

Актиноїди

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Місце актиноїдів в Періодичній системі

Елементи сімейства торію (актиноїди, актиніди) 3 гр., 7 період

- Актиноїди, подібно лантаноїдам об'єднують в родину подібних за своїми властивостями елементів ($Z = 90 - 103$). Усі актиноїди радіоактивні. Чим важче ядро, тим більший спонтанний його розпад.
- До 1940 р. Періодична система Менделєєва закінчувалася 92 елементом (U). Хоча Менделєєв і завбачав можливість існування зауранових елементів, однак на протязі 70 років не вдавалося відкрити елементи з $Z > 92$. Елементи ${}_{90}\text{Th}$, ${}_{91}\text{Pa}$, ${}_{92}\text{U}$ розміщувалися в системі відповідно в IV, V, VI групах, як аналоги Ti, V та Cr.

Місце актиноїдів в Періодичній системі

- Проте співставлення фізичних властивостей (d , $T_{\text{пл.}}$, I_1 , $T_{\text{розкл. оксидів}}$), хімічних властивостей (U не утворює на відміну від елементів групи хрому карбонільних сполук, його карбід легко гідролізується; карбід, нітрид і гідрид торію легко гідролізуються, U не зустрічається разом з Mo, W і Cr в природі а зустрічається з Th, лантаноїдами і т. п.) показувало не завжди їхню подібність.
- До 1940 р. з цього приводу склалося дві точки зору. Згідно однієї з них 93 елемент повинен бути аналогом Re, посліду-ючі 94, 95 і 96 елементи — аналогами платинових металів (8 — 10 групи).
- Відповідно до другої точки зору у 7 періоді за аналогією з лантаноїдами, існує особлива родина елементів (актиноїди, актиніди, ториди, протоактиніди, ураніди).

Місце актиноїдів в Періодичній системі

- U, Th, Pa містяться в земній корі. Решта актиноїдів в природі не зустрічаються (за винятком незначної кількості ${}_{93}\text{Np}$, ${}_{94}\text{Pu}$).
- Штучний синтез зауранових елементів став можливим завдяки застосуванню метода ядерних реакцій (1940—1961 рр.).
- Th і U належать до розсіяних у природі елементів, а Pa — до рідкісних. Вміст в земній корі: Th — $6 \cdot 10^{-5}$ % мол., U — $2 \cdot 10^{-5}$ % мол., Pa — $8 \cdot 10^{-12}$ % мол..

Багаті Th та U мінерали зустрічаються рідко. Серед них: ThO_2 — торіаніт, U_3O_8 — ураніт, монацит, ThSiO_4 — торіт. Ізотопи: ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, ${}^{234}\text{U}$, Pa(225–237), Th(223–235). Протактиній супутній U.

Місце актиноїдів в Періодичній системі

- Актиноїдна гіпотеза Сиборга. Всебічне дослідження властивостей 93 елемента (Np) показало, що він за своїми властивостями не є аналогом Re і не може бути віднесеним до 7 групи. Його хімічні властивості аналогічні урану ($B_{\text{макс}} = 6$).

Після синтезу ${}_{94}\text{Pu}$ та вивчення його властивостей, враховуючи симетрію в побудові періодів в Періодичній системі елементів, Сиборг висунув актиноїдну гіпотезу, згідно з якою 7 період побудований аналогічно VI і також містить 32 елемента (поки що відомо 24).

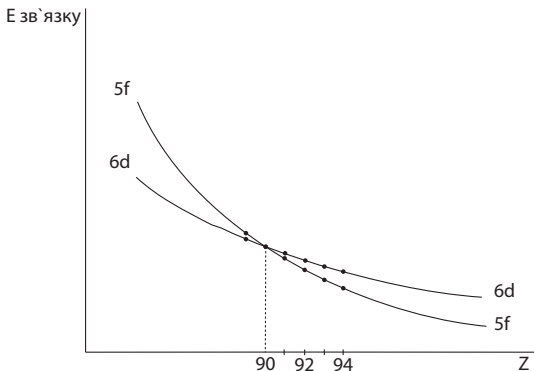
В цьому періоді елементи з $Z = 90 - 103$ характеризуються тим, що в їх атомах електронами заповнюється $5f$ -підрівень, подібно до $4f$ - у лантаноїдів.

Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- Актиноїди у багатьох відношеннях мають схожість з лантаноїдами: у обох груп (родин) добудовуються f – оболонки; Ac і La — є прототипами відповідних груп елементів. Проте існують і істотні відмінності. Вони обумовлені тим, що притягання до ядра у актиноїдів відносно слабкіше, а зовнішні електрони екрануються $5f$ – електронами менш ефективно, чим $4f$ – електронами.
- Якщо для усіх лантаноїдів $4f$ – підрівень розміщується нижче $5d$ – підрівня, то для перших актиноїдів $5f$ – і $6d$ – підрівні конкурують між собою. Зі збільшенням Z енергія $5f$ – підрівня послідовно знижується і він розміщується нижче у порівнянні з $6d$ – підрівнем. Внаслідок особливої близькості $6d$ – і $5f$ – станів перші елементи підсімейства Th виступають і як f – і як d – елементи і проявляють змінні ступені окиснення.

Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- По мірі збільшення Z заповнення $5f$ – орбіталей стає більш енергетично вигідним, а перехід $5f \rightarrow 6d$ стає все більш трудним (рис).



Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- Тому ряд актиноїдів веде себе як f – елементи і за властивостями близький до ряду лантаноїдів.
- Спектроскопічні, хімічні і інші дослідження атомів найбільш важких елементів показують, що $7s$ –, $7p$ –, $6d$ –, $5f$ – стани дуже енергетично близькі один до одного.

Тому в ряді випадків важко однозначно визначити електронну конфігурацію атомів. Це відбивається і на властивостях актиноїдів: актиноїди в більшій мірі схильні до утворення комплексних сполук.

- Відмінність пояснюється внеском ковалентних структур, які утворюються за рахунок гібридних орбіталей за участю $5f$ – електронів.

Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

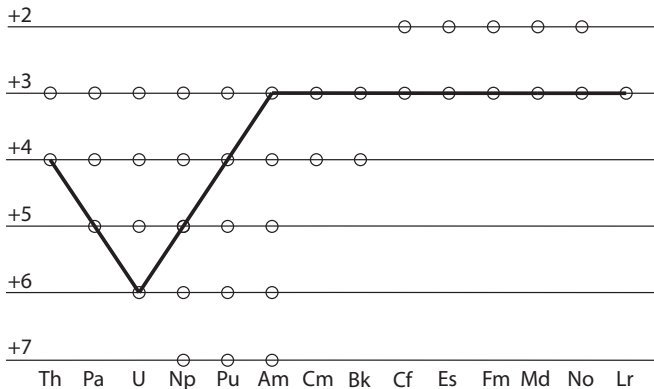
- Так як енергії $5f$ –, $6d$ –, $7s$ –, $7p$ – станів близькі між собою, то енергії переходу електрона з одного рівня на інший повинні знаходитися в межах звичайних значень енергії хімічних зв'язків.

Останнє означає, що електронна конфігурація елемента у данному стані окиснення може змінюватися від сполуки до сполуки, а в розчині залежати від природи лігандів.

- За аналогією з лантаноїдами перші сім елементів можна об'єднати в підродину торію (торій — кюрій), а решту — в підродину берклію (Bk — Lr).

Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- Стан окиснення актиноїдів. Зміну стану окиснення актиноїдів можна передати слідуючим графіком:



Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- Найбільш розповсюдженим, як і у випадку лантаноїдів, є ступінь окиснення (+3): властивості лантаноїдів і актиноїдів в цьому ступені окиснення дуже схожі (на властивостях відбивається актиноїдне стиснення, $r(\text{III})$).
- Стабільність ступеню окиснення +6 в ряді U, Np, Pu, Am — знижується.
- Усі актиноїди існують у формі катіонів: M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ , MO_2^{2+} . Оксо-іони MO_2^+ і MO_2^{2+} дуже стабільні. Вони залишаються незмінними у ході різних хімічних реакцій.
- Здатність до утворення одним і тим же елементом різних за складом катіонів ускладнює хімію водних розчинів актиноїдів, особливо U, Np, Pu, Am. Наприклад, у Pu усі 4-рі ступені окиснення можуть існувати одночасно у розчині.

Характеристики та електронна будова атомів актиноїдів

- Час існування актиноїдів різний і по мірі росту заряду ядра зменшується: $T_{1/2}$ U — 10^{16} років, Pu — 10^8 років, Cf — 900 років, Fm — декілька годин, No — 1500 сек.
- Теплові і хімічні ефекти викликані високим рівнем радіоактивності у випадку порівняно короткоживучих ізотопів також ускладнюють вивчення.
Найбільш добре вивченими є лише перші сім елементів родини.
- КЧ актиноїдів надто різноманітні і складають 4 – 12.

