

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ»
ДО ТЕМИ «d-ЕЛЕМЕНТИ ІІІ ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ»
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ БАКАЛАВР
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
161 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ,
162 БІОТЕХНОЛОГІЯ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ,
181 ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ, 186 ВИДАВНИЦТВО ТА ПОЛІГРАФІЯ,
226 ФАРМАЦІЯ, 263 ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

Затверджено на засіданні кафедри
неорганічної хімії
Протокол №13 від 06.06.2019

Дніпро 2020

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» до теми «d-елементи III групи Періодичної системи» за освітнім рівнем бакалавр для студентів спеціальностей 161 Хімічні технології та інженерія, 162 Біотехнологія та біоінженерія, 181 Харчові технології, 186 Видавництво та поліграфія, 226 Фармація, 263 Цивільний захист / Укл.: І. Л. Коваленко, О. В. Берзеніна, Л. О. Хмарська. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2020. – 21 с.

Укладачі: І.Л. Коваленко, д-р. техн. наук
О.В. Берзеніна, канд. біол. наук
Л.О. Хмарська, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.В. Штеменко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» до теми «d-елементи III групи Періодичної системи» за освітнім рівнем бакалавр для студентів спеціальностей 161 Хімічні технології та інженерія, 162 Біотехнологія та біоінженерія, 181 Харчові технології, 186 Видавництво та поліграфія, 226 Фармація, 263 Цивільний захист

Укладачі: КОВАЛЕНКО Ігор Леонідович
БЕРЗЕНІНА Оксана Валеріївна
ХМАРСЬКА Лія Олександрівна

Редактор Колісник Г.М.
Коректор Колісник Г.М.

Підписано до друку 04.07.20. Формат 60×84 1/16. Папір ксероксн. Друк ризограф. Умовно-друк. арк. 0,9. Облік.-вид. арк. 1,0. Тираж 100 прим. Зам. № 94. Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

1 Питання програми.....	4
2 Загальна характеристика.....	4
3 Знаходження у природі.....	5
4 Способи добування	6
4.1 Способи добування Sc, Y, La	6
4.2 Способи добування Ac.....	7
5 Прості речовини	7
6 Властивості сполук d-елементів III групи.....	9
6.1 Оксиди d-елементів III групи.....	9
6.2 Гідроксиди d-елементів III групи.....	11
6.3 Інші сполуки скандію, ітрію, лантану та актинію.....	12
7 Якісні реакції.....	14
8 Застосування d-елементів III групи	15
9 Біохімічні властивості елементів підгрупи Скандію.....	16
10 Контрольні запитання	17
11 Реакції та розрахункові задачі	18
Список рекомендованої літератури.....	21

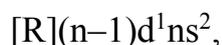
1 ПИТАННЯ ПРОГРАМИ

Підгрупа Скандію. Загальна характеристика елементів. Знаходження їх у природі, добування, властивості, застосування. Властивості оксидів, гідроксидів, солей, їх застосування. Порівняльна характеристика сполук.

2 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До підгрупи Скандію входять Скандій *Sc*, Ітрій *Y*, Лантан *La* і Актиній *Ac*. Ці елементи відносять до родини d-елементів. До родини Лантану відносять ще 14 f-елементів, які отримали спільну назву «лантаноїди», а до родини Актинію – ще 14 f-елементів, які отримали спільну назву «актиноїди». У лантаноїдів та актиноїдів відбувається заповнення f-підрівня, отже ці елементи відносять до родини f-елементів.

Електронна конфігурація атомів підгрупи Скандію має вигляд:



де R – конфігурація попереднього інертного атома, n – номер головного квантового числа, що збігається з номером періоду.

Зі збільшенням порядкового номера в ряді Sc–Y–La спостерігається зменшення електронегативності, потенціалу іонізації та іонного радіуса, що, у свою чергу, підсилює металічні властивостей вказаних елементів.

Наявність лише одного електрона на d-підрівні зумовлює малу стійкість d^1s^2 - конфігурації та впливає на усі властивості елементів цієї групи. Внаслідок того, що ці елементи очолюють відповідні d-ряди, на них не впливає ані d-, ані f-стиснення. Тому їх властивості змінюються так само, як і у відповідних головних підгрупах I та II груп ПС.

Найбільш характерним ступенем окиснення для елементів цієї підгрупи є «+3».

Таблиця 1 – Загальні властивості d-елементів III групи

<i>Властивості</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Y</i>
Порядковий номер елемента	21	39	57	89
Відносна атомна маса	44,956	88,905	138,91	227
Атомний радіус, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Радіус іона E^{3+} , нм	0,083	0,097	0,104	0,111
Енергія іонізації, еВ	6,562	6,217	5,577	5,1
$E^\circ(E^{3+}/E^0)$, В	-2,077	-2,372	-2,522	-2,6

Відомі ізотопи Скандію з масовими числами від 39 до 61 (кількість протонів 21, нейтронів від 18 до 40) і 12 ядерних ізомерів. Природний Скандій є моноізотопним елементом з єдиним стабільним ізотопом ^{45}Sc . Найбільш живучі штучні ізотопи ^{46}Sc з періодом напіврозпаду 83,8 діб, ^{47}Sc – 3,35 доби та ^{48}Sc – 43,7 години.

Відомі ізотопи Ітрію з масовими числами від 76 до 108 (кількість протонів 39, нейтронів від 37 до 69) і 28 ядерних ізомерів. Природний Ітрій складається з єдиного стабільного ізотопу ^{89}Y (ізотопна поширеність 100%). Таким чином, природний Ітрій є моноізотопним елементом.

