

Обзор *d*-металлов.
Элементы 3-й группы

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 $[\text{Ng}] (n-1)d^1ns^2$

до $[\text{Ng}] (n-1)d^{10}ns^2$

d-металлы в ПС

Записки Д.И. Менделеева

47,5
35,5
83,0

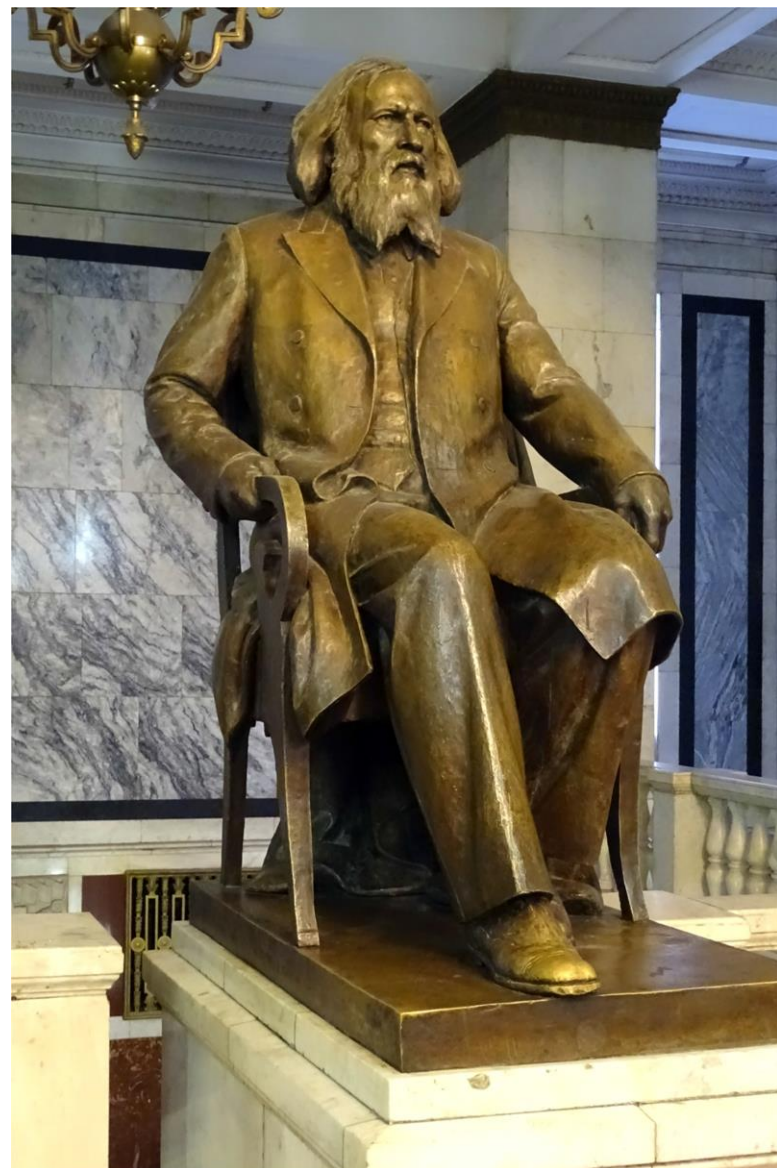
$Zn = 87,6$
 $Ca = 58,8$
 $Sc = 58,8$
 $Ti = 58,8$
 $V = 58,8$
 $Cr = 58,8$
 $Mn = 58,8$
 $Fe = 58,8$
 $Ni = 58,8$
 $Cu = 58,8$
 $Zn = 87,6$
 $Ca = 58,8$
 $Sc = 58,8$
 $Ti = 58,8$
 $V = 58,8$
 $Cr = 58,8$
 $Mn = 58,8$
 $Fe = 58,8$
 $Ni = 58,8$
 $Cu = 58,8$

$Li = 7$
 $Na = 23$
 $K = 39$
 $Rb = 85,4$
 $Cs = 133$
 $F = 19$
 $Cl = 35,5$
 $Br = 80$
 $I = 127$
 $O = 16$
 $S = 32$
 $Se = 78,4$
 $Te = 128$
 $N = 14$
 $P = 31$
 $As = 75$
 $Sb = 122$
 $Bi = 200$
 $C = 12$
 $Si = 28$
 $Ge = 72$
 $B = 11$
 $Al = 27$
 $Ga = 70$
 $In = 75$
 $Be = 9,4$
 $Mg = 24$
 $Zn = 65,4$
 $Cd = 112$
 $A = 1$
 $Cu = 63,5$
 $Ag = 108$
 $Hg = 200$
 $Pt = 197,4$
 $Au = 197$
 $Ni = 58,7$
 $Co = 58,9$
 $Fe = 55,8$
 $Mn = 54,9$
 $Zn = 65,4$
 $Ca = 40,1$
 $Sc = 44,9$
 $Ti = 47,9$
 $V = 50,9$
 $Cr = 52,0$
 $Mn = 54,9$
 $Fe = 55,8$
 $Ni = 58,7$
 $Cu = 63,5$
 $Zn = 65,4$
 $Ca = 40,1$
 $Sc = 44,9$
 $Ti = 47,9$
 $V = 50,9$
 $Cr = 52,0$
 $Mn = 54,9$
 $Fe = 55,8$
 $Ni = 58,7$
 $Cu = 63,5$
 $Zn = 65,4$

$C = 12,01$
 $S = 32,06$
 $Si = 28,09$
 $P = 30,97$
 $Cl = 35,45$
 $K = 39,10$

$Zn = 75,6$
 $Ca = 58,8$
 $Sc = 58,8$
 $Ti = 58,8$
 $V = 58,8$
 $Cr = 58,8$
 $Mn = 58,8$
 $Fe = 58,8$
 $Ni = 58,8$
 $Cu = 58,8$

$Zn = 75,6$
 $Ca = 58,8$
 $Sc = 58,8$
 $Ti = 58,8$
 $V = 58,8$
 $Cr = 58,8$
 $Mn = 58,8$
 $Fe = 58,8$
 $Ni = 58,8$
 $Cu = 58,8$



d-металлы

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $\underline{3d^5} \underline{4s^1}$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $\underline{3d^{10}} \underline{4s^1}$	Zn $3d^{10} 4s^2$
Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	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 $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	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

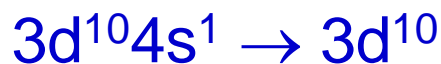
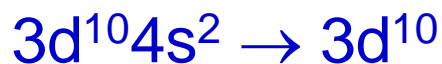
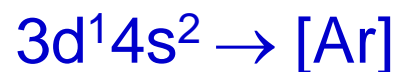
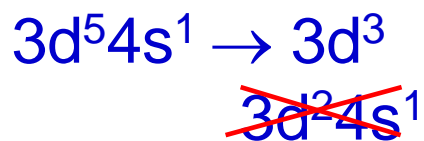
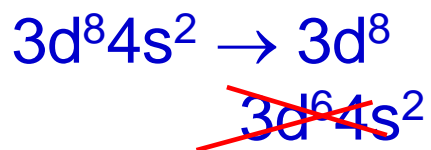
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

Электронная конфигурация

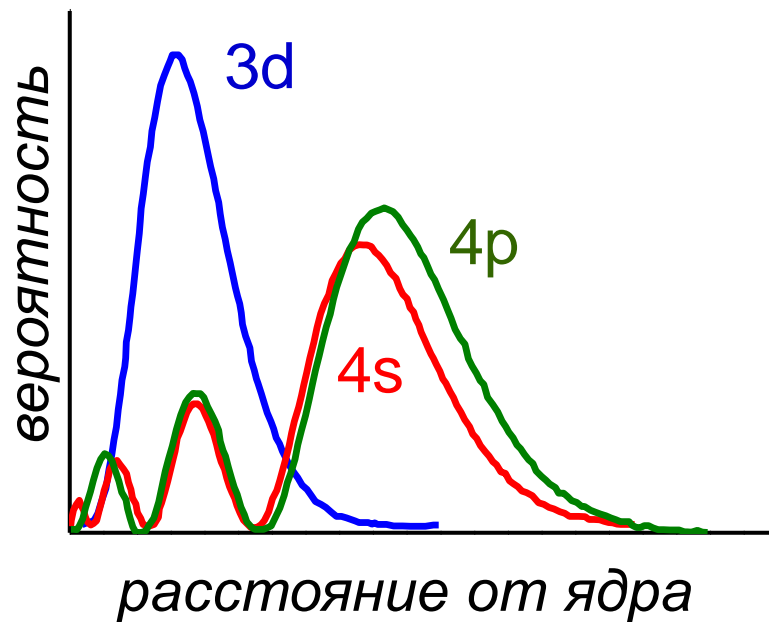
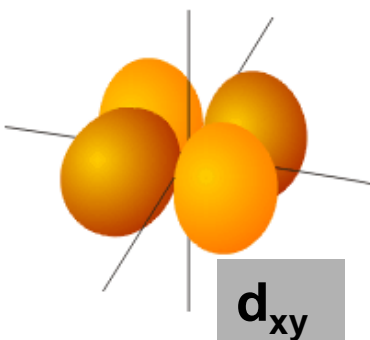
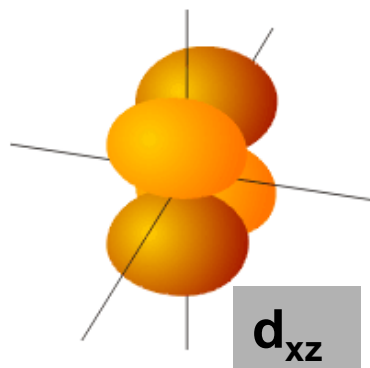
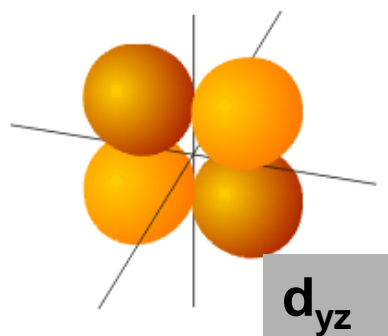
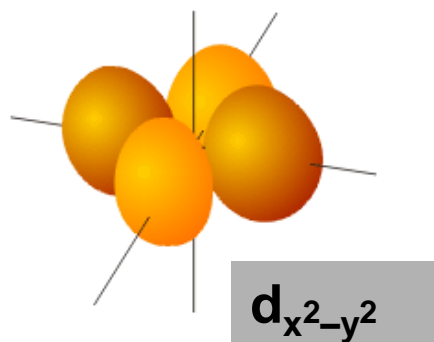
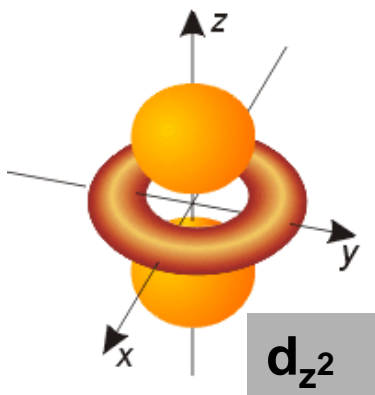
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰
4s ²	4s ²	4s ²	4s ¹	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ¹	4s ²

