

# \* F элементы



f-блок в периодической таблице элементов — электронная оболочка атомов, валентные электроны которых с наивысшей энергией занимают f-орбиталь.

В данный блок входят актиноиды и лантаноиды.

Фактическая электронная конфигурация элементов, входящих в этот блок, может отличаться от истинной и не может не подпадать под определение правила Клечковского. Данный блок делится на две группы: **Элементы**, у которых электроны находятся на 4f-орбитали, относятся к **лантаноидам**,

Элементы, у которых электроны находятся на 5f-орбитали, относятся к **актиноидам**.

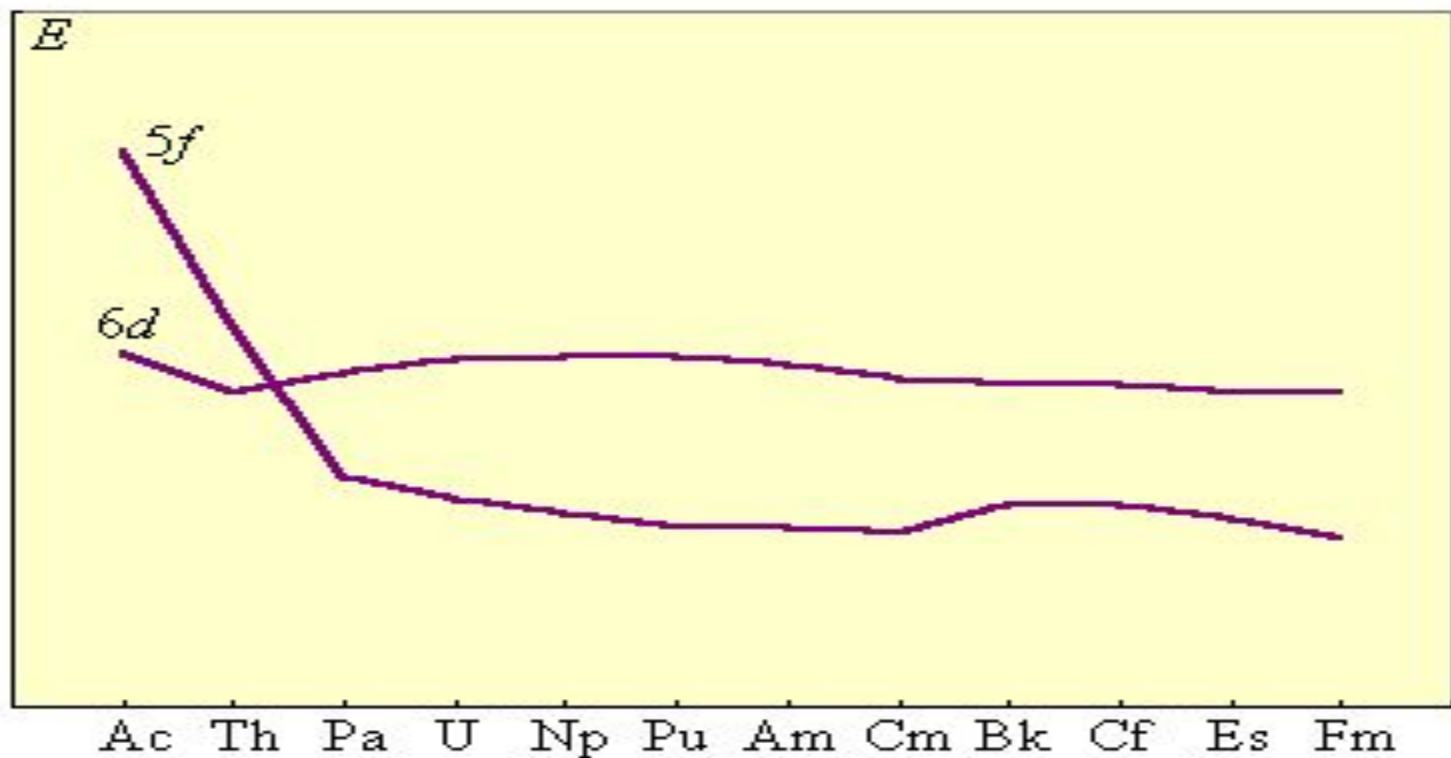
Существует давний спор относительно того какие элементы следует относить к данным группам: актиний и лантан, или же лютеций и лоуренсий. Это связано с тем, что количество f-электронов, находящихся на внешнем электронном слое, может быть только **14**



- f-Элементы делятся на **лантаноиды** и **актиноиды**.
- Лантаноиды - это 14 элементов, следующих за лантаном, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляются 14 4f-электронов. Общая электронная конфигурация лантаноидов -  $4f^{1-14}5d^0-16s^2$ .
- У **церия** на 4f-уровне находятся два электрона - один за счет увеличения порядкового номера по сравнению с лантаном на единицу, а другой переходит с 5d-уровня на 4f. До гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незанятым. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, давая электронную конфигурацию  $4f^75d^16s^2$ , а у следующего за гадолинием тербия происходит, аналогично церию, переход 5d-электрона на 4f-уровень ( $4f^96s^2$ ). Далее до иттербия наблюдается монотонное увеличение числа электронов до  $4f^{14}$ , а у завершающего ряд лютеция вновь появляется 5d-электрон ( $4f^{14}5d^16s^2$ ).

