

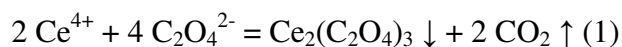
Chemia lantanowców

Lantanowce (Ln)* [Ln - symbol ogólny lantanowców] mają podobną strukturę elektronową typu $4f^n 5d^1 6s^2$ lub $4f^{n+1} 6s^2$. Ze wzrostem ładunku jądra od Z=57 (lantan) do Z=71 (lutet), liczba powłok elektronowych nie ulega zmianie, a jedynie zmienia się liczba elektronów na powłoce wewnętrznej 4f. Ze względu na jednoczesny wzrost ładunku jądra (liczby protonów) dla kolejnych lantanowców, rośnie elektrostatyczne przyciąganie elektronów przez jądro. Towarzyszy temu zmniejszanie promieni atomowych i jonowych, co opisywane jest terminem - kontrakcja lantanowców. Promocja występująca w bloku d układu okresowego na podpowłoki d z podpowłok s (np. dla Cu z 4s na 3d), w przypadku lantanowców (blok f) zachodzi z powłoki 4f na 5d (Gd, Cm).

Podobieństwo struktury elektronowej powłok zewnętrznych 6s i 5d w grupie lantanowców znalazło swoje odbicie w podobieństwie ich właściwości fizycznych i chemicznych. Lantanowce są silnie elektrododatnimi metalami, co skutkuje w ich dużą aktywnością chemiczną. Ich tlenki i wodorotlenki wykazują wyraźnie zasadowe właściwości. Przykładowo, wodorotlenek $\text{Ln}(\text{OH})_3$ nie rozpuszcza się w nadmiarze zasad. W miarę zmniejszania się promienia jonowego w szeregu lantanowców, słabną właściwości zasadowe. Zauważmy, że właściwości kwasowe lubi zasadowe zależą od potencjału wywieranego na grupę OH w cząsteczce lantanowca. Przy zachowanym ładunku jonu (+3) i zmniejszającym się promieniu, jon OH^- jest przyciągany coraz silniej.

Wszystkie lantanowce występują na trzecim stopniu utlenienia. Niektóre z nich występują na 2 lub 4 stopniu utlenienia, tworząc jony (II) i (IV), co na ogół wiąże się z uzyskaniem bardziej stabilnej, zamkniętopowłokowej, konfiguracji elektronowej $4f^0$, $4f^7$ lub $4f^{14}$ (np. Ce^{4+} , Tb^{4+} , Yb^{2+}).

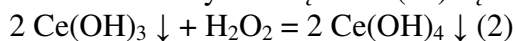
Pierwiastki grupy lantanowców tworzą nierozpuszczalne w wodzie tlenki, wodorotlenki, węglany, fluorki, fosforany oraz szczawiany. Rozpuszczalność tych związków nieznacznie maleje wraz ze wzrostem ładunku jądra (Z) i ze zmniejszaniem się promienia jonowego. Zatem, jeśli promień jonowy maleje (np. La^{3+} : 1,22 Å, Pr^{3+} : 1,16 Å, Nd^{3+} : 1,15 Å), iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków maleje (La^{3+} : $1,0 \cdot 10^{-19}$, Pr^{3+} : $2,7 \cdot 10^{-20}$, Nd^{3+} : $1,9 \cdot 10^{-21}$). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że szczawiany lantanowców są nierozpuszczalne w kwasach. Dzięki tej właściwości kwas szczawiowy może być uważany za „odczynnik grupowy” lantanowców, a strącanie szczawianów w środowisku kwaśnym można wykorzystać do szybkiego oddzielenia lantanowców od innych pierwiastków. Warto zauważyć, że cer(IV) nie tworzy szczawianów, ponieważ kwas szczawiowy redukuje Ce^{4+} do Ce^{3+} , który z kolei wytrąca się w postaci szczawianu ceru(III) charakterystycznego dla pozostałych lantanowców:



(żółty)

(biały)

Związki ceru wykazują zmienne właściwości redoksowe w zależności od pH środowiska i stopnia utlenienia. W środowisku zasadowym związki Ce(III) są silnymi reduktorami:



(biały)

(żółty)

Przeciwnie jest w środowisku kwaśnym, gdzie związki Ce(IV) działają jako silne utleniacze:



(czerwono-pomarańczowy) (bezbarwny)

Wysoki potencjał redoksowy układu Ce(IV)/Ce(III) ($E_0 = 1,74 \text{ V}$) został wykorzystany w chemii analitycznej w metodzie miareczkowej zwanej cerometrią, a także w katalizie do produkcji katalizatorów samochodowych.

