

Eléments du bloc d

ELEMENTS DU BLOC *d*

Propriétés générales.

Les éléments du bloc d ou éléments de transition, tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique ; placés entre les éléments du bloc *s* et du bloc *p*, leur avant-dernier niveau électronique se dilate de huit à dix-huit électrons par addition d'électrons *d*. Ils forment trois séries complètes de dix éléments et une série de quatre, incomplète. Cette quatrième série sera étudiée avec les éléments et une série de quatre, incomplète. Cette quatrième série sera étudiée avec les éléments du bloc *f*.

Tableau1 : les éléments du groupe d

Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc
Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molibdène	Te Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium
La Lanthane	Hf Hafnium	Ta Tantale	W Tungstène	Re rhénium	Os osmium	Ir irdium	Pt platine	Au Or	Hg Mercure
Ac Actinium	Th Thorium	Pa protactinium	U uranium						

A cause de cette extension de l'avant-dernier niveau électronique, on doit s'attendre à un certain nombre de propriétés physiques et chimiques communes. Ainsi tous les éléments de transition sont des métaux, bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur, ils sont ductiles et forment des alliages avec d'autres métaux.

Densité.

Les éléments de transition ont des volumes atomiques faibles, comparés à ceux des groupes I et II voisins, car ce sont des orbitales internes qui se remplissent, et le noyau augmentant sa charge, attire à lui les électrons. Les densités sont donc élevées ; seuls le scandium ($d=3,0$), l'yttrium et le titane (4,5) possèdent une densité inférieure à 5.

Points de fusion et d'ébullition.

Leurs valeurs, dans le cas des éléments de transition, sont généralement très élevées. Zn, Cd et Hg sont des exceptions remarquables car le bloc *d* y est complet. Mis à part ces métaux, ainsi que le tantale et l'argent, qui fondent à 920 °C et à 961 °C, tous les autres éléments possèdent des points de fusion supérieure 1000 °C. Ce fait les différencie nettement des métaux de bloc *s*, où le lithium à 181 °C et le césium à 29 °C.

Réactivité des métaux.

Les métaux de transition tendent progressivement à devenir non réactifs ou « nobles », phénomène favorisé par des chaleurs de sublimation et des potentiels d'ionisation élevées, associés à des chaleurs de solvatation faibles. Les valeurs élevées de points de fusion sont des indices des fortes chaleurs de sublimation ; de même, plus petits sont les atomes, plus grands sont les potentiels d'ionisation. Ces tendances sont les plus prononcées dans les cas de Pt et Au.

Potentiels d'ionisation.

La facilité avec laquelle on peut enlever un électron d'un métal de transition (c'est-à-dire, son potentiel d'ionisation), se situe entre celles correspondant aux blocs, *s* et *p*. Il semblerait donc que les éléments de transition soient moins électropositifs que ceux des groupes I et II, et que la formation de liaison

ionique ou covalentes dépendent de certaines conditions. En général, les faibles valeurs des états de valence sont ioniques, et les valeurs plus élevées sont covalentes. La tendance au caractère ionique décroît à mesure que l'atome grossit. En tous cas les variations des potentiels d'ionisation sont faibles à l'intérieur du bloc *d*, et se situent entre 5 et 10 electronvolts.

Couleur.

Les composés ioniques et covalents des éléments de transition sont d'ordinaire nettement colorés, contrairement aux composés des éléments des blocs *s* et *p*, lesquels sont le plus souvent blancs ou faiblement colorés. La couleur est en relation avec les niveaux électronique incomplets et avec la possibilité de promouvoir un électron d'un niveau d'énergie à un autre. La quantité d'énergie qui est ainsi nécessaire, s'obtient par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde particulière. Dans les éléments de transition, les électrons *d* sont promus à un niveau d'énergie plus élevé à l'intérieur de la couche *d*, ce qui correspond à une faible différence d'énergie et une absorption de lumière dans le visible. S'il y a absorption de lumière rouge, le rayonnement transmis contient un excès des autres couleurs dans le spectre, en particulier le bleu, de sorte que le composé semble bleu, par exemple Cu^{2+} . Pour les éléments des blocs *s* et *p*, la différence d'énergie est beaucoup plus grande, car l'électron doit être promu à un niveau plus extérieur, ce qui peut correspondre à la lumière ultra-violette ; en ce cas le composé n'apparaît pas coloré à l'œil.

Propriétés magnétiques.

La plupart des éléments de transition sont paramagnétiques, attirant les lignes de force magnétiques. Cette propriété est liée à de spins électroniques non appariés dans l'atome. D'autres substances où tous les spins électroniques sont appariés n'attirent pas les lignes de force et sont appelés diamagnétiques. Il faut aussi remarquer que le fer, le cobalt et le nickel sont ferromagnétiques c'est-à-dire qu'ils peuvent subir une aimantation.

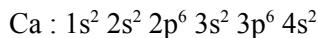
Propriétés catalytiques.

Beaucoup d'éléments de transition et de leurs composés possèdent des propriétés catalytiques, et particulièrement le fer, le platine, V_2O_5 et le nickel. En certains cas les métaux de transition, grâce à leurs valences variables, peuvent former des composés intermédiaires instables ; dans d'autres cas la catalyse est liée à une surface réactionnelle convenable.

Valence variable.

L'une des caractéristiques les plus frappantes des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables ; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à la valeur suivante, comme Fe^{3+} et Fe^{2+} , Cu^{2+} et Cu^+ . Les métaux de transition s'opposent ainsi aux éléments du bloc *s*, où la valence est toujours égale au nombre de groupe, et aux éléments du bloc *p*, où la valence égale soit le nombre de groupe, soit la différence entre huit et ce nombre. A l'intérieur du bloc *p*, les variations de valence sont très limitées ; elles se produisent toujours par deux unités, et sont dues à d'autres causes, par exemple : TiCl_3 , et TiCl , SnCl_4 , et SnCl_2 , PCl_5 et PCl_3 . On préfère au mot valence, l'expression « état d'oxydation », qui peut être défini comme la charge restant sur l'atome central quand tous les autres atomes du composé ont été enlevés à l'état d'ions, par exemple : N^{3-} , O^{2-} , Cl^- et H^+ . Ainsi les états d'oxydation sont égaux à + 3 et + 1 pour Ti, à + 4 et + 2 pour Sn, à + 5 et + 3 pour P. le nombre d'oxydation peut se rencontrer aussi bien dans les composés ioniques ou covalents, et sans que l'on connaisse les types de liaisons. Voici en exemple le nombre d'oxydation de Mn dans KMnO_4 : l'enlèvement de l'ion K^+ laisse la charge négative et celui de quatre ions O^{2-} laisse huit charges positives ; la charge qui reste sur Mn est donc : - 1 + 8 = + 7. Il faut préciser que le nombre d'oxydation n'est pas nécessairement la charge réelle portée par l'ion ; ainsi Ti^+ et Ti^{3+} existent bien, mais Mn^{7+} n'existe pas quoi que KMnO_4 s'ionise en K^+ et MnO_4^- .

Les états d'oxydation que manifestent les éléments de transition peuvent être reliés à leurs structures électroniques. Le calcium qui possède la première série des éléments de transition, possède la structure :



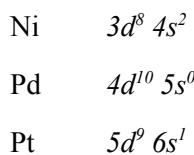
Comme on pouvait s'y attendre, les dix éléments de transition suivants possèdent cet arrangement électronique avec addition de un à dix électrons $3d$. Il y a exception cependant pour Cr et Cu, où l'un des électrons s se déplace vers le niveau d , à cause de stabilité supplémentaire, observée quand les orbitales d sont à moitié ou complètement remplies.

Tableau2 : états d'oxydation et structure électronique des éléments du groupe d

Structure électronique	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2 d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^8s^2	d^8s^2	d^9s^2 $d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
Etats d'oxydation	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
	3	3	3	2	3	3	3	3	2	3
		4	4	3	4	4	4	4		4
			5	4	5	5	5	5		
				5	6	6	6			
					6					
					7					

Ainsi le scandium peut avoir le nombre d'oxydation + 2 si les deux électrons s sont employés pour la liaison, et + 3 quand on utilise deux électrons s et un électron d . Le titane a un état d'oxydation + 2 quand les deux électrons s participent à la liaison, ou + 3, grâce à deux électrons s et un d , ou + 4 avec deux électrons s et deux d . De même, le vanadium manifeste les nombres d'oxydation 2, 3, 4, 5. Dans le cas du chrome, une liaison avec un seul électron s correspond au nombre d'oxydation + 1 ; et l'emploi des divers électrons d conduit aux nombres d'oxydation : + 2, + 3, + 4, + 5 et + 6. Le manganèse possède les états 2, 3, 4, 5, 6, 7. Avec ces cinq premiers éléments on observe une relation directe entre la structure électronique et les états d'oxydation minimale et maximale des composés simples. Dans les cinq autres éléments de la série, l'état minimal est encore égal au nombre d'électrons s présents, mais il n'y a plus corrélation entre la structure électronique et les états d'oxydation formant dans le **tableau2**, une « pyramide régulière », Sc (+ 2) et Co (+ 5) restant encore douteux. D'autres parts, plusieurs de ces éléments ont des valences nulles ; d'autres possèdent dans les complexes des états de basse valence, particulièrement avec le monoxyde de carbone et le dipyridyle.

Ce tableau des états d'oxydation n'est que partiellement valable pour les autres séries des éléments de transition. Dans les deuxième et troisième séries, on rencontre l'état maximal + 8 avec le groupe du fer (par exemple RuO_4 et OsO_4), bien que le fer lui-même manifeste le nombre maximal + 6. (Les études sur un octafluorure d'osmium sont inexactes.) De plus, les structures électroniques des atomes dans les deuxième et troisième séries ne reflètent pas exactement celles de la première série. Ainsi les structures du groupe du nickel sont :



Aptitude à former des complexes.

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination, contrairement aux éléments de blocs s et p . La raison en est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés, avec des orbitales vides ; et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs capables de

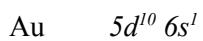
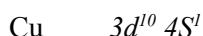
recevoir des doublets électroniques non partagés, qui sont donnés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

Non-stœchiométrie.

Un autre caractère des éléments de transition est l'existence de composés non stœchiométriques, dont la structure et les proportions sont non définies. Par exemple, la formule de l'oxyde ferreux \overline{FeO} (que l'on écrit avec un trait pour marquer la non-stœchiométrie), ne signifie pas que les atomes de fer et d'oxygène sont exactement dans la proportion de 1/1 ; car l'analyse montre que la formule varie entre $Fe_{0,94}O$ et $Fe_{0,84}O$. De même le vanadium et le sélénium forment une série de composés dont le domaine s'étend de $VSe_{0,98}$ à VSe_2 . Ceux-ci sont donnés par les formules :



Cette non-stœchiométrie est surtout remarquable parmi les composés des éléments du groupe VI (O, S, Se, Te) ; elle est due aux valences variables des éléments de transition et aux défauts dans les structures solides. Les niveaux *d* sont complets avec le cuivre, le palladium et l'or dans leurs séries respectives :



Mais les électrons *d* y sont disponibles pour les liaisons, et ce sont des éléments de transition typiques. Par contre dans le zinc, cadmium et mercure, les niveaux *d* sont remplis et non disponibles sont des liaisons ; aussi ces trois éléments ne manifestent pas les propriétés caractéristiques des éléments de transition.

Abondance.

Si l'on considère la première série, les éléments de transition avec des nombres atomiques pairs sont en général plus abondants que ceux avec des nombres atomiques impairs, le manganèse formant cependant exception. Les deuxième et troisième séries sont généralement moins abondantes que la première. Ainsi chacun des six derniers éléments, dans chacune de ces deux séries (Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, et Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) ne forme pas plus de 0,15 p.p.m. dans la croûte terrestre.

Groupe de scandium.

Tableau3 état d'oxydation et structure électronique des éléments du groupe du scandium

Elément	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Scandium	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	3
Yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	3
Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	3
Actinium	Ac	[Rn] 6d ¹ 7s ²	3

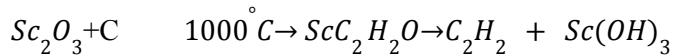
(*) Voir page 82.

Ces quatre éléments sont parfois groupés avec les quatorze lanthanides et appelés ensemble les terres rares. C'est une erreur, car le groupe du scandium appartient au bloc *d* et les lanthanides sont des

éléments du bloc *f*; de plus le groupe du scandium n'est nullement « rare », sauf l'actinium qui est radioactif.

En solution, ces éléments sont invariablement trivalents. La perte de deux électrons *s* et un *d* conduit à des ions trivalents, avec des niveaux électroniques complets, et par suite des composés incolores et paramagnétiques de scandium ScC_2 a été considéré un moment comme divalent, $\text{Sc}(-\text{C}\equiv\text{C}-)$.

Mais des mesures magnétiques et de conductivités ont montré qu'il contient des ions Sc^{3+} , des ions C_2^{2-} et des électrons libres. On le prépare en chauffant l'oxyde avec du carbone : c'est un « acétylure » :



Ces métaux sont réactifs avec des points de fusion élevés. Ils réagissent avec l'eau, libèrent l'hydrogène, et forment des oxydes basiques et hydroxydes. Sc(OH)_3 , moins basique que les groupes principaux, la nature basique des éléments croît avec leurs dimensions, et dans les séries des hydroxydes de Sc, Y et La, La(OH)_3 est la base la plus forte. A cause de cette basicité, oxydes et hydroxydes forment des sels avec les acides et réagissent de plus facilement avec le dioxyde de carbone.



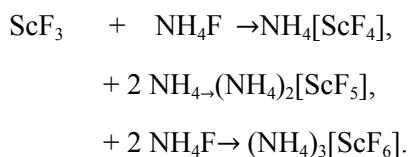
Les oxydes étant des bases faibles, on peut les obtenir par chauffage hydroxydes, ou des sels comme les carbonates, nitrates ou sulfates, ce qui les rapproche des oxydes du groupe II.

Parce que les ions métalliques de ce groupe sont assez gros, ils ont peu tendance à former des complexes. Le scandium, auquel correspond l'ion le plus petit, est le plus complexant ; il donne des complexes avec le fluor et avec d'autres agents complexant forts, comme l'acétylacétone. L'yttrium et le lanthane forment des complexes mais moins facilement. (**Tableau4**).

L'extraction des métaux à partir de leurs composés pose des problèmes dus à leurs points de fusion et à la difficulté de les séparer des lanthanides. Très électropositifs, ils libèrent l'hydrogène de l'eau ; leurs oxydes sont très stables, et on ne peut utiliser une réaction thermique. (Par exemple : la chaleur de formation de Al_2O_3 égale 400kcal/mole ; celle de La_2O_3 égale 450kcal/mole.) On peut obtenir le métal par électrolyse de son chlorure fondu, ou par réduction des chlorures ou des oxydes avec des métaux très réducteurs comme potassium, sodium, calcium.

Tableau4 : rayon atomique des métaux Sc, Y, La

Element	Rayon ionique M^{3+}
Sc	0,83 ($\dot{\text{\AA}}$)
Y	1,06
La	1,22



Les éléments réagissent avec l'hydrogène et forment des composés de formule $MH_{<3}$, non stoechiométriques ; la composition exacte dépend de la température et de la pression d'hydrogène. Ces hydrures contiennent probablement l'ion hydrure H^- et réagissent avec l'eau, libérant H_2 .

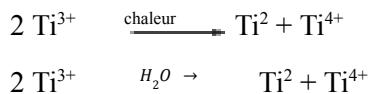
L'actinium se trouve toujours associé à l'uranium et au thorium. Deux de ses isotopes existent dans la nature, tous deux radioactifs, avec des périodes de demi-vie respectivement égales à 22 années et 6 heures. En conséquence, l'actinium présent quand la terre fut formée est depuis longtemps désintégré, et l'actinium actuel dérive de la désintégration récente d'un autre élément, ce qui explique la rareté de l'actinium dans la nature.

Groupe du titane.

Tableau5 : l'état d'oxydation, et structure électronique des éléments du groupe du titane

Elément	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Titane	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	- 1, 0, 2, 3, 4
Zirconium	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	0, 2, 3, 4
Hafnium	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	3, 4
Thorium	Th	[Rn] 6d ¹ 7s ²	3, 4

Tous les éléments possèdent l'état d'oxydation stable + 4. Les états de valence + 3 et + 2, beaucoup moins stables, sont réducteurs. On connaît ces deux états pour le titane, puis leur instabilité est telle qu'on ne les décèle plus. Seul Ti(+ 3) est assez stable pour exister en solution. De plus ces états d'oxydation plus faibles tendent nettement à se dismuter :



on trouve les états d'oxydation zéro et - 1 dans les complexes du dipyridyle : Ti(dipy)₃, et Li[Ti(dipy)₃] 3,5 C₄H₈O.

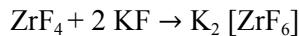
il faut beaucoup d'énergie pour enlever quatre électrons de l'atome ; les composés anhydres tels que TiCl₄ sont donc covalents.

Ce dernier s'hydrolyse en oxy-chlorure TiOCl₂ et oxyde TiO₂. L'existence d'ions M⁴⁺ est douteuse même en solutions acides. Dans l'état tétraivalent, il y a partage de deux électrons *s* et deux *d* avec d'autres atomes pour former des liaisons covalentes. TiCl₄ est un liquide incolore, diamagnétique, fumant à air. Ti³⁺ est ionique, avec un électron célibataire, qui peut être activé à l'intérieur du niveau *d*, ce qui explique la couleur pourpre des composés titaneux.