У природі Лантан зустрічається у вигляді суміші двох ізотопів: стабільного ^{139}La і радіоактивного ^{138}La (період напіврозпаду $1,02 \cdot 10^{11}$ років). Частка більш поширеного ізотопу ^{139}La в природній суміші становить 99,911%. Штучно отримані 39 нестійких ізотопів з масовими числами 117–155 і 12 ядерних ізомерів Лантану. Найбільш довго живучим з них є Лантан-137 з періодом напіврозпаду близько 60 тис. років. Решта ізотопів мають періоди напіврозпаду від декількох мілісекунд до декількох годин.

Скандій – один з трьох «елементів-закріплювачів»¹ періодичної системи. Передбачений Д. І. Менделєєвим у 1871 році («Екабор»), відкритий через 8 років (у 1879 році) шведом Л. Ф. Нильсоном. Вперше скандій був виділений з мінерала гадолініту й евксеніту, знайдених у Скандинавії (лат. Scandia), звідки й пішла назва елемента.

Ітрій відкритий у 1794 році шведським хіміком І. Гадоліном, виділений у вільному стані 1828 року Ф. Велером. Лантан відкритий у 1839 році Карлом Густавом Мосандером при перекристалізації нітрату церію, який до того вважали чистим. Актиній був відкритий Дебієрном у 1899 році у відходах переробки смоляної руди.

3 ЗНАХОДЖЕННЯ В ПРИРОДІ

У земній корі d-елементи III групи дуже розсіяні та не мають окремих мінералів. Скандій, на відміну від інших елементів цієї групи має власний мінерал – тортвейтит, що містить Sc_2O_3 53,5%_{мас.}, SiO_2 46,5%_{мас.}, також може містити до 10% Y_2O_3 та помітні кількості Yb, Er, Dy. Це достатньо рідкісний мінерал, але найбільш поширений серед інших мінералів Скандію. Крім того, він зустрічається (переважно у вигляді домішок) у пегматитах, танталоніобатах, силікатах, а також у кам'яному вугіллі та не має самостійних родовищ.

Ітрій, Лантан і лантанойди відносяться до рідкісних елементів, тобто вони є відносно мало розповсюдженими (менше 0,01 мас.%). Основні мінерали лантанойдів наведено у таблиці 2. Кожен із них містить одразу всі (чи практично всі) рідкісноземельні елементи, у тому числі Ітрій.

Одним із найбільш важливих джерел Sc, Y, La, а також деяких інших рідкісних і розсіяних елементів, є так званий монацитовий пісок, що являє собою складні суміші, основу яких складають оксиди торію, цирконію, силіцію, а також

¹ Елементи-закріплювачі – три елементи періодичної системи (Ge, Sc, Ga), що були «передбачені», відповідно до періодичного закону, Д.І. Менделєєвим, а згодом відкриті іншими вченими.

фосфати Sc, Y, La. Завдяки наявності сполук торію, а також інших радіоактивних елементів, монацитовий пісок є радіоактивним.

Таблиця 2 – Основні мінерали Sc, Y, La

Елемент	Вміст у земній корі, % мас.	Мінерали
Sc	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Sc ₂ Si ₂ O ₇ тортвейтит; Sc ₂ Be ₃ S ₆ O ₁₈ бацит; ScPO ₄ ·2H ₂ O стеретит; ScPO ₄ кольбекіт (егоніт), претуліт;
Y	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Be ₂ Y ₂ FeSi ₂ O ₁₀ ітербит; YPO ₄ ксенотим; Y ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀ гадолінит
La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	(La, Ce, Th, Ca...)PO ₄ монацит; Ca(La, Cl...) ₂ (CO ₃) ₂ F ₂ паризит; (La, Ce...)FCO ₃ бастнезит
Ac	$5,0 \cdot 10^{-15}$	власних мінералів не має, зустрічається у мінералах Урану

4 СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

4.1 Способи добування Sc, Y, La

Скандій виділяють з відходів виробництва титану, цирконію, вольфраму, урану. Основне джерело – плав, утворений при хлоруванні титанових шлаків. Його розчиняють у соляній кислоті, екстрагують, комплекс руйнують кислотою та осаджують Скандій у вигляді оксалату, який потім розкладають до оксиду.

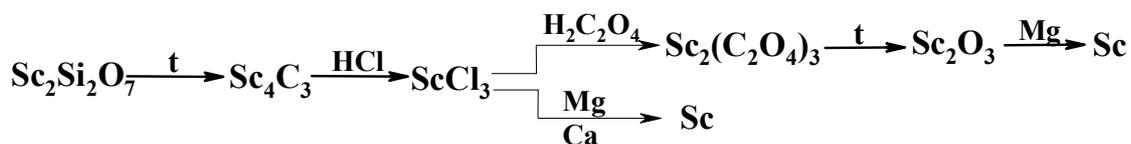
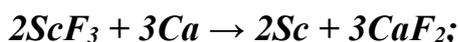


Рисунок 1 – Схема отримання скандію з тортвейтиту

Металічний скандій також отримують при металотермічному відновленні галогенідів скандію:



Або електролізом безводного ScCl₃ у розплавів хлоридів металів:



Процес проходить при 700–800°C у графітовому тиглі, що слугує анодом. Як катод використовують розплавлений цинк. За цим методом отримують металічний скандій з чистотою 98%.

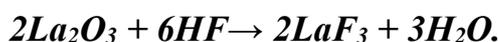
Для отримання лантану використовують два способи переробки монациту: кислотне та лужне розкриття. За першим способом монацит обробляють сульфатною кислотою, потім холодною водою. Відділяють нерозчинний осад, що містить сполуки радію. З утвореного розчину додаванням аміаку видаляють осад торій гідроксосульфату. Потім поетапно розділяють розчин РЗЕ елементів: на першому етапі розділяють ітрієву та церієву підгрупи. Подальше розділення являє

складний комплекс різноманітних операцій. Отримані у результаті цього координаційні сполуки індивідуальних РЗЕ обробляють розчином амоній оксалату із подальшим терморозкладом відповідних оксалатних солей:

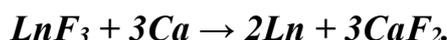


Під час відновлення монациту утворюється сплав різних РЗЕ, який називають «мішметал». Його компонентами є церій (50%) та лантан (40%), а також залізо (7%) й інші РЗЕ (3%).

