

f-ЭЛЕМЕНТЫ

Лантаноиды и актиноиды

Лекции 17-18

f-элементы в Периодической системе



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

H 1 1,00794 Водород Hydrogen																	He 2 4,0026 Гелий Helium	
Li 3 6,941 Литий Lithium	Be 4 9,0122 Бериллий Beryllium																	
Na 11 22,9898 Натрий Sodium	Mg 12 24,305 Магний Magnesium																	
K 19 39,0983 Калий Potassium	Ca 20 40,078 Кальций Calcium	Sc 21 44,9559 Скандий Scandium	Ti 22 47,867 Титан Titanium	V 23 50,9415 Ванадий Vanadium	Cr 24 51,9961 Хром Chromium	Mn 25 54,938 Марганец Manganese	Fe 26 55,845 Железо Iron	Co 27 58,9332 Кобальт Cobalt	Ni 28 58,6934 Никель Nickel	Cu 29 63,546 Медь Copper	Zn 30 65,38 Цинк Zinc	Ga 31 69,723 Галлий Gallium	Ge 32 72,63 Германий Germanium	As 33 74,9216 Мышьяк Arsenic	Se 34 78,96 Селен Selenium	Br 35 79,904 Бром Bromine	Kr 36 83,798 Криптон Krypton	
Rb 37 85,4678 Рубидий Rubidium	Sr 38 87,62 Стронций Strontium	Y 39 88,9059 Иттрий Yttrium	Zr 40 91,224 Цирконий Zirconium	Nb 41 92,9064 Ниобий Niobium	Mo 42 95,96 Молибден Molybdenum	Tc 43 97,907 Технеций Technetium	Ru 44 101,07 Рутений Ruthenium	Rh 45 102,9055 Родий Rhodium	Pd 46 106,42 Палладий Palladium	Ag 47 107,8682 Серебро Silver	Cd 48 112,411 Кадмий Cadmium	In 49 114,818 Индий Indium	Sn 50 118,71 Олово Tin	Sb 51 121,76 Сурьма Antimony	Te 52 127,6 Теллур Tellurium	I 53 126,9045 Йод Iodine	Xe 54 131,29 Ксенон Xenon	
Cs 55 132,9055 Цезий Caesium	Ba 56 137,327 Барий Barium	La 57 138,9055 Лантан Lanthanum	Hf 72 178,49 Гафний Hafnium	Ta 73 180,9479 Тантал Tantalum	W 74 183,84 Вольфрам Tungsten	Re 75 186,207 Рений Rhenium	Os 76 190,23 Осмий Osmium	Ir 77 192,217 Иридий Iridium	Pt 78 195,084 Платина Platinum	Au 79 196,9666 Золото Gold	Hg 80 200,59 Ртуть Mercury	Tl 81 204,3833 Таллий Thallium	Pb 82 207,2 Свинец Lead	Bi 83 208,9804 Висмут Bismuth	Po 84 209,98 Полоний Polonium	At 85 [210] Астат Astatine	Rn 86 [222] Радон Radon	
Fr 87 [223] Франций Francium	Ra 88 226,0254 Радий Radium	Ac 89 227,0278 Актиний Actinium	Rf 104 [261] Резерфордий Rutherfordium	Db 105 [262] Дубний Dubnium	Sg 106 [263] Сибборгий Seaborgium	Bh 107 [267] Борий Bohrium	Hs 108 [269] Хассий Hassium	Mt 109 [278] Мейтнерий Meitnerium	Ds 110 [281] Дармштадтий Darmstadtium	Rg 111 [281] Рентгений Roentgenium	Cn 112 [285] Коперниций Copernicium	Nh 113 [286] Нихоний Nihonium	Fl 114 [289] Флеровий Flerovium	Mc 115 [289] Московский Moscovium	Lv 116 [293] Ливерморий Livermorium	Ts 117 [294] Теннесси Tennessine	Og 118 [294] Оганессон Oganesson	

v 11

4f
5f

Ce 58 140,116 Церий Cerium	Pr 59 140,9077 Празеодим Praseodymium	Nd 60 144,24 Неодим Neodymium	Pm 61 [145] Прометий Promethium	Sm 62 150,36 Самарий Samarium	Eu 63 151,964 Европий Europium	Gd 64 157,25 Гадолиний Gadolinium	Tb 65 158,9253 Тербий Terbium	Dy 66 162,5 Диспрозий Dysprosium	Ho 67 164,9303 Гольмий Holmium	Er 68 167,26 Эрбий Erbium	Tm 69 168,9342 Тулий Thulium	Yb 70 173,045 Йттербий Ytterbium	Lu 71 174,967 Лютеций Lutetium
Th 90 232,0381 Торий Thorium	Pa 91 231,0359 Протактиний Protactinium	U 92 238,0289 Уран Uranium	Np 93 237,0482 Нептуний Neptunium	Pu 94 [244] Плутоний Plutonium	Am 95 [243] Америций Americium	Cm 96 [247] Кюрий Curium	Bk 97 [247] Берклий Berkelium	Cf 98 [251] Калifornий Californium	Es 99 [252] Эйнштейний Einsteinium	Fm 100 [257] Фермий Fermium	Md 101 [258] Менделеев Mendelevium	No 102 [259] Нобелий Nobelium	Lr 103 [260] Лоуренсий Lawrencium

Название по ИЮПАК (1986 год) – лантаноиды, актиноиды
Альтернативно – лантаниды, актиниды (разрешено ИЮПАК)

f-металлы

4*f*-металлы – лантаноиды

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

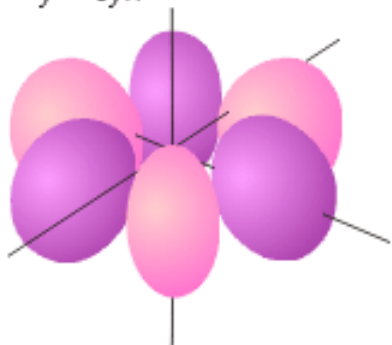
5*f*-металлы – актиноиды

f-металлы

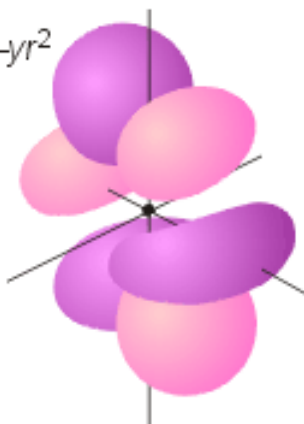
1. Заполняется *f*-подуровень $n-2$ периода
2. Лантаноиды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{4+} , Eu^{2+}
3. Лантаноиды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиноиды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиноиды, а также Pm радиоактивны
6.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

f-орбитали

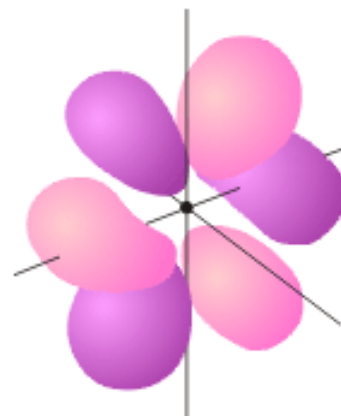
$$4f_{y^3-3yx^2}$$



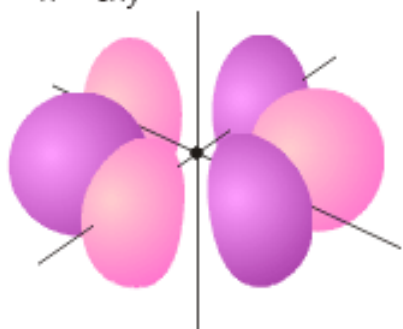
$$4f_{5yz^2-yr^2}$$



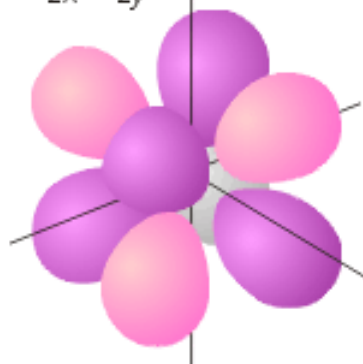
$$4f_{5xz^2-3xr^2}$$



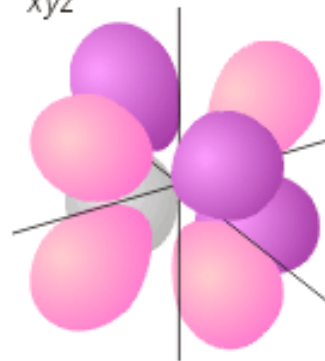
$$4f_{x^3-3xy^2}$$



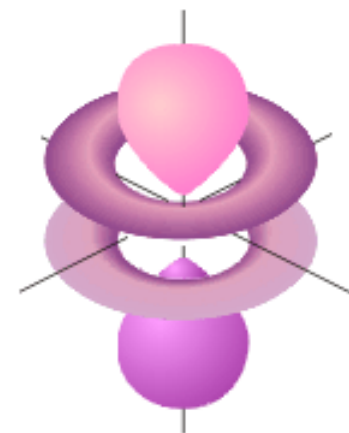
$$4f_{zx^2-zy^2}$$



$$4f_{xyz}$$



$$4f_{5z^3-3zr^2}$$



Лантаноиды

4f-металлы – лантаноиды

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

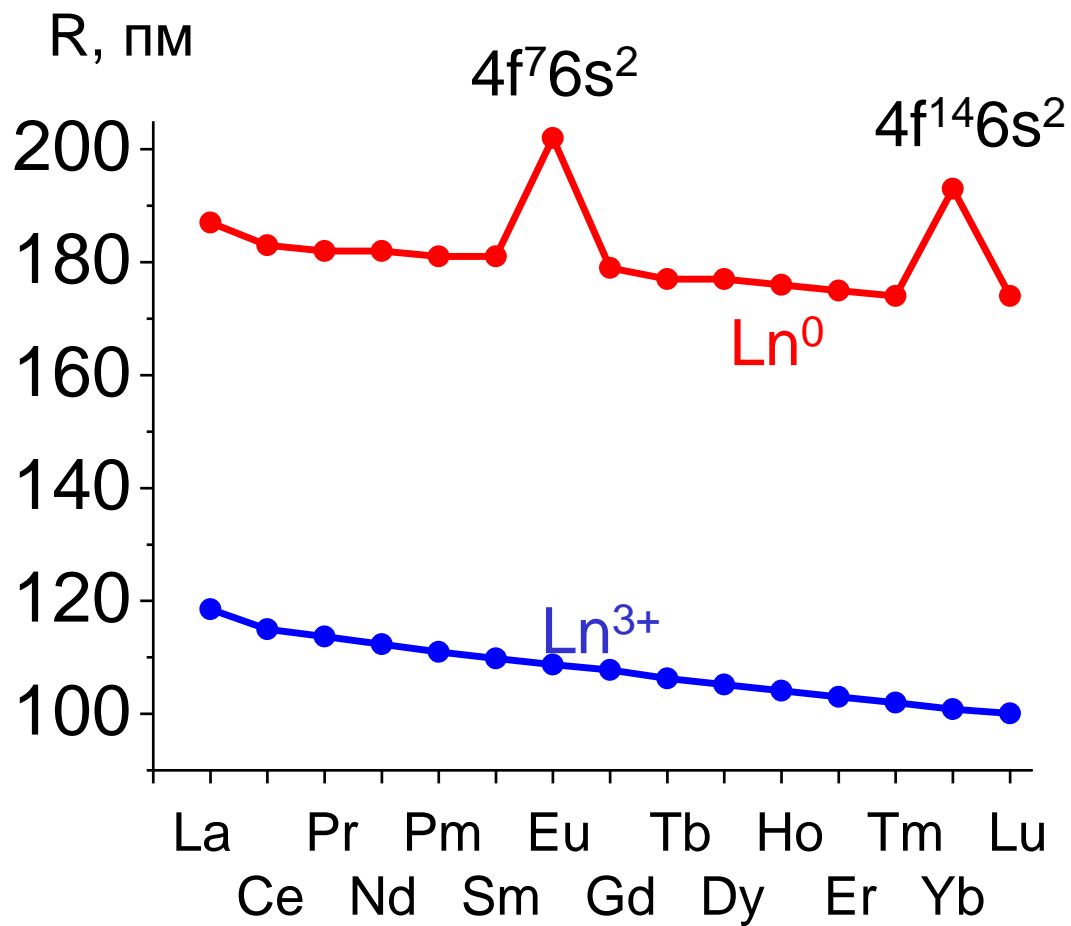
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Электронная конфигурация Ln

