

3.5. Pierwiastki bloku *fdsp*

3.5.1. Ogólna charakterystyka pierwiastków I serii *fdsp*

Do I serii pierwiastków bloku *fdsp* okresu V należy, wyłączając omówione wcześniej dwa pierwiastki nie wykazujące cech blokowych – cez i bar, 14 kolejnych pierwiastków o wzrastających ładunkach rdzeni, rozpoczynając od trójdodatniego lantanu – cer, prazeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul i iterb. Jeden z tych pierwiastków – promet nie ma stabilnych izotopów. Znana jest duża liczba izotopów prometu, wśród których izotop o liczbie masowej 148 ma największy półokres rozpadu, wynoszący 42 doby.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 73.

3.5.1.1. Fazy metaliczne i kationy pierwiastków I serii *fdsp*

Fazy metaliczne pierwiastków bloku *fdsp* okresu V charakteryzują się znacznym polimorfizmem temperaturowym i ciśnieniowym. W tablicach 74 i 74a podano charakterystykę krystalograficzną faz tworzonych przez te pierwiastki, a w tabl. 75 podano temperatury lub ciśnienia ich przejść fazowych I i II rodzaju.

Większość faz metalicznych tych pierwiastków krystalizuje w zwykłych warunkach w układzie heksagonalnym najgęstszego upakowania, typu dwu- i czterowarstwowego, a samar dziewięciowarstwowego. Jedynie metaliczny europ ma strukturę regularną wewnętrznie centrowaną, a iterb – regularną najgęstszego upakowania. Wiąże się to z ich siedmio- i czternastoelektronową konfiguracją elektronową na orbitalach *f*, a w związku z tym z udziałem jedynie dwóch elektronów w wiązaniu metalicznym, co powoduje anormalny, w porównaniu z innymi, wzrost promieni metalicznych tych pierwiastków. Interesujące jest zachowanie się metalicznego iterbu pod zwiększonym ciśnieniem – przy ok. 2 MPa metal ten staje się półprzewodnikiem, by przy 4 MPa stać się znów przewodnikiem metalicznym. Zmianie tej towarzyszy przemiana strukturalna z układu regularnego najgęstszego upakowania na regularny wewnętrznie centrowany, co wiąże się ze zmianą promieni metalicznych ze 194 pm przed przemianą, na 175 pm po przemianie. Oznacza to, że po przemianie w wiązaniu metalicznym uczestniczy po trzy elektrony na każdy rdzeń iterbu.

Tabela 73

Charakterystyka rdzeni lantanowców

Właściwości	Pierwiastek	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Liczba atomowa		57	58	59	60	61	62	63
Izotopy i ich udział [%]		138 ¹ – 0,09 139 – 99,91	136 – 0,19 138 – 0,25 140 – 88,48 142 – 11,08	141 – 100	142 – 27,11 143 – 12,17 144 ² – 23,85 145 – 8,30 146 – 17,22 148 – 5,73 150 – 5,62	niest.	144 – 3,16 147 ³ – 15,07 148 ⁴ – 11,27 149 ⁵ – 13,84 150 – 7,47 152 – 26,63 154 – 22,56	151 – 47,77 153 – 52,23
¹³⁸ La ¹ ($t_{1/2} = 1,1 \cdot 10^{11}$ lat, EC, β^-)								
¹⁴⁴ Nd ² ($t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^{15}$ lat, α)								
¹⁴⁷ Sm ³ ($t_{1/2} = 1,1 \cdot 10^{11}$ lat, α)								
¹⁴⁸ Sm ⁴ ($t_{1/2} = 8 \cdot 10^{15}$ lat, α)								
¹⁴⁹ Sm ⁵ ($t_{1/2} = 1 \cdot 10^{16}$ lat, α)								
Masa atomowa [j.m.a.]		138,905	140,12	140,907	144,24	144,912	150,36	151,96
Struktura rdzeni		$K^2 L^6 M^{18} N^{18} O^8$						
Energie wiązania ostatnich elektronów przez rdzenie lantanowców [eV]			70	57	60	62	63	63
	Ln ⁵⁺	50	36,76	38,98	40,4	41	41	43
	Ln ⁴⁺							
	Ln ³⁺	19,18	20,98	21,62	22,10	22,3	23,4	24,92
	Ln ²⁺	11,06	10,85	10,55	10,73	10,90	11,07	11,07
	Ln ⁺	5,58	5,65	5,42	5,49	5,55	5,63	5,63
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		35	66	9,1	40		7,0	2,1
Promienie kationów [pm]		–	80					
	Ln ⁴⁺							
	Ln ³⁺	104,5	103,4	99,7	98,3	97	95,8	94,7
	Ln ²⁺							117
Promienie atomowe [pm]		187,7	182,4	182,8	182,2	181	180,2	204,1

Tabela 73

Charakterystyka rdzeni lantanowców (cd.)

