

III группа периодической системы

Наумов Николай Геннадьевич

доктор химических наук

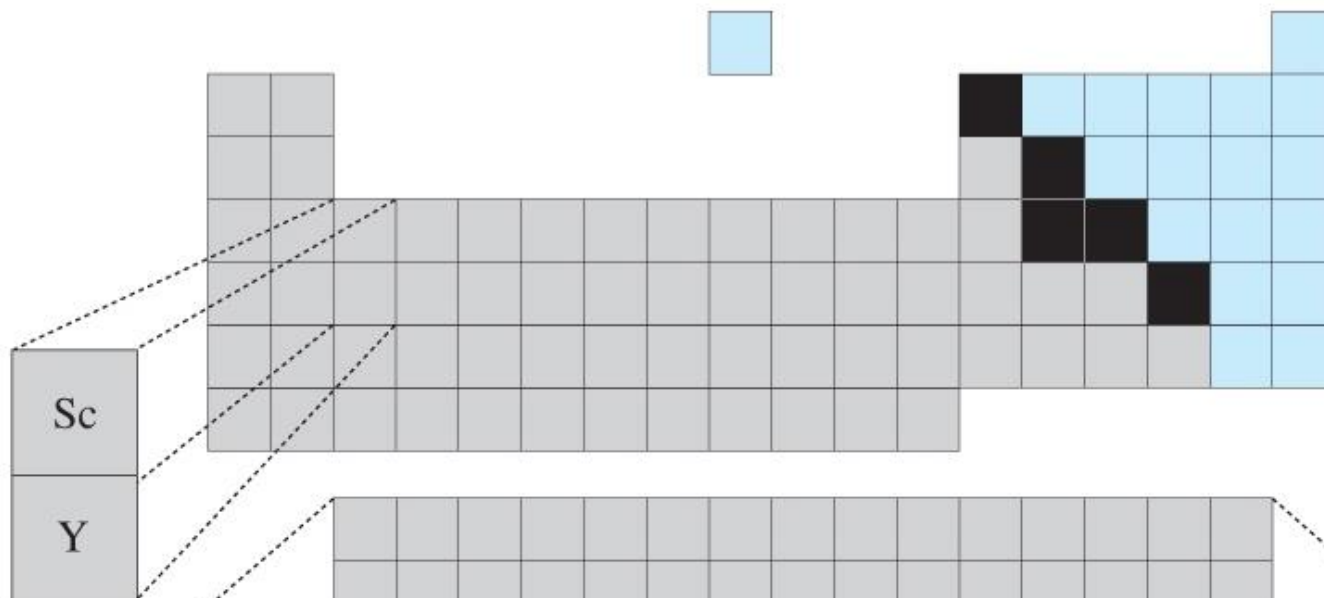
заведующий лабораторией

синтеза и роста

монокристаллов РЗЭ

Института неорганической химии

им. А.В. Николаева



Sc
Y

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Побочная п/гр. III гр.

Sc - элемент был предсказан Д.И.Менделевым (как эка-бор) и открыт в 1879 году шведским химиком Ларсом Нильсоном. Назван в честь Скандинавии.

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

Лантаноиды – подобные La

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

Актиноиды – подобные Ac

Распространенность РЗЭ

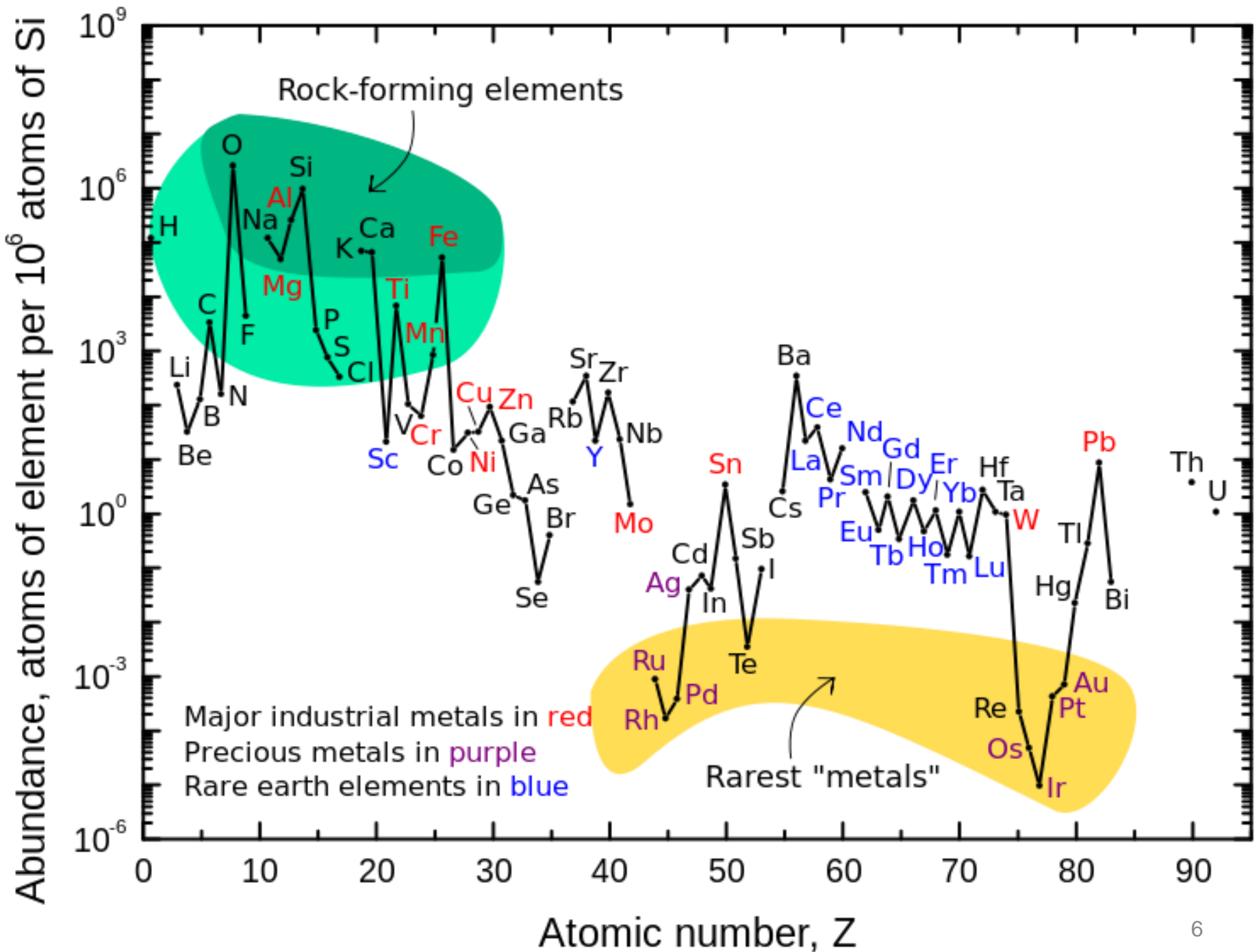
Название «редкоземельные» дано в связи с тем, что они, во-первых, сравнительно редко встречаются в земной коре (содержание $(1,6-1,7) \times 10^{-2}\%$ по массе) и, во-вторых, образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды (такие оксиды в начале XIX века и ранее назывались «землями»).

