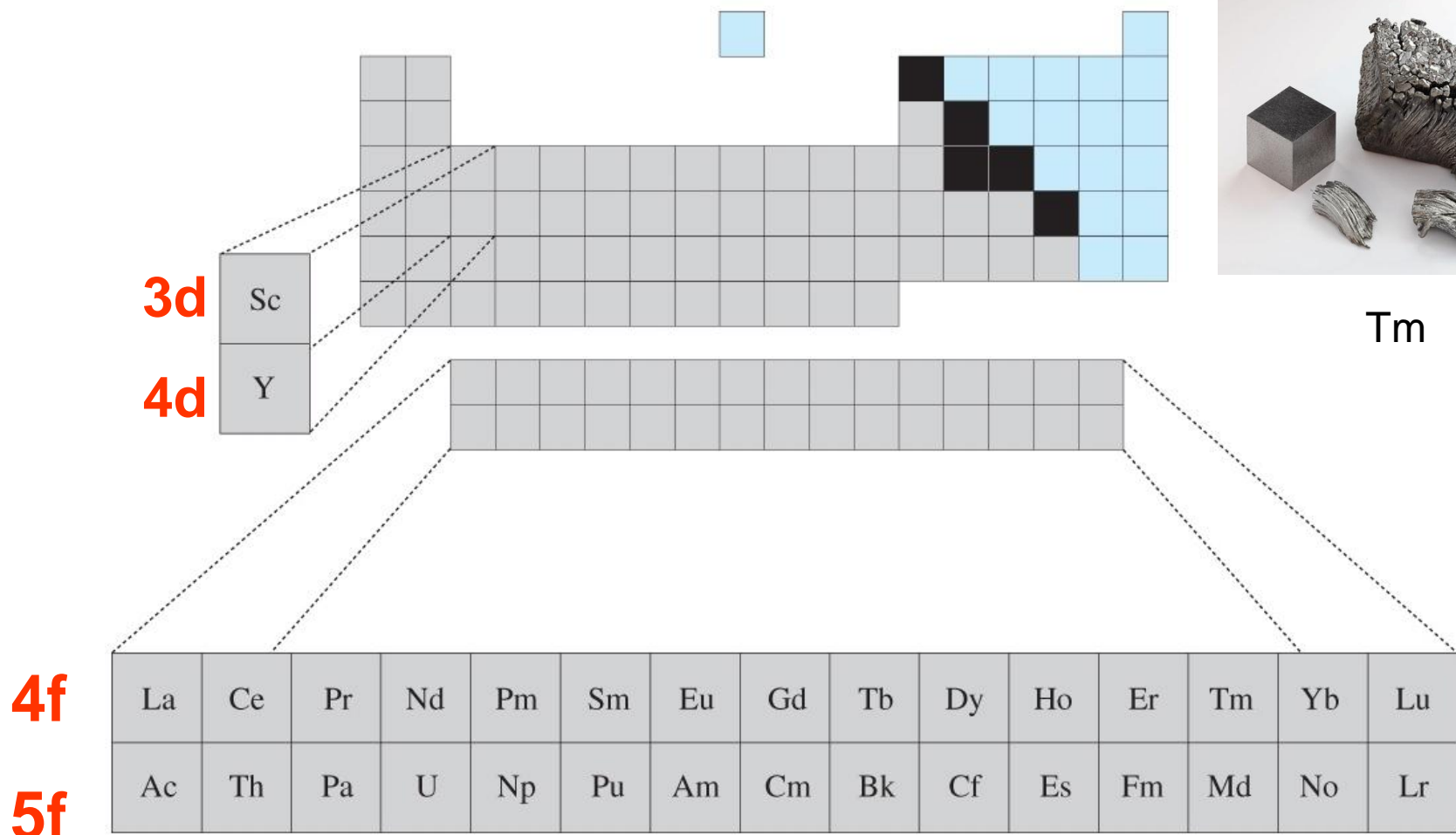


Элементы 3 группы и f-элементы



Tm

P3Э

P3Э – Sc, Y, La и 14 лантанидов (Ln)

Лантаноиды – подобные La

Лантаниды – следующие за La

4f элементы

Главная степень окисления +3

РЗЭ

	M^{3+}	$R, M^{3+}(\text{Å})$ (к.ч. 6)	$E_0(M^{3+}/M), \text{В}$
Sc	[Ar]	0,89	-2,08
Y	[Kr]	1,04	-2,37
La	[Xe]	1,17	-2,38
Ce	[Xe]4f ¹	1,15	-2,34
Lu	[Xe]4f ¹⁴	1,01	-2,30

