

f -элементы

Лантаноиды и актиноиды


f-элементы в Периодической системе



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

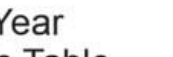


International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements



H	1	He	2
1,00794 Водород Hydrogen	+1	4,0026 Гелий Helium	0

Li	3	Be	4
6,941 Литий Lithium	+1	9,0122 Бериллий Beryllium	+2

Na	11	Mg	12
22,9898 Натрий Sodium	+1	24,305 Магний Magnesium	+2

K	19	Ca	20
39,0983 Калий Potassium	+1	40,078 Кальций Calcium	+2

Rb	37	Sr	38
85,4678 Рубидий Rubidium	+1	87,62 Стронций Strontium	+2

Cs	55	Ba	56
132,9055 Цезий Caesium	+1	137,327 Барий Barium	+2

Fr	87	Ra	88
[223] Франций Francium	+1	226,0254 Радий Radium	+2

B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10
10,811 Бор Boron	+3	12,0107 Углерод Carbon	+4	14,0067 Азот Nitrogen	-3 +4	15,9994 Кислород Oxygen	-2	18,9984 Фтор Fluorine	-1	20,1797 Неон Neon	0

Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18
26,9815 Алюминий Aluminium	+3	28,0855 Кремний Silicon	+4	30,9738 Фосфор Phosphorus	+5	32,066 Сера Sulfur	+6	35,4527 Хлор Chlorine	-1	39,948 Аргон Argon	0

Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36
69,723 Галлий Gallium	+3	72,63 Германий Germanium	+4	74,9216 Мышьяк Arsenic	+3	78,96 Селен Selenium	+4	79,904 Бром Bromine	-1	83,798 Криптон Krypton	+2

In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54
114,818 Индий Indium	+3	118,71 Олово Tin	+4	121,76 Сурьма Antimony	+3	127,6 Теллур Tellurium	+4	126,9045 Йод Iodine	-1	131,29 Ксенон Xenon	+6

Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86
204,3833 Таллий Thallium	+1	207,2 Свинец Lead	+2	208,9804 Висмут Bismuth	+3	208,98 Полоний Polonium	+4	[210] Астат Astatine	-1	[222] Радон Radon	+2

Nh	113	Fl	114	Mc	115	Lv	116	Ts	117	Og	118
[286] Нихоний Nihonium	+3	[289] Флеровий Flerovium	+4	[289] Московский Moscovium	+5	[293] Ливерморий Livermorium	+6	[294] Теннессин Tennessee	-1	[294] Оганессон Oganesson	0

Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71
140,116 Церий Cerium	+3	140,9077 Прасеодим Praseodymium	+3	144,24 Неодим Neodymium	+3	[145] Прометий Promethium	+3	150,36 Самарий Samarium	+3	151,964 Европий Europium	+3	157,25 Гадолиний Gadolinium	+3	158,9253 Тербий Terbium	+3	162,5 Диспрозий Dysprosium	+3	164,9303 Гольмий Holmium	+3	167,26 Эрбий Erbium	+3	168,9342 Тим Thulium	+3	173,045 Иттербий Ytterbium	+3	174,967 Лютеций Lutetium	+3

Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lr	103
232,0381 Торий Thorium	+4	231,0359 Протактиний Protactinium	+5	238,0289 Уран Uranium	+6	237,0482 Нептуний Neptunium	+5	[244] Плутоний Plutonium	+4	[243] Америций Americium	+3	[247] Кюрий Curium	+3	[247] Берклий Berkelium	+3	[251] Калифорний Californium	+3	[252] Эйнштейний Einsteinium	+3	[257] Фермий Fermium	+3	[258] Менделевий Mendelevium	+3	[259] Нобелий Nobelium	+2	[260] Лоуренсий Lawrencium	+3

4f
5f

v 1.1

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

f-металлы

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

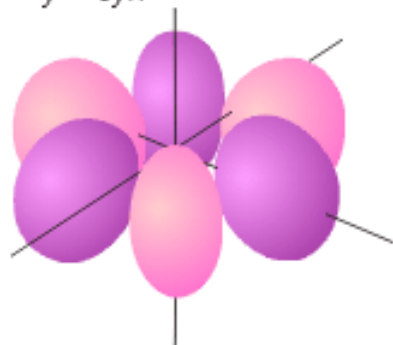
5f-металлы – актиноиды

f -металлы

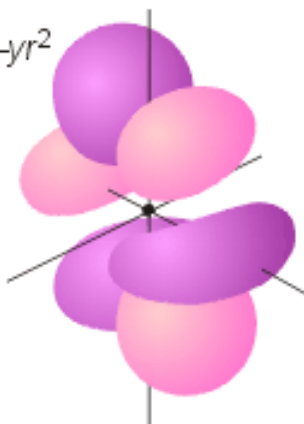
1. Заполняется f -подуровень $n-2$ периода
2. Лантаноиды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{4+} , Eu^{2+}
3. Лантаноиды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиноиды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиноиды, а также Pm радиоактивны
6. Для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

f-орбитали

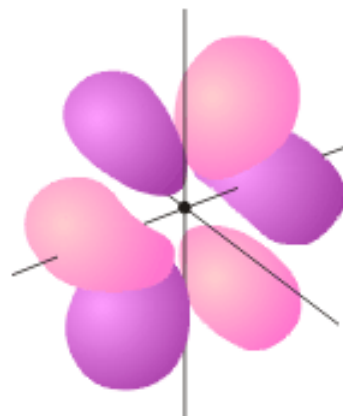
$$4f_{y^3-3yx^2}$$



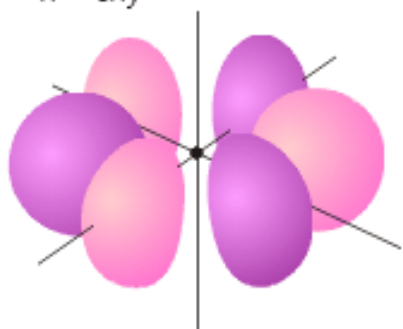
$$4f_{5yz^2-yr^2}$$



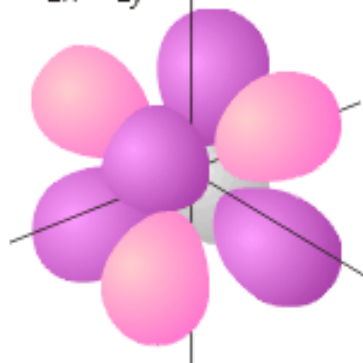
$$4f_{5xz^2-3xr^2}$$



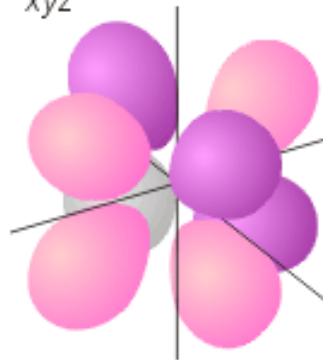
$$4f_{x^3-3xy^2}$$



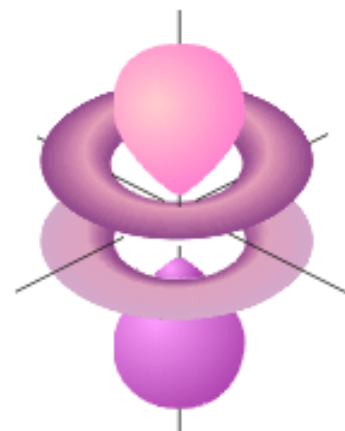
$$4f_{zx^2-zy^2}$$



$$4f_{xyz}$$



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



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

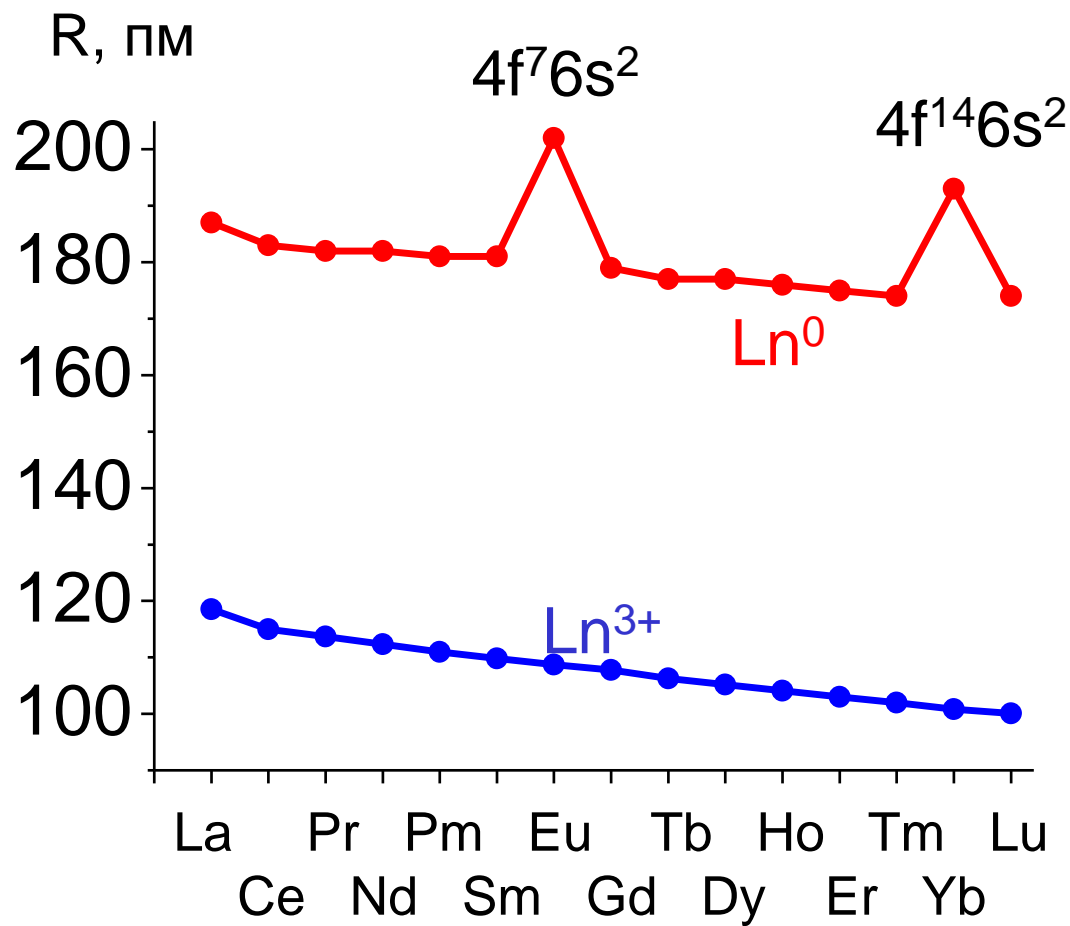
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