### Некоторые характеристики актиноидов

Элемент	Электронная конфигурация	Степени окисления	Радиус иона $Me^{3+}$ , нм
$_{89}Ac$	$(Xe)5d^{10}5f^06s^26p^66d^17s^2$	+3	0,1071
$_{90}Th$	$\dots 5f^0 \dots 6d^27s^2$	+3, +4	0,1051
$_{91}Pa$	$\dots 5f^2 \dots 6d^17s^2$	+3, +4, +5	0,1034
$_{92}U$	$\dots 5f^3 \dots 6d^17s^2$	от +3 до +6	0,1005
$_{93}Np$	$\dots 5f^4 \dots 6d^17s^2$	от +3 до +7	0,0986
$_{94}Pu$	$\dots 5f^6 \dots 7s^2$	от +3 до +7	0,0974
$_{95}Am$	$\dots 5f^6 \dots 7s^2$	от +2 до +7	0,0962
$_{96}Cm$	$\dots 5f^7 \dots 6d^17s^2$	от +3 до +6	0,0946
$_{97}Bk$	$\dots 5f^8 \dots 6d^17s^2$	+3, +4	0,0935
$_{98}Cf$	$\dots 5f^{10} \dots 7s^2$	+2, +3, +4	0,0962
$_{99}Es$	$\dots 5f^{11} \dots 7s^2$	+2, +3	0,0953
$_{100}Fm$	$\dots 5f^{12} \dots 7s^2$	+2, +3	0,0943
$_{101}Md$	$\dots 5f^{13} \dots 7s^2$	+1, +2, +3	0,0934
$_{102}No$	$\dots 5f^{14} \dots 7s^2$	+2, +3	0,0928
$_{103}Lr$	$\dots 5f^{14} \dots 6d^17s^2$	+3	0,0921



Устойчивость энергетических уровней  
5f и 6d у актиноидов

Отличия актиноидов и лантаноидов что у актиноидов энергетические уровни  $5f$  и  $6d$  стабилизируются по мере возрастания атомного ядра несколько иным способом, чем у лантаноидов: у легких актиноидов более устойчивы  $6d$ -орбитали, а у тяжелых -  $5f$

Для элементов с атомными номерами 90-95 энергия  $5f$ - и  $6d$ -подуровней примерно одинакова. Этим объясняются различия в химии актиноидов и лантаноидов. У элементов с атомными номерами 91-95 (Th-Am) электронные переходы происходят легко. Эти элементы поливалентны и в этом подобны  $d$ -элементам. Более того, для них степень окисления III вообще мало характерна.

Получен семивалентный нептуний, уран легко может быть переведен в шестивалентное состояние, протактиний проявляет степень окисления пять, а для тория трудно получить соединения, в которых он имел бы степень окисления ниже четырех.

Однако по мере заполнения  $5f$ -уровней электронные конфигурации атомов стабилизируются, переход  $5f$ -электронов в  $6d$ -состояние становится все более затрудненным. Поэтому элементы Вк-Lr, ведут себя как типичные  $f$ -элементы, а по свойствам близки к лантаноидам. Для них основной степенью окисления является III.

С водородом актиноиды образуют гидриды переменного состава ( $\text{ThH}_2$ ,  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ ;  $\text{PaH}_{2-2,7}$ ;  $\text{AmH}_{2-2,7}$ ), но для урана можно получить и стехиометрический гидрид  $\text{UH}_3$ . В общем случае гидриды этих элементов термически менее устойчивы, чем гидриды 4f-элементов. С кислородом актиноиды образуют оксиды, соответствующие их наиболее устойчивым степеням окисления ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$ ,  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NpO}_2$  и др.). К исключительно сложным следует отнести систему уран-кислород. Характерными для урана являются оксиды  $\text{UO}_2 - \text{UO}_{2,25}$ ;  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$ , из них наиболее устойчив  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ ) - урановая смолка. Отличительной особенностью кислородсодержащих соединений актиноидов в высших степенях окисления V, VI является наличие катионных группировок и или , . Эти группировки называются иловыми оксоионами. Например, - уранил, - протактинил. Оксоионы устойчивы и сохраняются без изменения в разнообразных химических реакциях:



Особая устойчивость оксоионов объясняется тем, что связь между атомами актиноида и кислорода формально можно рассматривать как тройную:

Для ионов прочность связи увеличивается в ряду  $Am < Pu < Np$ .

С галогенами актиноиды образуют многообразные галогениды  $ЭГ_n$ , где  $n = 3, 4, 5, 6$ . Фториды элементов в высших степенях окисления летучи, что позволило разделить изотопы урана  $^{235}U$  и  $^{238}U$ . Взаимодействие актиноидов с  $B, Si, C, N, P, S$  и  $Se$  приводит к образованию соединений нестехиометрического состава вследствие возможного присутствия элемента в разных степенях окисления.