1) Активные металлы

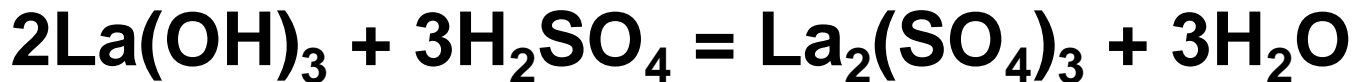
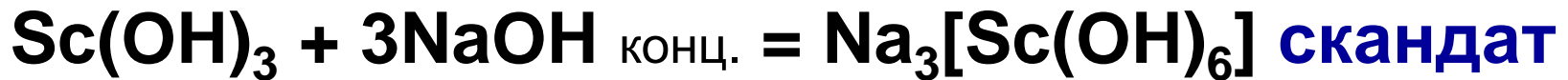
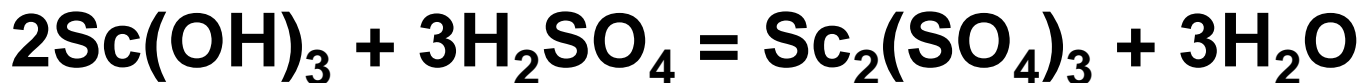
**2) Увеличение R в ряду Sc-Y-La, ПЛАВНОЕ
уменьшение (на 15%) в ряду лантанидов**

Лантанидное сжатие

Изменение свойств

- $\text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ увеличение основных свойств
- $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$ уменьшение основных свойств, увеличение степени гидролиза солей

Примеры:



Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe] CeO₂, CeF₄

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹ PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400 °С); PrF₄

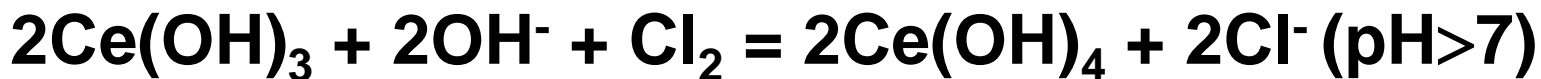
Tb⁴⁺: [Xe]4f⁷ TbO₂ (атомарный O; 450 °С); TbF₄

Сильные окислители, Pr⁴⁺ и Tb⁴⁺ окисляют воду



Nd⁴⁺ и Dy⁴⁺: Cs₃[MF₇]

Получение Ce⁴⁺:



Степени окисления +2

Eu²⁺: [Xe]4f⁷ EuO, EuX₂, EuSO₄, EuCO₃ (н/р.)

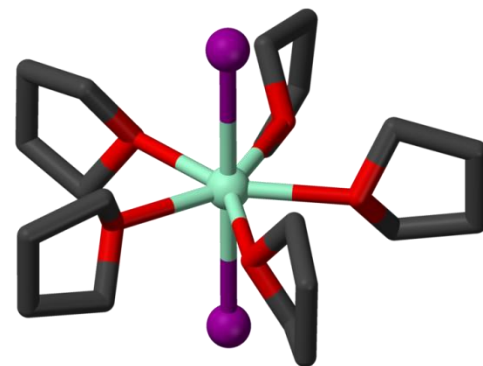
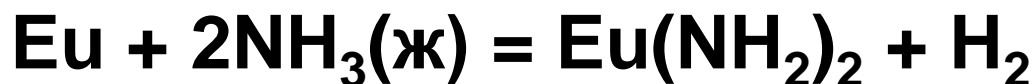
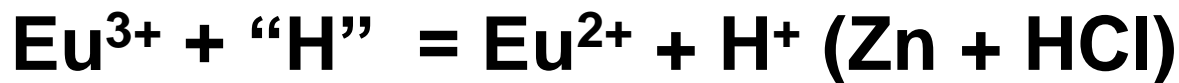
Yb²⁺: [Xe]f¹⁴ YbO, YbX₂, YbSO₄

В неводной среде известны также Nd²⁺,
Sm²⁺, Dy²⁺, Tm²⁺

Сильные восстановители:



Получение:



[SmI₂(THF)₅]

Распространенность

Pr – радиоактивен $^{147}\text{Pr}_{59}$ $T_{1/2} = 3,7$ лет (β^-)

Самый редкий - тулий Tm (как иод!)

Самые распространенные La, Ce, Y -сравнимы с Cu, Pb!!

Основной минерал **МОНАЦИТ** $(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$

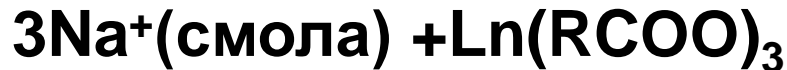
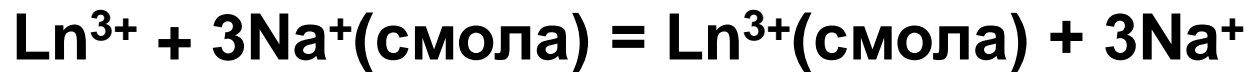
Китай – 1 место



Разделение РЗЭ

Проблема разделения: близкие ионные радиусы

Ионообменная хроматография:



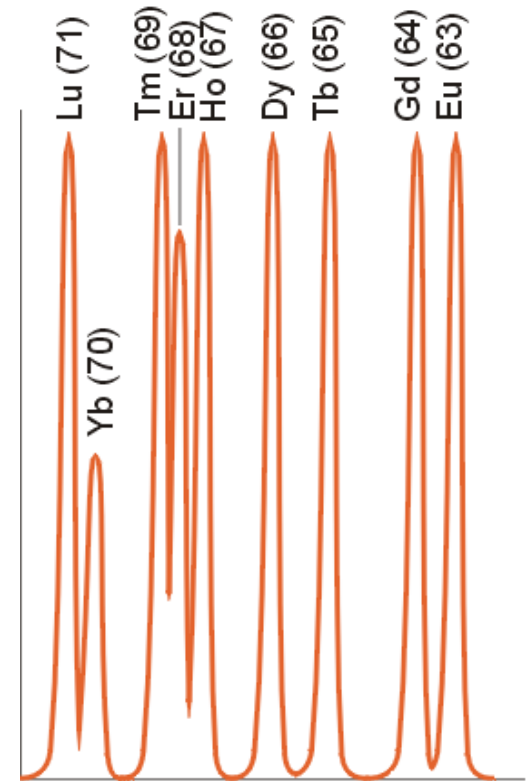
RCOO^- = цитрат, малонат

ЭДТА комплексы

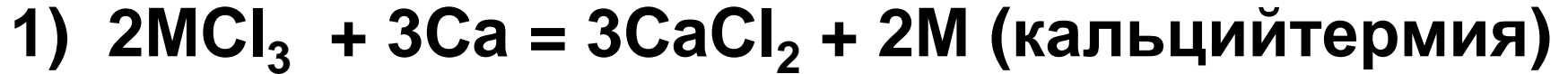
Маленькие Ln^{3+} образуют

более прочные комплексы

Экстракция трибутилфосфатом



Получение



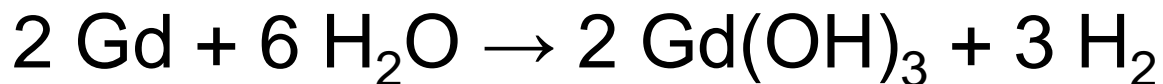
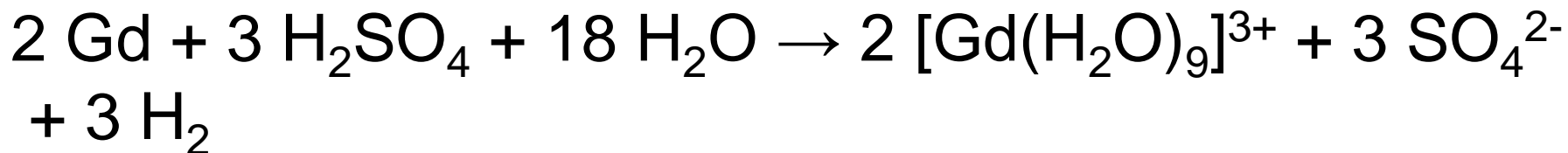
2) Электролиз расплавов MF_3 или MCl_3

В водном р-ре получить невозможно - реакция с водой.

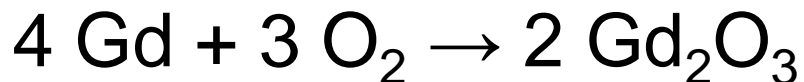
Свойства

Серебристо-белые металлы, тугоплавкие,
реакционноспособные

Легко растворимы в кислотах: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ,
 CH_3COOH



При нагревании с O_2 (горят), H_2 , N_2 , Cl_2 , C , S , P



Примеры для Tm: TmN , TmS , TmC_2 , Tm_2C_3 , TmH_2 ,
 TmH_3 , TmSi_2 , TmGe_3 , TmB_4 , TmB_6 and TmB_{12}

Основные соединения

- Оксиды M_2O_3 – тугоплавкие, плохо растворимы в воде, растворимы в кислотах

Но: $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3 + Q$ (как CaO !)

Медленно поглощают CO_2 и H_2O из воздуха

Смешанные оксиды $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, –
высокотемпературные сверхпроводники

- Гидроксиды $M(OH)_3$ – плохо растворимые, **основания**
- Растворимые соли – галогениды, нитраты, сульфаты, ацетаты
- Нерастворимые соли – основные карбонаты, а также оксалаты и фториды.

Окраска соединений Ln^{3+}

Окраска обусловлена f-f переходами. В ЭСП - несколько очень узких линий.

