

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

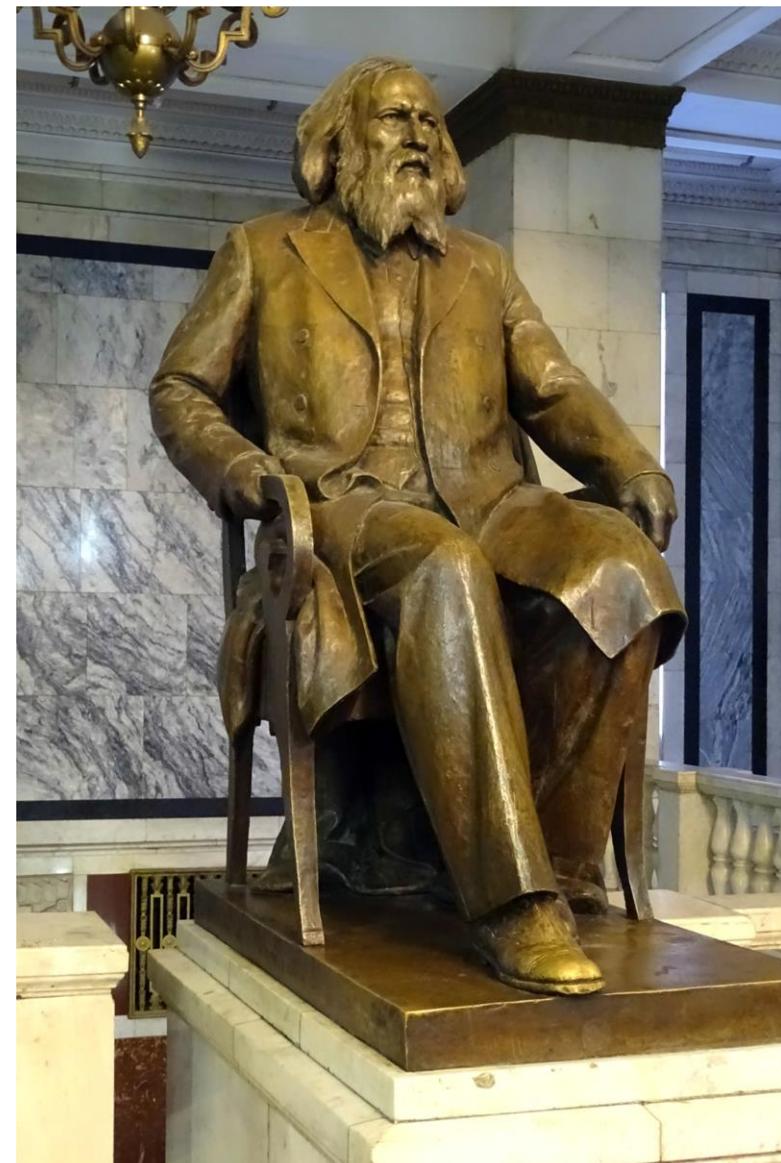


монетные металлы

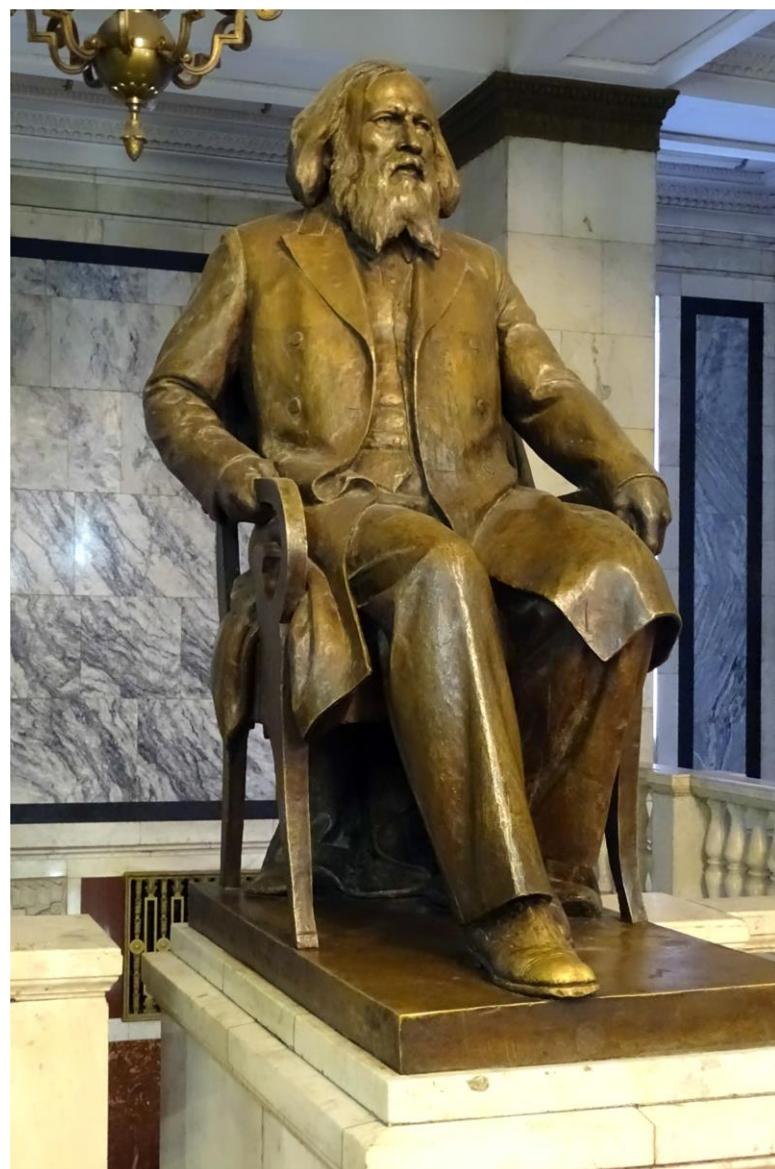
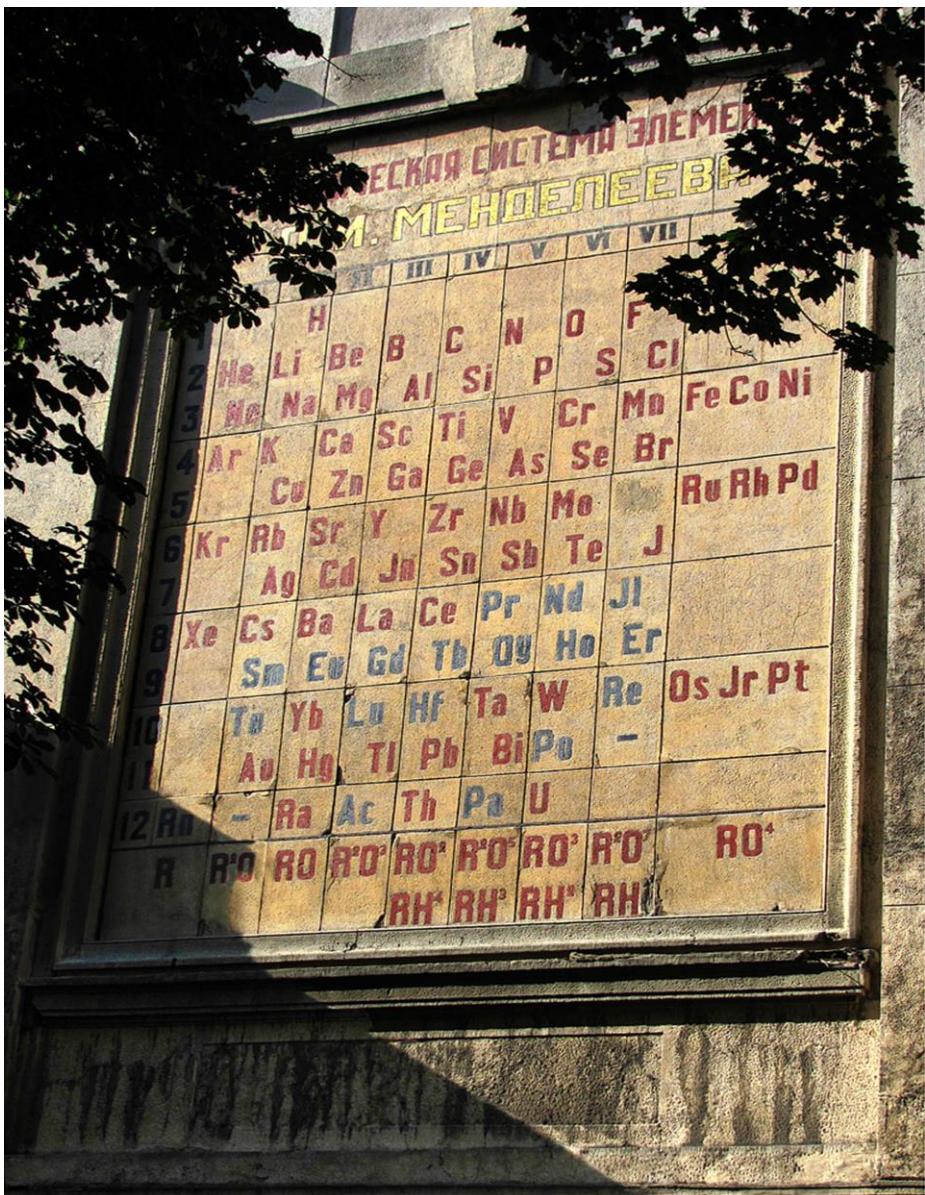
Изменение электронной конфигурации:

от [Ng] (n-1) d^1 ns²
до [Ng] (n-1) d^{10} ns²

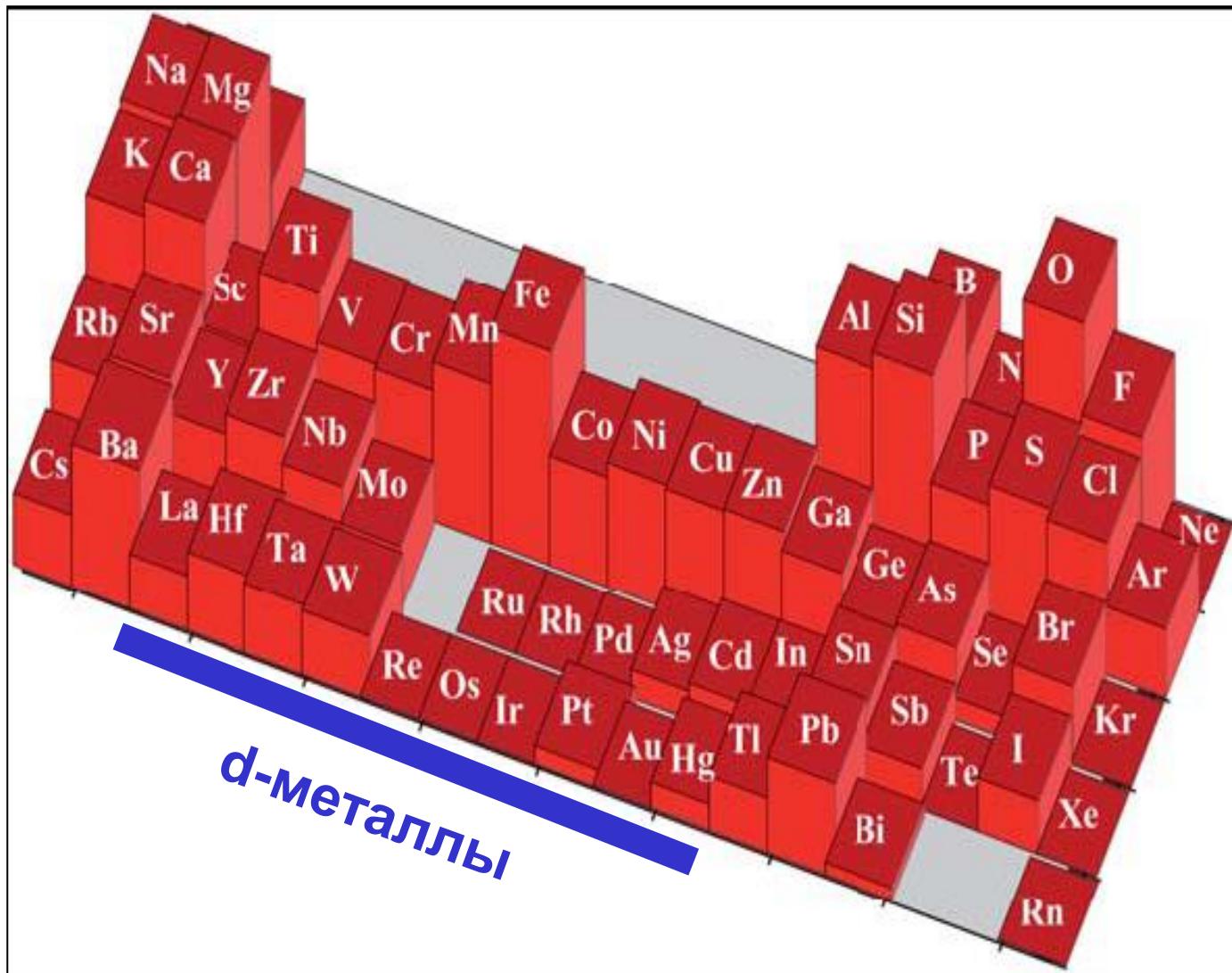
d-металлы в ПС



d-металлы в ПС



d-металлы в земной коре



Переходные металлы

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $\underline{3d^5} \underline{4s^1}$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $\underline{3d^{10}} \underline{4s^1}$	Zn $3d^{10}4s^2$
Y $4d^15s^2$	Zr $4d^25s^2$	Nb $\underline{4d^4} \underline{5s^1}$	Mo $\underline{4d^5} \underline{5s^1}$	Tc $\underline{4d^6} \underline{5s^1}$	Ru $\underline{4d^7} \underline{5s^1}$	Rh $\underline{4d^8} \underline{5s^1}$	Pd $\underline{4d^{10}} \underline{5s^0}$	Ag $\underline{4d^{10}} \underline{5s^1}$	Cd $4d^{10}5s^2$
La $5d^16s^2$	Hf $5d^26s^2$	Ta $5d^36s^2$	W $5d^46s^2$	Re $5d^56s^2$	Os $5d^66s^2$	Ir $5d^76s^2$	Pt $\underline{5d^9} \underline{6s^1}$	Au $\underline{5d^{10}} \underline{6s^1}$	Hg $5d^{10}6s^2$

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

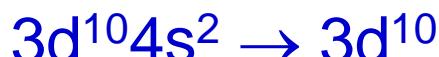
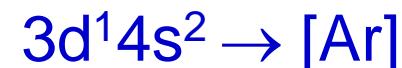
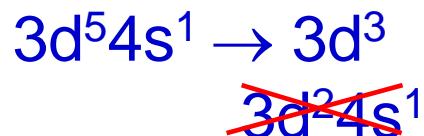
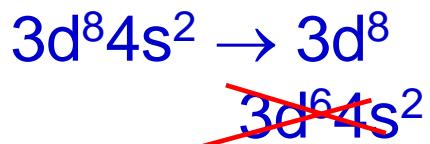
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

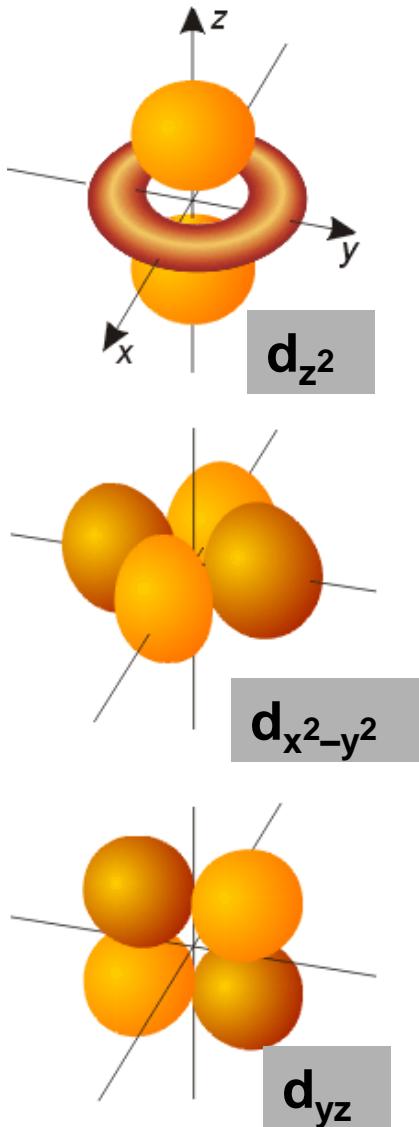
Электронная конфигурация

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

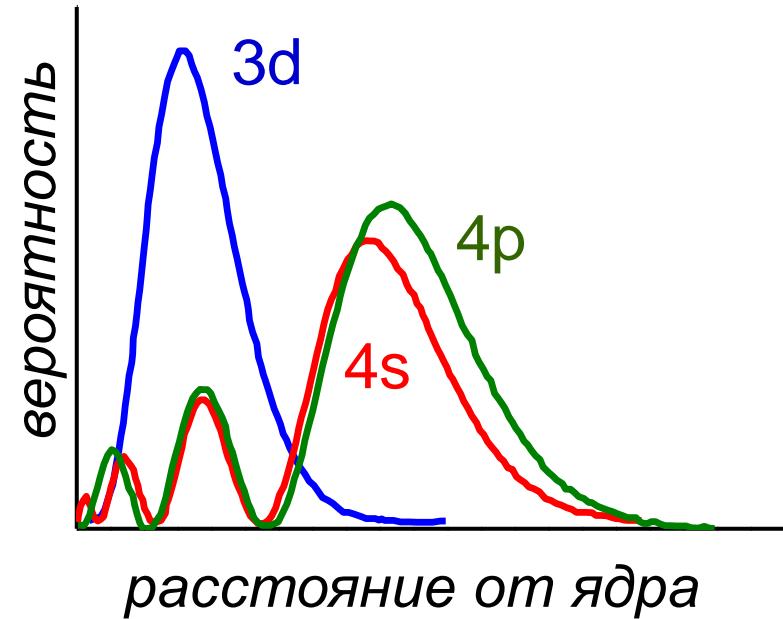
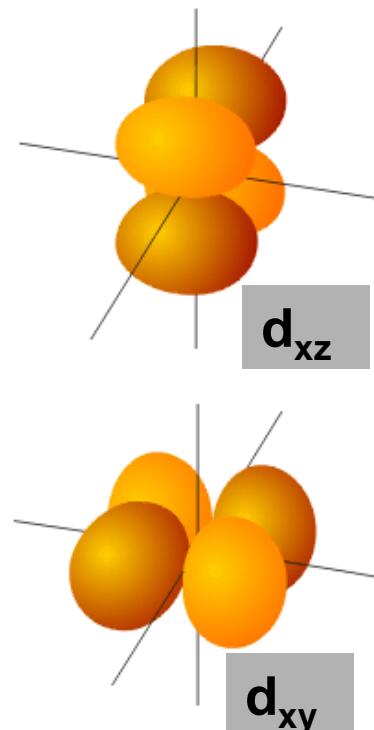
Ионизация d-металлов