Ионизация d-металлов

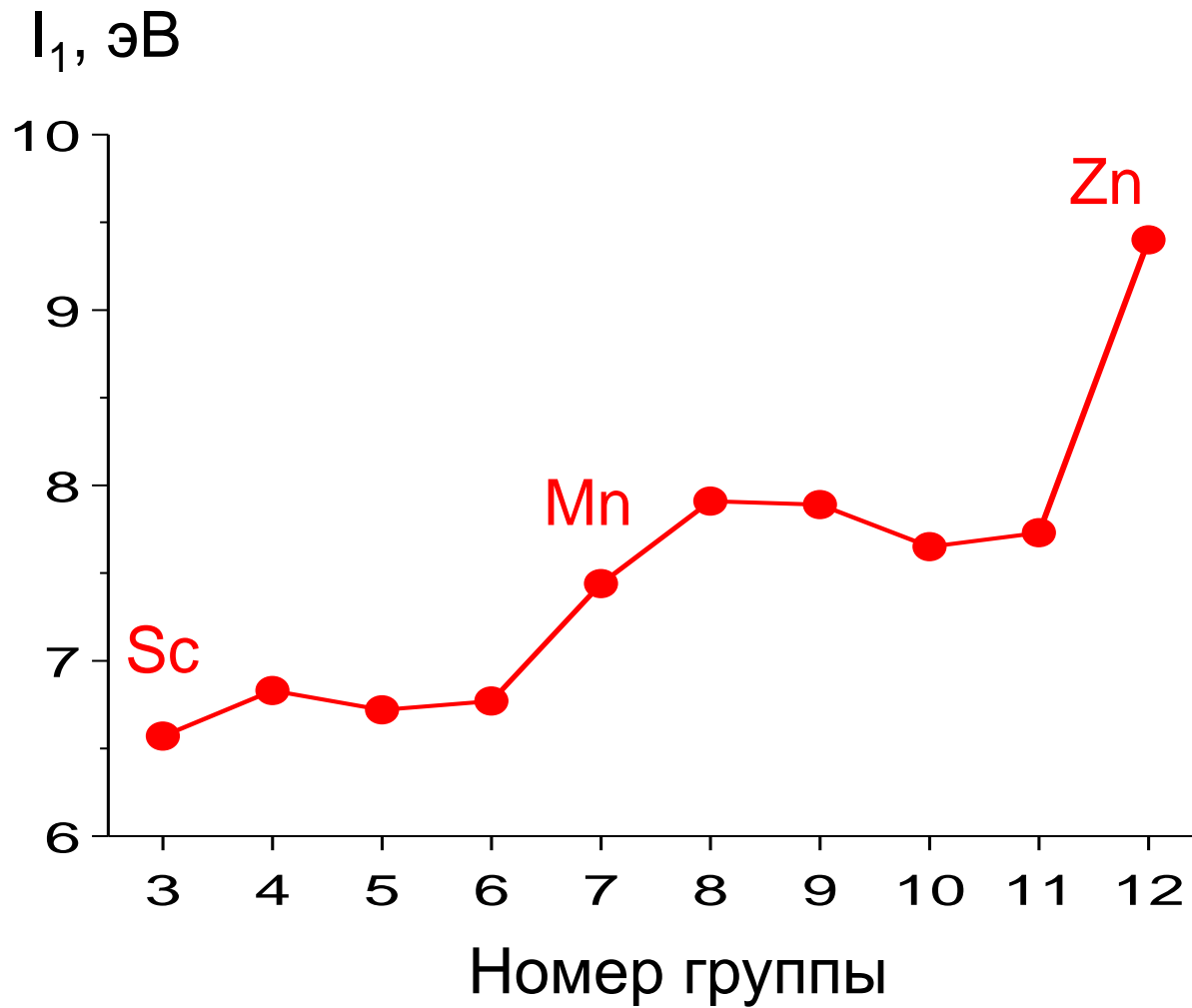


d-орбитали

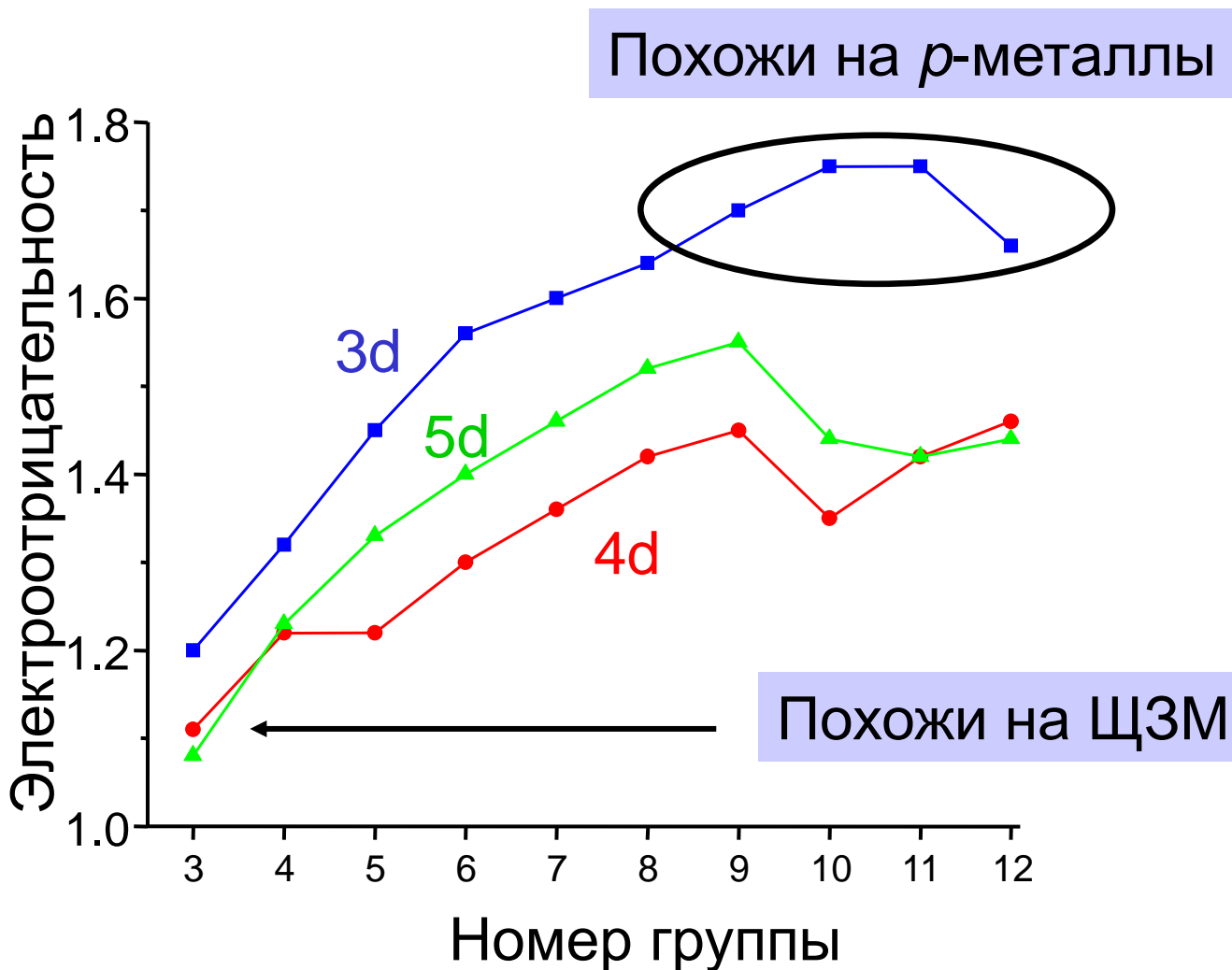
Форма d-орбиталей



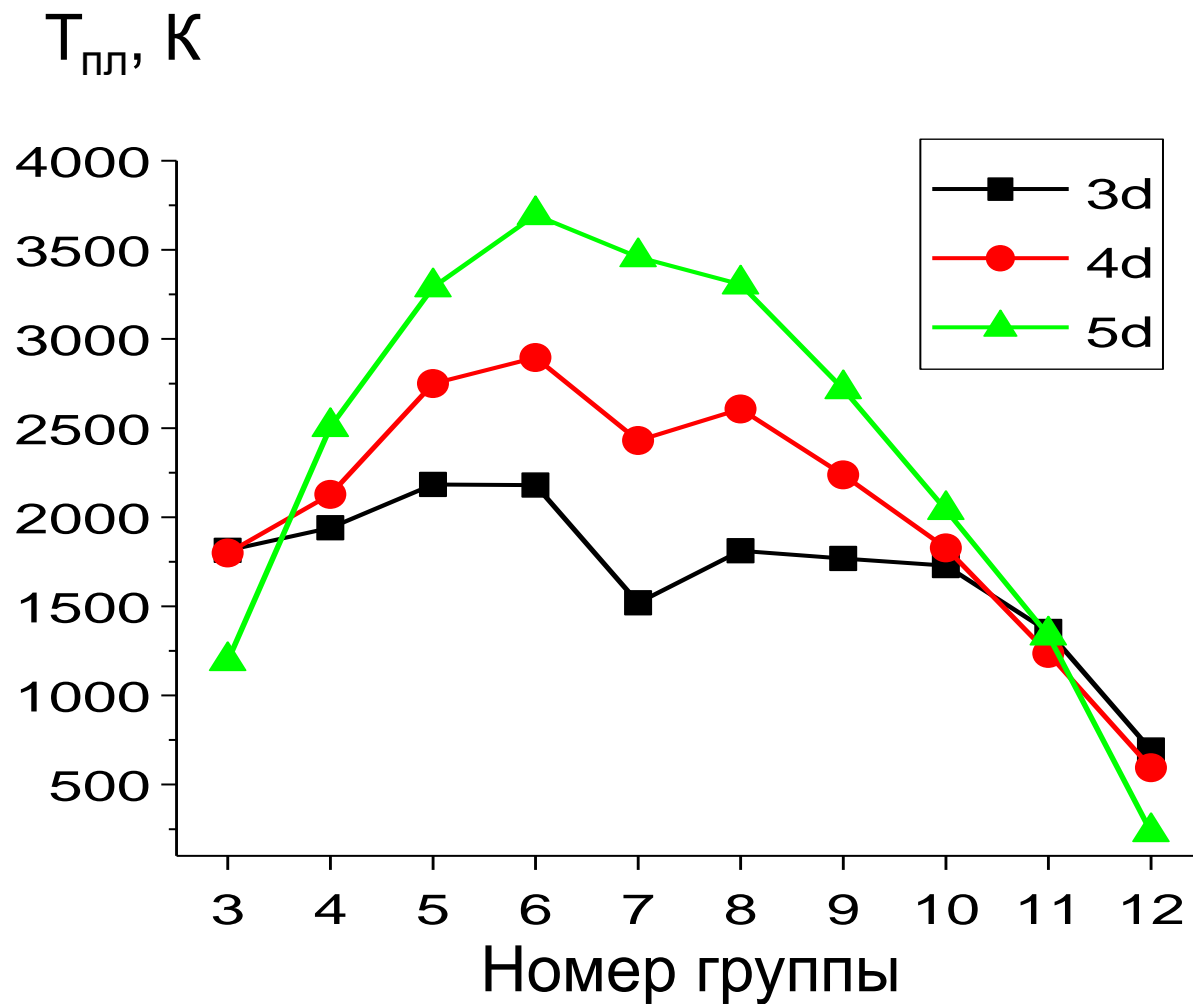
Свойства *d*-элементов



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

