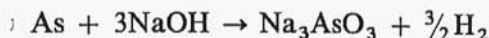


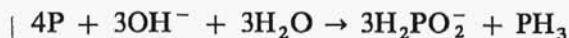
Azotowce, z wyjątkiem dwuazotu, są utleniane również przez stopione wodorotlenki, np.:



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  $\text{PH}_3$

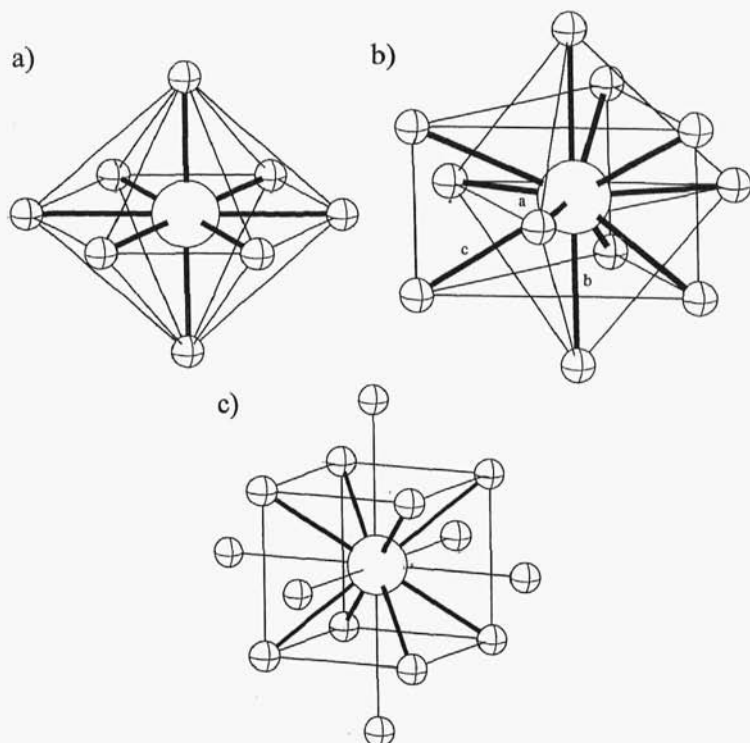


### 3.3.4.3. Jednopierwiastkowe aniony azotowców

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 drobiny  $\text{Z}^{3-}$  ( $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Sb}^{3-}$ ,  $\text{Bi}^{3-}$ ), tworzące wraz z kationami związki jonowe – azotki i fosforki, bądź fazy z udziałem wiązania metalicznego ( $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Sb}^{3-}$  i  $\text{Bi}^{3-}$ ).

Aniony  $\text{N}^{3-}$  o promieniu 146 pm wchodzi w skład jonowych azotków z kationami pierwiastków o małej elektroujemności. Wśród kationów I grupy aniony azotkowe stabilizuje jedynie kation  $\text{Li}^+$  w  $\text{Li}_3\text{N}$ , pozostałe azotki  $\text{M}_3\text{N}$  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  $\text{N}^{3-}$  jest identyczne jak w prawie wszystkich związkach  $\text{M}_3\text{Z}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ,  $\text{Z} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ), zawierających aniony  $\text{Z}^{3-}$ . W związkach tych



Rys. 113. Otoczenie anionów  $N^{3-}$  w: a)  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ , b)  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ , c)  $\beta\text{-Na}_3\text{As}$

aniony  $Z^{3-}$  mają liczbę koordynacyjną wynoszącą jedenaście (rys. 113b), tworząc symetryczną bipiramidę trygonalną, z trzema najkrótszymi odległościami Z-M w pozycjach ekwatorialnych (a) i dwiema dłuższymi aksjalnymi (b), na każdą ścianę bipiramidy nałożonych jest sześć kationów  $M^+$  o równych odległościach Z-M (c), tworzących symetryczną pryzmę trygonalną. Odległości (a), (b) i (c) dla związków  $M_3Z$  zestawiono w tabl. 40.

Odmiany,  $\beta\text{-Na}_3\text{As}$ ,  $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ ,  $\beta\text{-Li}_3\text{Bi}$  oraz  $M_3Z$  ( $M$  – Rb, Cs,  $Z$  – Sb, Bi) mają struktury bardziej metaliczne, z wyższymi liczbami koordynacyjnymi wokół  $Z^{3-}$ . W ciśnieniowej odmianie  $\beta\text{-Na}_3\text{As}$ , aniony  $\text{As}^{3-}$  mają  $lk = 14$  (rys. 113c). Ośiem rdzeni sodu, znajdujących się w odległości 296 pm, tworzy regularne otoczenie sześciennie, a dalsze sześć znajduje się nad każdą ścianą sześcianu w odległości 342 pm.

