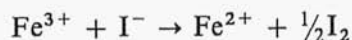


Kationy Fe^{3+} i Fe^{2+} wykazują również właściwości utleniające. Znacznie silniejszym reagentem „ox” jest tu kation Fe^{3+} , który łatwo może być zredukowany do jonów Fe^{2+} , zarówno w roztworze wodnym, jak i w fazie stałej, np.:



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



Kationy Fe^{2+} i Fe^{3+} w tlenkach wykazują również właściwości redukujące i jednocześnie kwasowe (red-ac), w obecności silnych zasad, np. tlenków pierwiastków I grupy – Na_2O , K_2O , mogą być utlenione przez 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 Fe^{2+} i 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. FeO_2^{2-} , $\text{Fe}_2\text{O}_6^{6-}$, FeO_2^- , 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

rekomendowaną przez IUPAC nazwą „Meitnerium – Mt”. Półokres rozpadu izotopu 266 tego pierwiastka wynosi $3,4 \cdot 10^{-3}$ s. Kobaltowce mają dziewięciopodstawowe rdzenie atomowe i charakteryzują się znacznymi wartościami elektroujemności d . Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 67.

Tablica 67
Charakterystyka rdzeni kobaltowców (HS – wysoki spin)

Pierwiastek		Co	Rh	Ir
Właściwości				
Liczba atomowa		27	45	77
Stabilne izotopy [%]		59 – 100	103 – 100	191 – 37,3 193 – 62,7
Masa atomowa [j.m.a.]		58,9332	102,9055	192,22
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]		29	0,0001	0,001
Energie jonizacji rdzeni [eV]		275	228	
Energie wiązania elektronów przez rdzenie [eV]	1	186	147	121
	2	158	126	104
	3	129	105	88
	4	102	85	71
	5	79,3	67	57
	6	51,3	46	39
	7	33,5	31	27
	8	17,1	15,9	17,0
	9	7,9	7,5	9,2
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	M^{3+}	61 _{HS}		
	M^{2+}	74,5 _{HS}		
Promienie atomowe [pm]		125	134	136

3.4.7.2. Fazy metaliczne i kationy kobaltowców

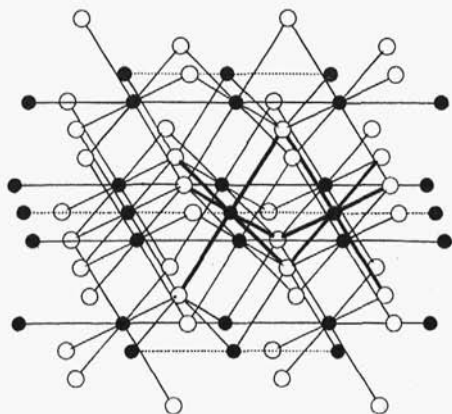
W niskich temperaturach fazy metaliczne kobaltowców mają sieci krystaliczne regularne, wewnątrznie centrowane (grupa przestrzenna $Fm3m$) o krawędziach komórek: dla kobaltu (291 K) 354,4 pm,

rodu (293 K) 389,44 pm i irydu (293 K) 383,88 pm i stechiometrii komórek $Z = 4$. Niskotemperaturowa faza metaliczna kobaltu [α -Co, CoII] ulega w temp. 696 K przemianie w fazę [β -Co, CoI] o sieci heksagonalnej najgęstszego upakowania (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$) z krawędziami komórek: $a = 250,53$ pm, $b = 408,91$ pm i stechiometrii $Z = 2$. W 1394 K faza β -Co ulega przemianie II rodzaju, przechodząc ze stanu paramagnetycznego w antyferromagnetyczny [β' -Co].