Бесцветные Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} - нет f электронов
 Gd^{3+} ($4f^7$) и Lu^{3+} ($4f^{14}$) – бесцветные
 Ce^{3+} ($4f^1$) и Yb^{3+} ($4f^{13}$) - бесцветные

Примеры окрасок:

Pr^{3+} - зеленый; Tm^{3+} - бледно-зеленый

Nd^{3+} - красно-фиолетовый

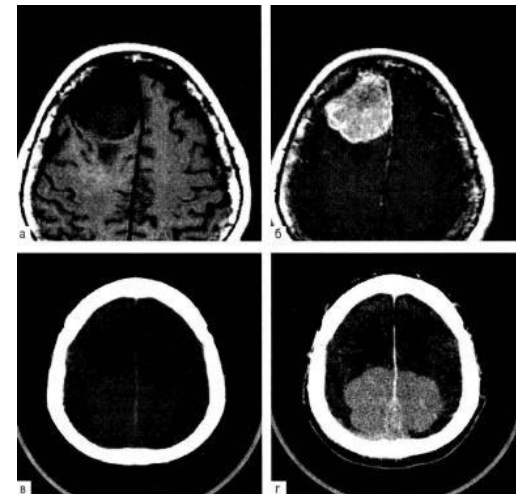
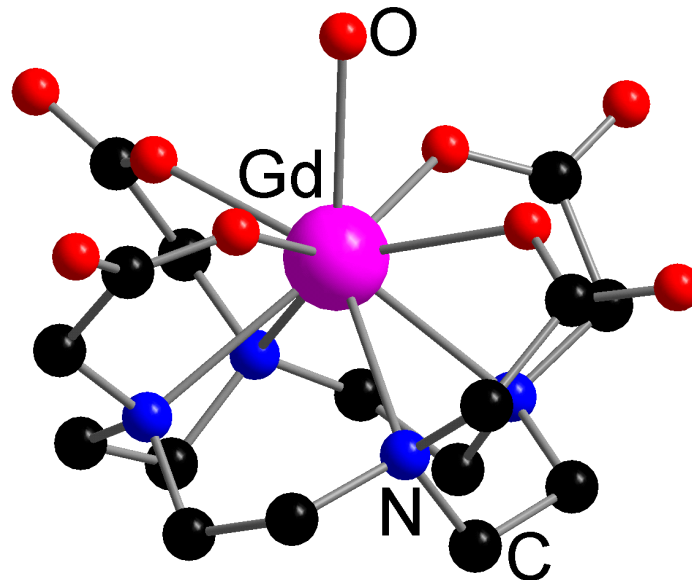
Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} - желтый