Проте зазвичай руду розділяють на сполуки індивідуальних РЗЕ, які потім відновлюють до металу. У більшості випадків відновлюють не оксиди, а фториди лантаноїдів. Оксиди навмисно переводять у фториди взаємодією із HF (при температурі 600–700°C) чи амоній біфторидом NH₄F·HF (при температурі 250–300°C):



В якості відновника зазвичай використовують кальцій, рідше церій або цирконій:

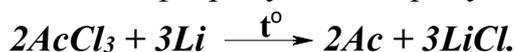


Для отримання чистого лантану додатково використовують термічне розкладання лантан(III) іодиду:



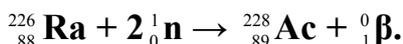
4.2 Способи добування Ac

Літійтермічне відновлення фториду або хлориду актинію(III):



Електроліз спиртового розчину ізотопів актинію та лантану.

Чистий актиній можна отримати штучним шляхом – за рахунок поромінювання радіо нейтронами:



5 ПРОСТІ РЕЧОВИНИ

У вільному стані скандій – легкий сріблястий метал із характерним жовтим відблиском, м'який, легко піддається обробці. Ітрій, лантан та актиній – білі блискучі метали, тугоплавкі, ледь парамагнітні.

Як видно з таблиці 3, густина елементів за групою періодичної системи закономірно зростає, а температура плавлення зменшується. Усі ці метали механічно доволі пластичні та ковкі.

Скандій має гексагональну кристалічну решітку (α -Sc) або кубічну гранецентровану решітку (β -Sc). Металічний скандій крихкий, не піддається механічній обробці, слабо парамагнітний.

Актиній – радіоактивний метал, і внаслідок розпаду ядра переходить у стабільний ізотоп ^{207}Pb .

У таблицях 3 та 4 надані основні фізичні та хімічні властивості цих металів.

Таблиця 3 – Деякі властивості d-елементів III групи

<i>Властивості</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Ac</i>
Температура плавлення °C	1539	1525	920	1040
Температура кипіння, °C	2700	3025	3470	–
Густина при 20°C, г/см ³	3,0	4,47	6,16	10,1

У формі простих речовин РЗЕ легко вступають у хімічні реакції. Як видно з даних про стандартні електродні потенціали (див табл. 1), ці метали за хімічною активністю поступаються лише лужним та лужноземельним елементам. Проте вони менш активні відновники, ніж кальцій. У ряді Sc–Y–La–Ac хімічна активність зростає. Тобто, у ряді напруг скандій та його аналоги розташовані значно лівіше за водень.

Проте за стандартних умов скандій та ітрій на повітрі досить стабільні, що зумовлено наявністю пасивного захисного шару. Лантан при зберіганні на повітрі, наприклад, поступово темніє внаслідок утворення гідроксидного шару:



При нагріванні до певної температури Sc, Y, й La реагують з переважною більшістю неметалів (табл. 4). Скандій не розчиняється у воді внаслідок наявності на його поверхні плівки міцного оксиду, що утворюється при контакті з повітрям. Інші ж елементи цієї підгрупи енергійно розкладають воду.

Таблиця 4 – Хімічні властивості d-елементів III групи

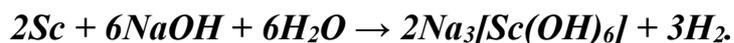
	Sc	Y	La
O₂	Sc ₂ O ₃ (t° ↑)	Y ₂ O ₃ (t° ↑)	La ₂ O ₃
H₂	ScH ₂ , ScH ₃	YH ₂ , YH ₃	–
F₂	ScF ₃ (t° ↑)	YF ₃	La F ₃
Cl₂	ScCl ₃ (t° ↑)	YCl ₃	La Cl ₃
Br₂, (I₂)	ScBr ₃ (t° ↑)	YBr ₃ (YI ₃) (t° ↑)	LaBr ₃ (LaI ₃)
S	Sc ₂ S ₃ (t° ↑)	Y ₂ S ₃ (t° ↑)	La ₂ S ₃ (t° ↑)
N₂	ScN	YN	LaN
H₂O_(rap)	Sc(OH) ₃ + H ₂	Y(OH) ₃ + H ₂	La(OH) ₃ + H ₂
NO₂	Sc(NO ₃) ₃ + NO t<120°C	Y(NO ₃) ₃ + NO t<140°C	La(NO ₃) ₃ + NO t<150°C
HCl	[Sc(H ₂ O) ₆]Cl ₃ + H ₂ ↑	YCl ₃ + H ₂ ↑	LaCl ₃ + H ₂ ↑
H₂SO₄	Sc ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ ↑	Y ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ ↑	La ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ ↑
HNO₃	Sc(NO ₃) ₃ + NH ₄ NO ₃	Y(NO ₃) ₃ + NH ₄ NO ₃	La(NO ₃) ₃ + NH ₄ NO ₃
NH₃	–	YN + H ₂	LaN + H ₂

Усі метали підгрупи Скандію при кімнатній температурі добре розчиняються у розведених кислотах. Причому розведену нітратну кислоту метали цієї групи відновлюють до амоній нітрату:



Винятком є відсутність взаємодії металів цієї групи з плавиковою та ортофосфатною кислотами, внаслідок утворення важкорозчинних фторидів і фосфатів. На скандій практично не діє суміш концентрованих HF та HNO₃ (співвідношення 1:1).

