

AZOTOWCE



Struktura elektronowa azotowców

Pierwiastek	Symbol	Struktura elektronowa	Stopnie utlenienia	Liczby koordynacyjne
Azot	N	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	-III, -II, -I, 0, I, II, III, IV, V	(1), (2), 3, 4
Fosfor	P	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	III, V	3, 4, 5, 6
Arsen	As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	III, V	3, 4, (5), 6
Antymon	Sb	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	III, V	3, 4, (5), 6
Bizmut	Bi	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	III, V	3, 6

Rozpowszechnienie pierwiastków we wszechświecie

Pierwiastek	Rozpowszechnienie (Si=1)
Wodór	40000
Hel	3100
Tlen	22
Neon	8.6
Azot	6.6
Węgiel	3.5
Krzem	1
Magnez	0.91
Żelazo	0.60
Siarka	0.38

Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej

Pierwiastek	Stężenie (ppm)
Tlen	464000
Krzem	282000
Glin	83200
Żelazo	56300
Wapń	41500
Sód	23600
Magnez	23300
Potas	20900
Tytan	5700
Wodór	1400
Fosfor	~1380

Uwaga!

Azot gazowy (N_2) jest głównym składnikiem atmosfery ziemskiej (78%, pozostałą część stanowi tlen – około 22%). Jego zawartość w skorupie ziemskiej jest niewielka – głównie złoża naturalnych azotanów (saletra chilijska – $NaNO_3$, indyjska – KNO_3).

Woda morską jako źródło związków azotowców

Związki chemiczne	Zawartość [%]
Chlorek sodu	2.7
Sole magnezu	0.13
Chlorek potasu	0.07
Sole wapnia	0.042
Sole bromu	0.001
CO ₂ , wodorowęglany i węglany	0.001÷0.01 (całkowity CO ₂) 0.00002÷0.0002 (wodorowęglany i węglany)
Azot, azotany i fosforany	0.001÷0.005 (całkowity N ₂) 0.00005÷0.0002 (azotany) 0.000005÷0.00001 (fosforany)
Sole boru	0.00001

Uwaga!

Zawartość większości pierwiastków w wodzie morskiej (a także w wodach powierzchniowych), wynika z wielu czynników, jak: zawartość pierwiastków w skorupie ziemskiej, rozpuszczalność ich związków w wodzie, zasolenie, temperatura.

Główną masę azotu w wodzie morskiej stanowi rozpuszczony azot gazowy N₂. Zawartość azotanów i fosforanów zmienia się w dość szerokim zakresie, a jest konsekwencją nie tylko rozpuszczania soli obecnych w skorupie ziemskiej, ale także procesów życiowych organizmów zwierzęcych i roślinnych, żyjących w wodach.

Właściwości fizykochemiczne azotowców

Pierwiastek	Promień kowalencyjny [Å]	Promień jonowy [Å]	Gęstość [g/cm ³]	Energia jonizacji ¹ [kJ/mol]	Elektroujemność	Temperatura topnienia [°C]	Zawartość w skorupie ziemskiej [ppm]
Azot	0.74		0.80²	25330	3.0	-210	46.3
Fosfor	1.10		2.2³	16820	2.1	590³	1380
Arsen	1.21	0.47	5.7⁴	16296	2.0	817⁴	5
Antymon	1.41	0.62	6.7	14362	1.9	630	1
Bismut	1.52	0.74	9.8	14371	1.9	271	0.2
Porównawcze wartości dla litowców, berylowców, borowców i węglowców							
Litowce	1.23÷2.35	0.60÷1.69	0.54÷1.87	520÷375	1.0÷0.7	181÷29	
Berylowce	0.89÷1.98	0.31÷1.50	1.8÷5.0	2656÷1488¹	1.5÷0.9	1277÷700	
Borowce	0.80÷1.55	0.2÷0.95	2.4÷11.8	6764÷5066¹ (nieregularnie)	2.0÷1.5 (nieregularnie)	2075÷29.7 (nieregularnie)	
Węglowce	0.77÷1.46	0.74÷0.84 (Sn, Pb)	2.3÷11.4	14285÷8880¹ (nieregularnie)	2.5÷1.8	3930÷232 (nieregularnie)	

1 – sumaryczna energia jonizacji, niezbędna do utworzenia jonów Me²⁺ (berylowce), Me³⁺ (borowce), Me⁴⁺ (węglowce) i Me⁵⁺ (azotowce)

2 – w temperaturze wrzenia

3 – dane dla fosforu czerwonego

4 – dane dla arsenu białego

Porównanie promieni kowalencyjnych pierwiastków w układzie okresowym

Grupa \ Okres	I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H · ~030																H · ~030	He · 1.20	
2	Li · 1.23	Be · 0.89											B · 0.80	C · 0.77	N · 0.74	O · 0.74	F · 0.72	Ne · 1.60	
3	Na · 1.57	Mg · 1.36											Al · 1.25	Si · 1.17	P · 1.10	S · 1.04	Cl · 0.99	Ar · 1.91	
4	K · 2.03	Ca · 1.74	Sc · 1.44	Ti · 1.32	V · 1.22	Cr · 1.17	Mn · 1.17	Fe · 1.17	Co · 1.16	Ni · 1.15	Cu · 1.17	Zn · 1.25	Ga · 1.25	Ge · 1.22	As · 1.21	Se · 1.14	Br · 1.14	Kr · 2.00	
5	Rb · 2.16	Sr · 1.91	Y · 1.62	Zr · 1.45	Nb · 1.34	Mo · 1.29	Tc - -	Ru · 1.24	Rh · 1.25	Pd · 1.28	Ag · 1.34	Cd · 1.41	In · 1.50	Sn · 1.40	Sb · 1.41	Te · 1.37	I · 1.33	Xe · 2.20	
6	Cs · 2.35	Ba · 1.98	La · 1.69	Hf · 1.44	Ta · 1.34	W · 1.30	Re · 1.28	Os · 1.26	Ir · 1.26	Pt · 1.29	Au · 1.34	Hg · 1.44	Tl · 1.55	Pb · 1.46	Bi · 1.52	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																

Lantanowce	Ce · 1.65	Pr · 1.65	Nd · 1.64	Pm - -	Sm · 1.66	Eu · 1.85	Gd · 1.61	Tb · 1.59	Dy · 1.59	Ho · 1.58	Er · 1.57	Tm · 1.56	Yb · 1.70	Lu · 1.56
------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Charakterystyka ogólna azotowców

Ze wzrostem liczby atomowej narastają cechy metaliczne azotowców. Azot i fosfor to niemetale (azot - gazowy, fosfor – stały), arsen i antymon – półmetale, bizmut – metal.

Azot jest piątym pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia we wszechświecie. Jest podstawowym składnikiem atmosfery ziemskiej (78%), ale w skorupie ziemskiej jego związki nie mają dużego udziału.

Azot jest najbardziej elektroujemnym azotowcem (jego elektroujemność w skali Paulinga wynosi 3.0), dlatego jako jedyny tworzy cały szereg związków na stopniach utlenienia od $-III$ do $+V$. Wszystkie azotowce tworzą związki na $+III$ (podstawowy) i $+V$ stopniu utlenienia – to dwa najważniejsze stopnie utlenienia dla azotowców.

