f-элементы

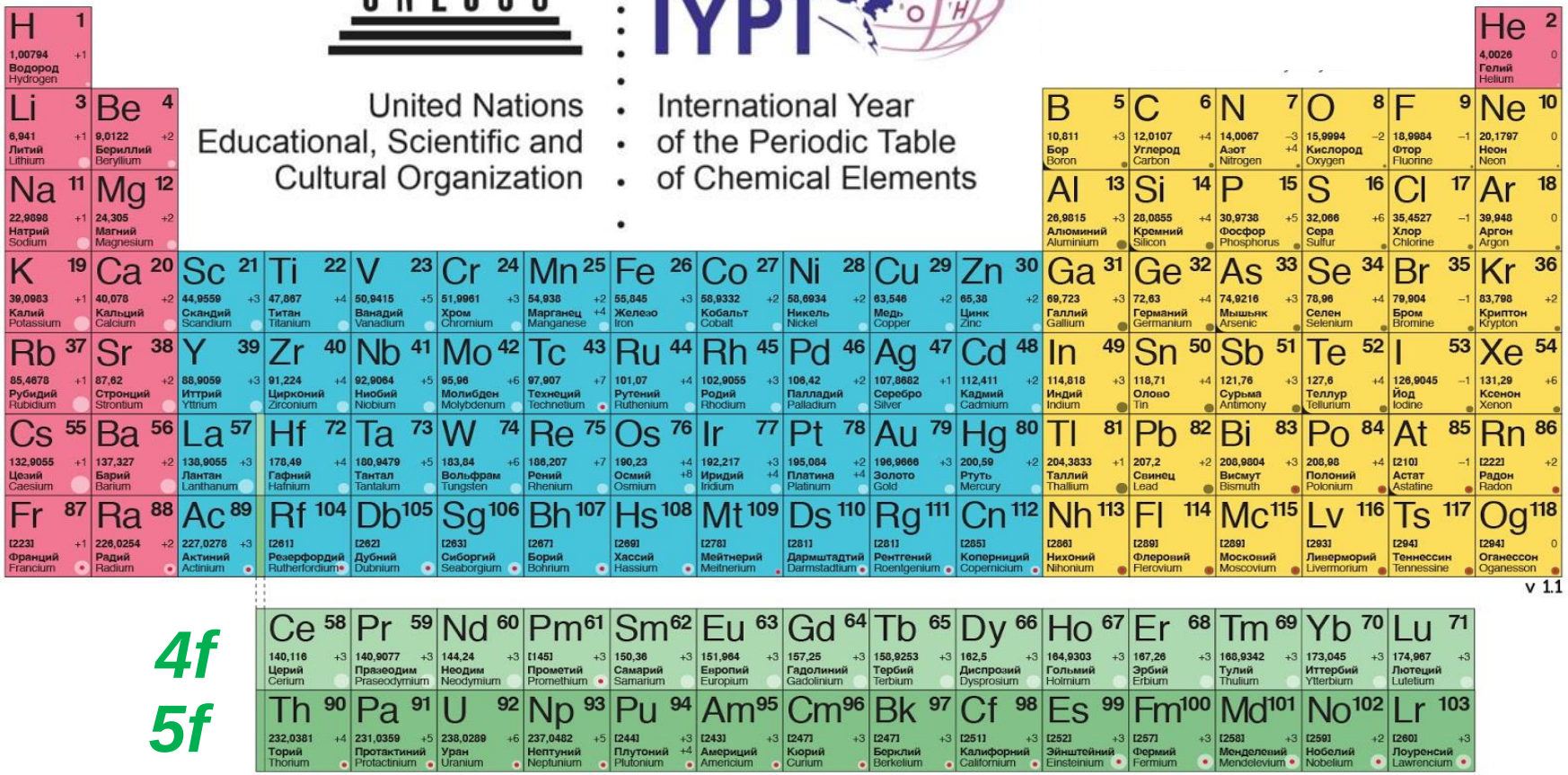
Лантаноиды и актиноиды

Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025

f-элементы в Периодической системе

United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

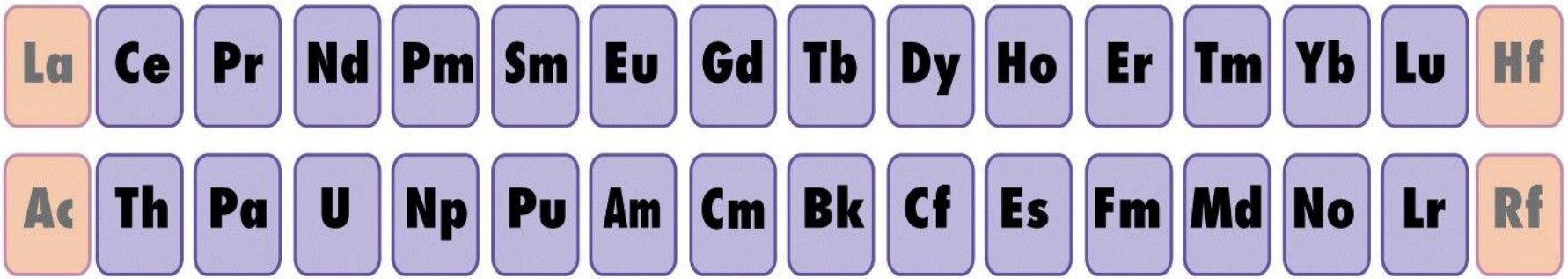


Название по ИЮПАК (1986 год) – лантаноиды, актиноиды

Альтернативно – лантаниды, актиниды (разрешено ИЮПАК)

f-металлы

4*f*-металлы – *лантаноиды*



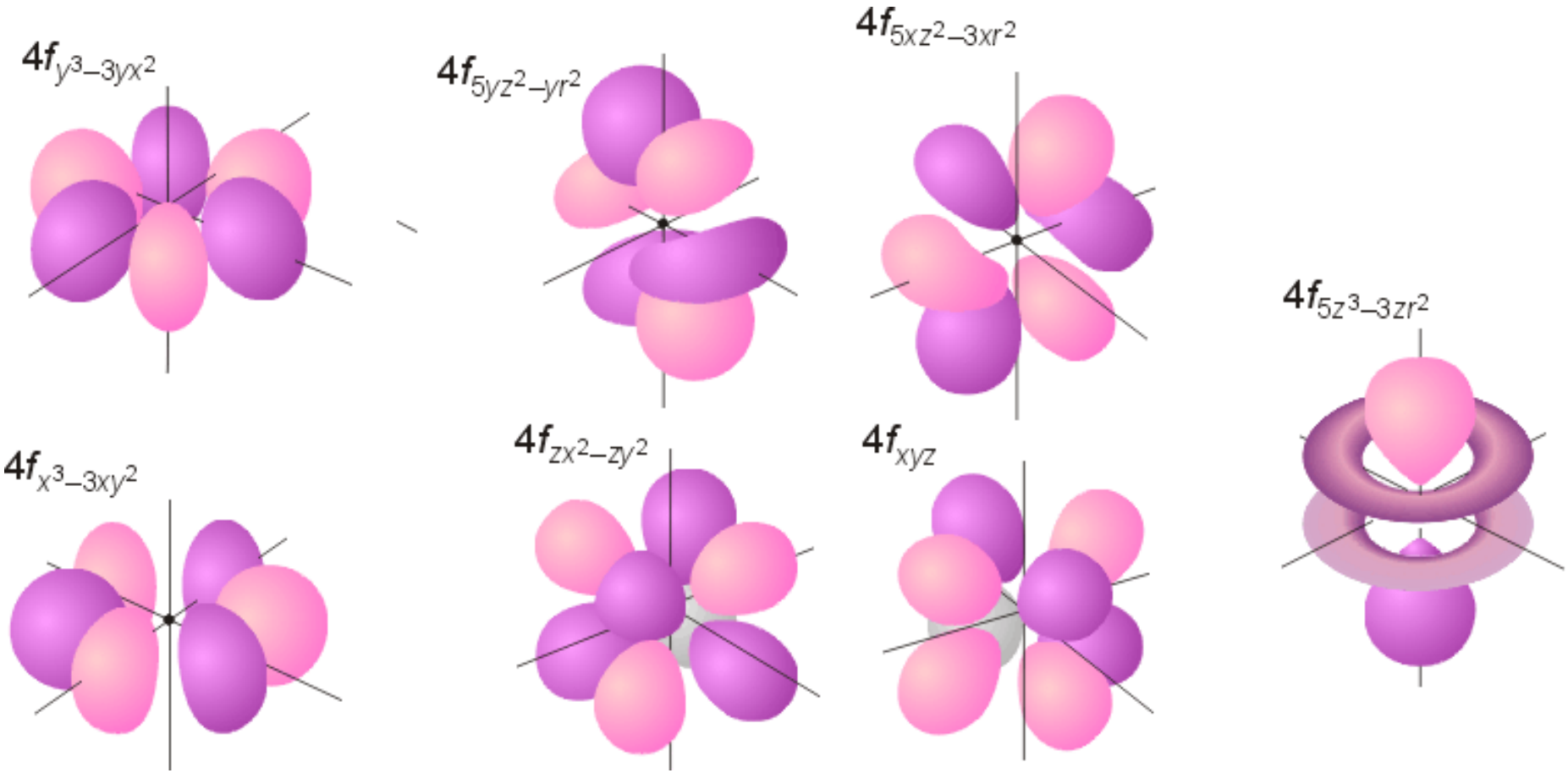
Chapter 22 Opener
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

5*f*-металлы – *актиноиды*

f-металлы

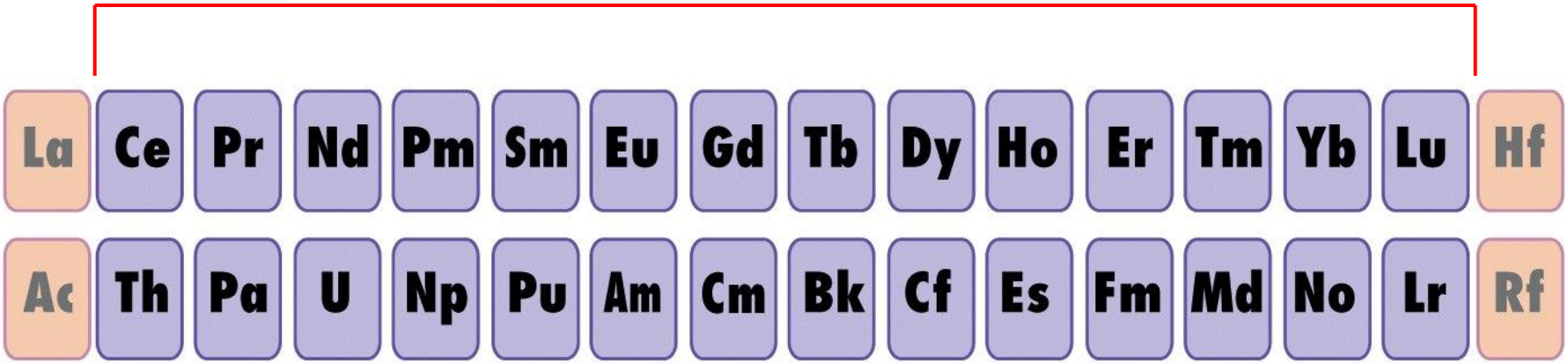
1. Заполняется *f*-подуровень *n*–2 периода
2. Лантаноиды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{4+}, Eu^{2+}
3. Лантаноиды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиноиды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиноиды, а также Pm радиоактивны
6. Для всех *f*-элементов характерны высокие координационные числа

f-орбитали


$4f_{y^3-3yx^2}$
$4f_{5yz^2-yr^2}$
$4f_{5xz^2-3xr^2}$
$4f_{5z^3-3zr^2}$
$4f_{x^3-3xy^2}$
$4f_{zx^2-zy^2}$
$4f_{xyz}$