Lantanowce tworzą związki kompleksowe o niskiej trwałości, podobnie jak Ca i Ba. Większą trwałością odznaczają się kompleksy chelatowe, np. z jonem etylenodiaminatetraoctanowym (EDTA). Trwałość tych kompleksów rośnie ze zmniejszaniem się promienia jonowego, odwrotnie niż liczba koordynacyjna, która w obrębie grupy maleje od lantanu do lutetu.

Zakres materiału naukowego

Ogólna charakterystyka lantanowców. Metody rozdzielania lantanowców. Chemiczne konsekwencje kontrakcji lantanowców. Związki kompleksowe lantanowców. Chemia związków lantanu. Chemia związków ceru.

Obowiązująca literatura

1. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, rozdz.37.
2. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L., Chemia nieorganiczna. Podstawy, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995, rozdz.26.
3. Williams A.F.: Chemia nieorganiczna. Podstawy teoretyczne, PWN, Warszawa 1986, rozdz. 7.5.
4. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, PWN, Warszawa 2001, tom 2 rozdz. 7.3.
5. Brzyska W.: Lantanowce i aktynowce, WNT, Warszawa 1987, cz.I, rozdz. 1, 2, 3.1, 3.23, 3.31

Odczynniki naczynia i przyrządy

LaCl_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ LaCl}_3$, $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3(\text{aq})$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONa}$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$, $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KMnO}_4$, $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ EDTA}$ w buforze boranowym ($\text{pH} = 9,2$), HNO_3 (1:1), 30% H_2O_2 , roztwór I_2 w KI

Przebieg ćwiczenia

Ćwiczenie jest zaplanowane jako dwuczęściowe. W pierwszej części należy się skoncentrować na zaplanowaniu i przeprowadzeniu doświadczeń pozwalających zbadać i porównać właściwości związków wapnia, lantanu i ceru. W drugiej zaś głównie wykorzystanie właściwości. Na każdym etapie należy dokładnie zanotować warunki prowadzenia doświadczenia oraz obserwacje (np. zmiana zabarwienia roztworu, powstanie osadu, rozpuszczalność związków, wydzielanie się gazów, pH itp.).

Część I

Reakcje prowadzone w probówkach (jeśli nie zaznaczono inaczej).

Właściwości związków lantanu, wapnia i ceru(III)

Badane sole to chlorki LaCl_3 , CaCl_2 oraz azotan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o stężeniach $0,2 \text{ mol/dm}^3$ każdy.

1. Zbadaj pH roztworów soli papierkiem uniwersalnym.
2. Zbadaj strącalność wodorotlenków z soli, a także w obecności EDTA. Ilość użytego EDTA powinna być tak dobrana, aby stechiometrycznie była nadmiarowa w stosunku do zawartości danego jonu w roztworze

3. W takich samych warunkach strąć osady szczawianów, a następnie spróbuj dobrać taką (minimalną) ilość kwasu solnego, aby tylko jeden z osadów uległ rozтворzeniu.
4. W takich samych warunkach strąć osady fosforanów a następnie spróbuj dobrać taką (minimalną) ilość kwasu solnego, aby tylko jeden bądź dwa ze strąconych osadów uległ(y) rozтворzeniu.

Właściwości związków lantanu i wapnia

1. Zalkalizuj roztwory soli w obecności jonów octanowych i bez nich. W obydwu przypadkach sprawdź reakcje powstałego osadu z roztworem I_2 w KI.

Utlenianie i redukcja związków ceru w różnym środowisku

Dla każdej reakcji zbadaj pH roztworów za pomocą papierka uniwersalnego

1. Reakcja z $K_2C_2O_4$

Do probówki odmierzyć 1 cm^3 $0,2\text{ mol/dm}^3$ $Ce(SO_4)_2$ i 5 kropli 2 mol/dm^3 $K_2C_2O_4$. Roztwór ogrzać. Następnie dodać jeszcze 1 cm^3 roztworu $K_2C_2O_4$. Zbadać rozpuszczalność powstałego osadu przez dodanie 1 cm^3 2 mol/dm^3 HCl.

2. Reakcja z H_2O_2

Na pasek bibuły filtracyjnej nanieś kroplę roztworu $Ce(NO_3)_3$. Pasek bibuły nasycić parami $NH_3(aq)$ (pod wyciągiem). Nanieś kroplę H_2O_2 tak, aby krople naszły na siebie.

3. Reakcja z $KMnO_4$

Przeprowadź utlenianie soli ceru(III) manganianem(VII) w kwaśnym środowisku (2 mol/dm^3 H_2SO_4), obojętnym i lekko zasadowym ($2M$ NH_3).