W roztworach wodnych znane są uwodnione kationy kobaltu: Co^{2+} i Co^{3+} oraz rodu Rh^{3+} i irydu Ir^{3+} . W fazie stałej typowe związki jonowe na +2 stopniu utlenienia kobaltowców, z anionami fluorowców, tlenkowymi i siarczkowymi, tworzy głównie kobalt. W literaturze są sygnalizowane fluorowcowe połączenia rodu i irydu, lecz nie są dobrze scharakteryzowane i brak jest danych odnośnie do ich struktur. We wszystkich związkach CoX_2 kationy Co^{2+} mają koordynację ośmiościenną z odległościami Co-X wynoszącymi odpowiednio: w CoF_2 (struktura typu rutylu) 201–206 pm i CoCl_2 (struktura warstwowa) 251 pm, CoBr_2 i CoI_2 mają również struktury warstwowe. W tlenku kobaltu(II) o strukturze typu NaCl, odległości Co-O wynoszą 213 pm.

Siarczki, selenki i tellurki kobaltowców na +2 stopniu utlenienia mają struktury typu NiAs, w których kationy M^{2+} mają otoczenie ośmiościennie, a ośmiościany wiążą się przez przeciwległe trójkątne ściany, z utworzeniem liniowego układu rdzeni ...M-M-M..., często o odległości mniejszej niż w fazach metalicznych, nadając związkowi metaliczny charakter. Takie liniowe układy oktaedrów są połączone w sieć przestrzenną poprzez aniony T^{2-} , z których każdy jest powiązany z sześcioma kationami M^{2+} tworzącymi pryzmę trygonalną – rys. 154. Inaczej można ująć tę strukturę jako układ skondensowanych warstw o stechiometrii MX_2 . W CoS i RhTe odległości M-T wynoszą odpowiednio 233 i 270 pm, a odległości M-M wynoszą 257 i 283 pm.

Połączenia kobaltowców na +3 stopniu utlenienia z fluorowcami MX_3 oraz Rh_2O_3 i Rh_2S_3 można uznać również za w znacznym stopniu jonowe. We wszystkich połączeniach MX_3 (kobalt tworzy jedynie fluorek) kationy M^{3+} mają ośmiościennie otoczenie anionowe z odległościami wynoszącymi odpowiednio: w MF_3 (wszystkie te fluorki mają struktury typu ReO_3) Co-F 189 pm, Rh-F 198 pm



Rys. 154. Otoczenie kationów Co^{2+} w CoS

i Ir-F 201 pm, w RhX_3 (warstwowe struktury) Rh-Cl 229–231 pm, Rh-Br 242–246 pm, w IrCl_3 4×231 i 2×239 pm. W tlenku i siarczku rodu(III) kationy mają również koordynację ośmiościenne, a odległości Rh-O i Rh-S wynoszą 203–205 pm i 231–240 pm. Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych kobaltowców jest podana w tabl. 68.

Spośród faz metalicznych kobaltowców najsilniejsze właściwości redukujące (red) wykazuje faza metaliczna kobaltu. Jedynie metaliczny kobalt roztwarza się, w wodnych roztworach kwasów mineralnych, utleniany przez kationy wodorowe



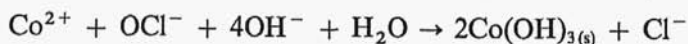
Również w bezpośrednich reakcjach z dwufluorowcami, dwutlenem czy siarką tworzy jonowe związki dwufluorowcowe CoX_2 (X – F, Cl, Br, I), tlenek CoO i siarczki CoS . Sproszkowany rod reaguje z tymi reagentami podobnie, z utworzeniem jednak połączeń na +3 stopniu utlenienia – RhX_3 , Rh_2O_3 i Rh_2S_3 . Metaliczny rod i iryd, których nie utleniają kwasy utleniające, a nawet woda królewska, utleniają się łatwiej w obecności silnych reagentów kwasowych, np. rod utlenia się w wyniku stapiania na powietrzu metalu z NaHSO_4 . Utlenianie metalicznego irydu zachodzi łatwiej w obecności silnych zasad, np. przez stapianie z Na_2O_2 , NaOH czy w mieszaninie NaOH i KClO_3 . Najsilniejsze właściwości redukujące i kwasowe (red-ac) wykazuje metaliczny iryd, dzięki stabilności

związków na wyższych stopniach utlenienia. Utlenianie sproszkowanego metalu dwutlenem prowadzi do utworzenia dwutlenku irydu IrO_2 , w znacznym stopniu kowalencyjnego, a dwufluorem, cząsteczkowego IrF_6 (temp. wrzenia 326 K).

