ЛЕКЦИЯ 16

ХИМИЯ d- и f- элементов

1. Положение в периодической системе, электронное строение атомов.

2. Закономерности изменения свойств: радиус атомов, энергий ионизации, степеней окисления, их сопоставление со свойствами p-элементов.

3. Природные соединения, классические и современные способы их обработки. Классификация металлов.

Положение в периодической системе, электронное строение атомов

Всего известно 35 d-элементов, из них 30 есть в земной коре, а 5 искусственные и радиоактивные. Все эти элементы называют переходными металлами. d-элементы расположены в периодической системе в больших периодах между s- и p-элементами. Характерной особенностью переходных элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего слоя, а предвнешнего слоя. У d-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей – одна ns-орбиталь, три np-орбитали и пять (n-1) d-орбиталей.

Во внешнем слое у атомов d-элементов находятся 1 – 2 электрона. Остальные валентные электроны расположены в (n-1) d-состоянии, т. е. в предвнешнем слое.

Подобное строение электронных оболочек атомов определяет ряд общих свойств d-элементов:

1. все d-элементы – металлы, отличающиеся от s-металлов меньшей восстановительной способностью и иногда химической инертностью;

2. для большинства d-элементов характерно проявление нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большое число окислительно-восстановительных реакций;

3. многие d-элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, в промежуточных амфотерные, а в низших основные;

4. d-элементы способны образовывать разнообразные комплексные соединения;

5. в отличие от соединений s-металлов большинство соединения d-элементов имеют характерные окраски.

Элементы подгруппы марганца.

В состав этой подгруппы входят марганец Mn, технеций Tc и рений Re.

Валентные орбитали $ns^2(n-1)d^5$

Степени окисления марганца +2, +3, +4, +6, +7 и 0. Технеций и рений могут проявлять некоторые из перечисленных степеней окисления, но для них более характерна +7.

Оксид и гидроксид марганца(II) - MnO (серо-зеленые кристаллы) и $Mn(OH)_2$ (осадок телесного цвета) обладают основными свойствами. Оксид марганца (III) Mn_2O_3 (бурые кристаллы) тоже основной. Ему соответствует гидроксид $Mn(OH)_3$ (черно-коричневого цвета).

Оксид и гидроксид марганца(IV) – MnO_2 (черные кристаллы) и $Mn(OH)_4$ – амфотерны, со слабо выраженными основными и кислотными свойствами.

Оксид марганца (VI) MnO_3 и, соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4, в свободном состоянии не получены. Соли этой кислоты (манганаты) в водных раствора окрашены в зеленый цвет.

Mn_2O_7 (зеленовато-бурая маслянистая жидкость) и $HMnO_4$ (известна только в водных растворах и относится к сильным кислотам) это кислотные соединения. Ангидрид, кислота и ее соли пермаганаты - сильные окислители. Соединения марганца(IV) проявляют окислительно-восстановительную двойственность, а соединения марганца(II) – восстановители.

Соединения Tc и Re в степени окисления +7 также обладают кислотными свойствами, но более слабыми нежели у марганца. Эти соединения не проявляют окислительных свойств.

Элементы подгуппы марганца образуют комплексные соединения: $K_2[Mn(OH)_6]$, $Na_2[ReF_8]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$.

Марганец входит в состав многих металлоферментов растений и животных, без которых не может работать цикл Кребса. Это один из важнейших биохимических циклов любой живой клетки, вырабатывающий энергию и запасащий её в аденозинтрифосфате (АТФ). В качестве марганцевого микроудобрения используют $MnSO_4 \times H_2O$.

Элементы подгруппы хрома.

Шестую побочную подгруппу образуют металлы: хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. Валентные орбитали $ns^1(n-1)d^5$.

Степени окисления у хрома +2, +3, +6, 0.

В степени окисления +2 хром образует CrO и $Cr(OH)_2$ основного характера, крайне неустойчивые соединения – сильные восстановители. Самая устойчивая степень окисления для хрома +3. Оксид хрома Cr_2O_3 и гидроксид $Cr(OH)_3$ – амфотерны. Эти соединения под действием сильных окислителей проявляют восстановительные свойства.

Соединения хрома(VI) – CrO_3 и его гидратные формы $H_2Cr_2O_7$ – дихромовая кислота и H_2CrO_4 - хромовая кислота проявляют кислотные свойства. Обе кислоты существуют в водном растворе и, при попытке выделить их из раствора, распадаются на хромовый ангидрид и воду. Устойчивы их соли – дихроматы и хроматы. Хроматы устойчивы в щелочной, а дихроматы в кислой среде.