Pm^{3+} , Er^{3+} - розовый

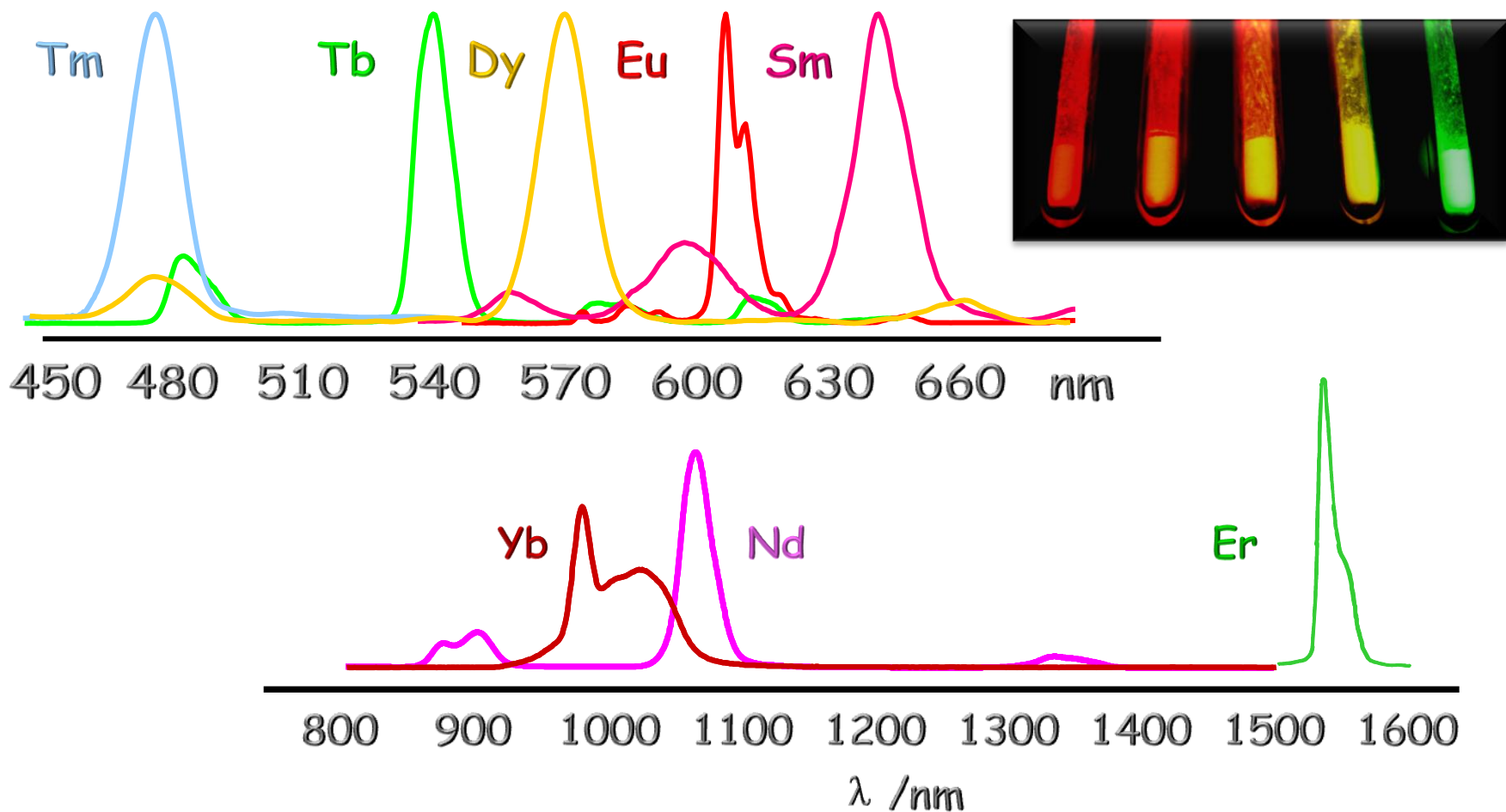
Eu^{3+} , Tb^{3+} - бледно-розовый

Парамагнетизм

- Парамагнитные сдвигающие реагенты:
 Eu^{3+} для ^1H ЯМР спектроскопии
- **КОНТРАСТНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ЯМР-
томографии: Gd^{3+} (7 неспаренных эл-нов)**



Люминесценция координационных соединений лантанидов



Особенности люминесценции ионов лантанидов:

- возбуждение в УФ, видимой области
- испускание покрывает видимую и ИК области

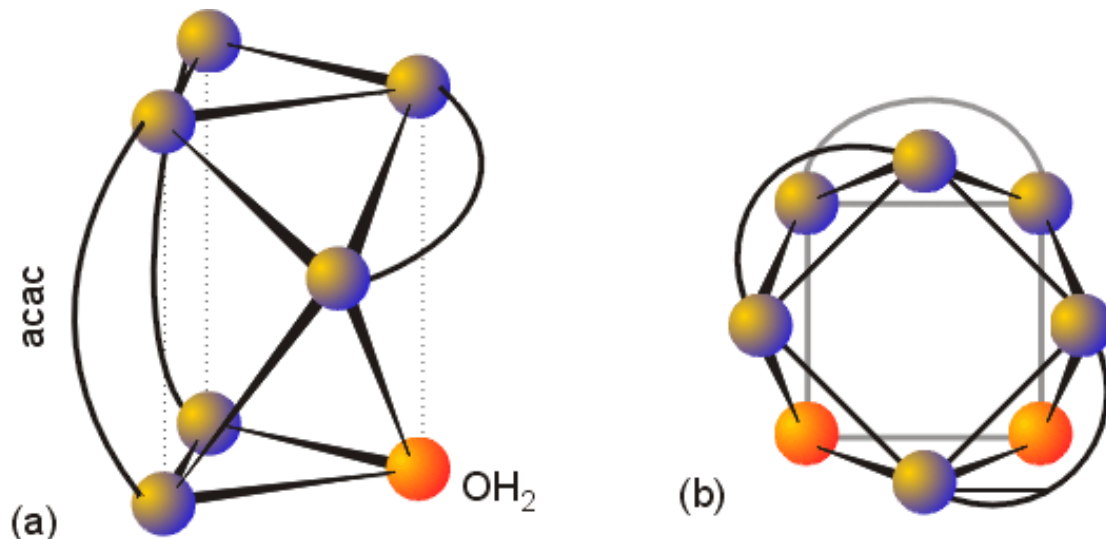
Комплексы Ln

- 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

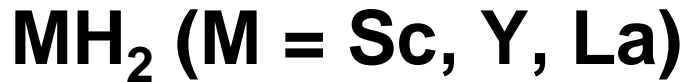
Маленький Sc^{3+} : $[Sc(acac)_3]$, КЧ = 6

Y^{3+} : $[Y(acac)_3(H_2O)]$, КЧ = 7

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



Электрониды



e в зоне металлической проводимости

В SmS равновесие (от T и P):



Применение Ln

- Сплав легких лантанидов (сод. Ce) **МИШМЕТАЛЛ**, производство сталей,
- Сплавы SmCo_6 , SmFeCu – постоянные магниты; $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – **самый сильный постоянный магнит**
- LaNi_5 – хранение водорода

