

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW W UKŁADZIE OSI CIĄGLYCH

§ 21. Wiadomości wstępne

Metoda klasyfikacji związków chemicznych oparta na układzie ciągłych osi współrzędnych, na których odkłada się procentowe udziały pierwiastków w połączeniu, wywodzi się z potrzeb badań w dziedzinie równowag fazowych. Pierwszym, który posłużył się tą metodą w celu przedstawienia związków chemicznych i równowag zachodzących w ich mieszaninach, był Ernst Jänecke, który w roku 1931 opublikował obszerniejsze doniesienie z wyników swoich rozważań [30, 31]. Prace Jäneckego mimo swej wszechstronności nie znalazły szerszego oddźwięku. W latach czterdziestych podobny układ dla klasyfikacji związków chemicznych zaproponował Achumow [32], który rozwinął metodę Jäneckego dla przedstawienia połączeń nieorganicznych. W latach pięćdziesiątych Jurkiewicz [36, 37] posługiwał się metodą Jäneckego dla przedstawienia większej różnorodności związków organicznych. Biorąc za podstawę prace Jäneckego, można traktować rozważania Achumowa jako zastosowanie metody do przedstawienia związków nieorganicznych, a prace Jurkiewicza — jako rozwinięcie w dziedzinie związków organicznych, przy czym wymienionym dwóm badaczom chodziło jednoznacznie o stworzenie metody klasyfikacji związków chemicznych, a nie o przedstawienie ich mieszanin, co ciążyło na celu pracy Ernesta Jäneckego.

Metoda klasyfikacyjna Jäneckego, jak i jej różne wersje, jest oparta na wieloosiowym układzie współrzędnych, na których odkłada się udział poszczególnych pierwiastków w związku chemicznym, wyrażany w procentach atomowych lub równoważnikowych (lub inaczej) — wskutek czego położenie związku przedstawione jest punktem w n -wymiarowej przestrzeni, zdefiniowanej n osiami współrzędnych. Oczywiście liczba osi współrzędnych n wynika z liczby pierwiastków wchodzących w skład związku chemicznego, i w przypadku np. trzech pierwiastków wynosi 3; w tym przypadku autorzy stosują nieznacznie różniące się od siebie układy osi, przypominające tzw. trójkąt Gibbsa.

Traktowanie związku chemicznego jako punktu w przestrzeni opisanej osiami procentowego udziału atomów pierwiastków w połączeniu pozwala w zasadzie na klasyfikacyjne ujęcie dowolnej kombinacji jakościowej i ilościowej

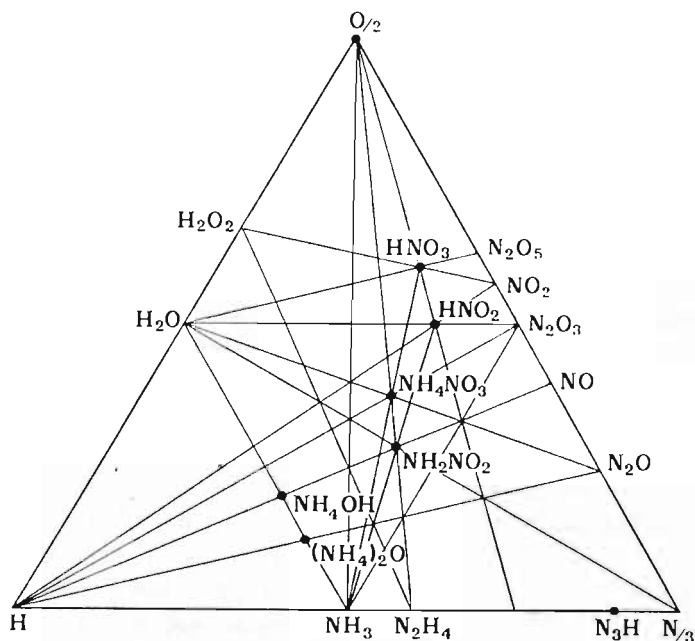
wej pierwiastków bez ograniczenia. Jest rzeczą zrozumiałą, że punkt odpowiadający określonej składowi chemicznemu będzie reprezentował większą liczbę struktur i że proponowana metoda nie pozwala na rozróżnienie związków o tym samym składzie procentowym pierwiastków. Jak zobaczymy później, to bardzo poważne ograniczenie może być pomniejszone przez rozpatrywanie klasyfikacyjne pewnych konkretnych klas połączeń.

Układ ciągłych osi współrzędnych, na których odkładamy udziały procentowe poszczególnych pierwiastków, jak i przestrzeń zawarta między takimi osiami, w której za pomocą punktów przedstawiono związki chemiczne, okazuje się w rzeczywistości układem dyskretnym, (nieciągłym), gdyż składy konkretnych związków chemicznych są wyrażane tylko pewnymi wybranymi punktami międzypłaszczyznowej przestrzeni. Stwierdzić zatem należy, że zarówno osie współrzędnych, jak i wyznaczony przez nie obszar, są z punktu widzenia związków chemicznych jedynie zbiorami punktów. Można więc wyrazić pogląd, że układ osi klasyfikacji tablicowych różni się od układu tzw. osi ciągłych charakterem zmian odległości między poszczególnymi związkami. W układzie tablicowym odległości między następującymi po sobie połączeniami chemicznymi są stałe, a w układzie „ciągłym” — zmienne.

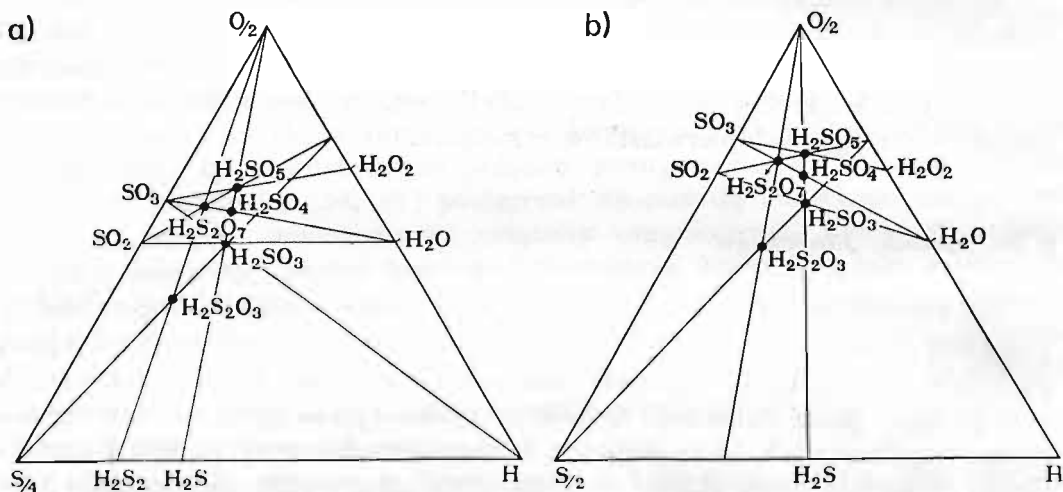
W omawianej metodzie klasyfikacyjnej, ze względu na nierozróżnianie połączeń o tym samym składzie procentowym, trudno jest stwierdzić istnienie głębszych zależności pomiędzy położeniem klasyfikacyjnym związku a jego budową, w sensie struktury przestrzennej cząsteczki. Natomiast w większości przypadków można wskazać kierunki przebiegu różnych typów przemian chemicznych, konkretny bowiem typ reakcji związany jest z określoną zmianą udziału poszczególnych pierwiastków w związku.

§ 22. Metoda Jänecke'go

Rozważając zasady przedstawienia graficznego wielofazowych układów związków chemicznych, dochodzi Jänecke [30, 31] do klasyfikacyjnego ujęcia związków chemicznych. Prostszy przypadek połączeń trójpierwiastkowych zostaje ujęty przez Jänecke'go w polu klasyfikacyjnym ograniczonym trzema osiami współrzędnych, które stanowią trójkąt równoboczny (rys. 22). Uwzględniając możliwość opisu składu związku chemicznego przy zastosowaniu procentów atomowych, skłania się jednak Jänecke do odkładania na osiach udziałów pierwiastków, wyrażonych w procentach równoważnikowych, wskutek czego dla pierwiastków o zmiennej wartościowości uzyskuje się różne diagramy, w zależności od przyjętej metody postępowania (rys. 23 a i b). Połączenia dwupierwiastkowe znajdują się na bokach trójkąta, w położeniach zależnych od przyjętej arbitralnie wartościowości pierwiastków. Związkowi trójpierwiastkowemu odpowiadają punkty wewnątrz trójkąta klasyfikacyjnego. Obszerniej rozpatruje Jänecke położenia węglowodorów i tlenowych pochodnych węglowodorów (rys. 24), przedstawiając nie tylko położenia poszczególnych związków chemicznych, ale również obszary istnienia różnych typów związków,



Rys. 22. Klasyfikacja związków azotu, wodoru i tlenu według Jäneckeego

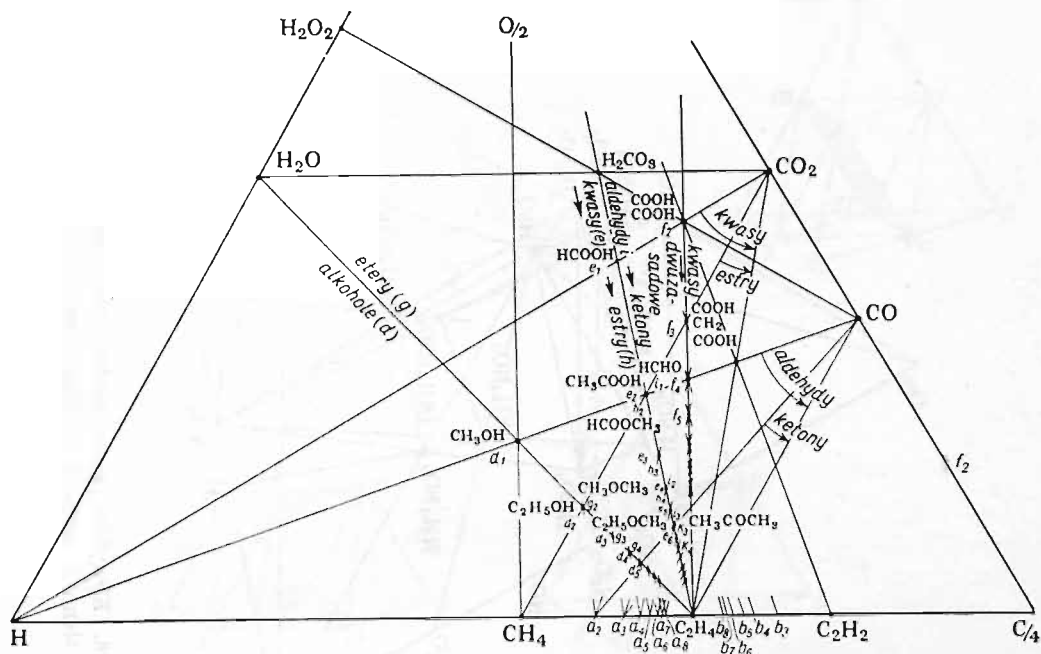


Rys. 23 Klasyfikacja związków siarki, tlenu i wodoru według Jäneckeego

a. Udziały równoważnikowe przy założeniu S/4, H/1, O/2, b. Udziały równoważnikowe przy założeniu S/2, H/1, O/2

takich jak kwasy, estry, alkohole, aldehydy, eter, itd. Zastosowanie metody Jäneckeego dla ujęcia związków nieorganicznych i organicznych przedstawimy bardziej szczegółowo, omawiając prace Achumowa i Jurkiewicza.

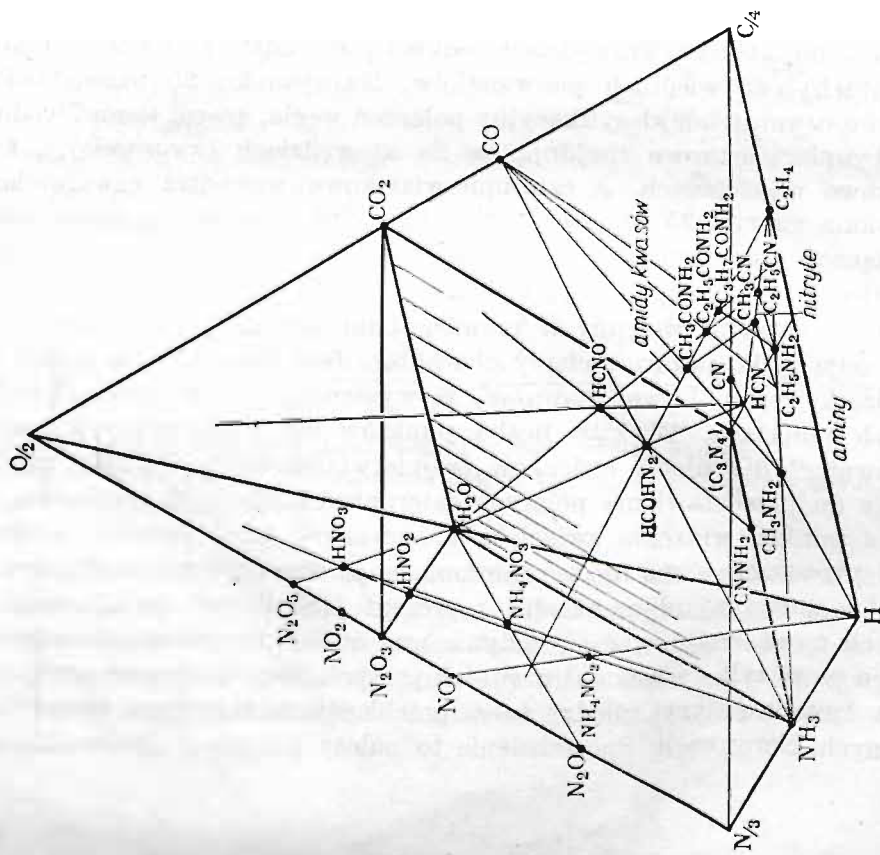
Sweja propozycji klasyfikacyjnej nie ogranicza Jänecke tylko do połączeń trójpierwiastkowych i wskazuje na możliwości ujęcia połączeń cztero- i pięciopierwiastkowych.



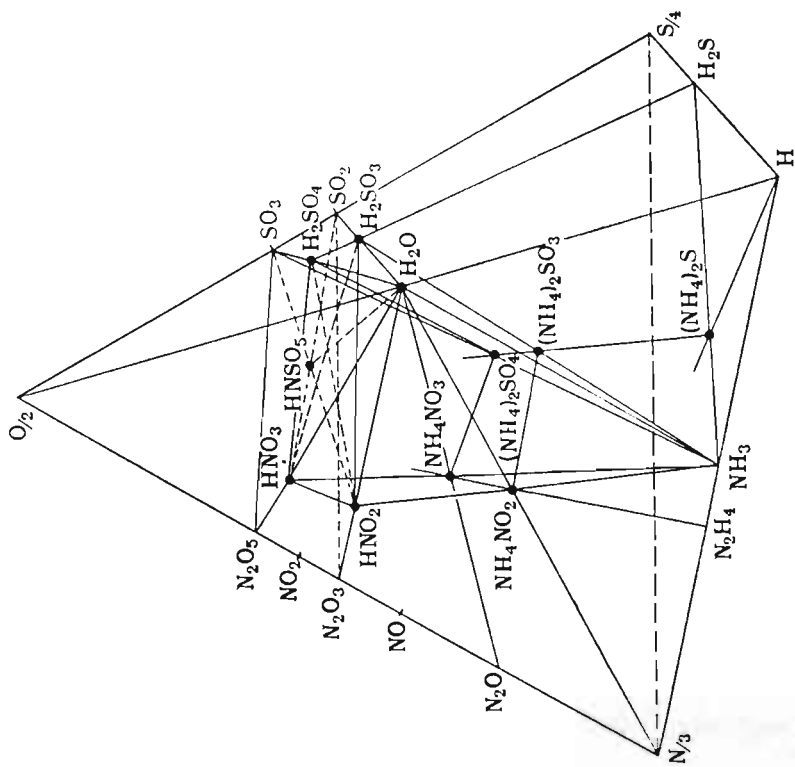
Rys. 24. Klasyfikacja związków trójpierwiastkowych: wodoru, węgla i tlenu według Jäneckiego

Dla przedstawienia związków czteropierwiastkowych proponuje Jänecke czworościan, na którego krawędziach odkłada się udziały równoważnikowe (w procentach) odpowiednich pierwiastków. Na rysunku 25 przedstawiono przykładowo czworościan klasyfikacyjny połączeń węgla, azotu, tlenu i wodoru. Związki dwupierwiastkowe znajdują się na krawędziach czworościanu, trójpierwiastkowe na ścianach, a czteropierwiastkowe wewnątrz czworościanu. Przedstawiona na rys. 25 przestrzeń klasyfikacyjna pozwala na ujęcie wszystkich połączeń organicznych, w skład których wchodzi węgiel, azot, wodór i tlen, a więc — ogromnego zbioru związków.

