

# 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

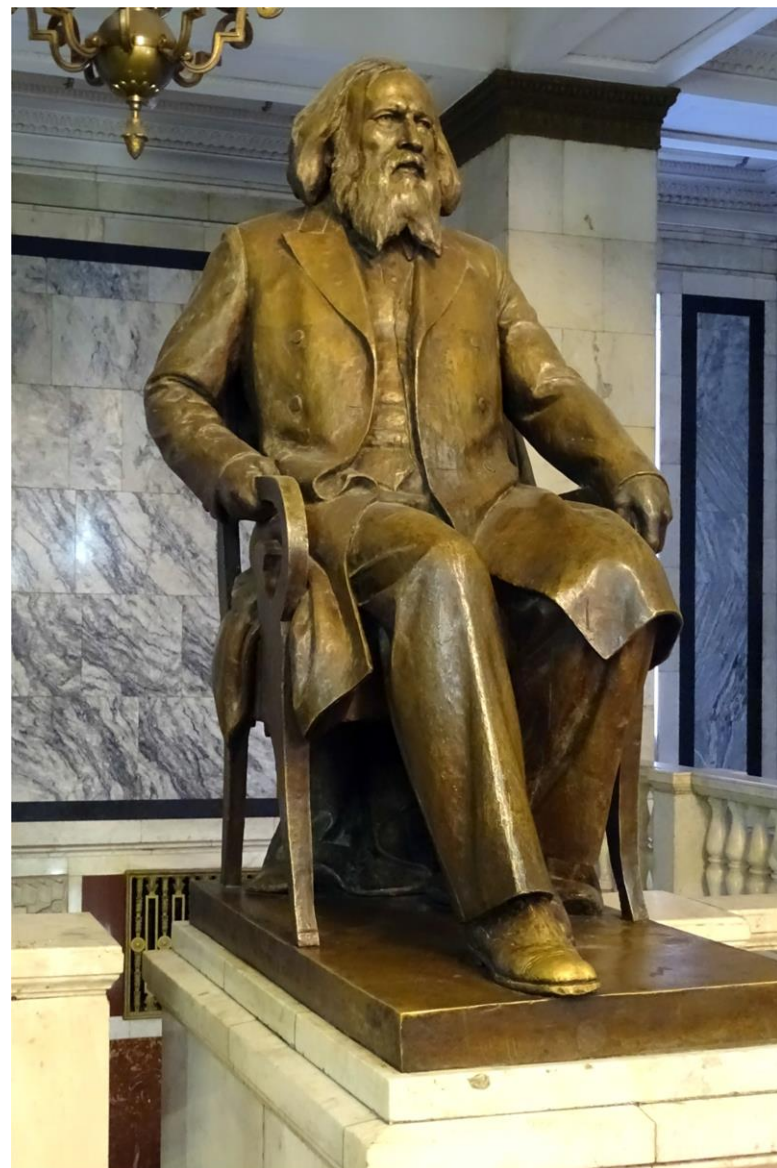
*Записки Д.И. Менделеева*

47,5  
35,5  
83,0

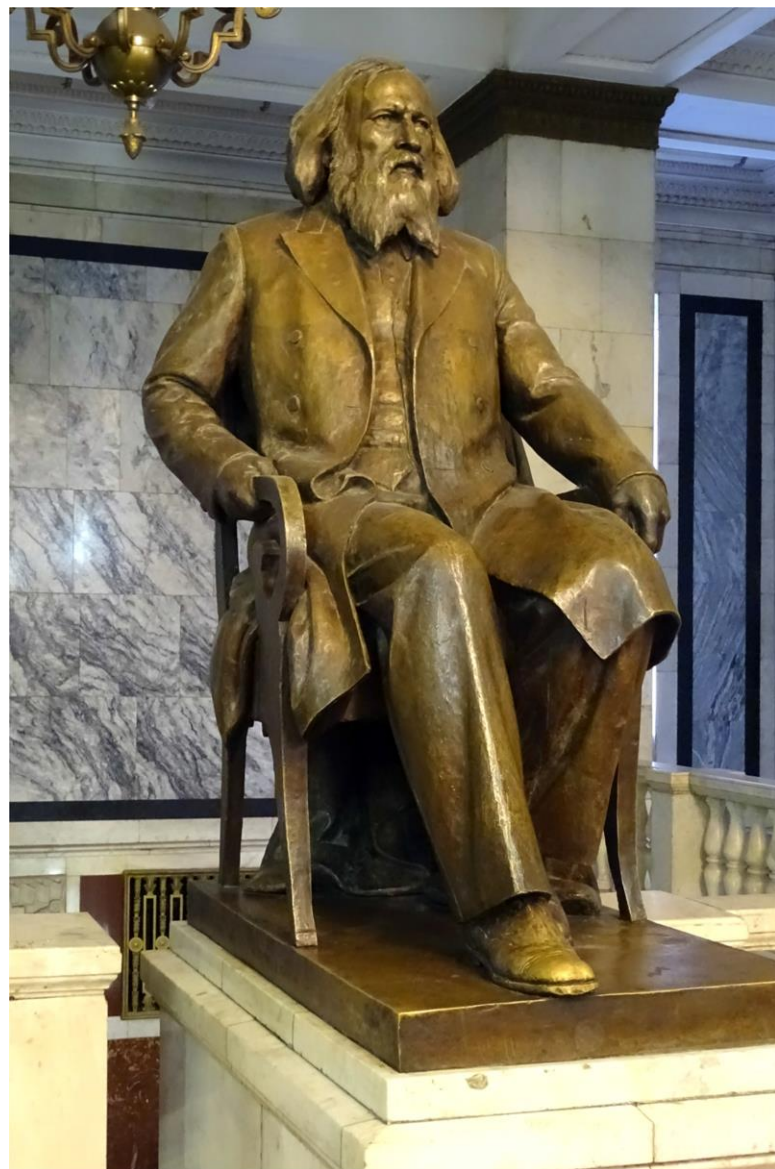
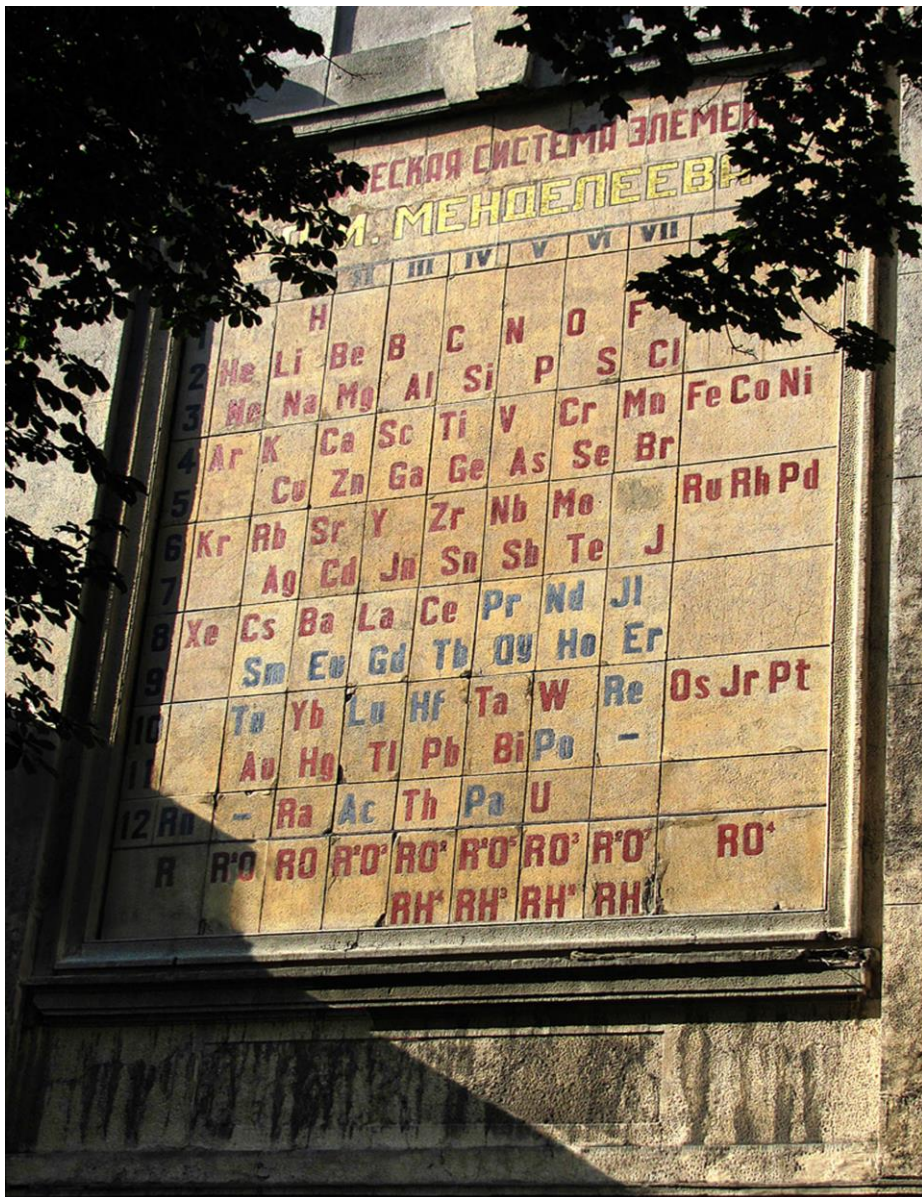
$Zn = 87,6$   
 $Ca = 58,8$   
 $Na = 44$   
 $K = 85,4$   
 $Li = 7$   
 $Be = 9,4$   
 $Mg = 24$   
 $Al = 13,5$   
 $Si = 28$   
 $P = 31$   
 $S = 32$   
 $Cl = 35,5$   
 $Br = 80$   
 $I = 127$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Te = 128$   
 $Cu = 63,5$   
 $Ag = 108$   
 $Hg = 200$   
 $Pb = 207$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $Sn = 118$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $At = 210$   
 $Ra = 226$   
 $Ac = 227$   
 $Th = 232$   
 $Pa = 231$   
 $U = 238$   
 $Np = 237$   
 $Pu = 244$   
 $Am = 243$   
 $Cm = 247$   
 $Bk = 247$   
 $Cf = 251$   
 $Es = 252$   
 $Fm = 257$   
 $Mn = 55$   
 $Cr = 52$   
 $Fe = 56$   
 $Co = 59$   
 $Ni = 59$   
 $Cu = 63,5$   
 $Zn = 65,4$   
 $Ga = 70$   
 $Ge = 72,6$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Br = 80$   
 $Kr = 84$   
 $Rb = 85,4$   
 $Sr = 87,6$   
 $Y = 89$   
 $Zr = 91,3$   
 $Nb = 93$   
 $Mo = 96$   
 $Tc = 98$   
 $Ru = 101,1$   
 $Rh = 102,9$   
 $Pd = 106,4$   
 $Ag = 108$   
 $Cd = 112,4$   
 $In = 114,8$   
 $Sn = 118,7$   
 $Pb = 127,6$   
 $Bi = 128$   
 $Po = 129$   
 $At = 133$   
 $Ra = 138$   
 $Ac = 143$   
 $Th = 140$   
 $Pa = 141$   
 $U = 144$   
 $Np = 150$   
 $Pu = 150$   
 $Am = 151$   
 $Cm = 157$   
 $Bk = 157$   
 $Cf = 162$   
 $Es = 164$   
 $Fm = 167$   
 $Mn = 55$   
 $Cr = 52$   
 $Fe = 56$   
 $Co = 59$   
 $Ni = 59$   
 $Cu = 63,5$   
 $Zn = 65,4$   
 $Ga = 70$   
 $Ge = 72,6$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Br = 80$   
 $Kr = 84$   
 $Rb = 85,4$   
 $Sr = 87,6$   
 $Y = 89$   
 $Zr = 91,3$   
 $Nb = 93$   
 $Mo = 96$   
 $Tc = 98$   
 $Ru = 101,1$   
 $Rh = 102,9$   
 $Pd = 106,4$   
 $Ag = 108$   
 $Cd = 112,4$   
 $In = 114,8$   
 $Sn = 118,7$   
 $Pb = 127,6$   
 $Bi = 128$   
 $Po = 129$   
 $At = 133$   
 $Ra = 138$   
 $Ac = 143$   
 $Th = 140$   
 $Pa = 141$   
 $U = 144$   
 $Np = 150$   
 $Pu = 150$   
 $Am = 151$   
 $Cm = 157$   
 $Bk = 157$   
 $Cf = 162$   
 $Es = 164$   
 $Fm = 167$

