

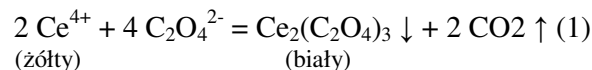
11. Chemia lantanowców

Lantanowce (Ln, gdzie Ln = ogólny symbol pierwiastka z grupy lantanowców) charakteryzują się podobną strukturą 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 walencyjnych. Rośnie więc ich elektrostatyczne przyciąganie przez jądro, a co za tym idzie – zmniejszają się promienie atomowe i jonowe (kontrakcja lantanowców).

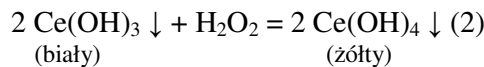
Podobieństwo struktury elektronowej w grupie lantanowców znalazło swoje odbicie w podobieństwie właściwości fizycznych i chemicznych. Lantanowce są silnie elektrododatnimi i bardzo reaktywnymi metalami. Ich tlenki i wodorotlenki wykazują wyraźnie zasadowe właściwości. $\text{Ln}(\text{OH})_3$ nie rozpuszcza się w nadmiarze zasad. W miarę zmniejszania się promienia jonowego, a więc od lantanu do lutetu, słabną właściwości zasadowe.

Wszystkie lantanowce występują na trzecim stopniu utlenienia. Niektóre pierwiastki tej grupy tworzą również dodatkowo jony o innej wartościowości (II) lub (IV), co na ogół wiąże się z uzyskaniem bardziej stabilnej konfiguracji elektronowej $4f^0$, $4f^7$ lub $4f^{14}$ (np. Ce^{4+} , Tb^{4+} , Yb^{2+}).

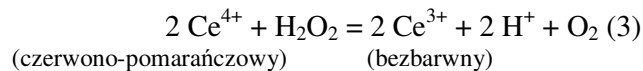
Pierwiastki tej grupy tworzą nierozpuszczalne w wodzie tlenki, wodorotlenki, węglany, fluorki, fosforany oraz szczawiany. Rozpuszczalność tych związków nieznacznie maleje wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego. I tak, gdy promień jonowy maleje (np. La^{3+} : 1,22 Å, Pr^{3+} : 1,16 Å, Nd^{3+} : 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. Jedynie cer(IV) nie tworzy szczawianów, ponieważ kwas szczawiowy redukuje Ce^{4+} do Ce^{3+} , który z kolei wytrąca się w postaci szczawianu charakterystycznego dla pozostałych lantanowców:



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



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



Wysoki potencjał redoksowy układu $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ ($E^0 = 1,74 \text{ V}$) został wykorzystany w chemii analitycznej w metodzie miareczkowej zwanej cerometrią.

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

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z właściwościami lantanowców na przykładzie lantanu i ceru.

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, 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

LaCl₃, NH₄NO₃, Ce(NO₃)₃·6H₂O, NaOH, Na₂SO₄, K₂S₂O₈, 0,2 mol/dm³ LaCl₃, 0,2 mol/dm³ Ce(SO₄)₂, 2 mol/dm³ Ce(NO₃)₃, 2 mol/dm³ NaOH, 2 mol/dm³ NH₃(aq), 2 mol/dm³ HCl, 2 mol/dm³ H₂SO₄, 2 mol/dm³ CH₃COONa, 2 mol/dm³ K₂C₂O₄, 2 mol/dm³ Na₃PO₄, 0,1 mol/dm³ KMnO₄, 0,1 mol/dm³ EDTA w buforze boranowym (pH = 9,2), HNO₃ (1:1), 30% H₂O₂, roztwór I₂ w KI, 0,1 mol/dm³ HCl (mianowany), 0,1 mol/dm³ NaOH (mianowany), fenoloftaleina, zlewki (50 cm³), probówki, naczynka wagowe, saszki G-4, cylinder miarowy, pręciki szklane, lód.

Sposób wykonania

Przeprowadzić opisane poniżej doświadczenia i w każdym przypadku dokładnie zanotować obserwacje (np. zmiana zabarwienia roztworu, powstanie osadu, rozpuszczalność związków, wydzielanie się gazów itp.). Otrzymane związki ceru i lantanu zbierać do przygotowanych w tym celu naczyń.

Reakcje związków lantanu i wapnia

Opis podany dla soli lantanu - dla wapnia zamiast LaCl₃ użyć CaCl₂.

- a) Do probówki odmierzyć 1 cm³ 0,2 mol/dm³ LaCl₃ oraz 4 cm³ wody destylowanej i dodawać kroplami roztworu 2 mol/dm³ NaOH. Doświadczenie powtórzyć, dodając najpierw do 1 cm³ 0,2 mol/dm³ LaCl₃ – 3 cm³ 0,1 mol/dm³ EDTA w buforze boranowym (pH = 9,2), a dopiero potem roztworu NaOH.
- b) Do probówki odmierzyć 1 cm³ 0,2 mol/dm³ LaCl₃, dodać 0,5 cm³ 2 mol/dm³ CH₃COONa, a następnie kroplę roztworu I₂ w KI. Zaobserwować powstanie koloidalnej zawiesiny zasadowego octanu lantanu, który pod wpływem I₂ barwi się podobnie jak skrobia na niebiesko. Gdy reakcja nie zachodzi dodać 1-2 krople NaOH dla zobojętnienia układu. Sprawdzić czy reakcja zachodzi bez jonów octanowych.
- c) Do probówki odmierzyć 1 cm³ 0,2 mol/dm³ LaCl₃, a następnie dodać 10 kropli 2 mol/dm³ K₂C₂O₄. Zbadać rozpuszczalność powstałego osadu przez dodanie 1 cm³ 2 mol/dm³ HCl.
- d) Do probówki odmierzyć 1 cm³ 0,2 mol/dm³ LaCl₃ i zadać kilkoma kroplami 2 mol/dm³ Na₃PO₄. Zbadać rozpuszczalność powstałego osadu w 2 mol/dm³ HCl.

