

# Обзор $d$ -металлов. Элементы 3-й группы

Лекция 4

# *d*-металлы

3    4    5    6    7    8    9    10    11    12

1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



+ лантаниды



триада железа



платиновые металлы



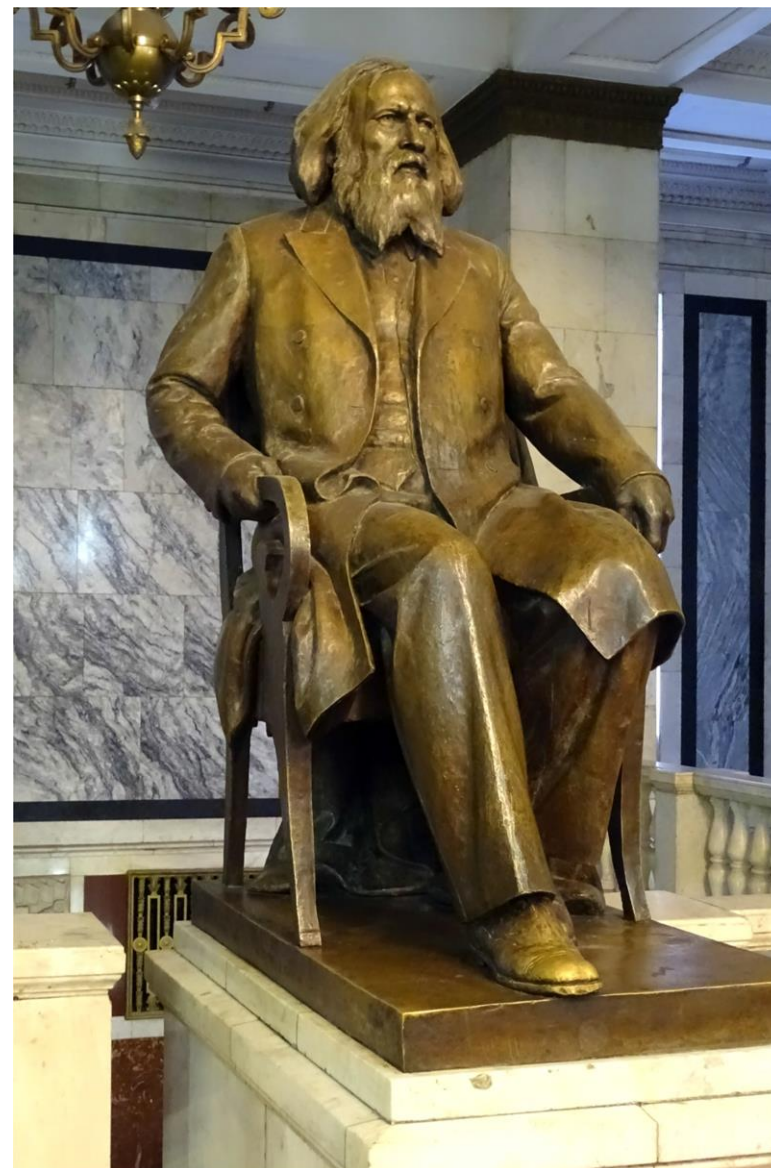
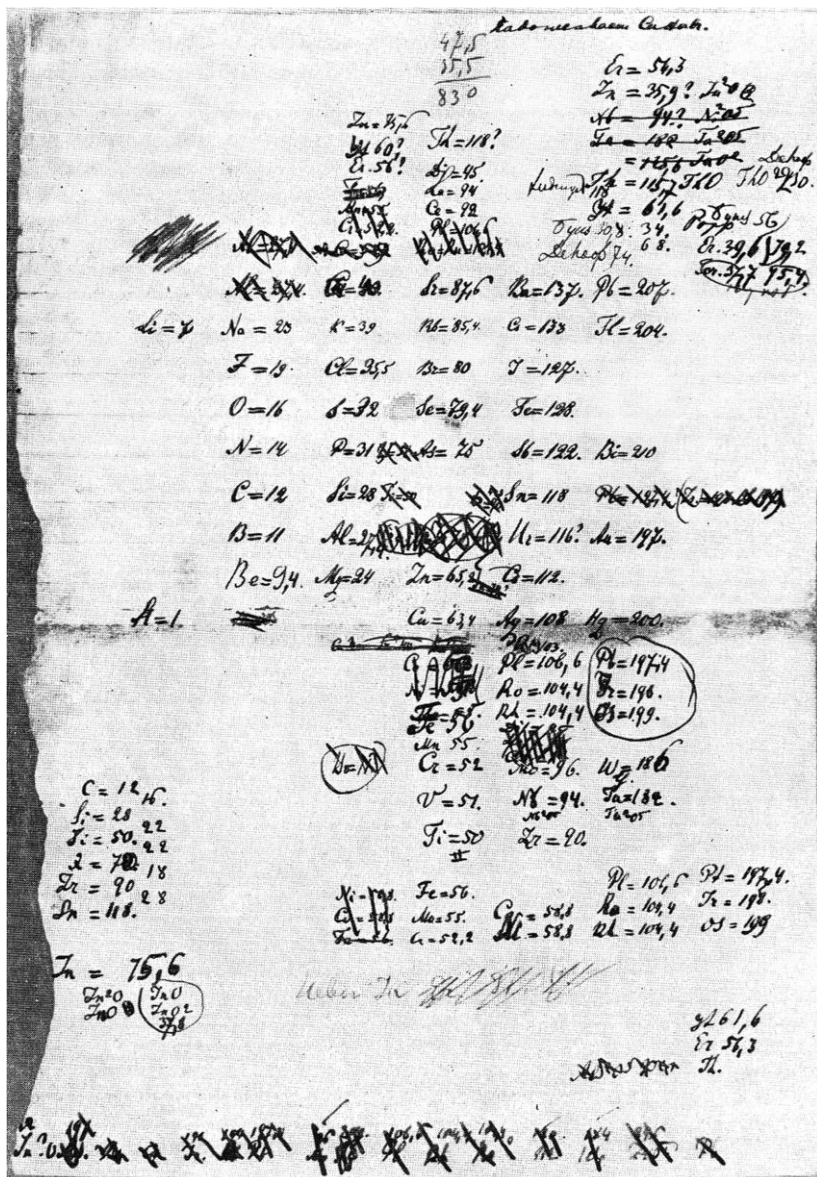
монетные металлы

*Изменение электронной конфигурации:*

от [Ng] (n-1)d<sup>1</sup>ns<sup>2</sup>

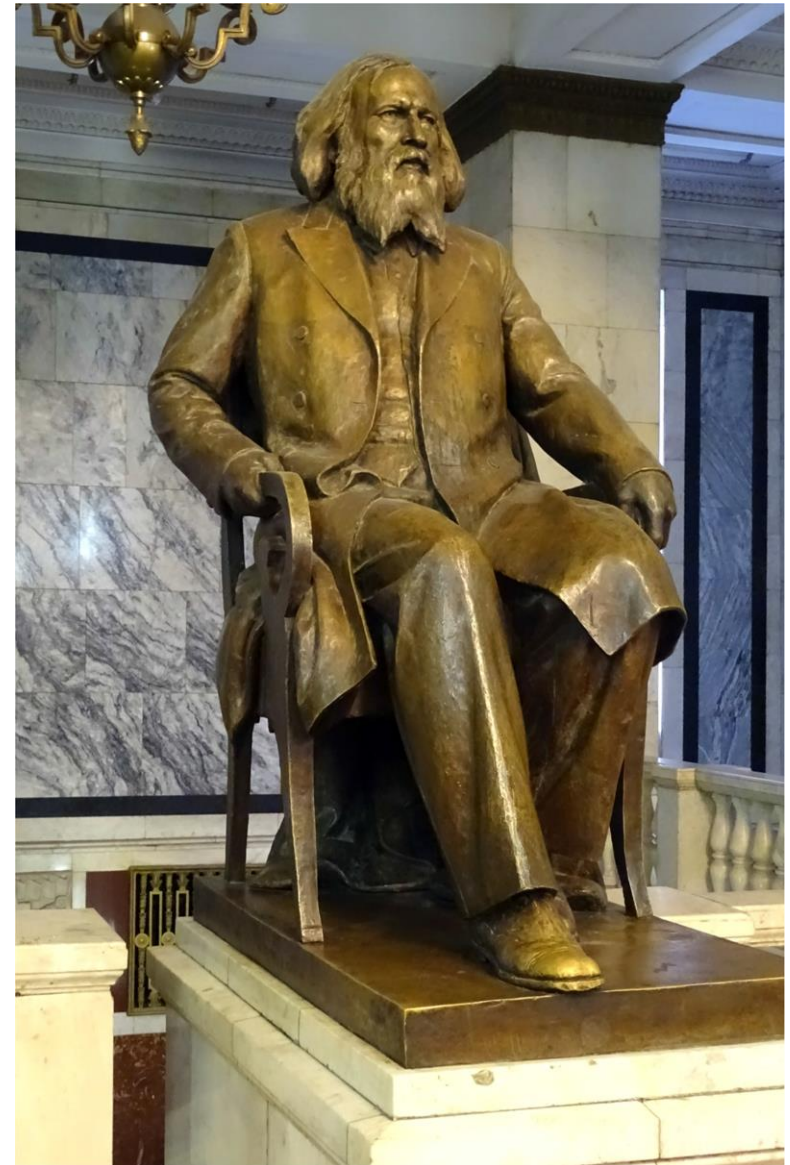
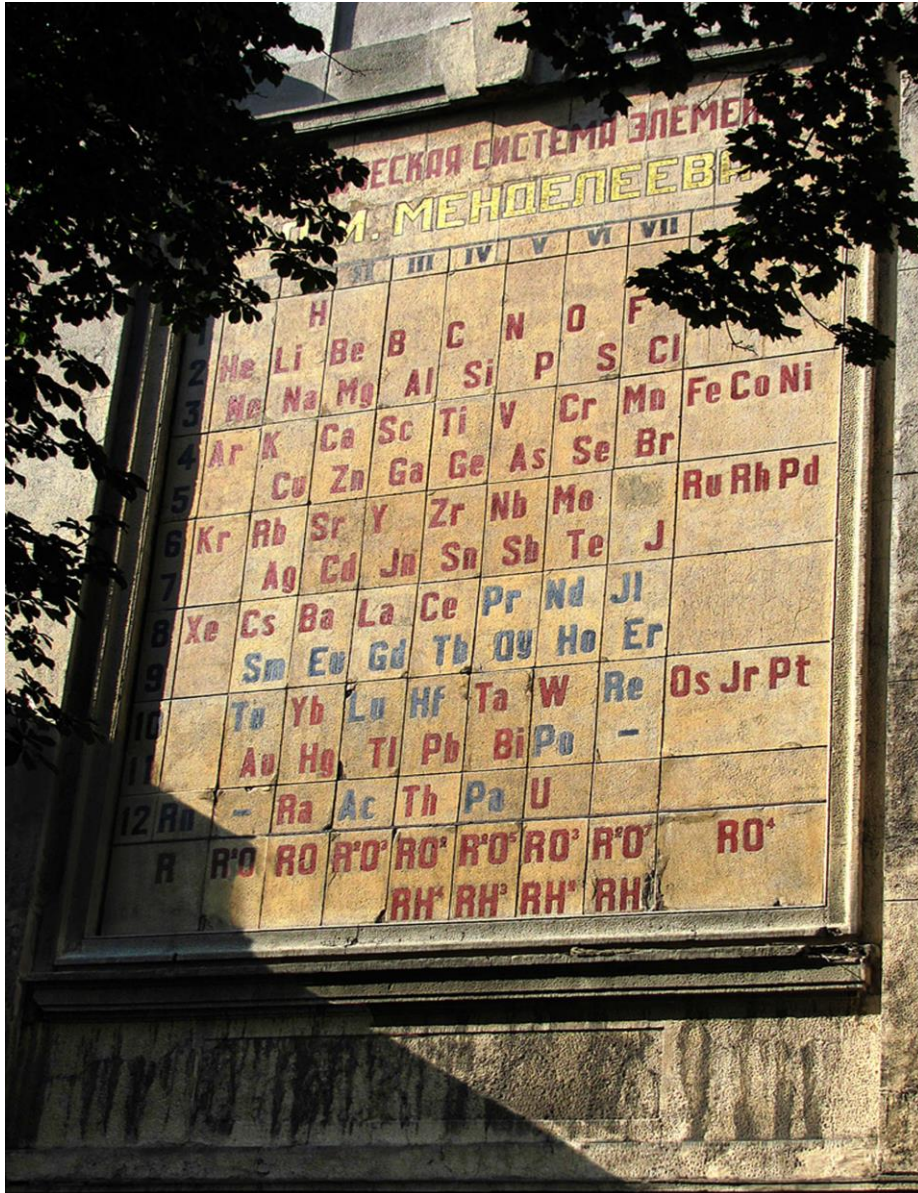
до [Ng] (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>2</sup>

