

PIERWIASTKI PRZEJŚCIOWE I WEWNĄTRZPRZEJŚCIOWE

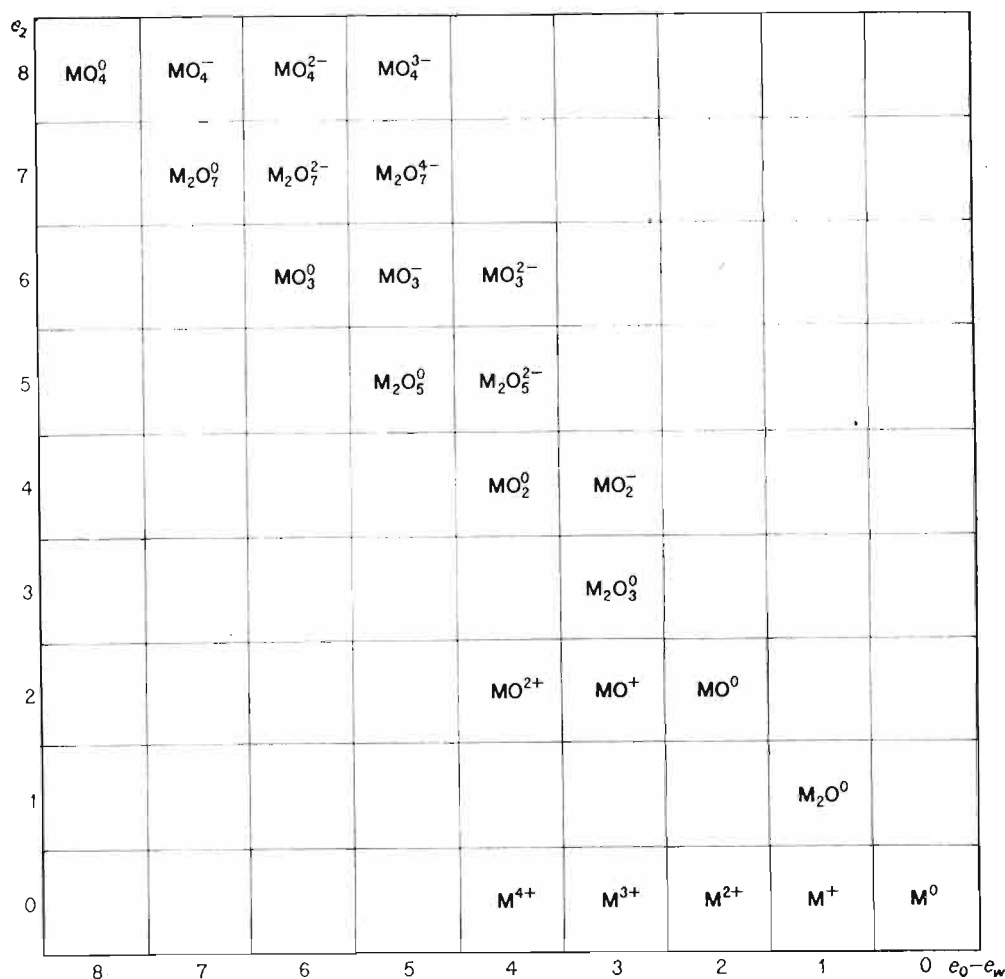
A. Wykład

5.1. Ogólne właściwości chemiczne pierwiastków przejściowych

Pierwiastki przejściowe różnią się od pierwiastków głównych charakterem otoczenia walencyjnego — mają trzy podpowłoki walencyjne: d , s i p . Zgodnie z tym elektrony walencyjne i ligandy mogą obsadzać większą liczbę orbitali niż to miało miejsce w przypadku pierwiastków głównych.

Pierwiastki przejściowe w odróżnieniu od pierwiastków głównych mają zdolność wiązania elektronów „wolnych” (e_w) tylko na podpowłoce walencyjnej d . Podpowłoki s i p mogą być natomiast obsadzone jedynie elektronami „zajętymi” (e_z) ligandów, takich jak anion fluorkowy, anion tlenkowy czy azotkowy. Zdolność do wiązania elektronów jedynie na podpowłoce d , a wymienionych ligandów głównie na podpowłoce sp stwarza sytuację, w której podpowłoki s i p niezależnie od liczby wolnych elektronów (e_w) mogą być w całości wypełnione tylko ligandami. Stąd też wpływ liczby elektronów „wolnych” na strukturę połączeń z tlenem czy fluorem jest inny i sprowadza się właściwie do wpływu na zmianę ładunku centrum koordynacji.

Rozpatrzmy np. mangan, pierwiastek o siedmiododatnim rdzeniu. Zarówno w stanie bezelektronowym rdzenia (Mn^{7+}), jak i po przyjęciu jednego elektronu walencyjnego na podpowłokę d (Mn^{6+}) czy przyjęciu dwóch elektronów (Mn^{5+}) itd. podpowłoki s i p są wolne i mogą zostać obsadzone czterema anionami tlenkowymi. Stąd drobiny tlenowe manganu o $e_w = 0$, $e_w = 1$ oraz $e_w = 2$ mogą uzyskać maksymalną liczbę e_z ($e_z = 8$) w układach: MnO_4^- , MnO_4^{2-} oraz MnO_4^{3-} . Ponieważ właściwości połączenia wynikają tu z ładunku centrum koordynacji (z jego stopnia utlenienia), słuszniej będzie klasyfikować drobiny tlenowe pierwiastków przejściowych w układzie współrzędnych, w których osi rzędnych przypisze się wartości e_z , osi odciętych natomiast stopnie utlenienia ($e_0 - e_w$). Na rysunku 5.1 przedstawiono tlenowe drobiny pierwiastków przejściowych (pierwiastek przejściowy oznaczono ogólnym symbolem M). Omówmy nieco bardziej szczegółowo budowę i właściwości tych drobin w zależności od stopnia utlenienia pierwiastka centralnego.



Rys. 5.1. Ogólna systematyka drobin tlenowych pierwiastków przejściowych

W stanie wolnym — na zerowym stopniu utlenienia — pierwiastki rodzin przejściowych tworzą fazy metaliczne. Znaczna elektroujemność d przy niewielkiej elektroujemności s oraz warunek trwałości elektronów d (konieczność istnienia co najmniej dwudodatniego bilansu ładunku układu rdzeń–elektrony walencyjne) powodują, że po przyłączeniu możliwych elektronów d i osiągnięciu bilansu ładunku $2+$ następne elektrony, mogące obsadzać podpowłokę s , są związane bardzo słabo i łatwo tworzą tzw. gaz elektronowy.

Na $+1$ stopniu utlenienia pierwiastki przejściowe tworzą tlenek o składzie wyrażonym ogólnym wzorem M_2O i wywodzący się z tego tlenku wodorotlenek o wzorze $M(OH)$. Wodorotlenki te mają charakter zasad i to najczęściej mocnych. Wiąże się to z małym ładunkiem jonu centralnego, który słabo polaryzuje wiązanie między tlenem i wodorem w grupie OH , co sprzyja dysocjacji zasadowej. Z zasad tych, które z reguły są dość trudno rozpuszczalne w wodzie, w reakcji z kwasami powstają sole składające się z jednododatniego kationu pierwiastka przejściowego i anionu kwasowego.

Pierwiastki przejściowe tylko w wyjątkowych przypadkach tworzą związki na +1 stopniu utlenienia, z pojedynczym elektronem *s*. Trwalsze związki na tym stopniu utlenienia tworzą jedynie pierwiastki przejściowe podgrupy miedzi. Dzięki bardzo dużej elektroujemności *d* pierwiastków o rdzeniach jedenastododatnich istnieje tu możliwość całkowitego wypełnienia podpowłoki *d* dziesięcioma elektronami. Uzyskany w ten sposób symetryczny układ elektronowy jest trwały mimo tylko jednododatniego bilansu ładunku.

Pierwiastki przejściowe na +2 stopniu utlenienia tworzą na ogół trwałe związki, co wynika z warunku trwałości elektronów *d*. Obok tlenków o ogólnym wzorze MO znane są również wodorotlenki o ogólnym wzorze $M(OH)_2$. Związki te mają charakter bardzo słabo zasadowy, a niekiedy już częściowo amfoteryczny. W reakcjach z kwasami tworzą sole, w skład których wchodzi dwudodatnie kationy pierwiastka przejściowego M^{2+} . Związki te z zasadami nie reagują, a z bardzo mocnymi zasadami tworzą czasem aniony kompleksowe o ogólnym wzorze $M(OH)_n^{2-n}$, gdzie *n* jest liczbą ligandów.

Tlenki i wodorotlenki pierwiastków przejściowych na +3 stopniu utlenienia mają charakter amfoteryczny o nieznacznej przewodze właściwości zasadowych. Obok tlenków M_2O_3 znane są amfoteryczne wodorotlenki rzadziej o składzie ortozwiązku $M(OH)_3$, a częściej o składzie metazwiązku $MO(OH)$. Z amfoterów tych wywodzą się dwa szeregi soli. Wymienione wodorotlenki reagują z kwasami w taki sposób, jak gdyby były zasadami; otrzymuje się więc sole, w skład których wchodzi trójdatnie kationy M^{3+} albo jednododatnie kationy MO^+ . W reakcjach z mocnymi zasadami związki te reagują tak jak kwasy, tworząc sole zawierające aniony tlenowe pierwiastka przejściowego.

Pierwiastki przejściowe na +4 stopniu utlenienia tworzą z tlenem oraz z tlenem i wodorem związki amfoteryczne o lekkiej przewodze właściwości kwasowych. Obok tlenków o składzie MO_2 poznano dwa typy amfoterycznych wodorotlenków: ortowodorotlenki $M(OH)_4$ i metawodorotlenki $MO(OH)_2$, które można wyprowadzić z ortowodorotlenków przez odjęcie jednej drobin wody. Związki te w reakcjach z kwasami tworzą sole zawierające czterododatnie kationy pierwiastka przejściowego M^{4+} albo dwudodatnie kationy z tlenem MO^{2+} . W reakcjach z zasadami (nawet średniej mocy) związki te reagują tak jak kwasy — tworzą sole, w skład których wchodzi aniony tlenowe pierwiastka przejściowego. Amfoteryczność związków na +3 i +4 stopniu utlenienia jest związana z silniejszym oddziaływaniem polaryzującym pierwiastka przejściowego obdarzonego wyższym ładunkiem na wiązanie między tlenem i wodorem w grupie wodorotlenkowej.

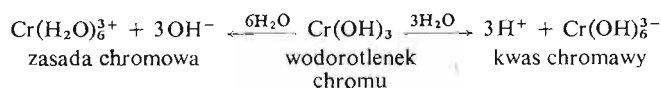
Pierwiastki przejściowe na +5 stopniu utlenienia tworzą tlenki M_2O_5 i aniony kwasowe, które z protonami tworzą drobin niezbyt mocnych kwasów tlenowych o składzie: H_3MO_4 i HMO_3 . Kwasy typu H_3MO_4 mogą ulegać kondensacji prowadzącej do powstania cząsteczek polikwasów o ogólnym wzorze $H_{n+2}M_nO_{3n+1}$. Związki te w zasadzie nie wykazują już cech amfoterycznych i reagują jedynie z zasadami tworząc odpowiednie sole.

Pierwiastki przejściowe na +6 stopniu utlenienia obok tlenku MO_3 tworzą mocne kwasy o składzie H_2MO_4 , ulegające kondensacji z utworzeniem drobin polikwasów o ogólnym wzorze $H_2M_nO_{3n+1}$. Ostatecznym związkiem powstającym w wyniku tej kondensacji jest tlenek $(MO_3)_n$. Na +7 stopniu utlenienia obok tlenków M_2O_7 otrzymano bardzo mocne kwasy o składzie HMO_4 , a na +8 stopniu utlenienia — tlenki o składzie MO_4 .

Zagadnienie nazewnictwa prostych drobin pierwiastków przejściowych nie zostało rozwiązane w sposób zadowalający. Operuje się w zasadzie dwoma przyrostkami -owy i -awy

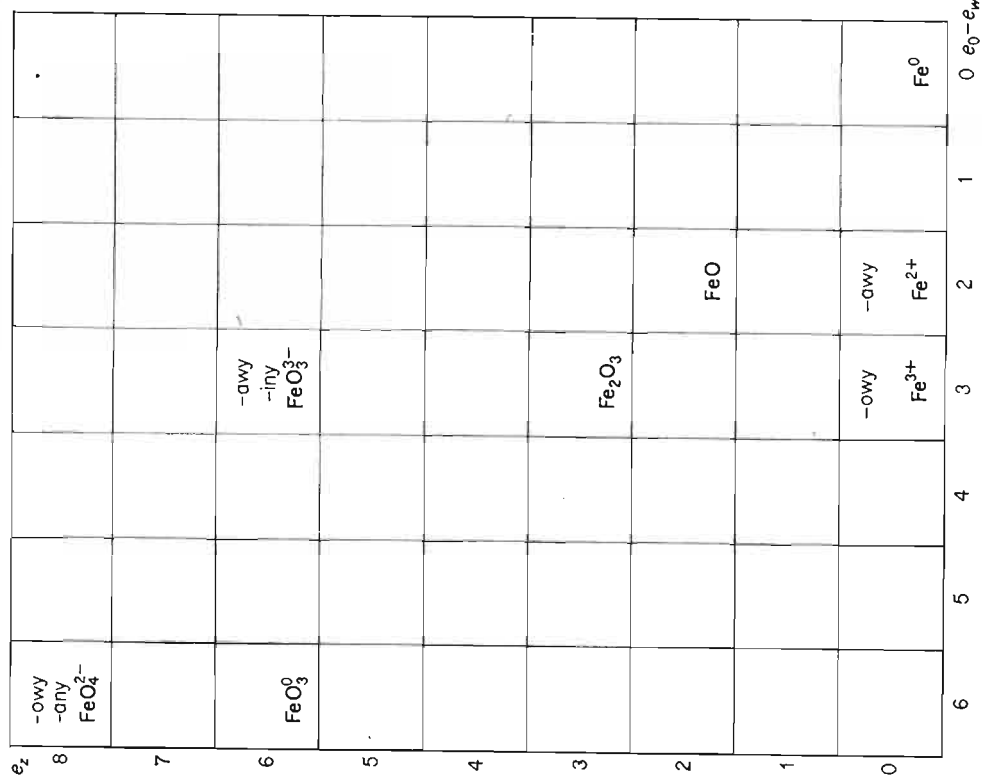
dla rozróżnienia wyższego i niższego stopnia utlenienia, przy czym niekiedy (dla pierwiastków przejściowych grupy siódmej) stosuje się jeszcze przedrostek nad- analogicznie jak w przypadku fluorowców. Przyrostki -owy i -awy stosuje się oddzielnie dla związków o charakterze kwasów i ich soli, a oddzielnie dla połączeń typu zasad i ich pochodnych. Nazewnictwo tego typu na ogół „krzyżuje” się w solach wywodzących się z amfoterów.

Rozpatrzmy to na przykładzie związków chromu. Związki chromu na najwyższym stopniu utlenienia, wywodzące się z kwasu H_2CrO_4 , nazywa się *chromianami* (np. Na_2CrO_4), a sam kwas nazywa się *chromowym*. Pochodne amfoterycznego wodorotlenku chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ powstające podczas działania zasadami, zwą się *chrominami* (np. Na_3CrO_3), natomiast związki powstające podczas działania kwasami nazywa się *solami chromowymi* (np. CrCl_3). Zatem jeden i ten sam amfoter $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w formie kwasowej nazywa się kwasem chromawym, a w formie zasadowej — zasadą chromową:

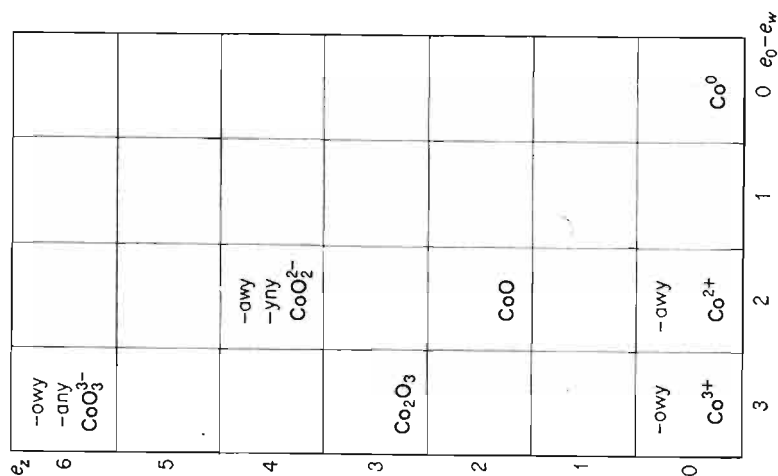


e_z	nad-owy nad-any	-owy -any	brak nazwy	-awy -iny				
8	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_4^{3-}	MnO_4^{4-}				
7	Mn_2O_7							
6		MnO_3						
5								
4				MnO_2				
3								
2						MnO		
1								
0				-owy Mn^{4+}	brak nazwy Mn^{3+}	-awy Mn^{2+}	brak nazwy Mn^+	MnO^0
	7	6	5	4	3	2	1	0 $e_0 - e_w$

Rys. 5.2. Nazewnictwo drobin tlenowych pierwiastków przejściowych



Rys. 5.2. Ciąg dalszy

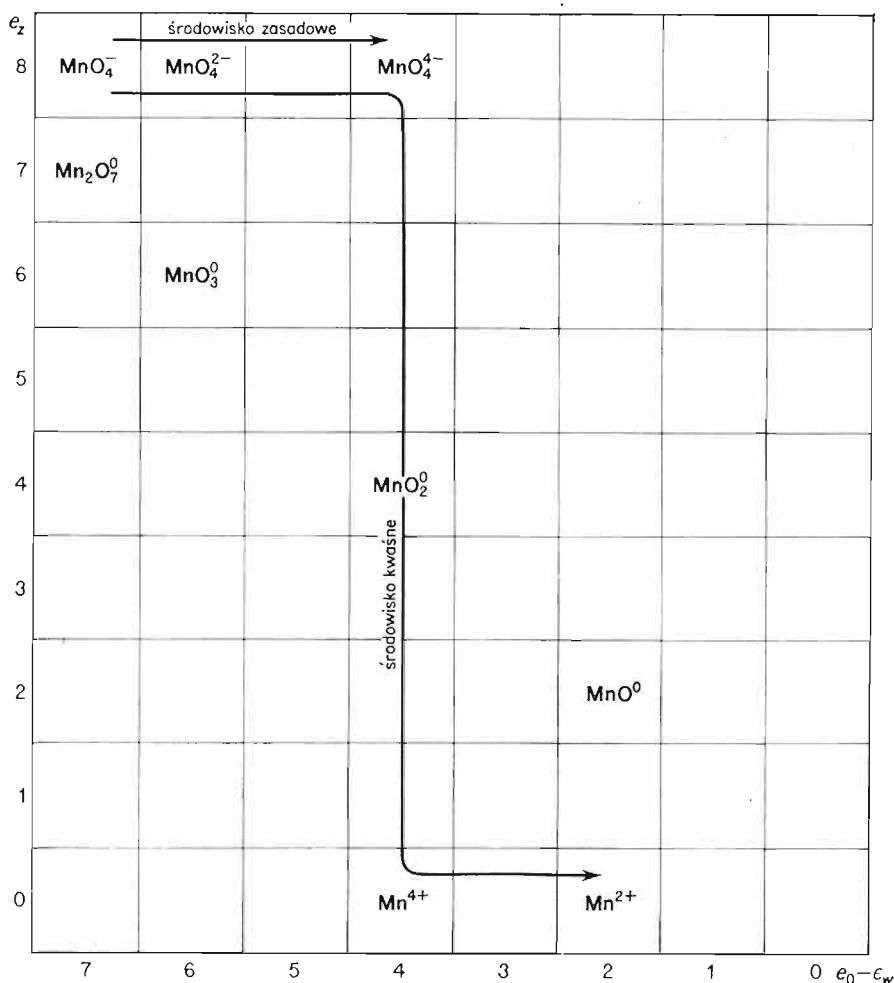


Konsekwentnie sole zasadowego wodorotlenku chromawego $\text{Cr}(\text{OH})_2$ noszą nazwę *chromawych* (np. CrCl_2 — chlorek chromawy).