$Zn = 75,6$   
 $Ca = 58,8$   
 $Na = 44$   
 $K = 85,4$   
 $Li = 7$   
 $Be = 9,4$   
 $Mg = 24$   
 $Al = 13,5$   
 $Si = 28$   
 $P = 31$   
 $S = 32$   
 $Cl = 35,5$   
 $Br = 80$   
 $I = 127$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Te = 128$   
 $Cu = 63,5$   
 $Ag = 108$   
 $Hg = 200$   
 $Pb = 207$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $Sn = 118$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $At = 210$   
 $Ra = 226$   
 $Ac = 227$   
 $Th = 232$   
 $Pa = 231$   
 $U = 238$   
 $Np = 237$   
 $Pu = 244$   
 $Am = 243$   
 $Cm = 247$   
 $Bk = 247$   
 $Cf = 251$   
 $Es = 252$   
 $Fm = 257$   
 $Mn = 55$   
 $Cr = 52$   
 $Fe = 56$   
 $Co = 59$   
 $Ni = 59$   
 $Cu = 63,5$   
 $Zn = 65,4$   
 $Ga = 70$   
 $Ge = 72,6$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Br = 80$   
 $Kr = 84$   
 $Rb = 85,4$   
 $Sr = 87,6$   
 $Y = 89$   
 $Zr = 91,3$   
 $Nb = 93$   
 $Mo = 96$   
 $Tc = 98$   
 $Ru = 101,1$   
 $Rh = 102,9$   
 $Pd = 106,4$   
 $Ag = 108$   
 $Cd = 112,4$   
 $In = 114,8$   
 $Sn = 118,7$   
 $Pb = 127,6$   
 $Bi = 128$   
 $Po = 129$   
 $At = 133$   
 $Ra = 138$   
 $Ac = 143$   
 $Th = 140$   
 $Pa = 141$   
 $U = 144$   
 $Np = 150$   
 $Pu = 150$   
 $Am = 151$   
 $Cm = 157$   
 $Bk = 157$   
 $Cf = 162$   
 $Es = 164$   
 $Fm = 167$

$Zn = 75,6$   
 $Ca = 58,8$   
 $Na = 44$   
 $K = 85,4$   
 $Li = 7$   
 $Be = 9,4$   
 $Mg = 24$   
 $Al = 13,5$   
 $Si = 28$   
 $P = 31$   
 $S = 32$   
 $Cl = 35,5$   
 $Br = 80$   
 $I = 127$   
 $As = 75$   
 $Se = 79,4$   
 $Te = 128$   
 $Cu = 63,5$   
 $Ag = 108$   
 $Hg = 200$   
 $Pb = 207$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $Sn = 118$   
 $Bi = 208$   
 $Po = 209$   
 $At = 210$   
 $Ra = 226$   
 $Ac = 227$   
 $Th = 232$   
 $Pa = 231$   
 $U = 238$   
 $Np = 237$   
 $Pu = 244$   
 $Am = 243$   
 $Cm = 247$   
 $Bk = 247$   
 $Cf = 251$   
 $Es = 252$   
 $Fm = 257$



# d-металлы в ПС



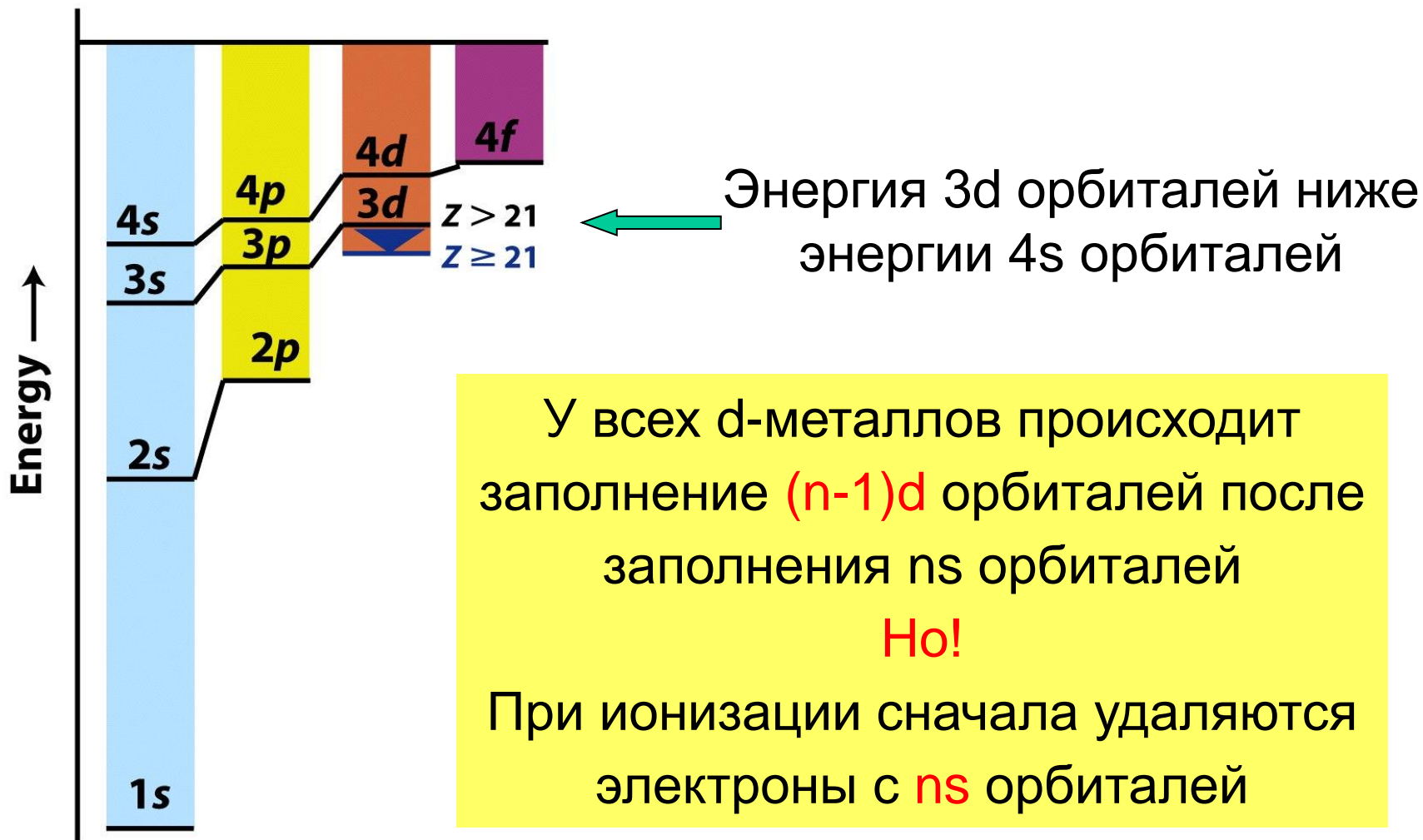


# d-металлы

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> $3d^5 4s^1$	<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> $3d^{10} 4s^1$	<b>Zn</b> $3d^{10} 4s^2$
<b>Y</b> $4d^1 5s^2$	<b>Zr</b> $4d^2 5s^2$	<b>Nb</b> $4d^4 5s^1$	<b>Mo</b> $4d^5 5s^1$	<b>Tc</b> $4d^6 5s^1$	<b>Ru</b> $4d^7 5s^1$	<b>Rh</b> $4d^8 5s^1$	<b>Pd</b> $4d^{10} 5s^0$	<b>Ag</b> $4d^{10} 5s^1$	<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> $5d^9 6s^1$	<b>Au</b> $5d^{10} 6s^1$	<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

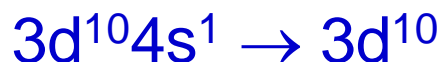
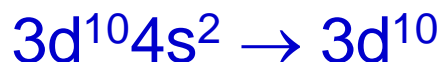
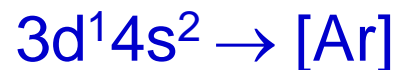
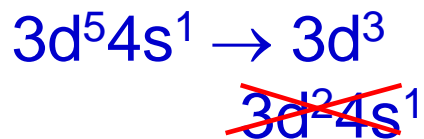
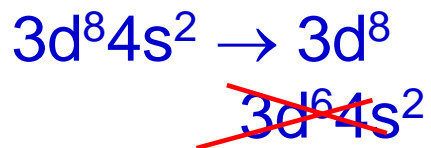
# Энергия орбиталей



