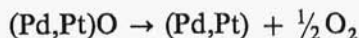


Występujące w roztworach wodnych kationy (Ni^{2+} oraz Pd^{2+}) są praktycznie pozbawione właściwości redukujących ze względu na niestabilność uwodnionych kationów tych metali na wyższych stopniach utlenienia. Cechy redukujące łączą się więc z kwasowymi, dla stabilizacji wyższych stopni utlenienia w kompleksowych drobinach niklowców. Również w fazie stałej kationy M^{2+} niklowców będą wykazywały właściwości redukujące i kwasowe (red-ac), utleniając się w środowisku zasadowym do związków na wyższych stopniach utlenienia. Reakcje tlenków NiO czy PdO z udziałem tlenków silnie zasadowych i silnych utleniaczy, prowadzą do utworzenia tlenosoli tych pierwiastków z podsięciami anionowymi na wyższych stopniach utlenienia. Kationy Ni^{2+} i Pd^{2+} mają natomiast cechy silnych utleniaczy, łatwo redukujących się do faz metalicznych. Mogą one być zredukowane elektrolitycznie lub z użyciem wielu reduktorów, zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej. Role reduktorów w takich reakcjach mogą pełnić aniony związku o cechach redukujących, np. w reakcjach rozkładu termicznego



Kationy Ni^{2+} , a zwłaszcza Pd^{2+} , wykazują również właściwości kwasowe, zarówno w roztworach wodnych, jak i w stałych związkach. W roztworach ulegają one hydrolizie, a wykładniki stałych hydrolizy mają wartości 10,9 dla Ni^{2+} i 1,3 dla Pd^{2+} . Oba kationy tworzą również kompleksowe aniony, wiążąc większą liczbę ligandów, np. NiCl_4^{2-} , PdBr_4^{2-} , PtI_4^{2-} .

3.4.9. Miedziowce

3.4.9.1. Ogólna charakterystyka miedziowców

Do miedziowców należą – miedź, srebro, złoto oraz otrzymany sztucznie w 1994 r., w ilości kilku zaledwie atomów, o bardzo małym półokresie rozpadu (tysięczne części sekundy), pierwiastek szóstego okresu, o liczbie atomowej 111 i tymczasowej nazwie systematycznej – „Ununium – Uuu”. Pierwiastek ten kończy serię pierwiastków *dsp* VI okresu rdzeniowego.

Miedziowce należą do pierwiastków bloku *dsp* o największych, w swoich okresach, wartościach elektroujemności *d*.

Tablica 71
Charakterystyka rdzeni miedziowców

Pierwiastek		Cu	Ag	Au
Właściwości				
Liczba atomowa		28	46	78
Stabilne izotopy [%]		63 – 69,09 65 – 30,91	107 – 51,839 109 – 48,161	197 – 100
Masa atomowa [j.m.a.]		63,546	107,868	196,9665
Struktura rdzeni		$K^2L^8M^8$	$K^2L^8M^{18}N^8$	$K^2L^8M^{18}N^{32}O^8$
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		68	0,08	0,004
Energie jonizacji rdzeni [eV]		369		
Energie wiązania elektronów przez rdzenie [eV]	1	266		
	2	232	187	153
	3	199	162	132
	4	166	139	114
	5	139	116	96
	6	113	89	73
	7	80	69	58
	8	57,4	52	43
	9	36,8	36,1	30
	10	20,3	21,8	20,5
	11	7,7	7,6	9,2
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	M^{2+}	73		
	M^{+}	96	115	
Promienie atomowe [pm]		128	144,2	144

Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 71.