Лантаноиды

4*f*-металлы – *лантаноиды*

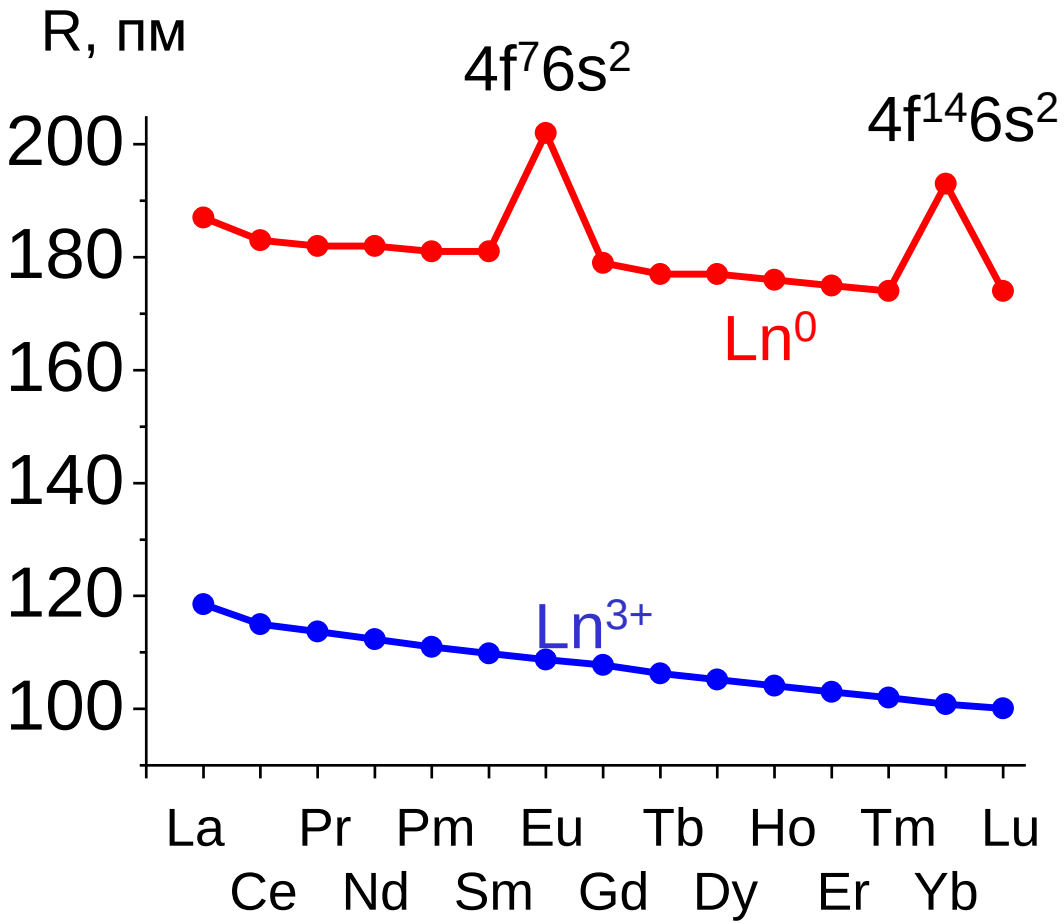


Chapter 22 Opener
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

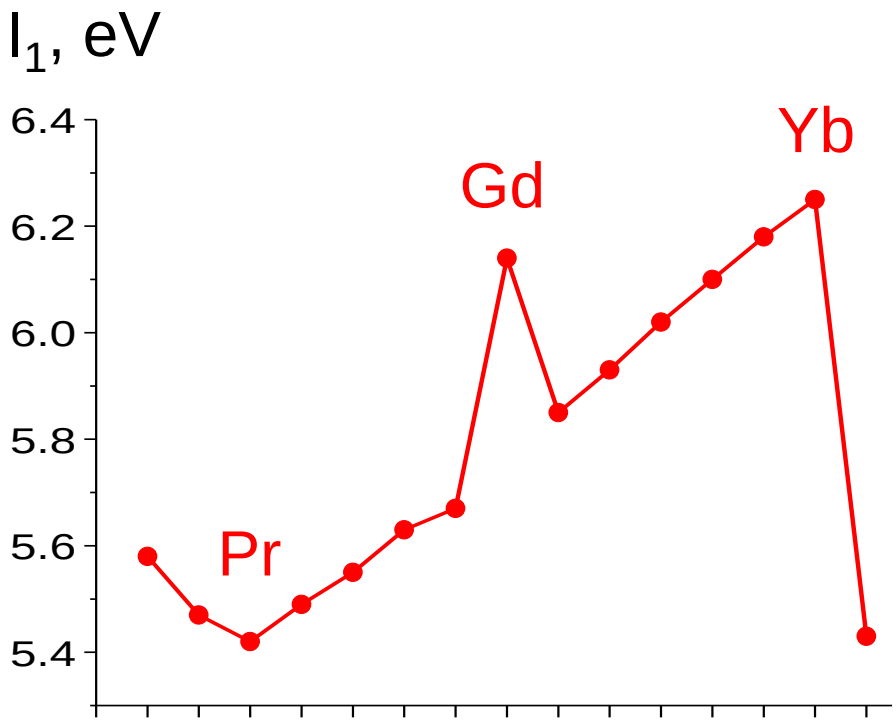
Электронная конфигурация Ln

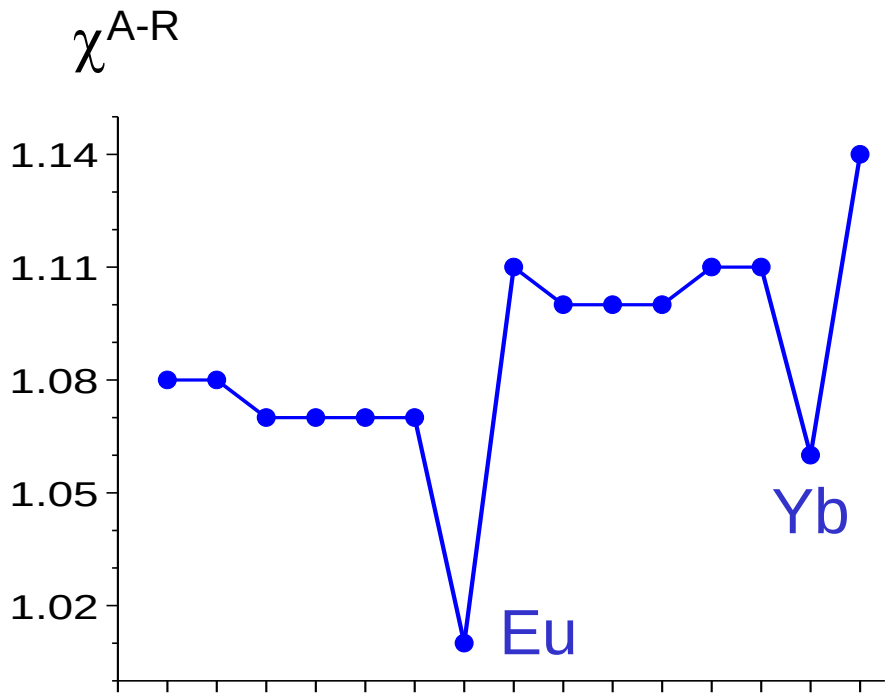
M	M^0	M^{3+}	с.о.
La	$[Xe]5d^16s^2$	[Xe]	3
Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	3, 4
Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	3, 4
Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	(2), 3, (4)
Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	3
Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	2, 3
Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	2, 3
Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	3
Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	3, 4
Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	(2), 3, (4)
Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	3, (4)
Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	3
Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	(2), 3
Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	2, 3
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	3

Атомные и ионные радиусы Ln

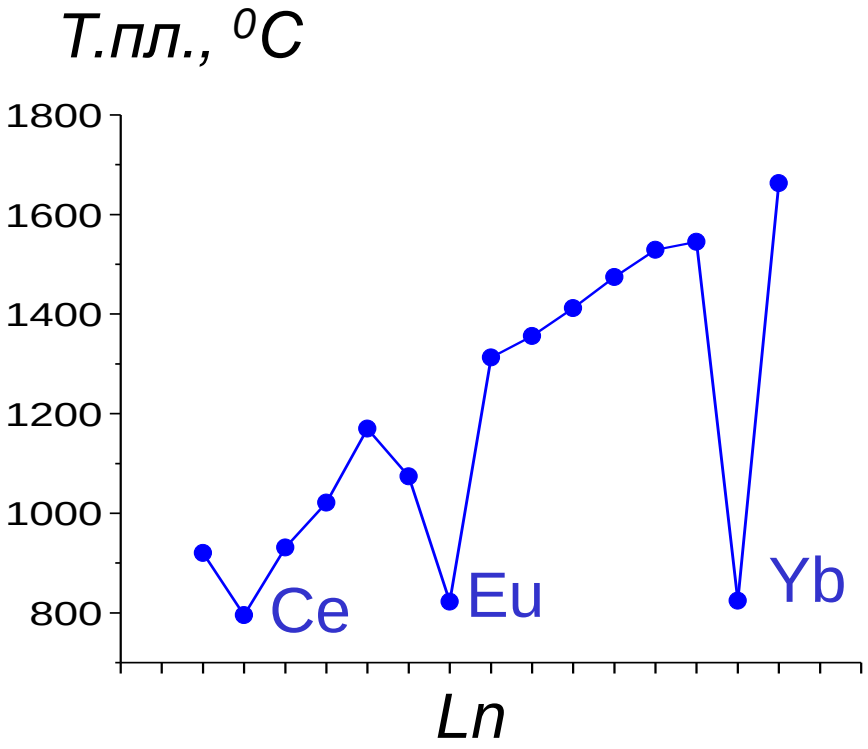


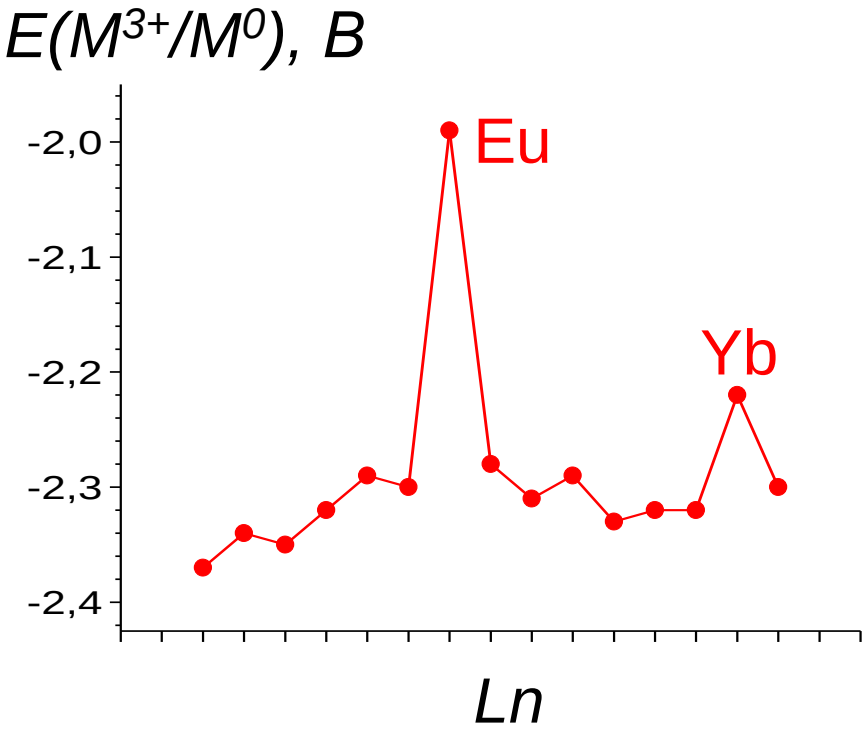
Свойства элементов





Физические свойства Ln





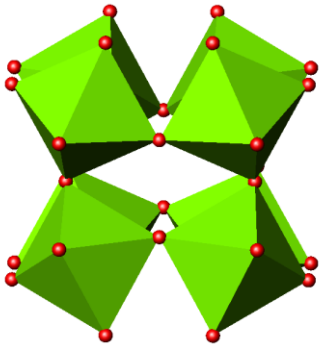
Химические свойства Ln

1. Химическая активность убывает по ряду La→Lu
2. Растворяются в кислотах

$$2Ho + 3H_2SO_4 = Ho_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

3. Окисляются влагой воздуха

$$Nd + 3H_2O = Nd(OH)_3 + 3H_2$$



$Lu(OH)_3$

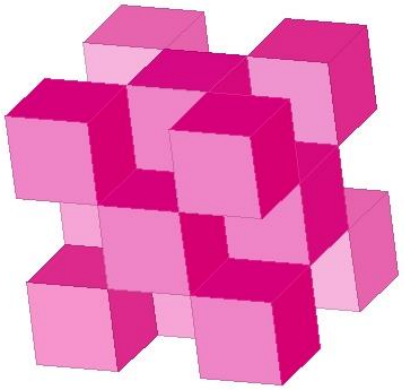
4. Реагируют с кислородом при нагревании