Właściwości	Pierwiastek	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Liczba atomowa		64	65	66	67	68	69	70
Izotopy i ich udział [%]		152 ⁶ – 0,20 154 – 2,15 155 – 14,73 156 – 20,47 157 – 15,68 158 – 24,87 160 – 21,90	159 – 100	156 – 0,05 158 – 0,09 160 – 2,29 161 – 18,88 162 – 25,53 163 – 24,97 164 – 28,18	165 – 100	162 – 0,14 164 – 1,56 166 – 33,41 167 – 22,94 168 – 27,07 170 – 14,88	169 – 100	168 – 0,13 170 – 3,63 171 – 14,31 172 – 21,82 173 – 16,13 174 – 31,84 176 – 12,73
Masa atomowa [j.m.a.]		157,25	158,9254	162,503	164,9804	167,26	168,9342	173,04
Struktura rdzeni		$K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$						
Energie wiązania ostatnich elektronów przez rdzenie lantanowców [eV]	Ln ⁵⁺	64,8	66,5	62,1	63,9	65,1	65,4	65,6
	Ln ⁴⁺	44,0	39,8	41,5	42,5	42,6	42,7	43,7
	Ln ³⁺	20,6	21,91	22,8	22,84	22,74	23,68	25,03
	Ln ²⁺	12,1	11,52	11,67	11,80	11,93	12,05	12,17
Częstość występowania w skorupie ziemskiej [ppm]	Ln ⁺	5,98	5,98	5,93	6,02	6,10	6,18	6,25
		6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1
Promienie kationów [pm]	Ln ⁴⁺							
	Ln ³⁺	93	92,3	91,2	90,1	89	88	86,8
	Ln ²⁺							
Promienie atomowe [pm]		180,1	178,3	177,5	176,7	175,6	174,4	199,36

Tablica 74

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych faz lantanowców

Fazy lantanowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]				Z
				a	b	c	α, β, γ	
α -La, LaIII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	377		1215,9		4
β -La, LaII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Fm3m$	529,6				4
γ -La, LaI	1160 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	426				2
α -Ce, CeIV	77 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Fm3m$	485				4
β -Ce, CeIII	298 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	367,3		1180,2		4
γ -Ce, CeII	296 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Fm3m$	516,01				4
δ -Ce, CeI	1030 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	412				2
α -Pr, PrII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	367,25		1183,5		4
β -Pr, PrI	1094 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	413				2
γ -Pr, PrIII	293 K, 4 GPa	regularny	$Fm3m$	488				4
α -Nd, NdII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	365,8		1180		4
β -Nd, NdI	1156 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	413				2
γ -Nd, NdIII	293 K, 5 GPa	regularny	$Fm3m$	480				4
α -Sm, SmII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$R-3m$	362,1		2635		9
β -Sm, SmI	$p_{\text{norm.}}$	regularny						
γ -Sm, SmIII	293 K po 623 K; $p_{\text{norm.}}$ po 4 GPa	heksagonalny	$P6_3/mmc$	361,8		1166		4
Eu	298 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	458,2				2
α -Gd, GdII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	363,6		578,26		2
β -Gd, GdI	> 1535 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im3m$	406				2

Tablica 74

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych faz lantanowców (cd.)

Fazy lantanowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]				Z
				a	b	c	α, β, γ	
γ -Gd, GdIII	293 K, 3,5 GPa	heksagonalny	$R\bar{3}m$	349		2560		9
α -Tb, TbII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	360,1		569,36		2
β -Tb, TbI	> 1560 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	402				2
γ -Tb, TbIII	293 K, 6 GPa	heksagonalny	$R\bar{3}m$	341		2450		9
α' -Dy, DyII	> 84 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy	$Cmcm$	359,5		564,75		4
α -Dy, DyII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	359,6		564,75		2
β -Dy, DyI	> 1657 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	398				2
γ -Dy, DyIII	293 K, 7,5 GPa	heksagonalny	$R\bar{3}m$	334		2450		9
α -Ho, HoII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	357,7		561,58		2
β -Ho, HoI	> 1701 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	396				2
γ -Ho, HoIII	293 K, 8,5 GPa	heksagonalny	$R\bar{3}m$	356,8		2528		9
ErI	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	355,88		558,74		2
	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	353,75		555,46		2
α -Tm, TmI	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$R\bar{3}m$	332,7		2348		9
β -Tm, TmII	293 K, 11,6 GPa	heksagonalny	$P6_3/mmc$	387,99		638,59		2
α -Yb, YbIII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$Fm\bar{3}m$	548,62				4
β -Yb, YbII	293 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	444				2
γ -Yb, YbI	> 1065 K, 5 GPa	regularny	$Im\bar{3}m$					

