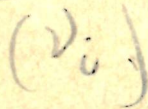
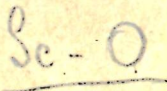
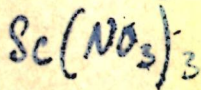
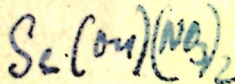
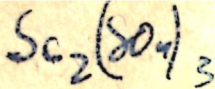


Sc-S, Se, Te

1) 19 Б173. Спектры комбинационного рассеяния растворов нитратов и сульфатов скандия. Штраух Б., Комиссарова Л. Н. «Collect. Czechosl. Chem. Communications», 1967, 32, № 4, 1484—1496

Исследованы спектры КР конц. водн. р-ров нитратов и сульфатов скандия с соотношением $\text{Sc}:\text{NO}_3=1:2, 1:3, 1:4$ и $1:6$ и $\text{Sc}:\text{SO}_4=1:1,5$ и $1:3$. В качестве исходных препаратов служили $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Во всех случаях получены сложные спектры КР, указывающие на образование ковалентной связи между ионами скандия и соответствующими анионами. В зависимости от соотношения Sc^{3+} и NO_3^- в р-ре спектры нитратов заметно различаются, главным образом, в области $1550-600 \text{ см}^{-1}$. В спектре КР $\text{Sc}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеются линии несвязанного плоского нитрат-иона с симметрией D_{4h} . Ему отвечают полосы вал. сим. кол. $\nu_1=1040 \text{ см}^{-1}$ и вырожденных кол. $\nu_3=1412, \nu_4=705 \text{ см}^{-1}$. Другие полосы $1534, 1315, 810-815$



2. 1967. 19

и 757 см^{-1} принадлежит координированной металлом нитрогруппе с пониженной симметрией C_{2v} . В р-рах нитратов скандия существуют различные комплексные ионы, в которых металл может быть связан ковалентно как с нитрогруппой, так и с водой. Состав комплексов и характер присоединения нитрогруппы зависит от концентрации аннона. На основании анализа степени поляризации и интенсивности линий в спектрах КР р-ров нитрата скандия установлено, что при соотношении $\text{Sc}^{3+} : \text{NO}_3^- \ll 1 : 4$ нитратные группы координируются металлом преимущественно как бидентатные лиганды. Спектры таких комплексов характеризуются интенсивной сильно поляризованной линией 1534 см^{-1} , которая связана с вал. кол. NO бидентатной нитрогруппы. Содержание нитрогрупп в этих комплексах может быть различно: $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$, где $n \leq 3$. В р-рах основного нитрата наблюдается образование крупных ассоциатов, вероятно, вследствие возникновения связей за счет гидроксильных мостиков. В кислых р-рах нитрата скандия (1:6) существуют комплексы, в которых $3 \leq n \leq 6$, причем координирование происходит преимущественно по типу ододентатного лиганда. Спектры таких комплексов характеризуются интенсивной полосой 1297 см^{-1} . Понижение дентатности нитрогруппы связано со стерич. затруднениями вследствие увеличения числа лигандов. Отмечается, что возможность связи металла нитрогруппой через молекулу воды мало вероятна. Широкая поляризованная полоса $460\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в спектрах нитратов скандия относится к связи Sc—O координированных молекул воды. Понижение симметрии T_d сульфат-иона до C_{3v} и C_{2v} , четко проявляемое в спектрах КР, позволяет сделать вывод о существовании координированных металлом сульфат-ионов в водн. р-рах сульфатов Sc. Образование ковалентной связи между Sc^{3+} и SO_4^{2-} может осуществляться как с одним, так и с двумя атомами кислорода. Однако по полученным данным пока еще трудно делать окончательные выводы. В спектрах КР всех нитратов и сульфатов Sc обнаружена линия $\sim 280\text{ см}^{-1}$, которая отнесена к вал. кол. Sc—O координированных аннионов.

Е. Матрос

Sc-OSe
св. 3/6

1967

4 Б183. Инфракрасные спектры поглощения селенатов и селенатоскандиатов щелочных металлов. Зайцев Б. Е., Иванов-Эмин Б. Н., Коротаева Л. Г., Хаяси Тецу. «Ж. неорганической химии», 1967, 12, № 10, 2614—2620.

Изучены ИК-спектры в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ соединений Na_2SeO_4 , K_2SeO_4 , RbSeO_4 , CsSeO_4 , $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$, $\text{RbSc}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CsSc}(\text{SeO}_4)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_2$. Полученные данные подтверждают предположение о том, что селенатоскандиаты щелочных металлов можно отнести к типичным комплексным соединениям. Сделана качественная оценка ковалентности связи Sc—OSe. Прочность связи Sc—OSe у соединений с КЧ 4, примерно в 3 раза выше, чем у соединений с КЧ 6. Автореферат

Х. 1968. 4

S-Sc

MTT. 4224

1975

Kerr J. A., et al.

(Do)

Handbook Chem. Phys.,
55th Ed., 1974-75.

$Sc_{1-x}S$ S

1983

2 E685. Упорядочение вакансий в $Sc_{1-x}S$. Vacancy ordering in $Sc_{1-x}S$. Franzen H. F., Tuen-ge R. T., Eyring L. «J. Solid State Chem.», 1983, 49, № 2, 206—214 (англ.)

Методом ПЭМ высокого разрешения исследовано упорядочение вакансий Sc в медленно охлажденном соединении $Sc_{1-x}S$. Предложена модель постадийного упорядочения вакансий, понижающих симметрию соеди-

нения по схеме: $Fm\bar{3}m \xrightarrow{700^{\circ}C - 300^{\circ}C} R\bar{3}m \rightarrow C2$. Согласно теории оба перехода порядок—беспорядок могут происходить непрерывно. На основе предложенной модели упорядочения вакансий построено эл-микроскопич. изображение кристалла вдоль зоны $[3\bar{1}0]$, которое хорошо совпало с экспериментальным.

Л. Жукова

Tr;

ор. 1984, 18, №2

1992

 Sc^+ ScSH^+ ScSH_2^+

импульсы,
сначала не было,
ab initio паку

116: 136582n Electronic and geometric structures of various products of the scandium(1+) + hydrogen sulfide reaction. Tilson, J. L.; Harrison, J. F. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824-1322 USA). *J. Phys. Chem.* 1992, 96(4), 1667-74 (Eng). The products of the $\text{Sc}^+ + \text{H}_2\text{S}$ reaction were investigated by constructing ab-initio MCSCF and CI wave functions for various states of ^+ScS , $^+\text{ScSH}$, Sc^+SH_2 , HSc^+SH , and $\text{H}_2\cdots^+\text{ScS}$. The geometries were optimized, and the energies computed. The ground-state reaction product is the $\text{H}_2\cdots^+\text{ScS}$ electrostatic species (34.5 kcal/mol below $\text{Sc}^+ + \text{H}_2\text{S}$) while the electrostatic product, Sc^+SH_2 , is exoergic by only 11.4 kcal/mol. The insertion product, HSc^+SH , was examd. and is not a min. on the $\text{Sc}^+ + \text{H}_2\text{S}$ reaction surface. This contrasts prior work on the $\text{Sc}^+ + \text{H}_2\text{O}$ reaction where the ground-state product was the insertion species, H^+ScOH , exoergic by 40 kcal/mol.

©.A. 1992, 116, N 14

Gyabergu Sc

1995

Baeschlicher Ch.W., Jr.
Maître Ph.

meop. Theor. Chim. Acta
pacrēm 1995, 90 (2/3), 189-203.

(cer. ● ScO; III)