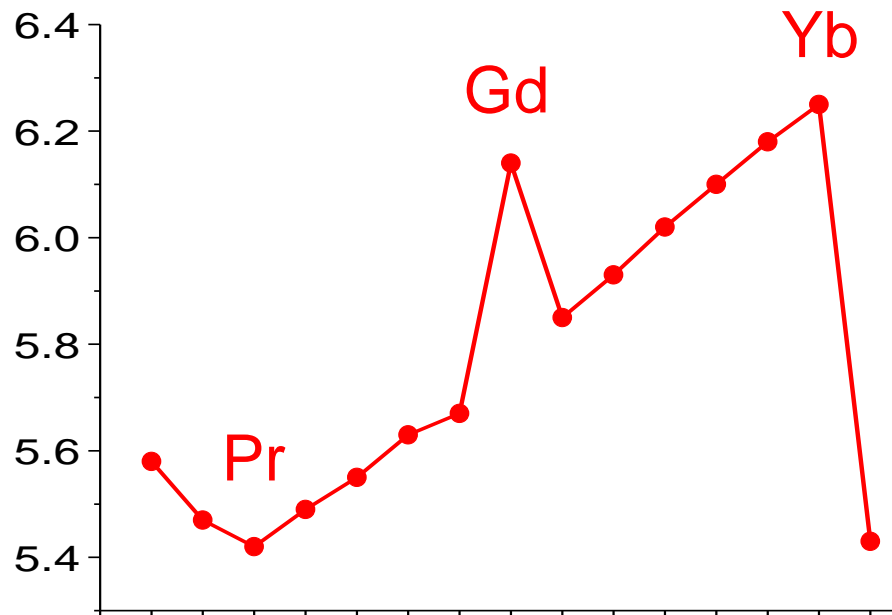
M	M ⁰	M ³⁺	c.o.
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	3
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3, 4
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3, 4
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	(2), 3
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	3
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2, 3
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2, 3
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3, 4
Dy	[Xe]4f 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 ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	3

Атомные и ионные радиусы Ln

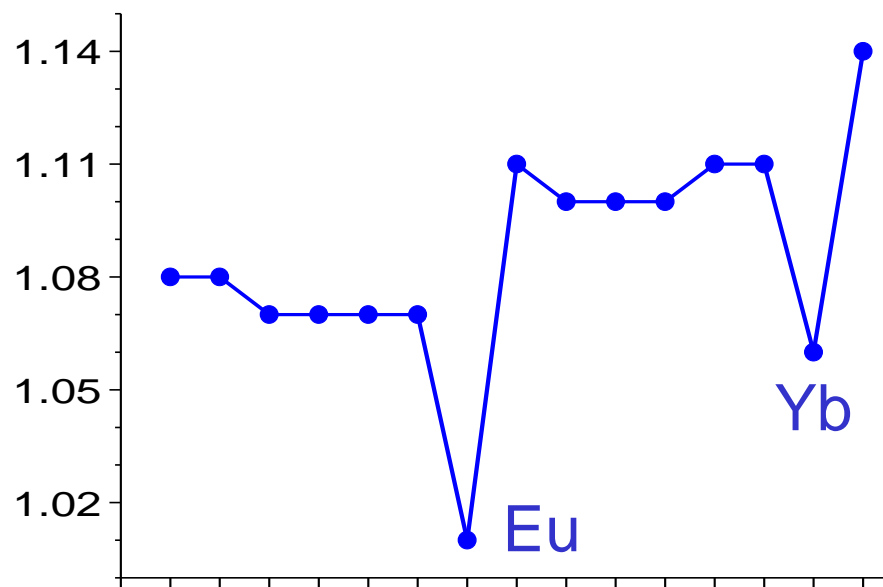


Свойства элементов

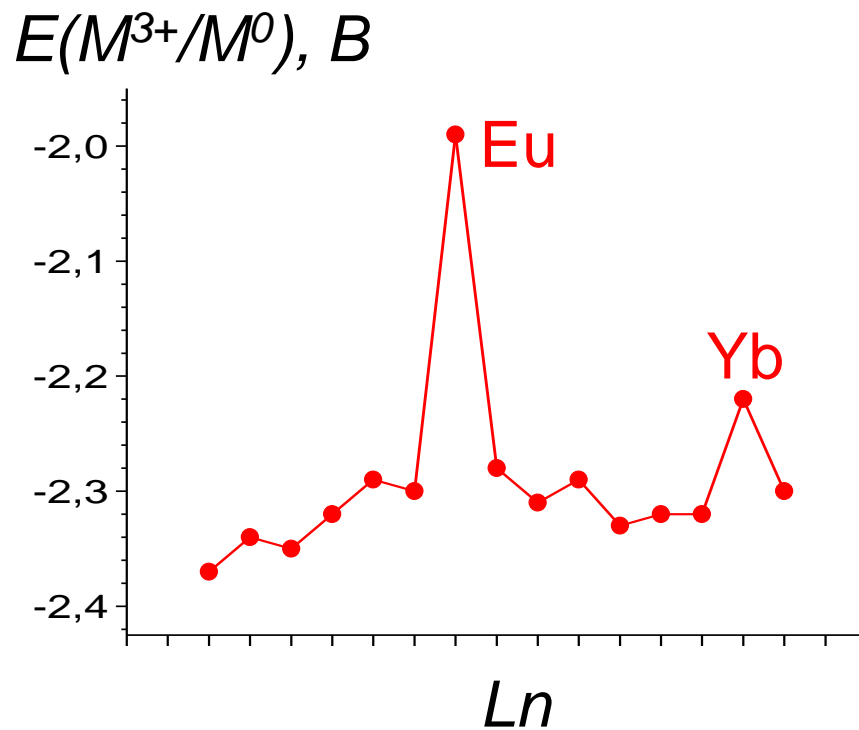
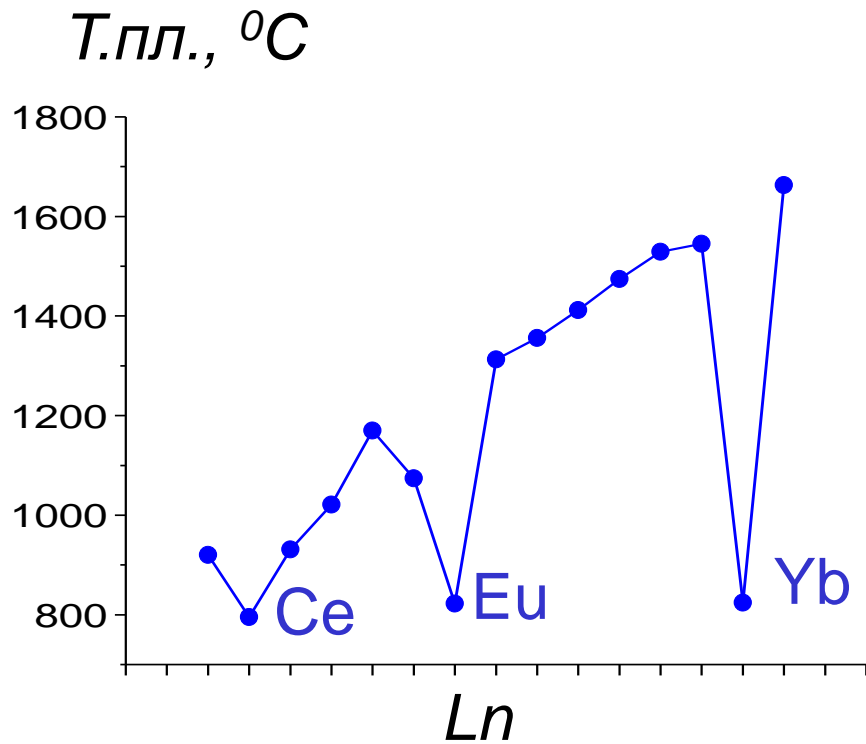
I_1 , eV



χ^{A-R}



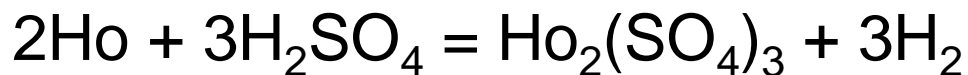
Физические свойства Ln



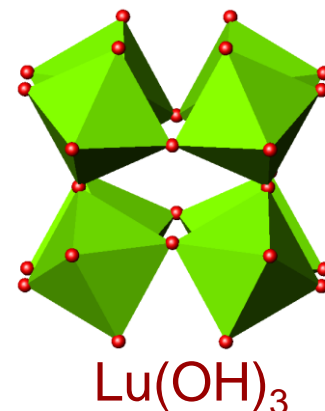
Химические свойства Ln

1. Химическая активность убывает по ряду La→Lu

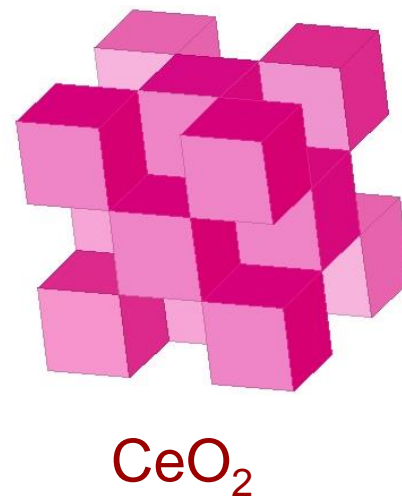
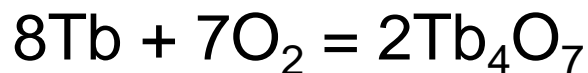
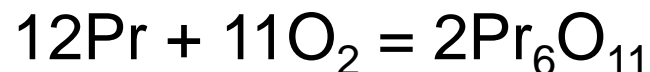
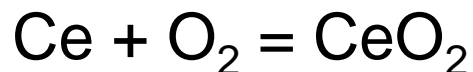
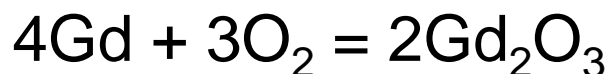
2. Растворяются в кислотах



3. Окисляются влагой воздуха

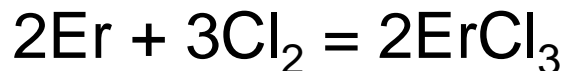


4. Реагируют с кислородом при нагревании

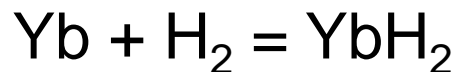
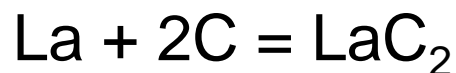
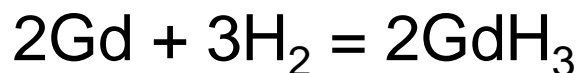


Химические свойства Ln

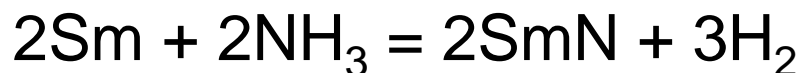
5. Реагируют с галогенами при нагревании



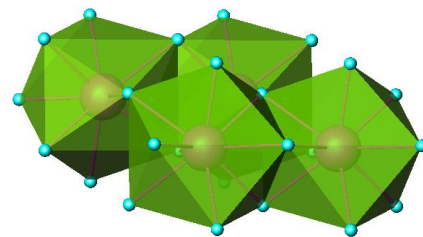
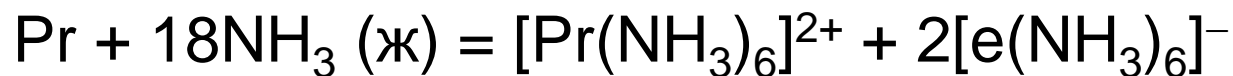
6. Реагируют с халькогенами, углеродом, кремнием, бором, фосфором, водородом при нагревании



7. Реагируют с аммиаком при нагревании



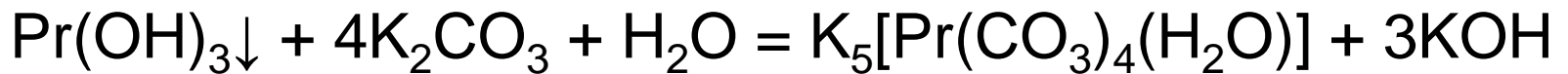
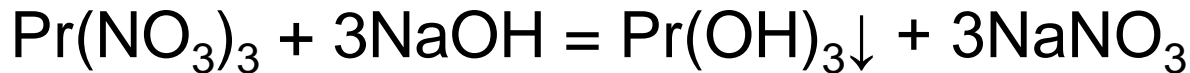
8. Растворяются в жидком аммиаке