Tabela 75

Przejścia fazowe metalicznych lantanowców

Ln	Temperatury przemian fazowych I rodzaju [K]				Przejścia ciśnieniowe (p, T) p [GPa] T [K]	Temperatury przemian II rodzaju
	Ciśnienie normalne					
La	$\alpha \rightarrow \beta$ 541	$\beta \rightarrow \gamma$ 1137		t_i 1194		T_N – temp. Neela [paramagn.(P) \rightarrow antyferromagn.(AF)] T_C – temp. Curie [antyferromagn.(AF) \rightarrow ferromagn.(F)] T_M – temp. przejścia magnetycznego T_K – temp. przejścia w stan nadprzewodzący $T_K - 4,87$
Ce	$\alpha \rightarrow \beta$ 143	$\beta \rightarrow \gamma$ 348	$\gamma \rightarrow \delta$ 983	t_i 1072	$\delta \rightarrow \epsilon$ (6,5; 293)	$\beta \rightarrow \beta' T_N - 12,8 \text{ P} \rightarrow \text{AF}$; $\gamma \rightarrow \alpha$ 0,7 GPa, 298 (przejście elektronowe f \rightarrow pasmo przewodnictwa)
Pr	$\alpha \rightarrow \beta$ 1069			t_i 1204	$\beta \rightarrow \gamma$ (4; 293)	$\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \zeta$ (8;12;30; 293)
Nd	$\alpha \rightarrow \beta$ 1128			t_i 1294	$\beta \rightarrow \gamma$ (5; 293)	$T_N - 20 \text{ P} \rightarrow \text{AF}$
Pm				t_i 1441		
Sm	$\alpha \rightarrow \beta$ 1190			t_i 1350	$\beta \rightarrow \gamma$ (4; 293)	$T_N - 14 \text{ P} \rightarrow \text{AF}$
Eu	α			t_i 1095		$T_N - 90 \text{ P} \rightarrow \text{AF}$, przejście elektronowe przy 765
Gd	$\alpha \rightarrow \beta$ 1535			t_i 1586	$\beta \rightarrow \gamma$ (2,5; 293)	$T_{C_{Gd}} - 291,8$ i $T_{N_{Gd}}$ metatib. – 250
Tb	$\alpha \rightarrow \beta$ 1560			t_i 1629	$\beta \rightarrow \gamma$ (2,5-3,5; 293)	$T_N - 227,5$; $T_C - 220_{\text{AF-F}}$
Dy	$\alpha \rightarrow \beta$ 84	$\beta \rightarrow \gamma$ 1657		t_i 1685	$\beta \rightarrow \gamma$ (5; 293)	$T_{N_{Dy}} - 177,5$; $T_{C_{Dy}} - 83,5$; $T_{N_{Dy}} - 166$
Ho	$\alpha \rightarrow \beta$ 1707			t_i 1747	$\beta \rightarrow \gamma$ (7; 293)	$T_N - 131,6$; $T_C - 17,5$; $T_{N_{Tb}} - 126$
Er	α			t_i 1802	$\alpha \rightarrow \beta$ (9; 293)	$T_N - 84$; $T_C - 19,9$
Tm	α			t_i 1818	$\alpha \rightarrow \beta$ (11; 293)	
Yb	$\alpha \rightarrow \beta \sim 293$	$\beta \rightarrow \gamma$ 1065		t_i 1097		

Szybki wzrost energii wiązania elektronów na orbitalach *f* przez kolejne rdzenie pierwiastków tej serii powoduje, iż wszystkie one tworzą głównie związki na +3 stopniu utlenienia, w których występują w postaci jednordzeniowych kationów Ln^{3+} : od kationu-rdzenia La^{3+} , poprzez kolejne Ln^{3+} z wzrastającą liczbą elektronów *f*, od jednego w Ce^{3+} aż do trzynastu w Yb^{3+} (tabl. 76).

Niewielka liczba słabiej wiązanych elektronów *f* w kationach $\text{Ce}^{3+}(f^1)$ i $\text{Pr}^{3+}(f^2)$ powoduje, że pierwiastki te również tworzą kationy rdzenie $\text{Ce}^{4+}(f^0)$ stabilne w roztworach wodnych oraz kationy $\text{Pr}^{4+}(f^1)$ i $\text{Tb}^{4+}(f^7)$ stabilizujące się jedynie w fazie stałej. Symetryczne wypełnienie podpowłoki *f* siedmioma i czternastoma elektronami jest przyczyną stabilności, trwałych w roztworach wodnych kationów $\text{Eu}^{2+}(f^7)$ i trwałych jedynie w fazie stałej, kationów $\text{Yb}^{2+}(f^{14})$. W niektórych związkach, za jednordzeniowe można również uważać kationy $\text{Sm}^{2+}(f^6)$.

Lantanowce na +2 i niższych stopniach utlenienia tworzą cały szereg związków z prostymi anionami fluorowców X^- (z wyjątkiem F^-). W związkach tych występują one w postaci złożonych, metalicznych podsieci kationowych o różnej budowie. W LaCl , LaBr , GdCl , TbCl i TbBr podsieć kationowa Ln^+ ma budowę warstwową i jest układem połączonych klasterów Ln_6 , z odległościami Ln-Ln wynoszącymi np. w TbCl 352–378 pm. Sposób powiązania klasterów $(\text{Tb}_6^+)_n$ w TbCl przedstawiono na rys. 160a.

