

Jednopierwiastkowe złożone drobiny wielordzeniowe zostały poznane w ostatnim ćwierćwieczu dzięki możliwości ich identyfikacji strukturalnej za pomocą powstałych w tym okresie zaawansowanych technik dyfrakcyjnych, głównie rentgenowskich. Sole z homopierwiastkowym wielordzeniowym kationem lub anionem otrzymano w wyniku syntezy totalnej z faz jednopierwiastkowych stapianych w ampułach bez dostępu powietrza. Głównymi parametrami są tu stosunki ilościowe między składnikami oraz odpowiednia temperatura i ciśnienie.

Układy obojętnych, złożonych drobin jednopierwiastkowych otrzymuje się w znanych reakcjach chemicznych; redukcji z wyższych lub utleniania z niższych stopni utlenienia substratów, a następnie odpowiednich przekształceń fazowych. Przydatna jest tu oczywiście znajomość diagramów fazowych.

Jednopierwiastkowe struktury złożone reagują zarówno z reduktorami, przekształcając się w rezultacie w drobiny ośmioelektronowe $[A]$, jak i z utleniaczami, przekształcającymi je w drobiny dwu- i wielopierwiastkowe.

Ujemnie naładowane polidrobiny z parami elektronów zlokalizowanych poza układem wiążącym wykazują często silne cechy zasadowe, mają z reguły zdolność do wiązania kationów wodorowych.

2.4. Fazy drobin jednopierwiastkowych

2.4.1. Gazy

Możliwości tworzenia faz jednopierwiastkowych są ograniczone jedynie do układów pozbawionych ładunku elektrycznego. W zależności od wartości sił wzajemnego przyciągania i rozpraszającej energii ruchu, makroskopowe zbiory drobin tworzą albo układy gazowe o chaotycznej budowie, albo wewnątrznie uporządkowane ciała stałe.

Przyciąganie międzydrobinowe nienaładowanych drobin jednopierwiastkowych, pozbawionych ładunku i stałego momentu dipolowego, sprowadza się do oddziaływań typu dipol indukowany–dipol indukowany, malejących z szóstą potęgą odległości $F_{di-di} \sim 1/r^6$.

Siły wzajemnego przyciągania takich drobin są zależne od ich polaryzowalności oraz od dzielących je odległości, które zmieniają się wraz ze stopniem zagęszczenia drobin, wyrażanym w fazie gazowej

liczbą moli w jednostce objętości M/V . W stałej temperaturze miarą zagęszczenia drobin jest ciśnienie $p = M/VRT$. Natomiast rozpraszające działanie ruchu termicznego drobin jest wyrażane przez temperaturę układu, ujmującą energię kinetyczną drobin. Zatem dwa parametry – ciśnienie i temperatura – decydują o tym czy dany zbiór drobin utworzy fazę gazową, w której energia kinetyczna mąjoryzuje przyciąganie między cząsteczkami, czy też fazę stałą, w której drobin y zostają unieruchomione siłami przyciągającymi. Pomiędzy stanem gazowym a stałym w odpowiednich zakresach ciśnienia i temperatury może się pojawić stan pośredni – ciekły, w którym drobin y, kontaktując się ze sobą bezpośrednio, zachowują ruch postępowy przeciwstawiający się ich unieruchomieniu. Na rysunku 63 przedstawiono ogólnie diagram fazowy układu drobinowego w funkcji ciśnienia i temperatury.

Najłatwiej **fazy gazowe** tworzą jednopierwiastkowe drobin y o najslab szych oddziaływaniach przyciągających sił dipoli indukowanych, malejących z szóstą potęgą odległości.

Granicznie czysty model stanu gazowego – gaz doskonały, opisany równaniem $pv = nRT$, składa się z punktowych i nieoddziałujących na siebie drobin. Gaz doskonały nie tworzy faz skondensowanych ani w wyniku obniżenia temperatury, ani wzrostu ciśnienia. Jakościowy pogląd na stopień odchylenia gazu rzeczywistego od modelu gazu doskonałego dają takie wielkości, jak: temperatury przejść fazowych gaz-ciecz czy gaz-ciało stałe przy ustalonym ciśnieniu oraz



Rys. 63. Diagram fazowy p - T

temperatura krytyczna, będąca górną granicą istnienia fazy skondensowanej, niezależnie od ciśnienia.

