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

Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025

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

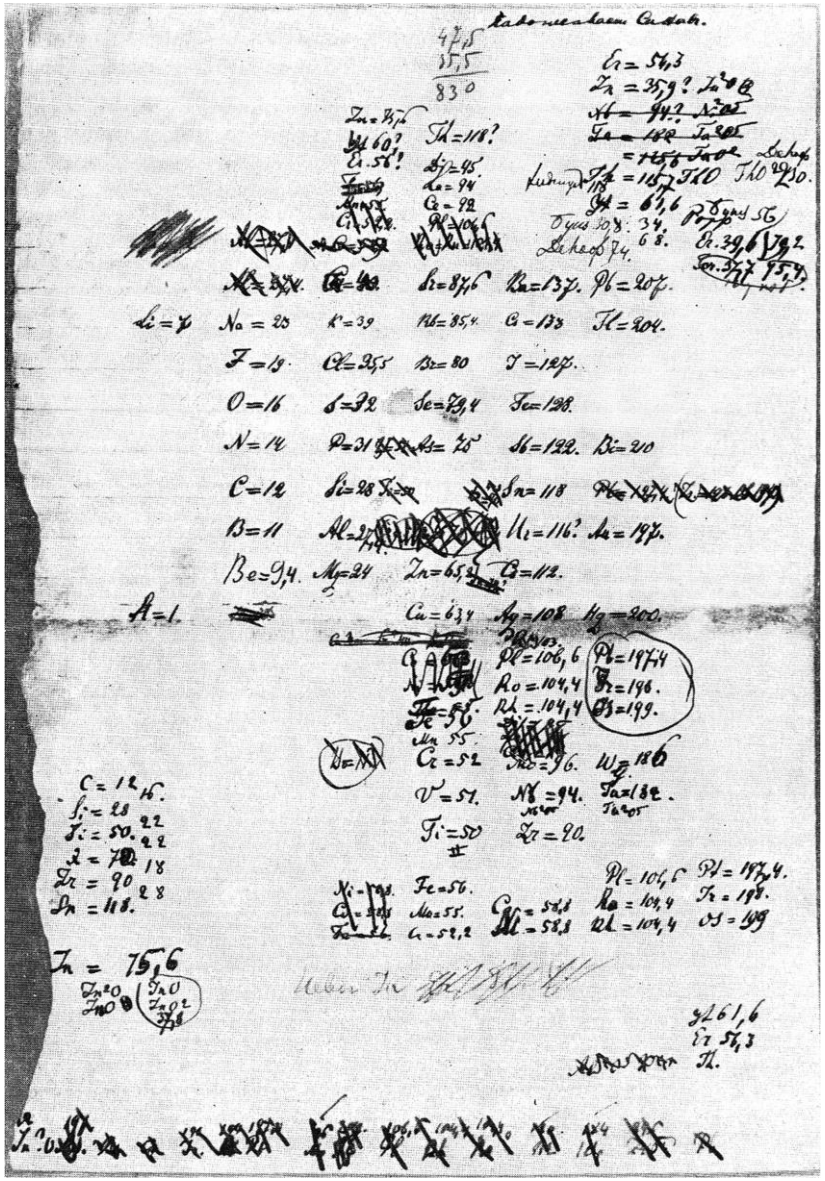
монетные металлы

Изменение электронной конфигурации:

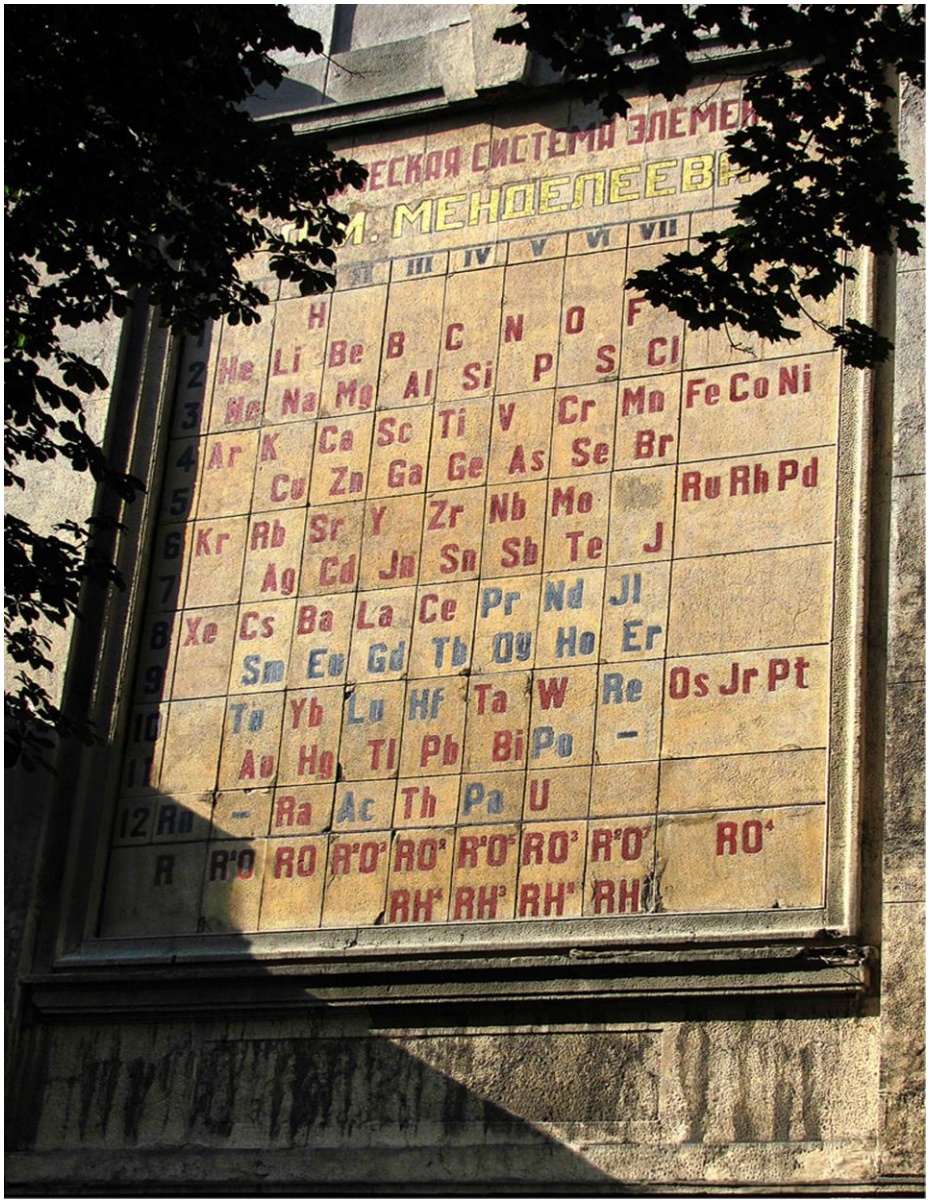
от [Ng] (n-1)d^1ns^2

до [Ng] (n-1)$d^{10}ns^2$

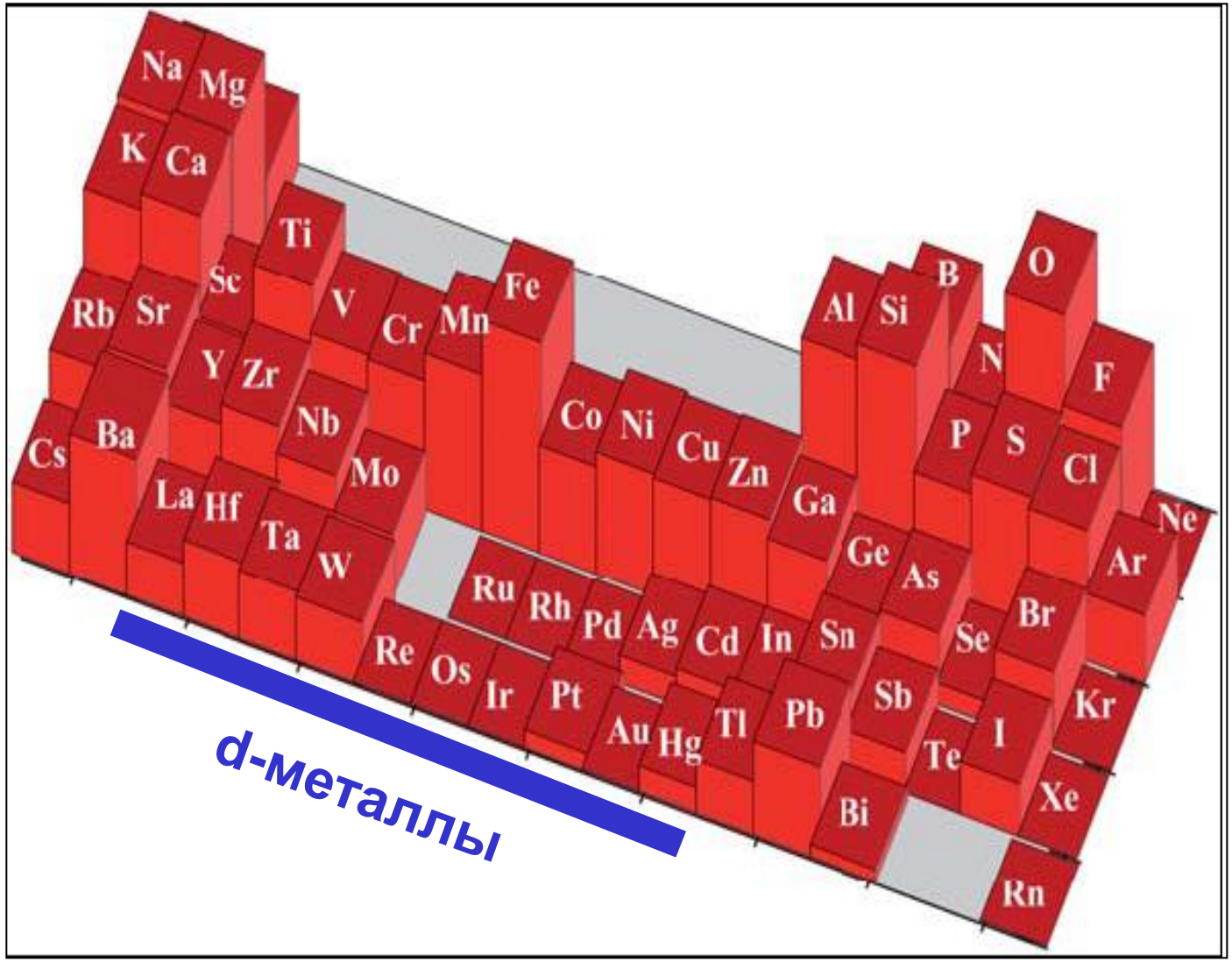
d-металлы в ПС



d-металлы в ПС



d-металлы в земной коре

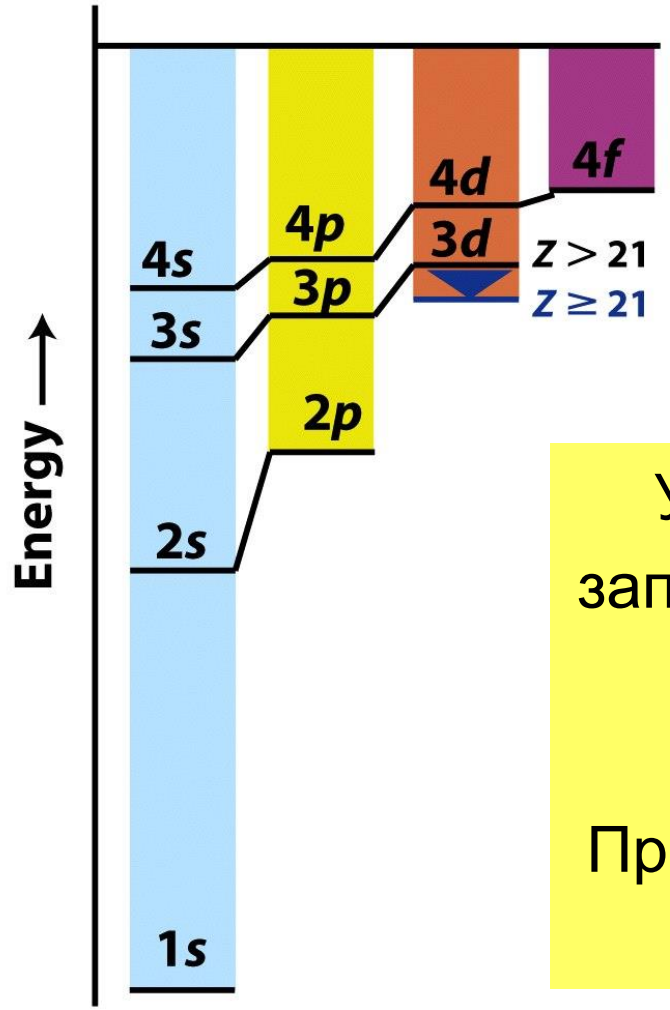


d-металлы

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** $3d^5 4s^1$	**Mn** $3d^5 4s^2$	**Fe** $3d^6 4s^2$	**Co** $3d^7 4s^2$	**Ni** $3d^8 4s^2$	**Cu** $3d^{10} 4s^1$	**Zn** $3d^{10} 4s^2$
Y $4d^1 5s^2$	**Zr** $4d^2 5s^2$	**Nb** $4d^4 5s^1$	**Mo** $4d^5 5s^1$	**Tc** $4d^6 5s^1$	**Ru** $4d^7 5s^1$	**Rh** $4d^8 5s^1$	**Pd** $4d^{10} 5s^0$	**Ag** $4d^{10} 5s^1$	**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** $5d^9 6s^1$	**Au** $5d^{10} 6s^1$	**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



Энергия 3d орбиталей ниже энергии 4s орбиталей

У всех d-металлов происходит заполнение (n-1)d орбиталей после заполнения ns орбиталей

Но!

При ионизации сначала удаляются электроны с ns 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
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