Электронная конфигурация Ln

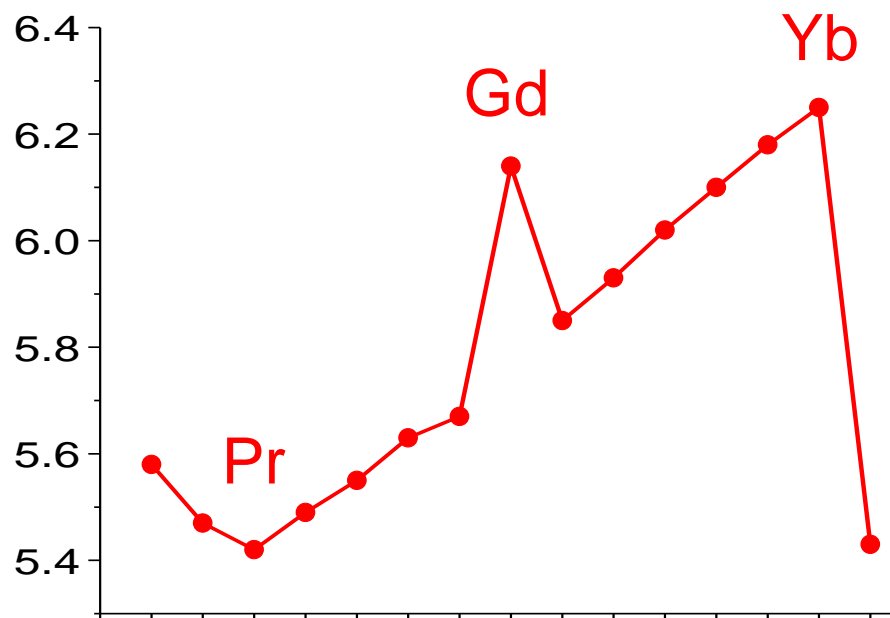
M	M ⁰	M ³⁺	с.о.
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	3
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3, 4
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3, 4
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	(2), 3
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	3
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2, 3
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2, 3
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3, 4
Dy	[Xe]4f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

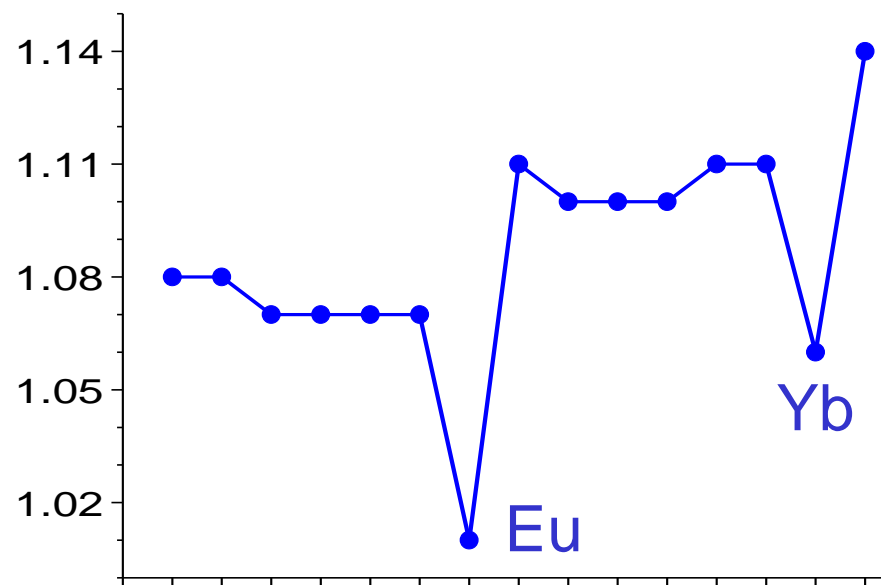


Свойства элементов

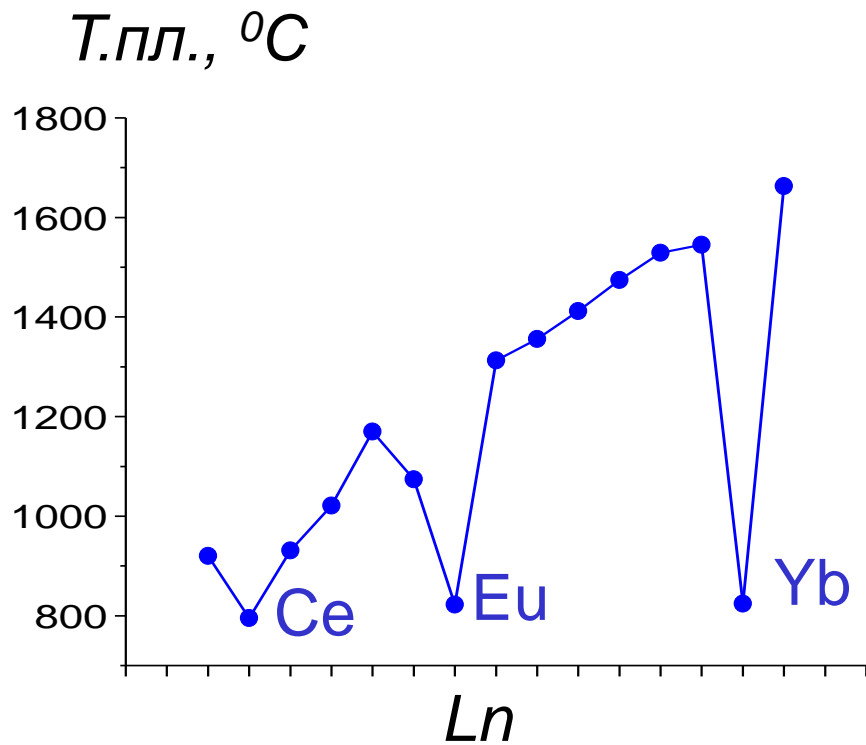
I_1 , eV



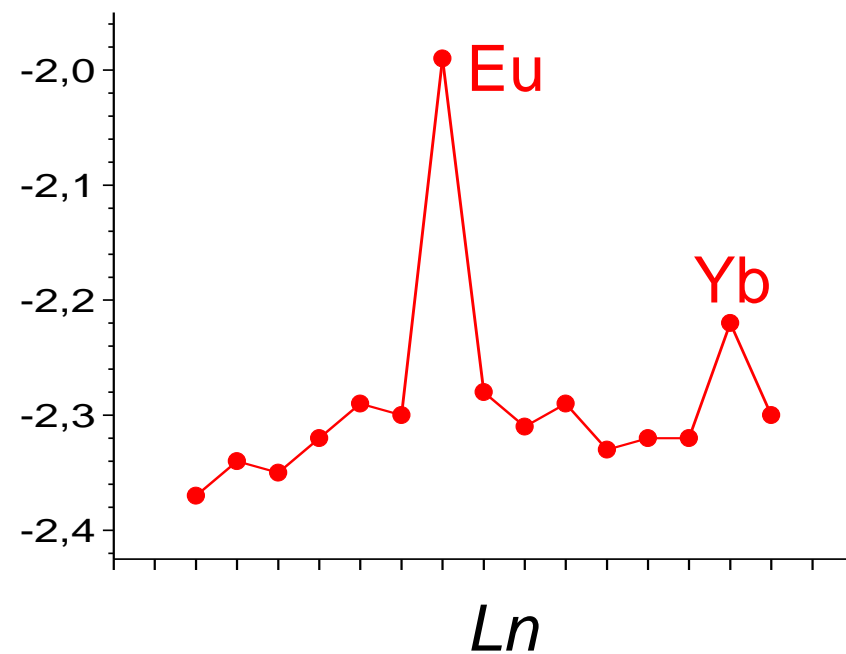
χ^{A-R}



Физические свойства Ln



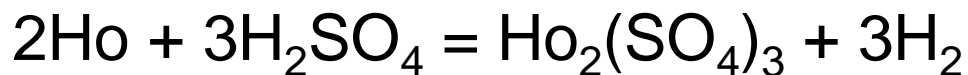
$E(M^{3+}/M^0), V$



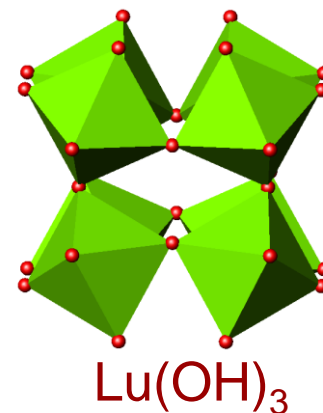
Химические свойства Ln

1. Химическая активность убывает по ряду La→Lu

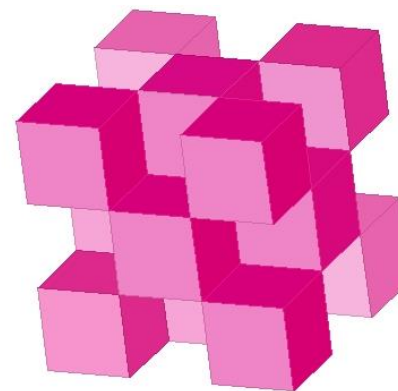
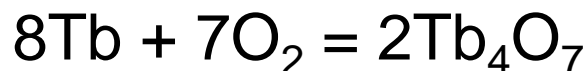
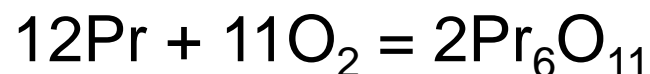
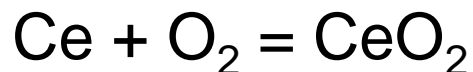
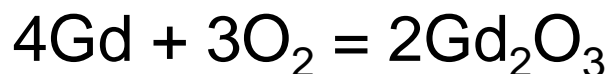
2. Растворяются в кислотах



3. Окисляются влагой воздуха

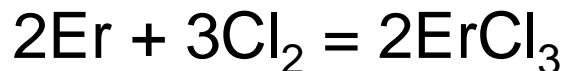


4. Реагируют с кислородом при нагревании

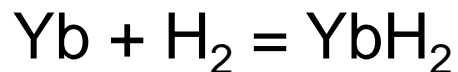
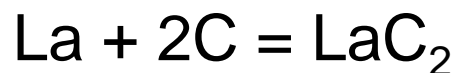
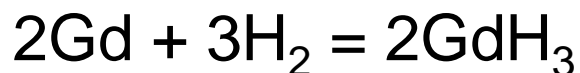


Химические свойства Ln

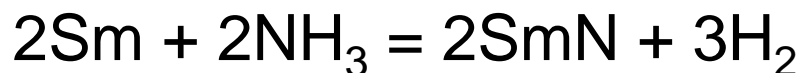
5. Реагируют с галогенами при нагревании



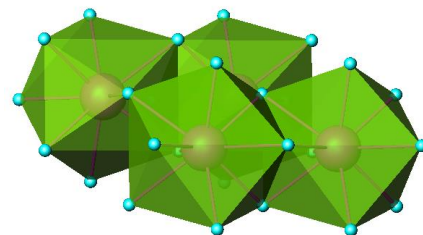
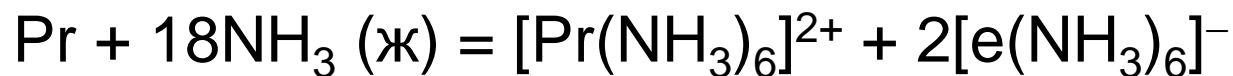
6. Реагируют с халькогенами, углеродом, кремнием, бором, фосфором, водородом при нагревании



