

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 dziesięciopodstawnych 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

Tablica 69
Charakterystyka rdzeni niklowców

Pierwiastek		Ni	Pd	Pt
Właściwości				
Liczba atomowa		28	46	78
Stabilne izotopy [%] [$^{190}\text{Pt}^*$, $\tau_{1/2} = 6 \cdot 10^{11}$ lat, α]		58 – 67,76 60 – 26,17 61 – 1,25 62 – 3,66 64 – 1,16	102 – 0,96 104 – 10,97 105 – 22,23 106 – 27,33 108 – 26,71 110 – 11,81	190* – 0,0127 192 – 0,78 194 – 32,9 195 – 33,8 196 – 25,3 198 – 7,21
Masa atomowa [j.m.a.]		58,71	106,4	195,09
Struktura rdzeni		$K^2 L^8 M^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^8$
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		99	0,015	0,01
Energie jonizacji rdzeni [eV]		321		
Energie wiązania elektronów przez rdzenie	1	225	178	146
	2	193	155	127
	3	162	132	109
	4	133	111	92
	5	108	90	75
	6	76	65	55
	7	54,9	49	40
	8	35,3	33,4	28,5
	9	18,2	19,4	18,5
	10	7,6	8,3	9,0
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	M^{3+}	60 _{HS}	76	
	M^{2+}	68	86	
Promienie atomowe [pm]		124	137	139

i 392,39 pm dla platyny (298 K) oraz $Z = 4$. Nie stwierdzono odmian ciśnieniowych faz metalicznych tych pierwiastków. Metaliczny nikiel w temp. 631 K ulega przemianie fazowej II rodzaju, przechodząc ze stanu ferromagnetycznego w paramagnetyczny.

Pierwiastki tej grupy tworzą jedynie kationy na +2 stopniu utlenienia. Należą do nich kationy niklu Ni^{2+} , stabilne w roztworach wod-

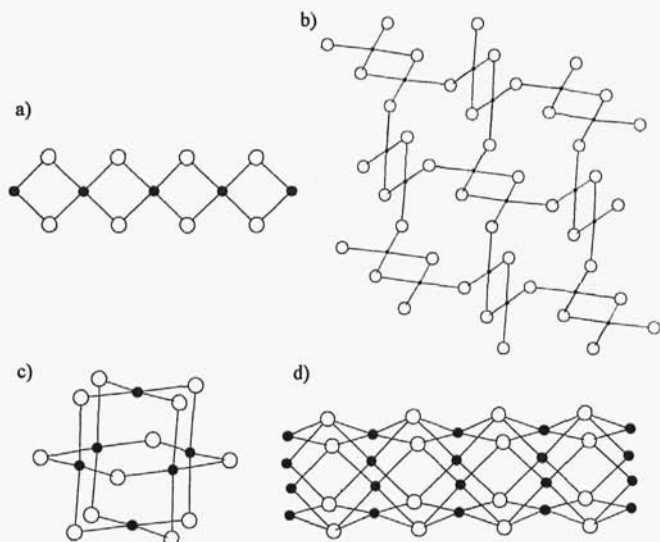
nych i tworzące wiązania jonowe w fazie stałej oraz uwodnione kationy Pd^{2+} , istniejące w silnie kwaśnych roztworach chloranu(VII), które jednak w fazie stałej tworzą układy o znacznym udziale wiązania kowalencyjnego.

W fazie stałej wszystkie trzy pierwiastki tworzą z jonami fluorowców X^- oraz tlenowców T^{2-} związki na +2 stopniu utlenienia o stechiometriach MX_2 i MT , w których największy udział wiązania jonowego wykazują związki niklu(II).