Odchylenia od stanu gazu doskonałego są dla układów gazowych zbudowanych z drobin pozbawionych ładunku, tym większe, im są one łatwiej polaryzowalne i zbudowane z większej liczby rdzeni.

Najniższą temperaturę skraplania i najniższą temperaturę krytyczną, wynoszące odpowiednio $-4,2$ i $5,2$ K, wykazuje gazowy hel zawierający małe, jednordzeniowe, słabo polaryzowalne, w pełni symetryczne drobiny He^0 . Jest on zatem najbardziej zbliżony do modelu gazu doskonałego.

W miarę wzrostu liczby elektronów w drobinach helowców, wzrasta ich polaryzowalność i promień, co powoduje wzrost ich temperatur skraplania i temperatur krytycznych, np. dla neonu $t_w = 27,1$ K, $t_k = 44,5$ K, a dla argonu $t_w = 87,3$ K, $t_k = 151,0$ K. Te ostatnie są już porównywalne z $t_w = 85,0$ K i $t_k = 144,3$ K gazowego fluorku zbudowanego z dwurdzeniowych drobin F_2^0 .

Odchylenia od stanu gazu doskonałego są w niewielkim stopniu związane z masą drobin. Różnice w temperaturach skraplania i krytycznych między gazowym wodorem H_2^0 a dwukrotnie cięższym deuterem D_2^0 są stosunkowo małe. Temperatury te wynoszą odpowiednio dla H_2 i D_2 $t_w = 20,39$ i $23,67$ K, a $t_k = 33,19$ i $38,35$ K.

Zasadnicze znaczenie ma polaryzowalność drobin, warunkująca wartości sił wzajemnych oddziaływań. Jest ona związana z liczbą i symetrią układu rdzeni tworzących drobinę oraz z rozkładem względem nich elektronów walencyjnych, np. dla tlenu O_2^0 i O_3^0 wartości temperatur wrzenia wynoszą odpowiednio: $90,18$ i $161,81$ K.

Niekiedy przy obniżaniu temperatury gazu następuje, przed osiągnięciem temperatury kondensacji fazy, łączenie się drobin w większe zespoły tak, że w rezultacie skropleni ulega inny skład drobinowy od wyjściowego. Dobrym przykładem jest oziębianie gazowego S_2^0 prowadzące stopniowo do powstania S_8^0 skraplającego się w temp. $717,8$ K



W skrajnej sytuacji, gdy układ skondensowany nie wykazuje struktury drobinowej, jak w fazach metalicznych, określone drobiny istnieją tylko w fazie gazowej. W pobliżu temperatur skraplania gazu, obok atomów, będących głównymi składnikami faz gazowych metali,

wykryto metodami spektroskopowymi istnienie drobin dwuatomowych. Typowymi przykładami pierwiastków bloku *sp* o małej elektroujemności są: Li_2 , Na_2 , Mg_2 , Zn_2 , Cd_2 , Hg_2 , Te_2 , a pierwiastków bloku *dsp* – Co_2 , Ni_2 , Ag_2 , Au_2 .

Arsen, antymon i bizmut tworzą drobinę dwurdzeniową w wyższych temperaturach, a w pobliżu temperatury skraplania drobinę czterurdzeniową As_4^0 , Sb_4^0 i Bi_4^0 , zanikające z chwilą delokalizacji wiązań w powstającej fazie ciekłej lub stałej. Jedynie podczas gwałtownego zamrażania par możliwe jest zachowanie w tworzących się metastabilnych fazach stałych, drobin fazy gazowej.

Wszystkie drobinę dwurdzeniową metali w wyższych temperaturach ulegają dysocjacji termicznej z utworzeniem elektroobojętnych atomów – drobin znanych jedynie w fazie gazowej.

