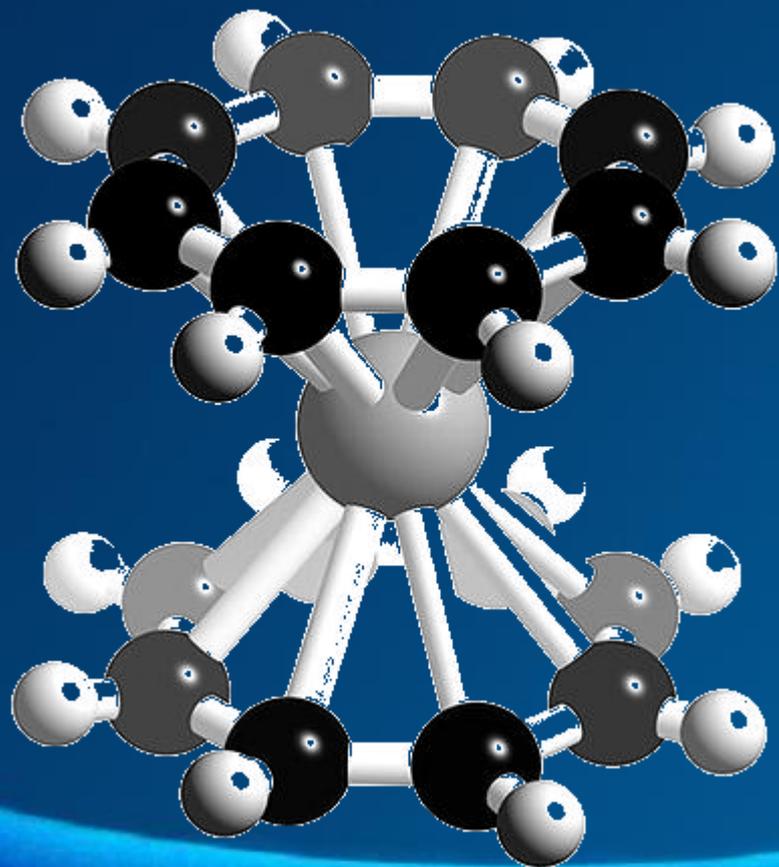


第十一章

镧系和锕系元素



无机化学

第十一章 镧系和锕系元素

✿ 11.1 镧系元素

✿ 11.2 稀土元素

✿ 11.3 锕系元素的基本性质

无机化学

BACK

11.1 镧系元素

★ 11.1.1 镧系元素的基本性质

★ 11.1.2 镧系收缩及影响

★ 11.1.3 镧系元素的重要化合物

周期表中第57号元素镧到71号元素镱共15种元素统称为镧系元素,用Ln表示.镧系元素包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu).

11.1.1 镧系元素的基本性质

1. 电子构型: $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$.

2. 氧化态

+III为特征氧化态,也是最稳定氧化态.除此之外,还有Ce,Pr,Tb,Dy存在+IV氧化态;而Sm,Eu,Tm,Yb存在+II氧化态.

3. 单质性质: 镧系金属具有典型的金属性质, 除了镨、钕呈淡黄色外, 其余均为银灰色有光泽的金属. 由于镧系金属易被氧化, 通常呈暗灰色.

镧系金属的密度、熔点除Eu和Yb外, 基本上随着原子序数的增加而增加. Eu和Yb的密度, 熔点比它们各自左右相邻的两种金属都小.

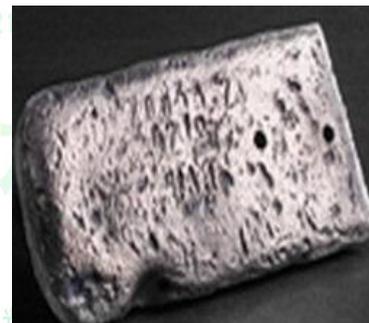
4. 氧化还原性: 镧系金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属, 且由La—Lu随着原子序数增加, 其金属活泼性逐渐减弱.