Металічний скандій подібно до алюмінію виявляє ознаки амфотерності – повільно розчиняється у концентрованих лугах з виділенням водню:



З малоактивними неметалами скандій та його аналоги утворюють тугоплавкі сполуки: ScB₂, LaB₆ тощо.

При високих температурах реакції з вуглецем призводять до утворення карбідів, склад яких залежить від співвідношення металу й карбону: E₂C₃, E₂C₃, E₂C₃, наприклад:



6 ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК d-ЕЛЕМЕНТІВ ІІІ ГРУПИ

У сполуках Скандій переважно виявляє ступінь окиснення «+3» і за хімічними властивостями близький до алюмінію та галію. Всі РЗЕ утворюють стійкі оксиди та оксигенвмісні сполуки зі ступенем окиснення «+3».

6.1 Оксиди d-елементів ІІІ групи

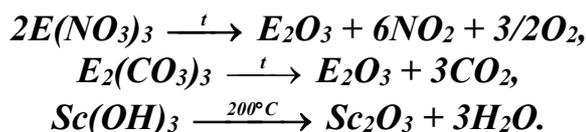
При переході від Скандію до Лантану спостерігається посилення основних властивостей оксидів і гідроксидів, що пов'язано зі збільшенням іонних радіусів E⁺³. Оксид та гідроксид скандію(ІІІ) виявляють амфотерні властивості.

Оксиди Sc, Y, La об'єднують під загальною назвою «рідкісних земель». Вони зустрічаються у природі спільно та в дуже малій кількості.

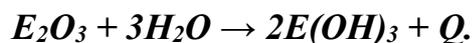
Оксиди d-елементів являють собою тугоплавкі порошки, які повільно поглинають з повітря пару води та вуглекислий газ. Отримують ці оксиди безпосередньою взаємодією металів з киснем:



Або прожарюванням на повітрі відповідних гідроксидів, карбонатів або нітратів за температур 800–1000°C:

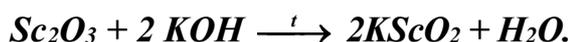


Оксиди цих елементів енергійно з нею реагують з утворенням відповідного гідроксиду:



Активність взаємодії з водою зростає у ряді Sc_2O_3 – Y_2O_3 – La_2O_3 – Ac_2O_3 зростає.

Sc_2O_3 виявляє ознаки амфотерності: при стопленні з гідроксидами лужних металі утворює скандати:



Як видно з таблиці 5, оксиди елементів підгрупи Скандію характеризуються найбільшими (за абсолютним значенням) ентальпіями утворення, тобто, оксиди підгрупи Скандію є найбільш стабільними оксигенвмісними сполуками.

Таблиця 5 – Фізичні властивості оксидів d-елементів III групи

	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3
Вигляд	Білий порошок або безбарвні кубічні кристали	Білий порошок або безбарвні кубічні кристали	Білий порошок або безбарвні кубічні та гексагональні кристали	Білий порошок або безбарвні гексагональні кристали
Теплота утворення (ΔH^0_{298}), кДж/моль	–1908	–1904	–1795	–1855,92
Розчинність у воді	дуже слабка	дуже слабка	добра	добра
Розчинність у кислотах	при нагріванні	добра	добра	добра

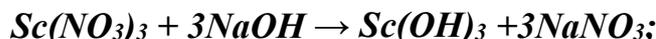
Хімічні властивості оксидів d-елементів III групи наведено в табл. 6

Таблиця 6 – Хімічні властивості оксидів d-елементів III групи

Реагент	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3
H_2O (рід)	$ScOOH$	$Y(OH)_3$ $t < 350^\circ C$ $YOOH$ $t > 350^\circ C$	$La(OH)_3$	–
HCl	$ScCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$	$AcCl_3$
Na_2O	$NaScO_2$ (1150-1200°C)	не реагує	не реагує	не реагує
H_2S	Sc_2S_3 (1000-1150°C)	Y_2S_3 (1050-1200°C)	La_2S_3 1000°C	Ac_2S_3
$Cl_2 + C$ (кокс)	$ScCl_3 + CO$	–	$LaCl_3 + CO$	–
CO_2 (вологий газ)	$ScOHCO_3$	$YOHCO_3$	$LaOHCO_3$	–
HF	–	YF_3 (400-500°C)	LaF_3	AcF_3

6.2 Гідрооксиди d-елементів III групи

Відповідні гідрооксиди добувають при взаємодії розчинів солей металів з розчинами лугів або аміаку:



Або шляхом гідролітичного осадження солей скандію натрій тіосульфатом:



Або при розчиненні оксидів у воді, наприклад:



Зазвичай гідрооксиди виділяють у вигляді аморфних, драглистих, об'ємних осадів. При нагріванні до 150–250°C утворюються гідрооксиди E(OH), а при подальшому збільшенні температури утворюються відповідні оксиди.



Гідрооксиди E(OH)₃ важкорозчинні у воді речовини. При переході від Sc(OH)₃ до La(OH)₃ добуток розчинності дещо збільшується (див. табл. 7).

Таблиця 7 – Властивості гідрооксидів d-елементів III групи

	Sc(OH) ₃	Y(OH) ₃	La(OH) ₃	Ac(OH) ₃
Вигляд	Білий порошок або безбарвні кубічні кристали	Жовто-білий порошок або жовто-білі гексагональні кристали	Безбарвні гексагональні кристали	Безбарвні гексагональні кристали
Розчинність у воді	дуже погана	дуже погана	часткова	часткова
Розчинність у кислотах	добра	добра	дуже добра	дуже добра
Розчинність у лугах	відбувається реакція	дуже погана	нерозчинний	нерозчинний
Розчинність у (NH ₄) ₂ CO ₃	часткова	часткова	нерозчинний	нерозчинний
Добуток розчинності	10 ⁻²⁸	1,58·10 ⁻²³	1,26·10 ⁻¹⁹	–
Кд	5·10 ⁻¹³	—	5·10 ⁻⁴	–

У ряді Sc(OH)₃–Y(OH)₃–La(OH)₃–Ac(OH)₃ збільшуються основні властивості. У Sc(OH)₃ кислотний характер виражений слабо.

