

**III ГРУППА
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ (ПОБОЧНАЯ
ПОДГРУППА)**

- СКАНДИЙ
- ИТТРИЙ
- ЛАНТАН*
- АКТИНИЙ*

- Элементы побочной подгруппы третьей группы и семейство, состоящее из 14 f-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71, весьма близки по своим химическим и физико-химическим свойствам, они следуют в периодической системе за лантаном и носят название -лантаниды. Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы называют редкоземельными. Основным природным источником редкоземельных металлов минерал монацит - состоящий из фосфатов церия, лантана, иттрия и других редкоземельных металлов. После актиния следует семейство из 14 f-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103, которые носят название - актиниды.

МОНАЦИТ



Скандий



- Элемент №21 Менделеев предложил предварительно назвать экабором, «производя это название от того, что он следует за бором, а слог эка производится от санскритского слова, означающего один». «Экабор, – писал он, – в отдельности должен представлять металл... Этот металл будет не летуч, потому, что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие, в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах...»

- Открытие экабора произошло еще при жизни Д. И. Менделеева, в 1879 г. Шведский химик Ларе Фредерик Нильсон, работая над извлечением редкоземельного элемента иттербия, обнаружил новую «редкую землю». В честь Скандинавии назван скандием.
- Однако вещество, полученное шведским ученым, еще не было достаточно чистым. И Нильсон, и его современники, и многие химики последующих лет не смогли отделить этот редкий и рассеянный элемент от бесчисленных примесей. Сравнительно чистый металлический скандий (94...98 %) был получен лишь в 1937 г.

- Наиболее богатый скандием минерал – тортвейтит – один из редчайших минералов. Самые значительные месторождения тортвейтита расположены на юге Норвегии и на Мадагаскаре. Насколько «богаты» эти месторождения, можно судить по таким цифрам: за 40 с лишним лет, с 1911 по 1952 г., на норвежских рудниках было добыто всего 23 кг тортвейтита. Немногим чаще встречаются и другие богатые скандием минералы – стерреттит, кольбекит, больцит.

Тортвейтит



- Зато в сотых и тысячных долях процента этот элемент встречается и в железных, и в урановых, и в оловянных, и в вольфрамовых рудах, и в низкосортных углях, и даже в морской воде и водорослях. Несмотря на такую рассеянность, были разработаны технологические процессы получения скандия и его соединений из различных видов сырья.

Блеск и ницета элемента №21

- Чем же ценен скандий?
- Прежде всего он обладает редким сочетанием высокой теплостойкости с легкостью. Плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$, а температура плавления 660°C . Кубический сантиметр скандия весит $3,0 \text{ г}$, а температура плавления этого металла 1539°C . Плотность стали колеблется (в зависимости от марки) в пределах $7,5...7,9 \text{ г/см}^3$, температуры плавления различаются в довольно широких пределах (чистое железо плавится при температуре 1530°C , на 9° ниже, чем скандий).
- Сравнение этих важнейших характеристик скандия и двух самых важных металлов современной техники явно в пользу элемента №21.
- Кроме того, он обладает прекрасными прочностными характеристиками, значительной химической и коррозионной стойкостью.

Иттрий



- Остров Руслаген – один из многочисленных островков на Балтике близ столицы Швеции Стокгольма – знаменит тем, что здесь находится городок Иттербю, название которого отражено в именах четырех химических элементов – иттрия, иттербия, тербия и эрбия.
- В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел здесь, в заброшенной карьере, неизвестный прежде черный блестящий минерал. Этот минерал называли иттербитом. Спустя 130 лет финский минералог Флинт скажет, что он «сыграл в истории неорганической химии, быть может, большую роль, чем какой-либо другой минерал».

Гадолинит (Иттербит)

$(Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$



- Первым серьезным исследователем этого минерала и первооткрывателем окиси иттрия был финский химик Юхан Гадолин (1760...1852). Это он, проанализировав иттербит, обнаружил в нем окислы железа, кальция, магния и кремния, а также 38% окиси неизвестного еще элемента. Позже, еще при жизни Гадолина, было решено называть открытый им элемент иттрием, а минерал из Иттербю переименовали в гадолинит.
- Впрочем, впоследствии оказалось, что упоминавшиеся 38% приходятся на долю не одного, а нескольких новых элементов. «Расщепление» окиси иттрия заняло больше 100 лет.