Tous les éléments de ce groupe forment des dioxydes stables MO₂ non volatils, insolubles et devenant réfractaires par chauffage fort. TiO₂ est employé en grandes quantités comme colorant blanc en peintures. Avec les éléments de ce groupe on obtient aussi des peroxydes et des composés peroxy, par réaction avec l'eau oxygénée. Les oxydes semblent ioniques, et les propriétés basiques augmentent avec les nombres atomiques : TiO₂ est amphotères (mais plus acide que basique), ZrO₂ et HfO₂ sont aussi amphotère (mais plus basiques qu'acides) et ThO₂ est purement basique. Ces oxydes se dissolvent dans les solutions alcalines, donnant par exemple des titanates, comme Na₂TiO₃ et Na₂Ti₂O₅. On peut obtenir aussi des titanates anhydres par fusion de TiO₂ avec des carbonates ou hydroxydes métalliques. Les zirconates et les hafnates se forment moins facilement. Le titanate de calcium CaTiO₃, se rencontre dans la nature sous le nom de pérovskite, et on connaît bien aussi l'ilmenite Fe^{II}TiO₃.

Les éléments forment tous les phosphates, qui ne se dissolvent pas, même dans les acides dilués. Cette propriété est utilisée en analyse qualitative, car l'addition d'oxychlorure ou de nitrate de zirconium précipite le phosphate, ce qui permet d'éliminer l'ion $(PO_4)^{3-}$. On peut utiliser de même des composés de thorium ou d'hafnium.

Les métaux du groupe forment de nombreux complexes avec les ions fluorures ou avec des coordinats contenant oxygène ou azote. Tous possèdent un doublet électronique non partagé qui permet la formation de liaisons coordonnées. Ainsi on obtient des complexes hexafluorés :



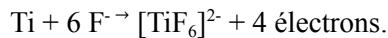
Le zirconium et l'hafnium ont pu être séparés, par cristallisation fractionnée d'hexafluorozirconates et d'hafnates. L'alcool éthylique, l'éther diéthylique, l'acétyl-acétone, la triméthylamine, la pyridine et de nombreux autres donneurs forment des complexes du type $[TiCl_4, 2 \text{ donneurs}]$. Cependant, à cause de l'augmentation des dimensions, le nombre de complexes diminue du titane au thorium. L'hafnium vient immédiatement après les lanthanides, qui forment une série de transition interne. En raison de la contraction des lanthanides, les dimensions des atomes et des ions d'hafnium et de zirconium sont presque identiques, ainsi que leurs propriétés.

Tableau6 : rayon ionique, rayon covalent, point d fusion, et abondance dans la nature des éléments du titane

Elément	Rayon ionique M4+ ($\dot{\text{\AA}}$)	Rayon covalent ($\dot{\text{\AA}}$)	Point de fusion (°C)	Abondance dans la croûte terrestre (p.p.m.)
Ti	0,68	1,32	1 668	4 400
Zr	0,80	1,45	1 852	220
Hf	0,80	1,44	2 222	4,5
Th	0,95	1,65	1 750	11,5

Il est difficile de séparer les deux éléments hafnium et zirconium. Les échanges d'ions entre les solutions alcooliques de leurs tétrachlorures constituent l'une des meilleures méthodes ; cependant, on a utilisé aussi la cristallisation fractionnée, l'extraction par solvants, la chélation et la décomposition thermique.

Titane et zirconium sont relativement abondants, Ti occupant le neuvième rang pour son abondance dans la croûte terrestre. Leur passivité à basse température, qui les fait résister à la fois à l'attaque des acides et des bases, s'explique probablement par formation d'un film d'oxyde protecteur. Cependant le titane se dissout lentement dans les acides nitrique et chlorhydrique concentrés et chauds, et il explose avec HNO_3 fumant. Par contre le zirconium se dissout dans l'eau régale et dans l'acide sulfurique concentré chaud. Le meilleur solvant est l'acide fluorhydrique à cause de la tendance du titane à former des composés hexafluorés :



Aux températures supérieures à 600 °C, les métaux forment les oxydes MO_2 , les halogénures MX_4 , les carbures interstitiels (MN), par combinaison directe. Comme pour le groupe du scandium, les métaux en poudre absorbent l'hydrogène, et la quantité absorbée dépend de la température et de la pression. Ils donnent des hydrures interstitiels non stoechiométriques dont la composition limite est MH_2 ; ces hydrures sont stables à l'air et sans action sur l'eau. Le titane pur ressemble à l'acier inoxydable, mais il est beaucoup plus léger. Mélangé à l'acier en petites quantités, il en améliore les propriétés. Environ

10 000 tonnes de titanes sont produites chaque année. Le métal est difficile à isoler, en raison de son point de fusion élevé et de sa réactivité à haute température. On a employé les méthodes suivantes :

1 Electrolyse en atmosphère inerte. Les tétrahalogénures étant covalents, on emploie TiCl_3 ou $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ avec addition de NaCl et KCl abaisser le point de fusion.

2. Procédé Kroll. Le tétrachlorure est réduit par le magnésium en atmosphère d'argon.



MgCl_2 est enlevé par lavage ou par distillation sous vide, et la mousse de titane qui reste est transformée en titane compact par fusion à l'arc électrique, sous vide élevé ou en atmosphères d'hélium ou d'argon.

3. Procédé I.C.I On réduit TiCl_4 par le sodium en atmosphère d'argon.

4. Méthode Van Arkel. Chauffé avec de l'iode, le titane impur donne le tétraiodure que l'on décompose sur filament de tungstène.



Dans le commerce les méthodes (2) et (3) sont les plus courantes. On utilise la méthode (4) pour produire un métal de haute pureté à des fins de recherches. Le métal peut être encore purifié par fusion de zone, quand un enroulement chauffant parcourt lentement un tube contenant le métal impur. La zone fondue se déplace lentement, ce qui équivaut à plusieurs recristallisations. Le solide pur se sépare, et les impuretés restent dans le liquide et à l'extrémité de la zone.

Groupe du vanadium.

Tableau 7 : l'état d'oxydation et la structure électronique des éléments du groupe du vanadium

Élément	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Vanadium	V	[Ar] $3d^3 4s^2$	- 1, 0, 1, 2, 3 , 4, 5
Niobium	Nb	[Kr] $4d^3 5s^2$	- 1, 2, 3 , 4, 5
Tantale	Ta	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$	- 1, 2, 3, 4, 5
Protactinium	Pa	[Rn] $6d^3 7s^2$	4 , 5

Ce groupe de métaux montre des valences variables, et le vanadium possède un domaine étendu d'états d'oxydation, aussi bien à l'état solide qu'en solution aqueuse. Le caractère ionique et les propriétés basiques décroissent quand la valence augmente : l'ion V^{2+} et les composés vanadeux sont ioniques réducteurs et basiques, un peu comme l'ion Fe^{2+} . Les ions vanadiques V^{3+} ressemblent aux ions Fe^{3+} . L'état + 4 peut être covalent comme dans VCl_4 , mais l'oxyde VO_2 est amphotère, et on connaît des sels de vanadyle, VO^{2+} , ainsi que des vanadites instables. L'état d'oxydation + 5 est le plus élevé que présente le groupe ; les composés de vanadium (+ 5) sont oxydants, alors que ceux de Nb (+ 5) et Ta (+ 5) sont stables. Les états d'oxydation inférieurs deviennent moins stables et plus difficiles à préparer suivant l'ordre : V → Nb → Ta → Pa ; alors que le mélange (Zn + acide) réduit V (+ 5) en V^{2+} , il ne réduit Nb (+ 5) qu'en Nb^{3+} et il ne réduit pas Ta (+ 5). Ces faits illustrent la stabilité croissante des degrés d'oxydation élevés quand on descend un groupe de métaux de transition. Les propriétés basiques augmentent de V à Pa ; dans la mesure où on connaît les oxydes M_2O_5 , celui de vanadium est amphotère mais plus acide que basique, et le caractère acide diminue de Nb à Ta et Pa. A

cause des propriétés acides de ces pentoxydes, les métaux de ce groupe sont parfois appelés les « terres acides ».

Les composés ioniques de base valence, qui possèdent des couches électroniques incomplètes, sont colorés, mais dans les états de valence plus élevés, les couches électroniques sont remplies, et ces composés sont généralement incolores.

En raison de la contraction lanthanidique, les rayons ioniques et covalents de Nb et Ta sont presque identiques. Ces deux éléments ont donc des propriétés semblables, se trouvent ensemble et sont difficiles à séparer.

Les métaux ne sont pas réactifs aux températures habituelles, mais ils le deviennent nettement par chauffage. Nb et Ta réagissent avec les halogènes, donnant des pentahalogénures, mais le vanadium forme VF_5 , VCl_4 , VBr_3 et VI_3 . Tous ces composés sont volatils, covalents, et hydrolysés par l'eau. Ceux de V et Nb sont hydrolysés d'abord en oxyhalogénures puis en oxydes hydratés. Le tantale ne donne pas facilement d'oxyhalogénure et on utilise cette propriété pour le séparer du niobium.

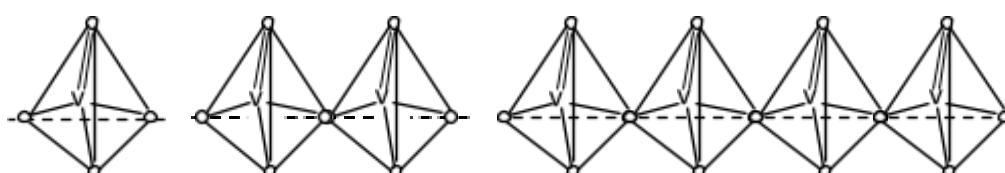
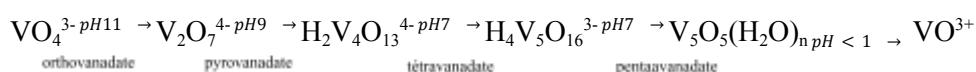
Aux températures élevées, les métaux forment des nitrides interstitiels MN, et deux séries de carbures MC et MC₂. Les carbures MC sont interstitiels, réfractaires et très durs ; les carbures MC₂ sont ioniques, réagissant avec l'eau et libérant l'acétylène.

Les éléments de ce groupe forment des hydrures non stœchiométriques et la quantité d'hydrogène absorbée dépend de la température et de la pression. Comme dans le groupe du titane, le réseau du métal se dilate, ce qui permet à l'hydrogène d'occuper des positions interstitielles et la densité de l'hydrure est faible que celle du métal. Il est difficile de savoir si ces hydrures sont des composés vrais ou des solutions solides, car les quantités maximales d'hydrogène correspondent à : $\text{VO}_{0,71}$, $\text{NbH}_{0,86}$, $\text{TaH}_{0,76}$, et PaH_3 .

Tous ces métaux réagissent avec l'oxygène à température élevée et donnent les pentoxydes M_2O_5 , le vanadium donnant aussi VO_2 . Les divers états d'oxydation des oxydes de vanadium ont les valeurs +2 pour VO , +3 pour V_2O_3 , +4 pour VO_2 et +5 pour V_2O_5 . \overline{VO} est non stoechiométrique ; avec un domaine de composition : $VO_{0,94-1,12}$. C'est un oxyde basique formant des ions simples et possédant à l'état solide une structure du type $NaCl$. L'ion V^{2+} est très réducteur et possède un niveau électronique incomplet ; son oxyde est noir et s'obtient en réduisant V_2O_5 par l'hydrogène à 1700 °C. De même $\overline{V_2O_3}$ est non stoechimétrique : $VO_{1,35-1,5}$; il est basique et contient des ions simples, disposés dans le solide suivant une structure du type corindon Al_2O_3 . On l'obtient par réduction de V_2O_5 à haute température avec le carbone ou l'hydrogène. Il est de couleur noire, avec un niveau électronique incomplet. VO_2 est stœchiométrique et amphoterre ; il peut réagir avec les acides en formant des sels, et avec les bases alcalines en donnant des vanadites :



Les acides libres sont inconnus, mais leurs sels, les vanadites, forment des structures simples et en chaînes. Les métavanadites sont des composés en cycles. V (+4) possède un niveau électronique partiellement occupé, et l'oxyde qui est bleu foncé ou vert foncé, s'obtient soit par combinaison directe, soit par réduction douce de V_2O_5 . On pourrait penser que les pentoxydes, dont tous les électrons sont couplés dans les liaisons covalentes, ne puissent activer aucun électron et soient donc incolores. Or, si Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont



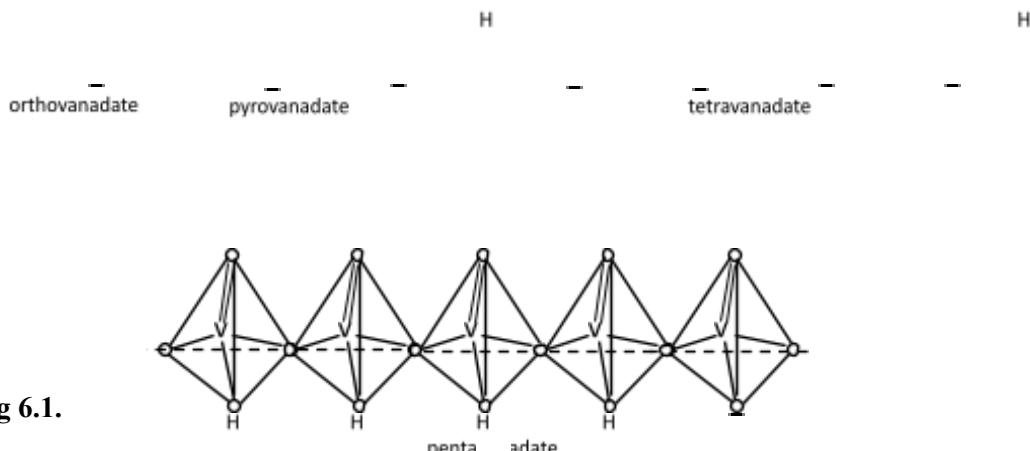


Fig 6.1.

incolores, V_2O_5 est rouge orangé. La présence d'un niveau électronique incomplet n'est donc pas la seule cause de la coloration des composés, et il faut aussi tenir compte des défauts dans l'état solide. V_2O_5 est de loin l'oxyde le plus important, et il est plus basique. Comme oxyde basique il réagit avec les acides et forment des sels, comme le chlorure de vanadyle $VOCl_3$, ou VCl_5 ; comme oxyde acide il donne des vanادات. Les orthovanadates, comme $Na_3[VO_4]$, sont analogues aux sels de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , et bien que le mécanisme de l'hydrolyse de V_2O_5 soit différent de celui de P_2O_5 , les produits obtenus sont semblables. Les ions vanadates simples $(VO_4)^{3-}$ n'existent qu'en solutions fortement alcalines, et quand le pH décroît, ils tendent à se grouper avec élimination d'eau, et formation d'ions plus compliqués.

Il se forme d'abord de divanadate ou pyrovanadate, puis le tétra et finalement le pentavanadate. Dans les solutions où l'acidité augmente, ce dernier devient le pentavanadate. Dans les solutions où l'acidité augmente, ce dernier devient instable et on précipite V_2O_5 hydraté. Finalement, en présence d'acide très fort, il y a formation d'oxysels contenant des ions oxovanadium VO^{3+} ou VO_2^+ ; cela signifie que l'acide vanadique commence à dissocier comme une base, ce qui montre son caractère amphotère.

Si on réduit les deux extrémités de la chaîne, on obtient une structure en cycle ou métavanadate, comme l'ion tétramétavanadate $[V_4O_{12}]^{4-}$.

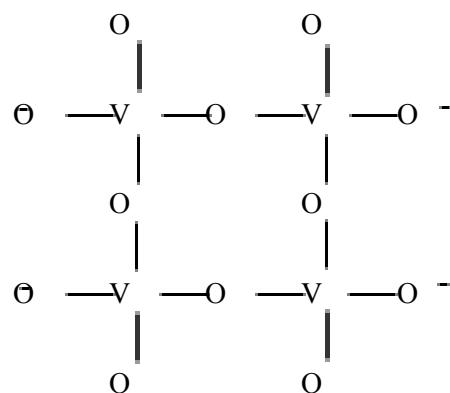
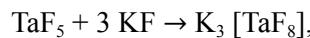
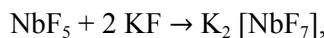


Fig.2. Ion tétramétavanadate.

On appelle « isopolyacide », ces types d'acides qui se forment par condensation d'unités de même espèce. Les vanadates, niobates et tantalates sont tous semblables au point de vue structural. Certains sels alcalins des isopolyacides sont incolores et d'autres sont colorés. Les plus simples se forment en solutions alcalines ; ils sont incolores et le rapport (métal alcalin-vanadium) est au moins égal à un. Dans les vanadates colorés, qui se forment en solution acide, ce rapport est plus petit que l'unité.

Le nombre de complexes formés par les métaux de ce groupe décroît avec le nombre atomique. On connaît les complexes avec des ions fluorures tels que :



Mais d'autres complexes se forment aussi avec l'eau oxygénée, l'acétyl-acétone. De plus les ions vanadates se complexent avec les ions d'autres acides ; il y a donc condensation de plusieurs unités acides, et ces composés sont appelés « hétéopoly-acides ». Ils contiennent toujours des ions vanadates, molybdates ou tungstates, reliés à un ou plusieurs ions acides (phosphate, arséniate ou silicate) et pouvant grouper une cinquantaine d'éléments. Les divers types d'unités sont d'ordinaire

dans le rapport de 12 à 1 ou de 6 à 1. L'étude des hétéopoly-acides est très difficile car les masses moléculaires sont souvent supérieures à 3 000, et renferment des quantités d'eau variables.

Pour plus de détails voir EMELEUS, H.J., et ANDERSON, J.S., *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, Routledge et Kegan Paul, 1960.

