

3.4. Pierwiastki bloku *dsp*

3.4.1. Skandowce

3.4.1.1. Ogólna charakterystyka skandowców

Do skandowców należą cztery pierwiastki bloku *dsp* o trójdodatnich rdzeniach – skand, itr, lutet i lorens z kolejnych okresów rdzeniowych III, IV, V i VI. Lorens, o liczbie atomowej 103, nie ma stabilnych izotopów i jest pierwiastkiem otrzymywanym sztucznie. Od roku 1961 otrzymano jego izotopy o liczbach masowych od 253 do 262. Najstabilniejszy izotop lorensa o liczbie masowej 262, ma okres półrozpadu wynoszący 261 minut. Pierwsza energia jonizacji atomu lorensa wynosi 6 eV, a jego masa atomowa 262,11 j.m.a. W związkach występuje na +3 stopniu utlenienia, promień jonu Lu^{3+} wynosi 94 pm. Lorens tworzy związki analogiczne do pozostałych skandowców.

Charakterystyka rdzeni skandowców podana jest w tabl. 51.

Tablica 51

Charakterystyka rdzeni skandowców

Pierwiastek		Sc	Y	Lu
Właściwości				
Liczba atomowa		21	39	71
Skład izotopowy [%] $^{176}\text{Lu}^*$, $\tau_{1/2} = 3,6 \cdot 10^{10}$ lat, β^-		45 – 100	89 – 100	175 – 97,40 176* – 2,60
Masa atomowa [j.m.a.]		44,9559	88,9056	174,97
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		25	31	1,7
Struktura rdzeni		$K^2 L^8 M^6$	$K^2 L^8 M^{18} N^8$	$K^2 L^8 M^{18} N^{18} O^8$
Energie jonizacji rdzeni M^{3+} [eV]		73,49	60,61	45,25
Energie wiązania e przez rdzenie M^{3+} [eV]	1	24,76	20,52	29,96
	2	12,80	12,24	13,9
	3	6,56	6,22	6,15
Promienie jonowe M^{3+} dla $lk = 6$ [pm]		74,5	90	86,1
Promienie metaliczne [pm]		164	181	174

3.4.1.2. Fazy metaliczne i kationy skandowców

Pod ciśnieniem 0,1 MPa i w temp. ~ 293 K metaliczne fazy skandowców tworzą sieci krystaliczne heksagonalne najgęstsze upakowania o parametrach komórek podanych w tabl. 52. Skand i itr mają również odmiany wysokotemperaturowe, o regularnych wewnętrznie centrowanych sieciach krystalicznych, z temperaturami przejść fazowych pod ciśnieniem 0,1 MPa, wynoszącymi dla skandu 1607–1623 K, a dla itru 1735 K. U lutetu stwierdzono występowanie, pod ciśnieniem 23 GPa i w temp. 293 K, odmiany romboedrycznej. Wszystkie skandowce tworzą trójładunek kationy-rdzenie M^{3+} , stabilne w roztworach wodnych, oraz występujące w jonowych związkach z bardziej elektroujemnymi pierwiastkami – halogenkach, tlenkach, siarczkach.

W krystalicznych ScF_3 i $ScCl_3$ kationy Sc^{3+} są otoczone symetrycznie przez sześć anionów F^- lub Cl^- (odległości $Sc-X$ wynoszą odpowiednio 201 i 258 pm), natomiast w YF_3 otoczenie kationu stanowi aż 9 anionów F^- (w postaci pryzmy trygonalnej trójsłownie przykrytej), osiem znajduje się w odległościach 228–231 pm, dziewięć w odległości 254 pm. W tlenkach, siarczkach, selenkach i tellurkach, o stechiometrii M_2T_3 , w otoczeniu kationów skandowców występuje sześć anionów T^{2-} , tworząc zdeformowane, ośmiościenne otoczenie z odległościami M-T, mieszczącymi się w dość szerokich przedziałach. Dla tlenków M_2O_3 i siarczków M_2S_3 wynoszą one:

Sc_2O_3 207–216 pm, Y_2O_3 224–228 pm, Lu_2O_3 229–234 pm

Sc_2S_3 257–261 pm, Y_2S_3 263–291 pm, Lu_2O_3 264–274 pm

zaś dla Sc_2Te_3 od 257 do 295 pm. W związkach o stechiometrii AZ, z ligandami Z^{3-} (N^{3-} , P^{3-} , As^{3-} i Sb^{3-}), kationy mają regularne otoczenie ośmiościenne (struktury typu NaCl), z odległościami M-Z wynoszącymi 222 pm w ScN, 244 pm w YN, 273 pm w ScAs, a 293 pm w ScSb.

Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych skandowców jest podana w tabl. 53.

Fazy metaliczne wszystkich trzech pierwiastków są aktywne chemicznie, wykazując silne właściwości redukujące, co wynika z ich małej elektroujemności rdzeniowej. Niskie wartości potencjałów normalnych w roztworach wodnych powodują, iż ulegają one utlenianiu

Tablica 52
Charakterystyka krystalograficzna jednopierwiastkowych faz skandowców

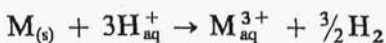
Fazy metaliczne	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych [pm]			Z
				a	c		
Sc (α ,II)	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	330,8	526,53		2
Sc (β ,I)	> 1607 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	451,0			2
Y (α)	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	364,74	573,06		2
Y (β)	> 1755 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$	411,0			2
Lu (I)	293 K, $p_{\text{norm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	350,31	555,09		2
Lu (II)	~ 293 K, 23 GPa	romboedryczny w osiach heksagonalnych		317,6	217,7		