Y(OH)₃ частково розчиняється в концентрованих розчинах NaOH, але виокремити відповідні сполуки не вдається.

La(OH)₃ з лугами взагалі не взаємодіє, а Ac(OH)₃ має ще більш оснóвний характер.

Основні хімічні властивості гідроксидів проілюстровані в таблиці 8.

Таблиця 8 – Хімічні властивості гідроксидів d-елементів III групи

реагент	Sc(OH) ₃	Y(OH) ₃	La(OH) ₃	Ac(OH) ₃
HCl розч.	ScCl ₃	YCl ₃	LaCl ₃	AcCl ₃
NaOH конц., гар.	Na ₃ [Sc(OH) ₆]	не реагує	не реагує	не реагує
NaOH (сплав.)	NaScO ₂ (300-500°C)	не реагує	не реагує	не реагує
CO ₂	ScOHCO ₃	Y ₂ (CO ₃) ₃	La ₂ (CO ₃) ₃	–

6.3 Інші сполуки скандію, ітрію, лантану та актинію

Для елементів підгрупи Скандію відомі солі як з більшістю оксисен-вмісних, так і безоксигенових кислот.

Для ітрію і лантану більш характерними є катіонні форми, для скандію характерні як катіонна, так і аніонна форми.

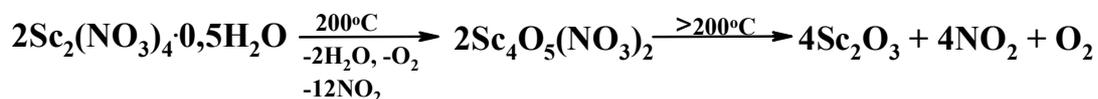
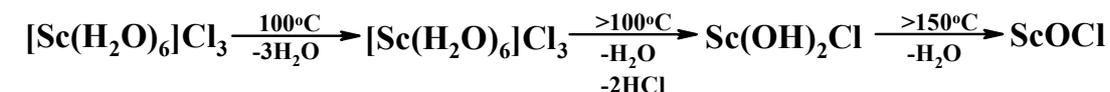
Гідратовані іони Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ac³⁺ безбарвні через те, що мають на зовнішньому рівні вісім електронів та слабо поляризуються.

Гідроліз цих катіонів відбувається за схемою:



Крім того іони Sc³⁺ схильні до полімеризації, утворенню координаційних сполук, склад яких залежить від природи аніона та кислотності середовища.

При нагріванні відповідні аквакомплекси втрачають воду та перетворюються в основні солі. Інколи кінцевим продуктом буде оксид металу:

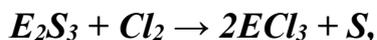


Галогеніди. За звичайних умов галогеніди цієї групи є кристалічними речовинами білого кольору з високими температурами плавлення. Фториди є тугоплавкими речовинами, що практично не розчиняються у воді. Інші галогеніди мають меншу, ніж у фторидів, термічну стабільність, є гігроскопічними та добре розчинними у воді.

Загальний метод отримання – це безпосередня взаємодія металу з галогеном:



або дія газоподібного хлору на відповідний сульфід:



або розчинення металів в гідрогенгалогенідних кислотах.

Хлориди і броміди можна отримати з відповідних гідроксидів або карбонатів дією соляної або бромідної кислот:



Таблиця 9 – Хімічні властивості хлоридів d-елементів III групи

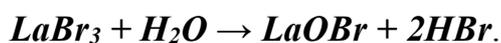
реагент	ScCl ₃	YCl ₃	LaCl ₃	AcCl ₃
H ₂ O (гор)	ScOHCl ₂	YOHCl ₂	LaOHCl ₂	–
H ₂ O (рН<7)	[Sc(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Y(H ₂ O) ₈] ³⁺	[La(H ₂ O) ₉] ³⁺	[Ac(H ₂ O) _n] ³⁺
NaOH (хол. розв)	Sc(OH) ₃ [Sc(OH) ₆] ³⁻	Y(OH) ₃	La(OH) ₃	Ac(OH) ₃
NH ₄ OH (хол. розв)	Sc(OH) ₃	Y(OH) ₃	La(OH) ₃	–
HF (конц)	ScF ₃	YF ₃	LaF ₃	–

У ряду галогенідів ScГ₃–YГ₃–LaГ₃–AcГ₃ основні властивості збільшуються. У галогенідах реалізується іонних зв'язок, і тому ці сполуки мають солеподібний характер.

У ряді EF₃ – ECl₃ – EBr₃ – EI₃ стійкість галогенідів зменшується.

Фториди скандію(III) та його аналогів суттєво відрізняються від інших галогенідів: вони тугоплавкі (t_{плав}=1450–1550°C), негігроскопічні та нерозчинні у воді.

Хлориди, броміди й іодиди (t_{плав}=800–900°C) навпаки, гігроскопічні, розчинні у воді та легко гідролізують. При нагріванні гідроліз відбувається з утворенням оксогалогенідів:

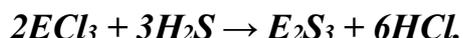


Сульфіди скандію, ітрію та лантану є нерозчинними у воді, тугоплавкими речовинами. Sc₂S₃ й Y₂S₃ – речовини жовтого кольору, а La₂S₃ – жовтогарячого.