Соединения хрома(VI) являются сильными окислителями.

Для молибдена и вольфрама наиболее характерна степень окисления +6, поэтому их соединения устойчивы, проявляют кислотные свойства (менее выраженные по сравнению с соединениями хрома) и не проявляют окислительных свойств.

Для хрома, молибдена и вольфрама характерно образование комплексных соединений: $K_3[Cr(OH)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $H_2[WF_8]$, $K_2[MoCl_8]$ и т.д.

Как микроэлемент хром изучен недостаточно, но его биогенная роль не вызывает сомнений. Он входит в состав некоторых ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные реакции в клетках. Хром входит в состав пепсина, расщепляющего белки в пищеварительном тракте животных, участвуют в регуляции усвоения глюкозы тканями животных.

Подгруппа скандия (скандий, иттрий, лантан, актиний)

У элементов подгруппы скандия (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды) на внешнем электронном уровне находится по три неспаренных электрона. Однако эти элементы относятся к переходным d-элементам,

электронная конфигурация их валентного слоя $d^1 s^2$.

Sc не относят к РЗЭ. К РЗЭ относятся металлы начиная с иттрия(Y)

Изменение свойств:

От Sc к Ac происходит достаточно монотонное увеличение радиусов атомов и ионов. От Sc к La уменьшаются температуры плавления и потенциалы ионизации. Величины первых потенциалов ионизации указывают на то, что данные элементы являются типичными металлами.

Химические связи, образуемые ими, имеют преимущественно ионный характер. Устойчивой степенью окисления является +3. Трехзарядные ионы имеют электронные конфигурации соответствующего инертного газа. Сверху вниз по группе увеличивается основность соединений элементов, увеличивается значение устойчивого координационного числа.

У элементов подгруппы галлия (галлий, индий, таллий) на внешнем электронном уровне также находится по три электрона, образуя конфигурацию $s^2 p^1$, но они расположены после 18-электронного слоя. Поэтому в отличие от алюминия галлий обладает явно неметаллическими свойствами. Эти свойства в ряду Ga, In, Tl ослабевают, а металлические свойства усиливаются.

Ga – сложная структура, d(Ga–Ga),

In – тетрагональная решетка, искажение структуры железа,

Tl – гексагональная структура типа магния.

Физические свойства скандия

Скандий - легкий металл с характерным желтым отливом, который появляется при контакте металла с воздухом.

Металлический скандий имеет удельный вес 2,99 г/см3 при 20°C (легкий металл), плавится при 1539°C, кипит при 2727°C, хрупок, слабо парамагнитен.

Основной природный источник элементов побочной подгруппы третьей группы - минерал монацит, состоящий из фосфатов церия, лантана, иттрия и ряда других металлов.

Химические свойства

1. Характерная степень окисления +3. Очень активны, по химической активности близки к щелочноземельным металлам. Взаимодействуют с азотом, углеродом, серой, кислородом, водой.

2. Реагируют с разбавленными кислотами. Концентрированная азотная кислота пассивирует их.

3. Поскольку сами металлы (простые вещества) в чистом виде весьма дорогостоящие, их соли получают косвенным путем из оксидов:

$Sc_2O_3 + Cl_2 + 3C = 2ScCl_3 + 3CO\uparrow$

$La_2O_3 + 3H_2S = La_2S_3 + 3H_2O$

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

$2La + 3H_2 = 2LaH_3$; $La + 2C = LaC_2$

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

$4La + 3O_2 = 2La_2O_3$; $La(OH)_3 = La_2O_3 + 3H_2O$

6. Гидроксиды довольно сильные основания, сила которых возрастает от $Sc(OH)_3$ к $La(OH)_3$.

7. Скандий, иттрий и лантан образуют многочисленные комплексные соединения и двойные соли: $K_3[YF_6]$; $NH_4La(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и т.д.

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

$2La(NO_3)_3 + 2Sc(NO_3)_3 + 2Y(NO_3)_3 + 9H_2C_2O_4 =$

$= 18HNO_3 + La_2(C_2O_4)_3 + Sc_2(C_2O_4)_3 + Y_2(C_2O_4)_3$

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:

$Y_2(C_2O_4)_3 + Sc_2(C_2O_4)_3 + 2Na_2C_2O_4 = 2Na[Y(C_2O_4)_2] +$

$+ Na[Sc(C_2O_4)_2]$

Легирование сталей лантаном повышает их износоустойчивость. Некоторые сплавы лантана используются в пиротехнических изделиях. Оксид лантана добавляют в некоторые стекла для осветления (лантановая оптика). Иттрий и скандий используются в сплавах особого назначения (танковая броня).