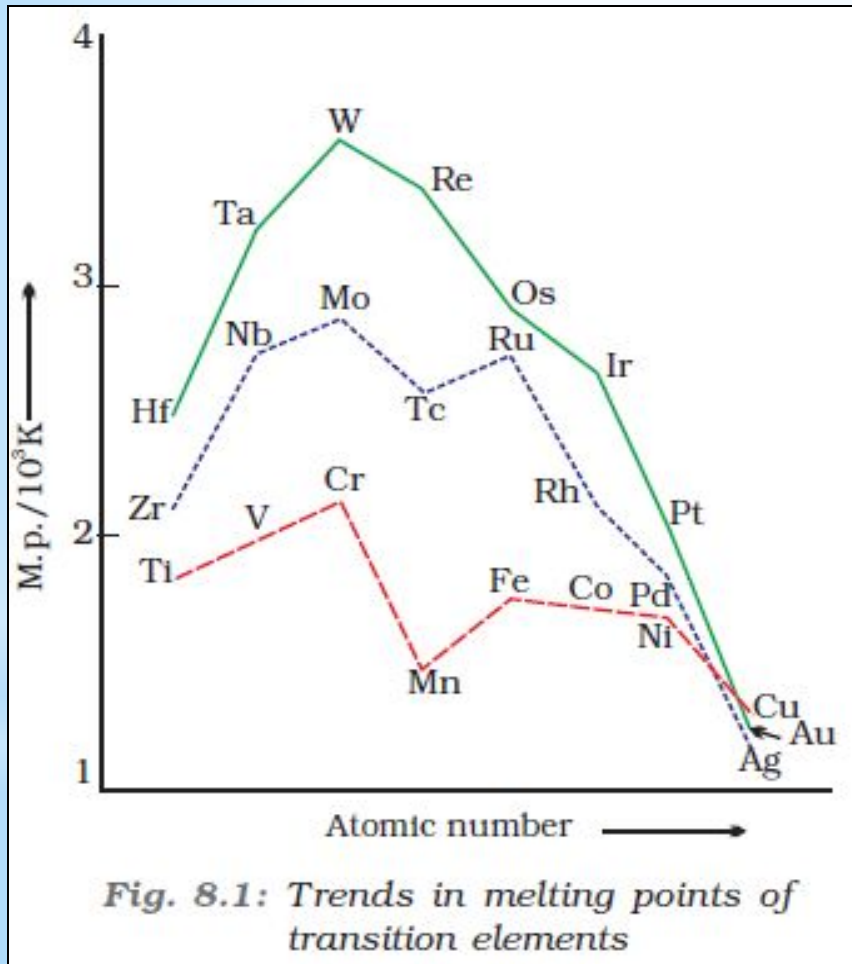
Уменьшение радиусов элементов в ряду  $Th-Lr$  приводит к ослаблению основных свойств соединений.

Соединения актиноидов склонны к диспропорционированию.

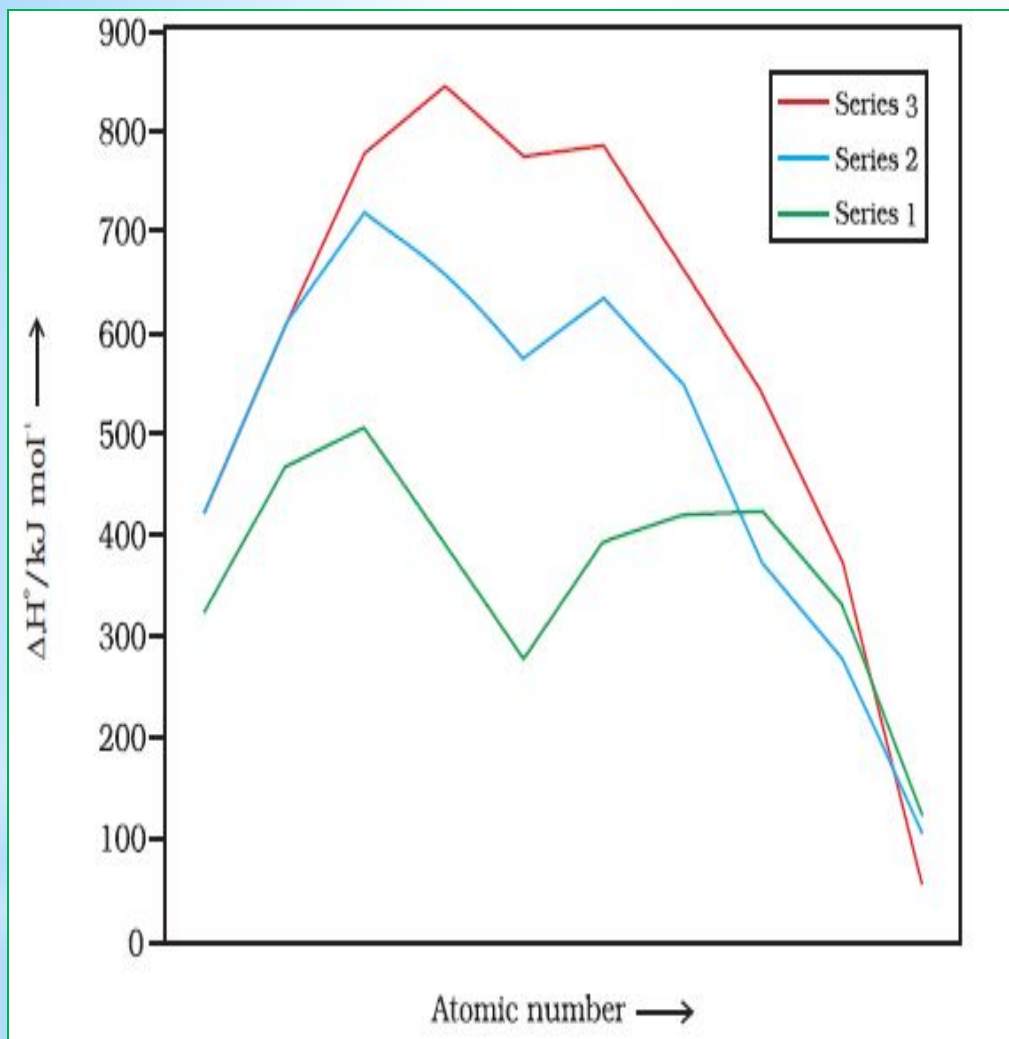




# ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ (ЭНТАЛЬПИИ РАСТЫЛЕНИЯ)



высокие температуры плавления и кипения. Большое число неспаренных электронов принимают участие в склеивания, поэтому они имеют очень прочные металлические и следовательно высокую точку плавления и кипения



Они имеют высокую энтальпию распыления. Мах — в примерно в середине каждого ряда.