- В 1843 г. Карл Мозандер поделил ее на три компонента, три окисла: бесцветный, коричневый и розовый. Три окисла – три элемента, название каждого происходит от фрагментов также «расщепленного» слова Иттербю. От «итт» – иттрий (бесцветная окись), от «тер» – тербий (коричневая) и от «эрб» – эрбии (розовая окись).
- В 1879 г. из окиси иттрия были выделены окислы еще трех элементов – иттербия, тулия и предсказанного Менделеевым скандия. А в 1907 г к ним прибавился еще один элемент – лютеций.
- Это единственный случай в истории науки: один минерал, причем редкий минерал, оказался «хранителем» семи новых элементов.

Лантан



- В 1803 г. 24-летний шведский химик Йене Якоб Берцелиус вместе со своим учителем Хизингером исследовал минерал, известный теперь под названием церита. В этом минерале была обнаружена открытая Гадолином в 1794 г. иттриевая земля и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее назвали цериевой. Почти одновременно с Берцелиусом цериевую землю открыл знаменитый немецкий химик Мартин Клапрот.

- К работе с этим веществом Берцелиус вернулся через много лет, будучи уже именитым ученым. В 1826 г. Карл Мозандер – ученик, ассистент и один из близких друзей Берцелиуса – исследовал цериевую землю и заключил, что она неоднородна, что в ней, помимо церия, содержится еще один, а может быть и не один, новый элемент. Но, чтобы проверить это предположение, нужно было много церита. Доказать сложность цериевой земли Мозандеру удалось лишь в 1839 г

Церит



АКТИНИЙ

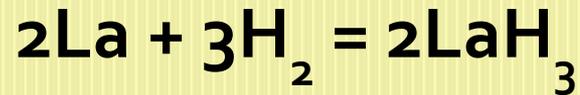
- Актиний был открыт в 1899 г. А. Дебьерном в отходах от переработки урановой смолки, из которой удалили полоний и радий. Новый элемент был назван актинием. Вскоре после открытия Дебьерна независимо от него немецкий радиофизик Ф. Гизель из такой же фракции урановой смолки, содержащей редкоземельные элементы, получил сильно радиоактивный элемент и предложил ему название "эманий".
- Дальнейшее исследование показало идентичность препаратов, полученных Дебьерном и Гизелем, хотя они наблюдали радиоактивное излучение не самого актиния, а продуктов его распада - ^{227}Th (радиоактиний) и ^{230}Th (ионий).
- Название от лат. — *Actinium*, от греческого «актис» — луч.

Химические свойства

- Характерная степень окисления +3, очень активны (по химической активности схожи с щелочноземельными металлами).
Взаимодействуют с азотом, углеродом, серой, кислородом, водой.
- Реагируют с разбавленными кислотами, концентрированная азотная кислота пассивирует их.
- Поскольку металлы в чистом виде весьма дорогостоящие их соли получают косвенным путем:



- Лантан, самый активный элемент подгруппы, взаимодействует с водородом и углеродом:

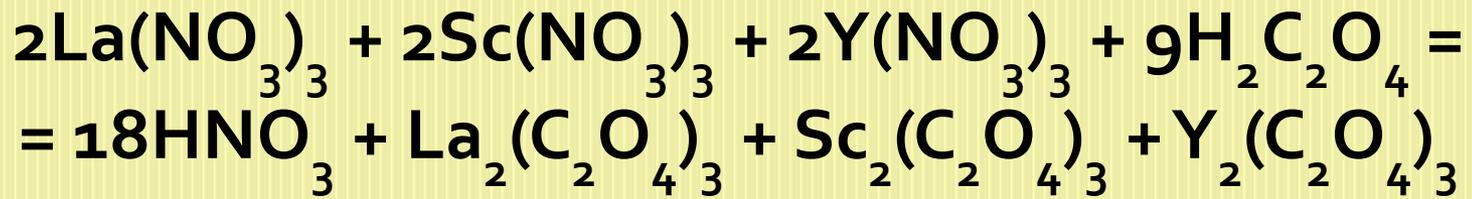


- Оксиды можно получить как сжиганием металла в кислороде, так и термическим разложением гидроксидов:

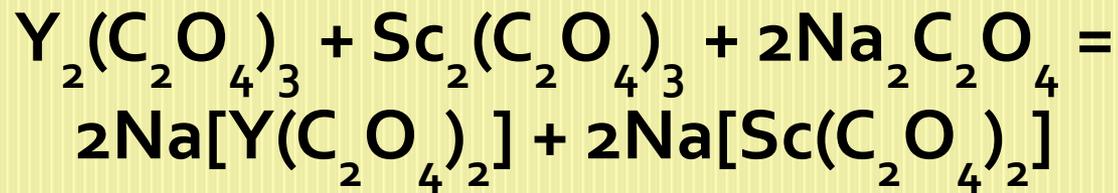


- Гидроксиды довольно сильные основания, сила которых возрастает от $\text{Sc}(\text{OH})_3$ к $\text{La}(\text{OH})_3$.
- Скандий, иттрий и лантан дают комплексные соединения и двойные соли: $\text{K}_3[\text{YF}_6]$; $\text{NH}_4\text{La}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

- На способности к комплексообразованию основан так называемый оксалатный метод разделения Sc и Y от La. Смесь азотнокислых солей Sc, Y, La обрабатывают щавелевой кислотой:



- Образовавшийся осадок смеси оксалатов обрабатывают избытком оксалата натрия, при этом лантан не образует комплекса и остается в осадке, а скандий и иттрий переходят в раствор в виде комплексных соединений:

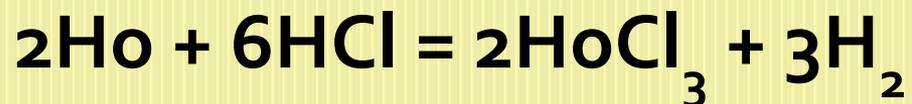


- При добавке лантана к сталям повышается их износостойчивость, некоторые сплавы используются в пиротехнических изделиях. Карбид лантана эффективный поглотитель нейтронов. Оксид лантана добавляют в некоторые стекла для осветления (лантановая оптика). Иттрий и скандий - в сплавах особого назначения (танковая броня).

ЛАНТАНИДЫ

- Все элементы относятся к редким, рассеянным, содержатся в иттриевых и цериевых землях, вместе с ураном и торием в моноцитовых песках. Лантаниды с четными номерами более распространены чем с нечетными. Они очень схожи по свойствам, т.к. два внешних уровня у них одинаковы, а заполняется третий снаружи (4f-подуровень), в связи с этим радиус атома убывает от Ce к Lu, это явление известно под названием "лантанидное сжатие". Выделение и разделение отдельных элементов достаточно трудоемкий процесс и основан на различной сорбционной способности их солей.
- В чистом виде это металлы белого или желтого цвета, покрытые оксидной пленкой, довольно твердые, тугоплавкие.

- Довольно активные металлы, похожие на лантан и иттрий, взаимодействуют с кислородом, азотом, серой, углеродом, галогенами, образуют гидриды состава: MeH_2 , MeH_3 . Характерная степень окисления +3, но имеются и отклонения, так церий образует оксид CeO_2 , самарий - SmO .
- Легко взаимодействуют с разбавленными кислотами:



- Металлические свойства убывают от Ce к Lu, соответственно убывают и основные свойства гидроксидов.

- Большинство оксидов и солей окрашены в зеленый, розовый, голубой, желтый цвета. Оксиды тугоплавкие вещества, взаимодействующие с водой с образованием плохо растворимых гидроксидов. CeO_2 - амфотерен, ему соответствует гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ и цериевая кислота H_2CeO_3 . Соли церия можно получить по реакциям:



- Сульфат церия хорошо гидролизуется:



на этом свойстве основано отделение церия от других лантанидов.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАНТАНИДОВ

- **ЦЕРИЙ.** Добавка к вольфраму и молибдену придает этим хрупким металлам эластичность. Добавка к стали увеличивает износостойчивость. Оксид церия используется в производстве оптических стекол для точных приборов и стекол, защищающих от γ - излучения.
- **ПРАЗЕОДИМ.** В виде оксида используется в производстве стекла зеленого цвета, окраски фарфора, эмали, как катализатор при низкотемпературном способе получения азотной кислоты.
- **НЕОДИМ.** Добавка к сплавам на основе магния, которая повышает стойкость сплава к морской воде, добавка к сталям повышает жаропрочность. Nd_2O_3 - окрашивает стекло в красный цвет. В расплавленном состоянии для экстракции плутония из расплавленного урана.
- **ПРОМЕТИЙ.** Добавка к фарфору высокого качества - придает прозрачность. В производстве миниатюрных атомных батарей на изотопе $Pm-147$.
- **САМАРИЙ.** Добавка к различным материалам с целью поглощения нейтронов. В качестве детектора слабых нейтронных потоков.

- **ЕВРОПИЙ**. Добавка к керамике для получения сверхпроводимости при высоких температурах, в виде оксида в металлокерамике для регулирующих стержней ядерных реакторов.
- **ГАДОЛИНИЙ**. Хороший поглотитель нейтронов. Сечение захвата у Gd в 20 раз больше, чем у кадмия и в 70 раз больше, чем у бора.
- **ТЕРБИЙ, ДИСПРОЗИЙ**. В радиотехнической промышленности. В качестве радиоактивного индикатора, детектора нейтронных потоков.
- **ГОЛЬМИЙ**. Относится к числу наименее распространенных редкоземельных металлов. Изотоп Ho-166 используется в аналитической химии в качестве радиоактивного индикатора.
- **ЭРБИЙ**. Приборостроение, где он и его прецизионные сплавы используются благодаря особым физическим свойствам.
- **ТУЛИЙ**. Изотоп Tm-170 в медицинской радиологической диагностике и дефектоскопии металлов.
- **ИТТЕРБИЙ, ЛЮТЕЦИЙ**. В производстве сплавов особого назначения.

АКТИНИДЫ

- Как и у лантанидов в семействе актинидов идет заполнение третьего снаружи уровня (5f) строение двух наружных уровней одинаково, что служит причиной близости химических свойств актинидов. Однако различие в энергии 5f и 6d подуровней настолько незначительно, что в образовании связей принимают участие и 5f-электроны и поэтому степени окисления актинидов более разнообразны, чем у лантанидов. От тория до урана характерные степени окисления +4, +6. Начиная с нептуния происходит стабилизация 5f-подуровня и степень окисления падает от +6 до +3, так берклий и все следующие за ним элементы имеют характерную степень окисления +3.

- Все актиниды радиоактивны, величина периода полураспада изменяется в широких пределах от тысячных долей секунды до многих миллиардов лет. Максимальное число изотопов имеют период полураспада от 30 секунд до 10 дней. Очевидно, что на земле можно встретить элемент только в том случае, если он имеет период полураспада более 5млрд.лет (время существования планеты), или его запасы постоянно пополняются за счет естественных ядерных превращений.
- Торий, протактиний и уран встречаются в природе, остальные получены искусственно в ядерных реакторах. Условно все актиниды делятся на урановые (Th, Pa, U) и трансурановые (Np - Lr).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Торий - металл серебристо-белого цвета, тугоплавкий, пластичный. Характерная степень окисления +4, очень активный, легко взаимодействует с водой:

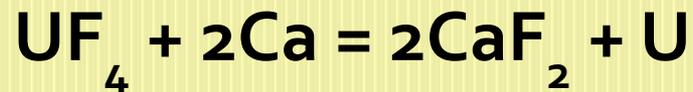


- Оксид тория в воде не растворим, гидроксид получается косвенным путем:



- Торий легко взаимодействует с галогенами, углеродом, серой, азотом, кислородом. Используется в качестве горючего в некоторых типах реакторов.
- Протактиний встречается в природе вместе с ураном, 0,3 г Ра на 1т U. В соединениях проявляет степень окисления +5, практического значения не имеет.

- Природный уран состоит из трех изотопов (U^{234} -0,006%, U^{235} -0,7%, U^{238} -99,28%). Изотоп U^{235} обладает способностью к делению при захвате нейтрона с выделением огромного количества энергии (1 кг урана эквивалентен 30 т высококачественного угля). Металлический уран можно получить металлотермическим способом из тетрафторида урана:

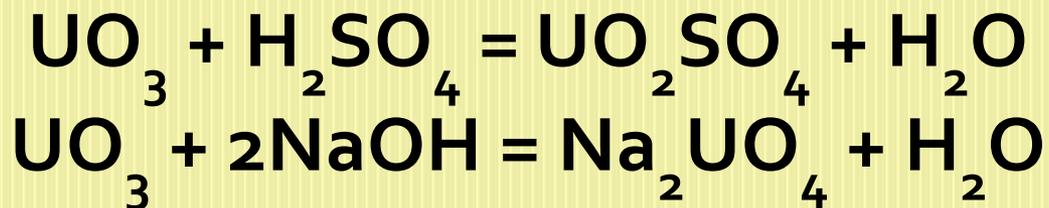


- Уран - твердый, серебристо-белый металл, теплый на ощупь, за счет радиоактивного распада изотопа U^{235} , на воздухе медленно окисляется, если находится в виде компактного куска, если в виде порошка, окисление идет настолько интенсивно, что возможно самовозгорание.

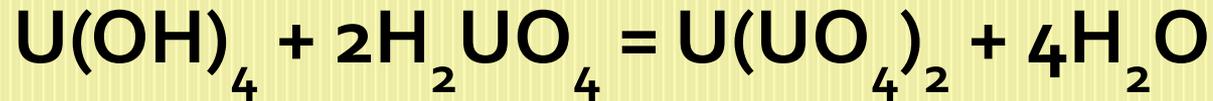
- При медленном окислении компактного металла образуется оксид состава UO , при восстановлении U_3O_8 водородом, образуется основной оксид UO_2 , хорошо взаимодействующий с соляной кислотой. Этому оксиду соответствует гидроксид $U(OH)_4$ - слабое основание, плохо растворимое в воде. UO_3 - амфотерный оксид, получается при разложении азотнокислого уранила:



- Взаимодействует с кислотами и щелочами:



- U_3O_8 - не оксид урана, а соль и правильно это соединение следует записывать в виде соли $U(UO_4)_2$ - уранат урана, получается по реакции:



- $U(UO_4)_2$ - вещество зеленого цвета, используемое для производства гексо- и тетрафторидов урана, которые идут на разделение изотопов U^{235} и U^{238} .
- Из трансурановых элементов в значительных количествах получают на ядерных реакторах Np, Pu, Am, Cm, остальные получают в ничтожных количествах и не представляют практического интереса.

- Практическое применение находят: U^{238} - пиррофорная начинка снарядов и бомб, исходное горючее для производства Pu^{239} (ядерное оружие, топливо для некоторых типов ядерных энергетических установок). Am - для малогабаритных ядерных боеприпасов.

Уран



- Первая важная дата в истории урана – 1789 г., когда немецкий натурфилософ и химик Мартин Генрих Клапрот восстановил извлеченную из саксонской смоляной руды золотисто-желтую «землю» до черного металлоподобного вещества. В честь самой далекой из известных тогда планет (открытой Уильямом Гершелем восемью годами раньше) Клапрот, считая новое вещество элементом, назвал его ураном.

- В конце 1895 г. Вильгельм Рентген опубликовал сообщение о проникающем излучении, названном им X-лучами. Открытие сразу же приобрело известность. На заседании Парижской академии наук 20 января 1896 г. всемирно известный математик Анри Пуанкаре зачитал полученное от Рентгена письмо и высказал некоторые соображения по поводу его открытия. Рентгеновские лучи возникали в люминесцирующем пятне стеклянной вакуумной трубки, в том месте, куда падали катодные лучи. Пуанкаре допускал, что X-лучи могут возникать и без помощи катодных, что они сопровождают фосфоресценцию вообще. Однако эта идея требовала экспериментальной проверки. Самой подходящей кандидатурой для такого рода исследований был 43-летний профессор физики Антуан Анри Беккерель.

- Вскоре Беккерель, а затем и другие физики установили, что интенсивность излучения пропорциональна числу атомов урана, содержащихся в препарате, и не зависит от того, в какое химическое соединение они входят. Больше урана – сильнее излучение. Правда, было одно исключение: урановая смоляная руда излучала сильнее, чем чистый уран. Это обстоятельство привело к выдающимся открытиям Пьера и Марии Кюри. Найденные ими новые элементы – радий и полоний оказались продуктами распада урана.
- В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что излучение урановых препаратов неоднородно, что есть два вида излучения – альфа- и бета-лучи. Они несут различный электрический заряд; далеко не одинаковы их пробег в веществе и ионизирующая способность. Чуть позже, в мае 1900 г., Поль Вийар открыл третий вид излучения – гамма-лучи.