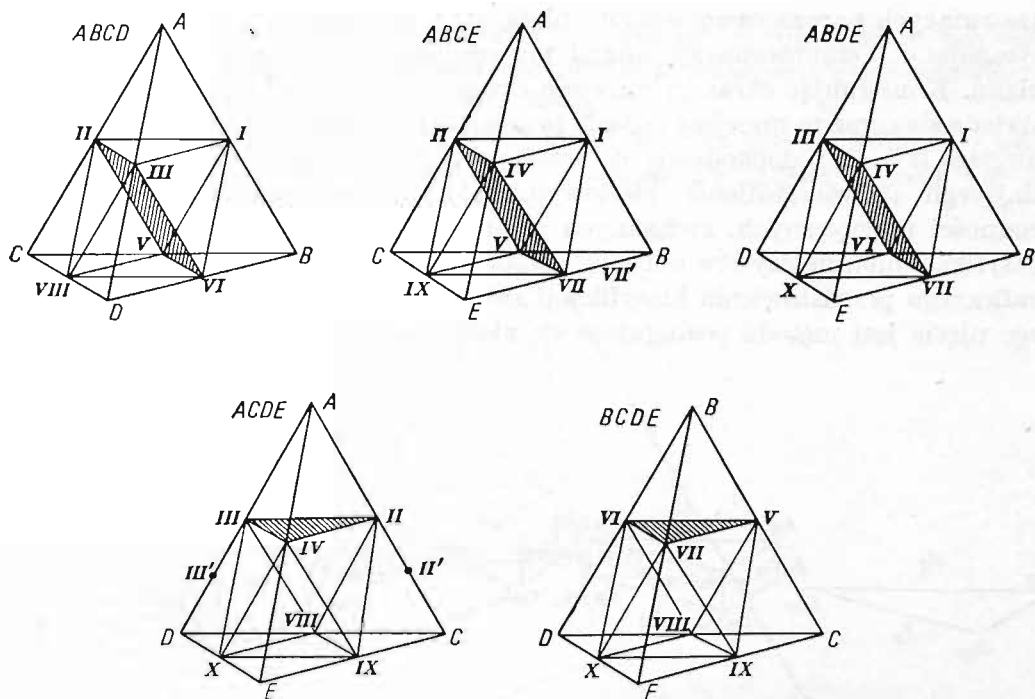
Zgodnie z naszymi wstępnymi rozważaniami wykażemy, że osie współrzędnych mają tylko pozornie ciągły charakter. Jeśli chodzi np. o połączenia dwupierwiastkowe, to łatwo zauważyć, iż występują one w pewnych tylko określonych punktach. Większa liczba punktów osi współrzędnych zostaje „zaangażowana” dla ujęcia związków trójpierwiastkowych. Kolejne punkty osi, służące do przedstawienia połączeń czteropierwiastkowych, nie zmieniają faktu, iż z punktu widzenia związków chemicznych i ich położenia, zarówno osie, jak i przestrzeń przez nie ograniczona mają charakter nieciągły, tzn. że pomiędzy poszczególnymi punktami reprezentującymi położenia związków chemicznych mogą znajdować się jedynie mieszaniny związków. Jänecke nie zauważył, a może tylko nie pisał w swoich pracach, że podstawowe przemiany chemiczne, łączące związki między sobą, przebiegają w tego typu klasyfikacji w określonych kierunkach. Spostrzeżenie to należy przypisać dopiero Jurkiewiczowi.



Rys. 25. Klasyfikacja związków czteropierwiastkowych: węgla, azotu, tlenu i wodoru według Jáneckiego



Rys. 26. Klasyfikacja związków czteropierwiastkowych: siarki, azotu, tlenu i wodoru według Jáneckiego

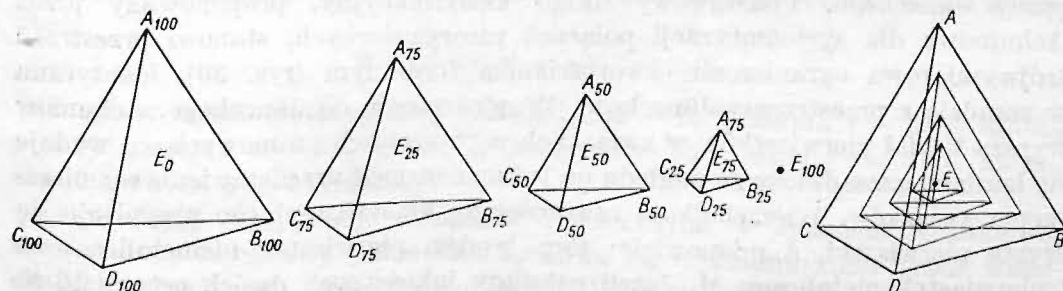


Rys. 27. Klasyfikacja czteropierwiastkowych połączeń pięciu pierwiastków według Jänecke

Podobnie można ująć czteropierwiastkowe połączenie nieorganiczne. Przykładowo podajemy klasyfikację związków siarki, azotu, tlenu i wodoru, przy założeniu równoważników: S/4, N/3, O/2, H/1 (rys. 26).

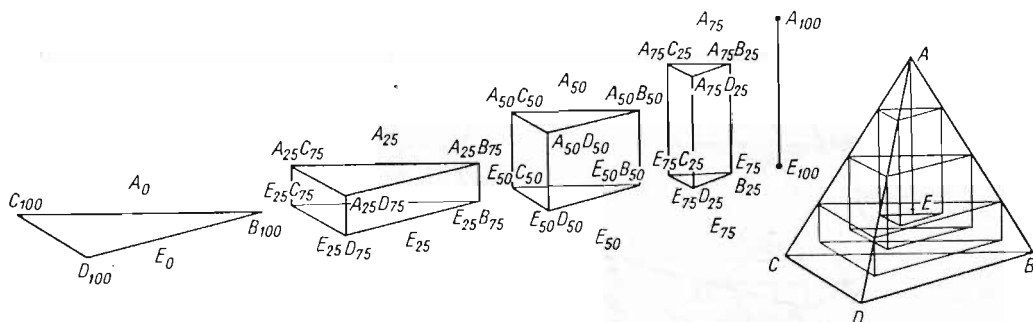
Wreszcie wskazuje Jänecke na możliwość przedstawienia pięciowymiarowej przestrzeni, w której można ująć związki pięciopierwiastkowe. Dla dowolnych pierwiastków A, B, C, D, E istnieje możliwość przedstawienia ich połączeń przy zastosowaniu serii czworościanów (rys. 27). Na rysunku zaznaczono związki o wzorach: AB(I), AC(II), AD(III), AE(IV), BC(V), BD(VI), BE(VII), CD(VIII), CE(IX) i DE(X).

Bardziej interesująca wydaje się propozycja rzeczywistego ujęcia połączeń pięciopierwiastkowych. Uwzględnia się w tym przypadku oprócz czterech osi,



Rys. 28. Czworoscienny układ dla klasyfikacji połączeń pięciopierwiastkowych według Jänecke

stanowiących naroża czworościanu, piątą oś, przestrzenną, na której punktem wyrażającym stuprocentowy udział piątego pierwiastka jest środek czworościanu. Konstruując coraz to mniejsze czworościany, w wierzchołkach których odkłada się coraz to mniejsze udziały procentowe, i umieszczając jeden wewnątrz drugiego (rys. 28), dochodzimy do szeregu regularnych czworościanów, umożliwiającego odzwierciedlenie pięciowymiarowej przestrzeni. Abstrahując od trudności praktycznych, związanych ze stosowaniem tego rodzaju przestrzeni klasyfikacyjnej, należy stwierdzić, że stanowi ona właściwie granicę możliwości graficznego przedstawienia klasyfikacji związków n -pierwiastkowych. Odmianą tego ujęcia jest metoda posługująca się nie czworościanem, lecz słupem o pod-



Rys. 29. Układ pryzmatyczny dla klasyfikacji połączeń pięciopierwiastkowych według Jäneckeego

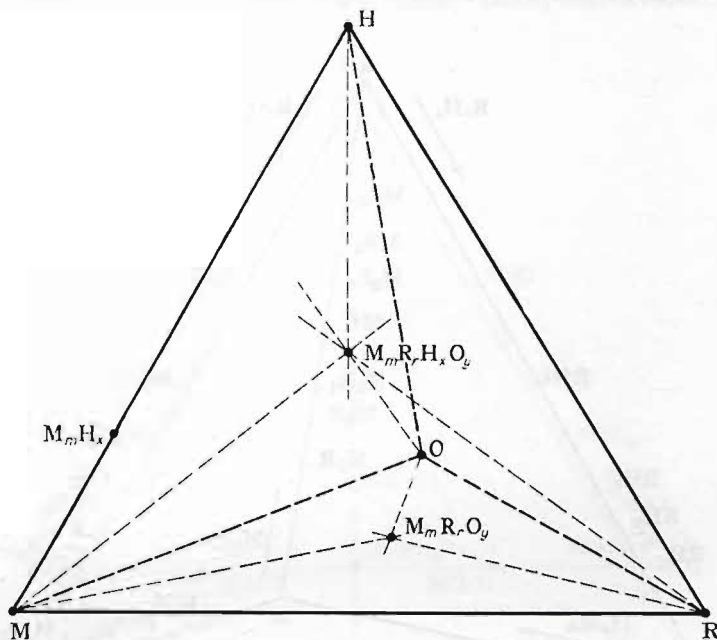
stawie trójkątnej, który umożliwia, na podobnej zasadzie, przedstawienie klasyfikacji w układzie ciągłych osi współrzędnych połączeń pięciopierwiastkowych. W tym przypadku jedną granicę stanowi trójkąt połączeń trójpierwiastkowych, drugą zaś prosta połączeń dwupierwiastkowych (rys. 29).

§ 23. Zastosowanie metody Jäneckeego dla celów klasyfikacji połączeń nieorganicznych

Metoda Jäneckeego została zastosowana szerzej dla celów klasyfikacji połączeń nieorganicznych przez Achumowa [32], który prawdopodobnie nie znał pracy Jäneckeego. Podstawowy układ klasyfikacyjny, proponowany przez Achumowa dla systematyzacji połączeń nieorganicznych, stanowi przestrzeń trójwymiarowa ograniczona czworościanem foremnym (rys. 30), identyczna w zasadzie z przestrzenią Jäneckeego. W odróżnieniu od Jäneckeego, Achumow wyraża udział pierwiastków w związkach w procentach atomowych, co wydaje się bardziej uzasadnione ze względu na jednoznaczność przedstawienia rozmieszczenia związków. Wierzchołkom czworościanu klasyfikacyjnego przypisuje się czyste pierwiastki, a mianowicie: tlen, wodór, pierwiastek niemetaliczny R i pierwiastek metaliczny M. Jeżeli ustalimy jakoś tych dwóch ostatnich, to wówczas wierzchołki czworościanów reprezentują w klasyfikacji określone połączenia proste. Na krawędziach można odkładać procentowe udziały ato-

nowe w związkach dwupierwiastkowych. Ściany czworościanów pozwalają wyrazić trójpierwiastkowe związki chemiczne, a połączenia czteropierwiastkowe zostają rozmieszczone wewnątrz bryły.

Jest oczywiste, że omówiony wyżej układ dotyczy jedynie połączeń z wodorem, połączeń z tlenem oraz związków z tlenem i wodorem różnych pierwia-



Rys. 30. Czworościan klasyfikacyjny Achumowa—Jäneckiego

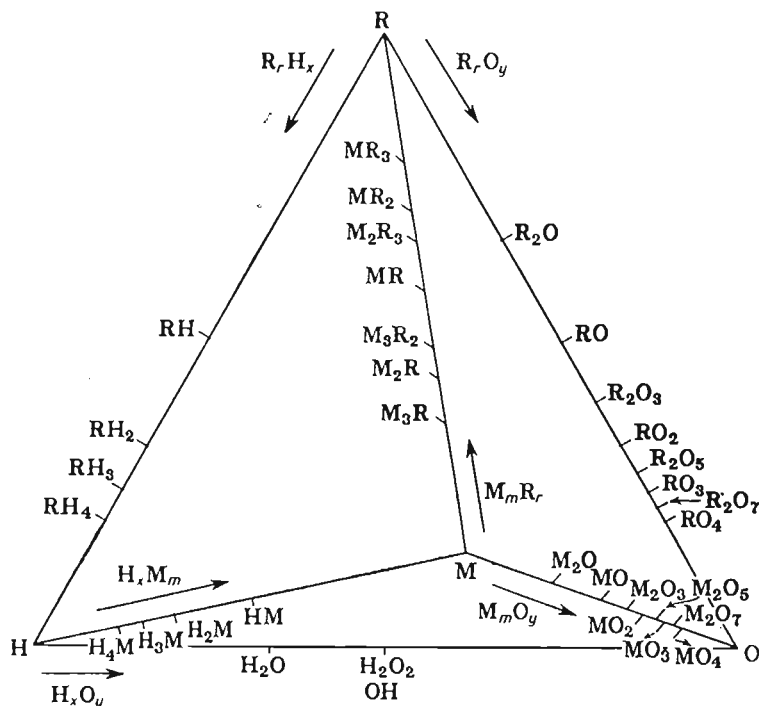
stków układu okresowego. Można również w ten sam sposób przedstawić klasyfikację połączeń różnych pierwiastków z siarką i wodorem czy fluorem i wodorem, czy wreszcie azotem i wodorem. Przykładowo rozpatrzmy tu jedynie układy klasyfikacyjne związków, w skład których wchodzi wodór lub tlen, albo i wodór i tlen. Jeżeli ogólny wzór związku chemicznego tego typu z pierwiastkami zasadotwórczymi M i kwasotwórczymi R przedstawimy jako $M_m R_r H_x O_y$, gdzie wskaźniki ilościowe m , r , x i y oznaczają atomowe udziały procentowe poszczególnych pierwiastków w związku, to spełniona jest zależność:

$$m + r + x + y = 100\% \text{ atom.}$$

Tak np. w metaboranie sodowym NaBO_2 : $m = 25\% \text{ atom.}$, $r = 25\% \text{ atom.}$, $y = 50\% \text{ atom.}$, $x = 0\% \text{ atom.}$; w AlCl_3 : $m = 25\% \text{ atom.}$, $r = 75\% \text{ atom.}$, $x = 0\% \text{ atom.}$, $y = 0\% \text{ atom.}$

Omawiając klasyfikację związków chemicznych w systemie Achumowa, stwierdzimy, że układy jednopierwiastkowe są reprezentowane przez wierzchołki czworościanu; układy dwupierwiastkowe są przedstawione na krawędziach czworościanu, przy czym krawędź łącząca wierzchołek H z wierzchołkiem O pozwala na przedstawienie połączeń tlenu z wodorem. Na krawędzi

M-O będzie można przedstawić poszczególne tlenki metali M_mO_y , na krawędzi M-H zaś wodorki M_mH_x . Na krawędzi R-H można odkładać składy związków wodorowych R_rH_x , a na R-O składy tlenków niemetalu R_rO_y . Wreszcie, na szóstej krawędzi czworościanu, M-R, odkładamy składy dwuskładnikowych połączeń metali z niemetalami, typu soli o ogólnym wzorze M_mR_r , jak to przedstawiono na rys. 31. Zgodnie z tym, co było mówione na wstępie, zauważymy,



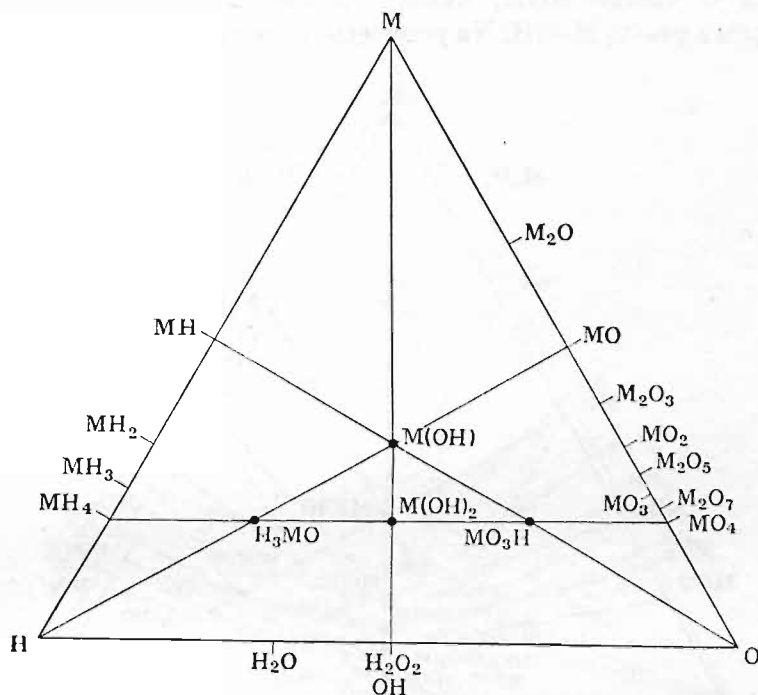
Rys. 31. Klasyfikacja połączeń dwupierwiastkowych według Achumowa

że na niektórych osiach występuje bardzo nieznaczna liczba punktów, którym można przypisać związki chemiczne: na osi O-H np. właściwie jedynie dwa punkty — H_2O_2 i H_2O ; na pozostałych osiach, stanowiących krawędzie czworościanu foremnego, odległości między następującymi po sobie związkami są różne, przy czym punkty obrazujące położenia poszczególnych związków ulegają stopniowemu zagęszczeniu.

Związki trójpierwiastkowe są klasyfikowane na ścianach czworościanu, z których każda swoim układem zasadniczym przypomina tzw. trójkąt Gibbsa. Rozpatrzmy kolejno układy związków trójpierwiastkowych.

Układ związków pierwiastków zasadotwórczych z wodorem i tlenem M-H-O; ogólny wzór związku $M_mH_xO_y$. System klasyfikacyjny (rys. 32) przedstawia sobą trójkąt, w wierzchołkach którego znajdują się czyste pierwiastki, a na bokach — odpowiednie połączenia dwuskładnikowe. Połączenia trójskładnikowe możemy umieścić odpowiednio: albo opierając się na wyliczonym składzie, wyrażonym w procentach atomowych, albo też przeprowadzając

odpowiednią konstrukcję geometryczną. Wierzchołki trójkąta wyrażają 100%-owe udziały poszczególnych pierwiastków, a właściwe osie składu stanowią środkowe prowadzone z poszczególnych wierzchołków. W ten sposób związki o takiej samej np. zawartości procentowej pierwiastka metalicznego są położone na odpowiednich prostopadłych do środkowej wyprowadzonej z wierzchołka M (por. rys. 32). Podobnie, związki o takiej samej zawartości wodoru czy



Rys. 32. Podstawy klasyfikacji połączeń trójpierwiastkowych według Achumowa

tlenku są położone na prostopadłych do odpowiednich środkowych. Punkt przecięcia się środkowych reprezentuje związek, w którym udziały procentowe trzech pierwiastków są identyczne.

Rozpatrując system związków M-H-O stwierdzimy, że wodorotlenki typu $M(OH)_n$ mogą być wyprowadzone w sposób formalny trzema metodami.