# Электронная конфигурация

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

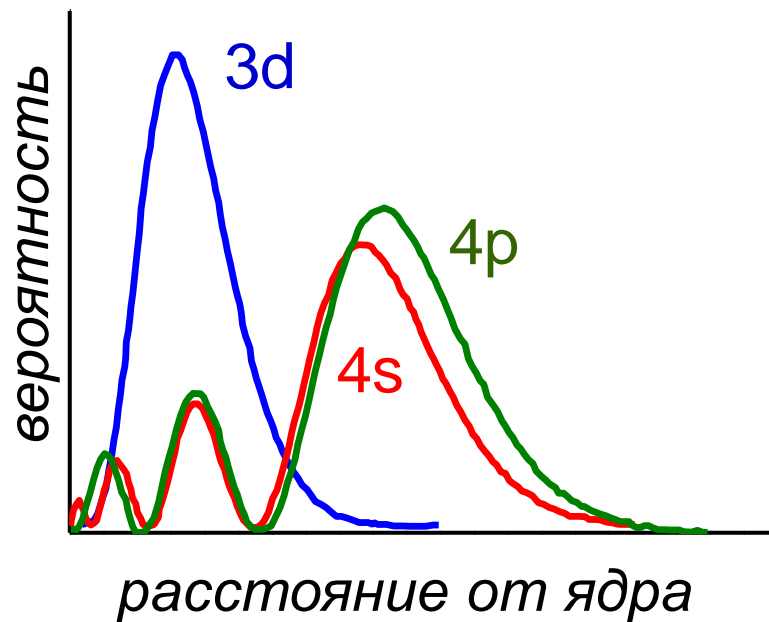
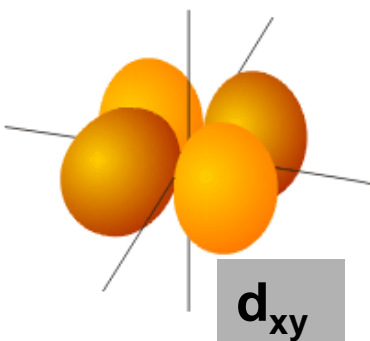
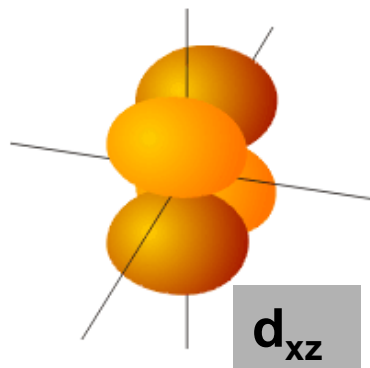
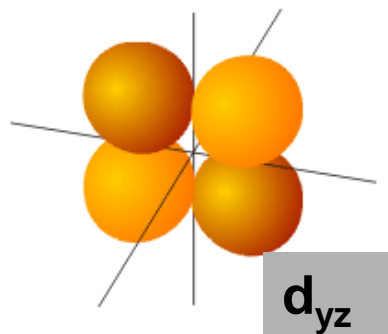
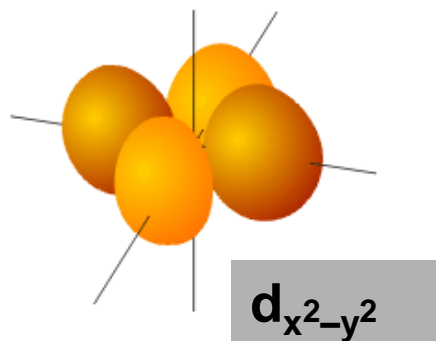
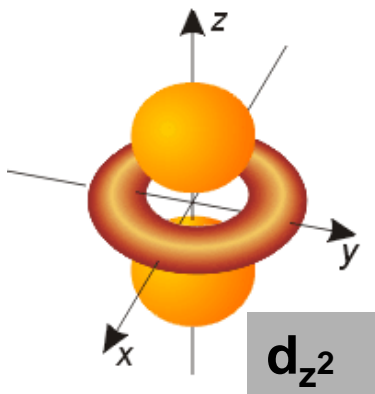
## Ионизация d-металлов