# Степени окисления

- Переходные элементы имеют переменную степень окисления

## Степени окисления d-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+5	+6	+7	+6	+5	+4	+3	+2
	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+2	
	+2	+3	+4	+5	+4	+3	+2	+1	
	+1	+2	+3	+4	+3	+2	+1		
		+1	+2	+3	+2	+1			
			+1	+2	+1				

# ЦВЕТНЫЕ ИОНЫ

Большинство соединений переходных металлов (ионный а также ковалентные) окрашены как в твердом состоянии и в водном растворе. Обычно элементы/ионов, непарные электроны производят цветные соединения.

Оксид  
титана

Хромат  
натрия

Гексациа  
ноферра  
т калия

Кристалло  
гидрат  
нитрата  
никеля (II)

Кристалл  
огидрат  
сульфата  
цинка



Оксид  
скандия

Дигидрат  
сульфата  
ванадила

Тетрагидрат  
хлорида  
магния

Хлорид  
Co(II)

$\text{CuSO}_4^*$   
 $5\text{H}_2\text{O}$



# Химические свойства d-элементов

## Сравнение d- и p-элементов в высших СО

Группа	p-элементы	d-элементы
VII	$\text{HClO}_4$	$\text{HMnO}_4$
VI	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$
V	$\text{HPO}_3$ ( $\text{HNO}_3$ )	$\text{HVO}_3$

В отличие от s- и p-элементов у d-элементов устойчивость **высшей СО** возрастает вниз по подгруппе:

VII B Mn: II, IV, VI, VII

Tc } (IV, V) VII  
Re }

VI B Cr: II, III, VI

Mo } (IV, V), VI  
W }

V B V: II, III, IV, V

Nb } (III, IV), V  
Ta }

Устойчивость высшей степени  
окисления в B-подгруппах

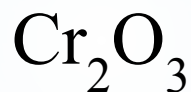


# Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов

Низшие  
СО

Кислотные свойства

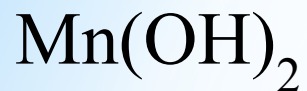
Высшие СО



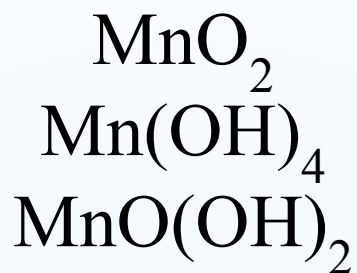
ОСНОВНЫЕ

амфотерные

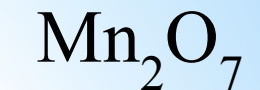
КИСЛОТНЫЕ



ОСНОВНЫЕ



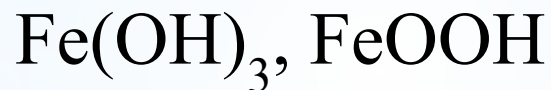
амфотерные



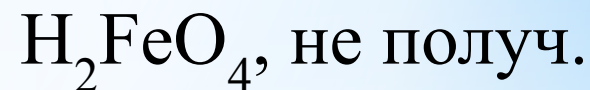
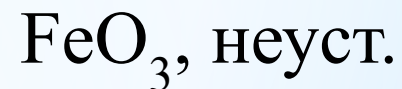
КИСЛОТНЫЕ



