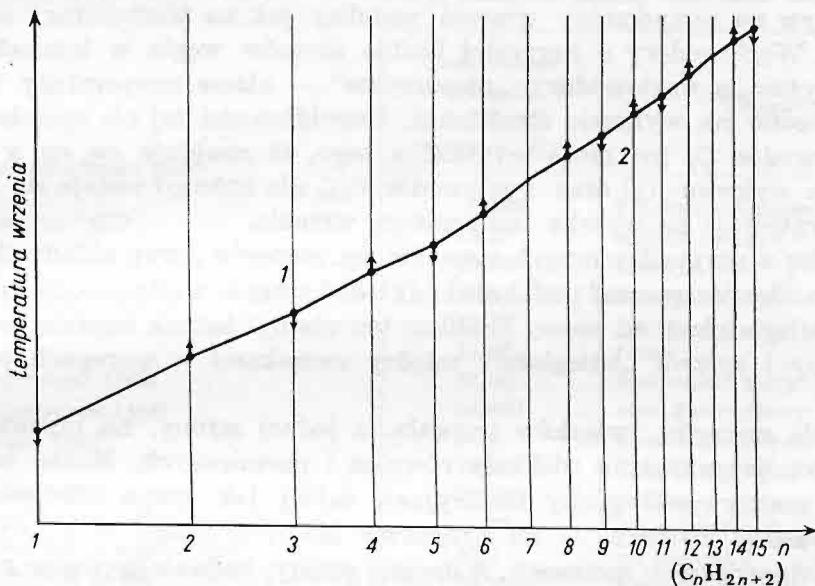
Rys. 16. Temperatury topnienia w szeregu homologicznym cykloalkanów

ścieniach trój- i czterowęglowych, w miarę zwiększania się liczby rdzeni węgla, a więc powiększania się pierścienia — maleje, osiągając minimum dla cykloheksanu, a następnie wzrasta stopniowo przy dalszej rozbudowie pierścienia. Homologiczny szereg cykloalkanów, przedstawiony na rys. 16, formalnie jest ułożony prawidłowo, a temperatura wrzenia np. zmienia się w tym szeregu niemonotonicznie. Przyczyną tego faktu jest to, że zmieniają się w tym szeregu dwie cechy strukturalne: liczba grup CH_2 oraz kąty między rdzeniami węgla; cechy te różnie wpływają na temperaturę wrzenia, powodując w rezultacie wystąpienie ekstremów.

Podobne, aczkolwiek nie tak ostro zarysowane, zjawisko obserwujemy na wykresie zmian temperatur topnienia w szeregu normalnych węglowodorów alifatycznych (rys. 11). Niższe temperatury topnienia węglowodorów o nieparzystej, a wyższe węglowodorów o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu wynikają, jak wiadomo, z działania dodatkowego czynnika (oprócz „zmiany homologicznej”) — upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej. Odległości między cząsteczkami w stałych węglowodorach „parzystych” (o bu-

dowie $\nabla\nabla$) są mniejsze niż w „nieparzystych” (o budowie $\nabla\nabla$), a więc siły oddziaływania, jako malejące ze wzrostem odległości, są większe, co wpływa na temperaturę topnienia.

Jeżeli interesujemy się jakąś konkretną wielkością charakteryzującą dany związek, to staramy się (w miarę możliwości) ułożyć szereg, w którym zmiana strukturalna zdecydowanie wpływałaby na zmiany interesującej nas cechy. Tylko bowiem w takim przypadku różnica strukturalna zmajoryzuje wpływ innych czynników, ubocznych, i wykres wartości liczbowych określonej właściwości jako funkcji zmian strukturalnych w szeregu pozwoli na bardziej dokładne przewidywanie szukanej wartości. Tak więc zasadą ogólną powinno być grupowanie w szeregi związków wyraźnie różniących się właściwościami.



Rys. 17. Temperatury wrzenia w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych w układzie o zmiennej wartości odcinka osiowego

Jeżeli w ułożonym szeregu związków istotnie zmienia się tylko jedna cecha struktury, dająca się wyrazić liczbą naturalną, to cecha fizyczna w szeregu zmienia się albo zgoła w zależności prostoliniowej, albo co najmniej monotonicznie (rys. 9, 14).