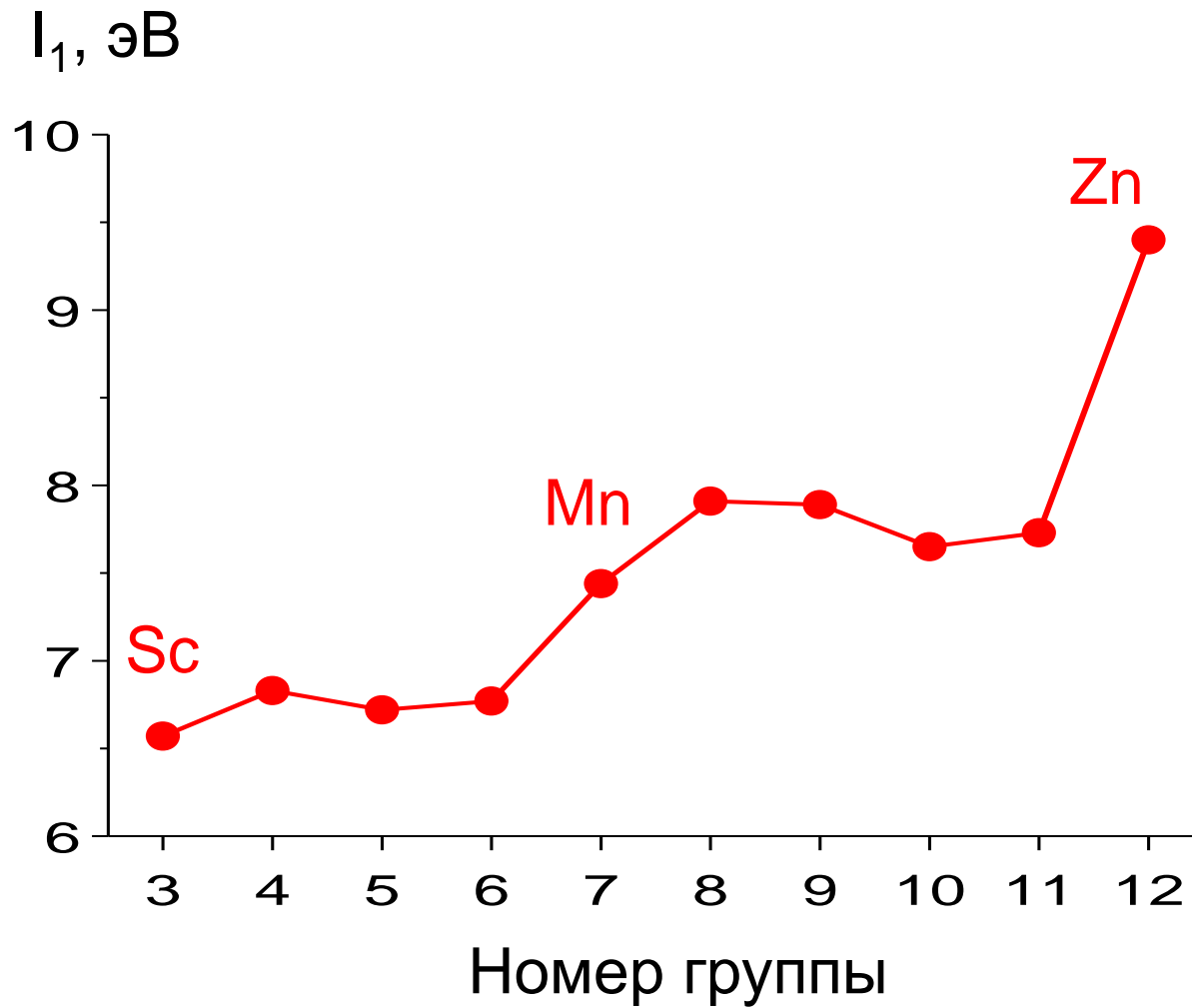


# *d*-орбитали

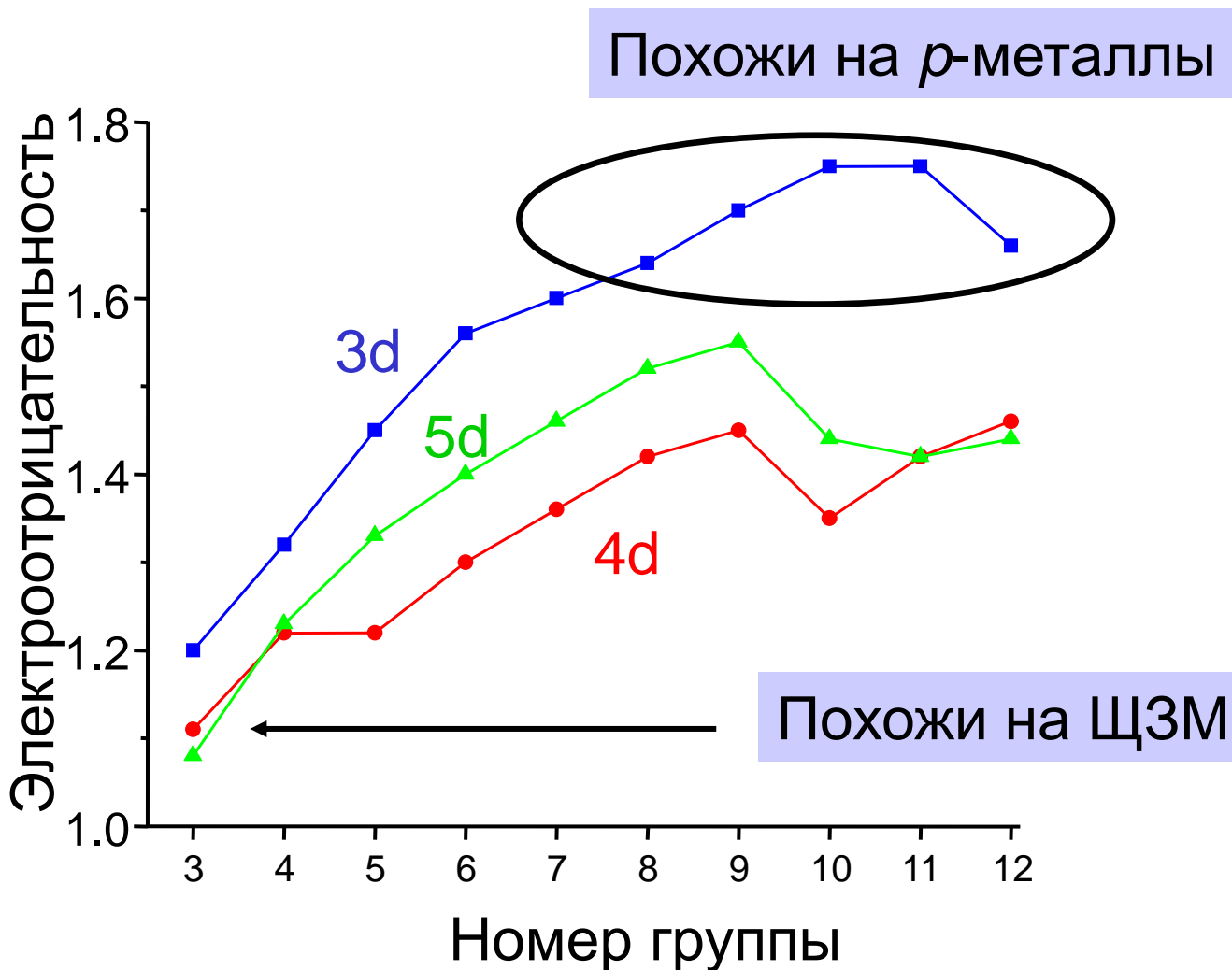
## *Форма d-орбиталей*



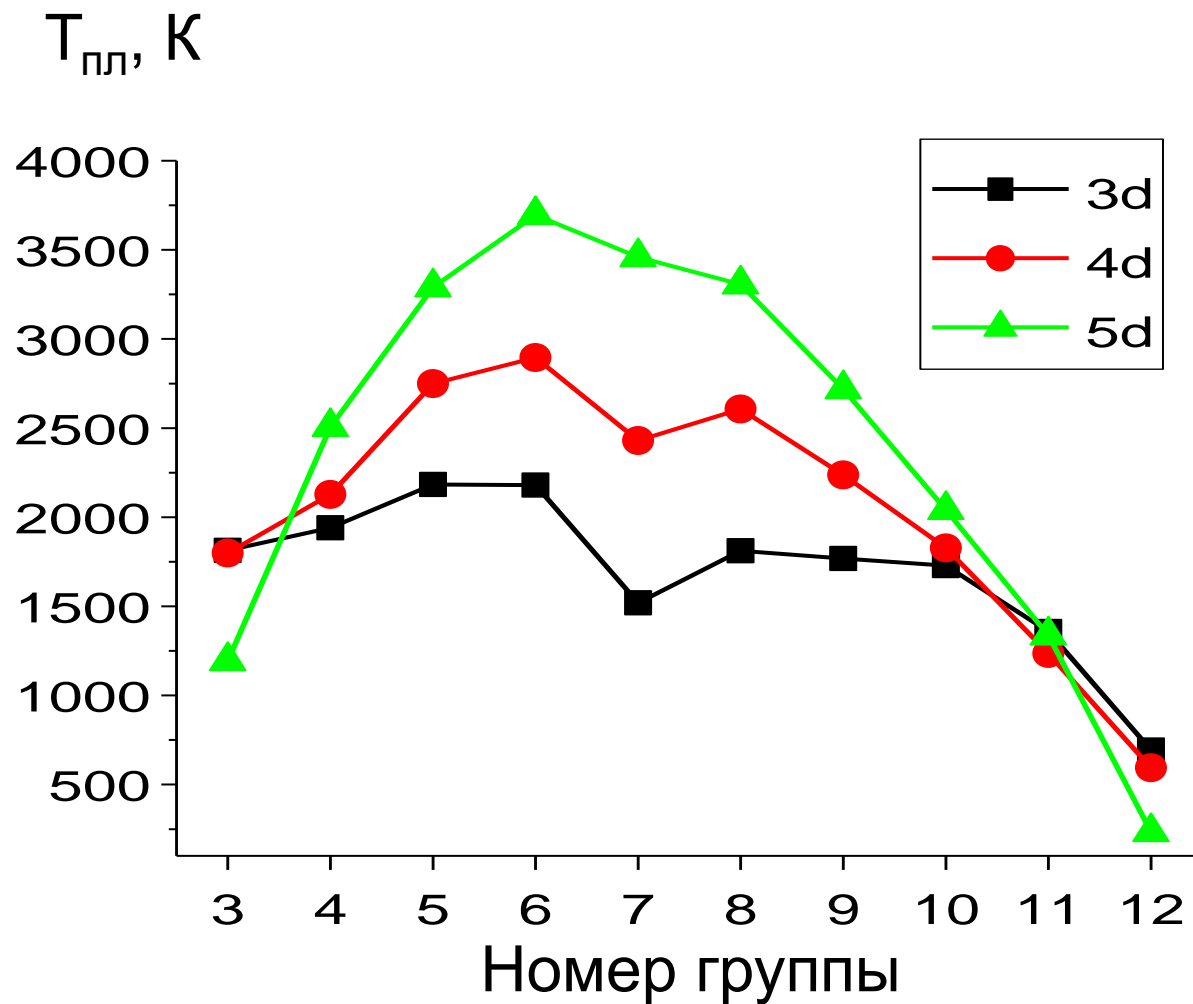
# Свойства $d$ -элементов



# 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

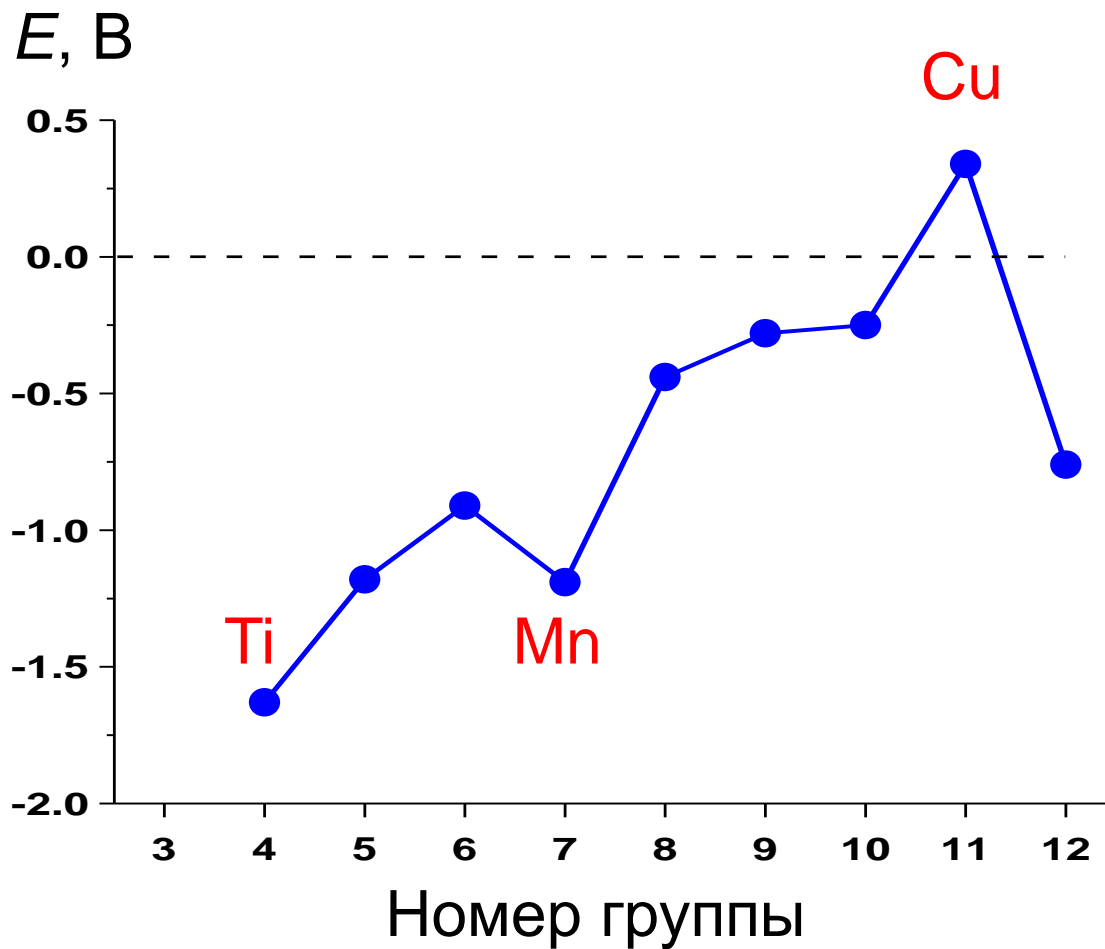
**Mg** – плотнейшая гексагональная упаковка

**Cu** – плотнейшая кубическая упаковка

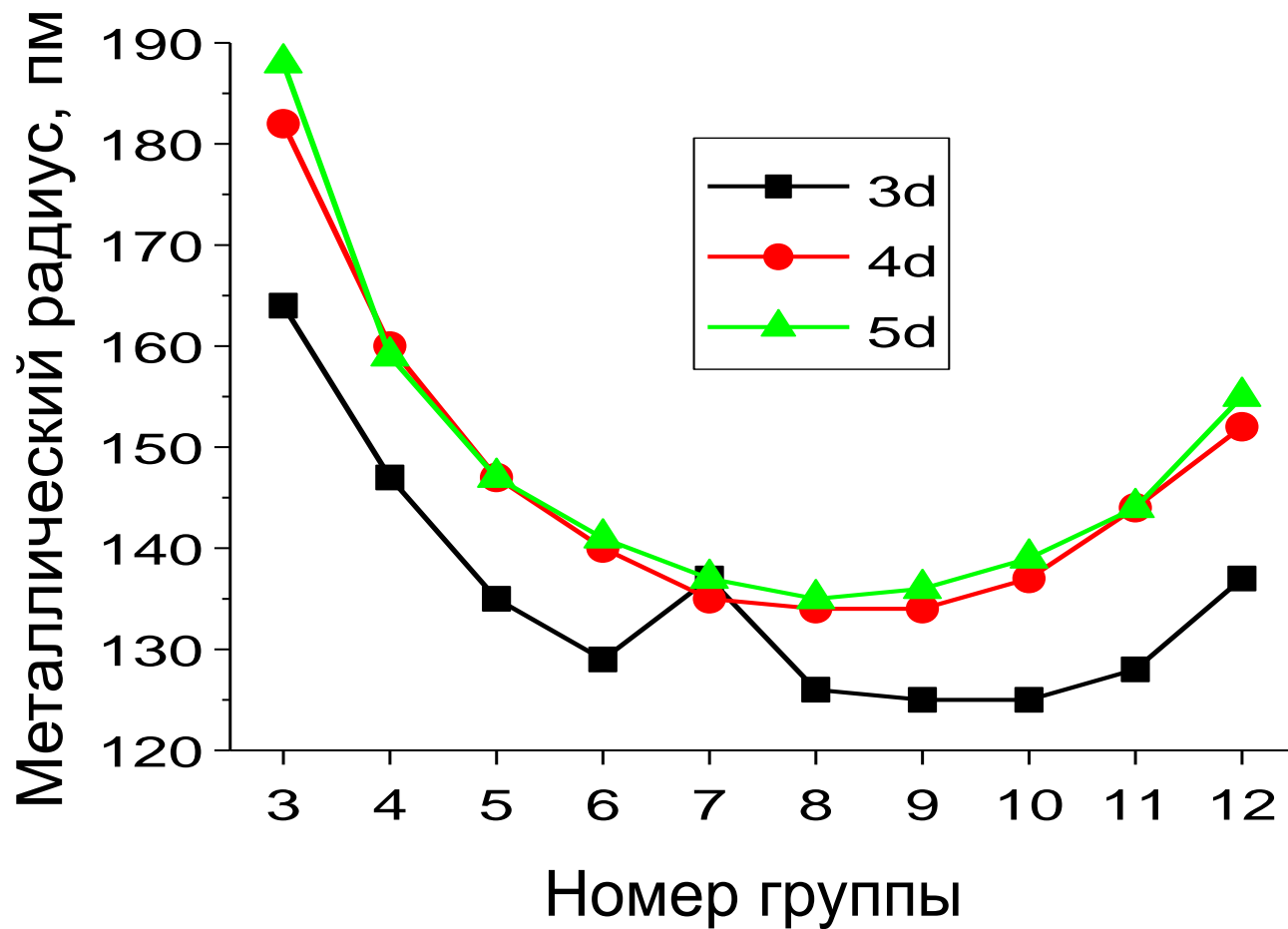
**Fe** – кубическая объемоцентрированная упаковка