Ионизация d-металлов

$Ni^0 - 2e^- = Ni^{2+}$

$3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^8$

~~$3d^6 4s^2$~~

$Cr^0 - 3e^- = Cr^{3+}$

$3d^5 4s^1 \rightarrow 3d^3$

~~$3d^2 4s^1$~~

$Sc^0 - 3e^- = Sc^{3+}$

$3d^1 4s^2 \rightarrow [Ar]$

$Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$

$3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$

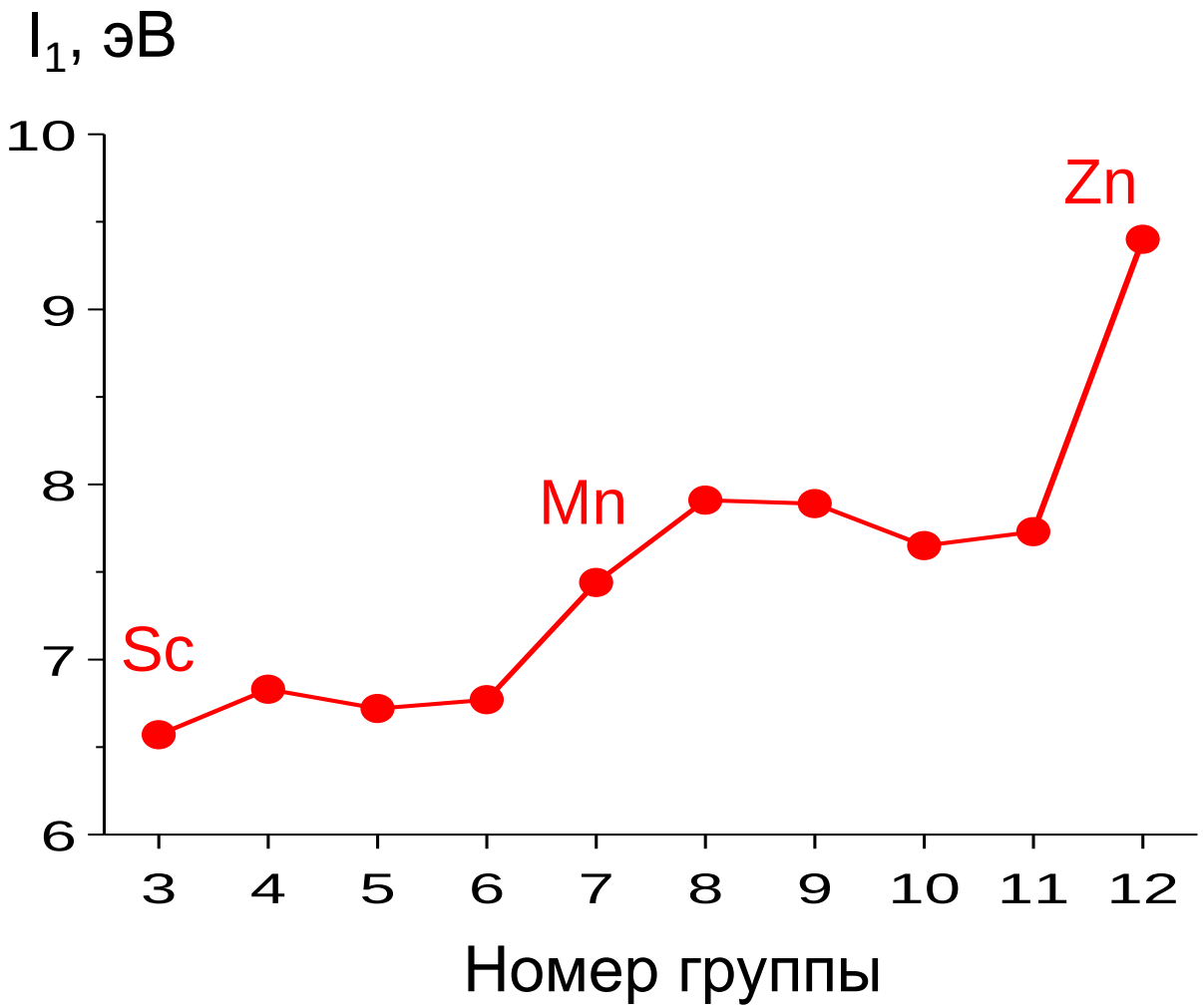
$Cu^0 - 1e^- = Cu^{1+}$

$3d^{10} 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$

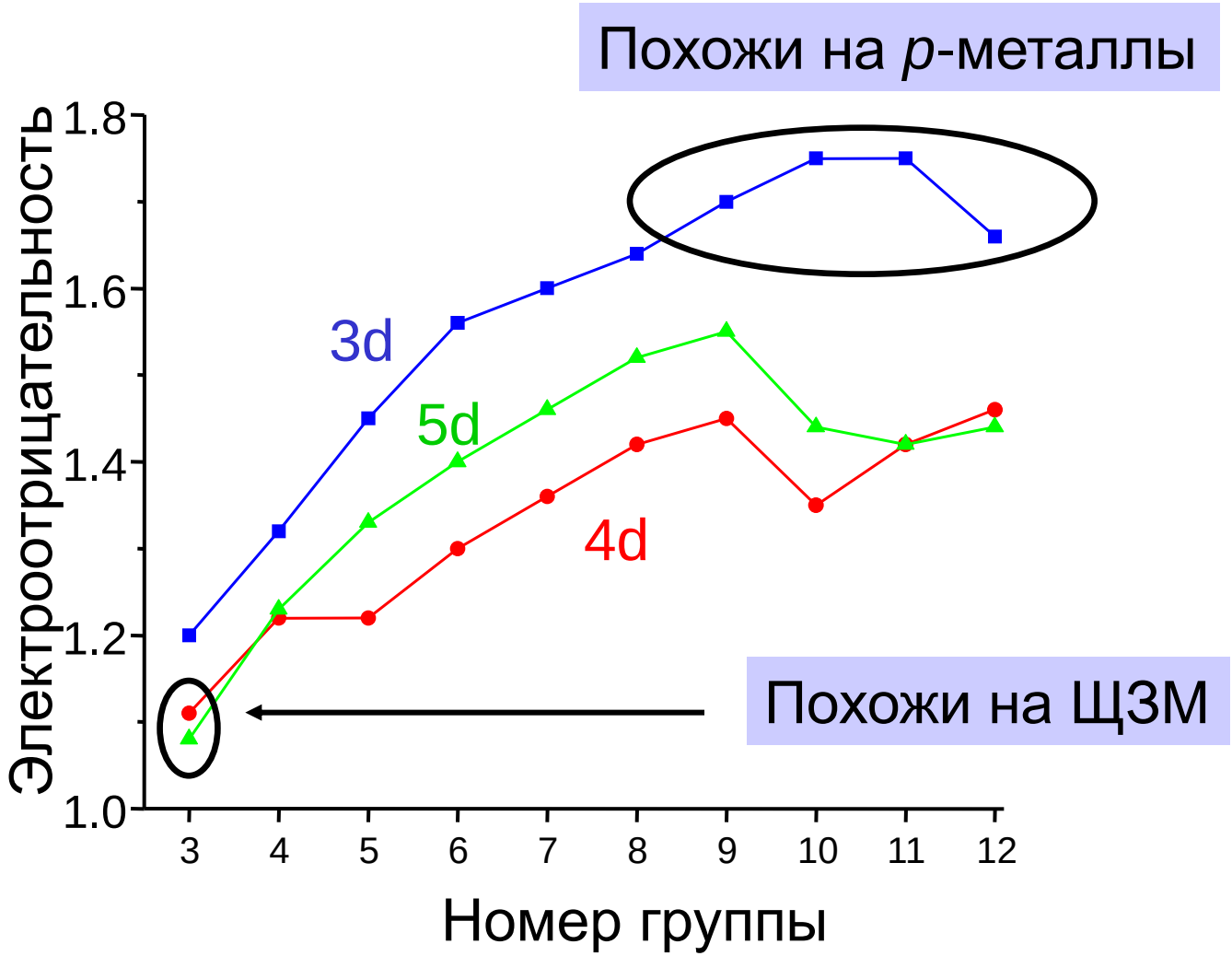
$Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+}$

