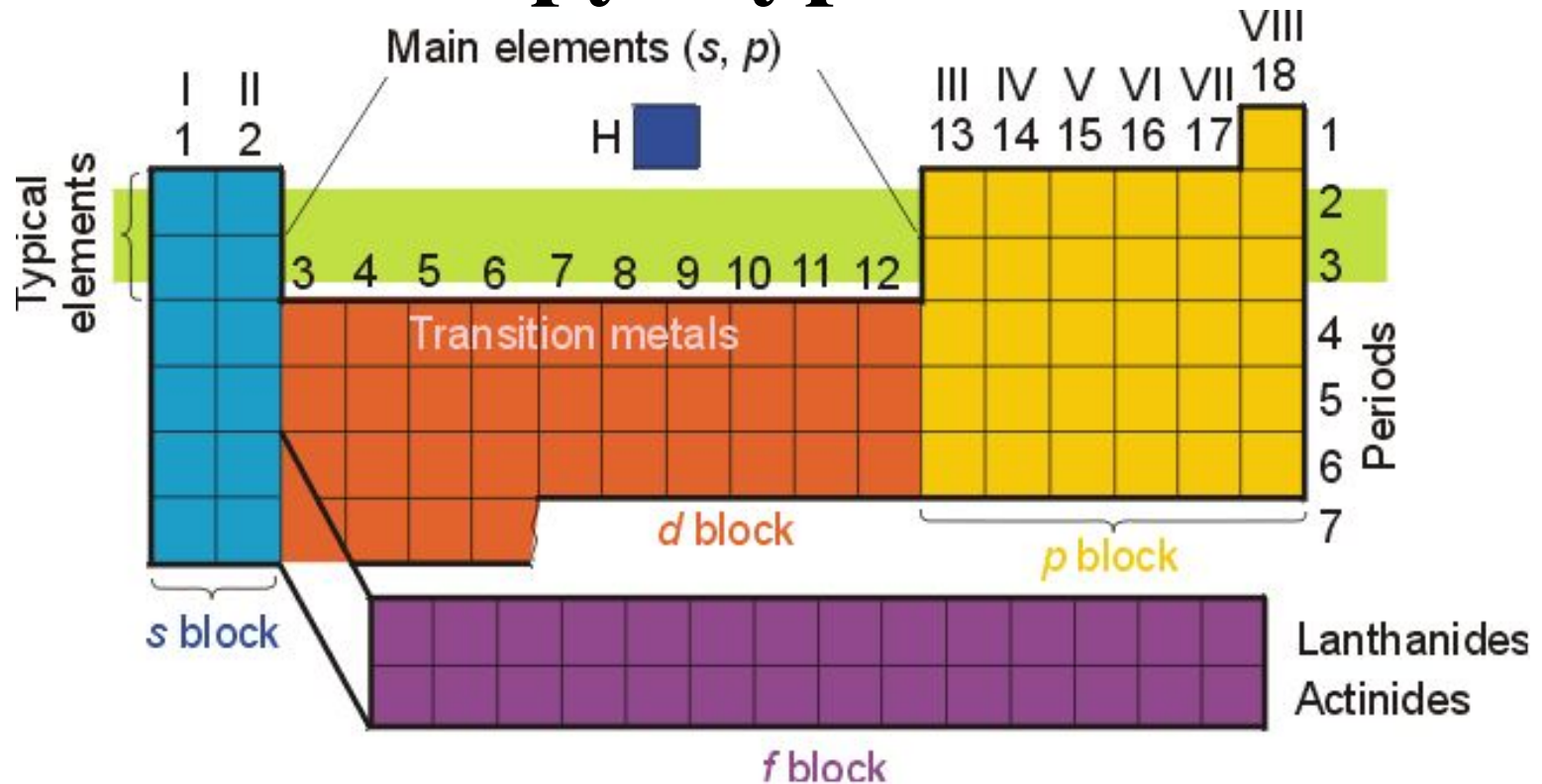


# Переходные элементы

# Структура ПС



**Лантаниды (лантаноиды)** – 4f-элементы (*ид* – от греч. *следующий за*; *оид* – от греч. *подобный*).

Аналогично **актиниды (актиноиды)** – 5f-элементы.

**Галогены** – элементы 17 группы.

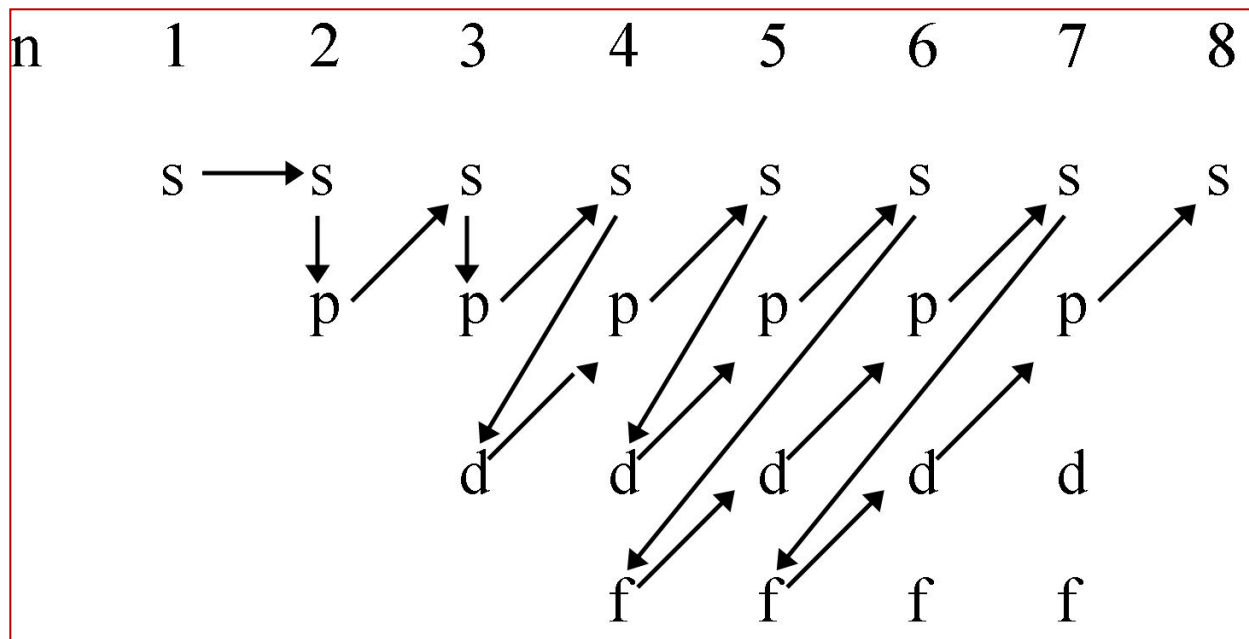
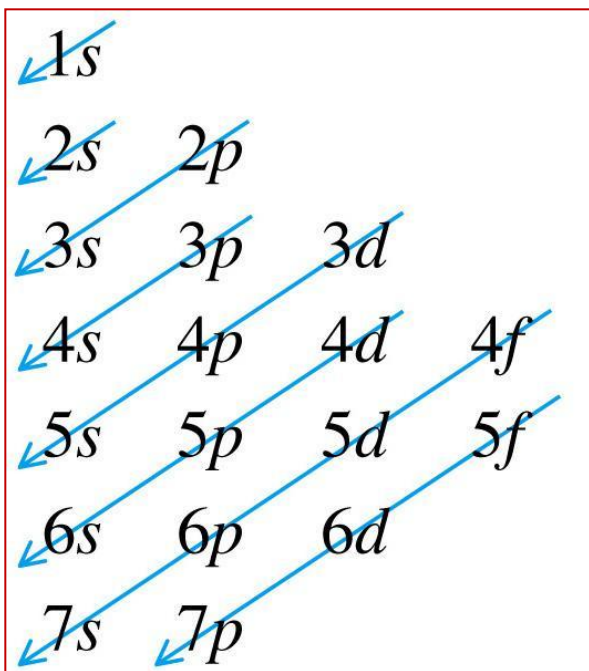
**Халькогены** – элементы 16 группы.

**Пниктогены** – элементы 15 группы

# Последовательность заполнения орбиталей

**Правило Клечковского:** орбитальная энергия последовательно повышается по мере увеличения суммы главного квантового числа  $n$  и орбитального квантового числа  $l$ , т.е.  $(n + l)$ , причём при одном и том же значении этой суммы относительно меньшей энергией обладает атомная орбиталь с меньшим  $n$ .

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \cong 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d < 7p < 8s$$



# 1 определение переходных элементов

Переходные элементы – элементы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов периодической системы; являются d- и f-элементами.