Le vanadium, niobium et tantale ont des nombres atomiques impairs, et sont des éléments relativement rares. Leur extraction est difficile à cause des points de fusion élevés et de leur réactivité à haute température. Normalement on obtient par réaction thermique l'alliage de fer et de vanadium appelé ferrovanadium ; mais le vanadium pur est produit par réduction de VCl_3 avec le sodium ou l'hydrogène, ou de VCl_4 avec le magnésium (procédé Kroll), ou par la méthode de Van Arkel (pyrolyse de l'iodure). Les trois métaux passifs sauf s'ils sont finement divisés. Le vanadium résiste à l'attaque des solutions alcalines et des acides non oxydants, mais il se dissout dans le fluorure d'hydrogène, l'acide nitrique concentré, et l'eau régale. Le niobium et le tantale sont plus inertes, et ne se dissolvent que le fluorure d'hydrogène. Le vanadium est employé pour les alliages avec l'acier ; c'est aussi un catalyseur important dans des réactions d'oxydation, comme celles du naphtalène en acide phthalique, et du toluène en benzaldéhyde. V_2O_5 est un catalyseur important dans la fabrication de SO_2 par le procédé de contact. On utilise le niobium dans les alliages de chrome-nickel et le tantale est employé dans la fabrication des instruments chirurgicaux, à cause de sa non-réactivité.

Groupe du chrome.

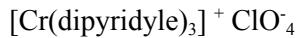
Tableau8 : l'état d'oxydation et la structure électronique des éléments du groupe du chrome

Elément	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Chrome	Cr	[Ar] 3d ³ 4s ¹	-2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Molybdène	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	-2, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Tungstène	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	-2, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Uranium	U	[Rn] {6d ⁴ 7s ² 5f ³ 6d ¹ 7s ² }	2, 3, 4, 5, 6

D'après les structures électroniques le chrome et le molybdène devraient avoir des états d'oxydation allant de + 1 à + 6, et le tungstène et l'uranium, de + 2 à + 6 inclusivement. Mais c'est l'état +3 qui le plus stable pour le chrome et l'état + 6, pour le molybdène, le tungstène et l'uranium. Cette observation montre la stabilité croissante des valences plus élevées quand augmente le nombre

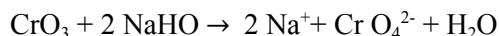
atomique. De plus, la stabilité et l'importance des états de valence plus faibles diminuent en sens inverse des dimensions de l'atome. A cause de la concentration lanthanidique, molybdène et tungstène ont les mêmes dimensions et des propriétés chimiques semblables. D'autre part l'existence d'électrons f dans l'uranium est douteuse.

L'état d'oxydation zéro se manifeste dans les métaux carbonyles comme $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$, où les électrons de liaisons sont apportés par le groupe CO. Ces composés peuvent se sublimer sous pression réduite, et sont solubles dans les solvants organiques. L'état d'oxydation + 1 que l'on devrait trouver dans les atomes de configuration d^5s1 est peu commun, mais on connaît cependant le perchlorate de tri-dipyridyle-chrome (1) :



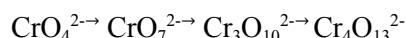
L'existence de l'ion Cr^+ est douteuse sauf s'il est stabilisé dans un complexe ; le molybdène et le tungstène forment des structures de types sandwich, comme $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}^+$ et $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_6\text{H}_6$, où le métal est dans l'état + 1. Les composés chromeux de l'ion Cr^{2+} sont ioniques et bien connus ; ils se placent parmi les réducteurs les plus forts en solution aqueuses, et sont oxydés à l'air en Cr^{3+} . L'état de valence + 2 peut être stabilisé par formation de composés de coordination. Les composés chroniques, Cr^{3+} , sont les dérivés du chrome les plus importants et les plus stables ; ils se rencontrent aussi fréquemment dans les complexes de Cr (+ 6) en solutions alcalines. Et les composés de Cr (+ 6) sont des oxydants très forts ; ils incluent les chromates et les dichromates.

Les propriétés basiques décroissent en sens inverse du nombre d'oxydation. Les composés Cr^{2+} sont ioniques et $\text{Cr}(\text{OH})_2$ est basique. Les composés Cr (+ 3) s'ionisent légèrement et Cr_2O_3 est amphotère, quoique plus basique qu'acide. Les composés Cr (+ 6) sont covalents et CrO_3 est acide fort. D'autre part, les propriétés basiques augmentent avec le nombre atomique : Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sont amphotères, Mo_2O_3 et $\text{Mo}(\text{OH})_3$ sont basiques. On obtient Mo (+3) qu'avec des réducteurs forts. Les dioxydes MoO_2 et WO_2 sont inertes et réfractaires et l'oxyde UO_2 se dissout difficilement dans les acides, avec formation de sels U (+ 4) et accroissement du caractère basique. Dans l'état + 6 la force acide des oxydes diminue CrO_3 , acide très fort, jusqu'à WO_3 , amphotère. Ce caractère acide des oxydes se traduit par l'aptitude à se dissoudre dans les solutions alcalines, pour donner les chromates, molybdates, tungstates et uranates :



Parmi les acides correspondants, H_2CrO_4 est très fort, mais dans UO_3 , H_2O l'acidité est faible, et l'oxyde donne des sels par réaction avec les acides. La formule s'écrirait mieux $\text{UO}_2\cdot(\text{OH})_2$, et correspondrait à des sels comme le nitrate d'uranylique $\text{UO}_2^{2+}(\text{NO}_3)^{-2}$.

Le groupe du chrome possède six électrons externes, et ressemble donc aux éléments du groupe IV, dans leurs états d'oxydation plus élevés. Ainsi CrO_2^- 3+, $\text{SO}_2\text{-}4$ ont des structures tétraédriques (fig. 6.3). Cependant ces ressemblances sont quelque peu superficielles, parce que l'ion chromate tend fortement à se condenser quand pH diminue, donnant alors des isopolyacides :



De même quand on acidifie des solutions de molybdates et de tungstates, on aboutit à de nombreux isopolyacides. Ils se subdivisent en tungstates se condenser jusqu'aux hexa-uranates. La réduction des tungstates alcalins par chauffage dans l'hydrogène ou le tungstène, donne des « bronzes de tungstène » bleus pourpres, rouges ou jaunes. Semi-métalliques et brillants, ils conduisent l'électricité mais sont très inertes. Leur formule est M_xWO_3 , où M = Na ou K, et x est toujours plus petit que 1. Leur réseau possède des défauts car quelques sites sont vacants, qui devraient être occupés par les métaux alcalins. On pourrait penser que chaque ion Na^+ enlevé de NaWO_3 fait passer un atome de tungstène de l'état (+ 5) à l'état (+ 6) ; mais les propriétés de ces bronzes s'expliquent mieux, en supposant que tous les atomes de tungstène sont à l'état (+ 6). Les électrons de valence des métaux alcalins se meuvent

librement à travers le réseau, comme dans un métal, et expliquent la conductivité électrique. Le lithium aussi donne des bronzes, mais ils ne sont pas conducteurs.

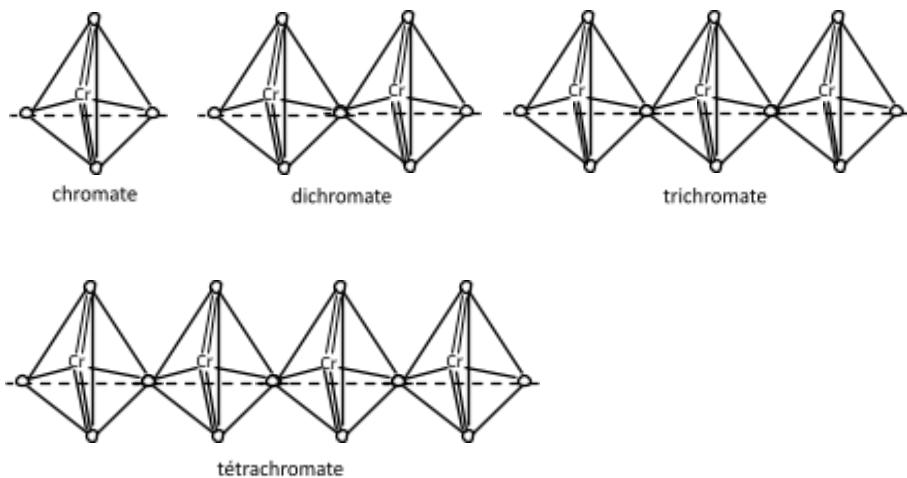
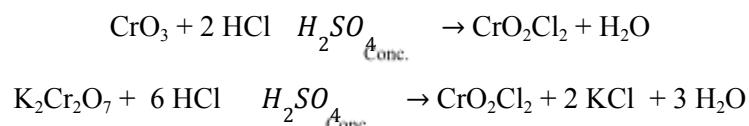


Fig3 :

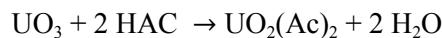
On peut aussi obtenir des hétéropoly-acides avec le molybdène et le tungstène, par condensation de deux types différents d'anions, dont les plus communes sont les phosphates, silicates, et borates. Les rapports de MoO_3 ou WO_3 avec P, Si ou B sont habituellement de 12 à 1 ou 6 à 1, mais on trouve aussi d'autres valeurs. Ces composés sont hydratés et possèdent des structures très complexes.

On ne connaît aucun hexahalogénure de chrome. Mais le molybdène donne MoF_6 , le tungstène WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , et l'uranium donne UF_6 et UCl_6 . Cette différence de comportement entre Mo et W est surprenante, en regard de leurs dimensions comparables. Tous ces halogénures sont volatils, covalents et hydrolysables. L'importante volatilité de UF_6 était utilisé dans la production des premières bombes atomiques, car les hexafluorures des deux isotopes ^{235}U et ^{238}U possèdent des vitesses de diffusion différentes. Tous les hexahalogénures peuvent être préparés par union directe des éléments ; et les fluorures sont incolores, tandis que chlorures et bromures sont colorés.

On peut obtenir des oxyhalogénures du type MO_2Cl_2 par dissolution des trioxydes dans les acides forts, ou parfois par action d'acides forts sur des sels comme les dichromates, ou encore par addition directe des halogènes aux dioxydes :

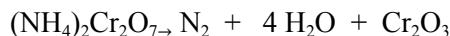


Le chlorure de chromyle CrO_2Cl est un liquide rouge foncé ; on le forme en analyse qualitative pour confirmer la présence d'ions Cl^- . Comme son homologue de molybdène, c'est un chlorure d'acide covalent, facilement décomposé par l'eau. Le chlorure de tungstène s'hydrolyse moins facilement et le chlorure d'uranyl est salin : $\text{U}^{2+}_2 \text{Cl}_2^-$. De même, les nitrates et acétates d'uranyl sont ioniques :



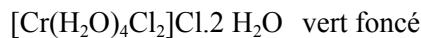
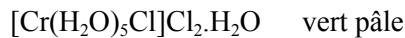
L'acétate d'uranyle tend à capter un groupe acétate supplémentaire et à former l'ion complexe $[\text{UO}_2(\text{Ac})_3]^-$; la formation du sel complexe cristallisé : $\text{Na}^+[\text{UO}_2(\text{Ac})_3]^-$, est le test connu pour la recherche du sodium en analyse qualitative.

Le chrome diffère des molybdènes, tungstène et uranium par les caractères suivants : son état d'oxydation le plus important est + 3, il résiste à l'oxydation en solution acide, et il existe à l'état d'ions simples. Le sesquioxoyle Cr_2O_3 est vert et s'obtient par décomposition thermique du dichromate d'ammonium dans une expérience bien connue (volcan) :



Si l'oxyde n'a pas été chauffé trop fortement, on peut le dissoudre et dans les acides forts où il donne des ions hydratés $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, et dans les bases alcalines où il forme les chromites CrO_2^- ou $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

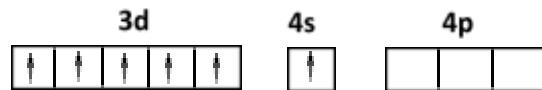
On connaît les trihalogénures à la fois à l'état anhydre et hydraté. CrCl_3 et CrBr_3 anhydres forment des réseaux en couches, où les couches à deux dimensions (CrX_3) sont liées par des forces de Van der Waals. Trois composés différents de composition $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus à partir de solutions aqueuses ; c'est un exemple de l'isométrie des hydrates:



On connaît aussi de nombreux sels doubles, comme l'alun de chrome $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, qui cristallisent à partir du mélange des solutions de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et K_2SO_4 . En solution, les sels mixtes se dissocient complètement en ions simples.

Cr^{3+} donne aussi de nombreux complexes de coordination, comme $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$. Le phénomène de complexation se produit pratiquement avec tous les coordinats qui possèdent un doublet électronique libre ; celui-ci est donné à l'ion chrome pour former une liaison coordonnée :

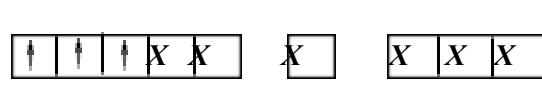
Structure électronique
de l'atome de chrome,
état fondamental



Ion Cr^{3+}



Cr dans $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, où le chrome a capté six doubles venant de six molécules NH_3 (indiqués par X)



Hybridation $d^2 sp^3$

La plupart de ces complexes ont une forme octaédrique, résultant de l'hybridation $d^2 sp^3$.

Les métaux du groupe sont durs, peu fusibles et peu volatils. L'abaissement important des points de fusion, de W à U, n'a pas reçu d'explication.

Comme dans le groupe du vanadium, les éléments (**Tableau9**) ne sont pas réactifs aux températures ordinaires. Le chrome se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués en donnant l'ion Cr^{2+} ; par contre molybdène et tungstène résistent aux acides et l'uranium donne les sels de U (+ 4).

Tableau 6.9

Symbol	Point de fusion (°C)	Abondance dans la croûte terrestre (p.p.m.)	Rayon covalent (A)
Cr	1 875	200	1,17
Mo	2 610	15	1,29
W	3 400	70	1,30
U	1 132	4	1,42

Les bases fortes transforment lentement le chrome en chromites, mais n'affectent pas les autres éléments, sauf les bases alcalines fondues.

Les températures élevées facilitent les réactions ; le chrome donne Cr_2O_3 et CrF_3 , et les autres éléments forment des complexes du types MO_3 et MX_6 .

On obtient aussi plusieurs formules de sulfures et carbures. Le nitre de chrome CrN absorbe de l'hydrogène contrairement à Mo et W, tandis qu'on obtient UH_3 avec l'uranium. Les éléments ont des nombres atomiques pairs et sont assez abondants. Le chrome est préparé à l'état d'alliage, par réduction du chromite avec le carbone au four électrique, ou par réduction de Cr_2O_3 par l'aluminium. Le molybdène est extrait du disulfure ; on le transforme en oxyde, qui est réduit par le charbon ou l'hydrogène. On extrait le tungstène de ses minerais par fusion avec le carbonate de sodium. Le tungstène de sodium est lavé, puis transformé d'abord en oxyde hydraté par acidification, puis en oxyde anhydre par chauffage. La réduction par le carbone ou l'hydrogène donne le métal W.

On emploie le chrome en galvanoplastie et dans la fabrication de l'acier inoxydable. Molybdène et le tungstène forment avec l'acier des alliages très durs, tandis que le disulfure MoS_2 est un excellent lubrifiant. On utilise l'uranium dans les réacteurs et les piles nucléaires ; il est radioactif, et ses nombre et masse atomiques sont les plus élevés des éléments naturels.

Groupe du manganèse

Tableau10 : l'état d'oxydation et la structure électronique de éléments du manganèse

Elément	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Manganèse	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	- 3, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Technétium	Tc	[Kr] $4d^5 5s^2$	0.2,(3), 4,(5), (6), 7
Thénium	Re	[Xe] $4f^4 5d^5 6s^2$	-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

D'après sa structure électronique, le manganèse doit avoir un état d'oxydation maximal égal à + 7, mais il possède aussi de nombreux états d'oxydation plus faibles. Les états + 2 et + 3 sont les plus communs, comme dans les sels manganeux Mn^{2+} et les complexes $[\text{Mn}(\text{acétylacétone})_3]$ et $[\text{Mn}(\text{oxalate})_3]^{3-}$. Le dioxyde MnO_2 est un exemple de Mn (+ 4), et les permanganates comme KMnO_4 possèdent le nombre Mn (+ 7). Le technétium, inexistant dans la nature, fut le premier élément produit

par l'homme ; il est radioactif et sa chimie est mal connue. Le rhénium manifeste une gamme d'états d'oxydation semblable au manganèse, mais l'état + 7 est de beaucoup le plus commun et le plus stable, et les états inférieurs sont mal connus, à l'exception du rhénium + 4 et + 3.

On observe à nouveau que la stabilité des états les plus élevés augmente quand on descend le groupe ; ainsi les permanganates Mn (+ 7) sont des oxydants forts, tandis que les perrhénates (Re + 7) sont stables. De même les états d'oxydation plus faibles perdent progressivement leur importance. Les états inférieurs existent dans les composés carbonyles ou leurs dérivés substitués.

D'autre part, le caractère basique des éléments diminue quand augmente le nombre d'oxydation : MnO et Mn₂O₃ sont des oxydes basiques et ioniques, MnO₂ et amphotère et ne possède pas d'ions Mn⁴⁺. Mn (+ 5) se rencontre peu, mais on trouve Mn (+ 6) dans les manganates comme Na₂MnO₄. Ces derniers composés peuvent être considérés comme dérivés d'un oxyde instable Mn₂O₇, fortement acide, et l'acide permanganique HMnO₄ est l'un des plus forts qui soient connus.

Presque tous les composés du manganèse sont colorés ; ainsi Mn²⁺ est rose pâle et les permanganates violet intense. Il est intéressant de noter que les perrhénates possèdent aussi Re (+ 7) et sont incolores.