Na rysunku 5.2 przedstawiono przykłady stosowania tak pomyślanej nomenklatury.

Prostszą lecz wolno przyjmującą się nomenklaturą omawianych związków jest nomenklatura zatwierdzona przez IUPAC (Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej). Według tej nomenklatury podaje się za nazwą pierwiastka jego stopień utlenienia (cyfrą rzymską w nawiasie), np.: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — wodorotlenek chromu(III), H_2CrO_4 — kwas chromowy(VI), CrCl_3 — chlorek chromu(III), Cr_2O_3 — tlenek chromu(III).

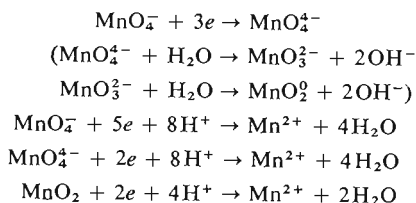
Właściwości utleniające i redukujące prostych drobin tlenowych pierwiastków przejściowych są związane ze stopniem utlenienia tych pierwiastków w danych związkach. Drobin tlenowe pierwiastków przejściowych na +8 stopniu utlenienia są najmocniejszymi utleniaczami, drobin na +7 stopniu utlenienia są na ogół słabszymi utleniaczami, na +6 stopniu utlenienia są jeszcze mocnymi utleniaczami, a na +5 i +4 stopniu utlenienia są już słabymi utleniaczami. Większą trwałość wykazują związki metali przejściowych na +3 stopniu utlenienia. Związki pierwiastków przejściowych na +2 stopniu utlenienia są



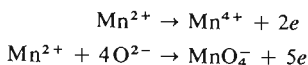
Rys. 5.3. Nadmanganiany jako utleniacze w środowisku kwaśnym i zasadowym

też na ogół trwałe, ale niekiedy, np. w przypadku chromu, mają bardzo silne właściwości redukujące. Rzadko występujące związki pierwiastków przejściowych na +I stopniu utlenienia (przeważnie tylko w kompleksach) są — z wyjątkiem Ag^+ — reduktorami.

Reakcje utleniacza, będącego drobiną pierwiastka przejściowego, podlegają pewnym ograniczeniom, wynikającym z zakresów istnienia anionów tlenowych pierwiastków przejściowych i kationów, w skład których wchodzi. Rozpatrzmy ten problem na przykładzie anionu nadmanganianowego (rys. 5.3). Jeśli anion ten działa jak utleniacz w środowisku jonotropowo-zasadowym lub obojętnym, to może co najwyżej przekształcić się w jon MnO_4^{4-} , ewentualnie w tlenek MnO_2 , a więc w związek manganu na +4 stopniu utlenienia, przejście bowiem na drugą stronę linii tlenków wymaga działania kwasem. Dopiero w środowisku kwaśnym nadmanganian jako utleniacz może przekształcić się w sól manganawą zawierającą jon Mn^{2+} . Wynika stąd, że manganiny (MnO_4^{4-} i MnO_3^{3-}) oraz dwutlenek manganu reagują jako utleniacze z utworzeniem kationów Mn^{2+} jedynie w środowisku jonotropowo-kwasowym. Rozpatrzmy odpowiednie reakcje połówkowe zaznaczone na rys. 5.3:

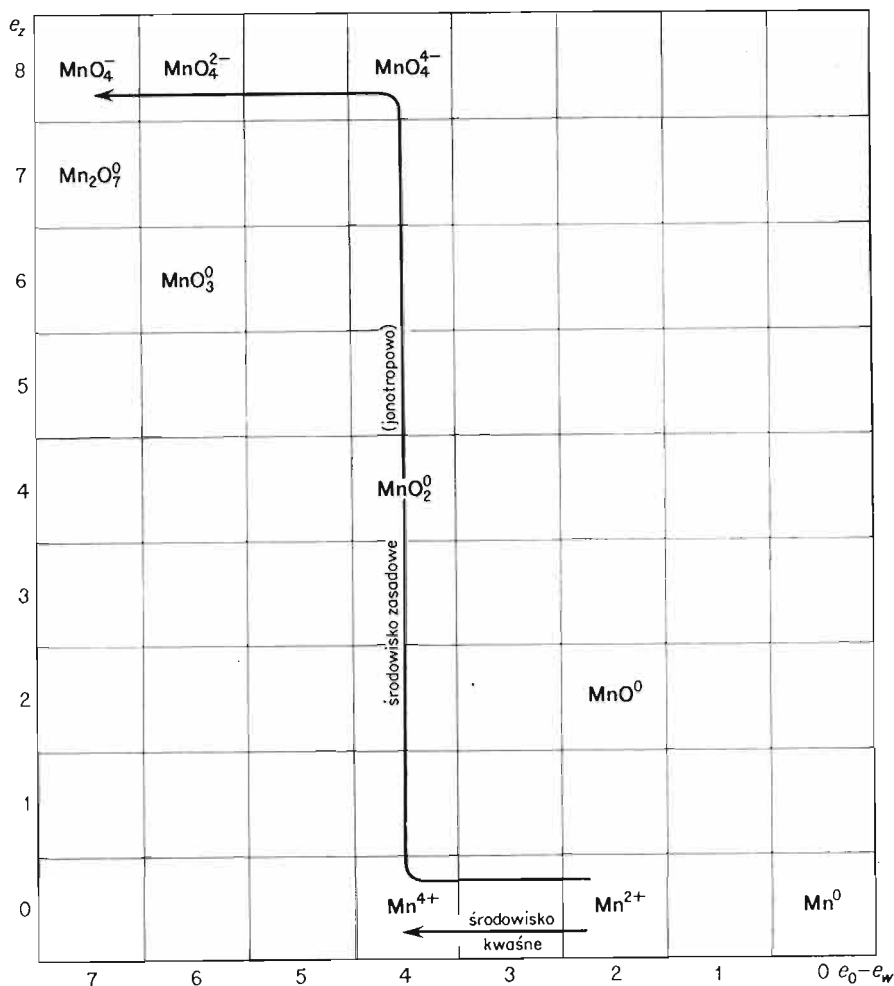


Analogiczne ograniczenia pojawiają się przy reakcjach drobin pierwiastków przejściowych, w których pod wpływem utleniaczy reagują one jak reduktory. Utlenianie kationów manganawych Mn^{2+} w środowisku jonotropowo-kwasowym lub obojętnym prowadzi do związków pochodnych Mn^{4+} . Dopiero w środowisku jonotropowo-zasadowym, w obecności donorów anionów tlenkowych jest możliwe przejście na drugą stronę linii tlenków i otrzymanie nadmanganianu, tak jak to wskazano na rys. 5.4:



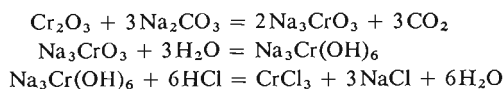
Tablica prostych drobin tlenowych pierwiastków przejściowych jest obsadzona związkami wokół linii tlenków. Na wyższych stopniach utlenienia: +5, +6, +7, znajdujemy aniony kwasowe powyżej linii tlenków. Na niższych stopniach utlenienia: +4, +3, tlenki tych pierwiastków mają cechy amfoterów i drobiny występują zarówno powyżej linii tlenków (aniony kwasowe powstałe w reakcji z zasadami), jak i poniżej linii tlenków (kationy powstałe w reakcji z kwasami). Na stopniach utlenienia: +1 i +2, obok zasadowych tlenków znajdujemy poniżej linii tlenków kationy metali o małym ładunku.

Prostymi reakcjami pierwiastków przejściowych są przede wszystkim procesy deelektronizacji wolnych metali albo elektronizacji prostych kationów, przebiegające wzdłuż linii $e_z = 0$. Kationy te tworzą w reakcji anionizacji, przebiegającej pod wpływem zasad, odpowiednie wodorotlenki lub aniony kwasowe. Sprzężone reakcje utleniania-redukcji przebiegają wzdłuż linii $e_z + e_w = e_0$. Poszczególne tlenki mogą ulegać anionizacji pod wpływem zasad, jeżeli pierwiastek przejściowy znajduje się na stopniu utlenienia większym niż +2, albo deanionizacji pod wpływem kwasów, jeżeli znajduje się on na stopniu utlenienia mniejszym niż +5.



Rys. 5.4. Otrzymywanie nadmanganianów z soli manganowych

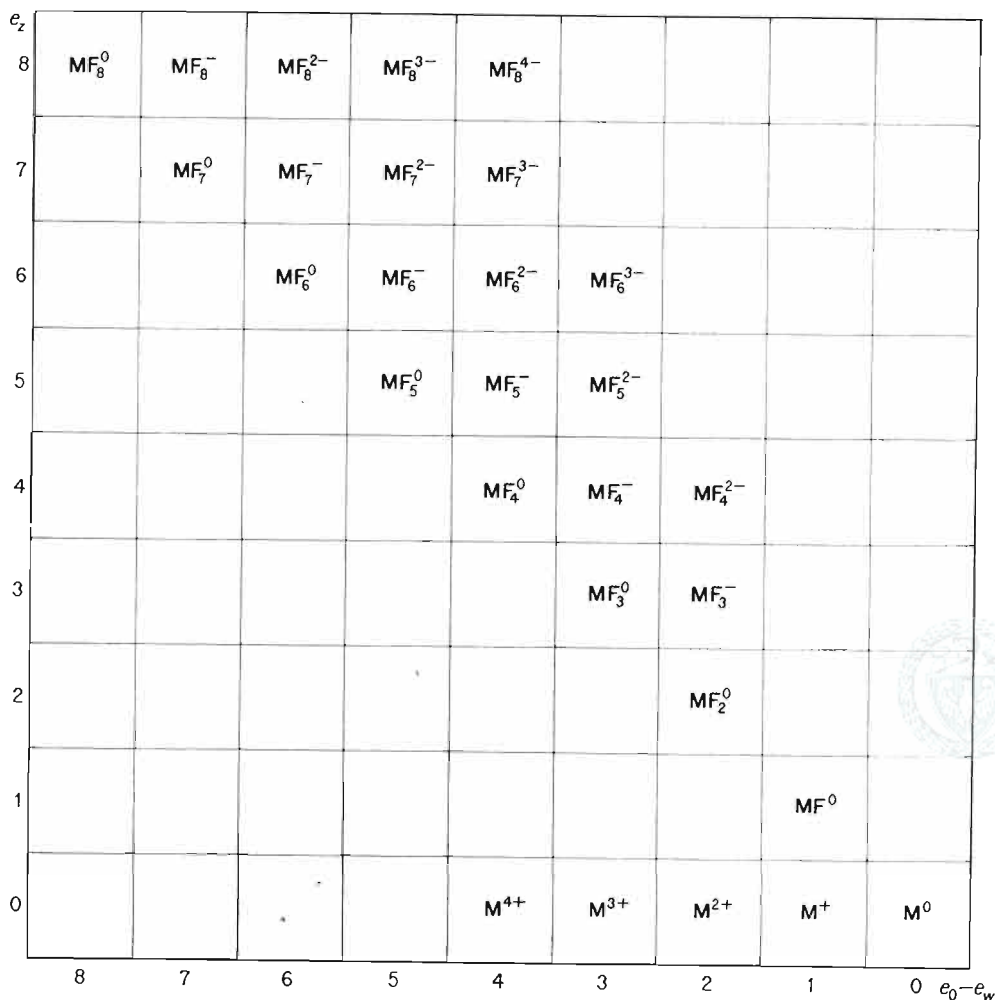
Reakcje z kwasami będą z reguły odporne. Z kwasami Arrheniusa np. tlenki te nie reagują. Przekształcenie tlenku w sól kationu pierwiastka przejściowego wymaga przeprowadzenia szeregu reakcji, jak np.:



Na rysunkach 5.5 i 5.6 zestawiono ogólnie możliwe *drobiny fluorowe i azotowe pierwiastków przejściowych*. Te podstawowe schematy należy rozumieć w ten sposób, że jeżeli pierwiastek przejściowy może tworzyć związek na danym stopniu utlenienia, to związek ten będzie miał wzór przedstawiony na rysunku i właściwości wynikające z wartości stopnia utlenienia i stopnia anionizacji. Jakość chemiczna pierwiastka ma w tym przypadku mniejszy wpływ.

Zewnętrzna cecha, która odróżnia proste drobiny pierwiastków przejściowych z silnie elektroujemnymi podstawnikami od analogicznych drobin pierwiastków głównych, jest

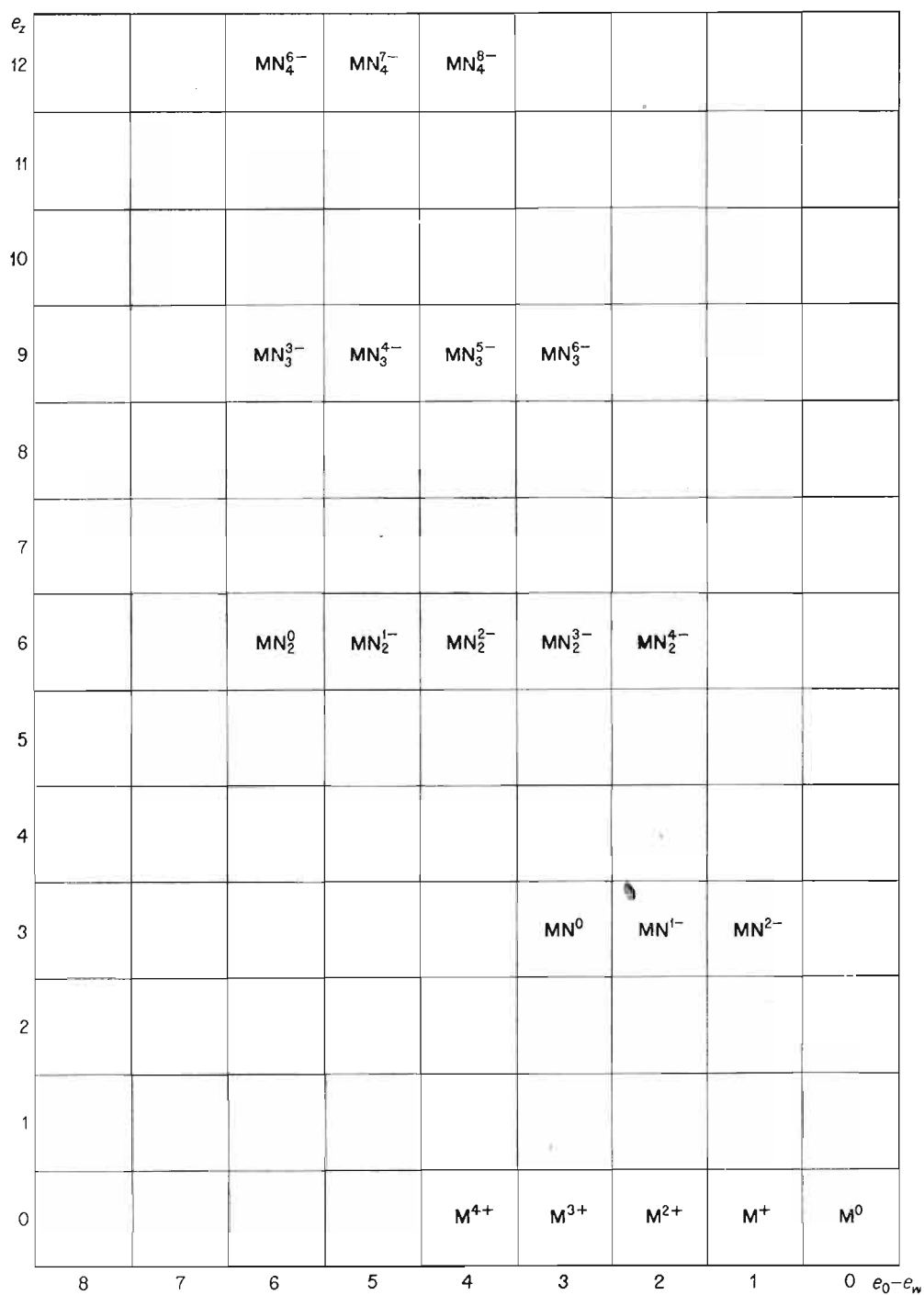
związana ze zdolnością pierwiastków przejściowych do selektywnej absorpcji światła w zakresie promieniowania widzialnego. Związki pierwiastków głównych są na ogół bezbarwne, gdyż elektrony wartościowości znajdują się na tych samych orbitalach co ligandy i w związku



Rys. 5.5. Ogólna systematyka drobin fluorowych pierwiastków przejściowych

z tym nie ulegają łatwo wzbudzeniu. W pierwiastkach przejściowych wolne elektrony obsadzają odrębną podpowłokę i to z reguły tylko częściowo. Dlatego też pochłaniając promieniowanie mogą one ulegać wzbudzeniu przez przejście na inny orbital d . Związki pierwiastków przejściowych są najczęściej barwne, przy czym intensywność zabarwienia bywa nieraz znaczna.

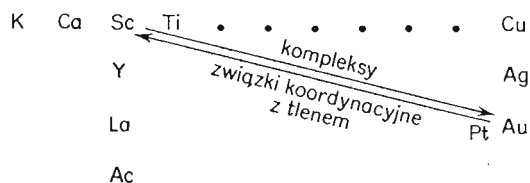
Obok drobin prostych pierwiastki przejściowe mogą również tworzyć charakterystyczny dla nich typ połączeń złożonych (kompleksowych), zawierających jednordzeniowe centrum — pierwiastek przejściowy, obdarzony ładunkiem dodatnim, zerowym, a nawet ujemnym, oraz skupione wokół niego ligandy elektroobojętne lub naładowane ujemnie. Przykładami takich kompleksów są: anion sześćżelazocyjankowy $Fe(CN)_6^{4-}$, kation



Rys. 5.6. Ogólna systematyka drobin azotowych pierwiastków przejściowych

czteroamminomiedziowy $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ czy też karbonyl żelaza $\text{Fe}(\text{CO})_5^0$. Mechanizm tworzenia się tych drobin przedstawiono w tomie pierwszym.