периоды	ряды	ГРУППЫ									
		A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII	B	
1	1	<b>H</b> 1,0079 1s <sup>1</sup> Водород							<b>H</b>		<b>He</b> 4,00260 1s <sup>2</sup> Гелий
2	2	<b>Li</b> 6,941 2s <sup>1</sup> Литий	<b>Be</b> 9,01218 2s <sup>2</sup> Бериллий	<b>B</b> 10,81 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> Бор	<b>C</b> 12,011 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> Углерод	<b>N</b> 14,0067 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> Азот	<b>O</b> 15,9994 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> Кислород	<b>F</b> 18,9984 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> Фтор	<b>Ne</b> 20,179 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> Неон		
3	3	<b>Na</b> 22,9898 3s <sup>1</sup> Натрий	<b>Mg</b> 24,305 3s <sup>2</sup> Магний	<b>Al</b> 26,9815 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> Алюминий	<b>Si</b> 28,0855 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> Кремний	<b>P</b> 30,9738 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> Фосфор	<b>S</b> 32,06 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> Сера	<b>Cl</b> 35,453 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> Хлор	<b>Ar</b> 39,948 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> Аргон		
4	4	<b>K</b> 39,0983 4s <sup>1</sup> Калий	<b>Ca</b> 40,08 4s <sup>2</sup> Кальций	<b>Sc</b> 44,9559 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> Скандий	<b>Ti</b> 47,88 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> Титан	<b>V</b> 50,9415 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> Ванадий	<b>Cr</b> 51,996 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> Хром	<b>Mn</b> 54,938 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> Марганец	<b>Fe</b> 55,847 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> Железо	<b>Co</b> 58,9332 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> Кобальт	<b>Ni</b> 58,69 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Никель
	5	<b>Cu</b> 63,546 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Медь	<b>Zn</b> 65,38 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> Цинк	<b>Ga</b> 69,72 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> Галлий	<b>Ge</b> 72,59 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> Германий	<b>As</b> 74,9216 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> Мышьяк	<b>Se</b> 78,96 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> Селен	<b>Br</b> 79,904 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> Бром	<b>Kr</b> 83,80 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> Криптон		
5	6	<b>Rb</b> 85,4678 5s <sup>1</sup> Рубидий	<b>Sr</b> 87,62 5s <sup>2</sup> Стронций	<b>Y</b> 88,9059 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> Иттрий	<b>Zr</b> 91,22 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> Церий	<b>Nb</b> 92,9064 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> Ниобий	<b>Mo</b> 95,94 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> Молибден	<b>Tc</b> 98 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> Технеций	<b>Ru</b> 101,07 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> Рутений	<b>Rh</b> 102,905 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> Родий	<b>Pd</b> 106,42 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup> Палладий
	7	<b>Ag</b> 107,868 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> Серебро	<b>Cd</b> 112,41 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> Кадмий	<b>In</b> 114,82 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> Индий	<b>Sn</b> 118,69 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> Олово	<b>Sb</b> 121,75 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> Сурьма	<b>Te</b> 127,60 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> Телур	<b>I</b> 126,904 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> Иод	<b>Xe</b> 131,29 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> Ксенон		
6	8	<b>Cs</b> 132,905 6s <sup>1</sup> Цезий	<b>Ba</b> 137,33 6s <sup>2</sup> Барий	<b>La</b> 138,905 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> Лантан	<b>Hf</b> 178,49 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> Гафний	<b>Ta</b> 180,9479 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> Тантал	<b>W</b> 183,85 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> Вольфрам	<b>Re</b> 186,207 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> Рений	<b>Os</b> 190,2 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Осмий	<b>Ir</b> 192,22 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> Иридий	<b>Pt</b> 195,08 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> Платина
	9	<b>Au</b> 196,967 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> Золото	<b>Hg</b> 200,59 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> Ртуть	<b>Tl</b> 204,383 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> Таллий	<b>Pb</b> 207,2 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> Свинец	<b>Bi</b> 208,980 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> Висмут	<b>Po</b> [209] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> Полоний	<b>At</b> [210] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> Астат	<b>Rn</b> [222] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> Радон		
7	10	<b>Fr</b> [223] 7s <sup>1</sup> Франций	<b>Ra</b> 226,025 7s <sup>2</sup> Радий	<b>Ac</b> 227,028 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Актиний	<b>Rf</b> [261] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> Резерфордий	<b>Db</b> [262] 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup> Дубний	<b>Sg</b> [266] 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> Сибборгий	<b>Bh</b> [264] 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> Борий	<b>Hs</b> [269] 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> Гассий	<b>Mt</b> [271] 6d <sup>7</sup> 7s <sup>1</sup> Мейтнерий	
	11	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>1</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	<b>Lr</b> [260] 7s <sup>2</sup> Лантаниды	

\*Лантаниды (лантаноиды)

58 <b>Ce</b> 140,12 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> Церий	59 <b>Pr</b> 140,908 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> Прозимий	60 <b>Nd</b> 144,24 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> Неодим	61 <b>Pm</b> [145] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> Прометий	62 <b>Sm</b> 150,36 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Самарий	63 <b>Eu</b> 151,96 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> Европий	64 <b>Gd</b> 157,25 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> Гадолиний	65 <b>Tb</b> 158,925 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> Тербий	66 <b>Dy</b> 162,50 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> Диспрый	67 <b>Ho</b> 164,930 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> Гольмий	68 <b>Er</b> 167,26 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> Эрбий	69 <b>Tm</b> 168,934 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> Тулий	70 <b>Yb</b> 173,04 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> Иттербий	71 <b>Lu</b> 174,967 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> Лютеций
---	---	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	---	---

\*\*Актиниды (актиноиды)

90 <b>Th</b> 232,0377 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> Торий	91 <b>Pa</b> 231,03688 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Протактиний	92 <b>U</b> 238,02891 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Уран	93 <b>Np</b> 237,04817 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Нептуний	94 <b>Pu</b> 244,06422 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Плутоний	95 <b>Am</b> 243,06138 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> Америций	96 <b>Cm</b> 247,0713 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Кюрий	97 <b>Bk</b> 247,0713 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> Берклий	98 <b>Cf</b> 251,0832 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> Калифорний	99 <b>Es</b> 252,0832 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup> Эйнштейний	100 <b>Fm</b> 257,10 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup> Фермий	101 <b>Md</b> 261,10 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup> Менделеев	102 <b>No</b> 259,10 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> Нобелий	103 <b>Lr</b> 260,10 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Лоуренс
---	--	--	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---

# 2 определение переходных элементов

2) Переходные элементы – элементы, в атомах или ионах которых  $d$ - или  $f$ -подуровни **ЧАСТИЧНО** заполнены электронами.

Zn, Cd и Hg, имеющие  $ns^2(n-1)d^{10}$  электронную конфигурацию, являются  $d$ -элементами, но не являются переходными.

	hydrogen 1 H 1.0079																		helium 2 He 4.0026							
	lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122																		boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180	
	sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305																		aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948	
3d	potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078																		gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	seleonium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80	
4d	rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62																		indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29	
5d	caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	57-70 *																	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]	
	francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-102 * *	lanthanum 57 La [227]	cerium 58 Ce [228]	praseodymium 59 Pr [229]	neodymium 60 Nd [230]	promethium 61 Pm [231]	samarium 62 Sm [232]	europium 63 Eu [233]	gadolinium 64 Gd [234]	terbium 65 Tb [235]	dysprosium 66 Dy [236]	holmium 67 Ho [237]	erbium 68 Er [238]	thulium 69 Tm [239]	ytterbium 70 Yb [240]			unnilquadium 114 Uuq [289]						

-  d-элементы
-  Переходные элементы
-  Монетные металлы
-  Платиновые металлы

\* Lanthanide series

\*\* Actinide series

lanthanum 57 La	cerium 58 Ce	praseodymium 59 Pr	neodymium 60 Nd	promethium 61 Pm	samarium 62 Sm	europium 63 Eu	gadolinium 64 Gd	terbium 65 Tb	dysprosium 66 Dy	holmium 67 Ho	erbium 68 Er	thulium 69 Tm	ytterbium 70 Yb
actinium 89 Ac	thorium 90 Th	protactinium 91 Pa	uranium 92 U	neptunium 93 Np	plutonium 94 Pu	americium 95 Am	curium 96 Cm	berkelium 97 Bk	californium 98 Cf	einsteinium 99 Es	fermium 100 Fm	mendeleevium 101 Md	nobelium 102 No

□ Среди переходных элементов выделяют **монетные металлы** (Cu, Ag, Au) и **благородные (платиновые) металлы** (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