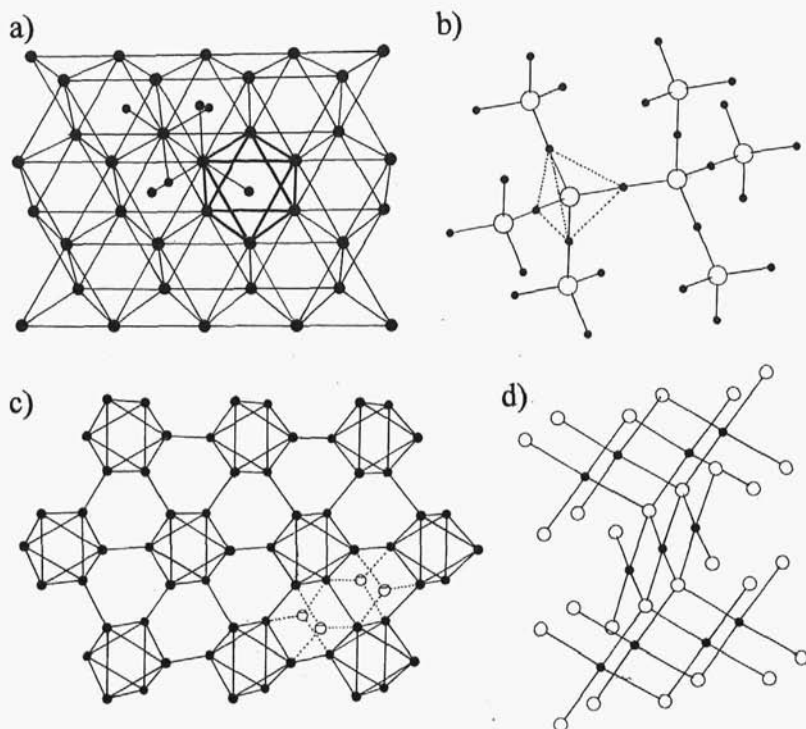
3.4.9.2. Fazy metaliczne i kationy miedziowców

Fazy metaliczne miedzi, srebra i złota krystalizują w układzie regularnym zewnątrznie centrowanym. Komórki elementarne tych faz mają w temp. 298 K krawędzie o długości: Cu – 361,47 pm, Ag – 408,62 pm i Au – 407,85 pm, stechiometria komórek wynosi 4. Wśród faz metalicznych miedziowców nie stwierdzono temperaturowych i ciśnieniowych odmian polimorficznych.

Wysoka elektroujemność rdzeniowa ogranicza możliwości osiągnięcia wysokich stopni utlenienia przez te pierwiastki w ich związkach chemicznych, jak również ma znaczny wpływ na możliwości tworzenia na niskich stopniach utlenienia typowych kationów występujących w związkach jonowych. Stąd jedynymi stabilnymi w roztworach wodnych kationami jakie tworzą te pierwiastki są uwodnione kationy Cu^{2+} i Ag^+ . Większa liczba kationów stabilizuje się w fazie stałej, w związkach o przewadze wiązania jonowego, jednak z dużym udziałem wiązania kowalencyjnego lub metalicznego. Miedź, srebro i złoto tworzą proste związki z anionami X^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) czy T^{2-} (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} i Te^{2-}), na niskich (+1, +2 czy +3) stopniach utlenienia, lecz tylko niektóre z nich można uważać za związki jonowe. Najbardziej jonowe są związki zawierające kationy Ag^+ . W solach AgF , AgCl , AgBr i ciśnieniowej odmianie AgI (przy 0,29 GPa), mających sieci typu NaCl , kationy Ag^+ mają otoczenie ośmiościenne z odległościami: Ag-F 246 pm, Ag-Br 287 pm i Ag-I 303 pm. W AgI o typie struktury wurcytu lub blendy cynkowej, otoczenie Ag^+ jest już czworościenne, z odległością Ag-I wynoszącą 283 pm i ze znacznym udziałem wiązania kowalencyjnego. Srebro tworzy również związek Ag_2F , w którym występuje metaliczna podsieć kationowa Ag_2^+ o budowie warstwowej (rys. 158). Warstwy w postaci bloków są utworzone ze skondensowanych klastrów Ag_6 z odległościami Ag-Ag od 281 do 300 pm, a więc powiązane wiązaniem metalicznym. Pomiędzy warstwami, w odległości Ag-F 245 pm, znajdują się jony F^- .