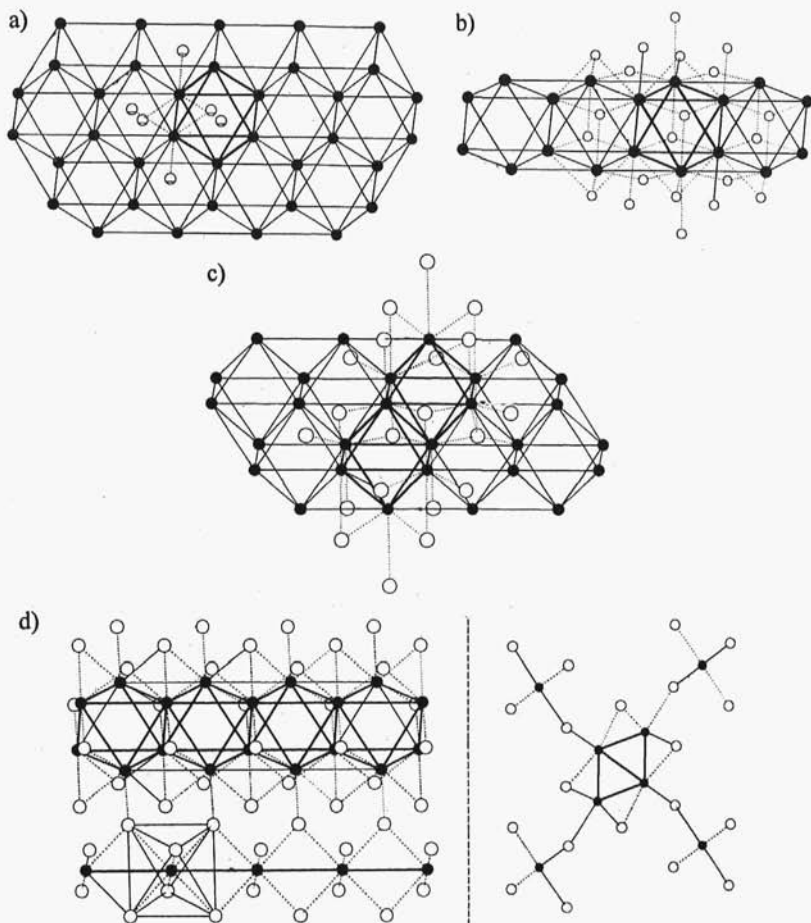
Metaliczne warstwy o stechiometrii Ln^+ są w tych związkach powiązane przez aniony X^- , znajdujące się nad i pod środkami trójkątnych ścian każdego klasteru w warstwie, odległości Tb-Cl w TbCl wynoszą 377 pm.

W związkach Gd_2Cl_3 i Gd_2Br_3 metaliczna podsieć kationowa Ln_2^{3+} ma budowę łańcuchową (rys. 160b). Łańcuchy są zbudowane z powiązanych liniowo, poprzez krawędzie, ośmiościennych klasterów Ln_6 , co prowadzi do stechiometrii łańcuchów $(\text{Ln}_4^+)_n$. Odległości Gd-Gd w klasterowych łańcuchach związku Gd_2Cl_3 wynoszą od 335 do 390 pm. Każdy klaster Gd_6 łańcucha ma, nad czterema trójkątnymi ścianami, tylko z nim związane 4 aniony chlorkowe, pozostałe zaś 6 anionów Cl^- należących do każdego klasteru jest powiązana z rdzeniami gadolinu sąsiednich klasterów, łącząc łańcuchy w strukturę przestrzenną.

Tabela 76

Charakterystyka kationów lantanowców

Ln	Kationy Ln^{n+} <i>f - liczba elektr. f</i>			Standardowe promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	$-\log K_{\text{hydrolyz}}$	Barwa jonów	Liczby koordynacyjne kationów Ln^{3+} w związkach fluorowców LnX_3			
	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}				F^-	Cl^-	Br^-	I^-
La		La_0^{3+}		104,5	10,70	bezbarny	9	9	9	8
Ce		Ce_1^{3+}	Ce_0^{4+}	103,4 ₃₊₊ , 80 ₄₊	9,0 ₃₊₊ , -0,82 ₄₊	bezbarny ₃₊₊ , pomarańczowo- czerwony ₄₊₊	9	9	9	8
Pr		Pr_2^{3+}		99,7 ₃₊₊	8,02	zielony ₃₊₊ , czarny w fazie stałej ₄₊	9	9	8	8
Nd		Nd_3^{3+}		98,3 ₃₊₊	7,90	różowofioletowy	9	9	8	6
Pm		Pm_4^{3+}		97 ₃₊₊		różowy	9	9	8	6
Sm	Sm_6^{2+}	Sm_3^{3+}		95,8 ₃₊₊	7,80	żółty	9	9	6	6
Eu	Eu_7^{2+}	Eu_6^{3+}		117 ₂₊₊ , 94,7 ₃₊₊	7,78 ₃₊₊	siemkowożółty ₂₊₊ , jasnoróżowy ₃₊₊	9	9	6	6
Gd		Gd_7^{3+}		93,0 ₃₊₊	7,82	bezbarny	8	8	6	6
Tb		Tb_8^{3+}	Tb_7^{4+}	92,3 ₃₊₊ , 88 ₄₊₊	7,63 ₃₊₊	jasnoróżowy ₃₊₊ , brązowy w fazie stałej ₄₊₊	8	6	6	6
Dy		Dy_9^{3+}		91,2 ₃₊₊	7,57	żółty	8	6	6	6
Ho		Ho_{10}^{3+}		90,1 ₃₊₊	7,51	żółty	8	6	6	6
Er		Er_{11}^{3+}		89,0 ₃₊₊	7,46	różowofioletowy	8	6	6	6
Tm		Tm_{12}^{3+}		88,0 ₃₊₊	7,42	jasnozielony	8	6	6	6
Yb	Yb_{14}^{2+}	Yb_{13}^{3+}		86,8 ₃₊₊	7,37	zielony ₂₊₊ , bezbarny ₃₊₊	8	6	6	6