У водних розчинах отримати сульфідів цих металів неможливо внаслідок проходження повного гідролізу. Зазвичай ці сульфідів отримують без посередньою взаємодією простих речовин:



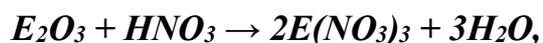
або при нагріванні оксидів чи хлоридів в атмосфері сірководню:



При зберіганні сульфідів гідролізують частково, а при дії гарячої води гідролізують повністю:



Сульфати, нітрати. Розчинні сульфати і нітрати скандію, ітрію та лантану отримують при взаємодії оксидів, гідроксидів або карбонатів з відповідними кислотами:



Або ж безпосередньою взаємодією елементів з кислотами.

Сульфати у надлишку сульфат-іонів утворюють комплексні сполуки:



Гідриди. При нагріванні з воднем утворюються сполуки EH_2 , а у надлишку – EH_3 .

За своєю природою EH_2 й EH_3 – тверді речовини сірого або чорного кольору, що мають високу електропровідність. Гідриди EH_2 , на відміну від гідридів інших d-елементів, легко окиснюються киснем та реагують з водою з утворенням H_2 (подібно до гідридів s-елементів).

7 ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ

Іон	Реагент	Аналітичний ефект
Sc^{+3}	Оксалатна кислота або $(NH_4)_2C_2O_4$	Білий кристалічний осад $Sc_2(C_2O_4)_3$, розчинний у надлишку $(NH_4)_2C_2O_4$
	Тартрат амонію у присутності надлишку NH_3	Білий осад подвійного тартрату амонію скандію
Y^{+3}	Характерних реакцій немає	
La^{+3}	Оксалатна кислота	Білий сирний осад $La_2(C_2O_4)_3$, який при нагріванні до $60^\circ C$ стає кристалічним
	CH_3COONH_4 у присутності I_2	Синій осад $LaOH(CH_3COO)_2$

Реакцію взаємодії скандій хлориду з натрій тіосульфатом використовують для кількісного визначення скандію:



8 ЗАСТОСУВАННЯ d-ЕЛЕМЕНТІВ ІІІ ГРУПИ

Упродовж довгого часу вважалося, що рідкісноземельні метали «нецікаві» з утилітарної точки зору, бо не мають практичного застосування.

Проте, у 60-х роках ХХ сторіччя з'явилися технології отримання чистих металів цієї групи. Одразу ж було помічено, що ці метали мають надзвичайні магнітні властивості. Деякі з рідкісноземельних елементів мають величезну магнітну енергію та на їх основі можна створювати потужні постійні магніти.

Крім того, ці метали при намагніченні змінюють свої розміри. Магнітні сплави багатьох з цих металів використовуються при виробництві комп'ютерів та обчислювальної техніки. Без рідкісноземельних металів взагалі неможливе було б виробництво енергозберіжливих ламп, гібридних автомобілів, безпілотних апаратів, тощо.

Скандій. Близько 80 кг скандію щороку використовується для виробництва освітлювальних елементів високої інтенсивності. Радіоактивний ізотоп ^{46}Sc використовується як «мітка» у нафтопереробній промисловості, для контролю металургійних процесів та при лікуванні ракових пухлин.

Скандій використовується для отримання надтвердих матеріалів. Так, легування титан(IV) карбиду карбідами скандію стрімко підвищує його мікротвердість, що робить цей матеріал четвертим за твердістю після алмазу.

Скандій берилід (ScBe_{13}) має найбільш оптимальне поєднання щільності, міцності й високої температури плавлення, та є перспективним матеріалом для будівництва аерокосмічної техніки.

Скандій(III) оксид у сплаві з гольмій оксидом використовується як покриття у виробництві фотоперетворювачів на основі кремнію. Це покриття має широку смугу прозорості (400–930 нм) і знижує спектральний коефіцієнт відбиття світла від кремнію до 4%. При цьому збільшується струм короткого замикання фотоелемента, що збільшує вихідну потужність фотоперетворювачів у 1,4 рази.

Скандій оксид застосовується як вогнетривкий матеріал спеціального призначення у виробництві сталерозливних стаканів для розливання високолегованих сталей. За стійкістю в потоці рідкого металу скандій оксид перевищує усі відомі й уживані у цій галузі матеріали.

Скандій диборид застосовується як компонент жароміцних сплавів. Ізотоп ^{47}Sc є одним з найкращих джерел позитронів. В атомній промисловості скандій берилід застосовується як відбивач нейтронів, зокрема, цей матеріал запропонований як відбивач нейтронів у конструкції атомної бомби.

Ітрій. Ітрій є металом, що має низку унікальних властивостей, що значною мірою визначає його широке застосування у промисловості.

Добавка 1% ітрію до нержавних сталей збільшує температуру їх окиснення до 1200°C – 1300°C . Окрім того, ітрій є гарним зміцнювачем магнієвих та алюмінієвих сплавів.

Грубодисперсний колоїдний розчин радіоактивного нукліду ^{90}Y (його солей) застосовується для лікування злоякісних пухлин, а також для вивчення різноманітних хімічних та біологічних процесів.

Лантан використовують для паливних елементів, нікель-метал-гідридних акумуляторів. Для виробництва типової гібридної автівки *Toyota Prius* потрібно 10–15 кг лантану, що входить до складу акумулятору.

Лантан оксид (від 5 до 40%) застосовується для варки оптичного скла (лантанове скло), для виготовлення лінз і призм використовуваних в кіно і фото апаратурі, а також для астрономічних цілей.

Соли лантану й інших рідкісноземельних елементів застосовуються у вугільних дугових лампах для збільшення яскравості дуги. Вугільні дугові лампи були популярні в кінопроекторах. На виробництво останніх припадало близько 25% сполук лантану.