Zdolność pierwiastków przejściowych do tworzenia kompleksów zwiększa się wraz ze wzrostem polaryzowalności centrum koordynacji, zależnej od liczby elektronów w powłokach walencyjnych d i od przesłonięcia jądra atomowego elektronami rdzenia. W kierunku przeciwnym zmienia się natomiast trwałość związków koordynacyjnych z tlenem.



Rys. 5.7. Tendencje do tworzenia związków koordynacyjnych i kompleksów przez pierwiastki przejściowe

Pierwiastki przejściowe leżące bliżej skandu tworzą więc łatwiej związki typu zasad i kwasów tlenowych, a położone bliżej złota — kompleksy (rys. 5.7).

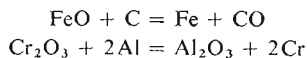
Inną ciekawą właściwością niektórych pierwiastków przejściowych jest ich zdolność do tworzenia układów jeszcze bardziej złożonych, w których drobinę prostą pierwiastków przejściowych lub ich polikondensaty są jak gdyby ligandami, a centrum koordynacji stanowi pierwiastek rodziny głównej. Do tego rodzaju drobin złożonych należy np. anion molibdenianofosforanowy, w którym drobinę $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (powstałe przez kondensację trzech drobin MoO_4^{2-}) otaczają rdzeń fosforu: $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$. Anion ten ma analogiczną budowę jak anion fosforanowy PO_4^{3-} (zastąpienie anionów tlenkowych anionami trójmolibdenianowymi). Związki te, znane pod nazwą *heteropolianionów*, zostaną omówione dalej.

Rozpatrując związki pierwiastków przejściowych przedstawimy przede wszystkim klasyfikację drobin tlenowych poszczególnych pierwiastków; tablice klasyfikacyjne związków stanowią fragmenty ogólnej tablicy systematycznej (rys. 5.1) z uwzględnieniem maksymalnej dodatniej wartościowości, jaką może osiągnąć dany pierwiastek przejściowy. Ponieważ maksymalna dodatnia wartościowość jest identyczna dla pierwiastków położonych w tej samej grupie układu okresowego, przeto wygodniej będzie omawiać pierwiastki przejściowe grupami zawierającymi pierwiastki o identycznym ładunku rdzenia.

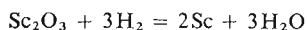
Pierwiastki przejściowe wykazują znaczne podobieństwa tak w grupach jak i w okresach. Szereg zagadnień, które wymagały odrębnego omawiania podczas przedstawiania pierwiastków głównych, można opisywać łącznie dla wszystkich pierwiastków przejściowych na podstawie ogólnej tablicy klasyfikacyjnej związków. Do tego rodzaju zagadnień należą np. *metody otrzymywania związków*, a szczególnie *metody otrzymywania pierwiastków przejściowych w stanie wolnym*.

Pierwiastki przejściowe w stanie wolnym można otrzymać z ich związków jedynie drogą elektronizacji albo redukcji odpowiedniego związku, w którym występują zawsze na dodatnim stopniu utlenienia (pierwiastki przejściowe, z wyjątkiem pewnych kompleksów, nie tworzą związków na ujemnych stopniach utlenienia). Ponieważ pierwiastki przejściowe są pod względem chemicznym na ogół dość bierne, przeto nie trudno dobrać odpowiednie środki redukujące. Metody otrzymywania omawianych pierwiastków można podzielić na trzy zasadnicze grupy.

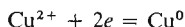
Do pierwszej grupy można zaliczyć metody polegające na redukcji tlenków przez działanie reagentami, które mocniej wiążą tlen. Działając np. węglem na tlenek żelazawy otrzymuje się żelazo metaliczne, a działając glinem na tlenek chromu(III) — chrom metaliczny:



W ten sposób bardzo trudno jednak otrzymać metale o bardzo wysokiej czystości, nawet wówczas, gdy redukcji poddaje się bardzo czyste tlenki. Zawsze bowiem wraz z substancją redukującą wprowadza się inne substancje, które jako zanieczyszczenia mogą znaleźć się w końcowym produkcie przemiany. W celu otrzymania metali o dużej czystości należy czyste związki redukować odpowiednio czystymi reduktorami. Najłatwiej jest otrzymać bardzo czyste reduktory w stanie gazowym lub ciekłym (ciała stałe są na ogół trudniejsze do oczyszczenia). Osiągnięcie wysokiej czystości jest stosunkowo łatwe w przypadku wodoru — otrzymuje się go drogą elektrolizy i następnie usuwa z niego wszystkie domieszki. Dlatego w celu otrzymania metali o wysokiej czystości prowadzi się redukcję wodorem:

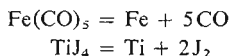


Do drugiej grupy metod otrzymywania pierwiastków przejściowych w stanie wolnym zalicza się metody redukcji katodowej w procesie elektrolizy. Elektrolitem może być albo sól w stanie stopionym (konieczność prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze), albo wodny roztwór dobrze zdysocjowanej soli. Stopione sole stosuje się rzadziej. Elektrolizę roztworów wodnych można prowadzić dzięki temu, że pierwiastki przejściowe, otrzymywane w stanie wolnym na katodzie, są na ogół dość bierne chemicznie. Przykładem może być elektrolityczna metoda otrzymywania miedzi. Elektrolizie poddaje się dobrze zdysocjowaną w wodzie sól dwudodatniej miedzi. Na katodzie przebiega proces:



Proces elektrolizy ze względu na znaczny koszt energii elektrycznej nie jest procesem tanim, jest za to stosunkowo mało skomplikowany pod względem aparaturowym, a przy tym prowadzi do otrzymywania metali w stanie czystym.

Wreszcie do trzeciej grupy metod zalicza się metody oparte na rozkładzie niektórych związków w podwyższonej temperaturze. Procesy takie stosuje się jedynie w celu otrzymania metali o najwyższej czystości. Metoda polega na otrzymaniu czystego karbonyliku albo jodku pierwiastka przejściowego, które następnie rozkłada się termicznie:



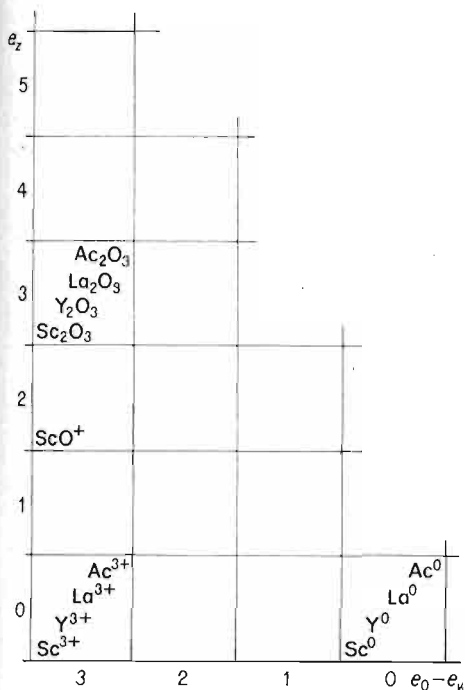
Metoda ta jest dogodna ze względu na to, że w celu uzyskania bardzo czystego metalu należy otrzymać tylko jeden związek o wysokiej czystości, a następnie poddać go rozkładowi.

5.2. Przegląd pierwiastków przejściowych i ich związków

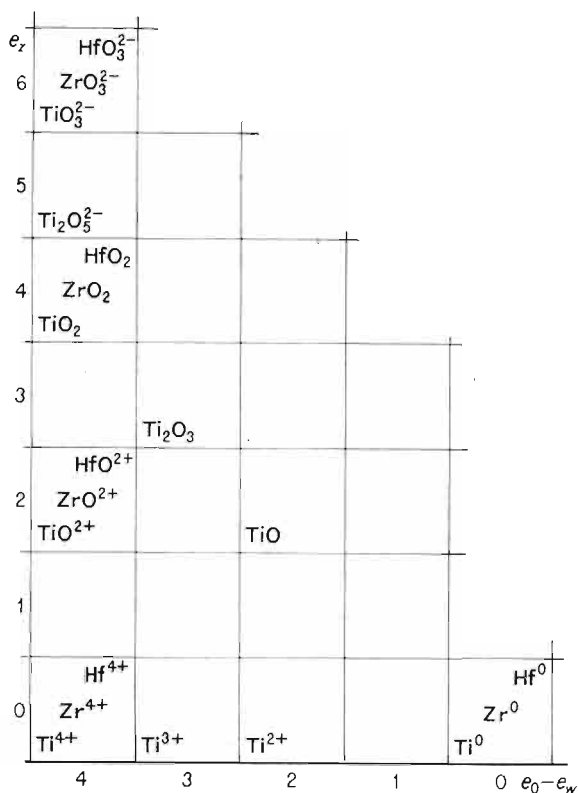
5.2.1. Pierwiastki podgrupy skandu

Pierwiastki przejściowe grupy trzeciej, tj. *skand*, *itr*, *lantan* i *aktyn*, mają trójdatnie rdzenie i zdolność do przyłączania jednego elektronu w podpowłoce walencyjnej *d*. Klasyfikację drobin tlenowych tych pierwiastków przedstawiono na rys. 5.8.

Pierwiastki te w stanie wolnym są metalami, a na +3 stopniu utlenienia tworzą tlenki o ogólnym wzorze M_2O_3 , z których wywodzą się wodorotlenki będące dość mocnymi zasadami: $Sc(OH)_3$, $Y(OH)_3$, $La(OH)_3$ i $Ac(OH)_3$. W przyrodzie pierwiastki te występują w postaci związków na +3 stopniu utlenienia. Należą one do pierwiastków rzadkich i bardzo rozproszonych. W stanie wolnym otrzymuje się je przez elektrolizę stopionych chlorków albo przez redukcję chlorków magnezem.



Rys. 5.8. Drobiny tlenowe skandowców

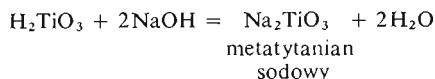
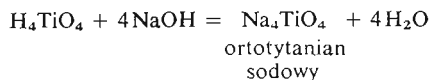
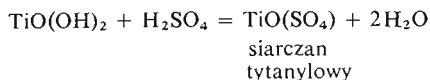
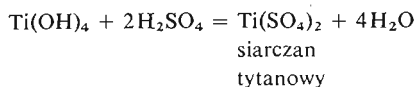


Rys. 5.9. Drobiny tlenowe tytanowców

5.2.2. Pierwiastki i podgrupy tytanu

Rdzenie pierwiastków przejściowych grupy czwartej mają czterododatni ładunek i mogą wiązać dwa elektrony na orbitalu walencyjnym d . Do pierwiastków tej podgrupy należą: *tytan*, *cyrkon* i *hafn*. Ich proste drobiny z tlenem przedstawiono na rys. 5.9. Pierwiastki tej podgrupy w stanie wolnym są metalami o dużym znaczeniu praktycznym. W związkach występują na stopniach utlenienia: +2, +3 i +4 (przede wszystkim +4); tworzą odpowiednie związki z tlenem, chlorem i innymi pierwiastkami. Protonowane proste drobiny tlenowe na +4 stopniu utlenienia są związkami amfoterycznymi o składzie $M(OH)_4$ (lub H_4MO_4). Po utracie jednej cząsteczki wody związki orto przechodzą w związki meta: $MO(OH)_2$ (lub H_2MO_3). Z tych amfoterycznych wodorotlenków wywodzą się dwa szeregi soli z kwa-

sami i dwa szeregi soli z zasadami, np. w przypadku tytanu:



Nie są znane proste drobiny Ti^{1+} . Związki na +3 i +2 stopniu utlenienia należą do mniej trwałych i tworzy je tylko tytan.

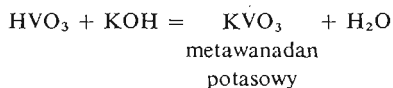
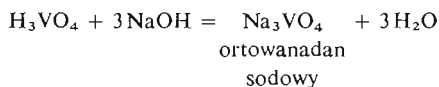
Poza związkami z tlenem pierwiastki podgrupy tytanu na +4 stopniu utlenienia tworzą związki kompleksowe z łatwo polaryzowalnymi ligandami. Zdolność ich do tworzenia związków kompleksowych jest jednak mniejsza niż pierwiastków dodatkowych następnych grup.

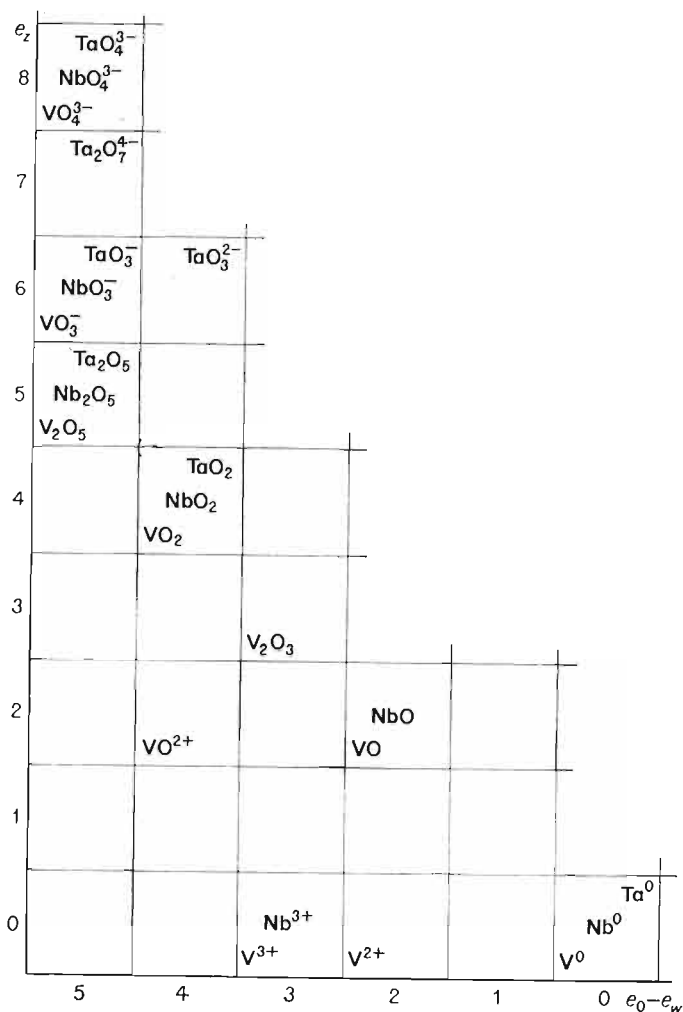
W przyrodzie pierwiastki grupy tytanu występują w związkach na +4 stopniu utlenienia. W stanie wolnym otrzymuje się te pierwiastki przez redukcję węglem lub przez rozkład termiczny czterojodków, prowadzący do powstania pierwiastków o wysokim stopniu czystości.

5.2.3. Pierwiastki podgrupy wanadu

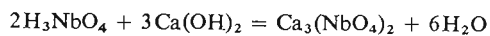
Do podgrupy tej należą: *wanad*, *niob* i *tantal*. Ich pięciowartościowe rdzenie odznaczają się dużą elektroujemnością d i są w stanie utrzymać trzy elektrony w orbitalach d . Na rysunku 5.10 przedstawiono klasyfikację tlenowych drobin pierwiastków tej podgrupy.

W stanie wolnym pierwiastki te są metalami, a w związkach występują na stopniach utlenienia: +2, +3, +4 i +5. Wanad tworzy drobiny z tlenem na wszystkich wymienionych stopniach utlenienia. W miarę przesuwania się ku dołowi układu okresowego coraz trwalsze stają się połączenia z tlenem na wyższych stopniach utlenienia. Spośród trwałych związków niobu z tlenem poznano przede wszystkim drobiny na +5 stopniu utlenienia (znane są też nietrwałe tlenki NbO_2 i NbO). Tantal natomiast tworzy z tlenem drobiny zarówno na +4 jak i +5 stopniu utlenienia. Protonowanie ujemnie naładowanych drobin tlenowych prowadzi do otrzymania kwasów o średniej mocy, będących analogami odpowiednich połączeń fosforu i azotu. *Kwasy wanadowe, niobowe i tantalowe* w reakcjach z zasadami tworzą sole:



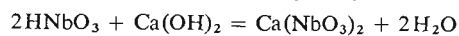


Rys. 5.10. Drobinę tlenowe wanadowców



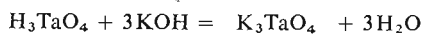
ortonioban

wapniowy



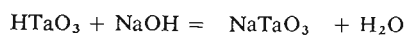
metanioban

wapniowy



ortotantalán

potasowy

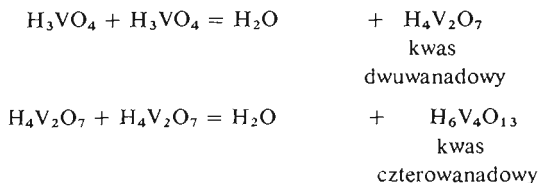


metatantalán

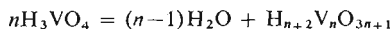
sodowy

Kwasy ortowanadowe, ortoniobowe i ortotantalowe ulegają kondensacji — tworzą szereg bardziej złożonych związków noszących nazwę dwukwasów, trójkwasów, czterokwasów

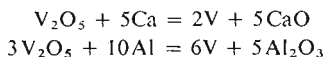
itd., ogólnie — *izopolikwasów*. Przykładami reakcji kondensacji są następujące reakcje:



Podane reakcje kondensacji można ująć ogólnym równaniem:



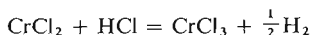
W przyrodzie pierwiastki przejściowe grupy piątej występują na ogół na +5 stopniu utlenienia. W stanie wolnym otrzymuje się je przez redukcję ich tlenków glinem albo wapniem metalicznym:



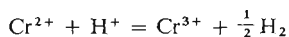
5.2.4. Pierwiastki podgrupy chromu

Pierwiastki przejściowe grupy szóstej, tj. *chrom, molibden i wolfram*, o sześciოდodatnich rdzeniach, mogą wiązać cztery elektrony walencyjne *d*. W stanie wolnym są one — podobnie jak wszystkie inne pierwiastki przejściowe — metalami. Proste drobiny tlenowe, które tworzą te pierwiastki, przedstawiono na rys. 5.11. Chrom tworzy związki na stopniach utlenienia: +2, +3 i +6, oraz słabiej poznane na +5 stopniu utlenienia. Molibden tworzy związki z tlenem na stopniach utlenienia: +3, +4, +5 i +6, wolfram natomiast tworzy z tlenem drobiny głównie na +6 stopniu utlenienia oraz trudniejsze do otrzymania drobiny na +4 i +5 stopniu utlenienia. Protonowanie ujemnych drobin tlenowych prowadzi do otrzymania wodorotlenków lub kwasów.

