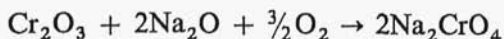


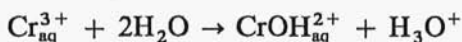
W reakcjach tego typu, z udziałem jonowych tlenków CrO lub Cr_2O_3 , zachodzących w obecności tlenków silnie zasadowych, rolę utleniacza i zasady spełnia dwutlen



Modyfikacją tej reakcji, prowadzącej do otrzymania z tlenku chromu(III) związków chromu zawierających jego drobiny na +4 czy +5 stopniu utlenienia, jest złożony proces synproporcjonacji pomiędzy Cr_2O_3 i np. Na_2CrO_4 z dodatkiem Na_2O , przebiegający w atmosferze obojętnego gazu i, w zależności od stechiometrii, prowadzący do Na_3CrO_4 lub Na_4CrO_4 , np.:



Kation Cr^{3+} wykazuje silne właściwości kwasowe, w roztworach wodnych ulega hydrolizie



a wartość wykładnika stałej hydrolizy wynosi 3,95. W fazie stałej kationy Cr^{3+} mogą wiązać większą liczbę np. anionów O^{2-} , niż w tlenku, tworząc polimeryczne podsieci anionowe soli chromu(III), np. CrO_2^- , CrO_3^{3-} czy CrO_4^{5-} .

3.4.5. Manganowce

3.4.5.1. Ogólna charakterystyka manganowców

Do grupy manganowców zaliczamy pierwiastki bloku *dsp* o siedmiu dodatnich rdzeniach – mangan, technet, ren i otrzymany sztucznie w 1976 r. pierwiastek o liczbie atomowej 107, o rekomendowanej przez IUPAC nazwie Bohrium – Bh w miejsce obecnie używanej tymczasowej nazwy – „Unnilseptium – Uns”. Również technet jest pierwiastkiem otrzymywanym sztucznie, nie mającym trwałych izotopów. Chemia technetu jest jednak poznana dobrze ze względu na możliwości otrzymywania go w znacznych ilościach, jako ubocznego produktu przy eksploatacji reaktorów atomowych. Technet ma trzy izotopy o długich półokresach rozpadu:

- ^{97}Tc , $\tau_{1/2} = 2,6 \cdot 10^5$ lat, rozpad – wychwyt K,
- ^{98}Tc , $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^6$ lat, rozpad – β^- ,
- ^{99}Tc , $\tau_{1/2} = 2,2 \cdot 10^6$ lat, rozpad – β^- .

Charakterystyka rdzeni manganowców jest podana w tabl. 61.

Tablica 61
Charakterystyka rdzeni manganowców

Właściwości \ Pierwiastek		Mn	Tc	Re
Liczba atomowa		25	43	75
Stabilne izotopy [%]		55 – 100	(97 – 99**) niestab.	185 – 37,07 187* – 62,83
$^{187}\text{Re}^*$, $\tau_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ lat, β^- ^{97}Tc , $\tau_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ lat, EC ^{98}Tc , $\tau_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ lat, β^- ^{99}Tc , $\tau_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ lat, β^-				
Masa atomowa [j.m.a.]		54,9380	(98)	186,2
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		1060	–	0,0007
Struktura rdzeni		$K^2 L^8 M^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^8$
Energie jonizacji rdzeni [eV]		194	162	
Energie wiązania elektronów przez rdzenie M^{7+} [eV]	1	119,3	94	79
	2	95,0	76	65
	3	72,4	59,1	51
	4	51,2	42,5	37,7
	5	33,7	31,9	29,
	6	15,6	14,3	16,6
	7	7,4	7,2	7,9
Promienie jonowe dla $k_f = 6$ [pm]	M^{2+}	64,5		
	M^{3+}	82 _{HS}		
Promienie atomowe [pm]		130	135,8	137

3.4.5.2. Fazy metaliczne i kationy manganowców

Fazy metaliczne technetu i renu krystalizują w heksagonalnych sieciach krystalicznych najgęstszego upakowania z parametrami komórek elementarnych podanymi w tabl. 62. Nie stwierdzono u nich odmian polimorficznych. Natomiast metaliczny mangan wykazuje znaczny polimorfizm, tworząc pod ciśnieniem 0,1 MPa cztery fazy krystaliczne – tabl. 62.