Rys. 160. Fragmenty klasterowych struktur fluorowcowych związków lantanowców: a) TbCl , b) Gd_2Cl_3 i Gd_2Br_3 , c) Er_6I_7 , d) Tb_5Br_8 i Gd_5Br_8

Lantanowce tworzą większą liczbę związków z metalicznymi układami rdzeni lantanowców typu klasterowego, np. La_7I_{12} , Er_6I_7 , Tb_6Br_7 , Tb_5Br_8 , Gd_5Br_8 , Er_4I_5 . W Er_6I_7 metaliczny układ rdzeni erbu tworzą podwójne łańcuchy połączonych oktaedrycznych klasterów Er_6 o stechiometrii Er_6^{7+} , powiązanych w sieć przestrzenną związku przez aniony I^- (rys. 160c).

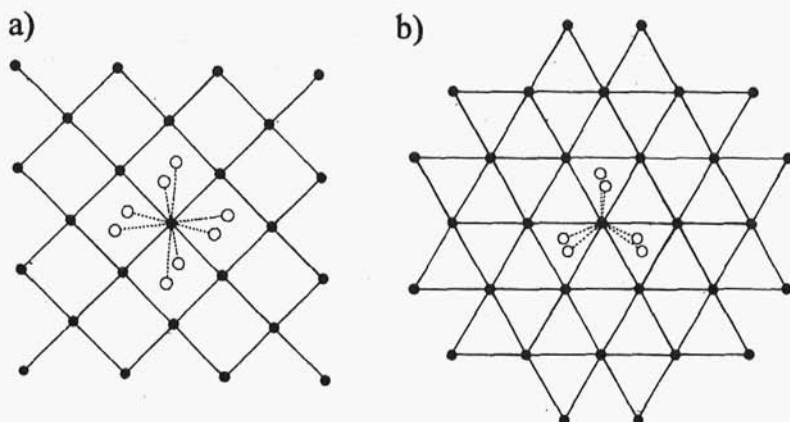
W związkach Tb_5Br_8 i Gd_5Br_8 występują również złożone układy metalicznych podsieci kationowych. Występują tu identyczne jak

w Gd_2Br_3 , łańcuchy skondensowanych klasterów Tb_4^{6+} oraz linio-we układy połączonych rdzeni terbu o stechiometrii Tb^{2+} , z odległościami Tb-Tb wynoszącymi 386 pm. Oba rodzaje metalicznych układów powiązane są przez aniony bromkowe. Sposób ich połączenia podano na rys. 160d. Podsić kationowa w Er_4I_5 ma również budowę łańcuchową z łańcuchami o identycznej budowie jak Gd_4^{6+} i Tb_4^{6+} .

Wśród związków tworzonych przez lantanowce na +2 stopniu utlenienia można wyróżnić związki jonowe zawierające rzeczywiście jednordzeniowe kationy Ln^{2+} : Sm^{2+} , Eu^{2+} i Yb^{2+} oraz pozostałe związki, które mogą być traktowane jako fazy, w których nie występują kationy Ln^{2+} , lecz układy $[\text{Ln}^{3+} \cdot e]^{2+}$ ze swobodnymi elektronami w pasmach przewodnictwa. Udział ilości elektronów zlokalizowanych na rdzeniach i zdelokalizowanych w pasmach przewodnictwa może być różny w poszczególnych związkach.

Typowo jonowe struktury z kationami Ln^{2+} występują w jedynych fluorowcowych związkach LnF_2 , jakie na tym stopniu utlenienia tworzą samar, europ i iterb. Kationy Eu^{2+} i Sm^{2+} mają promienie zbliżone do promienia Sr^{2+} . Tworzą one szereg izostrukuralnych związków z solami strontu, podobnie jak Yb^{2+} , który przypomina pod tym względem kation Ca^{2+} . We fluorkach SmF_2 , EuF_2 i YbF_2 (struktury typu fluorytu – CaF_2), kationy Ln^{2+} mają sześciennie otoczenie, a odległości Eu-F w EuF_2 wynoszą 251 pm. Również pozostałe sole: chlorki, bromki i jodki samaru(II), europu(II) i iterbu(II) mają takie samo otoczenie, jak kationy w jonowych solach z typowymi dwudodatnimi jonami. Odległości Ln-Ln świadczą o braku oddziaływań metalicznych między nimi. Sole SmCl_2 i SmBr_2 są izostrukuralne z PbCl_2 i SrBr_2 . Podobnie związki EuCl_2 , EuBr_2 i EuI_2 mają sieci krystaliczne typu PbCl_2 , SrBr_2 i SrI_2 , z odległościami Eu-X wynoszącymi odpowiednio: Eu-Cl 292–309 pm, Eu-Br 309–328 pm i Eu-I 326–339 pm oraz odległościami Eu-Eu wynoszącymi: 447, 456 i 486 pm.