7. Реагируют с аммиаком при нагревании



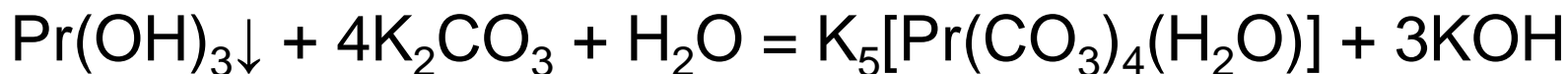
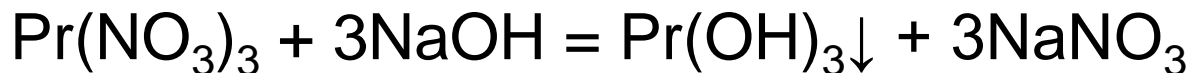
8. Растворяются в жидком аммиаке



NdCl_3

Соединения Ln

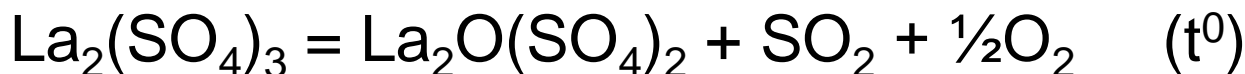
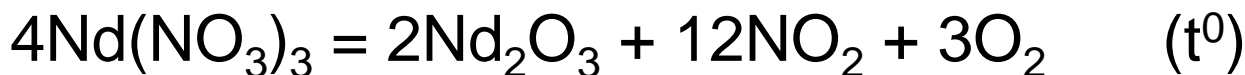
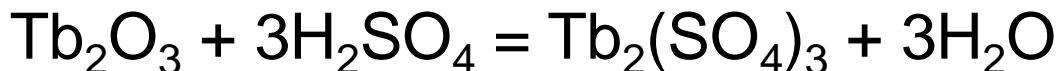
1. Образуют тугоплавкие оксиды Ln_2O_3 и гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$
2. Сила оснований уменьшается в ряду $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$



3. Сильные основания, только тяжелые Ln образуют гидроксокомплексы

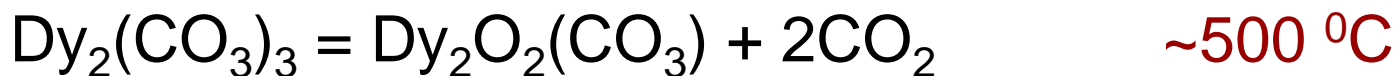
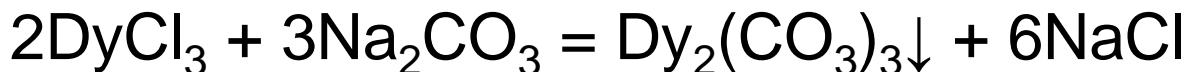


4. Растворимы в воде нитраты, сульфаты, хлориды.

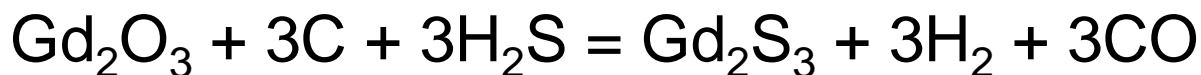
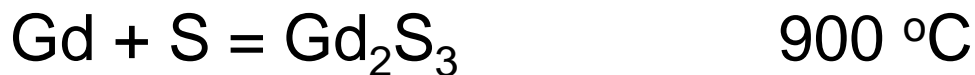


Соединения Ln

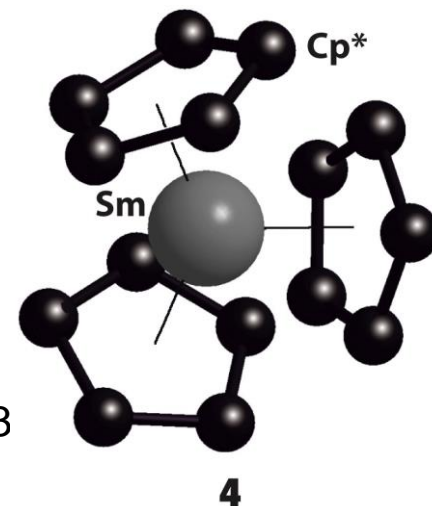
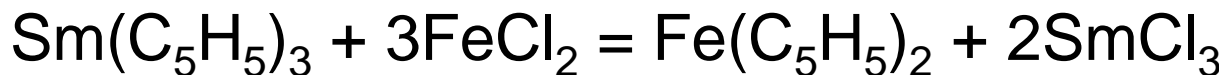
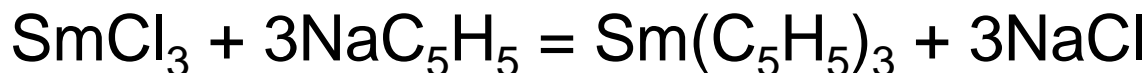
5. Не растворимы в воде фосфаты, оксалаты, карбонаты



6. Сульфиды гигроскопичны

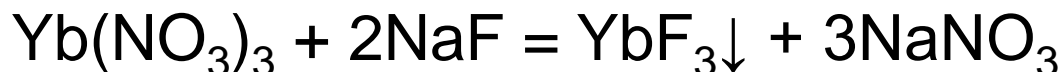


7. Образуют «сэндвичевые» соединения

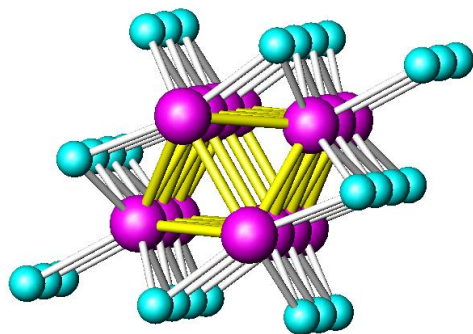


Соединения Ln

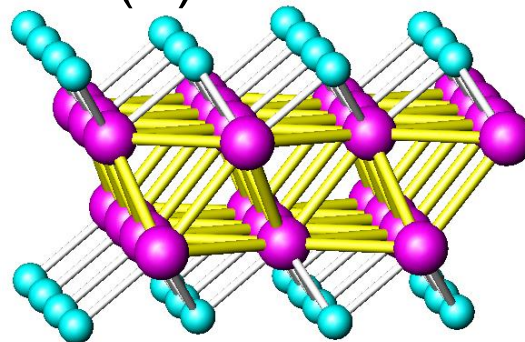
8. Галогениды тугоплавки, фториды нерастворимы



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

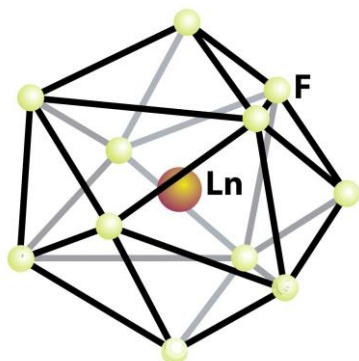
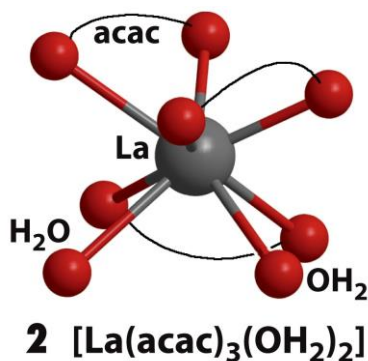
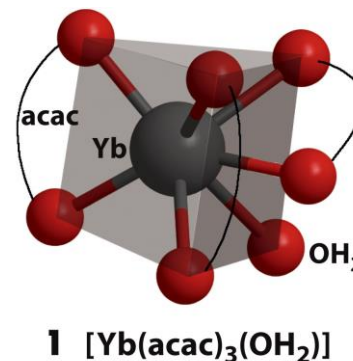


Figure 22-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong



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. Weiler, 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. Weiler, 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



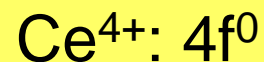
PrCl_3



NdCl_3

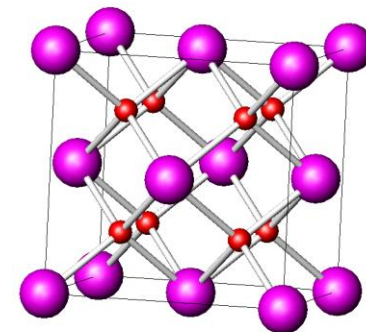
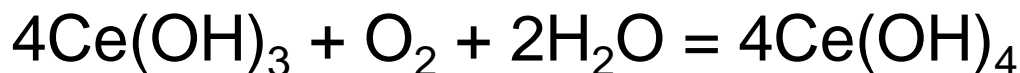
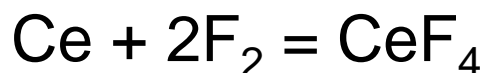
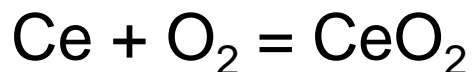
Особенности Ce(IV)

1. CeO₂



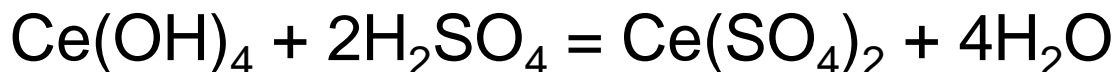
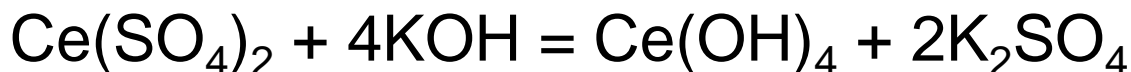
т.пл. 2400 °С, структура флюорита

2. Получение



CeO₂

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

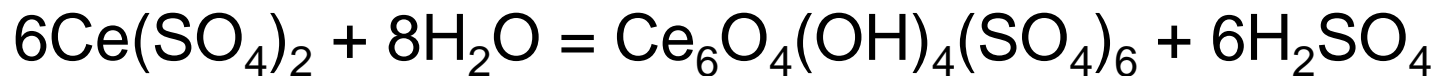


4. Образуются пероксиды

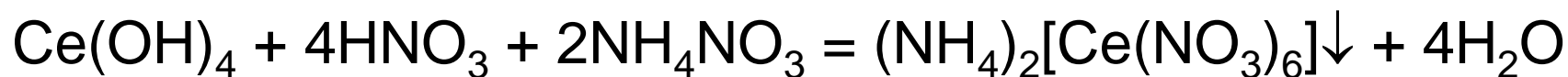


Особенности Ce(IV)