Ważnym problemem przy korzystaniu z szeregów związków dla przewidywania ich właściwości jest określenie „odległości osiowych” między poszczególnymi członami szeregu. Zazwyczaj połączenia odклада się w takich samych odległościach od siebie, zgodnie z następstwem w szeregu (rys. 11). W wielu przypadkach jednak takie postępowanie budzi wątpliwości. W szeregach homologicznych typu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ zmiana liczby grup CH_2 o jedną na poziomie łańcucha kilkuwęglowego (np. z $n = 1$ na $n = 2$) powoduje zwiększenie długości łańcucha węglowego o 33 %, natomiast taka sama zmiana na poziomie łańcucha stuwęglowego (np. z $n = 101$ na $n = 102$) powoduje zmianę

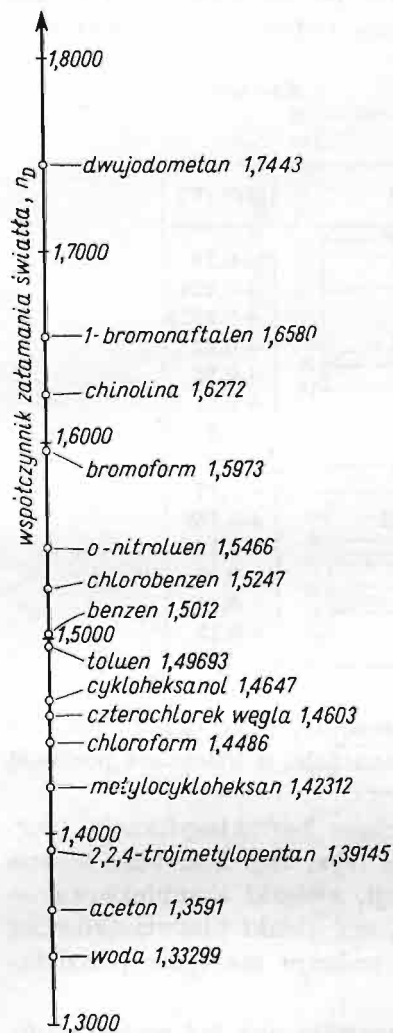
długości łańcucha tylko o 1%. Rozpatrując z tego punktu widzenia rozmieszczenie związków na osi współrzędnych, należałoby odkładać je nie w odległościach równych, lecz np. w odległościach odpowiadających procentowej zmianie długości łańcucha (rys. 17). Przedstawiając np. zmiany temperatur wrzenia w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych, odłożonych na osi w odległościach odpowiadających względnej zmianie strukturalnej, stwierdzimy, że otrzymana krzywa, na rys. 17, jest bardziej zbliżona do linii prostej niż krzywa na rys. 11. Można wyróżnić na wykresie (rys. 17) dwa w przybliżeniu prostoliniowe zakresy: jeden od C_1 do C_6 i drugi — od C_6 do C_{15} . W całym rozpatrywanym początkowym fragmencie szeregu homologicznego można stwierdzić, że „nieparzystość” i „parzystość” liczby rdzeni węgla w łańcuchu mają wpływ na temperatury wrzenia podobny jak na temperatury topnienia (rys. 11). Węglowodory o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu mają trochę wyższe, a węglowodory „nieparzyste” — niższe temperatury wrzenia, co zaznaczono na wykresie strzałkami. Prawidłowości tej nie spełniają jedynie węglowodór C_7 (co może wynikać z tego, iż znajduje się on w pobliżu załamania wykresu: C_6) oraz węglowodór C_{13} , dla którego podaje się w tablicach niewątpliwie za wysoką temperaturę wrzenia.

Również w przypadku innych szeregów, np. szeregów „grup układu okresowego” należałoby postępować podobnie i odkładać związki w odpowiednio zróżnicowanych odległościach od siebie. Problem ten nie był jednak bardziej szczegółowo badany i sprawa „odległości” między związkami w szeregach pozostaje otwarta.

Badanie szeregów związków pozwala, z jednej strony, na przewidywanie właściwości fizycznych, a niekiedy również i chemicznych. Można np. przewidywać reaktywność grupy funkcyjnej, takiej jak grupa alkoholowa lub grupa kwasowa związku — na podstawie znanych zmian reaktywności tej grupy w odpowiednich szeregach. Z drugiej strony, badanie szeregów związków pozwala na ocenę uzyskanych wyników doświadczalnych, zwłaszcza wówczas, gdy rozrzut ich jest znaczny, albo gdy występują trudności w przeprowadzeniu dokładnego pomiaru. W takiej sytuacji wartością doświadczalną budzącą największe zaufanie jest ta, która spełnia warunki odpowiedniej zależności funkcyjnej w ułożonym szeregu. I wreszcie, w razie wątpliwości odnośnie struktury połączenia porównywanie jego cech z punktu widzenia przynależności do różnych szeregów strukturalnych może stanowić dość istotną wskazówkę. Jeżeli bowiem związek zaliczany na podstawie hipotetycznej budowy do danego szeregu wykazuje znaczne odchylenia swoich cech w stosunku do monotonicznych zmian tych cech w danym szeregu, to można przypuszczać, iż budowa jego jest inna i że należy on do innego szeregu. Wbrew pozorom, zwłaszcza w przypadku związków o niezbyt dobrze poznanej strukturze, często mamy do czynienia z taką sytuacją.