NdCl_3

Соединения Ln

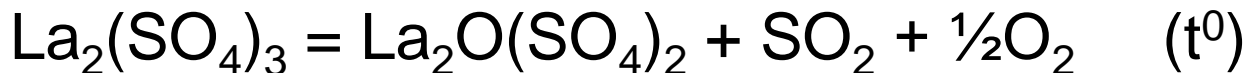
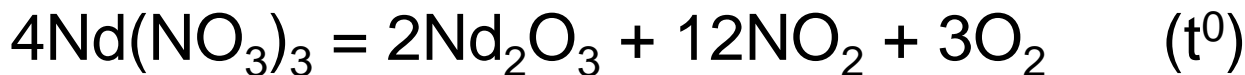
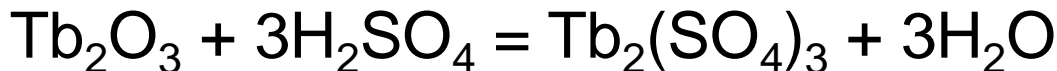
1. Образуют тугоплавкие оксиды Ln_2O_3 и гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$
2. Сила оснований уменьшается в ряду $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$



3. Сильные основания, только тяжелые Ln образуют гидроксокомплексы

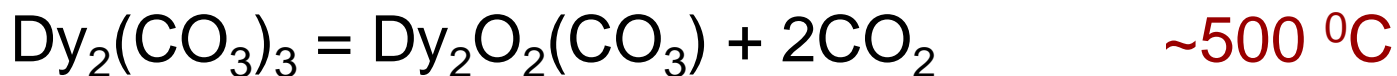
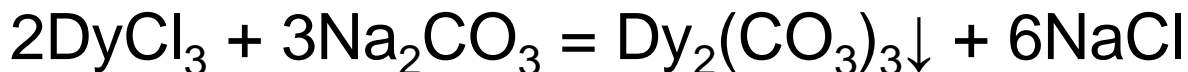


4. Растворимы в воде нитраты, сульфаты, хлориды.

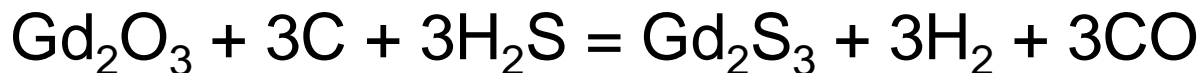
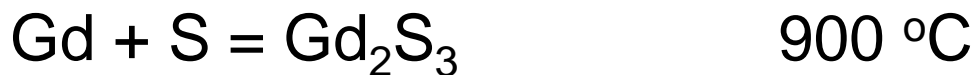


Соединения Ln

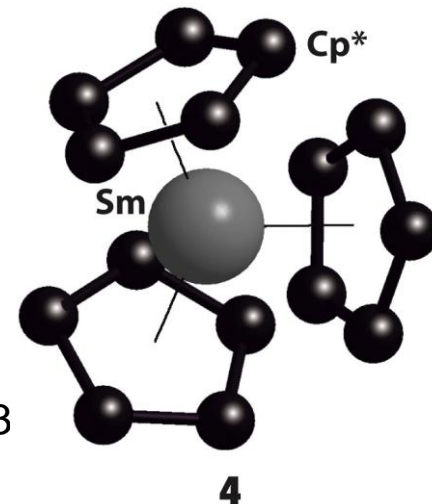
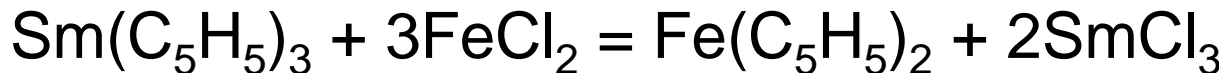
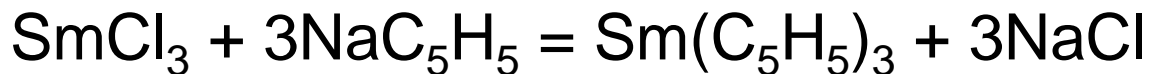
5. Не растворимы в воде фосфаты, оксалаты, карбонаты



6. Сульфиды гигроскопичны

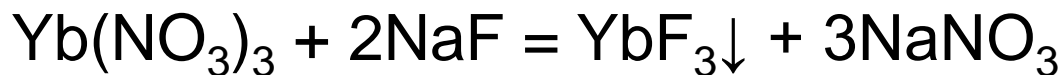


7. Образуют «сэндвичевые» соединения

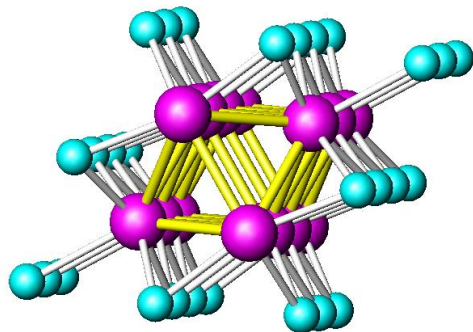


Соединения Ln

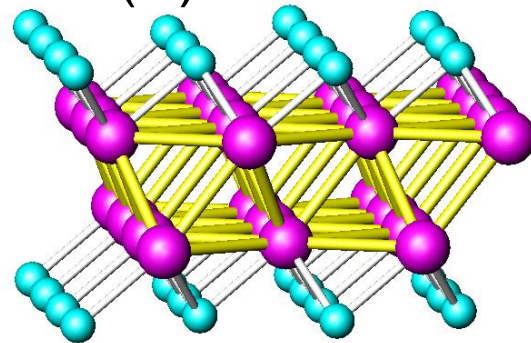
8. Галогениды тугоплавки, фториды нерастворимы



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



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 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$

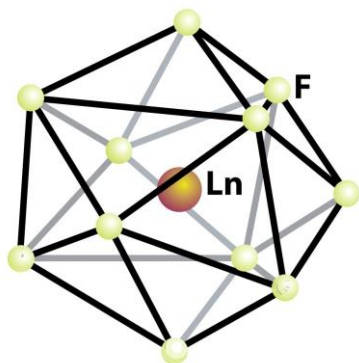
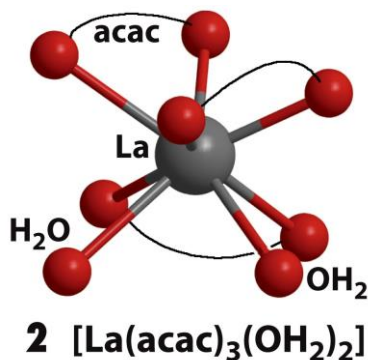
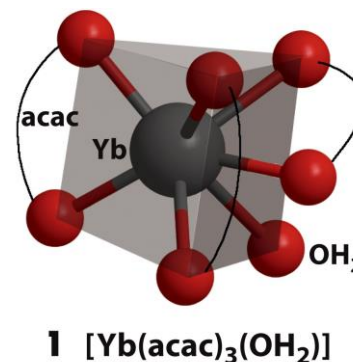


Figure 22-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Welch, and F.A. Armstrong



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



Structure 22-1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Welch, 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

Изменение свойств Ln³⁺



Уменьшается радиус катиона

Увеличивается ковалентность связи

Уменьшается сила основания

Увеличивается стабильность комплексов

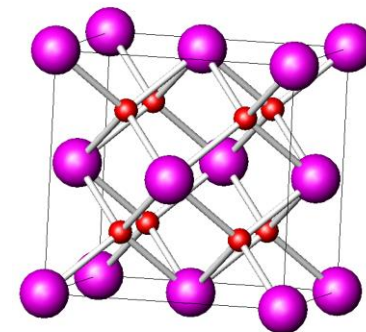
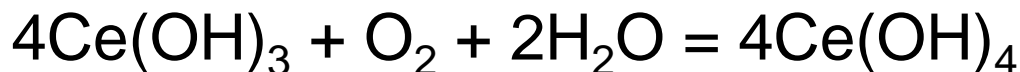
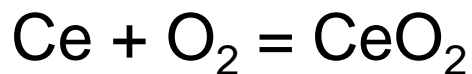
Особенности Ce(IV)

1. CeO₂

Ce⁴⁺: 4f⁰

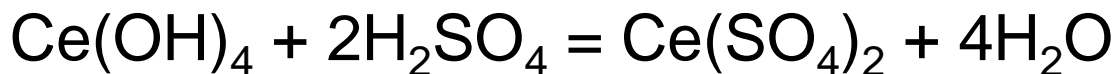
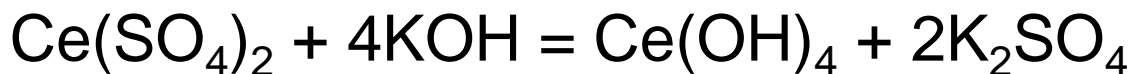
т.пл. 2400 °С, структура флюорита

2. Получение



CeO₂

3. Ce(OH)₄ или CeO₂·xH₂O – амфотерный гидроксид

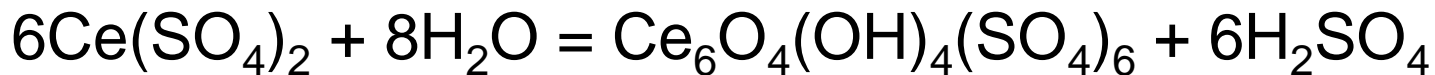


4. Образуются пероксиды

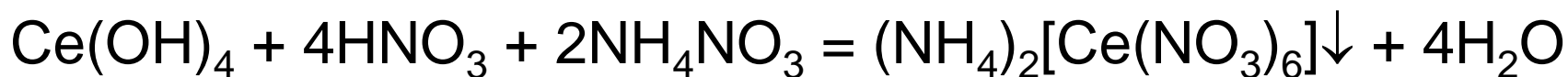


Особенности Ce(IV)

5. Соли Ce(IV) гидролизуются



6. Комплексы Ce(IV) устойчивы



7. Соединения Ce(IV) – сильные окислители



8. $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.72 \text{ V}$

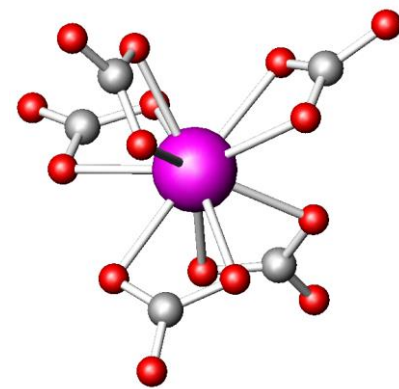
1M HClO_4

$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ V}$

1M HNO_3

$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$

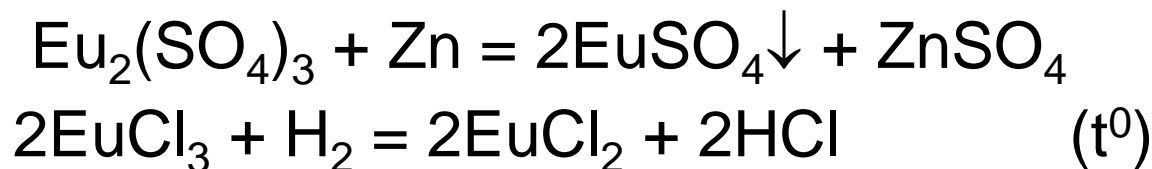
1M H_2SO_4



$[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$

Особенности Eu(II)

1. Получение

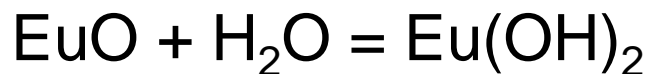


2. EuO – наиболее устойчив

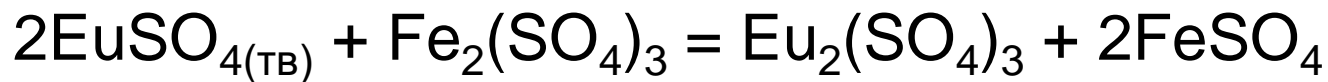
т.пл. 1980 °С, структура NaCl



ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

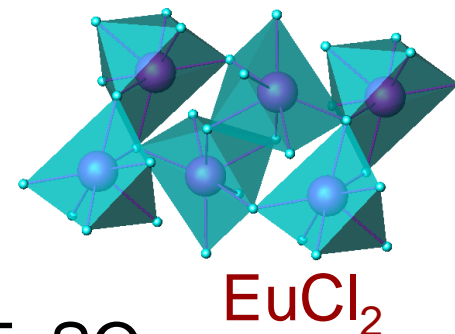
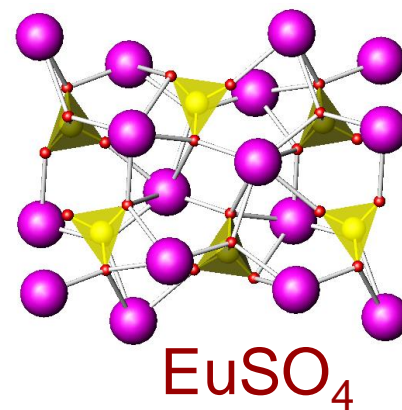