Невелика кількість сполук лантану зв'язує фосфати у воді, в результаті чого припиняється ріст водоростей, яким необхідні сполуки фосфору. Ця властивість потенційно могла б застосовуватися для очищення води в басейнах. Деякі сполуки лантану (і інших рідкісноземельних елементів), наприклад, хлориди та оксиди, є компонентами різноманітних каталізаторів, що застосовуються, зокрема, при крекінгу нафти.

Ітрій необхідний при виготовленні LCD- та плазмових екранів, світлодіодів енергозбережних ламп. Ізотоп ітрій-90 використовують у медицині.

Велика кількість оксидів рідкоземельних металів застосовується для прискорення та збільшення якості полірування скла, забарвлення або знебарвлення скла. Деякі з оксидів використовують як високоефективні каталізатори хімічної промисловості.

Відсутність взаємодії ітрію з ураном та плутонієм, а також його малий коефіцієнт захвату теплових нейтронів та середня питома вага дозволяють використовувати ітрій у конструкціях ядерних реакторів.

Рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію широко застосовуються у виробництві сплавів з особливими фізичними властивостями. Добавки цих металів покращують механічні властивості – особливо пластичність сталі.

Завдяки високій хімічній активності рідкісноземельні метали (до 0,2%) дуже ефективні як модифікатори, дегазатори, розкисники та десульфатори. Рідкісноземельні метали є дуже ефективними прогресивними легуючими добавками до сплавів на всіх основах – легких, кольорових, тугоплавких, а також чавуну і сталі.

9 БІОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ СКАНДІЮ

Скандій, ітрій та лантан відносяться до ультрамікроелементів, входячи до складу живих організмів у дуже низьких кількостях. Елементи цієї підгрупи є малотоксичними. При отруєнні сполуками Скандію, Ітрію та Лантану

спостерігається порушення діяльності нервової системи, серця, нирок, а також білкового й жирового обміну.

Добове споживання Скандію з їжею $5 \cdot 10^{-3}$ мг. Токсична доза не встановлена. Концентрується у кістковій тканині та крові.

Біологічне значення Ітрію не досліджено. Він не відноситься до життєво необхідних елементів. Добове споживання Ітрію з їжею може сягати $1,6 \cdot 10^{-2}$ мг.

Лантан відноситься до помірно-токсичних речовин. Металевий пил лантану, а також дрібні частинки його сполук можуть подразнювати верхні дихальні шляхи, а також викликати пневмоконіоз.

10 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Напишіть електронні конфігурації атомів Скандію, Ітрію і Лантану. Чим відрізняються атоми цих елементів від атомів елементів головної підгрупи? Чому вони є елементами постійної валентності?

2. Проведіть порівняльний аналіз властивостей елементів підгрупи Скандію й елементів підгрупи Галію.

3. Які орбіталі елементів III B підгрупи беруть участь в утворенні хімічних зв'язків?

4. Чим зумовлені відсутність забарвлення і діаманетизм сполук скандію ітрію і лантану?

5. Оксид якого d-елемента III групи за своїми властивостями найбільш близький до оксидів лужноземельних металів?

6. Яка форма сполук, катіонна або аніонна, більш характерна для скандію і його аналогів?

7. Наведіть хімічні рівняння усіх послідовних стадій промислового одержання скандію з скандій двоортосилікату.

8. Чи можна одержати скандій, ітрій, лантан електролізом розчинів їх солей та електролізом розплавів їх солей? Наведіть рівняння можливих реакцій.

9. Як одержати скандій, ітрій, лантан з їх фторидів? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

10. Як змінюється питома вага d-елементів III групи ПС? Чим можна це пояснити?

11. Чому скандій та ітрій не змінюються на повітрі, а лантан та актиній швидко тьмяніють, який склад плівки?

12. Чому під час здобування вільних скандію, ітрію, лантану й актинію з їх оксидів не використовують такі поширені відновники як водень та вуглець?

13. Чому дорівнюють значення стандартного електродного потенціалу скандію, ітрію і лантану, в якій частині ряду напруг вони розташовані? Як ці метали взаємодіють з кислотами, лугами та водою?

14. Які сполуки утворюються під час взаємодії скандію, ітрію і лантану з воднем, за якими властивостями вони подібні гідридів s-елементів і за якими – гідридам d-елементів?

15. Як відносяться метали підгрупи Скандію до водню? Порівняйте будову та властивості гідридів алюмінію та лантану.

16. Які продукти утворюються при взаємодії металевого лантану з:

а) водню; б) хлоридною кислотою; в) розчинами лугу?

17. Скандій, ітрій і лантан мають пірофорні властивості. У чому полягає ця властивість? Що є причиною пірофорності цих та інших металів?

18. Як утворюються оксиди скандію, ітрію та лантану? Наведіть рівняння відповідних реакцій. Посніть як змінюються кислотно-основні властивості у низці Sc_2O_3 – Y_2O_3 – La_2O_3 .

19. Як і чому змінюється основний характер гідроксидів при переході від скандію до лантану?

20. Беручи до уваги зміну кислотно-основних властивостей гідроксидів у низці d-елементів III групи, вкажіть, який з елементів й чому здатен утворювати гідроксокомплекси?

21. Напишіть рівняння реакцій оксиду і гідроксиду скандію з HCl, з розплавом і розчином NaOH, назвіть продукти. Чому не взаємодіють з лугами оксид і гідроксид лантану?

22. Як можна одержати сульфід скандію, ітрію, лантану та актинію? Чи можна їх одержати у водному розчині?

23. Напишіть рівняння реакцій одержання нітратів скандію, ітрію і лантану з металів, оксидів і гідроксидів, а також реакцій їх розкладу під час нагрівання.

24. Наведіть приклади комплексних сполук скандію та ітрію з такими лігандами як F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ? Дайте назви цим сполукам та запишіть рівняння їх дисоціації. Які з них найбільш стійкі?