Основные минералы:

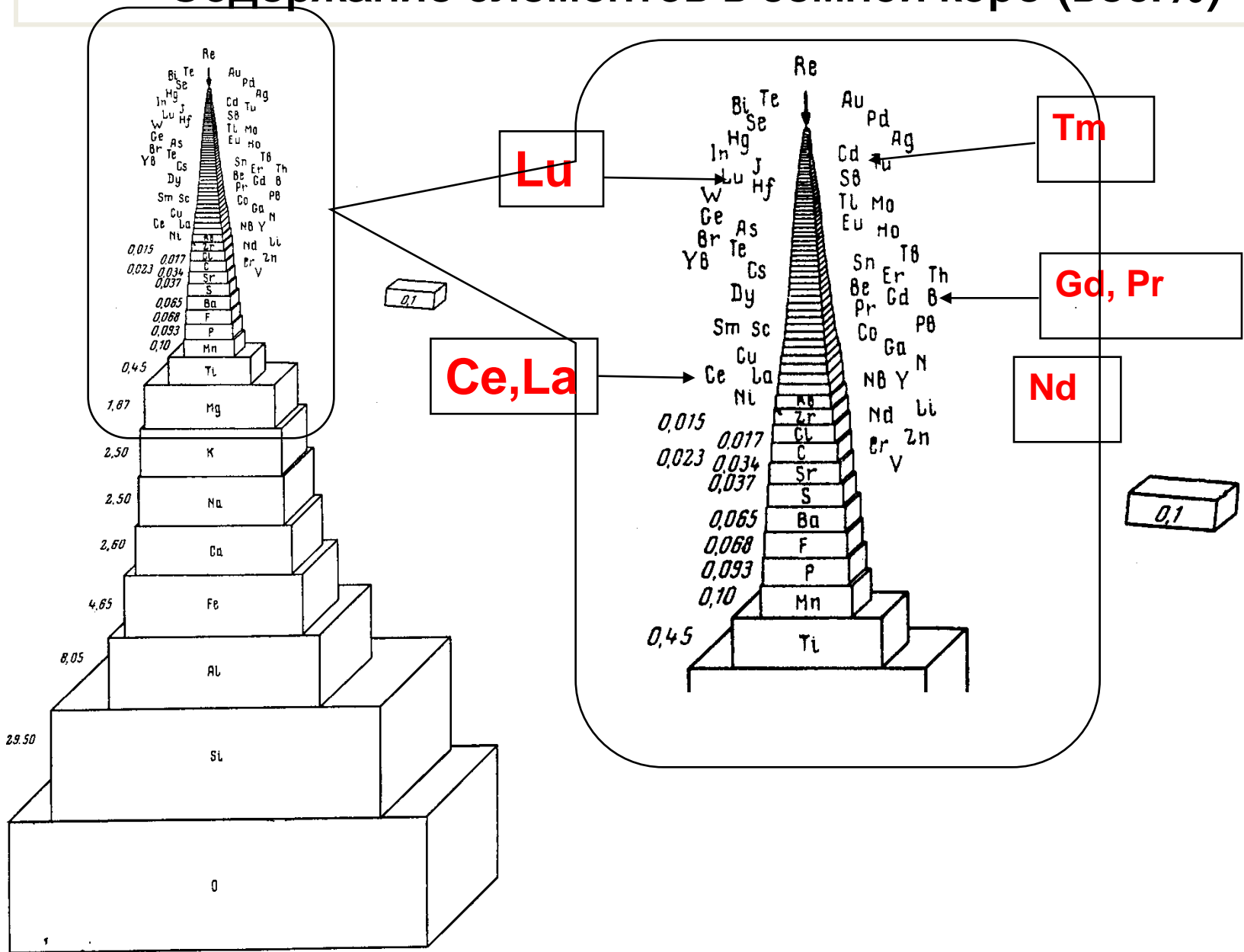
монацит - $(Y,La,Ln,Th,U)PO_4$ – черный

монацитовый песок

бастензит - $(Y,La,Ln)(CO_3)F$



Содержание элементов в земной коре (вес.%)



Распространенность РЗЭ

Pm – радиоактивен $^{145}\text{Pm}_{61}$ $T_{1/2}=26$ лет

Самый редкий из стабильных - тулий **Tm**
(как иод), более распространен, чем As, Cd, Hg и Se

Самые распространенные **La, Ce, Y** -сравнимы с Cu, Pb.

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

МОНАЦИТ



Основной промышленный тип месторождений – прибрежно-морские и речные россыпи. Главный рудный минерал тория и важный источник получения цериевых редких земель. Главный поставщик монацитового песка – Индия, где прибрежные россыпи тянутся на сотни километров вдоль юго-западного побережья. Кроме того, месторождения монацита разрабатываются на побережьях Бразилии и Флориды (США), Австралии и Шри-Ланки. На Украине монацит добывают из титано-циркониевых россыпей. Монацит содержит более 50% оксидов редкоземельных элементов, 5—10% ThO_2 , иногда до 1% U_3O_8 . Цвет красновато-бурый, блеск смоляной, хрупок.

Sc и PЗЭ

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

1) Активные металлы



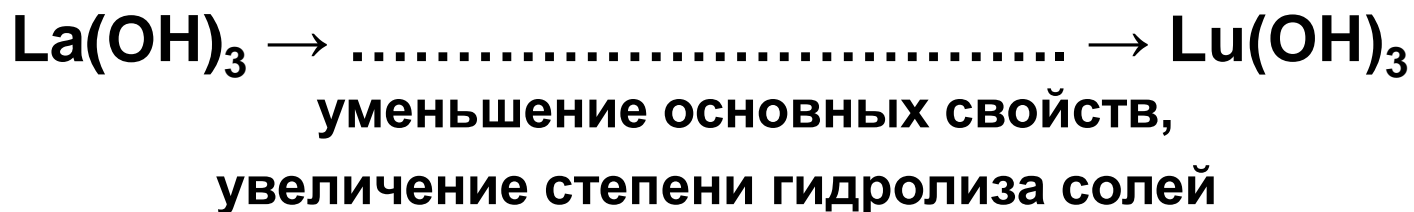
2) Плавное уменьшение R (на 15%) в ряду лантаноидов - лантаноидное сжатие

3) Основная степень окисления 3+

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

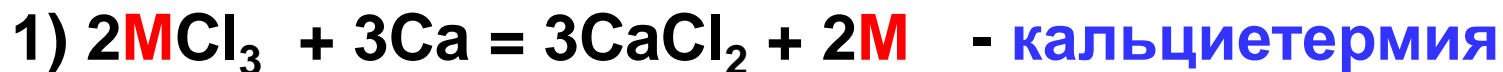
Лантаноидное сжатие

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
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Получение и свойства

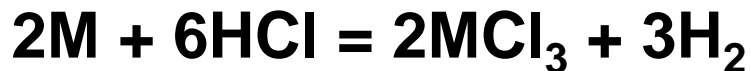


Электролиз расплава MF_3 или MCl_3

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



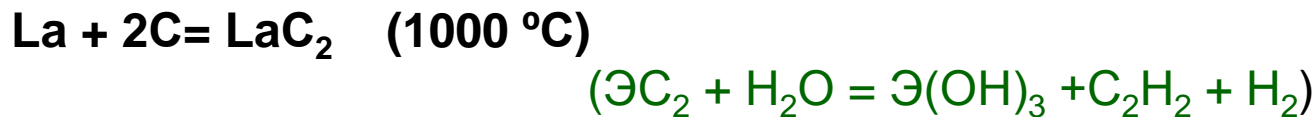
Химические свойства

Ярко выражены **основные** свойства.