# d-металлы в ПС



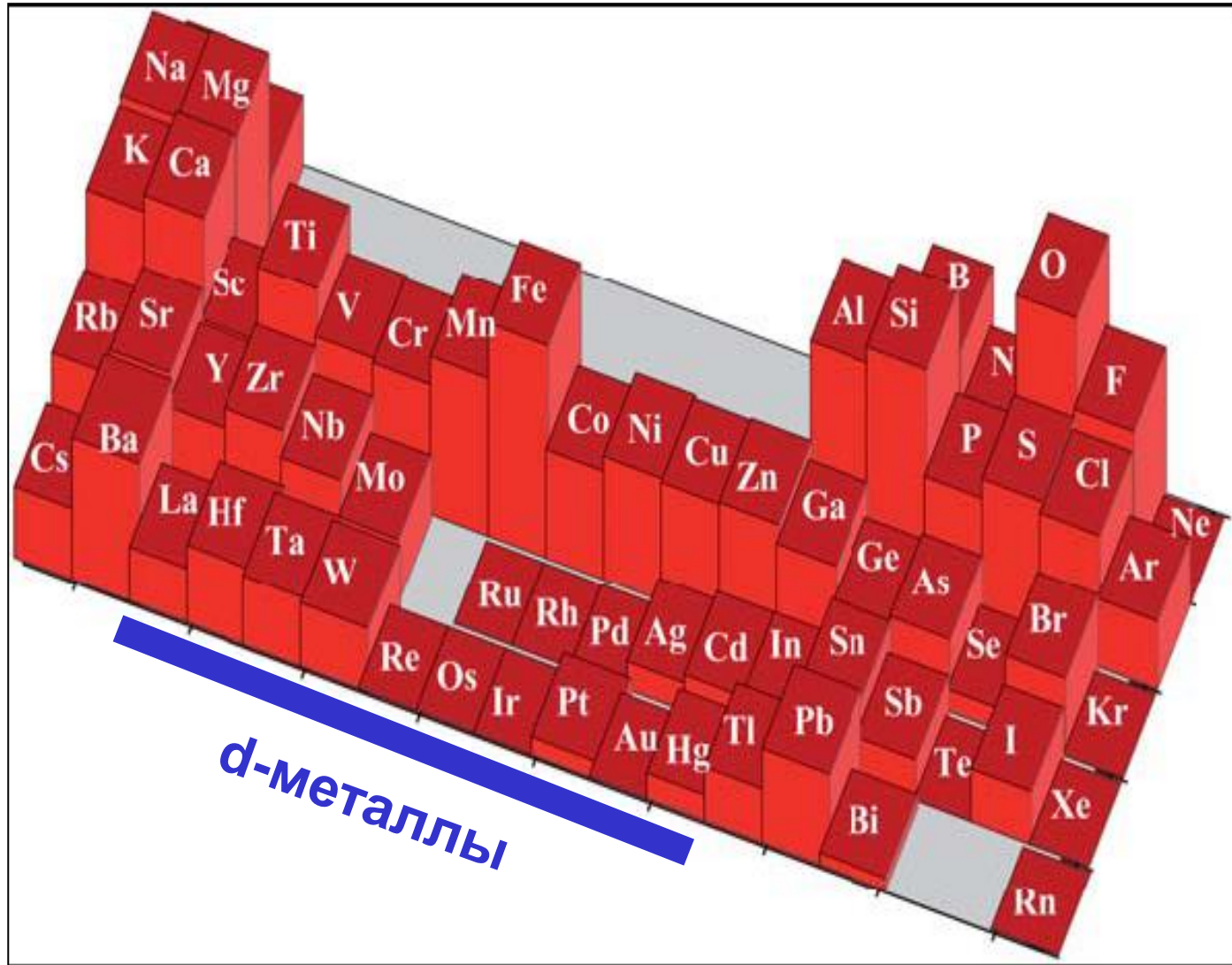


# $d$ -металлы в ПС





# $d$ -металлы в земной коре



# Переходные металлы

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Sc</b> $3d^1 4s^2$	<b>Ti</b> $3d^2 4s^2$	<b>V</b> $3d^3 4s^2$	<b>Cr</b> $\underline{3d^5} \underline{4s^1}$	<b>Mn</b> $3d^5 4s^2$	<b>Fe</b> $3d^6 4s^2$	<b>Co</b> $3d^7 4s^2$	<b>Ni</b> $3d^8 4s^2$	<b>Cu</b> $\underline{3d^{10}} \underline{4s^1}$	<b>Zn</b> $3d^{10} 4s^2$
<b>Y</b> $4d^1 5s^2$	<b>Zr</b> $4d^2 5s^2$	<b>Nb</b> $\underline{4d^4} \underline{5s^1}$	<b>Mo</b> $\underline{4d^5} \underline{5s^1}$	<b>Tc</b> $\underline{4d^6} \underline{5s^1}$	<b>Ru</b> $\underline{4d^7} \underline{5s^1}$	<b>Rh</b> $\underline{4d^8} \underline{5s^1}$	<b>Pd</b> $\underline{4d^{10}} \underline{5s^0}$	<b>Ag</b> $\underline{4d^{10}} \underline{5s^1}$	<b>Cd</b> $4d^{10} 5s^2$
<b>La</b> $5d^1 6s^2$	<b>Hf</b> $5d^2 6s^2$	<b>Ta</b> $5d^3 6s^2$	<b>W</b> $5d^4 6s^2$	<b>Re</b> $5d^5 6s^2$	<b>Os</b> $5d^6 6s^2$	<b>Ir</b> $5d^7 6s^2$	<b>Pt</b> $\underline{5d^9} \underline{6s^1}$	<b>Au</b> $\underline{5d^{10}} \underline{6s^1}$	<b>Hg</b> $5d^{10} 6s^2$

1. Все d-элементы – металлы
2. Ионизация d-элементов происходит с отрывом, в первую очередь, s-электронов
3. В образовании химической связи всегда принимают участие d-орбитали
4. Сходство элементов в периодах и группах гораздо больше, чем у непереходных элементов

# Энергия орбиталей

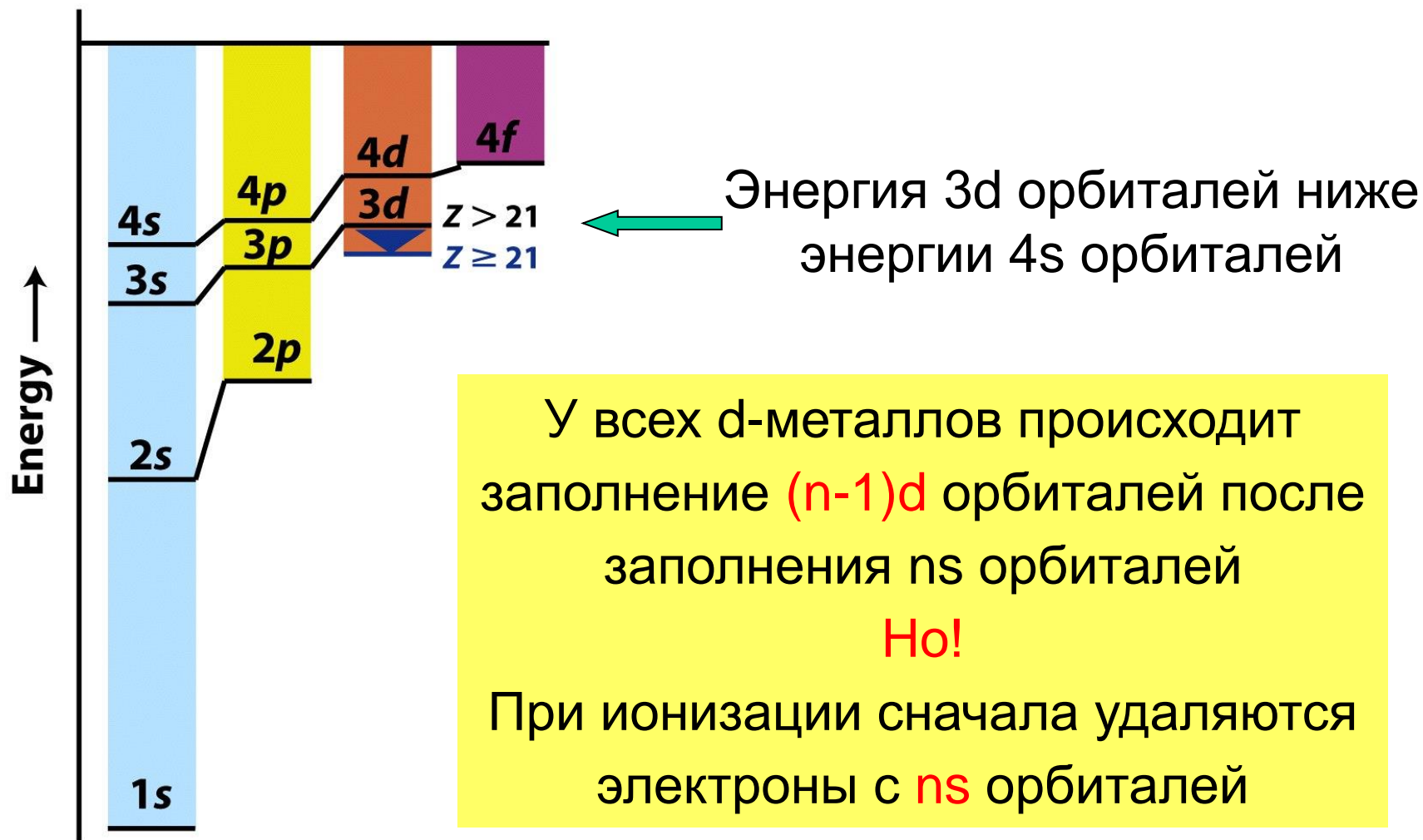


Figure 1-21

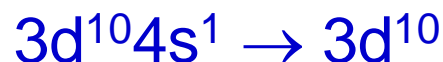
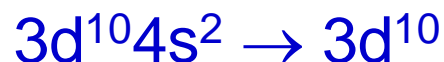
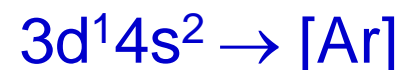
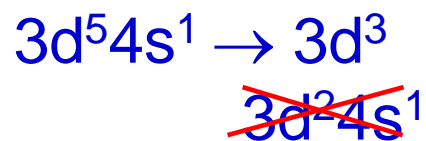
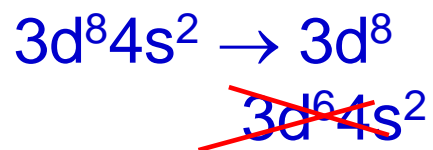
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Электронная конфигурация