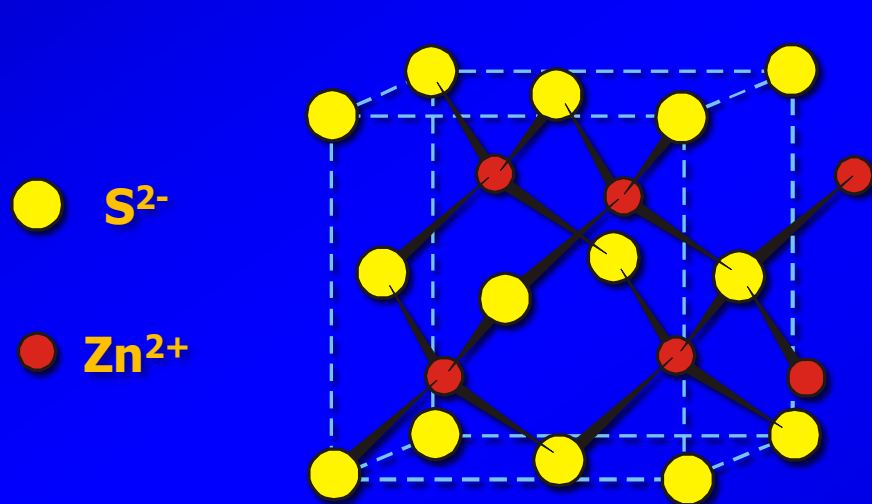
Związki azotowców mają głównie charakter kowalencyjny. Fluor jest jedynym pierwiastkiem o wystarczająco dużej elektroujemności, aby tworzyć z niektórymi azotowcami związki o charakterze jonowym (np. SbF_3 , BiF_3).

Azot może tworzyć wiązania wielokrotne (między atomami azotu, np. cząsteczka N_2 , jak i między azotem i węglem czy tlenem, np. HCN , HNO_2). Właśnie dlatego tlenki azotu N_2O_3 i N_2O_5 są monomeryczne i gazowe, zaś tritlenki i pentatlenki pozostałych azotowców są stałymi dimerami.

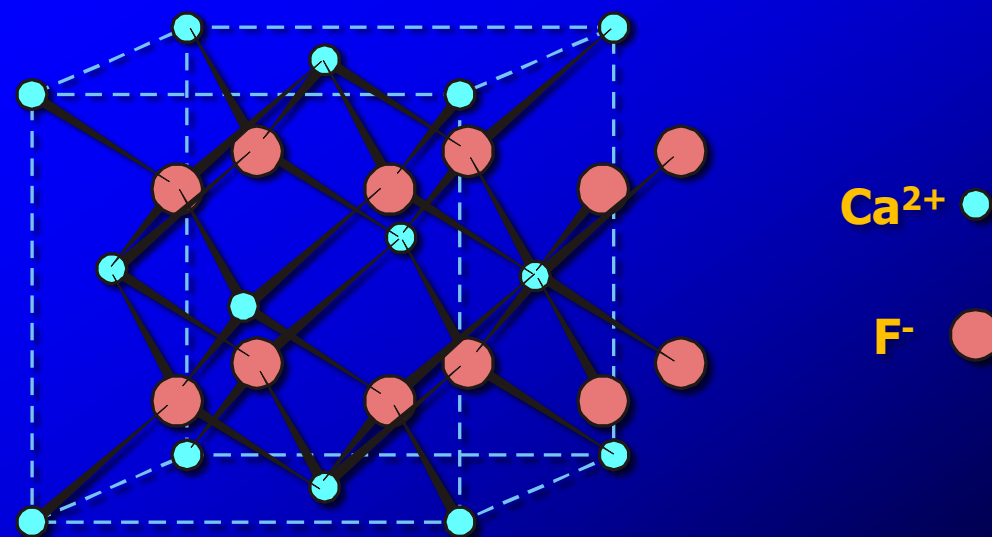
Struktura związków azotowców – część 1

W poszczególnych okresach układu okresowego, azotowce są bardziej elektroujemne niż odpowiednie pierwiastki z grup głównych I÷IV (azot ma elektroujemność w skali Paulinga 3.0 i jest jednym z najbardziej elektroujemnych pierwiastków). W szeregu od pierwiastków grupy I do IV maleje liczba związków jonowych, ale dla azotowców zaczyna znowu wzrastać, w stosunku do węglowców.

Najczęściej związki azotowców mają budowę AB , AB_2 , AB_3 , A_2B_3 i A_2B_5 . Te, które mają wystarczająco jonowy charakter, tworzą sieci typu wurcytu (np. azotki: AlN , GaN), lub typu blendy cynkowej (np. fosforki: AlP , GaP). Niektóre związki o charakterze jonowym, tworzą sieci zdeformowane, ze względu na różnicę w stechiometrii cząsteczek (np. SbF_3 , BiF_3 tworzą sieć typu fluorytu, w której zajętych jest tylko 2/3 miejsc sieciowych przeznaczonych dla kationów).



Struktura
blendy cynkowej (ZnS)



Struktura
fluorytu (CaF_2)

Struktura kowalencyjnych związków azotowców – część 2

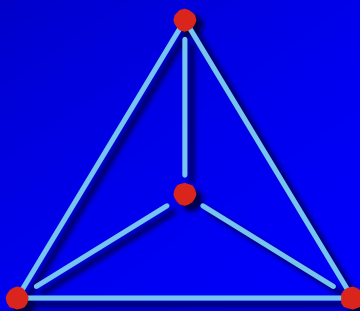
Zgodnie z teoriami Sidgwicka-Powella i hybrydyzacji, związki o dominujących cechach kowalencyjnych tworzą struktury zależne od liczby i rodzaju orbitali atomowych zaangażowanych w wiązanie.

Kształt cząsteczki	Liczba zewnętrznych orbitali	Hybrydyzacja	Kąty między wiązaniami
Budowa liniowa	2	sp	180°
Trójkąt	3	sp ²	120°
Czworokąt	4	dsp ²	90°
Tetraedr	4	sp ³	109°29'
Bipiramida trygonalna	5	sp ³ d	120° i 90°
Oktaedr	6	sp ³ d ²	90°
Bipiramida pentagonalna	7	sp ³ d ³	72° i 90°

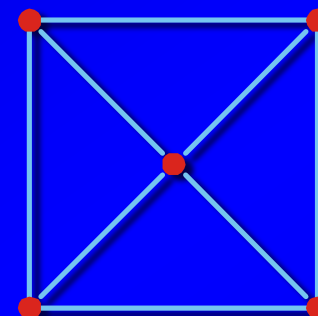
Kształty cząsteczek przewidziane przez teorie Sidgwicka-Powella i hybrydyzacji:



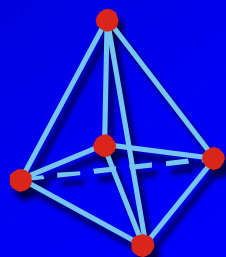
Budowa liniowa



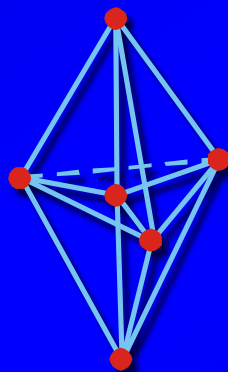
Trójkąt



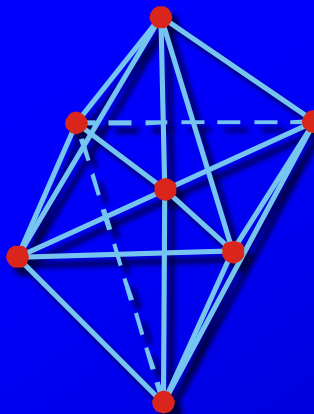
Czworokąt



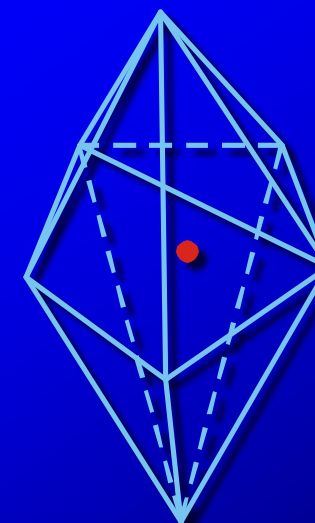
Tetraedr



Bipiramida trygonalna



Oktaedr

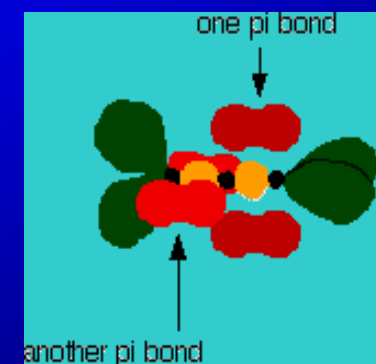
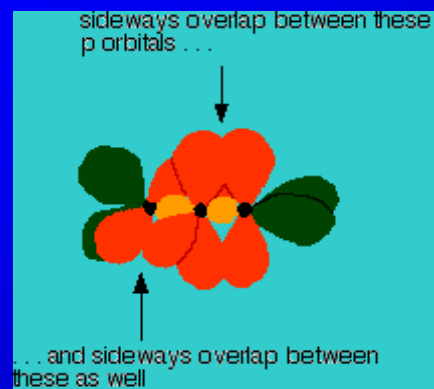
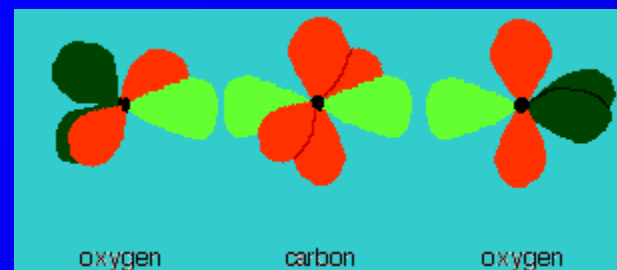
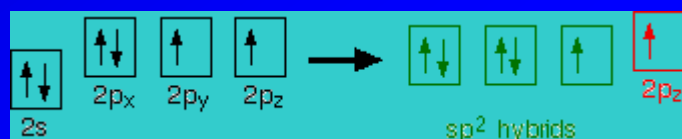
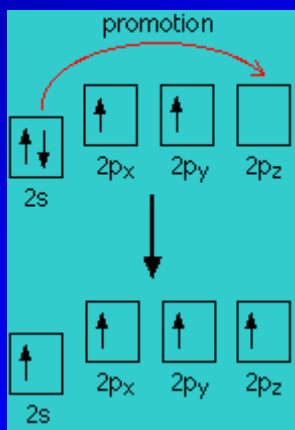


Bipiramida pentagonalna

Nie zawsze w cząsteczce wszystkie orbitale wykorzystane są na wiązanie z innymi atomami. Znane są np. lotne połączenia azotowców z wodorem, o wzorze XH_3 (X=N, P, As, Sb, Bi), w których - w wyniku hybrydyzacji sp^3 - powstaje struktura czterech ukierunkowanych tetragonalnie orbitali. Tylko trzy z nich zajęte są jednak przez elektrony wiążące, natomiast jeden zajmuje wolna para elektronowa.

Struktura kowalencyjnych związków azotowców – część 4

Azot ma podobną do węgla zdolność tworzenia związków z wiązaniami wielokrotnymi (podwójne i potrójne). Taką „nienasyconą” strukturę mają między innymi cyjan ($(\text{CN})_2$), kwas cyjanowodorowy (HCN), cząsteczka azotu (N_2) czy też kwas azotowy(III) (HNO_2).



Zależność struktur metali od ich położenia w układzie okresowym

Li	Be											
Na	Mg											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U							

 struktura regularna przestrzennie centrowana

 struktura heksagonalna zwarta

 struktura regularna zwarta

Sieci przestrzenne azotowców

Wśród azotowców są dwa pierwiastki niemetaliczne – azot (gazowy) i fosfor (stały), dwa półmetale (arsen i antymon) oraz jeden metal (bizmut).

Pierwiastek	Charakter pierwiastka	Sieć przestrzenna
Azot	Niemetal (stan gazowy – cząsteczki N ₂)	
Fosfor	Niemetal (α-P ₄ biały)	Regularna
	Niemetal (czarny)	
Arsen	Półmetal (α-arsen, odmiana szara)	Romboedryczna
Antymon	Półmetal	
Bizmut	Metal	

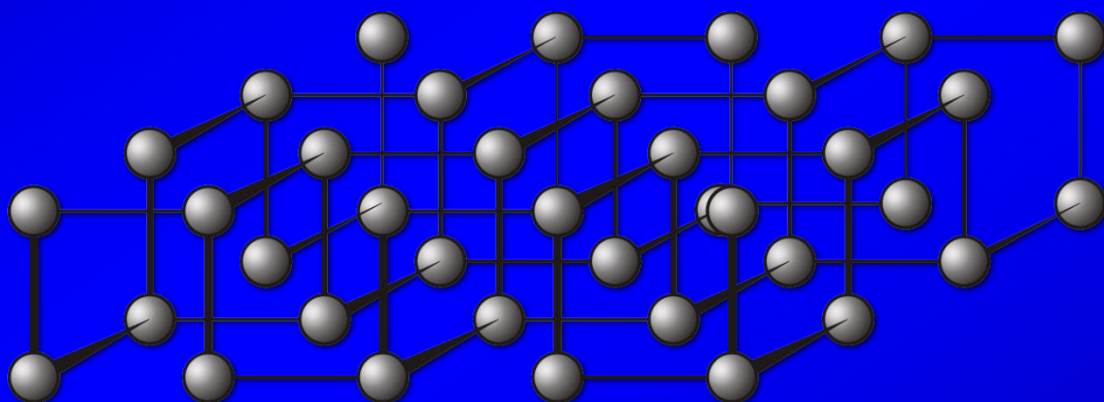
Odmiany alotropowe azotowców

Azot to pierwiastek gazowy, występujący w postaci cząsteczek dwuatomowych (N_2).

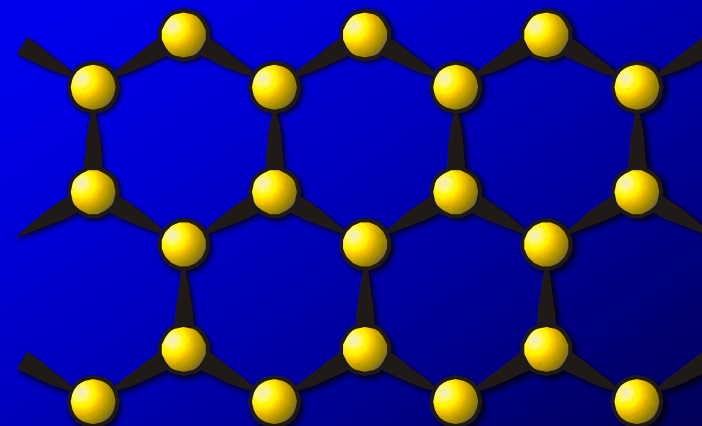
Fosfor w każdym stanie skupienia występuje w czteroatomowych cząsteczkach P_4 . Z pięciu odmian alotropowych (fosfor biały, fioletowy, czarny, czerwony i szkarłatny), fosfor biały jest zdecydowanie najbardziej reaktywny. Fosfor czarny – o złożonej strukturze regularnej typu „pofałdowanych płaszczyzn” – jest bierny chemicznie.

Arsen ma trzy odmiany alotropowe – arsen szary, żółty i czarny, natomiast **antymon** dwie. Odmiany As_4 i Sb_4 , odpowiadające fosforowi białemu P_4 , są reaktywne chemicznie. Mniej reaktywne są odmiany metaliczne o strukturach warstwowych.

Istnieje tylko jedna odmiana alotropowa **bismutu**, o strukturze warstwowej.



