

Złożone aniony, po związaniu kationów wodorowych, najczęściej zachowują w utworzonym wodorku strukturę i układ wiązań wyjściowych anionów. Wszystkie aniony azotowców wykazują silne właściwości redukujące (red) i redukujące sprzężone (redac). Do systematycznego ujęcia zmian tych właściwości brak jest szczegółowych danych doświadczalnych. Silne właściwości redukujące wykazują aniony azotkowe  $N^{3-}$ , a zwłaszcza azydkowe  $N_3^-$ . Jonowe azydki metali I i II grupy rozkładają się w stosunkowo niewysokich temperaturach do metali, np.  $NaN_3$  w temperaturze ok. 533 K.

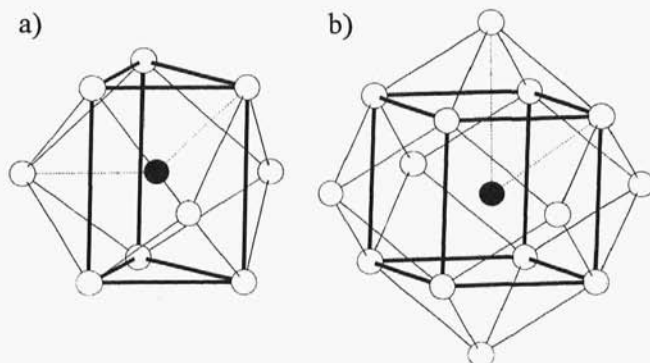
Właściwości utleniające mają potencjalnie wszystkie aniony o  $e_v$  mniejszym od 8, które w reakcjach z silnymi donorami elektronów, najczęściej fazami metalicznymi mogą przekształcać się w ośmioelektronowe aniony  $Z^{3-}$ .

#### 3.3.4.4. Jednopierwiastkowe kationy azotowców

Kationy tworzą jedynie dwa najmniej elektroujemne pierwiastki tej grupy – antymon i bizmut. Spośród  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  i  $Bi^{3+}$ , zwyczajowo traktowanych w roztworach jako kationy, w rzeczywistości można mówić jedynie o uwodnionych kationach  $Bi^{3+}$ , np. w silnie kwaśnych roztworach chloranu(VII) bizmutu(III). Również w fazie stałej za jonowe związki z kationami  $Z^{3+}$  można uznać jedynie  $BiF_3$ ,  $BiI_3$  oraz  $Bi_2O_3$ . Pozostałe fluorowcowe związki oraz tlenki pierwiastków tej grupy tworzą typowe połączenia kowalencyjne o niskich temperaturach topnienia i wrzenia.

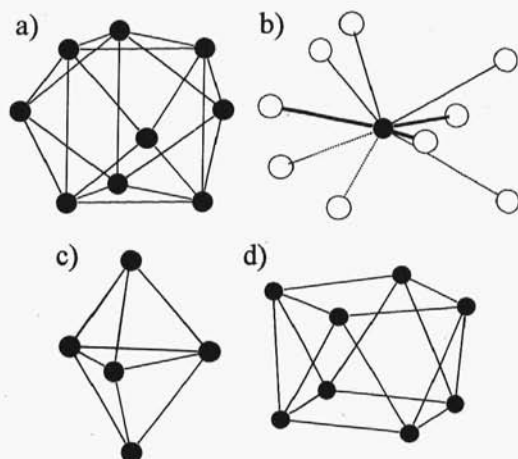
W odmianie  $\beta$ - $BiF_3$  kationy  $Bi^{3+}$  mają  $lk = 9$ , a ich otoczenie ma formę trójkątnej przyzmy trygonalnej z odległościami Bi-F od 222 do 250 pm i jedną odległością wynoszącą 310 pm. W odmianie regularnej  $\alpha$ - $BiF_3$  kationy są otoczone przez osiem anionów  $F^-$  (Bi-F 253 pm) tworzących sześcian, a nad każdą ścianą sześcianu znajduje się, w odległości 292 pm, dalsze sześć anionów fluorkowych, dając łącznie  $lk = 14$ . Otoczenie rdzeni bizmutu w obu odmianach pokazano na rys. 124.

W odmianie  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  występują dwa rodzaje kationów  $Bi^{3+}$ , jeden z silnie zdeformowaną koordynacją oktaedryczną i zróżnicowanymi odległościami Bi-O wynoszącymi 213, dwa  $\times$  220, 242, 256 i 279 pm i drugi z koordynacją 7, z również silnie zróżnicowanymi odległościami Bi-O: 213, 221, 222, 255, 263 oraz 327 i 340 pm.