Tablica 40

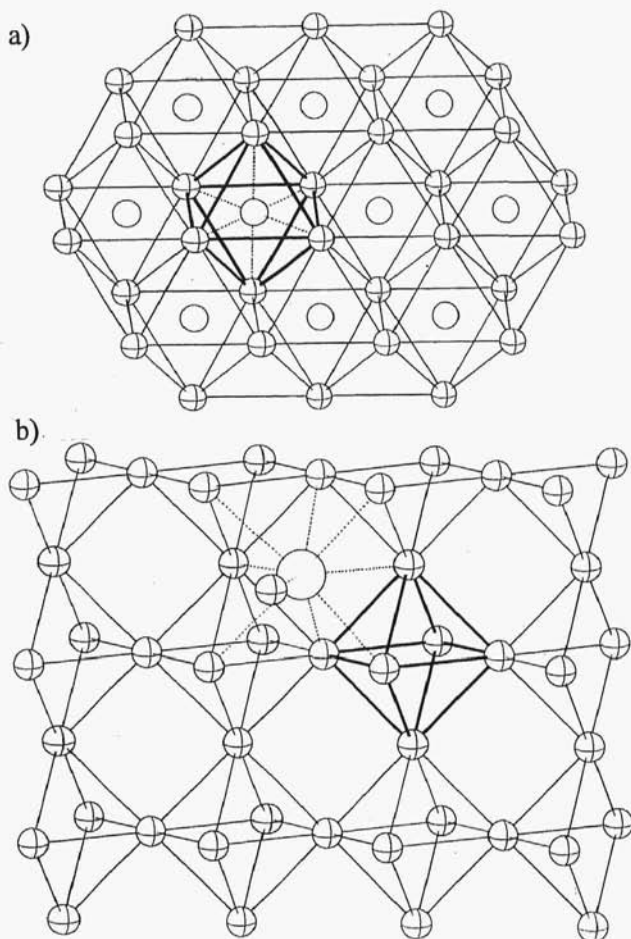
Zestawienie odległości M<sup>I</sup>-Z w związkach M<sub>3</sub>Z azotowców (a, b, c – na rys. 113b)

M <sub>3</sub> Z	3 × (a) [pm]	2 × (b) [pm]	6 × (c) [pm]	M-M [pm]	M-M <sub>metal</sub> [pm]
β-Li <sub>3</sub> N	205	210	231	211	304
Li <sub>3</sub> P	246	252	277	253	304
Na <sub>3</sub> P	288	293	323	294	372
K <sub>3</sub> P	322	335	369	335	454
Li <sub>3</sub> As	253	271	280	239	304
Na <sub>3</sub> As	281	284	315	284	372
K <sub>3</sub> As	334	340	375	341	454
Rb <sub>3</sub> As	349	358	393	358	496
Li <sub>3</sub> Sb	271	277	305	277	304
Na <sub>3</sub> Sb	309	316	347	317	372
K <sub>3</sub> Sb	348	356	391	357	454

Jednordzeniowe drobiny azotowców występują również w metalicznych fazach o składach Ca<sub>2</sub>N, Sr<sub>2</sub>N czy Ca<sub>2</sub>Sb i Ba<sub>2</sub>Bi. Związki Ca<sub>2</sub>N i Sr<sub>2</sub>N można uważać za składające się z metalicznej warstwowej podsieci kationowej M<sub>2</sub><sup>3+</sup>, w której występują warstwy utworzone z klasterów M<sub>6</sub> zawierających w środku aniony N<sup>3-</sup> (rys. 114a). W Ca<sub>2</sub>N odległości Ca-Ca w warstwie wynoszą 364 i 323 pm, a pomiędzy warstwami 435 pm.

Również metaliczne fazy Ca<sub>2</sub>Sb i Ba<sub>2</sub>Bi mają podobną budowę. Można w nich wyróżnić warstwowe podsieci kationowe, utworzone z połączonych przez wierzchołki klasterów M<sub>6</sub>, które są powiązane przez rdzenie Z(Sb, Bi) w sposób przedstawiony na rys. 114b. Rdzenie Sb i Bi mają w tych fazach wysoką liczbę koordynacyjną wynoszącą 9 = 6 + 3, w postaci pryzmy trójsięiennej nakrytej i włączają się w metaliczny układ wiązań.

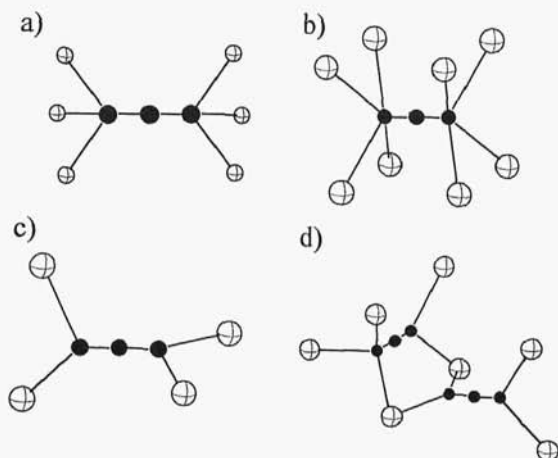
Liczba ujemnych drobin wielordzeniowych, jakie tworzą pierwiastki tej grupy w miarę wzrostu deficytu elektronów, jest bardzo zróżnicowana. Najmniej takich drobin tworzy azot, a najwięcej fosfor. Azot tworzy tylko jedną stabilną drobinę wielordzeniową – anion azydowy N<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ta liniowa drobina, szesnastoelektronowa z układem sprzężonych wiązań podwójnych, stabilizuje się w jonowych solach z kationami litowców i wapniowców, natomiast z kationami cięższych pierwiastków *sp* i *dsp* tworzy fazy ze znacznym udziałem wiązania kowalencyjnego, o właściwościach wybuchowych. Symetryczne



Rys. 114. Budowa faz azotowców  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Z}$ : a)  $\text{Ca}_2\text{N}$ , b)  $\text{Ba}_2\text{Bi}$

aniony  $\text{N}_3^-$ , w azydkach litowców, mają odległości N-N wynoszące 116–117 pm. W  $\text{LiN}_3$  i  $\text{NaN}_3$  aniony azydkowe są otoczone przez sześć kationów  $\text{M}^+$ , po trzy przy skrajnych rdzeniach azotu o konformacji naprzemianległej, z odległościami Na-N 252 pm i Li-N  $2 \times 229$  i  $1 \times 221$  pm (rys. 115a).