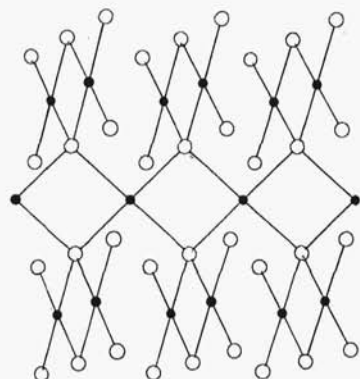
W związkach NiX_2 kationy Ni^{2+} mają ośmiościenną koordynację z odległościami Ni-X wynoszącymi odpowiednio: 200 pm w NiF_2 (struktura typu rutylu), 234, 258 i 278 pm w NiCl_2 , NiBr_2 i NiI_2 (struktury warstwowe). Koordynację ośmiościenną wykazuje również pallad(II) w PdF_2 , krystalizujący w typie sieci rutylu, z odległościami Pd-F wynoszącymi 218 pm. PdF_2 jest jednym z nielicznych paramagnetycznych związków palladu mających niesparowane elektrony na orbitalach d , nieznany jest natomiast fluorek platyny(II). Związki palladu(II) i platyny(II) z chlorowcami o stechiometriach MX_2 mają już odmienne struktury. Kationy Pd^{2+} i Pt^{2+} mają w nich otoczenie płaskie kwadratowe, a znaczne zróżnicowanie struktur krystalicznych tych związków jest wynikiem różnego sposobu łączenia kwadratowych jednostek MX_4 , poprzez uwspólnienie anionów X^- , aż do uzyskania stechiometrii MX_2 . Najprostsze struktury w postaci łańcuchów (rys. 155a) występują w $\alpha\text{-PdCl}_2$, PdBr_2 i $\alpha\text{-PdI}_2$, odległości Pd-X w tych związkach wynoszą odpowiednio: 231, 244–245 i 260 pm. Związki $\beta\text{-PdI}_2$, PtI_2 mają budowę warstwową (rys. 155b). Warstwy są zbudowane z dimerów M_2I_6 połączonych przez wierzchołkowe aniony I^- . Odmiany $\beta\text{-PdCl}_2$ i $\beta\text{-PtCl}_2$ mają budowę klastrową i są utworzone z połączonych w elektroobojętne klastery jednostek MCl_4 (rys. 155c), zaś $\alpha\text{-PtCl}_2$ ma strukturę tunelową (rys. 155d).

W tlenku niklu NiO , o strukturze NaCl , odległości Ni-O wynoszą 209 pm, a w NiS i NiSe , mających struktury typu NiAs , odległości Ni-Z wynoszą 250 i 238 pm. W przestrzennych strukturach PdO i PtO występuje kwadratowa koordynacja wokół rdzeni, a odległości Pd-O i Pt-O są prawie identyczne i wynoszą 202 pm (rys. 156).

Nikiel i platyna nie tworzą związków na +3 stopniu utlenienia z fluorowcami, jedynie pallad tworzy fluorek PdF_3 (o strukturze typu ReO_3) z odległościami Pd-F wynoszącymi 204 pm. Związki PtCl_3 ,

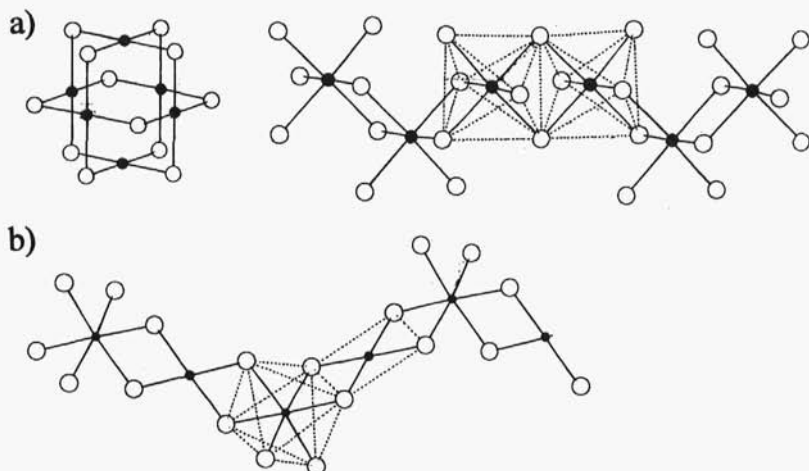


Rys. 155. Struktury chlorowcowych związków palladu i platyny: a) łańcuchy w α -PdCl₂, α -PdI₂ i PdBr₂, b) warstwy w β -PdI₂ i PtI₂, c) klastery w β -PdCl₂ i β -PtCl₂, d) tuby w α -PtCl₂



Rys. 156. Fragmenty struktur PtO i PdO

PtBr₃ i PtI₃ zawierają rdzenie platyny na +2 i +4 stopniu utlenienia. Na strukturę PtBr₃ składają się klastery Pt₆Br₁₂ (takie jak w β -PtCl₂) z platyną na +2 stopniu utlenienia i odległościami Pt-Br wynoszącymi 244–246 pm, oraz łańcuchy o stechiometrii PtBr₄, zbudowane ze skondensowanych poprzez przeciwległe krawędzie, ośmiościanów PtBr₆, z odległościami Pt-Br 244–257 pm (rys. 157a). Związek PtI₃ zbudowany jest z łańcuchów, w których



Rys. 157. Fragmenty struktur: a) PtBr_3 , b) PtI_3

na przemian występują rdzenie platyny(II) z koordynacją kwadratową (Pt-I 261–262 pm) oraz platyny(IV) z koordynacją ośmiościenną (Pt-I 265–274 pm), rys. 157b.