5. Соли Ce(IV) гидролизуются



6. Комплексы Ce(IV) устойчивы



7. Соединения Ce(IV) – сильные окислители



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

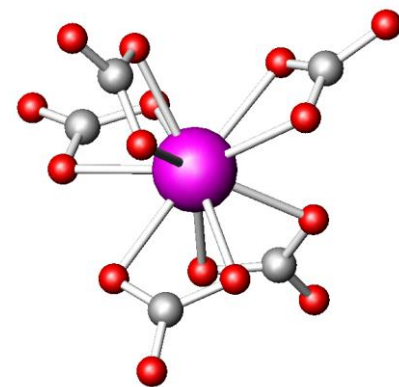
1M HClO_4

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

1M HNO_3

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

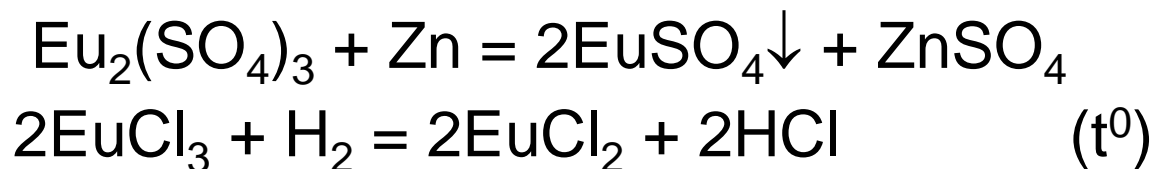
1M H_2SO_4



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

Особенности Eu(II)

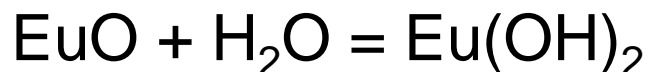
1. Получение



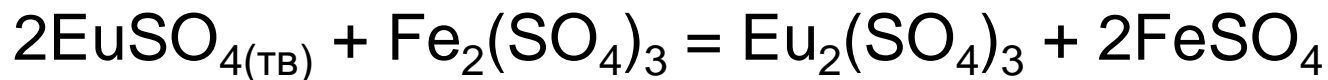
2. EuO – наиболее устойчив т.пл. 1980 °С, структура NaCl



ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

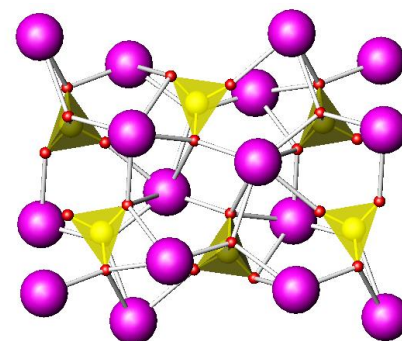


3. Восстановитель: $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.35 \text{ В}$

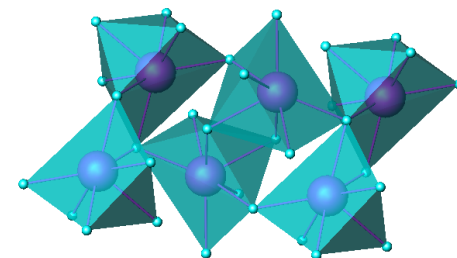


4. Сходство $\text{Eu(II)} \Leftrightarrow \text{Ca(II)}, \text{Sr(II)}, \text{Ba(II)}$

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

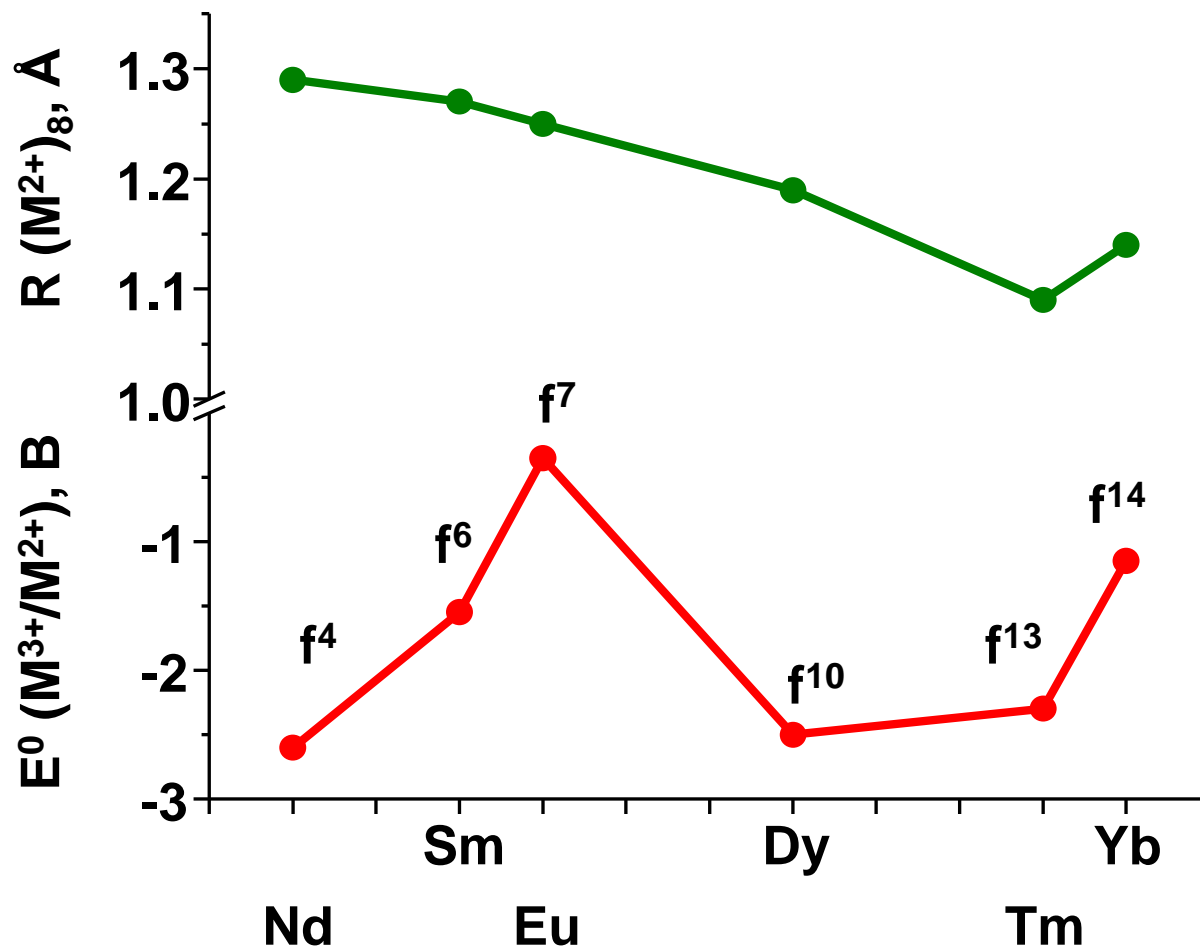


EuSO_4



EuCl_2

Особенности лантаноидов (II)



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

Лантаноиды в природе

Основные минералы:

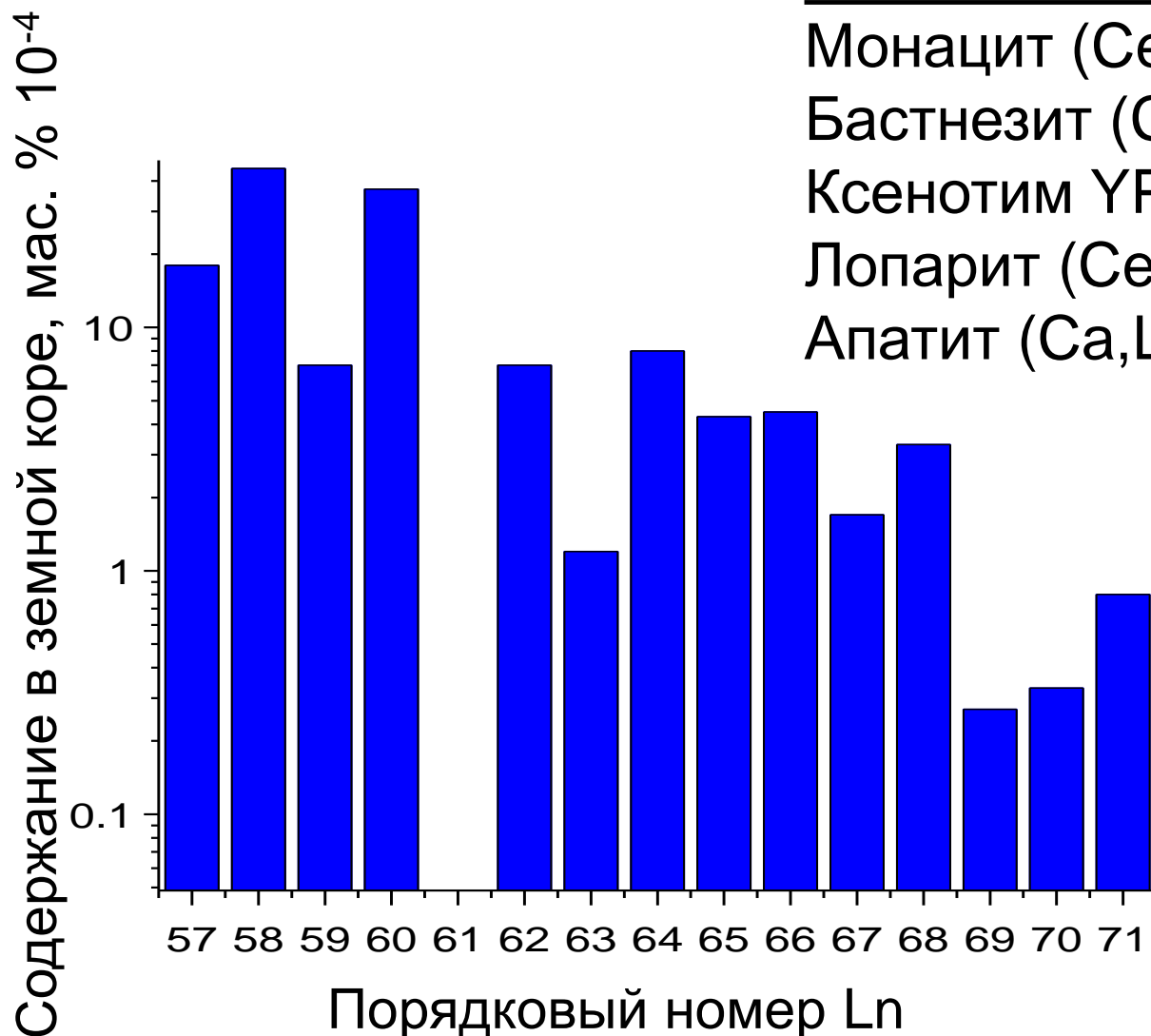
Монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$

Бастнезит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3$

Ксенотим YPO_4

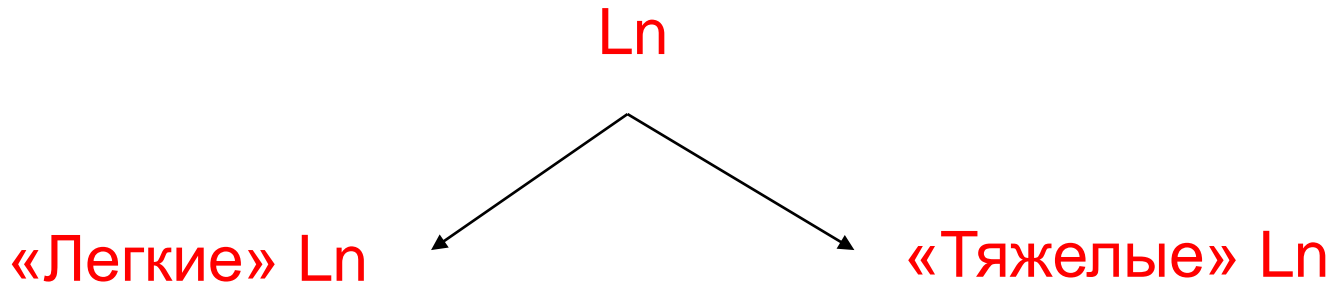
Лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$