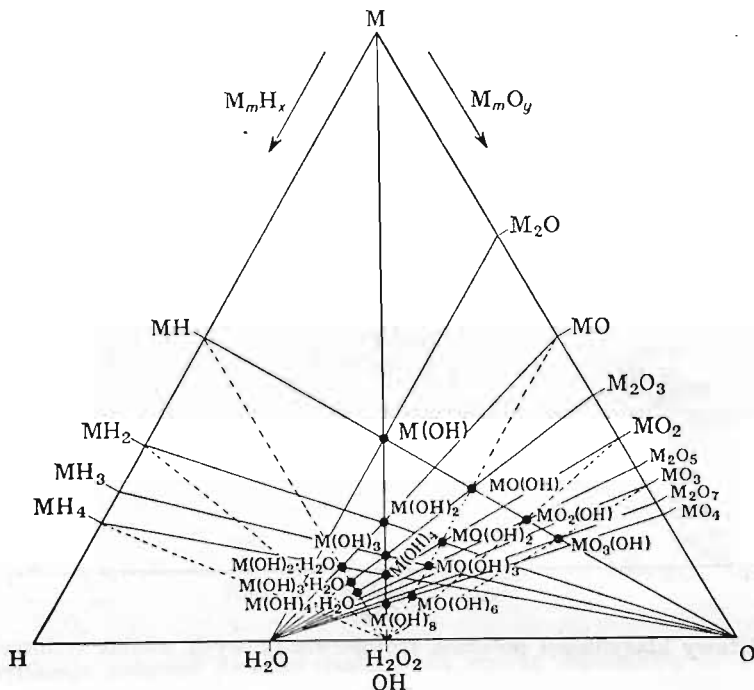
1) przez dodanie odpowiedniej liczby cząsteczek wody H_2O do tlenku M_mO_y . Wobec tego wodorotlenki, wywodzące się przez dodanie wody do odpowiednich tlenków, będą leżały na prostych łączących te tlenki z punktem składu wody H_2O , jak to wskazano na rys. 33;

2) przez dodanie tlenu O do połączenia z wodorem MH_x . Z tego wynika, że wodorotlenki będą położone na prostych łączących punkty składu połączeń wodorowych z wierzchołkiem „tlenu”. Położenia konkretnych wodorotlenków mogą więc być wyznaczone jako punkty przecięcia prostych łączących tlenki ze składem wody i prostych łączących związki wodorowe z wierzchołkiem O (jak to uczyniono na rys. 33);

3) przez dodawanie grupy OH do pierwiastka metalicznego M. Wodoro-

tlenki będą więc leżały na prostej łączącej wierzchołek M z punktem składu grupy wodorotlenowej na boku H-O, co wynika z rys. 33.

Przedstawione stwierdzenia stanowią podstawę dla wykreślnego wyznaczenia położenia wodorotlenków typu $M(OH)_n$, jak również wodorotlenków, które oprócz grupy wodorotlenowej zawierają nadmiarowe aniony tlenkowe (metawodorotlenki). Na przecięciu prostych $MH-O$ i M_2O-H_2O znajdziemy wodorotlenek o wzorze MOH , którego położenie jest wyznaczone również przez przecięcie z prostą $M-OH$. Na przecięciu prostej $MH-O$ z prostą $M_2O_3-H_2O$



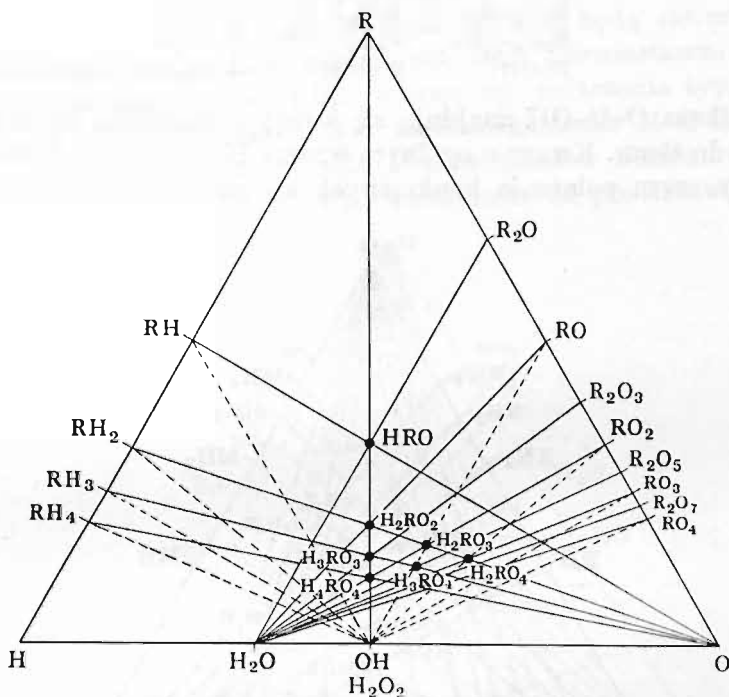
Rys. 33. Układ związków trójpierwiastkowych H-M-O według Achumowa

znajdziemy wodorotlenek o wzorze $MO(OH)$; na przecięciu prostych $MH-O$ i $M_2O_5-H_2O$ będziemy mogli umieścić wodorotlenek o wzorze $MO_2(OH)$ itd. Tak zwane pełne wodorotlenki czyli ortowodorotlenki zajmą położenia na przecięciu prostych MH_x-O z prostą $M-OH$, które to punkty są jednocześnie punktami przecięcia prostych $M_mO_y-H_2O$ z prostą $M-OH$. Na prawo od prostej $M-OH$ wystąpią wodorotlenki zawierające oprócz grup wodorotlenowych aniony tlenkowe, a więc tzw. metawodorotlenki, na lewo natomiast od tej prostej — wodorotlenki, w których występuje nadmiar wodoru w stosunku do grup wodorotlenowych. Może to mieć miejsce w przypadku tzw. „tlenków uwodnionych” większą liczbą cząsteczek wody niż liczba anionów tlenkowych związanych bezpośrednio z pierwiastkiem metalicznym.

Opierając się na podobnym rozumowaniu można wywodzić geometrycznie położenia uwodnionych tlenków jako leżących na prostych $M_mO_y-H_2O$ (zgodnie z formalnym procesem $M_mO_y + H_2O \sim M_mO_y \cdot aq$). Analogicznie, uwodnione

zasady $M(OH) \cdot aq$ będą położone albo na prostych $M(OH)_n-H_2O$ (zgodnie z zapisem $M(OH)_n + H_2O \rightsquigarrow M(OH)_n \cdot aq$), albo też na prostych MH_x-OH , zgodnie z zapisem: $MH_x + OH \rightsquigarrow (M(OH)_n \cdot aq)$. Konkretnie położenia mogą być zatem określone jako punkty przecięcia wymienionych prostych.

Położenia zasad nadtlenkowych mogą być z kolei wyznaczone jako punkty przecięcia osi M_mO_y-OH (zgodnie z przemianą formalną wyrażoną schematem: $M_mO_y + OH \rightsquigarrow M(O_2H)_n$) z prostymi MH_x-O (co wynika ze schematu $MH_x + +O \rightsquigarrow M(O_2H)_n$).

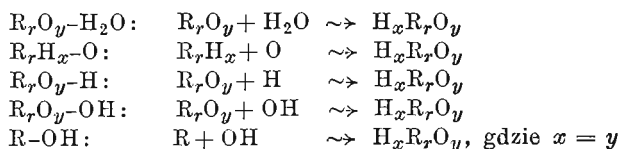


Rys. 34. Układ związków trójpierwiastkowych H-R-O według Achumowa

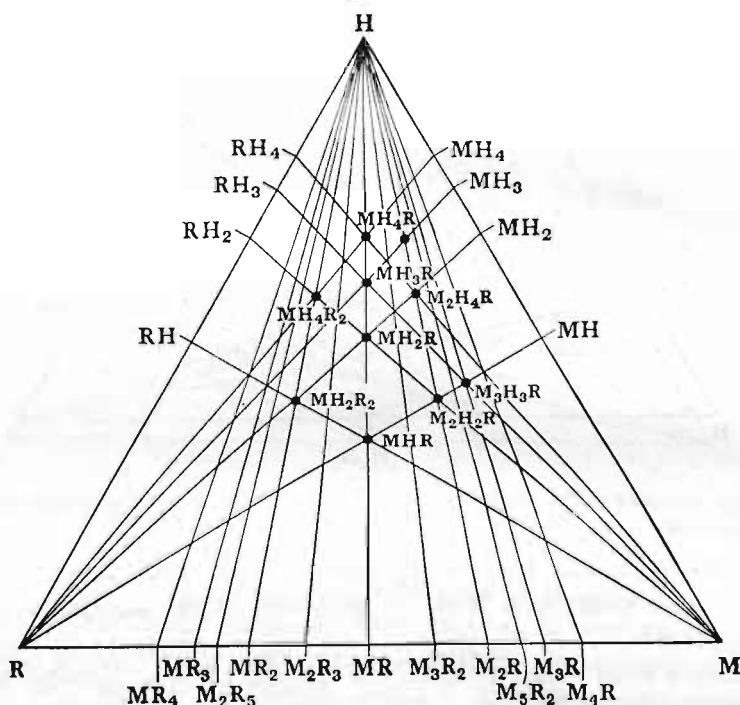
Zupełnie analogicznie można wyznaczyć położenia tlenków solwatowanych nadtlenkiem wodoru, a więc — połączeń typu $M_mO_y \cdot per$, jak i zasad typu $M(OH)_n \cdot per$.

Rozpatrzmy z kolei układ związków R-H-O (rys. 34). Wyodrębnimy z czworoscianu podstawowego trójkąt ORH i zaznaczymy położenia wody i nadtlenku wodoru (czy grupy OH), a także tlenków typu R_xO_y i związków wodorowych R_xH_x na odpowiednich bokach trójkąta. Posługując się podobną metodą jak w przypadku wodorotlenków pierwiastków zasadowych, można wyznaczyć położenie najróżniejszych połączeń typu $H_xR_xO_y$, które w tym przypadku będą miały cechy kwasów. Tak zwane ortokwasy będą umiejscowione na prostej R-OH, a ich konkretne położenia można będzie wyznaczyć jako punkty przecięcia prostej R-OH albo z prostymi łączącymi punkty reprezentujące odpowiednie tlenki z punktem składu wody, albo z prostymi łączącymi punkty składu odpowiednich związków wodorowych z wierzchołkiem tlenu O. Można

wreszcie wykazać, że kwasy będą leżały również na liniach łączących odpowiednie tlenki z wierzchołkiem wodoru H, jak i na liniach łączących odpowiednie tlenki z położeniem grupy OH. W rezultacie więc punkty reprezentujące klasyfikacyjne położenie kwasów leżą na prostych łączących określone punkty na bokach trójkąta, zgodnie z formalnymi wywodami wzorów sumarycznych:



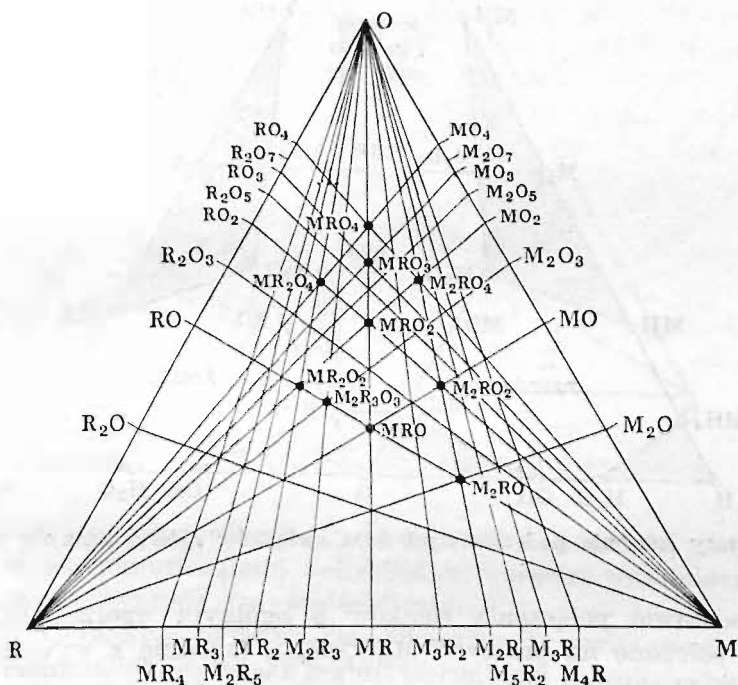
W polu trójkąta O-R-OH znajdują się kwasy o mniejszej zawartości wodoru w stosunku do tlenu. Kwasy o ogólnym wzorze HRO_y będą położone na prostej O-RH, przy czym położenia konkretnych kwasów wynikną z punktów prze-



Rys. 35. Układ związków trójpierwiastkowych R-H-M według Achumowa

cięcia tej prostej z odpowiednimi prostymi łączącymi położenia tlenków typu R_rO_y z położeniem OH. Granicznie kwas o składzie HRO będzie leżał na przecięciu prostej O-RH z prostą R-OH. Podobnie jak w przypadku schematu tlenowo-wodorowego połączeń metali tak i tu można wyznaczać położenia uwodnionych tlenków $R_rO_y \cdot aq$, które znajdują się na prostych $R_rO_y-H_2O$ (zgodnie ze schematem tworzenia: $R_rO_y + H_2O \rightsquigarrow R_rO_y \cdot aq$). Na tych samych liniach $R_rO_y-H_2O$ znajdziemy również położenia uwodnionych kwasów typu $H_xR_rO_y \cdot aq$ (zgodnie ze schematem wyvodu: $H_xR_rO_y + H_2O \rightsquigarrow H_xR_rO_y \cdot aq$).

Trzecim z kolei układem związków reprezentowanych przez ściany podstawowego czworościanu klasyfikacyjnego będzie układ połączeń typu $M-R-H$ (które są związkami metali, niemetalu i wodoru). W układzie tym znajdą się wodorki, odkładane na boku $M-H$, związki wodorowe, na boku $R-H$, oraz proste sole typu $M_m R_r$, odkładane na boku $M-R$. A więc będziemy tu mogli uwzględnić zarówno wodorki typu wodoru litu LiH , wapnia CaH czy glinu AlH_3 , jak i związki wodorowe typu chlorowodoru HCl , siarkowodoru H_2S czy fosforowodoru H_3P , a także cały szereg soli prostych, np. chlorków $M(Cl)_n$ czy siarczków $M_m S_r$ i in. W polu trójkąta $M-H-R$ będą zawarte połączenia typu kwasów beztlenowych z innymi niż tlen pierwiastkami elektroujemnymi (takimi jak siarka, chlor i in.), a więc np. połączenia typu H_3AsS_3 czy $HAuCl_4$ itp., a także połączenia tzw. metaloorganiczne $M-C-H$. W układzie tym można również przedstawić sole kwaśne kwasów beztlenowych, jak np. NaH_2F_3 , $NaHS$, NaH_2N , Na_2HN itp. Na rysunku 35 przedstawiono podstawy

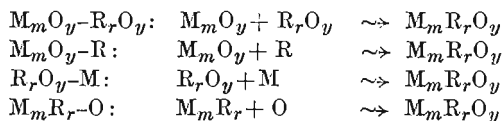


Rys. 36. Układ związków trójpierwiastkowych $R-O-M$ według Achumowa

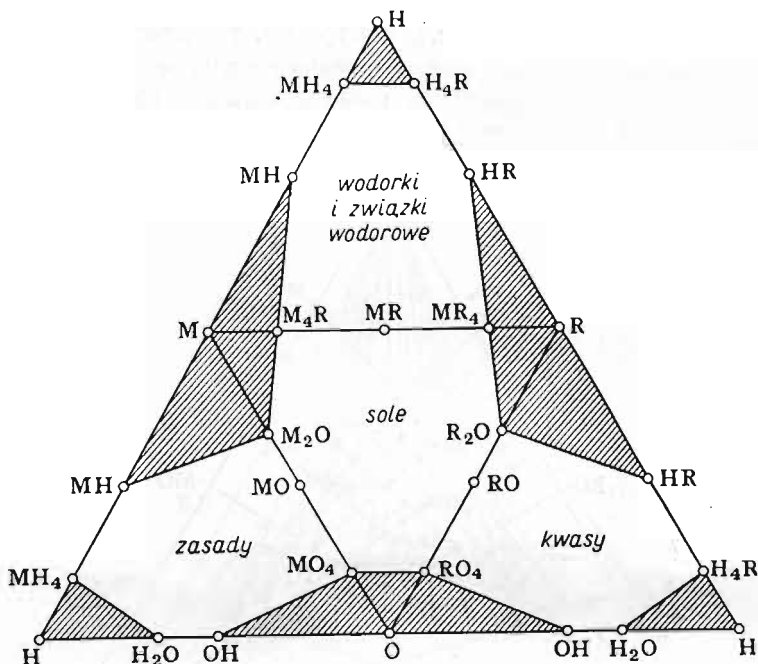
tego układu połączeń wraz z głównymi liniami podziału. I w tym przypadku położenia poszczególnych związków chemicznych można wyznaczać w drodze wykreślnej.

Wreszcie czwarta ze ścian podstawowego tetraedru (rys. 36), trójkąt $M-R-O$, umożliwia przedstawienie schematu soli kwasów tlenowych. Dwa boki tego trójkąta pozwalają na przedstawienie tlenków metali i tlenków niemetalu, bok $R-M$ zaś — prostych soli prostych kwasów beztlenowych, typu $M_m R_r$, a więc np. chlorków czy siarczków itp. Wewnątrz trójkąta na odpowiednich

prostych leżą punkty odpowiadające solom kwasów tlenowych zgodnie z wywodem formalnym tych związków. Poniżej podano charakterystyczne linie soli:



Położenia konkretnych soli kwasów tlenowych znajdziemy na przecięciach wymienionych linii podstawowych. Wreszcie w ramach omawianego tu układu



Rys. 37. Obszary istnienia podstawowych klas związków nieorganicznych według Achumowa

można przedstawić połączenia tlenków o ogólnym wzorze $aM_mO_y \cdot bR_rO_y$, które będą położone na prostych $M_mO_y-R_rO_y$ (zgodnie z wywodem $M_mO_y + R_rO_y \rightsquigarrow aM_mO_y \cdot bR_rO_y$).