Fazy metaliczne niklowców wykazują cechy reagentów typowe dla faz metalicznych pierwiastków bloku *dsp*. Wykazują więc różnicowane cechy reduktorów, reduktorów i kwasów oraz cechy utleniające. Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych niklowców jest podana w tabl. 70.

Najsilniejsze właściwości redukujące ma wśród niklowców metaliczny nikiel. Ujemna wartość potencjału normalnego uzasadnia jego roztworzenie w roztworach wodnych kwasów mineralnych



choć stężony roztwór kwasu azotowego pasywuje lity nikiel. Lite metale w reakcjach z O_2 , w podwyższonych temperaturach, również ulegają pasywacji. Sproszkowany metaliczny nikiel w bezpośrednich reakcjach z dwufluorowcami, dwutlenem czy siarką tworzy jonowe związki dwufluorowcowe NiX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), tlenek NiO i siarczek NiS . Również sproszkowany pallad powoli reaguje z roztworami kwasów utleniających – stężonym azotowym i wodą królewską. W podwyższonych temperaturach reaguje z dwufluorowcami, dwutlenem i siarką, tworząc głównie połączenia na +2

stopniu utlenienia (z F_2 pallad tworzy PdF_4), jednak ze znaczniejszym udziałem wiązania kowalencyjnego niż w połączeniach niklu. Najmniej reaktywna jest metaliczna platyna, nie reaguje z dwutlenem, z fluorem wykazuje już zdecydowanie właściwości redukujące i silnie kwasowe, tworząc kowalencyjne fluorki PtF_6 ($t_{\text{wrzenia}} 342,2\text{ K}$) i PtF_5 , a z pozostałymi fluorowcami tworzy związki na +4 stopniu utlenienia PtX_4 .

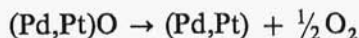
Tablica 70

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz niklowców

Pierwiastek	Ni	Pd	Pt
Właściwości faz metalicznych			
Gęstość [$g \cdot cm^{-3}$]	8,9	12,1	21,5
Temperatura topnienia [K]	1726	1825	2046
Temperatura wrzenia [K]	3005	3412	~4100
Praca wyjścia [eV]	4,50	4,8	5,32
Energia sieci krystalicznej [$kJ \cdot mol^{-1}$]	426	390	510
Przewodnictwo elektryczne [$MS \cdot m^{-1}$]	14,62	9,26	9,43
Potencjał normalny [V] M^{2+}/M^0	$Ni^{2+} -0,23$	$Pd^{2+} +0,987$	$Pt^{2+} +1,188$
Przenikalność magnetyczna [$kg^{-1} \cdot m^3$]	ferromagnetyk	$+6,7 \cdot 10^{-8}$	$+1,3 \cdot 10^{-8}$
Przewodnictwo cieplne w 300 K [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	90,7	71,8	71,6
Ciepło właściwe c_p [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	26,1	26,0	25,9
Entropia molowa [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	29,9	37,6	41,6

Fazy metaliczne niklowców wykazują również właściwości redukujące i kwasowe (red-ac) utleniając się, w wyniku stapiania z silnie zasadowymi nadtlenkami lub wodorotlenkami, do połączeń na wyższych stopniach utleniania. Reakcje te są szczególnie ważne dla palladu i platyny. Pozwalają one na przeprowadzenie tych pierwiastków do roztworu. Jednocześnie można w ten sposób otrzymać związki z drobinami niklowców na wysokich stopniach utleniania, np. z tlenoanionami niklowców(IV) – NiO_3^{2-} , PdO_3^{2-} czy PtO_3^{2-} .

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 – „Unununium – Uuu”. Pierwiastek ten kończy serię pierwiastków *dsp* VI okresu rdzeniowego.

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