$$4Gd + 3O_2 = 2Gd_2O_3$$

$$Ce + O_2 = CeO_2$$

$$12Pr + 11O_2 = 2Pr_6O_{11}$$

$$8Tb + 7O_2 = 2Tb_4O_7$$



CeO_2

Химические свойства Ln

5. Реагируют с галогенами при нагревании

$Ce + 2F_2 = CeF_4$

$2Er + 3Cl_2 = 2ErCl_3$

6. Реагируют с халькогенами, углеродом, кремнием, бором, фосфором, водородом при нагревании

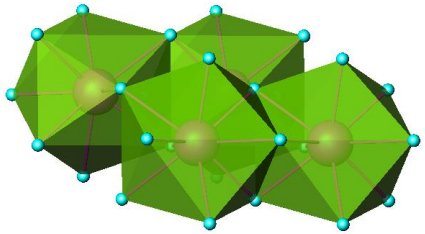
$2Tb + 3Se = Tb_2Se_3$ $Nd + 5P = NdP_5$

$2Gd + 3H_2 = 2GdH_3$ $La + 2C = LaC_2$

$Yb + H_2 = YbH_2$

7. Реагируют с аммиаком при нагревании

$2Sm + 2NH_3 = 2SmN + 3H_2$



$NdCl_3$

8. Растворяются в жидком аммиаке

$Pr + 18NH_3$ (ж) $= [Pr(NH_3)_6]^{2+} + 2[e(NH_3)_6]^{-}$

Соединения Ln

1. Образуют тугоплавкие оксиды Ln_2O_3 и гидроксиды $Ln(OH)_3$
2. Сила оснований уменьшается в ряду $La(OH)_3 \rightarrow Lu(OH)_3$

   $Pr(NO_3)_3 + 3NaOH = Pr(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$

   $Pr(OH)_3\downarrow + 4K_2CO_3 + H_2O = K_5[Pr(CO_3)_4(H_2O)] + 3KOH$
3. Сильные основания, только тяжелые Ln образуют гидроксокомплексы

   $Lu(OH)_3 + 3KOH = K_3[Lu(OH)_6]$
4. Растворимы в воде нитраты, сульфаты, хлориды.

   $Tb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Tb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

   $4Nd(NO_3)_3 = 2Nd_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (t^0)

   $La_2(SO_4)_3 = La_2O(SO_4)_2 + SO_2 + ½O_2$ (t^0)

Соединения Ln

5. Нерастворимы в воде фосфаты, оксалаты, карбонаты

$2DyCl_3 + 3Na_2CO_3 = Dy_2(CO_3)_3\downarrow + 6NaCl$

$Dy_2(CO_3)_3 = Dy_2O_2(CO_3) + 2CO_2$ ~500 ^0C

$Dy_2O_2(CO_3) = Dy_2O_3 + CO_2$ ~800 ^0C

6. Сульфиды гигроскопичны

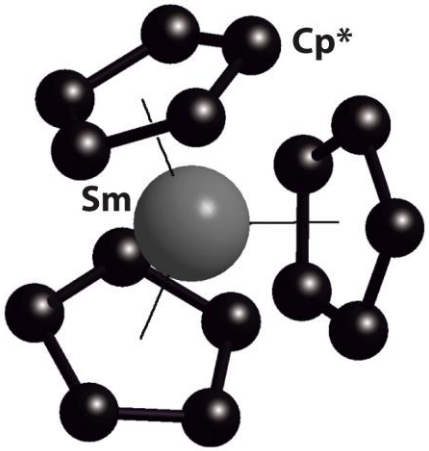
$Gd + S = Gd_2S_3$ 900 ^oC

$Gd_2O_3 + 3C + 3H_2S = Gd_2S_3 + 3H_2 + 3CO$

7. Образуют «сэндвичевые» соединения

$SmCl_3 + 3NaC_5H_5 = Sm(C_5H_5)_3 + 3NaCl$

$Sm(C_5H_5)_3 + 3FeCl_2 = Fe(C_5H_5)_2 + 2SmCl_3$



4

Structure 22-4
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

Соединения Ln

8. Галогениды тугоплавки, фториды нерастворимы

$Nd_2(C_2O_4)_3 + 2CCl_4 = 2NdCl_3 + COCl_2 + 4CO_2 + 3CO$

$Yb(NO_3)_3 + 2NaF = YbF_3\downarrow + 3NaNO_3$

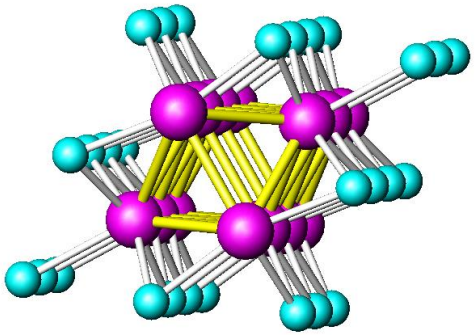
$(NH_4)_3[ErF_6] = ErF_3 + 3NH_3 + 3HF$

9. В низких степенях окисления (<2) Ln образуют кластерные галогениды и халькогениды

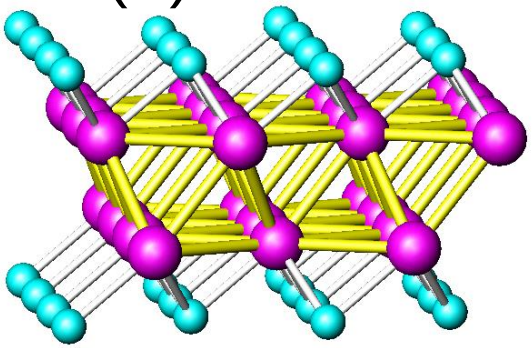
$TbBr_3 + 2Tb = 3TbBr$ (t^0)

$8GdBr_3 + 7Gd = 3Gd_5Br_8$ (t^0)

$Dy_2Se_3 + Dy = 3DySe$ (t^0)



Gd_5Br_8



TbBr

Комплексы лантаноидов (III)

Общие закономерности:

1. Реакционная способность и стереохимия комплексов не зависят от f^n конфигурации
2. Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием M-L
3. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» хелатные комплексы лантанидов
4. Характерные координационные числа уменьшаются в ряду La→Lu

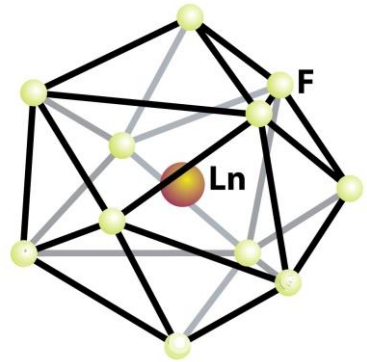
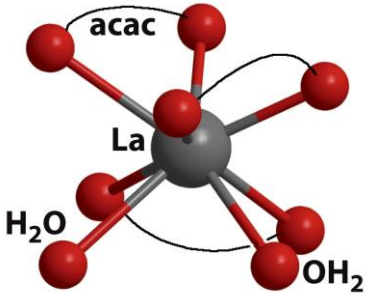
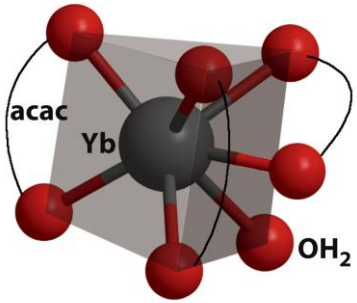


Figure 22-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



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

Structure 22-2
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



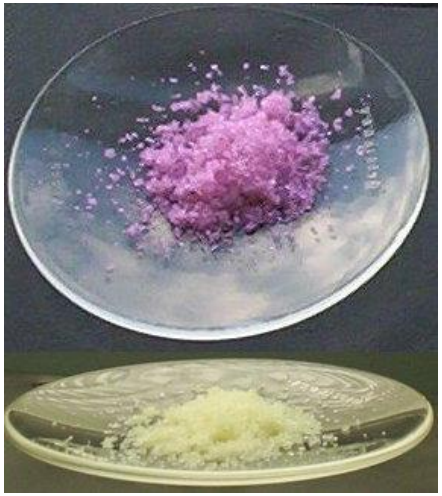
1 $[Yb(acac)_3(OH_2)]$

Structure 22-1
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

Окраска комплексов лантаноидов(III)

Ион	$4f^n$	окраска
La^{3+}	0	бесцветный
Ce^{3+}	1	бесцветный
Pr^{3+}	2	зеленый
Nd^{3+}	3	лиловый
Pm^{3+}	4	желтый
Sm^{3+}	5	желтый
Eu^{3+}	6	светло-розовый*
Gd^{3+}	7	бесцветный
Tb^{3+}	8	светло-розовый*
Dy^{3+}	9	желтый
Ho^{3+}	10	желтый
Er^{3+}	11	красно-розовый
Tm^{3+}	12	светло-зеленый
Yb^{3+}	13	бесцветный
Lu^{3+}	14	бесцветный

$PrCl_3$

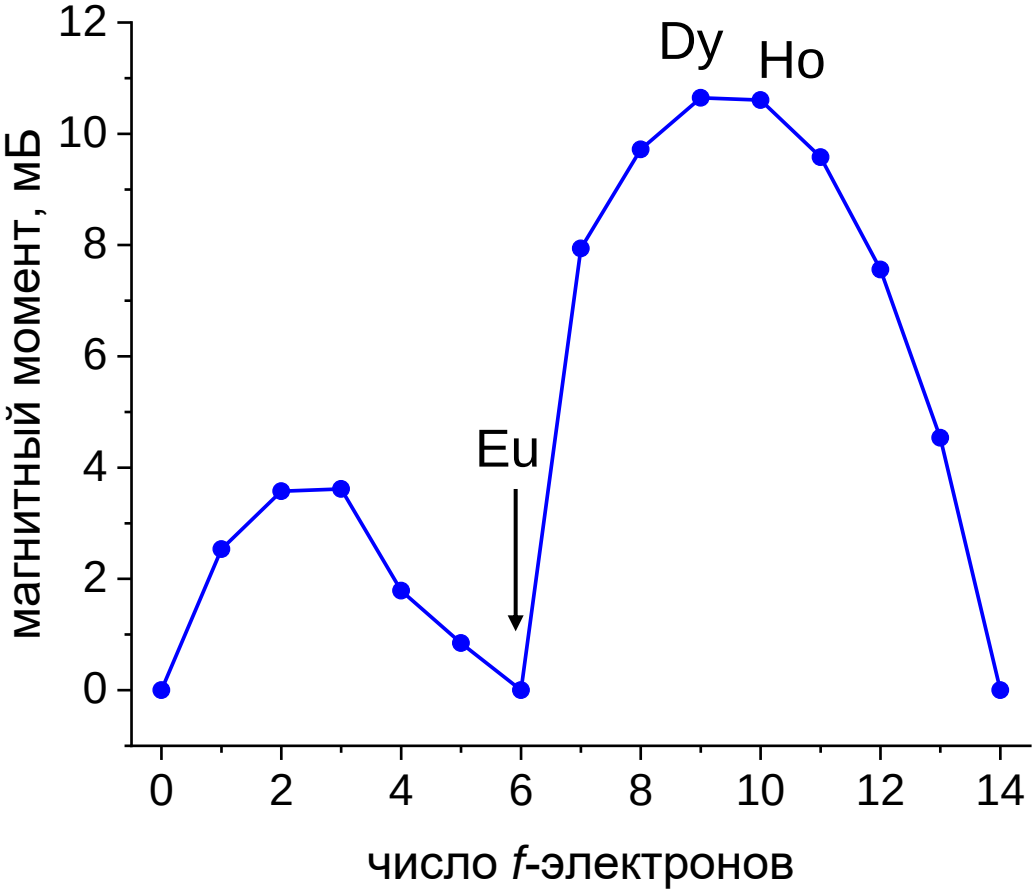


$NdCl_3$

Магнетизм комплексов лантаноидов(III)