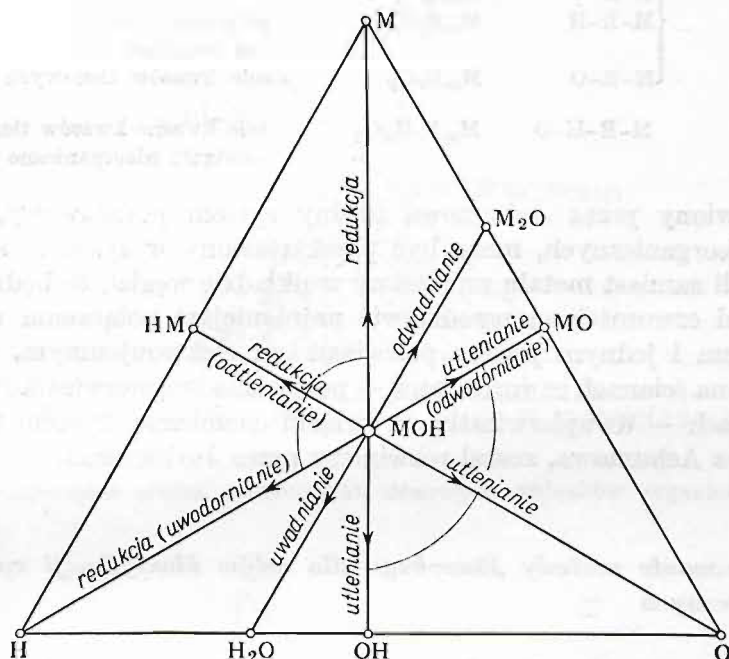
Omówiona wyżej klasyfikacja połączeń trójpierwiastkowych może być ujęta łącznie przez położenie ścian czworościanu klasyfikacyjnego na jednej płaszczyźnie, tak jak to przedstawiono na rys. 37. Można zaznaczyć wówczas typy związków, które znajdują się w odpowiednich polach układu.

Czteroskładnikowy system M-R-H-O przedstawiony w postaci czworościanu (rys. 37) pozwala na opisanie w jego wnętrzu związków chemicznych typu $M_mR_rH_xO_y$, a więc pozwala na ujęcie prawie wszystkich tzw. związków nieorganicznych. Do typowych połączeń wymienionej wyżej klasy związków czteropierwiastkowych należą sole kwaśne kwasów tlenowych.

Podczas gdy w klasyfikacji połączeń trójpierwiastkowych, przedstawio-

nych na ścianach omawianego tetraedru, związki tego samego typu leżą na liniach charakterystycznych, to w układzie przestrzennym tetraedru są one położone na płaszczyznach wyznaczonych przez punkty reprezentujące odpowiednie połączenia graniczne trój-, dwu- i jednopierwiastkowe.

Przejście z jednego punktu klasyfikacji do innego jest związane ze zmianą składu chemicznego; gdy od punktu M przesuwamy się do punktu O, mamy do czynienia z procesem utleniania; przejście od punktów M czy O w kierunku



Rys. 38. Procesy chemiczne w układzie H—M—O klasyfikacji Achumowa

wodoru oznacza proces uwodorniania. Przejście od tlenku metalu, zaznaczonego na osi M—O, w stronę punktu składu wody będzie procesem uwadniania tlenku, prowadzącym do otrzymania zeń wodorotlenku.

Poszczególne kierunki w układzie klasyfikacyjnym, wyznaczone położeniami związków chemicznych, są więc z reguły kierunkami przemian chemicznych (rys. 38). Jednak, mimo iż można wskazać cały szereg konkretnych procesów, przebiegających wzdłuż charakterystycznych linii związków chemicznych, trudno jest powiązać odpowiednie kierunki z typowymi reakcjami prostymi, takimi jak elektronizacja, deelektronizacja, przemiana kwasowo-zasadowa itp.

Reasumując, przedstawimy typy związków, które można ująć w klasyfikacji Achumowa:

wierzchołki	$\begin{cases} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{M} \\ \text{R} \end{cases}$	$\begin{matrix} \text{H}_x \\ \text{O}_y \\ \text{M}_m \\ \text{R}_r \end{matrix}$	wodór tlen metale niemetale
-------------	--	--	--------------------------------------

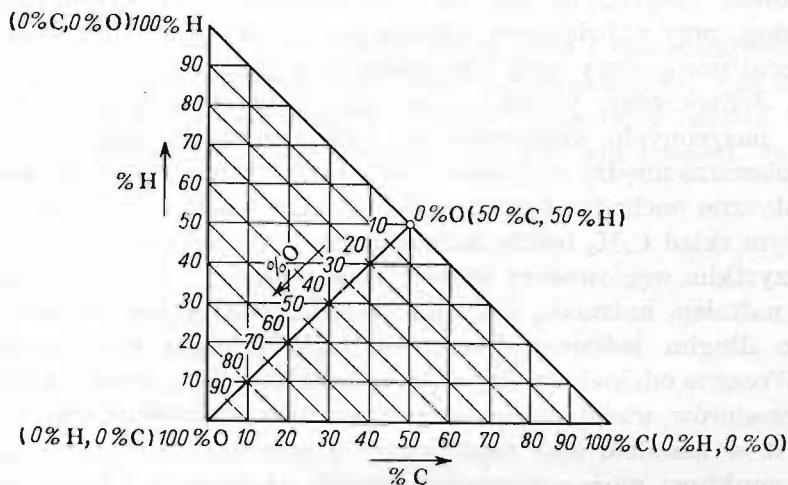
krawędzi czworościanu	{	H-O	H_xO_y	tlenki wodoru
		M-H	M_mH	wodorki metali
		M-O	M_mO_y	tlenki metali
		R-H	R_rH_x	związki wodorowe niemetalii
		R-O	R_rO_y	tlenki niemetalii
		M-R	M_mR_r	sole kwasów beztlenowych
ściany czworościanu	{	M-H-O	$M_mH_xO_y$	zasady
		R-H-O	$R_rH_xO_y$	kwasy
		M-R-H	$M_mR_rH_x$	połączenia metali i niemetalii z wodorem
		M-R-O	$M_mR_rO_y$	sole kwasów tlenowych
wnętrze czworościanu		M-R-H-O	$M_mR_rH_xO_y$	sole kwaśne kwasów tlenowych i inne związki nieorganiczne

Przedstawiony przez Achumowa ogólny system podstawowy, dotyczący związków nieorganicznych, może być przekształcony w systemy szczegółowe. Tak np. jeżeli zamiast metalu umieścimy w układzie węgiel, to będziemy mogli w przestrzeni czworościanu przedstawić najróżniejsze połączenia węgla z tlenem, wodorem i jednym jeszcze pierwiastkiem elektroujemnym, np. azotem lub siarką, a na ścianach czworościanu — połączenia trójpierwiastkowe, wreszcie na krawędziach — dwupierwiastkowe związki chemiczne. System taki, proponowany przez Achumowa, został rozwinięty przez Jurkiewicza.

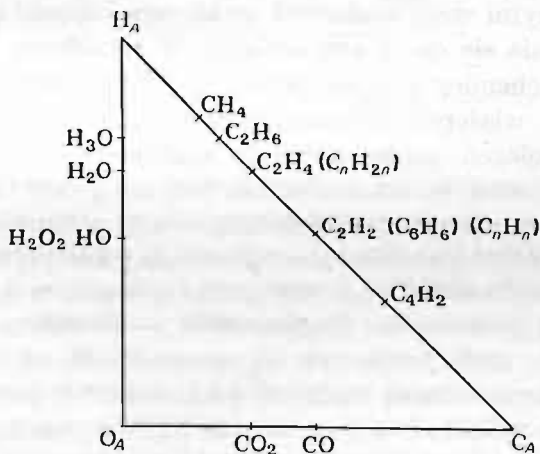
§ 24. Zastosowanie metody Jäneckiego dla celów klasyfikacji związków organicznych

Metoda klasyfikacyjna Jäneckiego-Jurkiewicza [36] opiera się na wyróżnikach wynikających bezpośrednio z elementarnego składu związków chemicznych. Są nimi procentowe udziały atomowe poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład substancji. System klasyfikacyjny Jurkiewicza został opracowany w zastosowaniu do związków organicznych. W zasadzie klasyfikacja oparta jest na układzie trzech osi współrzędnych, z których dwie, główne, pozwalają na wyrażenie procentowego udziału atomowego węgla (oś pozioma) i wodoru (oś pionowa). Oś trzecia, poprowadzona jako dwusieczna kąta z punktu przecięcia osi węgla z osią wodoru, pozwala na wyrażenie udziału jednego jeszcze pierwiastka wchodzącego w skład związku, np. tlenu, co przedstawiono na rys. 39. Odcinki osiowe na osi węgla i na osi wodoru są takie same, odcinki osiowe zaś na trzeciej osi są odpowiednio mniejsze i mogą być wyznaczone przez połączenie linią prostą punktów wyrażających ten sam udział procentowy na osi węgla i na osi wodoru. Poszczególnym punktom w obszarze zawartym w polu trójkąta $O_A H_A C_A$ przypisujemy związki o określonym składzie $O_x H_y C_z$. Osi tlenu jednak nie przedstawiamy na rysunku, wystarcza bowiem „układ trójkąta” z prowadzoną „w myśli” siatką składów. Jak wynika z rys. 40, punktowi H_A odpowiada substancja o zawartości 100% wodoru, a więc np. H_2 , punktowi C_A odpowiednio — substancja składająca się wyłącznie z węgla, np. grafit,

a punktow O_A — czysty tlen O_2 . Na prostej O_A-H_A można wyznaczyć położenia reprezentujące połączenia tlenu z wodorem, np. H_3O^+ (75% atom. wodoru i 25% atom. tlenu), H_2O (66,6% atom. wodoru i 33,3% atom. tlenu) i rodnika OH (50% atom. tlenu i 50% atom. wodoru). Podobnie, odpowiednim punktom na osi O_A-C_A przypisać można związki węgla z tlenem, CO_2 i CO . Na osi H_A-C_A można umieścić związki węgla z wodorem.



Rys. 39. Podstawowa siatka systematyki tlenowych związków organicznych w wersji Jurkiewicza



Rys. 40. Związki dwupierwiastkowe w układzie H—O—C według Jurkiewicza

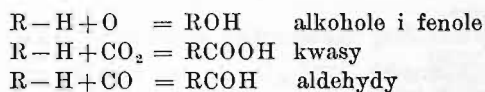
Podkreślić tu należy, że z powodu istnienia całego szeregu różnych związków o tym samym składzie elementarnym jednemu punktowi wyrażającemu konkretny skład chemiczny można przypisać wiele różnych związków — izomerów w najszerszym tego słowa znaczeniu, tj. nie tylko związków o tym samym składzie cząsteczkowym, lecz także o tym samym składzie elementarnym. Tak np. w połowie osi C_A-H_A , przy składzie 50% C, 50% H, umieszczamy

zarówno acetylen C_2H_2 , jak i benzen C_6H_6 . Opracowując klasyfikację konkretnej grupy związków organicznych, poszczególnym punktom na osi C_A-H_A przypisuje się te węglowodory, które w postaci rodnikowej występują w rozpatrywanych połączeniach. Oczywiście, na osi węglowodorów występują pewne przedziały charakterystyczne dla pewnych grup związków; tak np. w przedziale między metanem a etylenem zgrupowane są punkty odpowiadające węglowodom nasyconym, dla których składem granicznym jest z jednej strony metan, przy największym udziale procentowym wodoru, i etylen, wyrażający udział procentowy tych pierwiastków w nieskończenie długim łańcuchu $-(CH_2)_n$. Jednocześnie punkt wyrażający skład etylenu odpowiada całemu szeregowi nasyconych węglowodorów pierścieniowych, np. cykloheksanowi C_6H_{12} . W obszarze między etylenem a benzenem występują związki nienasycone, jak i alifatyczne pochodne benzenu. Na odcinku między benzenem a punktem wyrażającym skład C_4H_2 będzie można przedstawić związki wielopierścieniowe, przede wszystkim węglowodory aromatyczne o prostym łańcuchu benzenowym, takie jak naftalen, antracen, itd., dla których granicą jest węglowódor o nieskończenie długim łańcuchu benzenowym, o składzie wyrażonym wzorem $(C_4H_2)_n$. Wreszcie odcinek między C_4H_2 a punktami C_A pozwoli na przedstawienie węglowodorów wielopierścieniowych o strukturach płaskich.

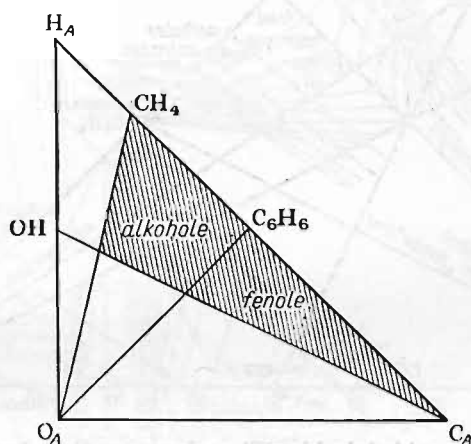
Mimo iż w zasadzie osie współrzędnych są pomyślane jako ciągle, to nie każdemu punktowi można przypisać związek chemiczny. Obszar między wodorem a metanem jest pusty, podobnie jak i odcinek między metanem a etanem. Mimo wzrastającego zagęszczenia punktów na dalszym odcinku osi, między poszczególnymi węglowodorami występują odcinki puste, coraz mniejsze w miarę zbliżania się do składu etylenu. W rezultacie, z punktu widzenia położenia związków chemicznych omawiana oś klasyfikacji (jak również pozostałe dwie osie) są właściwie zbiorami punktów. Wydawać by się mogło, iż zagęszczanie się położenia poszczególnych węglowodorów na pewnych odcinkach jest stroną ujemną systemu. Jednak jeśli się zważy, że w miarę wydłużania się łańcucha w szeregu homologicznym, np. w normalnych węglowodorach nasyconych różnice we właściwościach między kolejnymi członami szeregu maleją w miarę zwiększania się liczby atomów węgla w łańcuchu, to należy uznać oś, na której poszczególne węglowodory — począwszy od metanu — są położone w coraz to zmniejszających się odległościach od siebie — za właściwą. Oczywiście niezaprzeczną wadą osi węglowodorów jest to, że nie pozwala ona na rozróżnienie związków o tym samym udziale procentowym węgla i wodoru, co uniemożliwia rozpatrywanie metodą Jurkiewicza całego szeregu połączeń o identycznym składzie elementarnym.

Jeżeli punktowi przecięcia się osi węgla i wodoru przypiszemy 100% zawartości tlenu i oś — dwusieczna będzie wyrażać zawartość procentową tego pierwiastka, to w obszarze zawartym między osiami $OH-OC$ będzie można przedstawić związki chemiczne, w skład których wchodzi węgiel, wodór i tlen. Dla przedstawienia obszarów istnienia pewnych klas połączeń dogodnie jest oprzeć się na formalnym wyprowadzeniu związków organicznych z węglowodorów, uwzględniając różnicę między węglowodorami a daną klasą związków w postaci

„brakujących” do składu chemicznego atomów czy cząsteczek. Z takiego punktu widzenia alkohole, kwasy i aldehydy mogą być wyprowadzone przez dodanie do węglowodoru (wyrażonego w postaci rodnika węglowodorowego połączonego z atomem wodoru) atomu tlenu O, cząsteczki CO_2 czy wreszcie cząsteczki CO:



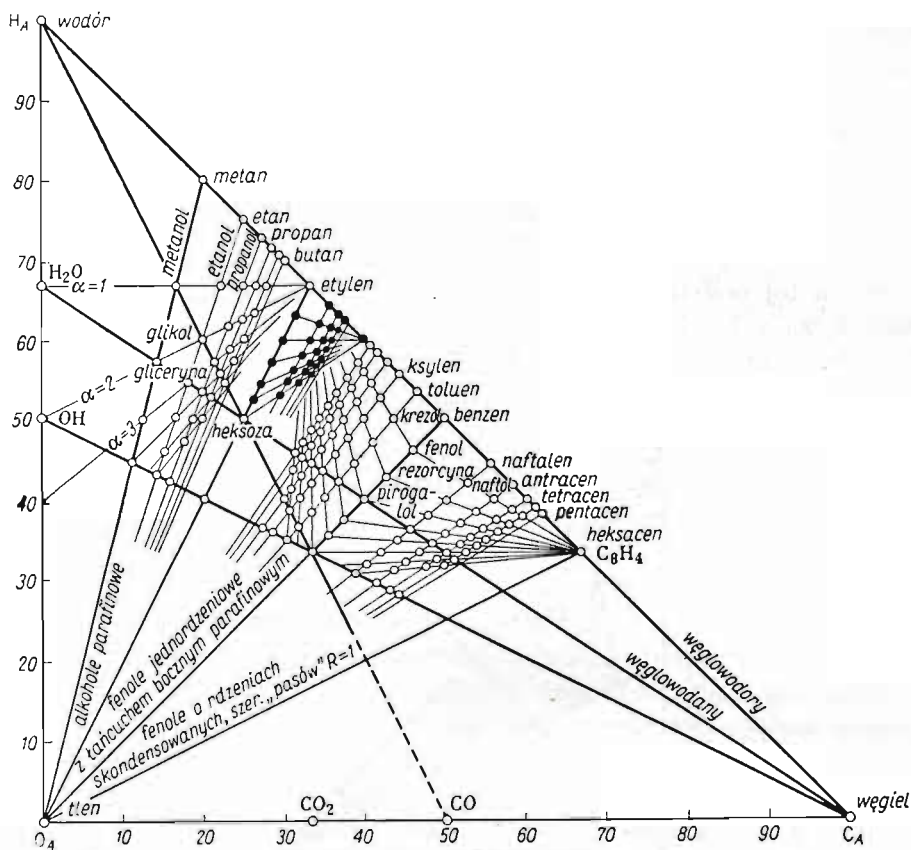
Nietrudno na tej podstawie przewidzieć, że alkohole i fenole zajmą położenia na liniach łączących odpowiednie węglowodory z punktem O_A i że ich położenia będą przesunięte od poszczególnych węglowodorów w stronę tlenu. Na rysunku 41 przedstawiono obszar dostępny dla alkoholi i fenoli. Jak wynika



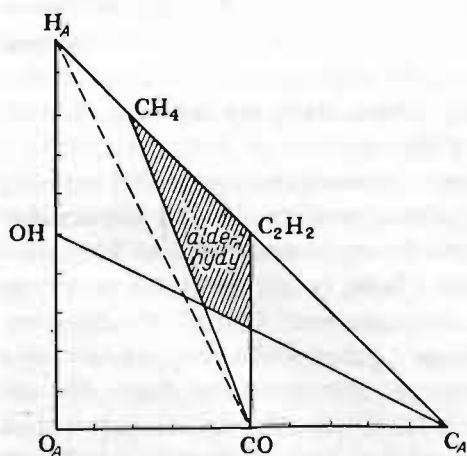
Rys. 41. Obszary istnienia alkoholi i fenoli w klasyfikacji Jurkiewicza

z sumarycznego wzoru, w przypadku alkoholu wielowodorotlenowego skład alkoholu i fenolu nie może przekroczyć pewnej wartości granicznej — udziałów procentowych tlenu i wodoru w związku. Ograniczenie to wyraża prosta łącząca skład rodnika OH na osi $\text{O}_\text{A}-\text{H}_\text{A}$ z punktem C_A . Składy alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych są wyrażane przez punkty leżące powyżej tej linii, jak to przedstawiono na rys. 42.