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



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



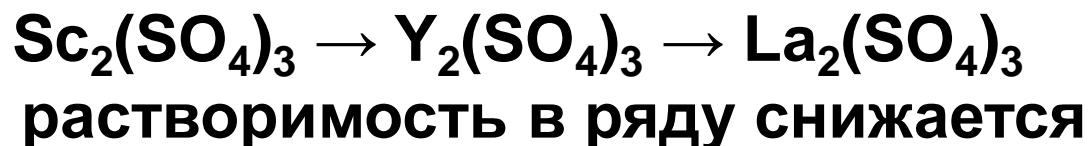
Основные соединения

- 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 $M(OH)_3$ – плохорастворимые **основания средней силы**
- Растворимые соли – галогениды, нитраты, ацетаты, перхлораты
- Плохо растворимые соли – карбонаты, фосфаты, оксалаты, а также **фториды** (маленький катион и маленький анион)

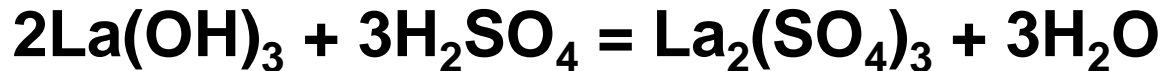
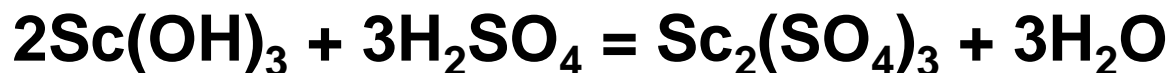
Изменение свойств



уменьшение основных свойств,
увеличение степени гидролиза солей
(результат лантаноидного сжатия)



Примеры:

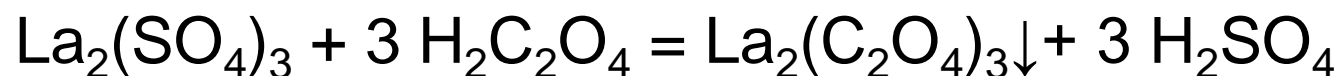


Вскрытие минералов РЗЭ

(Y,La,Ln,Th)PO₄ – монацит

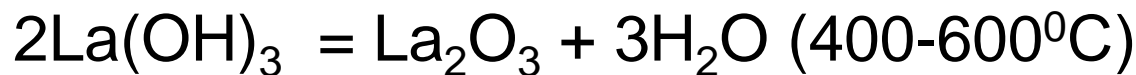
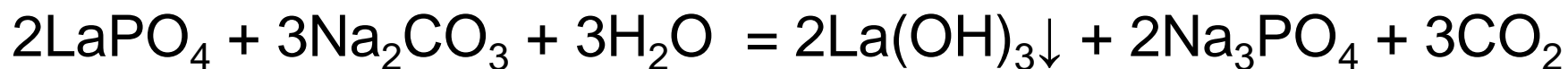
LaPO₄

Сернокислотный способ:



Карбонатный способ:

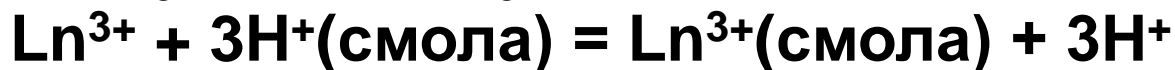
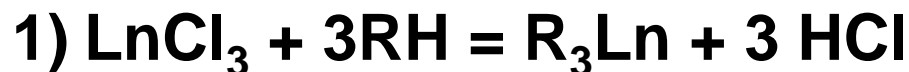
сплавление



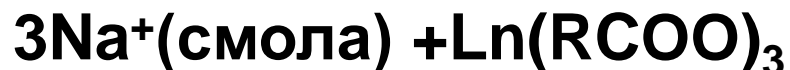
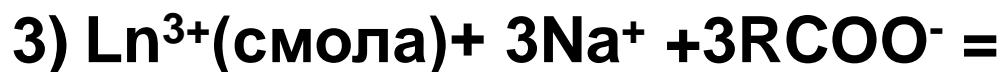
Разделение РЗЭ

Проблема разделения: близкие ионные радиусы

Ионообменная хроматография хлоридов:



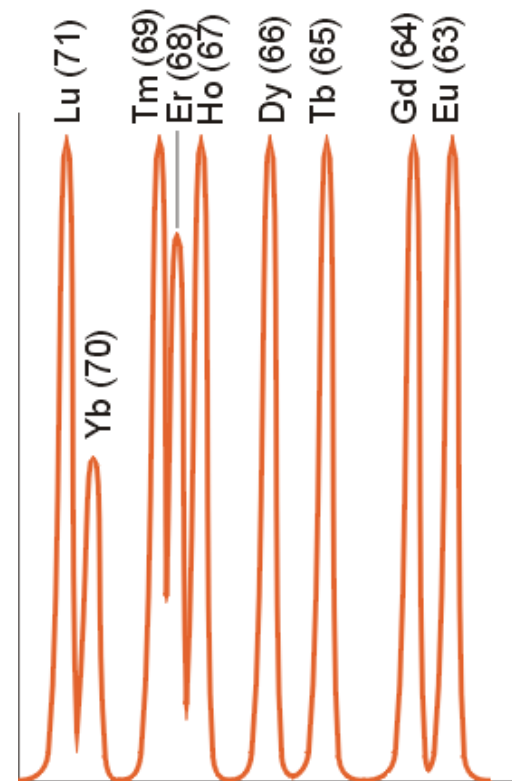
2) Промывка водой до $\text{pH}=7$



RCOO^- = цитрат, малонат

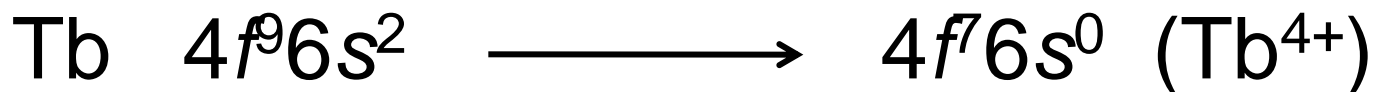
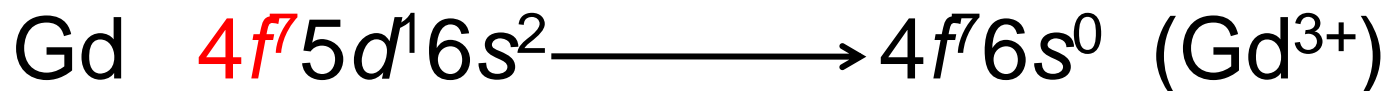
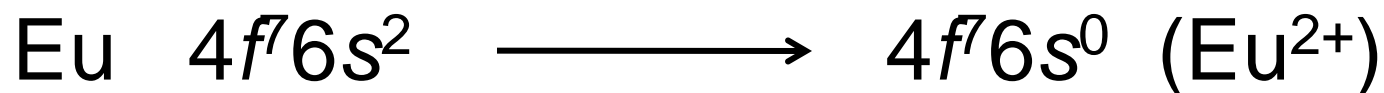
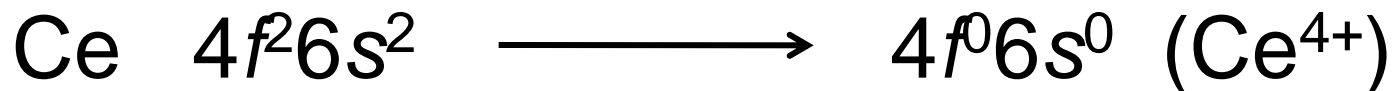
Маленькие Ln^{3+} образуют

большой гидратированный ион, кот. хуже удерживается смолой и раньше переходит в водную фазу.