Магнитные свойства Ln^{3+}:

1. Не зависят от природы и числа лигандов
2. Определяются спин-орбитальным взаимодействием



Изменение свойств Ln^{3+}

$La(OH)_3 \longrightarrow Lu(OH)_3$

Уменьшается радиус катиона

Увеличивается ковалентность связи

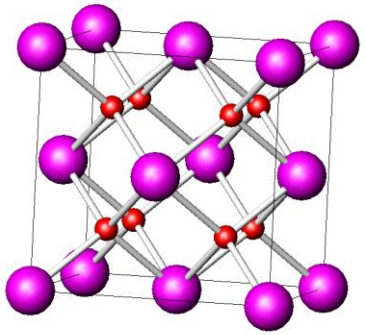
Уменьшается сила основания

Увеличивается стабильность комплексов

Особенности Ce(IV)

Ce^{4+}: $4f^0$

1. CeO_2
   т.пл. 2400 ^{0}C, структура флюорита



CeO_2

2. Получение

$$Ce + O_2 = CeO_2$$
$$Ce + 2F_2 = CeF_4$$
$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ce(OH)_4$$

3. $Ce(OH)_4$ или $CeO_2 \cdot xH_2O$ – амфотерный гидроксид

$$Ce(SO_4)_2 + 4KOH = Ce(OH)_4 + 2K_2SO_4$$
$$Ce(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$$
$$CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O \qquad (t^0)$$

4. Образуются пероксиды

$$2Ce(OH)_3 + 3H_2O_2 = 2Ce(OH)_3(OOH)\downarrow + 2H_2O$$

Особенности Ce(IV)

5. Соли Ce(IV) гидролизуются

$6Ce(SO_4)_2 + 8H_2O = Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6 + 6H_2SO_4$

6. Комплексы Ce(IV) устойчивы

$Ce(OH)_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 = (NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]\downarrow + 4H_2O$

$2CeCl_3 + Cl_2 + 4HCl = 2H_2[CeCl_6]$

$Ce(OH)_4 + 5Na_2CO_3 = Na_6[Ce(CO_3)_5] + 4NaOH$

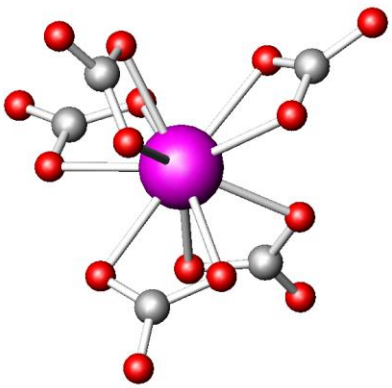
7. Соединения Ce(IV) – сильные окислители

$2Ce(SO_4)_2 + 2KI = Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2$

8. $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.72$ В 1M $HClO_4$

$E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.61$ В 1M HNO_3

$E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.44$ В 1M H_2SO_4



$[Ce(CO_3)_5]^{6-}$

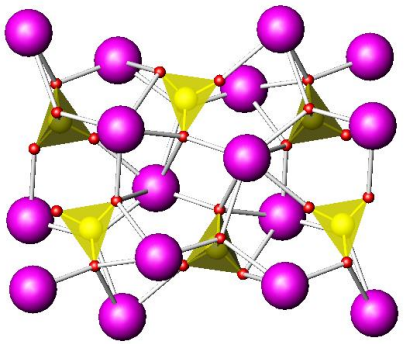
Особенности Eu(II)

Eu^{2+}: $4f^7$

1. Получение

$Eu_2(SO_4)_3 + Zn = 2EuSO_4\downarrow + ZnSO_4$

$2EuCl_3 + H_2 = 2EuCl_2 + 2HCl$ (t^0)



$EuSO_4$

2. EuO – наиболее устойчив

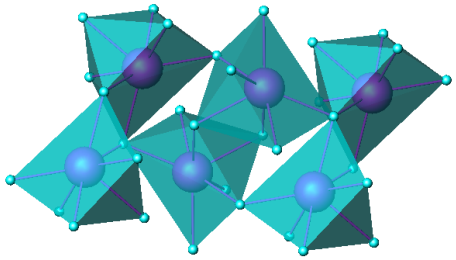
т.пл. 1980 ^{0}C, структура NaCl

$Eu_2O_3 + Eu = 3EuO$ (t^0)

$Eu_2O_3 + H_2 = 2EuO + H_2O$ (t^0)

только основные свойства

$EuO + H_2O = Eu(OH)_2$



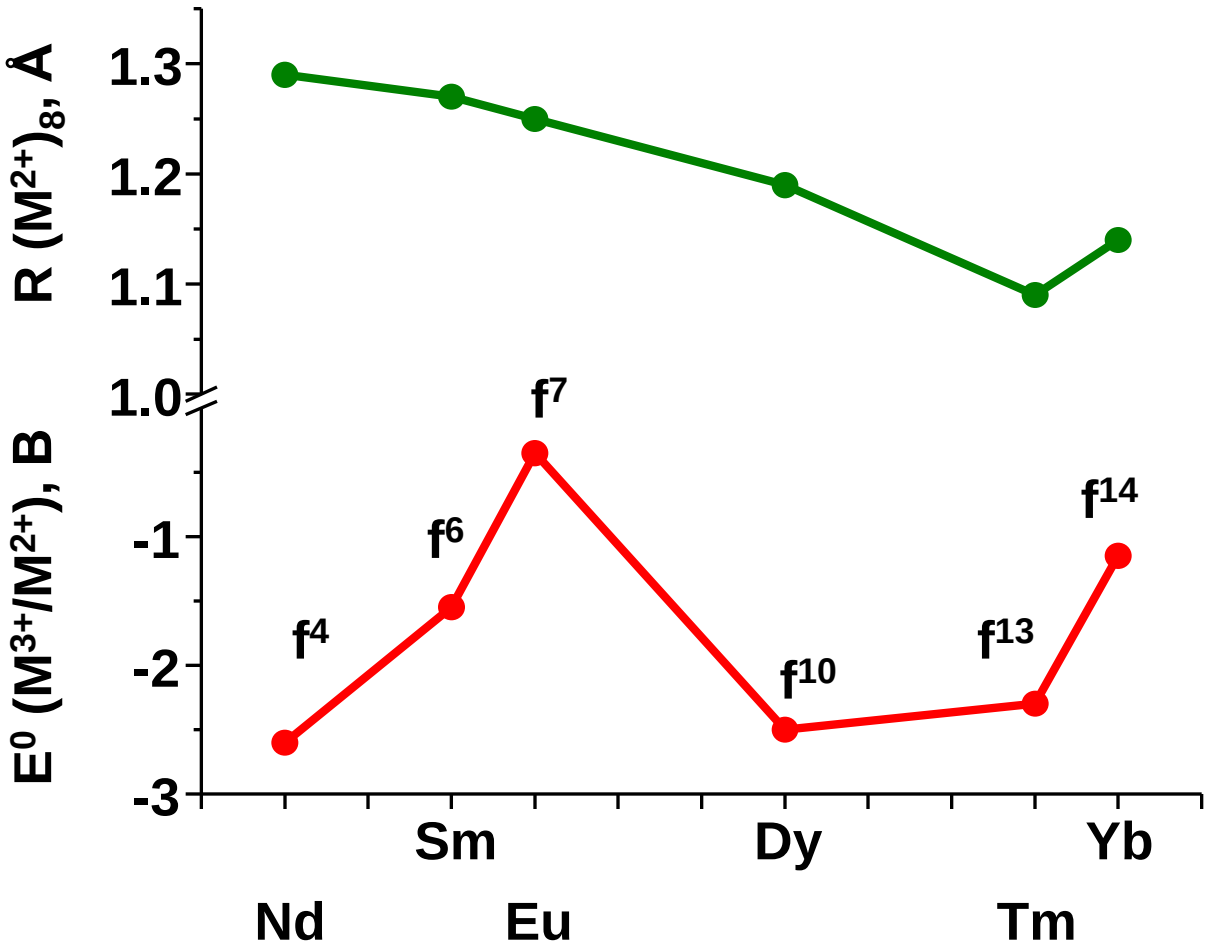
$EuCl_2$

3. Восстановитель: $E^0(Eu^{3+}/Eu^{2+}) = -0.35$ В

$2EuSO_{4(тв)} + Fe_2(SO_4)_3 = Eu_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4$

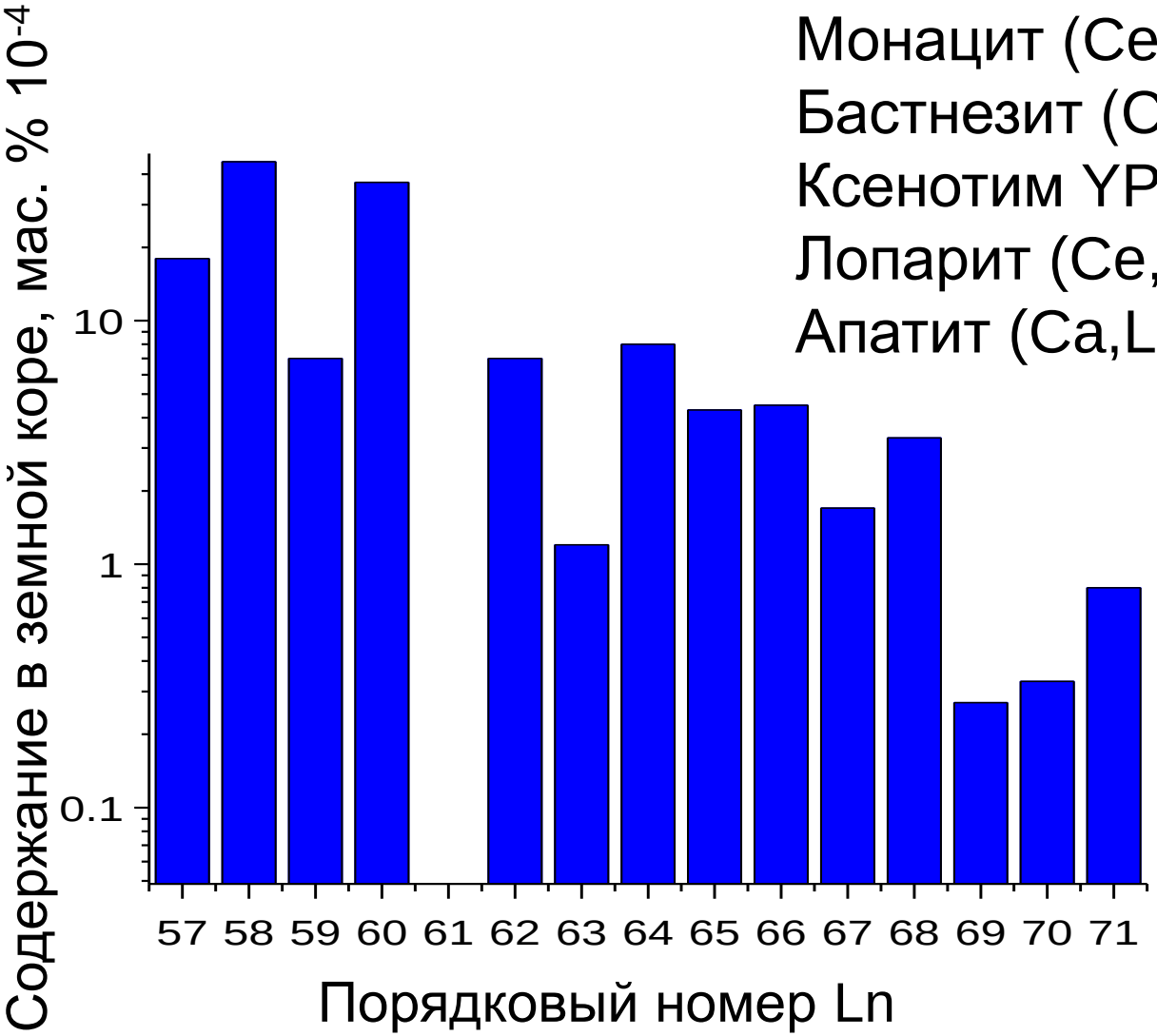
4. Сходство Eu(II) $\Leftrightarrow$ Ca(II), Sr(II), Ba(II)