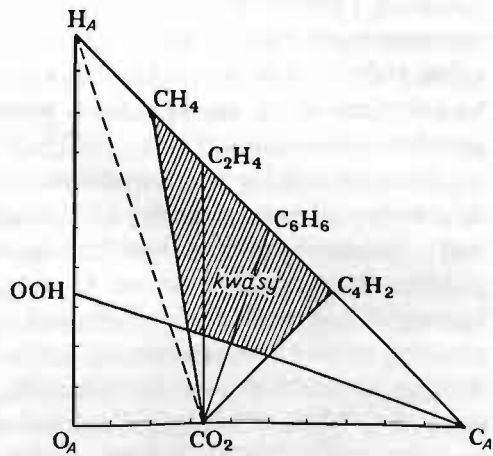
Różnica między węglowodorem a aldehydem sprowadza się, jak to wykazano, do zmiany składu o grupę CO. Stąd też położenia poszczególnych aldehydów będą przesunięte, w stosunku do odpowiednich węglowodorów, w kierunku punktu wyrażającego na osi $\text{O}_\text{A}-\text{C}_\text{A}$ skład CO i będą leżały na pęku prostych łączących odpowiednie węglowodory z tym punktem. Grupa aldehydowa zawiera oprócz węgla również jeden atom tlenu i jeden atom wodoru, z czego wynika, podobnie jak dla alkoholi, ograniczenie obszaru dostępnego dla aldehydów. Linia graniczną aldehydów jest linia łącząca punkt wyrażający skład rodnika wodorotlenowego na osi $\text{O}_\text{A}-\text{H}_\text{A}$ z punktem C_A . W rezultacie obszar zajmowany przez aldehydy jest ograniczony z jednej strony prostymi wychodzącymi z punktu CO, a z drugiej — prostą $\text{OH}-\text{C}_\text{A}$. Jeden tylko związek leży



Rys. 42. Alkohole i fenole w układzie klasyfikacyjnym według Jurkiewicza



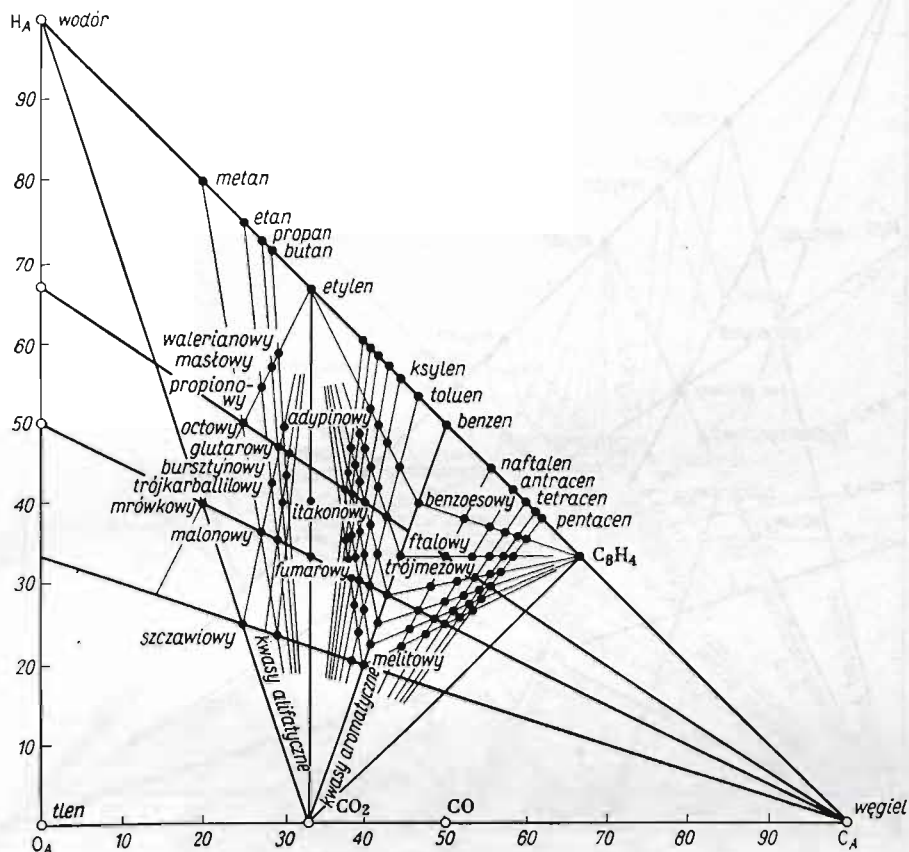
Rys. 43. Obszar istnienia aldehydów alifatycznych w klasyfikacji Jurkiewicza



Rys. 44. Obszar istnienia kwasów w klasyfikacji Jurkiewicza

poza tym obszarem. Jest nim aldehyd mrówkowy HCOH , który zamiast rodnika węglowodorowego R zawiera wodór H . Jeślibyśmy chcieli uwzględnić i ten związek, to za granicę tworzenia rodników wchodzących w skład aldehydów należałoby uznać nie metan, lecz wodór, jak to przedstawiono na rys. 43 linią przerywaną.

Z kolei kwasy karboksylowe będą zajmowały położenia na liniach łączących węglowodory z punktem CO_2 na osi $\text{O}_A\text{--C}_A$ (rys. 44), przy czym linią graniczną kwasów będzie linia łącząca punkt wyrażający skład OOH na osi $\text{O}_A\text{--H}_A$ (taki



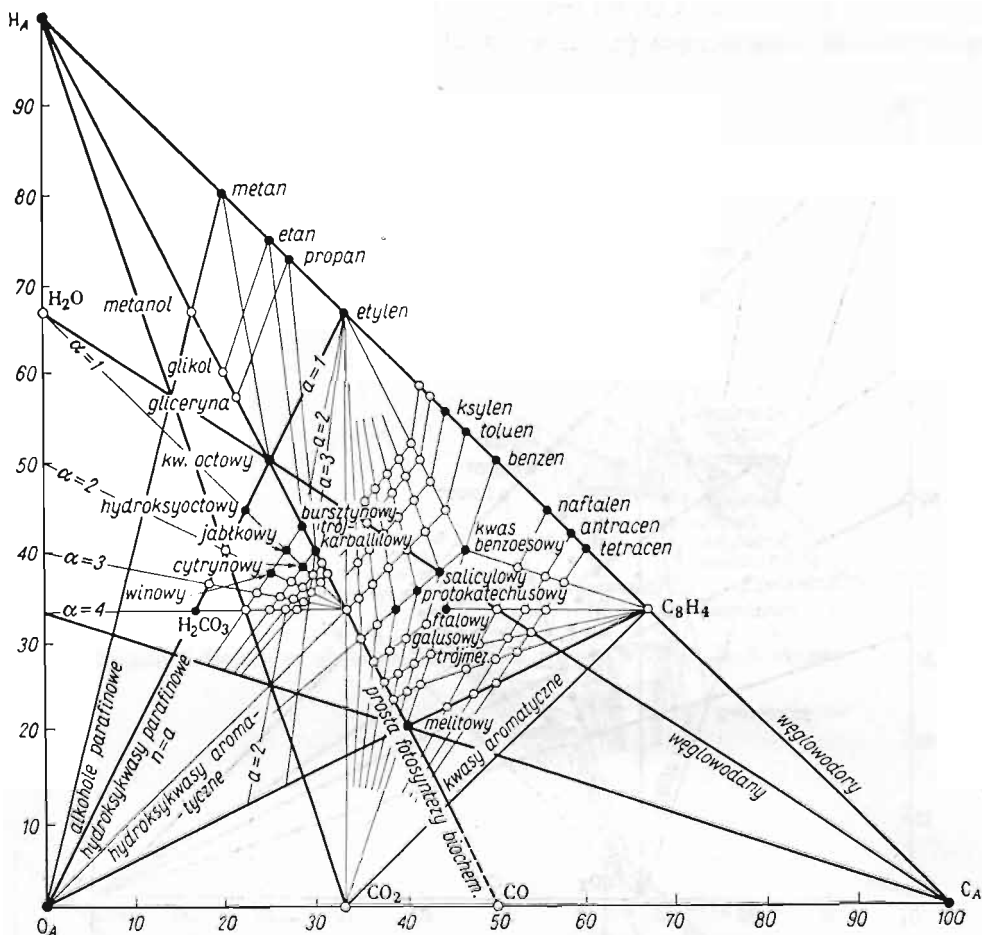
Rys. 45. Systematyka kwasów organicznych według Jurkiewicza

jest bowiem stosunek tlenu do wodoru w grupie kwasowej) z punktem C_A . I w tym przypadku jest możliwe zastąpienie rodnika wodorem (kwas mrówkowy, kwas szczawiowy); w rezultacie zasadniczy obszar kwasów musimy uzupełnić linią $\text{CO}_2\text{--H}_A$ (rys. 45).

Warto zwrócić uwagę, że związki o jednej grupie funkcyjnej w ramach danego typu węglowodorów, np. w ramach węglowodorów nasyconych, leżą na jednej prostej; podobnie, związki o dwóch jednakowych grupach funkcyjnych czy o trzech i więcej grupach funkcyjnych wyznaczają swoimi położeniami proste o stopniowo zwiększającym się kącie utworzonym z prostą związku

monofunkcyjnego. Przedstawiono to na przykładzie alkoholi (rys. 42) i kwasów (rys. 45).

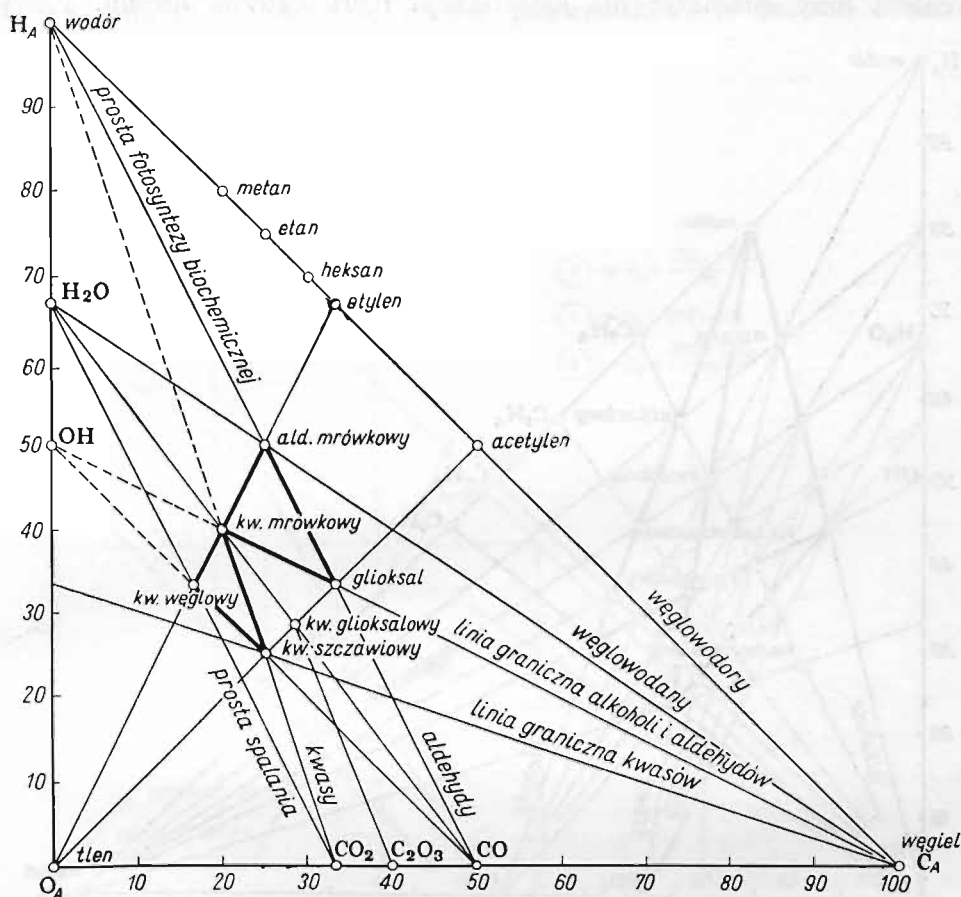
Oczywiście, oprócz związków homofunkcyjnych, w omawianym układzie klasyfikacyjnym można również ująć związki heterofunkcyjne, których położenia mogą być z łatwością wyznaczone, jeśli znane są położenia odpowiadających im związków monofunkcyjnych. Tak np. kwas hydroksooctowy



Rys. 46. Systematyka hydroksykwasów organicznych według Jurkiewicza

OHCH₂COOH będzie leżał na prostej łączącej kwas octowy z punktem O_A, zgodnie z zasadą przesunięcia alkoholu w stosunku do węglowodoru; z drugiej strony — kwas hydroksyoctowy zajmie położenie, w stosunku do metanolu, na linii łączącej metanol z punktem CO₂. Przecięcie się tych dwóch linii wyznacza położenie kwasu hydroksyoctowego. Położenie kwasów jabłkowego C₂H₃OH(COOH)₂, winowego C₂H₂(OH)₂(COOH)₂ i trójhdroksybursztynowego C₂H(OH)₃(COOH)₂ można wyprowadzić z położenia kwasu bursztynowego, leżącego na linii łączącej etan z punktem CO₂. Wymienione hydroksykwasy będą przesunięte od kwasu bursztynowego w kierunku punktu O_A i będą leżały

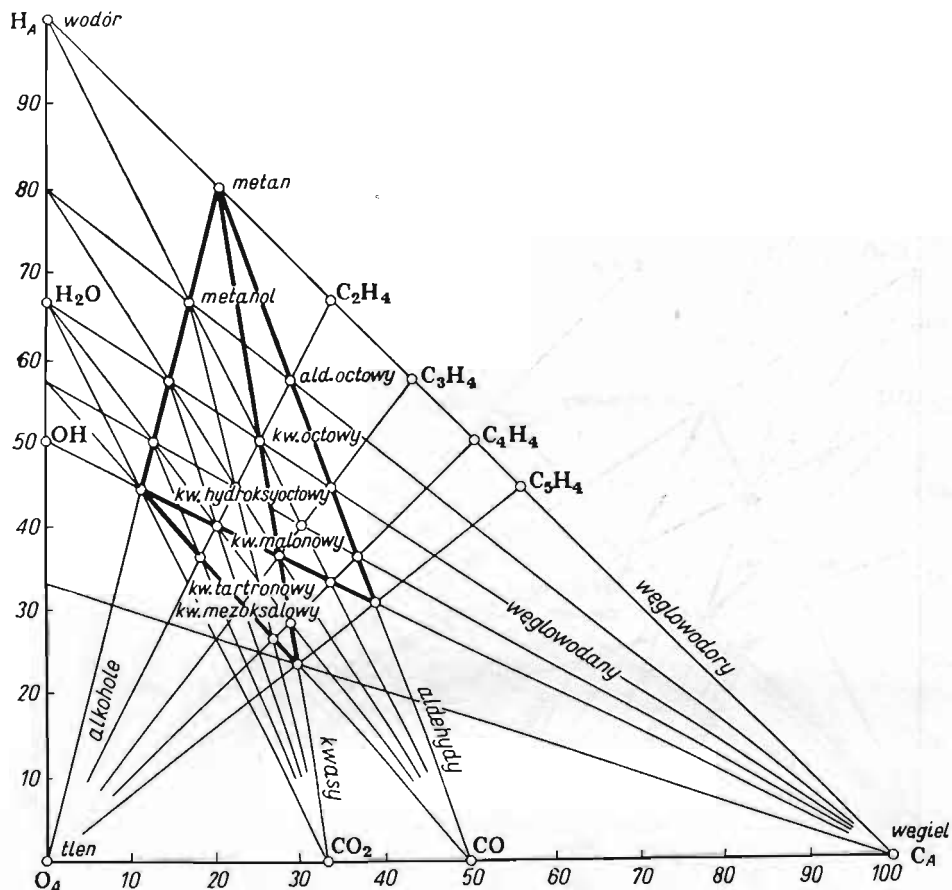
na jednej linii, łączącej ten kwas z wymienionym punktem, przy czym położenie kwasu jabłkowego będzie wyznaczone jako punkt przecięcia tej linii z linią łączącą etanol z punktem CO_2 ; położenie kwasu winowego odpowiednio — jako punkt przecięcia tej linii z linią łączącą glikol z CO_2 . Jest rzeczą zrozumiałą, że obszar, w którym istnieć mogą hydroksykwasy jest obszarem wspólnym, w którym mogą istnieć i kwasy, i alkohole, jak to przedstawiono na rys. 46.



Rys. 47. Organiczne pochodne rodnika wodorowego według Jurkiewicza

W wielu przypadkach może być dogodne ujęcie związków różnofunkcyjnych zawierających takie same rodniki węglowodorowe. Najprostszym tego rodzaju układem związków są połączenia, w których rodniki węglowodorowe w ogóle nie występują, a ich miejsce zajmują rodniki wodorowe. Występujące w punktach przecięcia charakterystycznych linii układu, łączących składy węgla i tlenu, tlenu i wodoru z położeniem konkretnego rodnika. Konstrukcję, która prowadzi do wyvodu prostych połączeń węgla, tlenu i wodoru, w których nie występują rodniki węglowodorowe, przedstawiono na rys. 47. Układ taki nazywamy systematem danego rodnika, w opisywanym przypadku — systematem wodoru.