Tylko czternaście silnie elektroujemnych pierwiastków bloków *s* i *sp* tworzy fazy ciekłe lub stałe o strukturze drobinowej identycznej ze strukturą odpowiadających im faz gazowych. Należą do nich dwa pierwiastki bloku *s* – wodór i hel, tworzące fazy zbudowane z dwurdzeniowych drobin H_2^0 i atomowych He^0 , pierwiastki grupy ósmej tworzące fazy zbudowane z atomów – Ne^0 , Ar^0 , Kr^0 , Xe^0 i Rn^0 , pierwiastki grupy siódmej tworzące dwurdzeniowe drobinę F_2^0 , Cl_2 , Br_2^0 i I_2^0 , ponadto tlen z dwiema drobinami O_2^0 i O_3^0 , siarka S_8^0 (przy całej różnorodności innych drobin) oraz azot N_2^0 i fosfor P_4^0 .

Zakresy istnienia faz gazowych określane temperaturą ich skraplania (wrzenia układów skondensowanych) są związane przede wszystkim z rodzajami wiązań, które mogą się utworzyć między drobinami gazu przy przejściu do fazy skondensowanej.

Oddziaływania dipoli indukowanych, malejące z szóstą potęgą odległości, są na tyle słabe, że już w zwykłych warunkach temperatury i ciśnienia, szereg drobin tworzy układy gazowe.

Drobinę jednopierwiastkową nie mają trwałych momentów dipolowych. W obszarze połączeń jednopierwiastkowych nieznane są zatem układy z oddziaływaniami dipol-dipol, malejącymi z czwartą potęgą odległości, które w stosunkowo niewysokich temperaturach tworzą fazy gazowe.

Większość pierwiastków (połowa pierwiastków bloku *sp* i wszystkie należące do bloków *dsp* i *fdsp*) o małej elektroujemności *s* nie tworzy w układach jednopierwiastkowych trwałych drobin o wiązaniu kowalencyjnym, w ich miejsce natomiast łatwo powstają układy

skondensowane ciekłe lub stałe o wiązaniu metalicznym, trwałe w wysokich, a nawet w bardzo wysokich temperaturach. Pierwiastki bloku *sp* o rdzeniach jednododatnich tworzą fazy metaliczne wrzące pod normalnym ciśnieniem w temperaturach ok. 1000 K. Pierwiastki o rdzeniach dwudodatnich, tworzą fazy wrzące w temp. około 1500 K, zaś fazy z trójdodatnimi rdzeniami mają już temperatury wrzenia rzędu 2500 K.

Wysokie temperatury wrzenia uzyskują dopiero pierwiastki bloku *dsp*, tworzące fazy metaliczne, których węzły sieci krystalicznej są obsadzone kationami z elektronami podpowłoki *d*, znacznie zwiększającymi ich polaryzowalność, a więc i więź metaliczną. Temperatury ich wrzenia wynoszą od 2000 do 6000 K. Przy braku elektronów *d* u pierwszych pierwiastków szeregów *dsp* temperatury wrzenia są niższe, a ich wzrost jest związany ze wzrostem ładunku rdzeni obsadzających węzły sieci krystalicznej, np. t_w potasu wynosi 1038 K a wapnia 1757 K. Zakładamy, że delokalizacji ulegają elektrony *s* sfery walencyjnej, a u kolejnych pierwiastków tych serii pojawiają się dwudodatnie kationy z elektronami *d*, które powodują wzrost temperatur wrzenia, odpowiednio dla – Sc(d^1) 3104 K, Ti(d^2) 3560 K, V(d^3) 3623 K, Cr(d^4) 2945 K, Mn(d^5) 2235 K. Wzrost liczby elektronów *d*, obsadzających najpierw pojedynczo poszczególne orbitale, powoduje początkowo wzrost polaryzowalności. Przy obsadzeniu pięciu stanów *d* pojedynczymi elektronami, jak w Mn^{2+} , struktura staje się bardziej symetryczna co powoduje jej usztywnienie i zmniejszenie się temperatury wrzenia. Wprowadzenie kolejnych elektronów *d* powoduje wzrost temperatury wrzenia Fe(d^6) – 3023 K i Co(d^7) 3143 K, a następnie spadek – Ni(d^8) 3005 K, ostatnia w tym szeregu miedź ma temperaturę wrzenia 2840 K.