Chrom na +2 stopniu utlenienia tworzy związki wywodzące się z *tlenku chromawego* CrO i *wodorotlenku chromawego* Cr(OH)₂. Wodorotlenek chromawy nie jest amfoterem, lecz słabą zasadą. Wszystkie związki chromu na +2 stopniu utlenienia odznaczają się silnymi właściwościami redukującymi, co świadczy o nietrwałości układu trójelektronowego w orbitalach *d* chromu. Związki chromawe utleniając się przechodzą w związki chromowe, pochodne Cr³⁺. Przykładem bardzo silnych redukujących właściwości związków chromawych może być ich zdolność do wypierania wodoru z wodnych roztworów kwasów:

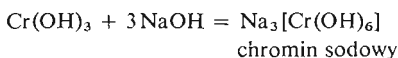
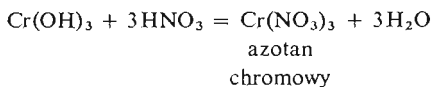


lub ogólniej:

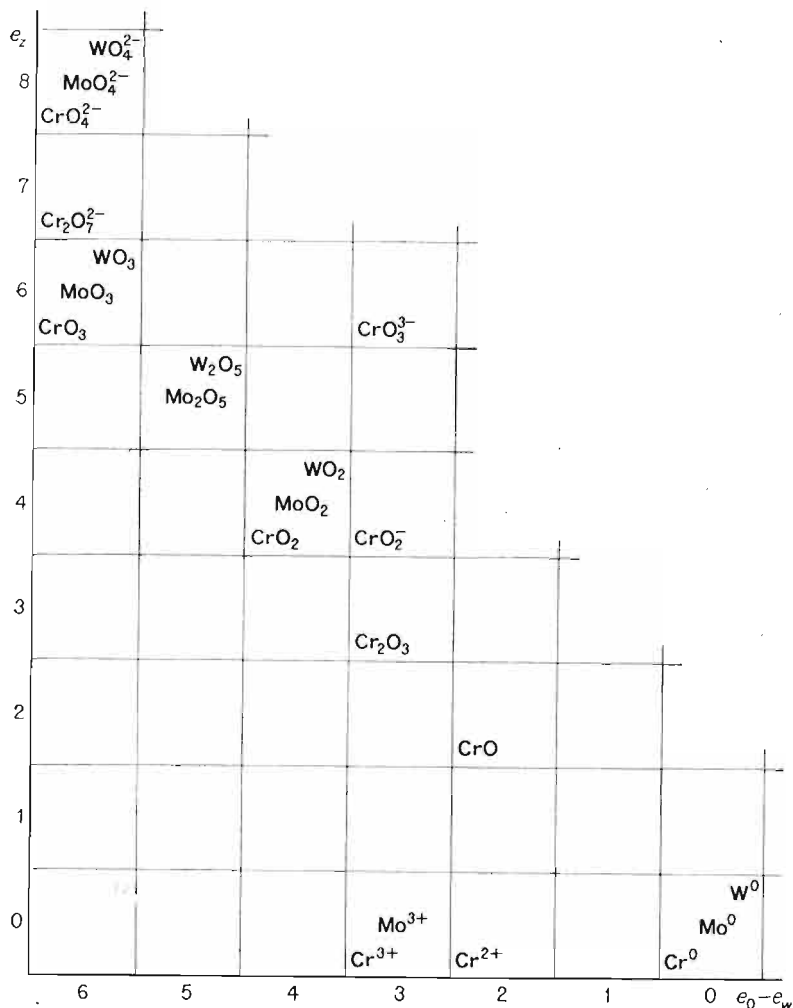


Do najtrwalszych soli chromawych należy octan chromawy Cr(CH₃COO)₂.

Chrom na +3 stopniu utlenienia tworzy tlenek o wzorze Cr₂O₃, zwany *tlenkiem chromowym*, z którego wywodzi się *wodorotlenek chromowy* będący związkiem amfoterycznym:



Chrom na +3 stopniu utlenienia tworzy również związki ze słabo elektroujemnymi

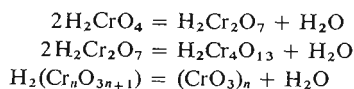


Rsy.5. 11. Drobinę tlenowe chromowców

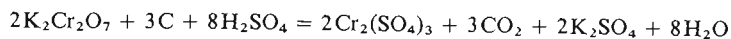
podstawnikami; tworzy m.in. łatwo kompleksy z wodą i anionami chlorkowymi. Te związki kompleksowe mogą mieć przy takim samym składzie chemicznym różną budowę. Na przykład należy przewidywać możliwość istnienia czterech następujących odmian izomerycznych uwodnionego trójlorku chromu:



Od dawna znany jest tlenek chromu na +6 stopniu utlenienia (CrO_3) i wywodzące się z niego mocne *kwasy chromowe*. Kwasu jednochromowego H_2CrO_4 co prawda nie wyodrębniono, ale jego sole udało się otrzymać w stanie czystym. Kwas chromowy ulega kondensacji pod wpływem kationów wodorowych; zakwaszając roztwory chromianów dochodzi się do trójtlenku chromu CrO_3 poprzez kwasy o coraz to większych cząsteczkach:



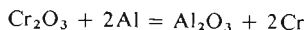
Chrom wykazuje również dużą zdolność do tworzenia związków nadtlenowych, które wywodzą się z różnych drobin tlenowych chromu na +6 i +5 stopniu utlenienia. Związki chromu na +6 stopniu utlenienia są mocnymi utleniaczami, jak to wynika z równania reakcji:



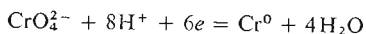
Związki nadtlenowe tego pierwiastka mają jeszcze mocniejsze właściwości utleniające, związane z obecnością w nich jednoujemnego tlenu.

Chrom występuje w przyrodzie na +3 stopniu utlenienia w postaci związków, np. chromitu $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Dużo rzadziej występuje chrom na +6 stopniu utlenienia, np. w postaci chromianu ołowiawego.

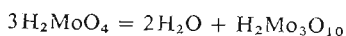
Otrzymywanie chromu metalicznego ze związków występujących w przyrodzie polega na ich redukcji do wolnego chromu. Najczęściej stosowanego środka redukującego — koksu — nie można tu stosować ze względu na łatwość, z jaką chrom tworzy związki z węglem (węgliki chromu). Działając węglem otrzymalibyśmy więc zamiast metalicznego chromu jego związki. Chrom można natomiast otrzymać przez redukcję glinem metalicznym:



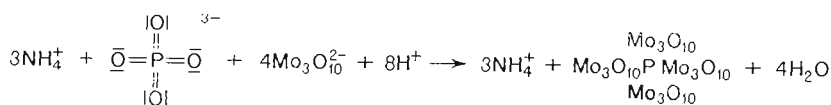
Chrom metaliczny znajduje szerokie zastosowanie praktyczne jako składnik stali stopowych (stali chromowych). W stanie czystym wykazuje dużą odporność na działanie tlenu i mocnych środków utleniających, takich jak np. kwas azotowy. Odporność tego metalu polega na tym, że pod działaniem mocnych utleniaczy powierzchnia chromu pokrywa się warstewką tlenku, która nie dopuszcza cząsteczek tlenu lub kwasu do głębszych warstw metalu. Dlatego często pokrywa się różne metale metalicznym chromem czyniąc w ten sposób ich powierzchnię odporną na działanie utleniaczy. *Chromowanie*, tj. pokrywanie chromem innych metali, przeprowadza się na ogół metodą elektrolityczną; pokrywany przedmiot metaliczny stanowi katodę, na której przebiega redukcja związków chromu:



Molibden znacznie rzadziej występuje w przyrodzie niż chrom, tworzy najtrwalsze połączenia na +6 stopniu utlenienia. Związki te wywodzą się z *trójtlenku molibdenu* MoO_3 . *Kwas molibdenowy* H_2MoO_4 jest kwasem mocnym i — podobnie jak kwas chromowy — ulega kondensacji w roztworach kwaśnych, a przy silnym zakwaszeniu kwasem siarkowym przechodzi w trójtlenek molibdenu MoO_3 . Do bardzo ciekawych związków należą złożone związki molibdenu z niektórymi anionami kwasowymi pierwiastków głównych. Tego rodzaju połączeniami są związki anionu kwasu trójmolibdenowego $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$, powstałego w wyniku reakcji kondensacji:



z anionem fosforanowym. Kwas trójmolibdenowy ma zdolność podstawiania skoordynowanych anionoidów tlenkowych w solach kwasu ortofosforowego:

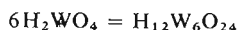


Tego typu związki chemiczne, w których skoordynowane anionoidy tlenu są podstawione anionami innego kwasu, noszą nazwę *heteropolisoli*. Oczywiście takie złożone drobiny nie są objęte klasyfikacją drobin prostych, przedstawioną na rysunkach.

Poza związkami na +6 stopniu utlenienia molibden tworzy jeszcze tlenki na +5 i +4 stopniu utlenienia, związki na +3 stopniu utlenienia oraz chlorek na +2 stopniu utlenienia.

Molibden występuje w przyrodzie głównie w postaci siarczku o składzie MoS_2 oraz molibdenianu ołowiawego i ze związków tych otrzymuje się go w stanie wolnym drogą redukcji. Metaliczny molibden znajduje zastosowanie jako ważny składnik stopowy stali.

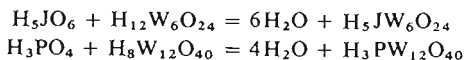
Wolfram, podobnie jak molibden, na +6 stopniu utlenienia tworzy najwięcej różnorodnych związków chemicznych. *Kwas wolframowy* H_2WO_4 łatwo asocjuje tworząc *kwasy sześciowolframowe*:



Dzięki reakcji kondensacji mogą powstawać wyższe kwasy wolframowe, np. *kwasy dwunastowolframowe*:



Kwasy poliwolframowe (o wielu rdzeniach wolframu w drobinie) mają zdolność, podobnie jak kwasy polimolibdenowe, do tworzenia heteropolikwasów z kwasami tlenowymi pierwiastków głównych, np. z kwasami: nadjodowym, ortokrzemowym, ortofosforowym. Zgodnie z większym ładunkiem anionów kwasów poliwolframowych zastępują one kilka dwuujemnych anionoidów tlenkowych:



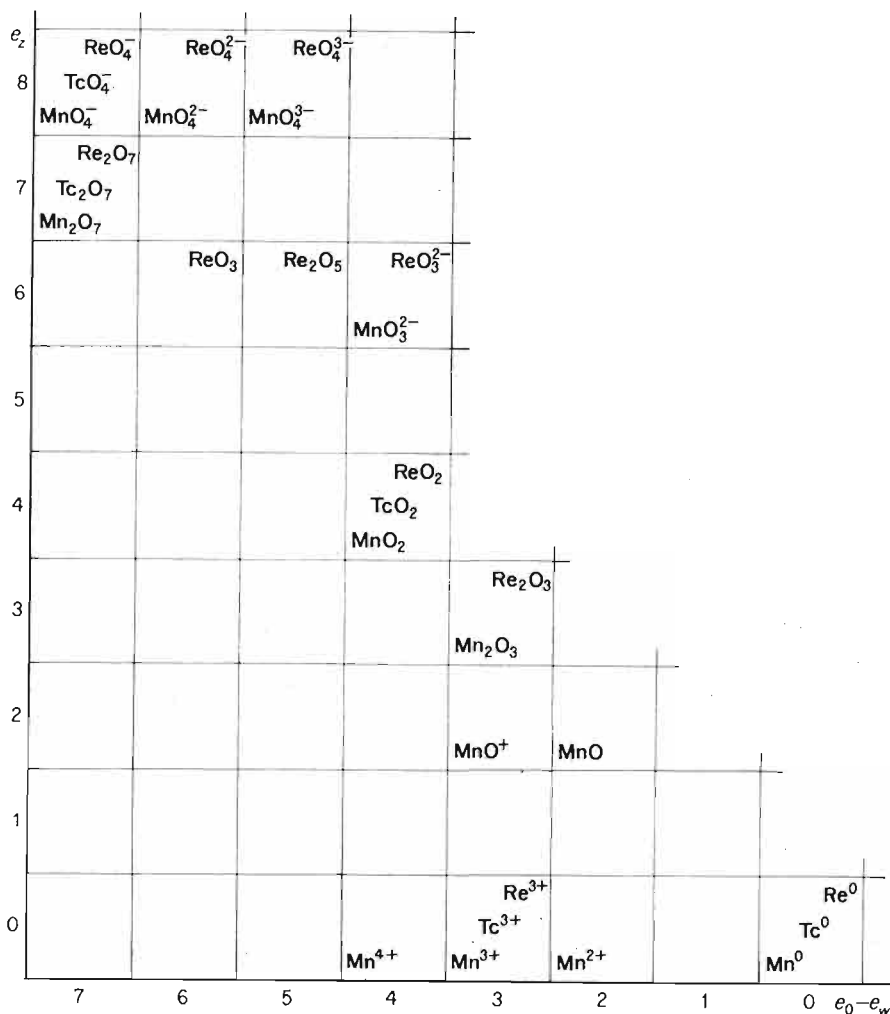
Wolfram występuje w przyrodzie głównie w związkach na +6 stopniu utlenienia w postaci soli kwasów wolframowych (wapniowych, ołowiawych, manganawych i żelazawych). Otrzymuje się go przez redukcję, najczęściej wodorem, trójtlenku wolframu. Wysoka temperatura topnienia metalicznego wolframu (3400°C) predestynuje go jako materiał do wyrobu włókien żarówek elektrycznych. Wolfram jest też ważnym składnikiem stopowym stali.

5.2.5. Pierwiastki podgrupy manganu

Do pierwiastków przejściowych grupy siódmej należą: *mangan*, *technet* i *ren*. Mają one siedmiododatni rdzeń i mogą związać pięć elektronów na orbitalach walencyjnych *d*.

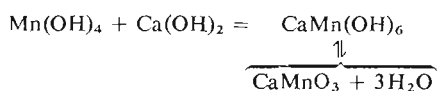
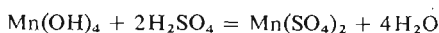
Mangan, czołowy pierwiastek tej podgrupy, tworzy z tlenem drobinę na wszystkich możliwych stopniach utlenienia, od +2 do +7 (rys. 5.12). Mangan na +1 stopniu utlenienia tworzy nietrwałe związki kompleksowe. Technet, następny z kolei pierwiastek po manganie, otrzymuje się drogą sztucznych przemian jądrowych i jedynie w małych ilościach. Dlatego też chemia jego nie jest zbyt dobrze poznana. Otrzymano tlenowe drobinę technetu na +7 stopniu utlenienia. Ren należy do pierwiastków występujących w przyrodzie w bardzo niewielkich ilościach. Tworzy on szereg drobin tlenowych na stopniach utlenienia: +3, +4, +5, +6 i +7.

Właściwości związków manganu z tlenem, podobnie jak i innych pierwiastków przejściowych, są silnie związane ze stopniem utlenienia manganu. Mangan na +2 stopniu



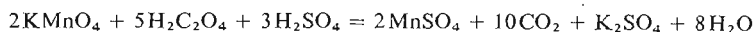
Rys. 5.12. Drobinę tlenowe manganowców

utlenienia tworzy *tlenek manganawy* MnO i *wodorotlenek manganawy* Mn(OH)_2 , który jest słabą zasadą i nie wykazuje właściwości amfoterycznych. Mangan na +3 i +4 stopniu utlenienia tworzy tlenki i amfoteryczne wodorotlenki, reagujące zarówno z kwasami jak i z zasadami. Zgodnie z tym *wodorotlenek manganowy* Mn(OH)_4 , wywodzący się z *dwutlenku manganu* MnO_2 , w reakcjach z kwasami tworzy bardzo nietrwałe *sole manganowe*, w reakcjach z zasadami natomiast — *manganiny*:

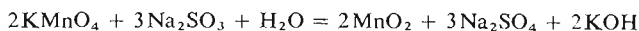


Związki te wykazują właściwości utleniające i łatwo redukują się, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, do pochodnych manganu na +2 stopniu utlenienia.

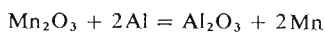
Związki manganu na +5, +6 i +7 stopniu utlenienia mają już zdecydowanie kwasowy charakter. Największe znaczenie spośród nich ma *kwas nadmanganowy* HMnO_4 , którego sole, zwane *nadmanganianami*, należą do bardzo mocnych utleniaczy, zgodnie z wysokim stopniem utlenienia manganu. W roztworach silnie kwaśnych nadmanganiany działają utleniająco redukując się do związków manganu na +2 stopniu utlenienia:



Natomiast w roztworach alkalicznych i obojętnych nadmanganiany ulegają redukcji do manganu czterododatniego, np.:



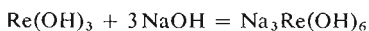
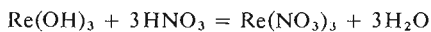
Mangan występuje w przyrodzie w związkach na +4 stopniu utlenienia w postaci tlenku MnO_2 , zwanego *braunsztynem* lub *piroluzytem*, jak również w postaci tlenku Mn_2O_3 . Wolny mangan łatwo tworzy węgliki i dlatego otrzymuje się go nie przez redukcję węglem, lecz glinem metalicznym:



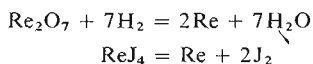
Mangan znajduje zastosowanie jako ważny składnik stopowy stali zwykłej i stali manganowej.

Technet jest mało poznanym pierwiastkiem, otrzymywanym jedynie sztucznie. Można przewidywać, że związki technetu z tlenem i innymi pierwiastkami będą pod względem budowy i trwałości zbliżone z jednej strony do analogicznych związków manganu, z drugiej zaś do związków leżącego niżej w układzie okresowym renu. *Kwas nadtechnetowy* i jego sole są nieco słabszymi utleniaczami niż kwas nadmanganowy, stanowią jednak związki mniej trwałe od odpowiednich związków renu.