# Некоторые особенности переходных элементов

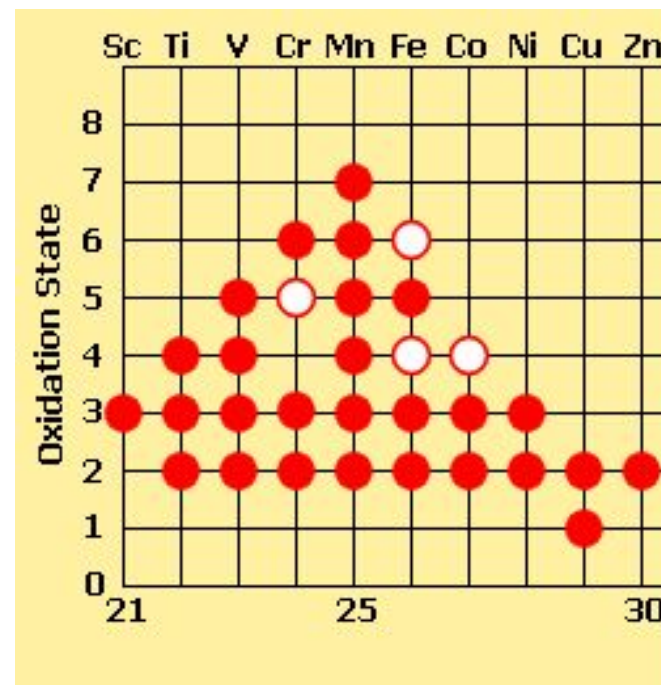
В то время как непереходные элементы в каждом периоде изменяются от металлов к неметаллам, все переходные элементы являются металлами и как следствие хорошо проводят ток, тепло и могут образовывать сплавы;

Большинство соединений переходных металлов окрашены и парамагнитны, в то время как большинство соединений непереходных элементов бесцветны и диамагнитны;

Все переходные металлы образуют комплексные (координационные) соединения.

# Заполнение валентного уровня в 3d элементах

	4s	3d				
Sc	↑↓	↑				
Ti	↑↓	↑	↑			
V	↑↓	↑	↑	↑		
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Fe	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
Co	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Cu	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓



Красные точки показывают устойчивые СО

Число неспаренных электронов возрастает в первой половине ряда и понижается во второй половине.

# Разнообразие степеней окисления

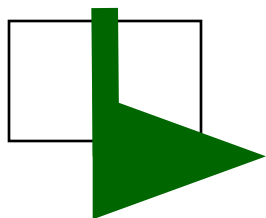
<b>Sc</b>			<b>+3</b>				
<b>Ti</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>			
<b>V</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>		
<b>Cr</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	
<b>Mn</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	<b>+7</b>
<b>Fe</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	
<b>Co</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>		
<b>Ni</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>			
<b>Cu</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>				
<b>Zn</b>		<b>+2</b>					

- 1) Количество возможных СО возрастает от Sc к Mn. Для Mn реализуются все возможные СО;
- 2) Количество возможных СО уменьшается от Mn к Zn по причине спаривания d-электронов;
- 3) Устойчивость высших СО в ряду Sc-Zn уменьшается. Mn(VII) и Fe(VI) сильные окислители.

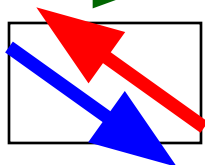


# Тенденции в рядах переходных элементов

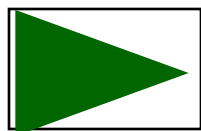
21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39
39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41
71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59



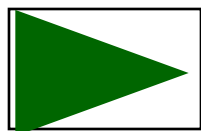
Повышение устойчивости высшей степени окисления (ослабление окислительной способности)



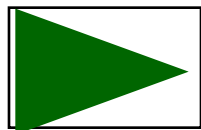
Повышение «жесткости» (оксофильность) and «мягкости» (халькофильность) металлов (включая металлы 12 группы)



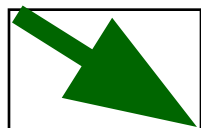
Повышение окислительного потенциала для данной CO



Понижение устойчивости высшей степени окисления (усиления окислительной способности)



Некоторое повышение электроотрицательности и энергий ионизации



Повышение атмосферной устойчивости

Это всего лишь общие тенденции. Встречаются исключения!

# Координационные соединения переходных металлов

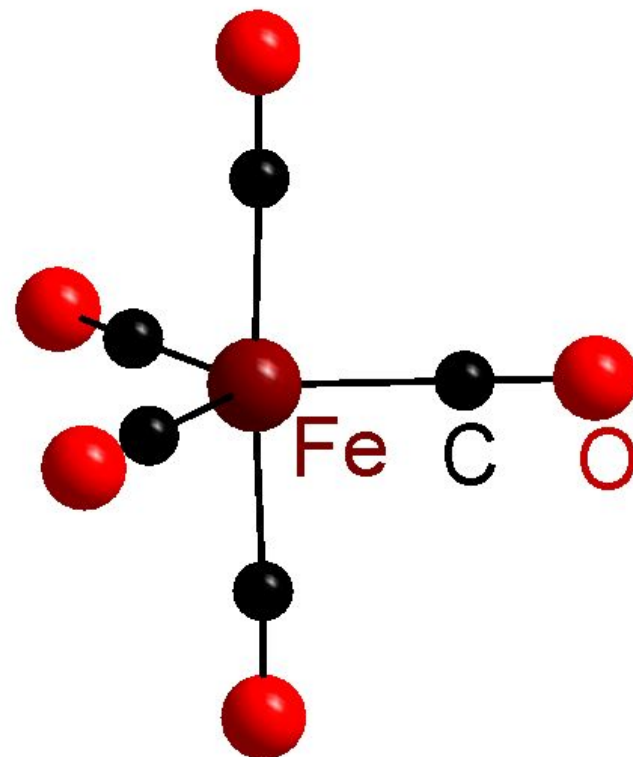
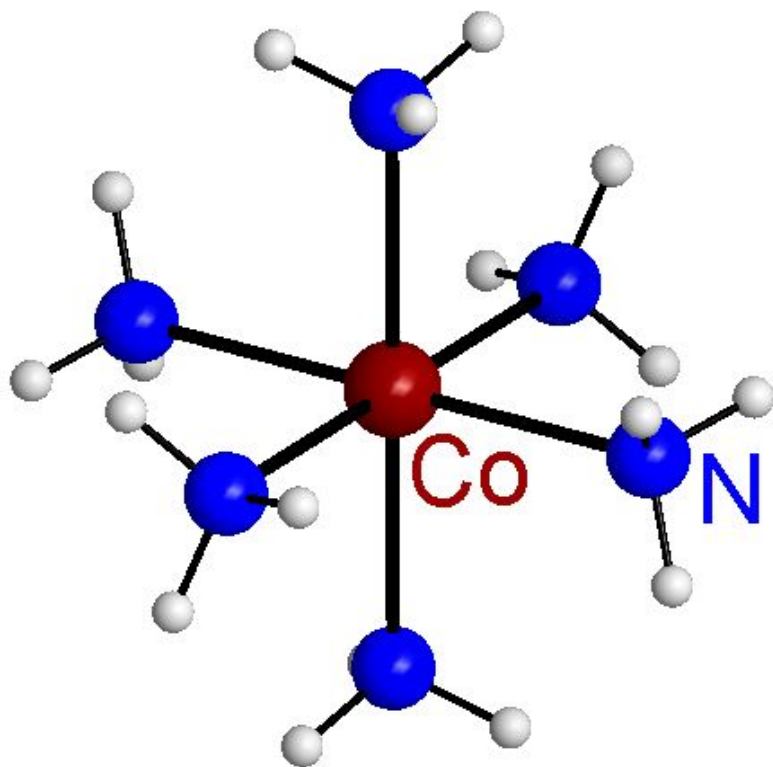
# Теория Вернера



Альфред Вернер  
Нобелевская  
премия 1913 г.

- Соединения, состоящие из других, более простых соединений называются *комплексными*
- Центральный атом - окружен молекулами или ионами (*лигандами*)
- *Координационное число* - число лигандов во внутренней координационной сфере комплекса

**Комплекс** означает центральный атом или ион металла, окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

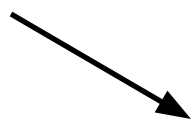
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – комплексное соединение (соль).