Другие степени окисления

Предполагается, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью *f*-оболочки обладают повышенной устойчивостью. Поэтому для большинства РЗЭ устойчива только степень окисления **M³⁺**, для Ce и Tb устойчиво также состояние **M⁴⁺**, а для Eu и Yb устойчиво также **M²⁺**.



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

Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe]

CeO₂, CeF₄

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹

PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400°С); PrF₄

Но **устойчивы** сложные оксиды, Pr₅O₉, Pr₆O₁₁, Pr₇O₁₂.

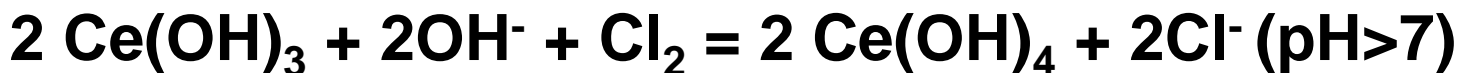
Сильные окислители, Pr⁴⁺ окисляет воду



$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.2 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}) = 2.9 \text{ В}$$

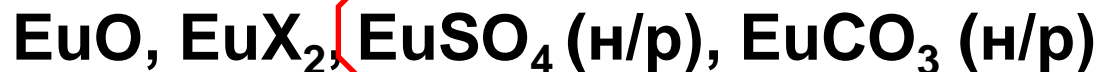
Получение соединений Ce⁴⁺:



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

Степени окисления +2

Как Ba²⁺!!!



Сильные восстановители:

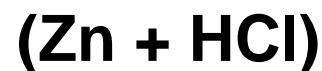
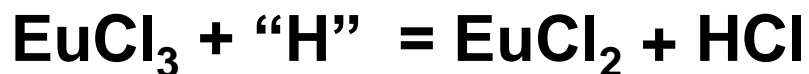


E⁰(Sm³⁺/Sm²⁺) = -1.55 В;

E⁰(Eu³⁺/Eu²⁺) = -0.43 В

E⁰(Yb³⁺/Yb²⁺) = -1.15 В

Получение:



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

Окраска соединений Ln^{3+}

Окраска обусловлена электронными f-f переходами.
В спектрах 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

Применение РЗЭ

Сплав легких лантаноидов (сод. Се) **мишметалл**, производство сталей, кремни;

Сплавы **SmCo₆**, **SmFeCu** – постоянные магниты;

LaNi₅ – хранение водорода в аккумуляторах;

Y – в ядерных реакторах;

LnBa₂Cu₃O_{7-x} – сверхпроводниках;

Смесь оксидов – **полярит** – абразив;

Оксиды тугоплавки – огнеупорная прозрачная керамика

Лазерные кристаллы.