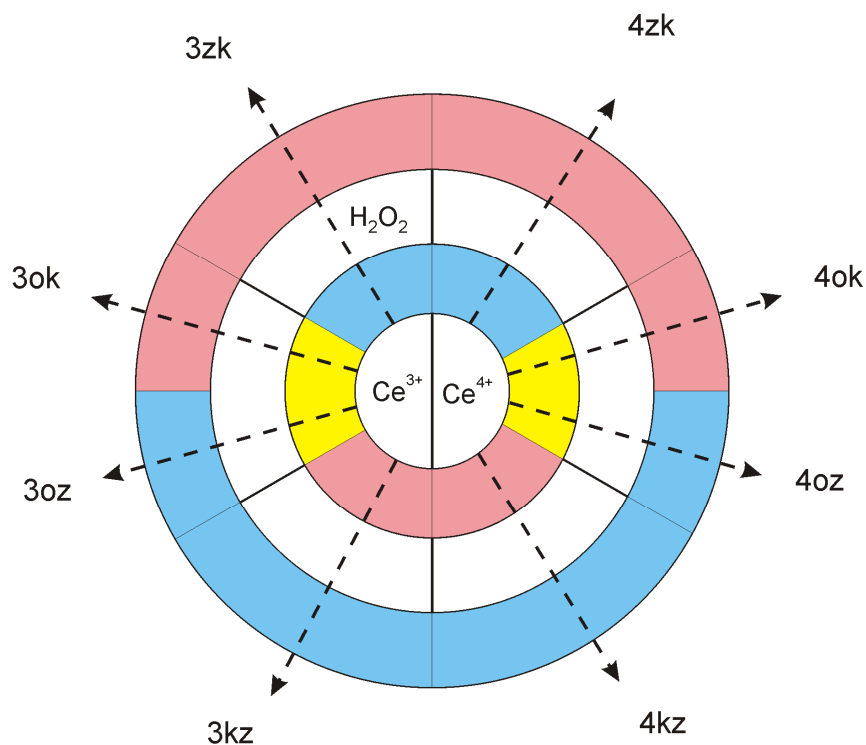
4. Reakcja z $K_2S_2O_8$

Przeprowadź porównawczo trzy próby:

- a. Ogrzewaj kryształki $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$.
- b. Ogrzewaj kryształki $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ z niewielką ilością stałego $K_2S_2O_8$.
- c. Ogrzewaj kryształki $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ z niewielką ilością stałego $K_2S_2O_8$ oraz kilkoma kroplami $0,1\text{ mol/dm}^3$ $AgNO_3$.

Posłuż się łapą do próbek.

5. Przeprowadź analizę przebiegu utleniania/redukcji związków ceru w zależności od środowiska wg schematu:



Symbole oznaczają:

- Pierwszy znak: wyjściowy stopień utlenienia ceru (III lub IV, oznaczony odpowiednio 3 lub 4) – centrum pierścienia;
- drugi znak (z-zasadowy, o-obojętny, k-kwasowy): odczyn roztworu przed dodaniem H_2O_2 – należy dodać zasady bądź kwasu tak, aby odczyn był odpowiednio – pierwszy pierścień (kolor niebieski oznacza odczyn zasadowy, kolor żółty – obojętny, kolor czerwony – kwasowy)
- następnie należy dodać kilka kropli H_2O_2 ,
- trzeci (z-zasadowy, k-kwasowy): odczyn roztworu po dodaniu H_2O_2 – należy dodać odpowiednio zasady lub kwasu

Mid-lab

Mid-lab jest częścią ćwiczenia, którą należy wykonać po pierwszej, a przed drugą częścią ćwiczenia i należy go przynieść na drugą część i oddać. Na koniec pierwszej części należy skontaktować się z asystentem celem ustalenia co należy zrobić.

Część II

Zadanie II. 1.

Według ustaleń z asystentem sporządź równoobjętościową jedną z mieszanin soli:

Ca^{2+} i La^{3+} , Ca^{2+} i Ce^{3+} , Ce^{3+} i La^{3+} , Ca^{2+} i Ce^{4+} , Ce^{4+} i La^{3+} .

Zaproponuj sposób rozdziału, dokonaj go oraz wykonaj reakcje potwierdzające dokonanie rozdziału – na podstawie zbadanych w części I właściwości.

Zadanie II. 2.

Według otrzymanej dodatkowo instrukcji przeprowadź reakcję Bielousowa-Żabotyńskiego.

Zadanie III.3.

Sporządź roztwór o odpowiednim pH (nieco bardziej kwasowe) dla zadania z Mid-labu (dotyczy zadania 1,3,4) i spróbuj dokonać strącenia odpowiedniej soli w tych warunkach.