D'après sa position dans le tableau périodique, le technétium devrait avoir des propriétés chimiques intermédiaires entre celles du manganèse et du rhénium. En fait il ressemblerait plutôt au rhénium qu'au manganèse, et les dimensions atomiques de Te et Re sont voisines à cause de la contraction des lanthanides, bien que l'expérience donne peu d'indications. L'absence du technétium sur la terre pourrait s'expliquer par les règles de Mattauch : si deux éléments, dont les nombres atomiques se suivent, possèdent des isotopes de même masse, l'un des isotopes n'est stable. Or le technétium est l'élément 43 et les isotopes stables des éléments 42 (molybdène) et 44 (ruthénium) ont les masses suivantes :

42 Mo, isotopes stables 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100,

43 Te,

44 Ru, 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104.

Le nombre de masse de technétium ne pourrait avoir que les valeurs 93 ou 103, valeurs trop faibles ou trop élevées pour être stables.

Le manganèse est un métal dur, semblable au fer. Il constitue un apport important dans les aciers, car il enlève l'oxygène et le souffre, et améliore ainsi la solidité du produit final. Il est beaucoup plus réactif que le rhénium, de même que, dans le groupe voisin le chrome est plus réactif que le tungstène et le fer plus réactif que l'osmium. La diminution des caractères électropositifs est opposée à la tendance manifestée dans les groupes principaux de la classification. Le tableau 6.11 indique quelques réactions comparées du manganèse et du rhénium :

Tableau11 : quelques réactions avec le manganèse

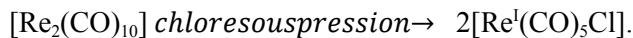
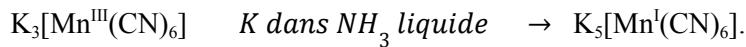
Réactif	Mn	Re
N ₂	Mn ₅ N ₃ , formé à 1 200 °C	Aucune réaction
C	Mn ₃ C	-
H ₂ O	Mn ²⁺ + H ₂	-
Acide dilué	Mn ²⁺ + H ₂	-
Acide fort	Mn ²⁺ + H ₂	Dissolution lente

Halogène	MnX_2 et MnF_3	ReF_6 , $ReCl_5$, $ReBr_3$
S	MnS	ReS_2
O_2	Mn_3O_4	Re_2O_7

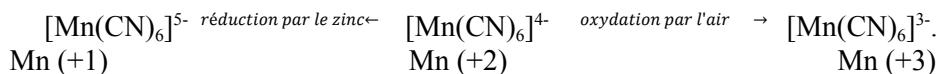
L'oxyde Mn_3O_4 est un oxyde mixte, $MnOMn_2O$, semblable à Fe_3O_4 . Le groupe du manganèse, bien que possédant sept électrons externes, ressemble très peu au groupe VII (halogène) sauf à l'état d'oxydation le plus élevé. On peut comparer Mn_2O_7 et Cl_2O_7 ; MnO_4^- et ClO_4^- sont isomorphes avec des solubilités semblables et l'ion IO_4^- ressemble nettement à Re_4^+ . Des ressemblances plus profondes relient le manganèse à ses voisins horizontaux, le chrome et le fer. Les chromates (CrO_4)²⁻, manganates (MnO_4)²⁻ et ferrates (FeO_4)²⁻ sont semblables, ainsi que les solubilités de leurs oxydes les plus bas ; aussi on rencontre souvent ensemble le fer et le manganèse.

On obtient, un rhéniure de potassium quand on réduit par le potassium un perrhénate stable $Re(+7)$, en solution dans l'eau et l'éthylène-diamine. On lui a donné la formule $K[Re(H_2O)_4]$ et il contiendrait donc des ions rhéniures $Re(-1)$. Un travail récent suggère que cet ion rhéniure serait d'un type hydrure tel que $[ReH_8]^{2-}$ ou $[Re_2H_{16}]^{4-}$.

L'état de valence zéro existe pour les composés carbonyles $[Mn_2(CO)_{10}]$ et $[Re_2(CO)_{10}]$ et dans un complexe de coordination : $K_6[Mn(CN)_6] \cdot 2NH_3$, qui est instable et très réducteur. De même $Mn(+1)$ et $Re(+1)$ qui sont très difficiles à obtenir, sont très réducteurs.

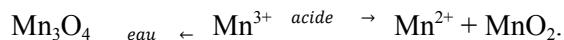


Les ions Mn^{2+} , colorés en rose, s'obtiennent par dissolution du métal dans un acide, ou par réduction des états d'oxydation plus élevés. Leur configuration électronique $3d^5$ correspond au niveau *d* moitié plein. Mn^{2+} est donc plus stable que les autres ions divalents et plus difficile à oxyder que Cr^{2+} ou Fe^{2+} . Il peut former des complexes de coordination qu'on peut oxyder ou réduire aux états +3 et +1 ; ces derniers sont normalement instables en solution, mais stable quand ils sont présents dans les complexes :

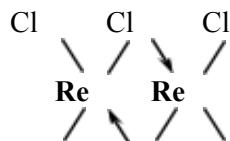


$Re(+2)$ n'est pas ionique, et le complexe $[Re(pyridine)_2Cl_2]$ a été dédoublé en isomères cis et trans : il aurait donc la structure plan-carré plutôt que tétraédrique.

$Mn+3$ est un oxydant faible, beaucoup moins stable que Mn^{+2} (dont la stabilité est exaltée par la configuration d^5). On connaît de nombreux sels de Mn^{+3} comme MnF_3 et $Mn_2(SO_4)_3$; ils se dismutent dans les acides et s'hydrolysent dans l'eau :



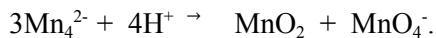
Ainsi $Mn(+3)$ ne peut exister qu'en solution aqueuse et dans les complexes, comme $[MnCl_4]^-$ et $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Le complexe $[Mn(oxalate)_3]^{3-}$, thermiquement instable, se décompose vers $60^\circ C$; c'est pourquoi les dosages « permanganate-oxalate » doivent être réalisés à chaud. $Re(+3)$ n'est ni ionique ni simple, et le trichlorure $(ReCl_3)_2$ ressemble à $(FeCl_3)_2$ et $(AlCl_3)_2$:





Mn (+ 4) n'existe que dans les ions complexes comme $[\text{MnF}_6]^{2-}$ et dans MnO_2 . L'activité catalytique de MnO_2 dans la préparation de l'oxygène à partir de KClO_3 est due à la formation de composés intermédiaires. Re (+ 4) donne les composés ReF_4 , ReO_2 et des complexes comme les chlororhénates $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, qui ont été bien étudiés.

L'état d'oxydation (+5) est rare. Si on réalise une fusion de MnO_2 dans les bases alcalines suivie d'une oxydation, on obtient l'ion $[\text{MnO}_4]^{2-}$, de couleur verte. Il renferme Mn^{+6} et est instable, sauf en solution très alcaline ; par dilution ou acidification, il se dismute en Mn (+ 4) et Mn (+7) (permanganate) :



Les rhénates (+ 6) sont encore moins stables que les manganates ; on connaît cependant ReF_6 et ReO_3 .

Mn (+ 7) est rare, mais le permanganate de potassium, KMnO_4 , est très utilisé comme oxydant dans la chimie analytique et préparative. Dans les dosages MnO_4 est réduit en Mn^{2+} en solution acide, alors qu'on obtient MnO_2 en solution alcaline ; l'équivalent nécessaire au dosage dépend donc du pH, et la couleur pourpre de l'ion MnO_4^- agit comme indicateur. KMnO_4 n'est pas un produit étalon, il se conserve mal et son utilisation en présence d'acide chlorhydrique produit des réactions complexes, ce qui le fait remplacer partiellement par d'autres réactifs. On peut obtenir les permanganates par acidification des manganates, mais le rendement est meilleur par l'oxydation électrolytique ou avec les hypochlorites. Re (+7) se rencontre dans l'oxyde Re_2O_7 ; neutralisé par la potasse, cet oxyde donne les perrhénates normaux, incolores, KReO_4 . Si on chauffe le métal ou ses oxydes inférieurs avec une base alcaline et un oxydant, on obtient des mésoperrhénates comme K_3ReO_5 , de couleur rouge ou jaune. En solution neutre ce composé méso s'hydrolyse en perrhénates normal. A la différence des permanganates qui perdent de l'oxygène par chauffage, les perrhénates sont thermiquement stables. Si l'ion ReO_4^- est stable en solution alcaline, il est faiblement oxydant en solution acide, et se transforme en ReO_2 .

Le manganèse est très abondant (1 000 p.p.m. de la croûte terrestre), fait d'autant plus curieux, parmi des éléments aux nombres atomiques impairs. Par contre on ne trouve dans la nature ni le technétium ni des minérais de rhénium. Le manganèse pur s'obtient par réduction de MnO_2 ou Mn_3O_4 avec l'aluminium, ou à partir de MnCl_2 , réduit par le sodium ou par électrolyse. Le métal pur est utilisé, mais dans l'industrie de l'acier, on produit de nombreux alliages par mélanges de fer et l'oxyde de manganèse dans les hauts fourneaux. Le rhénium est peu utilisé dans le commerce.

Groupe du fer, cobalt et nickel.

Fer	Fe	Cobalt	Co	Nickel	Ni
Ruthénium	Ru	Rhodium	Rh	Palladium	Pd
Osmium	Os	Iridium	Ir	Platine	Pt

On étudiera d'abord ces éléments suivant leurs groupes verticaux : Fe, Ru, Os – Co, Rh, Ir – Ni, Pd, Pt. Cependant, considérés horizontalement, ils se ressemblent plus que tous autres éléments du tableau périodique, les lanthanides exceptés. De plus, à cause de la contraction des lanthanides, les deuxième et troisième séries des éléments de transition se ressemblent davantage ; il est donc possible de comparer aussi les ressemblances horizontales des métaux ferreux Fe, Co et Ni d'une part, et des métaux du platine : Ru, Rd, Pd – Os, Ir et Pt d'autre part.

Groupe du fer.

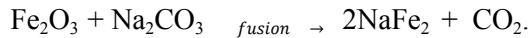
Tableau 12 l'état d'oxydation et la structure électronique des éléments du fer

Elément	Structure électronique	Etat d'oxydation (*)
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	-2, 0, (1), 2, 3, 4, 5, 6

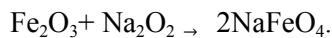
Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	(-2), 0, (1), 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	0, 2, 3, 4, 5, 6, (7), 8

Le fer possède un nombre d'oxydation maximal égal à + 6 ; pour le ruthénium et l'osmium ce nombre égale + 8, ce qui illustre la tendance vers des états de valence plus élevés quand on descend un groupe.

Les propriétés basiques décroissent quand augmente le nombre d'oxydation. Ainsi l'oxyde ferreux FeO est basique, de même que Fe₃O₄, véritable oxyde mixte (Fe^{II}Fe₂^{III}O₄). Quant à l'oxyde ferrique Fe₂O₃, bien que surtout basique, il réagit cependant avec les bases alcalines et donne des ferrites ; c'est donc un oxyde amphotère :

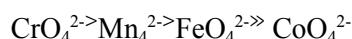


L'hydrolyse des ferrites forme l'hydroxyde de sodium, propriété utilisée jadis pour fabriquer la soude caustique (procédé Lowig). On a mentionné des oxydes plus oxygénés comme FeO₂, FeO₃ et Fe₂O₅, dont l'existence reste douteuse. On n'a pas isolé FeO₃, mais on connaît ses sels, les ferrates (par exemple BaFeO₄), ce qui indique le caractère acide de cet oxyde :



Les ferrates contiennent Fe (+ 6), et l'ion (FeO₄)²⁻ est un oxydant plus fort que le permanganate : il oxyde l'ammoniac en azote et Cr³⁺ en chromate. En fait ces oxydes sont tous non stœchiométriques.

C'est dans l'état (+ 6) que ces éléments se ressemblent le plus. Par fusion avec la potasse et le nitrate de potassium ils donnent les ferrates FeO²⁻₄ ruthénates RuO²⁻₄ et osmates OsO²⁻₄. La stabilité de l'état (+6) diminue quand on descend dans le tableau périodique, suivant la série :

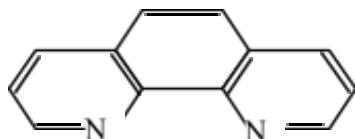


La réactivité des métaux décroît aussi avec le nombre atomique : ce fait est illustré par l'absence de réaction avec l'eau et les acides dilués (**Tableau13**).

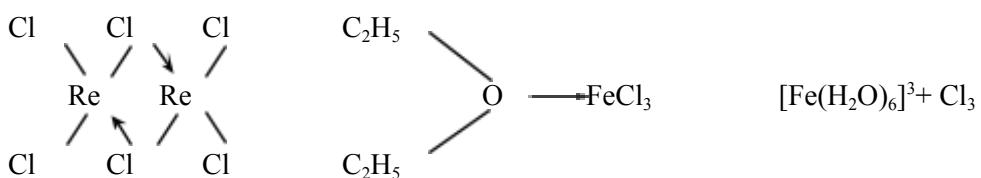
Tableau13 : quelques réactions avec les éléments du fer

Réactif	Fer	Ruthénium	Osmium
O ₂	Fe ₃ O ₄ à 500 °C Fe ₂ O ₃ à chaud temp.	RuO ₂ à 500 °C	OsO ₄ à 200 °C
S	FeS FeS ₂ , avec excès de souffre	RuS ₂	OsS ₂
F	FeF ₃	RuF ₅	OsF ₆
Cl	FeCl ₃	RuCl ₃	OsCl ₄
H ₂ O	Se rouille lentement Forme Fe ₃ O ₄ au rouge	Aucune réaction	Aucune réaction
HCl dilué	Fe ²⁺ + H ₂	Aucune réaction	Aucune réaction
HNO ₃ dilué	Fe ³⁺ + H ₂	Aucune réaction	Aucune réaction
Eau régale	Passivité	Aucune réaction	OsO ₄

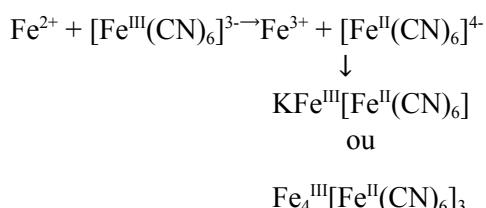
L'état de valence zéro se rencontre dans les dérivés carbonyles comme $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, dans lesquels tous les électrons de liaisons viennent de l'oxyde de carbone. Le fer possède surtout les valences 2 et 3. Les ferreux vert-pâles qui contiennent Fe^{2+} , sont bien connus, spécialement $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les composés ferreux étant réducteurs, il est difficile de les obtenir à l'état pur. Cependant le sel double, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est employé dans les dosages volumétriques des solutions des dichromates, permanganates et des sels cériques. Les ions ferreux forment des complexes, dont le plus important est peut-être l'hémoglobine, pigment rouge du sang. L'action d'un cyanure soluble sur un sel ferreux conduit aux ferrocyanures $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, utilisés en chimie analytique pour précipiter certains métaux : par exemple le cuivre forme le complexe rouge-brun $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Le ferrocyanure de potassium est le réactif du fer, car les ions ferreux donnent un précipité blanc de $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. En présence d'air, ce dernier précipite en bleu-pâle par suite d'une oxydation partielle en bleu de Prusse, obtenu avec les ions ferriques : $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Les ions ferreux donnent aussi un complexe brun, formulé parfois $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$, et constituant le test de l'anneau brun dans la recherche des nitrates et nitrites. Quand on mélange de l'orthophénanthroline avec les ions ferreux, il y a formation d'un cation complexe $[\text{Fe}(\text{orthophénanthroline})_3]^{2+}$, dont la couleur rouge est utilisée pour la détermination colorimétrique du fer. On rappelle la formule de l'orthophénanthroline :



Les sels ferriques (+ 3) s'obtiennent par oxydation des composés Fe (+ 2) correspondants, ou par dissolution de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans les acides. Ils sont moins ionisés que les composés ferreux, l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est une base plus faible que $\text{Fe}(\text{OH})_2$, et en fait Fe (+3) est amphotère. De plus dans une solution de FeF_3 , on ne caractérise ni l'ion Fe^{3+} ni l'ion F^- . Les solutions ferriques sont souvent jaune-brun, couleur provoquée par la présence d'un oxyde de fer colloïdal ou de sels basiques. Les sels anhydres présentent des couleurs très variées. FeCl_3 anhydre est brun, il se sublime et est dimérisé à l'état gazeux, mais dans des solvants donneurs d'électrons comme l'éther ou l'eau, il existe à l'état monomètre. La forme solide, ordinairement jaune, est l'hexahydrate :



Le chlorure ferrique est employé comme oxydant, et comme mordant en teinture. Les sels doubles les plus importants sont les aluns, en particulier l'alun de fer et d'ammonium : $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et l'alun de potassium : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, utilisés aussi comme mordants. Avec les ions cyanures Fe^{3+} forme l'ion complexe ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Et une solution d'un sel ferreux, traitée par le ferricyanure de potassium. Donne un précipité bleu-noir :

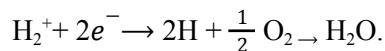
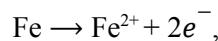


L'ion complexe rouge foncé $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Obtenu par action des ions Fe^{3+} et SCN^- , est aussi important en analyse, de même que le complexe oxalato $[\text{Fe}(\text{oxalate})_3]^{3-}$, utilisé pour enlever les taches de rouille par l'acide oxalique. L'état d'oxydation $\text{Fe}(+4)$ existe dans K_2FeO_3 , et $\text{Fe}(+5)$ dans K_3FeO_4 ; tous deux se forment en chauffant l'oxyde ferrique avec l'oxyde ou le suroxyde de K, en atmosphère d'oxygène. On rencontre $\text{Fe}(+6)$ dans les ferrates qui contiennent l'ion rouge $[\text{FeO}_4]^{2-}$. Où le fer manifeste sa valence maximale. On obtient encore les ferrates en oxydant $\text{Fe}(+3)$ avec NaOCl ou par électrolyse. Ils sont eux-mêmes des oxydants plus forts que les permanganates. En solution neutre, ils se décomposent en $\text{Fe}(+3)$ et O_2 , mais ils sont stables en solution alcaline.