Jak widzimy, klasyfikacja związków w układzie ciągłych osi współrzędnych ma zatem inny charakter niż klasyfikacja morfologiczna drobin. Przyjęt

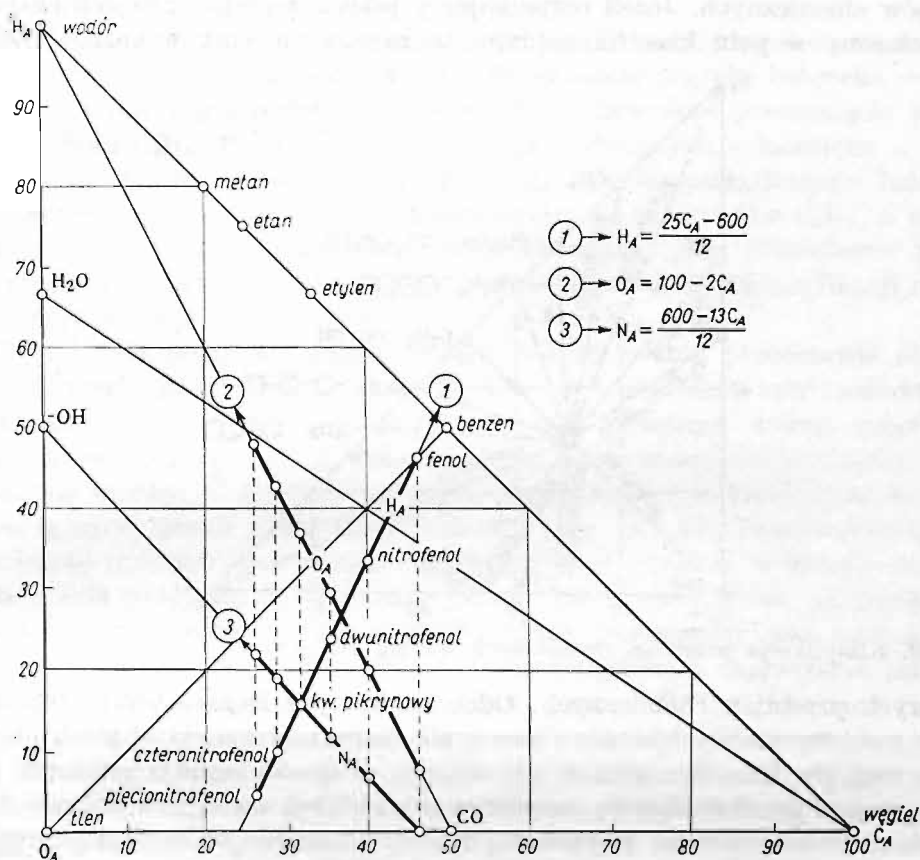


Rys. 48. Organiczne pochodne rodnika metylowego według Jurkiewicza

W podobny sposób można ująć inne trójpierwiastkowe związki organiczne, a więc chlorowcopochodne, związki organiczne siarki, związki organiczne azotu i in. — należy zamienić jedynie ós tleny na ós innego pierwiastka, którego pochodne organiczne pragniemy przedstawić.

Poważniejsze trudności przy stosowaniu metody Jurkiewicza pojawiają się wówczas, gdy związek chemiczny jest połączeniem większej niż trzy —

liczby pierwiastków, a więc w związkach organicznych, w skład których, oprócz węgla i wodoru, wchodzi dwa czy trzy, czy więcej pierwiastków. W takim przypadku należałoby właściwie budować odpowiednie układy przestrzenne, co ze względów praktycznych byłoby uciążliwe. Na płaszczyźnie proponuje się rozwiązywać to zagadnienie w ten sposób, by na osi węgla odmierzać jedynie zawartość węgla, na osi wodoru jedynie zawartość wodoru, natomiast na osi przekątnej odkładać zawartość dwóch pierwiastków. W rezultacie takiego



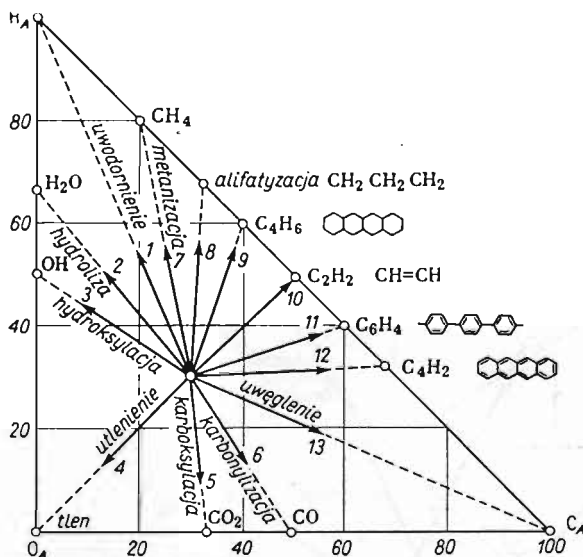
Rys. 49. Klasyfikacja związków czteropierwiastkowych według Jurkiewicza

zabiegu związek chemiczny jest reprezentowany nie jednym punktem, lecz pewnym układem punktów, których liczba zależy od liczby pierwiastków wchodzących, oprócz węgla i wodoru, w skład połączenia (rys. 49).

Weźmy jako przykład związków czteropierwiastkowych szereg homologiczny nitrofenoli. Każdy z kolejnych związków przedstawimy w postaci trzech punktów reprezentujących, w stosunku do osi przekątnej, udział procentowy poszczególnych pierwiastków w związku. Na rysunku 49 połączono punkty wyrażające udział wodoru (prosta 1), udział tlenu (prosta 2) i udział azotu (prosta 3). Liniami przerywanymi połączono punkty składu danego związku. Jak widać z rysunku, każdy z nitrofenoli jest przedstawiony trzema punktami

leżącymi na prostopadłej do osi udziału procentowego węgla. Trzema punktami wyrażającym udziały wodoru, tlenu i azotu odpowiadają dla całego szeregu homologicznego trzy proste wyznaczone odpowiednio przez położenia punktów związków.

Klasyfikacja powyższa pozwala nie tylko na uporządkowanie połączeń chemicznych według określonego systemu, z którego wynika ich przynależność do różnych szeregów związków. Stanowi ona również swoistą klasyfikację procesów chemicznych. Jeżeli rozpatrujemy jakiś konkretny związek chemiczny, położony w polu klasyfikacyjnym, to zawsze możemy wskazać kierunki



Rys. 50. Klasyfikacja przemian chemicznych według Jurkiewicza

możliwych przemian chemicznych. Odcinki prostych łączące punkt reprezentujący rozpatrywane połączenie z pewnymi charakterystycznymi punktami na osiach trójkąta klasyfikacyjnego wyznaczają w sposób ogólny położenia produktu, w jaki przekształca się rozpatrywany związek na skutek różnego typu przemian. Podstawowymi kierunkami reakcji chemicznych związku trójprzebiastkowego, składającego się z węgla, wodoru i tlenu, są: proces uwodorniania, w którym skład rozpatrywanego związku przesuwa się po prostej w kierunku punktu wierzchołkowego wyrażającego 100%-owy udział wodoru; uwęglanie, w którym skład przesuwa się w kierunku wierzchołka wyrażającego 100%-owy udział węgla, i wreszcie — utlenianie, związane z przesuwaniami się składu w kierunku wierzchołka wyrażającego 100%-owy udział tlenu. Oprócz tych trzech przemian podstawowych, oznaczonych na rys. 50, można wskazać cały szereg określonych reakcji, w których następuje zwiększenie udziału procentowego konkretnej grupy dwupierwiastkowej.

Proces hydrolizy przebiega ze zmianą składu, wyznaczoną odcinkiem łączącym skład substratu z wodą odwzorowaną na osi wodoru. Podobnie proces hydroksylacji prowadzi do uzyskania produktów, których położenia przesunięte będą w stronę grupy OH, od wyjściowego położenia substratu.

Spośród procesów związanych z wprowadzaniem grup kwasowych czy aldehydowych, można wymienić procesy karboksylacji, w których produkty są przesunięte w stosunku do substratu w kierunku punktu przedstawiającego w klasyfikacji dwutlenek węgla, lub procesy karbonylizacji powodujące przesunięcie związku w kierunku tlenku węgla.

Dużo większą liczbę procesów można wyróżnić przy rozpatrywaniu przesunięć położenia związków w kierunku osi węglowodorów. Przytoczymy tu jedynie kilka ważniejszych typów reakcji.

Metanizacja powoduje zmianę składu związku w kierunku położenia metanu, alifatyzacja — w kierunku składu CH_2 . Zwiększanie długości łańcucha — pasa pierścieniowych węglowodorów nasyconych — powoduje przesunięcie w kierunku składu C_4H_6 . Proces tworzenia wiązań podwójnych w łańcuchu — przesunięcie substratu w kierunku składu C_2H_2 . Zwiększanie długości łańcucha pierścieniowego powoduje zmianę składu substratu w kierunku C_6H_4 , a wydłużanie łańcucha (pasa) benzenowego — w kierunku C_4H_2 . Przykładów procesów prowadzących w kierunku „boku węglowodorowego” w klasyfikacji można przytoczyć więcej.

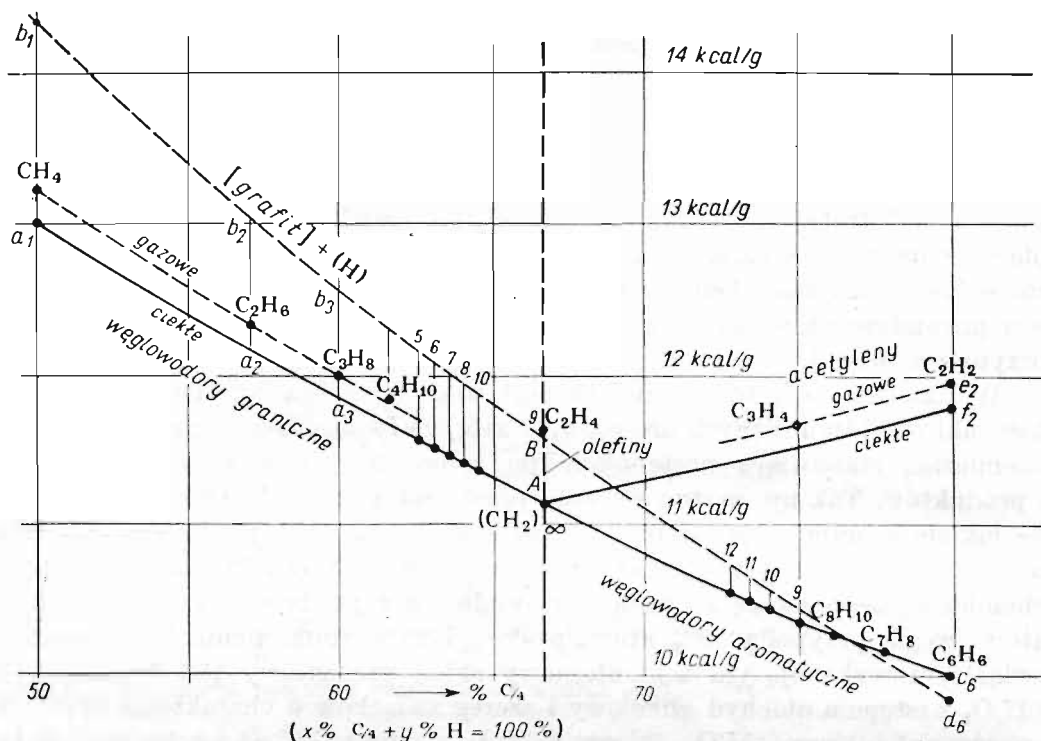
W układzie połączeń węgla, tlenu i wodoru można przedstawić również kierunki przebiegu różnych procesów, w których biorą udział konkretne związki chemiczne, stanowiące następujący po sobie, sprzężony szereg substratów i produktów. Tak np. można wskazać prostą fotosyntezy biochemicznej, która — jak się wydaje — prowadzi do wytworzenia kolejnych produktów leżących na osi łączącej tlenek węgla CO z wodorem (rys. 42 i 47). Prosta syntezy biochemicznej przecina się z prostą węglowodanów w punkcie, w którym na 25% atom. węgla przypada 50% atom. wodoru i 25% atom. tlenu. Najprostszym związkiem wykazującym taki atomowy skład procentowy jest formaldehyd CH_2O , następnie aldehyd glikolowy i szereg związków o charakterze prostych cukrów, jak: trioza $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, tetroza $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, pentoza $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ i heksoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ itd. Na prostej tej można ułożyć cały szereg związków alifatycznych — alkoholi, kwasów, aldehydów — w których liczba grup funkcyjnych jest równa liczbie atomów węgla w odnośnych związkach. Połączenia tego typu leżące na prostej fotosyntezy biochemicznej występują w organizmach żywych.

Podobnie można przedstawić proces spalania związków organicznych, prowadzący do takich produktów jak dwutlenek węgla i woda czy kwas węglowy. Łącząc położenie, w klasyfikacji, dwutlenku węgla i położenie wody, otrzymujemy prostą spalania, na której leżą wszelkie możliwe produkty tej reakcji. Łącząc poszczególne związki organiczne z punktami leżącymi na tej prostej, można zobrazować cały szereg procesów tego typu.

§ 25. Zastosowania metody Jänecke–Jurkiewicza

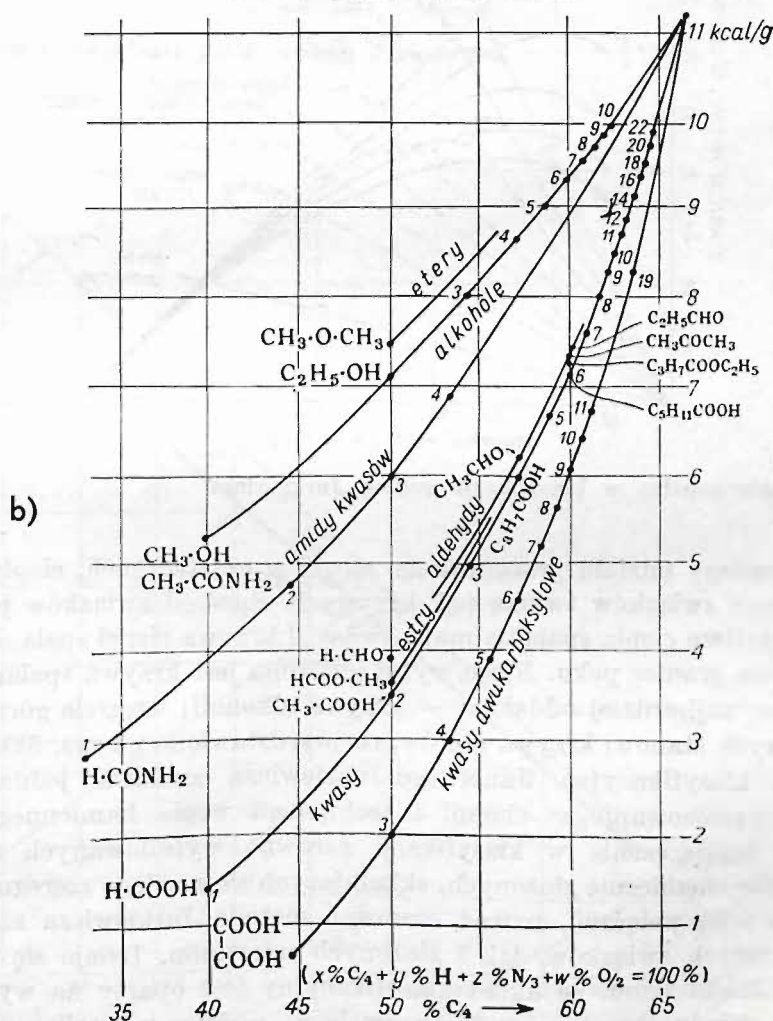
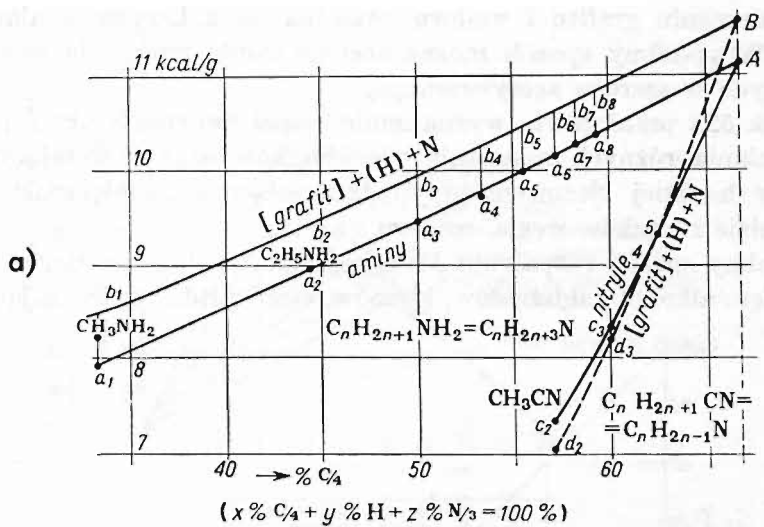
W początkowym okresie (w latach trzydziestych) zastosowania klasyfikacji związków w układzie ciągłych osi współrzędnych były ograniczone. Jänecke dążył do uchwycenia prawidłowości między składem procentowym związków

chemicznych a ich ciepłem spalania i ciepłem tworzenia, rozpatrując w tym celu najpierw związki chemiczne dwupierwiastkowe, które są przedstawione na odcinku prostej będącej bokiem figury ograniczającej pole klasyfikacyjne. Na rysunku 51 przedstawiono wykresy ciepła spalania węglowodorów nasyconych, nienasyconych i aromatycznych. Linie ciągłe oznaczają ciepła spalania węglowodorów w stanie ciekłym, linie przerywane — w stanie gazowym.