Krystaliczny fosfor czarny



Struktura warstwowa bizmutu

Standardowe potencjały elektrodowe azotowców

Pierwiastek	Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy E_0 [V]
Realizacja oktetu przez przyłączenie elektronów		
Azot	$N_{2g} + 8H^+ + 6e \rightarrow 2NH_4^+$	0.275
Fosfor	$P_{kryst\ biały} + 3H^+ + 3e \rightarrow PH_{3g}$	-0.063
Arsen	$As_{kryst} + 3H^+ + 3e \rightarrow AsH_{3g}$	-0.607
Antymon	$Sb_{kryst} + 3H^+ + 3e \rightarrow SbH_{3g}$	-0.510
Bismut	$Bi_{kryst} + 3H^+ + 3e \rightarrow BiH_{3g}$	-0.970
Realizacja oktetu przez oddanie elektronów		
Arsen	$As^{3+} + 3e \rightarrow As_{kryst}$	0.300
Antymon	$Sb^{3+} + 3e \rightarrow Sb_{kryst}$	0.240
Bismut	$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi_{kryst}$	0.308
Porównawcze wartości dla litowców, berylowców, borowców i węglowców		
Litowce	-2.71 ÷ -2.93 (Na ÷ Cs) dla Li -3.05 (efekt silnej hydratacji)	
Berylowce	-1.85 ÷ -2.90 (Be ÷ Ba)	
Borowce	-1.66 ÷ -0.34 (Al ÷ Tl) dla B -0.89 (niemetal – brak hydratacji)	
Węglowce	-0.89 ÷ -0.13 (Si ÷ Pb) dla C 0.23 (niemetal – całkowity brak hydratacji)	

Potencjały E_0 z szeregu napięciowego opisują zachowanie się pierwiastków w bardzo kwaśnych roztworach wodnych, przy pH=0.

Odstępstwo dla azotu i fosforu (dużo wyższy potencjał niż dla arsenu) wynika z bardzo dużej energii jonizacji i hydratacji (azot i fosfor – niemetały – nie ulegają hydratowaniu nawet w minimalnym stopniu, arsen ma pewne tendencje do tworzenia kationu) oraz z różnych cech produktów reakcji redox. Arsen, antymon i bismut mogą oktet realizować przez przyjmowanie, jak i przez oddawanie elektronów.

Właściwości chemiczne azotowców – połączenia z azotem

W odróżnieniu od litu i pierwiastków II, III i IV grupy głównej układu okresowego, wyższe azotowce nie reagują bezpośrednio z azotem, do odpowiednich azotków.

Z azotowców tylko fosfor tworzy z azotem związki (ciała stałe) zawierające jedynie fosfor i azot: $(P_3N_5)_x$, $(P_2N_3)_y$, $(PN)_z$. Znane są połączenia fosforu z azotem, które zawierają też wodór lub halogenki, np.: $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$ lub $(PN_2H)_x$ – tzw. fosfam.

Azotki

Istnieją cztery typy azotków:

1. Kowalencyjne połączenia azotu z wodorem i pierwiastkami silnie elektroujemnymi (węgiel, tlen, siarka, halogeny), np.: HCN , $HSCN$, FCN .
2. Związki o charakterze cząsteczek olbrzymów: Li_3N ; Me_3N_2 ($Me=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) – o strukturze anty- Mn_2O_3 ; BN – o strukturze grafitu; MeN ($Me=Al, Ga, In$) – o strukturze wurcytu; Me_3N_4 ($Me=Si, Ge, Sn$) – o strukturze fenakitu. Są to związki krystaliczne, bezbarwne o wysokiej temperaturze topnienia. Z wodą tworzą amoniak i odpowiednie wodorotlenki.
3. Niezbyt dokładnie poznane w obecnej chwili azotki metali przejściowych, np.: Cu_3N , Zn_2N_2 , Cd_3N_2 , Hg_3N_2 .
4. Azotki wewnątrzsieciowe (połączenia azotu z niektórymi metalami przejściowymi, np.: ScN , LaN , CeN , PrN , TiN , ZnN , VN , NbN , TaN , Mo_2N , W_2N , Mn_4N , Fe_4N). Są to związki trudno lotne, bierne chemicznie i twarde.

Tlenki i kwasy tlenowe azotu – część 1

Ze względu na możliwość tworzenia wiązań wielokrotnych, azot tworzy szereg tlenków nie mających odpowiedników wśród cięższych azotowców.

Wzór	Stopień utlenienia	Nazwa
N_2O	+I	Tlenek diazotu
NO	+II	Tlenek azotu
N_2O_3	+III	Tritlenek diazotu
NO_2, N_2O_4	+IV	Ditlenek azotu, Tetratlenek diazotu
N_2O_5	+V	Pentatlenek diazotu
$NO_3^*, N_2O_6^*$	+VI	Tritlenek azotu, Heksatlenek diazotu
* - tlenki bardzo nietrwałe		

N_2O jest tlenkiem obojętnym. Nie tworzy z wodą kwasu podazotawego ani podazotynów z alkaliarni.

NO jest trwały, jak na cząsteczkę z niesparowanym elektronem. Reaguje dość szybko z tlenem i fluorowcami: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, $2NO + X_2 \rightarrow 2NOX$ ($X=F, Cl, Br, I$). NO jest ligandem w kompleksach (kompleks Fe^{2+} z NO tworzy się w tzw. „próbie brunatnej obrączki” – jest wykorzystywany do identyfikacji anionów NO_3^- i NO_2^-).

N_2O_3 jest bezwodnikiem kwasu azotawego (azotowego(III)): $H_2O + N_2O_3 \rightarrow 2HNO_2$. Azotyny, działając w reakcjach redox jako utleniacze, redukują się do N_2O lub NO . W obecności mocnych utleniaczy (np. $KMnO_4$) zachowują się jak reduktory – utleniając się do azotanów NO_3^- .

NO_2^- jest bardzo dobrym ligandem w kompleksach.

NO_2 – czerwono-brunatny, trujący gaz. Podczas oziębiania kondensuje na brunatną ciecz, a potem przekształca się w bezbarwne ciało stałe (dimer – N_2O_4). NO_2 jest mieszanym bezwodnikiem kwasowym, kwasu azotowego(III) i azotowego(V): $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$. W reakcji z fluorem i chlorem tworzy fluorek i chlorek nitrylu: $2NO_2 + X_2 \rightarrow NO_2X$ ($X=F, Cl$).

Tlenki i kwasy tlenowe azotu – część 2

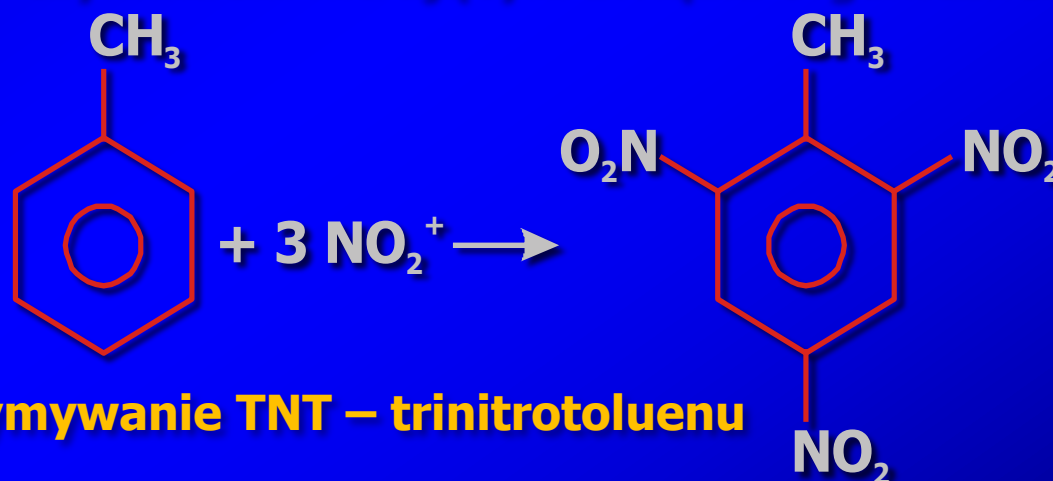
N_2O_5 jest bezwodnikiem kwasu azotowego: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$. Obecnie duże ilości HNO_3 produkowane są przemysłową metoda Ostwalda:

1. Synteza amoniaku (metoda Habera-Boscha) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
(warunki: 20 MPa, 500°C, katalizator – Fe/Mo)

2. Otrzymywanie HNO_3 (metoda Ostwalda) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
(warunki utleniania amoniaku: platyna/rod, 0.5÷1 MPa)

W dawniej stosowanej metodzie Birkelanda-Eydego, wykorzystywano inny proces otrzymywania NO ($\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$). Dalsze etapy były identyczne.

