

2.3. Polimery jednopierwiastkowe

Drobiny polimeryczne są zbudowane ze znacznej i zmiennej w pewnym zakresie liczby powtarzających się merów, stanowiących elementy struktury drobin łańcuchowych, wstęgowych, tubowych i warstwowych. Są one powiązane wewnątrz drobin wiązaniami kowalencyjnymi, a drobiny polimerów między sobą wiązaniami niższych rzędów: jonowymi, dipolowymi czy indukowanymi, tworząc makroskopowe układy związków chemicznych.

W stosunku do izolowanej drobiny wyspowej, w merze jedno z wiązań wewnętrznych (wiązanie podwójne lub wewnętrzne pierścienia), generuje parę wiążącą i lukę, dzięki którym mery łączą się między sobą



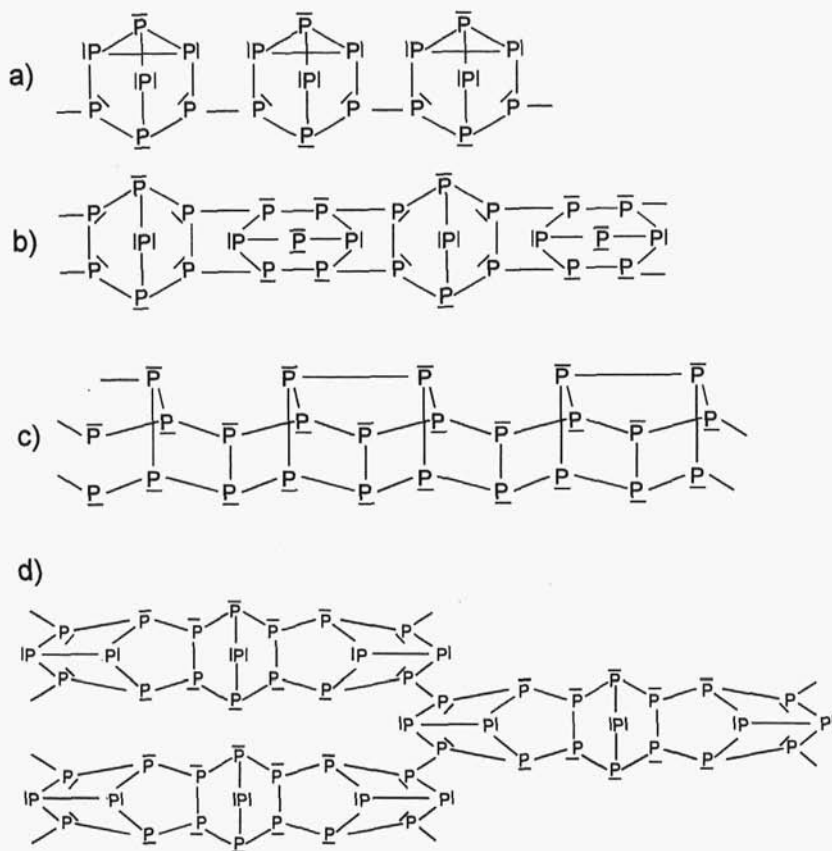
Taką budowę mają polimery o pierścieniowych merach wyspowych połączonych jednym wiązaniem i tworzących *łańcuch koralikowy* (rys. 59a).

Mery polimerów wstęgowych są połączone ze sobą dwoma wiązaniami (rys. 59b).

Przykładem *polimeru tubowego* może być struktura zbudowana z merów klatkowych o pięciokątnym pierścieniowym prześwicie wzdłuż osi polimeru (rys. 59c).

Przykład *polimeru warstwowego* o jednoznacznie wyodrębnionych trójpierścieniowych monomerach wyspowych przedstawiono na rys. 59d.