Апатит $(\text{Ca}, \text{Ln})_5(\text{PO}_4)_x(\text{F}, \text{OH})_y$



Ксенотим

Лантаноиды в природе



Монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$

Бастнезит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3$

Апатит $(\text{Ca}, \text{Ln})_5(\text{PO}_4)_x(\text{F}, \text{OH})_y$

Лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$

Ксенотим YPO_4

Гадолинит $\text{Gd}_2\text{Fe}[\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$

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
осаждение двойных солей

Метод 3

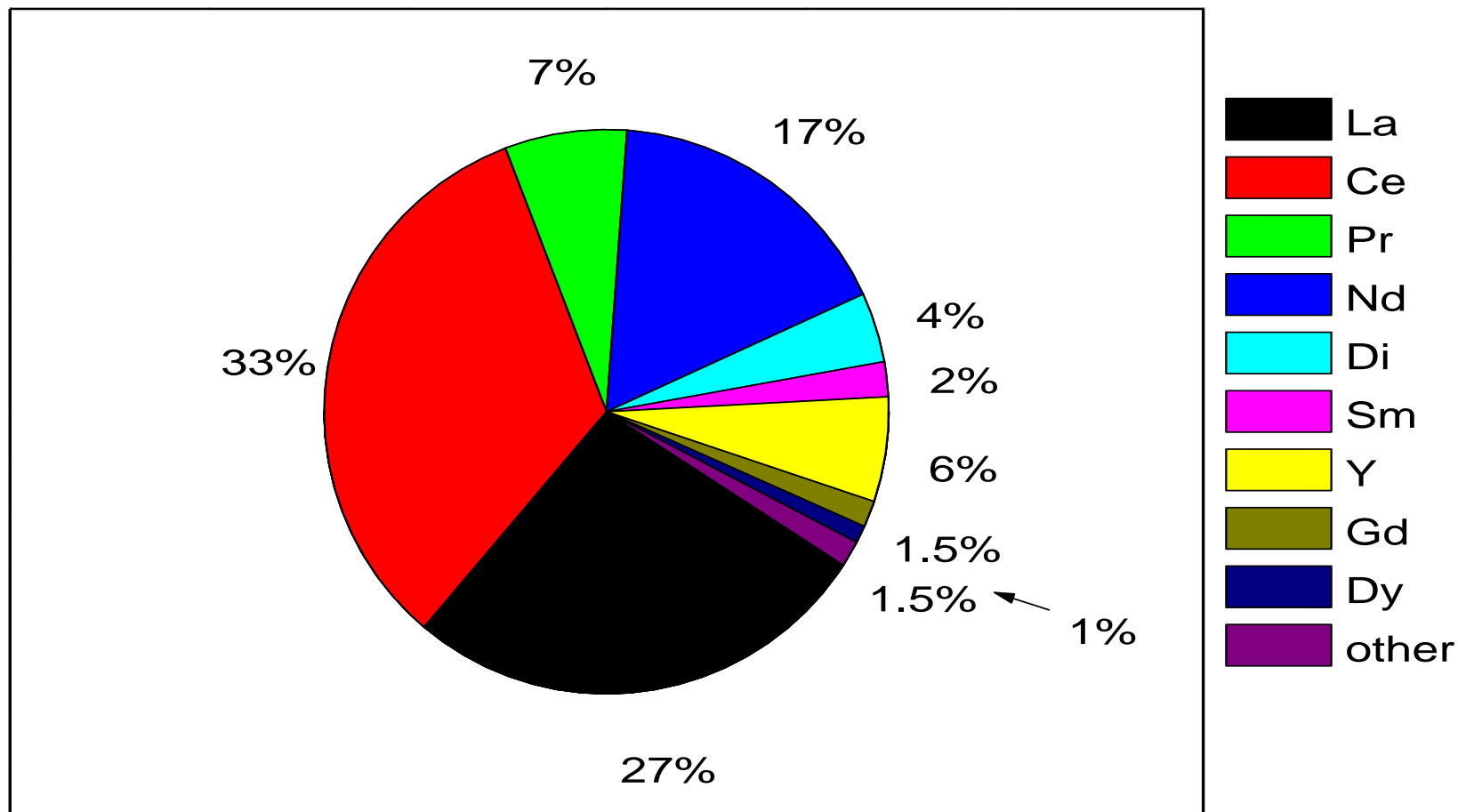
Ионообменная
хроматография

Метод 2

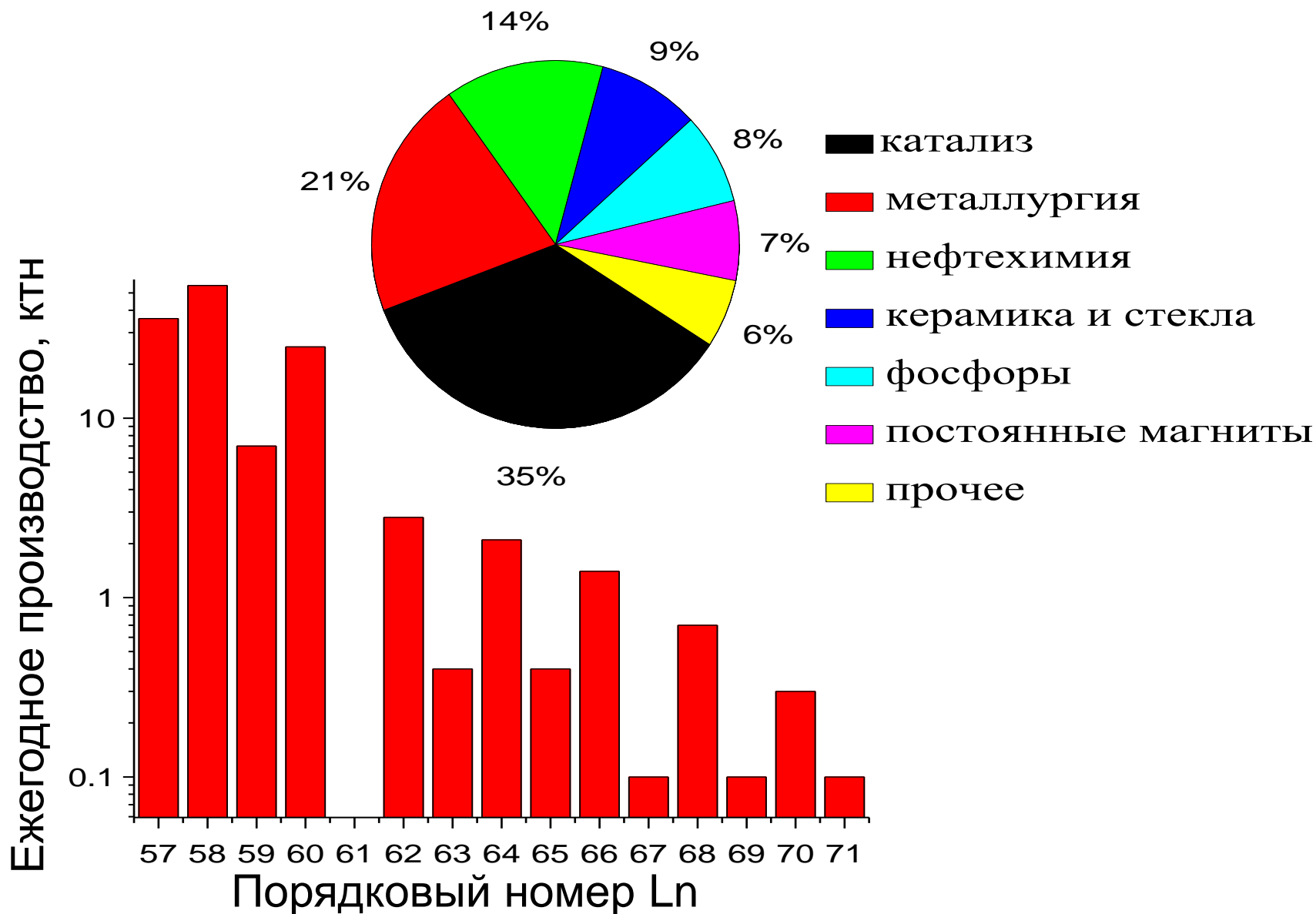
Экстракция
трибутилфосфатом

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

Производство РЗЭ



Применение Sc, Y, Ln



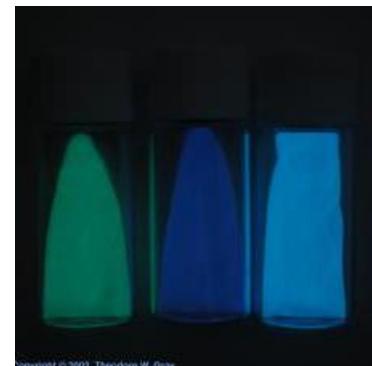
Применение Sc, Y, Ln



Y-флюорит



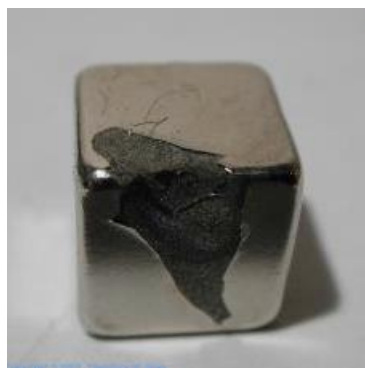
Eu-лампа



SrAl₂O₄: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

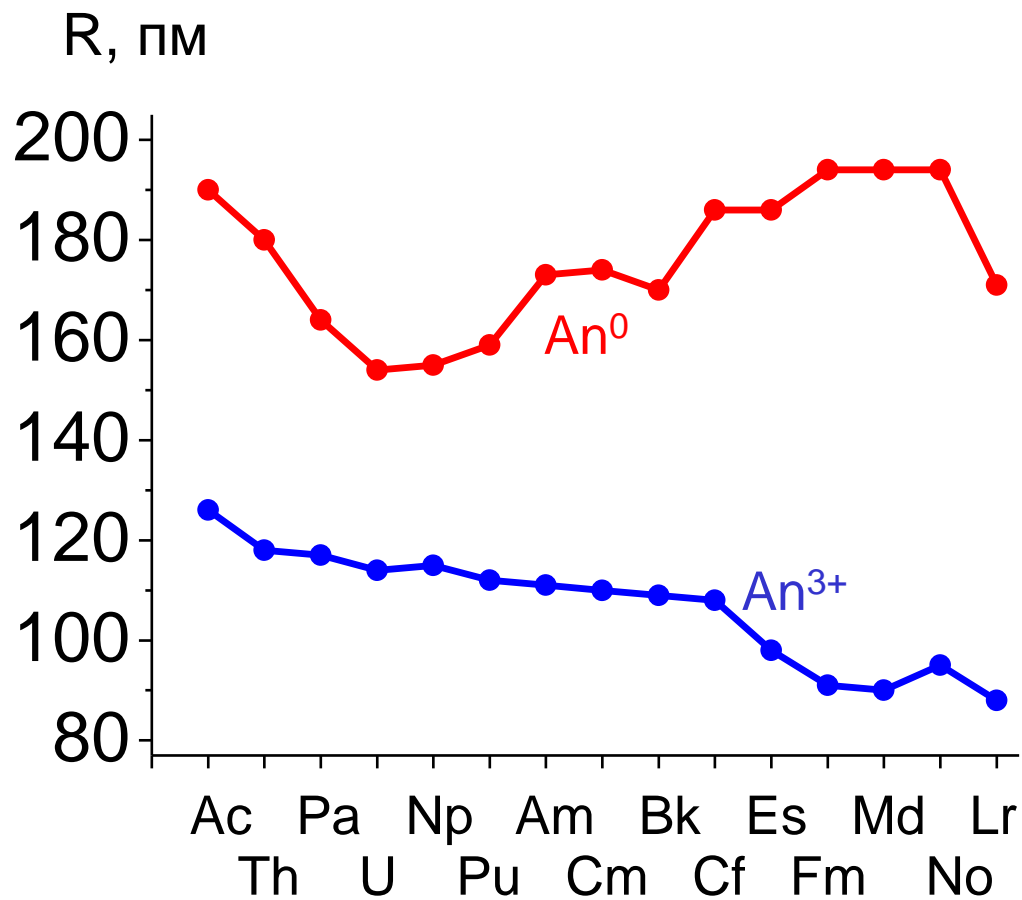
Актиний и актиноиды

Символ	Z	Наиболее стабильный изотоп	Период его полураспада	Год открытия
Ac	89	^{227}Ac	22 года	1899
Th	90	^{232}Th	10^{10} лет	1828
Pa	91	^{231}Pa	30000 лет	1917
U	92	^{238}U	$4.5 \cdot 10^9$ лет	1789
Np	93	^{237}Np	$2 \cdot 10^6$ лет	1940
Pu	94	^{244}Pu	$8 \cdot 10^7$ лет	1940