Reakcje związków ceru

- a) Do probówki odmierzyć 1 cm^3 $0,2\text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ i 5 kropli 2 mol/dm^3 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Roztwór ogrzać. Następnie dodać jeszcze 1 cm^3 roztworu $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Zbadać rozpuszczalność powstałego osadu przez dodanie 1 cm^3 2 mol/dm^3 HCl .
- b) Do probówki odmierzyć 1 cm^3 $0,2\text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ i dodać kroplę 30% H_2O_2 . Następnie dodać kilka kropli NaOH aż do otrzymania osadu. Powstałą mieszaninę zadać kilkoma kroplami H_2SO_4 do odczynu kwaśnego. *Opcjonalnie*: Przeprowadzić analogiczne próby stosując HNO_3 i HCl zamiast H_2SO_4 . Przeprowadzić analogiczne próby dla $0,2\text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (trzeba rozcieńczyć dostępny roztwór).
- c) Na pasek bibuły filtracyjnej nanieść kroplę roztworu 2 mol/dm^3 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Nanieść kroplę H_2O_2 tak, aby krople naszły na siebie. Pasek bibuły umieścić nad butelką z wodnym roztworem $\text{NH}_3(\text{aq})$.
- d) Do probówki odmierzyć 1 cm^3 $0,2\text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ i dodać 5 kropli 2 mol/dm^3 Na_3PO_4 . Zbadać rozpuszczalność powstałego osadu w 2 mol/dm^3 HCl .
- e) Do probówki wsypać kilka kryształków $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i dodać kilka kropli 2 mol/dm^3 $\text{NH}_3(\text{aq})$. Następnie do probówki wprowadzić 1 cm^3 $0,1\text{ mol/dm}^3$ KMnO_4 . Tak otrzymaną mieszaninę silnie zakwasić 2 mol/dm^3 H_2SO_4 .
- f) Do probówki wsypać kilka kryształków $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dodać niewielką ilość stałego $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i probówkę ogrzać. Następnie dodać kilka kropli $0,1\text{ mol/dm}^3$ AgNO_3 . Przeprowadzić próbę ogrzewania także dla samego $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dodatkowe eksperymenty, które mogą być wykonane w miarę wolnego czasu i możliwości

- a) Do zlewki na 50 cm^3 wsypać 3,5 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (czy jest uwodniony?), a następnie dodać 20 cm^3 HNO_3 (1:1). Otrzymaną mieszaninę podgrzać do rozpuszczenia stałej soli i zagęścić do objętości 15 cm^3 . Do gorącego roztworu barwy czerwono-pomarańczowej dodać 0,8 g NH_4NO_3 i mieszając zagęścić roztwór do objętości 10 cm^3 . Roztwór ochłodzić w mieszaninie wody z lodem i pozostawić do krystalizacji. Otrzymane kryształy barwy pomarańczowej azotanu cerowo-amonowego $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ odsączyć na sączku G-4, wysuszyć na powietrzu i obliczyć wydajność.
- b) Otrzymane kryształy $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ przenieść do zlewki na 50 cm^3 , rozpuścić w jak najmniejszej ilości wody i dodawać kroplami 30% H_2O_2 do odbarwienia roztworu. Następnie do roztworu dodać 20 cm^3 wody destylowanej i podgrzać do wrzenia. Do gorącego roztworu dodać 0,8 – 1 g bezwodnego Na_2SO_4 . Powstały biały krystaliczny osad $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zebrać na sączku G-4 i przemyć dwiema porcjami po 3 cm^3 wody destylowanej. Osad przenieść do zlewki i zmieszać z 10 cm^3 wody destylowanej. Do mieszaniny dodać jedną pastylkę stałego NaOH i poczekać, aż NaOH się rozpuści. Powstały $\text{Ce}(\text{OH})_3$ koloru kremowego przenieść na sączek G-4, przemyć 3 cm^3 wody destylowanej suszyć na sączku za pomocą pompki wodnej. Obserwować zmiany barwy osadu na sączku.
- c) Do zlewki na 50 cm^3 wsypać 3,4 g LaCl_3 i dodać 30 cm^3 HNO_3 (1:1). Otrzymaną mieszaninę podgrzać i po rozpuszczeniu osadu roztwór zagęścić do objętości 20 cm^3 . Do gorącego roztworu dodać 1,3 g NH_4NO_3 i mieszając zagęścić roztwór do objętości około 15 cm^3 . Roztwór ochłodzić w mieszaninie wody z lodem i pozostawić do krystalizacji. Bezbarwne kryształy azotanu lantanowo-amonowego $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ odsączyć na sączku G-4, wysuszyć na powietrzu i obliczyć wydajność.

Opracowanie wyników

1. Podaj równania chemiczne wszystkich przebadanych reakcji związków lantanu.
2. Które właściwości lantanu świadczą o jego podobieństwie do wapnia?
3. Na czym polega "błękitna" reakcja lantanowa?
4. Podaj wydajność syntezy podwójnych azotanów amonowo-lantanowcowych. Jakie może być zastosowanie tych soli?
5. Podaj równania wszystkich przebadanych reakcji związków ceru.
6. Podaj przyczynę pojawienia się zmian barwy osadu $\text{Ce}(\text{OH})_3$ suszonego na sączku za pomocą pompki wodnej.
7. Narysuj schemat rozdziału lantanowców metodą krystalizacji frakcjonowanej.
8. Co to jest cerometria i jak się wykonuje oznaczenia cerometryczne?