La



Ce



Pr



Nd



Sm



Eu

主 编 章伟
副主编 申俊英 万霞 钟声亮 吴云影



Gd



Tb



Dy



Ho



Er



Tm



Yb



Lu

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

5. 离子颜色

离子	未成对电子数	颜色	未成对电子数	离子
La^{3+}	0($4f^0$)	无色	0($4f^{14}$)	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1($4f^1$)	无色	1($4f^{13}$)	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2($4f^2$)	绿	2($4f^{12}$)	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3($4f^3$)	淡紫	3($4f^{11}$)	Er^{3+}
Pm^{3+}	4($4f^4$)	粉红,黄	4($4f^{10}$)	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5($4f^5$)	黄	5($4f^9$)	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6($4f^6$)	无色	6($4f^8$)	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7($4f^7$)	无色		(淡粉红色)

离子的颜色通常与未成对电子数有关.当三价离子具有 f^n 和 f^{14-n} 电子构型时,它们的颜色是相同或相近的.一般认为其颜色主要是4f亚层中的f-f电子跃迁引起的。

6. 磁性

镧系元素及化合物中未成对电子数多,一般具有很好的磁性,是良好的磁性材料和永磁材料。

11.1.2 镧系收缩及影响

21世纪高等院校教材

1. 定义：镧系元素的原子半径和离子半径随原子序数的增加而逐渐减小的现象称为镧系收缩。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2. 产生的原因：在镧系元素中，原子序数每增加一个，相应的有一个电子进入4f层。而4f电子对核的屏蔽不如内层电子，因而随着原子序数的增加，有效核电荷增加，核对最外层电子的吸引力增强，使原子半径和离子半径逐渐减小。

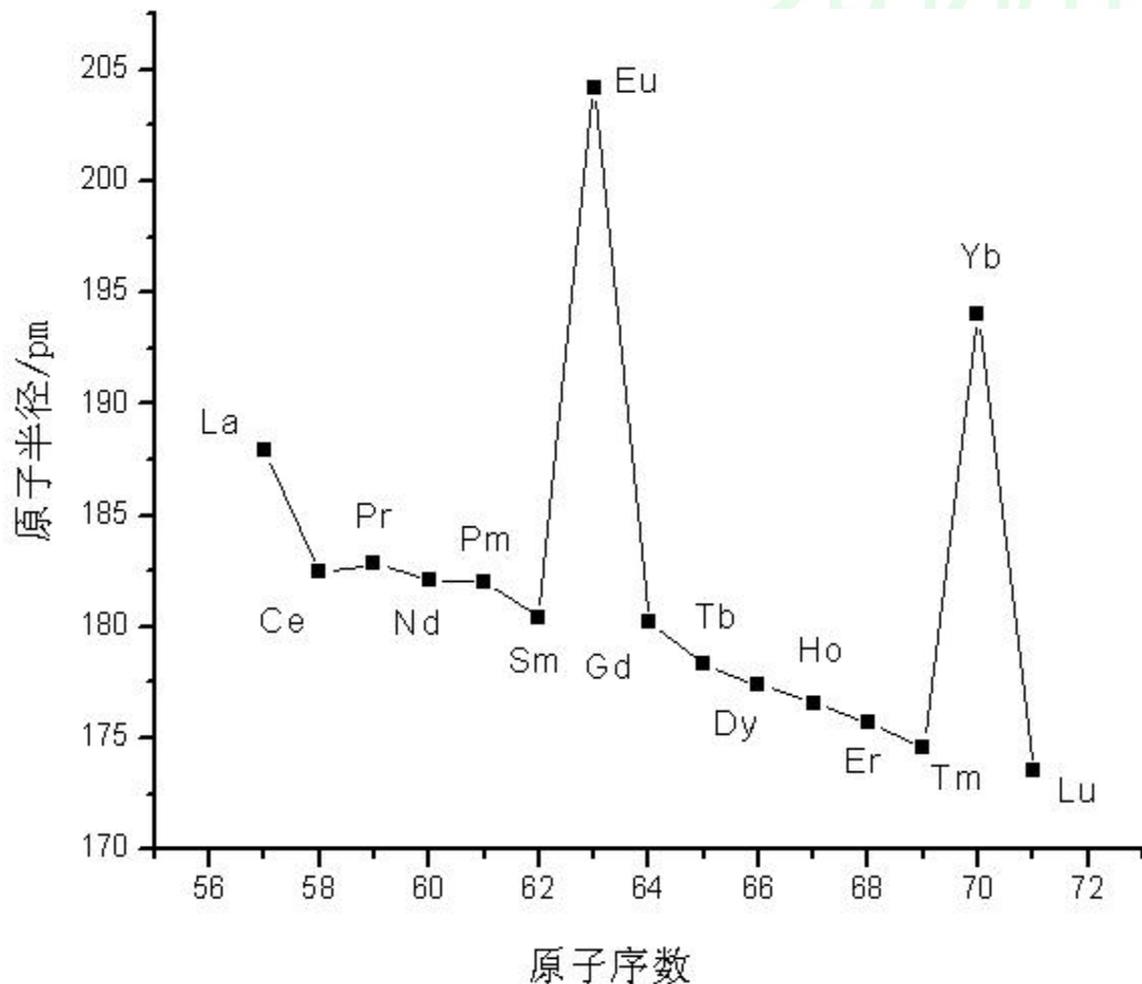
3. 产生的后果:

- (1) 由于镧系收缩,使钇成为稀土元素的成员,Y常与重稀土元素共生于矿物中.
- (2) 镧系后的5d过渡元素的金属活泼性明显减弱.
- (3) 镧系收缩使IVB族中的Zr和Hf,VB族中的Nb和Ta,VI B族中的Mo和W,在原子半径和离子半径上十分接近,化学性质也相似,造成这三对元素在分离上的困难.

问题

21世纪高等院校教材

11-1:为什么下图中Eu和Yb的半径反常的高?



钟声亮 吴云影

化学工业出版社



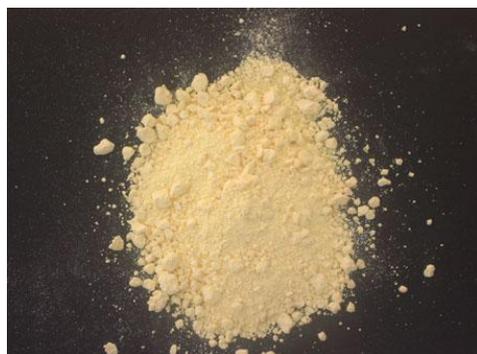
解:因为Eu的价电子构型为 $4f^76s^2$,属半满,其结构相对稳定,则 $4f^7$ 的屏蔽效应增大,导致有效核电荷减小,核对 $6s$ 电子的吸引力减弱,原子半径反常的增大.同理Yb的价电子构型为 $4f^{14}6s^2$,为全满状态,其屏蔽效应增大,有效核电荷减小,则原子半径反常的增大.

11.1.3 镧系元素的重要化合物

镧系元素都能形成氧化态为+3的化合物.与碱土金属相比,镧系金属离子半径小,电荷高,属于硬酸,更倾向于与属于硬碱的配位原子如O,F⁻,Cl⁻等形成稳定的化学键.

11.1.3.1 氧化物

镧系金属与氧化合时放出大量的热,生成Ln₂O₃的氧化物.Ln₂O₃为离子型化合物,难溶于水和碱,易溶于强酸,熔点高,是性能良好的耐火材料.



CeO_2



Dy_2O_3



Nd_2O_3



Er_2O_3



Ho_2O_3



Sm_2O_3

21

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

11.1.3.2 氢氧化物

21世纪高等院校教材

镧系元素氢氧化物的碱性从 $\text{La}(\text{OH})_3$ 到 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ 逐渐减弱;溶解度从总的趋势来看是随着碱性减弱而减小的。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

11.1.3.3 卤化物

LnF_3 均不溶于水,利用此性质可鉴定 Ln^{3+} 离子。

无水 LnCl_3 熔点高,在熔融状态下易导电,具有离子型化合物的特征。氯化物易溶于水,它不能通过加热 $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 失水来获得。

科学出版社

11.1.3.4 重要的盐类

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 硝酸盐

镧系元素的硝酸盐都溶于水。

2. 硫酸盐

镧系元素的硫酸盐都溶于水,溶解度随温度的升高而减小.与碱金属硫酸盐反应生成硫酸复盐。

3. 草酸盐

镧系元素的草酸盐均难溶于水,利用此性质使它们与其他的金属离子分离开来.灼烧草酸盐(630-1070K)可得氧化物。

科学出版社

11.1.3.5 配合物

Ln^{3+} 离子属于“硬酸”，在形成配位化合物时，优先与“硬碱”的氟、氧等配位原子成键。而与 CO , CN^- , PR_3 等难以生成稳定的配合物。

配体的配位能力：



Ln^{3+} 与配体之间的作用主要是静电力，配键主要以离子性为主，键的方向性很不明显，所形成的配离子稳定化能小，稳定性较差。

Ln^{3+} 与配位能力强的螯合配体能形成稳定的配离子，有较大的配位数，最高可达12，常显示出特殊的配位几何形状。