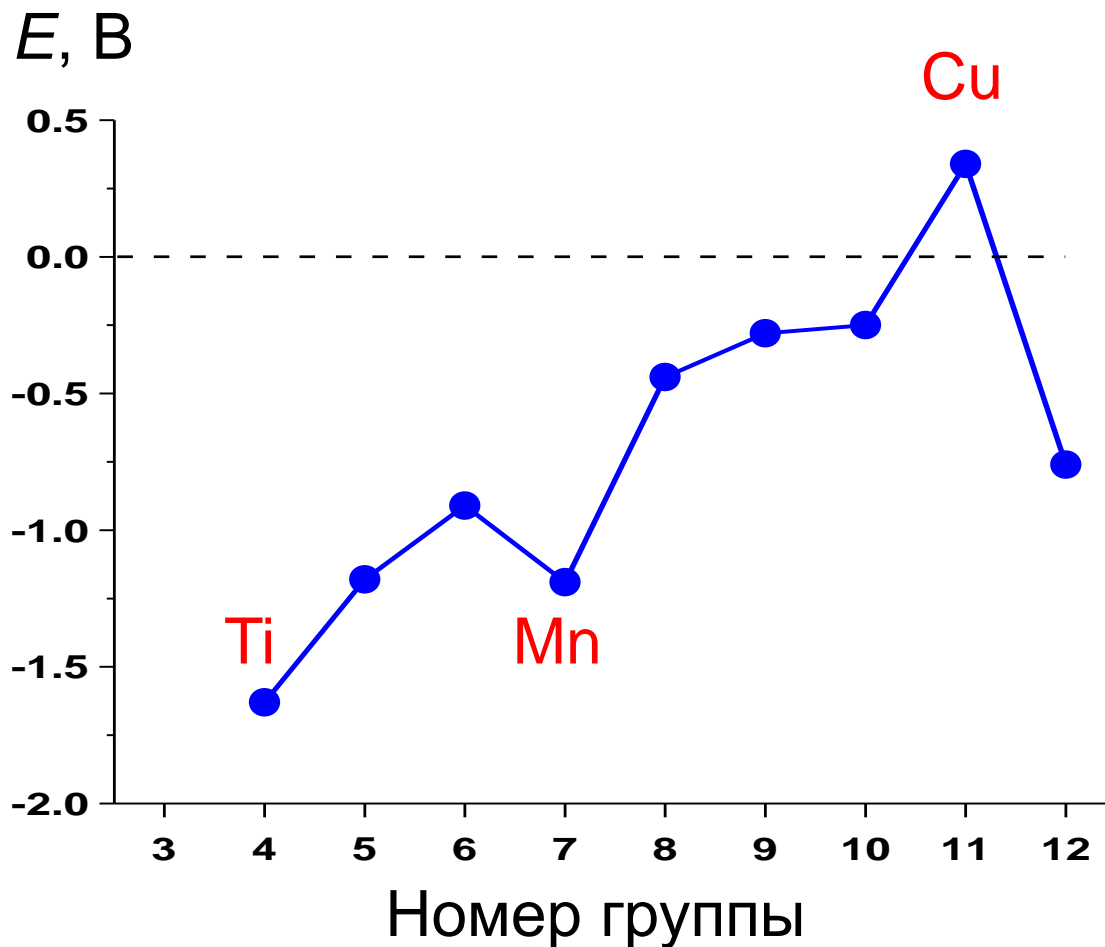
Mg – плотнейшая гексагональная упаковка

Cu – плотнейшая кубическая упаковка

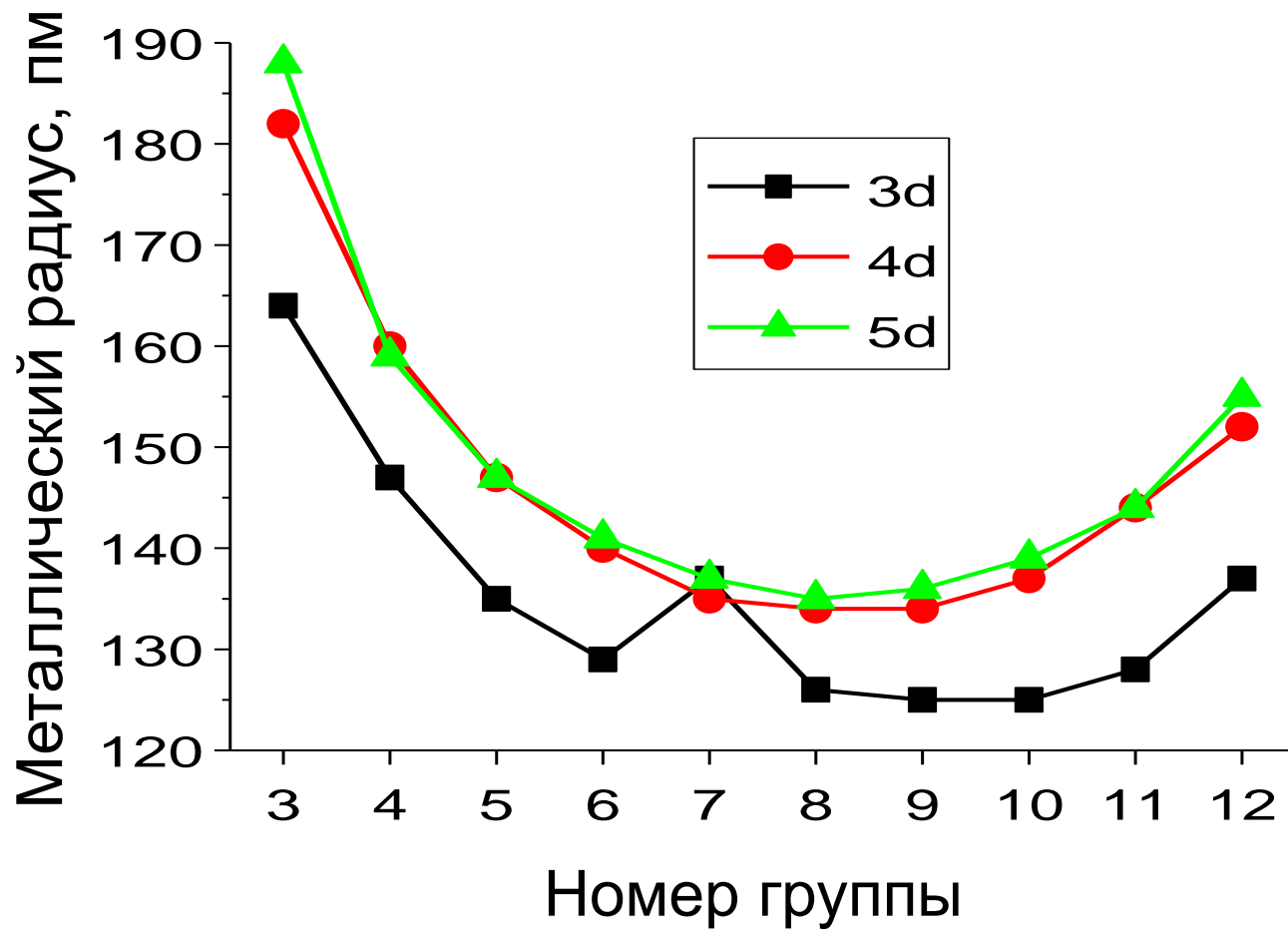
Fe – кубическая объемоцентрированная упаковка