Le ruthénium présente tous les états d'oxydation de 0 à +8, mais les plus importants sont +2, +3, +4. Tandis que $\text{Fe}(+3)$ peut exister à l'état ionique mais est plus stable dans l'état covalent, $\text{Ru}(+3)$ ne forme ni sels ioniques simples, ni aluns. $\text{Ru}(+6)$ existe dans les ruthénates $(\text{RuO}_4)^{2-}$, qui ressemble aux ferrates et aux manganates. A la différence du fer, le ruthénium manifeste l'état +7, comme dans les perruthénates $(\text{RuO}_4)^{-}$, qui sont oxydants et ressemblent aux permanganates. Les bases alcalines les transforment en ruthénates, lesquelles redonnent les perruthénates par acidification. L'état du Ru +8 est instable et c'est pourquoi RuO_4 est très oxydant. Le ruthénium forme très facilement des complexes : $[\text{Ru}(\text{CN}_6)]^{4-}$ ressemble aux ferrocyanures. On connaît aussi les ions halogénures complexes comme $[\text{RuCl}_5]^{2-}$ et $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, et de nombreux complexes amminés comme $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

L'osmium manifeste des états d'oxydation allant de +2 à +8 ; les principaux sont +4, +6, ainsi que l'état +8, maintenant bien connu. L'un des caractères de l'osmium est la formation facile de l'oxyde OsO_4 , très oxydant et facilement réduit en OsO_2 par les poussières ou les graisses. L'état (+6) existe dans les osmates $(\text{OsO}_4)^{2-}$, moins stables que les ferrates ou les ruthénates. La valence maximale des halogénures se rencontre avec OsF_6 . Quant aux états de valence inférieurs, on ne les rencontre pas dans les sels ioniques simples. L'osmium forme de nombreux composés de coordination comprenant les cyanures, ammines et nitrosyles. A l'état métallique, c'est un excellent catalyseur, mais facilement empoisonné.

La rouille du fer est importante pratiquement et constitue un cas particulier de corrosion. L'oxygène, ainsi qu'un degré d'humidité élevé ou la présence d'eau, semble nécessaires pour former la rouille à température ordinaire. On a donné l'explication simplifiée suivante de ce mécanisme très complexe : des atomes de fer forment des ions ferreux et les électrons ainsi libérés se déplacent vers un métal plus noble qui serait dans le fer à l'état d'impureté, ou en contact avec lui. Ces électrons neutralisent des ions H^+ et l'hydrogène ainsi formé réagit avec l'oxygène atmosphérique :



Le fer donc positif ; il forme l'anode et le métal noble forme la cathode. Les ions ferreux sont oxydés en Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 , mais ces oxydes ne constituent pas un film protecteur et la corrosion continue. On devrait donc éliminer l'oxygène, l'eau et les impuretés pour prévenir toute corrosion. On l'évite dans la pratique en revêtant le fer d'une couche protectrice, par immersion dans du zinc fondu, par dépôt de zinc électrolytique (Sherardizing), ou en recouvrant le fer d'une peinture au minimum, ou en transformant en phosphate ferreux, la couche externe du fer (Parkerizing and Bonderizing).

Le fer se dissout normalement dans les acides dilués, libérant l'hydrogène ; conformément à sa position dans la série électrochimique il déplace le cuivre de ses solutions. Mais il perd ces propriétés après immersion dans l'acide nitrique concentré ; on dit qu'il est devenu « passif ». Cette résistance à l'attaque chimique provient de la formation d'une couche protectrice superficielle d'oxyde, mais si cette couche est craquelée le métal devient attaquable. Certains métaux et alliages, comme

l'aluminium et l'acier inoxydable, peuvent automatiquement reconstituer le film protecteur grâce à l'oxygène atmosphérique.

Le ruthénium et l'osmium sont très résistants aux acides ; cependant l'osmium est oxydé en OsO₄ par l'eau régale.

Le fer occupe le quatrième rang au point de vue abondance dans la croûte terrestre où sa proportion est de 50 000 p.p.m ; le ruthénium et l'osmium existent à l'état de traces (environ 10-3 p.p.m).

L'effet de la contraction des lanthanides est moins prononcé dans cette partie du tableau périodique ; c'est pourquoi les ressemblances de ces métaux sont moins étroites (**Tableau14**).

Tableau14 : rayon ionique, covalent et densité des éléments du fer

Elément	Rayon ionique M^{2+} (Å)	Rayon ionique M^{3+} (Å)	Rayon covalent (Å)	Densité (g/cm ³)
Fe	0,76	0,64	1,17	7,9
Ru	0,81	0,72	1,24	12,2
Os	0,88	0,78	1,26	22,6

Les ressemblances horizontales observées, dans les métaux du fer comme dans les métaux du platine sont dues surtout à leurs dimensions semblables ; ainsi Fe²⁺ = 0,76 Å, Co²⁺ = 0,74 Å Ni²⁺ = 0,73 Å. L'osmium légèrement plus gros que le ruthénium, doit donc avoir une densité beaucoup plus grande, et c'est effectivement l'élément le plus dense qui soit connu.

On extrait le fer de ses oxydes par réduction avec le charbon ou l'oxyde de carbone dans les hauts fourneaux. Il donne le fer en gueuses, très dur et cassant, contenant 4% de carbone. On enlève le carbone soit par chauffage à l'air dans convertisseurs Besener, les fours à sole ouverte ou les fours électriques, soit par chauffage à l'oxygène dans les procédés plus modernes Kaldo et L.D. Ce fer complètement décarburé devient malléable. On ajoute d'ordinaire des quantités convenables de carbone pour donner les aciers aux propriétés variées : 0,15-0,3% pour l'acier doux, 0,3-0,6% pour l'acier moyen, 0,6-0,8% pour l'acier à haut teneur en carbone, et 0,8-1,4% pour l'acier à outils. La production d'alliages avec de petites quantités de V, Cr, Mo, W ou Mn, conduit à des aciers spéciaux pour des besoins particuliers.

Groupe du cobalt.

Tableau15 : l'état d'oxydation et la structure ionique des éléments du cobalt

Element	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation
Cobalt	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	-1, 0, (1), 2, 3, 4, (5)
Rhodium	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	-1, 0, 1, 2, 3, 4
Iridium	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

La plupart des composés du cobalt présentent les états d'oxydation + 2 et + 3 ; avec le rhodium et ses composés, on trouve plutôt les états + 1 et + 3, tandis que les états + 3 et + 4 sont les plus stables de l'iridium.

Ces trois éléments sont des métaux durs le cobalt étant plus dur mais légèrement moins réactif que le fer. Le rhodium et l'iridium, beaucoup moins réactifs, résistent aux acides mais réagissent au chauffage avec l'oxygène et les halogènes. Plus les états d'oxydation augmentent, plus ils sont stables, ce qui explique l'existence de l'état + 6 dans l'iridium, et la variation, dans le groupe, de l'état de valence le plus commun. Les composés ioniques simples du cobalt correspondent aux états de valence

les plus faibles, mais ceux-ci deviennent moins communs avec l'iridium et le rhodium. Le **tableau 16** résume quelques réactions de cette triade.

Tableau 16 : quelques réactions avec les éléments du cobalt

Réactif	Co	Rh	Ir
O ₂	Co ₃ O ₄	Rh ₂ O ₃ à 600 °C	IrO ₂ à 1 000 °C
F	CoF ₂ et CoF ₃	RhF ₃ à 600 °C	IrF ₆
Cl	CoCl ₂	RhCl ₃ à 400 °C	IrCl ₃ à 600 °C
H ₂ O	Aucune réaction	Aucune réaction	Aucune réaction
HCl ou HNO ₃ dilués	Co ²⁺ + H ₂	-	-
HNO ₃ Conc.	Passivité	-	-

Les trois éléments forment de nombreux composés de coordination. L'état d'oxydation – 1 se trouve dans les complexes Co(CO)₃, NO, Co(CO)₄⁻, et Rh(CO)₄⁻. L'état d'oxydation zéro se rencontre dans les composés de coordination de Co (+ 1). Pour Rh (+ 1), les composés RhCl et Rh₂O sont connus ; ils sont nettement plus stables, mais se dismutent dans l'eau pour donner Ir (+ 3).

Les composés simples du cobalt contiennent Co²⁺, lequel devient rose à l'état hydraté et vire au bleu par chauffage. Le chlorure CoCl₂, qui est bleu à l'état anhydre, est utilisé pour déceler la présence d'eau. La plupart des composés cobalteux Co(+ 2) sont solubles et Co(OH)₂ est basique. L'ion Co²⁺ forme des composés de coordination, comme [CoCl₄]²⁻ et [CoBr₄]²⁻, tétraédriques. Beaucoup d'autres possèdent un nombre de coordination égal à + 6 et sont octaédriques comme [Co(H₂O)₆]²⁺ et [Co(NH₃)₆]²⁺. Le rhodium et l'iridium se rencontrent dans l'état (+2) comme RhCl₂, les halogénures et le sulfure d'iridium mais leurs structures sont covalentes. On connaît aussi des complexes tels que K₄[Ir¹¹(CN)₆].

Les sels simples de Co³⁺ sont difficiles à obtenir car cet ion est un oxydant fort, qui libère l'oxygène de l'eau. On utilise d'ordinaire CoF₃ comme agent fluorant. Cet état d'oxydation, qui est plutôt instable, devient très stable par formation de complexes, et la chimie de Co (+ 3) est surtout celle de ses composés de coordination. Alors qu'il est difficile de préparer des ions simples Co³⁺, on obtient facilement ses complexes, soit par substitution de coordinats dans un complexe déjà formé. Il y a presque toujours six coordinats, en arrangement octaédrique, et les coordinats sont surtout : CN⁻ ? NH₃, les amines l'eau C₂O₄²⁻, CO²⁻, OH⁻, Cl⁻, I⁻, ... Quelques complexes communs sont mentionnés ci-dessous avec leurs couleurs. Le cobalt peut, semble-t-il, former soit un ion complexe positif ou négatif, soit un complexe électriquement neutre et non électrolyte :

[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	jaune
[Co(NH ₃) ₅ .H ₂ O] ³⁺	rose
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	pourpre
[Co(NH ₃) ₄ CO ₃] ⁺	pourpre
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]	jaune
[Co(CN) ₆] ³⁻	violet
[Co(NO ₂) ₆] ³⁻	jaune

Le cobalt (+ 3) forme plus de complexe que tout autre élément. Le rhodium (+ 3) n'est pas ionique et RhF₃ est plus stable que CoF₃. L'iridium (+ 3) s'oxyde facilement en Ir (+4). On connaît Co (+ 4) dans le complexe K₂[CoIVO₃] ainsi que dans CoO₂. On connaît de même RhF₄ et IrO₂ ainsi que leurs complexe K₂[IrCl₆], qui ressemblent aux hexachloroplatinates : K₂[PtCl₆].

L'iridium manifeste l'état (+ 5) dans le complexe $K[Ir^V F_6]$. On ne connaît pas Co (+ 6), Rh (+6) est douteux, mais Ir (+6) existe dans IrF_6 , IrO_3 , IrS_3 , $IrSe_3$ et $IrTe_3$.

Le cobalt possède un nombre atomique impair, et son abondance dans la croûte terrestre n'est que de 23 ppm, tandis que le rhodium et l'iridium ne sont présents qu'à l'état de traces. On l'extract par transformation de ses minéraux sulfurés ou arséniques en oxyde, lequel est réduit ensuite par l'hydrogène ou le charbon de bois. Le métal forme des alliages importants avec l'acier, et est utilisé dans la fabrication des aimants et des outils tranchants. L'oxyde est employé aussi comme pigment bleu dans l'industrie de la céramique. Le cobalt est un constituant essentiel à la fertilité des sels et on le rencontre dans la vitamine B12.

Groupe de nickel.

Tableau17 : l'état d'oxydation et la structure électronique des éléments du nickel

Element	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation
Nickel	Ni	[Ar] 3d8 4s2	0, (1), 2, 3, 4
Palladium	Pd	[Kr] 4d10	0, 2, 3, 4
Platine	Pt	[Xe] 4f14 5d9 6s1	0, 2, 3, 4; 5, 6

Le nickel, beaucoup plus réactif que mes deux autres métaux, est cependant moins réactif que le fer et le cobalt vis-à-vis des acides et de l'oxygène ; c'est pourquoi on l'utilise pour recouvrir le fer par électrolyse. Sa valence principale égale (+ 2) et correspond à un caractère ionique. Le palladium beaucoup moins réactif est pourtant attaqué plus facilement que le ruthénium et le rhodium par les acides, l'oxygène et les halogènes. Sa valence principale (+ 2) n'est pas ionique, et l'état (+4) est aussi important. Comparé avec l'osmium et l'iridium le platine réagit avec les acides et forme dans l'eau régale l'acide hexachloroplatinique $H_2[PtCl_6]$, mais il est difficilement attaqué par l'oxygène. Les états (+2) et (+4) sont les plus importants, l'état (+4) étant plus stable que le cas du palladium. On connaît quelques composés présentant l'état (+5) : (PtF_5) , et (+6) : (PtF_6) .

Malgré l'importance de l'état d'oxydation (+3) pour les trois métaux, les états plus élevés deviennent de plus en plus stables. C'est pourquoi l'état d'oxydation maximal passe de + 4 à +6, et l'état (+4) prend une importance accrue. On observe aussi la diminution habituelle des formes ioniques simples avec l'augmentation du nombre atomique.

Les trois métaux sont des catalyseurs importants, et forment tous un grand nombre de complexes de coordination. Quelques réactions sont mentionnées dans le **tableau18**.

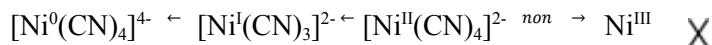
Tableau18 : quelques réactions avec les éléments du groupe du nickel

Réactif	Ni	Pd	Pt
O_2	NiO	PdO au rouge	PtO, à haute temp, et sous pression
F_2	NiF_2	PdF_3 à 500 °C	PtF_4 au rouge
Cl_2	$NiCl_2$	$PdCl_2$	$PtCl_2$
H_2O	Aucune action	Aucune action	Aucune action
HCl ou HNO_3 dilués	$Ni^{2+} + H_2$	Dissolution très lente	Aucune action
HNO_3 concentré			
Eau régale	Passivité	Dissolution	Aucune action
	Passivité	Dissolution	H_2PtCl_6

L'état de valence zéro se rencontre dans le nickel, le palladium et le platine. On connaît un complexe $K_4[Ni(CN)_4]$ et le composé tétracarbonyle $Ni(CO)_4$, qui est très employé dans la récupération du nickel.

Ni (+ 1) se trouve surtout dans le complexe $K_2[Ni(CO)_3]$, probablement dimérisé.

L'état (+ 2) est le plus important et le plus stable pour les trois éléments et la couleur verte du nickel divalent est due à l'ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. De nombreux sels anhydres de nickel sont jaunes mais la couleur dépend de l'électronégativité plus ou moins grande de l'ion négatif ; ainsi $NiBr_2$ est jaune tandis que NiI_2 est noir. On connaît des sels doubles avec les métaux alcalins et le radical ammonium, comme $NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $6H_2O$; ceux-ci sont isomorphes des sels doubles correspondants de fer, cobalt, magnésium et autres métaux divalents. Ni (+ 2) forme aussi de nombreux complexes, réductibles en complexes de Ni (+ 1) mais difficilement oxydables en complexes de Ni (+ 3). Ce comportement s'oppose à celui des complexes de Co (+ 2) et Fe (+ 2) :



Les structures des complexes de Ni (+ 2) peuvent être octaédriques, tétraédriques ou plan-carrées, selon le nombre de coordinats et d'orbitales mises en jeu :

Structure électronique
de l'atome de nickel,
état fondamental :

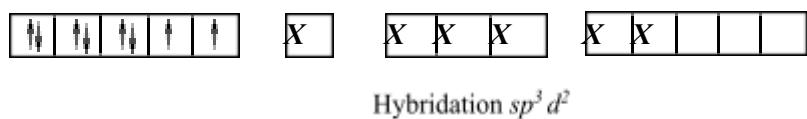


Ni^{2+} :

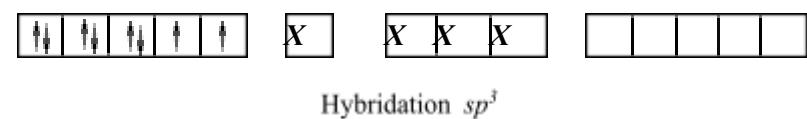


Un doublet électronique libre fourni par le coordinat forme une liaison coordinée ; il est représenté par X

Ni^{2+} dans un complexe
octaédrique, comme
 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

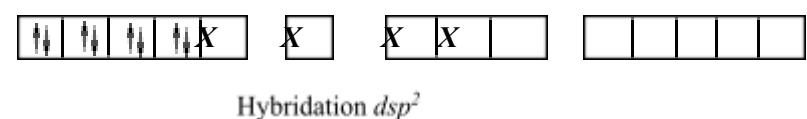


Ni^{2+} dans un complexe
tétraédrique, comme
 $[NiCl_4]^{2-}$

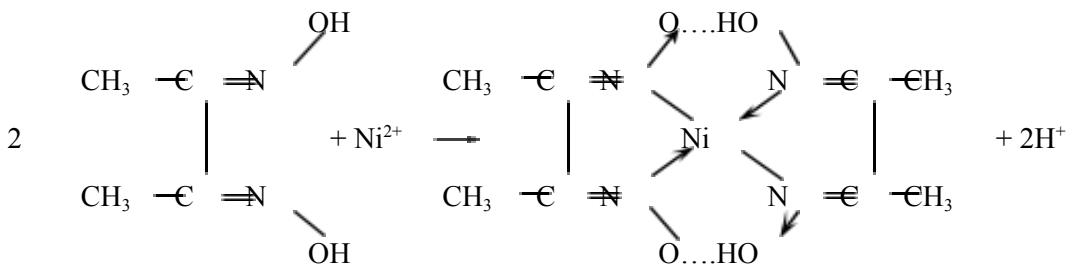


Si les électrons dans le niveau 3d de l'ion Ni^{2+} sont contraints à s'accoupler, on trouvera :

Ni^{2+} dans un complexe
plan-carré, comme
 $[Ni(CN)_4]^{2-}$

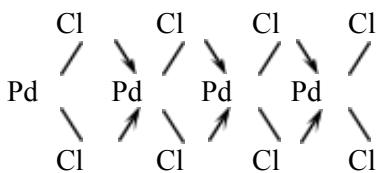


La formation de l'un de l'autre de ces complexes dépend en particulier de la nature du coordinat, et on étudiera plus loin la théorie du champ des tétraédriques et plan-carré par leur comportement magnétique. Les premiers qui possèdent deux électrons non couplés sont paramagnétiques, tandis que les complexes plan-carrés sont diamagnétiques. Les complexes tétraédriques sont d'ordinaire bleus ou verts, et les plan-carrés sont rouges, bruns ou jaunes. Un complexe important est celui formé avec la diméthylglyoxine : la molécule rouge de bis-(diméthylglyoxine) de nickel, est électriquement neutre ; on la précipite des solutions légèrement ammoniacales : méthode utilisée dans l'analyse qualitative et quantitative du nickel. La molécule complexe est un chélate (composé en cycle), et la chélation stabilise les complexes ; la liaison hydrogène, indiquée par des lignes pointillées, contribue aussi à accentuer cette stabilisation :



Si on fait cristalliser du cyanure de nickel à partir d'un mélange contenant de l'ammoniac de du benzène, il se forme un cyanure de nickel ammino-benzénique. Les molécules de benzène ne sont pas liées, mais captées dans les mailles du réseau cristallin. On appelle ces complexes des « clathrates » et d'autres molécules de dimensions semblables peuvent être piégées de la même manière.