W solach  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$  i  $\text{CsN}_3$  każdy anion  $\text{N}_3^-$  ma w sąsiedztwie osiem kationów, po cztery przy skrajnych rdzeniach azotu o konformacji równoległej (rys. 115b), z odległościami M-N, wynoszącymi w soli



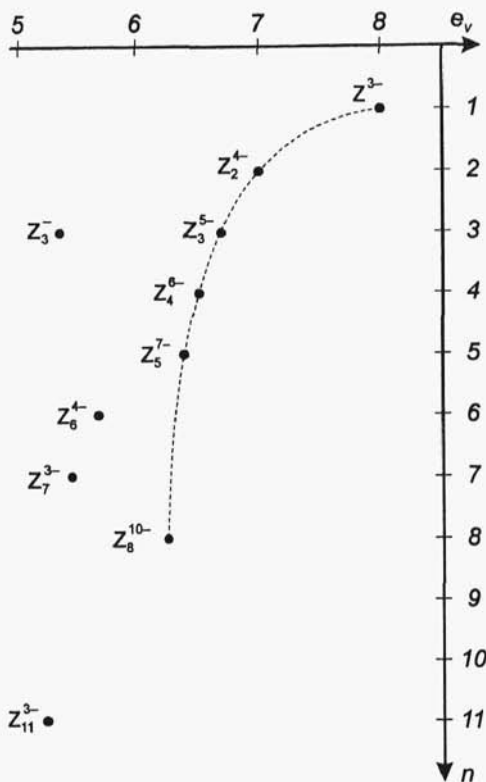
Rys. 115. Otoczenie koordynacyjne anionów  $\text{N}_3^-$  w: a)  $\text{LiN}_3$ , b)  $\text{KN}_3$ , c)  $\text{SrN}_3$ , d)  $\text{BaN}_3$

potasowej 296 pm, w rubidowej 310 pm i w cezowej 328 pm. W solach wapniowców następuje zmniejszenie liczby kationów  $\text{M}^{2+}$  w sąsiedztwie anionów azydowych – do czterech w  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  i  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ , po dwa z każdej strony w konformacji naprzemianległej (rys. 115c) z odległościami 251 i 263 pm w soli wapniowej, a 263 i 278 pm w strontowej. W  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  występują dwa rodzaje asymetrycznych anionów azydowych, jeden z odległościami N-N-N 119 i 114 pm z otoczeniem (3 + 2) (rys. 115d) i drugi z odległościami N-N-N 118 i 121 pm z otoczeniem (2 + 2) i odległościami Ba-N od 290 do 297 pm.

Następne pierwiastki – fosfor, arsen, antymon i bizmut – tworzą już większe liczby wielordzeniowych anionów, obejmujących zarówno skończoną liczbę rdzeni tych pierwiastków, jak też układy polimeryczne – łańcuchowe, warstwowe czy przestrzenne. Zestawienie drobin anionowych azotowców, w układzie klasyfikacyjnym  $e_v$ - $n$ , podano na rys. 116.

Omówmy najpierw struktury anionowe tych pierwiastków ze skończoną liczbą rdzeni.

W przedziale liczb  $e_v$  zawartym pomiędzy 8 i 6 pierwiastki te tworzą połączenia należące do szeregu drobin łańcuchowych  $\text{Z}^{3-} \cdot n\text{Z}^-$ , tworzących się przez dołączenie do anionów  $\text{Z}^{3-}$  elementów z jedną

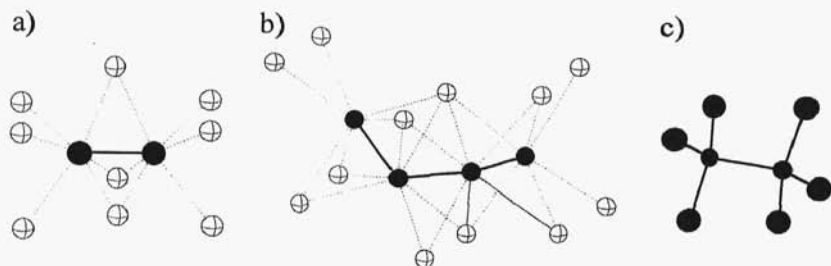


Rys. 116. Klasyfikacja anionów azotowców

$n$	$e_v$	N	P	As	Sb	Bi
1	8	$N^{3-}$	$P^{-}$	$As^{3-}$	$(Sb^{3-})$	$(Bi^{3-})$
2	7		$P_2^{4-}$	$As_2^{4-}$	$Sb_2^{4-}$	$Bi_2^{4-}$
3	6,67		$P_3^{5-}$			
3	5,33	$N_3^{-}$				
4	6,5		$P_4^{6-}$	$As_4^{6-}$		
5	6,4		$P_5^{7-}$			
6	5,67		$P_6^{4-}$			
7	5,43		$P_7^{3-}$	$As_7^{3-}$	$Sb_7^{3-}$	
8	6,25		$P_8^{10-}$			
9						
10						
11	5,27		$P_{11}^{3-}$	$As_{11}^{3-}$		

luką dwuelektronową  $Z^-$ . Szeregi te nie są długie i sprowadzają się praktycznie do drobin dwurdzeniowych  $Z_2^{4-}$  o  $e_v = 7$ , jedynie fosfor tworzy dłuższe aniony:  $P_3^{5-}$  o  $e_v = 6,66$ ,  $P_4^{6-}$  o  $e_v = 6,5$  i  $P_8^{10-}$  o  $e_v = 6,25$ , dla arsenu znany jest anion  $As_4^{6-}$ .

Dwurdzeniowe aniony  $Z_2^{4-}$  tworzy fosfor (CaP, SrP), arsen oraz znane są fazy metaliczne, zawierające dwurdzeniowe drobiny antymonu i bizmutu. Długość wiązań w anionach  $P_2^{4-}$  waha się w zależności od kationu w związku od 223 do 230 pm. W fosforku CaP długość wiązania P-P wynosi 226 pm, a anion  $P_2^{4-}$  jest otoczony przez 9 kationów  $Ca^{2+}$ , tworząc wokół każdego rdzenia fosforu zdeformowane ośmiościany połączone ścianą, przez którą przechodzi wiązanie P-P, odległości P-Ca mieszczą się w granicach 289–300 pm, (rys. 117a).