Особенности лантаноидов (II)



Все соединения Ln(II), кроме Eu(II) и Yb(II) окисляются даже в кислой среде

Лантаноиды в природе



<u>Основные минералы</u>:

Монацит $(Ce,La,Nd,Y,Th)PO_4$

Бастнезит $(Ce,La,Y)CO_3F$

Ксенотим YPO_4

Лопарит $(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$

Апатит $(Ca,Ln)_5(PO_4)_x(F,OH)_y$

Ксенотим

Лантаноиды в природе

Ln

«Легкие» Ln

Монацит $(Ce,La,Nd,Y,Th)PO_4$
Бастнезит $(Ce,La,Y)CO_3F$
Апатит $(Ca,Ln)_5(PO_4)_x(F,OH)_y$
Лопарит $(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$

La ~ 25%
Ce ~ 35%
Pr ~ 7%
Nd ~ 17%
Sm ~ 5%

«Тяжелые» Ln

Ксенотим YPO_4
Гадолинит $Gd_2Fe[Be_2Si_2O_{10}]$
Эвксенит $Y(Nb,Ta)TiO_6$

Gd ~ 20%
Dy ~ 12%
Tb ~ 5%
Y ~ 60%

Разделение лантаноидов

Основные этапы:

1. Отделение Ce(IV)
2. Отделение Eu(II)
3. Разделение остальных РЗЭ
4. Выделение металлов

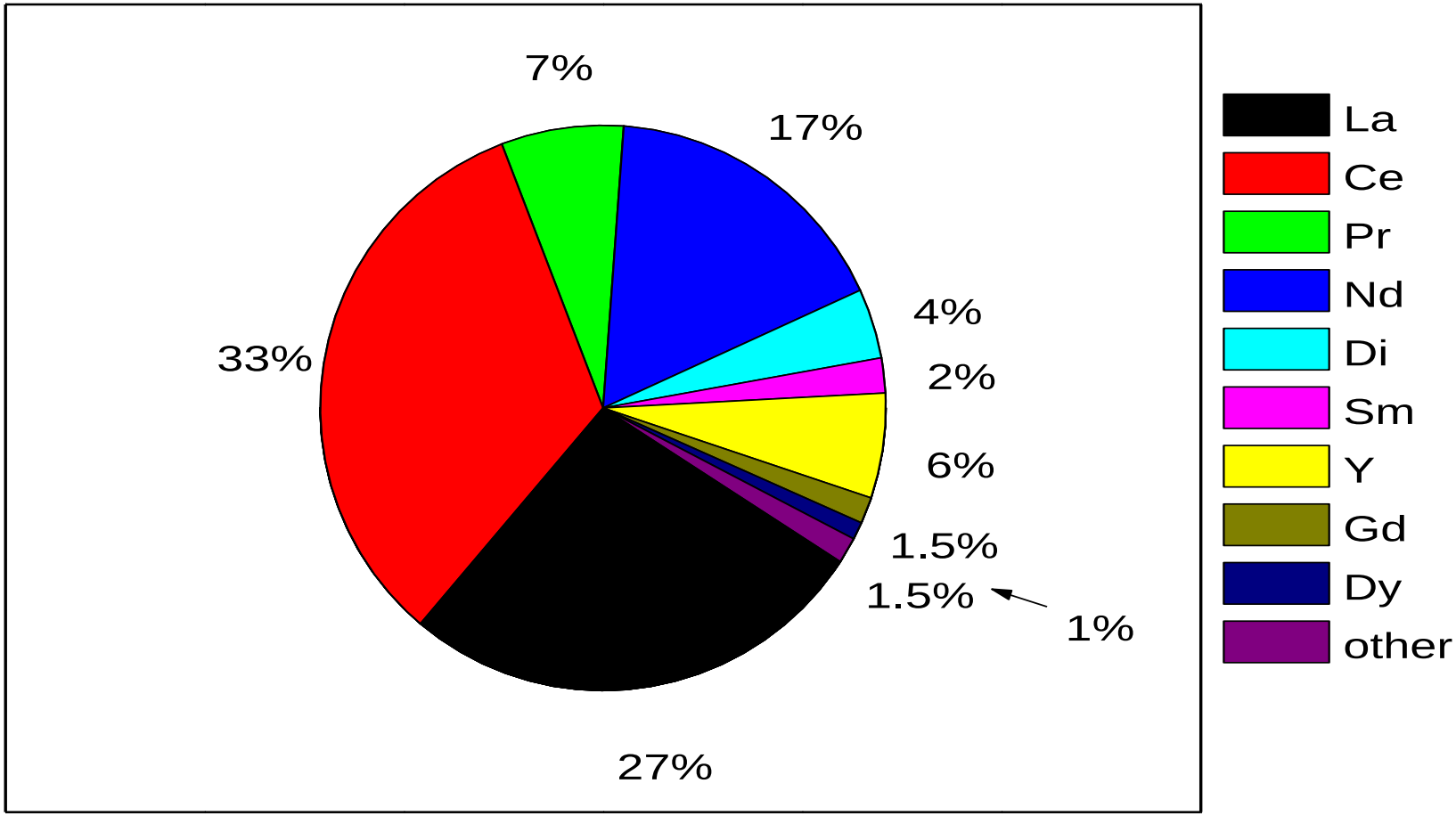
Метод 1
Дробная кристаллизация и осаждение двойных солей

Метод 2
Экстракция трибутилфосфатом

Метод 3
Ионообменная хроматография

Основная реакция выделения: $2LnF_3 + 3Ca = 2Ln + 3CaF_2$

Производство РЗЭ

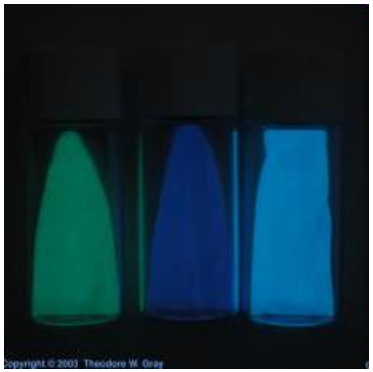


Применение Sc, Y, Ln

Применение Sc, Y, Ln

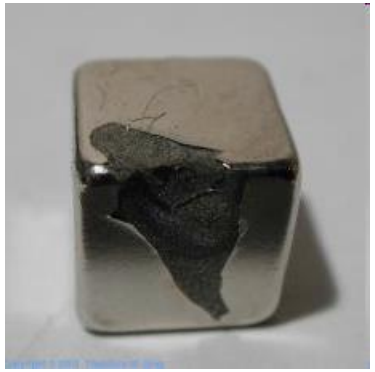
Y-флюорит

Eu-лампа



$SrAl_2O_4$:Eu

Мишметалл
La/Ce



Nd-магнит

YAG

Актиноиды

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

Chapter 22 Opener
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

5*f*-металлы – *актиноиды*

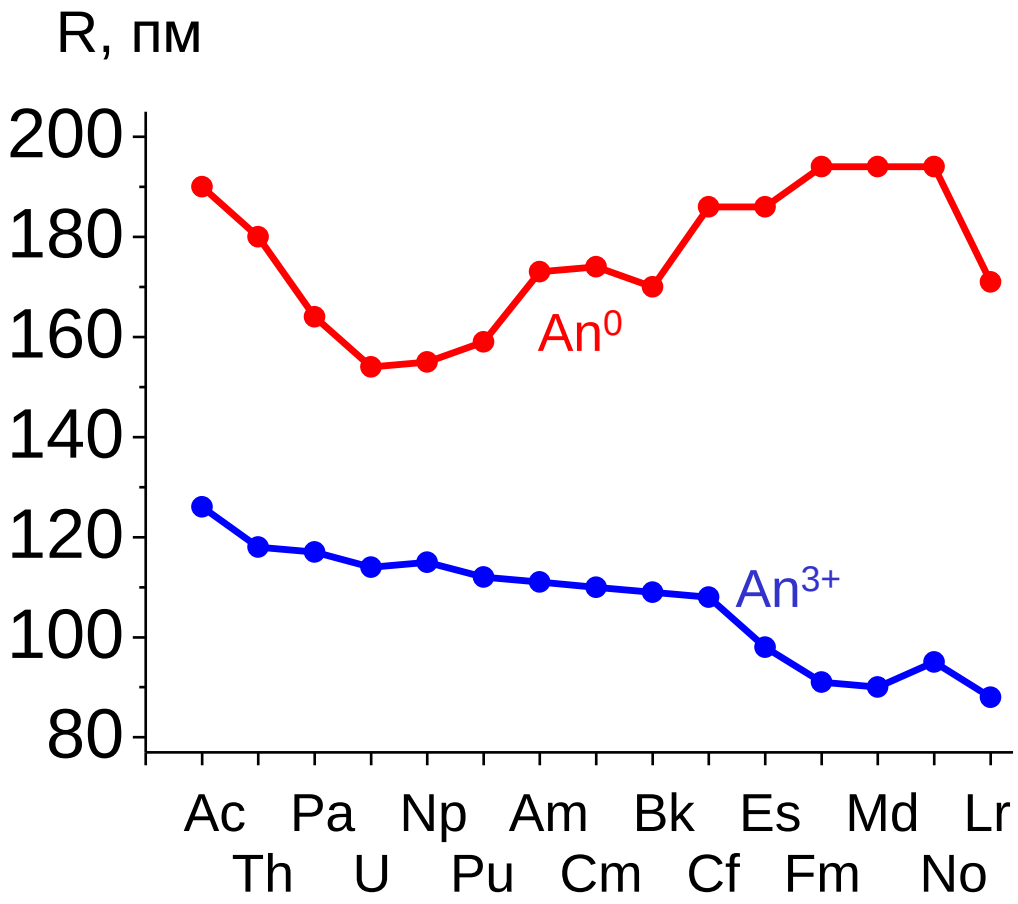
Актиний и актиноиды

Символ	Z	Наиболее стабильный изотоп	Период его полураспада	Год открытия
Ac	89	^{227}Ac	22 года	1899
Th	90	^{232}Th	$1.4 \cdot 10^{10}$ лет	1828
Pa	91	^{231}Pa	32500 лет	1917
U	92	^{238}U	$4.5 \cdot 10^{9}$ лет	1789
Np	93	^{237}Np	$2.1 \cdot 10^{6}$ лет	1940
Pu	94	^{244}Pu	$8.2 \cdot 10^{7}$ лет	1940
Am	95	^{243}Am	7370 лет	1944
Cm	96	^{247}Cm	$1.55 \cdot 10^{7}$ лет	1944
Bk	97	^{247}Bk	1400 лет	1949
Cf	98	^{251}Cf	890 лет	1950
Es	99	^{252}Es	471 день	1954
Fm	100	^{257}Fm	101 день	1954
Md	101	^{258}Md	52 дня	1955
No	102	^{259}No	58 минут	1958
Lr	103	^{262}Lr	216 минут	1961