Tablica 62
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiastkowych faz chromowców

Fazy metaliczne	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]		Z
				<i>a</i>	<i>c</i>	
Mn (α , IV)	293 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>I43m</i>	891,36		58
Mn (β , III)	> 980 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>P4₃2</i>	631,44		20
Mn (γ , II)	1368 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Fm3m</i>	386,23		2
Mn (δ , I)	1413 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	308,05		2
Tc	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	<i>P6₃/mmc</i>	273,5	438,8	2
Re	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	<i>P6₃/mmc</i>	276,0	445,8	2

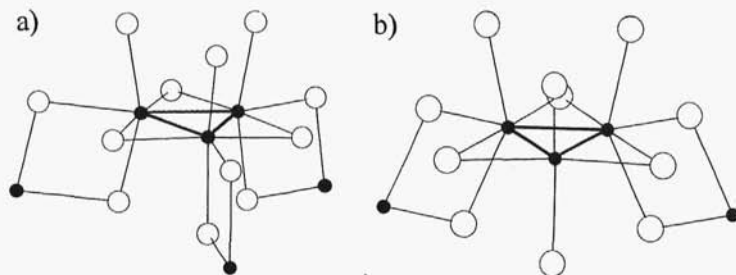
W temperaturze 293 K jest trwała, nietypowa dla metali, faza regularna o wysokiej stechiometrii komórki $[\alpha\text{-Mn, MnIV}]$, która w temperaturze 100 K (punkt Neela) ulega przemianie fazowej II rodzaju, przechodząc bez zmiany struktury krystalicznej, ze stanu antyferromagnetycznego w paramagnetyczny. Faza $\alpha\text{-Mn}$ w temperaturze ~ 980 K ulega przemianie w fazę $[\beta\text{-Mn, MnIII}]$, z również nietypową dla metali regularną siecią krystaliczną, która z kolei w temp. 1360 K przekształca się w fazę $[\gamma\text{ Mn, MnII}]$ o typowej dla metali regularnej, zewnętrznie centrowanej sieci, by wreszcie w 1410 K przejść w fazę $[\delta\text{-Mn, MnI}]$ o sieci regularnej wewnętrznie centrowanej.

Spośród manganowców jedynie mangan tworzy proste kationy. Wyso-kospinowy, pięcioelektronowy, kation Mn^{2+} jest w porównaniu z jonami sąsiednich pierwiastków $dsp - \text{Cr}^{2+}$ i Fe^{2+} , wyjątkowo stabilny również w roztworach wodnych.

Technet, którego chemia jest najslabiej zbadana, oraz ren, albo nie tworzą związków na niskich stopniach utlenienia, albo są to związki zawierające grupy rdzeni z wiązaniami M-M o budowie klasterowej, wiążące proste aniony wiązaniami kowalencyjnymi. W związkach jonowych z fluorowcami kationy Mn^{2+} wykazują ośmiościenne otoczenie koordynacyjne z odległościami Mn-X wynoszącymi odpowiednio – dla MnF_2 (struktura typu rutylu) 4×212 i 2×209 pm, w MnCl_2 , MnBr_2 i MnI_2 (struktury warstwowe) odległości Mn-X wynoszą odpowiednio – 255, 273 i 292 pm. Również w związkach kationu Mn^{2+} z anionami tlenowców, jego koordynacja jest ośmiościenna, a odległości Mn-T wynoszą odpowiednio dla MnO , MnS i MnSe (struktury typu NaCl) – 222, 262 i 272 pm.

Wśród związków manganowców na +3 stopniu utlenienia z fluorowcami, za jonowy można uznać MnF_3 (typ struktury ReO_3), w którym jon Mn^{3+} ma ośmiościenne otoczenie, z odległościami Mn-F, zniekształconymi w wyniku efektu Jahna-Tellera (4 elektro-ny walencyjne), wynoszącymi 2×179 , 2×191 i 2×209 pm. Pozostałe związki o stechiometrii MX_3 , głównie renu, nie mają budowy jonowej. ReCl_3 jest zbudowany z cząsteczek Re_3Cl_9 , w których centrum koordynacji stanowi trójkątny układ trzech rdzeni renu Re_3^{9+} ($e_v = 4$), powiązanych wiązaniami σ i π o długości 249 pm. Rdzenie renu wiążą 12 ligandów Cl^- , z których trzy mostkowe znajdują się w płaszczyźnie trójkąta nad jego bokami. Trzy inne, też

leżące w płaszczyźnie, są powiązane z rdzeniami renu w wierzchołkach i są ligandami mostkowymi wiążącymi klaster w warstwy. Pozostałe 6 anionów Cl^- tworzy wiązania z rdzeniami renu prostopadłe do płaszczyzny cząsteczki i trzy z nich są również mostkowe, należące do sąsiednich klasterów (rys. 153a). Identyczną strukturę ma Re_3Br_9 .