W innych związkach o stechiometrii LnX_2 występują pomiędzy rdzeniami lantanowców oddziaływania typu metalicznego, np. w LaI_2 występuje warstwowa podsić La^{2+} , w której rdzenie lantanu tworzą płaskie warstwy z odległościami La-La 392 pm, a aniony I^- są rozmieszczone z obu stron warstwy w odległości 335 pm tak, że każdy rdzeń lantanu ma sześciennie otoczenie (rys. 161a). W LaBr_2



Rys. 161. Fragmenty struktur: a) LaI_2 , b) LaBr_2

rdzenie lantanu tworzą warstwę heksagonalną z odległościami La-La wynoszącymi 410 pm, a aniony bromkowe, znajdujące się w odległości 308 pm z obu stron warstwy, tworzą pryzmę trygonalną wokół każdego rdzenia lantanu.

Związki z tlenowcami, zawierające kationy Ln^{2+} – samaru, europu i iterbu, pozbawione właściwości metalicznych, jak również innych lantanowców(II) o właściwościach półprzewodnikowych lub metalicznych, krystalizują na ogół w typie struktury NaCl z $lk = 6$, a odległości Ln-X oraz Ln-Ln wynoszą odpowiednio: w LaS – 293 i 414 pm, LaSe – 303 i 423 pm, LaTe – 321 i 454 pm, EuS – 298 i 421 pm, NdS – 285 i 403 pm.

Najbardziej powszechne są jednak kationy Ln^{3+} , stabilne zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej w jonowych związkach krystalicznych. W tablicy 76 zestawiono charakterystykę kationów Ln^{3+} wraz z liczbami koordynacyjnymi jakie osiągają w związkach jonowych z anionami fluorowców. We fluorkach kationy Ln^{3+} mają duże liczby koordynacyjne wynoszące 11 lub 9, w LaF_3 (struktura minerału tajsonitu LaF_3) występuje otoczenie kationu La^{3+} w postaci zdeformowanej pryzmy trygonalnej przykrytej na wszystkich ścianach, ze znacznie zróżnicowanymi odległościami La-F: $7 \times 242\text{--}248$ pm, 2×264 pm i 2×300 pm. Najczęściej przy opisie liczby koordynacyjnej w LaF_3 nie uwzględnia się dwóch najdalszych anionów fluorkowych, co daje otoczenie w postaci pryzmy

trójściennie nakrytej. Identyczne otoczenie występuje w kolejnych związkach aż do DyF_3 . Kationy Ln^{3+} , od Sm^{3+} do Yb^{3+} , w trójkątach mogą również być otoczone przez 8 anionów F^- w postaci pryzmy dwukrotnie przykrytej. Zwiększanie się promieni anionów Cl^- , Br^- i I^- w związkach LnX_3 , stopniowo ogranicza liczby koordynacyjne kationów Ln^{3+} z 9 do 8 i 6 (ośmiościenne) – tabl. 76.

W tlenkach lantanowców kationy La^{3+} mają różne otoczenie koordynacyjne, co wiąże się z typem struktury tlenku: A- Ln_2O_3 , B- Ln_2O_3 i C- Ln_2O_3 . W tlenkach A- Ln_2O_3 , które tworzą początkowe lantanowce od La do Nd, liczba koordynacyjna kationów wynosi 7, a aniony tlenkowe tworzą wokół nich jednonakryty ośmiościan z odległościami Ln-O, np. w La_2O_3 wynoszącymi: 3×237 , 3×273 i 1×246 pm. W tlenkach B- Ln_2O_3 , które tworzą lantanowce od Sm do Dy, 1/3 kationów ma zniekształconą koordynację ośmiościenną z odległościami Ln-O wynoszącymi np. w Sm_2O_3 od 225 do 256 pm, pozostałe 2/3 kationów ma koordynację 7 w postaci jednonakrytych, zdeformowanych pryzm trygonalnych, z odległościami Ln-O wynoszącymi np. w Sm_2O_3 od 223 do 275 pm.

Kationy na +4 stopniu utlenienia, tworzą trzy pierwiastki – cer, prazeodym i terb. Dla tych trzech pierwiastków, ze względu na ich silne właściwości utleniające na tym stopniu utlenienia, stabilne są jedynie proste związki z anionami X^- i Y^{2-} o najslabszych właściwościach redukujących, do których należą aniony F^- i O^{2-} . W roztworach wodnych trwały jest jedynie kation Ce^{4+} , kationy Pr^{4+} i Tb^{4+} stabilizują się tylko w fazie stałej. Wszystkie trzy kationy we fluorkach LnF_4 mają otoczenie koordynacyjne w postaci antypryzmy o podstawie kwadratowej. W tlenkach CeO_2 , PrO_2 i TbO_2 , z których dwa ostatnie można otrzymać jedynie w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem tlenu, kationy Ln^{4+} również mają liczbę koordynacyjną osiem w postaci sześciennego ich otoczenia przez aniony O^{2-} (tlenki te mają typ struktury fluorytu – CaF_2).

Fazy metaliczne wszystkich lantanowców mają dużą aktywność chemiczną i praktycznie w reakcjach chemicznych wykazują jedynie cechy reduktorów. Charakterystykę fizykochemiczną faz metalicznych tej grupy pierwiastków podano w tabl. 77.