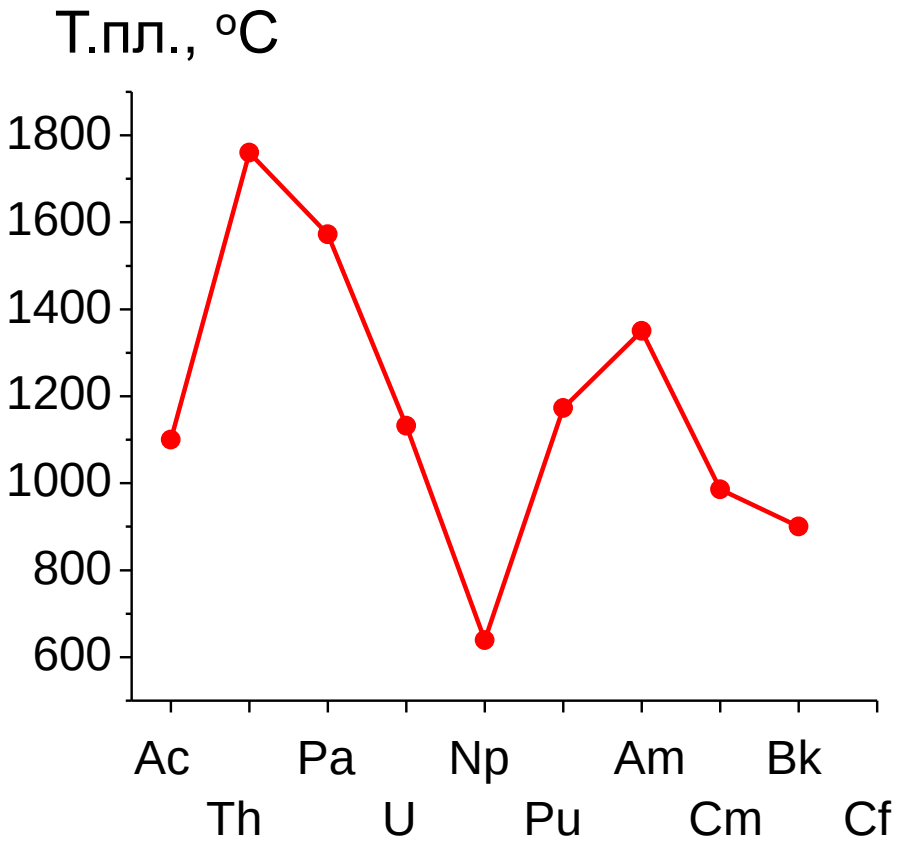
Электронная конфигурация An

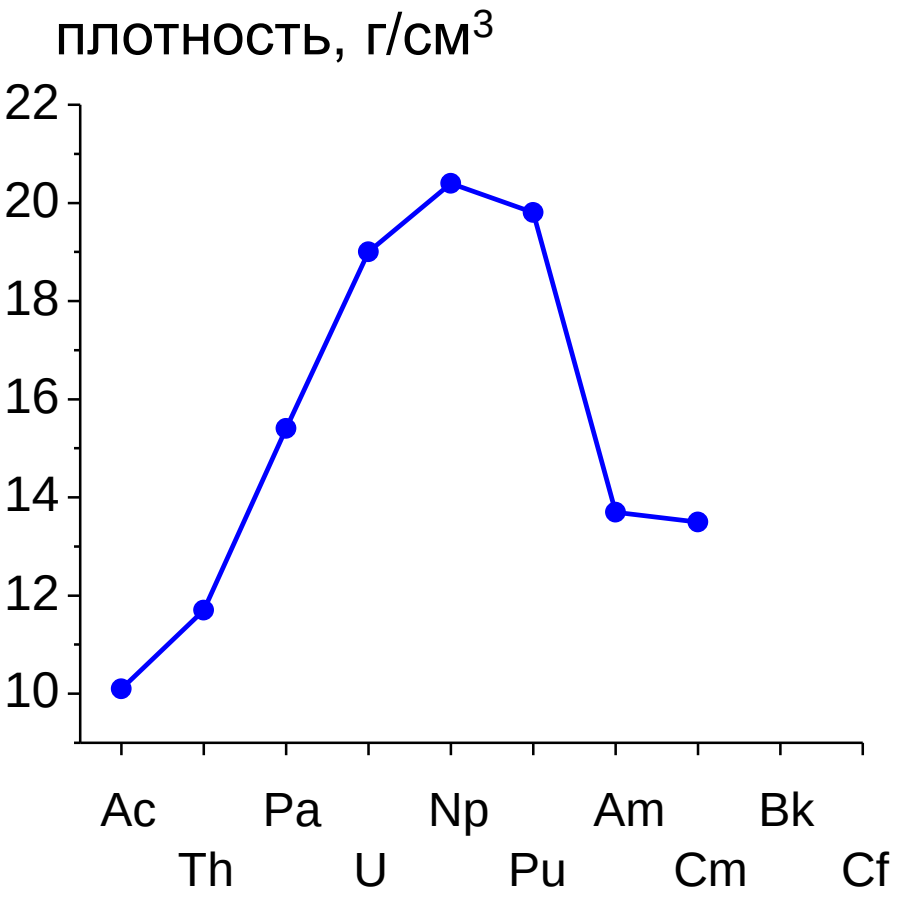
	M^0 [Rn]	M^{3+} [Rn]	C.O.		M^0 [Rn]	M^{3+} [Rn]	C.O.
Ac	$6d^17s^2$	$5f^0$	3				
Th	$6d^27s^2$	$6d^1$	(2),3,4	Bk	$5f^97s^2$	$5f^8$	3,4,(5)
Pa	$5f^26d^17s^2$	$5f^2$	(2),3,4,5	Cf	$5f^{10}7s^2$	$5f^9$	2,3,4,(5)
U	$5f^36d^17s^2$	$5f^3$	3,4,(5),6	Es	$5f^{11}7s^2$	$5f^{10}$	2,3
Np	$5f^46d^17s^2$	$5f^4$	3,4,5,6,7	Fm	$5f^{12}7s^2$	$5f^{11}$	2,3
Pu	$5f^67s^2$	$5f^5$	3,4,5,6,7,(8)	Md	$5f^{13}7s^2$	$5f^{12}$	(1),2,3
Am	$5f^77s^2$	$5f^6$	2,3,4,5,6,(7)	No	$5f^{14}7s^2$	$5f^{13}$	2,3
Cm	$5f^76d^17s^2$	$5f^7$	2,3,4,(5)	Lr	$5f^{14}6d^17s^2$	$5f^{14}$	3

Атомные и ионные радиусы An



Изменение свойств актиноидов





Обзор актиноидов

1. Заполняется *f*-подуровень 5-го периода
2. Близость 5*f* и 6*d* орбиталей обеспечивает легкость перехода электронов между ними
3. Для всех *актиноидов* характерны высокие координационные числа
4. Элементы от Pa до Am проявляют разнообразие степеней окисления
5. Для тяжелых актиноидов характерна устойчивая степень окисления +3

Различия лантаноидов и актиноидов

1. Актиноиды не имеют стабильных изотопов
2. 4*f*-орбитали не принимают участия в ковалентной связи, 5*f*-орбитали – принимают
3. Легкие актиноиды похожи на *d*-металлы с тем же числом валентных электронов: образуют устойчивые комплексы и проявляют высокие с.о.

Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**
Ac	**Th**	**Pa**	**U**	**(Np)**	**(Pu)**	**(Am)**	**(Cm)**

Свойства металлов

1. Хорошо изучены свойства металлов от Ac до Cf. Химия Lr почти не исследована.
2. Наиболее подробно изучена химия Th и U
3. Все металлы серебристые, темнеют на воздухе.
4. Для всех металлов известно много полиморфных модификаций.
5. Все металлы относительно плохо проводят электрический ток и тепло.
6. Все металлы устойчивы к действию щелочей.

Свойства металлов

7. Все металлы растворяются в кислотах. Только актиний растворяется в воде:

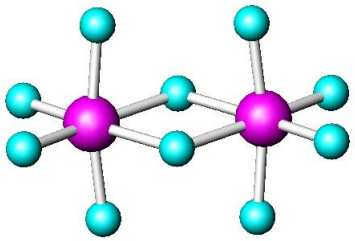
$$2Ac + 6H_2O = 2Ac(OH)_3 + 3H_2$$

8. Pa – наименее активный металл, не реагирует с разбавленными кислотами

$$4Pa + 5O_2 = 2Pa_2O_5 \quad (t^o) \quad Pa^{V}$$

$$2Pa + 5Br_2 = 2PaBr_5 \quad (t^o) \quad Pa^{V}$$

$$2Pa + 3H_2 = 2PaH_3 \quad (t^o) \quad Pa^{III}$$



$PaBr_5$

9. Максимальная с.о. наиболее устойчива для Np (+7)

$$3K_3[Np^{VII}O_4](OH)_2] + K_3[Cr(OH)_6] = 3K_2Np^{VI}O_4 + K_2CrO_4 + 4KOH + 4H_2O$$

Получение актинидов

1. Только Th и U получают химическими методами
2. Остальные элементы получают в результате ядерного синтеза

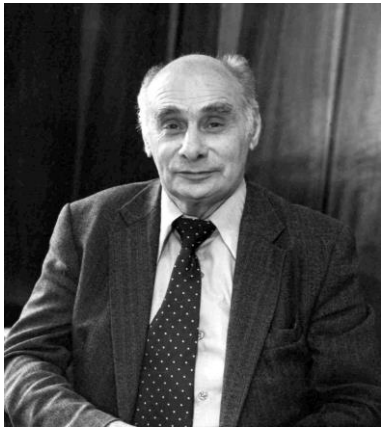
Бомбардировка нейтронами:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{239}_{93}Np + \beta^{-}$$

Гленн Сиборг 1912-1999

Бомбардировка α-частицами:

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He = ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n$$



Георгий Флёров 1913-1990

Бомбардировка ядрами углерода:

$$^{238}_{92}U + ^{12}_{6}C = ^{246}_{98}Cf + 4^{1}_{0}n$$

Получение тория

Th распространен так же, как и свинец (0.0001 мас.%)

Основные минералы:

монацит $(Ln,Th)PO_4$, *торит* $Th(SiO_4)_2$

монацит

торит

$$(Ln,Th)PO_4 \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O} Th(SO_4)_2 + Ln_2(SO_4)_3$$

$$\downarrow NH_3 \cdot H_2O$$

$$Th(OH)_2SO_4$$

$$\downarrow 1)\ H_2C_2O_4 \quad 2)\ NaOH$$

$$Th(OH)_4 \xrightarrow{HCl} ThCl_4 \xrightarrow{Ca} Th$$

Получение урана

U в 3 раза меньше в земной коре, чем Th

Основные минералы *карнотит* и *урановая смолка*

$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ $\qquad$ U_3O_8

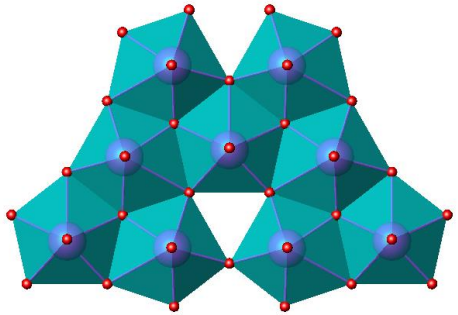
карнотит

$$U_3O_8 \xrightarrow{Na_2CO_3 + O_2} Na_4[UO_2(CO_3)_3]$$

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] \xrightarrow{1)\ H_2SO_4 \quad 2)\ NH_3} (NH_4)_2U_2O_7$$

$$(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow{t^o} UO_2 \xrightarrow{HF} UF_4$$

$$UF_4 + 2Mg = 2MgF_2 + U \qquad (t^o)$$



U_3O_8

Химия тория

1. Реагирует с кислотами

$Th + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2$

$Th + HNO_3$ (конц) $\neq$

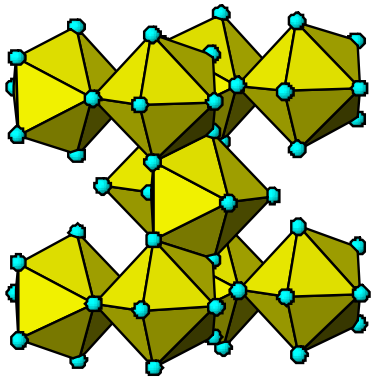
2. Реагирует с неметаллами

$Th + O_2 = ThO_2$ Th^{IV}

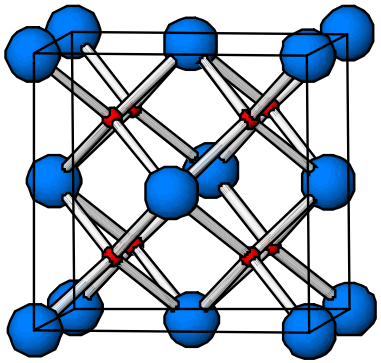
$Th + 2Cl_2 = ThCl_4$ Th^{IV}

$Th + 2I_2 = ThI_4$ Th^{IV}

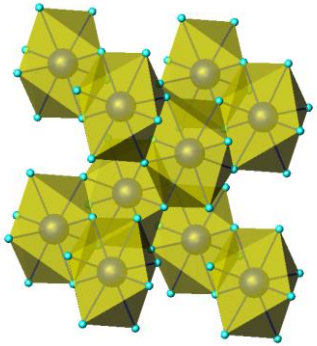
$Th + H_2 = ThH_2$ Th^{II}



$ThCl_4$



ThO_2
ThH_2



$ThBr_4$

Оксид и гидроксид тория

1. Оксид тугоплавок

$Th(OH)_4 = ThO_2 + 2H_2O$ Т.пл. = 3220 ^oC

2. Гидроксид Th^{IV} нерастворим в воде

$ThCl_4 + 4NH_3 \cdot H_2O = Th(OH)_4\downarrow + 4NH_4Cl$ ПР = 10^{-42}

$Th(OH)_4 + 4HNO_3 = Th(NO_3)_4 + 4H_2O$

$Th(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Th(SO_4)_2 + 4H_2O$

3. Соли Th^{IV} устойчивы в растворе, не гидролизуются

$Th(NO_3)_4 + 9H_2O \Leftrightarrow [Th(H_2O)_9]^{4+} + 4NO_3^-$

$Th(OH)_4 + CO_2 = ThOCO_3 + 2H_2O$ *во влажном воздухе*

4. Известны пероксиды

$4Th(NO_3)_4 + 6H_2O_2 + 2H_2O = Th_4O_{14} + 16HNO_3$

Галогениды тория

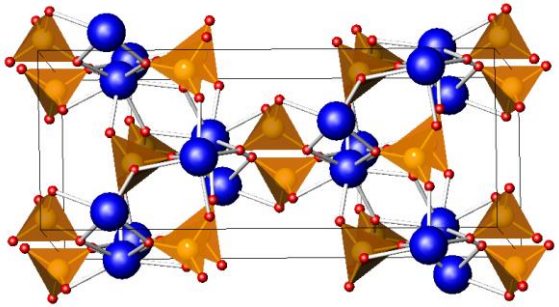
	ThF_4	$ThCl_4$	$ThBr_4$	ThI_4
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Желтый
Т.пл., ^oC	1070	770	678	566
Т.кип., ^oC	1680	920	880	837
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	–482	–285	–227	–160
К.ч. в кристалле	8	8	8	8
Раств. в воде	ПР = 10^{-25}	Р	Р	Р

ThF_4 (тв) + $3NH_4F$ (р-р) = $(NH_4)_3[ThF_7]$ аналог Zr

ThF_4 (тв) + $4NH_4F$ (р-р) = $(NH_4)_4[ThF_8]$ аналог Hf

Комплексы тория

Высокие координационные числа



$[Th_2(PO_4)_3]^-$

К.ч. = 7

$Th(NO_3)_4 + 3KNO_3 = K_3[Th(NO_3)_7]$

К.ч. = 8

$Th(NO_3)_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 = (NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4] + 4NH_4NO_3$

К.ч. = 9

$2Th(OH)_4 + 2H_3PO_4 + NaH_2PO_4 = Na[Th_2(PO_4)_3] + 8H_2O$

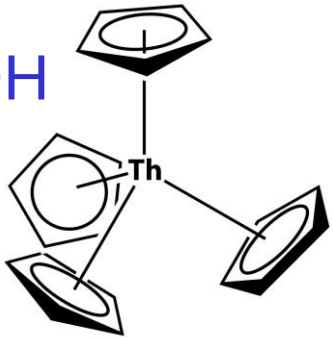
К.ч. = 10

$ThOCO_3 + 4Na_2CO_3 + H_2O = Na_6[Th(CO_3)_5] + 2NaOH$

$Th(OH)_4 + 5Na_2CO_3 = Na_6[Th(CO_3)_5]\ \ 4NaOH$

К.ч. = 20

$ThCl_4 + 4Na(cp) = Th(cp)_4 + 4NaCl$



9 $Th(Cp)_4$

Structure 22-9
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

Восстановление тория(IV)

1. Реакции сопропорционирования

$3ThI_4 + Th = 4ThI_3$ в вакууме, при 700 ^oC

$15ThBr_4 + 9Th = 4Th_6Br_{15}$ в вакууме, при 850 ^oC

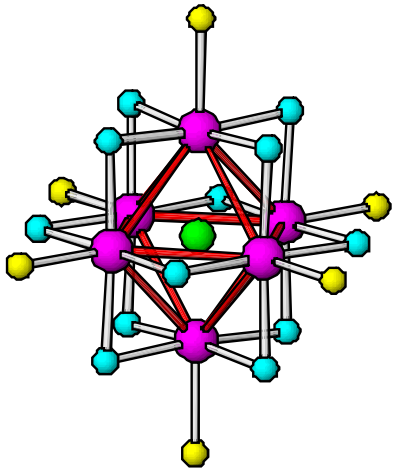
$15ThBr_4 + 9Th + 4Fe = 4Th_6(Fe)Br_{15}$

2. Реакции тория с неметаллами

$2Th + 3S = Th_2S_3$ в атмосфере аргона

3. Восстановление солей Th^{IV}

$2Th(SO_4)_2 + 2HN_3 = Th_2(SO_4)_3 + 3N_2 + H_2SO_4$



$Th_6(Fe)Br_{15}$

соли Th^{III} устойчивы только в сильно кислой среде

Химия урана

1. Уран – активный металл

$3U + 4O_2 = U_3O_8$ медленно при н.у.

$U + 2H_2O = UO_2 + 2H_2$ выше 200 ^oC бурно

$2U + 3H_2 = 2UH_3$ (t^o)

$UO_2(NO_3)_2$

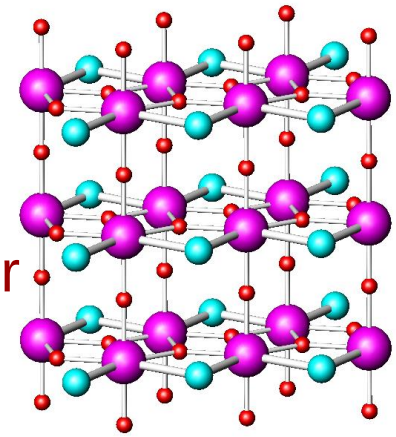
2. Реакции с галогенами

$U + F_2 = UF_6$ U^{VI}

$U + 5/2Cl_2 = UCl_5$ U^{V} легко разлагается

$U + 2Br_2 = UBr_4$ U^{IV}

$U + 3/2I_2 = UI_3$ U^{III}



UO_2Br

3. Реакции с кислотами

$U + 4HCl = UCl_4 + 2H_2$ U^{IV}

$U + 4HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$ U^{VI}

Соединения урана(VI)

1. UF_6 – окислитель и фторирующий агент

$$UF_6 + H_2O = UOF_4 + 2HF$$

2. Кислородные соединения U^{VI} устойчивы

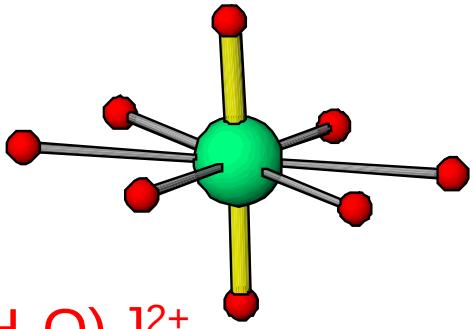
$$3U_3O_8 + 20HNO_3\ (конц) = 9UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 10H_2O$$

$$3U_3O_8 + 18HCl + 2HNO_3 = 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O$$

3. Пероксид U^{VI}

$$UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O_2 = UO_2(O_2)\cdot H_2O\downarrow + 2HNO_3$$

d(U≡O) = 188 пм, d(U–O) = 223 пм



$[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$

Соединения урана(VI)

4. Оксид и гидроксид U^{VI}

$UO_2(NO_3)_2 + 2NaOH = UO_2(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$ ПР = 10^{-22}

$UO_2(OH)_2 = UO_3 + H_2O$ выше 420 ^oC

Амфотерность:

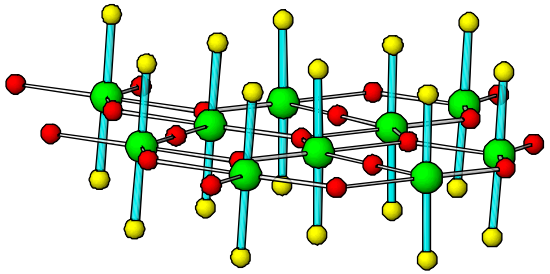
$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2$ медленно, при н.у.