3. Восстановитель: $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.35 \text{ В}$

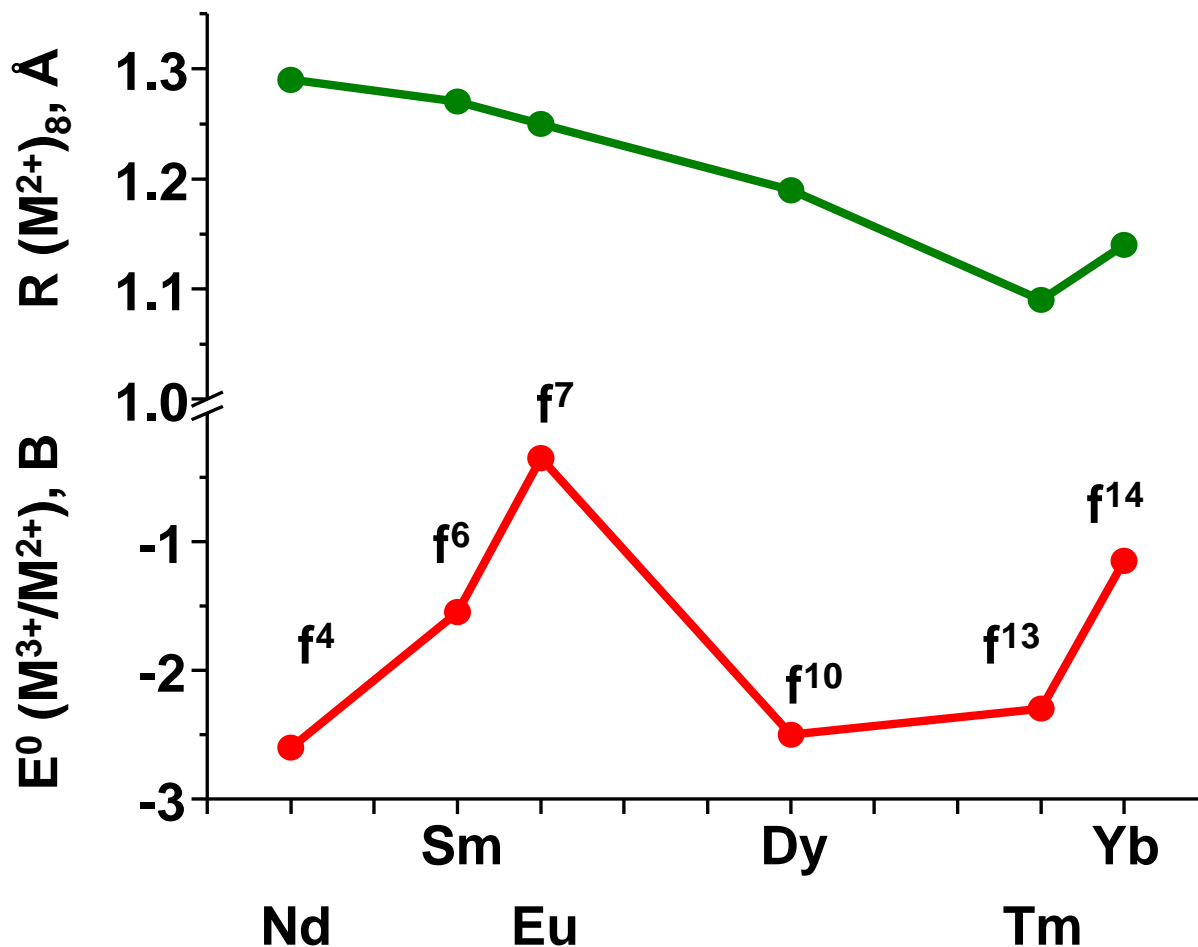


4. Сходство $\text{Eu}(\text{II}) \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{II}), \text{Sr}(\text{II}), \text{Ba}(\text{II})$

Eu²⁺: 4f⁷



Особенности лантаноидов (II)



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

Лантаноиды в природе

Основные минералы:

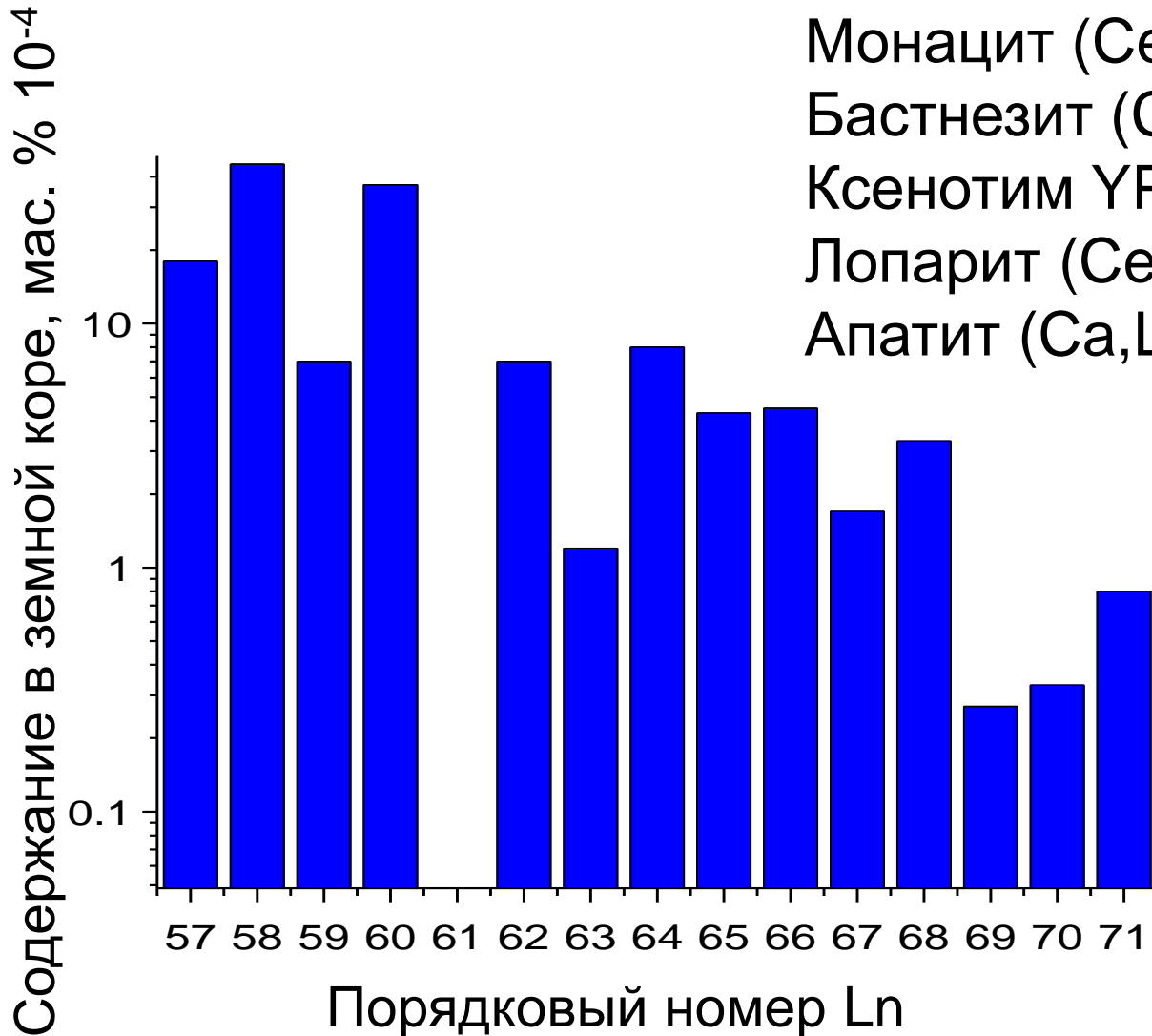
Монацит $(Ce, La, Nd, Y, Th)PO_4$

Бастнезит $(Ce, La, Y)CO_3$

Ксенотим YPO_4

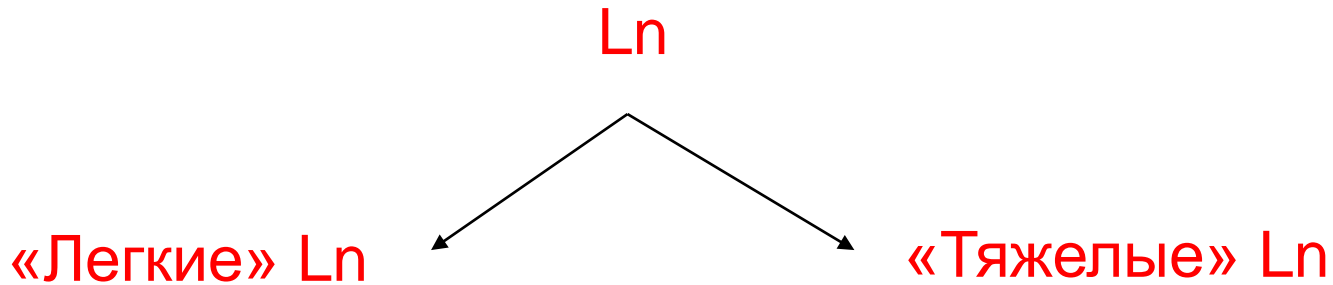
Лопарит $(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$