Ren jest pierwiastkiem rzadkim. W związkach wykazuje znaczne podobieństwo do manganu. *Kwas nadrenowy* i *nadreniany* (związki renu na +7 stopniu utlenienia) są trwalsze niż analogiczne związki manganu i technetu oraz są bez porównania słabszymi utleniaczami. Natomiast związki renu na niższych stopniach utlenienia są mniej trwałe, wykazują dużo wyraźniejsze cechy reduktorów niż sole manganu na +2 stopniu utlenienia, które są zupełnie trwałe w roztworach kwaśnych (w roztworach zasadowych utleniają się szybko już pod działaniem tlenu z powietrza). W związku z tym nie udało się dotychczas otrzymać związków renu na +2 stopniu utlenienia. Otrzymano tlenek i amfoteryczny wodorotlenek na +3 stopniu utlenienia. *Wodorotlenek renawy* reaguje z kwasami i zasadami:



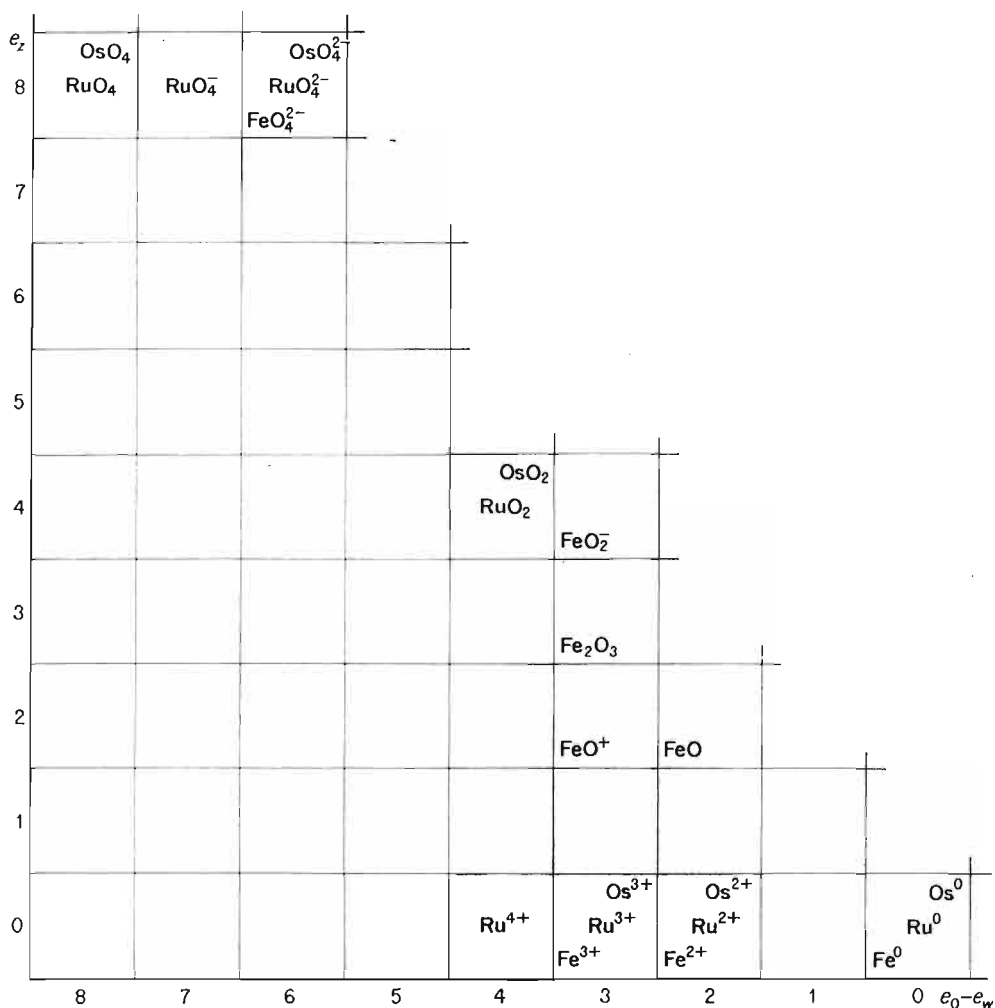
Ren występuje w przyrodzie w postaci siarczków, na różnych stopniach utlenienia, towarzysząc często molibdenowi. Nie otrzymuje się go jednak z nich bezpośrednio. Siarczki występujące w przyrodzie przerabia się na tlenki lub jodki, z których można otrzymać czysty metaliczny ren przez redukcję wodorem (tlenków) albo przez rozkład termiczny (jodków):



5.2.6. Pierwiastki podgrupy żelaza

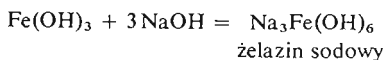
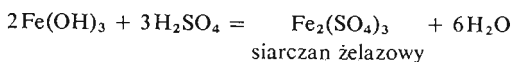
Do podgrupy żelaza należą: *żelazo*, *ruten* i *osm*. Mają one ośmiododatnie rdzenie i mogą związać sześć elektronów na orbitalach walencyjnych *d*. W miarę wzrostu ładunku dodatniego rdzeni elektrony walencyjne są coraz silniej wiązane. Stąd też najwyższy stopień utlenienia, jaki osiąga żelazo w swych związkach, wynosi +6. Ruten tworzy związki na +8 stopniu utlenienia dzięki temu, że jego rdzeń jest odpowiednio większy i elektrony wartościowości znajdują się dalej od jądra. Najtrwalszymi w tej podgrupie połączeniami pierwiastków na +8 stopniu utlenienia są związki osmu; czterotlenek osmu OsO_4 jest stosunkowo łatwy do otrzymania.

Żelazo tworzy związki przede wszystkim na +2 i +3 stopniu utlenienia. Dużo trudniejszymi do otrzymania są połączenia na +6 stopniu utlenienia, wykazujące silne właściwości utleniające (rys. 5.13). Żelazo na +2 stopniu utlenienia tworzy *tlenek żelazawy* FeO i słabo zasadowy, ale nie amfoteryczny *wodorotlenek żelazawy* $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Z wodorotlenku

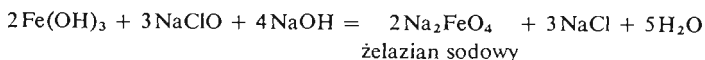


Rys. 5.13. Drobinę tlenowe żelazowców

tego wywodzą się sole żelazawe mające dość wyraźne właściwości redukujące. Związki te nie są zbyt trwałe i łatwo ulegają utlenieniu do związków żelaza na +3 stopniu utlenienia, na którym pierwiastek ten tworzy *tlenek żelazowy* Fe_2O_3 i amfoteryczny *wodorotlenek żelazowy*:

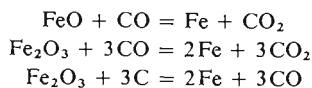


Związki żelaza na +6 stopniu utlenienia można otrzymać utleniając wodorotlenek żelazowy w środowisku alkalicznym mocnymi utleniaczami, takimi jak podchloryn sodowy:



Poza prostymi drobinami z tlenem, żelazo na +2 i +3 stopniu utlenienia tworzy bardziej złożone związki kompleksowe z mniej elektroujemnymi podstawnikami. Żelazo wiąże łatwo zarówno elektroobojętne jak i naładowane drobin ligandów. Do najdawniej poznanych drobin kompleksowych żelaza należą *aniony sześciocyjanożelazianowe(II)* $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (zwane często *anionami żelazocyjankowymi*) i *aniony sześciocyjanożelazianowe(III)* $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (zwane *anionami żelazicyjankowymi*).

Żelazo występuje w przyrodzie w postaci tlenków: *magnetytu* Fe_3O_4 , tj. tlenku mieszanego $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, *hematytu* Fe_2O_3 , *limonitu* $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, tj. tlenku uwodnionego, oraz w postaci *syderytu* FeCO_3 i *pirytu* FeS_2 . Żelazo techniczne, zawierające pewne ilości węgla, manganu, fosforu, siarki i krzemu, otrzymuje się redukując tlenki żelaza węglem, a ściślej biorąc tlenkiem węgla, powstającym podczas niezupełnego spalania koksu:



Czyste żelazo można otrzymać metodą elektrolityczną przez redukcję katodową kationów żelazawych lub żelazowych; żelazo o największym stopniu czystości otrzymuje się przez rozkład termiczny karbonylku żelaza $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

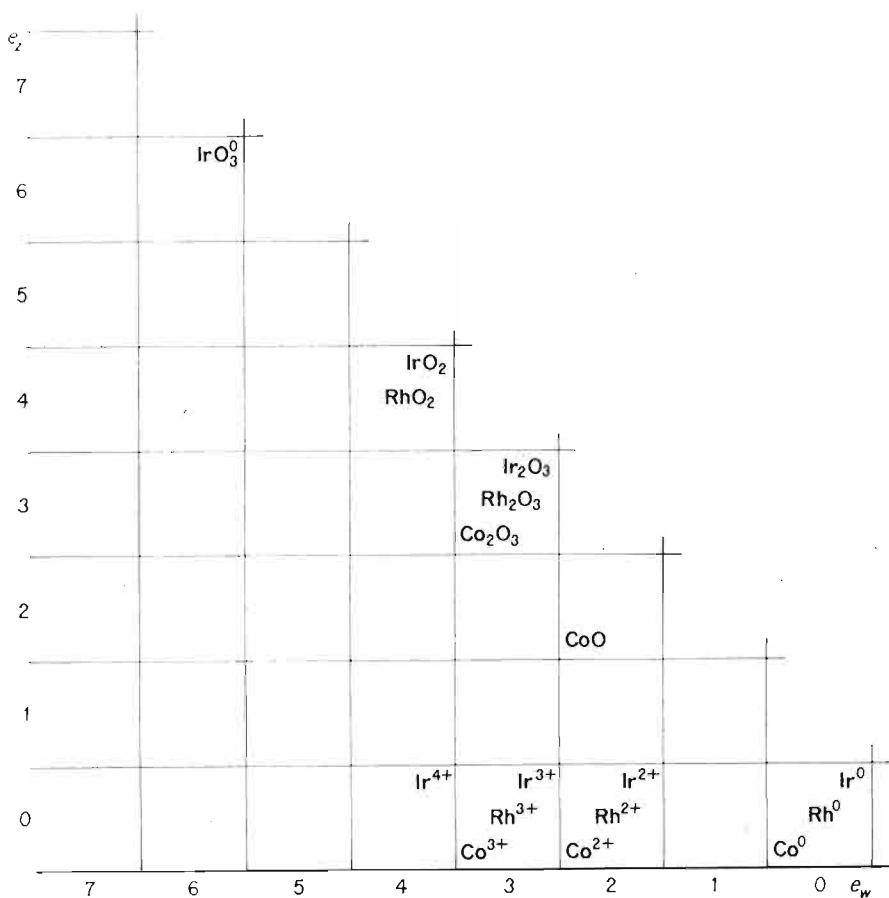
Żelazo jest pierwiastkiem o bardzo dużym znaczeniu praktycznym. W stanie wolnym tworzy stopy z innymi pierwiastkami. Szczególnie ważne są jego stopy z węglem, znane pod nazwą *stali*.

Pozostałe dwa pierwiastki podgrupy żelaza, *ruten* i *osm*, należą do pierwiastków rzadkich i trudnych do otrzymania. Są one chemicznie znacznie mniej czynne niż żelazo, trudniej łączą się z tlenem, natomiast łatwiej tworzą związki z fluorowcami oraz związki kompleksowe. Ruten tworzy drobin z tlenem na stopniach utlenienia: +4, +6, +7 i +8, a osm — na stopniach utlenienia: +4, +6 i +8, oprócz związków z chlorem i związków kompleksowych, w których znajduje się na +2 i +3 stopniu utlenienia.

5.2.7. Pierwiastki podgrupy kobaltu

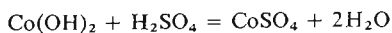
Pierwiastki podgrupy kobaltu, do których należą: *kobalt*, *rod* i *iryd*, mają dziewięć dodatni rdzeń i mogą wiązać siedem elektronów walencyjnych *d*. Elektroujemność *d* jest tu jednak tak duża, że część elektronów *d* jest związana na stałe. Maksymalny stopień utle-

nienia kobaltu w związkach wynosi +3. W rodzie i irydzie elektrony wartościowości znajdują się dalej od jądra i dlatego jest możliwe oderwanie większej ich liczby. Pierwiastki te tworzą związki na wyższych stopniach utlenienia niż kobalt, ale do najtrwalszych połączeń rodu i irydu należą związki, w których są one na +3 stopniu utlenienia. Klasyfikację prostych tlenowych połączeń pierwiastków podgrupy kobaltu przedstawiono na rys. 5.14.

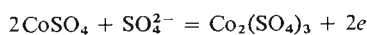


Rys. 5.14. Drobin y tlenowe kobaltowców

Kobalt tworzy najtrwalsze związki na +2 stopniu utlenienia. Należą do nich *tlenek* oraz *wodorotlenek kobaltawy* i wywodzące się z niego sole. Wodorotlenek kobaltawy jest słabą zasadą, nie wykazującą wyraźniejszych cech amfoteryczności i tworzącą w reakcji z kwasami *sole kobaltawe*:

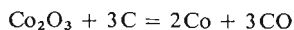


Kobalt na +3 stopniu utlenienia nie tworzy związków z tlenem odznaczających się większą trwałością. *Sole kobaltowe* można otrzymać drogą anodowego utleniania soli kobaltowych:



Kobalt wykazuje bardzo dużą zdolność do tworzenia związków kompleksowych, przy czym kompleksy, w których pierwiastek ten występuje na +3 stopniu utlenienia, należą do związków trwałych, np. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ albo $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

Kobalt występuje w przyrodzie w postaci siarczku, z których po przerobieniu na tlenki można otrzymać kobalt metaliczny przez redukcję np. węglem:

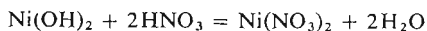


Pozostałe dwa pierwiastki podgrupy kobaltu należą do znacznie rzadszych. Tworzą one drobiny z tlenem głównie na +3 i +4 stopniu utlenienia, a także na innych stopniach utlenienia, np. +6 (w przypadku irydu). Podobnie jak cięższe pierwiastki w podgrupie żelaza, *rod* i *iryd* łatwiej łączą się z fluorowcami niż tlenem; tworzą odpowiednie fluorki i chlorki oraz wiele związków kompleksowych.

5.2.8. Pierwiastki podgrupy niklu

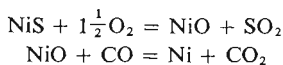
Do pierwiastków podgrupy niklu należą: *nikiel*, *pallad* i *platyna*. Nikiel wiąże w powłoce zewnętrznej osiem elektronów walencyjnych *d*. Ta ośmioelektronowa struktura podpowłoki *d* jest stosunkowo trwała i dlatego nikiel tworzy trwałe związki głównie na +2 stopniu utlenienia. Pallad również tworzy najtrwalsze związki na +2 stopniu utlenienia, chociaż otrzymano również związki palladu na +4 stopniu utlenienia. Najtrwalszym stopniem utlenienia platyny jest natomiast +4 stopień utlenienia, co odpowiada obsadzeniu podpowłoki *d* sześcioma elektronami. Sześcieelektronowa struktura jest dość trwała w przypadku dużego dodatniego ładunku układu, a więc silniejszego związania elektronów z jądrem. Ta sama struktura sześcieelektronowa jest mniej trwała, gdy ładunek bilansowy nie jest tak duży. Ma to miejsce np. w przypadku osmu, który w przypadku obsadzenia podpowłoki *d* sześcioma elektronami wykazuje ładunek bilansowy 2+. Sześć elektronów w podpowłoce *d* dwudodatniego osmu jest oczywiście słabiej związane z rdzeniem niż sześć elektronów w czterododatniej platynie. Dlatego osm tworzy związki na wyższych stopniach utlenienia, a najtrwalszymi związkami platyny są jej połączenia na +2 i +4 stopniu utlenienia.

Pierwiastek czołowy tej podgrupy, *nikiel*, tworzy drobiny z tlenem wyłącznie na +2 stopniu utlenienia (rys. 5.15). Należą do nich *tlenek niklawy* i słabo zasadowy *wodorotlenek niklawy*, z którego wywodzą się *sole niklawe*, powstające w reakcjach tego związku z kwasami:



Nikiel występuje w nich w postaci dwudodatniego kationu. Nikiel, podobnie jak kobalt, tworzy łatwo związki kompleksowe, w których występuje na ogół na +2 stopniu utlenienia. Tworzy on kompleksy z drobinami elektroobojętymi, np. z amoniakiem $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, oraz z anionami, np. cyjankowymi $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

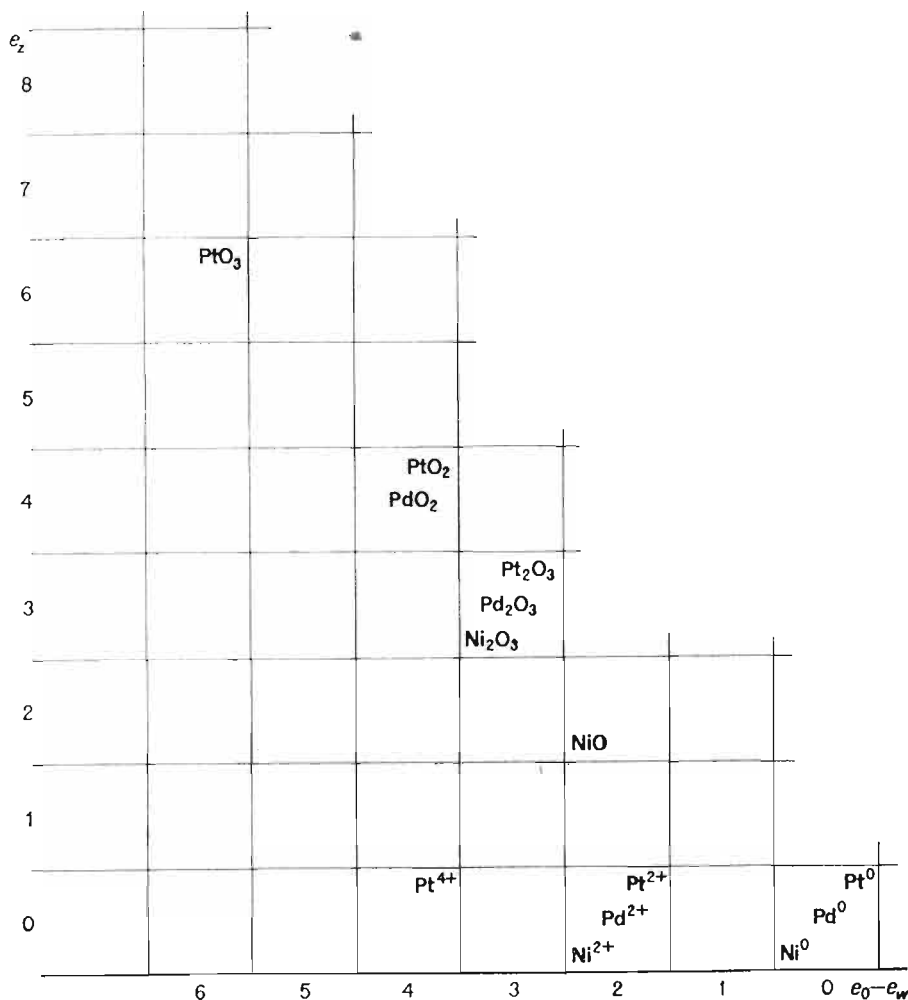
Nikiel występuje w przyrodzie głównie w postaci siarczku, z którego się go otrzymuje:



Czysty nikiel można otrzymać przez redukcję katodową soli. W ten sposób można też pokrywać niklem inne metale.

Dwa dalsze pierwiastki tej podgrupy, *pallad* i *platyna*, trudniej łączą się z tlenem; tworzą związki beztlenowe na +2 i +4 stopniu utlenienia, a trwalsze tlenki tylko na +3, +4

i +6 stopniu utlenienia. Obydwa te pierwiastki odznaczają się dużą odpornością chemiczną. Stosunkowo łatwo łączą się jedynie z fluorowcami — tworzą sole i aniony kompleksowe, np. PtCl_6^{2-} — anion kwasu sześciochloroplatynowego. W przyrodzie występują w stanie



Rys. 5.15. Drobiny tlenowe niklowców

wolnym i ze względu na znikomą aktywność stosuje się je jako elektrody odporne na działanie czynników chemicznych (głównie platynę) oraz jako materiał do wyrobu laboratoryjnej aparatury chemicznej. Znajdują także zastosowanie jako katalizatory wielu reakcji.