Rys. 117. Otoczenie koordynacyjne anionów w fosforkach: a) CaP, b)  $M_3P_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Eu$ ), c) budowa anionu  $P_8^{5-}$  w  $Ca_5P_8$

Identyczną budowę ma CaAs, a odległości As-As w anionie  $As_2^{4-}$  wynoszą 249 pm. W metalicznym związku  $Li_2Sb$  rdzenie antymonu tworzą liniowe łańcuchy ze zróżnicowanymi odległościami Sb-Sb. W łańcuchach wyróżniają się pary rdzeni Sb<sub>2</sub> z krótkim wiązaniem o długości 297 pm, które są współliniowo ułożone w odległości 356 pm od siebie.

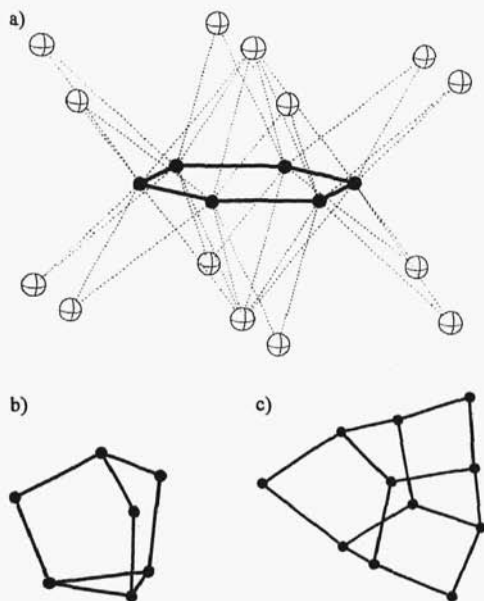
Łańcuchowe aniony  $P_3^{5-}$  i  $P_5^{7-}$ , w proporcji 1:1, występują w fosforku lantanu  $LaP_2$  oraz w wysokotemperaturowej odmianie  $CeP_2$ , a czterordzeniowe aniony  $P_4^{6-}$  występują w  $Sr_3P_4$ ,  $Ba_3P_4$ ,  $Eu_3P_4$ , w niskotemperaturowej odmianie  $CeP_2$  oraz w  $PrP_2$  i  $NdP_2$ , natomiast aniony  $As_4^{6-}$  w  $Sr_3As_4$ . W drobinach tych występują zróżnicowane odległości Z-Z-Z-Z – dla drobin fosforu skrajne odległości wynoszą 223 pm, a środkowa 232 pm, dla arsenu odpowiednio

248 pm i 255 pm. Aniony  $Z_4^{6-}$  w związkach wapniowców i europu są otoczone przez 12 kationów  $M^{2+}$  (rys. 117b).

Anion  $P_8^{10-}$  stwierdzony w  $Ca_5P_8$ , nie jest anionem łańcuchowym, lecz jego rozgałęzionym izomerem o unikalnej strukturze, przypominającej cząsteczkę etanu (rys. 117c). Dwa rdzenie fosforu znajdujące się w odległości 230 pm, są powiązane, każdy z trzema rdzeniami, wiązaniami długości 215–217 pm, tworząc dwa powiązane układy  $PP_3$  ustawione względem siebie w konformacji naprzemianległej.

Następną grupą anionów, które są znane głównie dla fosforu, są izolowane pierścieniowe układy rdzeni  $P_6^{4-}$  o  $e_v = 5,66$ , znany jest również anion  $Bi_4^{2-}$ .

Aniony  $P_6^{4-}$ , występujące w solach  $\alpha$  i  $\beta$ - $K_4P_6$ ,  $Rb_4P_6$  i  $Cs_4P_6$ , są płaskie z odległościami P-P w granicach 214–216 pm i są otoczone przez 14 kationów  $M^+$  – po siedem nad płaszczyzną i pod płaszczyzną pierścienia (rys. 118a).



Rys. 118. Budowa podsieci anionowych: a)  $P_6^{4-}$  w  $M_4P_6$  ( $M = K, Rb$ ) oraz jego otoczenie kationowe, b)  $Z_7^{3-}$  w  $M_3Z_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Z = P, As, Sb$ ), c)  $Z_{11}^{3-}$  w  $M_3Z_{11}$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Z = P, As, Sb$ )



Kwadratowy anion  $\text{Bi}_4^{2-}$  z odległościami Bi-Bi wynoszącymi 294 pm, występuje w solach  $[\text{Na}(\text{crypt})]_2\text{Bi}_4$  i  $[\text{K}(\text{crypt})]_2\text{Bi}_4$ . Związki te otrzymano ze stopu międzymetalicznego  $\text{K}_5\text{Bi}_4$  działając nań w roztworze etylenodwuaminy kryptoligandami, np.  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ .

Fosfor, arsen i antymon tworzą również klasterowe aniony o stechiometriach  $\text{P}_7^{3-}$ ,  $\text{As}_7^{3-}$  i  $\text{Sb}_7^{3-}$  o  $e_v = 5,42$ , występujące w odmianach  $\alpha$  i  $\beta$  fosforków –  $\text{Li}_3\text{P}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_7$ ,  $\text{K}_3\text{P}_7$ ,  $\text{Rb}_3\text{P}_7$  i  $\text{Cs}_3\text{P}_7$  oraz  $\text{Sr}_3(\text{P}_7)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{P}_7)_2$  w arsenkach –  $\text{Li}_3\text{As}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{As}_7$ ,  $\text{Ba}_3(\text{As}_7)_2$ , w złożonym antymonku –  $\{[\text{Na}(\text{crypt})]_3\text{Sb}_7\}$ . Inne klasterowe aniony  $\text{P}_{11}^{3-}$  i  $\text{As}_{11}^{3-}$  o  $e_v = 5,27$ , występują w odmianach  $\alpha$  i  $\beta$  soli  $\text{Na}_3\text{P}_{11}$ ,  $\text{K}_3\text{P}_{11}$ ,  $\text{Rb}_3\text{P}_{11}$  i  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  oraz w solach  $\text{K}_3\text{As}_{11}$  i  $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ . Struktury anionów przedstawiono na rys. 118b, c. Aniony  $\text{Z}_7^{3-}$  można wyprowadzić z czworościennych cząsteczek  $\text{Z}_4$  – fosforu, arsenu i antymonu, przez przyłączenie trzech elementów z luką koordynacyjną  $\text{Z}^-$  ( $\text{P}^-$ ,  $\text{As}^-$ ,  $\text{Sb}^-$ ). Najdłuższe odległości Z-Z w tych anionach występują w trójkątnych podstawach klasterów i wynoszą, np. w  $\text{Li}_3\text{P}_7$  227, 225 i 223 pm, pozostałe mieszczą się w przedziale 214–218 pm, w soli  $\text{Ba}_3(\text{As}_7)_2$  wynoszą odpowiednio – 250, 250 i 246 pm, pozostałe 238–244 pm, zaś w  $\text{Sb}_7^{3-}$  –  $3 \times 286$  i 270–278 pm. Aniony  $\text{Z}_{11}^{3-}$  mogą być wyprowadzone z nieznanymi sześciennymi cząsteczkami  $\text{P}_8$  i  $\text{As}_8$  przez wprowadzenie w trzy krawędzie elementów  $\text{Z}^-$  (rys. 118 c). W soli  $\text{K}_3\text{P}_{11}$  długości wiązań P-P klasteru mieszczą się w przedziale 217–226 pm i tylko jeden rdzeń mostkowy znajduje się w odległości 261 pm od dwóch sąsiednich, podobnie wygląda struktura jonu  $\text{As}_{11}^{3-}$  w soli  $\text{K}_3\text{As}_{11}$ , w którym odległości As-As wynoszą od 238 do 249 pm, a jeden mostkowy rdzeń jest w odległości 294 pm od sąsiednich.

Fosfor, arsen i antymon tworzą w przedziale  $5 < e_v \leq 6$  znaczną liczbę polimerycznych podsieci anionowych, bismut zaś tworzy już typowe związki międzymetaliczne. Przy  $e_v = 6$  u azotowców pojawiają się, alternatywne do struktur pierścieniowych, polianiony łańcuchowe o stechiometriach  $\text{Z}^-$  ( $\text{P}^-$ ,  $\text{As}^-$ ,  $\text{Sb}^-$ ). W połączeniach  $\text{M}^I\text{Z}$  i  $\text{M}^{II}\text{Z}_2$  równoległe łańcuchy podsieci anionowych mają najczęściej kształt spiralny z niewielkim zróżnicowaniem odległości Z-Z pomiędzy kolejnymi rdzeniami w łańcuchu. Odległości Z-Z w związkach  $\text{M}^I\text{Z}$  poszczególnych pierwiastków są podobne i wynoszą odpowiednio: 224 pm w NaP, 223 pm w KP, 220 i 222 pm

w LiP, 245 i 247 pm w LiAs, 284 pm w solach antymonu – NaSb, 283 i 285 pm w KSb, 286 pm w RbSb oraz 284 i 286 pm w CsSb, a 291 i 294 pm w CaSb<sub>2</sub>.

Wszystkie podsieci anionowe o stechiometrii  $Z^-$  zawierały rdzenie fosforu, arsenu i antymonu o  $e_v = 6$ , tworzące dwa wiązania z sąsiednimi rdzeniami, co prowadziło do struktur pierścieniowych lub poliańcuchowych. W podsieciach anionowych o średnich wartościach  $e_v < 6$  pojawiają się rdzenie azotowców o  $e_v = 5$ , tworzące zawsze trzy wiązania. Omówione wcześniej, klasterowe drobiny o  $e_v < 6$  –  $Z_7^{3-}$  czy  $Z_{11}^{3-}$  zawierały również różną liczbę rdzeni o  $e_v = 5$  i 6, odpowiednio – cztery i trzy oraz osiem i trzy, co prowadziło do średnich wartości  $e_v$  anionów wynoszących 5,42 dla  $Z_7^{3-}$ , a 5,27 dla  $Z_{11}^{3-}$ . Tego rodzaju drobiny można wyprowadzić z klasterowych odmian związków jednopierwIAstkowych  $Z_4$  i  $Z_8$  przez rozluźnienie tych struktur w wyniku wprowadzenia elementów o  $e_v = 6$  czyli  $Z^-$ , z zachowaniem budowy klasterowej.

Polimeryczne aniony o  $e_v$  od 6 do 5 są powiązane z odmianami polimerycznymi związków jednopierwIAstkowych, warstwowych – fosforu czarnego, arsenu i antymonu, przestrzennych – fosforu czerwonego i fosforu Hittorfa, czy też z anionami klasterowymi. Wprowadzanie elektronów, w reakcji redukcji faz jednopierwIAstkowych np. metalami, powoduje rozluźnienie tych faz w wyniku rozerwania części wiązań i pojawieniu się rdzeni o  $e_v = 6$ , tworzących mostki, w miejsce generujących trzy wiązania rdzeni o  $e_v = 5$ .