Мировое производство РЗЭ

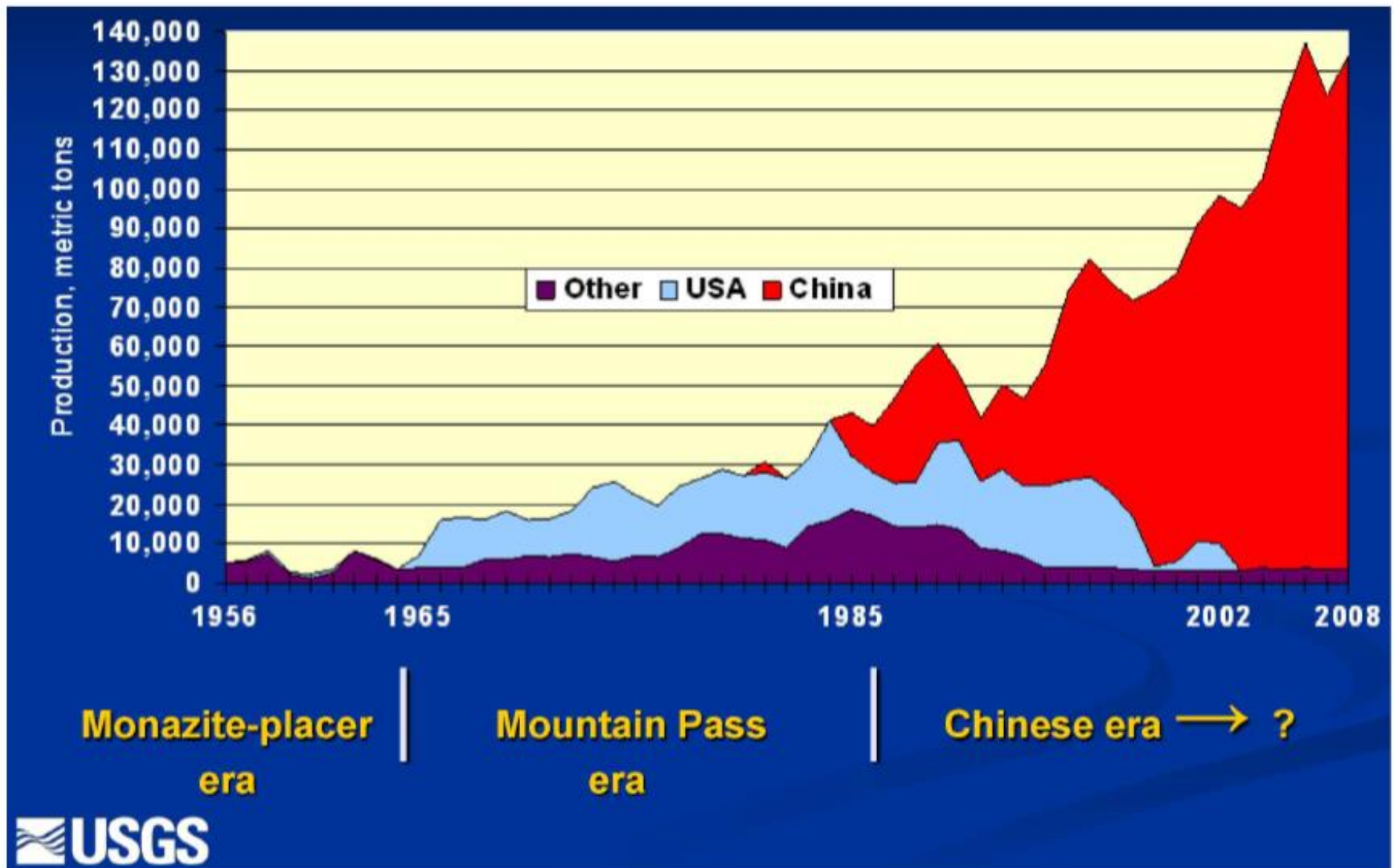
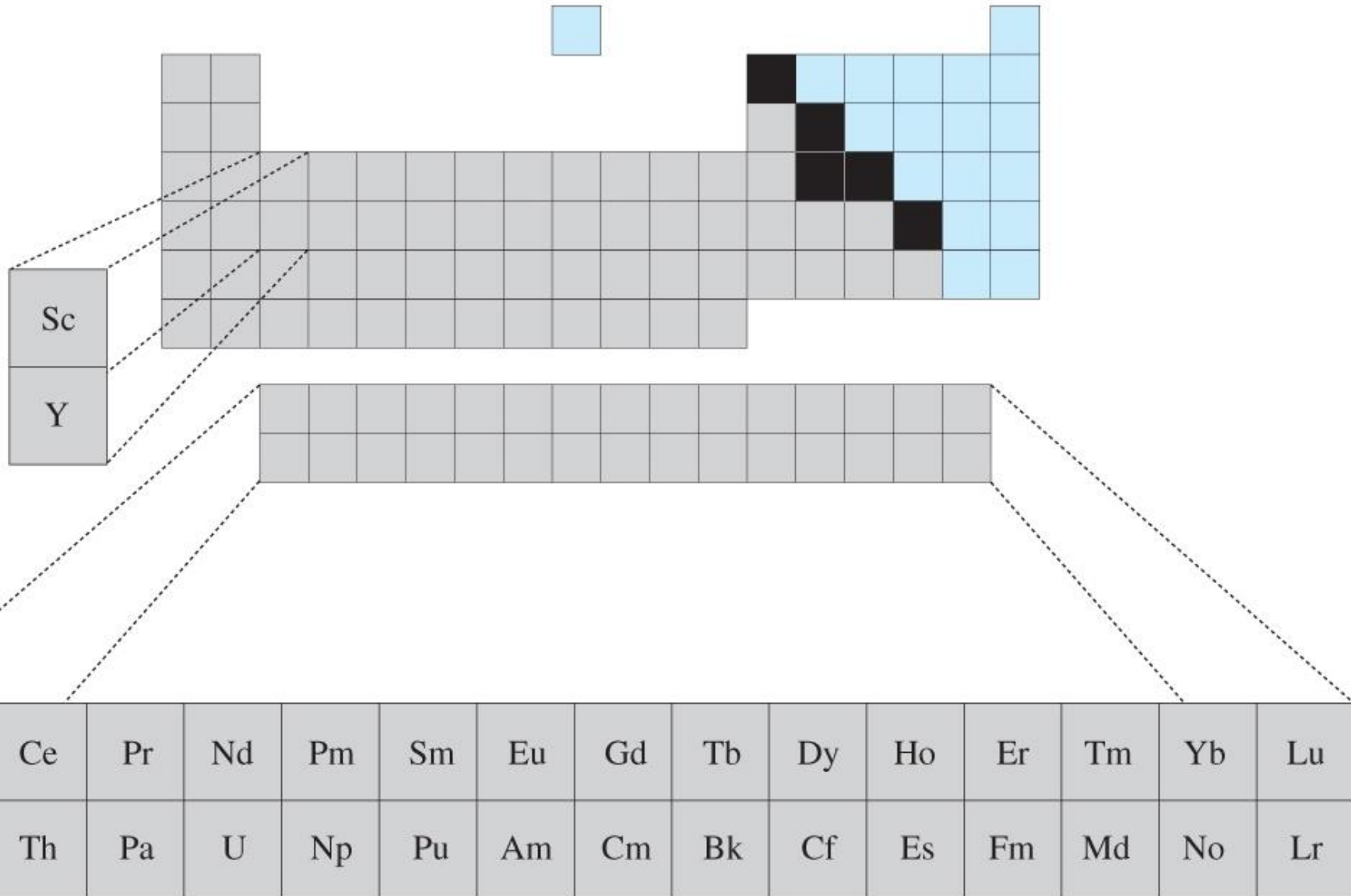


Figure 1. Global rare-earth-oxide production trends. The Mountain Pass deposit is in California, U.S.A. Graph from D.J. Cordier (U.S. Geological Survey, written commun., 2011) was updated from Haxel and others (2002, fig. 1).

