

W roztworach tlenowców w oleum stwierdza się również obecność paramagnetycznych drobin, prawdopodobnie należących do rodniowego szeregu T_n^+ . Dotychczas nie udało się jednak otrzymać kryształicznych związków zawierających takie kationy, a ich obecność może wynikać z ustalających się w roztworach równowag pomiędzy $2S_n^+$ i S_{2n}^{2+} .

Wszystkie kationy tlenowców wykazują silne właściwości utleniające i kwasowe.

3.3.4. Pierwiastki V grupy, azotowce

3.3.4.1. Ogólna charakterystyka azotowców

Do azotowców zaliczamy pierwiastki bloku *sp* o pięciოდodatnich rdzeniach – azot, fosfor, arsen, antymon i bizmut. Charakterystykę rdzeni tych pierwiastków podano w tabl. 37.

3.3.4.2. Jednopierwiastkowe związki azotowców

Duże różnice w elektroujemności rdzeniowej pierwiastków tej grupy są powodem znacznego zróżnicowania struktur i właściwości ich związków jednopierwiastkowych. Właściwości fizykochemiczne najstabilniejszych faz jednopierwiastkowych azotowców zestawiono w tabl. 38.

Najbardziej elektroujemny w tej grupie azot tworzy bardzo trwałe dwurdzeniowe dziesięcioelektronowe drobiny N_2 z potrójnym wiązaniem, będące jedynymi elementami strukturalnymi dwuazotu niezależnie od jego stanu skupienia. Stały krystaliczny dwuazot ma dwie odmiany krystaliczne, regularną niskotemperaturową α - N_2 (N_2 -II), która w temp. 35,6 K przechodzi w heksagonalną odmianę wysokotemperaturową β - N_2 (N_2 -I) trwałą do temperatury topnienia dwuazotu. Znana jest również tetragonalna ciśnieniowa odmiana N_2 -III, którą można otrzymać z odmiany α - N_2 w temp. 4,2 K i pod ciśnieniem 0,35 GPa. Punkt potrójny współlistnienia wszystkich trzech faz stałych dwuazotu występuje przy 44,5 K i 0,47 GPa. Charakterystyka krystalograficzna faz dwuazotu podana jest w tabl. 39.

Brak wiązań wielokrotnych w drobinach pozostałych pierwiastków tej grupy, jak również delokalizacja części elektronów walencyjnych z utworzeniem wiązania metalicznego u dalszych pierwiastków (Sb

Tablica 37

Charakterystyka rdzeni azotowców

Właściwości		Pierwiastek	N	P	As	Sb	Bi
Liczba atomowa			7	15	33	51	83
Skład izotopowy [%]			14 – 99,6337 15 – 0,3663	31 – 100	75 – 100	121 – 57,25 123 – 42,75	209 – 100
Masa atomowa [j.m.a.]			14,0067 ± 1	30,97376 ± 1	74,9216 ± 1	121,75 ± 3	208,9804 ± 1
Struktura rdzenia			K ²	K ² L ⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸ N ¹⁸	K ² L ⁸ M ¹⁸ N ³² O ¹⁸
Energia jonizacji rdzeni [eV]			552	220	128	108	88
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie [eV]	1e		97,0	65,0	62,6	56	56
	2e		77,4	51,4	50,1	44,1	45,3
	3e		47,4	30,2	28,4	25,3	25,5
	4e		29,6	19,7	18,5	16,5	16,7
	5e		14,53	10,48	9,7	8,60	7,28
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]			19	1120	1,8	0,2	0,008
Promienie jonów Z ³⁺ i Z ³⁻ [pm]	[A ³⁺ + 2e]					76	102
	[A ³⁺ + 8e]		146	186	191	208	213
Promienie atomowe [pm]			62	134	148	161	182