# Свойства переходных металлов

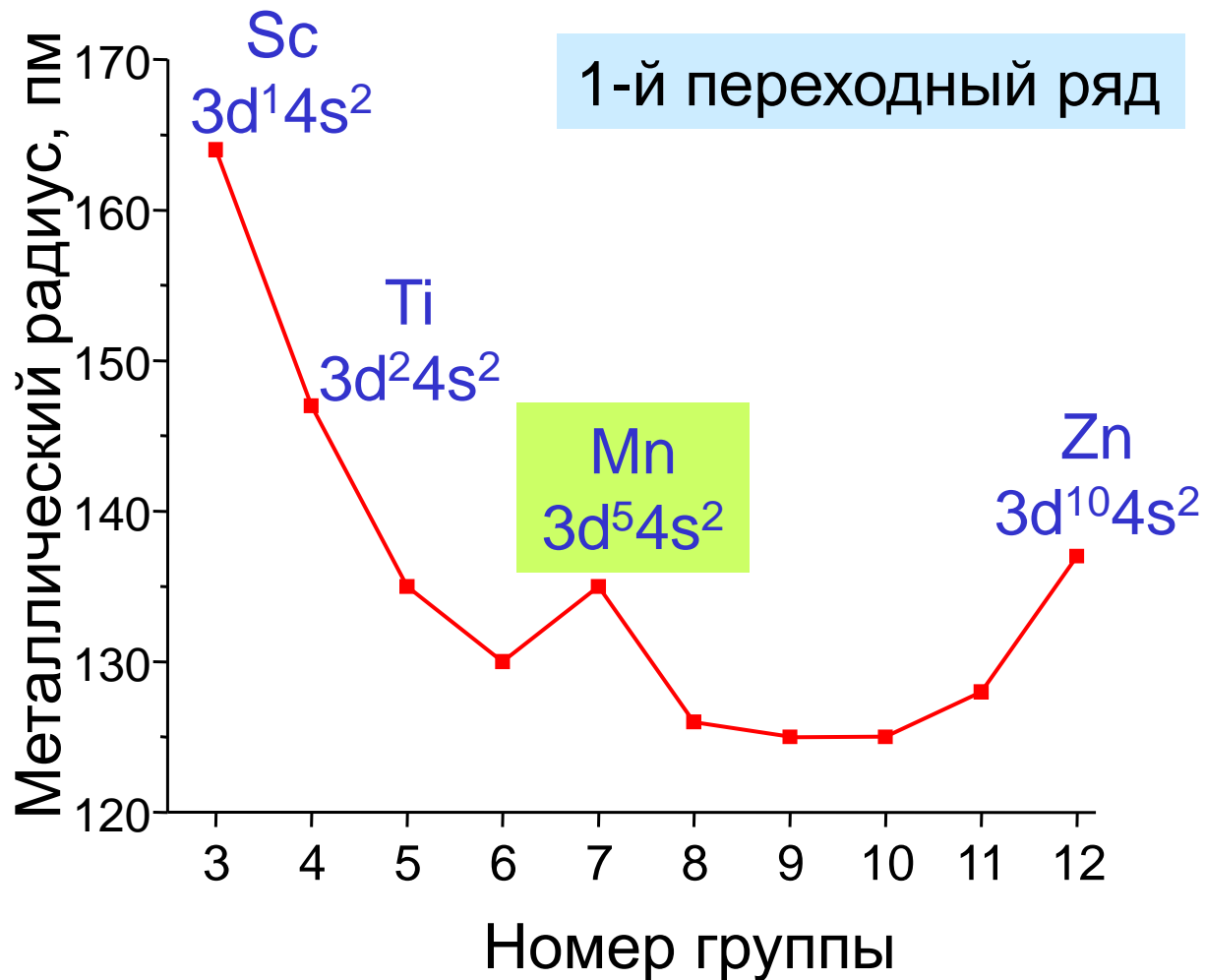
Электродный потенциал  $M^{2+}/M^0$



# Свойства переходных металлов

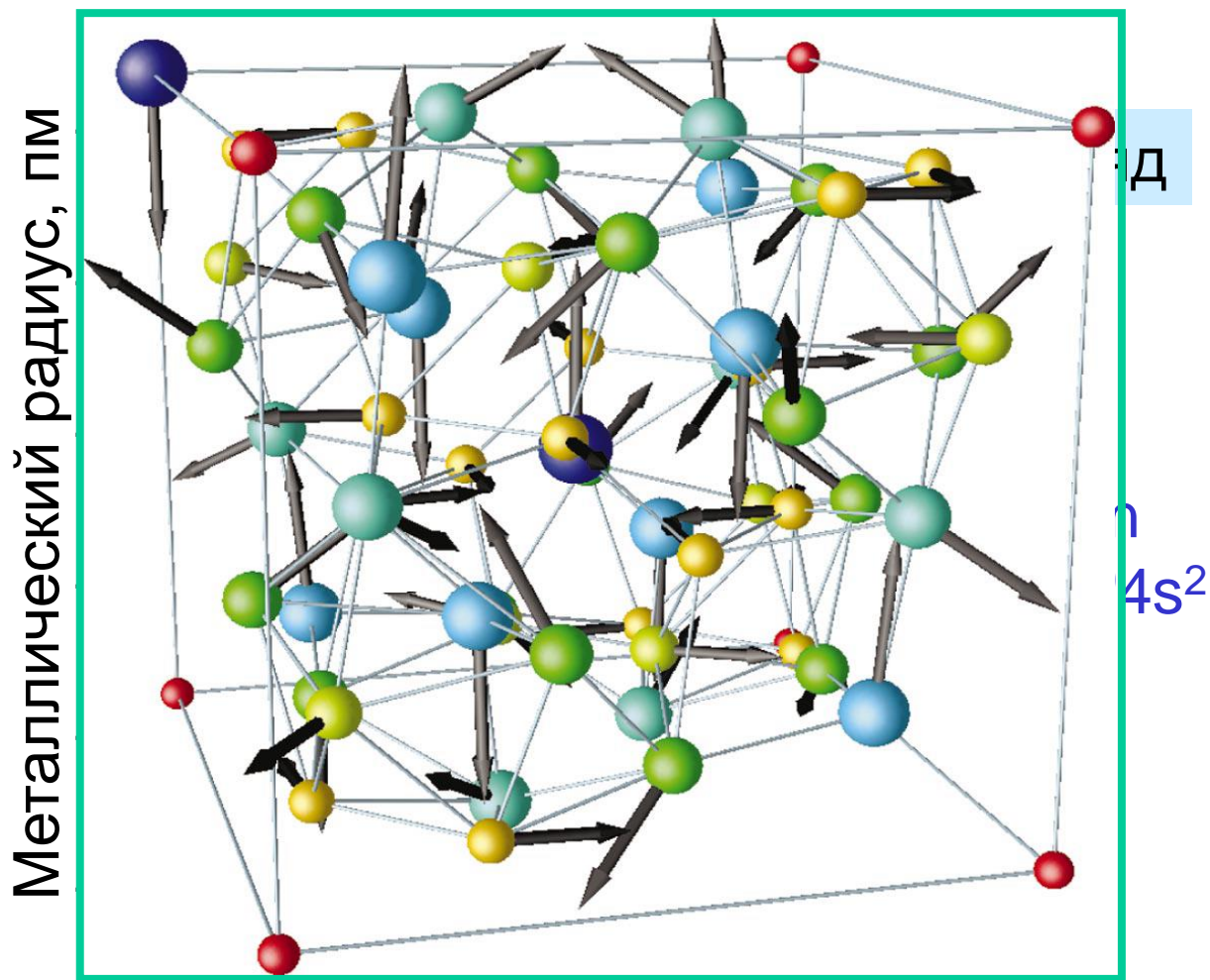


# Свойства переходных металлов





# Свойства переходных металлов



Особенности марганца связаны со сложной магнитной структурой

# Свойства переходных металлов

## Реакционная способность

3      4      5      6      7      8      9      10      11      12

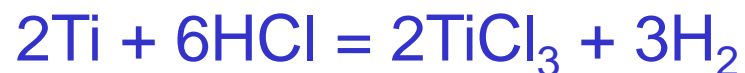
*Уменьшение реакционной способности*

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

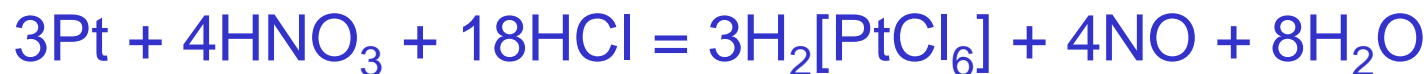
## Реакционная способность

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