Rys. 51. Ciepła spalania węglowodorów według Jänekego

Ciekawe jest, iż krzywe węglowodorów nasyconych i aromatycznych łączą się ze sobą w jedną monotoniczną krzywą. Ciepła spalania olefin, na skutek ich stałej zawartości węgla i wodoru, leżą na prostej prostopadłej do osi składu. Aby na podstawie ciepła spalania znaleźć ciepła tworzenia związków, należy określić ciepła spalania mieszanin węgla pierwiastkowego (grafitu) i wodoru, zmieszanych w różnych stosunkach. Przyjęto tu, że ciepło spalania grafitu wynosi 7,856 kcal/g, a wodoru 33,919 kcal/g. Różnice wartości reprezentowanych przez krzywe ciepła spalania mieszanin grafitu z wodorem i ciepła spalania węglowodorów, o identycznym składzie, odpowiadają ciepłu tworzenia tych ostatnich. Z wzajemnego położenia krzywych można od razu przewidzieć, które związki powstają w reakcji egzo-, a które w endotermicznej. Jak wynika z wykresu, węglowodory nasycone mają ujemne ciepła tworzenia, powstając w reakcjach egzotermicznych, węglowodory aromatyczne mają ujemne lub dodatnie ciepła tworzenia, gdyż właśnie w tym obszarze krzywa

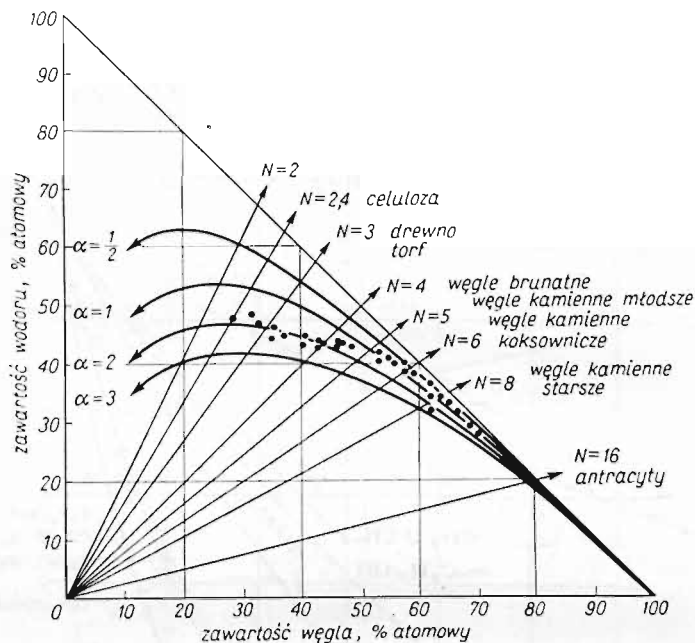


Rys. 52. Ciepła tworzenia różnych pochodnych węglowodorów

spalania mieszanin grafitu i wodoru przecina się z krzywą spalania węglowodorów. W podobny sposób można oceniać ciepła tworzenia węglowodorów nienasyconych w szeregu acetylenowego.

Rysunek 52a przedstawia wyznaczanie ciepł tworzenia przez porównanie prostej spalania różnych mieszanin pierwiastków oraz powstających z nich połączeń w bardziej złożonym przypadku połączeń trójpierwiastkowych — na przykładzie związków węgla, wodoru i azotu.

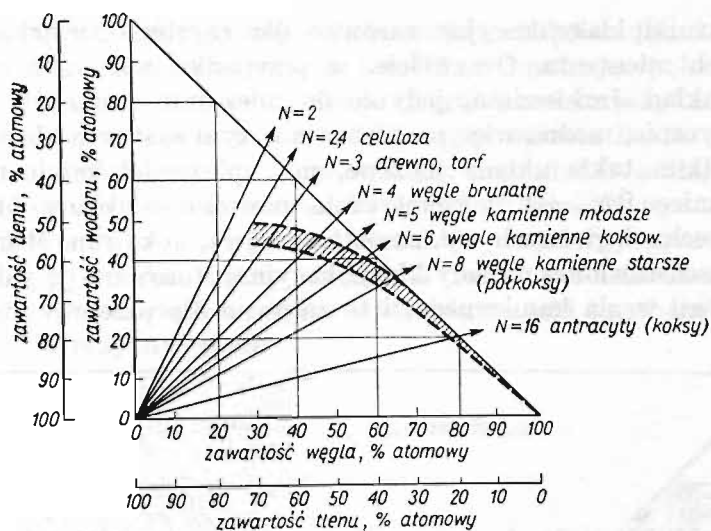
W podobny sposób rozpatruje Jänecke ciepła spalania połączeń tlenowych węgla, a więc: alkoholi, aldehydów, kwasów, eterów itd., stwierdzając, że w sto-



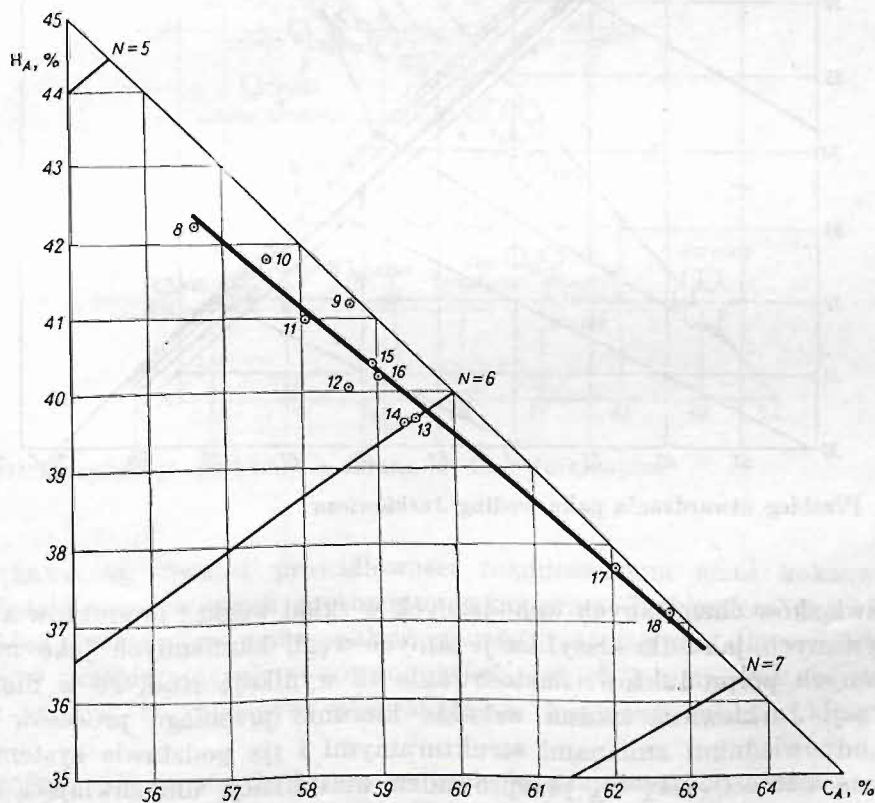
Rys. 53. Węgla kopalno w klasyfikacji według Jurkiewicza

sunku do zmiany udziału procentowego węgla w cząsteczkach, ciepła spalania wymienionych związków tworzą pęk krzywych. Spośród związków jednofunkcyjnych najniższe ciepła spalania mają kwasy, i krzywa ciepł spalania kwasów stanowi dolną granicę pęku. Nieco wyżej położona jest krzywa spalania estrów i aldehydów, najbardziej oddalona — krzywa alkoholi; wreszcie górną granicę pęku krzywych stanowi krzywa eterów, co przedstawiono na rys. 52b.

Metoda klasyfikacyjna Jänecke-Jurkiewicza znalazła jednak przede wszystkim zastosowanie w chemii i technologii węgla kamiennego. Dzięki możliwości umieszczenia w klasyfikacji zarówno wyizolowanych związków, jak i układów chemicznie złożonych, składających się z całego szeregu spokrewnionych ze sobą połączeń, można stosować metodę Jurkiewicza zarówno do badania czystych związków, jak i złożonych mieszanin. Dzieje się to przede wszystkim dzięki temu, że układ klasyfikacyjny jest oparty na wyróżnikach ilościowego składu chemicznego, co pozwala na podstawie analizy chemicznej

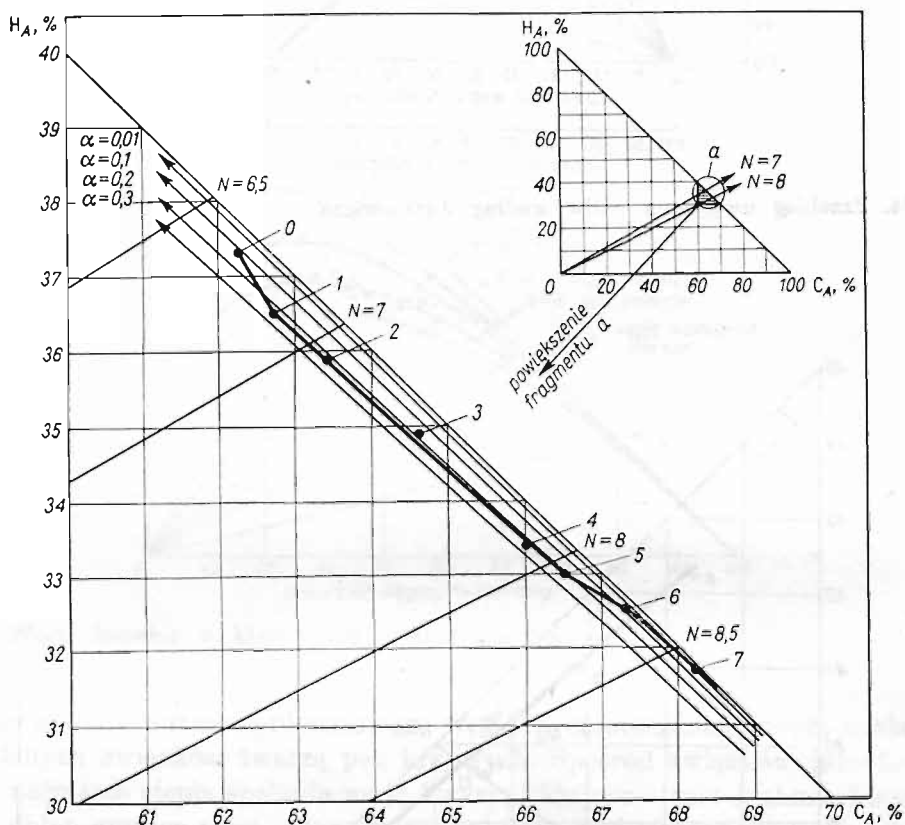


Rys. 54. Przebieg uwęglania paliw według Jurkiewicza



Rys. 55. Klasyfikacja smół według Jurkiewicza

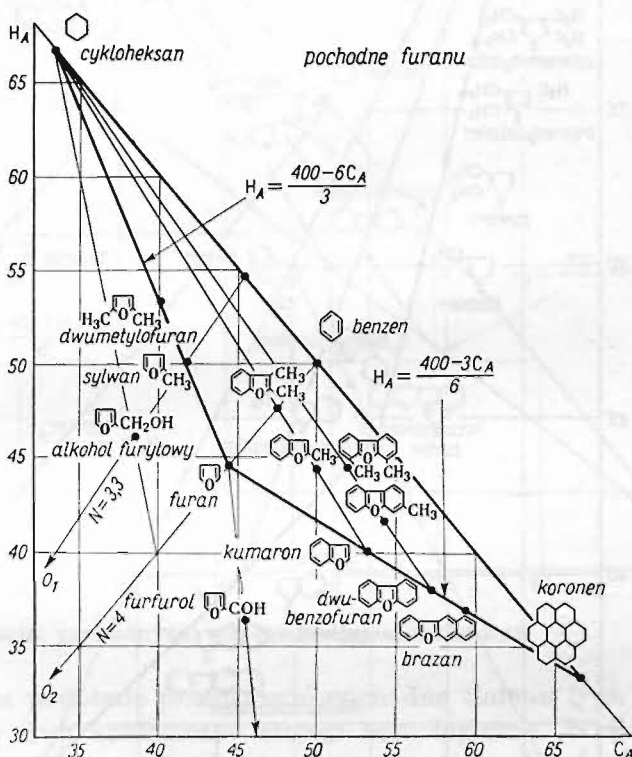
wyrazić wskaźniki klasyfikacyjne zarówno dla czystego związku, jak i dla najróżniejszych mieszanin. Oczywiście, w przypadku mieszanin ograniczamy się stosując układ Jurkiewicza, jedynie do mieszanin związków związanych ze sobą genetycznie, można więc przedstawić w tym systemie klasyfikacyjnym przede wszystkim takie układy złożone, jak np. węgiel kamienny, drewno, białko, próchnicę itp., jak i genetycznie powiązane układy otrzymywane w procesach technologicznych, np. smołę pogazową, koks i in. Mimo szerokich możliwości przedstawionej metody klasyfikacyjnej stosowano ją jedynie w chemii i technologii węgla kamiennego, i to zarówno dla przeprowadzenia klasy-



Rys. 56. Przebieg utwardzania paku według Jurkiewicza

fikacji związków chemicznych wchodzących w skład węgla i produktów z niego otrzymywanych, jak i dla klasyfikacji samych węgli kamiennych jako mieszaniny różnych półproduktów. Zastosowania te wynikają stąd, że w metodzie klasyfikacji Jurkiewicza można wskazać kierunki przebiegu procesów związane z odpowiednimi zmianami strukturalnymi i na podstawie systematyki opartej na siatce $C_A-H_A-O_A$ przeprowadzić klasyfikację umożliwiającą wskazanie różnic strukturalnych oraz procesów łączących ze sobą poszczególne rodzaje układów złożonych.

Klasycznym tego rodzaju zastosowaniem jest klasyfikacja różnych rodzajów węgla naturalnych, przedstawiona na rys. 53. Rozpatrując położenia punktów reprezentujących poszczególne rodzaje węgla kamiennych, dochodzimy do wniosku, że w miarę wzrostu zawartości węgla wzrasta liczba związanych ze sobą pierścieni benzenowych (aromatyzacja), a produkty mniej uwęglone zawierają większą liczbę łańcuchów. W podobny sposób można przedstawić proces uwęglania paliw, badając kolejno skład chemiczny produktów procesu suchej destylacji węgla. Pasma uwęglania paliw przedstawiono na rys. 54, pozwalającym wnioskować nie tylko o strukturze, ale i o charakterze procesu przebiegającego przy uwęglaniu.

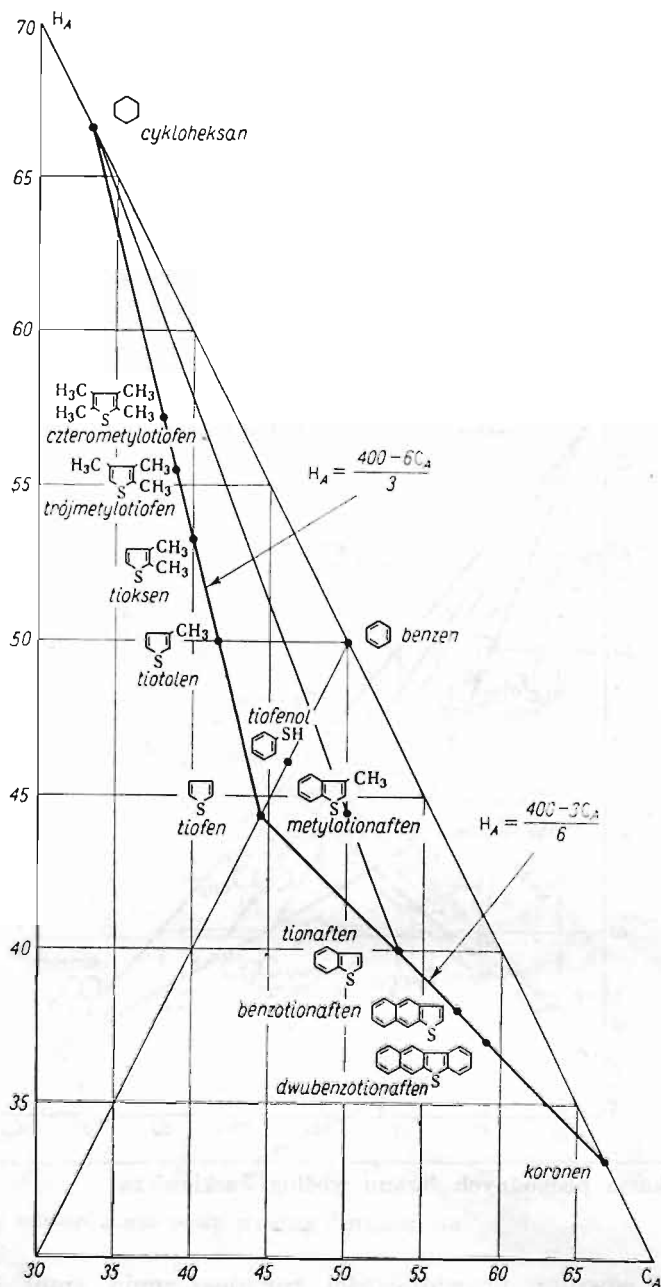


Rys. 57. Klasyfikacja pochodnych furanu według Jurkiewicza

Ciekawe są również prawidłowości rozmieszczenia smół koksowniczych w układzie współrzędnych zaproponowanym przez Jurkiewicza (rys. 55).