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

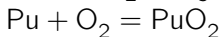
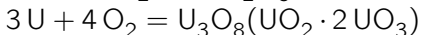
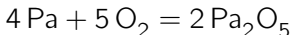
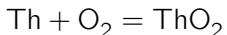
- Прості речовини: Актиноїди — це типові метали, сріблясто-білого кольору з високою густиною і відносно високими $T_{\text{пл}}$ і $T_{\text{кип}}$.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
$d, \text{г/см}^3$	11.7	15.4	19.0	20.4	19.7	11.9	13.5
$T_{\text{пл.}}, \text{°C}$	1750	1575	1133	637	640	1200	1340

- Всі актиноїди м'ягкі, U можна різати ножем, Th — нагадує м'яжку сталь, легко кується, легший за U і Pu, однак твердіший, чим вони.
- Усі актиноїди — хімічно активні метали. На повітрі більшість із них поступово окиснюється O_2 і N_2 .

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

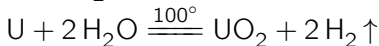
- При згорянні в O_2 утворюються сполуки відповідно до найбільш стійких ступенів окиснення актиноїдів:



- При нагріванні (як і лантаноїди) актиноїди взаємодіють з більшістю неметалів (O, Hal, S, Se, C, H). MC , MC_2 , U_2C_3
- Торій, уран і інші актиноїди здатні поглинати велику кількість H_2 , утворюючи при цьому гідриди змінного складу між EH_3 і EH_4 :
$$2 U + 3 H_2 = 2 UH_3$$
- Гідриди за властивостями нагадують солі.

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- З металами актиноїди утворюють сплави, в яких знайдено інтерметалічні сполуки.
- В ряду напруги актиноїди стоять далеко до Н, окиснюються H_2O і кислотами:



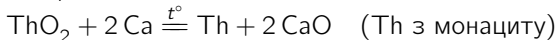
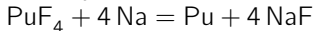
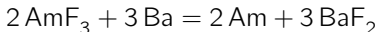
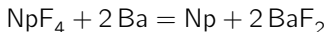
- З лугами за звичайних умов не взаємодіють.

Одержання та застосування актиноїдів

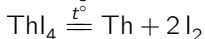
- Одержання актиноїдів: Оскільки актиноїди хімічно високо активні, їх одержують електролізом розтоплених сполук, металотермічним методом, а також термічним розкладанням сполук при високих температурах і у високому вакуумі:

1 електролізом фторидів $K[UF_5](KF + UF_4) - U$ (Th)

2 Th, Np, Pu, Am, Cm, U відновлюють паром Ca, Mg, Ba, Na при 1100 – 1300°C



3 $2 PaCl_5 \xrightarrow{t^\circ} 2 Pa + 5 Cl_2$



Одержання та застосування актиноїдів

- Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr синтезовані поки що в дуже малих дозах і в металічному стані не виділені в достатній кількості: Np і Pt виділені в тонах, Am і Cm — десятки грам, Bk і Cf — в міліграмах, Es — в мікрограмах, решта в штуках атомів.
- Властивості їх мало вивчені. Певно їх фізичні та хімічні властивості повинні бути схожими на лантаноїди.
- Застосування: Використання актиноїдів і їх сполук зв'язане, в основному, з проблемою використання внутрішньоатомної енергії.
- Th — легуюча добавка до жаростійких сплавів, у газорозрядних трубках, Pu в спеціальних костюмах космонавтів і водолазів (багато тепла).

Сполуки актиноїдів (+3)

- Сполуки актиноїдів (+3): Ступінь окиснення (+3) проявляють усі актиноїди. Однак, він не характерний для перших 5-ти елементів родини (Th, Pa, U, Np, Pu): їх нечислені сполуки у ступені окиснення (+3) стійкі лише в твердому стані.
- Властивості актиноїдів (+3) подібні до відповідних сполук лантаноїдів (III) і актинію (III). Різниця в окисно-відновній активності.
- Аналогія виявляється у їх іоннообмінному розділенні, складі кристалогідратів, кристалічних структурах, розчинності, характері гідролізу.
- Основні відмінності актиноїдів один від одного обумовлені актиноїдним стисненням (зменшення розмірів E^{3+} в ряді Th — Lr.

Сполуки актиноїдів (+3)

- Властивості не одержаних сполук актиноїдів (+3) можна завбачити на підставі відомих похідних лантаноїдів (III).
- $E(OH)_3$ — подібно до гідроксидів лантаноїдів (III) — малорозчинні у H_2O , проявляють основні властивості, легко взаємодіють з кислотами.
$$M_2O_3 + 3H_2O = 2M(OH)_3$$
- За силою $Me(OH)_3$ близькі до відповідних у лантаноїдів. Найбільш сильною основою є $Ac(OH)_3$, найменш — $Lr(OH)_3$.
- Серед розчинних у воді солей: $E(NO_3)_3$, ECl_3 , EBr_3 , EI_3 , $E_2(SO_4)_3$.