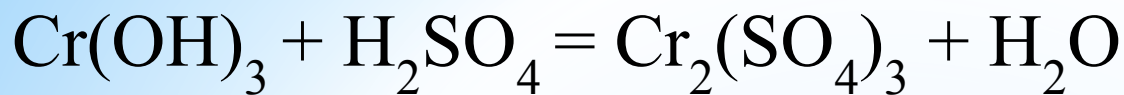
ОСНОВНЫЕ



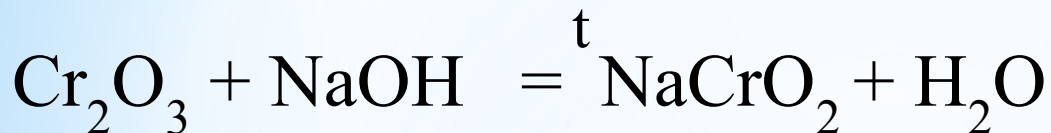
амфотерные, но в жестких условиях



КИСЛОТНЫЕ

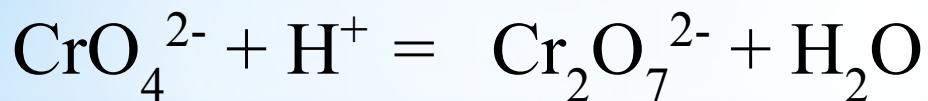


тетрагидроксохромит натрия

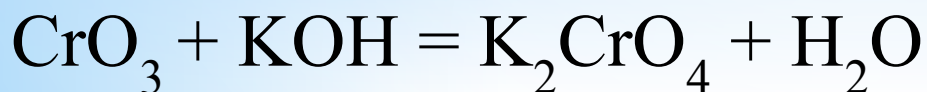


хромит натрия

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

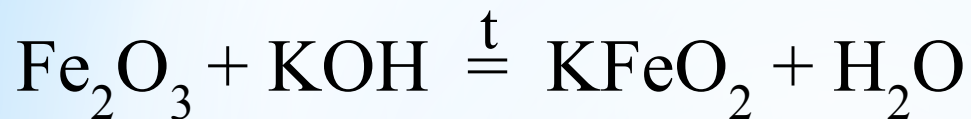
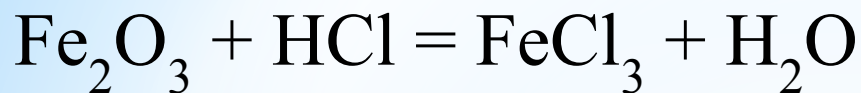


$\text{CrO}_3$  - кислотный оксид



хромат калия

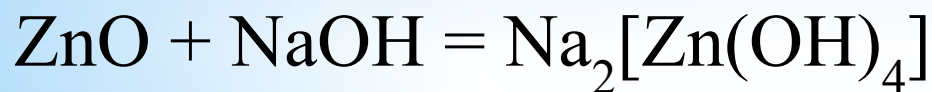
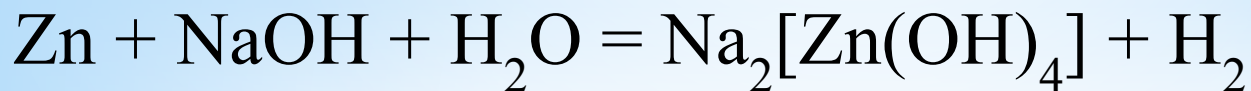
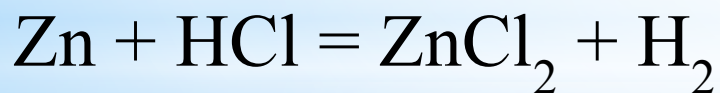
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:



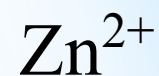
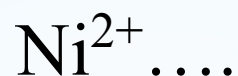
феррит калия

Ферриты - соли  
железистой кислоты  $\text{HFeO}_2$

Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка:  $\text{ZnO}$ ,  
 $\text{Zn(OH)}_2$



# Изменение восстановительных свойств d-элементов



Энергичные  
восстановители

Окисляется только  
сильными  
окислителями

Восстановителем  
не является



Восстановительные свойства

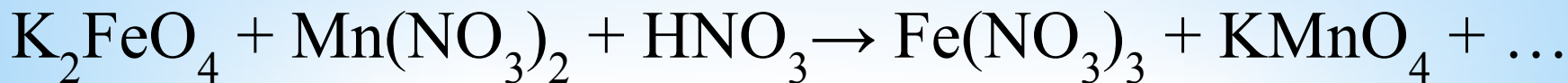
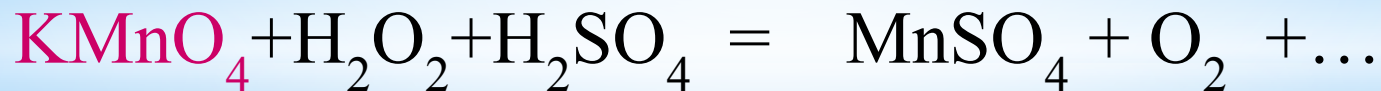
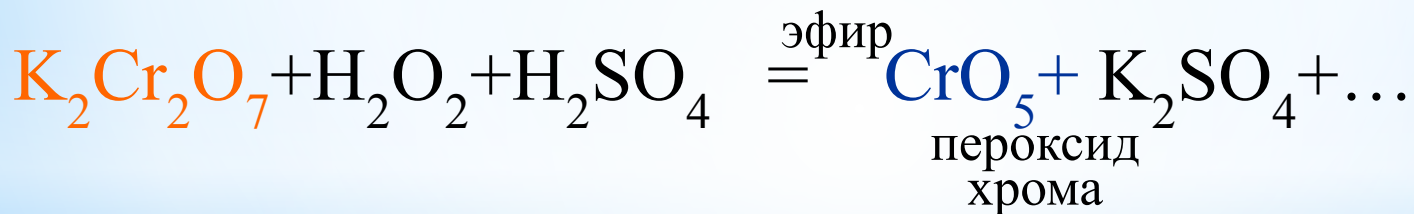


# Изменение окислительных свойств d-элементов

В рамках одной декады:

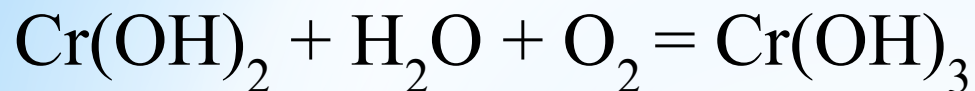


Усиление окислительных свойств





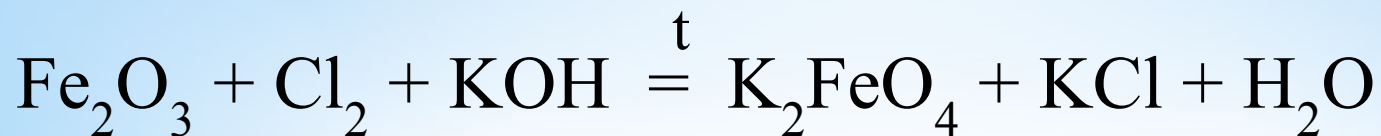
В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:



Соли Fe(II) легко окисляются и переходят в Fe(III)

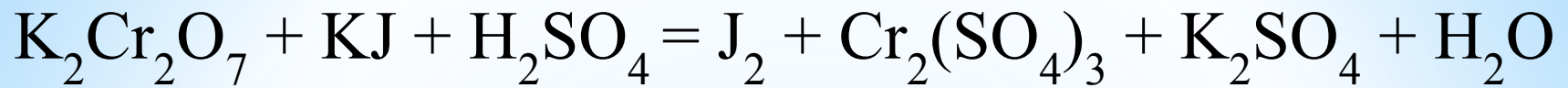


Окисление солей железа (III) в щелочной среде приводит к образованию ферратов - соединений железа (VI)

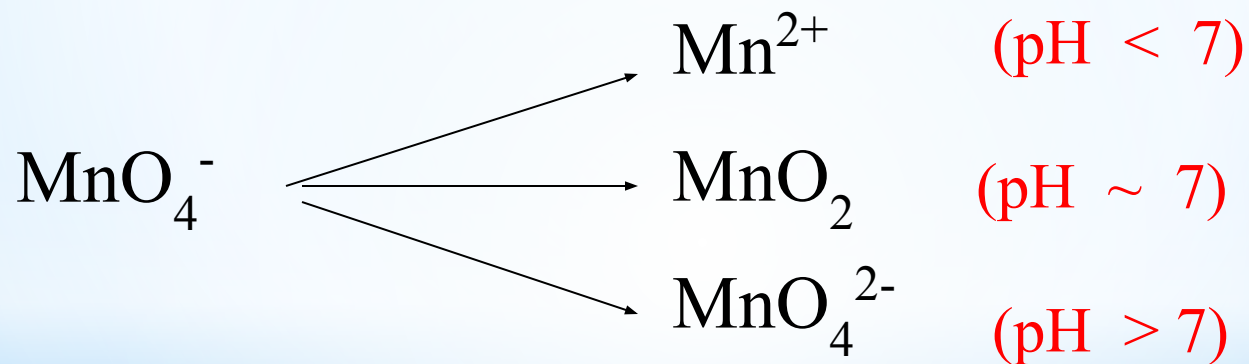


окислительно-щелочное плавление

Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:



Перманганаты - сильнейшие окислители:



Ферраты - сильнейшие окислители

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.



Эту способность используют:

1) для очистки d-элементов от примесей



Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.



# РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

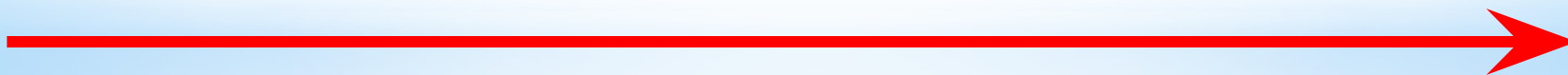
Li Cs Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Pb  $\text{H}_2$  Cu Ag Hg Au

Усиление восстановительной способности атомов



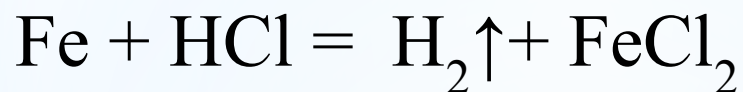
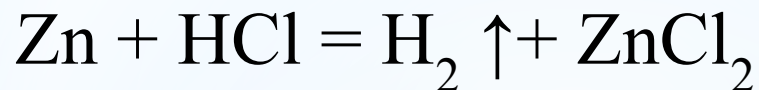
$\text{Li}^+$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^+$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{H}^+$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ag}^+$   $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Au}^{3+}$

Усиление окислительной способности ионов

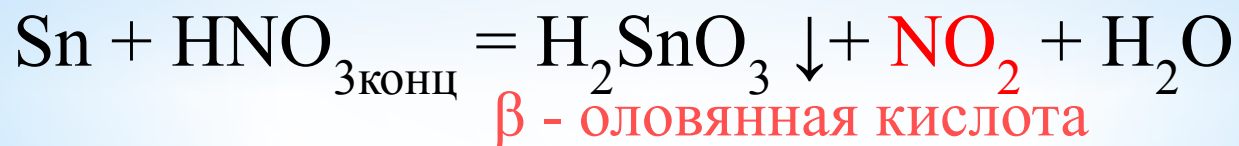


# Растворение металлов в кислотах и щелочах

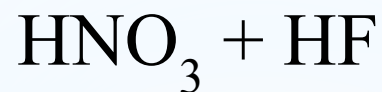
1. Кислоты неокислители: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr...