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

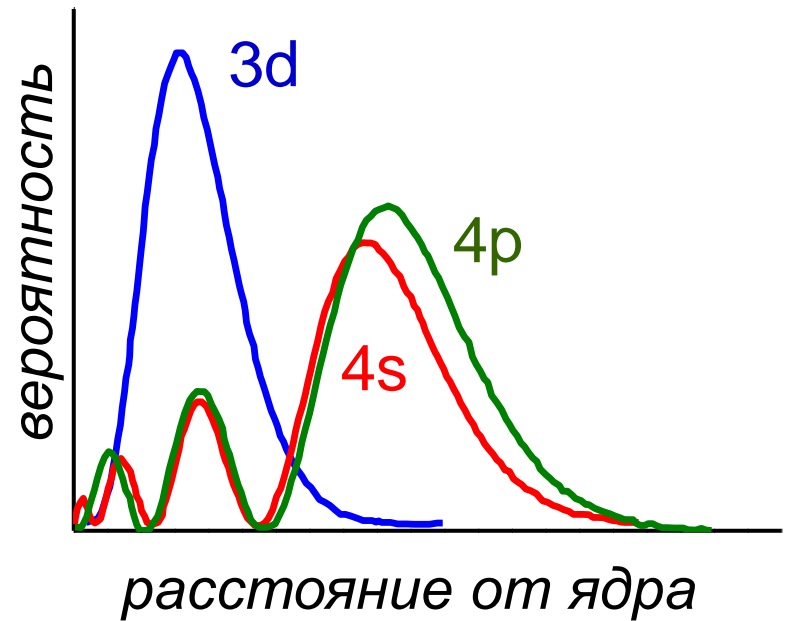
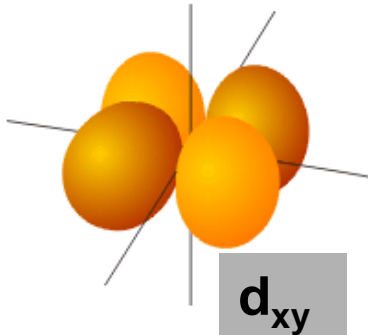
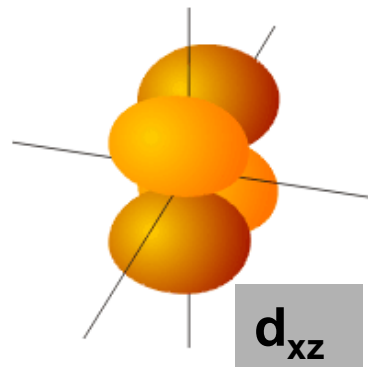
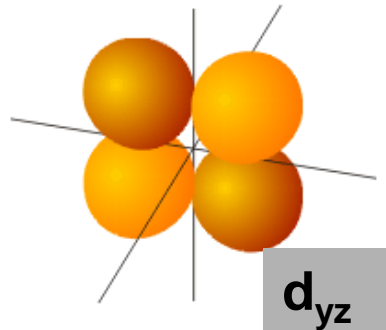
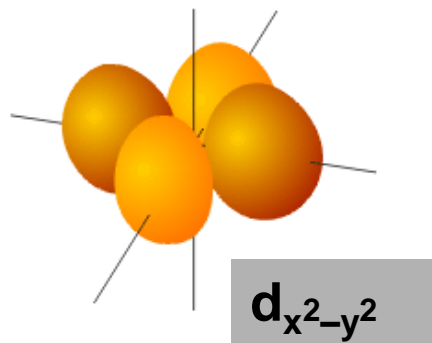
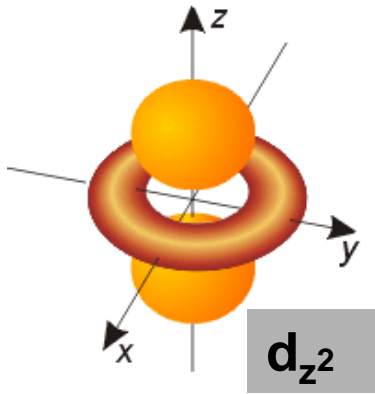
## Ионизация d-металлов