Свойства переходных металлов

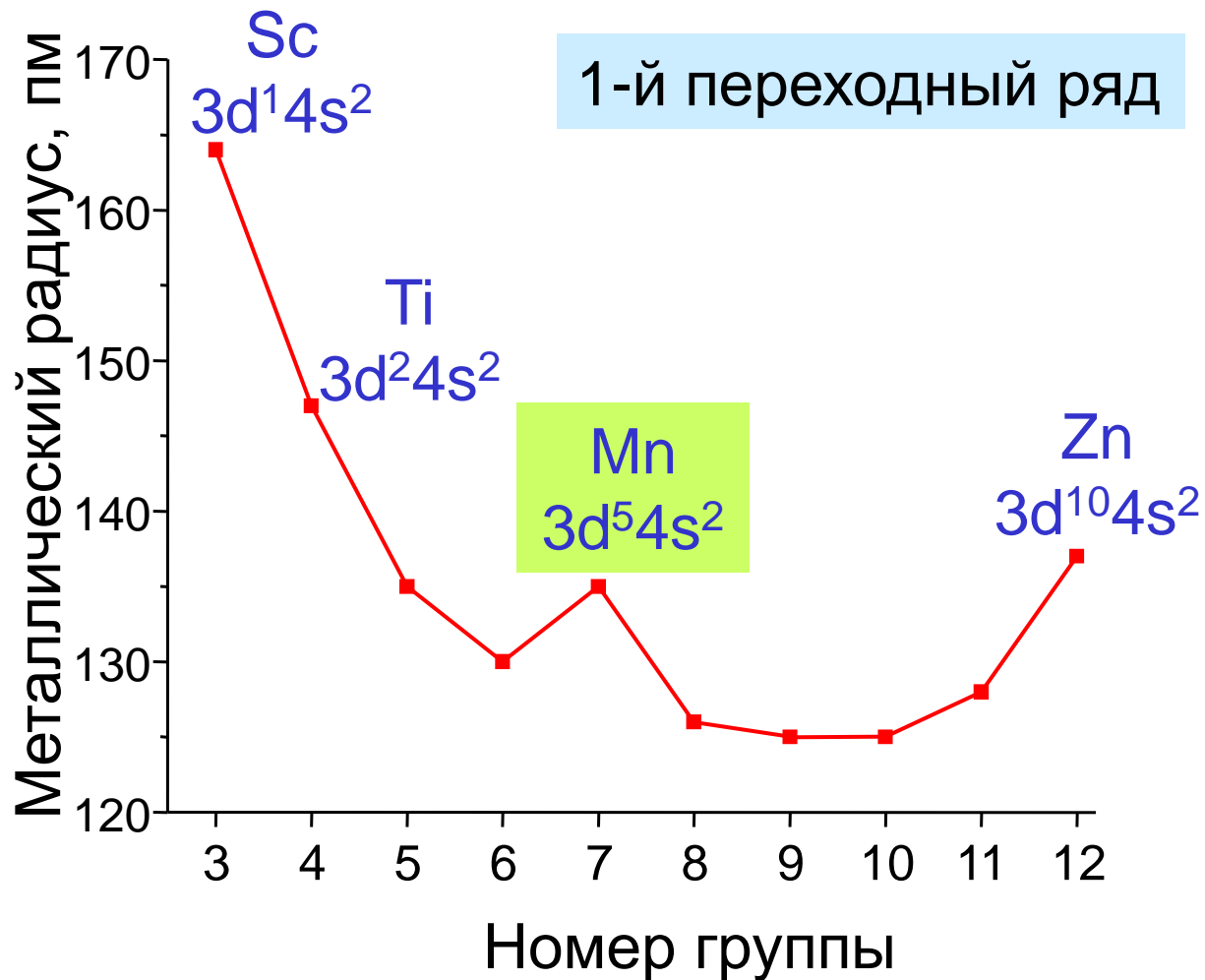
Электродный потенциал M^{2+}/M^0



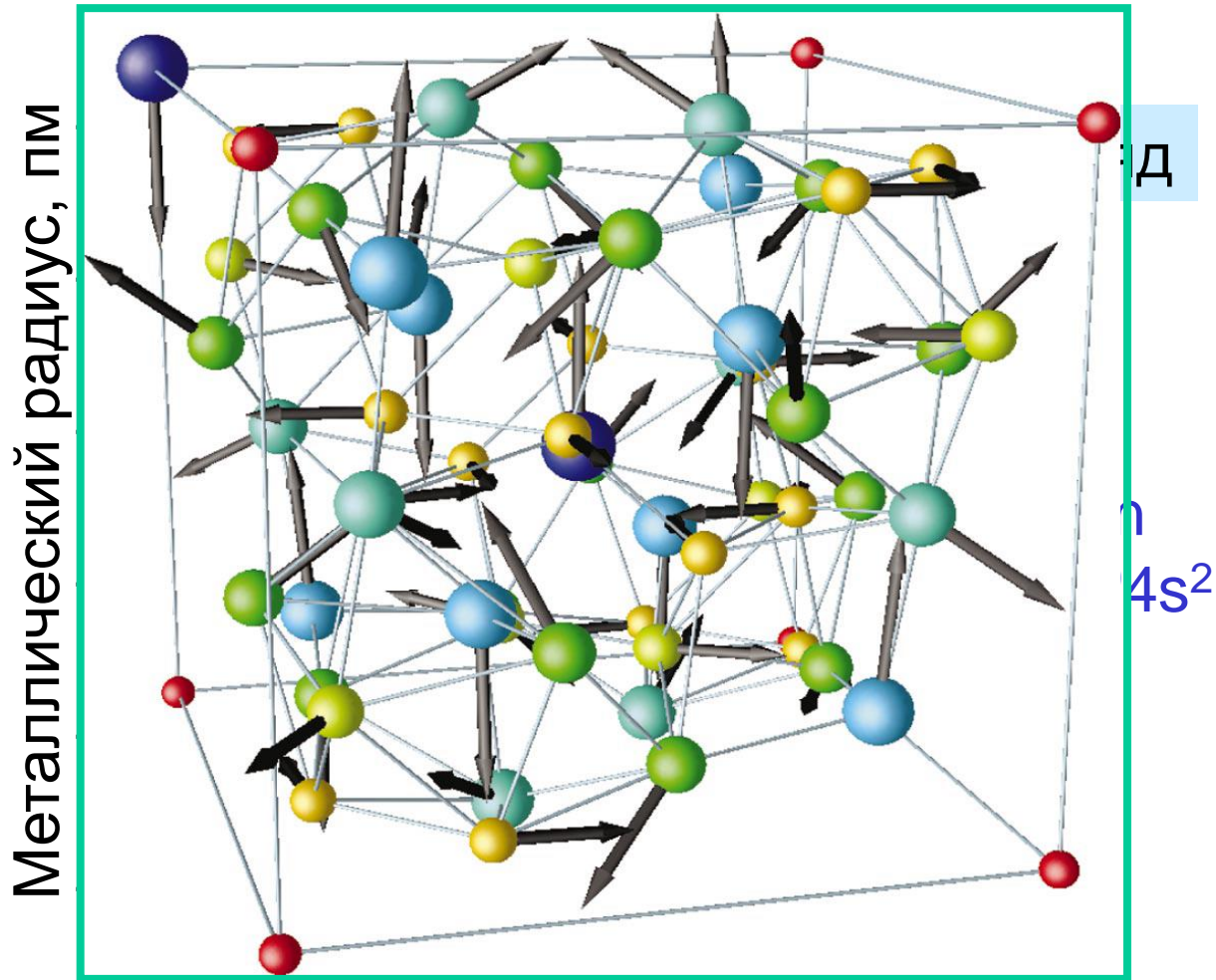
Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов



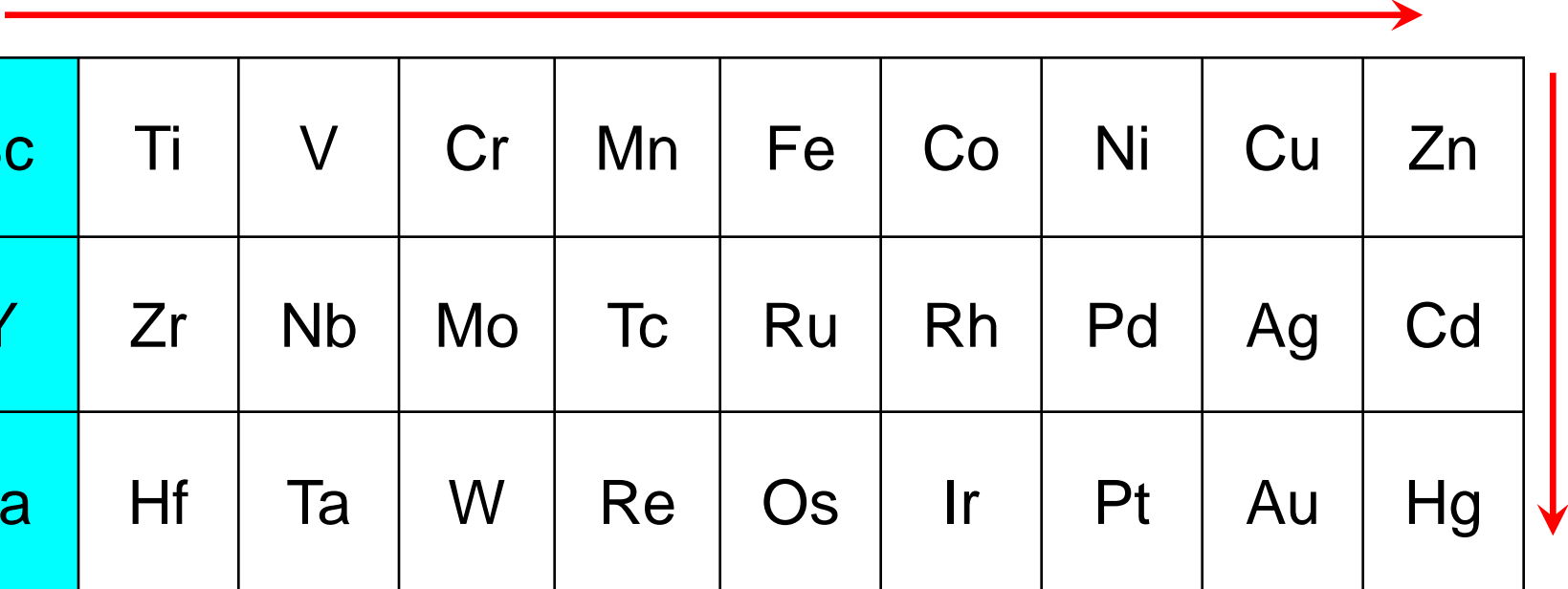
Особенности строения марганца связаны со сложной магнитной структурой

Свойства переходных металлов

Реакционная способность

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Уменьшение реакционной способности

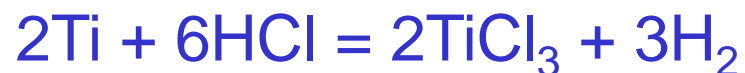


Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Свойства переходных металлов

Реакционная способность

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

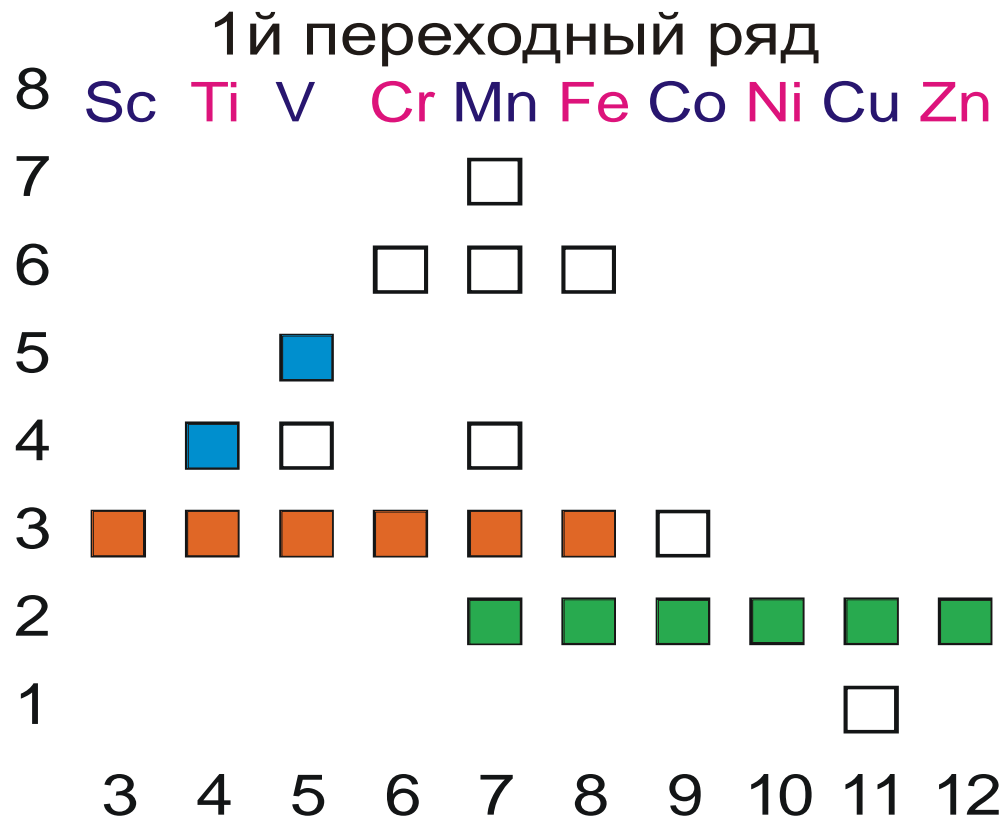


2. 4d и 5d-металлы нерастворимы в кислотах-неокислителях (кроме Y, La) и щелочах

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

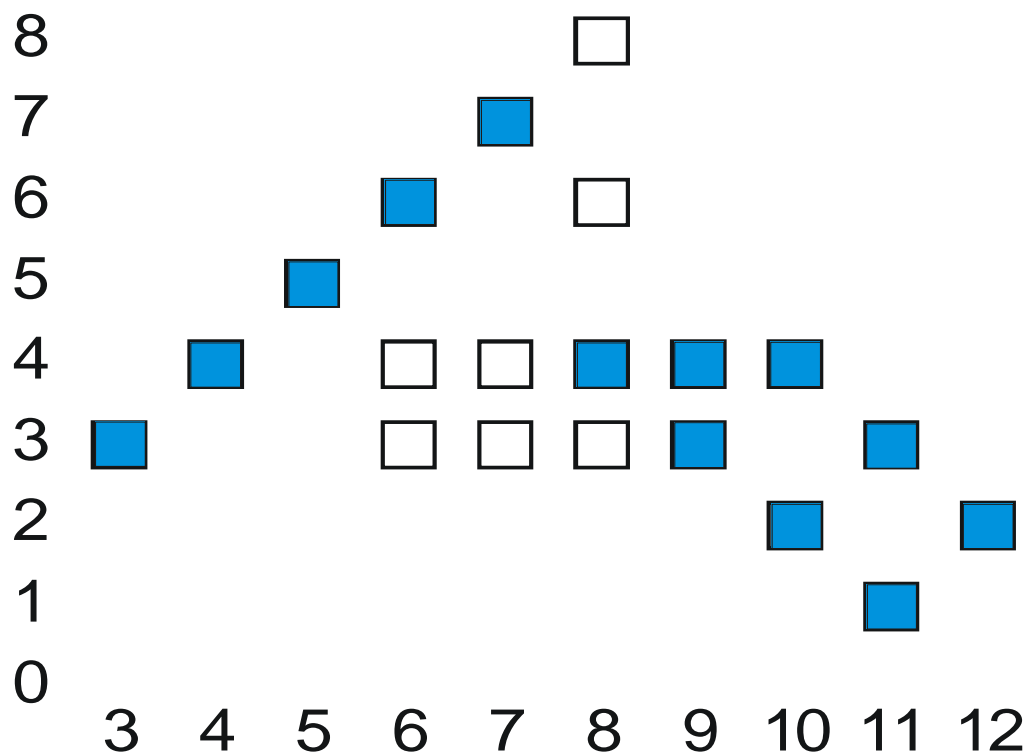


Характерная степень окисления, отличная от +2 и +3

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	Sc	скандий
5	Y	иттрий
6	La	лантан
7	Ac	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 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.	0,+3	0,+3	0,+3	0,+3

Металлы 3 группы

Sc

Y

La

Ac

Ат. №

21

39

57

89

Ат. Масса

6.6

6.3

6.0

5.7

5.4

5.1

Эл. Конф.