Апатит $(Ca, Ln)_5(PO_4)_x(F, OH)_y$



Ксенотим

Лантаноиды в природе



Монацит $(Ce, La, Nd, Y, Th)PO_4$

Бастнезит $(Ce, La, Y)CO_3$

Апатит $(Ca, Ln)_5(PO_4)_x(F, OH)_y$

Лопарит $(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$

Ксенотим YPO_4

Гадолинит $Gd_2Fe[Be_2Si_2O_{10}]$

Эвксенит $YNbTiO_6$

La ~ 25%

Ce ~ 35%

Pr ~ 7%

Nd ~ 17%

Sm ~ 5%

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 осажждение двойных солей

Метод 2

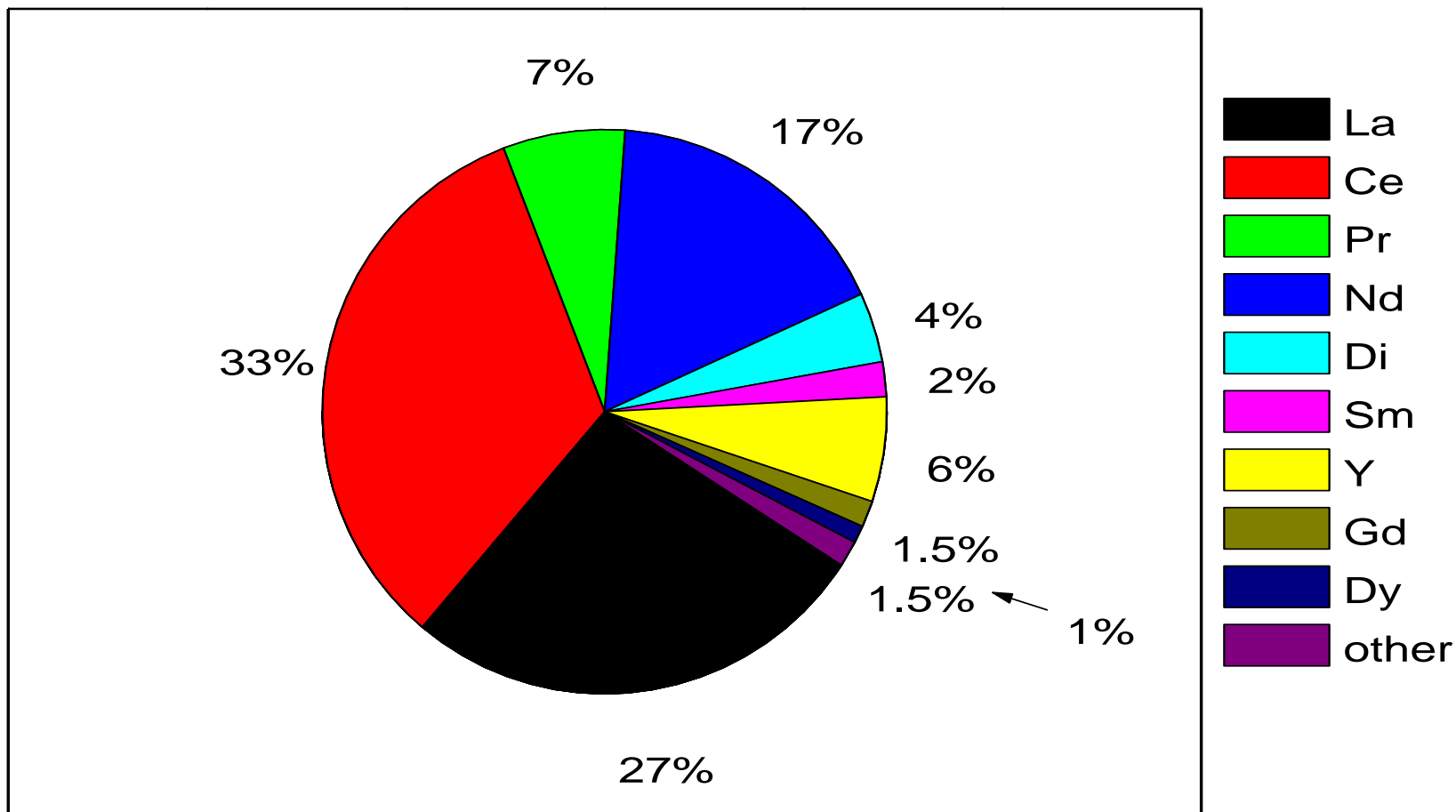
Экстракция трибутилфосфатом

Метод 3

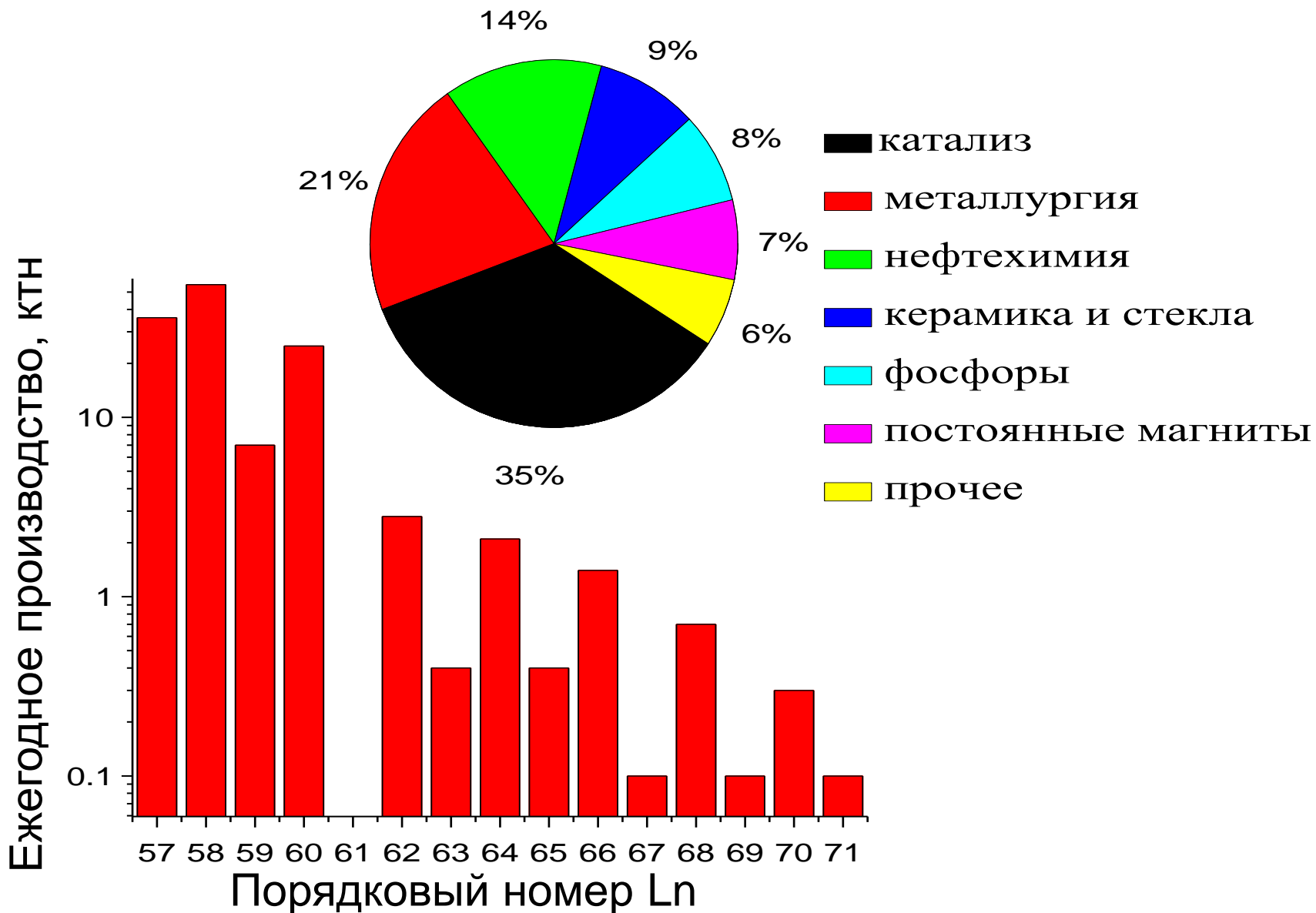
Ионообменная хроматография

Основная реакция выделения: $2\text{LnF}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Ln} + 3\text{CaF}_2$

Производство РЗЭ



Применение Sc, Y, Ln



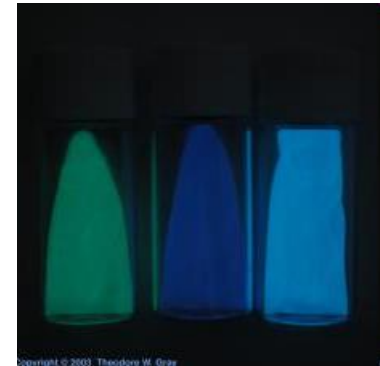
Применение Sc, Y, Ln



Y-флюорит



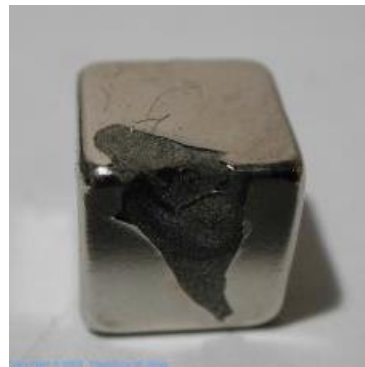
Eu-лампа



$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$



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

5f-металлы – актиноиды

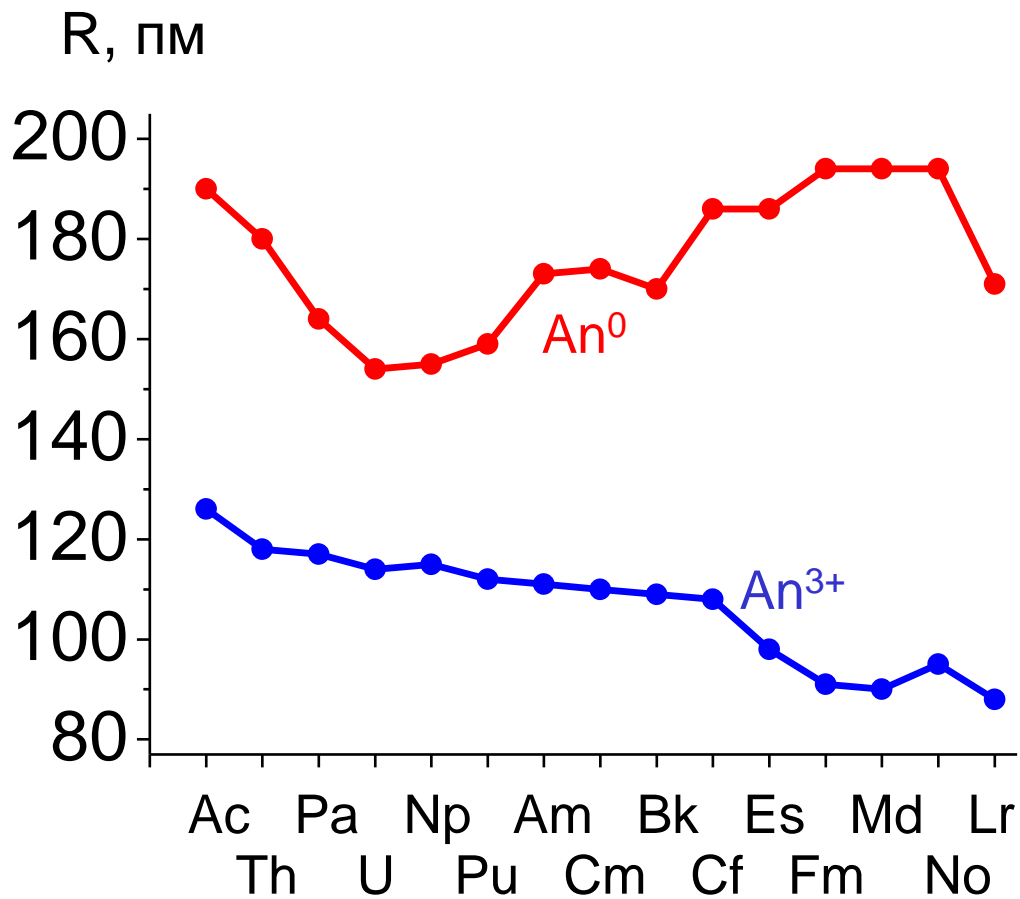
Актиний и актиноиды

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	56 дней	1955
No	102	^{259}No	58 минут	1958
Lr	103	^{262}Lr	216 минут	1961