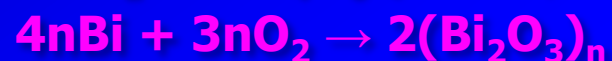
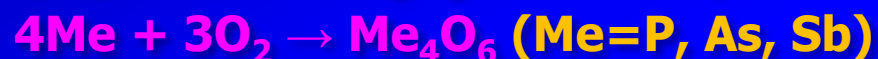
W mieszaninie HNO_3 i H_2SO_4 powstaje jon nitroniowy NO_2^+ , który jest efektywnym czynnikiem nitrującym związki organiczne:



Silne właściwości utleniające stężonego i gorącego HNO_3 wykorzystywane są między innymi w produkcji włókien sztucznych (Nylon 66) i kwasu tereftalowego z p-ksylenu.

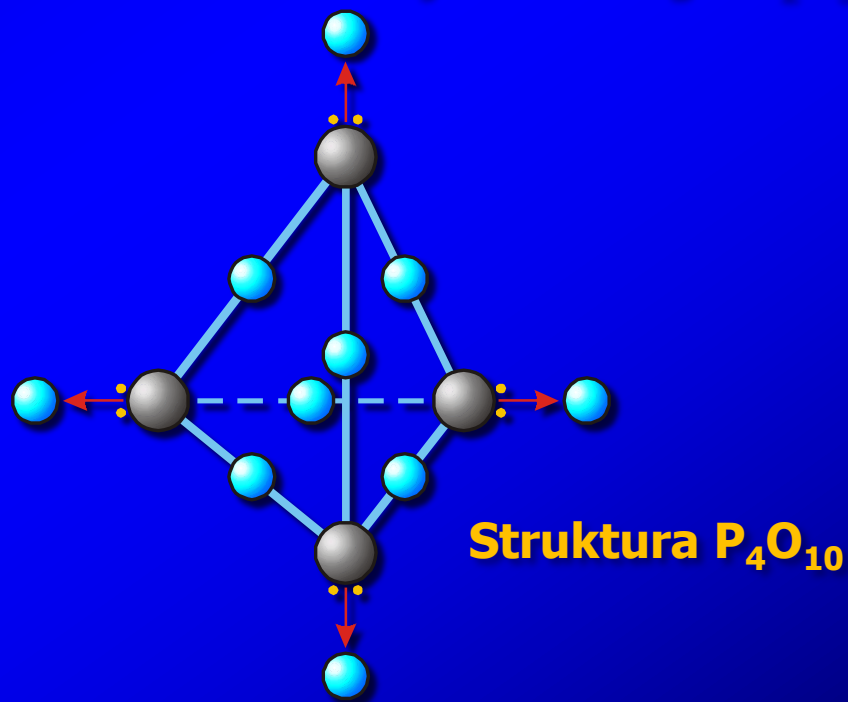
Tlenki fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu

Fosfor, arsen i antymon nie tworzą prostych tlenków Me_2O_3 i Me_2O_5 , tylko odpowiednie dimery (odróżnia je to od azotu, który ma zdolność do tworzenia wiązań wielokrotnych). Bizmut tworzy tlenek $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$ (o budowie polimerycznej), a pięciotlenku Bi_2O_5 nie tworzy wcale:



Zasadowość tritlenków rośnie w szeregu $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$. Tritlenki azotu, fosforu i arsenu są kwasowe, antymonu – amfoteryczny a bizmutu – zasadowy.

Trwałość pentatlenków maleje w szeregu $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_4\text{O}_{10}$.



Kwasy tlenowe fosforu

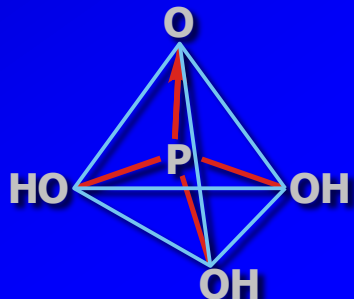
Tri- i pentatlenki fosforu i arsenu tworzą w reakcji z wodą odpowiednio kwas ortofosforowy(III) i ortofosforowy(V) (kwasy ortoarsenowy(III) i ortoarsenowy(V) są analogami odpowiednich kwasów fosforu):



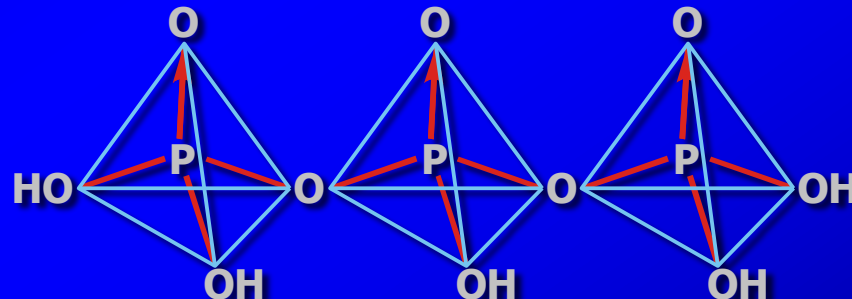
Kwas ortofosforowy(V) otrzymuje się z fosforytów, przez całkowitą hydrolizę P_4O_{10} lub w reakcji fosforu z kwasem azotowym(V):



Cząsteczka H_3PO_4 ma budowę tetraedryczną (podobnie do H_4SiO_4). Tetraedry fosforanowe mogą łączyć się przez jeden lub dwa atomy tlenu tworząc kwasy polifosforowe, analogiczne w swojej strukturze do odpowiednich krzemianów.

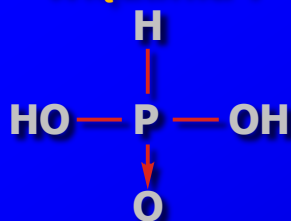


Kwas ortofosforowy(V)

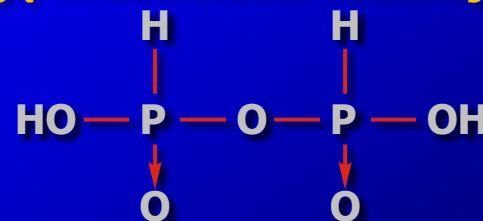


Kwas ortotrifosforowy(V)

Kwasy powstające przez hydrolizę P_4O_6 (pirofosforowy(III) i ortofosforowy(III)), zawierają wiązania P-H, przez co wykazują właściwości redukujące.



Kwas ortofosforowy(III)



Kwas pirofosforowy(III)

Sole kwasów tlenowych azotowców

Wszystkie azotany są zasadniczo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Jedynie azotan(V) radu i azotan(V) bizmutylu (BiONO_3) należą do umiarkowanie trudno rozpuszczalnych (dla obydwu p_{Ir} wynosi około $2.2 \div 2.5$).

Spośród soli różnych kwasów fosforowych rozpuszczalne w wodzie są tylko sole metali alkalicznych – Li, Na, K, Rb i Cs (zazwyczaj także sól amonowa). Do najtrudniej rozpuszczalnych należą ortofosforany(V) metali trójwartościowych (dla większości p_{Ir} mieści się w zakresie $20 \div 24$) oraz ołowiu(II) ($p_{\text{Ir}}=43.5$) i uranylu ($(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$, $p_{\text{Ir}}=49$).

Najczęściej bardzo trudno rozpuszczalne (poza solami metali alkalicznych) są także arseniany. Do najtrudniej rozpuszczalnych arsenianów należą ortoarsenian(V) baru ($p_{\text{Ir}}=50.1$) i ortoarsenian(V) chromu(III) ($p_{\text{Ir}}=20.1$).

Antymon na +III stopniu utlenienia nie tworzy wielu związków o charakterze soli (w których występowałby jako kation Sb^{3+}). Więcej takich połączeń tworzy bizmut. Spośród nich do trudno rozpuszczalnych w wodzie należą między innymi: ortofosforan(V) bizmutu(III) – $p_{\text{Ir}}=21.1$ i azotan(V) bizmutylu.