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и комплексное соединение

# Строение комплексного соединения

Внешняя  
сфера

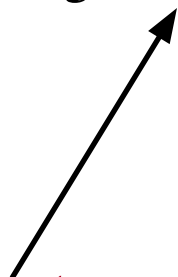
Внутренняя сфера



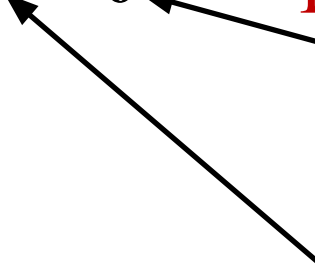
Координационное  
число



Ион-комплексобразователь  
(центральный атом)



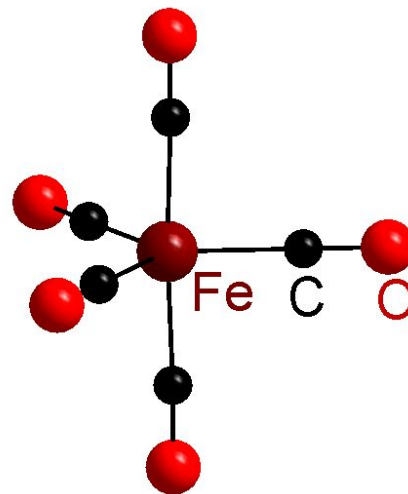
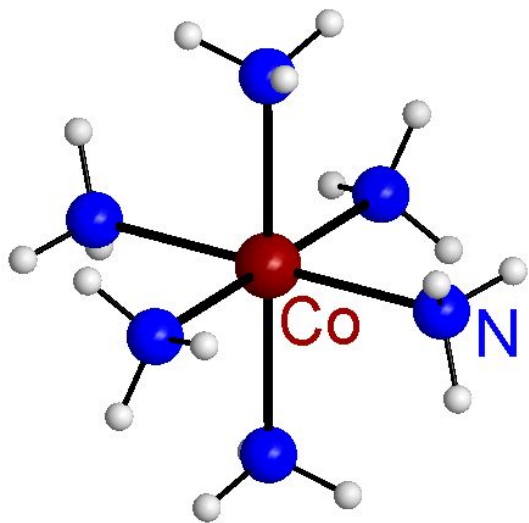
Лиганды



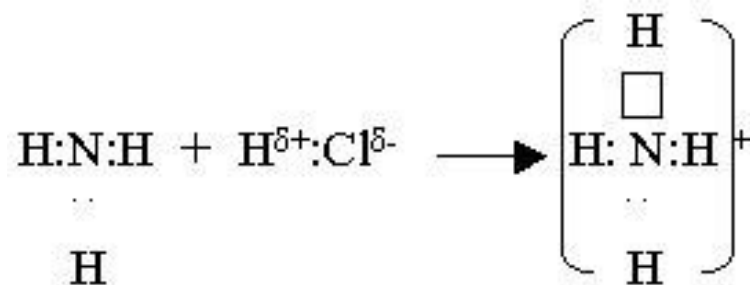
**Лиганд** – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

**Донорный атом** – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

**Координационное число (КЧ)** – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.

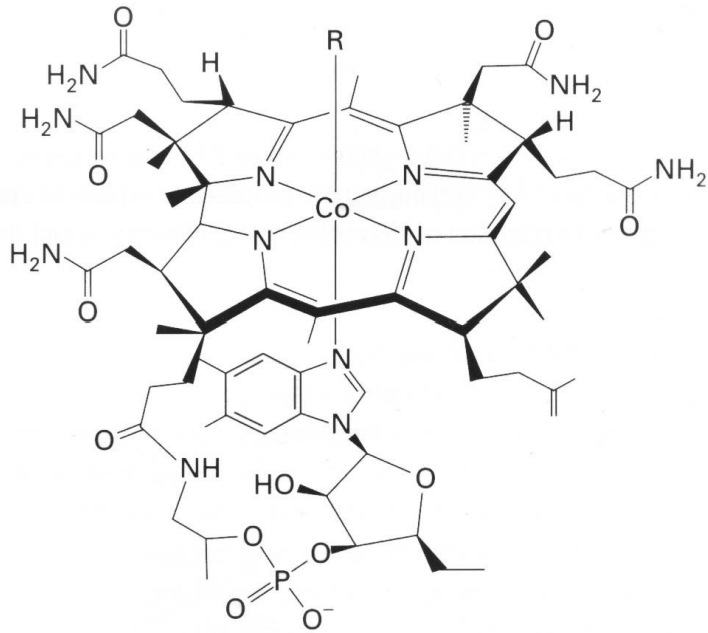


- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару, а центральный атом вакантную орбиталь.

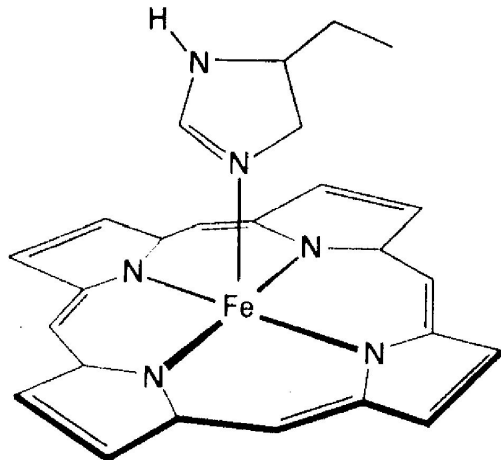


- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d- элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

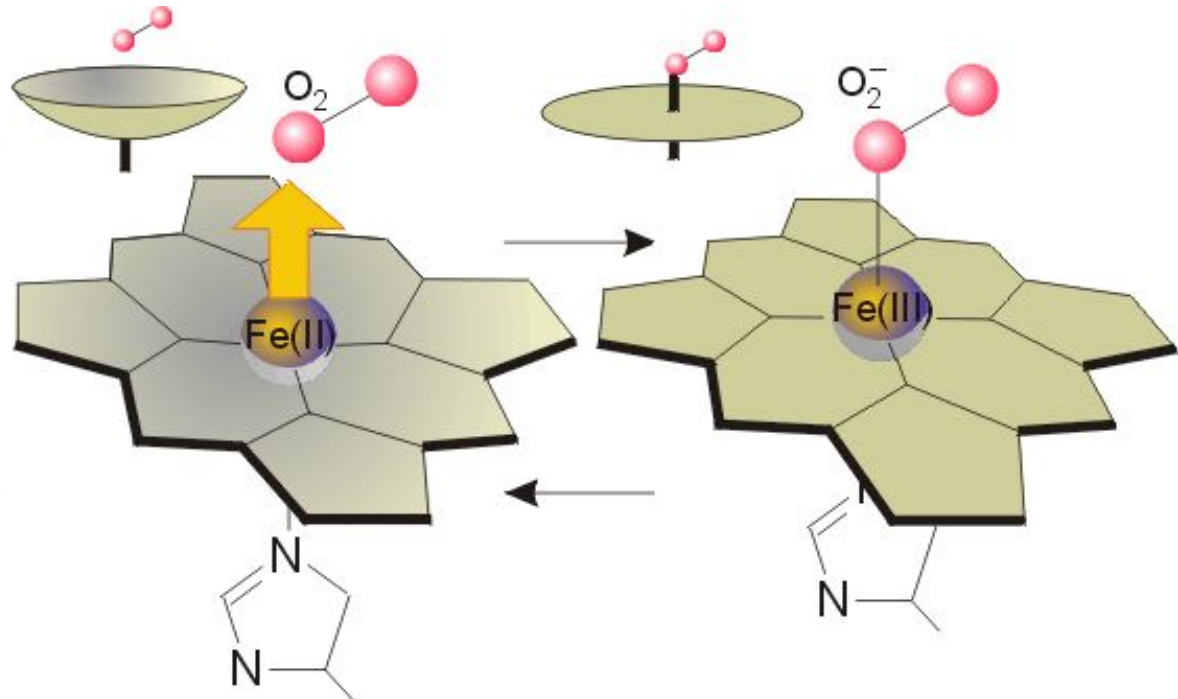
# Кофермент – витамин В12



16 Coenzyme B<sub>12</sub> (R = adenosyl)



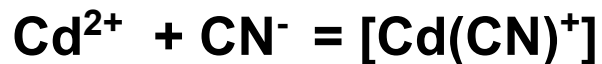
# Гемоглобин



Порфириновый цикл, гемовое железо



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ



$$K_1 = [\text{Cd}(\text{CN})^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]$$



$$K_2 = [\text{Cd}(\text{CN})_2]/[\text{Cd}(\text{CN})^+][\text{CN}^-]$$



$$K_3 = [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]/[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-]$$



$$K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]$$

$K_1, K_2$  и т. д. – константы ступенчатого комплексообразования

$\beta_i$  - суммарная (полная) константа образования

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 K_2; \beta_3 = K_1 K_2 K_3; \beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$  – условие протекания реакции как самопроизвольного процесса

**Побочная подгруппа  
III группы  
периодической  
системы**

# Распространенность РЗЭ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – Sc, Y, La и 14 лантаноидов (4f элементы)

**Лантаноиды – подобные La**

(или лантаниды – следующие за La)

Ac и 14 актиноидов (5f элементы) – радиоактивны.