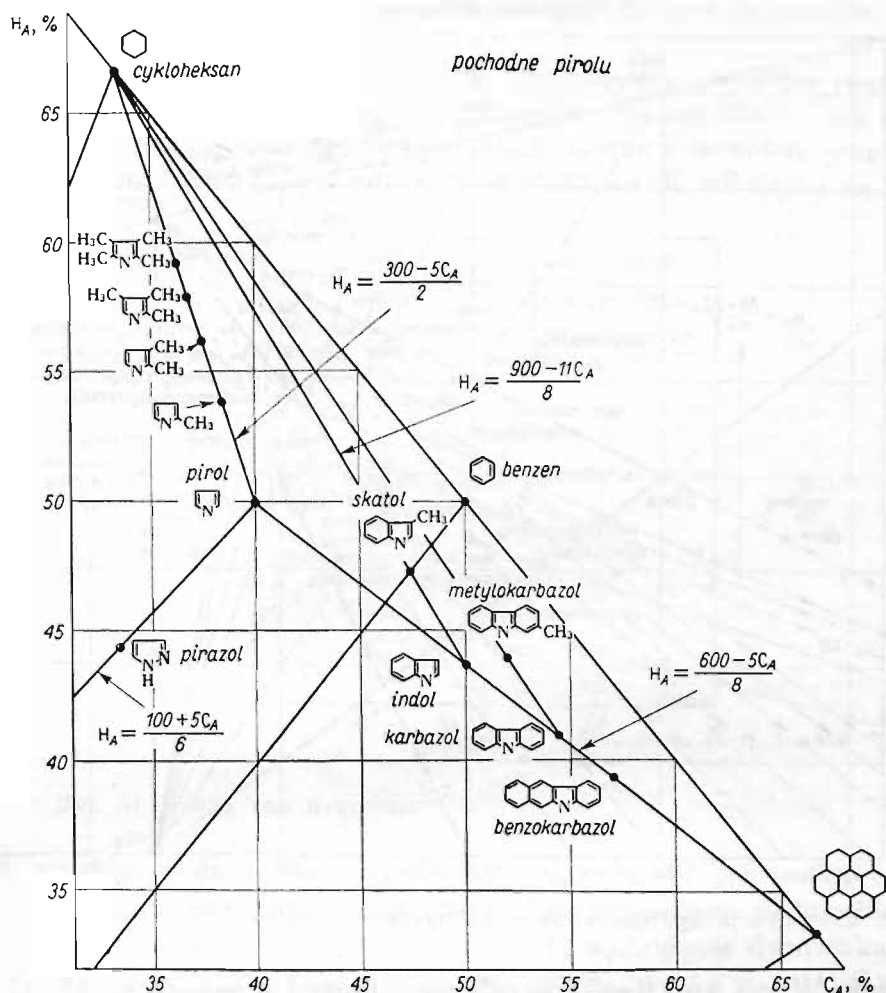
Układ Jurkiewicza może znaleźć również zastosowanie dla przedstawiania procesów przebiegających w półproduktach takich jak np. pak, co przedstawiono na rys. 56 będącym powiększeniem fragmentu układu klasyfikacyjnego.

Oprócz wymienionych tu zastosowań do przedstawiania mieszanin wiele uwagi poświęcono klasyfikacji związków chemicznych wchodzących w skład węgla kamiennego.



Rys. 58. Klasyfikacja pochodnych tiofenu według Jurkiewicza

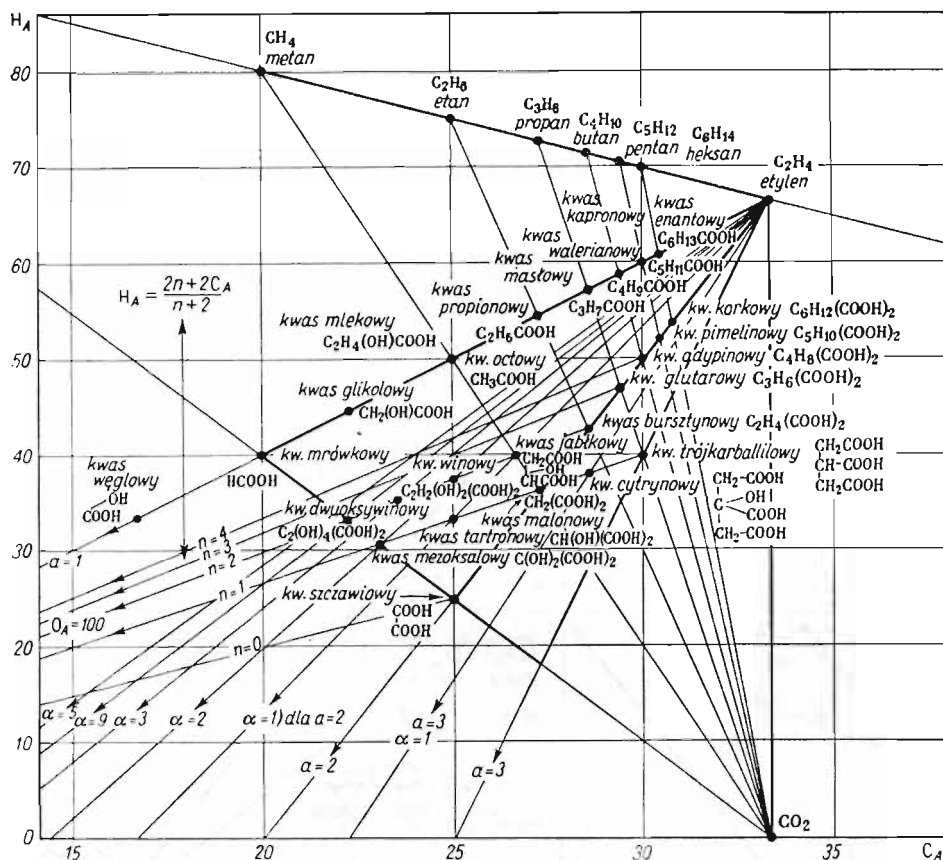
Przykładowo przytoczymy reprezentatywne dla pewnych klas związków systemy klasyfikacyjne, przede wszystkim klasyfikację połączeń pochodnych furanu, która daje się przedstawić w układzie osi $H_A C_A$ i biegnącej po przekątnej — osi O_A . Jak widać z rys. 57, związki te ujęto w pewnym fragmencie systemu klasyfikacyjnego, przy czym wskazano dwa podstawowe szeregi homologiczne, wyrażone odpowiednimi wzorami. Zastępując oś tlenu osią



Rys. 59. Klasyfikacja pochodnych pirolu według Jurkiewicza

siarki S_A , można podobnie przedstawić pochodne tiofenu (rys. 58) wśród których wyróżnimy dwa analogiczne szeregi homologiczne. Wreszcie, zastępując oś tlenu osią azotu, możemy ująć inną grupę połączeń wchodzących w skład smół pogazowych, a mianowicie — pochodne pirolu, co przedstawiono na rys. 59.

Metoda Jurkiewicza stosowana jest oddzielnie dla różnych grup związków organicznych powiązanych ze sobą bądź podobieństwami strukturalnymi, bądź wywodzących się z jednego związku macierzystego. Można oczywiście przedstawić w tym układzie i inne grupy związków występujących w innych niż chemia węgla kamiennego dziedzinach. Przy szczegółowym przedstawianiu danej klasy, która nas interesuje, korzystamy z reguły tylko z części układu, przy czym dla zwiększenia odległości między blisko leżącymi związkami stosujemy czasem układ o różnych odcinkach osiowych na osi H_A i na osi C_A (co pociąga za sobą również zmianę odcinka osiowego „przekątnej osi tlenowej”). Dla przykładu przytoczymy tutaj szczegółowe ujęcie hydroksykwasów



Rys. 60. Klasyfikacja hydroksykwasów alifatycznych według Jurkiewicza

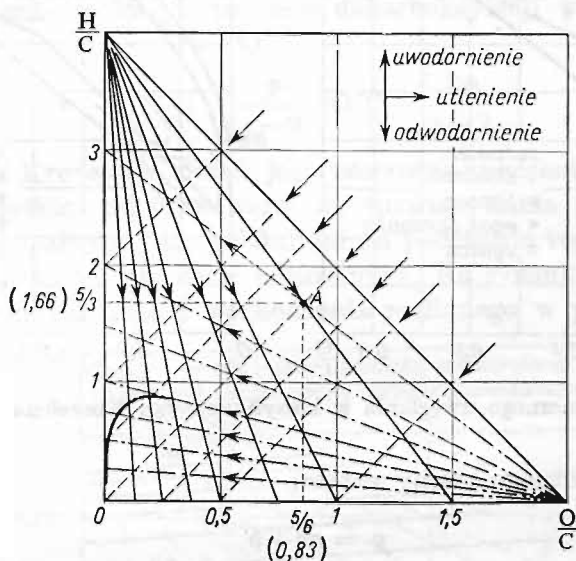
alifatycznych (rys. 60). Kwasy te połączono liniami w szeregi, w których zmienia się bądź liczba grup wodorotlenowych, bądź liczba grup karboksylowych, bądź też długość łańcucha węglowodorowego.

§ 26. Klasyfikacja związków organicznych oparta na diagramie van Krevelena

Do tej samej grupy metod (klasyfikacji w układzie ciągłych osi) zaliczymy klasyfikację van Krevelena [33, 34, 35]. Jest ona oparta na dwóch prostopadłych osiach, na których odmierza się stosunki atomowe wodoru do węgla i tlenu do węgla, przy czym oś, której przypisuje się wartości O/C ma dwa razy dłuższe odcinki osiowe. W ten sposób na osi H/C możemy przedstawić poszczególne węglowodory; oczywiście najwyższa wartość stosunku H/C wynosi 4, a związkiem, w którym taki stosunek występuje, jest metan. Najwyższy stosunek O/C, równy 2, wykazuje dwutlenek węgla; na osi O/C można umieścić inne połączenia węgla z tlenem, przede wszystkim CO. W polu ograniczonym osia-

mi H/C i O/C będziemy mogli przedstawić najróżniejsze połączenia węgla, wodoru i tlenu.

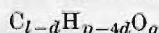
Na diagramie (rys. 61) przedstawiono przykładowo położenie (punkt A) cząsteczki celulozy $C_6H_{10}O_5$, którego współrzędne wynoszą: $H/C = 5/3$, $O/C = 5/6$. Znając położenie związku chemicznego można z łatwością przewidzieć przesunięcia się w klasyfikacji produktu w stosunku do substratu na skutek



Rys. 61. Siatka van Krevelena

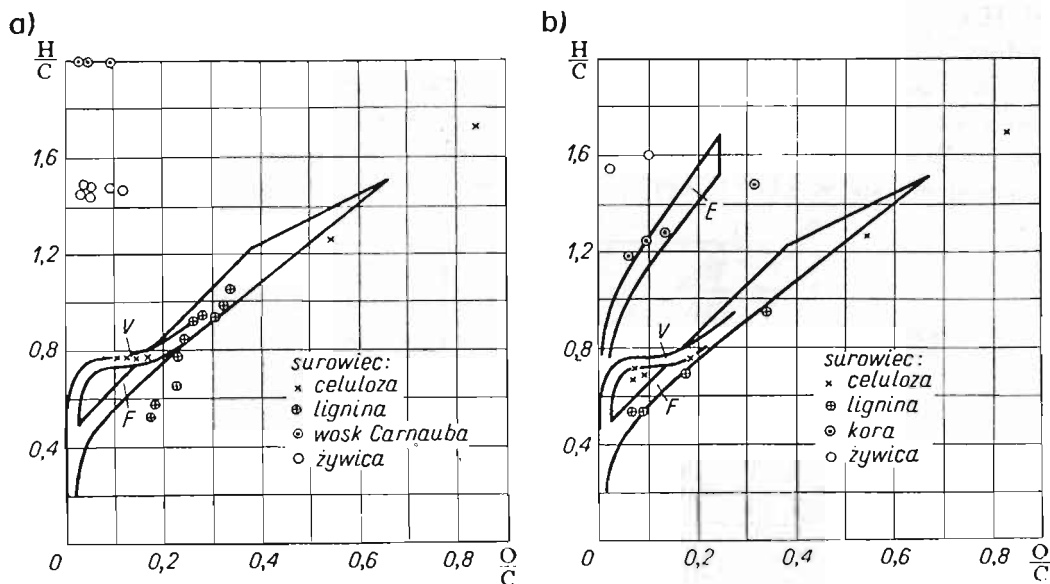
reakcji, wywołanej działaniem określonego reagentu. W przypadku celulozy odjęcie cząsteczki metanu powoduje przesunięcie połączenia wzdłuż linii prostej łączącej punkt 4 na osi H/C z punktem A; wydzielenie dwutlenku węgla powoduje przesunięcie produktu wzdłuż linii łączącej punkt 2 na osi O/C z punktem A; wydzielenie wody, ze względu na to, iż oś O/C jest dwukrotnie dłuższa od osi H/C, powoduje przesunięcie produktu w kierunku początku układu. Na rysunku 61 przedstawiono szereg linii rozbieżnych, wychodzących z punktu 4 na osi H/C, wzdłuż których przebiegają procesy demetanizacji albo metanizacji; podobny pęk prostych wychodzących z punktu 2 na osi O/C wskazuje kierunki przebiegu procesu dekarboksylacji lub karboksylacji. Wreszcie układ prostych prostopadłych do przeciwprostokątnej diagramu klasyfikacyjnego pozwala na ujęcie reakcji odwodniania i uwodniania.

Rozpatrzmy bardziej szczegółowo wskazane tu trzy procesy, które można przedstawić w diagramie van Krevelena. Jeżeli związek węgla, wodoru i tlenu o ogólnym wzorze $C_lH_pO_q$ uległ demetanizacji, przy czym wydzielilo się d cząsteczek CH_4 , to powstały wówczas produkt będzie miał wzór:



Wiązkę prostych charakteryzujących przebieg procesu demetanizacji przedstawia równanie:

$$H/C = a O/C + b$$



Rys. 62. Przebieg sztucznego uwęglania w klasyfikacji van Krevelena

Dla związku pierwotnego mamy zatem:

$$p = aq + b$$

Dla produktu reakcji demetanizacji natomiast:

$$\frac{p-4d}{l-d} = a \frac{q}{l-d} + b$$

Wartość współczynnika a można obliczyć z tych równań, odejmując je stronami:

$$p - \frac{p-4d}{l-d} = a \left(q - \frac{q}{l-d} \right)$$

Stąd, wyróżniając p i q tak, by $l=1$, otrzymujemy:

$$a = \frac{p-4}{q}$$

Wstawiając otrzymaną wartość na a do równania związku pierwotnego, otrzymujemy:

$$p = \frac{p-4}{q} q + b$$

Ponieważ z wykresu wynika, że $b=4$, to równanie dla wiązki prostych demetanizacji przyjmie postać:

$$H/C = \frac{p-4}{q} \cdot O/C + 4$$

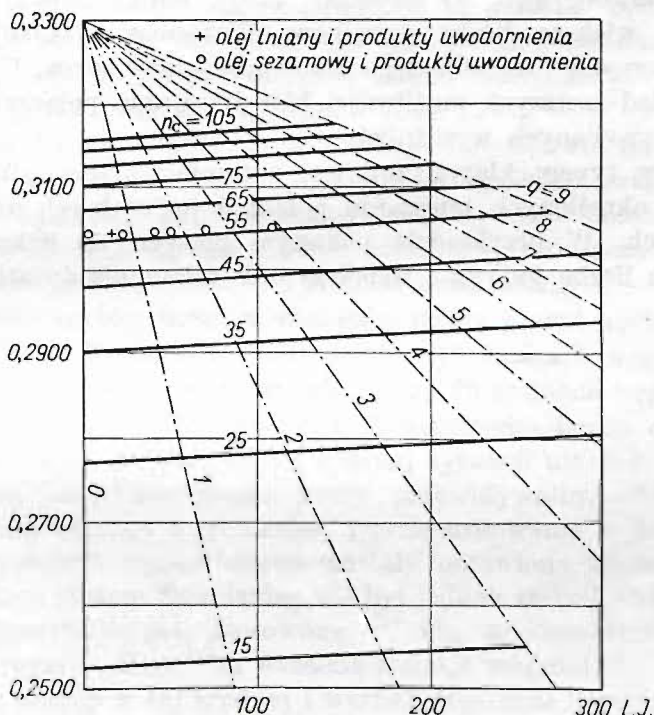
Podobnie jak równanie demetanizacji, można wyprowadzić równanie reakcji odwodnienia, które oparte na tych samych pierwotnych założeniach przyjmie postać:

$$H/C = 2 O/C + (p - 2q)$$

Wreszcie można również ująć formalnie kierunek przesuwania się produktów, w stosunku do substratów, w procesie dekarboksylacji w następującej postaci:

$$H/C = \frac{p}{q-2} \cdot O/C - \frac{2p}{q-2}$$

Diagram van Krevelena, mimo jego szerszego znaczenia klasyfikacyjnego, był przede wszystkim przystosowany do rozwiązywania problemów związanych z węglem kopalnym. Między innymi na podstawie tego diagramu można badać przebiegi różnych procesów naturalnych. Na rysunku 62 przedstawiono skład naturalnych materiałów pochodzenia roślinnego w poszczególnych eta-



Rys. 63. Podstawowy diagram dla charakteryzowania nierozgałęzionych, niesprężonych i niespolimeryzowanych olejów tłuszczowych (n_c — liczba atomów węgla w średniej cząsteczce, q — liczba wiązań podwójnych w średniej cząsteczce trójglicerydu)

pach procesu uwęglania. Analizując przebieg krzywej dochodzimy do wniosku, że w pierwszej fazie procesu uwęglania wydziela się dwutlenek węgla, w dalszych fazach natomiast, a zwłaszcza w końcowym stadium — metan.

Diagram van Krevelena może być modyfikowany, dzięki czemu umożliwia ujęcie i innych związków organicznych, np. związków węgla, wodoru i siarki

czy węgla, wodoru i azotu, wówczas oczywiście na jednej z osi odkładamy odpowiednio albo stosunek S/C, albo stosunek N/C.

Szeroko rozwinięta w chemii węgla kopalnego metodyka analizy składu, oparta na różnych diagramach, została omówiona szczegółowo przez J. H. Watermana w jego monografii pt. „Wielkości fizyczne a budowa chemiczna” [35]. W zastosowaniu do związków chemicznych, o określonym jednoznacznie składzie warto jest zwrócić uwagę na podaną w tej monografii graficzną interpretację mieszanin węglowodorów, opartą na układzie dwóch prostopadłych osi współrzędnych. Na jednej z nich przedstawia się liczbę pierścieni naftenowych RN , na drugiej zaś liczbę pierścieni aromatycznych RA . W tego rodzaju układzie można przedstawić dowolny związek chemiczny, zawierający pierścienie naftenowe i aromatyczne. Jeżeli w połączeniu takim nie występują inne elementy strukturalne, to każdemu punktowi odpowiada najczęściej jedno określone połączenie. Jeżeli natomiast chcielibyśmy uwzględnić związki chemiczne, które oprócz pierścieni naftenowych i aromatycznych mają jeszcze łańcuchy węglowodorowe, to wówczas każdy punkt między osiami będzie reprezentował większą liczbę związków. Waterman wskazuje na przebieg charakterystycznych procesów tego rodzaju węglowodorów. Ujęcie to stanowi pewien przykład szerszych możliwości klasyfikowania połączeń na podstawie podobnie precyzowanych wyróżników.

Odmiernym typem klasyfikacji jest natomiast system służący do charakteryzowania określonych mieszanin połączeń naturalnych na podstawie ich cech fizycznych. W przykładzie podanym na rys. 63 odłożono na osiach współrzędnych liczbę jodową i współczynnik załamania światła.