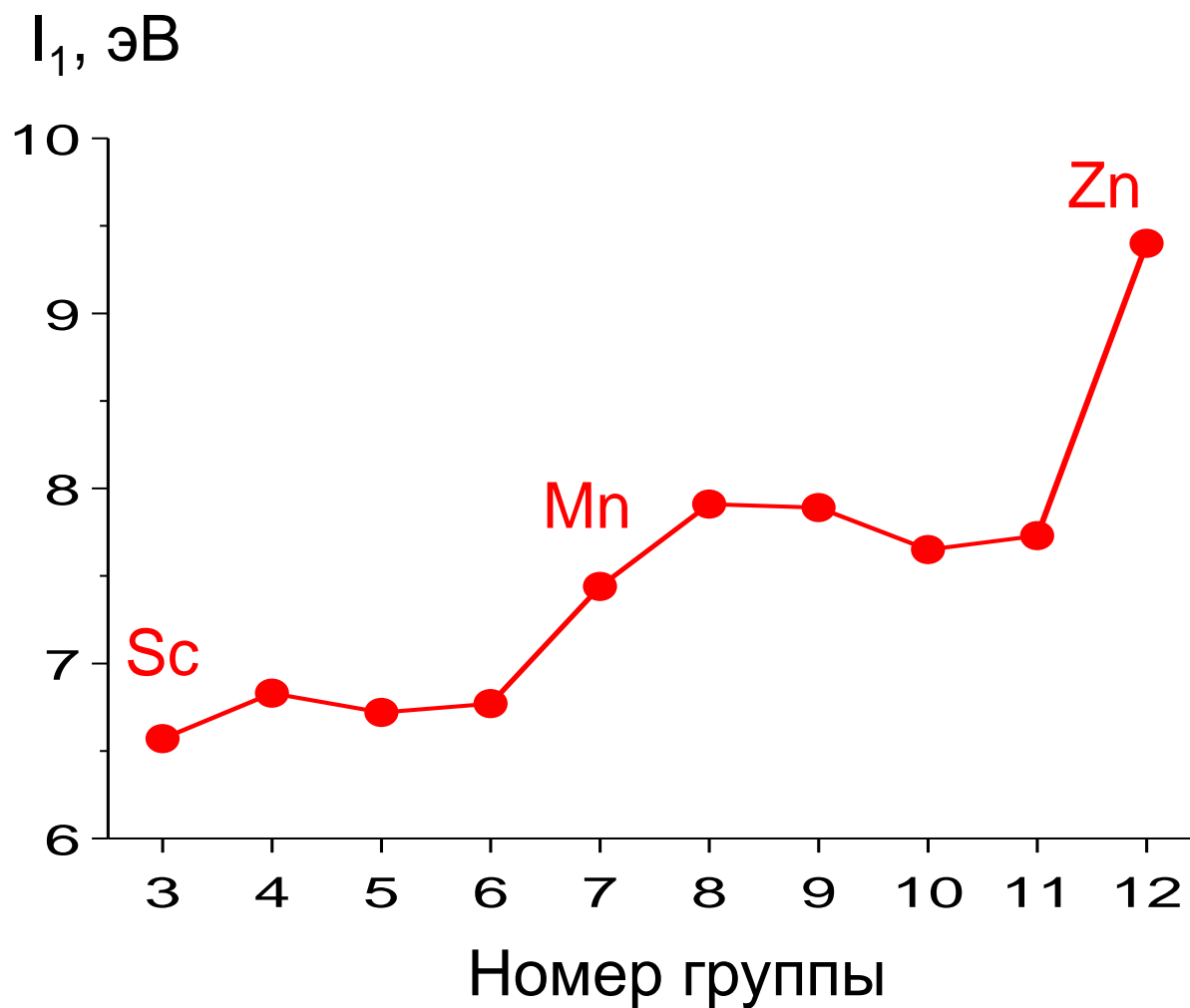


# *d*-орбитали

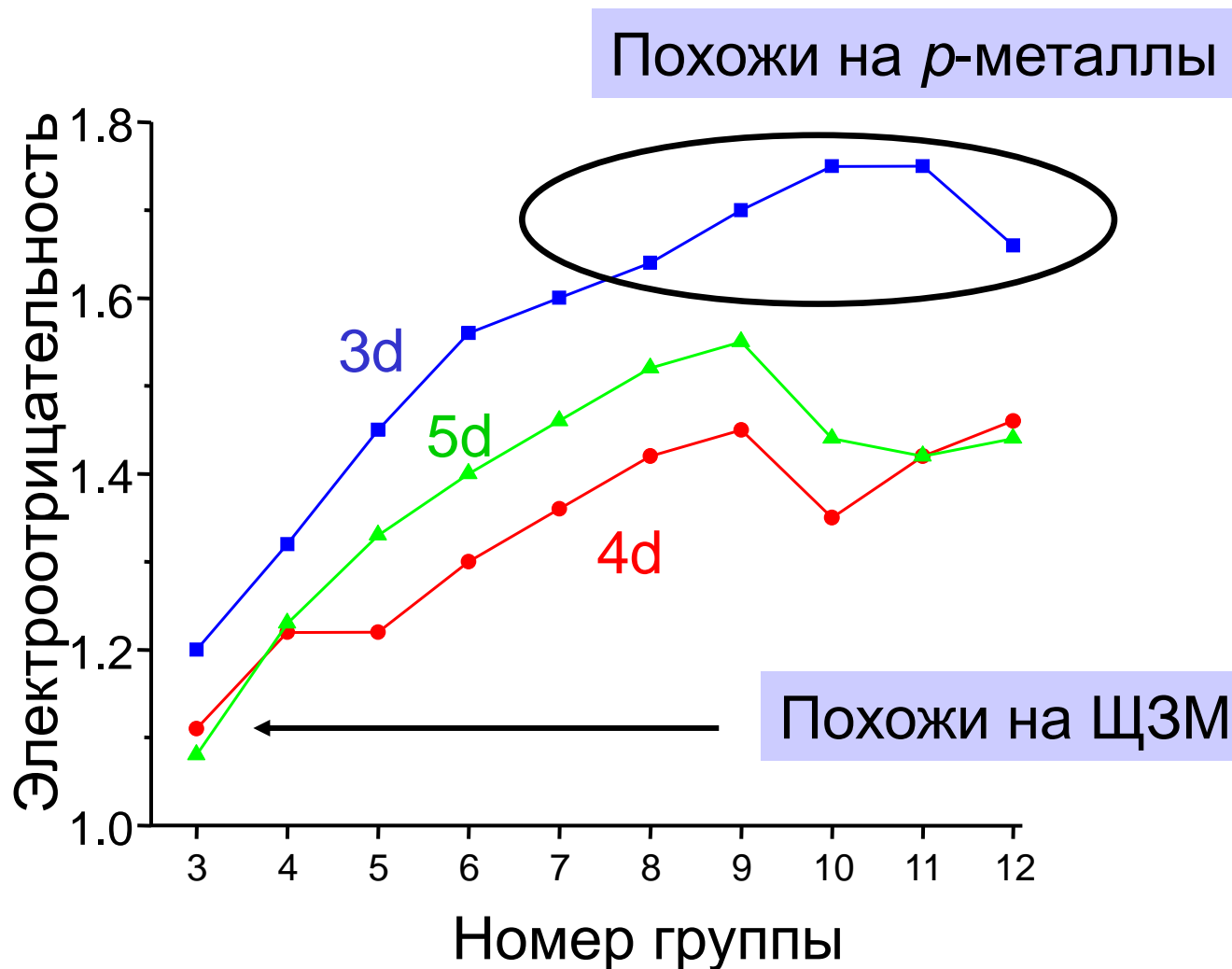
## *Форма d-орбиталей*



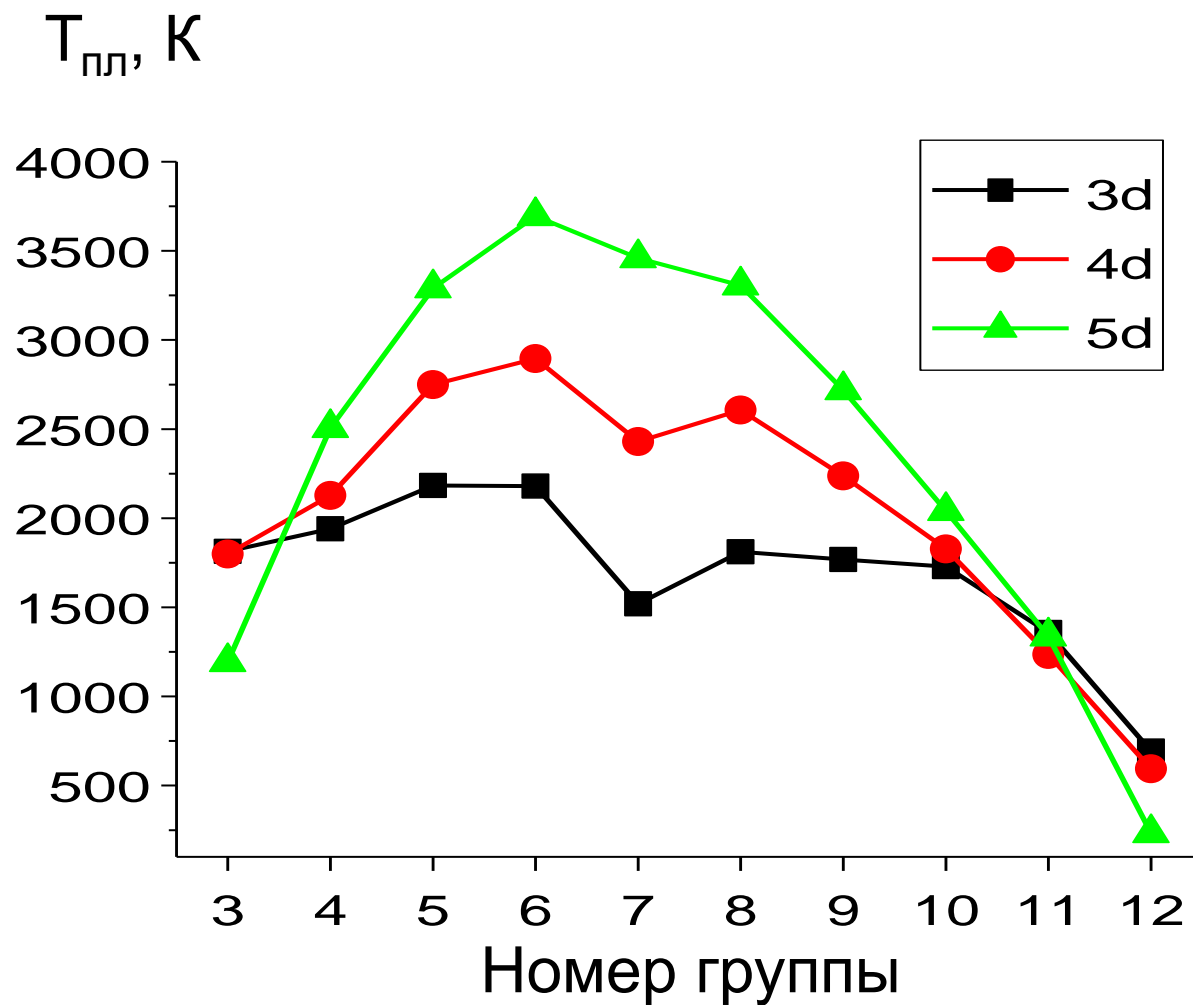
# Свойства *d*-элементов



# Свойства *d*-элементов



# Свойства переходных металлов





# Свойства переходных металлов

## Структурные типы d-металлов

3      4      5      6      7      8      9      10      11      12

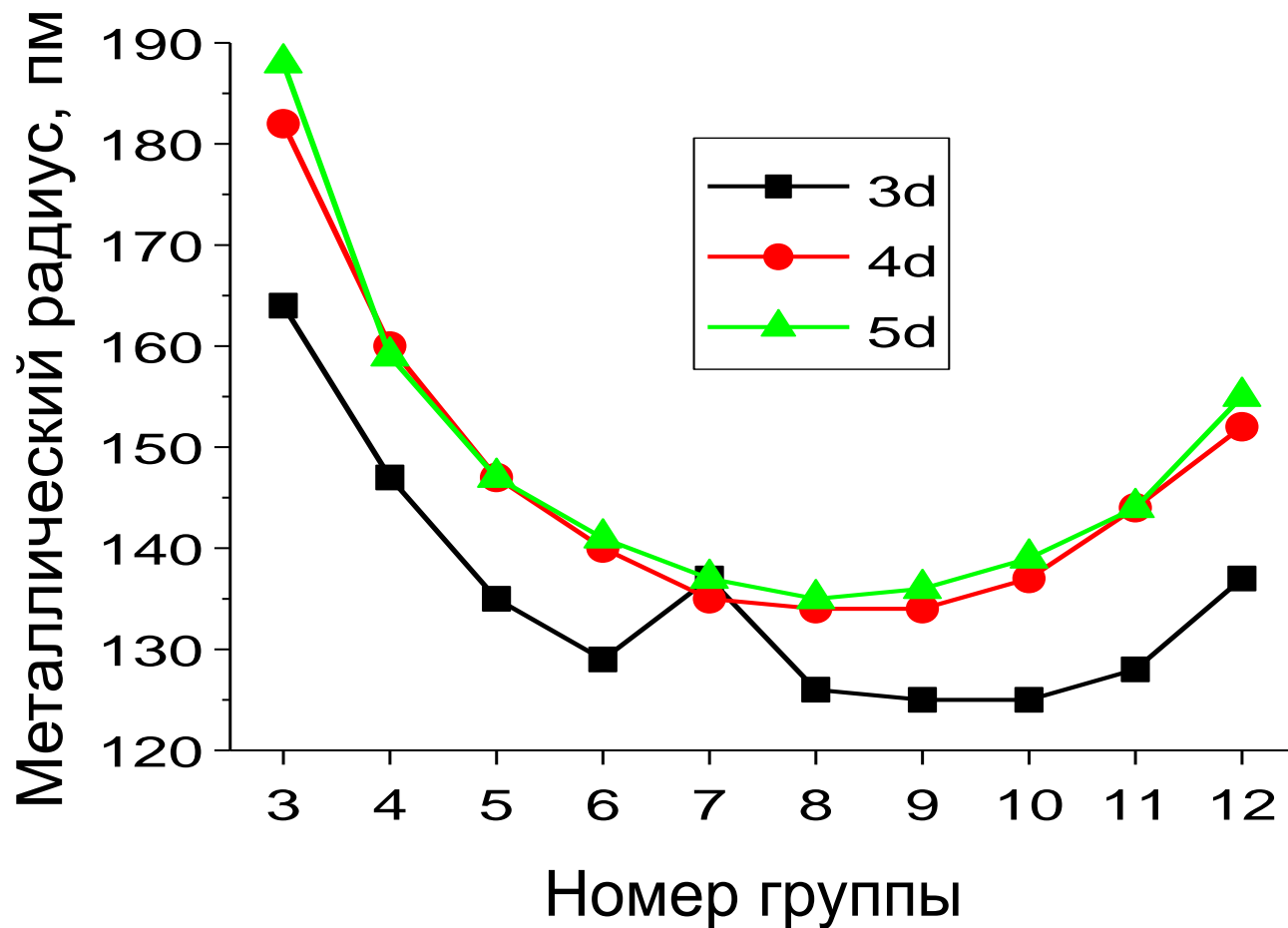
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