Le palladium et le platine présentent l'état + 2 dans les halogénures, sulfate, nitrates et oxydes, mais les solides anhydres sont généralement ioniques. PdF_2 semble ionique mais PdCl_2 forme un polymère linéaire à l'état solide :



La solution aqueuse renferme probablement l'ion complexe $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, et en solution chlorhydrique il se forme l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. On connaît aussi les complexes amminés $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$. Un très grand nombre de composés de coordination du platine comprennent des complexes halogénés ou amminés, comme $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]^+$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Ces complexes de Pd (+ 2) et Pt (+ 2) sont tous plan-carrés.

On ne connaît que quelques composés présentent l'état d'oxydation (+ 3) comme $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, PdF_3 et PtCl_3 . La stabilité de l'état (+ 4) augmente de Ni à Pd et à Pt. $\text{NiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ se forme dans les batteries d'Edison. Par ailleurs, les complexes K_2NiF_6 et H_2PdCl_6 sont instables. On connaît encore tous les halogénures PtX_4 , ainsi que PtO_2 , qui est amphotère et donne avec les bases l'ion complexe $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$. On utilise souvent pour des mesures de conductivité, des électrodes en noir de platine ou en platine platiné ; ces électrodes s'obtiennent par électrolyse d'hexachloroplatinates $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Le platine possède aussi la propriété particulière de donner des dérivés alcoylés par une réaction de Grignard :



Et le dérivé triméthylé, réagissant avec le méthyl-sodium conduit à des dérivés tétra-alcoylés :

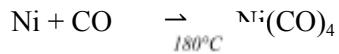


Ces deux dérivés, stables et solubles dans les solvants organiques, existent à l'état solide, sous forme de tétramètre. L'état (+ 5) est représenté par PtF_5 , et les composés PtO_3 et PtF_6 sont les seuls exemples de l'état (+ 6) dont l'existence paraît certaine.

L'extraction du nickel est compliquée du fait de son association avec le fer et le cuivre on transforme les minéraux sulfurés en oxydes que la vapeur d'eau réduit à l'état métallique. Par traitement à l'oxyde de carbone, le nickel forme.

Le composé carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui est volatil et par décomposition donne le nickel pur. La formation et la pyrolyse du carbonyle constituent le « procédé Mond » :

$60-80^\circ\text{C}$



Le nickel forme des alliages importants avec l'acier, le cuivre et l'aluminium ; il renforce la résistance de l'acier et la rupture et à l'attaque chimique. Il est aussi très utilisé directement comme métal de base. Certains alliages, telles la série « Nimonic » (75% de nickel avec Cr, Co et Ti) sont employés dans les turbines à gaz et les réacteurs, où ils subissent de fortes pressions et de hautes températures ; d'autres alliages comme le « Hastelloy C » sont remarquables pour leur résistance à la corrosion.

Comparaisons horizontales dans les groupes du fer, cobalt et nickel.

Les métaux ferreux Fe, Co et Ni se ressemblent « horizontalement », mais sont beaucoup plus réactifs que les métaux du platine. Leur réactivité diminue de Fe à Co et Ni. Bien que l'état d'oxydation maximal égale (+ 6) pour le fer, (+ 4) pour le cobalt, et (+ 4) pour le nickel, il dépasse rarement la valeur + 3 et cette tendance à la trivalence décroît le long de la période. Fe^{3+} se rencontre couramment, mais Co^{3+} est fortement oxydant, sauf s'il est complexé, et le nickel est divalent dans les ions simples, et les éléments sont relativement abondants.

Les métaux du platine, Ru, Rh, Pd et Os, Ir, Pt sont beaucoup plus « nobles » que les métaux ferreux, et moins attaqués par les acides. La réactivité, qui croît de Ru à Pd et de Os à Pt, manifeste donc une tendance opposée à celle des métaux ferreux. Les halogènes ne réagissent qu'à haute température, et mettent en jeu les plus hautes valences, comme dans OsF_6 , IrF_6 , PtF_6 . Les états de valence plus bas sont instables sauf dans les complexes, et on connaît peu d'ions simples. A cause de la contraction des lanthanides, les deuxième et troisième séries des éléments de transition se ressemblent. Et les volumes atomiques étant à peu près les mêmes, les densités de Os, Ir, et Pt, sont presque doubles de celles de Ru, Rh, et Pd. Ces six éléments sont abondants dans la nature.

Les métaux ferreux comme ceux du platine sont des métaux de transition typiques, caractérisé par des composés colorés, des valences variables, des propriétés catalytiques, et leur aptitude à former de composé de coordination.

Les différentes entre les deux groupes, en particulier la stabilité croissante des états de valences élevés, la disparition des formes ioniques simples et leur « noblesse » croissante, correspondent aux variations normales que l'on trouve dans un groupe vertical.

Group du cuivre (métaux pour espèces monétaires)

Tableau19 : Etats d'oxydation et structure électronique des éléments du groupe du cuivre.

Element	Symbol	Structure électronique	Etats d'oxydation
Cuivre	Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	1, 2, 3
Argent	Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	1, 2, 3
Or	Au	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	1, (2), 3

Comme les éléments du groupe I, les atomes de ces métaux possèdent un seul électron *s* dans leur orbitale externe ; mais ils en diffèrent parce que leur avant-dernière couche possède dix électrons *d*. Mise à part leur conductivité électrique élevée les deux éléments se ressemblent peu. Les métaux du groupe I, qui occupent le sommet de la série électrochimique, sont les éléments les plus réactifs du tableau périodique ; par contre les métaux du groupe du cuivre sont peu réactifs et se situent en bas de la série électrochimique. Cette « noblesse » augmente de Cu à Ag et Au. Pour que le métal réagisse, il faut d'abord lui enlever un atome puis l'ioniser. La chaleur de sublimation et le potentiel d'ionisation élevés diminuent la réactivité, cette diminution étant cependant compensé en partie par l'énergie gagnée dans l'hydratation de l'ion. Comparé avec le potassium, le point de fusion du cuivre est

beaucoup plus élevé (d'où une chaleur de sublimation plus haute) ; et sa charge nucléaire étant plus grande, les électrons orbitaux sont retenus beaucoup plus fortement (d'où un potentiel d'ionisation plus élevé). La chaleur d'hydratation ne peut compenser totalement ces quantités d'énergie importantes, et c'est pourquoi le cuivre est beaucoup moins réactif que le potassium. Les oxydes et hydroxydes du groupe I sont fortement basiques, solubles dans l'eau tandis que le groupe du cuivre donne des oxydes insolubles et faiblement basiques. Tous les composés du groupe I possèdent des ions simples, monovalents, incolores, ne formant des complexes qu'avec les agents fortement complexant. Les éléments du groupe du cuivre manifestent des valences variables, les états d'oxydation les plus communs étant Cu (+ 2), Ag (+ 1), Au (+ 3). Leurs composés sont souvent colorés, avec une tendance accentuée à former des complexes de coordination.

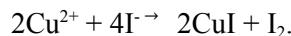
Dans l'état + 1 la plupart des composés simples et des complexes sont incolores, en raison de la configuration d^{10} qui correspond à un niveau électronique complet. Il faut cependant noter une exception avec Cu_2O qui est rouge. On pourrait s'attendre à ce que l'état (+ 1) soit le plus commun et le plus stable, en raison de la grande stabilité résultant du remplissage du niveau d . Or si l'ion Ag^+ est stable et à l'état solide et en solution, Cu^+ et Au^+ se dismutent dans l'eau :



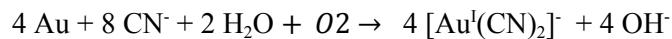
On voit, d'après les constantes de ces équilibres, que l'ion Cu^+ est rare et que l'ion Au^+ est pratiquement inexistant. Les seuls composés cuivreux et aureux qui soient stables dans l'eau, sont présents à l'état de complexes, ou bien ils sont pratiquement insolubles, avec une concentration très faible en solution. Le thiocyanate cuivreux est un exemple de composé insoluble ; ou l'emploi pour le dosage gravimétrique du cuivre.



L'action des sucres sur la liqueur de Fehling réduit l'ion Cu^{2+} en oxyde cuivreux Cu_2O c'est un oxyde basique, qui réagit avec les acides halogénés en donnant des halogénures insolubles : CuCl , CuBr , et CuI . De même les ions iodures réduisent Cu^{2+} en iodure cuivreux (CuI), et en iodé. Cette réaction est employée pour le dosage volumétrique du cuivre, car l'iode est tiré facilement par le thiosulfate de sodium :



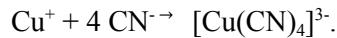
Les complexes cyanés sont bien connus et peuvent être employés pour extraire l'argent de l'or, ces métaux étant récupérés du complexe par réduction avec le zinc :



Les ions cyanures peuvent agir à la fois comme réducteurs et comme complexants :



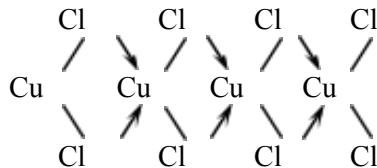
cyanogène



Le chlorure cuivreux (CuCl) en solution chlorhydrique, contient l'ion $[\text{CuCl}_2]^-$ important à cause de ses complexes avec l'oxyde de carbone. On l'utilise aussi en solution dans l'ammoniac pour absorber ce même oxyde. On l'écrit souvent sous la forme du dimère Cu_2Cl_2 , mais à l'état vapeur, c'est un mélange des monomère, dimère et trimère. A l'état solide, il conduit l'électricité et possède la structure blende.

Ag (+1) forme de nombreux composés simples, ioniques et stables à l'eau ; AgNO₃ est l'un des sels les plus importants. Ag₂O est surtout basique, se dissout dans les acides et absorbe CO₂ en milieu humide pour former le carbonate d'argent. Comme il est soluble dans la soude il doit posséder des propriétés légèrement acides. Les halogénures d'argent sont insolubles dans l'eau sauf AgF. Le chlorure est soluble dans l'ammoniac dilué et le bromure dans l'ammoniac à 0,880% ; tous deux forment le complexe amminé linéaire : [NH₃ Ag NH]⁺. Le thiosulfate de sodium forme avec les halogénures d'argent un complexe soluble [Ag(S₂O₃)₂]³⁻, important comme fixateur en photographie.

L'ion cuprique Cu²⁺ possède la configuration électronique d^9 , avec un électron non apparié ; ses composés sont donc colorés et paramagnétiques. CuSO₄, 5 H₂O et de nombreux sels cupriques hydratés sont bleus, tandis que les sels anhydres, CuF₂ et CuSO₄, sont incolores. Le nitrate de cuivre anhydre qui se sublime est probablement covalent ; le chlorure et bromure anhydres forment des structures en chaînes et s'hydrolysent par dissolution dans l'eau :

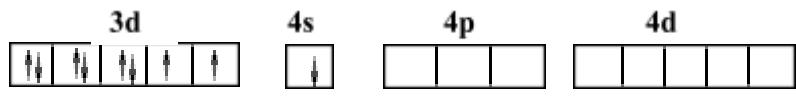


Le cuivre forme trois séries de composés de coordination : ceux dont le nombre de coordination égale 2 sont linéaires, comme [Cu^I(NH₃)₂] (CNS). L'ion bleu foncé, bien connu, de cuprammonium est plan-carré avec un nombre de coordination égal à quatre :

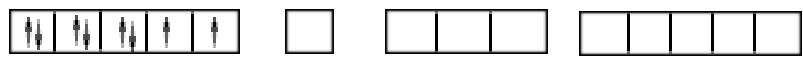


Quelques complexes possèdent un nombre de coordination de six et sont octaédriques comme [Cu(NH₃)₆]Br₂. L'organisation électronique dans les complexes plan-carrés est discutée.

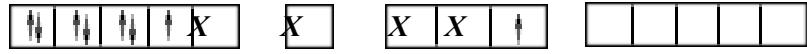
Structure électronique de l'atome du cuivre, état fondamental



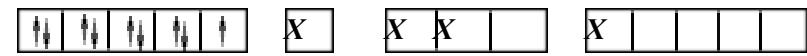
Structure électronique de Cu²⁺.



Hypothèse de Pauling pour l'ion Cu²⁺ dans les complexes plan-carrés

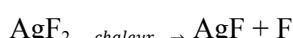


Avec hybridation dsp^2



Avec hybridation sp^2d

l'ion Ag (+2) est instable, bien que l'on connaisse l'oxyde AgO et le fluorure AgF₂, ce dernier étant un bon agent fluorant :

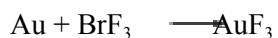


Au (+2) est beaucoup moins stable, bien que l'oxyde et le sulfure existent probablement. CsAuCl₃ ne contient pas Au (+2), mais des ions [AuCl₂]⁻ et [AuCl₄]⁻, correspondant à Au (+2) et à Au (+3).

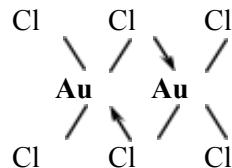
L'état +3 est rare pour le cuivre et l'argent, bien qu'on connaisse KCu^{III}O₂, KCu^{III}F₆, KAg^{III}F₄. Il est plus courant pour l'or, dont on connaît tous les halogénures AuX₃. AuCl₃ s'obtient à partir des éléments, ou par dissolution d'argent dans l'eau régale, suivie d'évaporation :



Le bromure s'obtient à partir des éléments et l'iодure à partir du bromure. Le fluorure ne peut être formé que par un composé fortement fluorant :

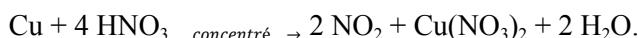


Ces halogénures sont covalents ; d'après leur densité de vapeur et des mesures cryoscopiques, ils seraient dimérisés :



L'oxyde d'argent hydraté est amphotère ; il se dissout et dans les bases alcalines, donnant des sels comme l'aurate de sodium $\text{NaAuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et dans les acides forts, où il donne : $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ et $\text{H}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$. On connaît aussi des complexes cationiques Au (+3) comme $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, où le nombre de coordination égale +4, avec une structure probablement plan-carrée.

Ce sont les métaux de ce groupe qui possèdent les conductivités électriques et thermiques les plus élevées. Ils ne sont attaqués que par des acides oxydants ; le cuivre réagit avec l'acide nitrique à toute concentration :



Il réagit aussi avec l'acide sulfurique concentré. Pour dissoudre l'or, il faut l'eau régale, l'acide nitrique agissant comme oxydant et les ions chlore comme complexants.

Le cuivre se rencontre dans la croûte terrestre dans la proportion de 70 p.p.m ; les minérais sulfurés sont concentrés, transformés partiellement en oxydes puis transformés en métal par auto-réduction :



Dans d'autres procédés les minérais sont exposés à ciel ouvert puis lavés ; des solutions de sulfate ainsi formées, le cuivre est déplacé par du fer en ferraille. On emploie le zinc dans l'extraction de l'argent par dissolution fractionnée à partir de plomb fondu (procédé de Parke). L'argent et l'or sont extraits aussi par l'intermédiaire de cyanures complexes solubles.

Groupe du zinc.

Tableau 20 : états d'oxydation et structure électronique des éléments du groupe du Zinc

Element	Symbol	Structure électronique	Etat d'oxydation
Zinc	Zn	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	2
Cadmium	Cd	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	2
Mercure	Hg	[Xe] $4f^1 5d^{10} 6s^2$	(1), 2

Tous les éléments de ce groupe possèdent deux électrons *s* au-delà d'un niveau « *d* » complet. Leur enlèvement conduit à des composés divalents, et l'état d'oxydation + 2 caractérise le groupe.