Zupełnie odrębnym zagadnieniem są szeregi związków konstruowane na podstawie osi liczbowych wartości wybranej cechy fizycznej przy pominięciu struktury połączeń. W odróżnieniu od poprzednio omówionych szeregów, w których położenie związku wyznaczały punkty nieciągłej osi współrzędnych

w omawianym przypadku występuje oś ciągła. Szeregi takie, aczkolwiek mało użyteczne dla teoretycznej dedukcji w zakresie poszukiwania korelacji między strukturą a właściwościami, mają duże znaczenie praktyczne, stanowiąc swo-
 18



TABLICA 25

Szereg związków według temperatur wrzenia

Temperatura wrzenia °C (760 mm Hg)	Związek
9,503	2,2-dwumetylopropan
12,27	chlorek etylu
20,14	aldehyd octowy
27,852	2-metylobutan
29,97	penten-1
31,33	furan
31,50	mrówczan metylu
34,481	eter dwuetylowy
34,8	dwuchloropropan
35,0	dl-epoksypropan
36,07	pentan
36,36	trans-penten-2
37,1	cis-penten-2
38,386	bromek etylu
39,95	dwuchlorometan
42,30	metylal
42,80	jodek metylu
45,10	3-chloropropen
46,6	1-chloropropan
47,67	trans-1,2-dwuchloroetylen
48,5	n-propyloamina
49,262	cyklopentan
49,741	2,2-dwumetylobutan

Rys. 18. Szereg związków według współczynników załamania światła

na dobór substancji o żądanej właściwości, a niekiedy i na identyfikację jakościową czystego związku chemicznego na podstawie oznaczenia cechy fizycznej, np. współczynnika załamania światła. Szeregi tego rodzaju można przedstawiać zarówno w wersji osiowej, jak i tabelarycznej. Związki można układać w pewnej kolejności nie tylko na podstawie cech uważanych za statyczne,

których przykłady podano, ale również cech dynamicznych związanych z różnymi stanami równowagi. Tego rodzaju szeregi są układane na identycznej zasadzie — przyporządkowania związków chemicznych poszczególnym punktom osi liczbowej. Dostarczają one cennych niekiedy informacji, pozwalając na przewidywanie przebiegu procesów chemicznych. Przykładem takiego szeregu jest szereg napięciowy metali czy, bardziej ogólnie, szereg układów redoks, uporządkowanych na ciągłej osi normalnych potencjałów elektrod. Jak wiadomo, szereg ten (tabl. 26), umożliwia dobranie reduktora lub utleniacza