Tabela 38

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz azotowców

Pierwiastek		N	P	As	Sb	Bi
Właściwości	Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] $\rho_{\text{ciężka}}$, ρ_{gaz}	1,002 _{ciężka} , 50 K 1,25 _{gazowa} , 293 K	1,83 _{biały} 2,7 _{czarny} 2,0-2,4 _{czarny}	5,73 _{metaliczny} 4,7 _{biały}	6,69	9,84
	Temperatura topnienia [K]	63,3	317,3 _{biały} 1273 _{czarny} , 1764 MPa 683 _{czarny} , > 1 MPa	1090 _{3,55 MPa}	903,7	544,5
Temperatura wrzenia [K]		77,4	553 _{biały}	889 _{sublimacja}	1908	1880
Parametry krytyczne	$t_{\text{kryt.}}$ [K]	126,05	994 _{biały}	1673		
	$p_{\text{kryt.}}$ [MPa]		8,065 _{biały}			
Praca wyjścia [eV]				5,11	4,08	4,4
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]				254,2	254,4	208
Przewodnictwo elektryczne właściwe [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]			10 ⁻¹⁵ _{biały}	3,85	2,56	0,92
Szerokość strefy zabronionej [eV]			2,1 _{biały} 0,3 _{czarny} 1,55 _{czarny}	1,2		
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]		-5,4 · 10 ⁻⁹	-1,1 · 10 ⁻⁸ _{biały} -8,4 · 10 ⁻⁹ _{czarny}	-9,17 · 10 ⁻¹⁰ _α -3,97 · 10 ⁻⁹ _β	-1,0 · 10 ⁻⁸	-1,68 · 10 ⁻⁸
Przewodnictwo cieplne w 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		0,0244	0,235 _{biały} 12,1 _{czarny}	50 _α	24,3	7,9
Ciepło właściwe [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		29,125	23,84 _{biały} 21,22 _{czarny}	24,64	24,3	25,52
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		191,6	41,03 _{biały} 22,85 _{czarny}	35,15	45,72	56,85

Tabela 39

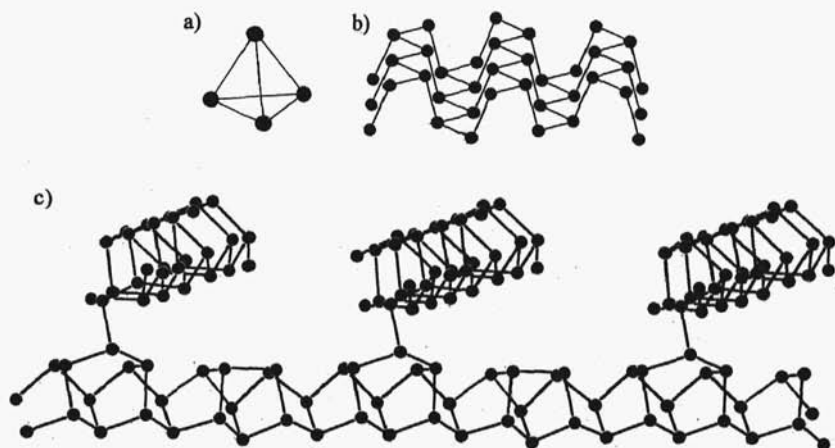
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiotkowych faz azotowców

Fazy azotowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]				Z
				a	b	c	α, β, γ	
α -N ₂ , N ₂ -II	21 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Pa3$	566,7				
β -N ₂ , N ₂ -I	50 K, $p_{\text{nom.}}$	heksagonalny	$P6/mmc$	403,6		663,0		
γ -N ₂ , N ₂ -III	20 K, 0,4 GPa	tetragonalny	$P4_2/mnm$	395,7		510,9		
α -P ₄ , P-III	238 K, $p_{\text{nom.}}$	regularny	$Fm3m$	718				4
β -P ₄ , P-IV	337,5 K, 1,2 GPa	regularny		237,7				
P _{czarw.} , P-II	?	regularny	$Pm3m$	1131				66
P _{czarw.} , P-I	295 K, $p_{\text{nom.}}$	rombowy	$Cmca$	331,4	1047,8	437,6		8
P _{czarw.} -V	293 K, 8,6 GPa	romboedryczny	$R-3m$	352,4			$\alpha = 57,25$	2
P-VI	293 K, 10 GPa	prosty regularny		237,7				
α -As, As-I	296 K, $p_{\text{nom.}}$	romboedryczny	$R-3m$	413,2			$\alpha = 54,13$	2
β -As, As-II metastab.	298 K, 15 GPa	tetragonalny		869,1		336,3		
α -Sb, Sb-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	romboedryczny	$R-3m$	450,7			$\alpha = 57,103$	2
Sb-II	298 K, 6,4 GPa	regularny, prosty		298,6				1
Sb-III	298 K, 11,5 GPa	jednoskośny	$P2_1m$	556	404	422	$\beta = 86$	4
Sb-III	298 K, 11,5 GPa	tetragonalny		804		595		
Bi-I	298 K, $p_{\text{nom.}}$	romboedryczny	$R-3m$	474,6			$\alpha = 57,23$	2
Bi-II	293 K, 2,5–2,7 GPa	jednoskośny	$C2/m$	667,4	617,7	330,4	$\beta = 110,33$	4
Bi-VI	293 K, 9 GPa	regularny	$Im3m$	380,0				2