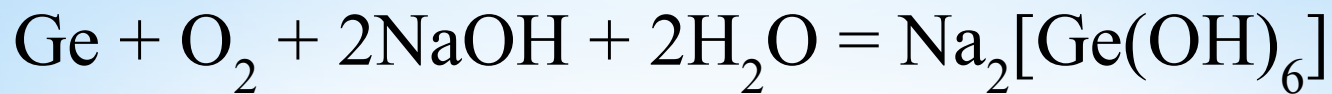
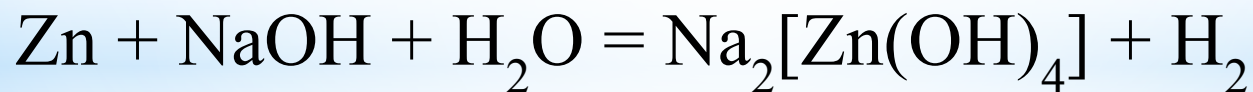
2. Кислоты окислители: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sub>конц</sub>, ...



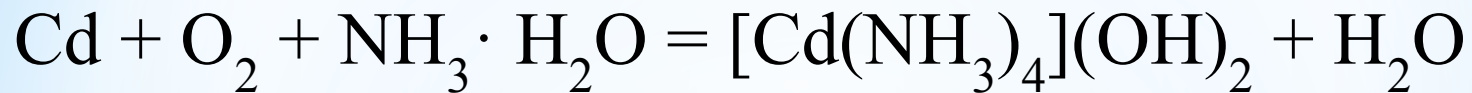
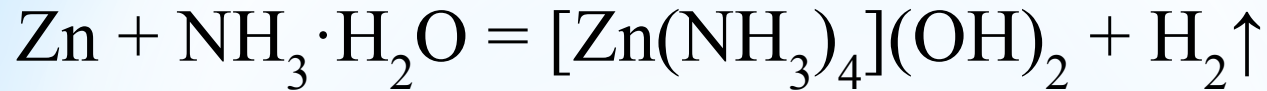
3. Смеси кислот:  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  – «царская водка»



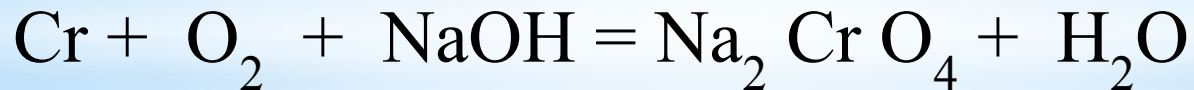
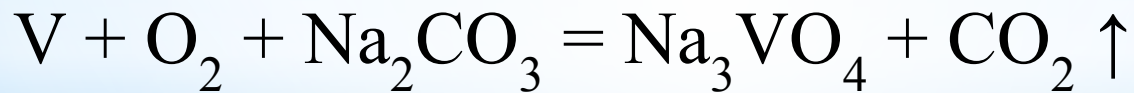
4. Взаимодействие с щелочами:



5. Взаимодействие с гидратом аммиака:



6. Окислительное щелочное плавление (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W...):

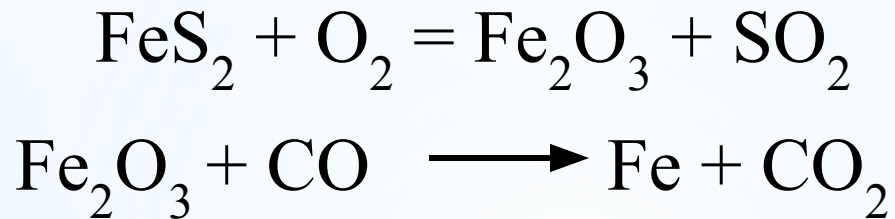


Полученные соли легко растворяются в воде

# Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

1. **Пирометаллургия** – окислительный обжиг сульфидов и восстановление металлов из оксидов при высокой температуре.

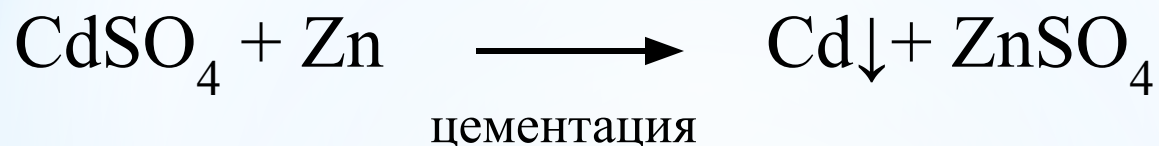


2. **Электрометаллургия** - электролиз расплавов или растворов солей

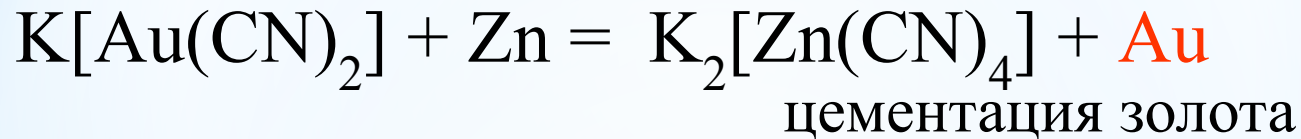
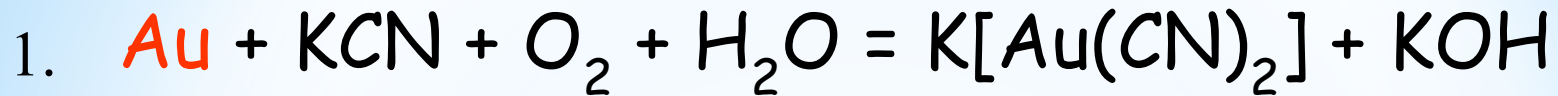