АКТИНИДЫ

Все радиоактивные

$t_{1/2}$ для $^{232}\text{Th} = 3,28 \cdot 10^{10}$ лет; $^{238}\text{U} = 4,47 \cdot 10^9$ лет;
 $^{251}\text{Cf} = 900$ лет; $^{259}\text{No} = 1,4$ ч; $^{260}\text{Lr} = 3$ мин

VI															
V															
IV															
III															
II															
I															
0															
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Наиболее устойчивые степени окисления

АКТИНИДЫ

Актинидное сжатие – уменьшение $R(M^{3+})$ от 1,26 Å для Ac до 1,02 Å для Lr

Металлический блеск, тугоплавкие, **реакционноспособные, в ряду напряжений левее H**, реагируют с O_2 , S, H_2 , N_2 , X_2

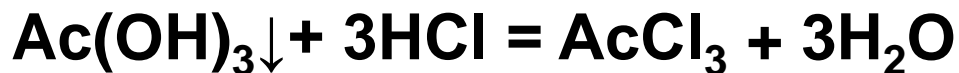
Порошки самовоспламеняется на воздухе

$3U + 4O_2 = U_3O_8$ урановая смолка ($UO_2 \cdot 2UO_3$)

$Th + O_2 = ThO_2$

Ac, Th, Pa

Ac³⁺: Ac₂O₃; Ac(OH)₃ – основные св-ва



Фосфат, карбонат не растворимы



Th(OH)₄ – основные св-ва

Pa⁵⁺ (сильно гидролизуется в водных р-рах)



PaF₅; K₂[PaF₇]. В кислом растворе O=Pa³⁺, O=Pa(OH)²⁺

U

^{238}U – 99%; ^{235}U – 0,75% - наиболее важен

U⁴⁺: коричневый UO_2 , $\text{U}(\text{OH})_4$ – слабое основание;
 $\text{U}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{UF}_4 \downarrow$; $\text{UO}_2 + 4\text{HF} = \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

U⁶⁺: оранжевый UO_3 , UF_6 (возг. 57°C)

$\text{UO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ($\rightarrow \text{Na}_2\text{UO}_4$) – уранаты

$\text{UO}_3 + 2\text{HCl} = \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{UO}_3 + \text{H}_2 = \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Trans-[O=U=O]²⁺ - уранил (для U, Np, Pu, Am)

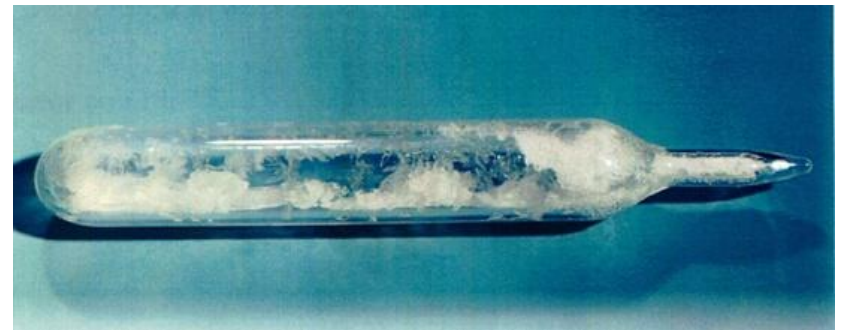
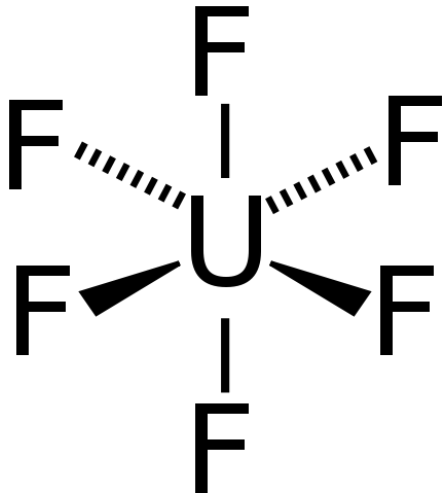
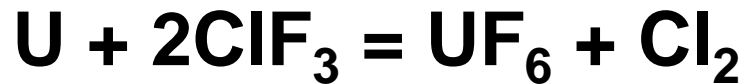
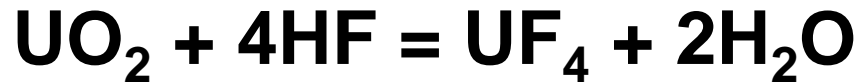
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ пентагональная бипирамида

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{U}(\text{SO}_4)_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$2\text{UF}_4 + \text{O}_2 = \text{UF}_6 + \text{UO}_2\text{F}_2$