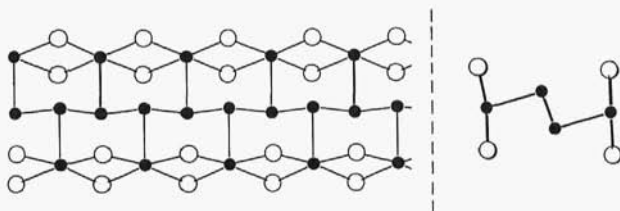
Rys. 124. Otoczenie kationu  $\text{Bi}^{3+}$  w: a)  $\alpha\text{-BiF}_3$ , b)  $\beta\text{-BiF}_3$

Bismut tworzy kationy na niższych stopniach utlenienia stabilne w fazie stałej. Przez utlenianie metalicznego bismutu w stopie  $\text{BiCl}_3$  i  $\text{HfCl}_4$  otrzymuje się złożony związek o stechiometrii  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$  i następującym składzie drobinowym:  $[\text{Bi}^+(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3]$ . Związek ten zawiera klastrowe kationy  $\text{Bi}_9^{5+}$  w kształcie trójkątnej pryzmy trygonalnej (rys. 125a). Odległości Bi-Bi trójkątnych ścian pryzmy wynoszą 324 pm, pozostałe zaś 308 i 310 pm. Występujący również w tym związku kation  $\text{Bi}^+$  ma w swoim otoczeniu 9 anio-



Rys. 125. Kationy bismutu: a)  $\text{Bi}_9^{5+}$  w  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ , b) otoczenie kationu  $\text{Bi}^+$  w  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ , c)  $\text{Bi}_5^{3+}$  w  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ , d)  $\text{Bi}_8^{2+}$  w  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$

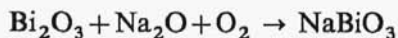
nów  $\text{Cl}^-$  (rys. 125b) w odległościach  $-3_{\text{górne}} \times 341, 3_{\text{środkowe}} \times 273$  i  $3_{\text{dolne}} \times 359$  pm. W związku  $\text{BiI}$ , w którym należałoby się spodziewać również tego typu kationów, występuje metaliczny układ połączonych rdzeni bizmutu, wiążących wiązaniem kowalencyjnym aniony jodkowe. Związek ma budowę wstęgową. Sposób połączenia rdzeni pokazano na rys. 126.



Rys. 126. Budowa wstęgowej podsieci kationowej  $\text{Bi}^+$  w  $\text{BiI}$  i jej przekrój

W wyniku synproporcjonacji metalicznego bizmutu z  $\text{BiCl}_3$  w stopionym  $\text{NaAlCl}_4$  otrzymano również inne klasterowe kationy bizmutu:  $\text{Bi}_3^{3+}$  występujący w  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  oraz  $\text{Bi}_8^{2+}$  w  $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_2$ . Kation  $\text{Bi}_3^{3+}$  ma kształt pryzmy trygonalnej (rys. 125c) z odległościami  $\text{Bi-Bi}$   $3 \times 301$  pm i  $6 \times 332$  pm, a kation  $\text{Bi}_8^{2+}$  ma postać antypryzmy kwadratowej z odległościami  $\text{Bi-Bi}$  wynoszącymi w kwadratowych podstawach 309 pm, a na bokach 311 pm (rys. 125d).

W reakcjach chemicznych kationy  $\text{Bi}^{3+}$  wykazują dość silne właściwości utleniające. Działaniem reduktorów w roztworach wodnych łatwo jest je zredukować do metalicznego bizmutu. Właściwości redukujące i kwasowe (redac) kationów  $\text{Bi}^{3+}$  w roztworach wodnych są znacznie słabsze, utlenienie do połączeń bizmutu na maksymalnym jego stopniu utlenienia wymaga użycia silnych utleniaczy. W fazie stałej kationy w tlenku  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mogą być utlenione za pomocą  $\text{O}_2$  w obecności silnie zasadowego tlenku, np.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,



W roztworach wodnych kationy  $\text{Bi}^{3+}$  silnie hydrolizują, a wykładnik stałej hydrolizy wynosi 1,57. Również w fazie stałej kationy  $\text{Bi}^{3+}$  mają zdolność do wiązania większej liczby prostych anionów, tworząc podsieci anionowe soli, np. bizmutanów(III) –  $\text{BiO}_2^-$ ,  $\text{BiO}_3^{3-}$ .