Analogiczne związki miedzi CuX (nieznany jest CuF), krystalizują w typie struktury blendy cynkowej, czyli diamentowej odmiany ZnO , przechodząc w wyższych temperaturach w typ wurcytu, czyli heksagonalnej odmiany ZnO . Są one bardziej kowalencyjne, z udziałem(I) o koordynacji czworościennej i z odległościami wynoszącymi odpowiednio: Cu-Cl 237 pm, Cu-Br 252 pm i Cu-I 264 pm. Jeszcze bardziej kowalencyjne są połączenia złota(I) z fluorowcami (również nieznany jest AuF), a w AuCl , AuBr i AuI złoto(I) ma koordynację liniową, tworząc struktury łańcuchowe z odległościami wynoszącymi odpowiednio dla Au-Cl 236 pm, Au-Br 244 pm i Au-I 260 pm.

Tlenki, na +1 stopniu utlenienia lub niższych, tworzą tylko miedź i srebro. Najbardziej jonowe układy wiązań występują w Ag_2O i Ag_3O , natomiast tlenek Cu_2O i niższe tlenki miedzi Cu_8O i Cu_{64}O



Rys. 158. Fragmenty struktur związków miedziowców: a) AgF_2 , b) Cu_2O i Ag_2O , c) Ag_3O , d) CuO

mają znaczny udział wiązania kowalencyjnego lub metalicznego i trudno je uznać za jonowe. W tlenkach Ag_2O i Cu_2O kationy M^+ mają liniową koordynację z odległościami Cu-O 185 pm i Ag-O 216 pm i stanowią przestrzenne układy czworościanów OM_4 , połączonych przez kationy M^+ tworząc strukturę typu diamentowego (rys. 158a).

W tlenku Ag_3O występują warstwy kationowe Ag_3^{2+} utworzone z ośmiościennych klasterów Ag_6 , z wiązaniami Ag-Ag od 276 do 286 pm, połączone między sobą wiązaniami o długości 299 pm (rys. 158b). Złoto(I), którego tlenek jest nieznan, stabilizuje się jedynie w płaskich kowalencyjnych, pierścieniowych tlenoanionach $\text{Au}_4\text{O}_4^{4-}$ z liniową koordynacją Au^+ i w liniowych tlenoanionach AuO_2^{3-} . Oba rodzaje jonów tworzą również miedź(I) i srebro(I).

Na +2 stopniu utleniania, trwałe w roztworach wodnych kationy M^{2+} , tworzy jedynie miedź. Również w fazie stałej miedź tworzy z fluorowcami jonowe związki CuX_2 z ośmiościennym otoczeniem kationów Cu^{2+} . Otoczenie ośmiościenne kationu Cu^{2+} jest w znacznym stopniu zniekształcone przez efekt Jahna-Tellera, wynikający z obsadzenia podpowłoki d rdzenia miedzi dziewięcioma elektronami. Efekt ten zaznacza się znacznym wydłużeniem aksjalnych odległości Cu-X ośmiościennego otoczenia kationów Cu^{2+} . Odległości Cu-X w związkach CuX_2 wynoszą więc odpowiednio: w CuF_2 (typ sieci rutylu) 4×193 i 2×227 pm, w $CuCl_2$ i $CuBr_2$ (struktury warstwowe typu CdI_2) 4×230 i 2×295 pm oraz 4×240 i 2×318 pm. W tlenku miedzi CuO kationy Cu^{2+} mają zdeformowane kwadratowe otoczenie z odległościami Cu-O 196–205 pm. Jednostki CuO_4 łączą się w przestrzenną sieć poprzez aniony tlenkowe, z których każdy jest wspólny dla czterech jednostek (rys. 158c).