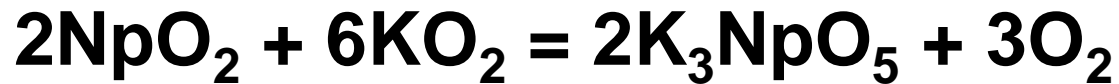
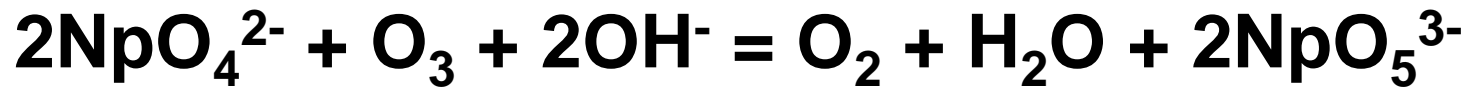


U



Np и Pu

Np⁵⁺ - наиболее устойчив (NpO₂⁺), известны Np³⁺, Np⁴⁺, Np⁶⁺ и Np⁷⁺



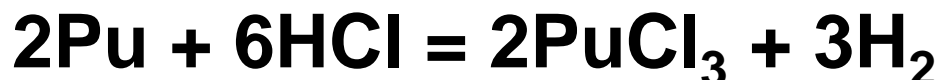
Выделен в виде соли [Pt(NH₃)₅Cl]NpO₅

Или как [NpO₄(OH)₂]³⁻ (с [Co(NH₃)₆]³⁺)

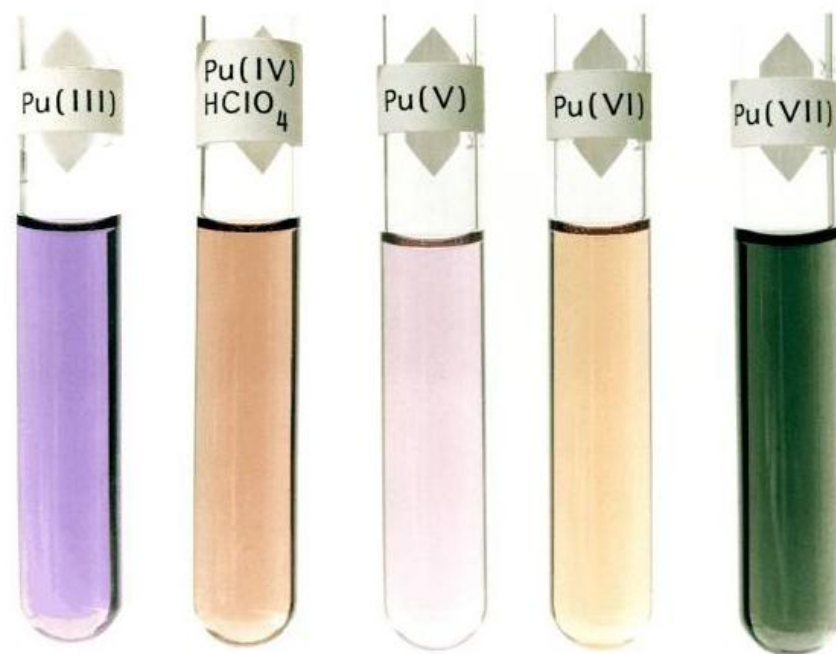
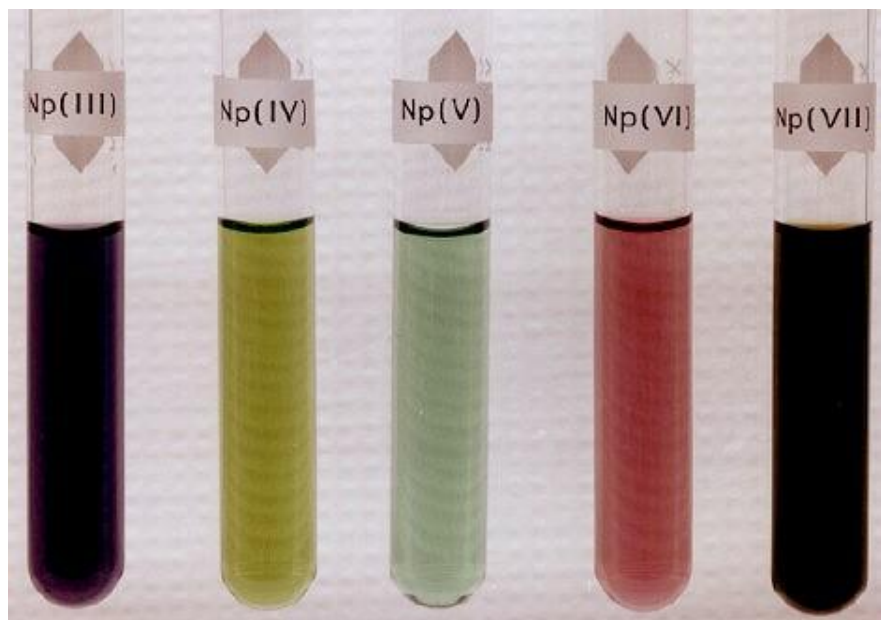
Pu похож на Np, наиболее уст-в Pu⁴⁺