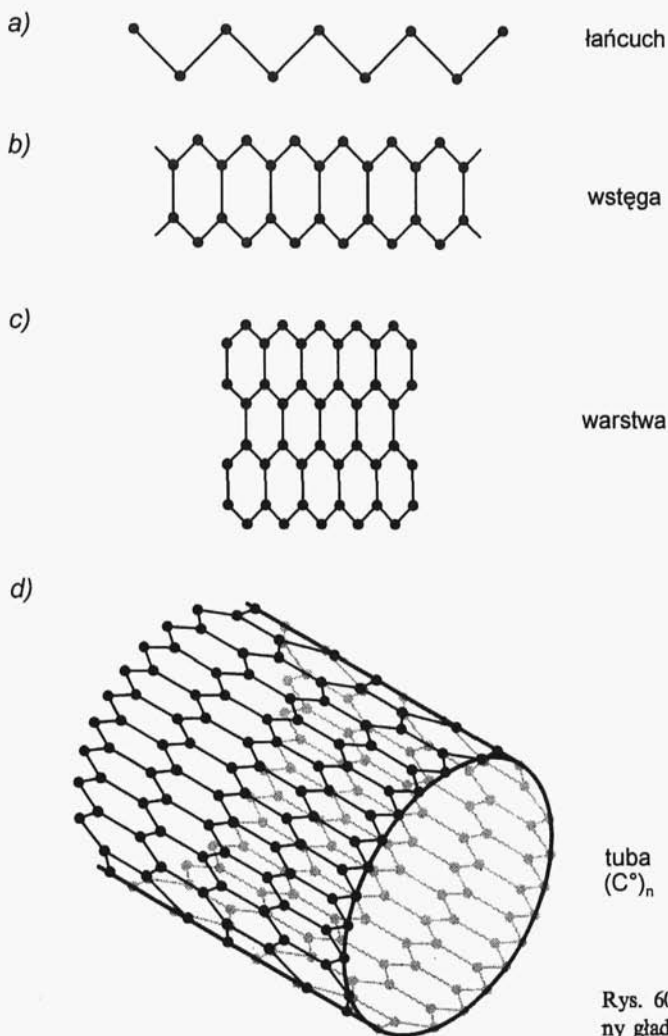
Poznano też cały szereg struktur polidrobinowych, w których nie można wyróżnić jednoznacznie ich części składowych w postaci merów, a jedynie elementy jednordzeniowe, które likwidują asymetrię spowodowaną deficytem elektronów walencyjnych przez tworzenie „gładkich” *polistruktur liniowych, rurowych, warstwowych lub przestrzennych*. Najprostszą taką strukturą jest *łańcuch* (rys. 60a), w którym nie istnieje żadna substruktura, jak np. ta, której można się dopatrzeć w łańcuchu na rys. 59a. Polidrobina wstęgowa przedstawiona na rys. 60b jest również gładka i nie zawiera substruktur, takich jak polidrobina wstęgowa na rys. 59b. Można się tutaj dopatrywać jedynie obecności dwóch połączonych gładkich łańcuchów jako jej, również polimerycznych, elementów składowych. Podobnie w gładkich makrodrobinach warstwowych (rys. 60c) można upatrywać istnienia poliłańcuchów lub poliwałstęg jako elementów struktury poliwarstw.



Rys. 59. Polimery o merach wyspowych

Ciekawe, stwierdzone jedynie dla węgla, są gładkie polidrobiny tubowe wywodzące się ze zwiniętych w walec warstw o jednorodzeniowej grubości, analogicznych do warstw występujących w graficie (rys. 60d).

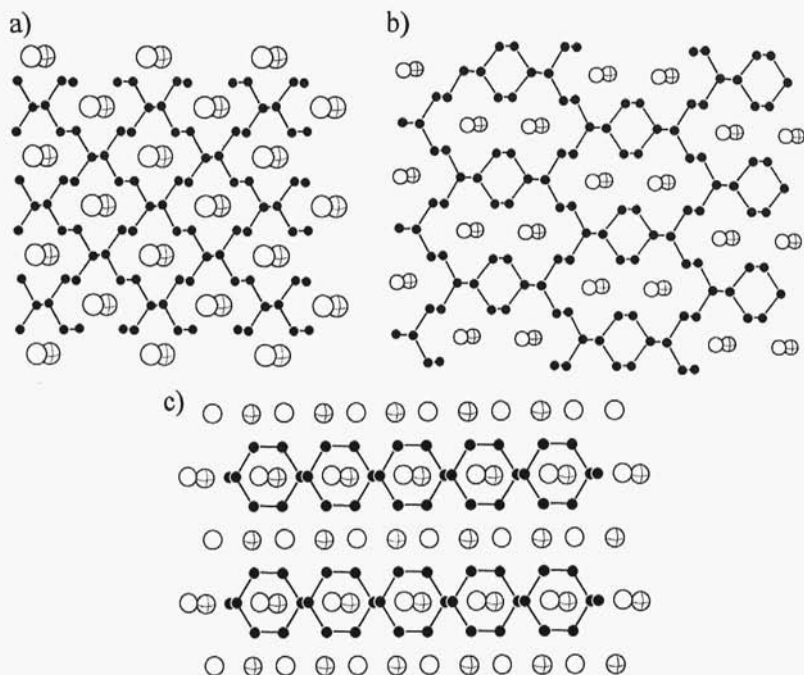
Wyraźny wpływ na konformację gładkich polidrobiny obdarzonych ładunkiem, ma rodzaj mikroprzeciwjonów współtworzących układ makroskopowy. Wiązanie pomiędzy makrojonem i mikroprzeciwjonami jest wiązaniem niższego rzędu w stosunku do więzi kowalencyjnej polijonu, dzięki czemu można obydwa elementy makrostruktury związku chemicznego traktować jako niezależne od