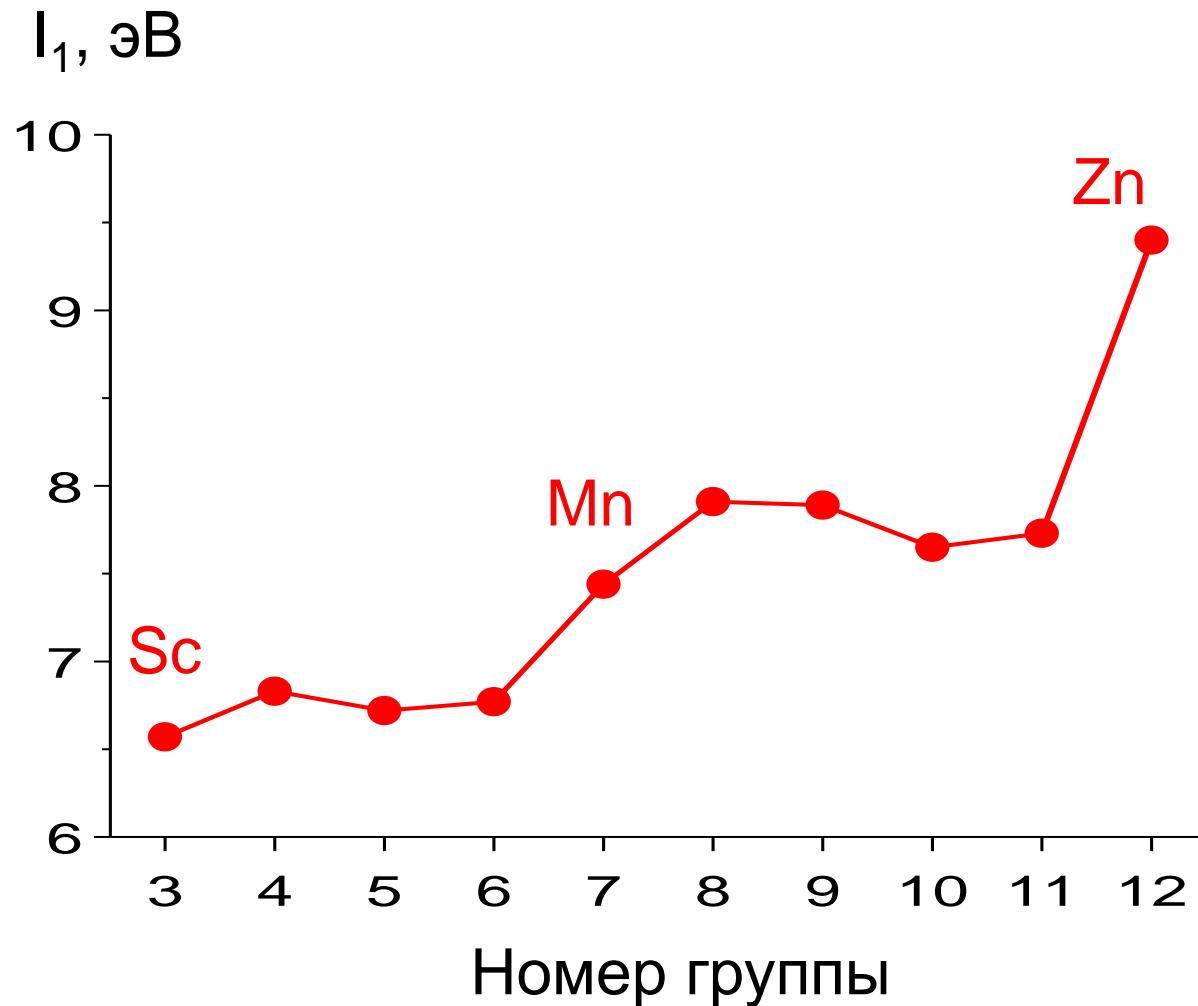
d-орбитали



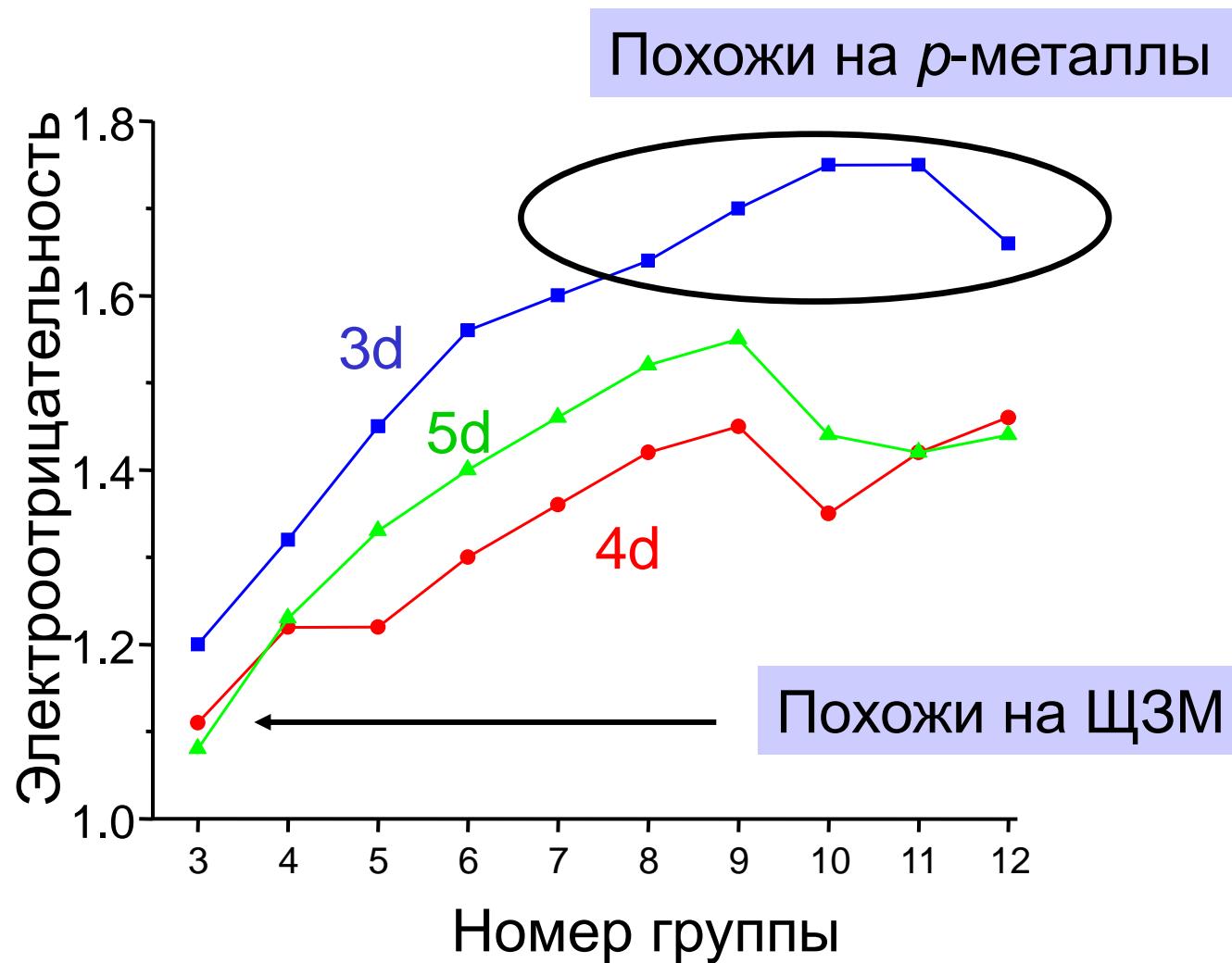
Форма d-орбиталей



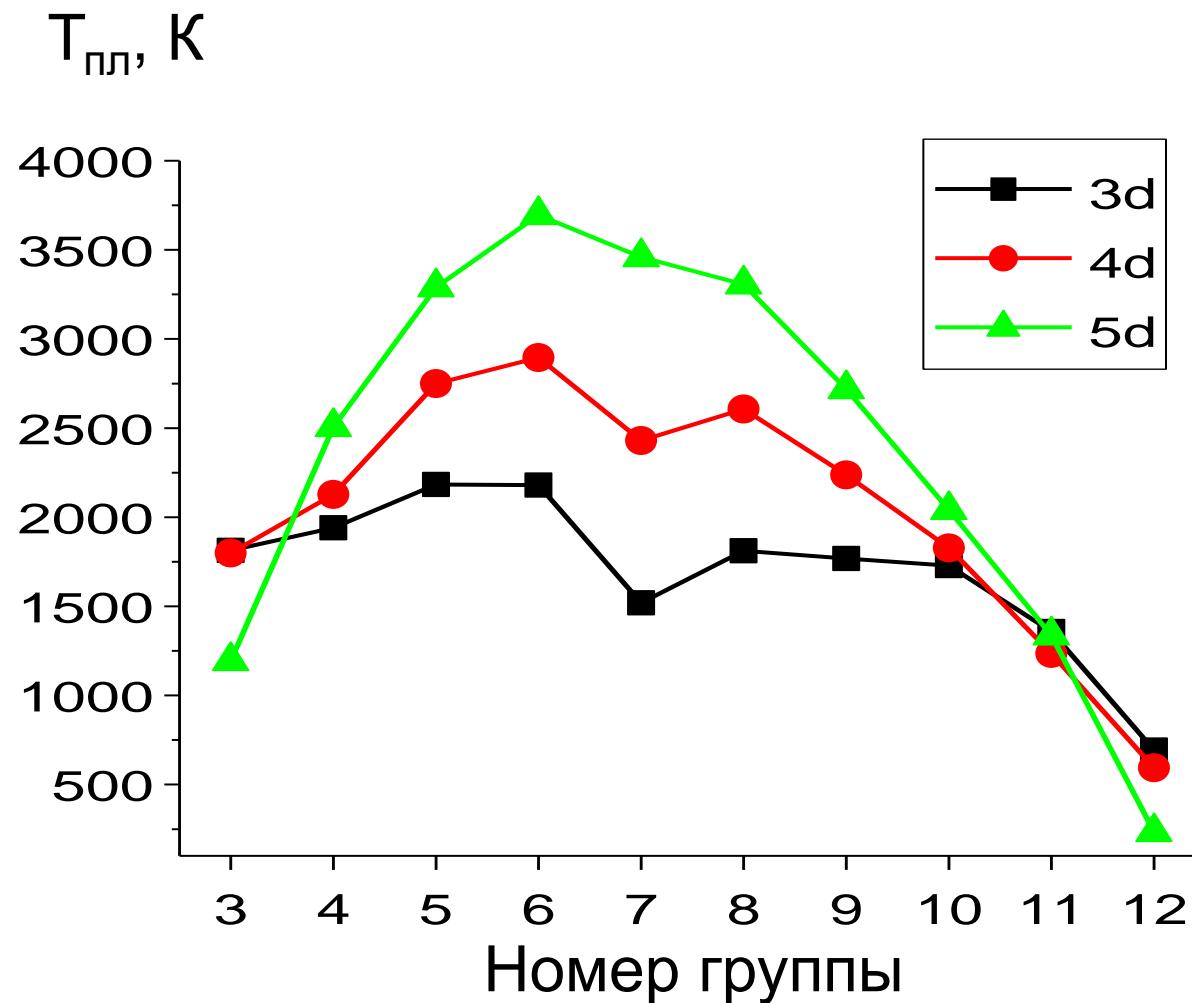
Свойства d -элементов



Свойства d -элементов



Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов

Структурные типы d-металлов

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

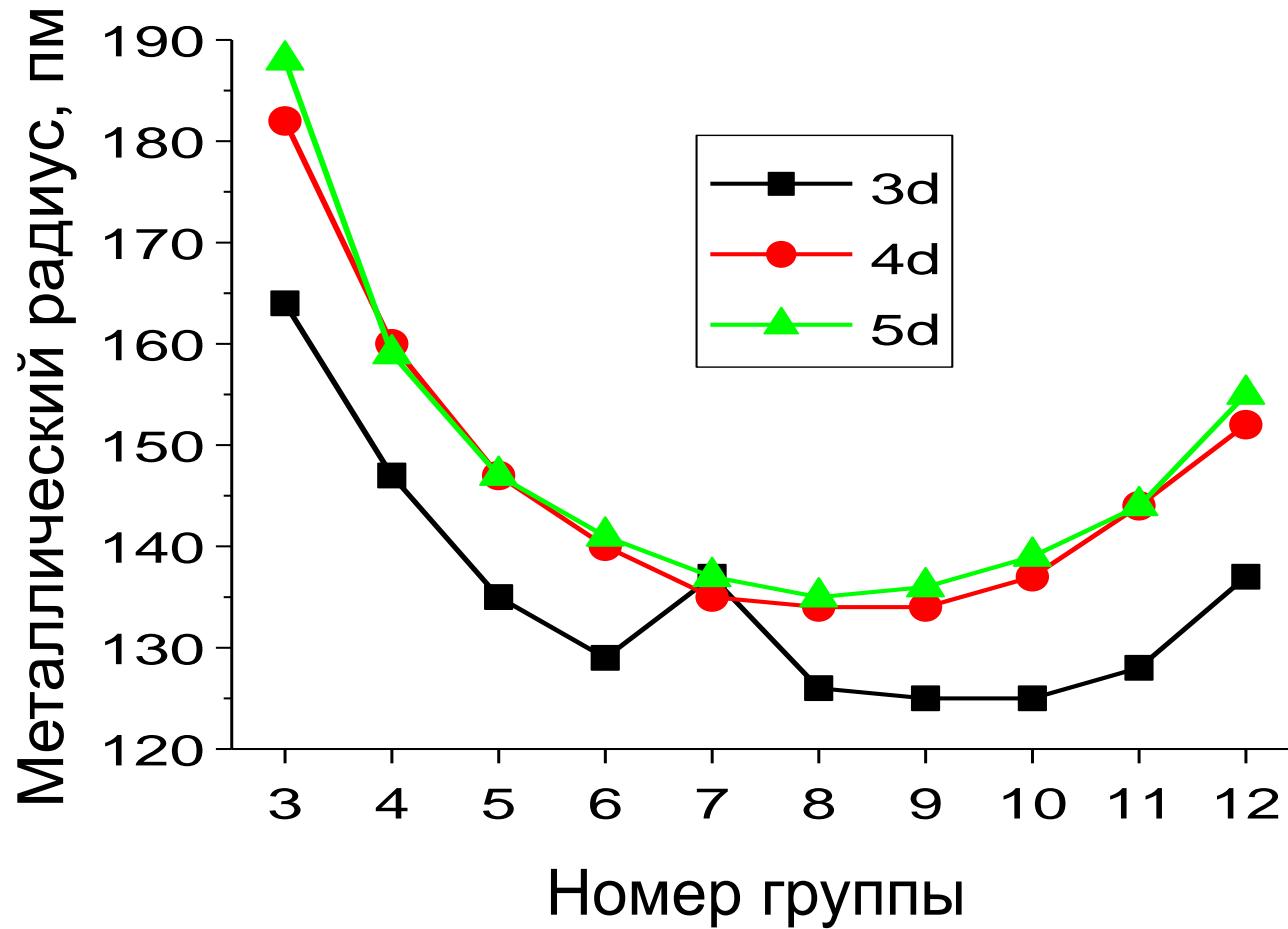
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Mg – плотнейшая гексагональная упаковка