сильный гидролиз, диспропорционирование

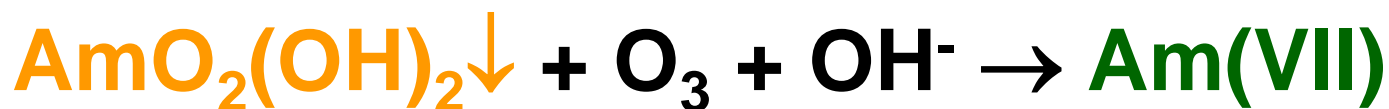
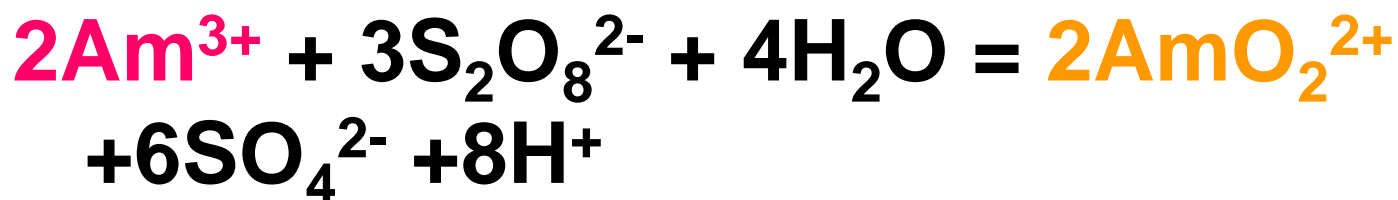


Np и Pu

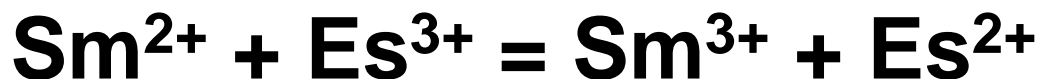


Am-Lr

Наиболее устойчивы M^{3+}



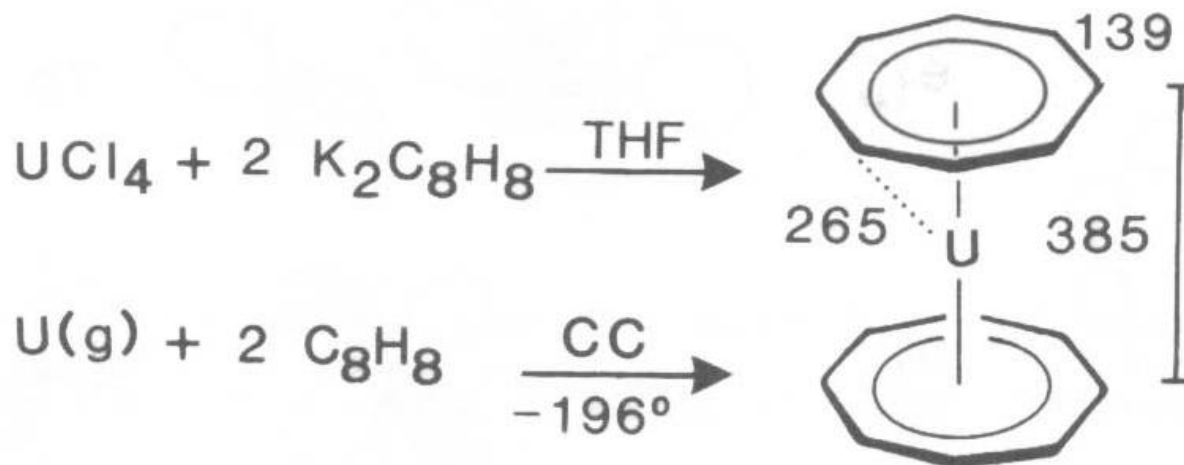
Для Cf, Es, Fm, Md, No известны M^{2+}



Комплексы

Высокие координационные числа 8-12

$[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$



Ураноцен $\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2$ – сэндвич

$\text{M}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2$ $\text{M} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}$

Применение актиноидов

- 1. Ядерное горючее** – ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu
В перспективе – ^{233}U (из ^{232}Th)
- 2. Портативные источники энергии:** космос, кардиостимуляторы (160 мг ^{238}Pu)
– ^{238}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm
- 3. Источники нейтронов** – $^{241}\text{Am}/^9\text{Be}$; ^{252}Cf
- 4. Ионизация** – ^{241}Am в радиографии, дефектоскопии, детекторах дыма; ^{252}Cf (спонтанное деление, осколки до 100 МэВ – плазменно-десорбционная масс-спектрометрия)
- 5. Медицина** – ^{241}Am в диагностике щитовидной железы; ^{252}Cf – нейтронная терапия рака