**Mg** – плотнейшая гексагональная упаковка

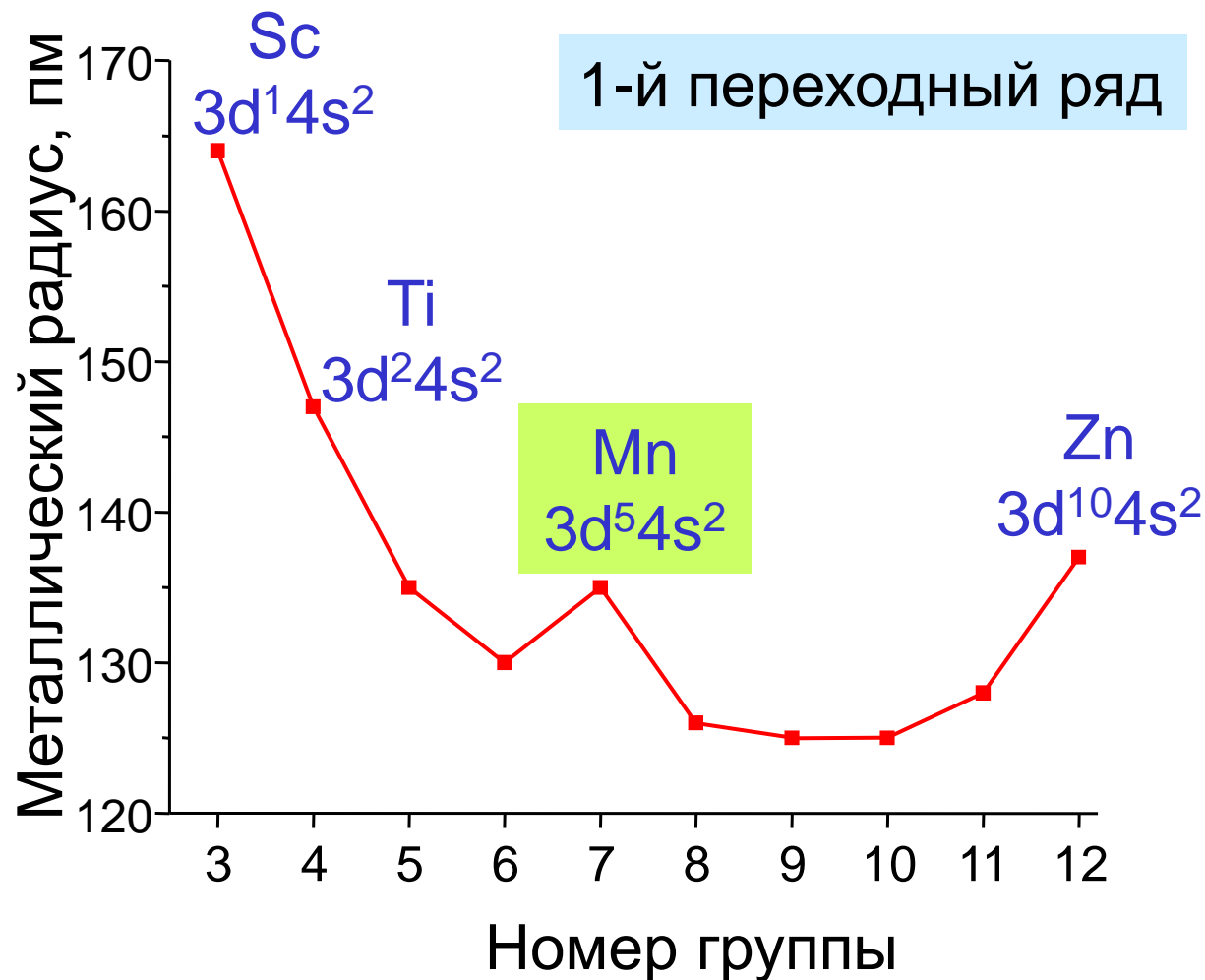
**Cu** – плотнейшая кубическая упаковка

**Fe** – кубическая объемоцентрированная упаковка

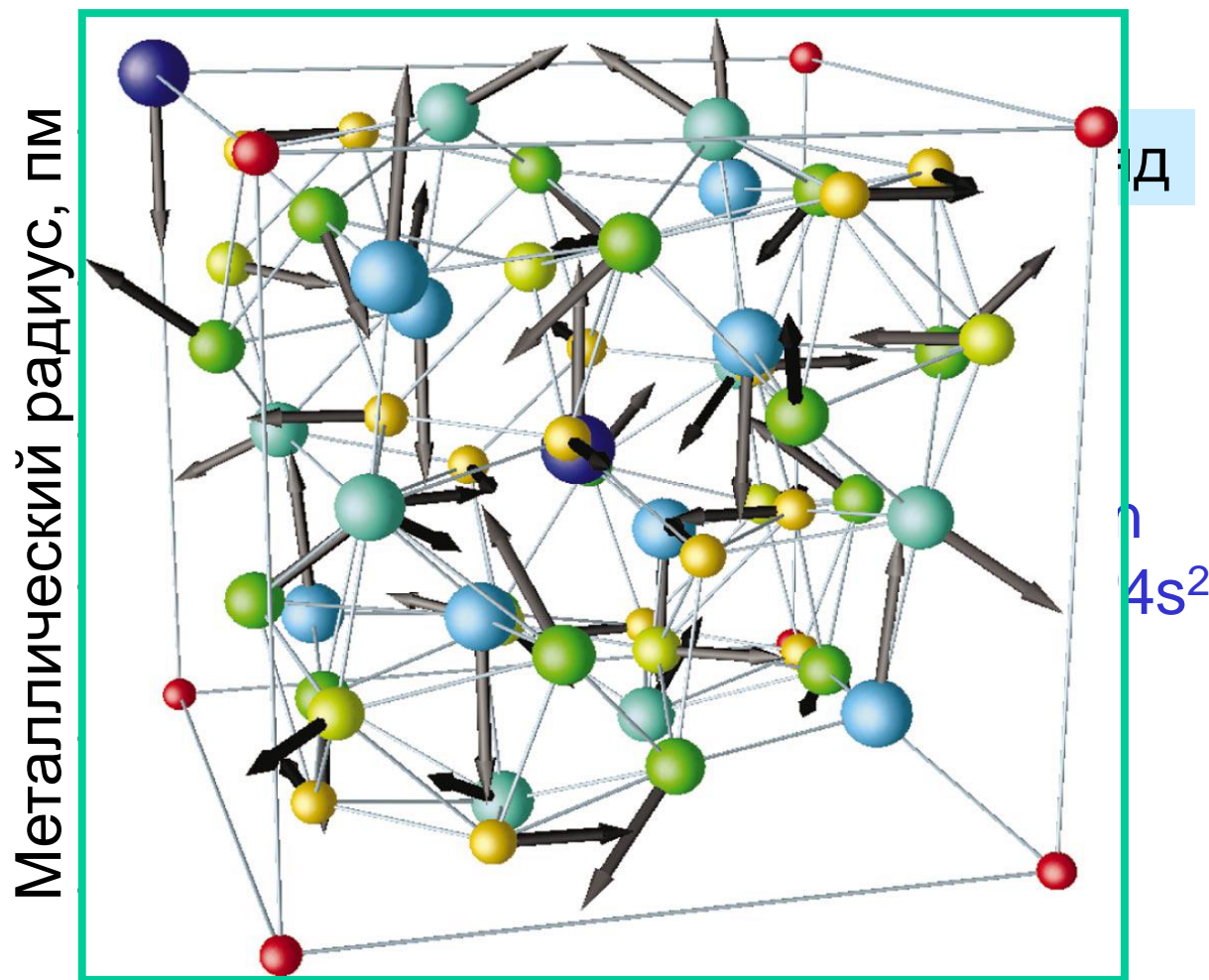
# Свойства переходных металлов



# Свойства переходных металлов



# Свойства переходных металлов

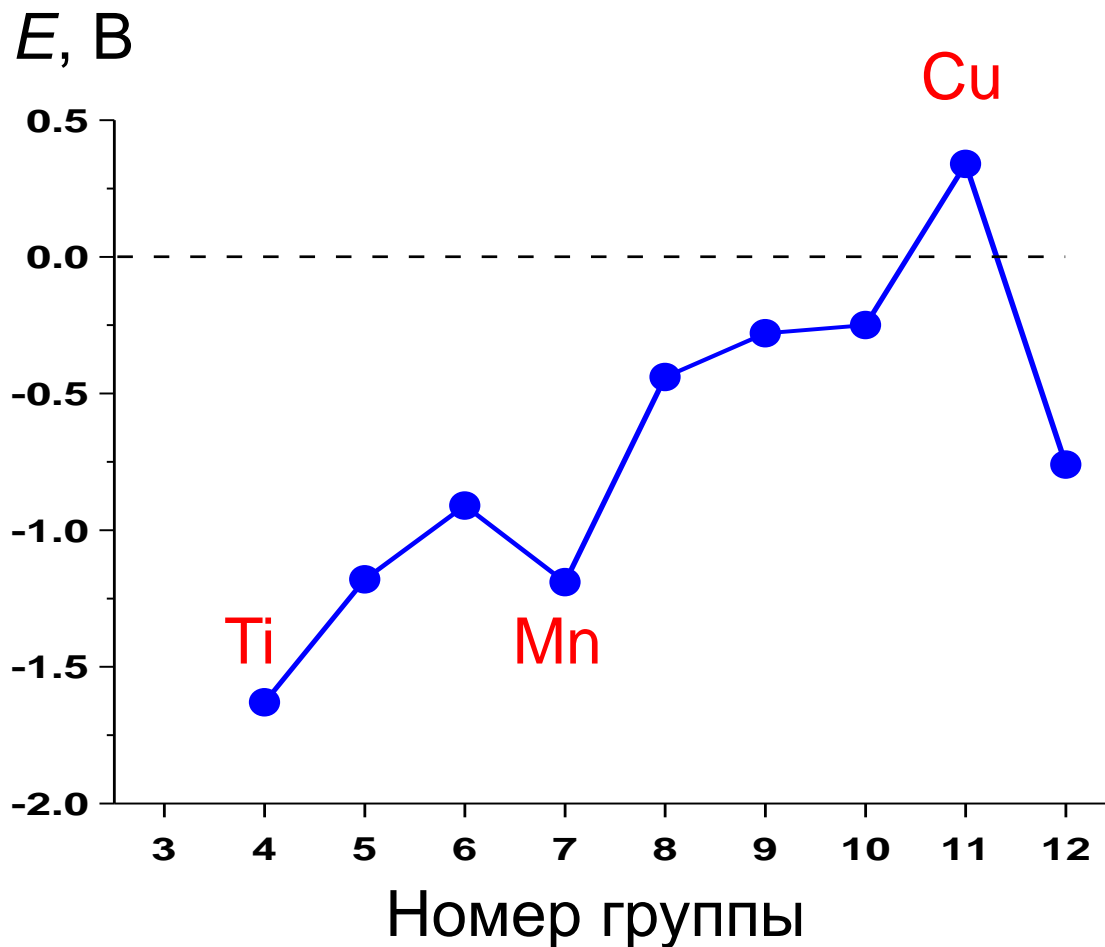


Особенности марганца связаны  
со сложной магнитной структурой



# Свойства переходных металлов

Электродный потенциал  $M^{2+}/M^0$

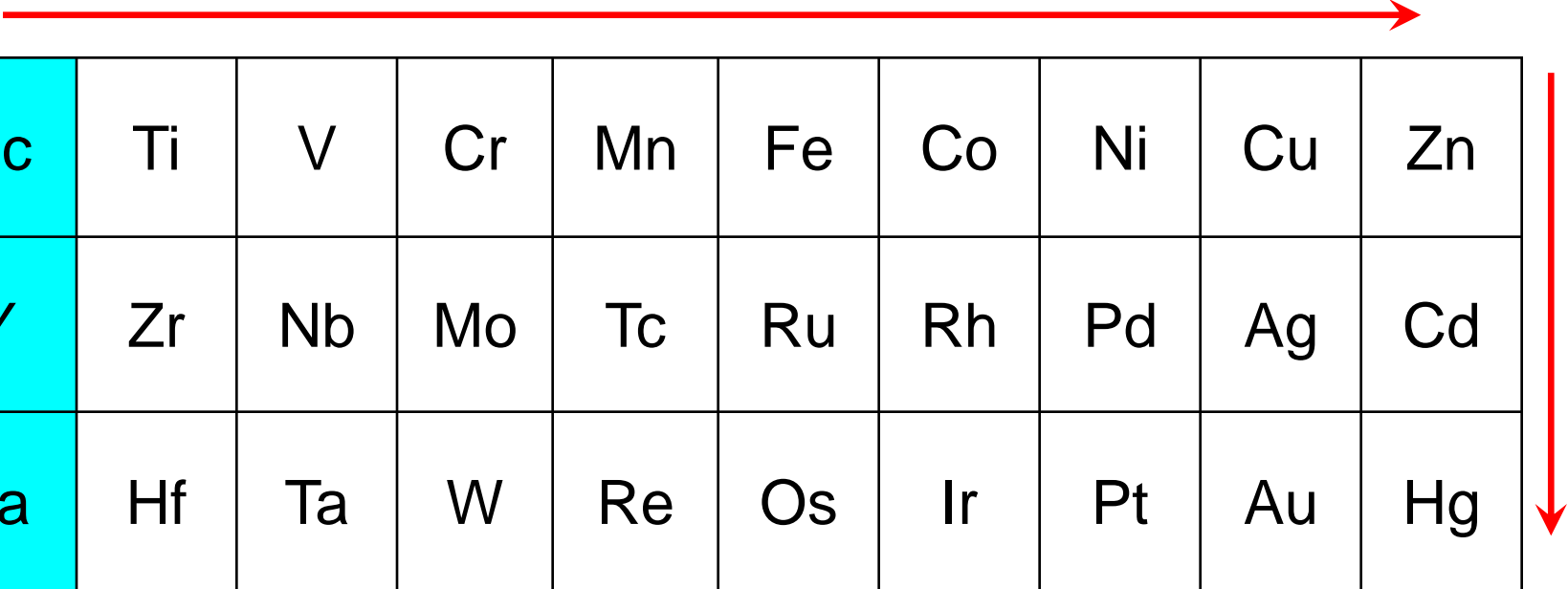


# Свойства переходных металлов

## Реакционная способность

3      4      5      6      7      8      9      10      11      12

*Уменьшение реакционной способности*

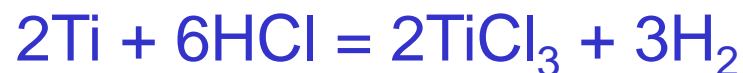


Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

# Свойства переходных металлов

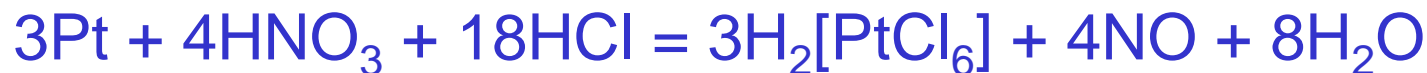
## Реакционная способность

1. 3d-металлы (кроме Cu) растворимы в  
кислотах-неокислителях

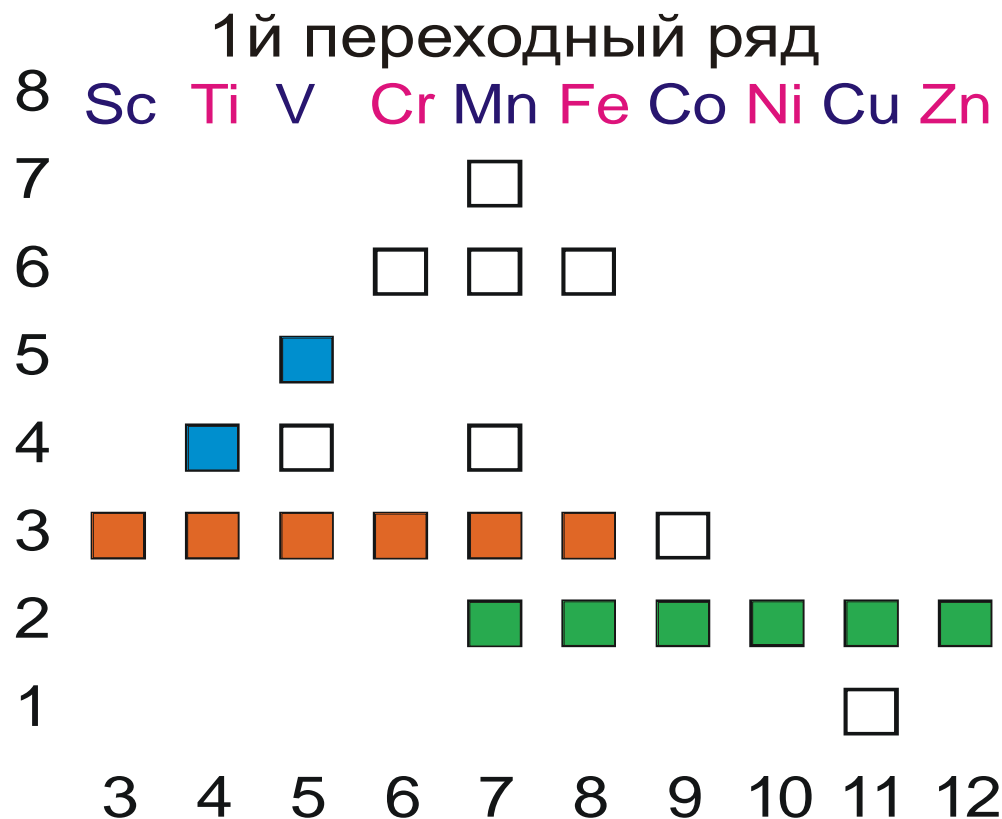


2. 4d и 5d-металлы нерастворимы в кислотах-неокислителях (кроме Y, La) и щелочах

3. 4d и 5d-металлы (кроме Ru, Os) растворяются при окислении в присутствии комплексообразователя