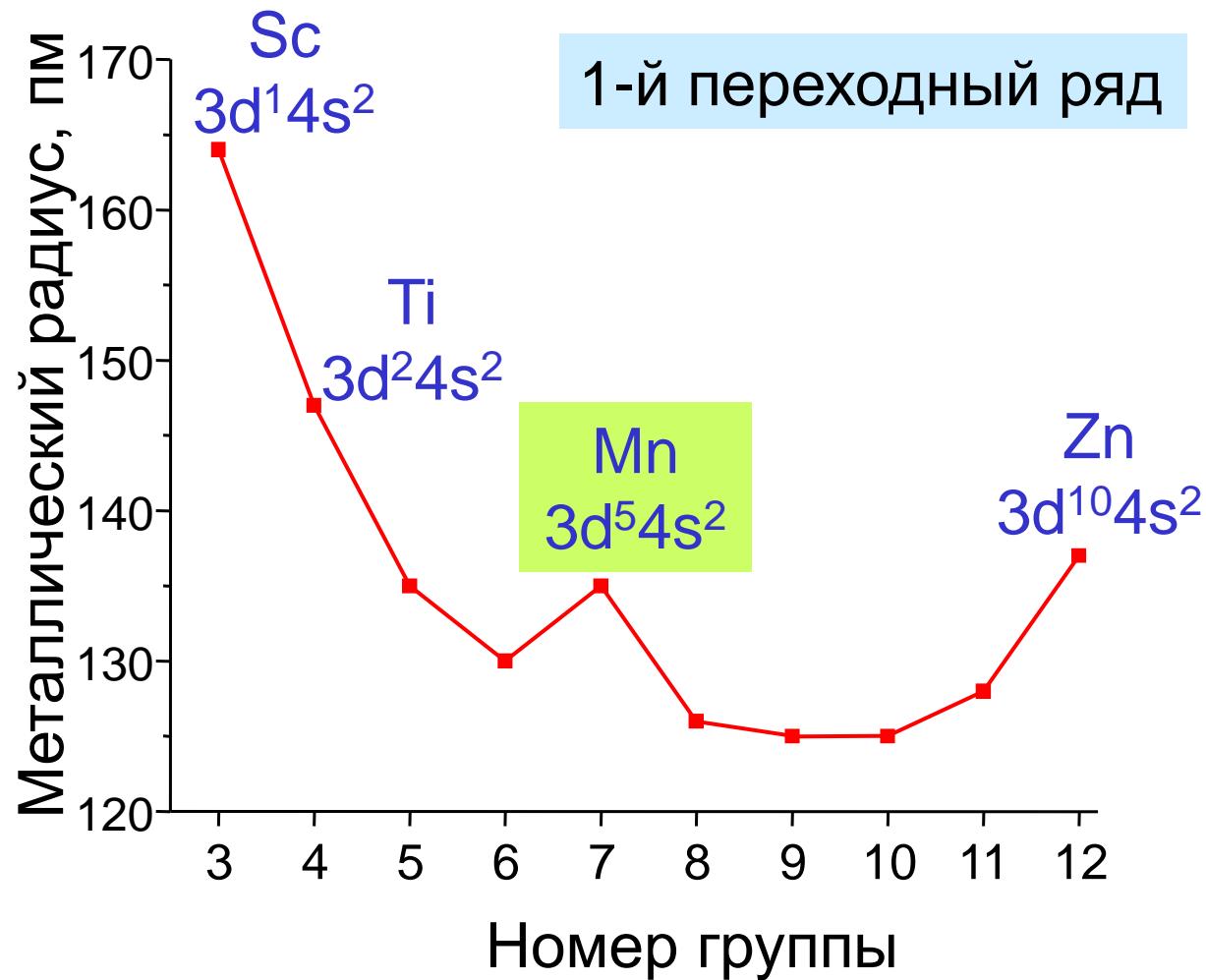
Cu – плотнейшая кубическая упаковка

Fe – кубическая объемоцентрированная упаковка

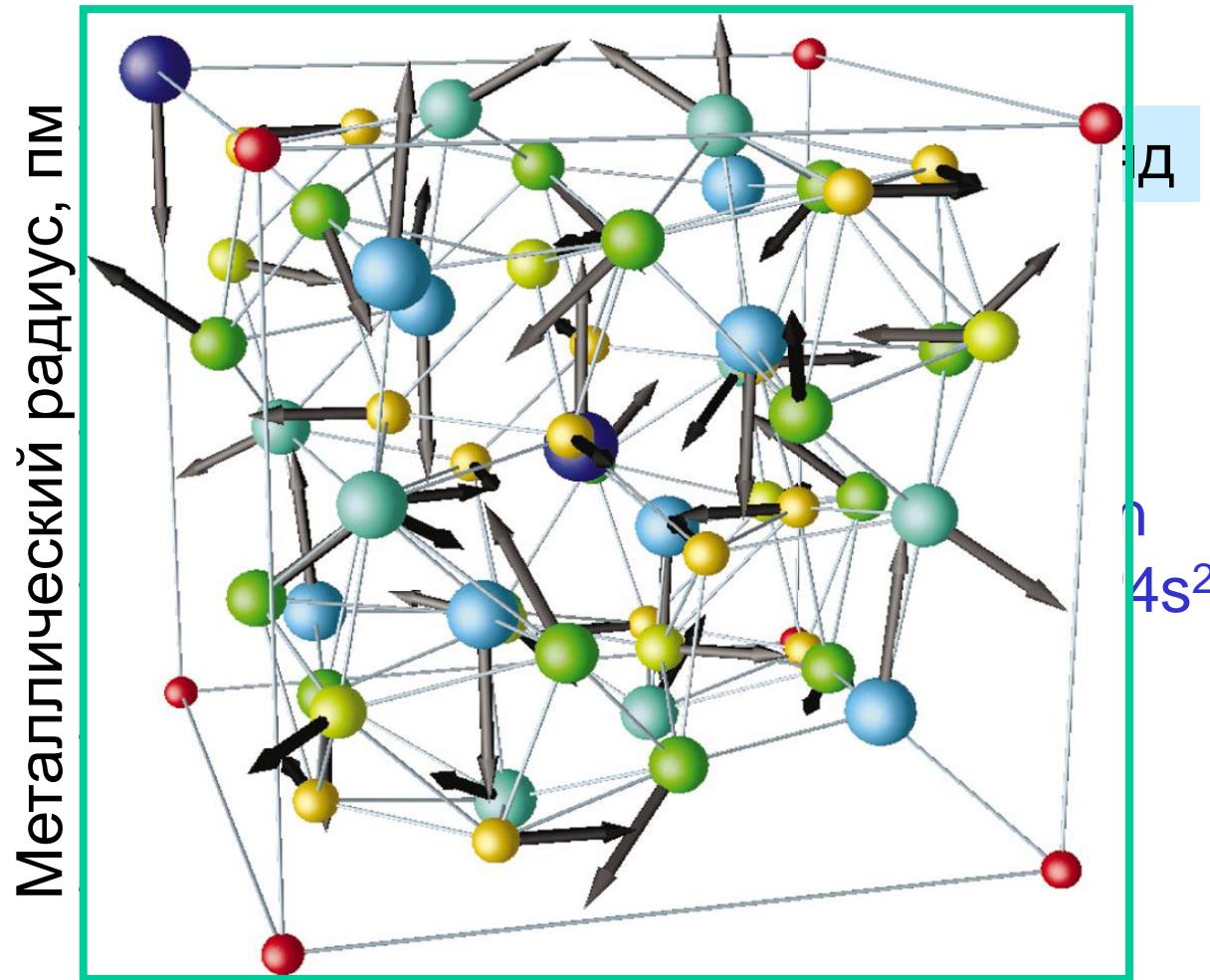
Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов



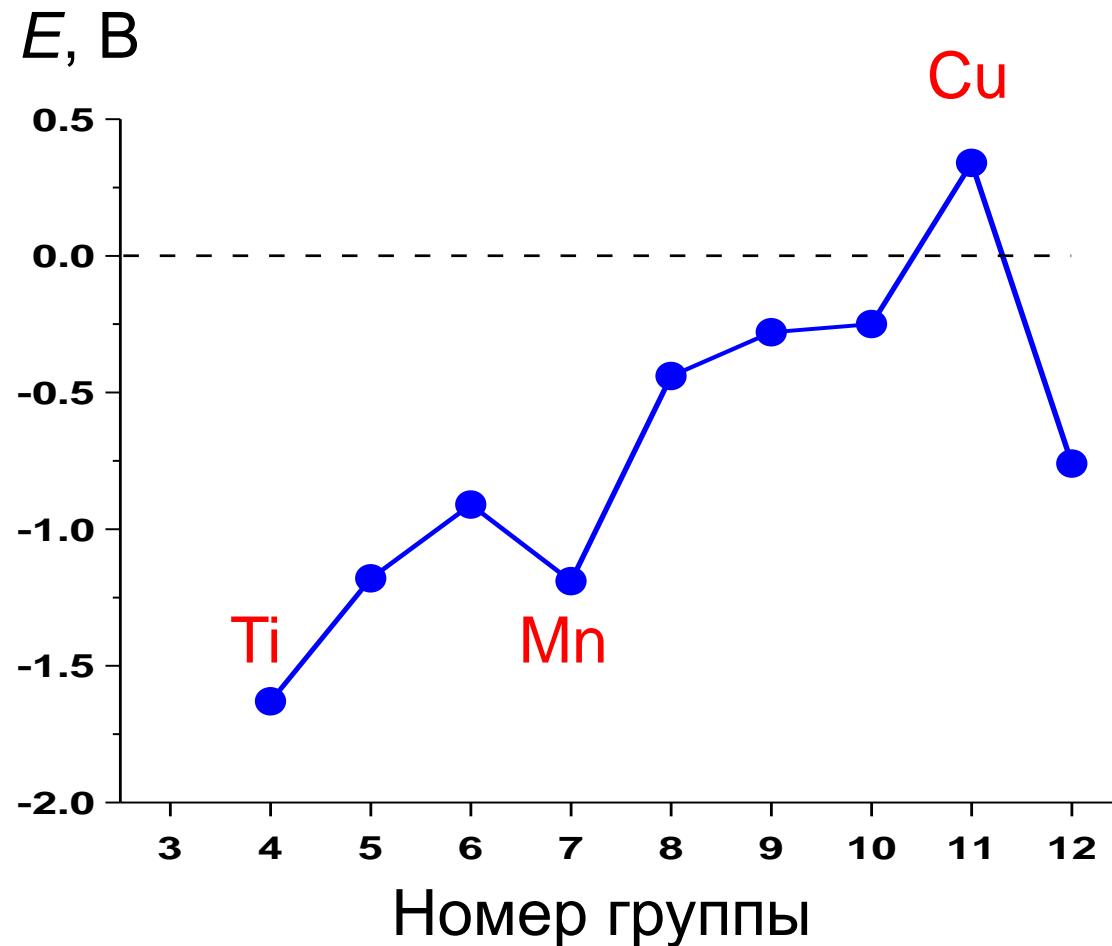
Свойства переходных металлов



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

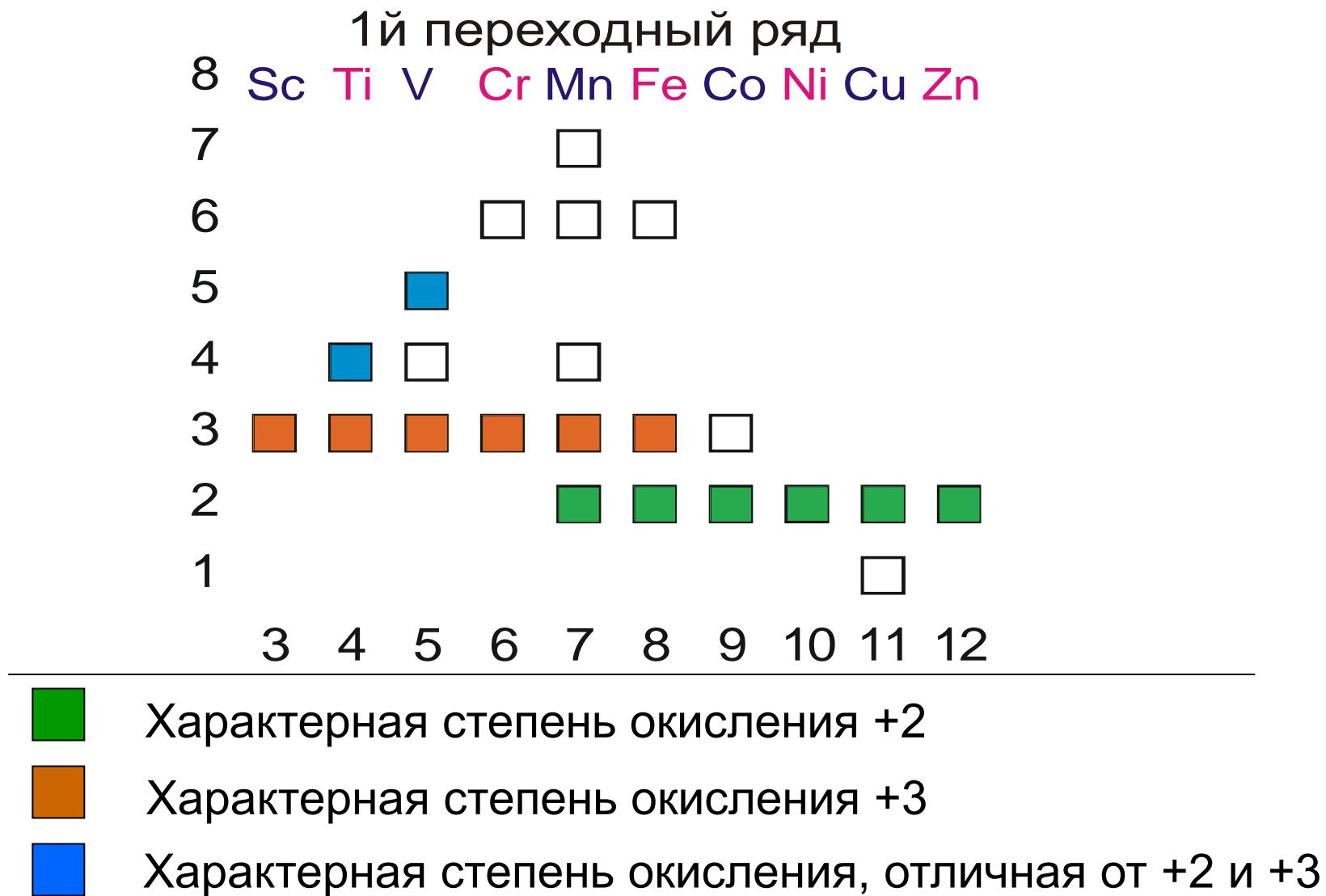
Реакционная способность

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
- $$3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{W} + 6\text{HNO}_3 + 8\text{HF} = \text{H}_2[\text{WF}_8] + 6\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