W zakresie  $e_v$  od 6 do 5, w miarę coraz większego deficytu elektronów, pierwiastki tej grupy tworzą szereg polianionów o prostych stechiometriach:

–  $Z_3^{2-}$  o  $e_v = 5,66$ ,  $P_3^{2-}$  w CaP<sub>3</sub>, SrP<sub>3</sub>,  $\alpha$  i  $\beta$ -EuP<sub>3</sub>, BaP<sub>3</sub> oraz Sb<sub>3</sub><sup>2-</sup> w BaSb<sub>3</sub>

–  $Z_5^{3-}$  o  $e_v = 5,6$ ,  $P_5^{3-}$  w LaP<sub>5</sub> i innych LnP<sub>5</sub> oraz YP<sub>5</sub> i LuP<sub>5</sub>

–  $Z_4^{2-}$  o  $e_v = 5,5$ ,  $P_4^{2-}$  w MgP<sub>4</sub>, CdP<sub>4</sub>, AgP<sub>2</sub> oraz As<sub>4</sub><sup>2-</sup> w MgAs<sub>4</sub>

–  $Z_7^{3-}$  o  $e_v = 5,42$ ,  $P_7^{3-}$  w LaP<sub>7</sub>, CeP<sub>7</sub> i PrP<sub>7</sub>

–  $Z_7^{2-}$  o  $e_v = 5,28$ ,  $P_7^{2-}$  w EuP<sub>7</sub>

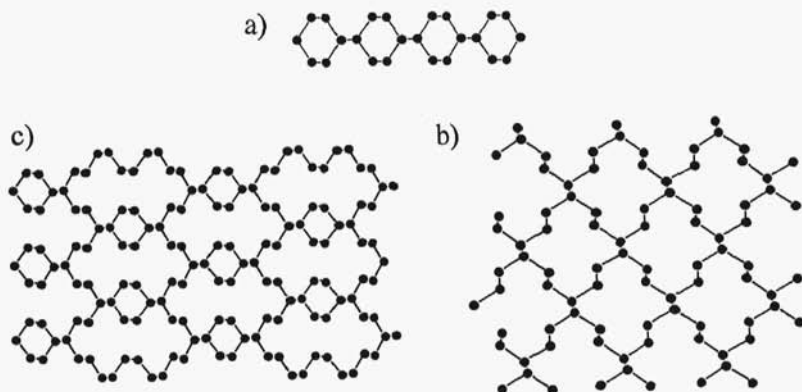
–  $Z_{11}^{3-}$  o  $e_v = 5,27$ ,  $P_{11}^{3-}$  w Ag<sub>3</sub>P<sub>11</sub>

- $Z_5^- \circ e_v = 5,2$ ,  $P_5^-$  w  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{BaP}_{10}$
- $Z_7^- \circ e_v = 5,14$ ,  $P_7^-$  w  $\text{LiP}_7$ ,  $\text{NaP}_7$ ,  $\text{RbP}_7$
- $Z_{11}^- \circ e_v = 5,09$ ,  $P_{11}^-$  w  $\text{RbP}_{11}$ ,  $\text{CsP}_{11}$
- $Z_{15}^- \circ e_v = 5,006$ ,  $P_{15}^-$  w  $\text{LiP}_{15}$ ,  $\text{NaP}_{15}$ ,  $\text{KP}_{15}$

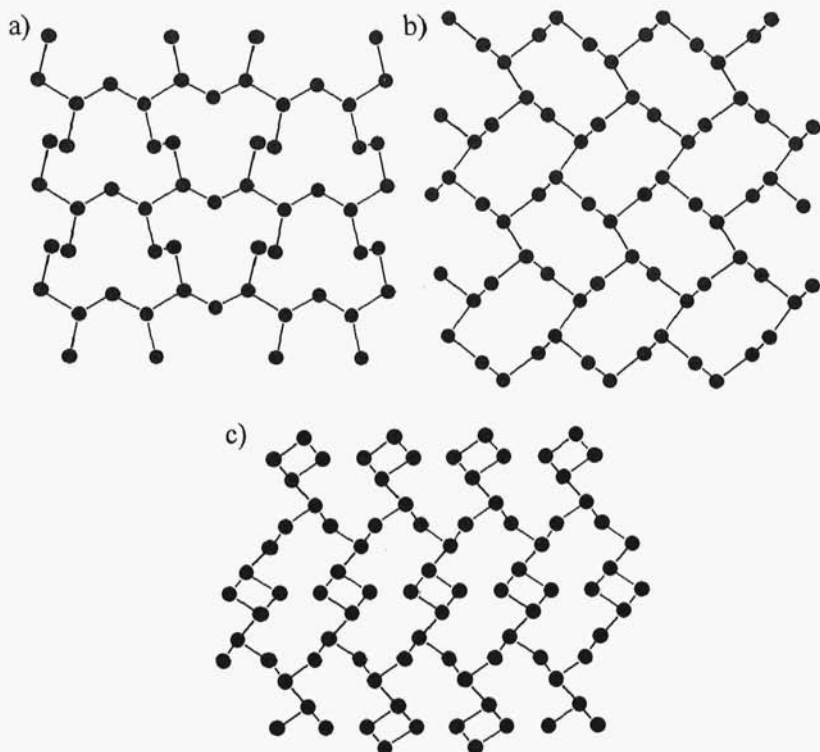
Warstwowe podsieci anionowe  $P_3^{2-}$  są przykładem przejścia od warstwowej struktury czarnego fosforu przez usunięcie  $1/4$  rdzeni fosforu w postaci dwulukowego elementu  $P^+$  z różnych miejsc warstw. Różny sposób połączenia tych rdzeni prowadzi do trzech typów podsieci anionowych  $P_3^{2-}$ . Pierwszy typ podsieci  $P_3^{2-}$  występujący w  $\text{BaP}_3$  (rys. 119a) ma budowę wstęgową i jest układem połączonych pierścieni  $P_6$ . Najdłuższymi wiązaniami we wstędze są wiązania długości 230 pm, łączące pierścienie, pozostałe cztery wiązania od tych rdzeni w pierścieniu wynoszą 216 pm, zaś dwa rdzenie boczne pierścieni znajdują się w odległości 226 pm.