25. Поясніть, чому з водних розчинів не можна отримати алюміній карбонат, але можна отримати скандій карбонат. Відповідь обґрунтуйте рівняннями відповідних реакцій.

26. Поясніть, чим зумовлені великі значення координаційних чисел атомів d-елементів III групи. Порівняйте координаційні числа p- й d-елементів цієї групи.

11 РЕАКЦІЇ ТА РОЗРАХУНКОВІ ЗАДАЧІ

1. Відомо, що металічний ітрій отримують шляхом металотермічного відновлення його оксиду або хлориду магнієм. Розрахуйте, яку кількість металічного ітрію можна отримати з 10 г Y_2O_3 й з 10 г YCl_3 .

2. При взаємодії 50 мг суміші хлоридів скандію й ітрію з кальцієм утворилося 9 мг металічного скандію й 8,9 мг металічного ітрію. Визначте відсотковий вміст хлоридів у суміші та вміст домішок, що не реагують з кальцієм.

3. Скільки грамів скандію розчиняється у 80 мл розчину нітратної кислоти з молярною концентрацією 1 моль/л?

4. Яка кількість лантан нітрату розклалася та скільки грамів утворилося лантан оксиду, якщо об'єм газів, що при цьому утворилося (за нормальних умов) дорівнює 4,7 л?

5. Який об'єм при 20°C і тиску 130 кПа займає водень, який виділився при розкладанні 70,5 г лантан іодиду водою?

6. Відомо, що лантан утворює з талієм інтерметалічну сполуку, яка містить 14,52% Лантану. Встановіть хімічну формулу цієї речовини.

7. При кип'ятінні лантану у воді утворилося 14,82 л газу (н.у.). Визначить масу лантану, що прореагував.

8. Який об'єм газу за 27°C і 102 кПа утвориться при обробці 44,58 г лантан(III) гідриду надлишковою кількістю води?

9. 3,39 г ітрію оксиду було розчинено у сульфатній кислоті. Отриманий розчин був доведений водою до об'єму 0,5 л. Визначить молярну концентрацію солі ітрію в отриманому розчині.

10. Добутки розчинності гідроксидів скандію, ітрію і лантану за певної дорівнюють відповідно $2 \cdot 10^{-30}$, $3 \cdot 10^{-25}$ і $1 \cdot 10^{-10}$. Обчисліть молярні концентрації гідроксидів у насичених водних розчинах і поясніть збільшення розчинності у низці $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{Y}(\text{OH})_3 - \text{La}(\text{OH})_3$.

11. Чи буде утворюватися осад у розчині з $\text{pH} = 1$, який містить Y^{3+} у кількості 1 моль у літрі розчину при додаванні до 0,5 л цього розчину 0,11 моль іонів OH^- ($\text{DP}(\text{Y}(\text{OH})_3) = 3 \cdot 10^{-8}$)?

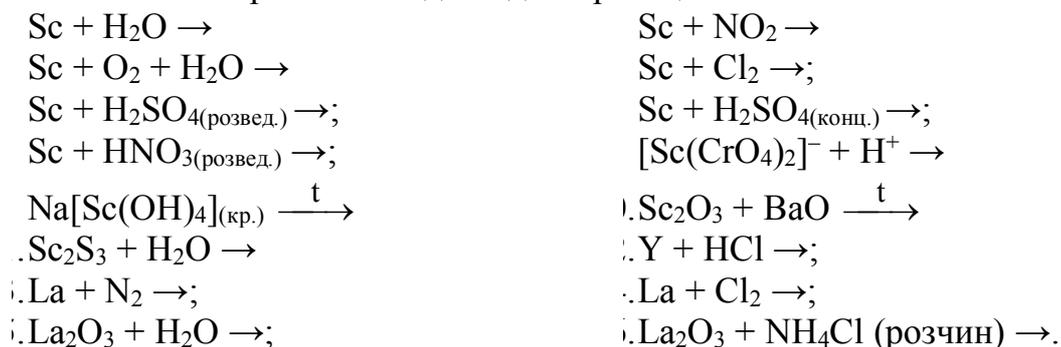
12. Добуток розчинності лантан сульфату дорівнює $3 \cdot 10^{-5}$. Чи випаде осад цієї солі при змішуванні одного літра розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ М з таким же об'ємом 0,01 М розчину K_2SO_4 ?

13. До водного розчину LaCl_3 з молярною концентрацією еквівалента 0,154 моль-екв/л, додали надлишок $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Чи утвориться при цьому осад малорозчинного лантан(III) декагідратоксалату?

14. Розрахуйте стандартну зміну енергії Гіббса та тепловий ефект реакції розчинення кристалічного Y_2O_3 у воді за стандартних умов. Визначте, за якої температури ця реакція буде проходити самочинно?

15. Відомо, що La_2O_3 енергійно реагує з водою, утворюючи велику кількість теплоти. Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції та визначте, яку кількість теплоти можна отримати при розчинення 9,1 г La_2O_3 .

Напишіть рівняння відповідних реакцій:



Напишіть рівняння й укажіть умови перебігу реакцій для здійснення перетворень:

1. $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ScCl}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3;$
2. $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaScO}_2 \rightarrow \text{ScCl}_3;$
3. $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ScCl}_3 \rightarrow \text{Sc};$
4. $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{ScCl}_3 \rightarrow \text{ScF}_3;$
5. $\text{Sc}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ScO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Sc}_2\text{O}_3;$
6. $\text{Y} \rightarrow \text{YCl}_3 \rightarrow \text{Y}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{S}_3;$
7. $\text{Y}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Y}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Y}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{YCl}_3 \rightarrow \text{Y};$
8. $\text{La} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3;$
9. $\text{La} \rightarrow \text{LaN} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaCl}_3 \rightarrow \text{La}.$