**Актиноиды – подобные Ac**

Название «редкоземельные» дано в связи с тем, что они, во-первых, сравнительно редко встречаются в земной коре (содержание  $(1,6-1,7) \times 10^{-2}\%$  по массе) и, во-вторых, образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды (такие оксиды в начале XIX века и ранее назывались «землями»).

# Sc и PЗЭ

	M <sup>3+</sup>	R, M <sup>3+</sup> (Å) (к.ч. 6)	E <sup>0</sup> (M <sup>3+</sup> /M), В
Sc	[Ar]	0,89	-2,08
Y	[Kr]	1,04	-2,37
La	[Xe]	1,18	-2,38
Ce	[Xe]4f <sup>1</sup>	1,15	-2,34
Lu	[Xe]4f <sup>14</sup>	1,00	-2,30

1) Активные металлы



2) Плавное уменьшение R (на 15%) в ряду лантаноидов - лантаноидное сжатие

3) Основная степень окисления 3+

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

# Лантаноидное сжатие

У лантаноидов (как и у актиноидов) увеличение атомного номера приводит не к повышению, а к понижению размеров атомов и ионов. Причина этого явления, называемого лантаноидным сжатием, - неполное экранирование добавочными  $4f$ -электронами уже имеющихся  $4f$ -электронов. С ростом атомного номера РЗЭ увеличивается эффективный заряд ядра, воздействующий на каждый из  $f$ -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

# Содержание в земной коре и минералы

- **Sc** – 50 место. Тортвейтит  $((Sc, Y)_2Si_2O_7)$  и стерреттит  $(Sc[PO_4] \cdot 2H_2O)$ .
- **Y** – 28 место. Аналог лантана, почти всегда содержится вместе с лантаноидами в минералах.
- **La** – относится к наиболее распр. РЗЭ. Вместе с другими РЗЭ содержится в монаците  $((Ce, La, Nd, Th)PO_4)$ , бастнезите  $((Ce, La, Y)CO_3F)$ , лопарите  $((Na, Ce, Ca, Sr, Th)(Ti, Nb, Fe)O_3)$  и апатите  $(Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH))$ .

# Открытие элементов

- **Sc** – элемент был предсказан Менделевым (как эка-бор) и открыт в 1879 году шведским химиком Нильсоном. Назван в честь Скандинавии.
- **Y** – в 1794 г. финн Гадолин выделил из минерала иттербита. Назван по названию шведского населённого пункта Иттербю.
- **La** – в 1839 г. швед Мосандер. Название происходит от др.-греч. «скрываюсь», «таюсь».

# Простые вещества

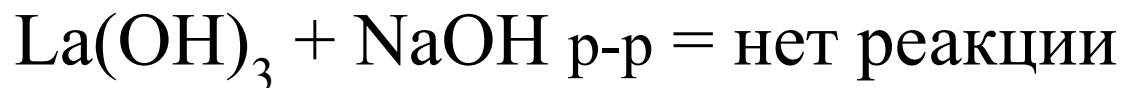
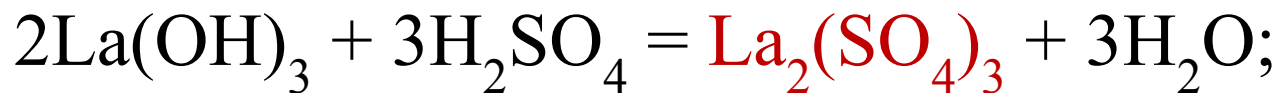
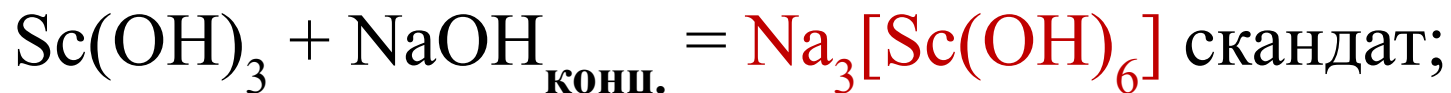
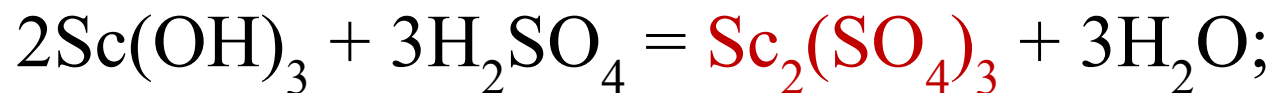
	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
<b>Sc</b>	<b>1541</b>	<b>2837</b>	<b>3,0</b>
<b>Y</b>	<b>1528</b>	<b>3320</b>	<b>4,5</b>
<b>La</b>	<b>920</b>	<b>3447</b>	<b>6,2</b>



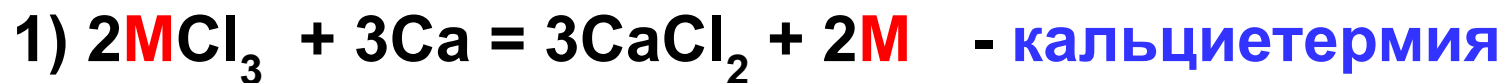
# Изменение свойств

- $\text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$  увеличение основных свойств.

Примеры:



# Получение и свойства

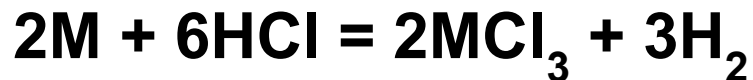


Электролиз расплава  $MF_3$  или  $MCl_3$

В водном р-ре нельзя, т.к. восстанавливается  
ВОДА!

Серебристо-белые металлы, тугоплавкие,  
реакционноспособные:

легко растворимы в разбавленных кислотах:  $HNO_3$ ,  
 $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$



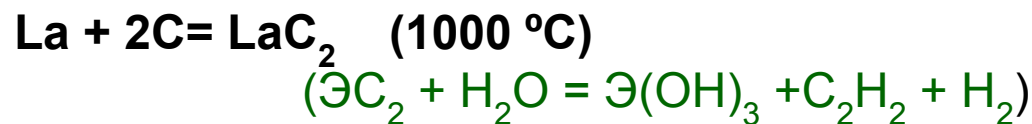
# Химические свойства

Ярко выражены **основные** свойства.

Исключение – **скандий** (в горячей, конц. щелочи):



При нагревании взаимодействуют с  $\text{O}_2$  (горят),  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$



# Основные соединения

- Оксиды  $M_2O_3$  – тугоплавкие, плохо растворимы в воде, растворимы в кислотах  
Но:  $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3$  (бурно)  
Поглощают  $CO_2$  и  $H_2O$  из воздуха  $\rightarrow La_2(CO_3)_3, La(OH)_3$
- Гидроксиды  $M(OH)_3$  – плохо растворимые **основания средней силы**
- Растворимые соли – галогениды, нитраты, ацетаты, перхлораты
- Плохо растворимые соли – карбонаты, фосфаты, оксалаты, а также **фториды** (маленький катион и маленький анион)

# Комплексы лантаноидов

- Аквакомплексы  $[M(H_2O)_9]^{3+}$  лабильны (замещение лигандов за  $10^{-7} - 10^{-9}$  с)
- Предпочитают координацию по кислороду
- Высокие координационные числа и многообразие координационных полиэдров

Маленький  $Sc^{3+}$ :  $[Sc(acac)_3]$ , КЧ = 6

Средний  $Y^{3+}$ :  $[Y(acac)_3(H_2O)]$ , КЧ = 7

Большой  $La^{3+}$ :  $[La(acac)_3(H_2O)_2]$ , КЧ = 8

# Применение РЗЭ

$\text{LaNi}_5$  – хранение водорода в аккумуляторах;

Y – в ядерных реакторах;