Tablica 68
Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz kobaltowców

Pierwiastek	Co	Rh	Ir
Właściwości faz metalicznych			
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	8,85	12,5	22,56
Temperatura topnienia [K]	1768	2239	2683
Temperatura wrzenia [K]	3143	~4000	4403
Praca wyjścia [eV]	4,41	4,75	4,7
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	430	578	641,5
Przewodnictwo elektryczne [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	16,02	22,17	18,87
Potencjał normalny [V] M^n / M^0	$\text{Co}^{2+} - 0,27$ $\text{Co}^{3+} + 0,4$	$\text{Rh}^{2+} + 0,8$	$\text{Ir}^{3+} + 1,0$
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	ferromagnetyk	$+1,36 \cdot 10^{-8}$	$+1,67 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	100	150	148
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	24,8	25,0	25,10
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	30,0	31,5	35,5

Występujące w roztworach wodnych uwodnione kationy – $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ i będący z nim w równowadze $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ oraz $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ i występujący w silnie kwaśnych roztworach chloranowych(VII) – $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, praktycznie wszystkie są pozbawione właściwości redukujących, a Co^{2+} można utlenić, stosując silne utleniacze, np. OCl^- w środowisku alkalicznym



tak więc Co^{2+} w tej reakcji wykazuje już cechy reduktora i kwasu (red-ac). Cechy te wykazują wszystkie kationy kobaltowców, szczególnie w fazie stałej. Reakcje tlenków CoO czy Rh_2O_3 z udziałem

tlenków silnie zasadowych i silnych utleniaczy, prowadzą do utworzenia tlenosoli tych pierwiastków z podsięciami anionowymi na ich wysokich stopniach utlenienia, np. CoO_4^{4-} , CoO_4^{3-} , RhO_3^{2-} . Wszystkie te kationy mają natomiast cechy utleniaczy (ox), z których najsilniejszym jest Co^{3+} , łatwo redukujący się do Co^{2+} (potencjał normalny $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ wynosi 1,83 V). Pozostałe kationy mają słabsze, lecz wyraźne właściwości utleniające i mogą być zredukowane elektrolitycznie lub z użyciem reduktorów, do faz metalicznych. Funkcje reduktorów w takich reakcjach mogą pełnić aniony związku o cechach redukujących. Możliwa jest również redukcja do niższych stopni utlenienia tych pierwiastków w obecności drobin kompleksujących, które stabilizują niższe, nawet ujemne stopnie utlenienia. Kationy Co^{2+} , Co^{3+} , Ir^{3+} wykazują również właściwości kwasowe, które są przyczyną ich hydrolizy w roztworach wodnych. Wykładnik stałej hydrolizy jonów Co^{2+} ma wartość 8,90, a trójdodatnie jony kobaltu i irydu silnie hydrolizują. W fazie stałej i w roztworach, silne właściwości kwasowe kationów kobaltowców są przyczyną tworzenia się, w wyniku wiązania prostych anionów, np. tlenoanionów CoO_3^{4-} , CoO_2^- , CoO_4^{6-} , CoO_3^{3-} , IrO_2^- , czy fluorowcoanionów CoCl_4^{2-} , CoF_6^{3-} , RhF_6^{3-} .

3.4.8. Niklowce

3.4.8.1. Ogólna charakterystyka niklowców

Do niklowców zaliczamy pierwiastki bloku *dsp* – nikiel, pallad i platynę. W 1994 roku został otrzymany sztucznie, w ilości zaledwie kilku atomów, pierwiastek szóstego okresu o liczbie atomowej 110, o tymczasowej nazwie – „Ununnilium – Uun”.

Pierwiastki tej grupy, o dziesięciopodstawowych rdzeniach, wykazują duże wartości elektroujemności *d*, wiążąc trwale część elektronów w orbitalach *d*. Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 69.

3.4.8.2. Fazy metaliczne i kationy niklowców

Fazy metaliczne niklowców krystalizują w układzie regularnym najgęstszego upakowania z krawędziami komórek elementarnych wynoszącymi: 352,38 pm dla niklu (298 K), 388,24 pm dla palladu