$2UO_2(NO_3)_2 + 6KOH = K_2U_2O_7\downarrow + 4KNO_3 + 3H_2O$

оранжевый

$K_2U_2O_7 + 4HCl = 2UO_2Cl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$

Анион $U_2O_7^{2-}$ в $Rb_2U_2O_7$



Комплексы урана(VI)

Комплексы U^{VI} делают уран похожим на d-металлы

$$Rb_2U_2O_7 + 6Rb_2CO_3 + 3H_2O = 2Rb_4[UO_2(CO_3)_3] + 6RbOH$$

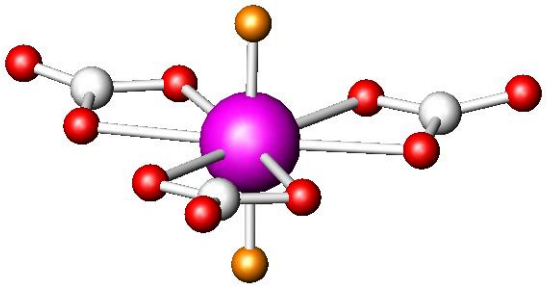
$$UO_2(CH_3COO)_2 + Zn(CH_3COO)_2 = Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$$

желтый, растворим

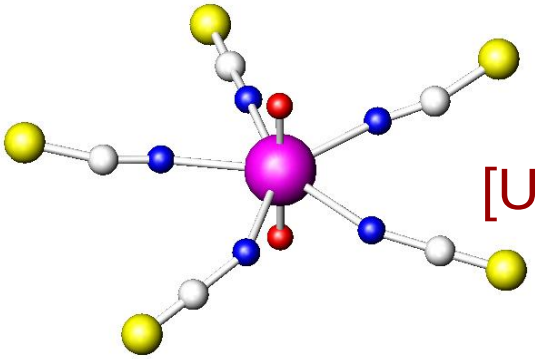
$$3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl + 6H_2O = 2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O\downarrow + ZnCl_2$$

желтый осадок

$$K_2U_2O_7 + 10KNCS + 3H_2O = 2K_3[UO_2(NCS)_5] + 6KOH$$



$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$



$[UO_2(NCS)_5]^{3-}$

Соединения урана(IV)

1. Оксиды

$U_3O_8 + 2CO = 3UO_2 + 2CO_2$ $U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$

UO_2 темно-коричневый, т.пл. = 2775 ^oC

2. Свойства U^{IV}

$UO_2 + 4HF = UF_4\downarrow + 2H_2O$ зеленый, ПР = $6\cdot10^{-22}$, т.пл.=1309 К

$UO_2SO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O$

$U(SO_4)_2 + 4KOH = U(OH)_4\downarrow + 2K_2SO_4$ ПР = 10^{-52}

$U(OH)_4$ растворим только в кислотах

3. Окисление и восстановление U^{IV}

$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5UO_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

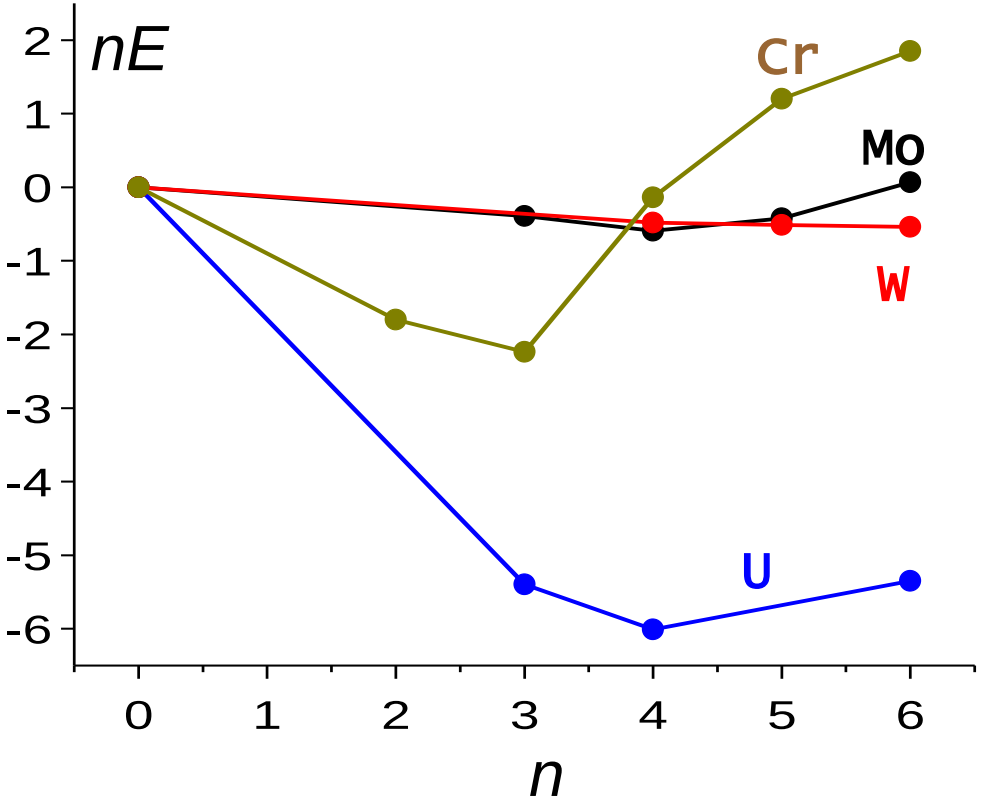
$2U(SO_4)_2 + H_2O \xrightarrow{\lightning} U_2(SO_4)_3 + ½O_2 + H_2SO_4$

Red/Ox свойства соединений урана

1. Диаграмма Латимера для pH = 0

$$UO_2^{2+} \xrightarrow{+0.33\ В} U^{4+} \xrightarrow{-0.61\ В} U^{3+} \xrightarrow{-1.80\ В} U^{0}$$

2. Диаграмма Фроста для pH = 0



Химия нептуния

1. Известны все степени окисления Np от +3 до +7.

   Наиболее устойчив в растворах Np^{+5}

   При окислении на воздухе образуется NpO_2 (тип CaF_2)

   $Np + 2O_2 = NpO_2$ (~500 ^oC)

2. Np^V и Np^{VI} похожи на *d*-металлы:

   $NpO_2NO_3 + KOH = NpO_2(OH)\downarrow + KNO_3$ pH=7

   $2NpO_2NO_3 + 4HNO_3 = Np(NO_3)_4 + NpO_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ pH<1

   $NpO_2(NO_3)_2 + 4KOH = K_2[NpO_2(OH)_4] + 2KNO_3$ pH>9

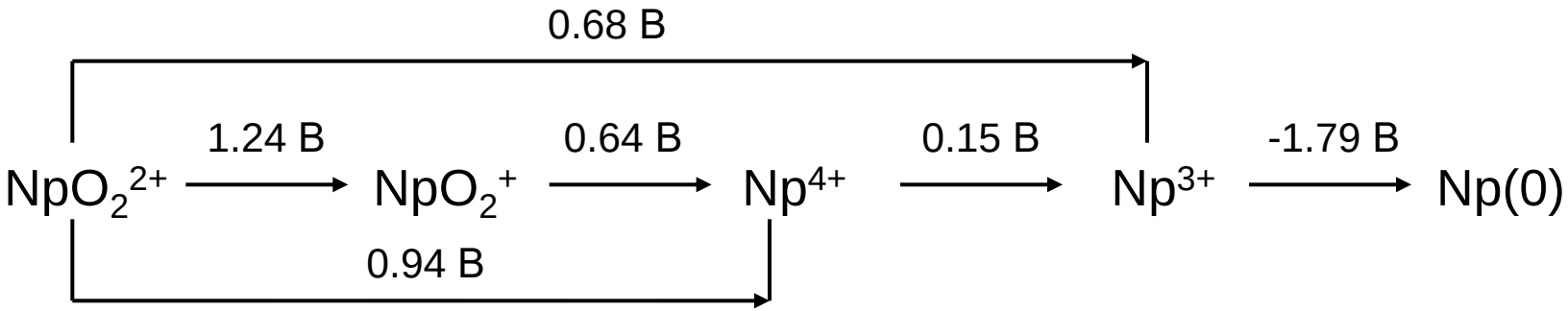
3. Np^{III} и Np^{IV} похожи на *f*-металлы:

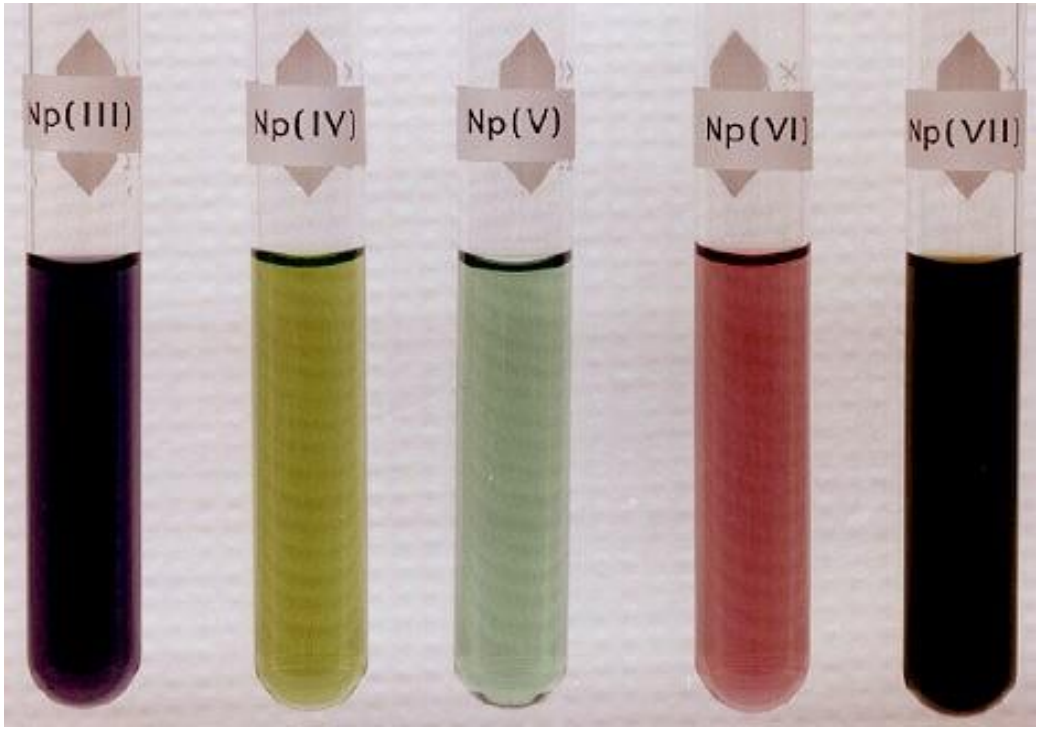
   $[Np(H_2O)_9]^{4+} + 4OH^- = Np(OH)_4 + 9H_2O$

   $4Np(OH)_3 + 8H_2SO_4 + O_2 = 4Np(SO_4)_2 + 14H_2O$

Химия нептуния

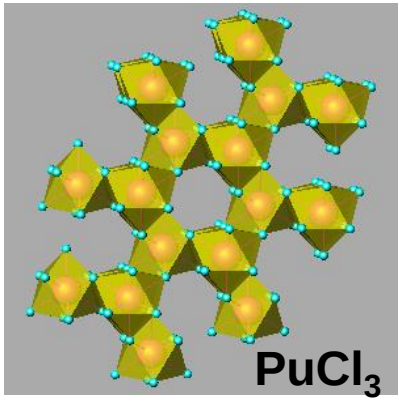
4. Диаграмма Латимера для Np





Химия плутония

1. Pu растворяется в кислотах-неокислителях, но не реагирует с водой и щелочами



$$2Pu + 6HCl = 2PuCl_3 + 3H_2$$

Соли Pu^{3+} окрашены в зеленый цвет

Растворы $[Pu(H_2O)_9]^{3+}$ – в фиолетовый

2. Pu демонстрирует наибольшее разнообразие с.о.

$$Pu + 3K_2S_2O_8 + 4H_2O = K_2PuO_4 + 2K_2SO_4 + 4H_2SO_4 \qquad Pu^{VI}$$

$$Pu + O_2 = PuO_2 \qquad (t^o) \qquad Pu^{IV}$$

$$2Pu + 3Cl_2 = 2PuCl_3 \qquad (t^o) \qquad Pu^{III}$$

$$Pu + H_2 = PuH_2 \qquad (t^o) \qquad Pu^{II}$$

3. Наиболее устойчивые степени окисления +3 и +4

Химия плутония

4. Pu демонстрирует легкость перехода между с.о. от +3 до +6

$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{0.94\ В} PuO_2^{+} \xrightarrow{1.04\ В} Pu^{4+} \xrightarrow{1.01\ В} Pu^{3+} \xrightarrow{-2.00\ В} Pu(0)$$

$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{0.99\ В} Pu^{4+}$$

Радиоактивность An

Фукусима (2011)

Чернобыль (1986)