W  $\text{SrP}_3$  i  $\beta\text{-EuP}_3$  występuje warstwowy wariant podsieci  $P_3^{2-}$  (rys. 119b), będący układem skondensowanych pierścieni sześciokątnych i dwudziestodwucząłkowych. Drugi wariant warstwowej podsieci  $P_3^{2-}$ , występujący w  $\text{CaP}_3$ ,  $\alpha\text{-EuP}_3$  i  $\text{BaSb}_3$ , podano na rys. 119c. Podsieć tę można traktować jako układ skondensowanych pierścieni czternastoczłonowych.

Warstwowa jest również podsieć anionowa  $P_3^{2-}$ , występująca w  $\text{LaP}_5$  i w fosforkach innych lantanowców  $\text{LnP}_5$ . Warstwy tej podsie-



Rys. 119. Budowa podsieci anionowych w: a)  $\text{BaP}_3$ , b)  $\text{SrP}_3$ , c)  $\text{CaP}_3$

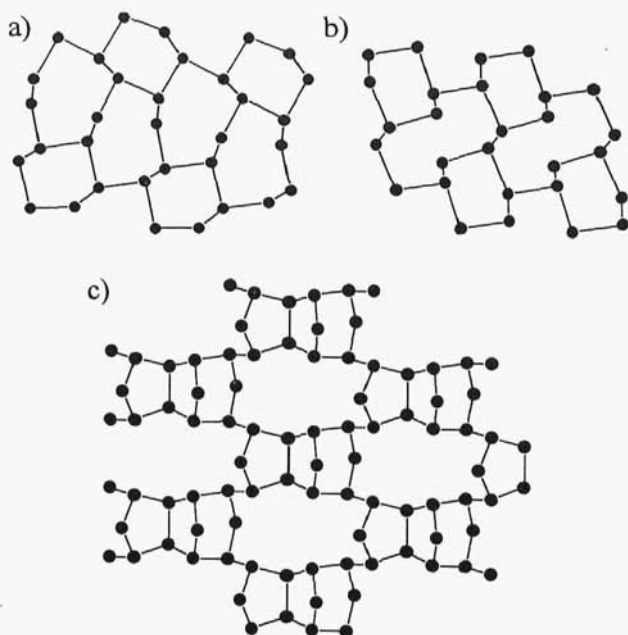


Rys. 120. Budowa podsieci anionowych w: a)  $\text{LnP}_5$ , b)  $\text{MgP}_4$ , c)  $\text{MgAs}_4$

ci są układami skondensowanych pierścieni dwunastoczłonowych (rys. 120a).

Warstwowa podsieć anionowa  $\text{P}_4^{2-}$  występująca w  $\text{MgP}_4$  jest zbudowana również ze skondensowanych pierścieni dziesięcioczłonowych w sposób przedstawiony na rys. 120b. Najdłuższe dwa wiązania P-P w pierścieniu mają długość 225 pm, pozostałe są jednakowe i mają długość 218,5 pm. Również arsen tworzy podsieć  $\text{As}_4^{2-}$  w związku  $\text{MgAs}_4$ , lecz o budowie przestrzennej, jako układ prostopadłych do siebie i powiązanych łańcuchów (rys. 120c), odległości As-As w łańcuchach wynoszą 241–243 pm, a wiązania między łańcuchami 246 pm.

W  $\text{LaP}_7$  występuje polimeryczna podsieć  $\text{P}_7^{3-}$  o stechiometrii, omówionego wcześniej, klasteru  $\text{P}_7^{3-}$ , który nie stabilizuje się w układzie



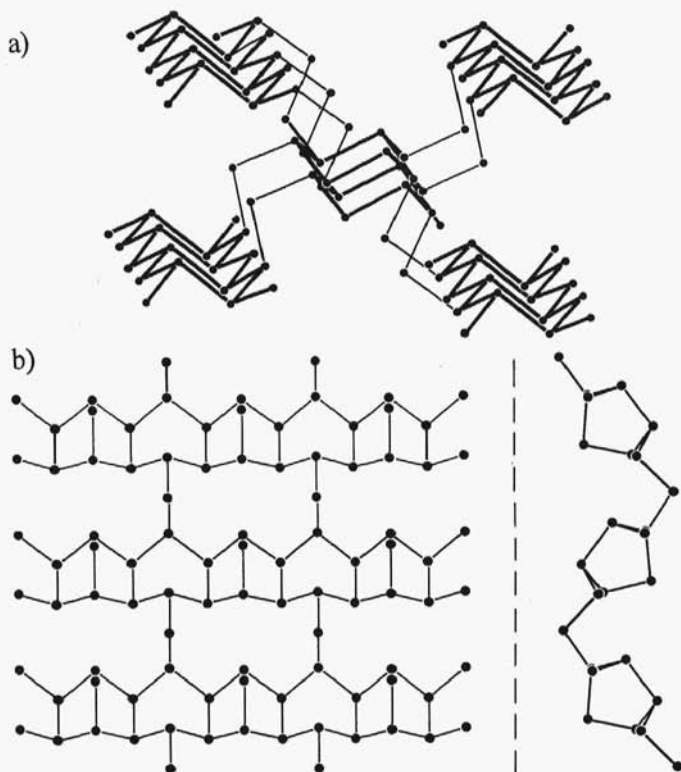
Rys. 121. Budowa podsieci anionowych w  $\text{EuP}_7$ : a) pierścienie sześć- i ośmioczłonowe, b) pierścienie dziesięcioczłonowe, c) warstwowa budowa podsieci  $\text{P}_{11}^{3-}$  w  $\text{Ag}_3\text{P}_{11}$

z kationami  $\text{La}^{3+}$ . Podsieć ta ma warstwową strukturę skondensowanych pierścieni siedmio- i dwudziestoczłonowych.