### 3. Гидрометаллургия - выделение металлов из растворов их солей более активными металлами



# Гидрометаллургический способ извлечения золота



## ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ



Au

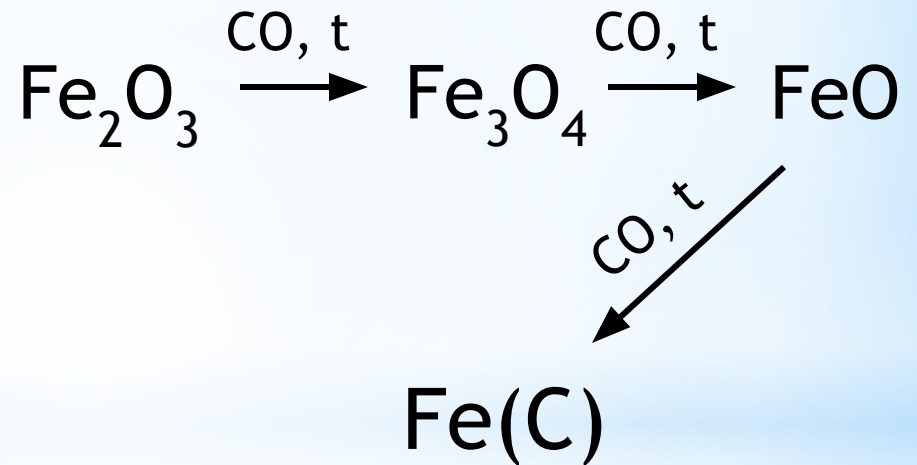
2. Растворение **золота** в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

**Амальгама** – сплав Hg с металлами (Zn, Cu, щелочные металлы).

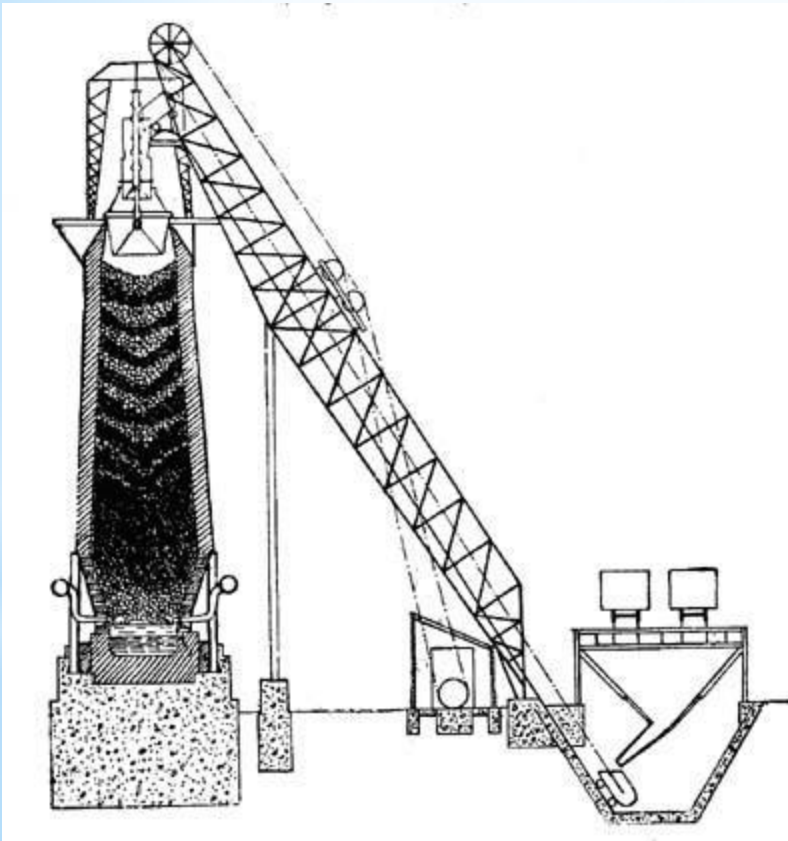
# ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

1 Доменный процесс:

Руда  $\longrightarrow$  чугун  $\longrightarrow$  сталь

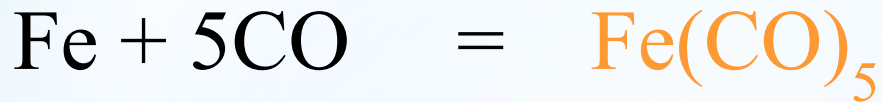


Чугун: Fe+ C (1,7-5%)



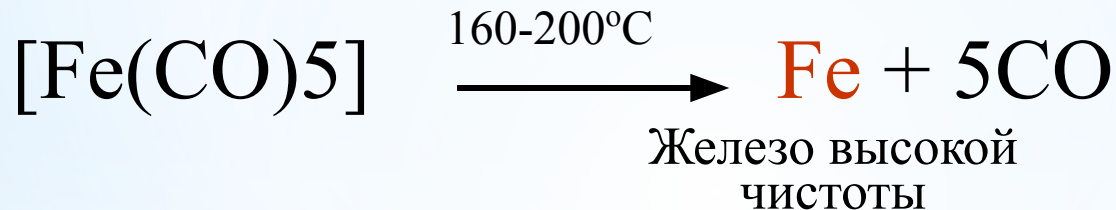
# Получение металла высокой чистоты

1. Разложение карбонильных комплексов (Ni, Co, Cr...)



Порошок Pt, t

желтая жидкость  
пентакарбонил железа



2. Иодидное рафинирование.

3. Электролиз водных растворов солей.

**СПАСИБО**

**ЗА ВНИМАНИЕ!**