

silne utleniacze lub utlenianie anodowe, można utlenić jony  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{MnO}_4^-$ . Również w fazie stałej  $\text{MnO}$  łatwo utlenia się dwutlenem do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , w obecności zaś tlenków zasadowych możliwe jest jego utlenienie do oksoanionów, np.  $\text{MnO}_4^{3-}$ . Kationy  $\text{Mn}^{3+}$  są w roztworach wodnych niestabilne i szybko ulegają reakcji dysproporcjonacji



W reakcjach rozkładu termicznego soli z kationami  $\text{Mn}^{3+}$  mogą one pełnić rolę utleniaczy, np.:



Właściwości utleniające wykazuje jon  $\text{Mn}^{3+}$ , ulegając redukcji do  $\text{Mn}^{2+}$ , np. w reakcji tlenku  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  z  $\text{H}_2$  lub w trakcie jego rozkładu termicznego



Kationy  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  wykazują również właściwości kwasowe. W roztworach wodnych kationy  $\text{Mn}^{2+}$  ulegają w nieznacznym stopniu hydrolizie, a wykładnik stałej hydrolizy wynosi 10,6. W fazie stałej oba kationy wiążą większą liczbę anionów, niż w tlenkach czy związkach fluorowcowych, tworząc odpowiednie kompleksowe aniony, np.  $\text{MnO}_2^{2-}$ , a nawet  $\text{MnO}_4^{6-}$  czy  $\text{MnO}_3^{3-}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_5^{4-}$ ,  $\text{MnBr}_4^{2-}$ ,  $\text{MnCl}_5^{2-}$ .

### 3.4.6. Żelazowce

#### 3.4.6.1. Ogólna charakterystyka żelazowców

Do żelazowców zaliczamy pierwiastki bloku *dsp* o ośmiiododatnich rdzeniach – żelazo, ruten, osm. Również do tej grupy należy otrzymany sztucznie w 1984 roku, niestabilny pierwiastek o liczbie atomowej 108 o dotychczasowej nazwie systematycznej – „Unnilotium – Uno” i zalecaną obecnie przez IUPAC nazwą – „Hassium – Hs”. Najstabilniejszy izotop tego pierwiastka o liczbie masowej 265 ma półokres rozpadu wynoszący około  $2 \cdot 10^{-3}$  sekundy.

Tablica 64  
Charakterystyka rdzeni żelazowców (HS – wysoki spin)

Pierwiastek Właściwości		Fe	Ru	Os
Liczba atomowa		26	44	76
Stabilne izotopy [%]		54 – 5,84	96 – 5,47	184 – 0,018
		56 – 91,68	98 – 1,84	186 – 1,59
		57 – 2,17	99 – 12,77	187 – 1,64
		58 – 0,31	100 – 12,56	188 – 13,3
			101 – 17,10	189 – 16,1
			102 – 11,70	190 – 26,4
			104 – 18,56	192 – 41,0
Masa atomowa [j.m.a.]		55,847	101,07	190,2
Struktura rdzeni		$K^2L^8M^8$	$K^2L^8M^{18}N^8$	$K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		62000	0,0001	0,005
Energie jonizacji rdzeni [eV]		234	194	
Energie wiązania elektronów przez rdzenie [eV]	1	151,1	119	98
	2	125,0	100	84
	3	99,0	81	68
	4	73,0	63	54
	5	54,8	46,5	40
	6	30,6	30,3	25
	7	16,2	16,6	17
	8	7,9	7,3	8,7
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	$M^{3+}$	64,5 <sub>HS</sub>		
	$M^{2+}$	77 <sub>HS</sub>		
Promienie atomowe [pm]		126	134	136

Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 64.

### 3.4.6.2. Fazy metaliczne i kationy żelazowców

Fazy metaliczne rutenu i osmu wykazują typowe sieci heksagonalne najgęstszego upakowania, a metaliczne żelazo, pod ciśnieniem 0,1 MPa, występuje w trzech odmianach krystalicznych – tabl. 65.

Tablica 65

Charakterystyka krystalograficzna jednopierwastkowych faz żelazowców

Fazy metaliczne	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]		Z
				<i>a</i>	<i>c</i>	
Fe ( $\alpha$ , III)	293 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	286,64		2
Fe ( $\gamma$ , II)	1185 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Fm3m</i>	364,68		4
Fe ( $\delta$ , I)	1667 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	293,22		2
Fe ( $\epsilon$ , IV)	(293 K, 11 GPa)	heksagonalny	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	246,1	395,2	2
Ru	(293 K, $p_{\text{norm.}}$ )	heksagonalny	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	270,57	428,15	2
Os	(293 K, $p_{\text{norm.}}$ )	heksagonalny	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	275	432	2