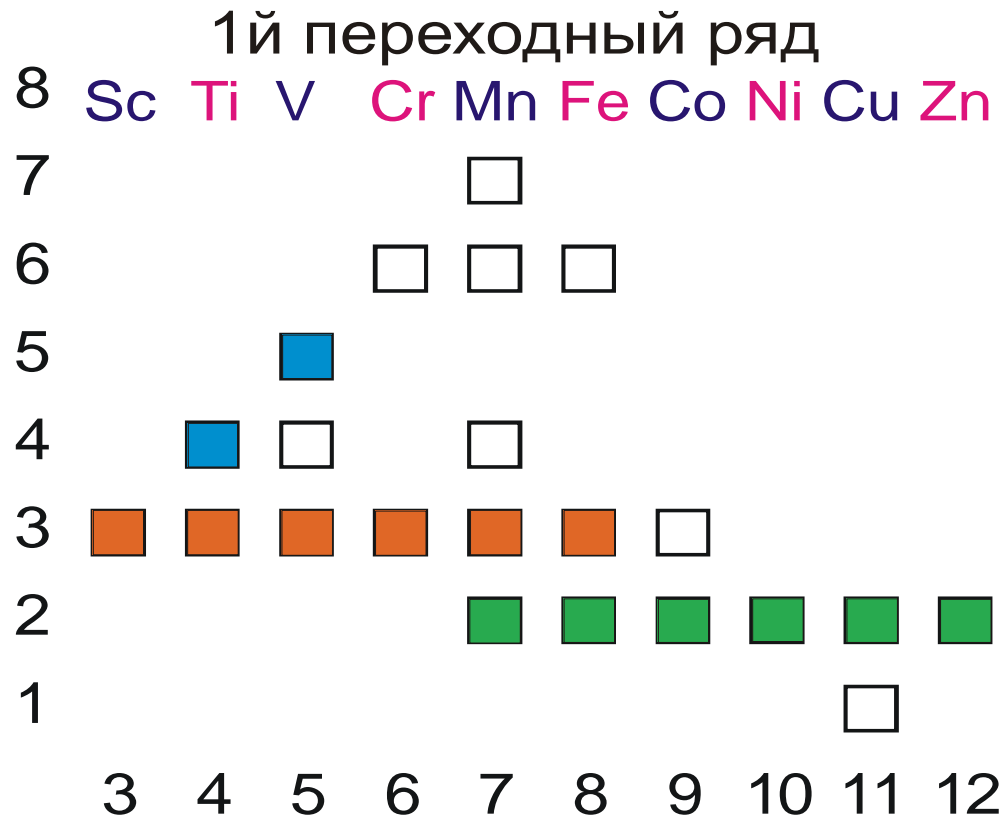


2. 4d и 5d-металлы нерастворимы в кислотах-неокислителях (кроме Y, La) и щелочах

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

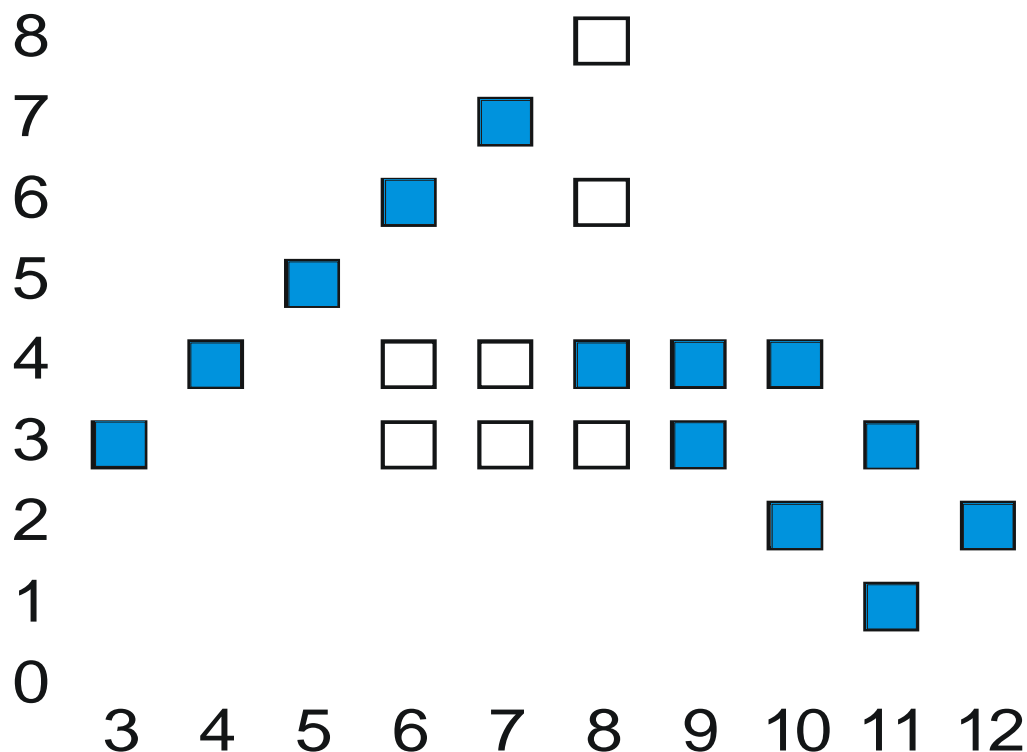


Характерная степень окисления, отличная от +2 и +3

# 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	<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

	<b>Sc</b>	<b>Y</b>	<b>La</b>	<b>Ac</b>
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.	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

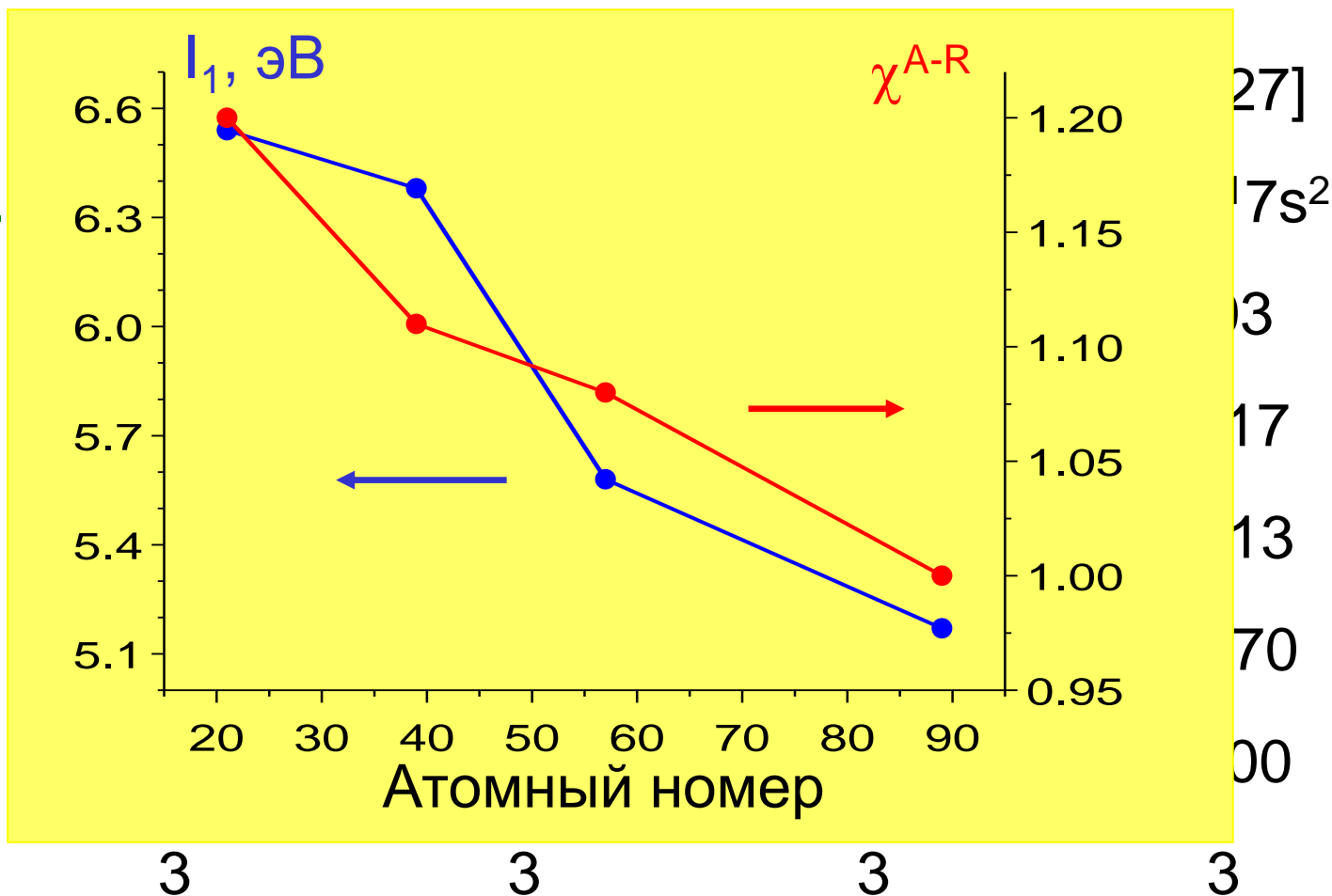
$I_1$ , эВ

$I_2$ , эВ

$I_3$ , эВ

$\chi$ (A-R)

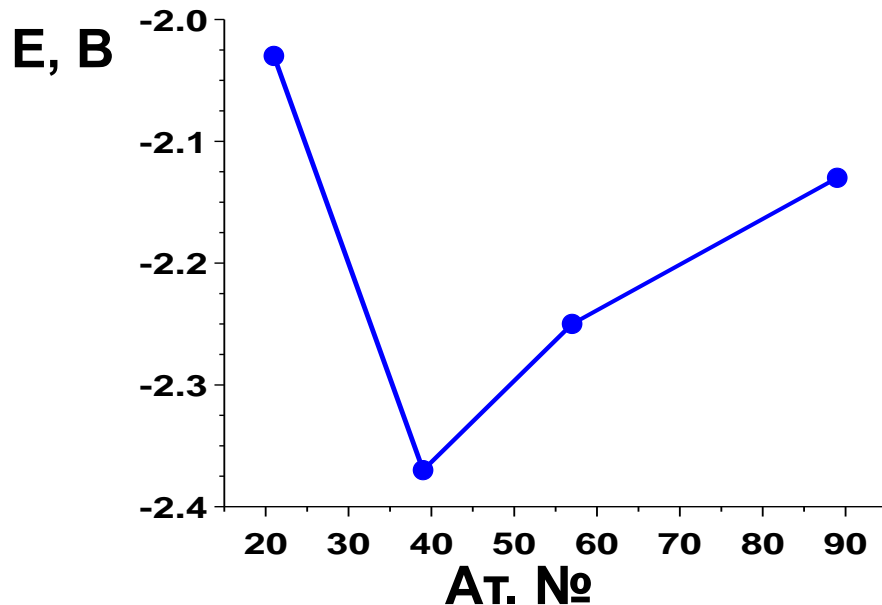
C.O.