R(ат.), пм

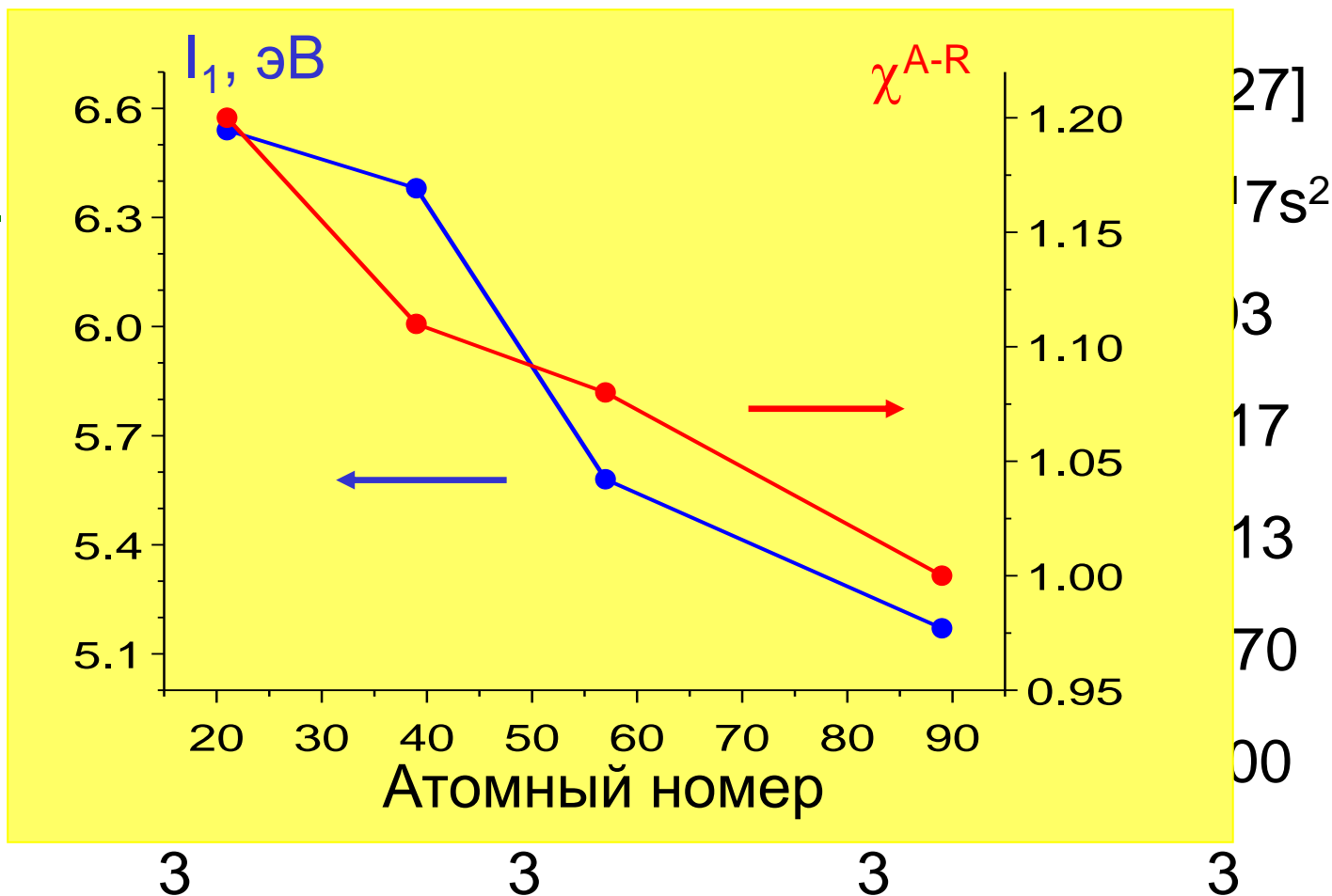
I_1 , эВ

I_2 , эВ

I_3 , эВ

χ (A-R)

C.O.



I_1 , эВ

χ^{A-R}

Атомный номер

3

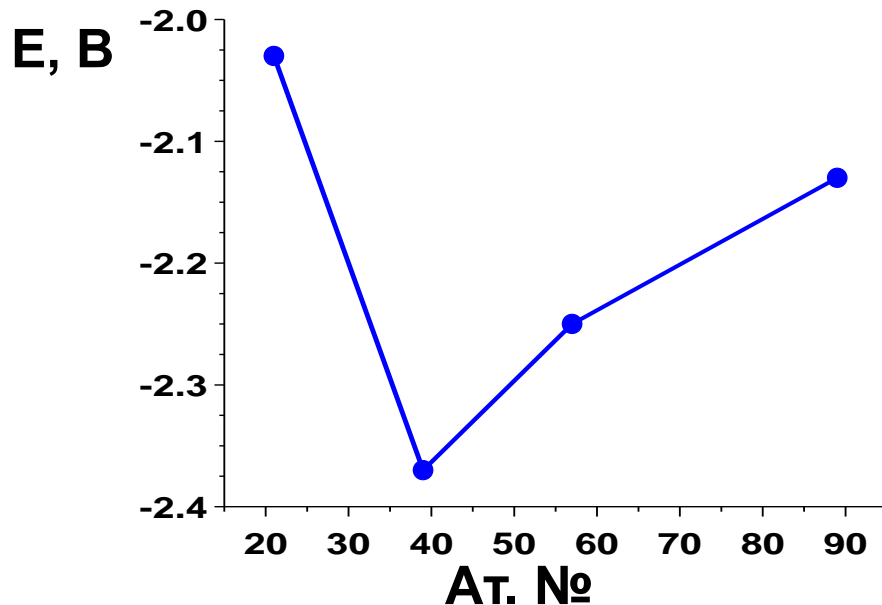
3

3

3

Свойства металлов

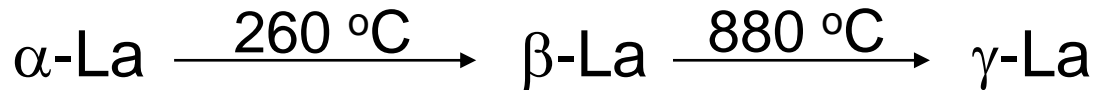
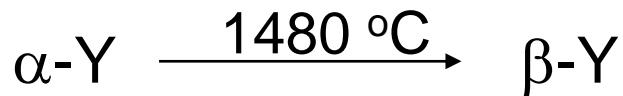
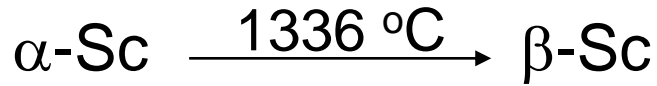
	Sc	Y	La	Ac
Т.пл., °С	1539	1522	920	1050
Т.кип., °С	2831	3260	3420	3300
d, г/см ³	3.02	4.47	6.12	10.06
$E^0(M^{3+}/M^0)$, В	-2.03	-2.37	-2.25	-2.13
Структура	Mg	Mg	Mg	Cu



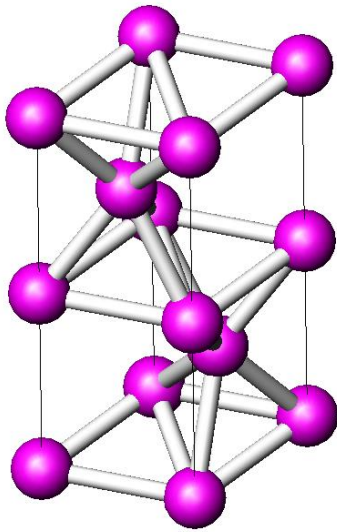
Активные металлы;
для сравнения:

$$E(Mg^{2+}/Mg^0) = -2.38 \text{ В}$$

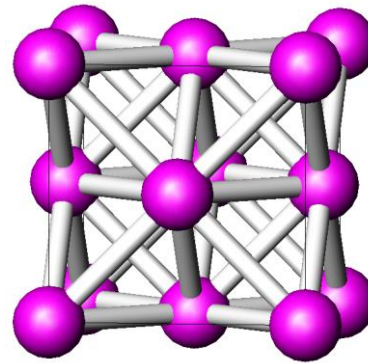
Свойства металлов



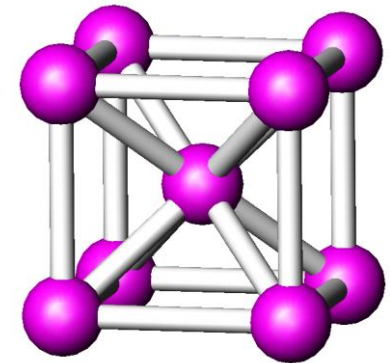
Фазовые переходы



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



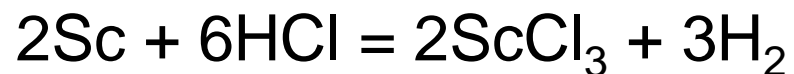
$\beta\text{-Sc}$, $\beta\text{-Y}$, $\beta\text{-La}$, **Ac**:
структура **Cu**



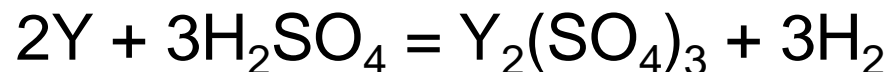
$\gamma\text{-La}$:
структура **$\alpha\text{-Fe}$**

Химические свойства

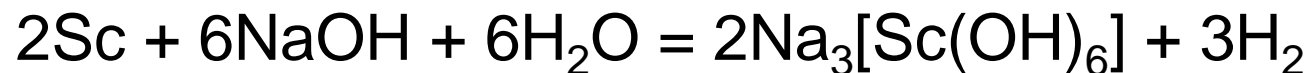
1. Реагируют с кислотами



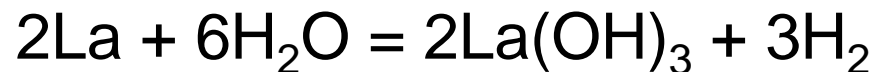
$$E^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}^0) = -2.03 \text{ В}$$