# Свойства переходных металлов



Характерная степень окисления +2



Характерная степень окисления +3



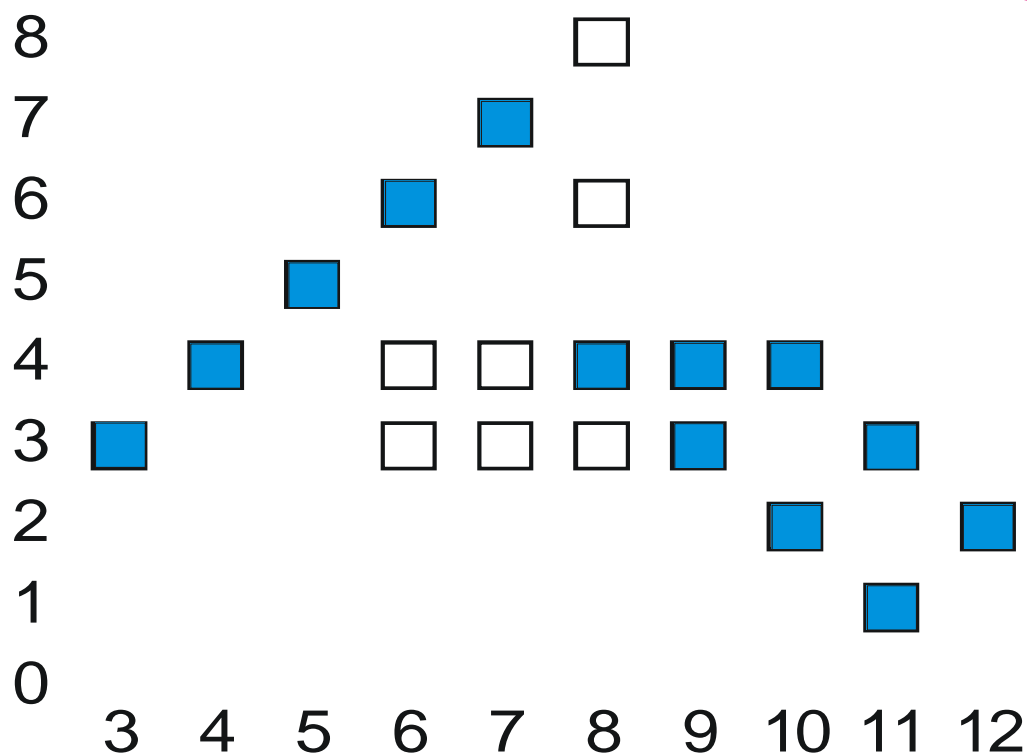
Характерная степень окисления, отличная от +2 и +3



# Свойства переходных металлов

2й и 3й переходные ряды

Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd  
La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg



Наиболее характерная степень окисления

# Элементы 3й группы

Только в 3-й группе  
рассматривается химия элемента  
7-го периода!

4	<b>Sc</b>	скандий
5	<b>Y</b>	иттрий
6	<b>La</b>	лантан
7	<b>Ac</b>	актиний

**Ac** радиоактивен,  $\tau$  ( $^{227}\text{Ac}$ ) = 21.7 года

# Металлы 3 группы

	Sc	Y	La	Ac
Ат. №	21	39	57	89
Ат. Масса	44.956	88.906	138.905	[227]
Эл. Конф.	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
R(ат.), пм	164	181	187	203
I <sub>1</sub> , эВ	6.54	6.38	5.58	5.17
I <sub>2</sub> , эВ	12.80	12.24	11.06	12.13
I <sub>3</sub> , эВ	24.74	20.52	19.18	19.70
χ(A-R)	1.20	1.11	1.08	1.00
C.O.	3	3	3	3

# Металлы 3 группы

Sc

Y

La

Ac

Ат. №

21

39

57

89

Ат. Масса

Эл. Конф.

R(ат.), пм

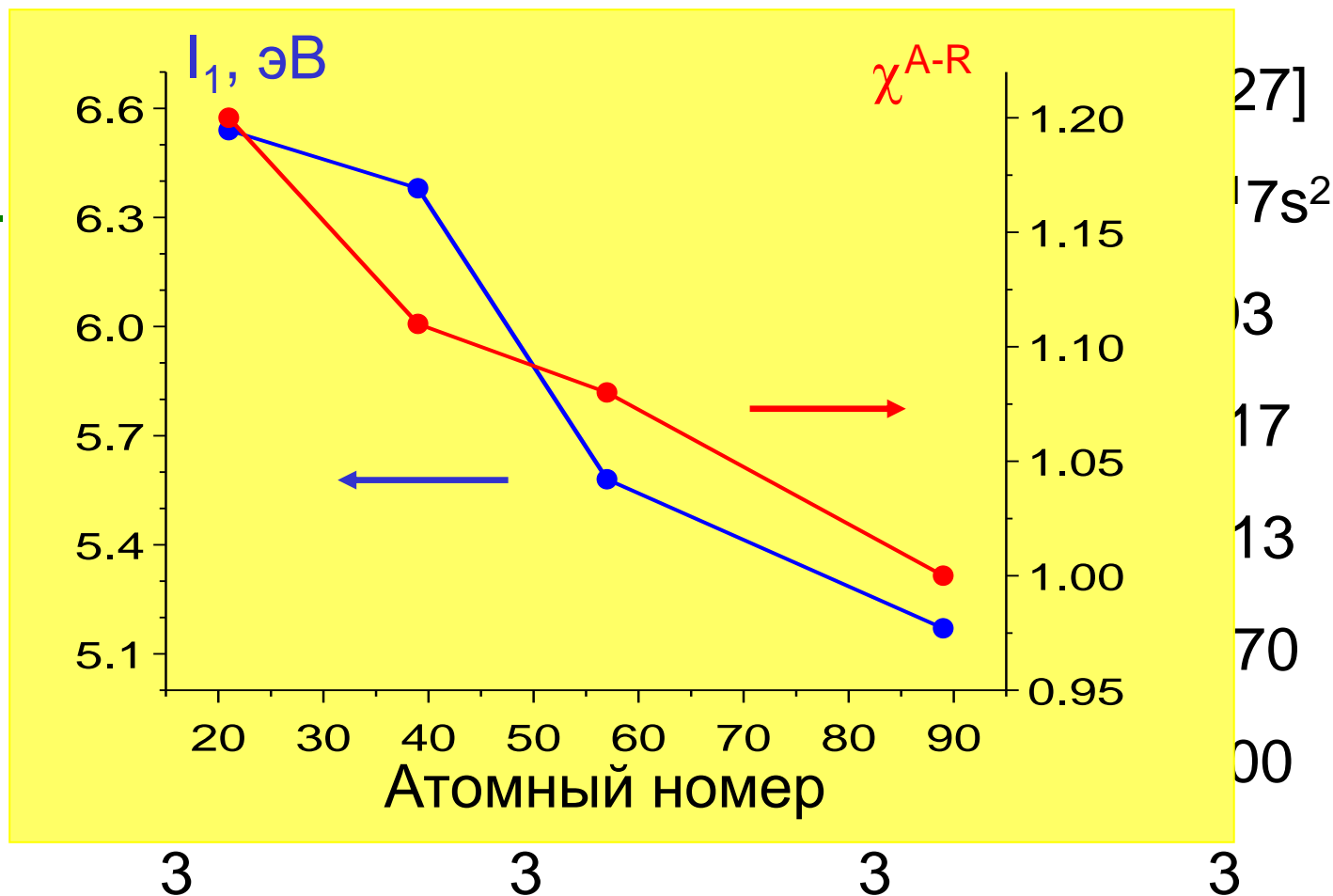
$I_1$ , эВ

$I_2$ , эВ

$I_3$ , эВ

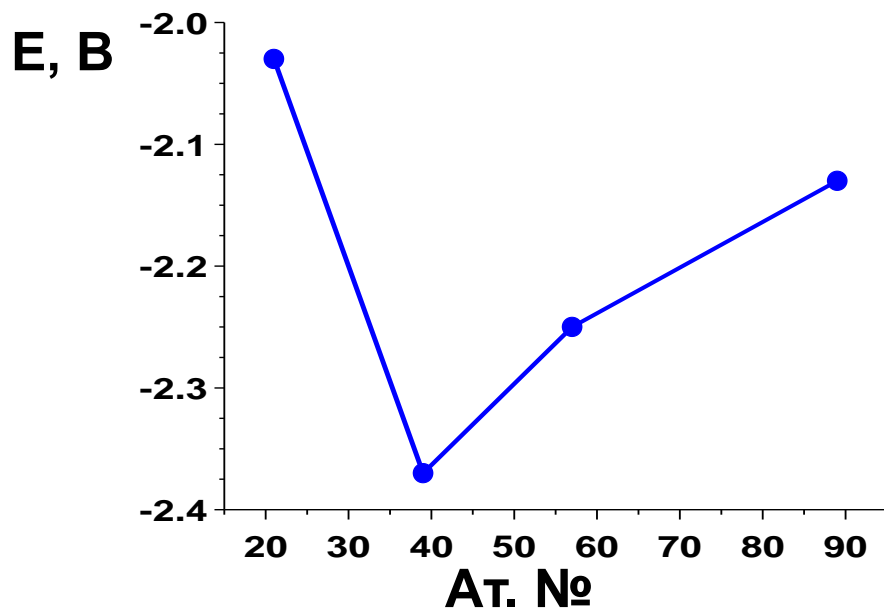
$\chi$ (A-R)

C.O.