Rys. 60. Makrodrobiny gładkie

siebie. Powszechniejszy i łatwiejszy do otrzymania jest układ polianion-mikrokationy. Mikrokationy są z reguły rozmieszczone poza siecią polianionu; tworzą odrębną warstwę, jak w fosforkach $(Ca_2P_6)_n$, $(Sr_2P_6)_n$ i $(Ba_2P_6)_n$ (rys. 61).

Budowa $(Sr_2P_6)_n$ ma charakter pośredni między strukturą $(Ca_2P_6)_n$ a $(Ba_2P_6)_n$. Wraz ze wzrostem promienia mikrokationów wzrasta














Rys. 61. Wpływ mikrokationów na strukturę polianionu (P_6^{4-})_n: a) Ca_2P_6 , b) Sr_2P_6 , c) Ba_2P_6



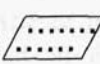

tendencja do ich lokalizacji w odrębnych warstwach. Małe mikrokationy tworzą warstwę przylegającą do polianionu. Lokalizują się w jego prześwitach pierścieniowych – $(\text{Ca}_2\text{P}_6)_n$ i $(\text{Sr}_2\text{P}_6)_n$ (rys. 61a,b). Większe zaś zajmują położenia mniej związane z geometrią polianionu – $(\text{Ba}_2\text{P}_6)_n$ (rys. 61c).





Obok gładkich drobin polimerycznych: łańcuchowych, wstęgowych, tubowych i warstwowych znane są od dawna układy makroskopowe, takie jak – kowalencyjny diament lub analogiczny doń krzem czy german. W szeregu drobin gładkich stanowiłyby one kres reprezentujący polidrobiny przestrzenne. Z innego punktu widzenia kryształ diamentu jest fazą pozbawioną wewnętrznej struktury drobinowej. Uważając wiązanie metaliczne za pochodne kowalencyjnego można je zaliczyć do wiązań wyższego rzędu w odróżnieniu od wiązań jonowych i różnego rodzaju dipolowych – zwykłych

i indukowanych. Przy takim założeniu usprawiedliwione wydaje się omówienie diamentu i struktur pochodnych wraz z fazami metalicznymi i półmetalicznymi. Również i wyjątkowa struktura grafitu, z polikationowymi kowalentnymi warstwami $(C^+)_n$ powiązanymi elektronami swobodnymi, stanowi fazę gładką tego zakresu. Związki grafitu, w których swobodne elektrony są zastępowane anionami, nawet wielordzeniowymi, jak np. ClO_4^- , mają raczej charakter roztworów stałych o szerokim zakresie składu ilościowego. Takie roztwory stałe są typowe dla faz metalicznych, choć z reguły mniejsze odległości między węzłami sieci krystalicznej metalu, niż między warstwami grafitu, sprawiają, że w fazie metalicznej lokują się tylko małe aniony jednordzeniowe tworzące układ roztworowy.

Drobiny polimeryczne tworzą jedynie bardziej elektroujemne pierwiastki bloku *sp*. Na rysunku 62 zestawiono w układzie okresowym rodzaje drobin polimerycznych tworzonych przez poszczególne pierwiastki.

Li M	Be M	B 	C 	N	O	F	Ne
Na	Mg M	Al M	Si PP 	P 	S 	Cl	Ar
	Zn M	Ga M	Ge PP 	As PP 	Se PP 	Br	Kr
	Cd M	In M	Sn M 	Sb M 	Te PP 	I	Xe
	Hg M	Tl M	Pb M	Bi M	Po M	At	Rn

Polidrobiny o merach wypowych:    

Polidrobiny gładkie:    

Fazy metaliczne: **M**

Fazy półprzewodnikowe: **PP**

Rys. 62. Polidrobiny pierwiastków bloku *sp*

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 ampulach 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