Rys. 153. Struktury: a) ReCl_3 , b) ReI_3

W ReI_3 , o strukturze łańcuchowej, podstawową jednostką nie jest klasterek $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ mający z sąsiednimi 3 wspólne ligandy Cl^- tworząc warstwę, lecz klasterek $\text{Re}_3\text{I}_{11}^{2-}$, w którym jeden z rdzeni renu, trójrdeniowego centrum koordynacji, jest pozbawiony wierzchołkowego ligandu I^- . Klaster $\text{Re}_3\text{I}_{11}^{2-}$ są powiązane z sąsiednimi przez 4 ligandy mostkowe, tworząc łańcuchy (rys. 153b).

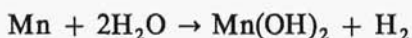
Do jonowych związków można zaliczyć Mn_2O_3 , w jego odmianie zaliczanej do tzw. grupy tlenków $\text{C-M}_2\text{O}_3$, kationy Mn^{3+} mają koordynację ośmiościenną, połowa z nich, regularną z odległościami Mn-O 200 pm, druga połowa zniekształconą z odległościami od 189 do 224 pm.

Fazy metaliczne manganowców wykazują zróżnicowaną reaktywność, typową dla poszczególnych grup metali *dsp*. Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych manganowców jest podana w tabl. 63.

W reakcjach fazy metaliczne manganowców mogą być reduktorami (red) lub reduktorami i jednocześnie kwasami (red-ac). Metaliczny mangan wyróżnia się nie tylko wśród manganowców, lecz wśród wszystkich typowych pierwiastków *dsp*, swoją wysoką reaktywnością, reaguje z wodą, a jeszcze łatwiej z kwasami, wydzielając wodór i utleniając się do kationów Mn^{2+} .

Tablica 63
Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwastkowych faz manganowców

Właściwości faz metalicznych	Mn	Tc	Re
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7,47	11,5	21,04
Temperatura topnienia [K]	1517	2445	3453
Temperatura wrzenia [K]	2235	5150	~5900
Praca wyjścia [eV]	4,52	4,4	4,9
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	286		793
Przewodnictwo elektryczne w temp. 300 K [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	0,54	4,43	5,18
Potencjał normalny [V]	$\text{Mn}^{2+} - 1,05$		
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$\alpha \text{ Mn } + 1,21 \cdot 10^{-7}$	$+ 3,1 \cdot 10^{-8}$	$+ 4,56 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	7,82	49,8	47,9
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	26,3	25	25,5
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	32,0	33,5	36,9

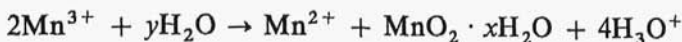


W reakcjach z O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 i I_2 metaliczny mangan utlenia się głównie do jonów Mn^{2+} i Mn^{3+} , tworząc odpowiednio Mn_3O_4 , MnF_2 , MnF_3 i MnF_4 , MnCl_2 , MnBr_2 i MnI_2 .

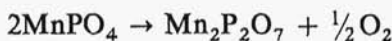
Znacznie mniej reaktywne są fazy metaliczne technetu i renu. Nie są utleniane przez kationy wodorowe w roztworze. Roztwarzają się w kwasach utleniających, w HNO_3 i stężonym H_2SO_4 oraz w wodzie bromowej, utleniając się do kwasów HTcO_4 i HReO_4 . Sproszkowane metale reagują z O_2 z utworzeniem kowalencyjnych, lotnych tlenków Tc_2O_7 i Re_2O_7 , reagują więc jako reduktory i kwasy w procesie „pseudosprężonym”. Również w podobny sposób reagują z F_2 utleniając się do TcF_5 i TcF_6 oraz ReF_5 i ReF_6 , z siarką tworzą TcS_2 i ReS_2 .

Kationy Mn^{2+} wykazują w reakcjach słabe właściwości utleniające (ox) i silne redukujące i kwasowe (red-ac). W wodnym środowisku zasadowym utleniają się do uwodnionego MnO_2 . Stosując bardzo

silne utleniacze lub utlenianie anodowe, można utlenić jony Mn^{2+} do MnO_4^- . Również w fazie stałej MnO łatwo utlenia się dwutlenem do Mn_2O_3 lub Mn_3O_4 , w obecności zaś tlenków zasadowych możliwe jest jego utlenienie do oksoanionów, np. MnO_4^{3-} . Kationy Mn^{3+} są w roztworach wodnych niestabilne i szybko ulegają reakcji dysproporcjonacji



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



Właściwości utleniające wykazuje jon Mn^{3+} , ulegając redukcji do Mn^{2+} , np. w reakcji tlenku Mn_2O_3 z H_2 lub w trakcie jego rozkładu termicznego



Kationy Mn^{2+} i Mn^{3+} wykazują również właściwości kwasowe. W roztworach wodnych kationy 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. MnO_2^{2-} , a nawet MnO_4^{6-} czy MnO_3^{3-} , $\text{Mn}_2\text{O}_5^{4-}$, MnBr_4^{2-} , 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.