TABLICA 26

Szereg związków według potencjałów redoks

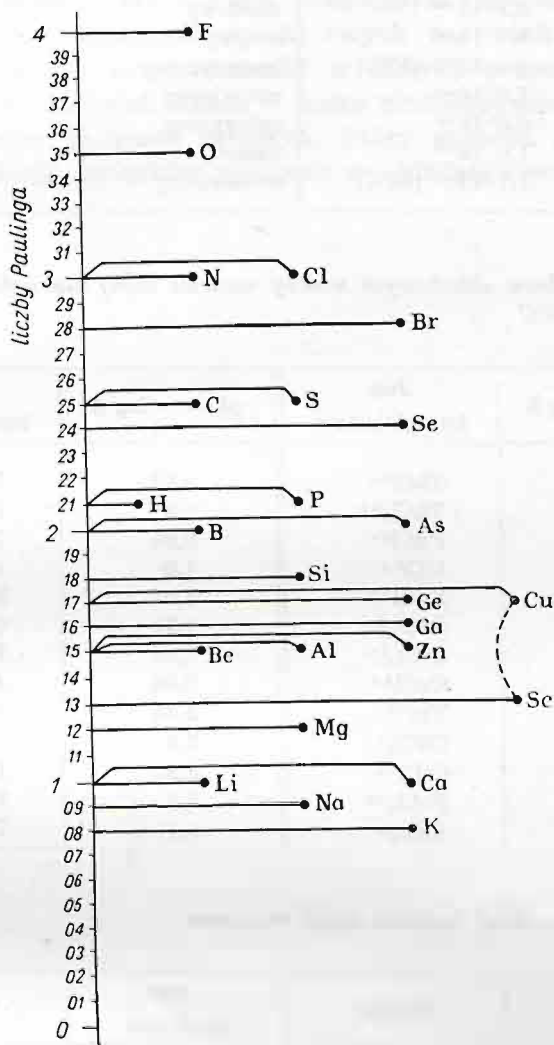
oks	+ne	\rightleftharpoons red	II° (V)
$PbO_3^{2-} + H_2O$	+ 2e	$PbO_2^{2-} + 2OH^-$	+ 0,23
Bi^{3+}	+ 3e	$Bi_{(s)}$	+ 0,226
$AgCl_{(s)}$	+ e	$Ag_{(s)} + Cl^-$	+ 0,2223
$Hg_2(CNS)_{2(s)}$	+ 2e	$2Hg_{(c)} + 2CNS^-$	+ 0,22
$SO_4^{2-} + 2H^+$	+ 2e	$SO_3^{2-} + H_2O$	+ 0,22
$2JO_3^- + 6H_2O$	+ 10e	$J_2 + 12OH^-$	+ 0,21
$PtCl_4^{2-}$	+ 2e	$Pt_{(s)} + 4Cl^-$	+ 0,2
Sb^{3+}	+ 3e	$Sb_{(s)}$	+ 0,2
Cu^{2+}	+ e	Cu^+	+ 0,17
$BiOCl_{(s)} + 2H^+$	+ 3e	$Bi_{(s)} + H_2O + Cl^-$	+ 0,159
Sn^{4+}	+ 2e	Sn^{2+}	+ 0,154
$ReO_4^- + 8H^+$	+ 7e	$Re_{(s)} + 4H_2O$	+ 0,15
$Hg_2Br_{2(s)}$	+ 2e	$2Hg_{(c)} + 2Br^-$	+ 0,14
$CuCl_{(s)}$	+ e	$Cu_{(s)} + Cl^-$	+ 0,13

dla zredukowania lub utlenienia określonego połączenia, przy czym reduktor jest zawsze postacią (zredukowaną) o niższym potencjale, a utleniacz postacią (utlenioną) o potencjale wyższym.

Innym przykładem klasyfikacji tego typu może być klasyfikacja pierwiastków z punktu widzenia ich elektroujemności (rys. 19). Podobnie można klasyfikować kwasy, według ich stałych dysocjacji, związki kompleksowe — biorąc za podstawę stałe nietrwałości kompleksu, czy tlenki pierwiastków na podstawie ich ciepła tworzenia. Fragmenty tego rodzaju szeregów przedstawiono w tabl. 27, 28 i 29.

Klasyfikacja związków w szeregi dynamiczne pozwala, jak już wyżej wspomniano, przede wszystkim na przewidywanie procesów, które mogą nastąpić między poszczególnymi członami szeregów, a zatem umożliwia dobór odpowiedniego reagentu. Tak jak szeregi redoks pozwalają przewidzieć przebieg reakcji utleniania i redukcji, a w poszczególnym przypadku — wzajemne wypieranie metali z roztworów ich soli, tak np. szeregi stałych dysocjacji kwasów umożliwiają przewidywanie reakcji wypierania kwasów z ich soli. Natomiast szeregi związków porządkowanych na ciągłej osi liczbowej właściwości są nieprzydatne dla przewidywania cech połączeń nieznanych.

Szeregi strukturalne z reguły „przecinają” się ze sobą, tak że jeden i ten sam związek może należeć jednocześnie do kilku szeregów, stanowiąc właśnie ich punkt przecięcia. Mogą one być budowane na najróżniejszych, i to dość swobodnie ustalonych zasadach. Wszystkie szeregi właściwości są natomiast zbudowane na tej samej zasadzie: przypisywania punktom osi liczbowej właści-



Rys. 19. Szereg pierwiastków według elektroujemności Paulinga

wości — związków chemicznych, przy czym każdy z nich stanowi odrębną, nie mającą punktów wspólnych z innymi szeregami całość.