# Свойства металлов

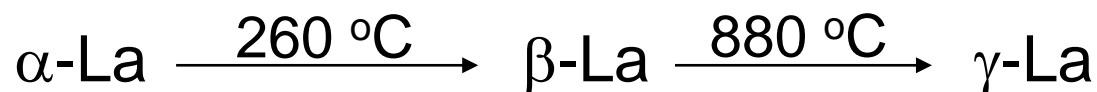
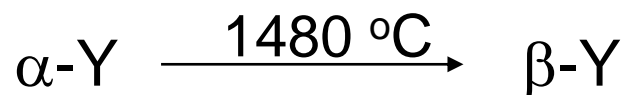
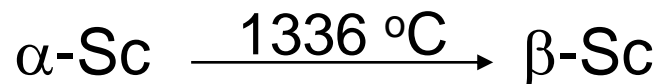
	Sc	Y	La	Ac
Т.пл., °C	1539	1522	920	1050
Т.кип., °C	2831	3260	3420	3300
d, г/см <sup>3</sup>	3.02	4.47	6.12	10.06
$E^0(M^{3+}/M^0)$ , В	-2.03	-2.37	-2.25	-2.13
Структура	Mg	Mg	Mg	Cu



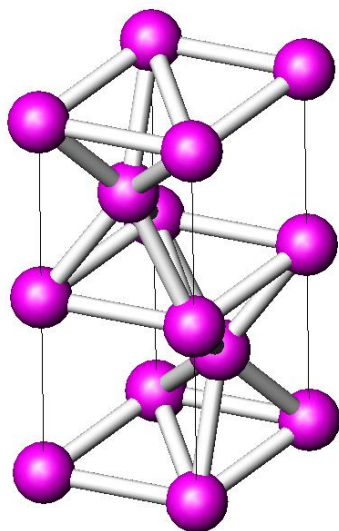
Активные металлы;  
для сравнения:

$$E(Mg^{2+}/Mg^0) = -2.38 \text{ В}$$

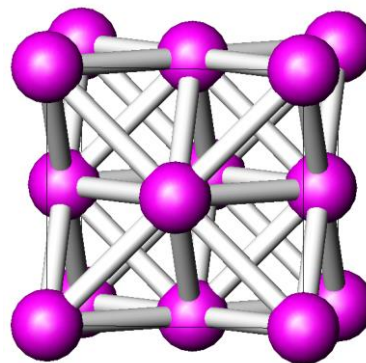
# Свойства металлов



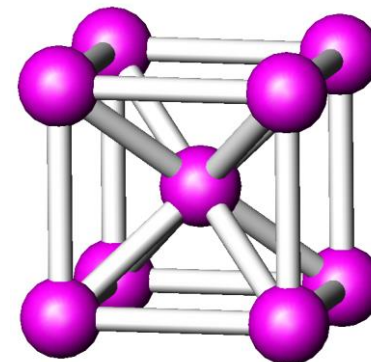
Фазовые переходы



$\alpha\text{-Sc}$ ,  $\alpha\text{-Y}$ ,  $\alpha\text{-La}$ :  
структура  $\text{Mg}$



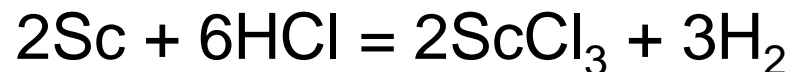
$\beta\text{-Sc}$ ,  $\beta\text{-Y}$ ,  $\beta\text{-La}$ ,  $\text{Ac}$ :  
структура  $\text{Cu}$



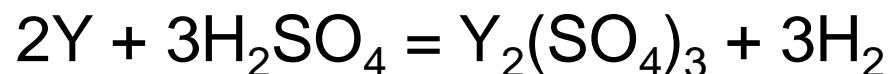
$\gamma\text{-La}$ :  
структура  $\alpha\text{-Fe}$

# Химические свойства

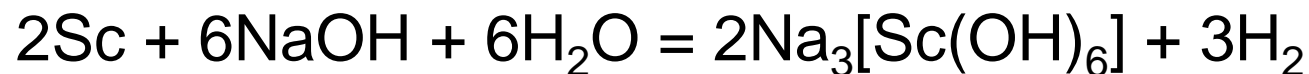
## 1. Реагируют с кислотами



$$E^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}^0) = -2.03 \text{ В}$$



## 2. Только Sc реагирует с щелочами



## 3. La, Ac реагируют с водой

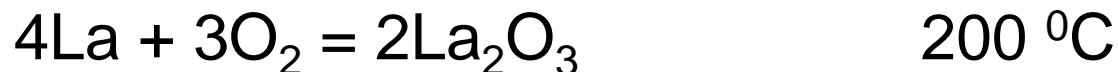


## 4. Все металлы покрываются оксидной пленкой на воздухе



# Химические свойства

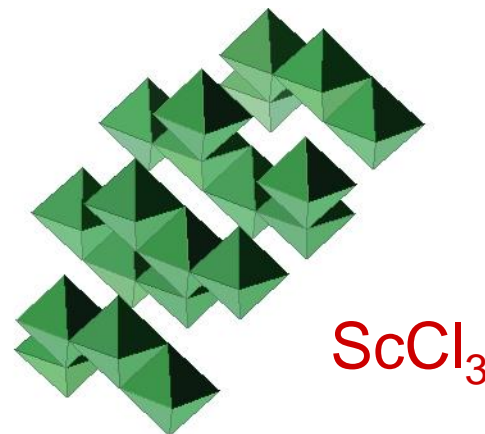
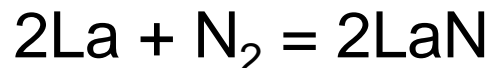
## 5. Горят в кислороде при нагревании



## 6. Реагируют с галогенами

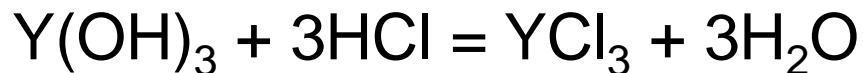
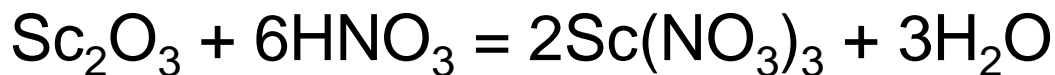
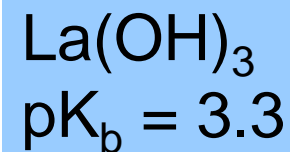


## 7. Реагируют с халькогенами, азотом, фосфором и водородом при нагревании



# Соединения Sc, Y, La, Ac

1. Образуют оксиды  $M_2O_3$  и гидроксиды  $M(OH)_3$
2. Только гидроксид скандия амфотерен, остальные – относительно сильные основания
3. Гидроксиды плохо растворимы в воде
4. Оксиды и гидроксиды легко растворяются в кислотах

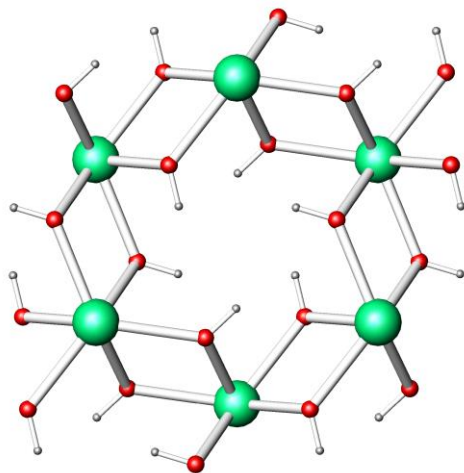


5. В растворах существуют аквакатионы



# Соединения Sc, Y, La, Ac

6.  $\text{Sc}(\text{OH})_3$     $\text{Y}(\text{OH})_3$     $\text{La}(\text{OH})_3$     $\text{Ac}(\text{OH})_3$



Полимерное строение

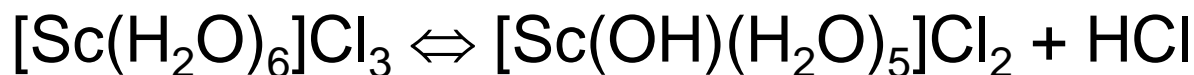
*Увеличение радиуса катиона*

*Увеличение способности к диссоциации*

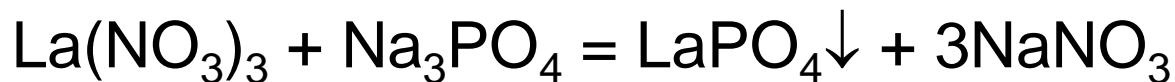
*Усиление основных свойств*

# Соединения Sc, Y, La, Ac

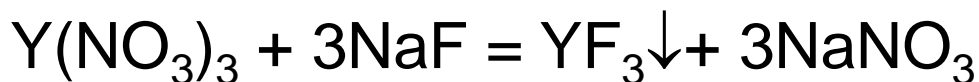
7. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе



8. Растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты; нерастворимы – фосфаты, карбонаты. Все – бесцветны

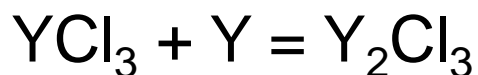


9. Известны все галогениды в степени окисления +3  
Все - тугоплавки  
Фториды плохо растворимы в воде

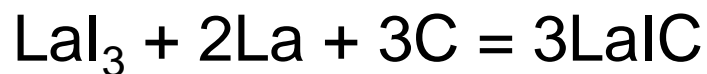


# Соединения Sc, Y, La, Ac

10. В «низших с.о.» образуются кластерные галогениды



и кластерные соединения включения

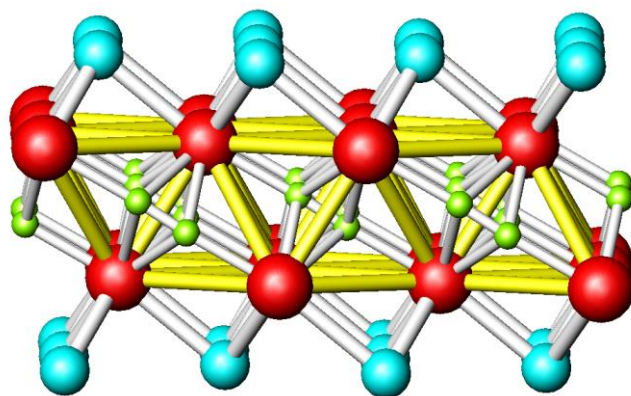


800 °C

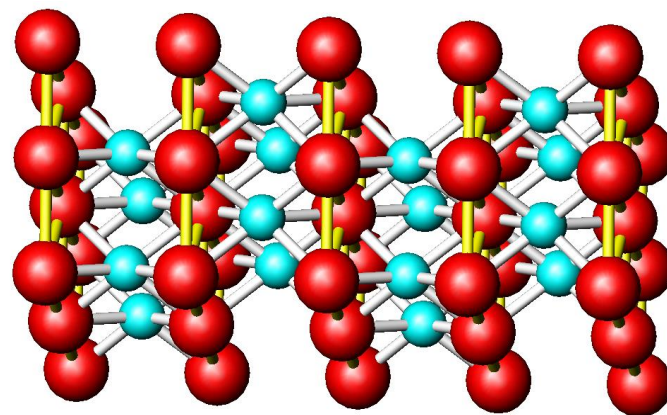
11. «Металлические» субгалогениды La



анизотропный проводник



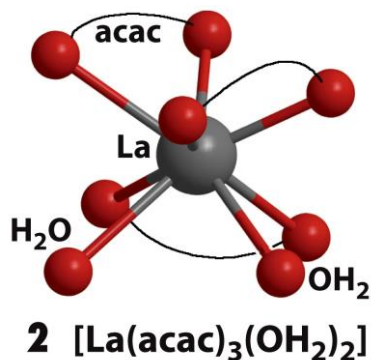
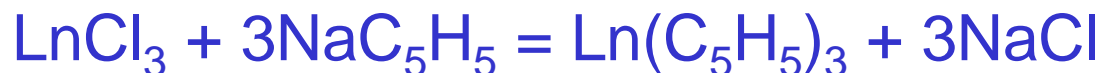
LaIC