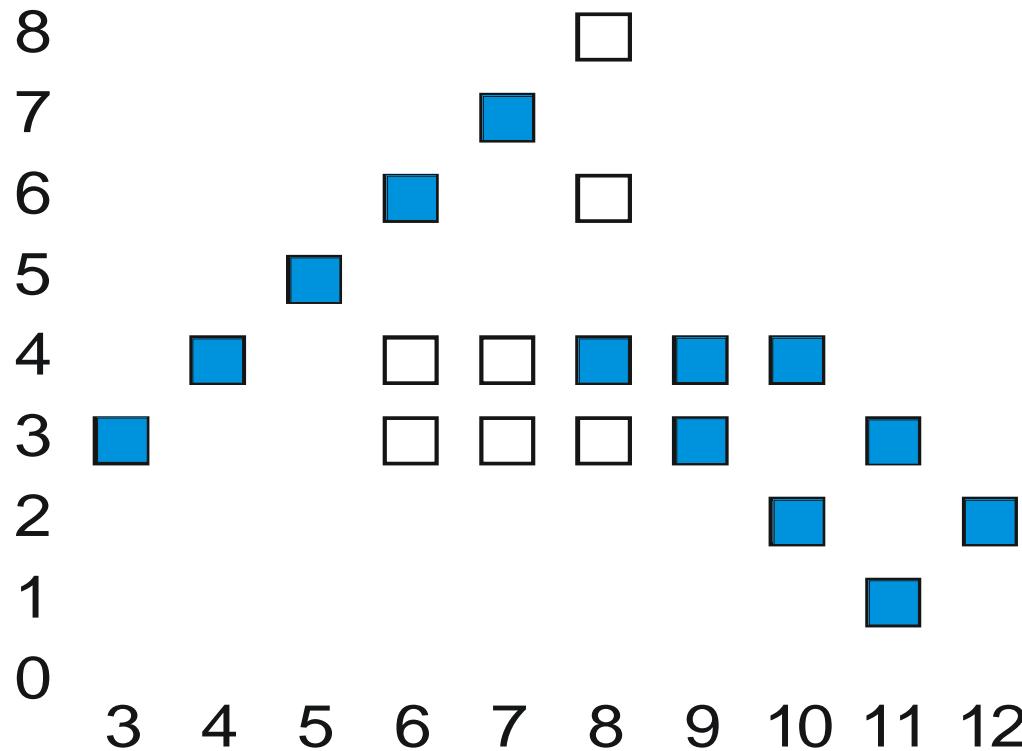
Свойства переходных металлов



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 3-й группы

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

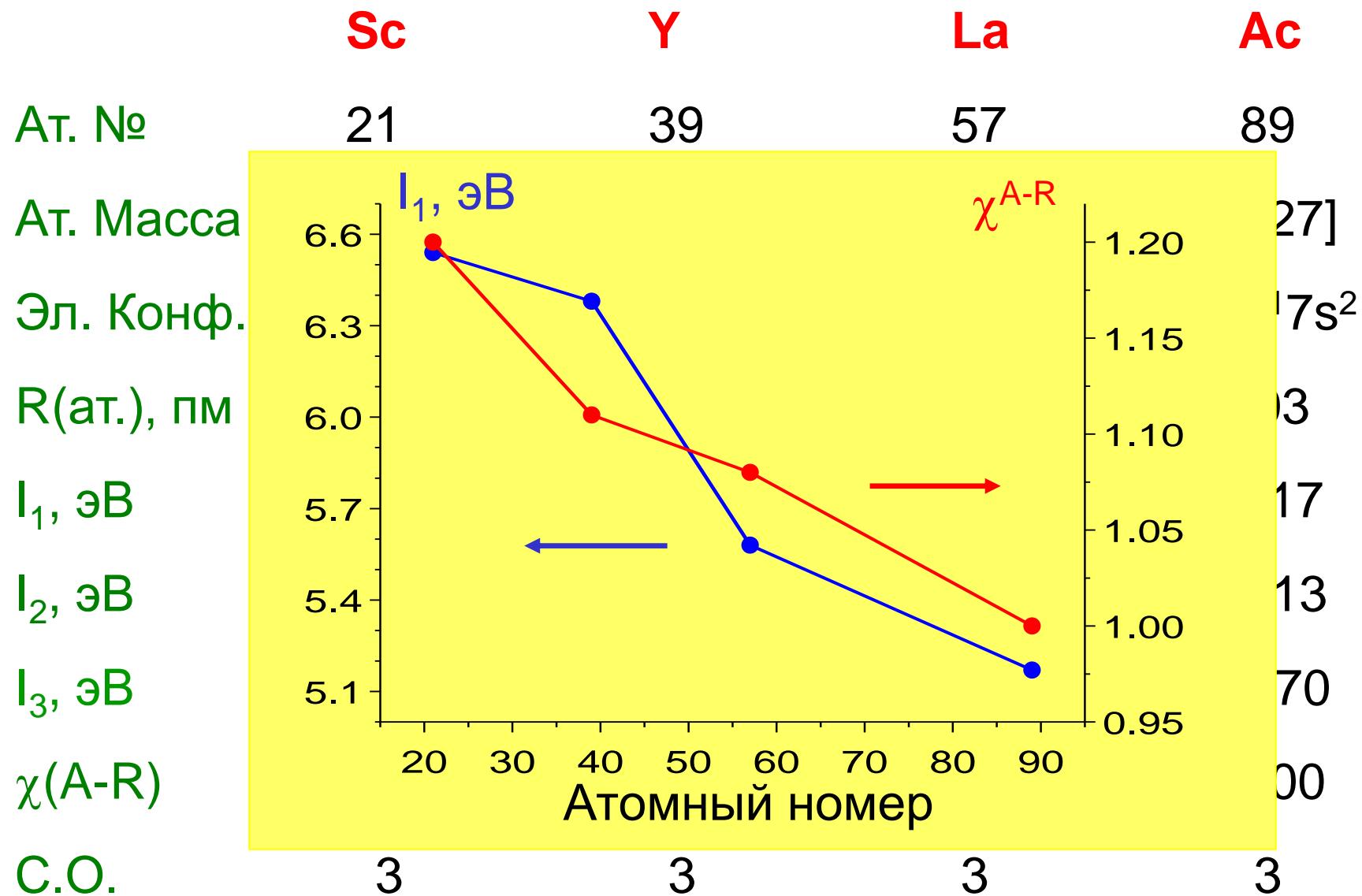
4	Sc	скандий
5	Y	иттрий
6	La	лантан
7	Ac	актиний

Ac радиоактивен, τ (^{227}Ac) = 21.7 года

Металлы 3 группы

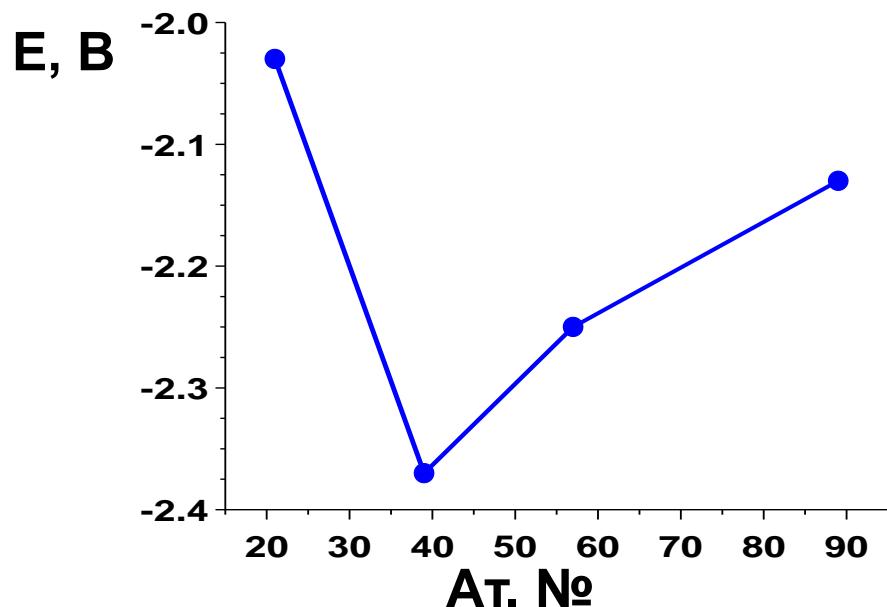
	Sc	Y	La	Ac
Ат. №	21	39	57	89
Ат. Масса	44.956	88.906	138.905	[227]
Эл. Конф.	3d ¹ 4s ²	4d ¹ 5s ²	5d ¹ 6s ²	6d ¹ 7s ²
R(ат.), пм	164	181	187	203
I ₁ , эВ	6.54	6.38	5.58	5.17
I ₂ , эВ	12.80	12.24	11.06	12.13
I ₃ , эВ	24.74	20.52	19.18	19.70
χ(A-R)	1.20	1.11	1.08	1.00
C.O.	3	3	3	3

Металлы 3 группы



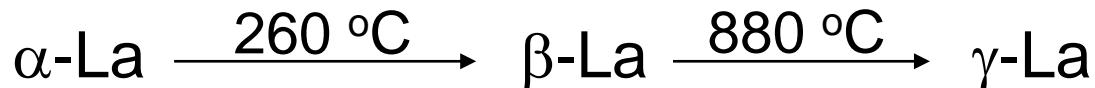
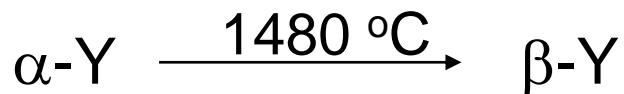
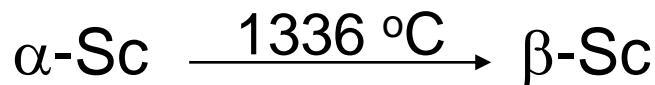
Свойства металлов