АКТИНОИДЫ



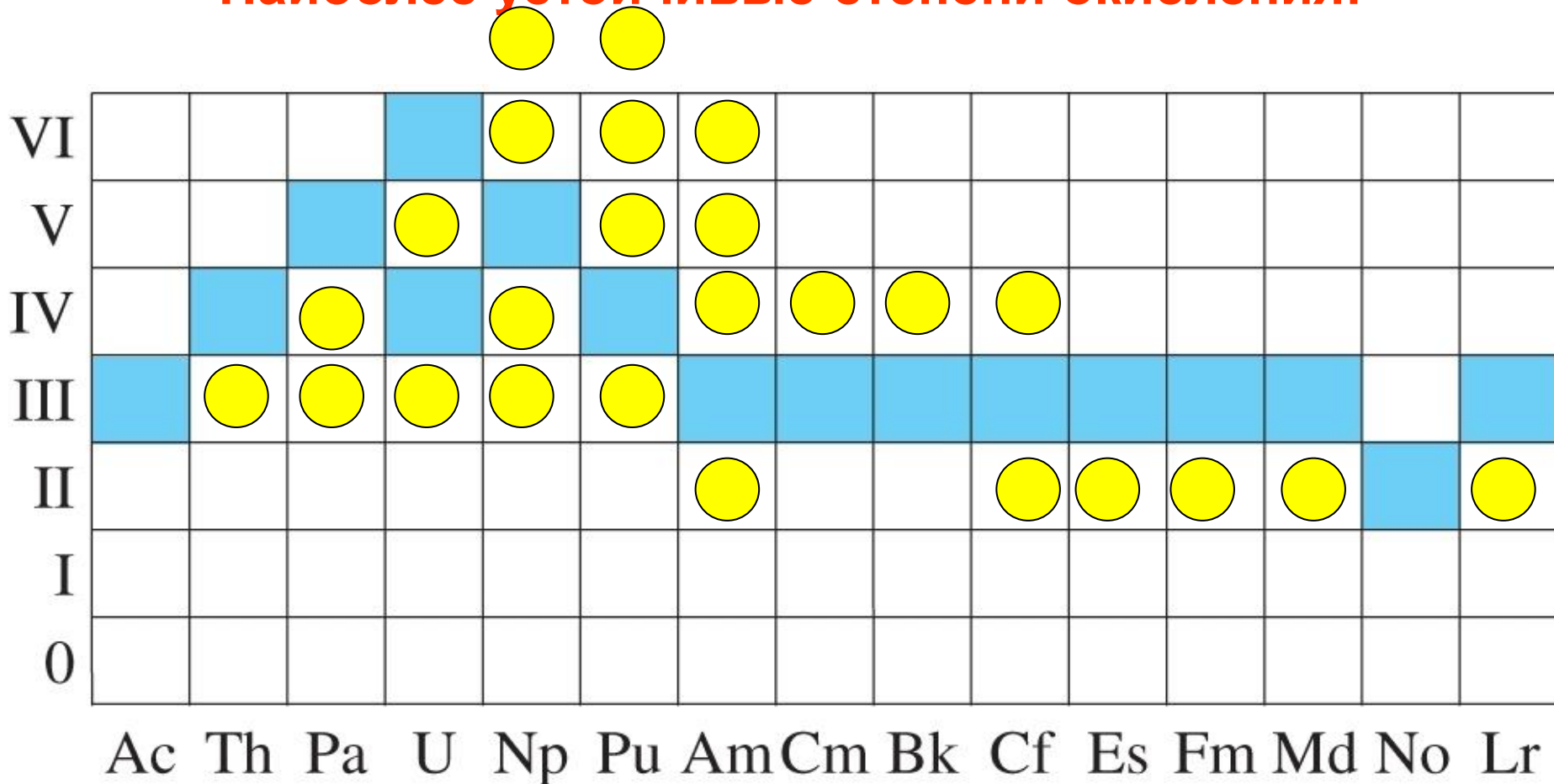
АКТИНОИДЫ

Все радиоактивны

^{232}Th $t_{1/2} = 3,28 \cdot 10^{10}$ лет; ^{238}U $t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет;

^{251}Cf $t_{1/2} = 900$ лет; ^{259}No $t_{1/2} = 1,4$ ч; ^{260}Lr $t_{1/2} = 3$ мин

Наиболее устойчивые степени окисления:



АКТИНОИДЫ

Актиноидное 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 на воздухе самовоспламеняются

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

$Th + O_2 = ThO_2$

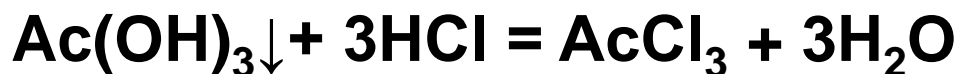


Ac, Th, Pa

Ac³⁺ - похож на La

²²⁷Ac $t_{1/2} = 22$ года

Ac₂O₃; Ac(OH)₃ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**

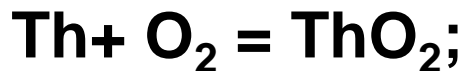


AcCl₃, Ac(NO₃)₃ - растворимы

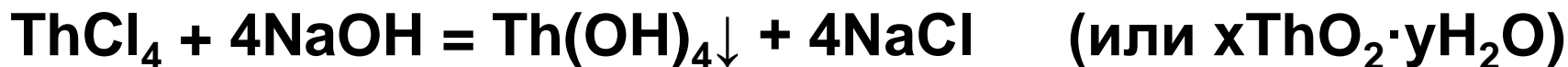
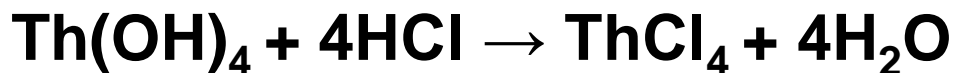
AcPO₄, Ac₂(CO₃)₃ - не растворимы

Th⁴⁺ - похож на Zr и Hf

В монаците. Содержание - как свинец.



Th(OH)₄ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**

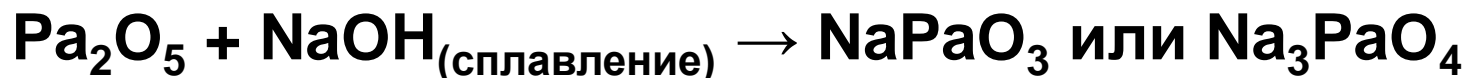
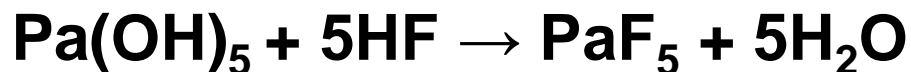


Ac, Th, Pa

Pa⁵⁺ - похож на **Nb⁵⁺** и **Ta⁵⁺**

Продукт распада урана, получены десятки грамм.

Pa(OH)₅ – слабые амфотерные свойства



Атомная станция Фукусима-1

$^{235}\text{UO}_2$ – топливо



U

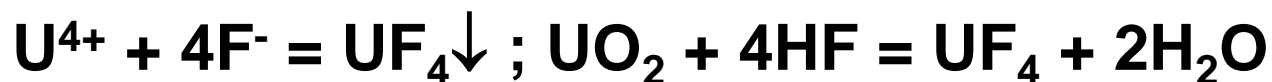
^{238}U – 99% $t_{1/2} = 4.5$ млрд. лет

^{235}U – 0,75% - наиболее важен
 $t_{1/2} = 0.7$ млн. лет



U⁴⁺:

коричневый UO_2 , $\text{U}(\text{OH})_4$ – слабое основание;



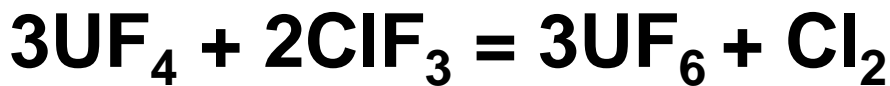
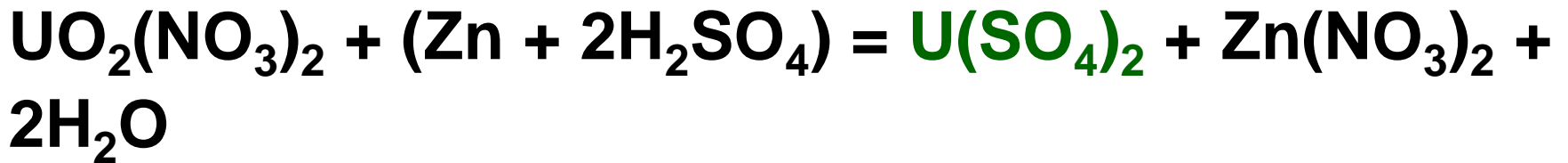
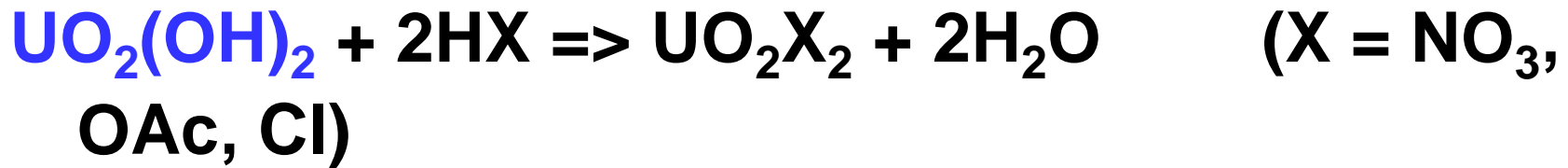
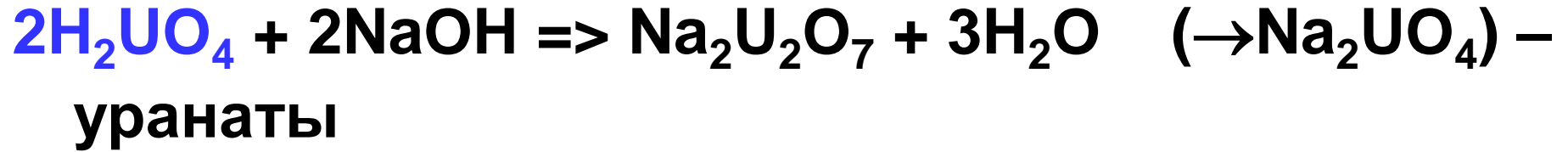
U⁶⁺:

оранжевый UO_3 , UF_6 (возгоняется при 57°C)



U

Урановая кислота- $\text{H}_2\text{UO}_4 \equiv \text{UO}_2(\text{OH})_2$ -основание уранила



Доля электроэнергии АЭС в разных странах

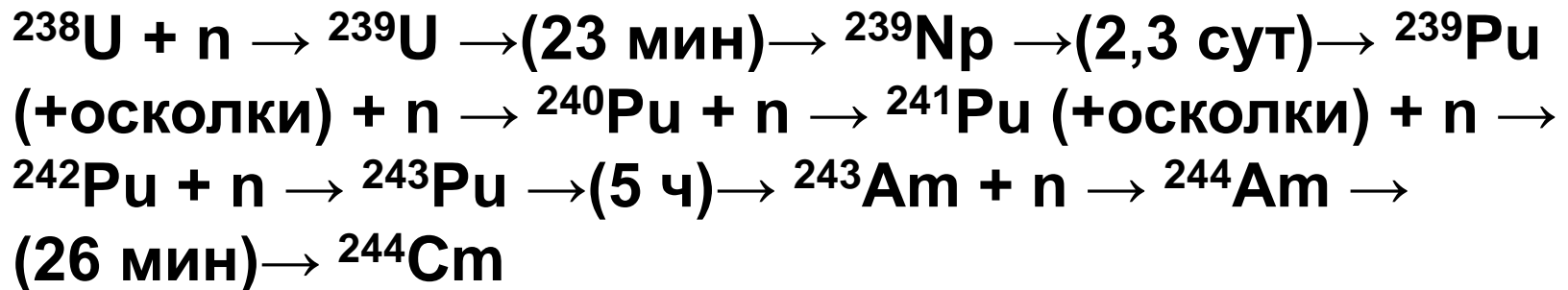
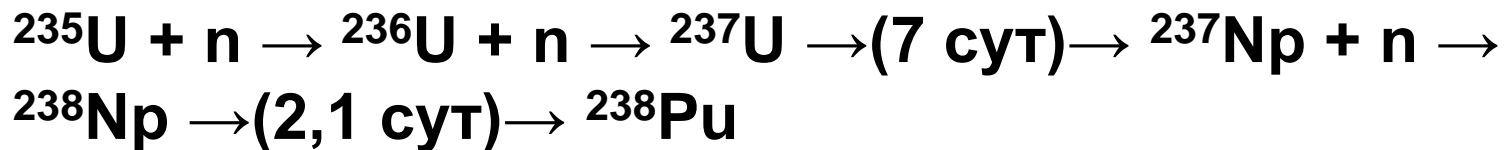
Страна	Мощность, МВт	Доля
	63 130	75%
	13 168	49%
	18 665	35%
	46 823	29%
	20 490	26%
	101 229	20%
	10 137	18%
	23 084	18%
	10 048	2%

Применение

- 1. Ядерное горючее** – ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu
В перспективе – ^{233}U (из ^{232}Th)
- 2. Портативные источники энергии** (космос, кардиостимуляторы (160 мг ^{239}Pu))
– ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm (кюриий)
- 3. Источники нейтронов** – ^{241}Am ; ^{252}Cf
- 4. Ионизация** – ^{241}Am в радиографии, дефектоскопии, детекторах дыма;
- 5. Медицина** – ^{241}Am в диагностике щитовидной железы; ^{252}Cf – нейтронная терапия рака

Ядерные реакции

Образование трансурановых элементов в ядерном реакторе происходит по следующим схемам:



Время между стрелками обозначает период полураспада, «+n» обозначает поглощение нейтрона.

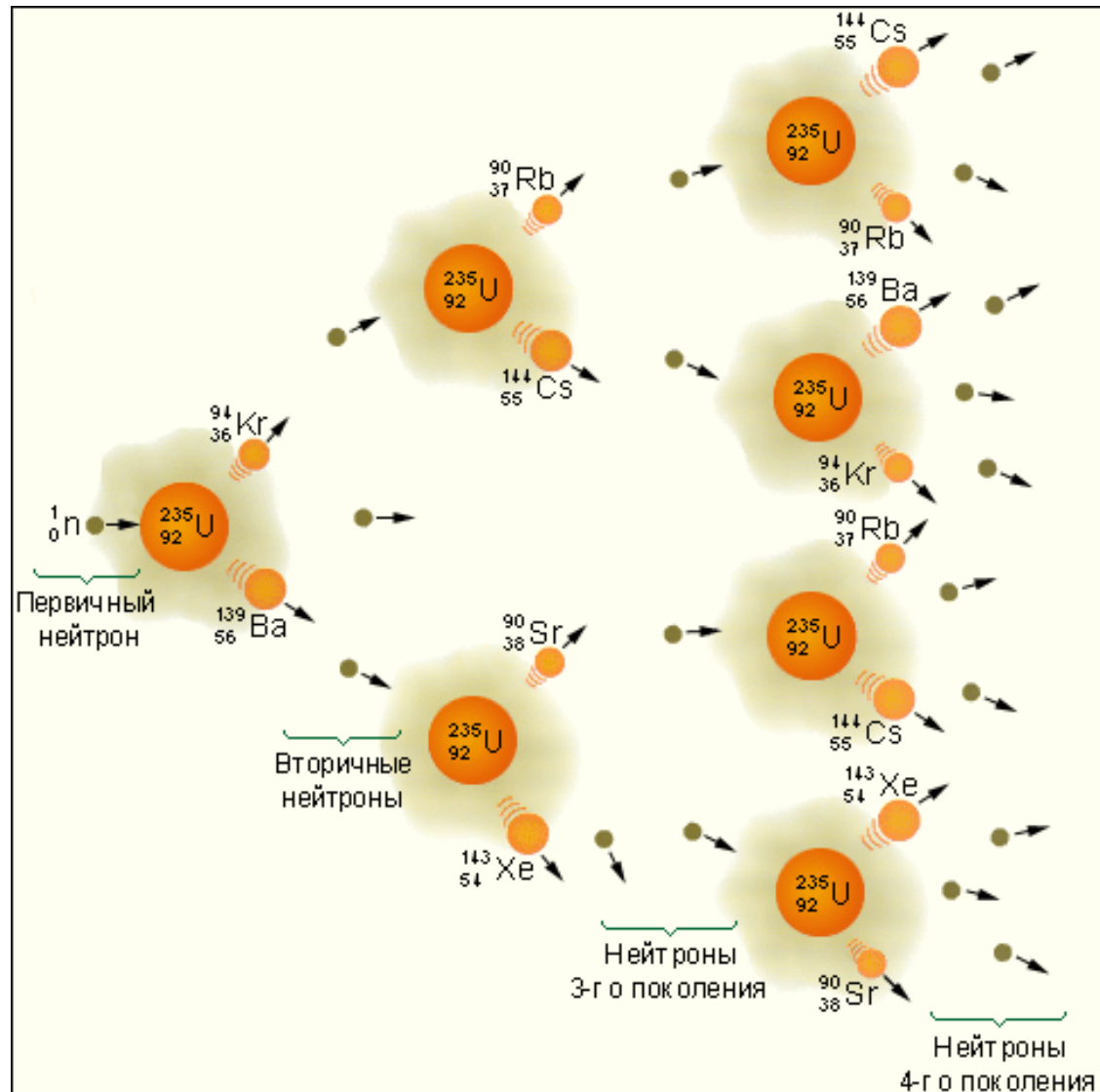
Цепная ядерная реакция

1 гр урана выделяет энергию эквивалентную 18 т взрывчатки

Современный ТВЭЛ:

65 МВт·сут/кг

~ 1 кВт/кг



Разделение изотопов: газовое центрифугирование

центробежная сила
разделит более легкие
или тяжелые частицы на
слои, где их и можно
будет собрать.