W niskich temperaturach stabilna jest faza [ $\alpha$ -Fe, FeIII] z wewnętrznie centrowaną, regularną siecią krystaliczną, która w temp. 1042 K ulega przemianie fazowej II rodzaju, przechodząc ze stanu ferromagnetycznego w paramagnetyczny – [ $\alpha'$ -Fe, Fe'III]. Odmiana  $\alpha'$ -Fe w temp. 1185 K ulega przemianie w fazę [ $\gamma$ -Fe, FeII] o sieci regularnej zewnętrznie centrowanej, a ta z kolei w temp. 1667 K przechodzi w fazę [ $\delta$ -Fe, FeI] z siecią regularną wewnętrznie centrowaną. W temperaturze  $\sim 293$  K i pod ciśnieniem 11–11,5 GPa, faza  $\alpha$ -Fe przechodzi w niemagnetyczną fazę [ $\epsilon$ -Fe, FeIV] z siecią heksagonalną najgęstszej upakowania. Przejście to jest wykorzystywane do kalibrowania celek wysokociśnieniowych.

Również w tej grupie pierwistków stabilne kationy tworzy tylko najlżejszy pierwiastek z I serii *dsp* – żelazo. W roztworach wodnych i w jonowych związkach stałych z anionami fluorowców i tlenkowymi, żelazo tworzy dwa kationy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Sygnalizowana jest również, w roztworach wodnych soli  $\text{RuCl}_3$ , obecność uwodnionych kationów  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  oraz  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , tworzących się podczas redukcji katodowej wodnych roztworów  $\text{RuCl}_3$ .

W fazie stałej, w jonowych związkach z anionami fluorowcowymi  $\text{FeX}_2$ , kationy  $\text{Fe}^{2+}$  mają  $lk = 6$ , z odległościami Fe-X wynoszącymi odpowiednio: 200 pm dla  $\text{FeF}_2$  (struktura typu rutylu), 253 pm dla  $\text{FeCl}_2$  (struktura warstwowa typu  $\text{CdCl}_2$ ),  $\text{FeBr}_2$  i  $\text{FeI}_2$  mają również sieć warstwową, lecz typu  $\text{CdI}_2$ . Otrzymane zostały też fluorowcowe połączenia rutenu i osmu  $\text{MX}_2$  (z wyjątkiem fluorów), lecz nie są wyznaczone ich struktury.

Tlenek żelaza(II), który otrzymywany w warunkach ciśnienia atmosferycznego, jest związkiem niestechiometrycznym o zmiennym składzie wahającym się od  $\text{FeO}_{0,84}$  do  $\text{FeO}_{0,95}$ , ma strukturę typu NaCl z odległościami Fe-O wynoszącymi 217 pm. W związkach z anionami  $\text{T}^{2-}$  pozostałych tlenowców jest większy udział wiązania kowalencyjnego i metalicznego. FeS krystalizuje w typie sieci NiAs, a w pozostałych związkach żelazowce mają na ogół liczbę koordynacyjną 4. Wszystkie żelazowce wykazują również +2 stopień utlenienia w związkach  $\text{MT}_2$  z dwurdzeniowymi anionami tlenowców  $\text{T}_2^{2-}$  (T – S, Se, Te). Kationy  $\text{M}^{2+}$  są w nich otoczone przez 6 rdzeni T anionów  $\text{T}_2^{2-}$ .

Związki z wyróżnialnymi jonami tworzy jedynie żelazo na trzecim stopniu utlenienia. W fluorowcowych połączeniach  $\text{FeX}_3$  (nieznany jest  $\text{FeI}_3$ ) kation  $\text{Fe}^{3+}$  ma  $lk = 6$  z odległościami Fe-X wynoszącymi odpowiednio: w  $\text{FeF}_3$  (struktura typu  $\text{ReO}_3$ ) 192 pm, w  $\text{FeCl}_3$  (struktura warstwowa) 237 pm. Również w dużym stopniu jonowe są związki  $\text{RuF}_3$  i  $\text{RuCl}_3$ , lecz już w  $\text{RuBr}_3$ , który ma strukturę łańcuchową, występują dimery  $\text{Ru}_2\text{Br}_9$  utworzone przez połączenie ścianą ośmiościanów  $\text{RuBr}_6$  z dodatkowym wiązaniem Ru-Ru o długości 273 pm. Dimery te łączą się przez ściany w łańcuchy, w których odległości Ru-Ru różnych dimerów wynoszą 312 pm. Struktury  $\text{RuI}_3$ , oraz znanych połączeń osmu –  $\text{OsCl}_3$ ,  $\text{OsBr}_3$  i  $\text{OsI}_3$ , nie są dokładnie zbadane.