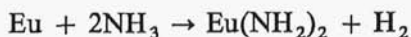
Szczególnie aktywne są fazy metaliczne europu i iterbu – przypominają pod tym względem fazy metaliczne wapniowców. Oba metale rozpuszczają się w ciekłym amoniaku z utworzeniem, zabarwionych

Tablica 77

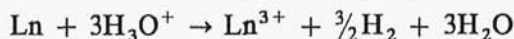
Charakterystyka fizykochemiczna metalicznych faz lantanowców

Właściwości	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Gęstość [g·cm ⁻³]	6,17	6,76 _{γce}	6,78	7,00	7,26	7,54 _{sm}	5,24	7,89	8,2	8,54 _{ady}	8,78	9,04	9,31	6,97
Temperatura topnienia [K]	1194	1072	1204	1294	1441	1350	1095	1586	1629	1685	1747	1802	1818	1097
Temperatura wrzenia [K]	3730	3699	3785	3341	~3000	2064	1870	3539	3396	2835	2968	3136	2220	1466
Praca wyjścia e [eV]	3,3	2,84	2,7	3,3	3,07	3,2	2,54	3,07	3,09	3,09	3,09	3,12	3,12	2,59
Energia sieci kryształicznej [kJ·mol ⁻¹]	369	356,1	354,7	364,7		364,7	364,7	364,7	364,7	364,7				364,7
Przewodnictwo elektryczne [MS·m ⁻¹]	1,77	1,33	1,42	1,56		0,995	1,23	0,70	0,86	1,11	1,11	1,18	0,90	3,7
Potencjał normalny [V]	-2,522	-2,483	-2,462	-2,431	-2,423	-2,414	-2,407	-2,397	-2,391	-2,353	-2,319	-2,296	-2,278	-2,267
Przenikalność magnetyczna [kg ⁻¹ ·m ³]	+1,1·10 ⁻⁸	+2,2·10 ⁻⁷	+4,5·10 ⁻⁷	+4,9·10 ⁻⁷		+1,5·10 ⁻⁷	+2,8·10 ⁻⁶	+6,0·10 ⁻⁵	+1,1·10 ⁻³	+8·10 ⁻⁶	+5,5·10 ⁻⁶	+3,3·10 ⁻⁶	+1,9·10 ⁻⁶	+1,8·10 ⁻⁸
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	13,5	11,4	13,2	16,5	17,9	13,3	13,9	10,2	10,2	10,3	16,2	14,3	16,8	
Ciepło wł. c _p [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	27,1	26,9	27,2	27,45	26,8	29,5	27,7	37,0	28,9	28,16	27,15	28,1	27,0	26,7
Entropia [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	56,9	72	73,1	71,5	72,01	69,6	77,8	68,1	73,05	74,78	74,36	73,14	74,0	59,9

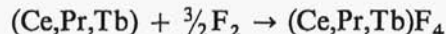
intensywnie na niebiesko, roztworów metali zawierających solwowane elektrony i prawdopodobnie solwowane kationy Ln^{2+} . Roztwory lantanowców w amoniaku wykazują silne właściwości redukujące i powoli rozkładają amoniak z wydzielaniem wodoru



Niskie wartości potencjałów normalnych lantanowców w roztworach wodnych powodują ich utlenianie przez kationy wodorowe drobin wody, a jeszcze łatwiej przez kationy H_3O^+ kwasów



Metale te również łatwo reagują z dwufluorowcami, dwutlenem i innymi tlenowcami, dwuazotem, z fazami fosforu, tworząc przeważnie jonowe związki na +3 stopniu utlenienia lub fazy z niższymi stopniami utlenienia lantanowców. Cer, prazeodym i terb, z silnymi utleniaczami jakimi są F_2 i O_2 tworzą związki na +4 stopniu utlenienia



Prazeodym i terb w reakcji z O_2 , pod normalnym ciśnieniem, tworzą tlenki zawierające te pierwiastki na +3 i +4 stopniu utlenienia, o różnych składach stechiometrycznych z przedziału $\text{LnO}_{1,5}$ – LnO_2 , np. Pr_6O_{11} czy Tb_4O_7 .

Trzy grupy kationów lantanowców Ln^{2+} , Ln^{3+} i Ln^{4+} wykazują różnicowane właściwości utleniające i redukujące.

Kationy Ln^{2+} , z występującym w roztworach wodnych Eu^{2+} i trwałymi w fazie stałej Eu^{2+} , Sm^{2+} i Yb^{2+} , wykazują silne właściwości redukujące, Sm^{2+} i Yb^{2+} są utleniane już przez kationy wodorowe drobin wody



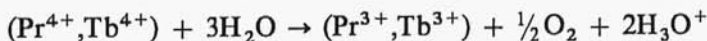
w fazie stałej natomiast, tlenki LnO utleniają się dwutlenem do Ln_2O_3 . Fluorowcowe związki LnX_2 są utleniane przez dwufluorowce do LnX_3 . Właściwości utleniające tych kationów są znikome, a ich redukcja do faz metalicznych jest możliwa na drodze elektrolitycznej w stopionych solach.