Cependant il faut noter le degré (+ 1) dans Hg, avec dimérisation des composés mercureux, qui contiennent deux atomes de mercure liés ensemble. Ainsi dans le chlorure mercureux [Cl-Hg-Hg-Cl], les mercures forment deux liaisons, et l'ion Hg^+ n'existe pas. On n'a pas découvert de valence supérieure à deux, sans doute parce que l'enlèvement d'autres électrons détruirait la symétrie du niveau d complet. Cette couche « d » étant remplie, et donc non disponible pour des liaisons, les éléments de ce groupe ne possèdent que quelques propriétés des éléments de transition typiques. Ils ne donnent pas de valences variables et beaucoup de leurs composés sont blancs. Les points de fusion et d'ébullition sont très bas, ce qui explique la réactivité de ces métaux, réactivité plus grande que celle du groupe de cuivre, bien que les potentiels d'ionisation des deux groupes suggèrent le contraire. (La « noblesse » est favorisée par une chaleur de sublimation et un potentiel d'ionisation élevés ainsi que par une faible chaleur d'hydratation.)

Les ressemblances sont peu nombreuses entre les éléments du groupe II, dont la structure électronique se termine par s^2 , et le groupe du zinc dont la structure est $d^{10} s^2$. Les deux groupes sont divalents, les sulfates hydrates sont isomorphes et les sels doubles comme $K_2SO_4 \cdot HgSO_4 \cdot 6H_2O$ sont analogues à $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Cependant le groupe du zinc est plus noble, plus covalent, moins basique, et il forme plus facilement des complexes. La réactivité diminue de Zn à Cd et Hg, le mercure étant en fait un métal « noble » ainsi Zn et Cd réagissent avec les acides dilués, mais le mercure ne se dissout que dans les acides oxydants. Le Zinc est nettement soluble dans les bases alcalines et donne des zincates (par exemple Na_2ZnO_2) qui ressemblent aux aluminates.

Les propriétés basiques augmentent à l'intérieur du groupe : ZnO est amphotères, CdO et HgO sont basique. Ces trois oxydes sont obtenus par combinaisons directes des éléments, et comme ZnO et CdO se subliment, ils doivent posséder un caractère covalent notable. HgO ne se sublime pas mais se décompose par chauffage ; cette propriété a été utilisée pour préparer l'oxygène. La stabilité thermique décroît aussi de Zn à Cd et Hg.

L'oxyde de zinc est jaune à chaud et blanc à froid. L'oxyde de cadmium est brun-chocolat à température ordinaire, mais blanc à la température de l'air liquide. Ces composants divalents possèdent un niveau d complet, et on peut penser que leur couleur est due à des défauts dans la structure solide. Le nombre de défauts augmente avec la température et est nul au zéro absolu. Les sels de zinc sont souvent hydratés et les halogénures sont hygroscopiques ; la dissolution dans l'eau donne les ions $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Les sels de cadmium sont moins hydratés ; et les halogénures, quand ils se dissolvent, ne s'ionisent pas totalement et peuvent se complexer entre eux. Ainsi CdI_2 en solution donne le mélange de Cd^{2+} , CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- et CdI_4^{2-} , les proportions de ces ions dépendant de la concentration. Les sels de mercures sont d'ordinaires anhydres et ne s'ionisent pas de façon notable.

Les halogénures, que l'on peut obtenir à partir des éléments, manifestent un effet de polarisation sur le type de liaison formée, plus le pouvoir polarisation de l'ion positif est grand, plus grande est la polarisabilité de l'ion négatif, et aussi la tendance à la covalence. Normalement, les ions positifs petits et très chargés sont les plus polarisants, mais le pouvoir polarisant augmente de Zn à Cd et à Hg. De plus la polarisabilité de l'ion halogénure augmente de F à Cl, Br et I. Ainsi CdF_2 est ionique avec la structure fluorine comme le prévoit le rapport des rayons ; $CdCl$ forme des réseaux en couche et $HgCl_2$ forme un réseau moléculaire covalent.

Tous les éléments forment facilement des complexes avec les ions cyanures ; l'ammoniac, les amminés les ions halogénures et de nombreux autres coordinats. Les complexes de Hg (+2) sont beaucoup plus stables que ceux des deux autres éléments. Ceci est inhabituel car d'ordinaire plus les ions sont petits, plus facilement ils forment des complexes. Les complexes de Zn (+2) et Cd (+2) possèdent un nombre de coordination égale à quatre, comme dans $K_2[Zn(CN)_4]$ et $[CdI_4]^{2-}$. Les complexes tétrahalogénés se forment facilement à partir des dérivés dihalogénés et avec un excès d'ions halogénures ;

Ces complexes sont tétraédriques :

	3d	5s	5p
Structure électronique de l'ion Cd ²⁺			
Structure électronique dans l'ion [CdI ₄] ²⁻			

Avec hybridation sp^3 , tétraédrique

Le zinc forme un acétate basique : (CH₃COO)₆Zn₄O. Ce complexe ressemble beaucoup à l'acétate basique de beryllium dans sa structure et ses propriétés (**Fig4**).

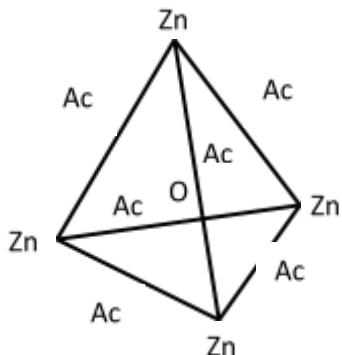
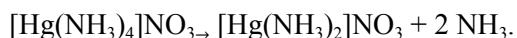


Fig4 : complexe formé par le zinc et le cadmium

Le complexe du Zinc s'hydrolyse plus facilement encore que celui du beryllium, car le zinc peut accroître jusqu'à six son nombre de coordination. Zinc et cadmium forment aussi quelques complexes comme :



où le nombre de coordination égale six le cadmium manifeste une légère tendance à la coordination deux, mais cette tendance est le plus fortement marquée dans les complexes du mercure. Hg peut avoir aussi la coordination quatre, mais deux coordinats sont retenus solidement, et quelques complexes amminés perdent de l'ammoniac à l'état solide



Le chlorure mercurique en solution est surtout HgCl₂, mais l'ion [HgCl₄]²⁻ peut aussi se former. Le complexe bien connu d'iodure mercurique et de potassium [K₂HgI₄] constitue le réactif de Nessler, qui donne une couleur jaune ou un précipite brun avec l'ammoniac. Le sulfate mercurique, qui forme un complexe rouge en présence de protéine et de nitrite de sodium, est le test colore de Million dans la recherche des protéines.

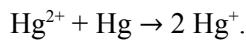
Comme on l'a noté, le mercure sel possède dans l'état (+1) deux atomes métalliques liés directement. L'ion mercureux a donc la structure [Hg—Hg—]²⁺, ce qui peut être montré de diverses manières :

1. Constante d'équilibre.

On peut souvent obtenir les composants mercureux par réaction du mercure sur les composés mercuriques correspondants. Si on admet la réaction



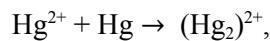
ou



La loi d'action de masse permet d'écrire

$$\frac{[\text{Hg}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = \text{constante}$$

L'expérience ne vérifie pas cette égalité mais si on écrit la réaction



On peut écrire

$$\frac{[(\text{Hg}_2)^{2+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = \text{constante}$$

Ce rapport est vérifié expérimentalement et montre que les ions mercureux sont de la forme : $(\text{Hg}_2)^{2+}$.

2. Piles de concentration.

On a fabriqué une pile de concentration de la manière suivante

Hg	$\left \begin{array}{l} \text{HgNO}_3 N/20 \\ \text{dans HNO}_3 N/10 \\ (1) \end{array} \right.$	$\left \begin{array}{l} \text{HgNO}_3 N/2 \\ \text{dans HNO}_3 N/10 \\ (2) \end{array} \right.$	Hg
----	---------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------	----

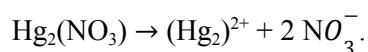
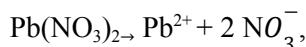
Avec

$$E = \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{C_2}{C_1}$$

On mesure le potentiel E et on connaît R la constante des gaz, T la température absolue ? F le faraday, C_1 et C_2 les concentrations de solution ; on peut donc calculer n qui est le nombre de charge de l'ion. La valeur trouvée (n=2) confirme la structure $(\text{Hg})^{2+}$.

3. Conductivités électriques.

On compare la conductivité du nitrate mercureux en solution avec celle d'autre sels. Si l'ionisation était : $\text{HgNO}_3 \rightarrow \text{Hg}^+ + \text{NO}_3^-$, son comportement ressemblerait à celui de $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$. Il n'en est pas ainsi et la conductivité ressemble à celle du nitrate du plomb ; d'où par analogie :

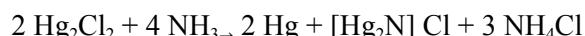


4. Spectres Raman.

Tous les nitrates métalliques possèdent le même spectre Raman, à cause de la liaison covalente dans NO_3^- . Le spectre du nitrate mercureux possède une raie supplémentaire due à la liaison Hg–Hg.

5. Diffraction des rayons X.

La structure cristalline du chlorure mercureux a été découverte par diffraction des rayons X. La maille unitaire ne contient pas d'ion individuels, mais des molécules linéaires [Cl–Hg–Hg–Cl], ce qui montre la liaison Hg–Hg et fait penser à une hybridation sp . La plupart des composés mercureux Hg (+ 1) sont insolubles et peuvent être préparés en traitant par du mercure les composés Hg (+ 2) correspondants. On ne connaît aucun complexe de Hg (+1), surtout à cause de la grosseur de l'ion mercureux. Les sels de la base de Million (Hg_2N) OH peuvent se former en solutions très diluées :



Le zinc se trouve dans la croûte terrestre dans la proportion de 132 p.p.m., mais le cadmium et le mercure sont rares. Pourtant ces éléments sont bien connus car leur extraction et purification sont faciles. Sulfure de zinc est grillé en oxyde et réduit par le charbon à 200°C ; le zinc distille et donne par condensation du zinc en poudre. L'oxydation du sulfure à basse température conduit à ZnO et ZnSO_4 que l'on peut dissoudre et électrolyser pour obtenir du zinc pur. Comme le zinc possède un potentiel d'électrode égal à 0,76 volt, cette électrolyse paraît impossible ; mais la surtension de l'hydrogène explique que les ions métalliques soient déchargés. Plutôt que les ions H^+ et OH^- . Le cadmium se rencontre avec le zinc dans les minéraux sulfures ; en raison de sa position dans la série électrochimique, il est déplacé dans une solution de ZnSO_4 et CdSO_4 , par addition de zinc. Le mercure s'obtient par chauffage à l'air du sulfure HgS



On utilise le zinc en grandes quantités (1 000 000 de tonnes par an) dans les laitons et en galvanisation ; ZnO est employé en peinture. Le cadmium est employé dans les alliages et en galvanoplastie. On utilise le mercure dans les thermomètres. Les amalgames, en médecine, et comme détonateur (fulminate de mercure).

PROBLEMES

1. Comment varient les propriétés suivantes dans les éléments de transition :
 - a) Caractère ionique :
 - b) Propriétés basiques :
 - c) Stabilité des divers états d'oxydation :
 - d) Aptitude à former des complexes.
2. Décrire des méthodes permettant d'obtenir des échantillons de métaux très purs.
3. Pourquoi des métaux comme le fer subissent – ils la corrosion, et comment peut-on l'empêcher ?
4. Expliquer les faits suivants :
 - a) La_2O_3 n'est pas réduit par l'aluminium.
 - b) Zn est plutôt sacrifié dans l'extraction du cadmium.
 - c) Les complexes carbonylés et cyanés des derniers éléments de transition Cr.

Mn, Fe, Co, Ni sont plus stables, plus communs, et plus probables que les composés similaires du bloc S ou des premiers éléments de transition.

- d) Certains coordinats comme F tendent à faire ressortir l'état d'oxydation maximal d'un élément, tandis que d'autres, comme CO ou le dipyridyle tendent à manifester les états d'oxydation les plus bas.
5. On a décrit le manganèse comme l'élément « le plus polyvalent ». En donner une explication et montrer les analogies et les différences dans la chimie du manganèse et du rhénium.
 6. Donner un compte rendu précis des diverses façons de grouper les neuf éléments des groupes du Fer, cobalt et nickel.
 7. Donner un aperçu de la dismutation .Pourquoi l'ion mercureux s'écrit -il Hg_2^{2+} et l'ion cuivreux : Cu^+ ?

LES ELEMENTS DU BLOC f

La série des lanthanides (Tableau 7.1).

Elle comprend quatorze éléments appelés « lanthanons » ou « lanthanides », ou « terres rares ». Ils sont caractérisés par le remplissage des niveaux d'énergie « 4f », qui précèdent les avant-derniers niveaux externes ; on les appelle niveaux « antépénultièmes ».

Tableau1 : états d'oxydation et structure électronique des éléments du groupe F

Elément	Symbole	Structure électronique			Etats d'oxydation
		Squelette du Xénon auquel s'ajoutent			
Cérium	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	ou 4f ²	6s ²	+ 3, + 4
Praséodyme	Pr	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³	6s ²	+ 3, + 4
Néodyme	Nd	4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴	6s ²	+ 2, + 3, (+ 4)
Prométhéum	Pm	4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ⁵	6s ²	+ + 3
Samarium	Sm	4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶	6s ²	+ 2, + 3
Europium	Eu	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	6s ²	+ 2, + 3
Gadolinium	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	6s ²	+ 3
Terbium	Tb	4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹	6s ²	+ 3, + 4

Dysprosium	Dy	$4f^9 \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{10}$	$6s^2$	+ 3, (+ 4)
Holmium	Ho	$4f^{10} \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{11}$	$6s^2$	+ 3
Erbium	Er	$4f^{11} \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{12}$	$6s^2$	+ 3
Thulium	Tm	$4f^{12} \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{13}$	$6s^2$	+ 2, + 3
Ytterbium	Yb	$4f^{13} \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{14}$	$6s^2$	+ 2, + 3
Lutécium	Lu	$4f^{14} \ 5d^1 \ 6s^2$	$4f^{14} \ 5d^1$	$6s^2$	+ 3

Structure électronique.

Toutes les structures électroniques des métaux lanthanides ne sont pas bien connues. Le lanthane, élément qui précède cette série, possède la structure suivante : squelette du xénon + $5d^1 \ 6s^2$. On peut donc supposer que les quatorze électrons « F » s'y ajouteront, du cérium au lutécium. Et avec les trois électrons : $2s + 1d$, on doit obtenir les ions métalliques trivalents. L'état d'oxydation uniforme (+ 3) manifesté par tous les métaux, caractérise donc les lanthanides.

Une autre hypothèse concernant la structure électronique suggère le déplacement de l'unique électron $5d$ à l'intérieur du niveau $4f$, sauf quand ce déplacement détruit la symétrie du niveau f moitié plein. En définitive l'une ou l'autre de ces deux hypothèses importe peu, car les lanthanides forment des composés ioniques et trivalents, avec des ions de structure $Ce^{3+} f^1$, $Pr^{3+} f^2$, $Nd^{3+} f^3$, $Pm^{3+} f^4$, $Sm^{3+} f^5$

Etats de valence anormaux.

Le cérium peut être non seulement tri- mais tétravalent dans de nombreux composés. Quelques autres lanthanides manifestent aussi des valences + 2 ou + 4 en plus de l'état typique + 3. Plusieurs de ces états de valences, dits « anormaux », s'expliquent en réalité par une stabilité accrue du niveau f , vide, ou moitié ou totalement rempli. (Ce^{4+} correspond au niveau f vide, Eu^{2+} et Tb^{4+} au niveau f moitié plein, Yb^{2+} au niveau f rempli.) Ces états de valence + 2 et + 4 sont assez rares, et instables en solution, sauf pour les sels bien connus Ce^{4+} , comme le sulfate cérique, utilisé comme oxydant en volumétrie.

Propriétés chimiques.

Les propriétés chimiques du groupe sont essentiellement celles des composés ioniques trivalents. Ils forment tous les hydroxydes $M(OH)_3$ ioniques et basiques, moins basiques cependant que $Ca(OH)_2$ mais plus que l'hydroxyde amphotère $Al(OH)_3$. Les carbonates et

nitrates peuvent être décomposés en oxyde par la chaleur plus facilement que les sels correspondants du calcium. A l'intérieur du groupe les dimensions des ions décroissent de Ce^{3+} à Lu^{3+} , Ce(OH)_3 étant la base la plus forte, et Lu(OH)_3 la plus faible ; la force de ce dernier hydroxyde, par ailleurs, est comprise entre celles des hydroxydes de scandium et d'yttrium. De même, les oxydes M_2O_3 sont ioniques et basiques, leur force basique diminuant comme les dimensions des ions.

Solubilité.

Les sels des lanthanides contiennent souvent de l'eau de cristallisation.

Leurs diagrammes de solubilité ressemblent à ceux des éléments du groupe II : c'est-à-dire chlorures et nitrates solubles dans l'eau, -oxalates, carbonates et fluorures très insolubles, avec une différence pour les sulfates qui sont solubles. De nombreux lanthanides forment des sels doubles avec les sels du groupe I ou d'ammonium, tel : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ces sels doubles étant bien cristallisés, on les utilise pour séparer les terres rares.

Couleur.

De nombreux ions lanthanides trivalents sont fortement colorés dans les états solides et dissous. La couleur semble dépendre du nombre d'électrons f non couplés, et les éléments avec x f électrons ont souvent une couleur semblable à ceux qui possèdent $(14-x)$ f électrons.

Tableau2 : couleurs des différents ions des éléments du groupe F

	Nombre d'électrons 4f	Couleur		Nombre d'électrons 4f	Couleur
La^{3+}	0	Incolore	Lu^{3+}	14	Incolore
Ce^{3+}	1	Incolore	Yb^{3+}	13	Incolore
Pr^{3+}	2	Vert	Tm^{3+}	12	Vert très pâle
Nd^{3+}	3	Mauve	Er^{3+}	11	Rose
Pm^{3+}	4	(Peut-être pourpre ?)	Ho^{3+}	10	Brun-jaune pâle
Sm^{3+}	5	Jaune très pâle	Dy^{3+}	9	Incolore

Eu^{3+}	6	Incolore	Tb^{3+}	8	Incolore
Gd^{3+}	7	Incolore	Gd^{3+}	7	Incolore

Une objection est faite à cette théorie : si on considère aussi les autres valences, les couleurs ne ressemblent pas aux ions isoélectriques (+3) correspondants. (Ce^{4+} est rouge orangé, Sm^{2+} brun rouge, Eu^{2+} couleur paille, Yb^{2+} vert.)