# Свойства металлов

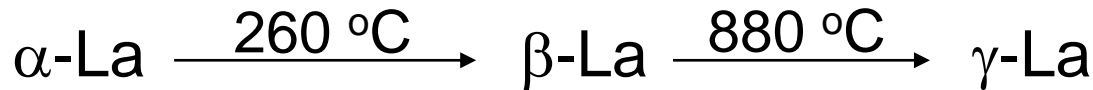
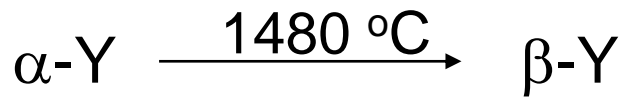
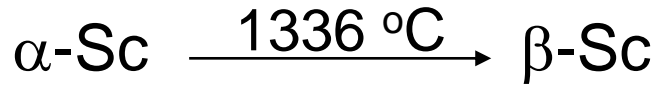
	Sc	Y	La	Ac
Т.пл., °С	1539	1522	920	1050
Т.кип., °С	2831	3260	3420	3300
d, г/см <sup>3</sup>	3.02	4.47	6.12	10.06
$E^0(M^{3+}/M^0)$ , В	-2.03	-2.37	-2.25	-2.13
Структура	Mg	Mg	Mg	Cu



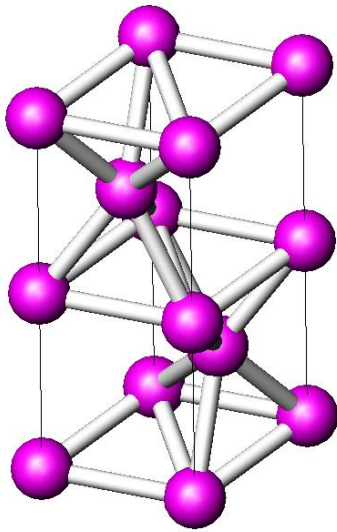
Активные металлы;  
для сравнения:

$$E(Mg^{2+}/Mg^0) = -2.38 \text{ В}$$

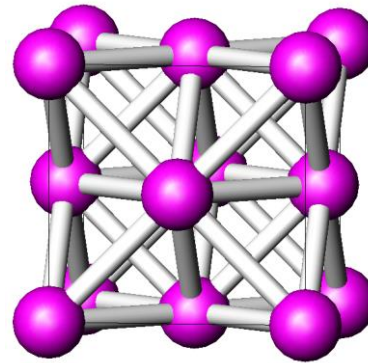
# Свойства металлов



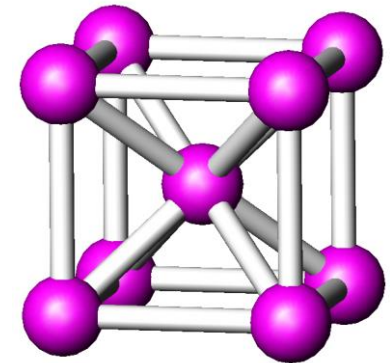
Фазовые переходы



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



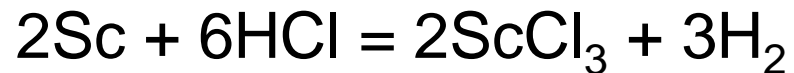
$\beta\text{-Sc}$ ,  $\beta\text{-Y}$ ,  $\beta\text{-La}$ ,  $\text{Ac}$ :  
структура **Cu**



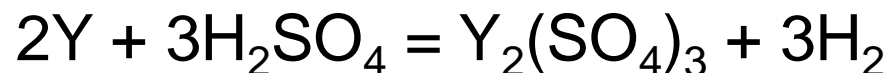
$\gamma\text{-La}$ :  
структура  **$\alpha\text{-Fe}$**

# Химические свойства

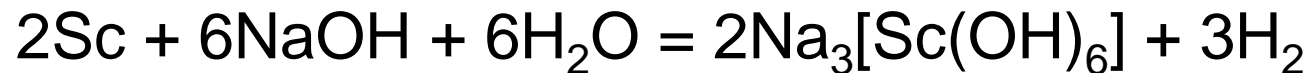
## 1. Реагируют с кислотами



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



## 2. Только Sc реагирует с щелочами



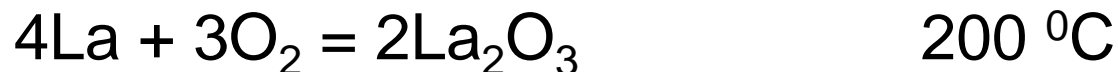
## 3. La, Ac реагируют с водой



## 4. Все металлы покрываются оксидной пленкой на воздухе

# Химические свойства

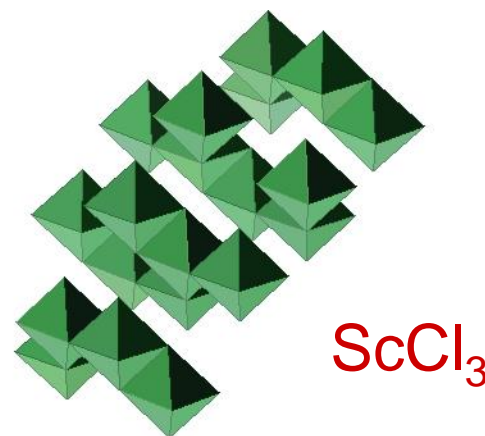
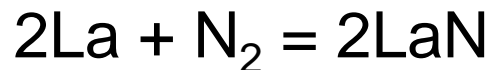
5. Горят в кислороде при нагревании



6. Реагируют с галогенами

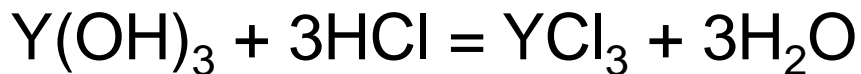
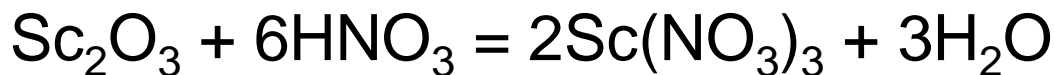
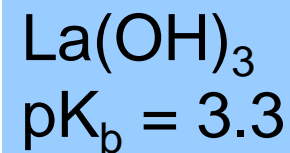


7. Реагируют с халькогенами, азотом, фосфором и водородом при нагревании



# 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



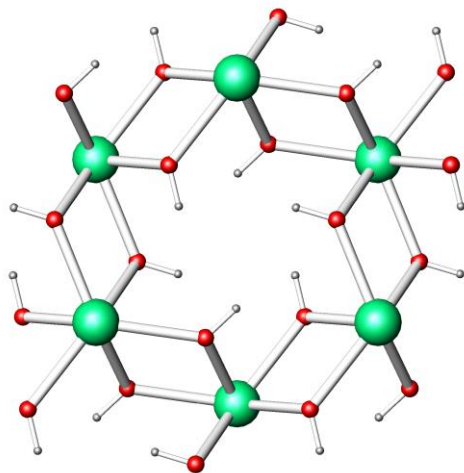
# Соединения Sc, Y, La, Ac

## 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 <sup>3</sup>	3.86	5.01	6.51	9.19
$\Delta H_f^0$ , 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

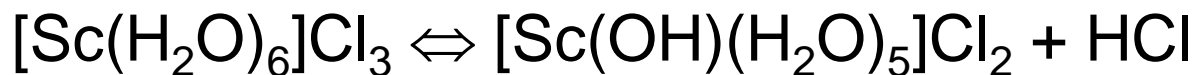
*Увеличение радиуса катиона*

*Увеличение способности к диссоциации*

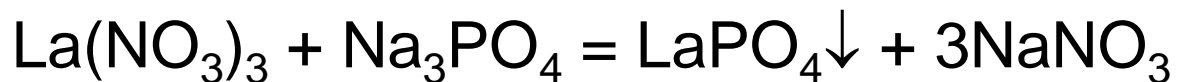
*Усиление основных свойств*

# Соединения Sc, Y, La, Ac

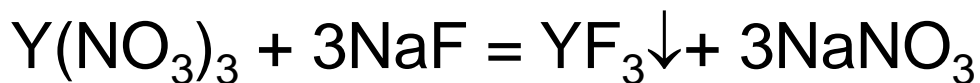
7. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе



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



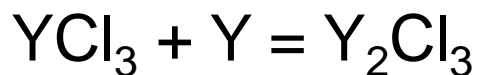
9. Известны все галогениды в степени окисления +3  
Все - тугоплавки  
Фториды плохо растворимы в воде



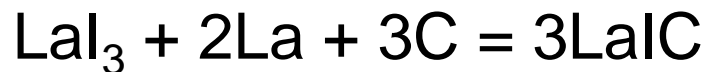


# Соединения Sc, Y, La, Ac

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



и кластерные соединения включения

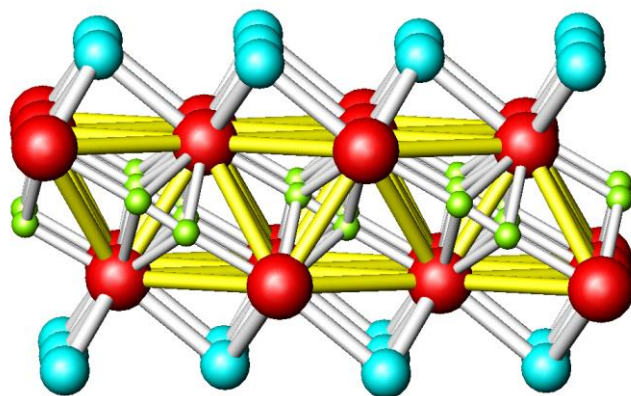


800 °C

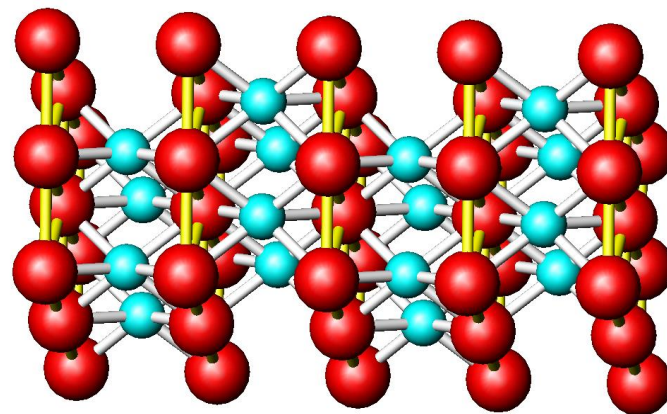
11. «Металлические» субгалогениды La



анизотропный проводник



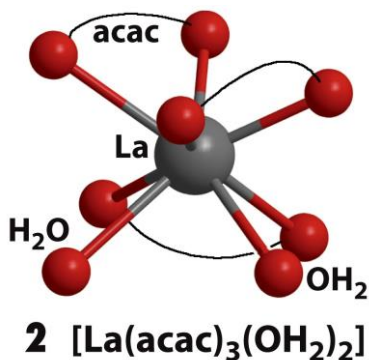
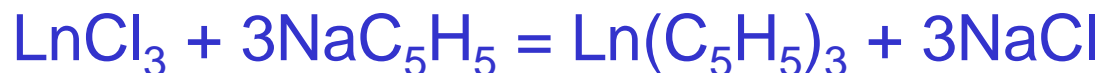
LaIC