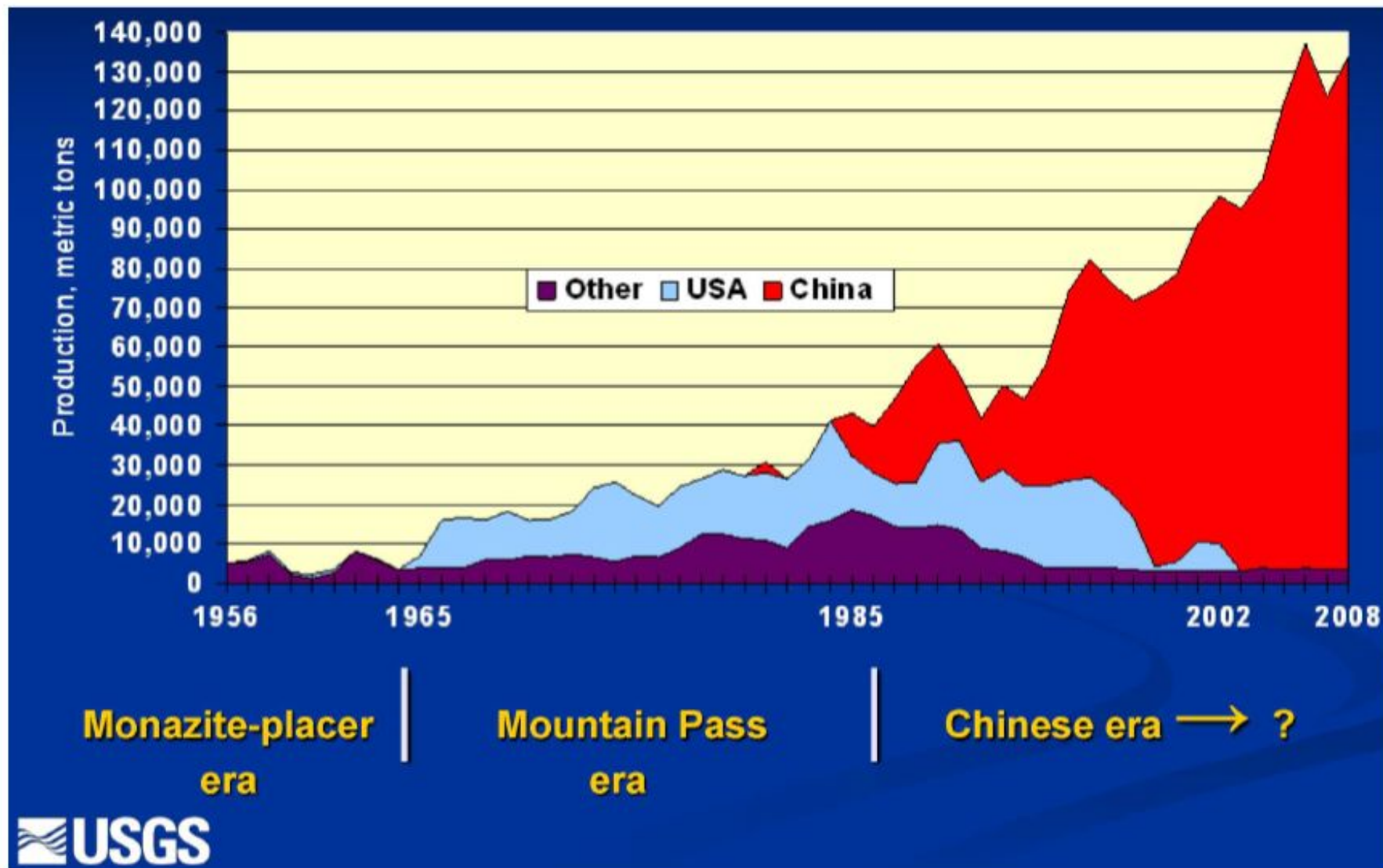
$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  – сверхпроводниках;

Смесь оксидов – **полярит** – абразив;

Оксиды тугоплавки – огнеупорная прозрачная керамика

Лазерные кристаллы.

# Мировое производство РЗЭ



**Figure 1.** Global rare-earth-oxide production trends. The Mountain Pass deposit is in California, U.S.A. Graph from D.J. Cordier (U.S. Geological Survey, written commun., 2011) was updated from Haxel and others (2002, fig. 1).

**Побочная подгруппа  
IV группы  
периодической  
системы**



# Элементы 4 группы

	Эл. конф.	$r, M^0$ (Å)	$r, M^{4+}$ (Å)	$\chi_{\text{п}}$	Степень окисления
Ti	$3d^2 4s^2$	1,45	0,60	1,32	+4, +3, (+2), 0
Zr	$4d^2 5s^2$	1,60	0,72	1,22	+4, (+3), 0
Hf	$5d^2 6s^2$	1,59	0,71	1,23	+4, (+3), 0

**Свойства Zr и Hf очень похожи.**

Характерны высшие степени окисления.

Восстановленные формы более характерны для Ti

# Содержание в земной коре и минералы

- **Ti** – 9 место, рутил ( $\text{TiO}_2$ ), ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ )
- **Zr** – 21 место, рассеян и редкий, бадделлит ( $\text{ZrO}_2$ ), циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ )
- **Hf** – 52 место, нет собственных минералов, 2% в минералах Zr



# Открытие элементов

- **Ti** – в 1791 г. англ. Грегор, в 1795 г. нем. Клапрот. Титаны – в греческой мифологии дети богини Земли Геи и бога неба Зевса.
- **Zr** – в 1789г. немец Клапрот из полудрагоценного камня циркон, золотистый (персидский).
- **Hf** – в 1922 г. в Копенгагене Костерн и Хевеши, лат. «Hafnia» - название столицы Дании.

# Простые вещества

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
Ti	1800	3330	4,5
Zr	1857	4340	6,5
Hf	2227	4620	13,1

Получение сложное,

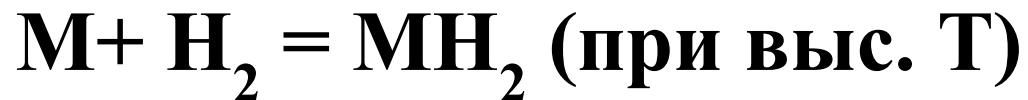


**проблема разделения Zr и Hf**

Сплавы, покрытия, конструкционные материалы



# Свойства простых веществ



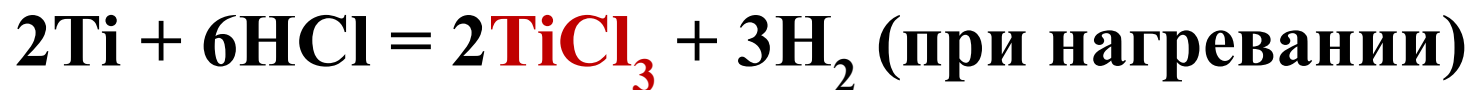
- устойчивы



Сплав  $HfC \cdot 4TiC$  самое тугоплавкое в-во  
(т. пл.  $3990^\circ C$ )



# Свойства простых веществ



$\beta$ -титановые кислоты, нерастворимы в кислотах и щелочах



# Свойства простых веществ (Zr и Hf)

(комплексобразование)



# Оксиды $M^{4+}$

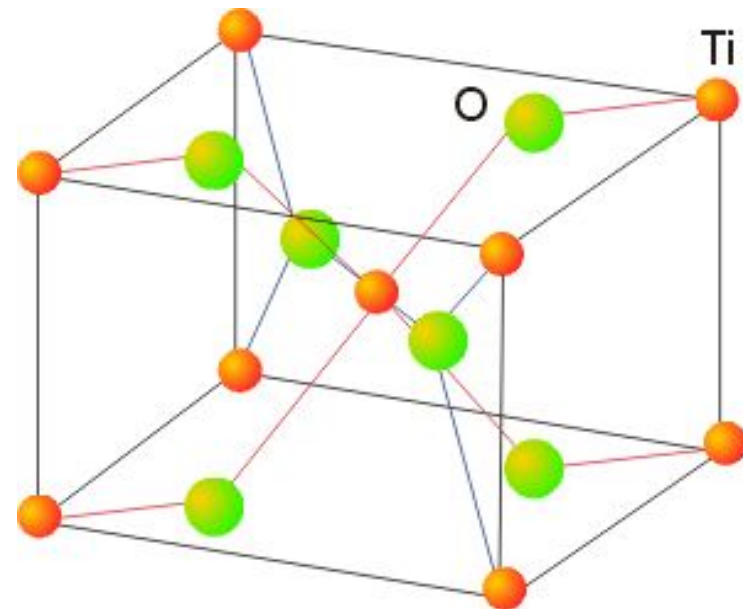
$MO_2$  – бесцветные, тугоплавкие, не растворимые в воде, хим. инертные

$TiO_2$  – титановые белила

$ZrO_2$  - имитатор бриллиантов (фианит)

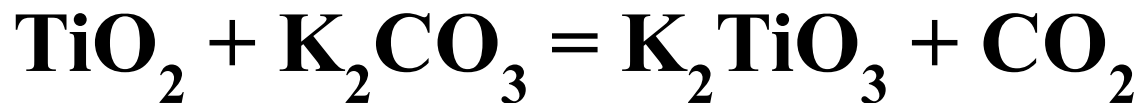
$TiO_2$  - рутил (красноватый),

анатаз и брукит





# «Кислоты» и «соли» $M^{4+}$



Титанаты, цирконаты, гафнаты:



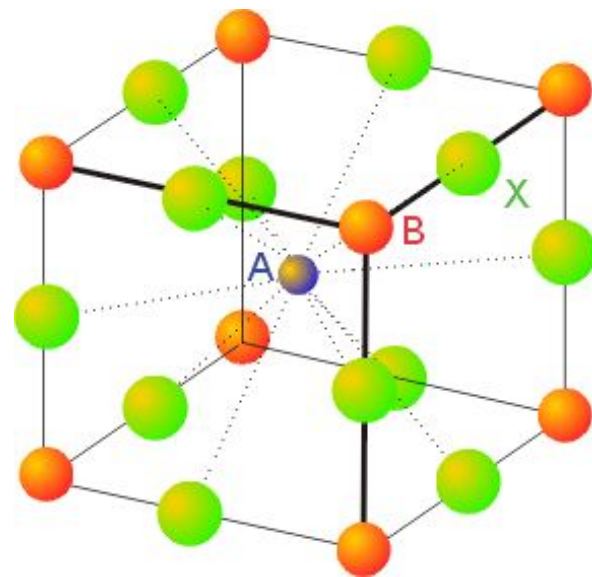
Титанаты полностью гидролизуются:



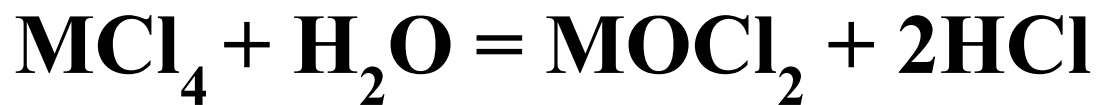
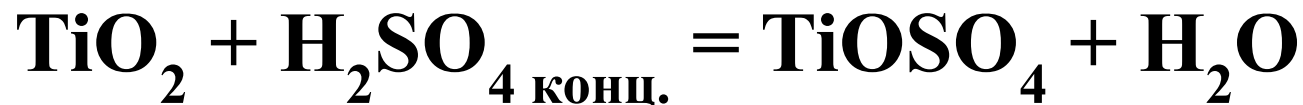
$\alpha$   $\square$   $\beta$  (при стоянии, при T)

$\alpha$  -форма растворима в

кислотах и в щелочах



# Поведение в водных р-рах $M^{4+}$



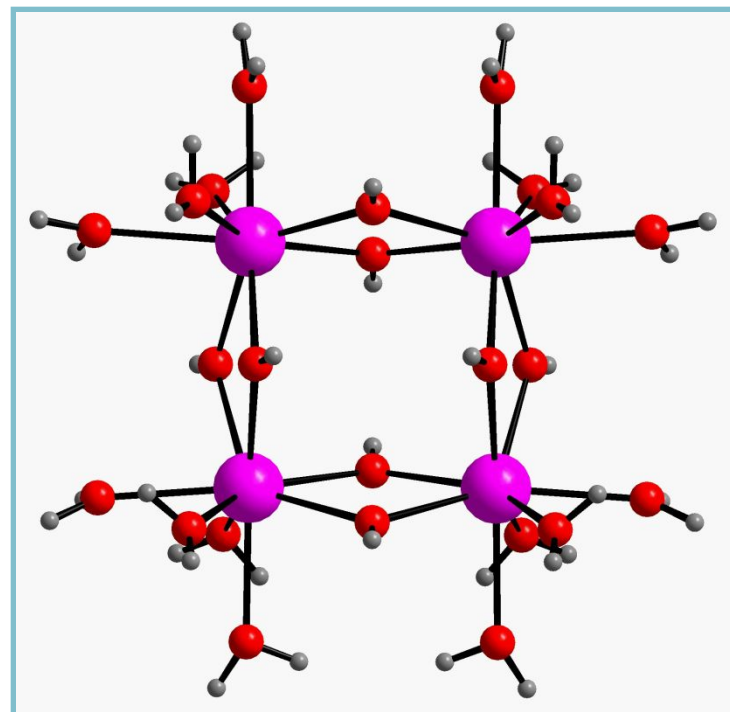
Соли титанила ( $\text{TiO}^{2+}$ ).

$\text{MOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ )

содержат

$[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  в

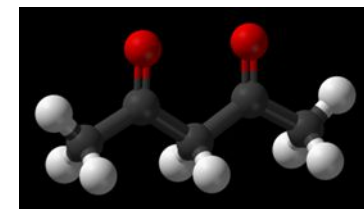
кристаллах и в растворе



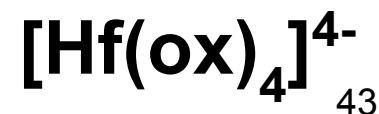
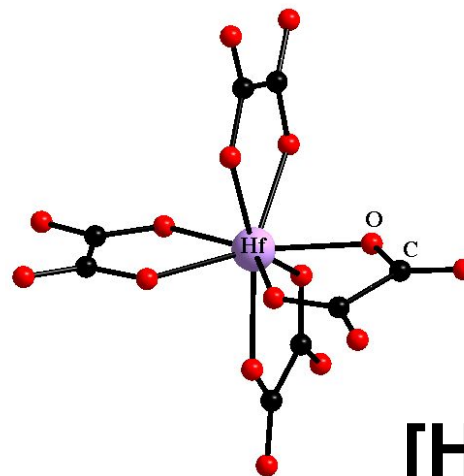
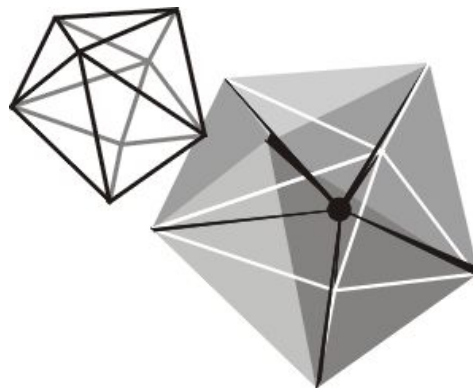
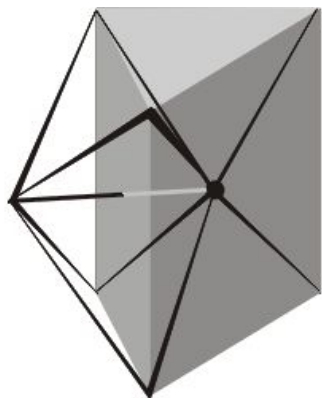
# Комплексы

Фторидные комплексы:  $[\text{MF}_6]^{2-}$

$[\text{MF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{MF}_8]^{4-}$  для Zr и Hf



$[\text{M}(\text{acac})_4]$  – летучие соединения (МО CVD)



**Побочная подгруппа  
V группы  
периодической  
системы**

# Элементы 5 группы

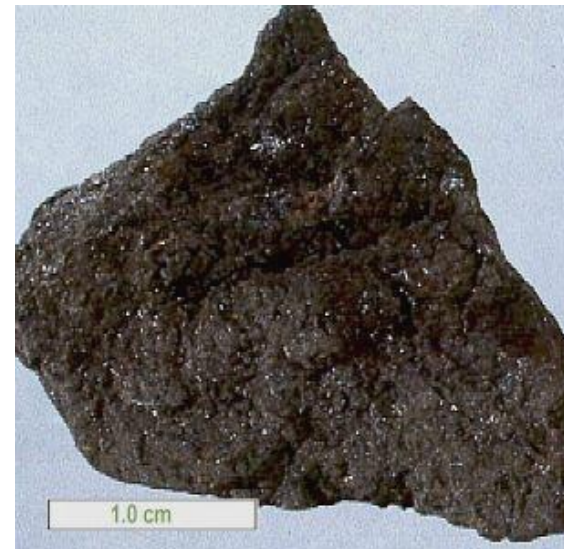
	Эл. конф.	$r, M^0,$ Å	$r, M^{5+},$ Å	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
V	$3d^3 4s^2$	1,36	0,54	1,45	+5, +4, (+3), (+2), 0
Nb	$4d^4 5s^1$	1,46	0,64	1,23	+5, +4, (+3)
Ta	$5d^3 6s^2$	1,46	0,64	1,33	+5, +4, (+3)

Свойства Nb и Ta очень похожи, сильно отличаются от свойств V.

В ряду V–Nb–Ta стабилизируются высшие степени окисления.

# Содержание в земной коре и минералы

- **V** – 22 место, рассеян,  $VS_2 \cdot V_2S_5$  – патронит. Добывают из железных руд.
- **Nb** – 64 место, рассеян и редкий,  $M(NbO_3)_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) – колумбит.
- **Ta** – 65 место, рассеян и редкий,  $M(TaO_3)_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) – танталит.



# Открытие элементов

- **V** – в 1801 г. мексиканец Дель Рио, затем в 1830 г. швед Сефстрём. «Ванадис» – древне-исландская богиня красоты.
- **Nb** – 1801 г. англичанин Хатчет в минерале колумбит и название колумбий;  
1844 г. – немец Розе переименовал в «ниобий» от греческого «Ниобея» - дочь Тантала.
- **Ta** – 1802 г. швед Экеберг, по имени греческого полубога Тантала.