Związki srebra i złota z fluorowcami i z tlenowcami, którym często przypisuje się +2 stopień utlenienia, mimo prostych stechiometrii, jak np. AgO , albo zawierają te pierwiastki na mieszanych stopniach utlenienia +1 i +3, albo są zdecydowanie kowalencyjne. Również wyraźnie kowalencyjne są związki na trzecim stopniu utlenienia miedziowców, jak to ma miejsce w przypadku srebra i złota w ich tlenkach Ag_2O_3 i Au_2O_3 .

Fazy metaliczne miedziowców wykazują w reakcjach chemicznych cechy reduktorów, reduktorów „pseudosprężonych” oraz w niewielkim stopniu wyrażone cechy utleniające, szczególnie u złota.

Miedziowce przy zerowym bilansie ładunku rdzenie-elektrony, tworzą fazy metaliczne, których charakterystyka fizykochemiczna jest podana w tabl. 72.

Delokalizacja jednego elektronu s , przy zamkniętej dziesięcioma elektronami walencyjnej podpowłoce d sprawia, iż połowa stanów pasma przewodnictwa metalu jest obsadzona elektronami, dzięki czemu wszystkie elektrony mogą brać udział w przewodzeniu, z czego wynikają wysokie wartości przewodnictwa metalicznych faz miedziowców.

Miedź, srebro i złoto należą do grupy tzw. metali szlachetnych. Metale te mają duże dodatnie wartości potencjałów normalnych i nie są utleniane w roztworach wodnych przez kationy wodorowe. W roztworach mogą być roztworzone działaniem reagentów utleniają-

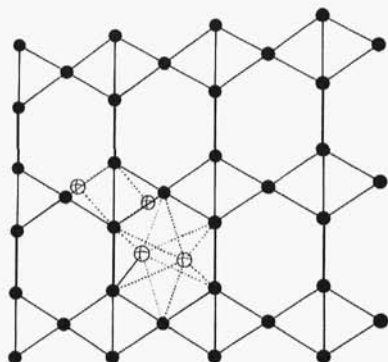
Tablica 72
Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych miedziowców

Właściwości faz metalicznych	Pierwiastek	Cu	Ag	Au
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		8,96	10,5	19,3
Temperatura topnienia [K]		1356	1235	1337
Temperatura wrzenia [K]		2840	2485	3080
Praca wyjścia [eV]		4,40	4,3	4,53
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]		342	290	345
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]		59,77	62,89	42,55
Potencjał normalny [V] $\text{M}^{11+}/\text{M}^0$		$\text{Cu}^+ + 0,34$	$\text{Ag}^+ + 0,799$	$\text{Au}^{3+} + 1,49$
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]		$-1,08 \cdot 10^{-9}$	$-2,27 \cdot 10^{-9}$	$+1,78 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne w 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		401	429	317
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		24,4	25,35	25,42
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]		33,15	42,55	47,40

cych. Metaliczna miedź i srebro reagują z roztworami rozcieńczzonego i stężonego kwasu azotowego oraz gorącego, stężonego kwasu siarkowego, utleniając się do kationów Cu^{2+} i Ag^+ . Metaliczne złoto roztwarza się w kwasie solnym w obecności utleniaczy, m.in. w wodzie królewskiej – mieszaninie stężonego kwasu solnego i azotowego w proporcji 3:1. W wyniku utlenienia tworzą się aniony AuCl_4^- . Fazy metaliczne wszystkich miedziowców łatwo się roztwarzają w roztworach cyjanków w obecności tlenu lub po dodaniu H_2O_2 .

Z dwutlenem bezpośrednio reaguje tylko metaliczna miedź, utleniając się do Cu_2O lub do CuO . Siarka reaguje zarówno z miedzią, jak i ze srebrem z utworzeniem siarczków. Wszystkie fazy metaliczne miedziowców reagują z dwufluorem z utworzeniem fluorków.