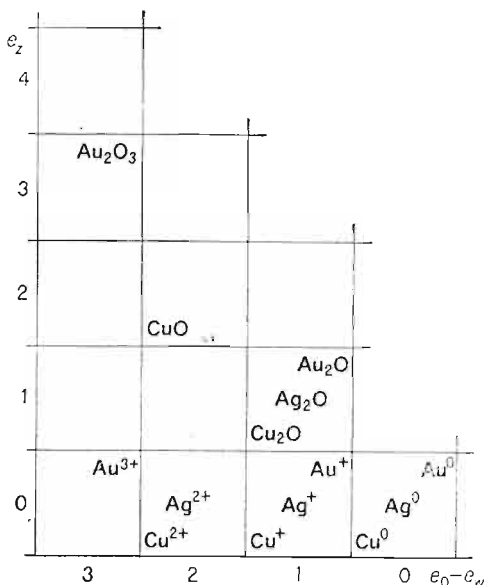
5.2.9. Pierwiastki pogrupy miedzi

Do pierwiastków przejściowych grupy pierwszej zaliczamy: *miedź, srebro i złoto*. Rozpatrując ich budowę elektronową łatwo można dojść do wniosku, że maksymalny stopień utlenienia, na jakim mogą one występować w związkach, wynosi +3. Na +3 stopniu utlenienia (w trójdodatnim kationoidzie) mają one bowiem 8 elektronów walencyjnych w pod-

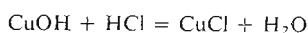
powłoce *d*. Zamknięcie podpowłoki *d* dziesięcioma elektronami zapewnia trwałość związków tych pierwiastków na +1 stopniu utlenienia, w których występują one jako jednododatnie kationy. Jest to dość wyjątkowa cecha pierwiastków tej podgrupy, jak widzieliśmy bowiem, pierwiastki przejściowe innych podgrup z reguły nie tworzą związków na +1 stopniu utlenienia.

Miedź tworzy związki z tlenem na +1 i +2 stopniu utlenienia (rys. 5.16); znany jest również tlenek miedzi na +3 stopniu utlenienia. Miedź na +1 stopniu utlenienia tworzy

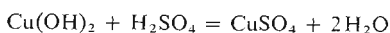
Rys. 5.16. Drobiny tlenowe miedziowców



tlenek i nietrwały wodorotlenek miedziawy, mające właściwości zasadowe. Z wodorotlenku miedziawego wywodzą się *sole miedziawe*:



Związki tlenowe miedzi na +1 stopniu utlenienia nie są trwałe i łatwo utleniają się do najtrwalszych i dobrze poznanych związków miedzi na +2 stopniu utlenienia. *Tlenek i wodorotlenek miedziowy* mają znacznie słabszy charakter zasadowy niż analogiczne związki miedziawe i są amfoterami. Działając kwasami na wodorotlenek miedziowy otrzymuje się *sole miedziowe*:



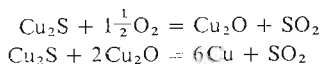
działając zaś zasadami otrzymuje się *miedziany(II)*:



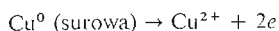
Związki miedzi na +3 stopniu utlenienia są bardzo trudne do otrzymania.

Poza związkami miedzi z tlenem znane są trwałe drobin kompleksowe, w których występują kationy jedno-, dwu- lub trójdomatniej miedzi. Do takich połączeń należy np. anion czterocyjanomiedzianowy(I) $Cu(CN)_4^{3-}$ i anion czterocyjanomiedzianowy(II) $Cu(CN)_4^{2-}$, przy czym należy podkreślić, że wśród tego rodzaju drobin kompleksowych miedzi związkami trwalszymi są połączenia na +1 stopniu utlenienia.

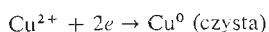
Miedź jest pierwiastkiem mało aktywnym i dlatego występuje niekiedy w przyrodzie w stanie wolnym. Głównie występuje jednak w postaci siarczków, tlenków i węglanów miedzi na +1 i +2 stopniu utlenienia. Wolną miedź otrzymuje się działając na *siareczek miedziawy* (*chalkozyn*) tlenem lub tlenkiem miedziawym:



Otrzymaną surową miedź oczyszcza się następnie elektrolitycznie. Anodę stanowi miedź surowa, katodę — miedź czysta, a elektrolitem jest dobrze zdysocjowana sól miedzi w roztworze wodnym (najczęściej CuSO_4). Na anodzie przebiega proces utlenienia:

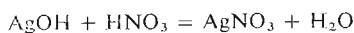


a na katodzie redukcji:



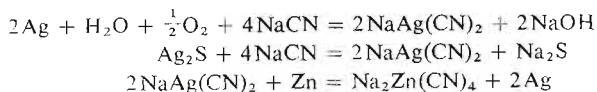
Znane jest powszechnie zastosowanie miedzi jako dobrego przewodnika prądu elektrycznego do wyrobu przewodów elektrycznych. Duże zastosowanie mają również stopy miedzi z cyną (*brązy*) i z cynkiem (*mosiądze*).

Srebro tworzy najtrwalsze związki na +1 stopniu utlenienia. Są to: *tlenek srebrowy*, trudno rozpuszczalna, ale mocna *zasada srebrowa* oraz *sole srebrowe* powstające w wyniku reakcji wodorotlenku srebrowego z kwasem, np. azotowym:



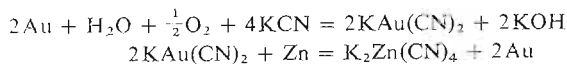
Srebro łatwiej łączy się z fluorowcami niż z tlenem. Tworzy np. *fluorek* nie tylko na +1 stopniu utlenienia (AgF), lecz również na +2 stopniu utlenienia (AgF_2). Srebro łatwo tworzy związki kompleksowe z drobinami elektroobojętnymi, np. z amoniakiem $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, a także z anionami, np. cyjankowymi $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ wiążąc na ogół mniejszą od obliczonej teoretycznie liczbę ligandów.

Srebro występuje w przyrodzie w stanie wolnym (co jest zrozumiałe ze względu na jego znaczną bierność chemiczną) oraz w związkach. Otrzymywanie wolnego srebra opiera się na dość złożonym procesie, którego schemat można przedstawić następującymi reakcjami:



Najmniej czynnym z omawianych pierwiastków jest *złoto*, które tworzy związki na +1 i +3 stopniu utlenienia. Do najtrwalszych połączeń złota należą nie jego związki z tlenem: $\text{Au}(\text{OH})_3$ i $\text{AuO} \cdot \text{OH}$, lecz związki z chlorem: AuCl , HAuCl_2 ; AuCl_3 i HAuCl_4 .

W przyrodzie złoto występuje w stanie wolnym, a otrzymuje się je z kruszców o niewielkiej zawartości złota podobnie jak srebro:



5.3. Ogólne właściwości chemiczne pierwiastków wewnątrzprzejściowych

Pierwiastki wewnątrzprzejściowe odznaczają się najbardziej złożoną strukturą walencyjną. Jedną z podpowłok, która może być obsadzana przez elektrony wartościowości, tkwi wewnątrz rdzenia atomowego jako podpowłoka *f* drugiej od zewnątrz powłoki.

Zewnętrzna natomiast powłoka walencyjna tych pierwiastków jest identyczna z powłoką walencyjną pierwiastków przejściowych. Pierwiastki wewnątrzprzejściowe wykazują największą elektroujemność f . Ponieważ elektrony f są związane na powłoce wewnętrznej rdzenia, wypełnienie tych orbitali elektronami nie wpływa w sposób zasadniczy na strukturę pozostałych powłok walencyjnych. Dlatego też pierwiastki wewnątrzprzejściowe różnią się pod względem właściwości chemicznych w jeszcze mniejszym stopniu niż pierwiastki przejściowe.

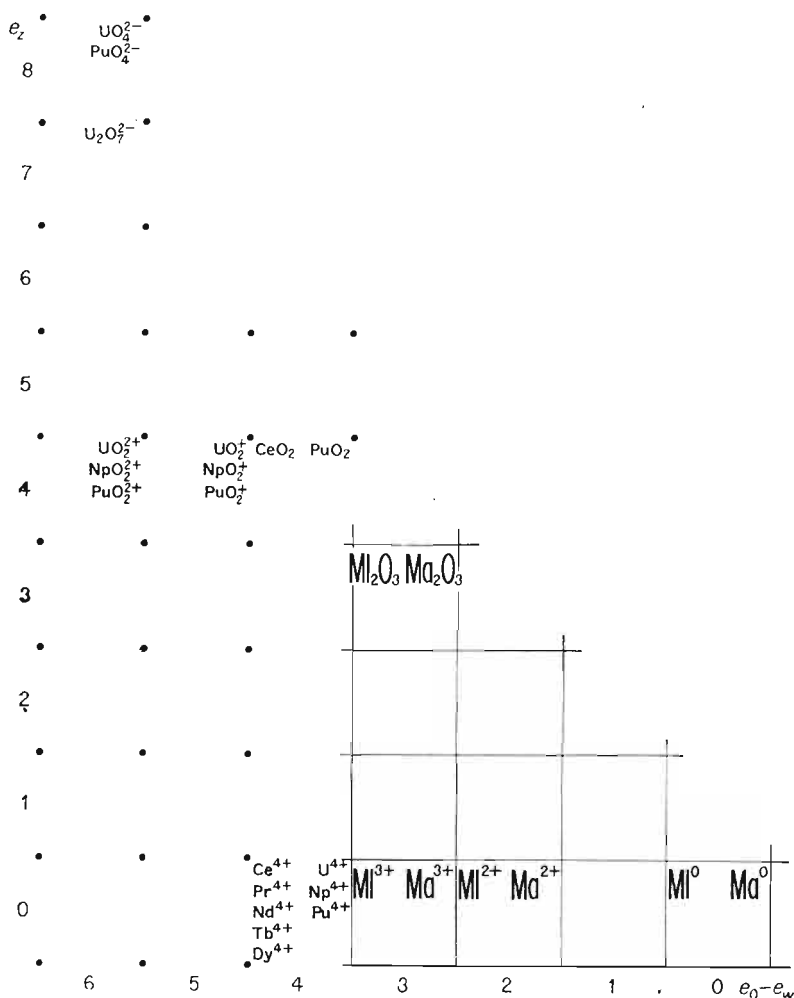
Warunkiem trwałości elektronów f jest trójdodatni bilans całego układu lub też bilans dwudodatni w przypadku większej o jeden bariery elektronowej. Zewnętrzne otoczenie elektronowe w przypadku trójdodatniego jonu pierwiastka wewnątrzprzejściowego składa się z 8 elektronów podpowłok s i p ostatniej powłoki rdzenia. Zewnętrzną podpowłoką, która mogłaby się wypełniać elektronami walencyjnymi, jest podpowłoka d . Do jej stabilizacji jest jednak wymagany dwudodatni bilans ładunku całego układu. Po przyłączeniu określonej liczby elektronów f , gdy bilans ładunku rdzeń–elektrony walencyjne wyniesie $3+$, pierwiastek wewnątrzprzejściowy może wiązać jeden elektron d . Elektroujemność d pierwiastków wewnątrzprzejściowych jest jednak mała i dlatego dwudodatnie kationy mogą się tworzyć tylko w niektórych przypadkach. Bardzo mała elektroujemność sp powoduje, że elektrony na tych podpowłokach są związane słabo i pierwiastki wewnątrzprzejściowe tworzą w stanie wolnym (przy zerowym bilansie ładunku) układy makroskopowe o wiązaniu metalicznym.

Pierwiastki leżące w układzie okresowym między lantanem a hafnem (*lantanowce*) wiążą w zasadzie elektrony f tak silnie, że z wyjątkiem ceru — pierwszego w omawianym szeregu — oraz protaktynu i terbu tworzą jedynie trój- lub dwudodatnie kationy. Elektroujemność f pierwiastków leżących między aktynem a lorenssem (*aktynowców*) — ze względu na większe przesłonięcie jądra — nie jest tak duża. Pierwiastki te tworzą połączenia na różnych stopniach utlenienia. Zwłaszcza pierwiastki leżące na początku szeregu mogą występować w związkach chemicznych na $+2$, $+3$, $+4$, $+5$ a nawet $+7$ stopniu utlenienia. Przestrzenny charakter orbitali f oraz symetryczny układ ośmiu elektronów następnej powłoki powoduje, iż niezależnie od liczby elektronów f układ jądro–elektrony odznacza się dużą symetrią. Właściwości chemiczne aktynowców o wyższych liczbach atomowych, ze względu na trudność otrzymania ich w większych ilościach, nie są zbyt dobrze poznane. Wydaje się, że w przypadku pierwiastków leżących za neptunem zaczyna przeważać tendencja do tworzenia jedynie trójdodatnich jonów.

Struktura i właściwości związków pierwiastków wewnątrzprzejściowych z tlenem oraz z tlenem i wodorem zależy, podobnie jak w przypadku pierwiastków przejściowych, przede wszystkim od stopnia utlenienia danego pierwiastka w danym związku. Schemat prostych związków z tlenem pierwiastków f można przedstawić analogicznie jak dla pierwiastków przejściowych (rys. 5.17). Na niższych stopniach utlenienia pierwiastki te tworzą związki o charakterze zasad, przy czym, ze względu na większe przesłonięcie jądra oraz znacznie mniejszą odształcalność bardziej symetrycznego układu rdzeń–elektrony walencyjne, związki z tlenem i wodorem na danym stopniu utlenienia są bardziej zasadowe niż analogiczne drobiny pierwiastków przejściowych. Podczas gdy wodorotlenki pierwiastków przejściowych na $+3$ stopniu utlenienia wykazywały już cechy amfoterów, pierwiastki wewnątrzprzejściowe tworzą na tym stopniu utlenienia dość mocne zasady. Charakter słabych zasad mają dopiero związki na $+4$ stopniu utlenienia, a związki na wysokich stop-

niach utlenienia, np. +6, tworzone jedynie przez niektóre pierwiastki grupy aktynowców, są słabymi kwasami o pewnych cechach amfoterycznych (pierwiastki przejściowe na +6 stopniu utlenienia tworzą kwasy).

Jak już mówiliśmy, silne przesłonięcie jądra elektronami walencyjnymi i elektronami rdzenia powoduje, że pierwiastki wewnątrzprzejściowe tworzą w stanie wolnym fazy meta-



Rys. 5.17. Ogólna systematyka drobin tlenowych pierwiastków wewnątrzprzejściowych (Ma — aktynowce, MI — lantanowce)

liczne odznaczające się dużą aktywnością chemiczną. Metaliczne lantanowce spalają się łatwo w tlenie i w chlorze oraz łączą się bezpośrednio również z siarką i azotem, wykazując więc ogólnie większą aktywność chemiczną niż pierwiastki przejściowe.

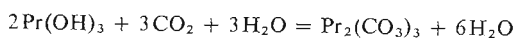
Główne reakcje chemiczne, w których biorą udział pierwiastki wewnątrzprzejściowe, można ująć — podobnie jak dla pierwiastków przejściowych — w kilka charakterystycznych grup przemian. Reakcje deelektronizacji i elektronizacji przebiegają jedynie wzdłuż linii $e_z = 0$ między stanem elektroobojętym a dwu- lub trójdomatnym. Typowymi przemianami

nami omawianych pierwiastków są procesy utleniania-redukcji wzdłuż linii tlenków ($e_z + e_w = e_0$). Wreszcie trzecim typem przemian są reakcje kwasowo-zasadowe (anionizacji i deanionizacji), których kierunek jest zależny od charakteru tlenku. Tlenki zasadowe ulegają jedynie procesowi deanionizacji, tlenki amfoteryczne na wyższych stopniach utlenienia mogą ulegać albo anionizacji, albo deanionizacji, w zależności od charakteru kwasowo-zasadowego działającego reagenta.

Pierwiastki wewnątrzprzejściowe występują w przyrodzie najczęściej na +3 stopniu utlenienia. Spośród lantanowców nie występuje w przyrodzie jedynie promet. Spośród aktynowców, które są pierwiastkami promieniotwórczymi, nie występują w przyrodzie pierwiastki leżące za uranem (być może w niewielkich ilościach występuje pluton). W stanie wolnym lantanowce, które są bardziej czynne chemicznie (łatwo tracą elektrony), otrzymuje się przez elektrolizę stopionych chlorków, redukcję katodową albo też redukcję bezwodnych chlorków sodem, magnezem lub wapniem. Największą trudność (do niedawna jeszcze nie rozwiązana w większej skali) w procesie otrzymywania, zwłaszcza lantanowców, stanowi rozdzielenie mieszaniny związków tych pierwiastków, są one bowiem niezwykle do siebie podobne pod względem chemicznym, tworzą zatem związki o nieznacznie różniących się właściwościach. Stosunkowo łatwiej jest rozdzielić aktynowce ze względu na występujące wśród nich różnice w maksymalnie osiągalnym stopniu utlenienia w związkach. Aktynowce mogą oddawać elektrony z podpowłoki *f*. Są one jeszcze na tyle czynne chemicznie, że można je otrzymać w stanie wolnym przez redukcję na katodzie albo przez redukcję bardzo silnymi reduktorami, takimi jak magnez.

5.4. Przegląd pierwiastków wewnątrzprzejściowych i ich związków

Lantanowce tworzą związki przede wszystkim na +3 stopniu utlenienia: tlenki M_2O_3 i wywodzące się z nich wodorotlenki $M(OH)_3$, które są mocnymi zasadami, aczkolwiek trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Zasady te reagują już z bardzo słabymi kwasami z utworzeniem soli. Na przykład w reakcji z kwasem węglowym tworzą węglany:



Należący do lantanowców *cer* może oddawać wszystkie elektrony wartościowości, w związku z czym występuje również na +4 stopniu utlenienia. Związki te, np. tlenek CeO_2 i wodorotlenek $Ce(OH)_4$, są jednak mocnymi utleniaczami i redukują się łatwo do związków ceru na +3 stopniu utlenienia. *Prazeodym* (a także *terb*) może uruchamiać elektrony *f*, dzięki czemu tworzy tlenek PrO_2 oraz prawdopodobnie połączenia na +5 stopniu utlenienia. Pozostałe lantanowce są w związkach najwyżej trójwartościowe. Znane są też związki lantanowców na +2 stopniu utlenienia, np. Er^{2+} , Yb^{2+} i Sm^{2+} .