La couleur est due à l'absorption d'un rayonnement de longueurs d'ondes particulières, correspondants à certaines transitions électroniques. Les spectres d'absorption des lanthanides présentent des bandes anormalement fines, dues à des transitions électroniques à l'intérieur du niveau 4f. Ce type de transition, appelé habituellement « transition interdite », explique les bandes d'absorption étroites des lanthanides et les bandes les plus diffuses des métaux de transition. Comme les électrons f responsables de ce spectre d'absorption sont « à l'intérieur » de l'atome, dans le niveau anté-pénultième, les facteurs environnants, par exemple des complexes qui affectent les électrons externes, ont peu d'influence sur les spectres d'absorption. Et ceux-ci sont utilisés pour la recherche qualitative et quantitative des lanthanides. Quelques ions incolores, comme Ce^{3+} et Yb^{3+} , manifestent une forte absorption dans l'ultraviolet.

Contraction des lanthanides.

Normalement quand on suit un groupe du tableau périodique les rayons ioniques et covalents augmentent, en raison du remplissage des niveaux électroniques externes. Et si on traverse une période, ces rayons diminuent, par suite de l'accroissement de charge nucléaire, les électrons orbitaux étant plus attirés vers l'intérieur. Dans la série des lanthanides les rayons décroissent de Ce à Lu, mais les dimensions des « ions » varient peu ; et comme leur valence reste la même, les propriétés chimiques sont semblables. Il faut noter que cette contraction est suffisante pour faire descendre les rayons à des valeurs inférieures à celle de l'yttrium dans la série de la transition précédente. Les propriétés chimiques de Y, Ho et Dy sont donc très semblables et leur séparation est difficile (Tableau3).

Tableau 7.3 Rayons ioniques M^{3+} (A)

L'effet de contraction est assez grand pour les éléments qui suivent, dans les séries de transitions, possèdent des dimensions semblables à ceux de la série précédente (Tableau 7.4).

Tableau4 : Rayons covalents (A)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1,44	1,32	1,22	1,17	1,17	1,17	1,16	1,15
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
1,62	1,45	1,34	1,29	-	1,24	1,25	1,29
La	↑ ★Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
1,69	1,44	1,34	1,30	1,28	1,26	1,26	1,29

★4 éléments lanthanides

Ce tableau ne mentionne pas les rayons ioniques, qui dépendent du nombre d'électrons enlevés. Si on comparait les dimensions des ions de même charge, on observerait une variation analogue.

L'augmentation de ces dimensions est normale de Sc à Y et à La, mais elle disparaît après les lanthanides. Aussi des couples d'éléments comme Zr/Hf, Nb/Ta, Mo/W possèdent des dimensions et des propriétés semblables, qui rendent leur séparation chimique très difficile. En générale les deuxième et troisième séries des éléments de transition se ressemblent beaucoup plus que la première et la deuxième série : c'est une conséquence directe de la contraction des lanthanides.

Séparation des lanthanides.

Les propriétés des ions métalliques sont déterminées par leurs dimensions et leurs charges. Comme les lanthanides sont tous trivalents et de dimensions très semblables, leurs propriétés chimiques sont pratiquement identiques. Leur séparation est donc un travail très difficile, autant que celle des isotopes. Les méthodes suivantes utilisent de légères différences dans les propriétés basiques, les solubilités, les états de valences.

1. **Précipitation.** En présence d'une quantité de réactif précipitant, la substance dont le produit de solubilité est le plus bas précipite plus vite et plus complètement. Si on ajoute

des ions hydroxydes à une solution de nitrates de lanthanides, la base la plus faible Lu(OH)_3 précipite d'abord, et la base la plus forte La(OH)_3 précipite la dernière. On ne réalise qu'une seule séparation partielle, mais peut être redissous et le procédé répété.

2. **Réaction thermique.** Si on fait fondre un mélange de nitrates, on atteint une température pour laquelle les nitrates les moins basiques sont transformés en oxydes. On traite le mélange par l'eau, on transforme en nitrates les oxydes insolubles et on recommence le processus.
3. **Cristallisation fractionnée.** On la réalise sur des sels simples comme les nitrates, sulfates, bromates, perchlorates et oxalates, et sur des sels doubles qui cristallisent bien, comme $2 \text{L}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. La solubilité diminue de La à Lu. Le procédé doit être répété plusieurs fois. On utilise aussi des solvants non aqueux comme l'éther, pour séparer les nitrates de Nd et Pr.
4. **Extraction par solvant.** Les coefficients de partage de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, dans l'eau et dans l'alcool butylique normal, correspondent au rapport : 1/1,06. La variation est faible, mais en utilisant une méthode en continu, l'extraction par solvant est meilleure que la cristallisation.
5. **Variation de valence.** Quelques lanthanides possèdent des états d'oxydation autres que l'état caractéristique + 3, et la différence des propriétés des états + 2 et + 4 rend la séparation plus facile. On peut extraire le cérium des mélanges de lanthanides, par oxydation au permanganate ou au bromate, en milieu alcalin. Ce^{4+} , plus chargé que Ce^{3+} , est plus petit et moins basique ; on peut le précipiter à l'état de Ce(OH)_4 , de CeO_2 ou de sel basique, tandis que les ions trivalents restent en solution. On obtient ainsi du cérium à 99% de pureté, dans une seule étape, et à partir d'un mélange contenant du cérium à 40%. De même Pr et Tb peuvent posséder l'état d'oxydation + 4, mais ils sont instables en solution aqueuse. La séparation est possible par fusion des oxydes, ou par oxydation dans la soude fondu.

On peut obtenir l'état + 2 de l'euroium soit par réduction électrolytique avec cathode de mercure, soit par formation d'amalgame avec le zinc, et on précipite le sulfate d'euroium qui ressemble aux sulfates alcalino-terreux. Avec les réducteurs forts, comme l'amalgame de sodium, on obtient le samarium et ytterbium divalents.

Les variations de valence constituent encore une méthode utile, malgré la découverte récente des échanges d'ions et les complexes.

6. Echange d'ions. C'est la méthode la plus rapide et la plus efficace pour la séparation et la purification des lanthanides. Une solution d'ions lanthanides est placée dans une colonne de résine échangeuse d'ions synthétiques, possédant des groupements fonctionnels comme ---COOH ou $\text{---SO}_3\text{H}$. Les ions lanthanides remplacent les ions H^+ de ces fonctions et deviennent liés à la résine :



Ils sont alors élus de la colonne au moyen d'une solution d'acide citrique et de citrate d'ammonium. Les ions ammonium enlèvent d'abord de la résine les ions métalliques :



Les ions lanthanides plus petit sont ainsi plus facilement hydratés, la dimensions des ions hydratés augmentant de La à Lu. C'est donc La qui est lié à la résine le plus fortement, et Lu qui est élué le plus facilement. Les ions métalliques forment ensuite un complexe avec les ions citrates :

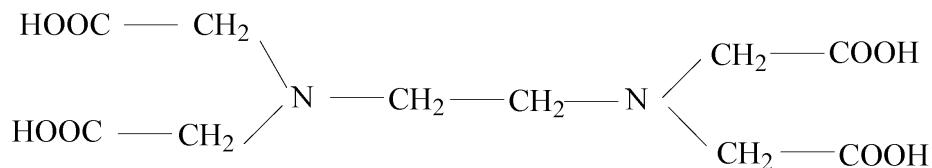


En bas de la colonne les ions ammonium remplacent les ions H⁺ sur la résine :



Ces ions entrent alors en concurrence avec les ions lanthanides vis-à vis des ions citrates ; la concentration des ions lanthanides augmente, et la résine les réasorbe à un niveau légèrement plus bas dans la colonne. Si on réalise un passage continu de citrate d'ammonium, le même processus se produit. Lu est élué le premier de la colonne, et La le dernier ; un contrôle soigné des conditions opératoires permet une séparation très efficace.

7. **Formation des complexes.** Les oxalates des lanthanides sont insolubles, mais on peut les dissoudre grâce à un agent complexant comme l'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) :



Ces complexes ne sont pas tous également stables ; les moins stables peuvent être détruits par addition d'acide, et précipitent à l'état d'oxalates.

Une fois réalisée la séparation des éléments différents, on obtient le métal par électrolyse du chlorure fondu, ou par réduction soit avec le sodium ou le potassium à température modérée, soit avec le calcium à haute température, sous vide ou sous atmosphère d'argon.

Les métaux sont peu employés, quoique l'alliage « Mischmétal » (50% Ce, 40% La, 7% Fe, 3% d'autres métaux) soit pyrophorique et utilisé comme « pierre à briquet ». La_2O_3 est utilisé dans les lentilles de Crooke, CeO_2 comme opacifiant en peinture et émail ; les sels cériques sont des oxydants utilisés en analyse volumétrique.

Abondance des isotopes.

L'abondance des lanthanides et le nombre de leurs isotopes naturels varient régulièrement :

Tableau7 : abondance dans la croûte terrestre et isotopes naturels

Nombre atomique	Elément	Abondance dans la croûte terrestre (p.p.m.)	Isotopes naturels
58	Ce	46	4
59	Pr	5,5	1
60	Nd	24	7
61	Pm	0	0
62	Sm	6,5	7
63	Eu	1,1	2
64	Gd	6,4	7
65	Tb	0,9	1
66	Dy	4,5	7
67	Ho	1,2	1
68	Er	2,5	6
69	Tm	0,2	1

70	Yb	2,7	7
71	Lu	0,8	2

Les éléments dont la charge nucléaire (= nombre atomique) est un nombre pair sont plus abondants, plus riches en isotopes et plus stables que ceux dont le nombre atomique est impair. Ces derniers ne donnent jamais plus de deux isotopes stables. C'est donc à la fois le nombre des neutrons et le nombre des protons qui, à travers le tableau périodique, influencent la stabilité des éléments (**tableau6**).

Tableau6 : stabilité des noyaux

Nombre atomique	Nombre de neutrons	Noyaux stables
pair	pair	164
pair	impair	55
impair	pair	50
impair	impair	4

Les éléments 61, prométhéum, ne se trouve pas dans la nature et été obtenu de manière artificielle. Son absence peut s'expliquer par la règle de Mattauch : si deux éléments dont les nombres atomiques se suivent possèdent chacun un isotope de même masse, l'un des deux isotopes n'est pas stable. Or les éléments 60 et 62 ayant chacun sept isotopes, il ne reste plus beaucoup de nombres de masse disponibles pour l'élément 61 (**Tableau7**).

Tableau7 : les éléments 60 et 62

Elément 60	142, 143, 144, 145, 146,	148,	150
Elément 62	144	147, 148, 149, 150,	152, 154

Si le prométhéum devait avoir un isotope stable, son nombre de masse se trouverait en dehors du domaine 142-150. En fait, le prométhéum obtenu est l'élément $^{151}_{61}\text{Pm}$, qui est radioactif.

Les éléments les plus lourds.

On reconnaît depuis longtemps les éléments qui précèdent et incluent l'uranium. Les éléments suivants, nommés les « transuraniens », ont été obtenus depuis 1940 par bombardement d'élément convenables avec les neutrons, des particules α ou des noyaux d'atomes de carbone. La position occupée dans le tableau périodique par les transuraniens et les éléments qui précèdent immédiatement l'uranium est discutée.

Tableau8 : état d'oxydation des éléments du groupe f

Nombre atomique	Elément	Symbol	Etats d'oxydation
89	Actinium	Ac	3
90	Thorium	Th	(3), 4
91	Protactinium	Pa	(3), (4), 5
92	Uranium	U	3, 4, 5, 6
93	Neptunium	Np	3, 4, 5 , 6
94	Plutonium	Pu	3, 4 , 5, 6
95	Américium	Am	3 , (4), 5, 6
96	Curium	Cm	3 , (4)
97	Berkélium	Bk	3 , 4
98	Californium	Cf	3
99	Einsteinium	Es	3
100	Fermium	Fm	3
101	Mendélévium	Md	3
102	Nobélium	No	
103	Lawrencium	Lw	

Position dans le tableau périodique.

La comparaison avec les périodes précédentes du tableau montre que le francium et le radium possèdent des électrons s dans leur niveau orbital externe et appartiennent au groupe I et II respectivement.

Avec l'actinium commence le remplissage de l'avant-dernier niveau d : (— 6d¹ 7s²), et Ac possèdent les propriétés caractéristiques du groupe Sc, Y, La. Après le lanthane, la couche f antépénultième se remplit et donne les lanthanides. Par analogie, la série des actinides (ou

deuxième série de transition interne) commencerait avec le thorium pour finir avec le lawrencium (tableau9).

Tableau 9 :

Eléments de transition	Lanthanides
La	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Ac	Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw
	Actinides

De nombreuses observations fortifient cette hypothèse. Le curium ne manifeste que l'état d'oxydation + 3, comme la gadolinium dans les lanthanides n'est que trivalent. La cause en est, semble-t-il, la stabilité de la configuration du niveau f moitié plein, configuration qui apparaît par enlèvement de deux électrons s et un électron d. Par un raisonnement analogue, on avait prévu l'état + 4 du berkélium, qui existe en fait ; cependant l'état + 2 de l'américium est connu.

Le comportement de Am, Cm, Bk et Cf, par élution sur colonne échangeuse d'ions est très analogue à celui des lanthanides correspondants Eu, Gd, Tb et Dy.

Les éléments U, Nb, Pu, Am et Cm possèdent dans leur spectre d'absorption des raies très fines, par quoi ils ressemblent aux lanthanides et diffèrent des éléments de transition. Ces raies sont associées à des transitions électroniques à l'intérieur des couches f. De plus, les structures cristallines des composés comme ThO_2 et AmO_2 étant isotopes, on y voit une preuve que Th serait un élément de transition interne. Cependant, comme les structures d'oxyde sont souvent déterminées par des considérations de rapports des rayons, ou d'assemblages compacts des particules, cet argument n'est pas nécessairement déterminant.

Actinides ou uranides ?

On se demande si les éléments qui précèdent l'uranium contiennent des électrons f ; et les propriétés chimiques de Th, Pa et U les rendraient plus semblables aux groupes de transition Ti, V et Cr, qu'aux éléments transuraniens. Le nombre des états d'oxydation, qui croît de Ac à U, caractérise la série de transition, ainsi que la stabilité croissante des états les plus élevés, fait habituel quand on descend un groupe des métaux de transition. Les lanthanides étaient remarquables par leur état d'oxydation uniforme + 3. Dans la série que nous étudions, Les états les plus bas deviennent plus stables quand augmente le nombre atomique. D'où l'hypothèse que Ac, Th, Pa et U seraient des éléments de transition et que la seconde série de transition interne commencerait avec le neptunium. Comme elle suit l'uranium, on

l'appellerait la « série des uranides ». D'autres structures électroniques ont été suggérées par Seaborg et Dawson (Tableau10).

La configuration du neptunium est douteuse ; par contre l'existence de la seconde série de transition interne est bien établie. On admet la présence des électrons f dans les éléments posturaniens, mais les premiers électrons 5f commencent, ou bien avec le thorium et donnent la série des actinides, ou bien avec le neptunium donnant la série des uranides ; le doute subsiste, car les niveaux d'énergie 5f et 6d sont presque identiques.

Tableau10. : Configurations électroniques.

Elément	Seaborg		Dawson				
	Squelette du Radon, auquel s'ajoutent						
Ac	6d ¹	7s ²		6d ¹	7s ²		
Th	5f ¹	6d ¹	7s ²		6d ²	7s ²	
Pa	5f ²	6d ¹	7s ²		6d ³	7s ²	
U	5f ³	6d ¹	7s ²		6d ⁴	7s ²	
Np	5f ⁴	6d ¹	7s ²		5f ⁴	6d ¹	7s ²
Pu	5f ⁵	6d ¹	7s ²		5f ⁵	6d ¹	7s ²
Am	5f ⁶		7s ²		5f ⁶	6d ¹	7s ²
Cm	5f ⁷	6d ¹	7s ²		5f ⁷	6d ¹	7s ²
Bk	5f ⁸	6d ¹	7s ²		5f ⁸	6d ¹	7s ²
Cf	5f ⁹	6d ¹	7s ²		5f ⁹	6d ¹	7s ²

Extension future du tableau périodique.

Tous les éléments transuraniens sont obtenus par des synthèses où interviennent des réactions nucléaires, et sont radioactifs. L'uranium et le plutonium sont fissiles et importants pour les armements nucléaires, et l'utilisation pacifique de l'énergie atomique. On peut se demander combien on peut produire d'éléments nouveaux, _____ ou bien a-t-on atteint les limites du tableau périodique ? Les derniers éléments n'ont été produit qu'à l'état de traces ; leurs périodes de demi-vie n'est que quelques minutes, et ils se désintègrent rapidement en d'autres éléments. La stabilité nucléaire diminue donc quand augmente la dimension du noyau, et il semble peu probable qu'on puisse élargir beaucoup plus le tableau périodique.

PROBLEMES

- Comment peut-on relier aux structures électroniques les états d'oxydation que l'on a observés dans les lanthanides ?
- Quels problèmes a posé la séparation des lanthanides, et comment les a-t-on résolus ?
- Que signifie la contraction des lanthanides ; quelles en sont les conséquences ?

4. Comment le remplissage des niveaux d'énergie 4f influence-t-il la suite du tableau périodique ?
5. Les configurations électroniques des éléments les plus lourds et leur position dans le tableau périodique sont controversées. Quelles hypothèses peut-on faire et quels sont les faits nettement établis ?