Скандий и иттрий устойчивы на воздухе, а лантан легко окисляется:

$4La + 3O_2 \rightarrow 2La_2O_3$.

Получение скандия

Получение – из отходов производства титана: выделяют в виде $Sc_2(C_2O_4)_3$

$Sc_2(C_2O_4)_3 + 6HCl + 6NaF = 2ScF_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2C_2O_4$

$2ScF_3 + 3Ca = 2Sc + 3CaF_2$

Соединения скандия, иттрия, лантана

Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе

$[Sc(H_2O)_6]Cl_3 \Leftrightarrow [Sc(OH)(H_2O)_5]Cl_2 + HCl$

Известны все галогениды в степени окисления +3. Все – тугоплавки. Фториды плохо растворимы в воде

$Y(NO_3)_3 + 3NaF = YF_3\downarrow + 3NaNO_3$

Растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты, нерастворимы – фториды, фосфаты, карбонаты. Все – бесцветны.

В низших с.о. образуются кластерные галогениды

$ScCl_3 + Sc = Sc_2Cl_3$ $\qquad$ $10Sc_2Cl_3 + Sc = 3Sc_7Cl_{10}$

Оксиды имеют состав $Э_2O_3$. Это тугоплавкие белые вещества

с высокими теплотами образования.

Оксиды взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов и выделением тепла:

La_2O_3(тв.) + $3H_2O$(ж.) $\rightarrow 2La(OH)_3$(тв.).

Активность взаимодействия оксидов с водой в ряду

Sc-Y-La-Ac возрастает:

$Sc_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Sc(OH)_3$; ΔG^0 = -5 кДж/моль,

$Y_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Y(OH)_3$; ΔG^0= -68 кДж/моль,

$La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3$; ΔG^0= -154 кДж/моль.

Sc_2O_3 и $Sc(OH)_3$ при сплавлении со щелочами дают скандиаты состава MeScO2:

$Sc_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaScO_2 + H_2O$.

Получение оксидов скандия

Оксид скандия Sc_2O_3, получают при нагревании металла в атмосфере кислорода, а также прокаливанием на воздухе гидроксида, нитрата, карбоната или оксалата скандия.

Оксид скандия используют в производстве ферритов, люминофоров, стекла и керамики.

Гидроксиды скандия

В ряду Sc-Ac возрастает основность оксидов и гидроксидов:

$Sc(OH)_3$ - амфотерен, $La(OH)_3$ – уже довольно сильное основание.

Гидроксид актиния – сильное основание. При обычных условиях гидроксиды взаимодействуют только с кислотами и CO2.

Возрастает в этом ряду и растворимость гидроксидов в воде

$Sc(OH)_3$ $Y(OH)_3$ $La(OH)_3$ $Ac(OH)_3$

Увеличение радиуса катиона

Усиление основных свойств

Гидроксиды легко растворяются в кислотах

$Y(OH)_3 + 3HCl = YCl_3 + 3H_2O$

Лантаноиды

Лантаноиды - семейство, состоящее из 14 f-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71. Лантаноиды между собой весьма похожи по своим химическим и физико-химическим свойствам. Лантаноиды вместе с элементами побоч-

ной подгруппы называют редкоземельными элементами.

Все элементы относятся к редким, рассеянным. Содержатся в иттриевых и цериевых землях; вместе с ураном и торием - в моноцитовых песках. Лантаноиды с четными номерами более распространены в природе, чем с нечетными. Они очень схожи по свойствам, т.к. два внешних электронных уровня у них одинаковы, а заполняется третий снаружи (4f-подуровень). Поэтому в ряду лантаноидов радиус атома убывает от Ce к Lu. Это явление известно под названием “лантаноидное 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.

Химические свойства

1. Довольно активные металлы, похожие по химическим свойствам на лантан и иттрий. Взаимодействуют с кислородом, азотом, серой, углеродом, галогенами, образуют гидриды состава MeH_2 и MeH_3. Характерная степень окисления для лантаноидов +3. Но имеются и отклонения. Так, для церия наиболее устойчивым оксидом является CeO_2, а для самария - SmO.

2. Лантаноиды легко взаимодействуют с разбавленными кислотами:

$2Ho + 6HCl = 2HoCl_3 + 3H_2\uparrow$

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

3. Большинство оксидов и солей лантаноидов окрашены в зеленый, розовый, голубой, желтый цвета. Оксиды - тугоплавкие вещества, взаимодействующие с водой с образованием плохо растворимых гидроксидов. CeO_2 и соответствующий ему гидроксид амфотерны. Соли церия можно получить по реакциям:

$CeO_2 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 2H_2O$

$CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O$

4. Сульфат церия легко гидролизуется

$Ce(SO_4)_2 + 2H_2O = CeO_2 + 2H_2SO_4$

на этом свойстве основано отделение церия от других лантаноидов.

Применение лантаноидов. Используются в атомной и металлургической промышленности.

Актиноиды

После актиния следует семейство из 14 f-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103, которые носят название актиноиды (актиниды).

Как и у лантаноидов, в семействе актиноидов 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. Поэтому степени окисления актинидов более разнообразны, чем у лантаноидов. В ряду торий-уран характерны степени окисления +4, +6. Начиная с нептуния происходит стабилизация 5f-подуровня и характерные степени окисления понижаются от +6 до +3. Берклий и все следующие за ним актиноиды имеют характерную степень окисления +3.

Все актиноиды радиоактивны. Величина периода полураспада изменяется в широких пределах от тысячных долей секунды до многих миллиардов лет. Большинство изотопов имеют период полураспада от 30 секунд до 10 дней.

Торий, протактиний и уран встречаются в природе, остальные получены искусственно в ядерных реакторах. Условно все актиноиды делятся на урановые (Th, Pa, U) и трансурановые (Np - Lr).

Химические свойства

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

$$Th + 2H_2O = ThO_2 + 2H_2\uparrow$$

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

$$Th + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2\uparrow$$

$$ThCl_4 + 4NaOH = Th(OH)_4 + 4NaCl$$

Торий легко взаимодействует с галогенами, углеродом, серой, азотом, кис-

лородом. Используется в качестве горючего в некоторых типах ядерных реакторов.

2. Протактиний встречается в природе вместе с ураном: 0,3г Pa на 1тонну U. В соединениях обычно проявляет степень окисления +5. Практического значения не имеет.

3. 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 (при делении 1 кг урана выделяется энергия, эквивалентная теплоте сгорания 30т высококачественного угля). Металлический уран можно получить металлотермическим способом из тетрафторида урана:

$$UF_4 + 2Ca = 2CaF_2 + U$$

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 уран хранится в виде порошка, окисление идет настолько интенсивно, что возможно самовозгорание.

а) Уран взаимодействует с галогенами, кислородом, азотом, водой:

$$U + 2Cl_2 = UCl_4; \qquad 3U + 4O_2 = U_3O_8$$

б) Хорошо реагирует с разбавленными кислотами, с концентрированной азотной кислотой - при нагревании:

$$U + 4HCl = UCl_4 + 2H_2\uparrow$$

$$U + 8HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 6NO_2 + 4H_2O$$

Ион UO_2^{+2} называется уранил. Желто-зеленая соль $UO_2(NO_3)_2$ хорошо растворима в воде.

в) При медленном окислении компактного металла образуется оксид состава UO.

При восстановлении U_3O_8 водородом, образуется основный 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 нитрата уранила:

$2UO_2(NO_3)_2 = 2UO_3 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

UO_3 взаимодействует с кислотами и щелочами:

$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O$

$UO_3 + 2NaOH = Na_2UO_4 + H_2O$

г) U_3O_8 – не оксид урана, а соль и правильно это соединение следует записывать в виде $U(UO_4)_2$ – уранат урана (IV). Его можно получить по реакции:

$U(OH)_4 + 2H_2UO_4 = U(UO_4)_2 + 4H_2O$

$U(UO_4)_2$ – вещество зеленого цвета, используемое для производства гекса- и тетрафторидов урана (UF_4 и UF_6), которые используются для разделения изотопов U^{235} и U^{238}.

Из трансурановых элементов в значительных количествах получают только Np, Pu, Am, Cm (в ядерных реакторах). Остальные получаются в ничтожных количествах и не представляют практического интереса.

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

Рекомендуемая литература:

1. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Химия s-, d- и f-элементов: учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 492 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19369-5. - Текст: электронный -URL: https://urait.ru/bcode/583251.

2. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.