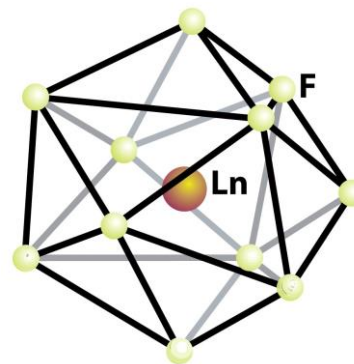
LaI

# Комплексы Sc, Y, La, Ac

1. Комплексы обычно неустойчивы, ЭСКП = 0
2. Высокие координационные числа – от 6 до 12
3. Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием M-L
4. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» комплексы лантанидов, в особенности хелатные



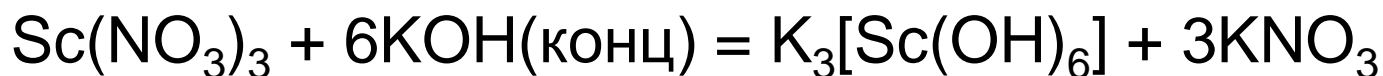
к.ч.=8



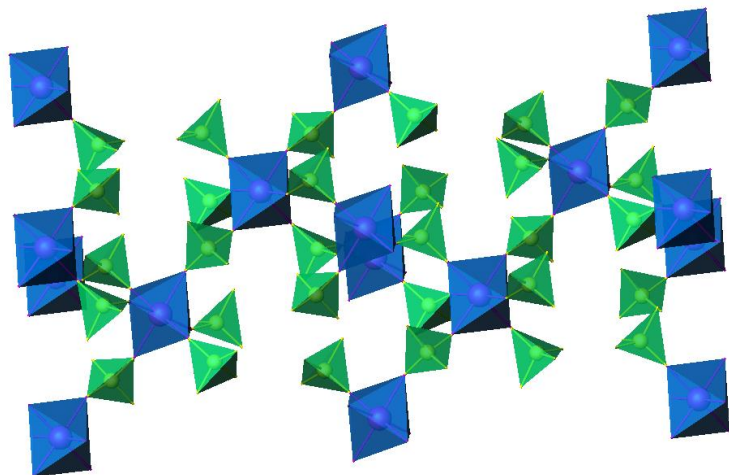
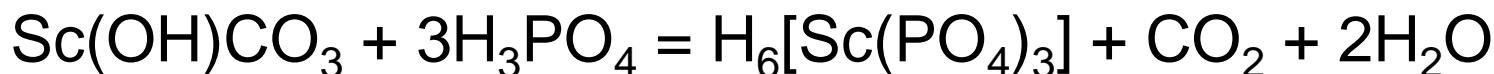
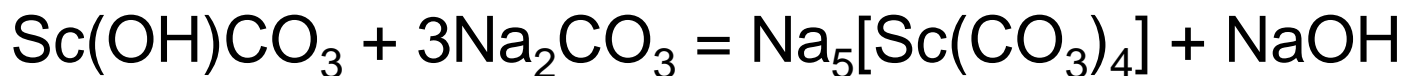
к.ч.=11

# Особенности Sc

1. Определяются наименьшим радиусом среди всех металлов 3й группы
2. Гидроксид амфотерен, соли гидролизуются в растворе



3. Образует относительно устойчивые комплексы

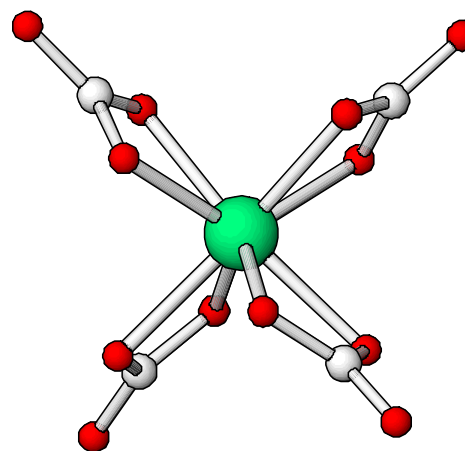
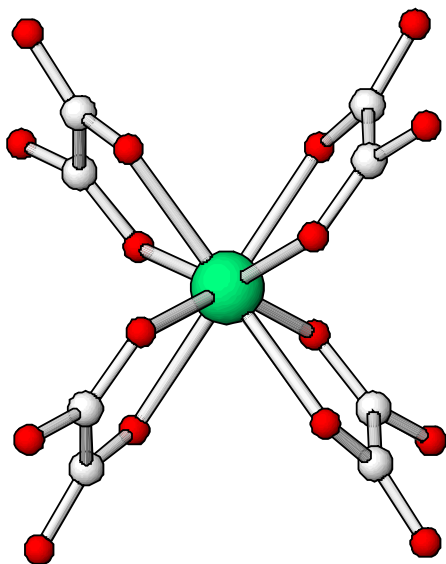
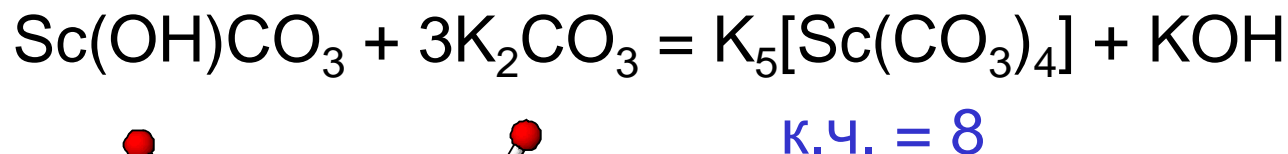
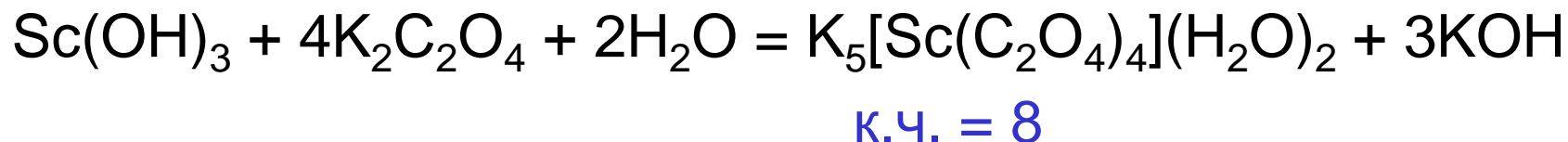


$\text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3]$   
полимерное строение



# Особенности Sc

4. Наиболее устойчивы комплексы Sc с хелатирующими лигандами, где донорный атом – O и к.ч. > 6



# Галогениды Sc

## 1. Галогениды Sc(III)

	ScF <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>	ScBr <sub>3</sub>	ScI <sub>3</sub>
Т.пл., К	1825	1123 (субл)	1202 (субл)	1002 (субл)
Цвет	белый	белый	белый	желтый
Растворимость	Н	Р	Р	Р
Структура	ReO <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>

---

## 2. Устойчивы только фторокомплексы



## 3. Известны кластерные субгалогениды



# Галогениды Sc

## 1. Галогениды Sc(III)

Т.пл.

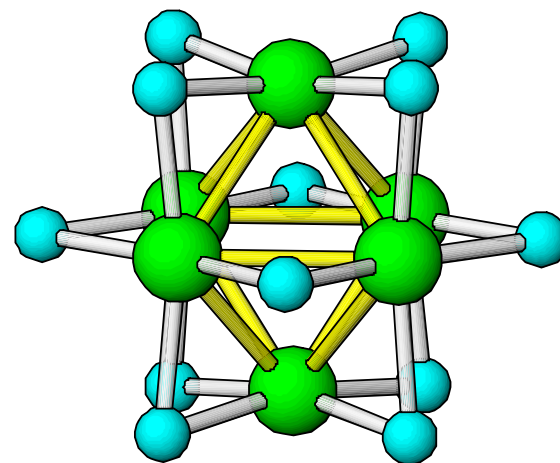
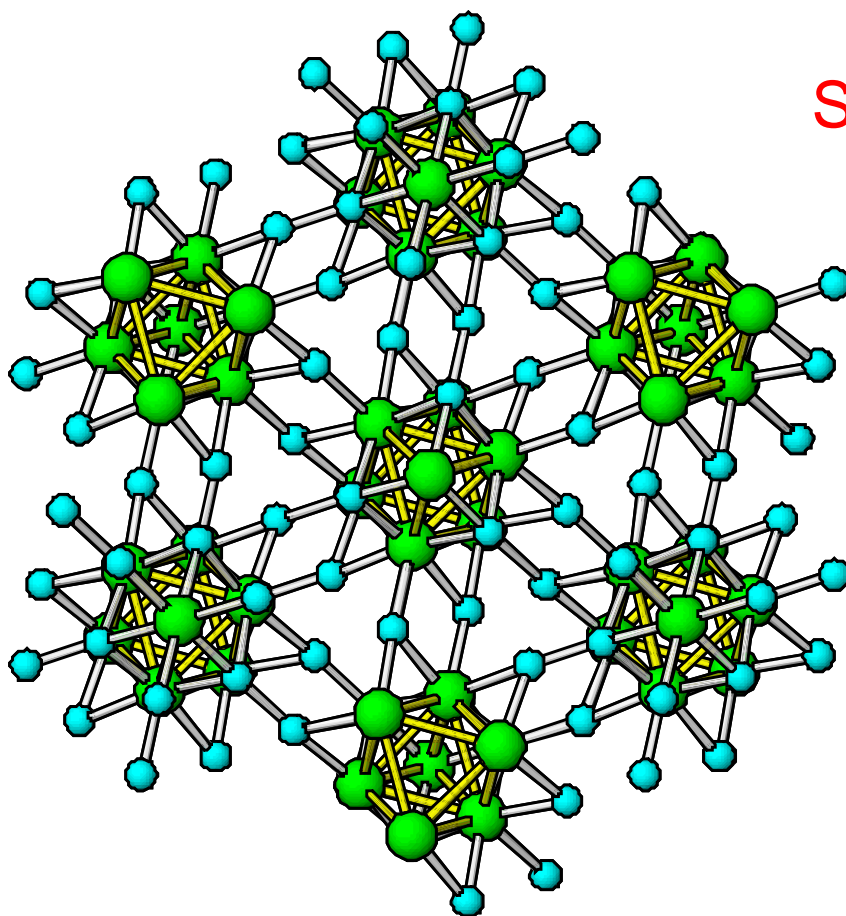
Цвет

Раств

Струк

2. Ус

Sc<sub>2</sub>



## 3. Известны кластерные субгалогениды



# Получение и применение Sc

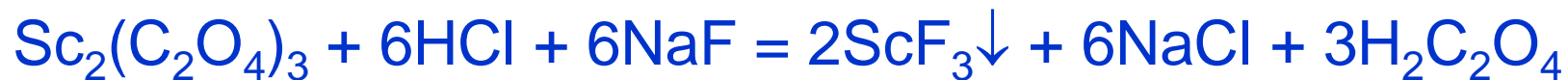
1. Известны минералы:

тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

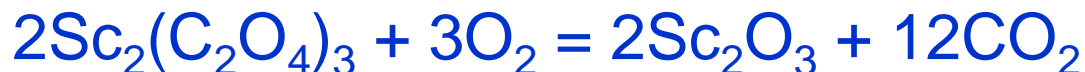
стерреттит  $\text{Sc}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , не имеющий промышленного значения



2. Получение: из отходов производства титана, алюминия - выделяют в виде  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$



3. Значительная часть скандия получается и используется в виде оксида:



# Получение и применение Sc

## 4. Основное использование:

- присадка к сплавам магния, алюминия и хрома для повышения прочности и устойчивости к окислению: в авиатехнике

- легирование сверхтвердых материалов

- оксидные лазерные материалы

- источники света высокой интенсивности

## 5. Основное преимущество скандия – полное отсутствие токсичности