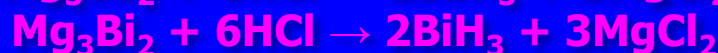
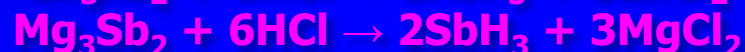
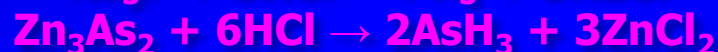
Właściwości chemiczne azotowców – związki pierwiastków z wodorem

Wszystkie azotowce tworzą kowalencyjne, lotne wodorki typu MeH_3 .
Najłatwiej powstaje amoniak (NH_3), najtrudniej bizmutowódór (BiH_3).

Od amoniaku do bizmutowodoru maleje trwałość tych związków.

Amoniak jako jedyny z tych związków otrzymywany jest w bezpośredniej syntezie z pierwiastków: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (warunki: 20 MPa, 500°C, katalizator – Fe/Mo).

Pozostałe wodorki można otrzymać w reakcji odpowiednich soli beztlenowych z wodą lub rozcieńczonym kwasem protonowym:

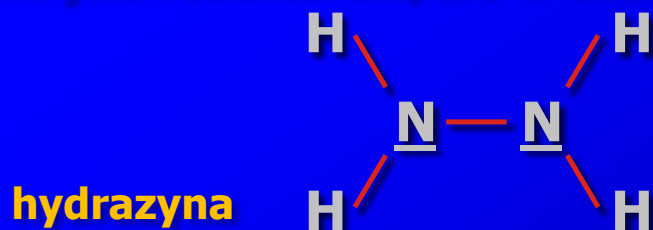


Azot – w odróżnieniu od pozostałych azotowców – tworzy szereg różnych związków z wodorem, w których występuje na różnych stopniach utlenienia: amoniak NH_3 (-III), hydrazyna $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ (-II), hydroksyloamina $\text{NH}_2\text{-OH}$ (-I).

Hydrazynę można otrzymywać metodą Raschiga:



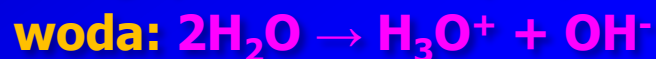
Hydrazyna ma strukturę podobną do nadtlenu wodoru, stąd podobne właściwości tych związków.
Hydrazyna jest reduktorem, ale w obecności silnych reduktorów zachowuje się jak utleniacz.



Ciekły amoniak jako rozpuszczalnik

Ciekły amoniak to najlepiej zbadany i najważniejszy rozpuszczalnik niewodny.

Ustalają się w nim równowagi podobne to tych, które występują w wodzie:



W obydwu rozpuszczalnikach można analizować kierunek wytrącania się osadów:



W obydwu rozpuszczalnikach objawia się amfoteryczny charakter wielu związków:



Ciekły amoniak jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem dla litowców oraz Ca, Sr i Ba.

Roztwory tych metali w amoniaku mają przewodnictwo porównywalne z metalami.

Związki alkilowe i aryłowe azotowców

Najlepiej poznane i najważniejsze są alkilowe i aryłowe pochodne amoniaku - aminy pierwszo- (RNH_2), drugo- (R_2NH) i trzeciorzędowe (R_3N):



Halogenki fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu reagują ze związkami litoorganicznymi lub odczynnikami Grignarda, tworząc związki alkilowe i aryłowe (np. w przypadku fosforu powstają odpowiednie tri- lub pentaalkilofosfiny):



Związki MeR_3 ($\text{Me}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) są tetraedryczne (tak jak amoniak – NH_3), zaś pochodne MeR_5 mają strukturę bipiramidy trygonalnej.

Istnieją jony MeR_4^+ ($\text{Me}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), które podobnie jak związki typu MeR_3 mają strukturę tetraedryczną.

W reakcji POCl_3 ze związkami litoorganicznymi lub z odczynnikami Grignarda, powstają tlenki trialkilo- i triarylofosfin:



Występowanie w przyrodzie i otrzymywanie azotowców

Azotowce w przyrodzie:

- **azot** – stanowi 78% atmosfery ziemskiej; praktycznie wszystkie jego związki są rozpuszczalne w wodzie – mimo tego występuje w postaci złóż soli (głównie azotanów: saletry chilijskiej NaNO_3 i saletry indyjskiej KNO_3)
- **fosfor** – jest dziesiątym pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej; występuje w postaci złóż magmowych (apatyty) lub osadowych (fosforyty); istotnym składnikiem wszystkich tych złóż jest chloro- i fluoroapatyt ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2)$)

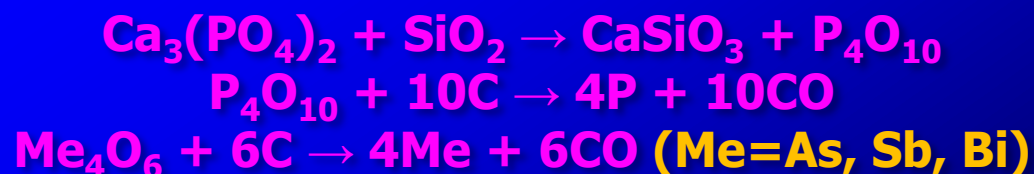
Pozostałe azotowce należą do śladowych pierwiastków w przyrodzie.

- **arsen** – występuje w popiele piecowym przy otrzymywaniu żelaza i niklu
- **antymon** – najczęściej towarzyszy w przyrodzie rudom cynku
- **bismut** – jest składnikiem pyłu piecowego po prażeniu PbS .

Otrzymywanie azotowców:

Azot najczęściej otrzymywany jest przez skraplanie powietrza. Bardzo czysty azot (w małych ilościach) można otrzymywać przez ogrzewanie azydku sodowego – NaN_3 .

Fosfor, arsen, antymon i bismut na skalę przemysłową otrzymywane są przez redukcję węglem ich odpowiednich tlenków:



Właściwości chemiczne azotowców – trihalogenki

Azot tworzy szereg halogenków, które są pochodnymi kwasu azotowodorowego (HN_3). Azydki fluoru (FN_3), chloru (ClN_3), bromu (BrN_3) i jodu (IN_3), są związkami nietrwałymi i wybuchowymi – podobnie jak azydki kowalencyjne.

Znane są wszystkie trihalogenki typu MeX_3 ($\text{Me}=\text{N, P, As, Sb, Bi}$; $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$).

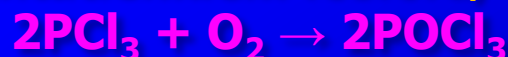
Najmniej trwałe z nich są związki azotu, których trwałość maleje w szeregu:
 NF_3 (trwały) > NCl_3 (wybuchowy) > $\text{NBr}_3, \text{NI}_3$ (znane tylko jako amoniakaty).

BiF_3 ma charakter jonowy, a inne halogenki bizmutu i SbF_3 – charakter pośredni. Prawie wszystkie trihalogenki łatwo hydrolizują, ale produkty hydrolizy są inne dla każdego ze związków, np.:



W reakcjach z odczynnikami metaloorganicznymi trihalogenki tworzą związki typu MeR_3 ($\text{Me}=\text{N, P, As, Sb, Bi}$).

PCl_3 utlenia się tlenem lub pentatlenkiem fosforu, do tlenochlorku fosforu POCl_3 :



Tlenochlorek fosforu stosowany jest do produkcji fosforanów trialkilowych i triarylowych $(\text{RO})_3\text{PO}$:



Estry takie są stosowane do produkcji insektycydów, jako dodatki do benzyn, jako plastyfikatory i ekstrahenty niewodne.

Właściwości chemiczne azotowców – pentahalogenki

Azot nie ma orbitali „d”, dlatego nie tworzy pentahalogenków.
Otrzymano natomiast pentahalogenki fosforu, arsenu i antymonu:



W fazie gazowej cząsteczki pentahalogenków mają kształt bipiramidy trygonalnej.

W wyniku całkowitej hydrolizy pentahalogenków powstaje odpowiedni kwas:



Mimo że znane są pentahalogenki, nie stwierdzono występowania żadnego wodoroku typu XH_5 . Ich tworzenie uniemożliwia zbyt mała elektroujemność wodoru.