Tablica 53

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz skandowców

Pierwiastek	Sc	Y	Lu
Właściwości faz metalicznych			
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,99	4,47	9,84
Temperatura topnienia [K]	1814	1795	1936
Temperatura wrzenia [K]	3104	3611	3668
Praca wyjścia elektronu [eV]	3,3	3,3	3,14
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	398	432	364,7
Przewodnictwo elektryczne w temp. 295 K [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	1,64	1,75	1,27
Potencjał normalny [V]	-2,08	-2,37	-2,22
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$+8,8 \cdot 10^{-8}$	$+2,70 \cdot 10^{-8}$	$+1,3 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	15,8	17,2	16,4
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	25,5	26,5	26,9
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	34,6	44,4	50,96

przez kationy wodorowe. Metaliczny itr i lutet reagują z wodą po podgrzaniu, wszystkie zaś reagują łatwo z roztworami kwasów



Z dwuwodorem skandowce reagują w podwyższonych temperaturach, tworząc metaliczne wodorki MH_2 oraz wodorki o zmiennych stechiometriach aż do składu MH_3 , który osiąga się pod zwiększonym ciśnieniem wodoru.

Wszystkie fazy metaliczne skandowców reagują łatwo z dwufluorowcami, tworząc odpowiednie związki MX_3 na +3 stopniu utlenienia.

W zwykłych warunkach, w atmosferze dwutlenu metale te ulegają pasywacji, pokrywając się cienką warstewką tlenków, w podwyższonych zaś temperaturach reagują łatwo z tlenem (szczególnie w obecności pary wodnej), tworząc odpowiednie tlenki



Reagując z siarkowcami, w temperaturach ok. 1273 K, metaliczne skandowce tworzą siarczki, selenki i tellurki o stechiometriach M_2X_3 . W reakcjach z niedomiarem tlenowców mogą tworzyć związki o właściwościach metalicznych o stechiometrii MT i strukturach typu NaCl, np. ScO, ScS, YS, YPo.

Wszystkie metale tej grupy reagują w temperaturach powyżej 773 K z dwuazotem, tworząc azotki – ScN, YN i LuN. Również w bezpośrednich reakcjach z fosforem, arsenem, antymonem i bizmutem, przebiegających w wysokich temperaturach, skandowce tworzą związki o stechiometriach MZ (odpowiednio – fosforki MP, arsenki MAs, antymonki MSb) lub złożone związki, np. Sc_3As_2 , Sc_7As_3 , Y_5Bi_3 . Większość związków skandowców z pierwiastkami V grupy wykazuje właściwości metaliczne.

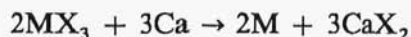
Metale tej grupy reagują również, w temperaturach powyżej 1273 K, z pierwiastkami IV grupy bloku *sp*, tworząc związki o zmiennych stechiometriach, najczęściej o właściwościach metalicznych, nie zawierające ośmioelektronowych anionów X^{4-} , lecz polimeryczne podsieci anionowe, np. w Sc_3C_4 , Y_2C , Y_3Si_5 , Sc_5Si_3 , Y_3Ge_5 . Również w reakcjach z borem, metaliczne skandowce tworzą borki o złożonych podsieciach anionowych, z dużym udziałem wiązania jonowo-metalicznego pomiędzy skandowcem a podsiecią anionową, np. w ScB_2 , ScB_4 , ScB_{12} .

Kationy skandowców wykazują jedynie właściwości akceptorowe, czyli w reakcjach chemicznych mogą pełnić rolę reagentów kwasowych (ac) lub utleniaczy (ox). Właściwości kwasowe kationów M^{3+} skandowców w roztworach wodnych uwidaczniają się w reakcjach ich hydrolizy



Stopień hydrolizy zależy od siły elektroujemności kationów, która jest powiązana z promieniami jonowymi kationów i ich elektroujemnością rdzeniową, a która dobrze koreluje z wartościami wykładników stałych hydrolizy, wynoszącymi $-4,61$ dla Sc^{3+} , $-9,08$ dla Y^{3+} i $-7,33$ dla Lu^{3+} . Najsilniej więc w roztworach wodnych hydrolizują sole skandu, najslabiej itru. Hydroksokationy tworzące się w wyniku hydrolizy, lub w większym stężeniu w wyniku dodawania zasady, wchodzi w skład soli zasadowych skandowców krystalizujących z roztworów wodnych. Znacznie silniejsze oddziaływanie kwasowe kationów skandowców, w porównaniu z większością jedno- i dwudodatnich kationów innych pierwiastków, jest przyczyną mniejszej stabilności termicznej ich soli, np. węglanów, siarczanów, azotanów.

Kationy skandowców wykazują słabe właściwości utleniające. Ze względu na niskie wartości potencjałów normalnych, nie jest możliwa ich redukcja w roztworach wodnych. Redukcję M^{3+} do faz metalicznych przeprowadza się najczęściej metodami metalotermicznymi, np. redukując fluorki lub chlorki skandowców za pomocą metalicznego wapnia



Oczyszczanie metali prowadzi się zwykle metodą destylacji pod próżnią (10^{-3} – 10^{-4} Pa) i w temperaturach powyżej 1973 K (patrz tabl. 53 – t_{wrzenia} faz metalicznych).

3.4.2. Tytanowce

3.4.2.1. Ogólna charakterystyka tytanowców

Do grupy tytanowców należą pierwiastki bloku *dsp*, o czterododatnich ładunkach rdzeni – tytan, cyrkon, hafn. Również do tej grupy należy pierwiastek VI okresu o liczbie atomowej 104 i tymczasowej nazwie „unnilquadium” – Unq, otrzymywany sztucznie. Na kongresie IUPAC w 1997 roku została ostatecznie rekomendowana,