	Sc	Y	La	Ac
Т.пл., °C	1539	1522	920	1050
Т.кип., °C	2831	3260	3420	3300
d, г/см ³	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

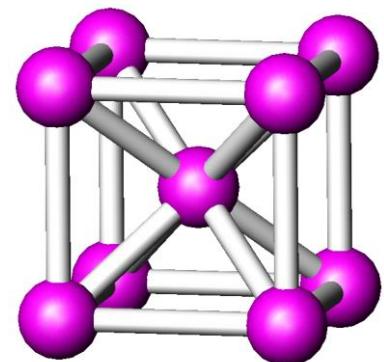
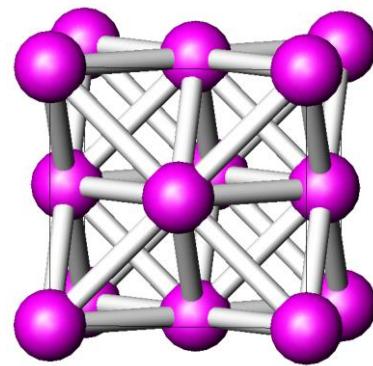
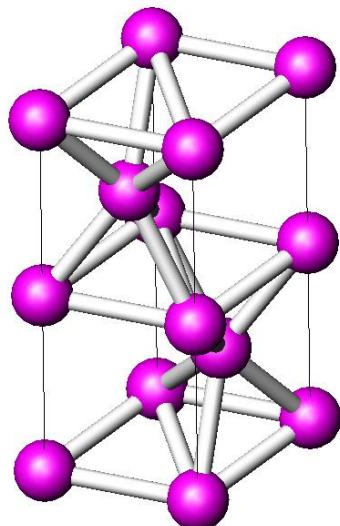


Активные металлы;
для сравнения:
 $E(Mg^{2+}/Mg^0) = -2.38$ В

Свойства металлов



Фазовые переходы



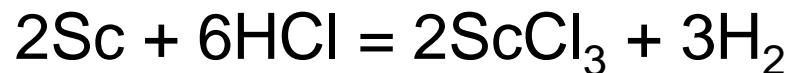
$\beta\text{-Sc, } \beta\text{-Y, } \beta\text{-La, Ac:}$
структуря Cu

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

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

Химические свойства

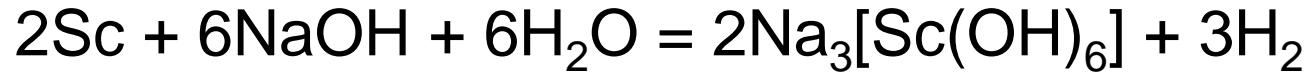
1. Реагируют с кислотами



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



2. Только Sc реагирует с щелочами



3. La, Ac реагируют с водой



4. Все металлы покрываются оксидной пленкой на воздухе

Химические свойства

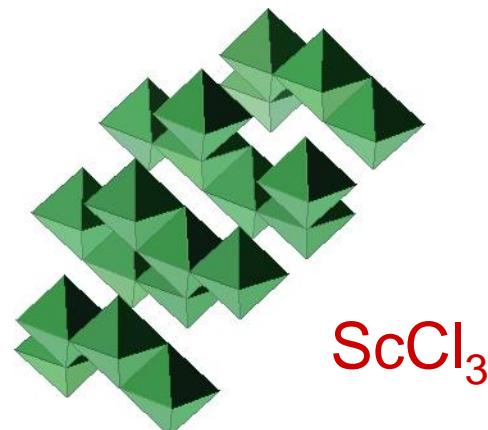
5. Горят в кислороде при нагревании



6. Реагируют с галогенами

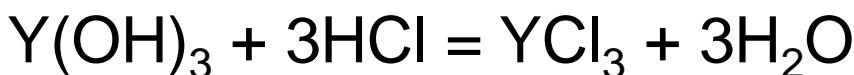
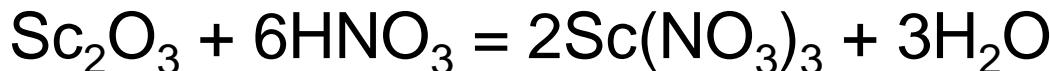
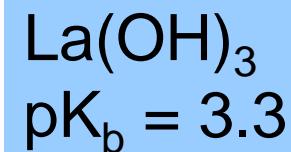


7. Реагируют с халькогенами, азотом, фосфором и водородом при нагревании



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

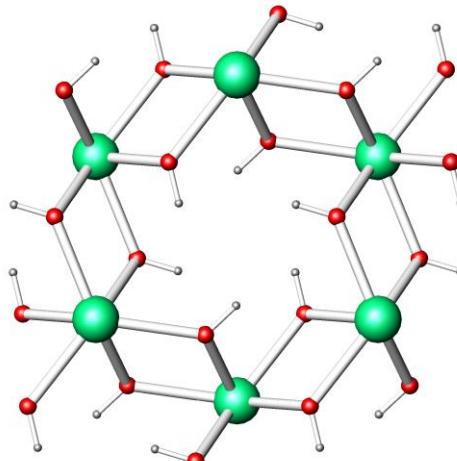


5. В растворах существуют аквакатионы



Соединения Sc, Y, La, Ac

6.



Полимерное строение

Увеличение радиуса катиона

Увеличение способности к диссоциации

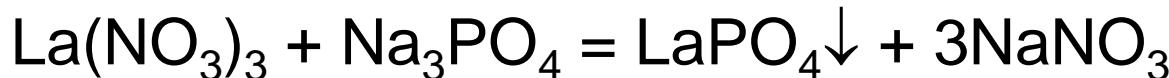
Усиление основных свойств

Соединения Sc, Y, La, Ac

7. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе



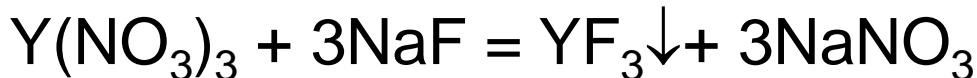
8. Растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты; нерастворимы – фосфаты, карбонаты. Все – бесцветны



9. Известны все галогениды в степени окисления +3

Все - тугоплавки

Фториды плохо растворимы в воде



Соединения Sc, Y, La, Ac

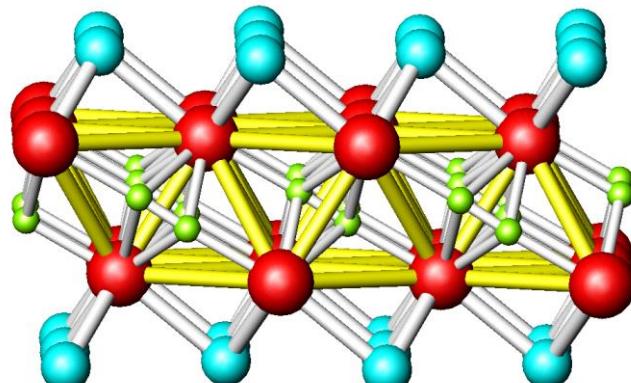
10. В «низших с.о.» образуются кластерные галогениды



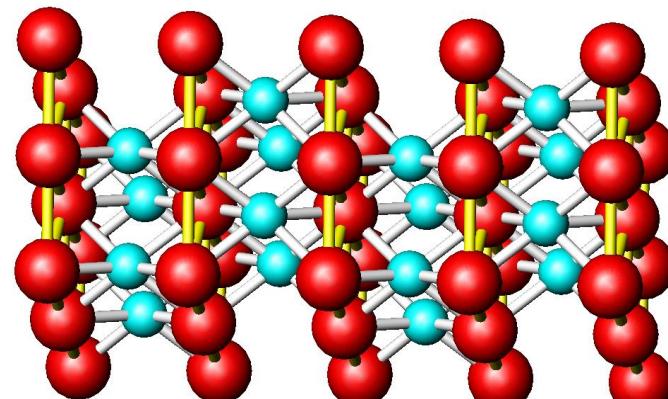
и кластерные соединения включения



11. «Металлические» субгалогениды La



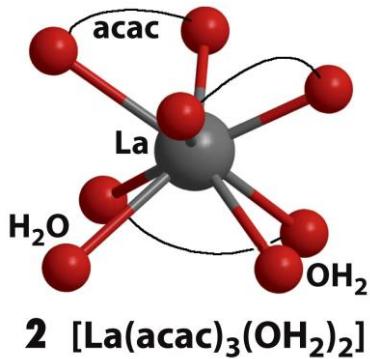
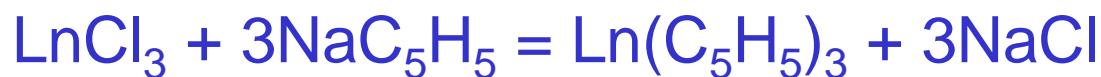
LaIC