$3d^{10} 4s^1 \rightarrow 3d^9$

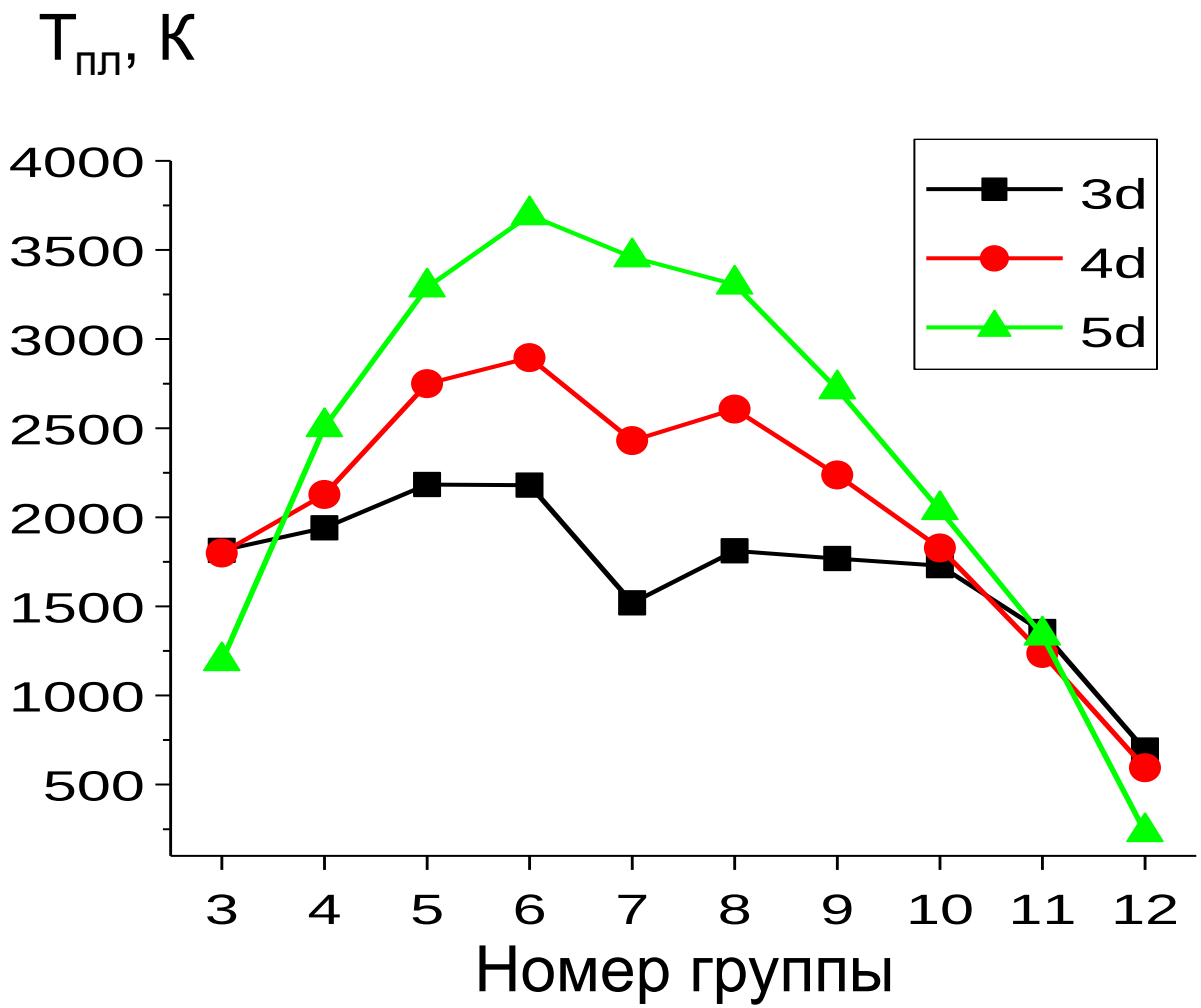
Свойства *d*-элементов



Свойства *d*-элементов



Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов

Структурные типы d-металлов

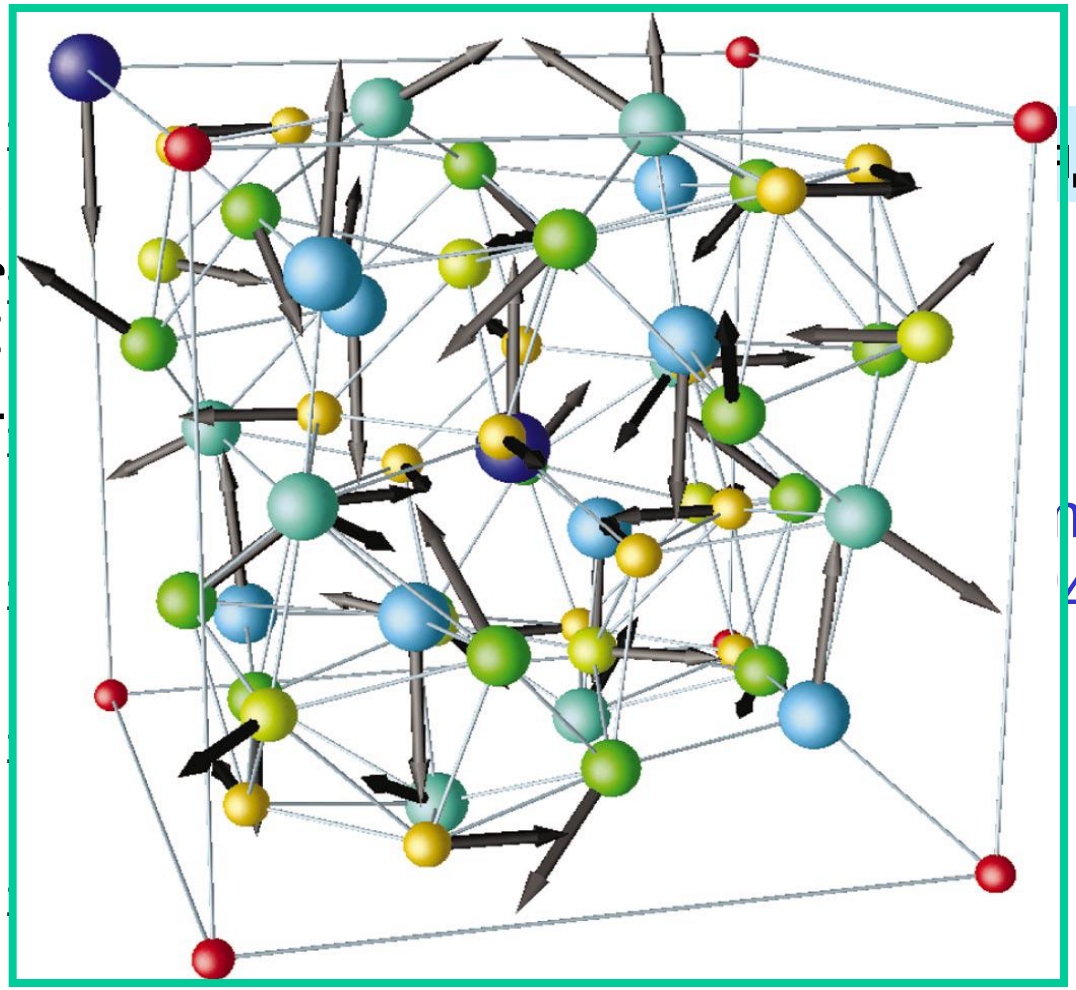
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Mg – плотнейшая гексагональная упаковка