Polaryzowalność kationów z taką samą obsadą stanów *d* wzrasta ze wzrostem liczby elektronów, powodując odpowiedni wzrost temperatur wrzenia, np. w V grupie temperatury wrzenia rosną, od 3623 K dla $_{23}V$, 5015 K dla $_{41}Nb$ do 5690 K dla $_{73}Ta$.

Dość wysokie temperatury wrzenia wykazują również fazy metaliczne pierwiastków bloku *fdsp*. Elektrony walencyjne *f* pojawiają się tu w powłokach wewnętrznych rdzenia atomowego przy symetrycznej obsadzie zewnętrznej powłoki rdzeniowej ósmioma elektronami, co zmniejsza wpływ elektronów *f* na polaryzowalność węzłów sieci krystalicznej. Z tego powodu pierwiastki bloku *fdsp* mają niższe

temperatury wrzenia (1500–3500 K) od pierwiastków bloku *dsp*. Temperatury wrzenia wzrastają dopiero przy pojawieniu się elektronów *f* w kationach węzłów sieci metalicznej, co widać w szeregu: Cs(*f*⁰) 978 K, Ba(*f*⁰) 1913 K, La(*f*⁰) 3727 K, Ce(*f*¹) 3530 K, Pr(*f*³) 3485 K, Nd(*f*⁴) 3400, Pm(*f*⁵) 2773 K, Sm(*f*⁶) 2051 K, Eu(*f*⁷) 1870 K, Gd(*f*⁸) 3506 K. Tutaj również obserwujemy obniżenie temperatur wrzenia faz metalicznych w wyniku efektu usztywnienia się struktury przy jednoelektronowej obsadzie siedmiu stanów walencyjnych *f*. U kolejnych pierwiastków *fdsp* temperatury wrzenia najpierw się lekko obniżają, a na końcu szeregu wyraźnie spadają – Tb 3314 K, Dy 2608 K, Ho 2993 K, Er 2783 K, Tm 2000 K, Yb 1466 K. Wzrost liczby elektronów przy analogicznym ich rozkładzie powoduje również i u pierwiastków bloku *fdsp* wyraźny wzrost temperatur wrzenia – ⁶⁰Nd(*f*⁴) 3400 K, ⁹²U(*f*³) 4183 K, a dla ⁶²Sm(*f*⁶) 2051 K i ⁹⁴Pu(*f*⁶) 3508 K.

2.4.2. Jednopierwiastkowe ciała stałe

Tworzenie skondensowanych układów makroskopowych, a w szczególności krystalicznych ciał stałych, przez drobiny jednopierwiastkowe jest możliwe w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury dzięki różnym oddziaływaniom przyciągającym, występującym między nimi. Najśłabsze z nich jest wiązanie siłami dipoli indukowanych. Drobiny jednopierwiastkowe nie mają trwałych momentów dipolowych, gdyż wypadkowe położenia ładunków dodatnich jąder pokrywają się z wypadkowymi położeniami elektronów.

Rozdzielenie ładunków dodatnich (umiejscowionych w jądrach atomowych) od ujemnych (w powłokach elektronowych) powoduje, że zachowane w ciele stałym drgania termiczne stykających się drobin, przy jednoczesnym odpychaniu się zewnętrznych powłok elektronowych, prowadzą do ich fluktuujących odkształceń. Powstające w ten sposób asymetrie rozkładu elektronów względem dodatnio naładowanych jąder atomowych są przyczyną tworzenia się indukowanych momentów dipolowych.

Oddziaływanie międzydrobinowe wywodzi się tu z indukcji, a następnie z wzajemnego przyciągania się dipoli, słabnącego z szóstą potęgą odległości. Chaotyczne fluktuacje takiego oddziaływania powodują, iż jest ono, dla drobin kulistych, bezkierunkowe.