Aktynowce o mniejszej liczbie atomowej uruchamiają wszystkie elektrony wartościowości, dzięki czemu *tor* może występować w związkach na +4, *protaktyn* na +5, a *uran* na +6 stopniu utlenienia. W miarę jednak zwiększania się liczby atomowej zdolność do tworzenia związków na wyższych stopniach utlenienia pierwiastków maleje i wzrasta tendencja do tworzenia związków na +3 stopniu utlenienia. *Tor* tworzy tlenek na +4 oraz nietrwałe związki na +3 i +2 stopniu utlenienia. *Protaktyn* tworzy trwałe połączenia z tlenem na +5 i nietrwałe na +4 i +3 stopniu utlenienia. *Uran*, *neptun*, *pluton* i *ameryk*

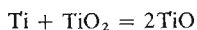
tworzą związki na +3, +4, +5 i +6 stopniu utlenienia, przy czym wodorotlenki na +3 i +4 stopniu utlenienia są silnie zasadowe, a związki na +6 stopniu utlenienia są jeszcze amfoteryczne. Znany jest np. kation uranylowy UO_2^{2+} wchodzący w skład szeregu soli, a powstający w reakcji kwasów z amfoterycznym metawodorotlenkiem $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, w którym uran występuje na +6 stopniu utlenienia. Dalsze pierwiastki tworzą już raczej związki na +3 stopniu utlenienia. Wyjątek stanowią: *kiur* i *berkel*, których związki na +4 stopniu utlenienia zostały również poznane.

Pierwiastki wewnątrzprzejściowe tworzą również liczne związki kompleksowe.

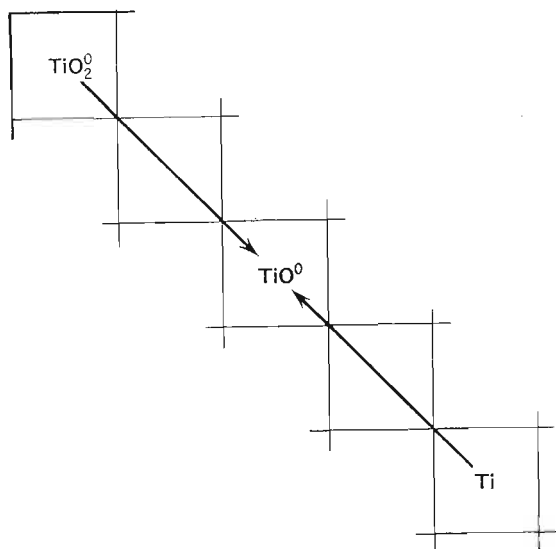
B. Metody eksperymentalne

5.5. Preparatyka pierwiastków przejściowych i wewnątrzprzejściowych oraz ich związków

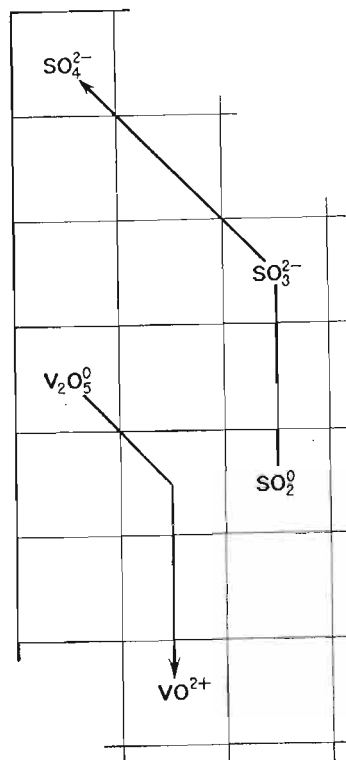
Tlenek tytanu(II). Tlenki tytanu na niższym stopniu utlenienia (np. TiO , można otrzymać przez synproporcjonację dwutlenku tytanu i tytanu (rys. 5.18) zgodnie z równaniem reakcji:



Z drobnych opiłków tytanowych usuwa się za pomocą magnezu przypadkowe zanieczyszczenia metalicznym żelazem, następnie dodaje się rozcieńczonego kwasu fluorowodoro-



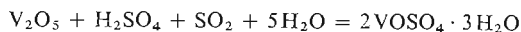
Rys. 5.18



Rys. 5.19

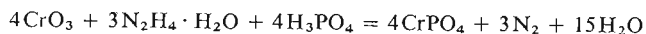
wego, odsącza się, przemywa acetonem i suszy. Następnie sprasowuje się opiłki z odpowiednią ilością dwutlenku tytanu i ogrzewa w piecu próżniowym do temp. 1600°C. Po upływie pół godziny reakcja jest ukończona i otrzymuje się tlenek wynikający ze składu stechiometrycznego substratów (podobnie można otrzymać tlenek Ti_2O_3).

Siarczan wanadylu. Kation wanadylowy jest typowym przykładem tlenowych drobin o ładunku dodatnim, tworzonych przez pierwiastki przejściowe. Siarczan wanadylu — związek wanadu na +4 stopniu utlenienia — otrzymuje się z pięciotlenku wanadu i kwasu siarkowego, stosując dwutlenek siarki jako reduktor (rys. 5.19). Proces zachodzi zgodnie z równaniem:



Do świeżo otrzymanego i nie prażonego pięciotlenku wanadu dodaje się stężonego kwasu siarkowego i wody; należy pracować bardzo ostrożnie, bo mieszanina silnie się rozgrzewa. Po 12 godzinach ogrzewa się substraty na łaźni wodnej, dodaje jeszcze wody i wprowadza dwutlenek siarki tak długo, aż cała ilość pięciotlenku wanadu zostanie rozpuszczona. Następnie roztwór odparowuje się powoli, aż wytrąci się gęsty osad krystaliczny, który po odsączeniu przemywa się alkoholem aż do zaniku reakcji na kwas w przesączu. Otrzymany trójwodny siarczan wanadylu suszy się nad pięciotlenkiem fosforu w eksykatorze próżniowym.

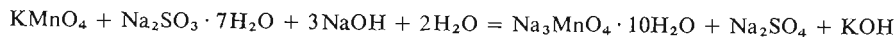
Ortofosforan chromowy. Pierwiastki przejściowe na niższych stopniach utlenienia tworzą drobinę jednordzeniową o dodatnim ładunku, wchodzące w skład wodorotlenków i wywodzących się z nich soli. Niektóre z nich nie są łatwe do otrzymania ze względu na niski stopień zdysocjowania wodorotlenku. Należy do nich niewątpliwie ortofosforan chromowy $CrPO_4$, który otrzymuje się w wyniku złożonej reakcji redukcji trójtlenku chromu hydrazyną w środowisku kwasu fosforowego:



Poszczególne fragmenty reakcji przedstawiono na rys. 5.20.

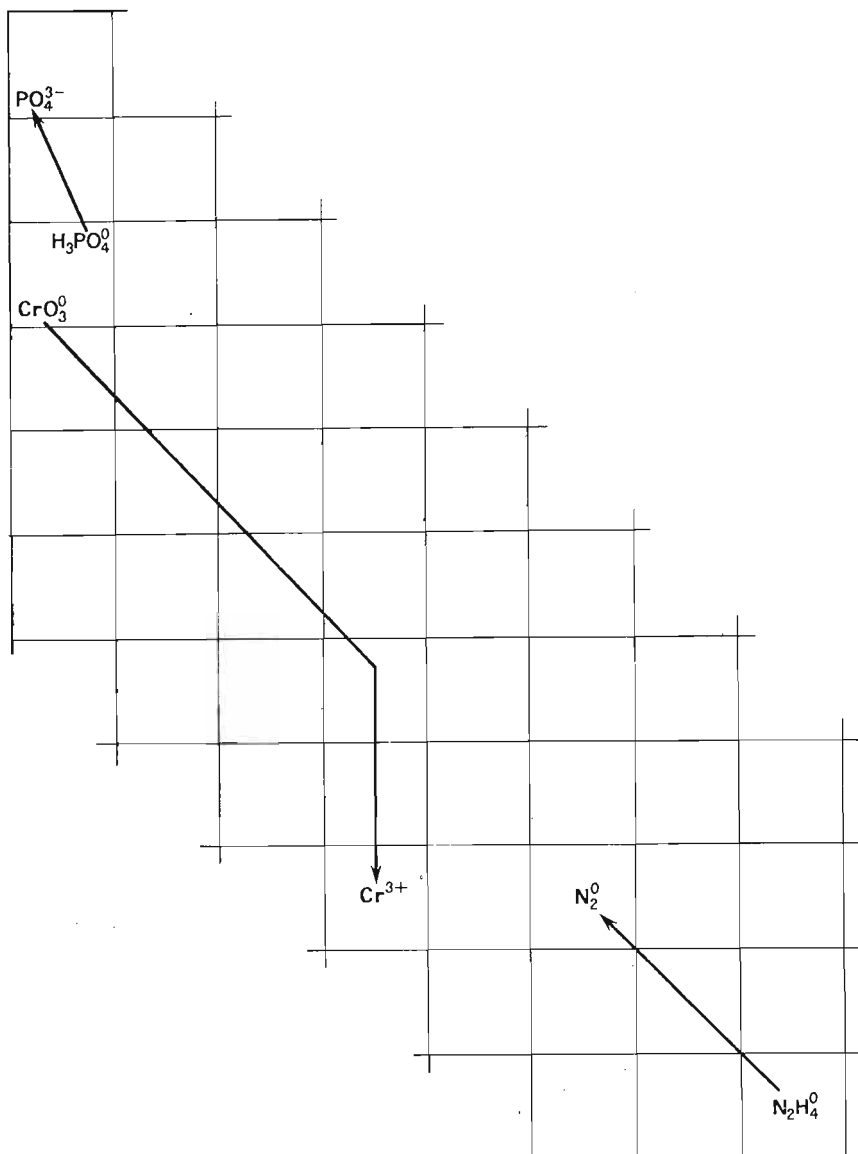
Do mieszaniny kwasu ortofosforowego i trójtlenku chromu CrO_3 dodaje się kroplami 40%-owy roztwór hydrazyny, a następnie ogrzewa się mieszaninę do temp. 50°C i miesza energicznie przez 15 minut. Wydzielony osad przekształca się w krystaliczny dopiero po dwugodzinnym ogrzewaniu w temp. 800°C w próżni.

Manganin sodowy. Obok drobin naładowanych dodatnio pierwiastki przejściowe tworzą połączenia anionowe o ujemnym bilansie ładunku. Do rzadszych połączeń należą związki manganu na +5 stopniu utlenienia, zawierające anion MnO_4^{3-} . Reakcję prowadzi się redukując nadmanganian potasowy siarczynem sodowym w silnie zasadowym środowisku (rys. 5.21):



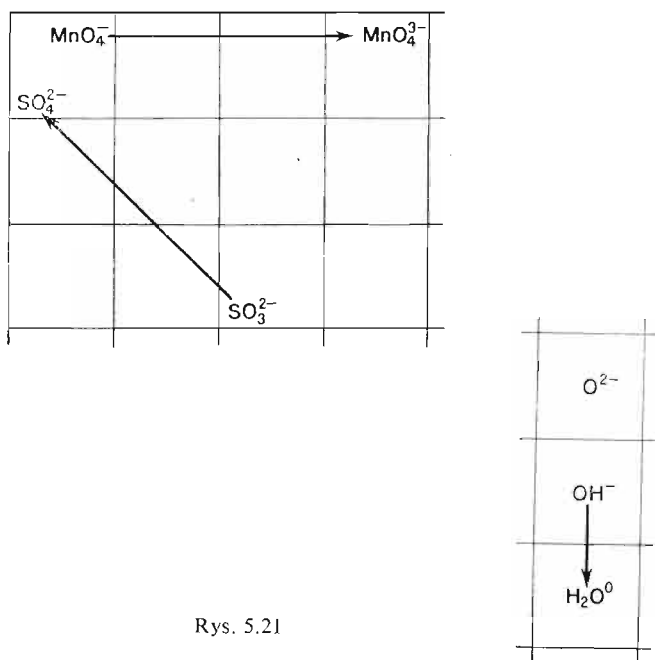
Reakcję prowadzi się w roztworze sporządzonym z drobno sproszkowanego nadmanganianu potasowego i zasady sodowej; chłodząc mieszaninę lodem dodaje się starannie rozdrobnionego siedmiowodnego siarczynu sodowego i miesza kilka minut aż do wydzielania się jasnoniebieskich kryształków produktu. Po odsączeniu przez tygielek z płytką ze szkła porowatego przemywa się osad stężonym roztworem $NaOH$.

Żelazian sodowy. W miarę wzrostu ładunku rdzenia wzrasta zdolność do wiązania elektronów. Najwyższym stopniem utlenienia, jaki osiąga żelazo w związkach chemicz-



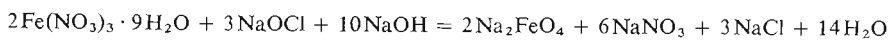
Rys. 5.20

nych, jest stopień $+6$, z dwoma elektronami walencyjnymi w stanach d przy rdzeniu żelaza. Żelaziany tworzą się jednak dopiero pod działaniem bardzo silnych utleniaczy, takich jak podchloryn sodowy. Jeżeli utlenia się sole żelazowe z kationami Fe^{3+} , to do otrzymania



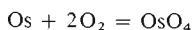
Rys. 5.21

żelazianów należy dostarczyć jeszcze silnego donora anionów tlenkowych (rys. 5.22). Reakcja przebiega w środowisku zasadowym według równania:



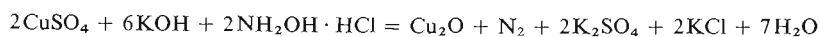
Do świeżo sporządzonego roztworu podchlorynu sodowego otrzymanego przez wysycenie wodnego roztworu wodorotlenku sodowego chlorem, wprowadza się stały dziewięciowodny azotan żelazowy $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a następnie wysyca się stałym wodorotlenkiem sodowym. Utworzony w roztworze żelazian sodowy odwirowuje się.

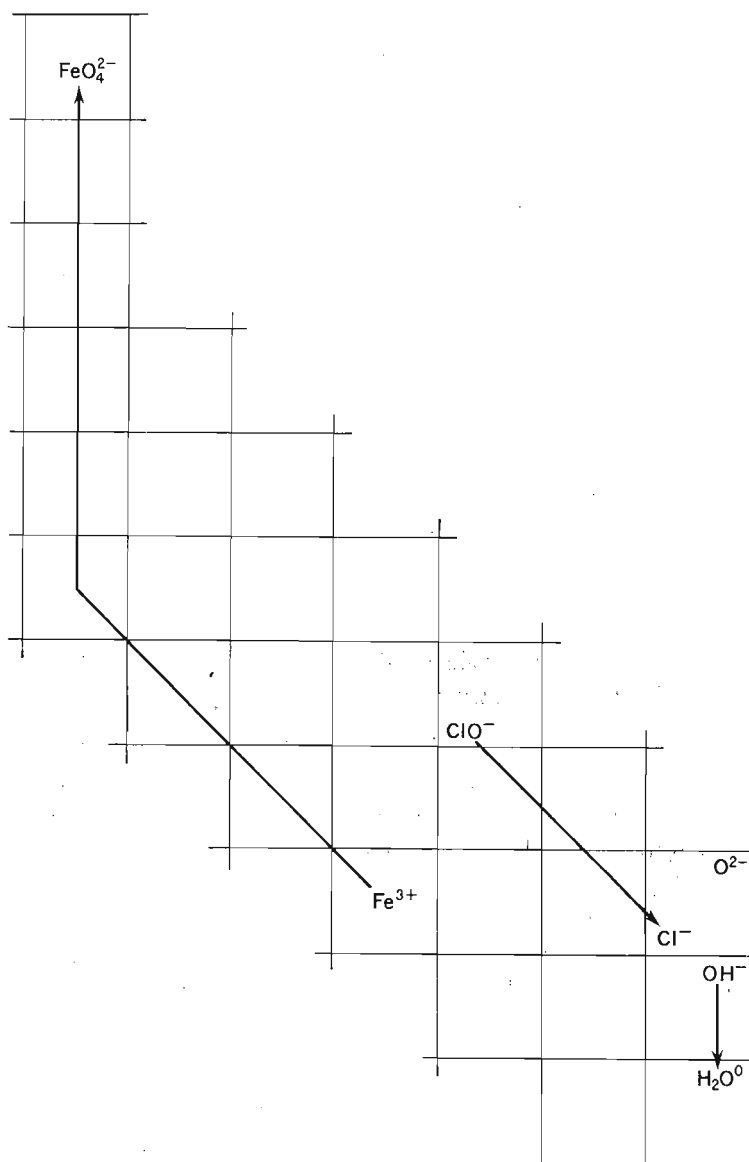
Czterotlenek osmu. Dużo łatwiej tworzą związki na wysokich stopniach utlenienia te pierwiastki bloku d , których jądra są przesłonięte większą liczbą elektronów rdzeniowych. Osm, pierwiastek podobnie jak żelazo o ośmiododatnim rdzeniu, tworzy w reakcji z tlenem gazowym czterotlenek osmu (rys. 5.23):



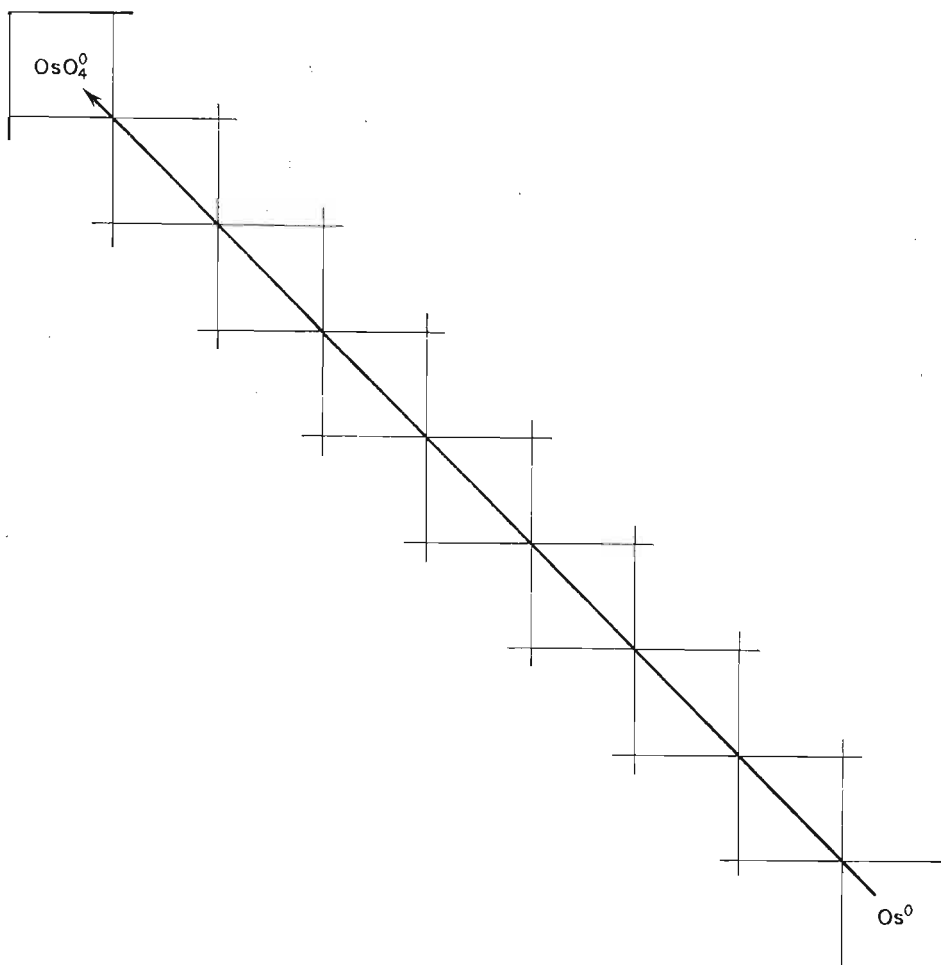
Reakcję prowadzi się w piecu rurowym, w którym umieszcza się w łódeczce kwarcowej sproszkowany osm metaliczny. By reakcja nie przebiegała zbyt szybko po doprowadzeniu tlenu, podnosi się początkowo temperaturę tylko do 300°C , a potem bardzo powoli do 800°C . Podobnie powoli chłodzi się produkt reakcji w strumieniu tlenu.