Dalszy rozwój klasyfikacji związków chemicznych był związany z podjęciem wysiłków przedstawienia pewnych klas związków w ramach dwu- i więcej osiowego nieciągłego układu współrzędnych. Najwcześniejsze prace w tej dziedzinie przeprowadzono na podstawie układu okresowego, przez przyporządk-

Szereg kwasów według pierwszych stałych dysocjacji (K_1)

Kwas	K_1 (w 20°C)	Kwas	K_1 (w 25°C)
cyjanowodorowy	$7,2 \cdot 10^{-10}$	propionowy	$1,34 \cdot 10^{-5}$
podchlorawy	$3,7 \cdot 10^{-8}$	masłowy	$1,5 \cdot 10^{-5}$
siarkowodorowy	$8,7 \cdot 10^{-8}$	octowy	$1,8 \cdot 10^{-5}$
węglowy	$4 \cdot 10^{-8}$ (25°C)	bursztynowy	$6,4 \cdot 10^{-5}$
fosforawy	$7,9 \cdot 10^{-3}$	mrówkowy	$1,8 \cdot 10^{-4}$
arsenowy	$5,6 \cdot 10^{-3}$	cytrynowy	$8,7 \cdot 10^{-4}$
ortofosforowy	$1,0 \cdot 10^{-2}$	winowy	$1,0 \cdot 10^{-3}$
siarkawy	$1,7 \cdot 10^{-2}$ (25°C)	szczawiowy	$6,0 \cdot 10^{-2}$

TABLICA 28

Szereg kompleksów chlorkowych według wartości stałej nietrwałości kompleksu (k) w temp. 25°C

$p_k = -\log k$	Jon kompleksowy	$p_k = -\log k$	Jon kompleksowy
-1,02	ThCl^{2+}	0,75	ZnCl_3^{1-}
-0,53	ThCl_3^{2+}	0,81	InCl_2^{1+}
-0,40	PuCl^{3+}	0,96	MnCl^{2+}
-0,20	UCl^{3+}	1,0	HgCl_4^{2-}
-0,19	ZnCl^{1+}	1,05	SnCl^{1+}
0,02	SnCl_3^{1-}	1,35	CdCl^{1+}
0,03	BiCl_4^{1-}	1,48	FeCl^{2+}
0,11	CuCl^{1+}	2,06	AgCl_2^{1-}
0,25	ThCl_3^{3+}	2,44	BiCl_2^{2+}
0,40	CdCl_3^{1-}	2,6	TiCl_4^{1-}
0,48	CeCl_2^{2+}	5,27	HgCl^{1+}
0,65	FeCl_2^{1+}	5,5	TiCl_2^{1+}
0,66	BiCl_2^{1+}	8,1	TiCl_2^{2+}

TABLICA 29

Szereg tlenków według wartości ciepła tworzenia

ΔH° kcal/mol	Tlenek	ΔH° kcal/mol	Tlenek
-720,0	P_4O_{10} (s)	-137,9	Bi_2O_3 (s)
-399,09	Al_2O_3 (s)	-133,4	BaO (s)
-302,0	B_2O_3 (s)	-94,45	SO_3 (g)
-259,2	UO_2 (s)	-94,052	CO_2 (g)
-234,4	Sb_2O_5 (s)	-68,317	H_2O (c)
-218,6	As_2O_5 (s)	-66,12	PbO_2 (s)
-205,4	SiO_2 (s) α -kwarc	-37,1	CuO (s)
-196,5	Fe_2O_3 (s)	-21,68	HgO (s)
-153,84	MgO (s)	-7,306	Ag_2O (s)
-151,9	CaO (s)	3,6	N_2O_5 (g)

kowanie poszczególnym polom tablicy nie pierwiastków, lecz określonych związków chemicznych. Sugestia tego rodzaju układu klasyfikacyjnego połączeń prostych, w zasadzie dwupierwiastkowych, pochodzi jeszcze od Mendelejewa. Pewien przełom w tej dziedzinie stanowią prace z okresu lat dwudziestych i trzydziestych, prowadzone przez Grimma. Inną propozycję klasyfikacji połączeń prostych podał Frers w nieco późniejszym okresie. W tych samych mniej więcej latach przedstawił wyniki swych rozważań klasyfikacyjnych Szemiakin, wprowadzając nowe elementy w samych podstawach ujęcia klasyfikacji. Wreszcie w ostatnich latach — autor niniejszej monografii opracował system klasyfikacyjny połączeń prostych, który stanowi dalsze rozwinięcie badań nad klasyfikacją związków prostych w układzie nieciągłych osi współrzędnych.