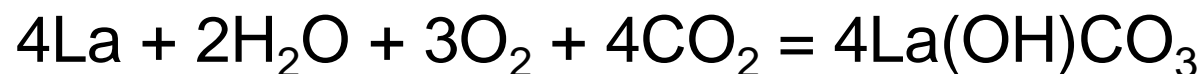
2. Только Sc реагирует с щелочами



3. La, Ac реагируют с водой

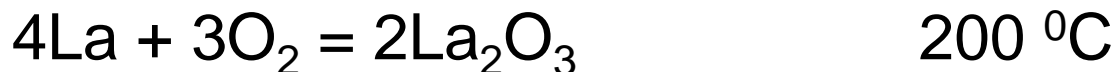


4. Все металлы покрываются оксидной или оксокарбонатной пленкой на воздухе



Химические свойства

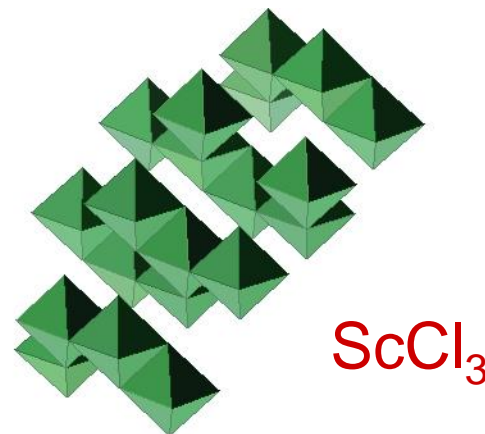
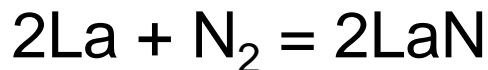
5. Горят в кислороде при нагревании



6. Реагируют с галогенами

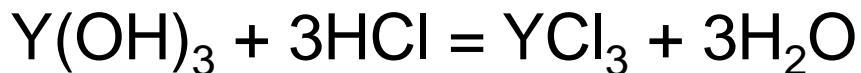
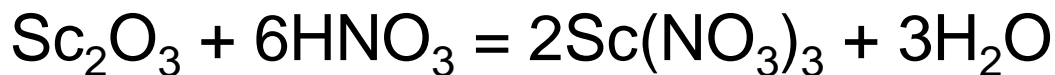
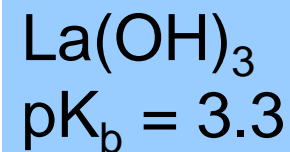


7. Реагируют с халькогенами, азотом, фосфором и водородом при нагревании



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



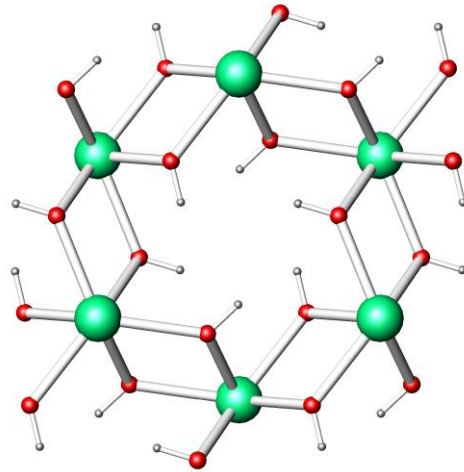
Соединения Sc, Y, La, Ac

6. Оксиды M_2O_3

	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3
Т.пл., °С	2485	2425	2313	2327
Т.кип., °С	4500	4300	4200	--
d , г/см ³	3.86	5.01	6.51	9.19
ΔH_f^0 , кДж/моль	-1909	-1905	-1795	-620
Структура	Mn_2O_3	Mn_2O_3	La_2O_3	La_2O_3
К.Ч.	6	6	7	7

Соединения Sc, Y, La, Ac

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



Полимерное строение

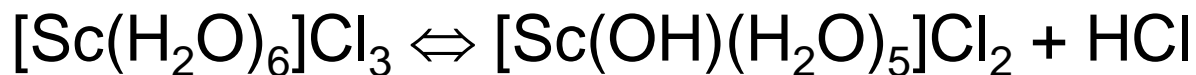
Увеличение радиуса катиона

Увеличение способности к диссоциации

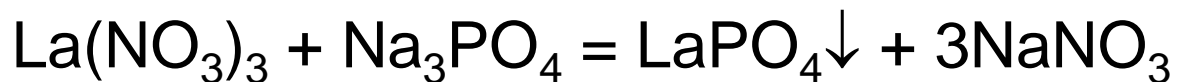
Усиление основных свойств

Соединения Sc, Y, La, Ac

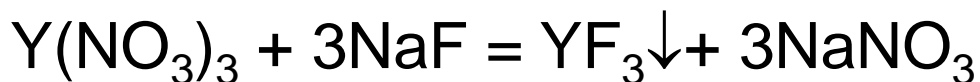
7. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе



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

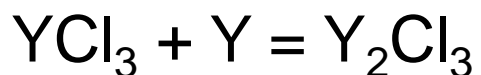


9. Известны все галогениды в степени окисления +3
Все - тугоплавки
Фториды плохо растворимы в воде

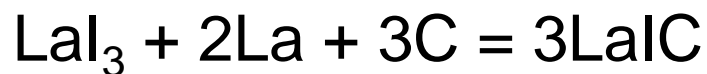


Соединения Sc, Y, La, Ac

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



и кластерные соединения включения

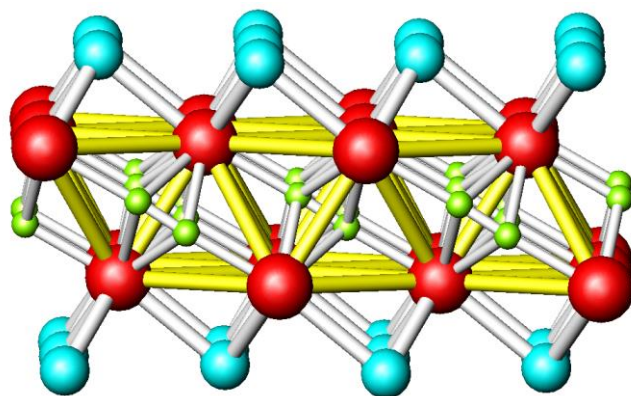


800 °C

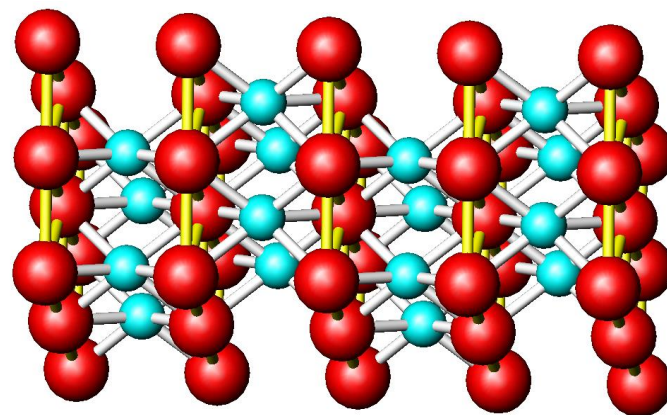
11. «Металлические» субгалогениды La



анизотропный проводник



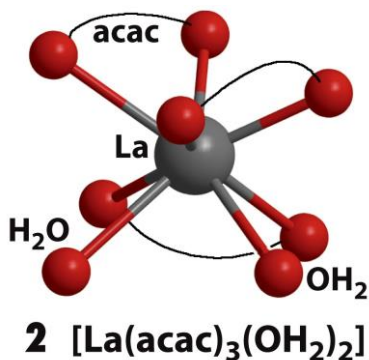
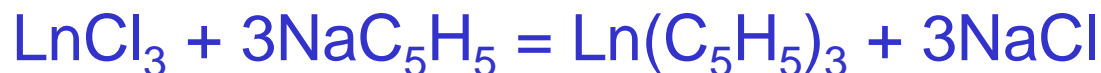
LaIC



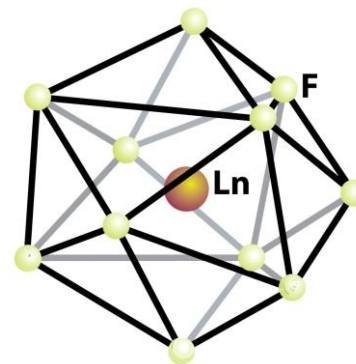
LaI

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

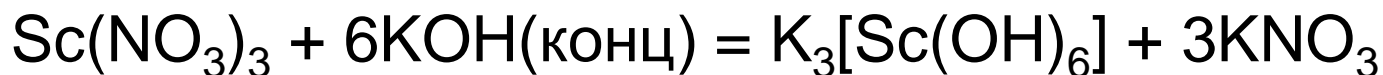


к.ч.=8

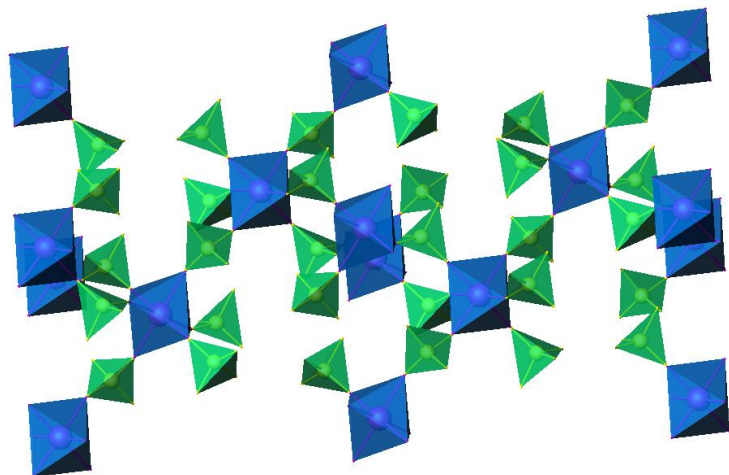
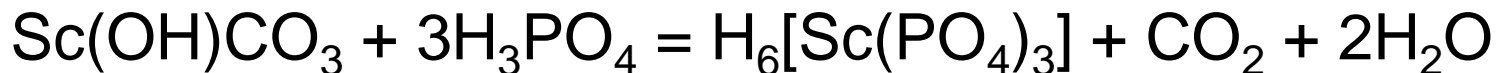
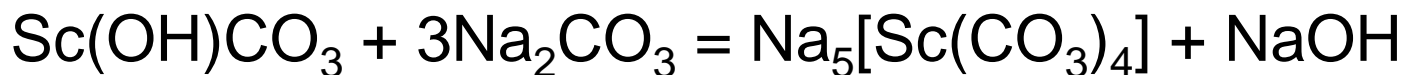