i Bi), jest przyczyną występowania znacznej liczby faz jednopierwiastkowych w tej grupie. Analogiczne do drobin N_2^0 , dwurdzeniowe drobin P_2^0 , As_2^0 , Sb_2^0 i Bi_2^0 , występują jedynie w fazach gazowych, w temperaturach przekraczających 1273 K. W zwykłych warunkach najwięcej faz jednopierwiastkowych tworzy fosfor (tabl. 39), różnią się one zarówno budową drobinową, jak i sposobem ułożenia drobin w sieci krystalicznej przy identycznym składzie drobinowym. Fazy fosforu, zarówno krystaliczne jak i bezpostaciowe, różnią się między sobą kolorem, stąd biorą się ich popularne nazwy – fosfor biały, czerwony, fioletowy czy czarny.

Fosfor biały uzyskuje się przez kondensację par fosforu, które w umiarkowanych temperaturach ~ 873 K są zbudowane z klatkowych, czworościennych drobin P_4^0 , powstałych w wyniku kondensacji, drobin P_2^0 trwałych w temp. powyżej 1173 K. Występuje on w dwóch odmianach, wysokotemperaturowej, regularnej α - P_4 (P-III) i niskotemperaturowej regularnej β - P_4 (P-IV), z temperaturą przejścia fazowego w 195,2 K. Obie odmiany zbudowane są z czworościennych cząsteczek P_4^0 , w których odległości P-P wynoszą 217 pm (rys. 110a).

Fosfor biały jest odmianą metastabilną. Długie wygrzewanie w obecności rtęci pod ciśnieniem 0,1 MPa lub zastosowanie ciśnienia

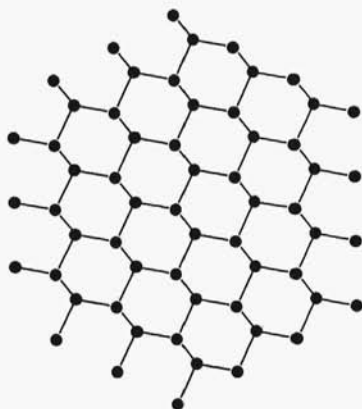


Rys. 110. Budowa drobin fosforu: a) P_4^0 , b) fosfor czarny – warstwa, c) fosfor Hittorfa – ułożenie tub

3,4 GPa w temperaturze 293 K, powoduje przekształcenie fosforu białego w fosfor czarny (P-I), najstabilniejszą odmianę fosforu. Fosfor czarny jest polimerem o budowie warstwowej (rys. 110b). Położone warstwy są utworzone przez rdzenie fosforu, z których każdy tworzy trzy wiązania z sąsiednimi, dwa o długości 222 pm i jedno 227 pm, kąty między wiązaniami P-P-P wynoszą $2 \times 101,9^\circ$ i $1 \times 96,4^\circ$. Znane są również odmiany fosforu, które można otrzymać przez wygrzewanie amorficznego czerwonego fosforu. W temperaturze 813 K otrzymuje się odmianę tetragonalną, w temp. 823 K trójskośną, a w temp. 873 K odmianę regularną czerwonego fosforu (P-II). Odmiany fosforu czerwonego mają skomplikowaną polimeryczną budowę. Przez rozerwanie jednego wiązania P-P w cząsteczkach P_4^0 następuje połączenie ich w łańcuchy i pierścienie, przy czym każdy rdzeń tworzy z sąsiadami trzy wiązania długości ~ 222 pm, z kątami między wiązaniami wynoszącymi ok. 101° , zamiast, jak w P_4^0 ok. 60° .