Cu – плотнейшая кубическая упаковка

Fe – кубическая объемоцентрированная упаковка

Свойства переходных металлов



Металлический радиус, пм

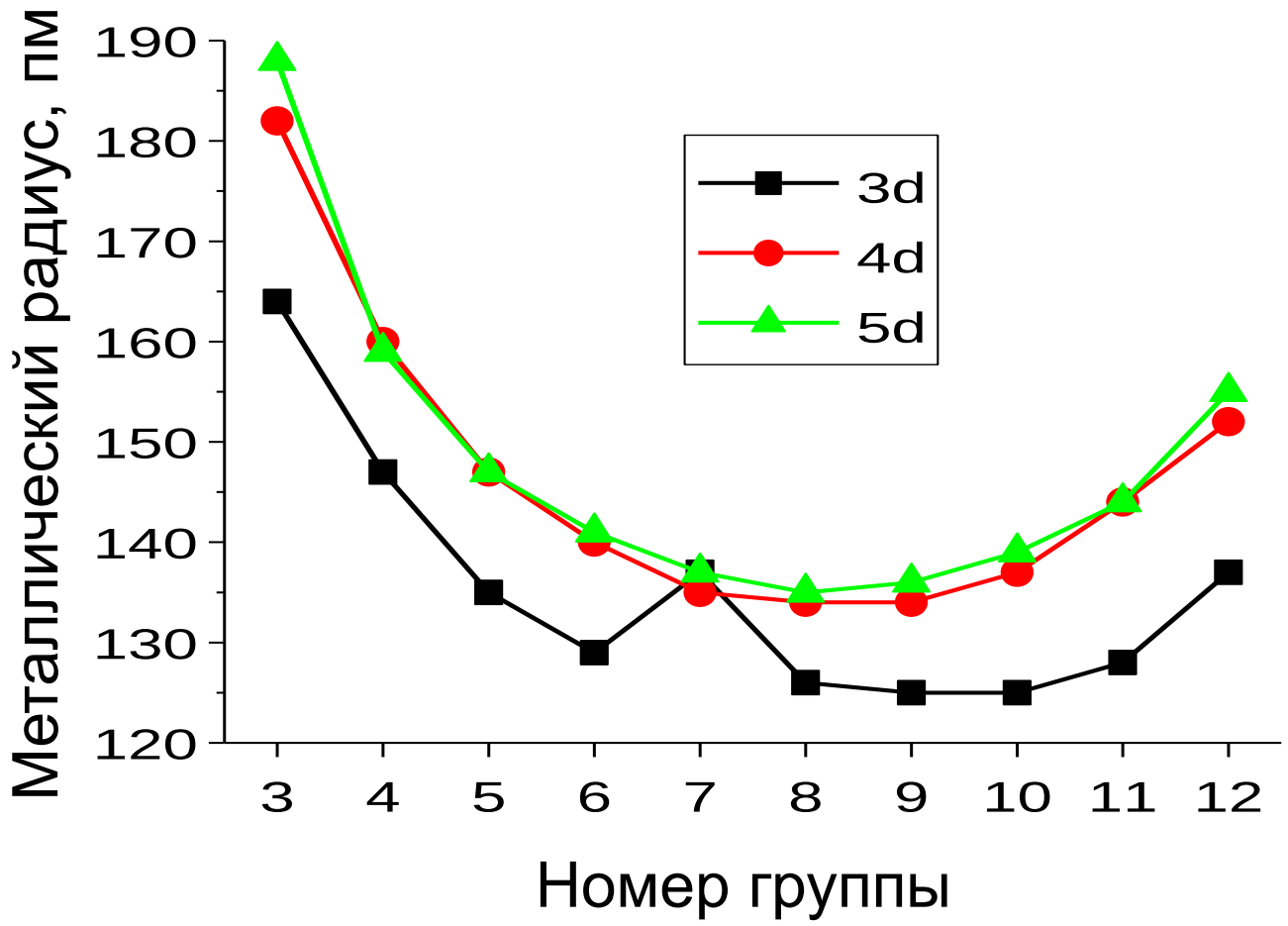
д

n

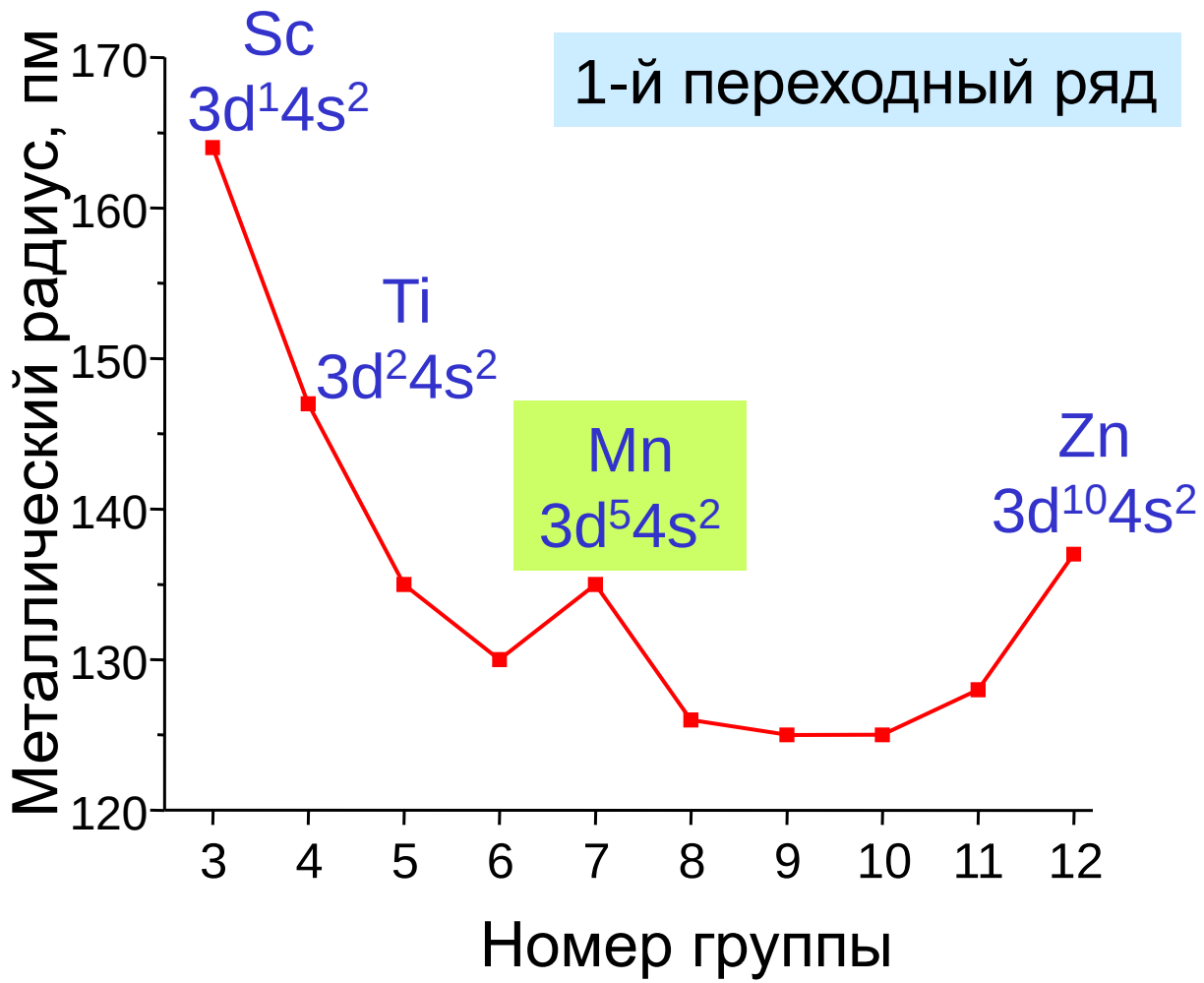
$4s^2$

Особенности строения марганца связаны
со сложной магнитной структурой

Свойства переходных металлов

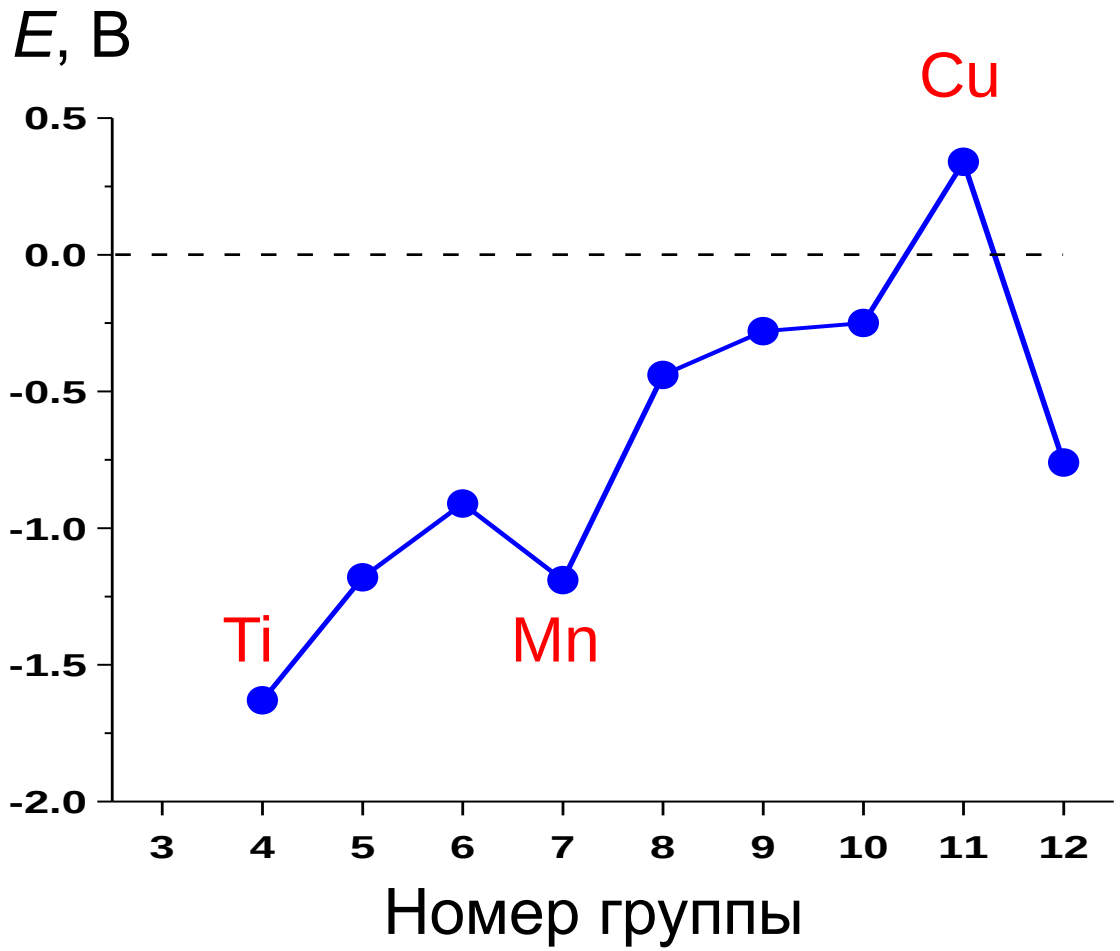


Свойства переходных металлов



Свойства переходных металлов

Электродный потенциал M^{2+}/M^0



Свойства переходных металлов

Реакционная способность

Свойства переходных металлов

Реакционная способность

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

   $2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2$

   $Fe + 2CH_3COOH = Fe(CH_3COO)_2 + H_2$

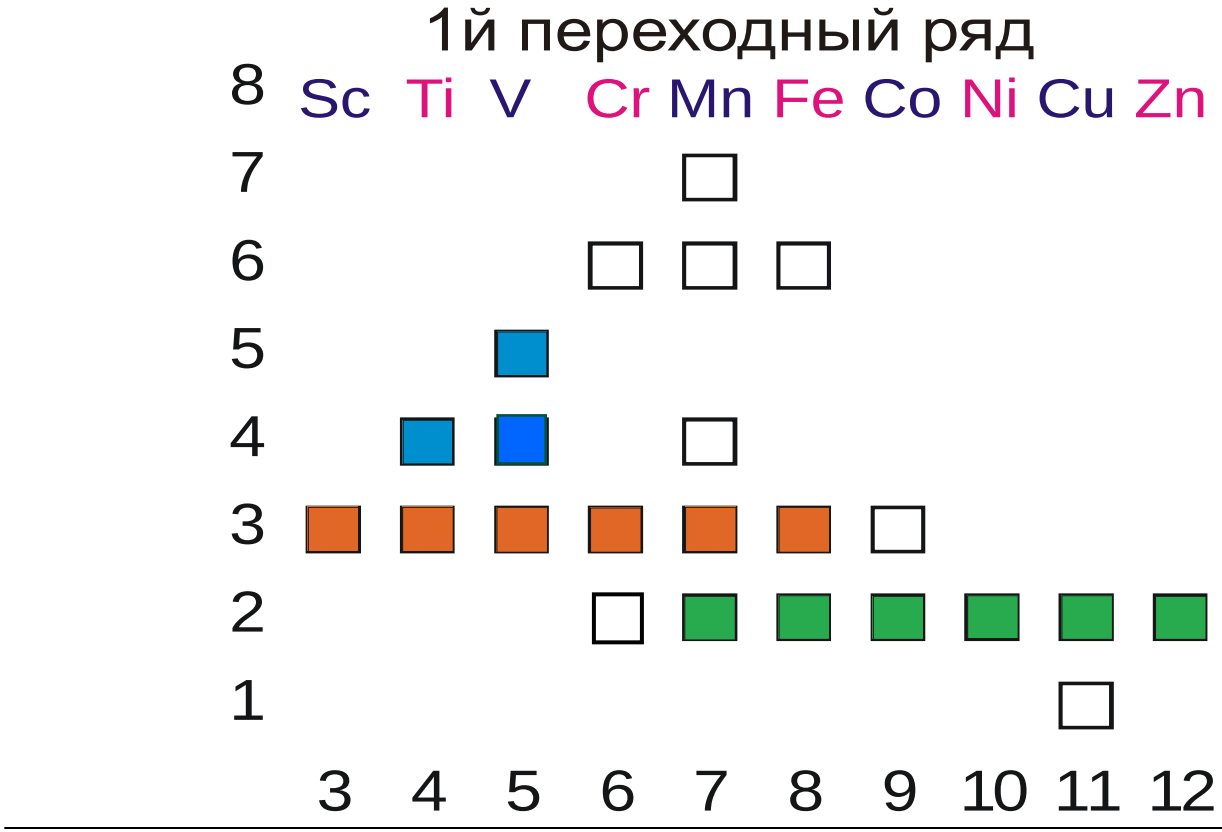
2. 4d и 5d-металлы нерастворимы в кислотах-неокислителях (кроме Y, La) и щелочах