Znane są jednak związki PHF_4 i PH_2F_3 .

Kompleksy azotowców

Azot ma tylko orbitale „s” i „p” - w kompleksach może mieć maksymalnie liczbę koordynacyjną 4 (tetraedryczne, np. NH_4^+). Inne azotowce mogą tworzyć nawet sześć wiązań z ligandami (maksymalna liczba koordynacyjna 6, kompleksy oktaedryczne – np. PCl_6^-).

Trihalogenki azotowców mają silne właściwości donorowe – tworzą proste (np. SbF_5^{2-}), a także wielordzeniowe (np. Sb_2F_7^-) kompleksy. Kompleksy z pięcioma ligandami (np. PCl_5) – o kształcie nieforemnej bipiramidy trygonalnej - łatwo przyłączają kolejny ligand, tworząc kompleksy oktaedryczne (np. PCl_6^-).

Jako ligandy mogą występować jony NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , cząsteczki NO , NO_2 .

Ale najważniejszymi ligandami zawierającymi atom azotowca, są: NH_3 , CN^- i SCN^- .

Najtrwalsze kompleksy z tymi trzema ligandami tworzą kationy metali szlachetnych (np. dla Au^+ : $\text{pK}_2(\text{NH}_3)=27$, $\text{pK}_2(\text{SCN}^-)=25$, $\text{pK}_2(\text{CN}^-)=38.2$).

Sb(III) tworzy m.in. trwałe kompleksy chlorkowe, fluorkowe, siarczkowe (SbS_3^{3-} , SbS_2^- , SbOS^-); **Sb(V)** tworzy kompleksy chlorkowe, siarczanowe, bardzo trwałe fluorkowe, siarczkowe (SbS_4^{3-} , $\text{SbO}_3\text{S}^{3-}$); kationy antymonylowe (SbO^+ , SbO_2^+) tworzą trwałe kompleksy winianowe i szczawianowe.

Bi(III) tworzy trwałe kompleksy jodkowe (BiI_6^{3-} , $\text{pK}_6=19.4$), winianowe, bromkowe, cytrynianowe, szczawianowe, tiosiarczanowe, nietrwałe - chlorkowe, rodankowe.

Powietrze (mieszanka 78% N_2 + 22% O_2) – przez skraplanie powietrza otrzymywany jest azot do celów przemysłowych (także jako gaz techniczny).

Azot (N_2) – wyjściowy surowiec przemysłu azotowego (prawie 90% zużywane jest do produkcji amoniaku NH_3); także stosowany jako czynnik chłodniczy.

Amoniak (NH_3), otrzymywany metodą Habera-Boscha z azotu i wodoru) – podstawowy półprodukt do syntezy kwasu azotowego i nawozów azotowych; stosowany też jako czynnik chłodniczy.

Kwas azotowy (HNO_3) – półprodukt do otrzymywania nawozów sztucznych, materiałów wybuchowych, barwników, półproduktów organicznych.

Azotany (gdzie występują jako złoża naturalne, nazywane są **saletrami**; KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3) – przemysł zapalczany, pirotechniczny, spożywczy, farmaceutyczny, szklarski i ceramiczny, nawozów naturalnych i sztucznych.

Azotniak ($CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$) – nawóz sztuczny.

Mocznik ($CO(NH_2)_2$) – półprodukt do otrzymywania mas plastycznych, klejów i środków farmaceutycznych.

Cyjanki ($NaCN$ i KCN) – galwanotechnika; metalurgia metali szlachetnych.

Apatyty i fosforyty (głównym ich składnikiem jest chloro- i fluoroapatyt - $Ca_3(PO_4)_2 \cdot (CaF_2, CaCl_2)$) – do produkcji nawozów fosforowych (różne odmiany **superfosfatów**).

Fosforany (głównie sodowe) – zmiękczenie wody, przemysł środków do prania i czyszczenia, przemysł spożywczy (tu głównie **pirofosforany**).

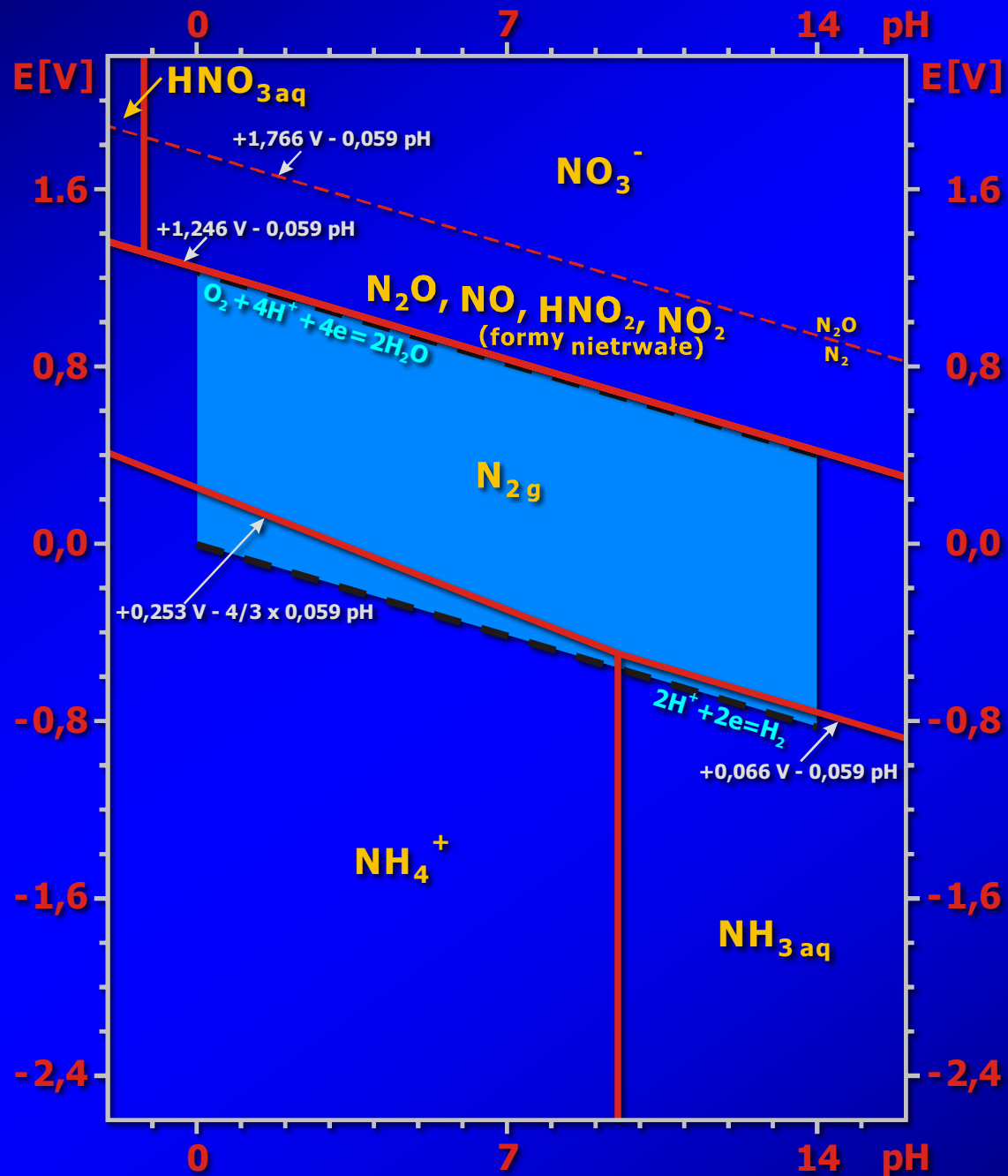
Wykresy korozyjne azotowców

Szereg napięciowy charakteryzuje właściwości redox poszczególnych pierwiastków w środowisku silnie kwaśnym. Poszerzeniem tej charakterystyki na wszystkie roztwory wodne są wykresy korozyjne (wykresy Pourbaix).