Znane są również odmiany ciśnieniowe fosforu. Fosfor czarny pod ciśnieniem 8,3 GPa, w temperaturze 293 K, przechodzi w romboedryczną odmianę czarnego fosforu (P-V) o strukturze α -As, która następnie, pod ciśnieniem ponad 10 GPa, ulega przemianie w prostą regularną fazę czarnego fosforu (P-VI).

Pod ciśnieniem 0,1 MPa znana jest rombowa odmiana arsenu α -As (As-I) o warstwowej strukturze, utworzonej przez połączenie rdzeni arsenu przez trzy wiązania długości 252 pm z kątami As-As-As pomiędzy wiązaniami wynoszącymi $96,6^\circ$ (rys. 111).



Rys. 111. Budowa warstwy As^0

Pod ciśnieniem 15 GPa i w temperaturze 293 K α -As przechodzi w odmianę tetragonalną As-II. Przez kondensację par arsenu, w których występują czworościenne cząsteczki As_4^0 (As-As 243,5 pm), można otrzymać żółtą, regularną odmianę o nieznannej strukturze, zbudowaną prawdopodobnie z cząsteczek As_4^0 , rozkładającą się pod wpływem promieniowania rentgenowskiego.

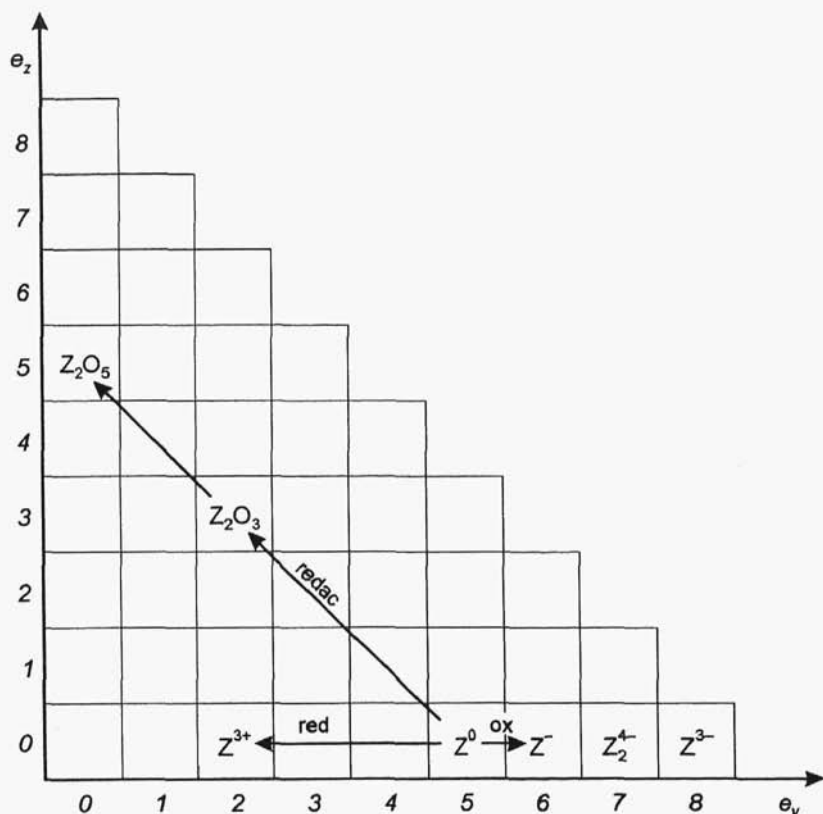
Antymon, pod ciśnieniem 0,1 MPa, tworzy tylko jedną odmianę krystaliczną α -Sb (Sb-I) o identycznej strukturze jak α -As. Odległości pomiędzy rdzeniami antymonu w warstwie wynoszą 296 pm, a kąty między wiązaniami Sb-Sb-Sb 93,3°. Poznano także dwie odmiany ciśnieniowe antymonu, regularną Sb-II, otrzymaną w temp. 298 K i pod ciśnieniem 5,5 GPa, w której rdzenie antymonu tworzą prostą regularną sieć z ośmiościennym otoczeniem oraz otrzymaną pod ciśnieniem 11,5 GPa odmianę Sb-III, która oznaczona była jako jednoskośna. Antymon tworzy również trzy odmiany amorficzne, żółtą stabilną w temperaturach poniżej 183 K, czarną otrzymywaną przez kondensację par antymonu i wybuchową otrzymywaną elektrolitycznie.