Inny rodzaj warstwowej podsieci anionowej występuje w  $\text{EuP}_7$ . Podsieć ta, o stechiometrii  $\text{P}_7^{2-}$ , składa się z trzech rodzajów skondensowanych pierścieni, sześć-, ośmi- i dziesięcioczłonowych. Jej warstwy są silnie pofałdowane. Na rysunku 121a przedstawiono fragment warstwy z pierścieniami sześć- i ośmioczłonowymi, a na rys. 121b fragment z pierścieniami ośmi- i dziesięcioczłonowymi.

W soli srebrowej  $\text{Ag}_3\text{P}_{11}$  występuje warstwowa podsieć anionowa  $\text{P}_{11}^{3-}$  o stechiometrii klasteru  $\text{P}_{11}^{3-}$ . Warstwy są zbudowane z fragmentów o kształcie tuby (rys. 121c).

Podsieci anionowe  $\text{P}_5^-$  w  $\text{LiP}_5$  i  $\text{P}_{10}^{2-}$  w  $\text{BaP}_{10}$  mimo identycznej stechiometrii mają odmienną budowę. Przestrzenna podsieć  $\text{P}_5^-$  w soli litu jest zbudowana ze wstęg, utworzonych z połączonych krawędziami pierścieni  $\text{P}_6$ , które z kolei wiążą się między sobą za po-

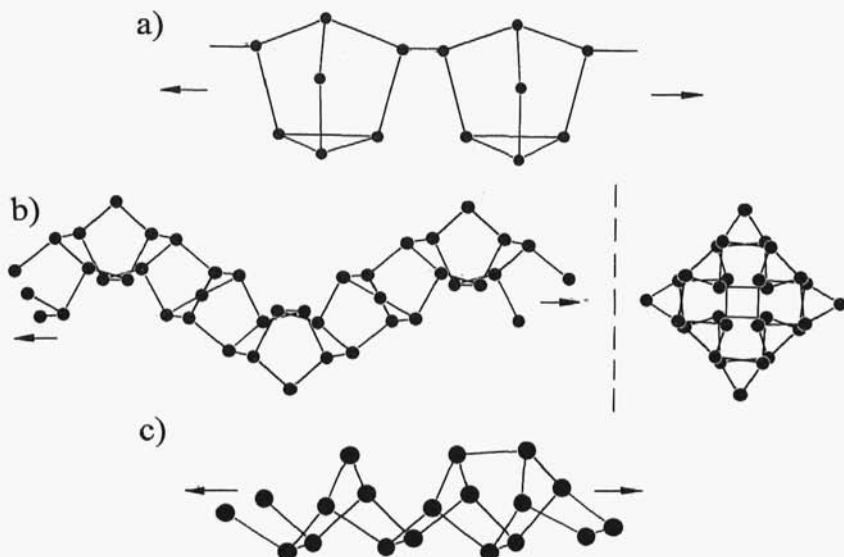


Rys. 122. Budowa podsieci anionowych w: a)  $\text{LiP}_5$ , b)  $\text{BaP}_{10}$  – warstwa i przekrój warstwy

średnictwem mostkowych rdzeni fosforu w sposób pokazany na rys. 122a.

Warstwowa podsieć w soli  $\text{BaP}_{10}$  jest zbudowana ze wstęg innego rodzaju, również utworzonych z połączonych krawędziami pierścieni  $\text{P}_6$ , z których co drugi we wstędze jest spięty za pośrednictwem mostkowych rdzeni fosforu z sąsiednimi wstęgami, a co drugi zawiera rdzeń fosforu tworzący mostek w pierścieniu (rys. 122b).

Polimeryczne aniony  $\text{P}_7^-$  występujące w solach  $\text{RbP}_7$  i  $\text{LiP}_7$  różnią się znacznie. Anion soli rubidu wywodzi się z klasterowego anionu  $\text{P}_7^{3-}$ . Kondensacja tych anionów, wynikająca z deficytu dwóch elektronów w klastrze, prowadzi do utworzenia łańcucha o ste-

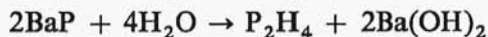


Rys. 123. Fragmenty podsieci anionowych w: a)  $\text{RbP}_7$ , b)  $\text{LiP}_7$ , i przekrój wstęgi, c)  $\text{KP}_{15}$

chiometrii  $\text{P}_7^-$  (rys. 123a). Natomiast łańcuch polianionu w soli litowej zawiera złożony, powtarzający się element przedstawiony na rys. 123b.

Łańcuchowe polianiony  $\text{P}_{15}^-$  występujące w soli  $\text{KP}_{15}$  są utworzone z elementów wykazujących znaczne podobieństwo do elementów struktury fosforu Hittorfa. Fragment powtarzającego się fragmentu takiego łańcucha pokazano na rys. 123c.

Właściwości chemiczne jednopierwiastkowych anionów azotowców są bardzo zróżnicowane. W roztworach wodnych aniony wszystkich pierwiastków tej grupy (z wyjątkiem anionu azydowego  $\text{N}_3^-$ ) wykazują silne właściwości zasadowe. Wiążąc kationy wodorowe, ulegają przekształceniu w połączenia wodorowe, głównie w elektroobojętne wodorki



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 pryzmy 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.