Wśród kationów Ln^{3+} , które są stabilne dla wszystkich lantanowców, zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej, właściwości redukujące w roztworze wodnym mają jedynie kationy Ce^{3+} , które mogą być utlenione do Ce^{4+} za pomocą bardzo silnych utleniaczy (takich jak $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i BiO_3^-) lub elektrolitycznie. W fazie stałej natomiast oprócz Ce^{3+} takie właściwości mają również Pr^{3+} i Tb^{3+} . Kationy Ce^{3+} (w tlenku Ce_2O_3 czy we fluorku CeF_3) mogą być utlenione przez O_2 czy F_2 do Ce^{4+} w CeO_2 lub CeF_4 , zaś kationy Pr^{3+} i Tb^{3+} tlenków Ln_2O_3 czy fluorku TbF_3 , do kationów Ln^{4+} niestechiometrycznych tlenków LnO_{2-x} i LnO_2 lub fluorku TbF_4 . Bardzo słabe właściwości utleniające w roztworach wodnych, wykazuje jedynie kation Eu^{3+} , który może być zredukowany do Eu^{2+} elektrolitycznie lub amalgamatem cynkowym. W fazie stałej takie właściwości, aczkolwiek słabe, mają wszystkie kationy Ln^{3+} . Mogą one redukować się do faz, w których występują w postaci kationów Ln^{2+} (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}) lub tworzą fazy, najczęściej metaliczne, na niższych stopniach utlenienia. Często jako reduktory są używane w takich reakcjach fazy metaliczne lantanowców prowadzące do aktów synproporcjonacji red-ox



Redukcja kationów Ln^{3+} do faz metalicznych nie jest możliwa w roztworach wodnych, a w fazie stałej wymaga użycia bardzo silnych reduktorów i prowadzi się ją albo elektrolitycznie w stopionych solach, albo z użyciem metalicznego wapnia jako reduktora.

Kationy Ce^{4+} , Pr^{4+} i Tb^{4+} wykazują bardzo silne właściwości utleniające. W roztworach wodnych stabilny jest tylko Ce^{4+} , natomiast Pr^{4+} i Tb^{4+} utleniają wodę (np. PrF_4 i TbF_4)



Właściwości kwasowe kationów lantanowców są zróżnicowane przez ich stopień utleniania. Najslabiej hydrolizuje w roztworach wodnych kation Eu^{2+} (zachowuje się jak Sr^{2+}) i nie tworzy złożonych anionów zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej. Kationy Ln^{3+} wykazują już dość wyraźne właściwości kwasowe. Hydrolizują w roztworach wodnych w różnym stopniu, na co wskazują ich wykładniki stałych hydrolizy zamieszczone w tabl. 76 i mają

zdolność do wiązania większej liczby prostych anionów fluorowcowych czy tlenkowych z utworzeniem złożonych podsieci anionowych, np. CeF_4^- , NdCl_4^- , NdO_2^- , TmO_3^{3-} .

3.5.2. Ogólna charakterystyka pierwiastków II serii *fdsp*

Formalnie II seria pierwiastków bloku *fdsp* okresu VI rozpoczyna się od fransu i radu, które ze względu na małe ładunki rdzeni, omówione zostały w grupie pierwiastków pozbawionych cech blokowych. Do wykazujących cechy *fdsp* zaliczymy pierwiastki o wzrastających ładunkach rdzeni, rozpoczynając od trójdatniego aktynu – przez tor, protaktyn, uran, neptun, pluton, ameryk, kiur, berkel, kaliforn, einstein, ferm, mendelejew i nobel z szesnastodatkim rdzeniem, kończący tę serię. Wszystkie pierwiastki tej serii nie mają stabilnych izotopów, a większość z nich została otrzymana w sztucznych przemianach jądrowych i ma bardzo krótkie okresy połowicznego rozpadu.

Najwcześniej zostały odkryte pierwsze cztery pierwiastki tej serii. Pierwszym pierwiastkiem, odkrytym w 1789 roku przez Klaprotha, był uran. Tor został odkryty w 1828 roku przez Berzeliusa, aktyn w 1899 przez Debierne'a, a protaktyn w 1913 roku przez Fajansa i Göhringa. Odkrycia dalszych pierwiastków następowały po 1939 roku, po odkryciu syntezy jądrowej przez Hahna i Strassmana. W 1940 roku odkryto neptun i pluton, powstające w wyniku napromieniowywania jąder uranu neutronami i deutronami. W 1944 roku, w wyniku fuzji jąder plutonu z neutronami i helionami, otrzymano ameryk i kiur, a w latach 1949–1950 z jąder ameryku i kiuru w fuzji z helionami dokonano syntezy berkelu i kalifornu. Tworzenie się einsteinu i fermu stwierdzono w 1952 roku w czasie pierwszych eksplozji termojądrowych, jako wynik wiązania neutronów przez jądra uranu. W wyniku dalszych eksperymentów, polegających na bombardowaniu jąder kiuru jądrami węgla, otrzymano w 1958 roku ostatni z tej serii, nobel, a w 1961 roku, z jąder kalifornu i boru – lorens, pierwiastek o liczbie atomowej 103, który jest strukturalnie wiodący dla czwartej serii *dsp* okresu VI. Przez ostatnich trzydzieści lat w podobnych eksperymentach zsyntezowano pierwiastki całej czwartej serii *dsp*, aż do ostatniego o liczbie atomowej 111, należącego do miedziowców, a na początku 1996 roku