Także bizmut pod ciśnieniem 0,1 MPa tworzy tylko jedną fazę Bi-I o strukturze typu α -As. Ciśnieniowy diagram fazowy bizmutu jest niezwykle złożony. Przejścia fazowe Bi-I w jednoskośną fazę Bi-II oraz Bi-II w tetragonalną fazę Bi-III są precyzyjnie wyznaczone i wynoszą odpowiednio 2,550 GPa oraz 2,69 GPa w temperaturze ~ 298 K. Są one podstawą kalibracji celek do pomiarów wysokociśnieniowych. Dalsze przemiany ciśnieniowe bizmutu to przejście Bi-III w Bi-IV zachodzące pod ciśn. 4,27 GPa, Bi-IV w Bi-V pod ciśn. 5 GPa oraz przejście Bi-V w regularną fazę Bi-VI pod ciśn. 7,67 GPa. Znane są również fazy Bi-VII, Bi-VIII i Bi-IX o niezbyt dokładnie oznaczonych strukturach, tworzące się pod wyższymi ciśnieniami.

Możliwe przekształcenia drobin faz azotowców w reakcjach, jako określonych reagentów chemicznych, przedstawiono schematycznie na rys. 112 w układzie e_z - e_v .

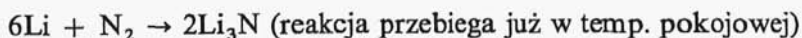
Fazy azotowców wykazują wszystkie typy reaktywności. W reakcjach chemicznych mogą więc zachowywać się jako utleniacze (ox), reduktory (red), utleniacze sprzężone (oxbas), reduktory sprzężone (redac) i kwasy jonotropowe (ac).

Wszystkie fazy azotowców jako utleniacze (ox) reagując z fazami metalicznymi pierwiastków o małej elektroujemności, pozbawionych



Rys. 112. Reaktywność drobin azotowców jako określonych reagentów

cech blokowych, czyli I grupy i wapniowców, ulegają redukcji do różnych anionów jednopierwiastkowych, tworząc jonowe związki, np.:



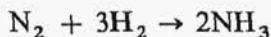
Jedynie antymon i bizmut tworzą w takich reakcjach fazy ze znaczącym udziałem wiązania metalicznego.

Rolę reduktorów (red) wykazują jedynie fazy tych azotowców, które w wyniku donacji elektronów, utleniają się do stabilnych kationów.

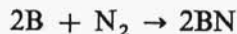
Cech takich nie wykazuje azot, fosfor i arsen, a jedynie antymon i bizmut. Szczególnie bizmut tworzy większą liczbę klastrowych kationów, które m.in. otrzymuje się przez utlenianie metalicznego bizmutu za pomocą AsF_5 w ciekłym SO_2 , jak np. Bi_3^{3+}



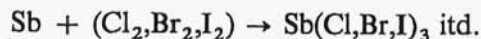
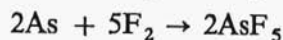
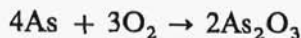
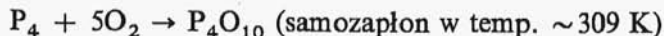
Cechy utleniaczy sprzężonych (oxbas), które uwidaczniają się w reakcjach z dwuwodorem, wykazuje jedynie dwuazot, tworzący w bezpośredniej reakcji, najczęściej z użyciem katalizatorów i w podwyższonej temperaturze oraz pod zwiększonym ciśnieniem, amoniak z niewielką ilością hydrazyny