Особенности Sc

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



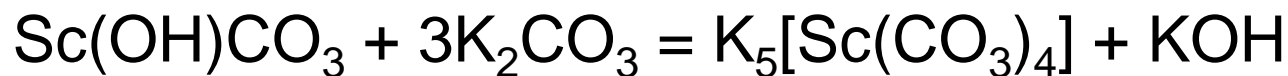
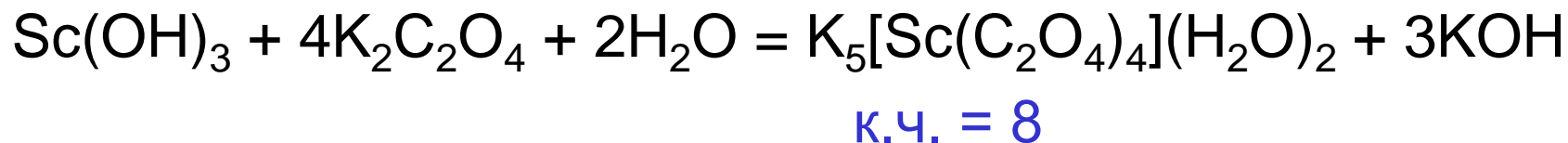
3. Образует относительно устойчивые комплексы



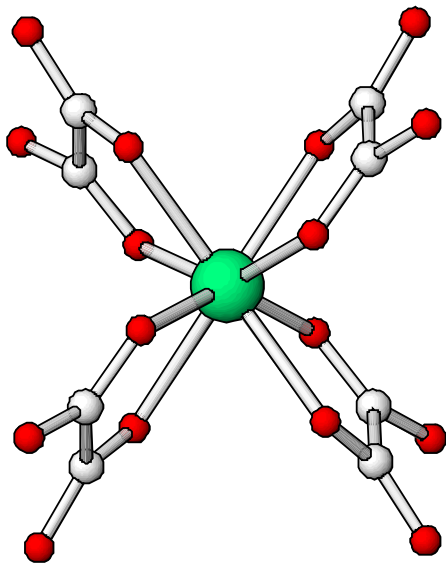
$\text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3]$
полимерное строение

Особенности Sc

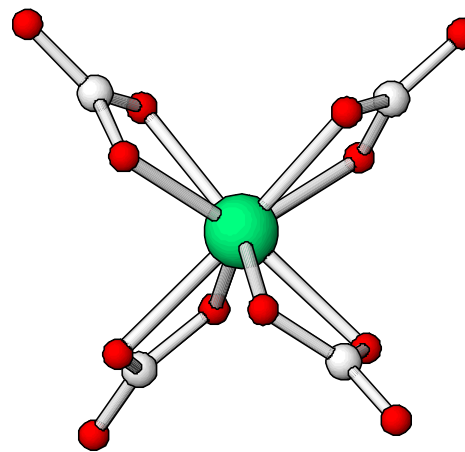
4. Наиболее устойчивы комплексы Sc с хелатирующими лигандами, где донорный атом – O и к.ч. > 6



к.ч. = 8



$[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$



$[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$

Галогениды Sc

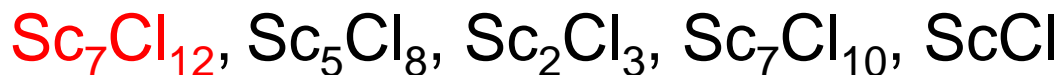
1. Галогениды Sc(III)

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

2. Устойчивы только фторокомплексы



3. Известны кластерные субгалогениды



Галогениды Sc

1. Галогениды Sc(III)

Т.пл.

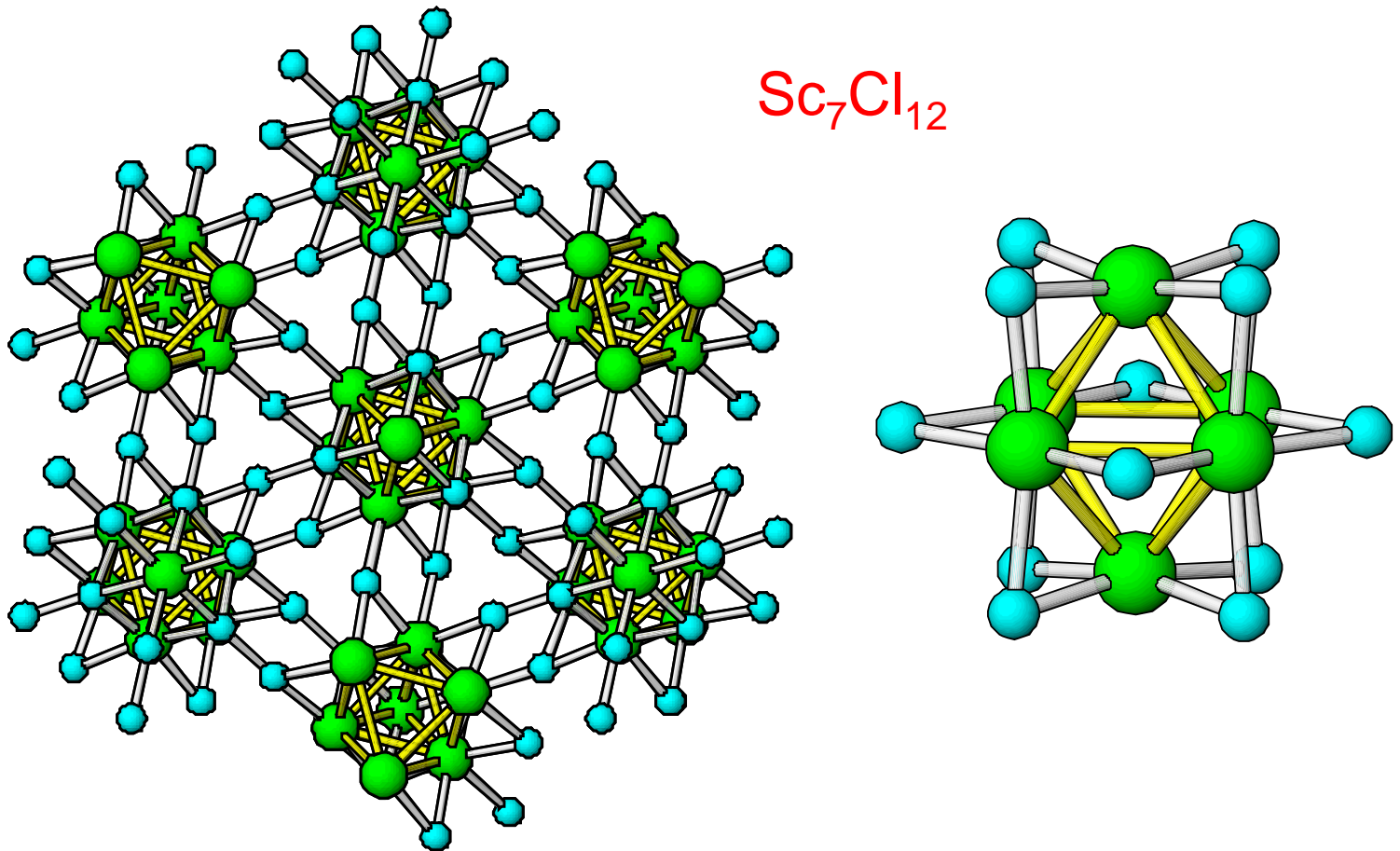
Цвет

Раств

Струк

2. Ус

Sc₂



3. Известны кластерные субгалогениды

Sc_7Cl_{12} , Sc_5Cl_8 , Sc_2Cl_3 , Sc_7Cl_{10} , $ScCl$

Получение и применение Sc

1. Известны минералы:

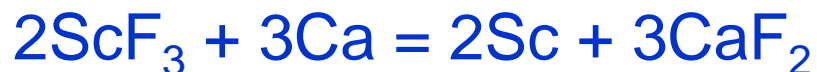
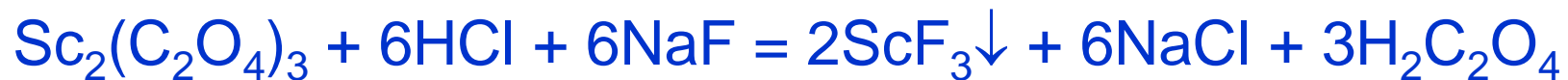
тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

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



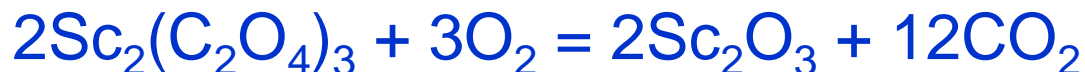
2. Получение: из отходов производства титана, алюминия -

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 (~20 тонн в год в мире):

- 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**