Tlenek miedziawy. Tlenek miedziawy Cu_2O otrzymuje się z soli miedziowych przez działanie reduktorów, np. hydroksyloaminy w środowisku zasadowym. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem (rys. 5.24):

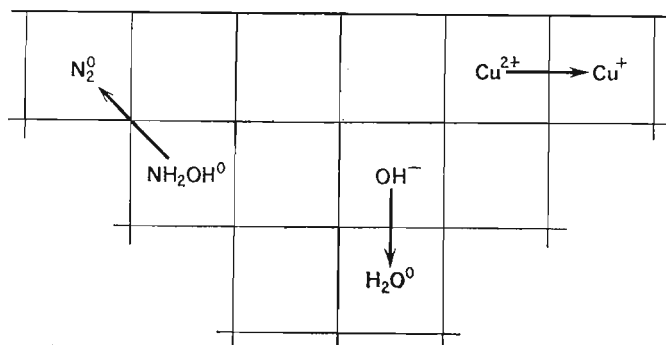




Rys. 5.22



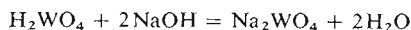
Rys. 5.23



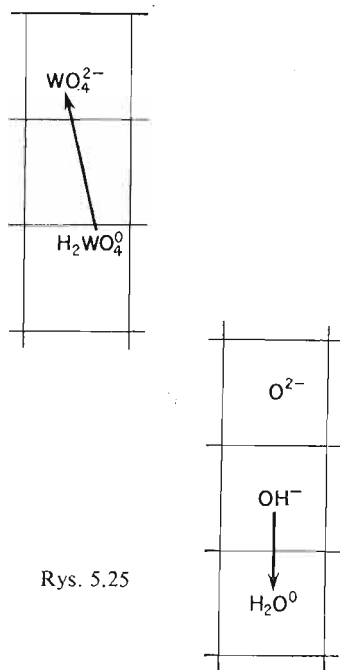
Rys. 5.24

Reakcję prowadzi się w kolbie dwuszyjnej chłodzonej lodem i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne. Do kolby wprowadza się wodę, krystaliczny siarczan miedziowy i chłorowodorek hydroksyloaminy. Do energicznie mieszanego roztworu wkrapla się z rozdzielacza roztwór wodorotlenku potasowego. Wytrąca się osad tlenku miedziawego. Osad ten przemycywa się przez dekantację i odsącza.

Wolframian sodowy. Można go otrzymać przez zobojętnienie kwasu wolframowego wodorotlenkiem sodowym. Przebiegające procesy kwasowo-zasadowe przedstawiono na rys. 5.25. Reakcja przebiega według równania:

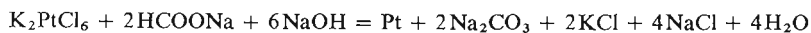


Do kolby stożkowej z wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, ogrzanym do wrzenia, dodaje się porcjami suchy kwas wolframowy. Roztwór sący się na gorąco przez lejek umieszczony w płaszczu z gorącą wodą. Wydzielone kryształy suszy się w temp. 30°C.

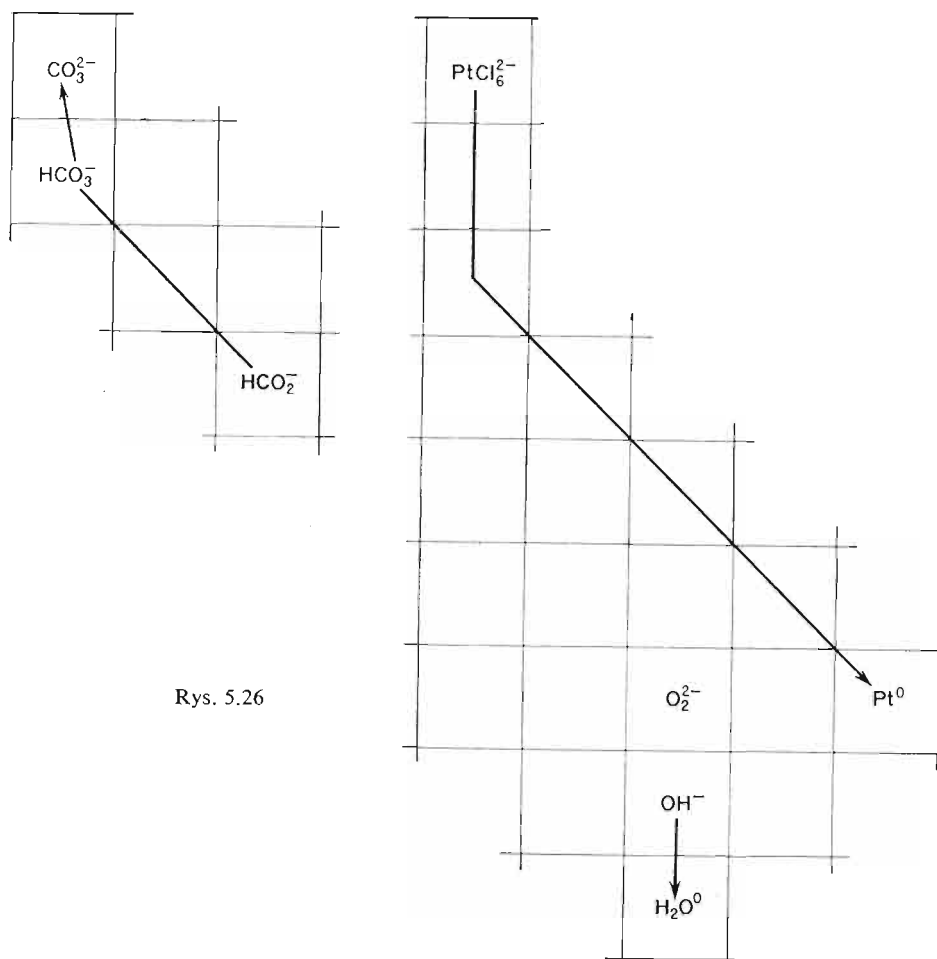


Rys. 5.25

Czerń platynowa. Spośród różnych metod otrzymywania czerni platynowej wskażemy na metodę redukcji sześciochloroplatynianu sodowego mrówczanem sodowym w środowisku zasadowym. Przebiegające reakcje przedstawiono na rys. 5.26. Stechiometria przemiany może być ujęta równaniem:

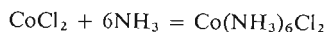


W kolbie stożkowej ogrzewa się do wrzenia mieszaninę sześciochloroplatynianu potasowego i wodnych roztworów mrówczanu sodowego i wodorotlenku sodowego. Mieszaninę gotuje się aż do wydzielenia się czarnego osadu platyny, który odsącza się i przemycywa gorącą wodą.



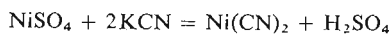
Rys. 5.26

Chlorek sześciuamminokobaltawy. W miarę wzrostu liczby elektronów w stanach d coraz silniejszą staje się tendencja do tworzenia połączeń kompleksowych. Bardzo łatwym do otrzymania jest np. chlorek sześciuamminokobaltawy:



Do zawiesiny sześciowodnego chlorku kobaltowego w wodzie dodaje się na gorąco stężonego amoniaku aż do całkowitego rozpuszczenia soli. Roztwór odsącza się i do przesącza dodaje się na gorąco dobrze wygotowanego alkoholu, nie zawierającego powietrza. Pod jego wpływem zaczyna wytrącać się związek kompleksowy, który po ochłodzeniu można odsączyć. Cała operacja powinna być przeprowadzona w atmosferze pozbawionej tlenu.

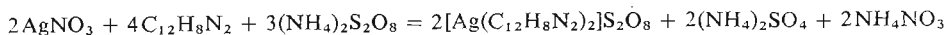
Czterocyjanoniklan(II)potasowy. Równie łatwo powstają proste kompleksy anionowe. Czterocyjanoniklan(II) potasowy tworzy się w dwustopniowo przebiegającej reakcji:



Substrat główny stanowi roztwór wodny sześciowodnego siarczynu niklowego, do którego dodaje się stopniowo wodnego roztworu cyjanku potasowego. Osad cyjanku niklowego

odsącza się i przemywa wodą do zaniku reakcji na siarczany. W celu przeprowadzenia drugiego etapu reakcji wprowadza się osad cyjanku niklawego do wodnego roztworu cyjanku potasowego i ogrzewa się tak długo, aż z roztworu zaczną krystalizować drobne kryształy. Rozpuszcza się je przez dodanie niewielkiej ilości wody, a następnie roztwór chłodzi, aż do wytrącenia się pomarańczowych kryształów.

Dwunadsiarczan dwufenantrolinosrebra(II). Często w kompleksie stabilizują się dość niezwykle dla danego pierwiastka stopnie utlenienia, np. +2 stopień utlenienia srebra w nadtlenodwusiarczanie dwufenantrolinosrebra(II). Związek ten tworzy się w reakcji:



W wyniku reakcji między wodnym roztworem azotanu srebra i wodnym roztworem orto-fenantroliny wytrąca się początkowo galaretowaty osad, który po dodaniu stężonego roztworu nadtlenodwusiarczania amonowego przekształca się powoli w ciemnobrązowy, drobno krystaliczny produkt.

Drobiny tlenowe pierwiastków d (tablica do p. 5.6)

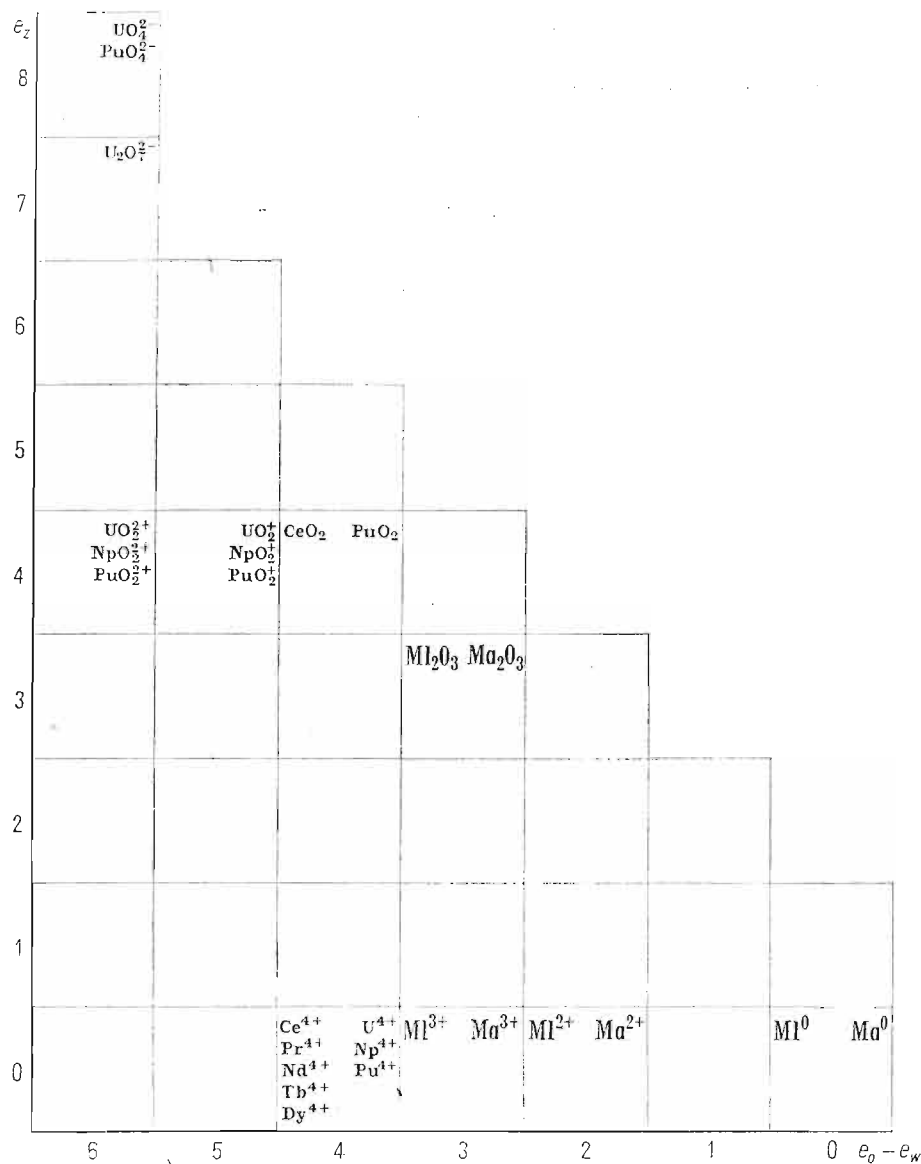
e ₂							
8	RuO ₄ OsO ₄	MnO ₄ ¹⁻ TeO ₄ ¹⁻ ReO ₄ ¹⁻	MnO ₄ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ MoO ₄ ²⁻ FeO ₄ ²⁻ WO ₄ ²⁻	VO ₄ ³⁻ NbO ₄ ³⁻ TaO ₄ ³⁻	MnO ₄ ⁴⁻ TiO ₄ ⁴⁻		
7		Mn ₂ O ₇ Tc ₂ O ₇ Re ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻				
6			CrO ₃ MoO ₃ FeO ₃ WO ₃		CrO ₃ ³⁻ FeO ₃ ³⁻		
5				V ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅			
4					TiO ₂ ZrO ₂ HfO ₂		
3					Cr ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Sc ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ La ₂ O ₃		
2				TiO ²⁺		MnO CrO VO TiO ScO	CuO NiO CdO CoO FeO HgO ReO
1							Cu ₂ O Ag ₂ O Au ₂ O
0					Mn ³⁺ Cr ³⁺ Co ³⁺ Fe ³⁺ Sc ³⁺ Y ³⁺ Lu ³⁺	Mn ²⁺ Cr ²⁺ V ²⁺ Ti ²⁺ Sc ²⁺	Zn ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺ Co ²⁺ Ag ²⁺ Pd ²⁺ Hg ²⁺ Rh ²⁺ Ru ²⁺ Pt ²⁺ Ir ²⁺ Os ²⁺
	8+	7+	6+	5+	4+	3+	2+ 1+ e _o -e _w

C. Repetytorium

5.6. Przegląd syntetyczny

Drobiny tlenowe pierwiastków *d* (tablica na wklejce)

Drobiny tlenowe pierwiastków *f* (Ma — aktynowce, Ml — lantanowce)



5.7. Pytania

- 5.1. 1. Czym różnią się pierwiastki przejściowe od głównych?
2. Na jakich stopniach utlenienia tworzą pierwiastki przejściowe połączenia chemiczne?
3. Jak zależą właściwości zasadowe i kwasowe tlenków od stopnia utlenienia pierwiastka przejściowego?
4. Przedstaw ogólną klasyfikację tlenowych drobin pierwiastków przejściowych.
5. Jak zmieniają się właściwości utleniające drobin pierwiastków przejściowych w zależności od stopnia utlenienia?
6. W jaki sposób zależy przekształcanie się drobin pierwiastka przejściowego reagującego jak utleniacz od środowiska reakcji?
7. Jak zależy przebieg działania utleniacza na jednordzeniowe drobin pierwiastków przejściowych od środowiska reakcji?
8. Omów zasady nazewnictwa pierwiastków przejściowych.
9. W jaki sposób można przejść od tlenku Cr_2O_3 do wodorotlenku $\text{Cr}(\text{OH})_3$?
10. Przedstaw ogólną klasyfikację drobin fluorowych pierwiastków przejściowych.
11. Jak zmienia się w układzie okresowym zdolność pierwiastków przejściowych do tworzenia kompleksów?
12. Przedstaw metody techniczne otrzymywania pierwiastków przejściowych.
13. Jakimi metodami otrzymuje się pierwiastki przejściowe o wysokim stopniu czystości?
- 5.2. 1. Czy wodorotlenki pierwiastków podgrupy skandu są mocniejszymi zasadami niż wodorotlenki glinu?
2. Jak otrzymuje się pierwiastki podgrupy skandu w stanie wolnym?
3. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin tytanu.
4. Jak reaguje wodorotlenek tytanowy z kwasami a jak z zasadami?
5. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin wanadu.
6. Jak kondensuje kwas ortowanadowy?
7. Przedstaw w jednej klasyfikacji drobin tlenowe bromu, molibdenu i wolframu.
8. Omów amfoteryczność wodorotlenku chromowego.
9. Przedstaw kondensację kwasu chromowego.
10. Omów znaczenie chromianów jako utleniaczy.
11. Przedstaw kondensację kwasu wolframowego.
12. Omów heteropolianiony molibdenowe i wolframowe.
13. Przedstaw klasyfikację tlenowych drobin manganu.
14. Omów znaczenie nadmanganianu jako utleniacza.
15. Przedstaw reakcje wskazujące na utleniające właściwości dwutlenku manganu MnO_2 .
16. Jak przebiega działanie nadmanganianu potasowego jako utleniacza w środowisku zasadowym a jak w środowisku kwaśnym?
17. Przedstaw klasyfikację jonowych drobin żelaza.
18. Dlaczego żelazo, w odróżnieniu od osmu, nie tworzy połączeń na +8 stopniu utlenienia?
19. Czy żelaziany są związkami trwałymi?
20. Jak otrzymuje się żelazo?
21. Dlaczego pierwiastki grupy kobaltu tworzą związki chemiczne co najwyżej na +4 stopniu utlenienia, a tylko w wyjątkowych przypadkach (iryd) na +6 stopniu utlenienia?
22. Dlaczego nikiel tworzy związki chemiczne jedynie na +2 stopniu utlenienia?
23. Omów główne połączenia tlenowe tworzone przez miedź.
24. Jak otrzymuje się wolną miedź?
25. Omów różnice w stopniach utlenienia, na jakich występują w swych połączeniach: miedź, srebro i złoto.

- 5.3. 1. Które z pierwiastków wewnątrzprzejsiowych są zdolne do istnienia w postaci kationów-rdzeni?
2. Na jakich maksymalnych stopniach utlenienia występują w związkach lantanowce a na jakich aktynowce?
3. Przedstaw klasyfikację prostych drobin pierwiastków wewnątrzprzejsiowych.
4. Co wskazuje na silnie zasadowe właściwości wodorotlenków lantanowców na +3 stopniu utlenienia?
5. Które z aktynowców tworzą związki analogiczne do połączeń leżących nad nimi pierwiastków?
- 5.4. 1. Jak reagują wodorotlenki lantanowców z węglanami?
2. Które połączenia lantanowców są utleniaczami?
3. Na jakich stopniach utlenienia tworzą aktynowce tlenki amfoteryczne?