Am	95	^{243}Am	7000 лет	1944
Cm	96	^{247}Cm	$1.5 \cdot 10^7$ 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	3 минуты	1961

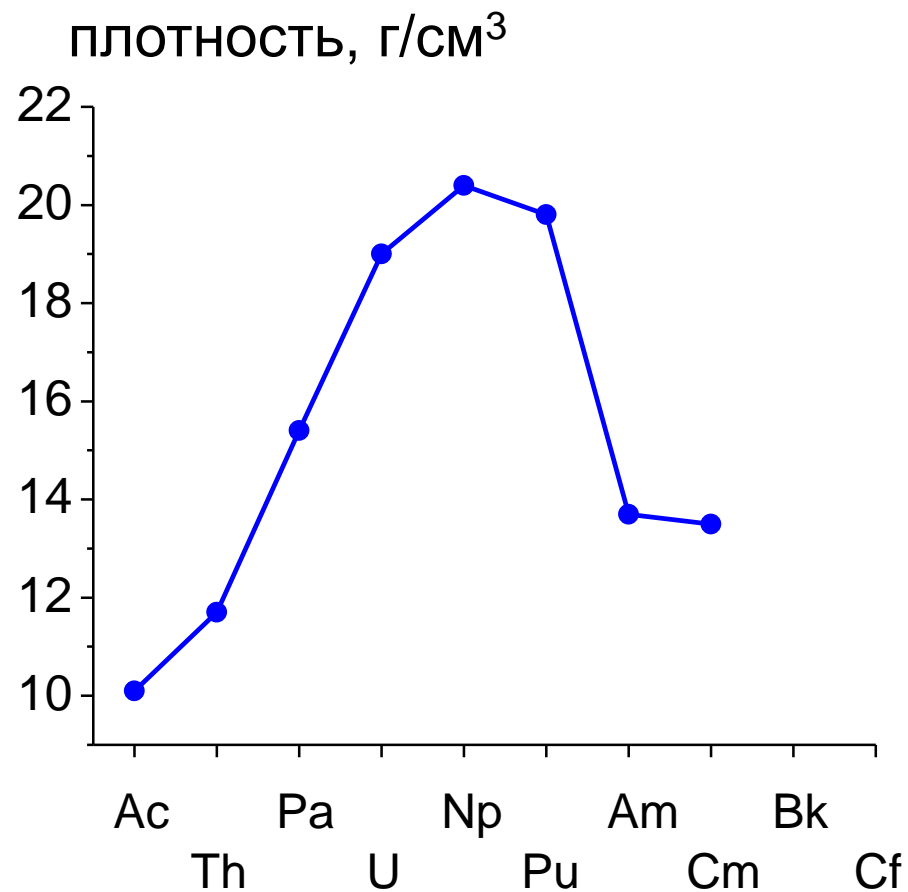
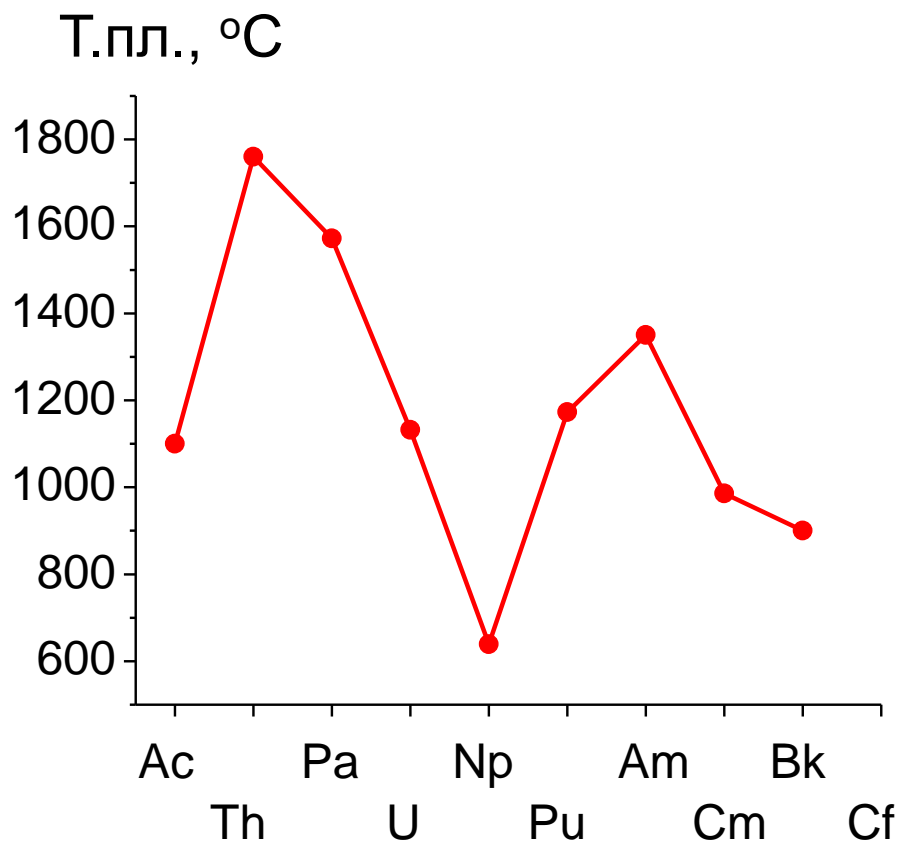
Электронная конфигурация An

	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

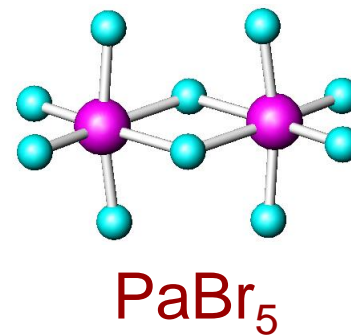
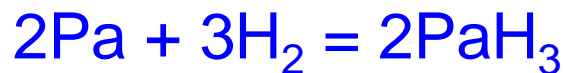
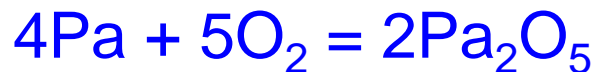
1. Хорошо изучены свойства металлов от **Ac** до **Cm**.
Химия **Lr** почти не исследована.
2. Наиболее подробно изучена химия **Th** и **U**
3. Все металлы серебристые, темнеют на воздухе.
4. Для всех металлов известно много полиморфных модификаций.
5. Все металлы относительно плохо проводят электрический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

Свойства металлов

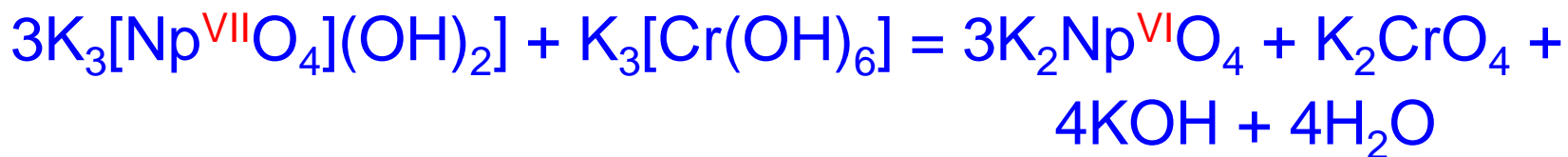
7. Все металлы растворяются в кислотах. Только актиний растворяется в воде:



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



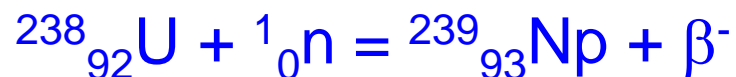
9. Максимальная с.о. наиболее устойчива для **Np** (+7)



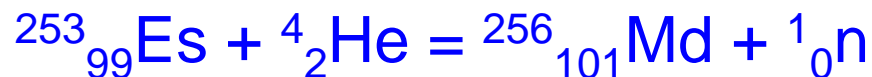
Получение актинидов

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

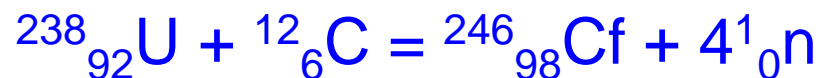
Бомбардировка нейтронами:



Бомбардировка α -частицами:



Бомбардировка ядрами углерода:



Гленн
Сиборг
1912-1999



Георгий
Флёров
1913-1990

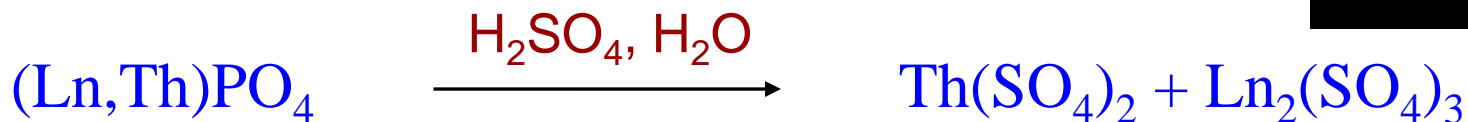
Получение тория

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

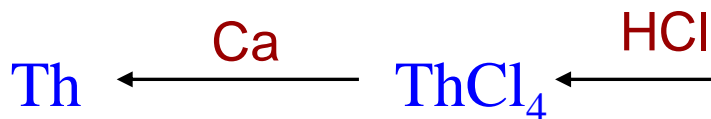
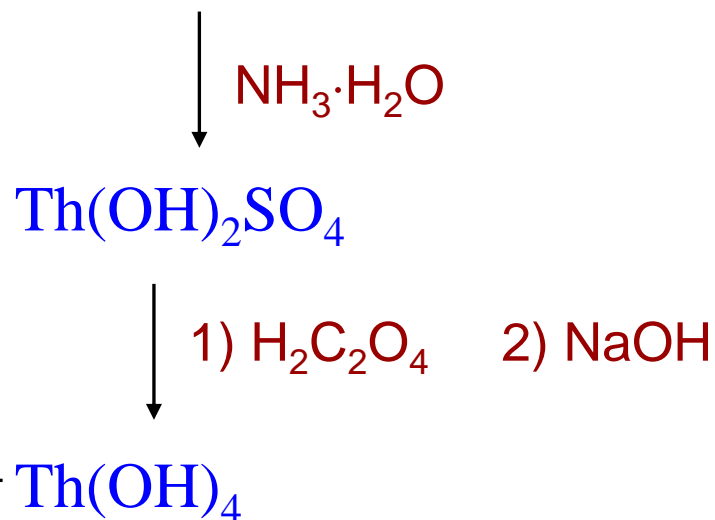
Основные минералы:

монацит $(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$, *торит* $\text{Th}(\text{SiO}_4)_2$

монацит



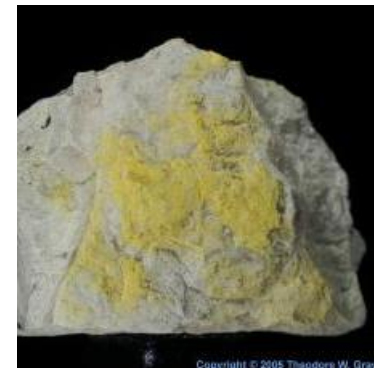
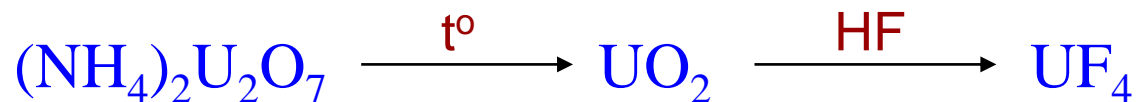
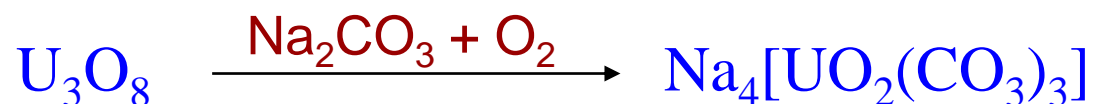
торит



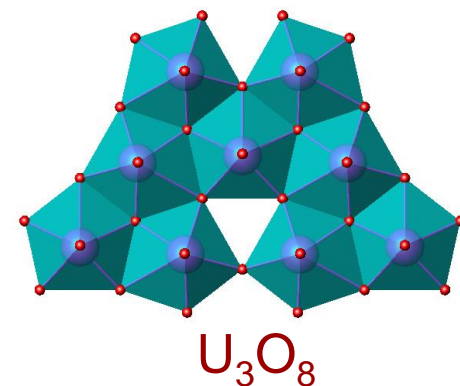
Получение урана

U в 2 раза меньше в земной коре, чем Th

Основные минералы *карнотит* и *урановая смолка*



карнотит

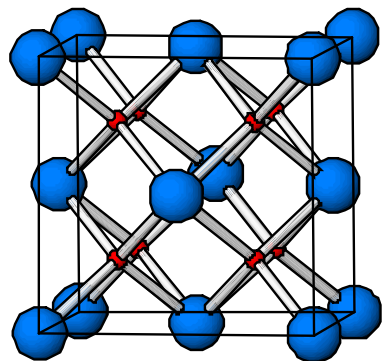
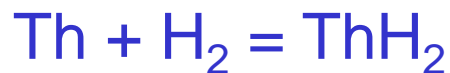
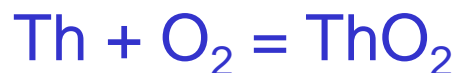


Химия тория

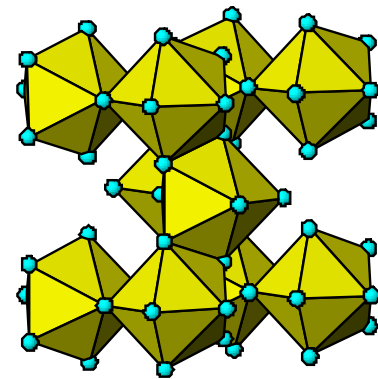
1. Реагирует с кислотами



2. Реагирует с неметаллами



ThO₂
ThH₂



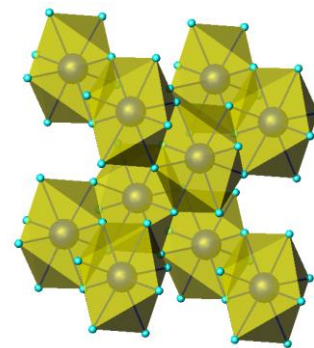
ThCl₄

Th^{IV}

Th^{IV}

Th^{IV}

Th^{II}



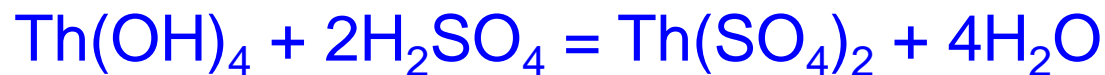
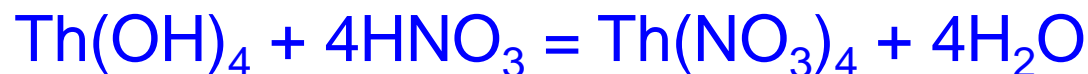
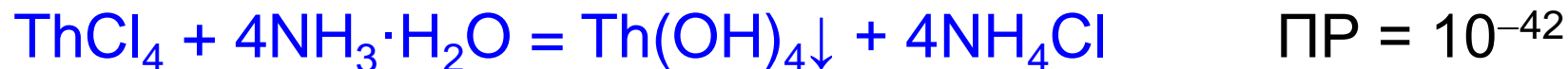
ThBr₄

Оксид и гидроксид тория

1. Оксид тугоплавков



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
$\Delta_f H_{298}^0$, 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



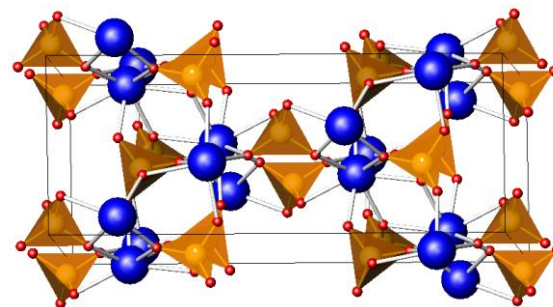
К.ч. = 9



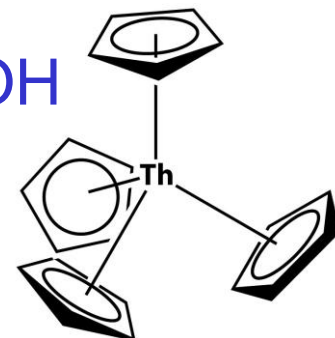
К.ч. = 10



К.ч. = 20



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



9 $\text{Th}(\text{Cp})_4$

Восстановление тория(IV)

1. Реакции сопропорционирования



в вакууме, при 700 °С



в вакууме, при 850 °С



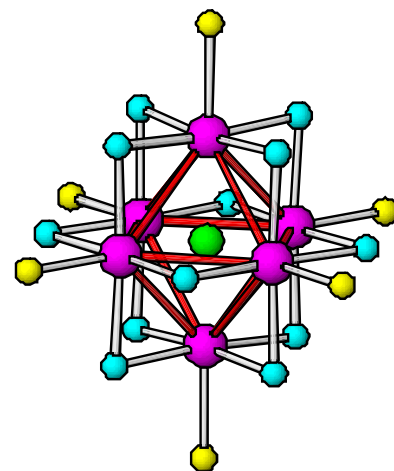
2. Реакции тория с неметаллами



3. Восстановление солей Th^{IV}



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



Химия урана

1. Уран – активный металл



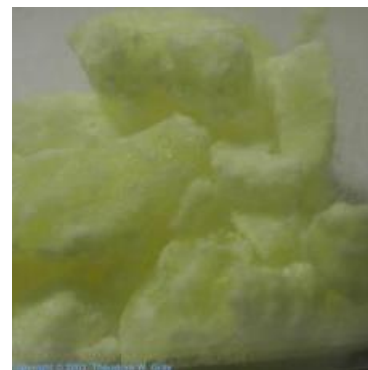
медленно при н.у.



выше 200 °С бурно

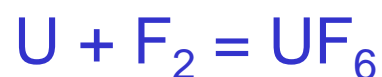


(t°)



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

2. Реакции с галогенами



U^{VI}



U^{V}

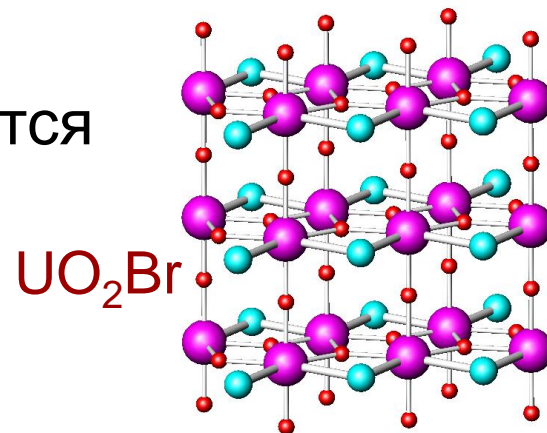
легко разлагается



U^{IV}



U^{III}



UO_2Br

3. Реакции с кислотами



U^{IV}



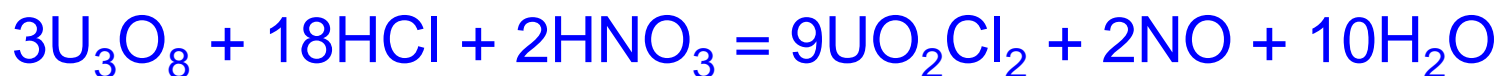
U^{VI}

Соединения урана(VI)

1. UF_6 – окислитель и фторирующий агент



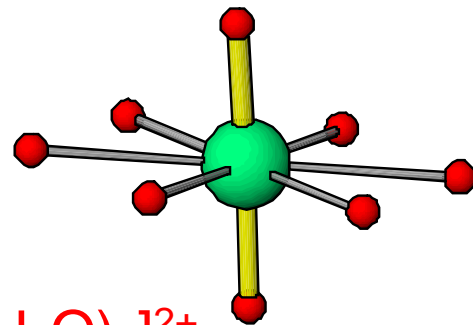
2. Кислородные соединения U^{VI} устойчивы



3. Пероксид U^{VI}



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

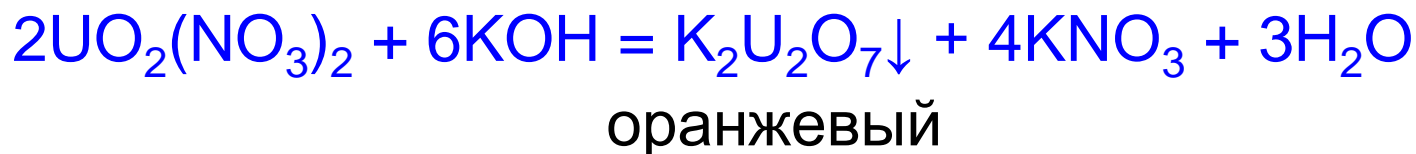
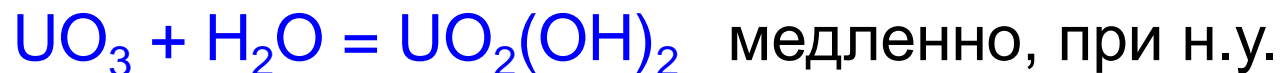


Соединения урана(VI)

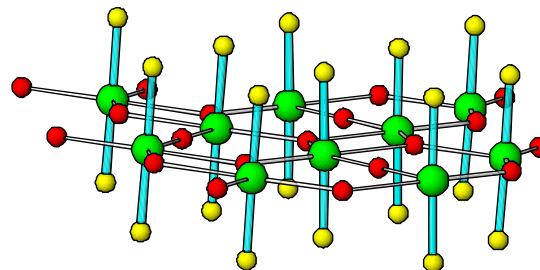
4. Оксид и гидроксид U^{VI}



Амфотерность:

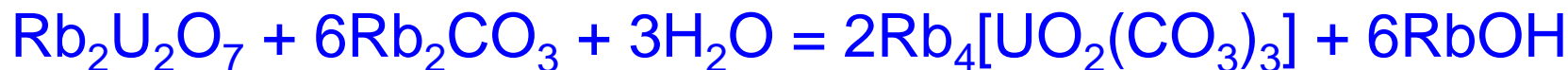


Анион $U_2O_7^{2-}$ в $Rb_2U_2O_7$

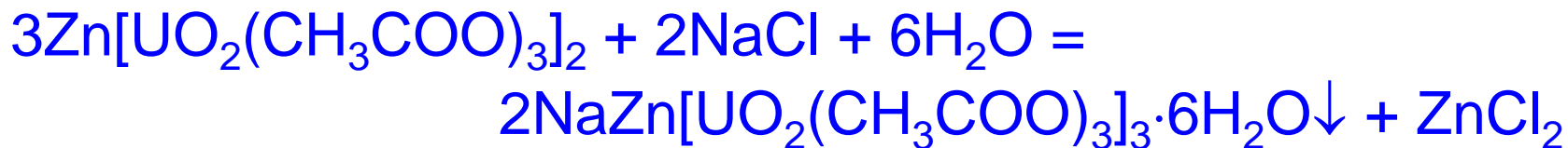


Комплексы урана(VI)

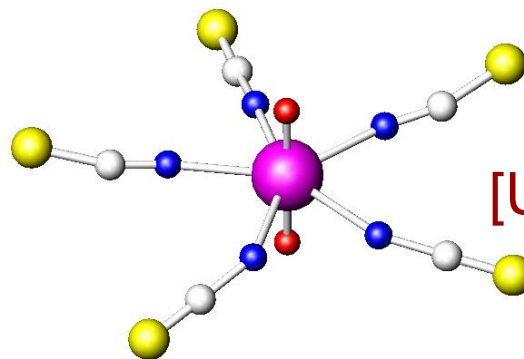
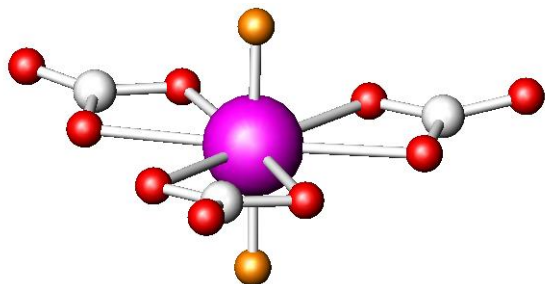
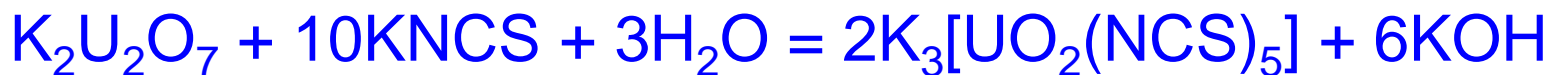
Комплексы U^{VI} делают уран похожим на d-металлы



желтый, растворим

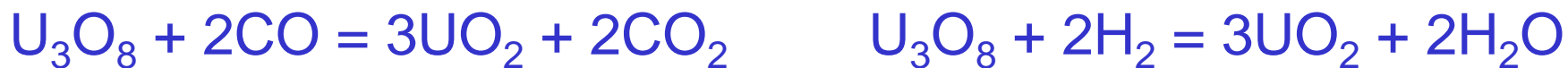


желтый осадок



Соединения урана в низких с.о.

1. Оксиды



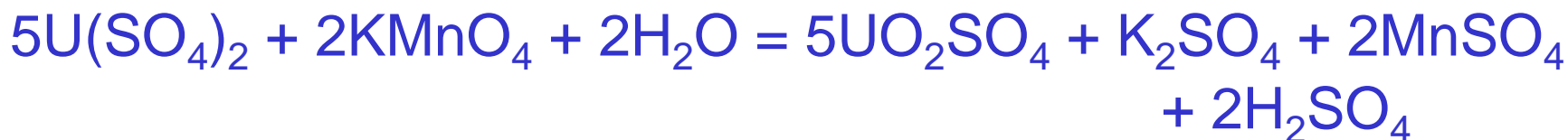
UO_2 темно-коричневый, т.пл. = 2775 °С

2. Свойства U^{IV}



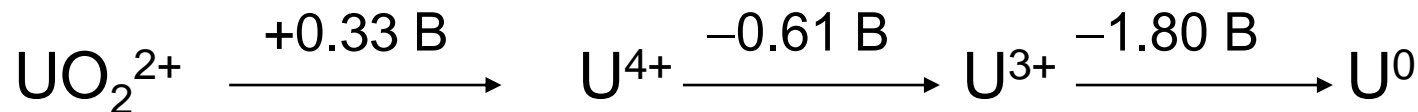
$\text{U}(\text{OH})_4$ растворим только в кислотах

3. Окисление и восстановление U^{IV}

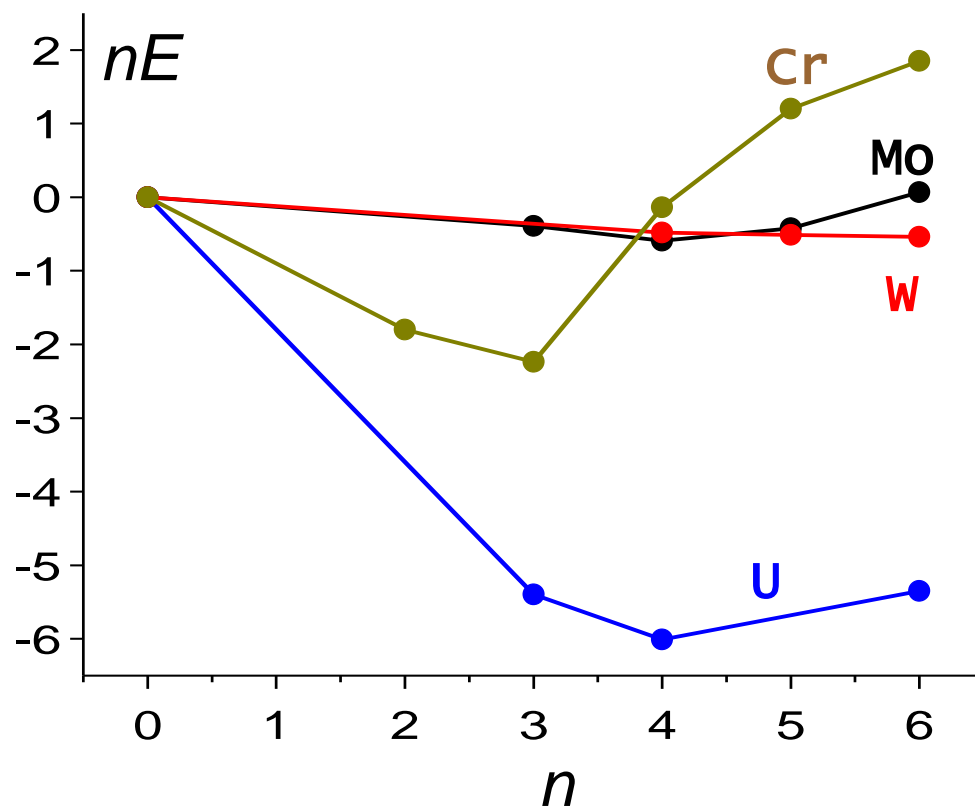


Red/Ox свойства соединений урана

1. Диаграмма Латимера для pH = 0

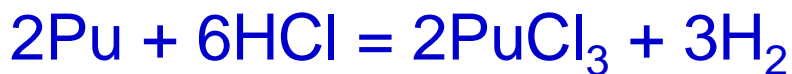


2. Диаграмма Фроста для pH = 0



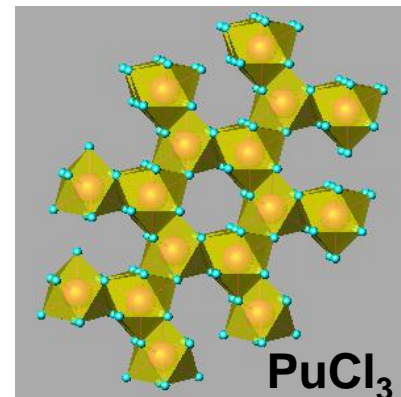
Химия плутония

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



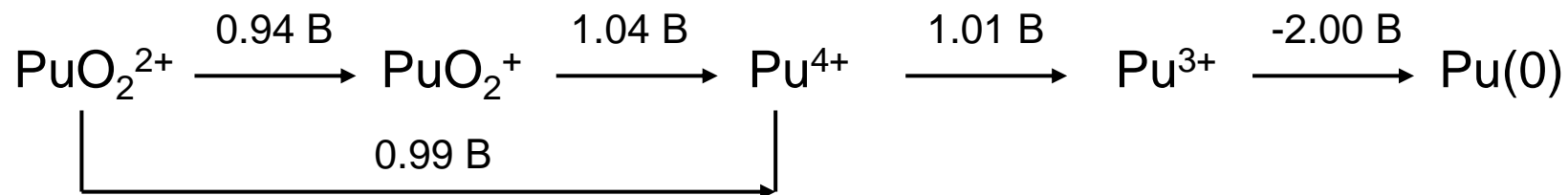
2. **Pu** демонстрирует наибольшее разнообразие с.о.



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)