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

   $3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$

   $W + 6HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8] + 6NO_2 + 6H_2O$

Свойства переходных металлов

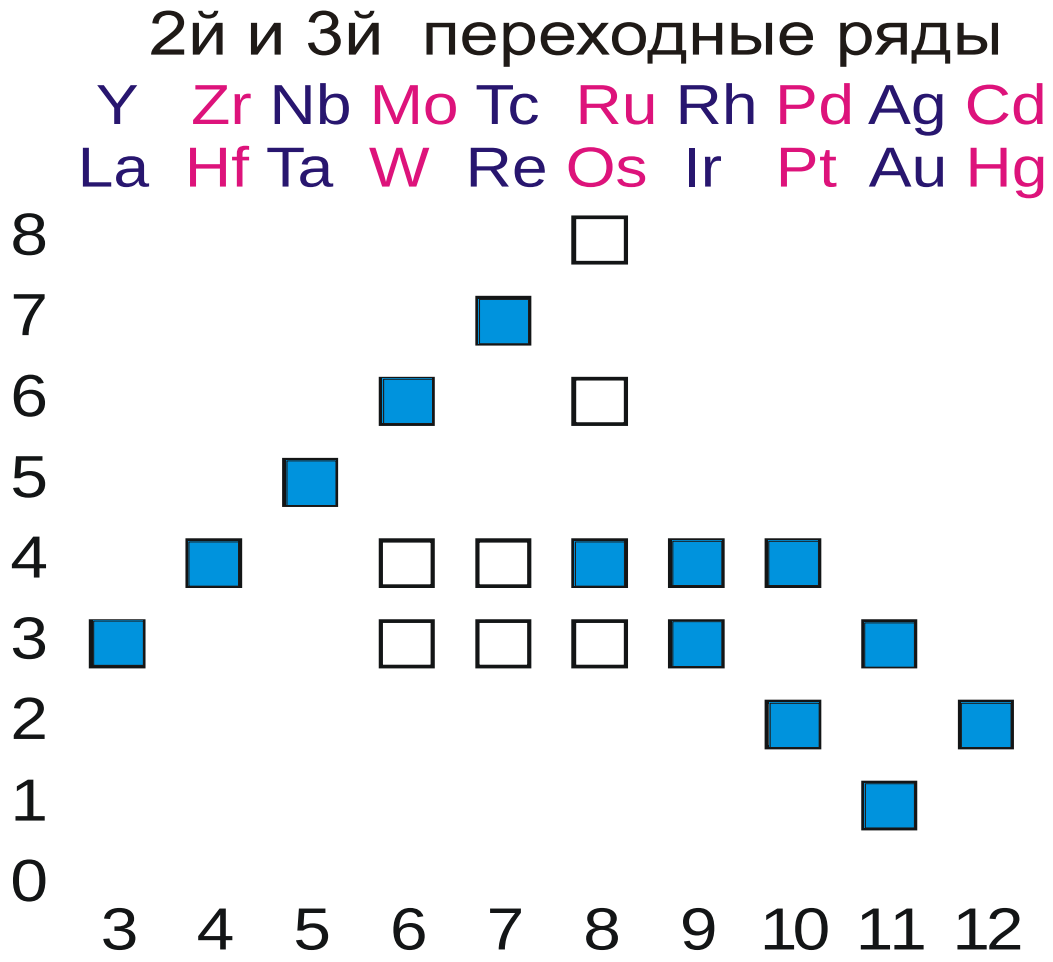


Характерная степень окисления +2

Характерная степень окисления +3

Характерная степень окисления, отличная от +2 и +3

Свойства переходных металлов



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

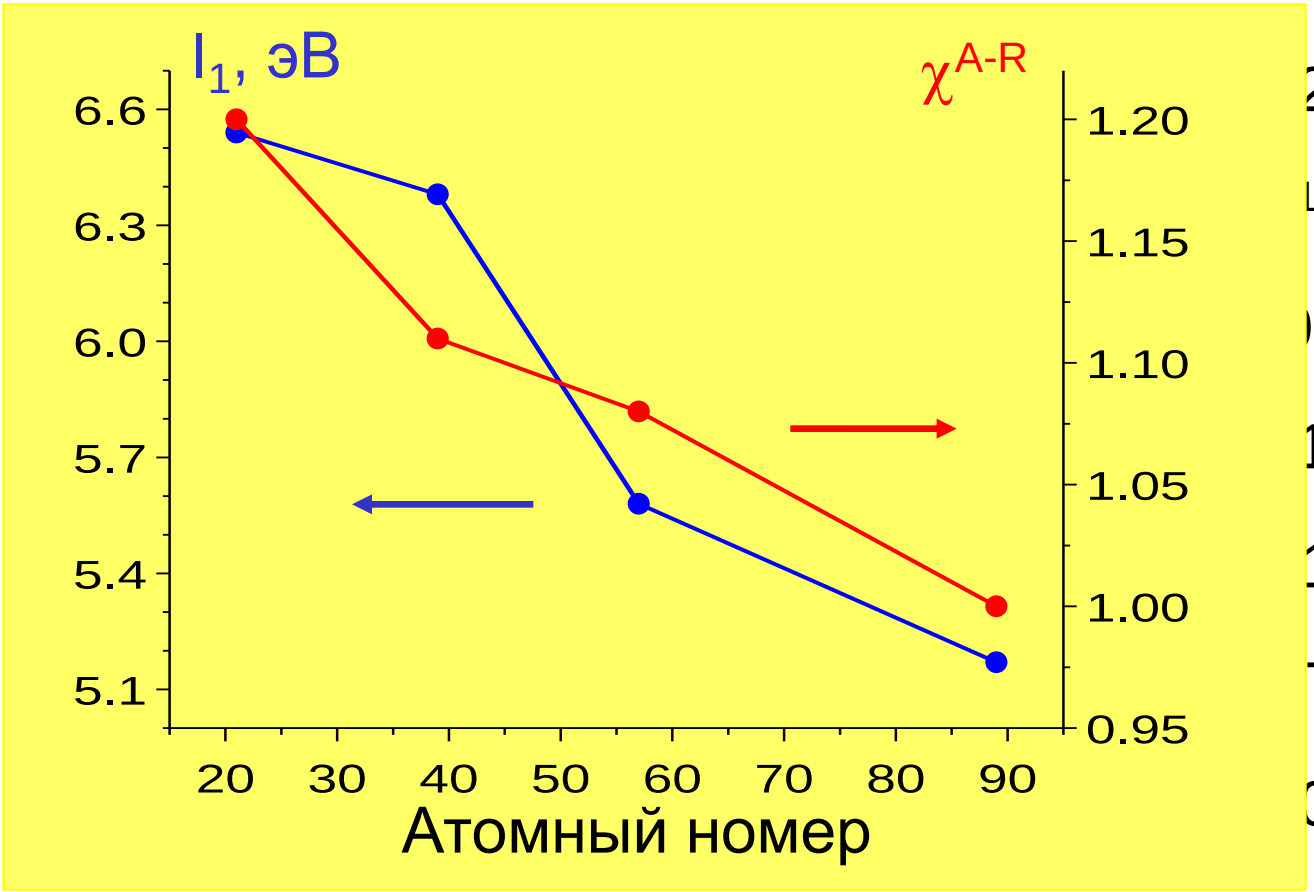
Ac радиоактивен, τ (^{227}Ac) = 21.7 года

Металлы 3 группы

	Sc	Y	La	Ac
Ат. №	21	39	57	89
Ат. Масса	44.956	88.906	138.905	[227]
Эл. Конф.	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
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
С.О.	0,+3	0,+3	0,+3	0,+3

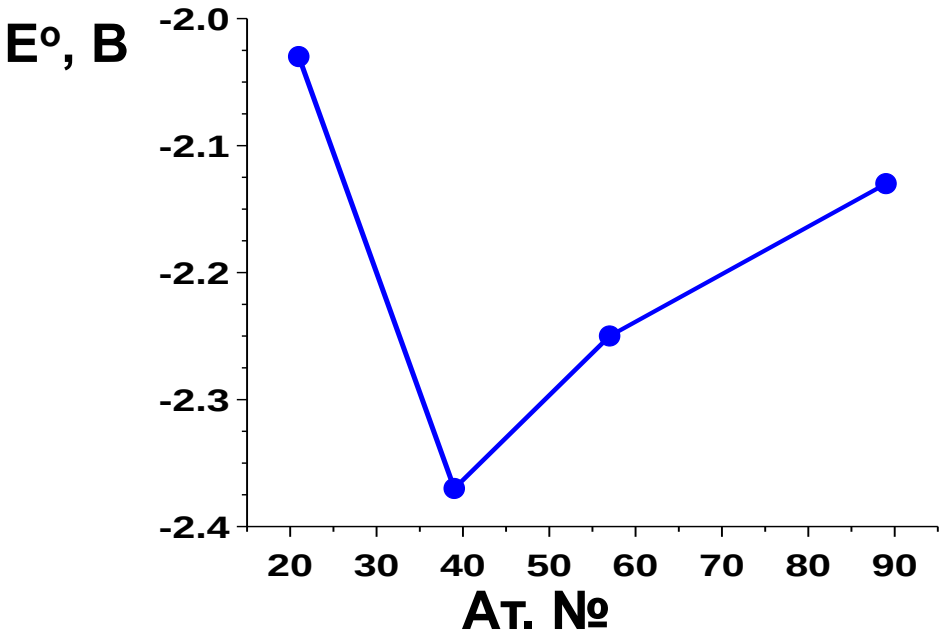
Металлы 3 группы

	Sc	Y	La	Ac
Ат. №	21	39	57	89
Ат. Масса				27]
Эл. Конф.				$^{1}7s^2$
R(ат.), пм				03
I_1, эВ				17
I_2, эВ				13
I_3, эВ				70
χ(A-R)				00
С.О.	3	3	3	3



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

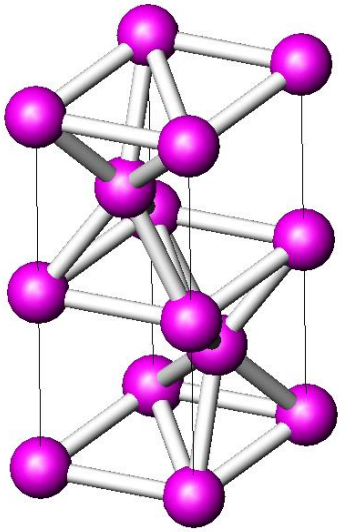
Свойства металлов

α-Sc $\xrightarrow{1336\ ^oC}$ β-Sc

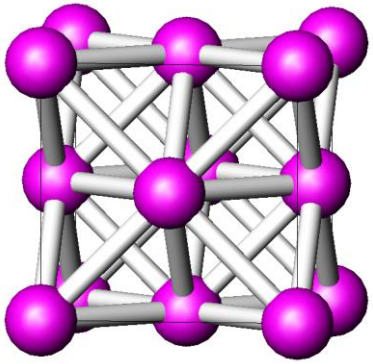
α-Y $\xrightarrow{1480\ ^oC}$ β-Y

α-La $\xrightarrow{260\ ^oC}$ β-La $\xrightarrow{880\ ^oC}$ γ-La

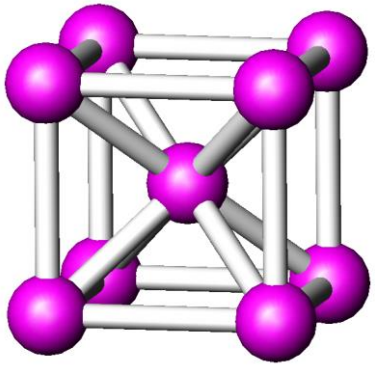
Фазовые переходы



α-Sc, α-Y, α-La:
структура Mg



β-Sc, β-Y, β-La, Ac:
структура Cu



γ-La:
структура α-Fe

Химические свойства

1. Реагируют с кислотами

$2Sc + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2$

$E^0(Sc^{3+}/Sc^0) = -2.03$ В

$2Y + 3H_2SO_4 = Y_2(SO_4)_3 + 3H_2$

$Y + 4HNO_3\ (30\%) = Y(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

2. Только Sc реагирует с щелочами

$2Sc + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Sc(OH)_6] + 3H_2$

3. La, Ac реагируют с водой

$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2$

4. Все металлы покрываются оксидной или оксокарбонатной пленкой на воздухе

$4La + 2H_2O + 3O_2 + 4CO_2 = 4La(OH)CO_3$

Химические свойства

5. Горят в кислороде при нагревании

$4La + 3O_2 = 2La_2O_3$ 200 ^0C

6. Реагируют с галогенами

$2La + 3F_2 = 2LaF_3$ при н.у.

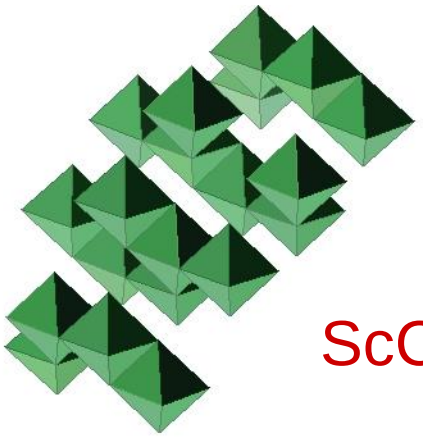
$2Sc + 3Cl_2 = 2ScCl_3$ 300 ^0C

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

$Y + P = YP$

$2La + N_2 = 2LaN$

$2La + 3S = La_2S_3$



$ScCl_3$

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

$La(OH)_3$
$pK_b = 3.3$

4. Оксиды и гидроксиды легко растворяются в кислотах

$$Sc_2O_3 + 6HNO_3 = 2Sc(NO_3)_3 + 3H_2O$$

$$Y(OH)_3 + 3HCl = YCl_3 + 3H_2O$$

5. В растворах существуют аквакатионы

$$ScCl_3 + 6H_2O \Leftrightarrow [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$LaCl_3 + H_2O \Leftrightarrow [La(H_2O)_9]^{3+} + 3Cl^-$$

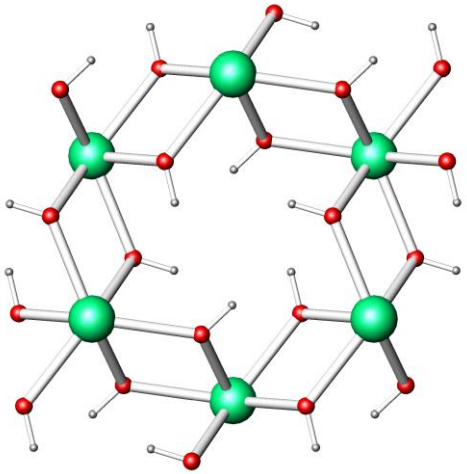
Соединения Sc, Y, La, Ac

6. Оксиды M_2O_3

	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3
Т.пл., °C	2485	2425	2313	2327
Т.кип., °C	4500	4300	4200	–
d, г/см^3	3.86	5.01	6.51	9.19
$\Delta H_{f\,298}^{0}$, 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. $Sc(OH)_3$ $Y(OH)_3$ $La(OH)_3$ $Ac(OH)_3$



Полимерное строение

Увеличение радиуса катиона

Увеличение способности к диссоциации

Усиление основ́ных свойств

Соединения Sc, Y, La, Ac

7. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе

$[Sc(H_2O)_6]Cl_3 \Leftrightarrow [Sc(OH)(H_2O)_5]Cl_2 + HCl$

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

$La(NO_3)_3 + Na_3PO_4 = LaPO_4\downarrow + 3NaNO_3$

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

$Y(NO_3)_3 + 3NaF = YF_3\downarrow + 3NaNO_3$

Соединения Sc, Y, La, Ac

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

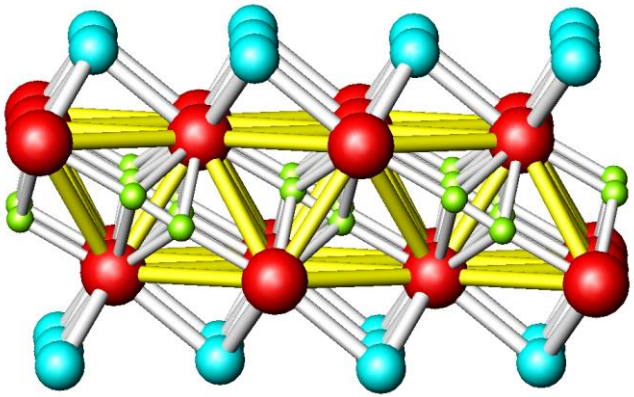
$YCl_3 + Y = Y_2Cl_3$ $10Sc_2Cl_3 + Sc = 3Sc_7Cl_{10}$

и кластерные соединения включения

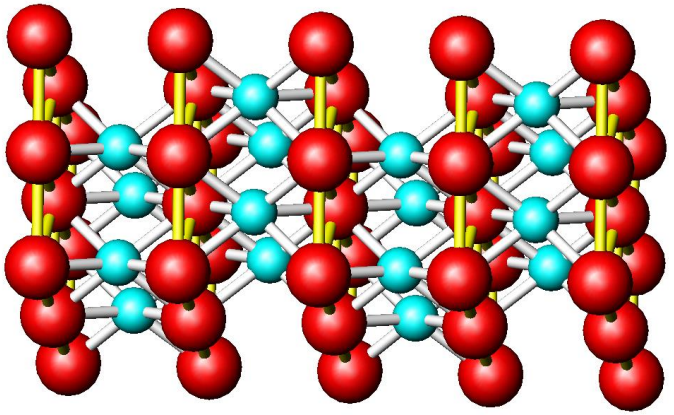
$LaI_3 + 2La + 3C = 3LaIC$ 800 °C

11. «Металлические» субгалогениды La

$LaI_3 + 2La = 3LaI$ 600 °C анизотропный проводник



LaIC

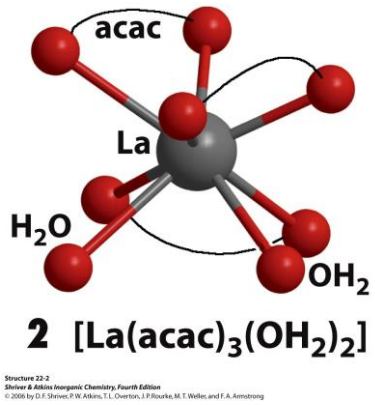


LaI

Комплексы Sc, Y, La, Ac

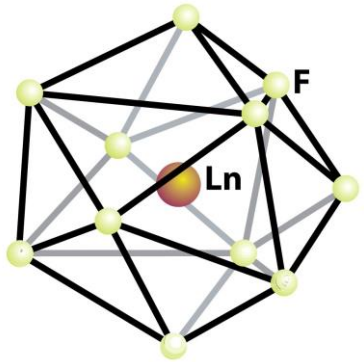
1. Комплексы обычно неустойчивы, ЭСКП = 0
2. Высокие координационные числа – от 6 до 12
3. Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием M–L
4. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» комплексы лантанидов, в особенности хелатные