# Простые вещества

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
V	1920	3400	6,1
Nb	2500	4930	8,6
Ta	2996	5500	16,6

Получение сложное, проблема разделения Nb и Ta



V – стали, танковая броня

Nb, Ta – химическая  
аппаратура

Ta – костная и пластическая хирургия

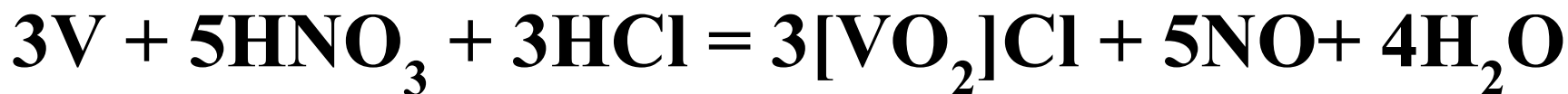
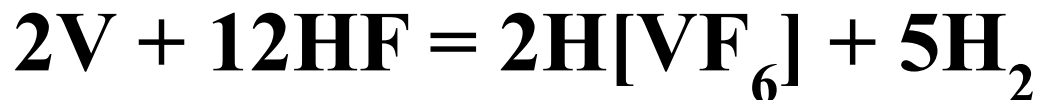




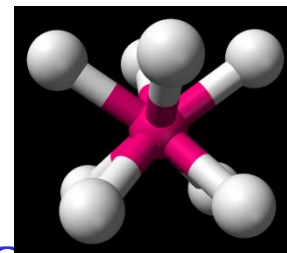
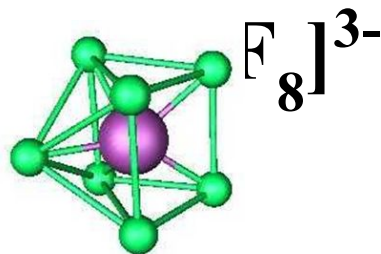
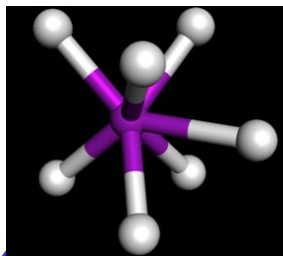
Известный "автомобильный король" Генри Форд сказал: "Если бы не было ванадия" - не было бы автомобиля". Незначительная добавка (0,2%) ванадия к обычной стали сообщает ей целый ряд ценных свойств: увеличивается ее упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву, что особенно важно для таких ответственных частей автомобиля, как рессоры, оси, валы, шестерни. Из ванадиевой стали изготавливают самые важные детали автомобильных моторов, цилиндры высокого давления, тормозные колодки. Если бы не ванадиевая сталь, автомобиль весил бы в два раза больше, в два раза увеличился бы расход горючего, износ покрышек, сократился срок службы дорожного покрытия.

# Простые вещества

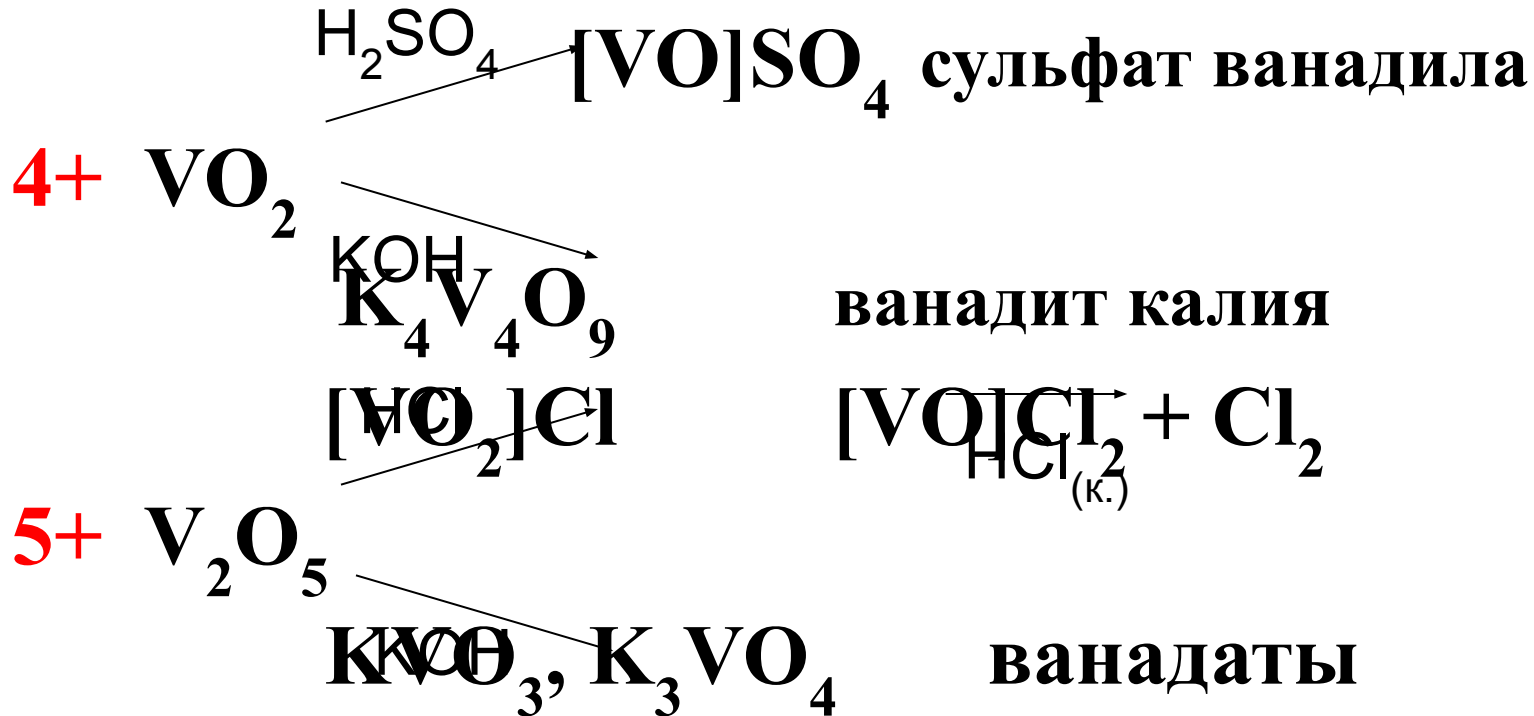
Химически инертные



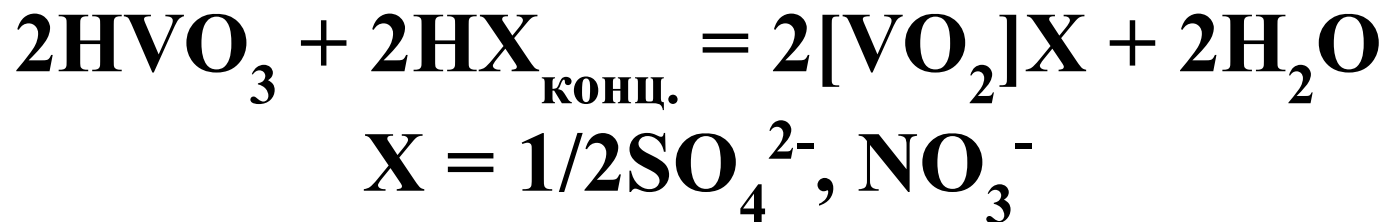
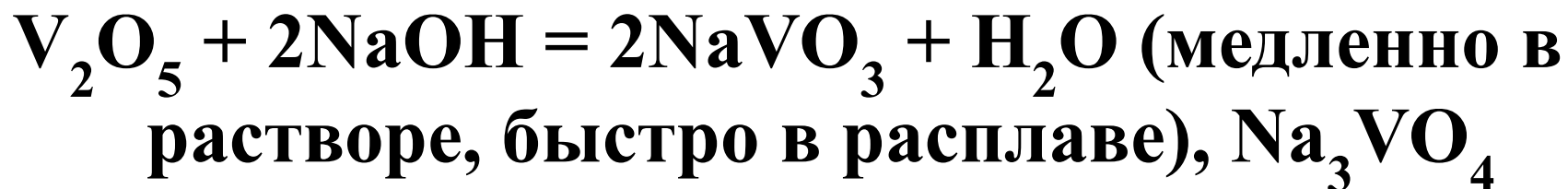
Nb, Ta + царская водка = нет реакции



# ВАНАДИЙ



## Кислородные соединения $V^{5+}$



Катализаторы на основе  $V_2O_5$ , заменили платину при  
производстве серной кислоты