Dla azotowców występują trzy różne typy wykresów Pourbaix:

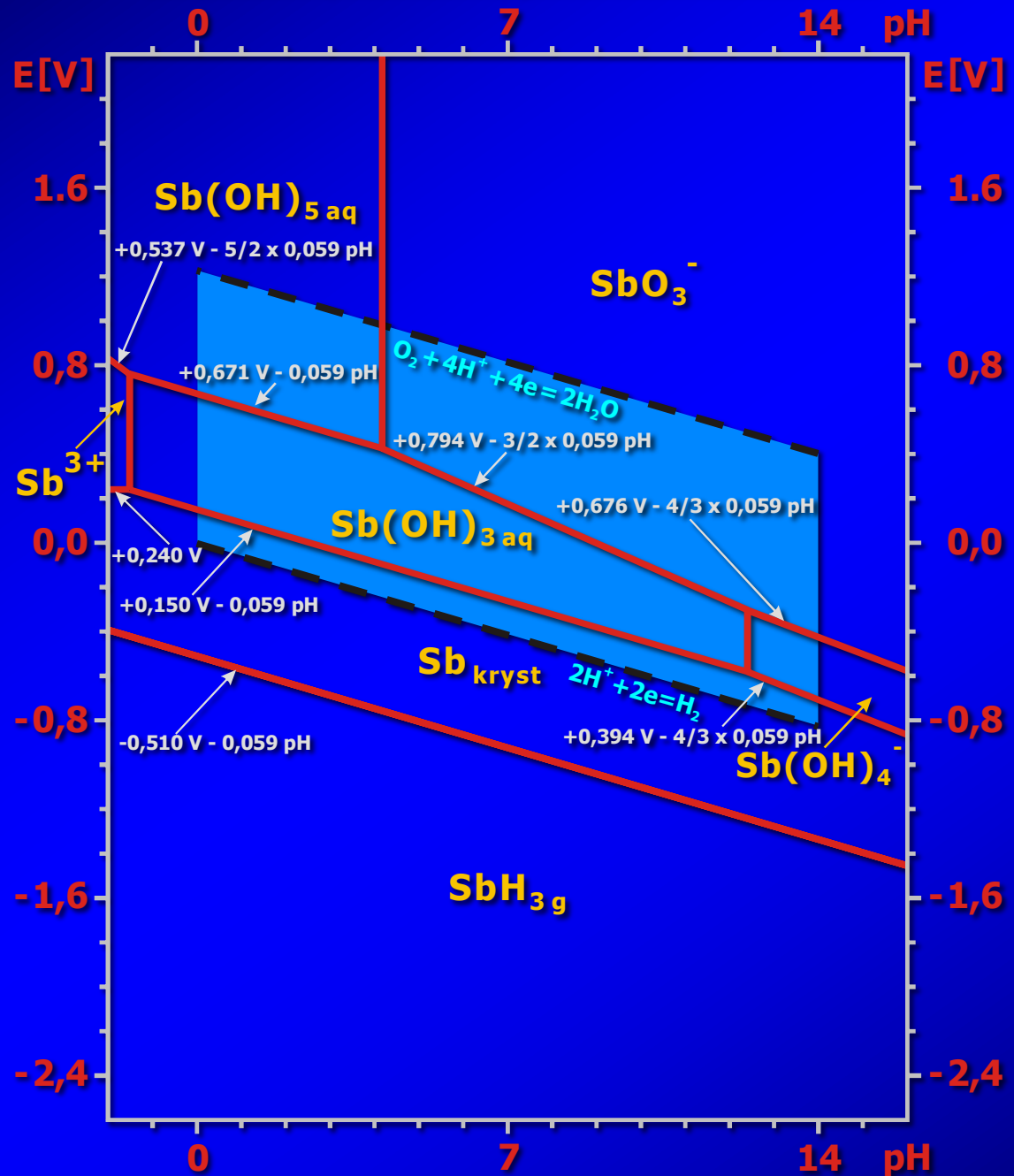
- dla niemetali (N, P)**
- dla półmetali (w tym jeden – antymon – wykazujący cechy amfoteryczne) (As, Sb)**
- dla metali tworzących jeden szereg soli (Bi)**

Wykresy korozyjne azotowców



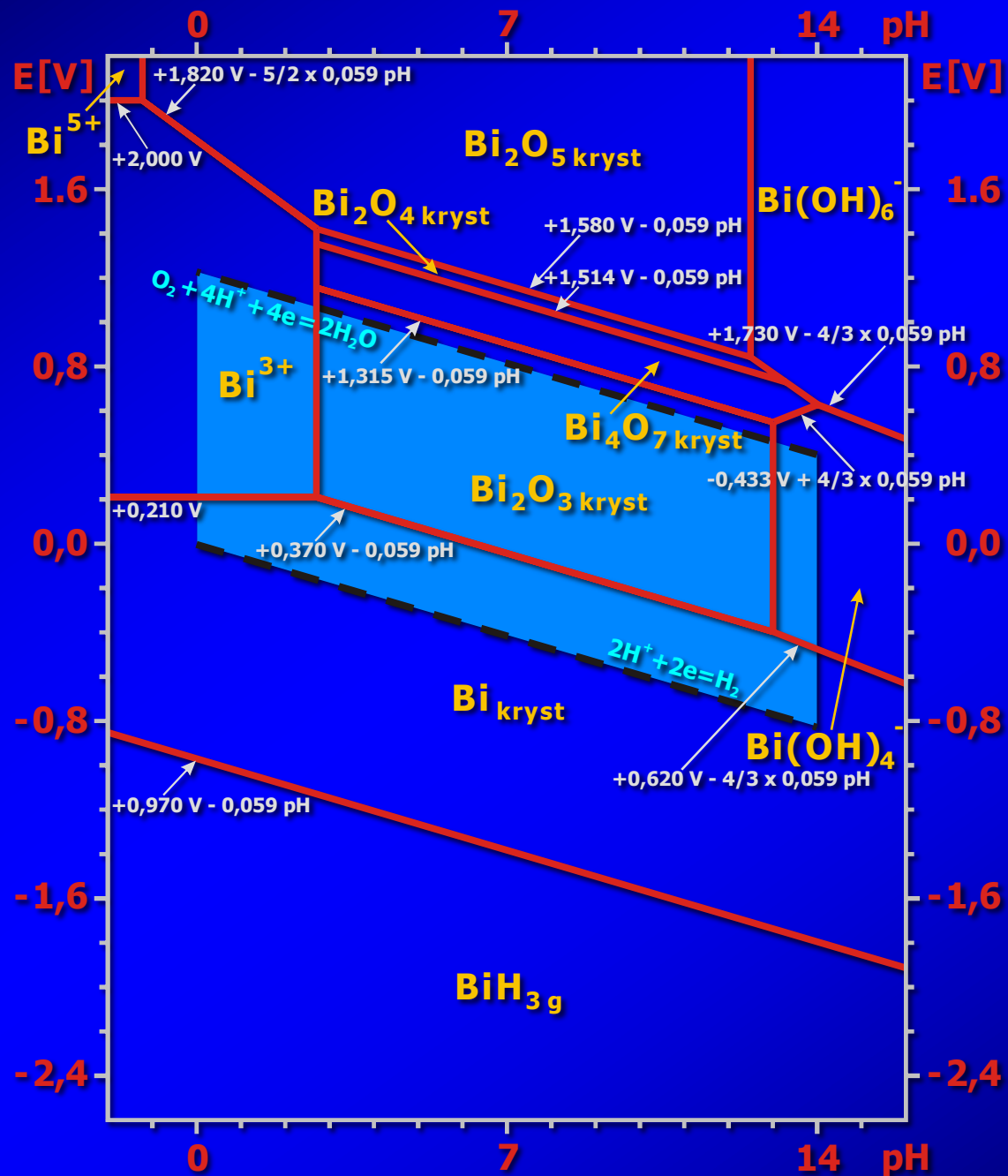
Wykres Pourbaix dla azotu

Wykresy korozyjne azotowców



Wykres Pourbaix dla antymonu

Wykresy korozyjne azotowców



Wykres Pourbaix dla bizmutu