Wyraźnie zaznaczone właściwości utleniające ma złoto. W ciekłym amoniaku złoto tworzy aniony Au^- . Również w fazach metalicznych, jakie tworzy złoto z metalami I grupy, występują aniony Au^- , np. w CsAu , lub aniony Au_3^{2-} (odległość Au-Au 273 pm),



Rys. 159. Budowa warstwy Au_3^{2-} w K_2Au_3

które razem z Au^- występują w fazie K_2Au_3 , tworząc metaliczne warstwy o stechiometrii Au_3^{2-} (rys. 159), w których odległości pomiędzy Au^{2-} i Au^- wynoszą 281 pm, a więc są mniejsze niż w fazie metalicznego złota (Au-Au 288 pm).

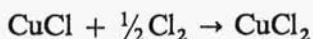
Kationy miedziowców M^+ : Cu^+ i Ag^+ w reakcjach chemicznych mogą pełnić rolę utleniaczy (ox), reduktorów (red), reduktorów „pseudosprzężonych” (red-ac) lub kwasów (ac). W roztworach wodnych kationy Cu^+ ulegają szybko reakcji dysproporcjonacji red-ox i nie występują w postaci akwojonów



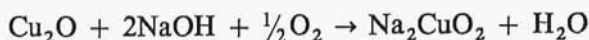
Trwale w roztworach wodnych jony srebrowe łatwo ulegają redukcji do fazy metalicznej



Dwutlen utlenia w fazie stałej jedynie tlenek miedzi(I) do tlenku miedzi(II), Cu_2O jest w tej reakcji reagentem „pseudosprzężonym” red-ac. Również odpowiednie fluorowcowe połączenia miedziowców MX , zawierające kationy M^+ , mogą być utlenione przez dwufluorowce do kowalencyjnych związków na wyższych stopniach utlenienia, np.:



Właściwości redukujące i kwasowe wykazują związki miedziowców(I) w reakcjach przebiegających w fazie stałej z utleniaczami i zasadami, np:



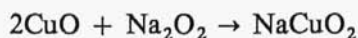
tę podwójną rolę mogą spełniać niektóre reagenty jednocześnie, np.:



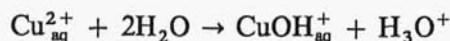
Kation Cu^{2+} ma również cechy utleniacza – może ulegać redukcji do jonów Cu^+ , np. w reakcji z jonami I^-



lub ulegać redukcji do metalicznej miedzi. Wykazuje on również, choć słabo zaznaczone, cechy reduktora i kwasu. W reakcjach z bardzo silnymi utleniaczami w środowisku silnie zasadowym, pod ciśnieniem, może tworzyć związki na +3 stopniu utlenienia, np. NaCuO_2



Kationy Ag^+ i Cu^{2+} wykazują również właściwości kwasowe, które prowadzą do ich hydrolizy w roztworach wodnych, a w fazie stałej uzewnętrzniają się poprzez wiązanie prostych anionów X^- , Y^{2-} z utworzeniem odpowiednich złożonych anionów srebra(I) i miedzi(II). Hydroliza kationów Ag^+ w roztworze wodnym zachodzi w nieznacznym stopniu, a jej wykładnik wynosi 12 i jest porównywalny z wartościami dla kationów I grupy. W znacznie większym stopniu ulegają hydrolizie kationy Cu^{2+} z utworzeniem hydrokso-kationów



Wykładnik stałej hydrolizy Cu^{2+} wynosi 7,34. Wyrazem znacznej kwasowości obu kationów jest szybka, przebiegająca podczas wytrącania z roztworów wodnych wodorotlenków, ich kondensacja do tlenków. W fazie stałej oba kationy wykazują zdolność do wiązania większej, ponad stechiometrię np. tlenków, liczby anionów O^{2-} , z utworzeniem złożonych podsieci anionowych soli, np.:

