



Свойства элементов III группы

Латаноиды и актиноиды

Структура группы

III-я группа ПСЭ

Главная подгруппа

p – элементы:
B, Al, Ga, In, Tl

Э [...] $ns^2 np^1$

Побочные подгруппы

d – элементы:
Sc, Y, La, Ac

Э [...] $(n-1)d^1 ns^2$

f – элементы:
Ln : Ce – Lu
An : Th – Lr

Ln [...] $4f^{1-14} [5s^2 5p^6] 5d^{0(1)} 6s^2$

An [...] $5f^m 6d^1 7s^2$

Общие свойства:

- Все элементы имеют общую валентность III и общий состав химических соединений.
- Элементы характеризуются металлическими свойствами, за исключением бора.
- Для оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ и гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ характерны основные свойства, кроме Al, Ga, Sc.
- Элементы имеют подобные растворимые и нерастворимые соединения.

различные свойства

- **Элементы главной подгруппы имеют иное электронное строение. Являются р-элементами (менее активные металлы).**
- **d- и f- элементы имеют на внешнем уровне ns-два электрона, поэтому являются типичными металлами**
- **Различие в свойствах элементов побочных подгрупп определяется электронным строением предшествующих электронных слоев.**

Электронные конфигурации

атомов

Уровень	K		L			M			N			O		P	
Подуровень	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	
Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6		2	
Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2	
Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2	
Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	
Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2	
Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2	
Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2	
Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2	
Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2	
Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2	
Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2	
Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	
Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	

- **Лантаноиды**

- **Цериевая подгруппа**

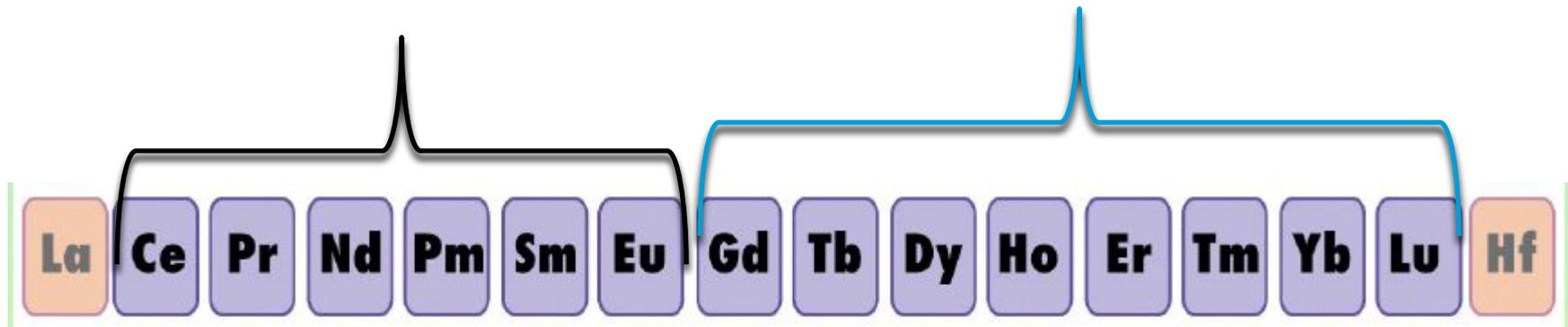
- (легкие лантаноиды)

- Ce-Eu

- **Иттриевая подгруппа**

- (тяжелые лантаноиды)

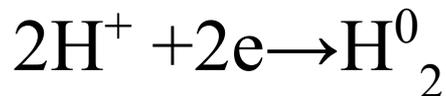
- Gd-Lu



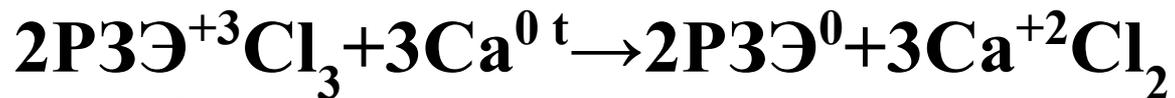
Характеристика РЗЭ

- Лантаноиды – элементы, следующие за лантаном и имеющие сходные с ним свойства.
- Лантаноиды относятся к f-элементам и имеют общее электронное строение:
$$\text{Ln } [\dots] 4f^{1-14} [5s^2 5p^6] 5d^{0(1)} 6s^2$$
- Лантан, гадолиний и лютеций склонны проявлять только валентность равную III
- Церий, празеодим, тербий могут проявлять как валентность III, так и валентность IV
- Самарий, Европий, иттербий могут проявлять валентность II
- Радиусы атомов и ионов РЗЭ уменьшаются от La к Lu - эффект **«лантаноидного сжатия»**

РЗЭ реагируют с водой (при нагревании – быстро).

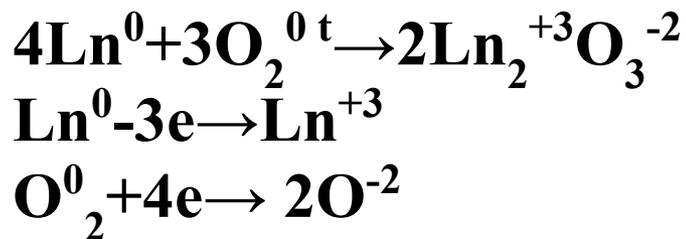


Замещаются металлами:

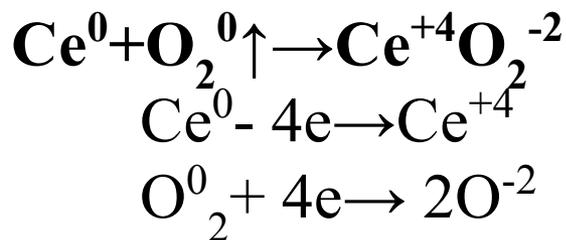


Основные химические свойства РЗЭ

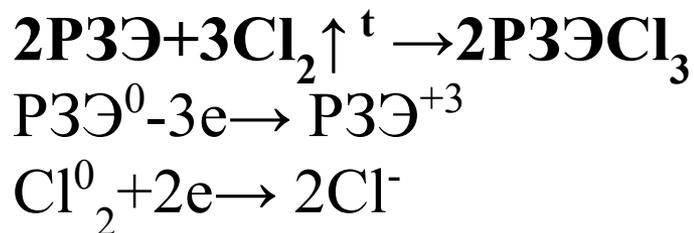
На воздухе легкие Ln окисляются при комнатной t,
Остальные - при t = 180-200 °С:



Ce и богатые Ce сплавы пирофорны.

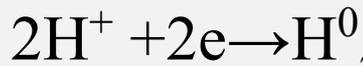
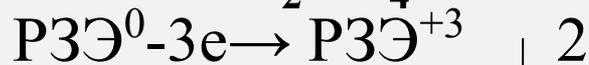
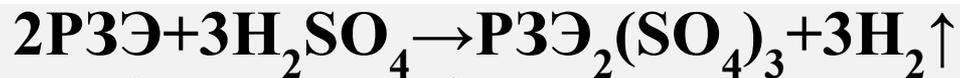


С галогенами взаимодействуют при невысокой температуре

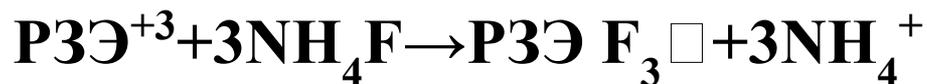
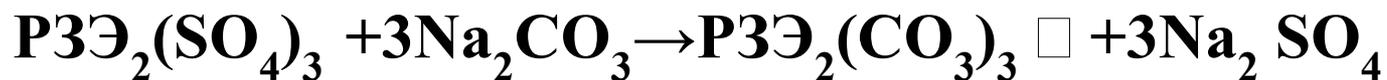


интенсивность взаимодействия
уменьшается от фтора к йоду.

РЗЭ реагируют с кислотами



Реагируют с солями:



Щелочи на них не действуют даже при нагревании.





Свойства церия и его соединений

СВОЙСТВА ЦЕРИЯ

- Электронная конфигурация атома церия
- ${}_{58}\text{Ce} [] 4f^2[5s^25p^6]5d^06s^2$
- Церий активный металл.
- Церий взаимодействует при нагревании с большинством неметаллов (O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 , C , S , P и т. д.) с образованием соответствующих бинарных соединений.
- $2\text{Ce} + \text{N}_2 \xrightarrow{450-500^\circ\text{C}} 2\text{CeN}$
- Бурно взаимодействует с кислородом
- $\text{Ce} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$

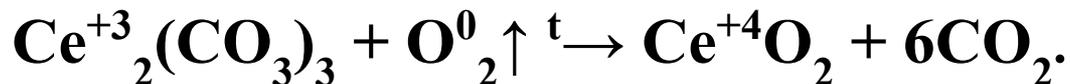
ХИМ. СВОЙСТВА ЦЕРИЯ

Реагирует с водой с выделением H_2 .

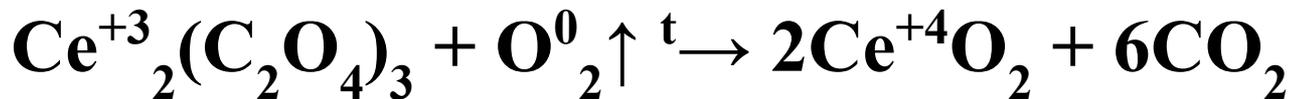
В ряду активности Церий и др. лантаноиды можно расположить между Ca и Mg.



Карбонаты церия горят на воздухе



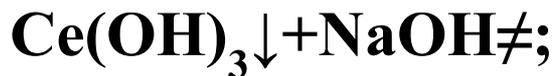
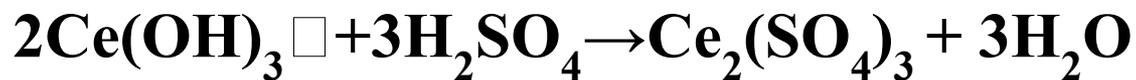
$$E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} = -0.38$$



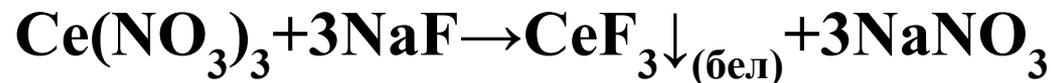
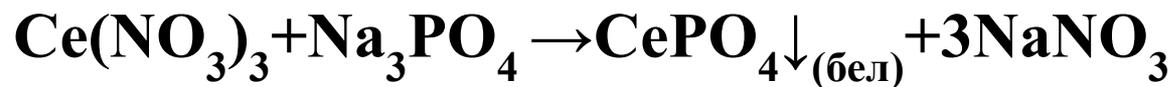
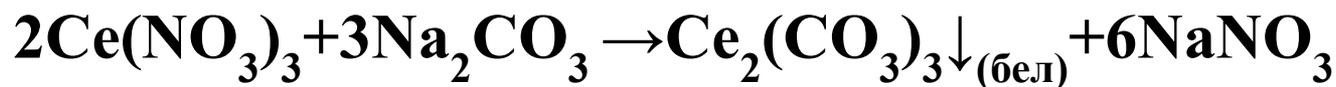
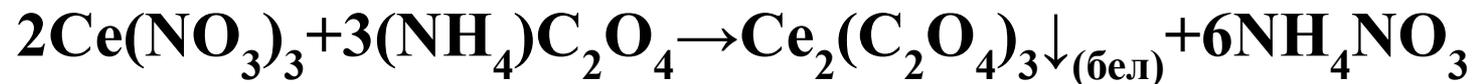
Свойства соединений церия Ce^{3+}

Кислотно-основные свойства $\text{Ce}(\text{OH})_3$

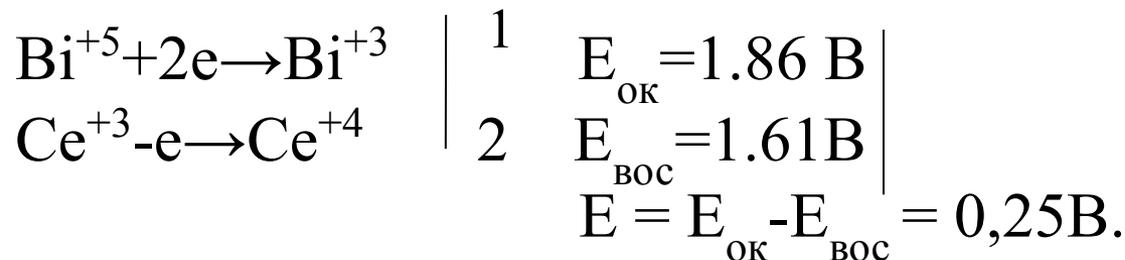
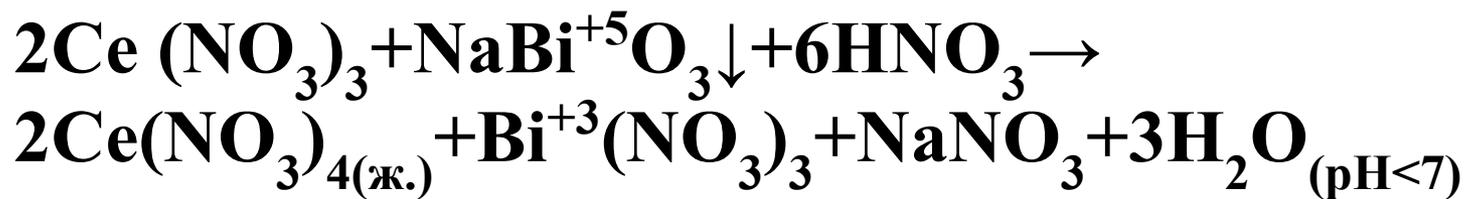
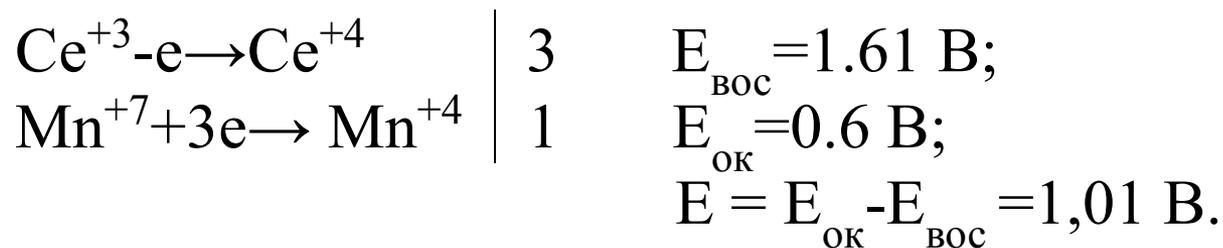
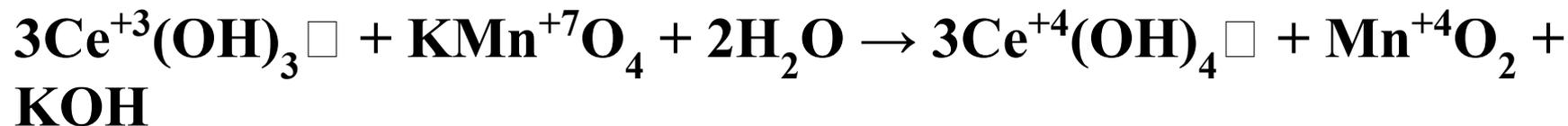
Гидроксид в водных растворах проявляет основной характер.



Получение малорастворимых солей церия(III)

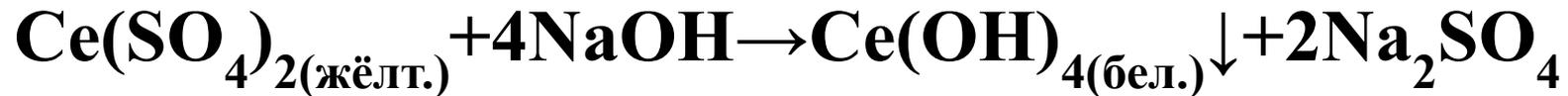


Окислительно-восстановительные свойства Ce^{3+}

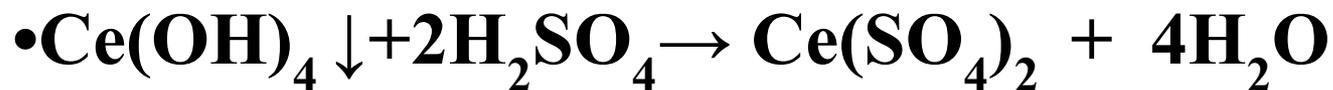
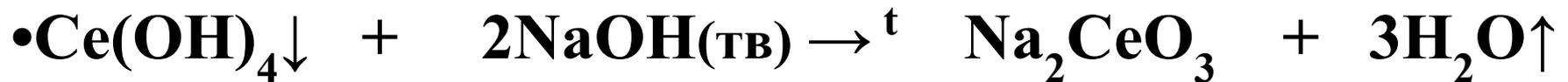


Свойства Ce^{4+} .

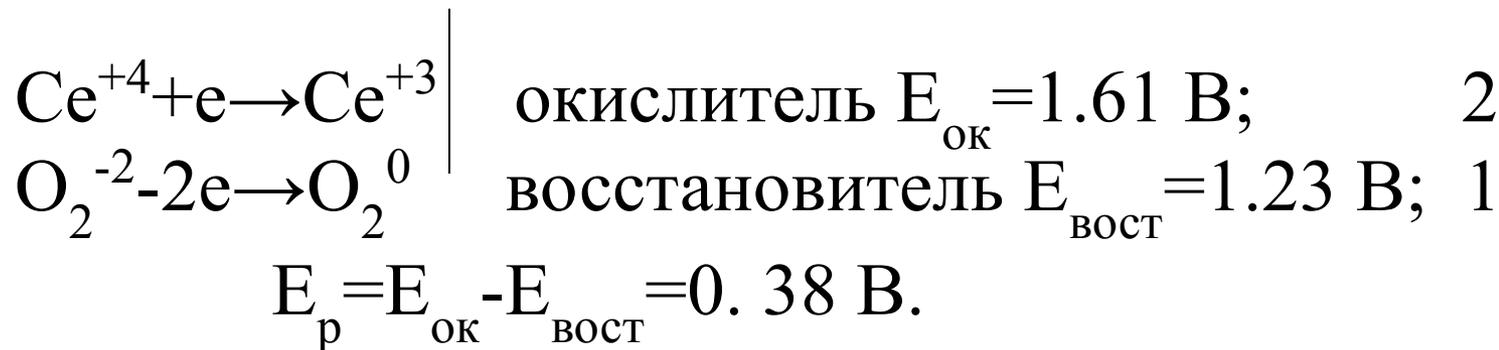
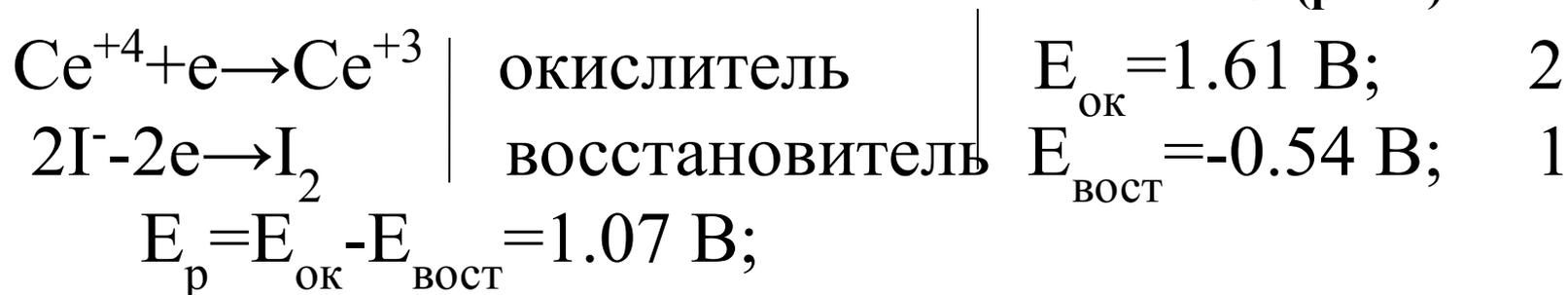
- **Кислотно - основные:**



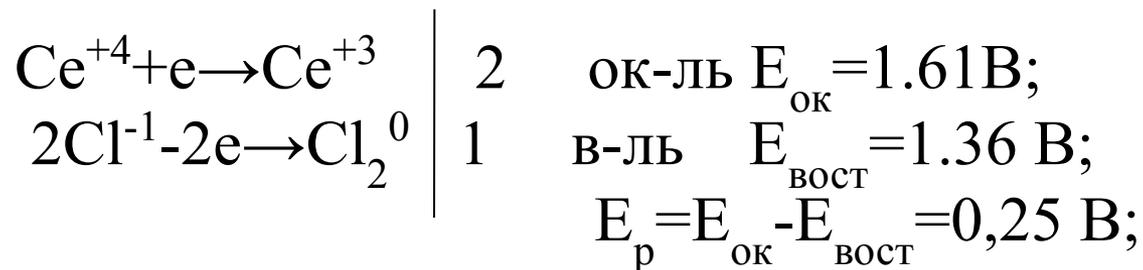
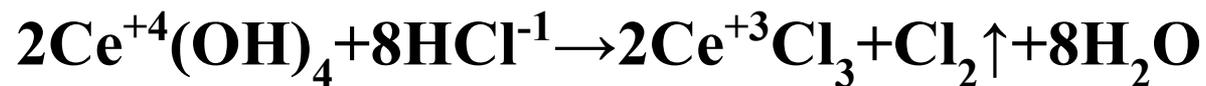
Слабые амфотерные свойства $\text{Ce}(\text{OH})_4$ проявляет только при высоких температурах (при спекании с щелочью):



Окислительно-восстановительные свойства Ce(IV)

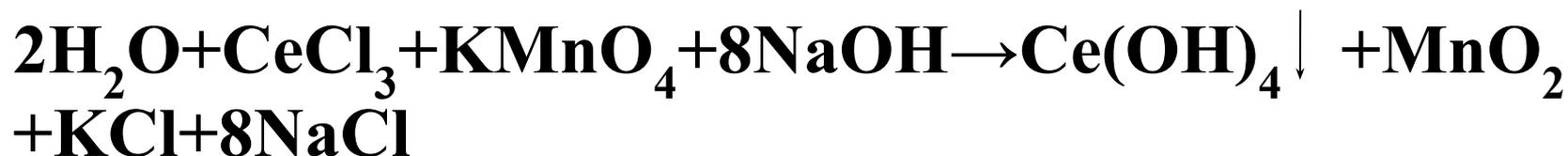


Ионы Ce^{4+} - сильные окислители в кислых средах

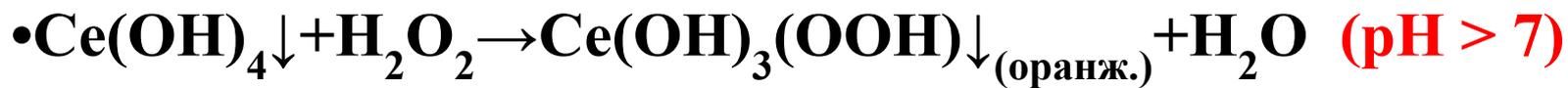
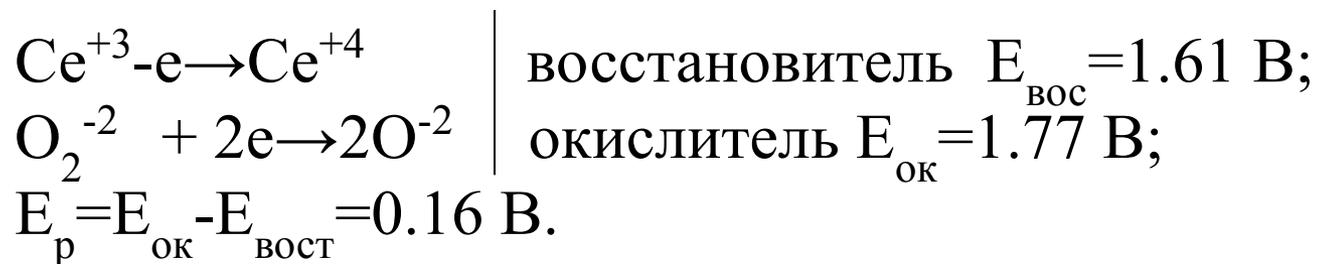


Отделение Ce от других РЗЭ

В основе — способность церия проявлять степень окисления +4.

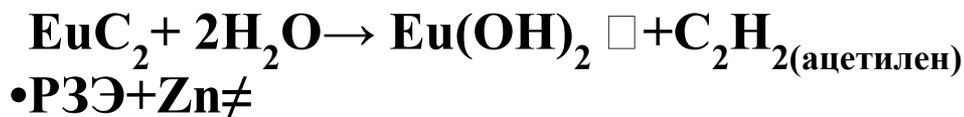
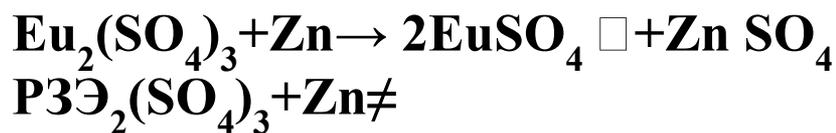
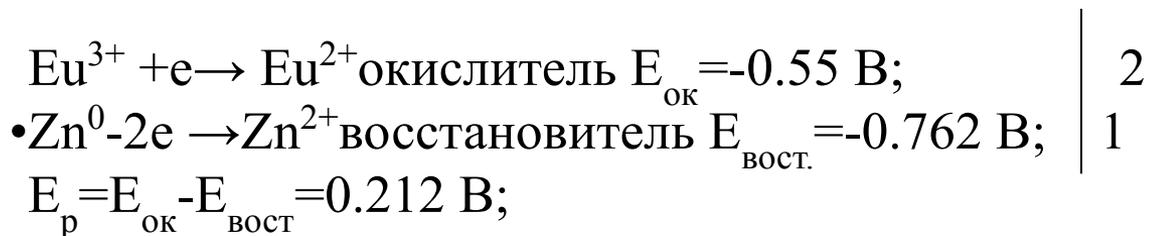


Качественные реакции на ионы церия.

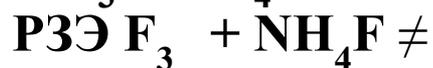
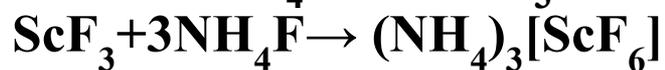


Отделение Eu от других PЗЭ.

связано с способностью образовывать труднорастворимый сульфат



отделение скандия от PЗЭ





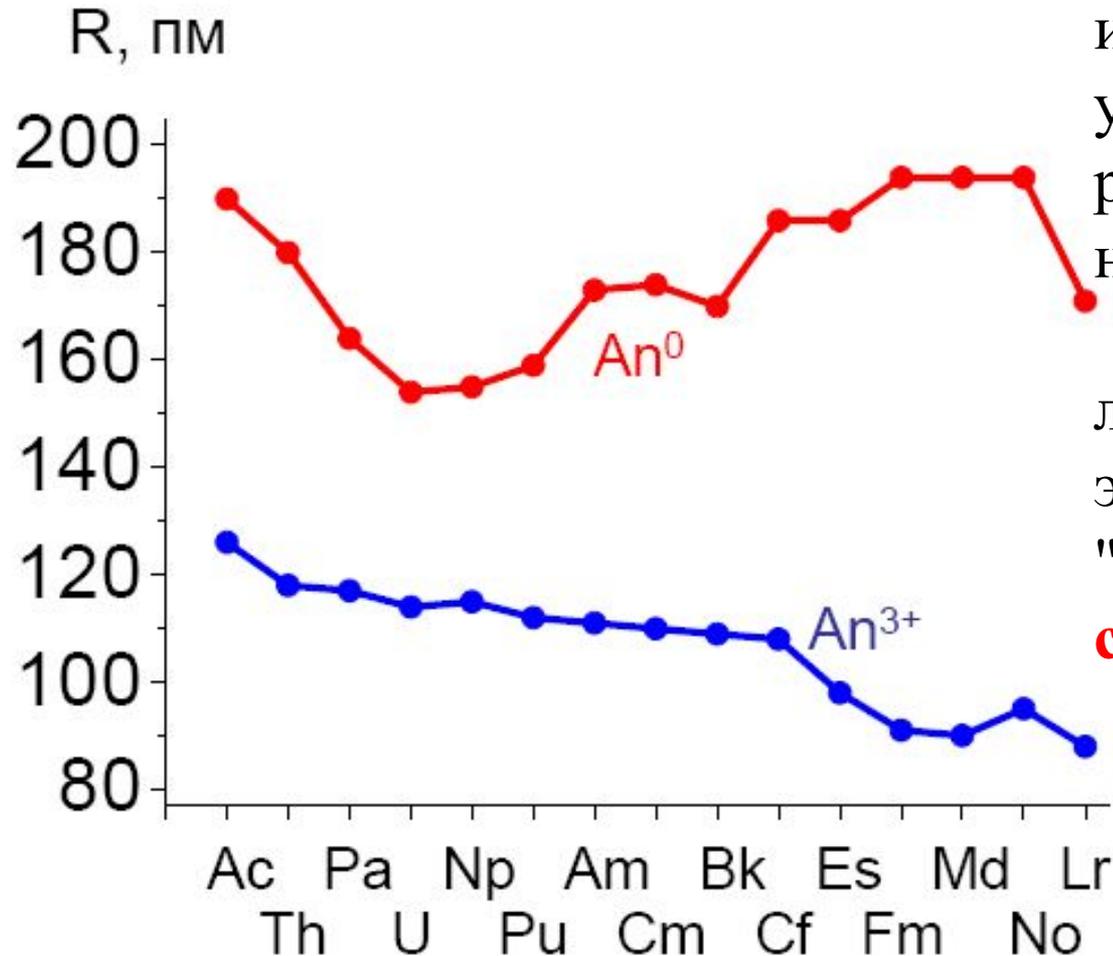
актиноиды

электронное строение

- $An \left[\right] 5f^k 6d^m 7s^2$,
- где k изменяется от 2 до 14,
- а m равно 0 или 1
- **Различие в энергиях $5f$ - и $6d$ -орбиталей меньше, чем $4f$ - и $5d$ -орбиталей**

Поэтому легкие актиноиды характеризуются **более** большим разнообразием степеней окисления, и склонны к образованию комплексных соединений, чем лантаноиды.

Атомные и ионные радиусы актиноидов



Радиусы атомов и ионов актиноидов уменьшаются с ростом порядкового номера.

По аналогии с лантаноидным, эффект называется "**актиноидное сжатие**".

Химические свойства актиноидов

- Обладают большой склонностью к **комплексобразованию**, особенно с кислородсодержащими лигандами ;
- В ряду **легких актиноидов** (от актиния до америция) свойства элементов сильно различаются
- В ряду **тяжелых актиноидов** (от кюрия до лоуренсия) они в значительной степени аналогичны и похожи на свойства лантаноидов;

Свойства тория

- Электронная формула $6d_{(2)}7s^2$
- Природный торий содержит практически один изотоп ^{232}Th ,
- период полураспада равен $1,4 \cdot 10^{10}$ лет
- Основная степень окисления +4

Свойства тория

- Торий — активный металл, по реакционной способности близкий к лантаноидам, но отличается от них степенью окисления
- При нагревании торий реагирует со многими неметаллами:



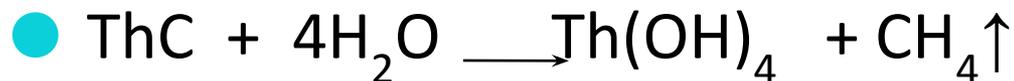
- Торий взаимодействует **с азотом** при 800 °С с образованием нитрида тория $\text{ThN}(t \ 2500 \text{ °С})$,



- Взаимодействия тория **с углеродом**



- **карбиды разлагаются водой с образованием углеводородов.**

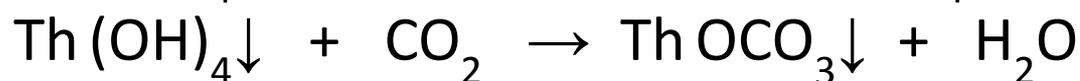
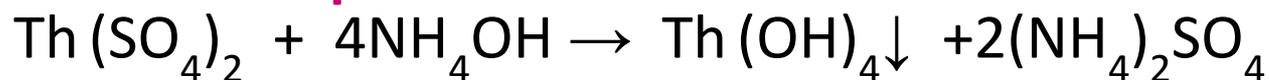


Взаимодействие тория с водой и кислотами

- Торий - активный восстановитель ($E^{\circ} = -1,9 \text{ В}$)
- Торий вытесняет водород из кипящей воды
$$\text{Th} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Th}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\uparrow$$
- медленно растворяется в разбавленных фтороводородной, азотной или серной кислотах
- $\text{Th} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) \longrightarrow \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\uparrow$
- $\text{Th} + 4\text{HF}(\text{разб}) \longrightarrow \text{ThF}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$

Соединения тория (IV)

Th(OH)₄ - имеет основной характер



- к растворимым в воде соединениям относятся нитраты, хлориды и сульфаты тория (IV)

● Гидролиз солей



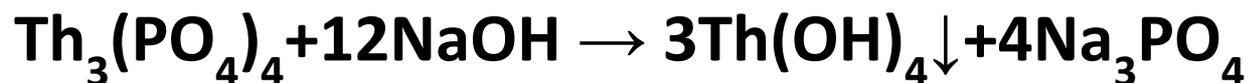
комплексобразование

- В водных растворах торий образует комплексные соединения с **КЧ=6, 8** и реже **10** или **12**.
Комплексообразование используют для растворения труднорастворимых соединений тория (карбонатов, оксалатов).



Получение тория

- минерал монацит вскрывают сернокислотным или щелочным способом



- оксид тория ThO_2 подвергают металлотермическому восстановлению кальцием в атмосфере инертного газа:



- электролиз расплава галогенида тория





Уран и его свойства

Уран

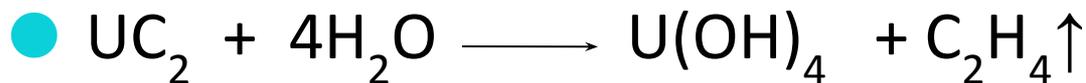
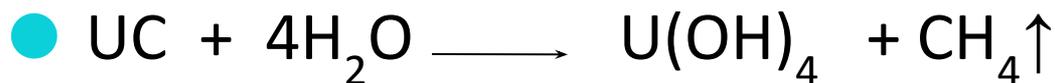
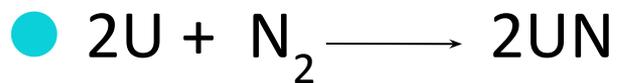
- Уран — самый тяжелый из встречающихся в природе элементов
- Его **содержание** в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ % по массе
- Он имеет **три изотопа**:
- 99,28% природного урана составляет изотоп ^{238}U ,
период полураспада которого равен $4,5 \cdot 10^9$ лет;
- 0,715 % – изотоп ^{235}U с периодом полураспада $7,1 \cdot 10^8$ лет;
- 0,005 % – изотоп ^{234}U с периодом полураспада $2,47 \cdot 10^5$ лет.
- Изотоп ^{233}U получен в результате ядерных реакций.

Электронное строение и СО урана

- $U [] 5f^3 6d^1 7s^2$
- степени окисления от +3 , +4, +5, +6,
- наиболее устойчивыми среди них являются степени окисления +4 и +6
- в степени окисления +6 – амфотерные свойства;
- Его температура плавления равна 1132 °С
- Он химически активен и реагирует со многими элементами периодической системы.

Свойства урана

Уран имеет очень высокое сродство к кислороду



Свойства U(IV)

- Безводный тетрафторид получают из диоксида урана



- восстановлением гексафторида урана различными восстановителями, например, водородом



Свойства U(IV)

- U(IV) -аналог Th⁴⁺

характерны:

- основные свойства

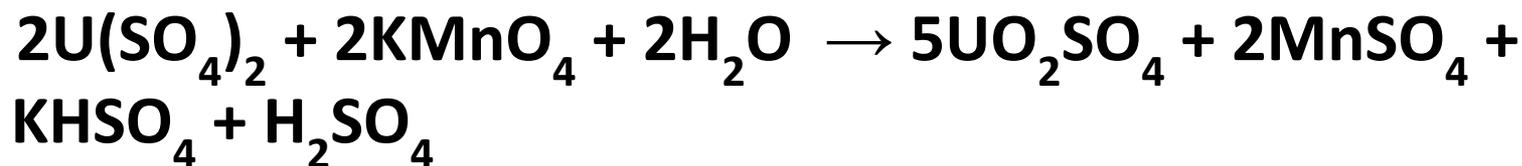
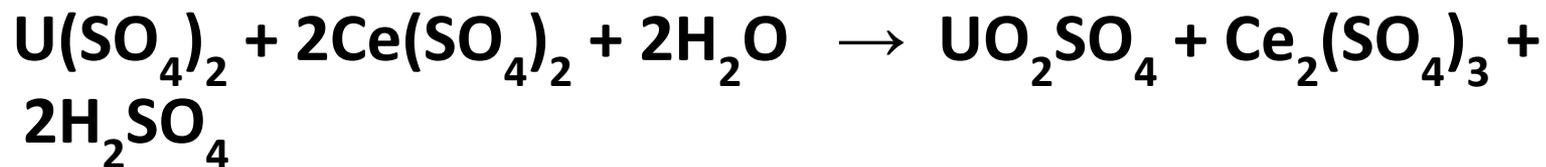
- Гидролиз



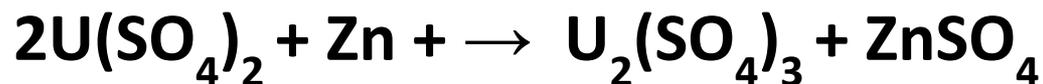
- Комплексообразование

- ОВР

- **Под действием окислителей** уран (IV) переходит в уран (VI)

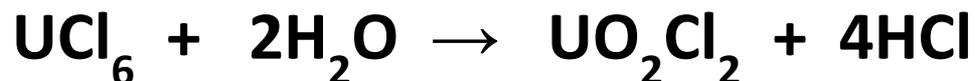


- **Под действием восстановителей** уран (IV) переходит в уран (III)



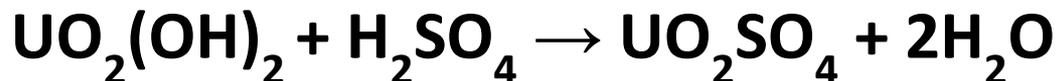
Свойства U(VI)

- **Гидролиз солей:**



- **Амфотерность:**

- при растворении в кислотах образуются соли диоксиурана



- при растворении в концентрированных щелочах – уранаты



- или диуранаты



комплексобразование

- Трикарбонатный комплекс катиона диоксоурана хорошо растворим



- $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 \downarrow + 6(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $2(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{NaOH}$

- В карбонатных комплексах иона диоксоурана два координационных места заняты атомами кислорода

Окислительно-восстановительные свойства

- U^{6+} окислитель
- восстановление шестивалентного урана проводят электрохимически или с использованием таких металлов, как железо или цинк:
- $UO_2SO_4 + Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O$

Получение и очистка урана

- Металлический уран получают восстановлением тетрафторида урана UF_4 кальцием или магнием в инертной атмосфере:
- $UF_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2$

Получение урана



- Для урана известно около 200 минералов
- промышленное значение имеет минерал *настуран* (урановая смолка) U_3O_8
- урановую смоляную руду, обрабатывают минеральными кислотами, например азотной или серной кислотой, в присутствии MnO_2 , для окисления урана(IV):
- $U_3O_8 + MnO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 3UO_2SO_4 + 4H_2O$



Методы разделения

классификация методов разделения по фазовому состоянию системы

Система	Метод разделения
Газ – газ	Термодиффузия
Газ – жидкость	<u>Дистилляция,</u> <u>ректификация</u>
Газ – твердое тело	<u>Адсорбция,</u> <u>сублимация</u>
Газ – твердое тело – газ	Мембранный
Жидкость – жидкость	<u>Экстракция</u>
Жидкость – твердое тело	Осаждение, растворение, <u>сорбция</u> , электроосаждение, электрорастворение, цементация, кристаллизация, <u>зонная</u> <u>плавка</u> , ультрацентрифугирование

разделения

1. Коэффициент распределения

$$D_i = C_i / C_i$$

При значениях $D > 1$ вещество можно сконцентрировать в извлекающей фазе

2. Коэффициент разделения

$$\beta_{ij} = \frac{D_i}{D_j}$$

Разделение веществ

возможно при $\beta > 1$

D_i - коэфф. распределения основного в-ва

D_j - коэфф. распределения примеси

Чем больше β отличается от единицы, тем более избирателен (селективен) метод разделения.

Методы разделения

химические методы

- осаждение,
- растворение,
- цементация,

физико-химические методы

- сорбция,
- экстракция,
- электроосаждение,
- электрорастворение,
- транспортные реакции,

физические

- 1 термодиффузию,
кристаллизацию,
зонная плавка,
ультрацентрифугирование

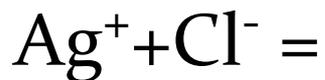
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В их основе лежит применение специфических реагентов, которые по-разному взаимодействуют с основным и примесными компонентами, позволяя перевести один из них в газовую или твердую фазы.

В качестве специфических реагентов могут служить минеральные кислоты, щелочи, окислители, комплексообразователи

Основан на различной растворимости
компонентов растворов.

Для отделения от примесей используют
селективные осадители и промывку полученных
осадков на фильтре.

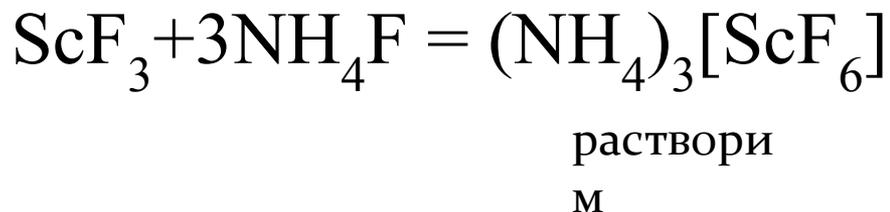


коэффициент разделения для процессов

$$\beta = \text{ПР}_i / \text{ПР}_j$$

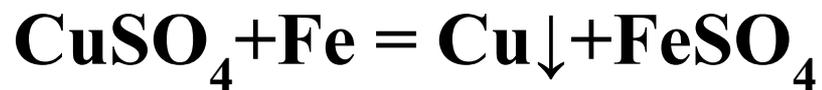
отделение скандия

РЗЭ и
тория

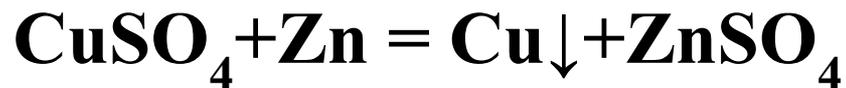


цементаци

в качестве осадителей могут применяться чистые металлы, которые вытесняют из растворов более электроположительные металлы.
например, получение меди из ее разбавленных р-ров:



также очищают сульфатные цинковые растворы от примеси меди и кадмия:



ОВР применяют для выделения из смеси тех элементов, которые могут существовать в растворах в различных степенях окисления

выделение ионов марганца из сульфатных р-ров



Отделение европия от сульфатов трехвалентных РЗЭ