Pozostałe azotowce nie reagują bezpośrednio z dwuwodorem ze względu na wzrost entalpii tworzenia i przejście do ich dodatnich wartości, $\Delta H(\text{PH}_3) \sim -9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H(\text{AsH}_3) + 66,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H(\text{SbH}_3) + 141,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H(\text{BiH}_3) + 277,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cechy reagentów oxbas wykazują również azotowce w reakcjach z fazami pierwiastków mniej elektroujemnych od nich, redukując się najczęściej do ośmioelektronowych anionów Z^{3-} , wiązanych jako ligandy w ich stanach walencyjnych, np.:

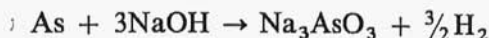


Cechy reduktorów sprzężonych (redac) wykazują azotowce w bezpośrednich reakcjach z jednopierwiastkowymi związkami pierwiastków bardziej elektroujemnych od nich, głównie fluorowców i tlenowców, wiążąc kowalencyjnie proste aniony utworzone w reakcji, np:



Fazy arsenu i antymonu roztwarzają się, w złożonym procesie, w gorącym stężonym HNO_3 z utworzeniem H_3AsO_4 i $\text{Sb}_2\text{O}_{5\text{aq}}$, a w stężonym gorącym H_2SO_4 tworzą się As_2O_3 i $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. Bizmut z mocnymi kwasami tworzy sole zawierające kationy Bi^{3+} .

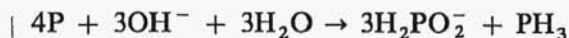
Azotowce, z wyjątkiem dwuazotu, są utleniane również przez stopione wodorotlenki, np.:



Właściwości kwasowe, połączone z dysproporcjonacją red-ox, faz azotowców są słabo zbadane. Dwuazot takich cech nie wykazuje ze względu na zbyt silne właściwości redukujące azotków i utleniające związków na wyższych stopniach utlenienia. Odmiany fosforu reagują z tlenkami zasadowymi dysproporcjonacyjnie, z utworzeniem fosforków i fosforanów, np.:



Fazy fosforu reagują również dysproporcjonacyjnie w wodnych roztworach mocnych zasad, tworząc fosforany(I) i fosfinę PH_3



3.3.4.3. Jednopierwiastkowe aniony azotowców

Azotowce są grupą pierwiastków o znacznej elektroujemności, która jednak zmniejsza się u kolejnych pierwiastków poszczególnych okresów. Wszystkie fazy jednopierwiastkowe tej grupy wykazują, zróżnicowaną jednak, zdolność do wiązania elektronów i tworzenia naładowanych ujemnie drobin o wartościach e_v większych od 5 i nie przekraczających 8, które razem z kationami tworzą jonowe związki. Wszystkie pierwiastki tej grupy tworzą ośmioelektronowe drobinę Z^{3-} (N^{3-} , P^{3-} , As^{3-} , Sb^{3-} , Bi^{3-}), tworzące wraz z kationami związki jonowe – azotki i fosforki, bądź fazy z udziałem wiązania metalicznego (As^{3-} , Sb^{3-} i Bi^{3-}).

Aniony N^{3-} o promieniu 146 pm wchodzi w skład jonowych azotków z kationami pierwiastków o małej elektroujemności. Wśród kationów I grupy aniony azotkowe stabilizuje jedynie kation Li^+ w Li_3N , pozostałe azotki M_3N nie są znane. W $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ anion azotkowy ma niezwykle otoczenie kationowe, w postaci podwójnej piramidy heksagonalnej ($lk = 8$), w której sześć ekwatorialnych odległości N-Li wynosi 211 pm, a dwie aksjalne 194 pm (rys. 113a).

W odmianie ciśnieniowej $\beta\text{-Li}_3\text{N}$, otoczenie N^{3-} jest identyczne jak w prawie wszystkich związkach M_3Z (M – Li, Na, K, Rb, Cs, Z – P, As, Sb, Bi), zawierających aniony Z^{3-} . W związkach tych