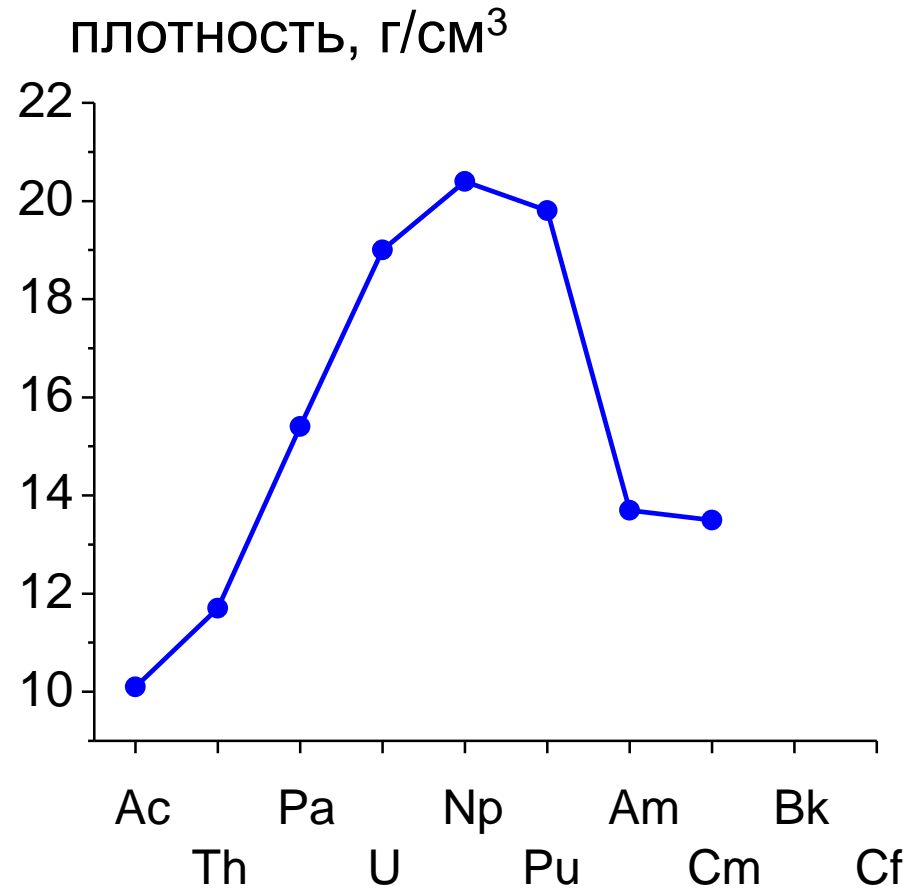
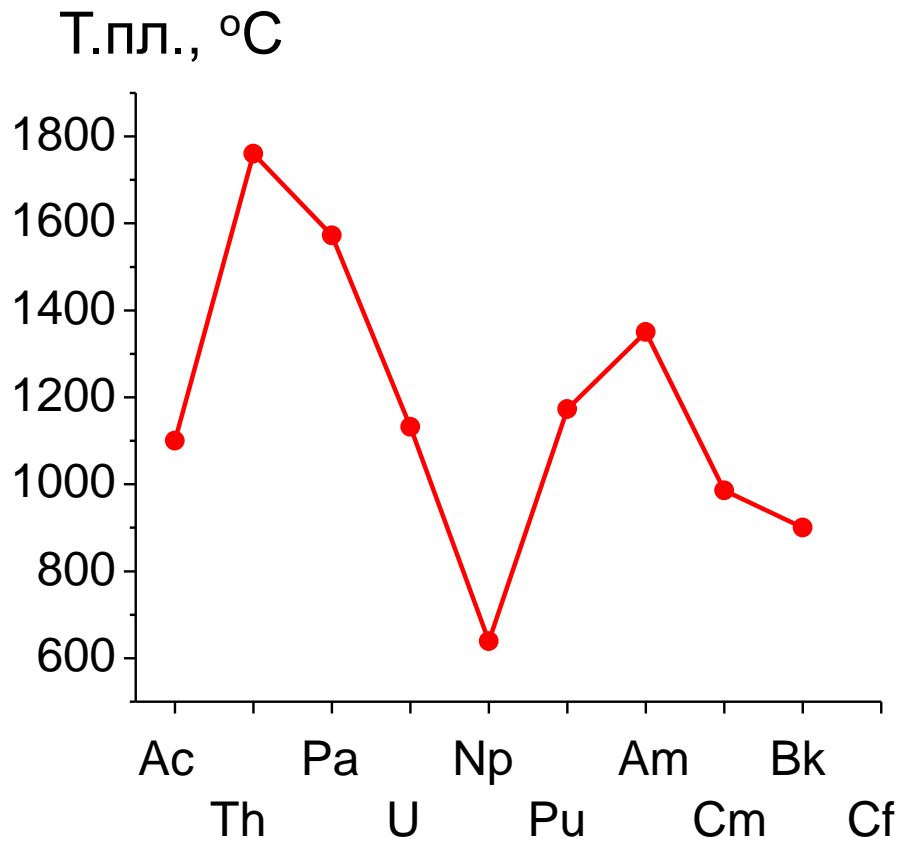
Электронная конфигурация An

	M ⁰ [Rn]	M ³⁺ [Rn]	C.O.		M ⁰ [Rn]	M ³⁺ [Rn]	C.O.
Ac	6d ¹ 7s ²	5f ⁰	3				
Th	6d ² 7s ²	6d ¹	(2),3,4	Bk	5f ⁹ 7s ²	5f ⁸	(2),3,4
Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²	3,4,5	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	5f ⁹	2,3,(4)
U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³	3,4,(5),6	Es	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹⁰	2,3
Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴	(3),4,5,6,7	Fm	5f ¹² 7s ²	5f ¹¹	2,3
Pu	5f ⁶ 7s ²	5f ⁵	3,4,5,6,7,(8)	Md	5f ¹³ 7s ²	5f ¹²	(1),2,3
Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁶	2,3,4,5,6,(7)	No	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹³	2,3
Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷	2,3,4,(5)	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴	3

Атомные и ионные радиусы An



Изменение свойств актиноидов



Обзор актиноидов

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

Различия лантаноидов и актиноидов

1. Актиноиды не имеют стабильных изотопов
2. $4f$ -орбитали не принимают участия в ковалентной связи, $5f$ -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

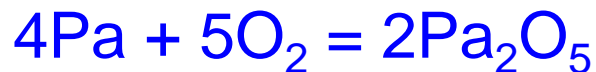
1. Хорошо изучены свойства металлов от **Ac** до **Cf**.
Химия **Lr** почти не исследована.
2. Наиболее подробно изучена химия **Th** и **U**
3. Все металлы серебристые, темнеют на воздухе.
4. Для всех металлов известно много полиморфных модификаций.
5. Все металлы относительно плохо проводят электрический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

Свойства металлов

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



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



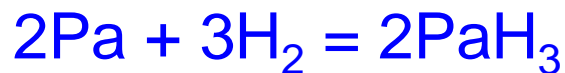
(t°)

Pa^V



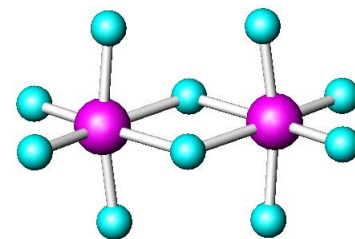
(t°)

Pa^V



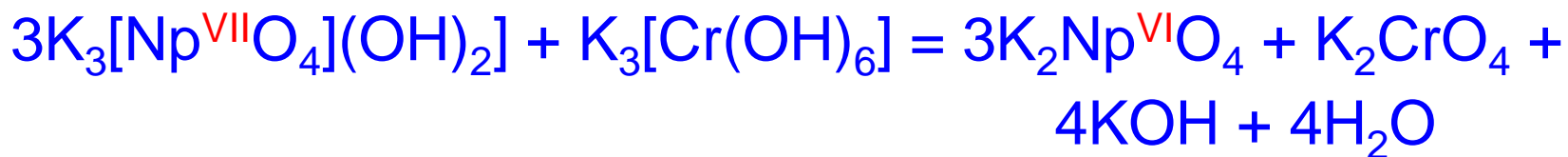
(t°)

Pa^{III}



PaBr₅

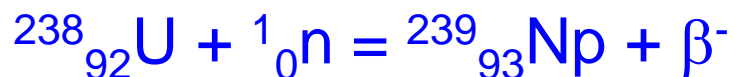
9. Максимальная с.о. наиболее устойчива для **Np** (+7)



Получение актинидов

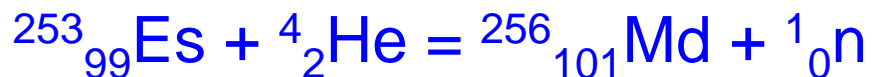
1. Только **Th** и **U** получают химическими методами
2. Остальные элементы получают в результате ядерного синтеза

Бомбардировка нейтронами:



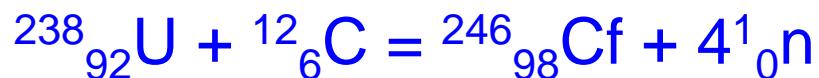
Гленн
Сиборг
1912-1999

Бомбардировка α -частицами:



Георгий
Флёров
1913-1990

Бомбардировка ядрами углерода:



Получение тория

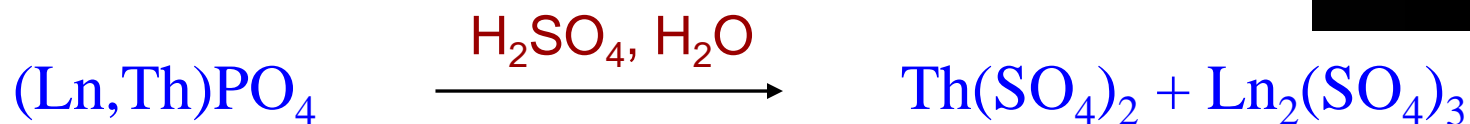
Th распространен так же, как и свинец (0.0001 мас.%)

Основные минералы:

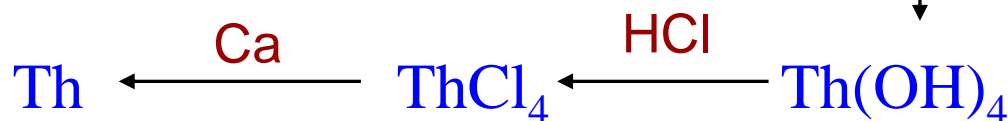
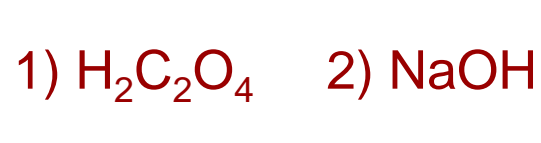
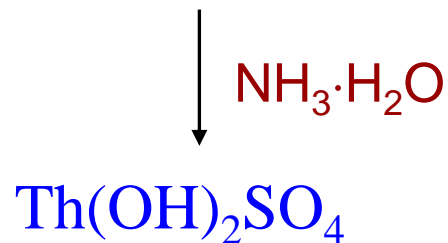
монацит $(Ln,Th)PO_4$, *торит* $Th(SiO_4)_2$



МОНАЦИТ



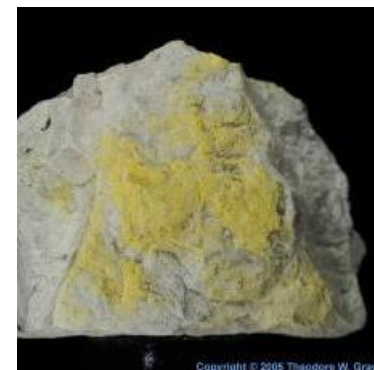
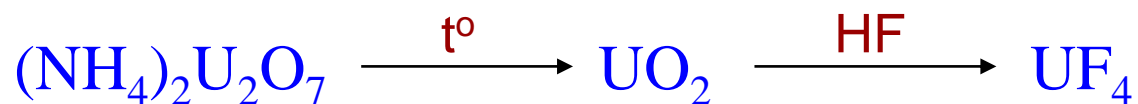
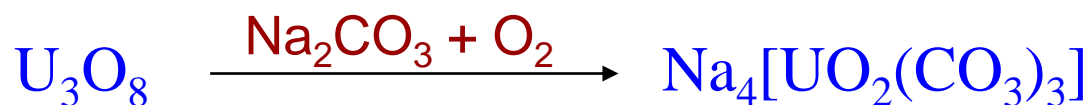
ТОРИТ



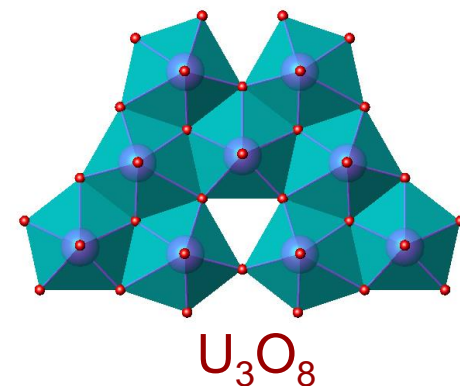
Получение урана

U в 2 раза меньше в земной коре, чем Th

Основные минералы *карнотит* и *урановая смолка*



карнотит

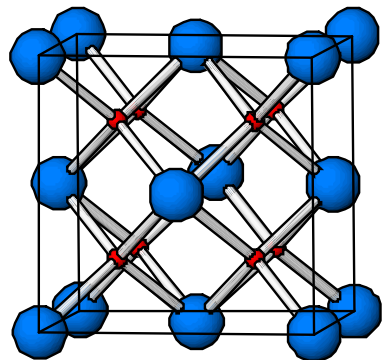
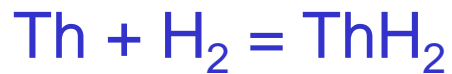
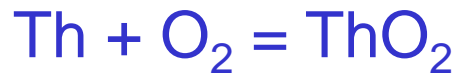