Właściwości redukujące (red) w reakcjach wykazuje tylko żelazo, tworzące najaktywniejsze fazy metaliczne wśród żelazowców i mające ujemne wartości potencjałów normalnych. Metaliczne żelazo utlenia się w kwasach mineralnych do kationów  $\text{Fe}^{2+}$ , wydzielając dwuwodór, a w bezpośrednich reakcjach z  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  i  $\text{I}_2$  tworzy jonowe związki z kationami  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{FeO}$  lub  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  i  $\text{FeI}_2$ .

Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych żelazowców jest podana w tabl. 66.

Fazy metaliczne rutenu i osmu wykazują praktycznie tylko właściwości redukujące i kwasowe (red-ac). Lite metale są odporne na działanie wielu reagentów chemicznych. Nie reagują z kwasami mineralnymi, nie roztwarza ich woda królewska, w reakcji ze stężonym  $\text{HNO}_3$  metaliczny osm utlenia się do  $\text{OsO}_4$ . Metale te reagują ze stopionymi wodorotlenkami w obecności utleniaczy, takich jak

–  $O_2$ ,  $Na_2O_2$ , czy  $KClO_3$ , utleniając się do  $RuO_4^{2-}$  i  $H_4OsO_6^{2-}$ . Sproszkowane metale utleniają się tlenem do tlenków  $RuO_2$  i  $OsO_4$ , a dwufluor utlenia je do  $RuF_6$  i  $OsF_6$ . Metaliczny osm może być utleniony, pod ciśnieniem 0,4 MPa w temp. 873 K, nawet do  $OsF_7$ .

Tablica 66

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz żelazowców

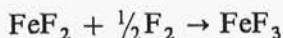
Właściwości faz metalicznych	Pierwiastek	Fe	Ru	Os
Gęstość [ $g \cdot cm^3$ ]		7,87	12,37	22,6
Temperatura topnienia [K]		1808	2583	3327
Temperatura wrzenia [K]		3023	4173	5300
Praca wyjścia [eV]		4,31	4,6	4,7
Energia sieci krystalicznej [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]		405,5	670	730
Przewodnictwo elektryczne w temp. 300 K [ $MS \cdot m^{-1}$ ]		10,3	13,15	12,31
Potencjał normalny [V] $M^{n+}/M^0$		$Fe^{2+} - 0,44$ $Fe^{3+} - 0,036$	$Ru(III) + 0,38$	
Przenikalność magnetyczna [ $kg^{-1} \cdot m^3$ ]		ferromagnetyk	$+5,37 \cdot 10^{-9}$	$+6,5 \cdot 10^{-10}$
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]		80,2	116,3	87,6
Ciepło właściwe $c_p$ [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]		25,1	24,1	24,7
Entropia [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]		27,3	28,5	32,7

Kationy  $Fe^{2+}$  wykazują silne właściwości redukujące, łatwo utleniając się do  $Fe^{3+}$ . W roztworach wodnych, szczególnie w środowisku alkalicznym, utlenianie  $Fe^{2+}$  zachodzi pod wpływem  $O_2$



Stałe, jonowe związki żelaza(II) również łatwo utleniają się do związków żelaza(III), np.:

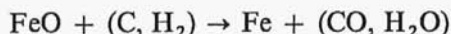




Kationy  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  wykazują również właściwości utleniające. Znacznie silniejszym reagentem „ox” jest tu kation  $\text{Fe}^{3+}$ , który łatwo może być zredukowany do jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , zarówno w roztworze wodnym, jak i w fazie stałej, np.:



Natomiast kationy  $\text{Fe}^{2+}$  o znikomych właściwościach utleniających w roztworach wodnych, w fazie stałej mogą być zredukowane do metalicznego żelaza, np. węglem lub dwuwodorem



Kationy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  w tlenkach wykazują również właściwości redukujące i jednocześnie kwasowe (red-ac), w obecności silnych zasad, np. tlenków pierwiastków I grupy –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , mogą być utlenione przez  $\text{O}_2$  do tlenoanionów żelaza na wyższych, aż do +6 stopnia utlenienia, np.:



Właściwości kwasowe kationów żelaza w roztworze wodnym, które wiążą się z ich podatnością do hydrolizy, wyrażają wykładniki stałych hydrolizy, które wynoszą odpowiednio dla  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ : 6,74 i 2,17. Wyraźne właściwości kwasowe tych jonów mają również swój wyraz w zdolności do wiązania większej liczby ligandów tlenkowych czy fluorowcowych i w tworzeniu odpowiednich tlenoanionów żelaza(II) i (III) oraz fluorowcoanionów, np.  $\text{FeO}_2^{2-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_6^{6-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$  itp.

### 3.4.7. Kobaltowce

#### 3.4.7.1. Ogólna charakterystyka kobaltowców

Do kobaltowców zaliczamy – kobalt, rod, iryd i pierwiastek o liczbie atomowej 109, otrzymany sztucznie w 1982 roku, w ilościach atomowych, z dotychczasową nazwą „Unnilenium – Une” i obecnie