Линейные скорости
вращающихся роторов
центрифугах - 600 м/с.

Типичный коэффициент
сепарации — 1.01 — 1.1.



Отличие – на 0,86 %



Хранение $^{238}\text{UF}_6$



Схематическое устройство ядерного реактора

- 1 — управляющий стержень;
- 2 — биологическая защита;
- 3 — тепловая защита;
- 4 — замедлитель;
- 5 — ядерное топливо;
- 6 — теплоноситель.

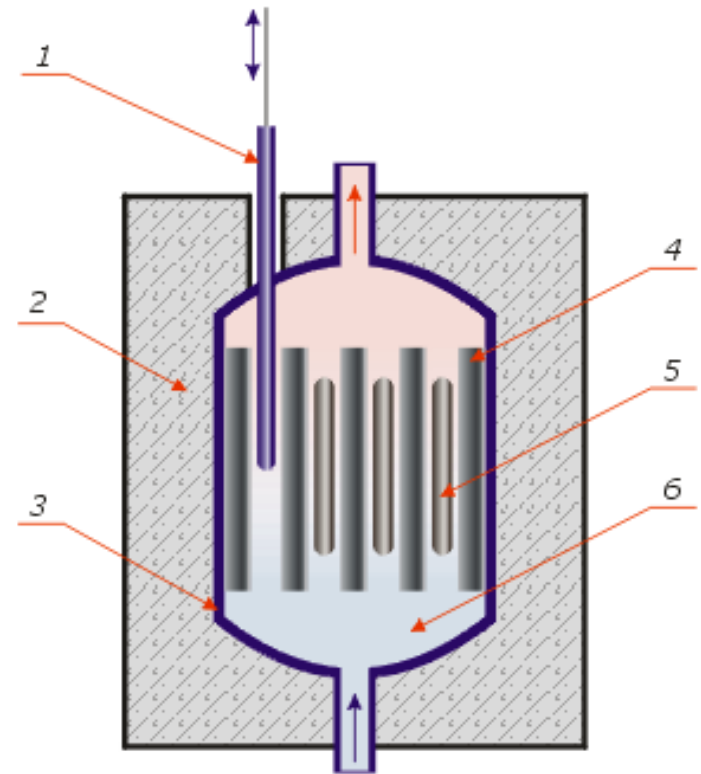
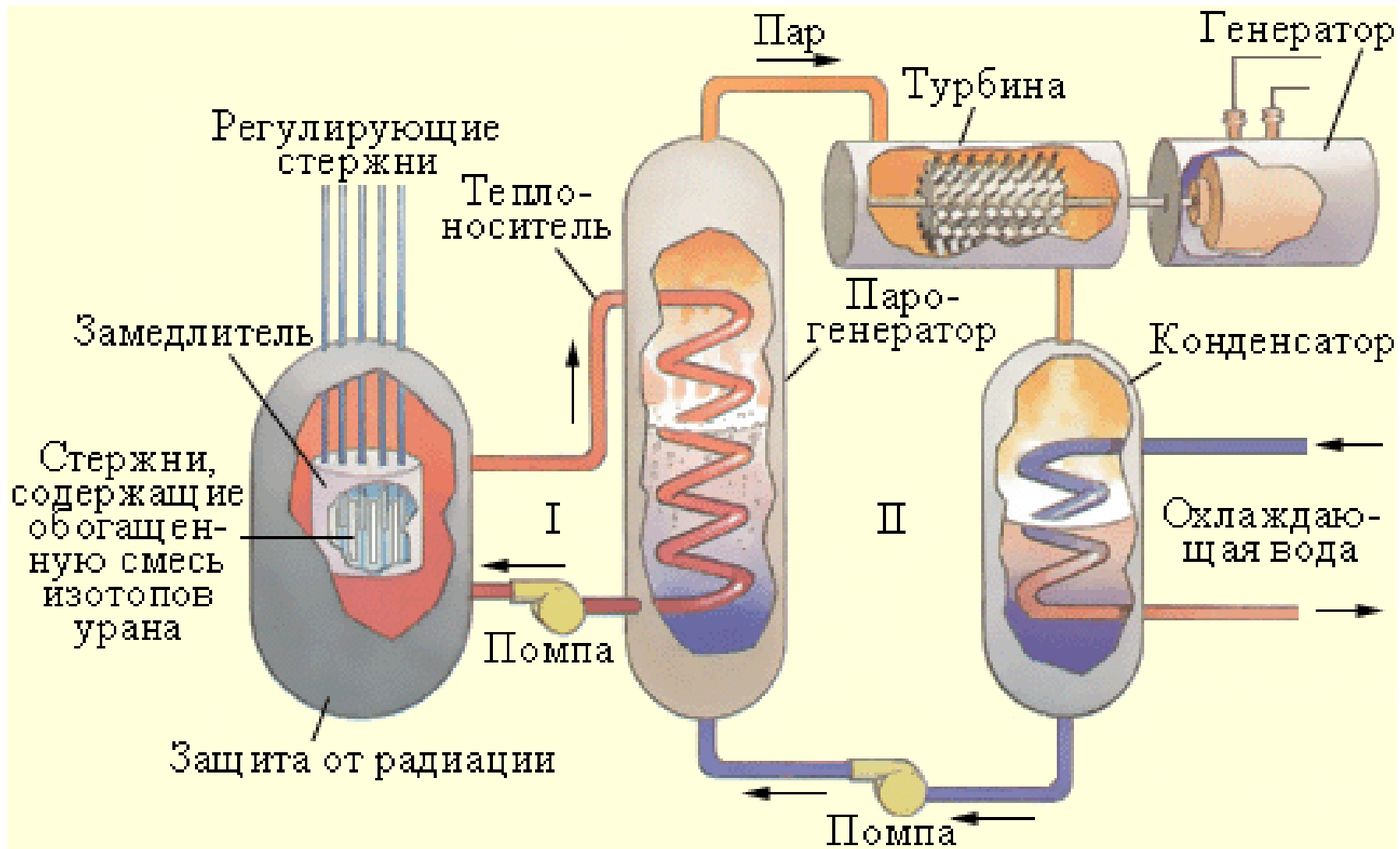


Схема ядерного реактора



ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент



- 1 — заглушка;
- 2 — таблетки диоксида урана;
- 3 — оболочка из циркония;
- 4 — пружина;
- 5 — втулка;
- 6 — наконечник.

