

1.1. Obszar połączeń jednopierwiastkowych

Postęp w dziedzinie poznania struktur chemicznych umożliwił szersze niż dotychczas spojrzenie na podobieństwa między związkami chemicznymi należącymi tradycyjnie do różnych klas. Szczególnie interesujące jest tu porównanie struktur tzw. substancji prostych z elementami budowy pewnych związków chemicznych, ułatwione przez wprowadzenie pojęcia *drobiny*, obejmującego zarówno elektroobojętne cząsteczki, jak i jony. Okazuje się, że w wielu przypadkach elektroobojętne drobiny *pierwiastków w stanie wolnym* mają swoje odpowiedniki strukturalne w naładowanych, najczęściej anionowych, drobinach innych pierwiastków. I tak np. struktury elektronowe atomów gazów szlachetnych (He^0 , Ne^0 , Ar^0 , Kr^0 , Xe^0 i Rn^0) znajdują odzwierciedlenie w prostych anionach fluorowców (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), tlenowców (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) czy azotowców (N^{3-} , P^{3-} , As^{3-}) oraz w bezpośrednio po nich następujących kationach ($\text{He}^0 - \text{Li}^+$, Be^{2+}), ($\text{Ne}^0 - \text{Na}^+$, Mg^{2+} , Al^{3+}), ($\text{Ar}^0 - \text{K}^+$, Ca^{2+} , Sc^{3+}), ($\text{Kr}^0 - \text{Rb}^+$, Sr^{2+} , Y^{3+}), ($\text{Xe}^0 - \text{Cs}^+$, Ba^{2+} , La^{3+} , Ce^{4+}), ($\text{Rn}^0 - \text{Fr}^+$, Ra^{2+} , Ac^{3+} , Th^{4+}).

Podobnie w obszarze drobin dwurdzeniowych, elektroobojętym drobinom fluorowców (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) odpowiadają strukturalnie anionowe drobiny tworzone przez tlenowce (O_2^{2-} , S_2^{2-} , Se_2^{2-}) czy azotowce (P_2^{4-} , As_2^{4-} , Sb_2^{4-}). Z kolei elektroobojętym drobinom O_2^0 z podwójnym wiązaniem odpowiadałby układ N_2^{2-} z podwójnym

wiązaniem czy izoelektronowy C_2^{4-} . Drobin tych jednak nie udało się uzyskać w postaci bezwodorowej. Natomiast dwurdzeniowym drobinom azotu N_2 odpowiadają wchodzące w skład wielu soli aniony etynkowe C_2^{2-} .

Całej gamie elektroobojetnych drobin siarki o różnych strukturach, tworzących tzw. odmiany alotropowe tego pierwiastka, odpowiada szereg izoelektronowych z nimi anionów fosforkowych, jak np. pierścienie $S_6 - P_6^{6-}$ i łańcuchy $S_n - P_n^{n-}$.

Przykłady te, jak i wiele innych, przemawiają za umieszczeniem wszystkich tych struktur we wspólnej kategorii *drobin jednopierwiastkowych*, którym jest poświęcona ta monografia.

Nowe spojrzenie na odmiany alotropowe pierwiastków i traktowanie ich łącznie z naładowanymi drobinami o identycznej budowie wymaga dokładniejszego wytyczenia obszaru struktur jednopierwiastkowych wchodzących w skład związków chemicznych, jak i tworzących pierwiastki w stanie wolnym.

Generalnie drobin jednopierwiastkowe o zerowym bilansie ładunku mają się tak do jednopierwiastkowych drobin naładowanych, jak np. tlenki pierwiastków (np. P_4O_{10}) do tlenoanionów (np. PO_4^{3-}) czy tlenokationów (np. PO_2^+ występujący jako mostek w złożonych ultrafosforanach). W miejsce jednorodnego otoczenia ligandowego w postaci anionów tlenkowych O^{2-} w sferze walencyjnej rdzeni tworzących drobin jednopierwiastkowe występują pary elektronowe, jak w P_4^0 , P_3^{3-} oraz w elemencie mostkowym złożonych fosforków P^+ .

Połączenia jednopierwiastkowe obejmują obok układów składających się z jednego lub kilku rdzeni również i wielordzeniowe polianiony łańcuchowe, warstwowe czy przestrzenne. Do tej klasy należy też zaliczyć jednopierwiastkowe fazy tworzone z udziałem wiązania metalicznego.

Osobnego rozważenia wymagają jednopierwiastkowe elementy związków kompleksowych. Mogą w nich występować jako ligandy drobin jednopierwiastkowe, np. dwuazotu N_2^0 czy dwutlenu O_2^0 , ale i wielordzeniowe drobin metali przejściowych (np. Ir_6^0) jako centra koordynacji, nieznane w postaci izolowanej. Sprawy klasyfikacji związków kompleksowych, a zwłaszcza określenie ich hierarchicznego położenia wśród innych struktur, nie zostały rozstrzygnięte. Jeśliby je traktować konsekwentnie jako dalszy stopień komplikacji

tworzących je drobin prostszych, podobnie jak związki jonowe, które są dalszym stopniem komplikacji tworzących je kationów i anionów, to jednopierwiastkowe elementy struktury połączeń kompleksowych powinny zostać włączone do rozpatrywanego obszaru.

Treść monografii podzielono na część ogólną, w której przedstawiono prawidłowości budowy i właściwości połączeń jednopierwiastkowych, oraz część szczegółową, w której omówiono drobinę poszczególnych pierwiastków w porządku wynikającym z układu okresowego.

1.2. Rdzeniowy układ okresowy

Ważnym elementem warunkującym właściwości chemiczne pierwiastków jest rozkład elektronów wokół jąder atomowych. Elektrony te można opisać za pomocą czterech liczb kwantowych określających ich stan w polu dodatniego ładunku jądra atomowego. Liczby te przybierają określone wartości:

- *główna liczba kwantowa n* przybiera wartości – 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... i określa zgrubnie energię elektronu;
- *poboczna liczba kwantowa l* o wartościach – 0, 1, 2, 3, ... przy warunku $l < n$, precyzuje dokładniej energię elektronu.

Dalsze dwie liczby kwantowe są związane ze zróżnicowaniem właściwości magnetycznych elektronów:

- *magnetyczna liczba kwantowa m* może przybierać całkowite wartości w przedziale domkniętym od $-l$ do $+l$ i jest związana z ruchem orbitalnym elektronów;
- *spinowa liczba kwantowa s* , przyjmująca wartości $-1/2$ i $+1/2$ opisuje właściwości magnetyczne samego elektronu.

Wartości liczb kwantowych i ich wzajemna zależność umożliwiają określenie maksymalnych liczb elektronów, które mogą być opisane daną liczbą kwantową główną, poboczną lub magnetyczną, gdyż w otoczeniu danego jądra atomowego nie ma elektronów opisanych takimi samymi wartościami wszystkich liczb kwantowych (tabl. 1).

O elektronach opisanych taką samą główną liczbą kwantową mówimy, że należą do jednej *powłoki elektronowej*. Powłoki elektronowe oznaczamy wielkimi literami alfabetu, począwszy od litery *K*, w kolejności zgodnej ze wzrostem głównej liczby kwantowej. Na kolej-