$$LnCl_3 + 3NaC_5H_5 = Ln(C_5H_5)_3 + 3NaCl$$



2 $[La(acac)_3(OH_2)_2]$

к.ч.=8



к.ч.=11

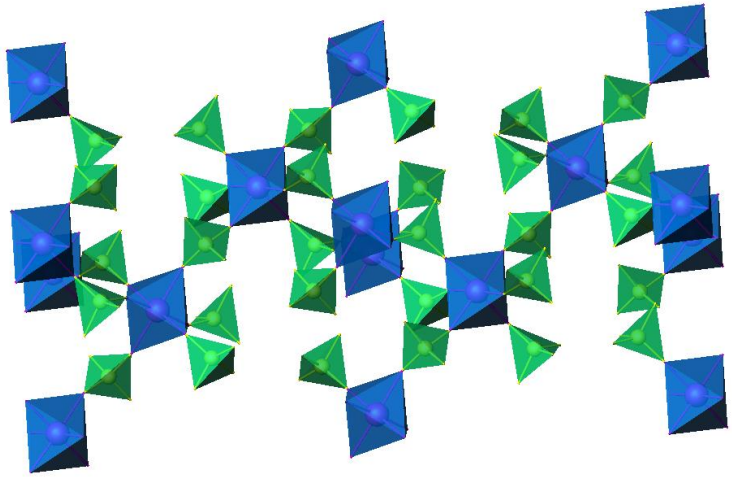
Особенности Sc

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

$$Sc(NO_3)_3 + 6KOH(конц) = K_3[Sc(OH)_6] + 3KNO_3$$

3. Образует относительно устойчивые комплексы

$$2ScCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2Sc(OH)CO_3\downarrow + CO_2 + 6NaCl$$
$$Sc(OH)CO_3 + 3Na_2CO_3 = Na_5[Sc(CO_3)_4] + NaOH$$
$$Sc(OH)CO_3 + 3H_3PO_4 = H_6[Sc(PO_4)_3] + CO_2 + 2H_2O$$



$H_6[Sc(PO_4)_3]$
полимерное строение

Особенности Sc

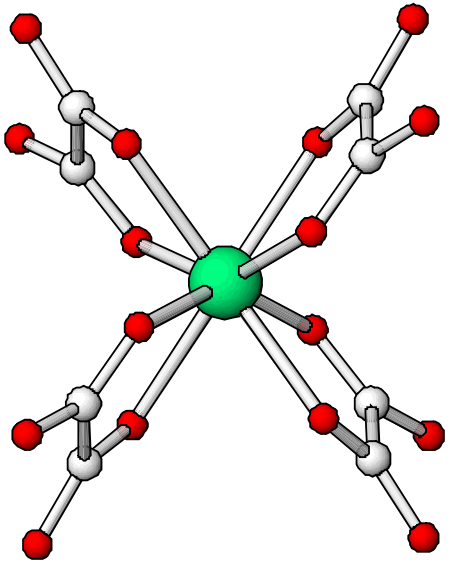
4. Наиболее устойчивы комплексы Sc с хелатирующими лигандами, где донорный атом – O и к.ч. > 6

$Sc(OH)_3 + 4K_2C_2O_4 + 2H_2O = K_5[Sc(C_2O_4)_4](H_2O)_2 + 3KOH$

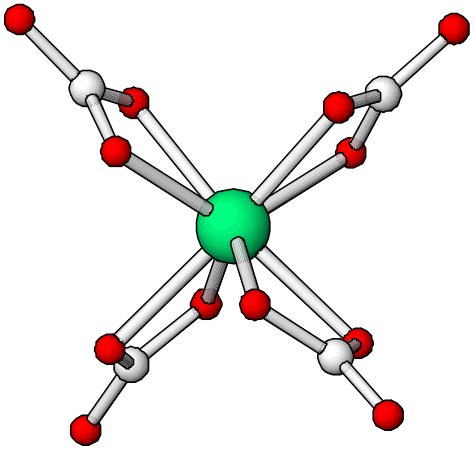
к.ч. = 8

$Sc(OH)CO_3 + 3K_2CO_3 = K_5[Sc(CO_3)_4] + KOH$

к.ч. = 8



$[Sc(C_2O_4)_4]^{5-}$



$[Sc(CO_3)_4]^{5-}$

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

$$Sc_2O_3 + 6HCl + 12NaF = 2Na_3[ScF_6] + 6NaCl + 3H_2O$$

3. Известны кластерные субгалогениды

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

Галогениды Sc

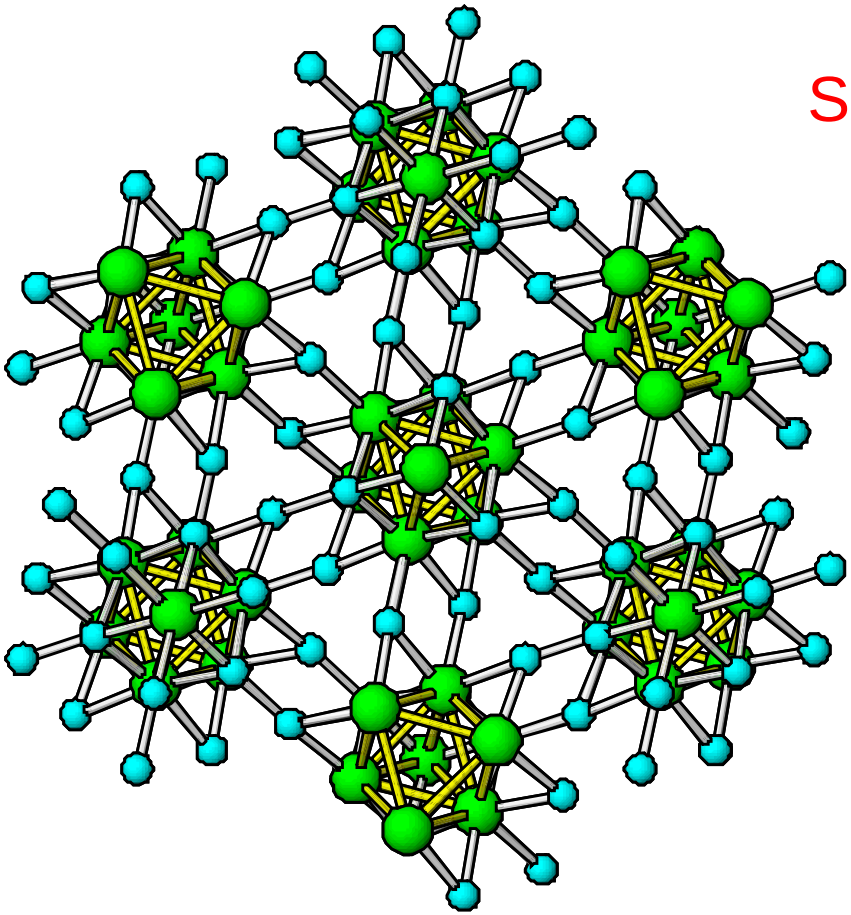
1. Галогениды Sc(III)

Т.пл.

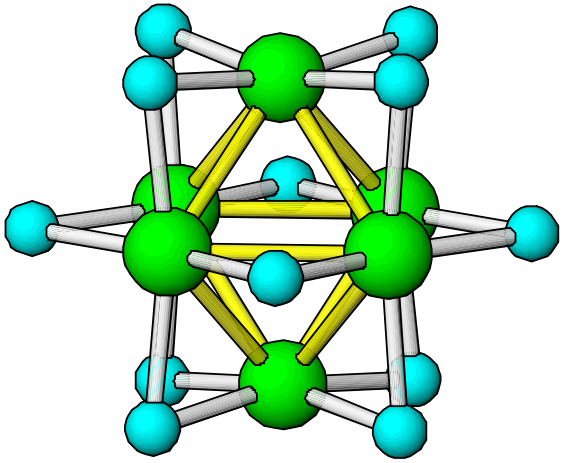
Цвет

Расти

Стру



Sc_7Cl_{12}



2. Ус

Sc_2

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 $Sc_2Si_2O_7$

   кольбекит $Sc[PO_4]\cdot 2H_2O$, не имеющий промышленного значения

2. Получение: из отходов производства алюминия, титана, циркония, РЗЭ – выделяют в виде $Sc_2(C_2O_4)_3$

$$Sc_2(C_2O_4)_3 + 6HCl + 6NaF = 2ScF_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2C_2O_4$$

$$2ScF_3 + 3Ca = 2Sc + 3CaF_2$$

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

$$2Sc_2(C_2O_4)_3 + 3O_2 = 2Sc_2O_3 + 12CO_2$$

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