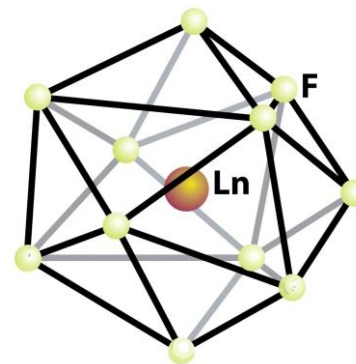
LaI

# 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

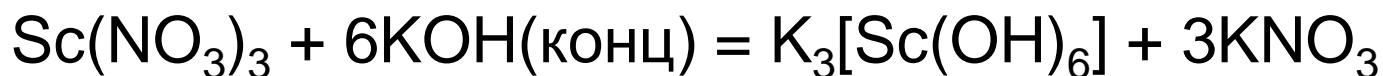


к.ч.=8

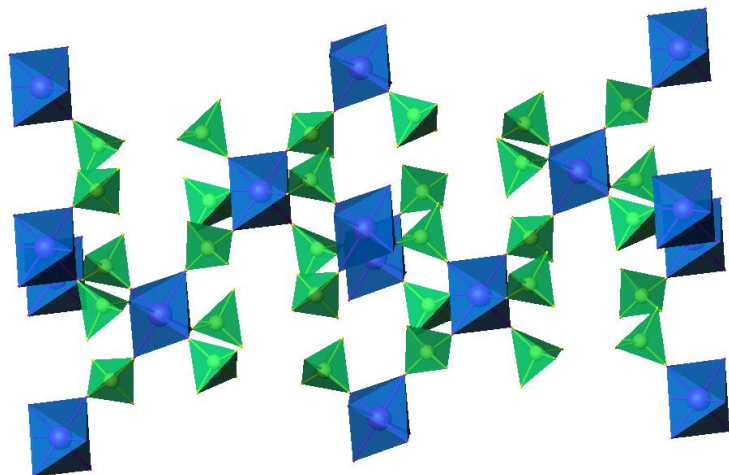
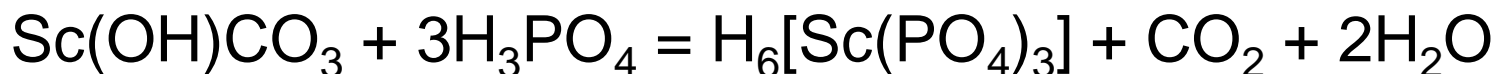
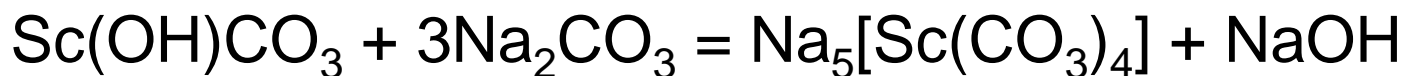


# Особенности Sc

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

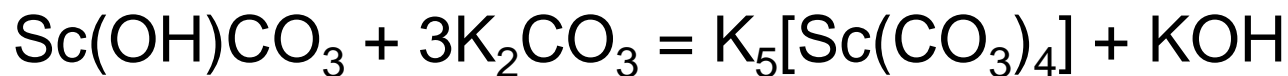
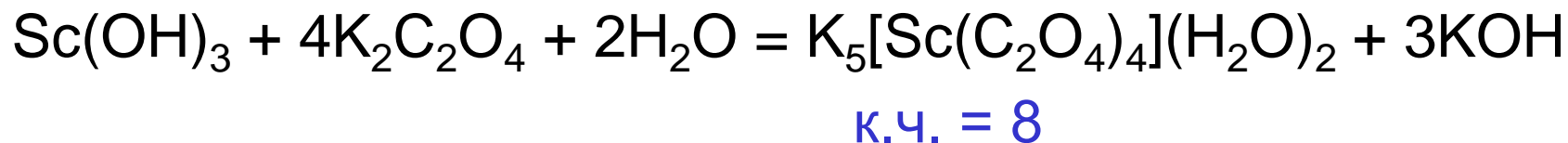


3. Образует относительно устойчивые комплексы

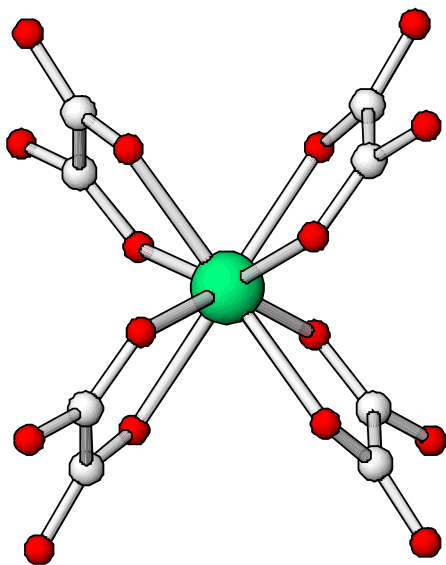


# Особенности Sc

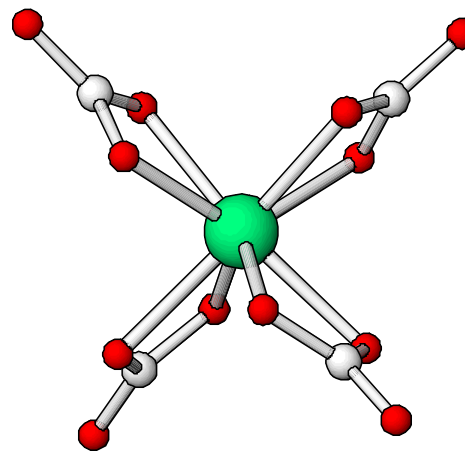
4. Наиболее устойчивы комплексы Sc с хелатирующими лигандами, где донорный атом – O и к.ч. > 6



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)

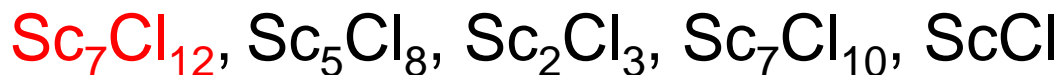
	ScF <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>	ScBr <sub>3</sub>	ScI <sub>3</sub>
Т.пл., К	1825	1123 (субл)	1202 (субл)	1002 (субл)
Цвет	белый	белый	белый	желтый
Растворимость	Н	Р	Р	Р
Структура	ReO <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>

---

## 2. Устойчивы только фторокомплексы



## 3. Известны кластерные субгалогениды



# Галогениды Sc

## 1. Галогениды Sc(III)

Т.пл.

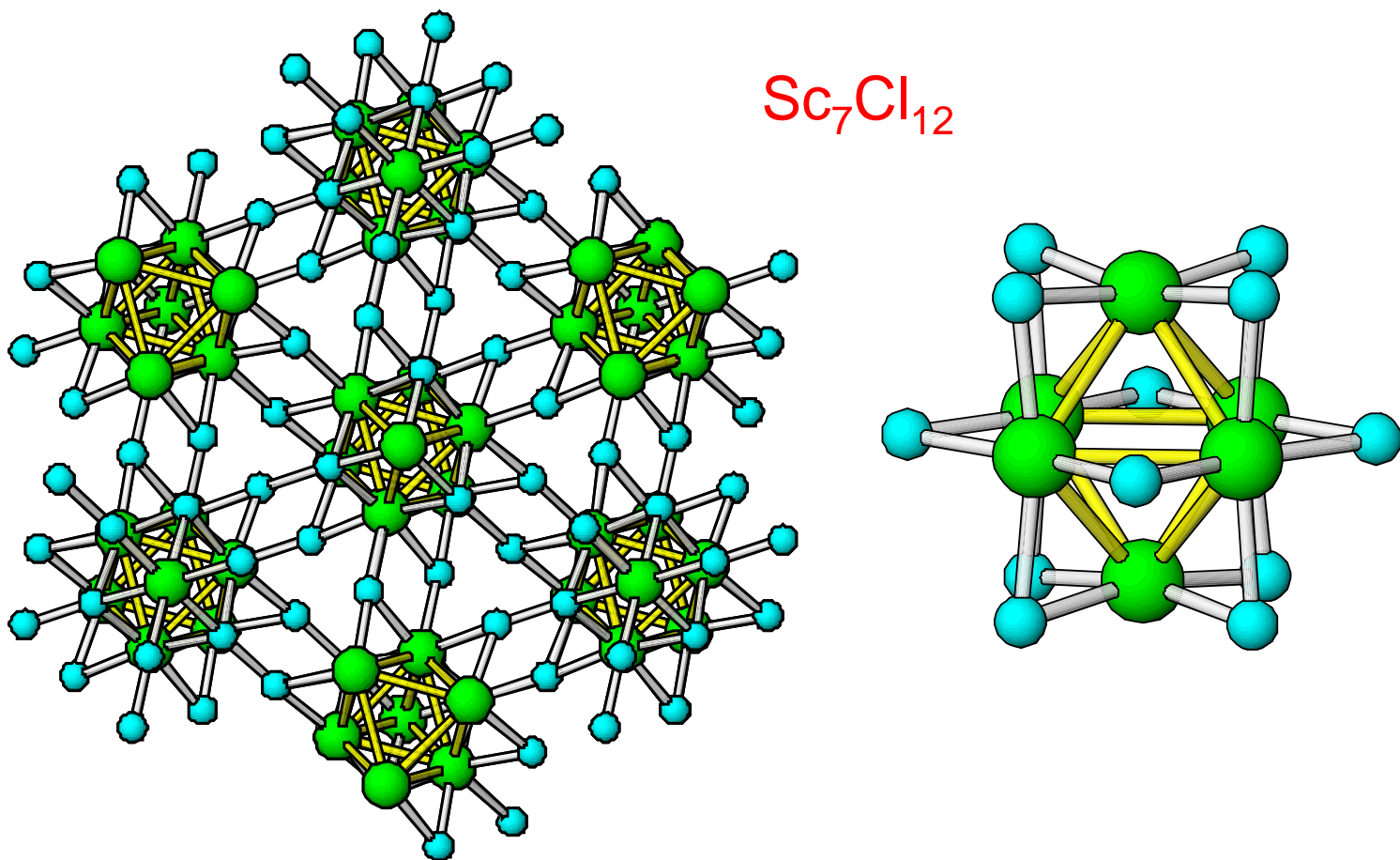
Цвет

Раств

Струк

2. Усл

Sc<sub>2</sub>



## 3. Известны кластерные субгалогениды

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

# Получение и применение Sc

1. Известны минералы:

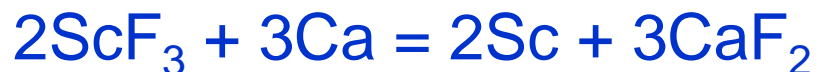
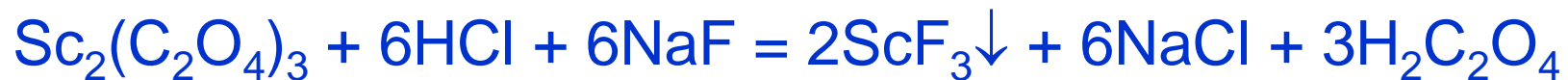
тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

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



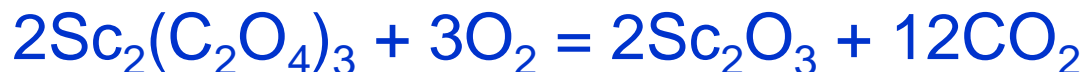
2. Получение: из отходов производства титана, алюминия -

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**