Химия тория

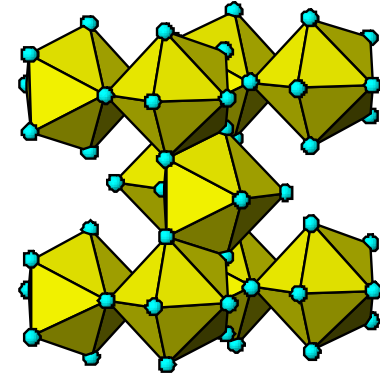
1. Реагирует с кислотами



2. Реагирует с неметаллами



ThO₂
ThH₂



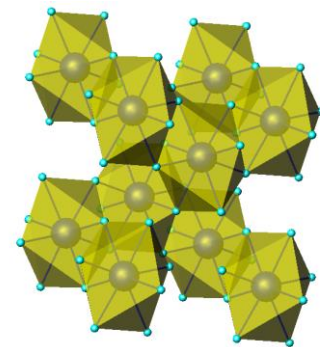
ThCl₄

Th^{IV}

Th^{IV}

Th^{IV}

Th^{II}



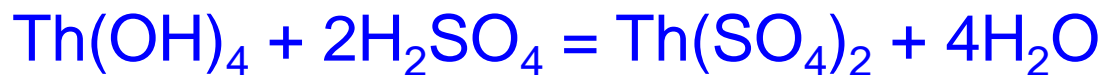
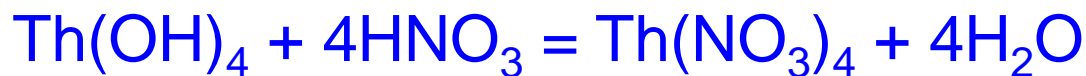
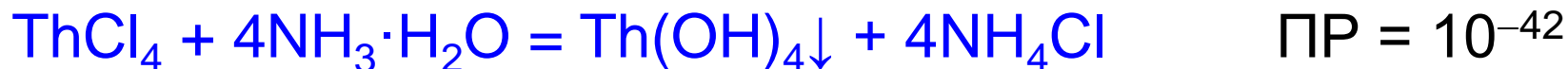
ThBr₄

Оксид и гидроксид тория

1. Оксид тугоплавок



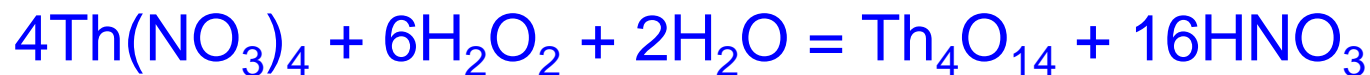
2. Гидроксид Th^{IV} нерастворим в воде



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



4. Известны пероксиды



Галогениды тория

	ThF_4	ThCl_4	ThBr_4	ThI_4
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Желтый
Т.пл., °С	1070	770	678	566
Т.кип., °С	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



Комплексы тория

Высокие координационные числа

К.ч. = 7



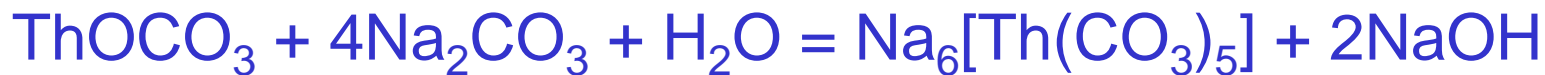
К.ч. = 8



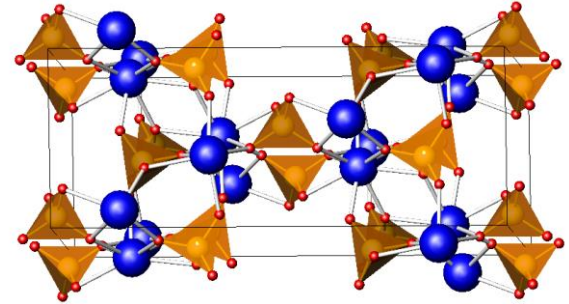
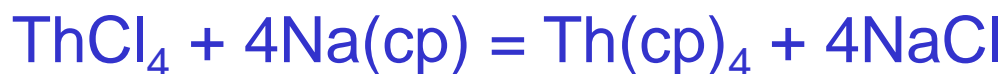
К.ч. = 9



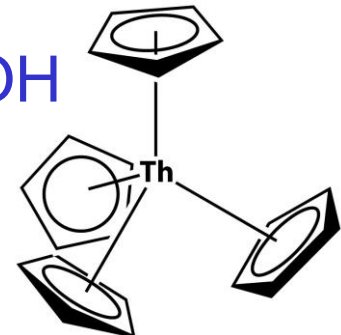
К.ч. = 10



К.ч. = 20



$[\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3]^-$



9 Th(Cp)₄

Восстановление тория(IV)

1. Реакции сопропорционирования



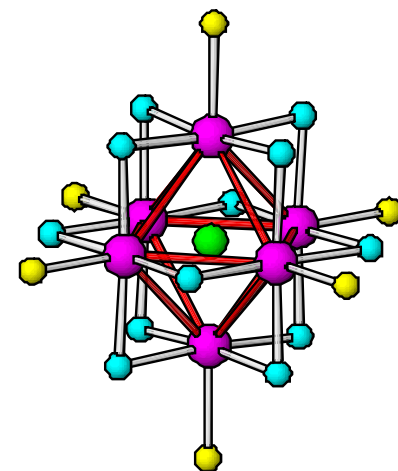
2. Реакции тория с неметаллами



3. Восстановление солей Th^{IV}



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



$\text{Th}_6(\text{Fe})\text{Br}_{15}$

Химия урана

1. Уран – активный металл



медленно при н.у.



выше 200 °С бурно

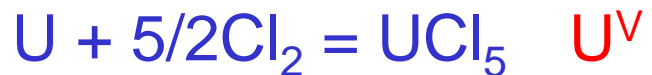


(t°)

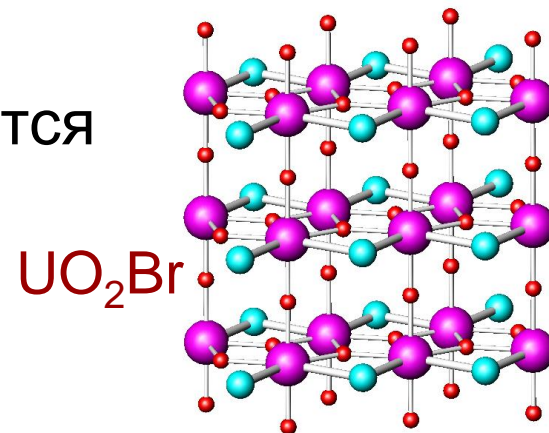


$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

2. Реакции с галогенами



легко разлагается



3. Реакции с кислотами

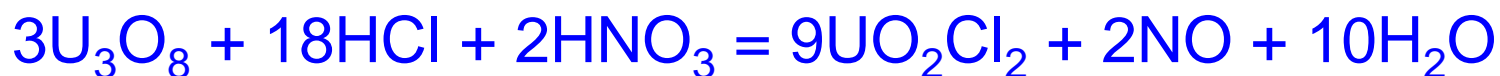


Соединения урана(VI)

1. UF_6 – окислитель и фторирующий агент



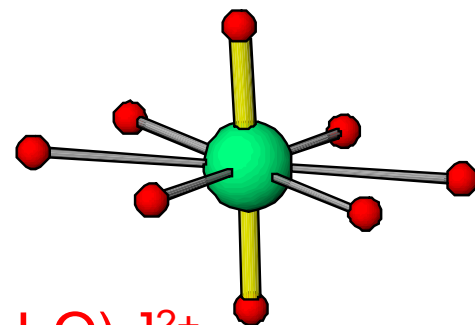
2. Кислородные соединения U^{VI} устойчивы



3. Пероксид U^{VI}



$$d(\text{U} \equiv \text{O}) = 188 \text{ пм}, \quad d(\text{U} - \text{O}) = 223 \text{ пм}$$

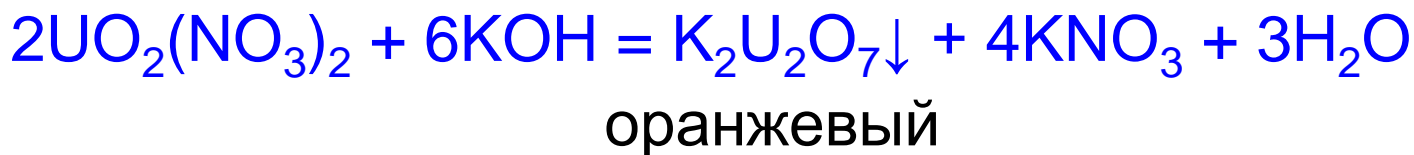
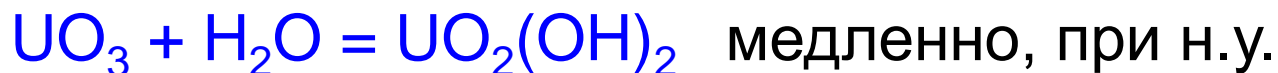


Соединения урана(VI)

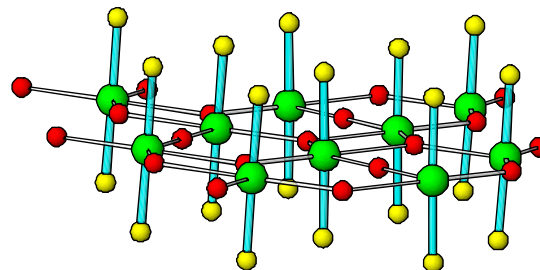
4. Оксид и гидроксид U^{VI}



Амфотерность:

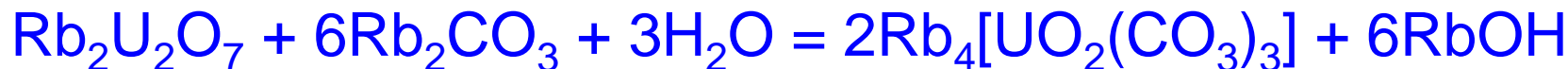


Анион $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ в $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$

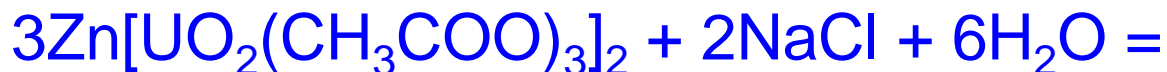


Комплексы урана(VI)

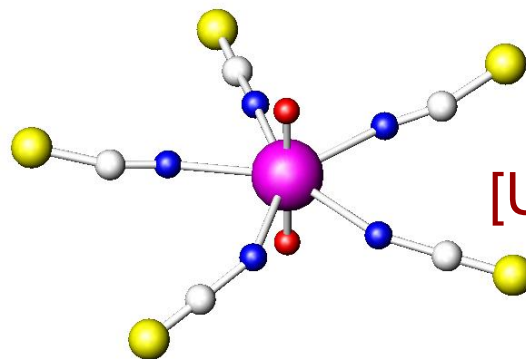
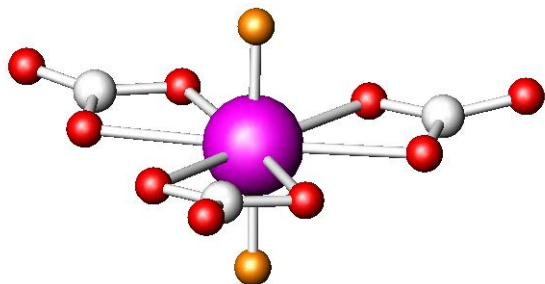
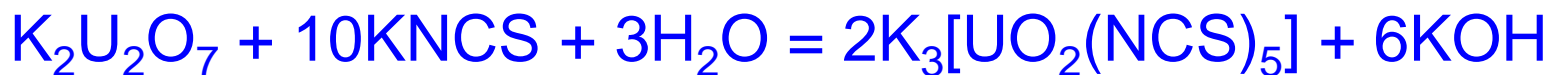
Комплексы U^{VI} делают уран похожим на d-металлы



желтый, растворим



желтый осадок



Соединения урана в низких с.о.