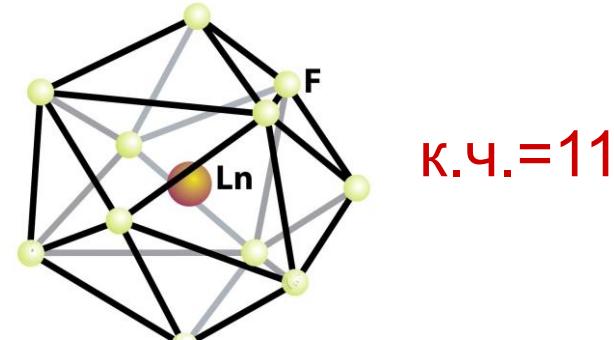
LaI

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



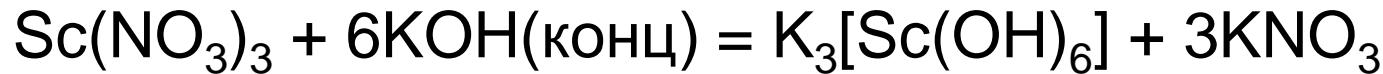
к.ч.=8



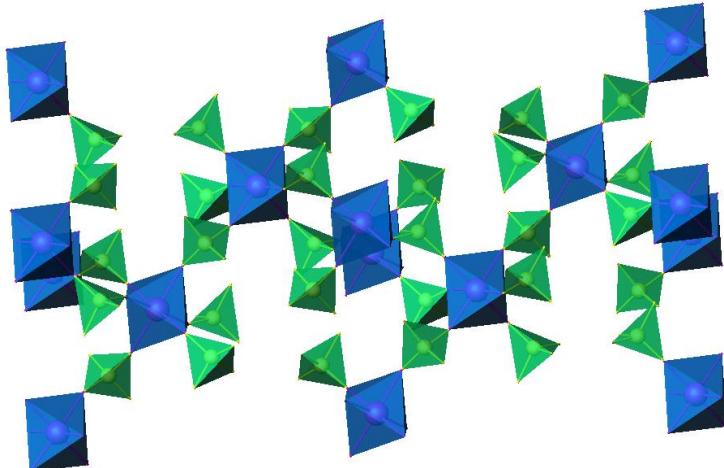
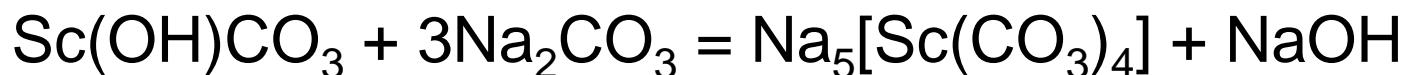
к.ч.=11

Особенности Sc

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



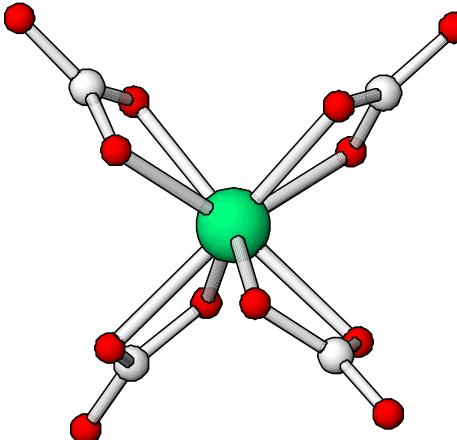
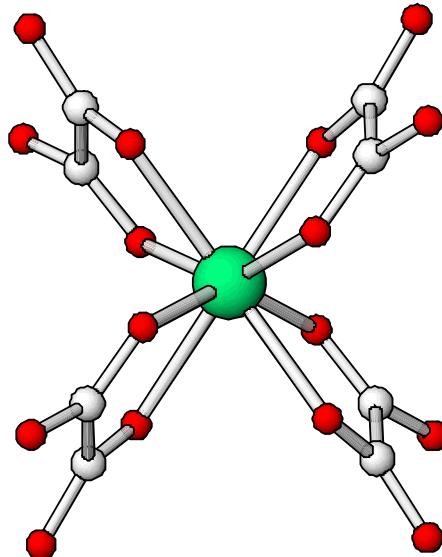
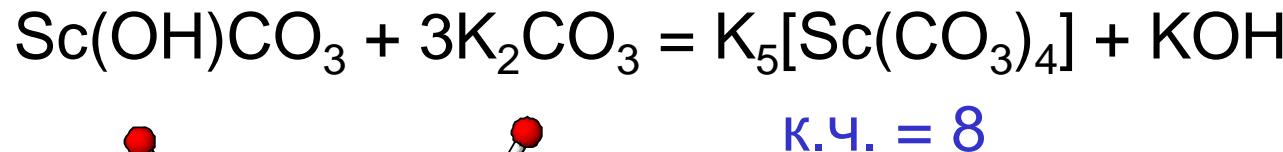
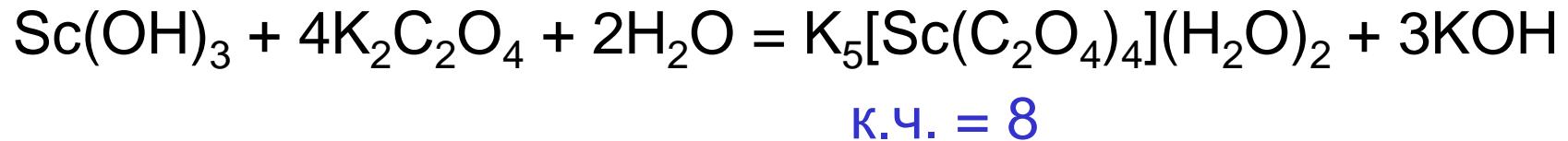
3. Образует относительно устойчивые комплексы



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

Особенности Sc

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



Галогениды Sc

1. Галогениды Sc(III)

	ScF ₃	ScCl ₃	ScBr ₃	ScI ₃
Т.пл., К	1825	1123 (субл)	1202 (субл)	1002 (субл)
Цвет	белый	белый	белый	желтый
Растворимость	H	P	P	P
Структура	ReO ₃	Bil ₃	Bil ₃	Bil ₃

2. Устойчивы только фторокомплексы

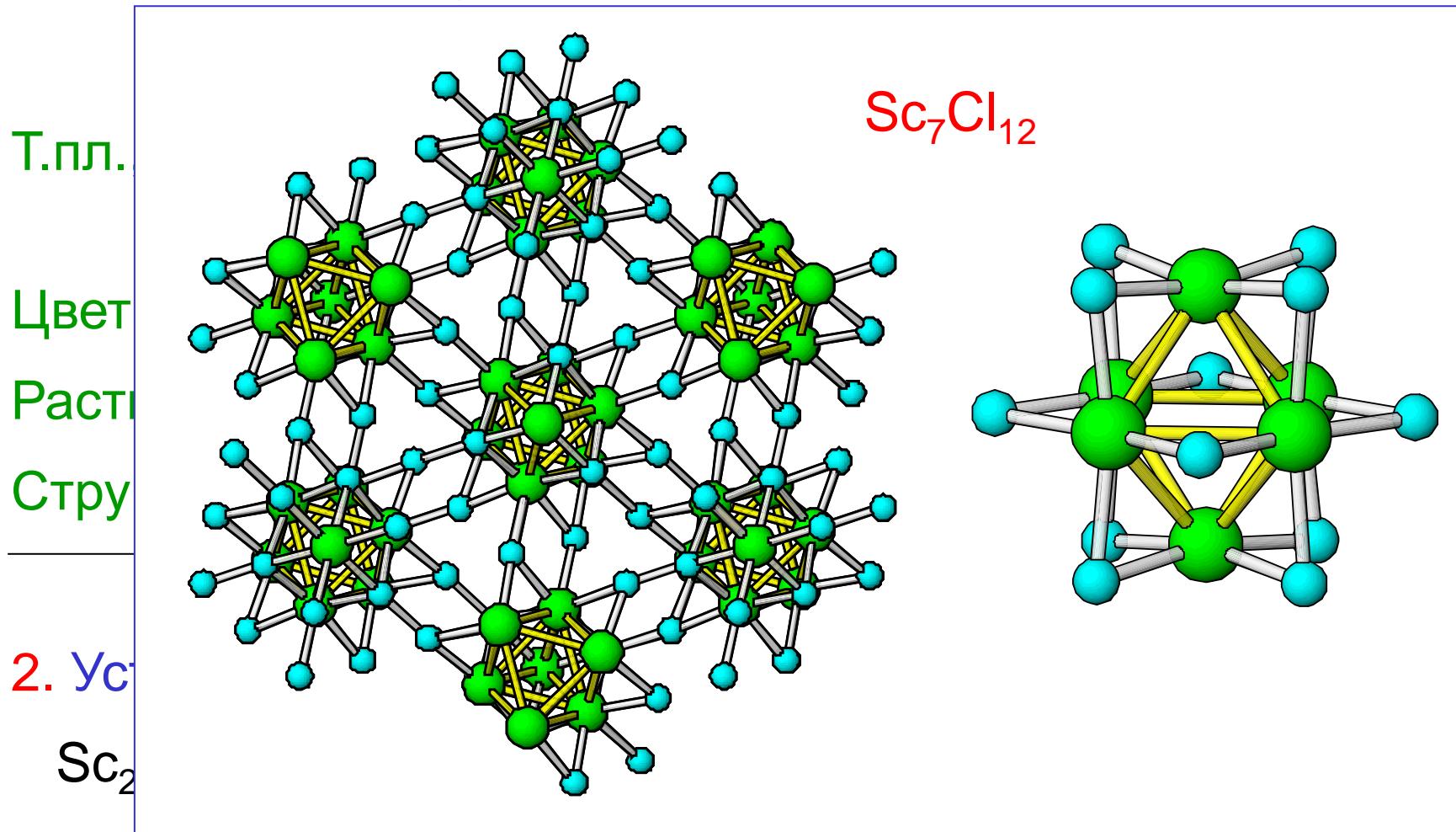


3. Известны кластерные субгалогениды

Sc₂Cl₃, Sc₇Cl₁₀, Sc₇Cl₁₂, Sc₅Cl₁₂, ScCl, ...

Галогениды Sc

1. Галогениды Sc(III)



3. Известны кластерные субгалогениды

Sc_2Cl_3 , Sc_7Cl_{10} , Sc_7Cl_{12} , Sc_5Cl_{12} , $ScCl$, ...

Получение и применение Sc

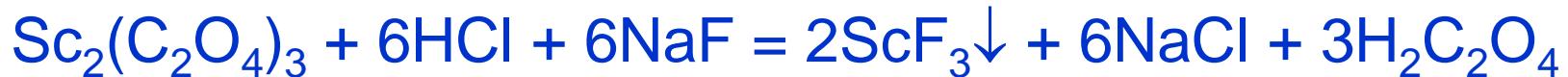
1. Известны минералы:

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**