1. Оксиды



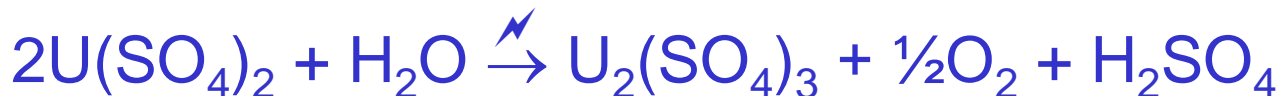
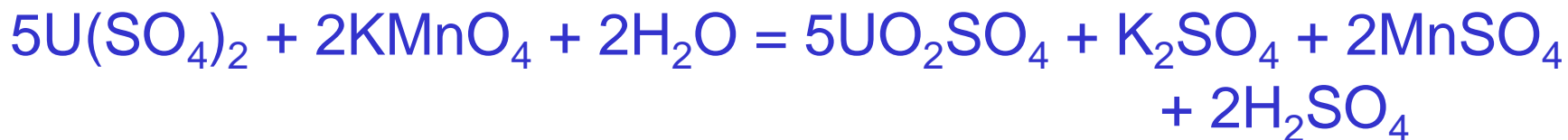
UO_2 темно-коричневый, т.пл. = 2775 °С

2. Свойства U^{IV}



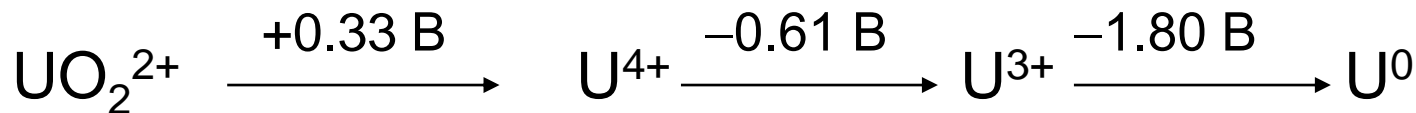
$\text{U}(\text{OH})_4$ растворим только в кислотах

3. Окисление и восстановление U^{IV}

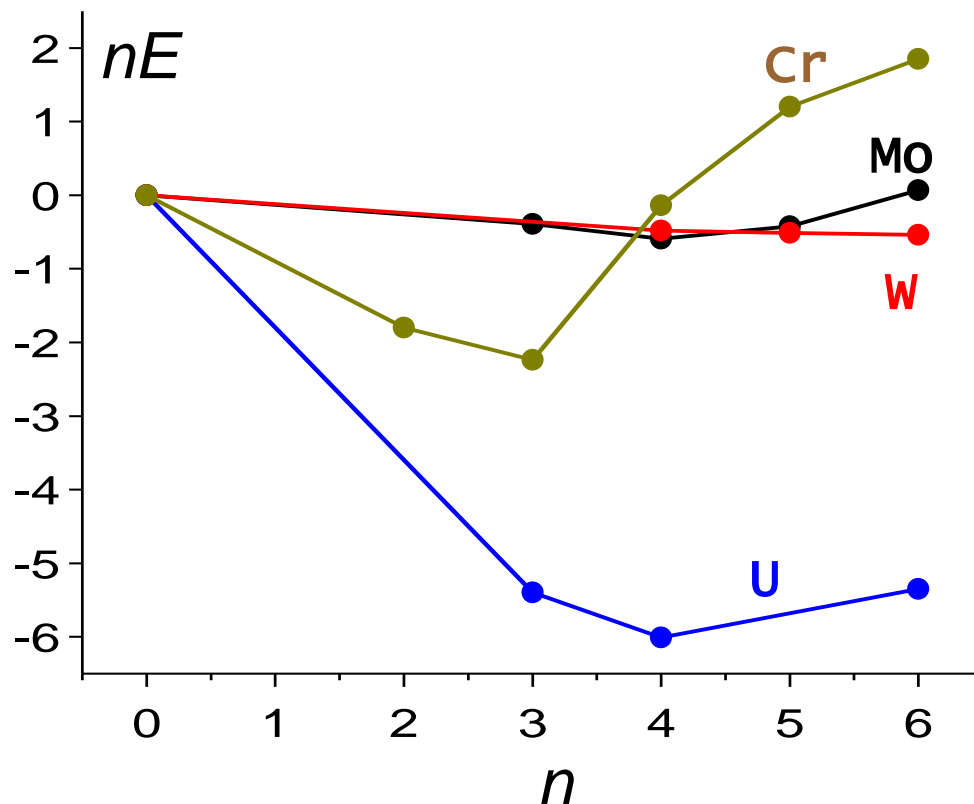


Red/Ox свойства соединений урана

1. Диаграмма Латимера для pH = 0



2. Диаграмма Фроста для pH = 0



Химия нептуния

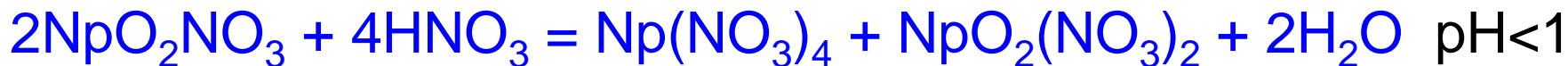
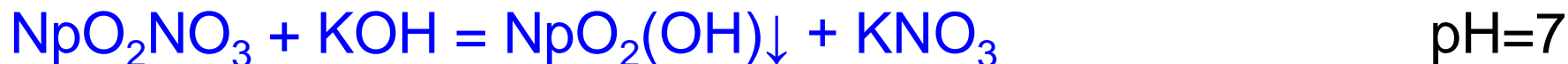
1. Известны все степени окисления **Np** от +3 до +7.

Наиболее устойчив в растворах **Np⁺⁵**

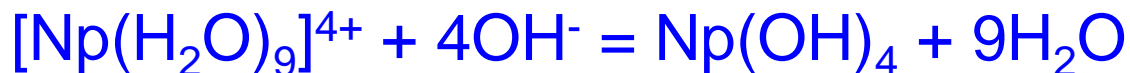
При окислении на воздухе образуется **NpO₂** (тип CaF₂)



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

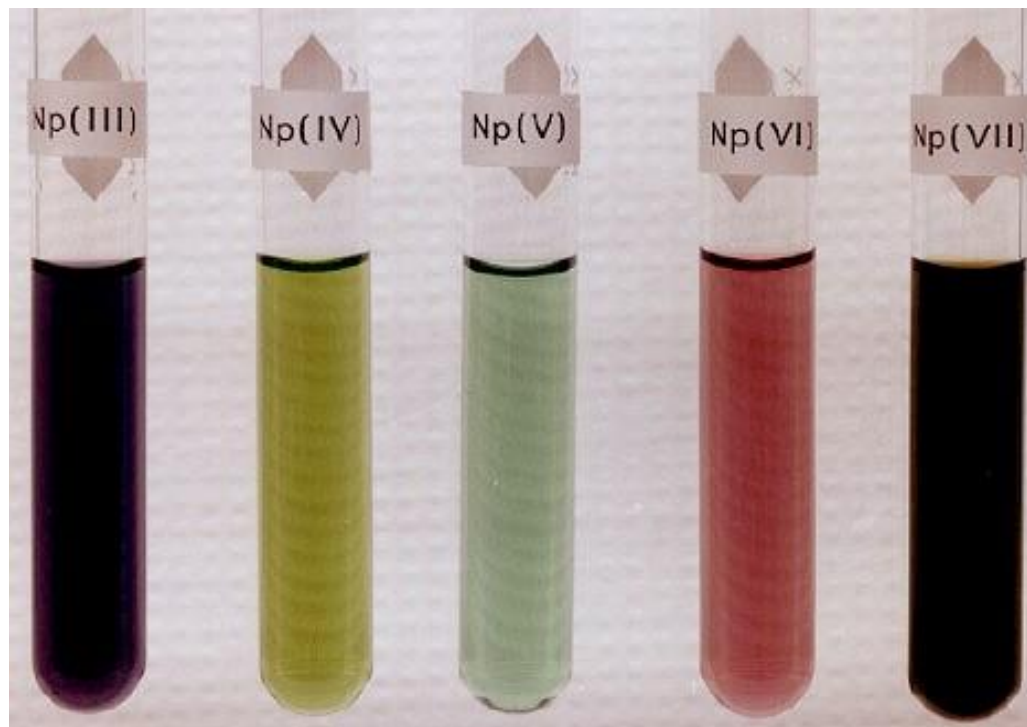
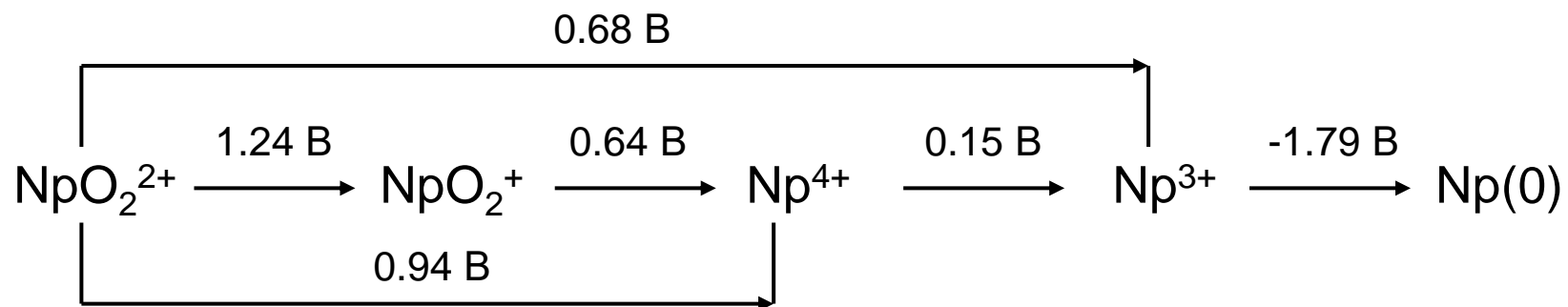


3. **Np^{III}** и **Np^{IV}** похожи на *f*-металлы:



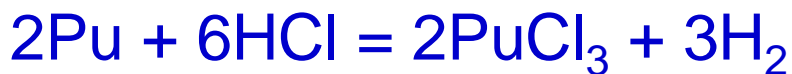
Химия нептуния

4. Диаграмма Латимера для Np



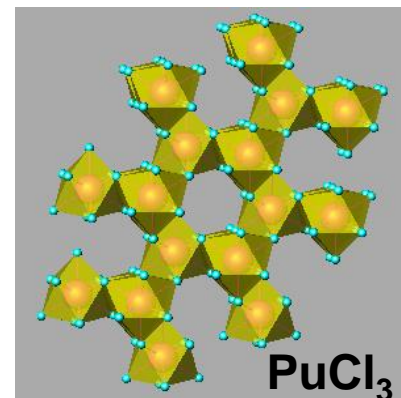
Химия плутония

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



Соли Pu^{3+} окрашены в зеленый цвет

Растворы $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ – в фиолетовый



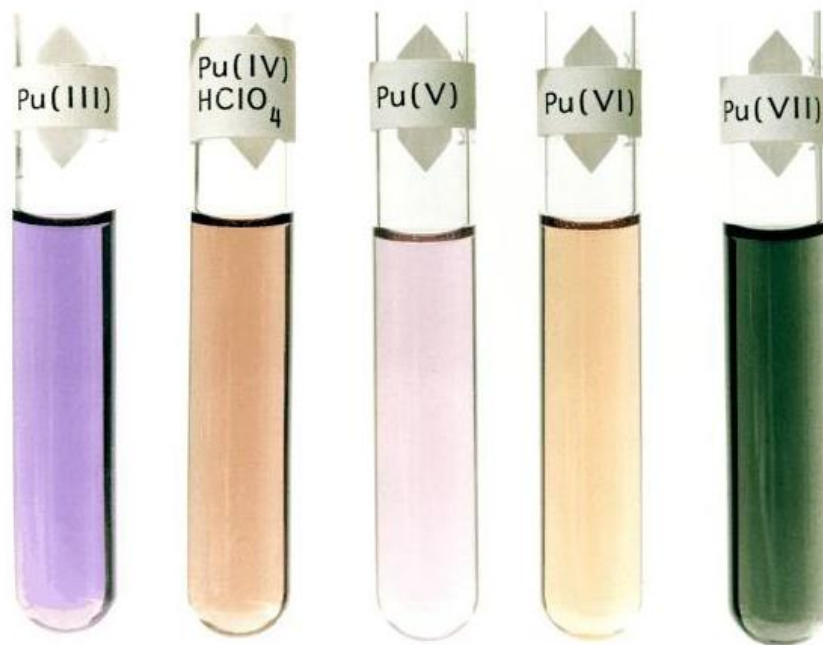
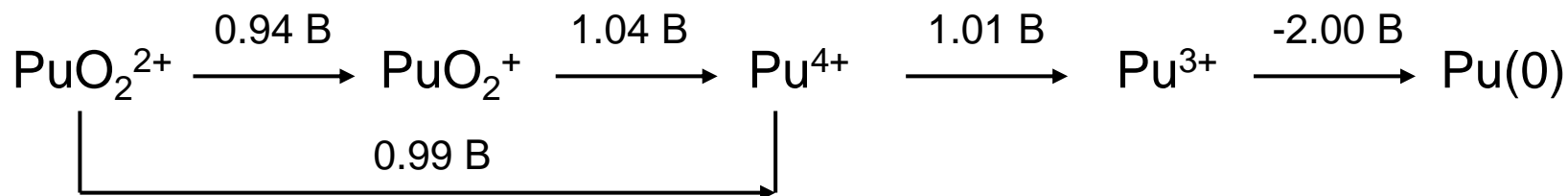
2. **Pu** демонстрирует наибольшее разнообразие с.о.



3. Наиболее устойчивые степени окисления +3 и +4

Химия плутония

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



Радиоактивность An



Фукусима (2011)



Чернобыль (1986)