Сполуки актиноїдів (+3)

- Важкорозчинні у воді: EF_3 , EPO_4 , $\text{E}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.
- Сполуки Th (III), Pa(III), U(III), Np(III) — сильні відновники.
- Сами по собі сполуки Pu(III) стійкі, але в розчинах повільно окиснюються O_2 повітря. При подальшому переході по ряду справа наліво відновна активність настільки зростає, що розчинні сполуки U(+3) розкладають H_2O :
$$2\text{UCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{U}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2$$
 (подібно до лужних Me окиснюються H^+)

Сполуки актиноїдів (+4)

Оксиди, гідроксиди, солі

- Сполуки актиноїдів (+4): Ступінь окиснення (+4) найбільш характерний для Th і Pu, а також для Pa, U, Np, Am, Cm, Bk.

Хімічні властивості актиноїдів (IV) подібні між собою, з церієм (+4), а також з d -елементами групи Ti.

- Основна різниця у властивостях актиноїдів зв'язана з актиноїдним стисненням (E^{4+}).

Відомі ізоморфні кристалічні оксиди: ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , AmO_2 . Деякі із них тугоплавкі: (ThO_2 — 3050°C), у воді не розчиняються і хімічно з нею не взаємодіють. EO_2 практично не розчиняються в розбавлених кислотах, з лугами не взаємодіють.

Сполуки актиноїдів (+4)

Оксиди, гідроксиди, солі

- $E(OH)_4$ проявляє слабковиражені основні властивості. Одержують $E(OH)_4$ за обмінними реакціями:
$$E^{4+} + 4 OH^- = E(OH)_4$$
- Серед солей: добре розчинні у воді — нітрати, сульфати, важкорозчинні — фосфати, карбонати, оксалати і т. ін.
- Розчинні солі гідролізуються, утворюють кристалогідрати з 4 – 12 H_2O : $Th(NO_3)_4 \cdot 4 H_2O$
- Для солей актиноїдів (+4) характерні аніонокомплекси: $K_2[EF_6]$.
- $E\text{Na}_4$: EF_4 — відомі для усіх актиноїдів підродини Th, тугоплавкі, важкорозчинні у H_2O .
- ECl_4 — Th, Pa, U, Np; EBr_4 , EI_4 — Th, U, Np. КЧ = 6 – 12, мають пошарову структуру.

Сполуки актиноїдів (+4)

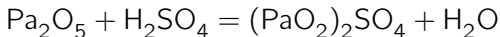
Оксиди, гідроксиди, солі

- Похідні Am(IV) і Cm(IV) — сильні окисники. Наприклад:
$$2 \text{AmO}_2 + 8 \text{HCl} = 2 \text{AmCl}_3 + \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- Сполуки U(IV), Np(IV) відновлюються лише сильними відновниками
$$(\text{U(IV), Np(IV)}) \xrightarrow{\text{H}_{\text{ат.}}} \text{U(III), Np(III)} \quad (\text{Zn} + \text{HCl})$$
- Навпаки сполуки U(IV), Np(IV) легко окиснити до більш високих ступенів окиснення:
$$3 \text{UO}_2 + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$$
$$2 \text{Np}(\text{NO}_3)_4 + \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NpO}_2\text{NO}_3 + 6 \text{HNO}_3 + 2 \text{HI}$$

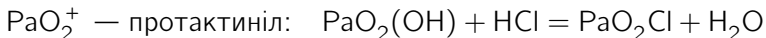
Сполуки актиноїдів (+5)

- Сполуки актиноїдів (+5): Ступінь окиснення (+5) найбільш стійкий для Pa і Np, в меншій мірі для Pu.

В цьому ступені окиснення актиноїди ведуть себе як *d*-елементи групи ванадію. Однак, на відміну від останніх актиноїди в більшій мірі проявляють основні властивості:



- З Na_2CO_3 не взаємодіє навіть при сплавленні.
- HPaO_3 — слабка основа ($\text{PaO}_2(\text{OH})$), у воді не розчиняється



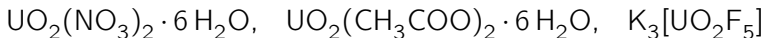
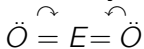
- Аналогічно ведуть себе оксиди і гідроксиди U(V), Np(V), Pu(V). Для них найбільш стійкі у водних розчинах похідні EO_2^+ : UO_2Cl , NpO_2Cl , PuO_2Cl .

Сполуки актиноїдів (+5)

- Серед інших сполук виділені: PaF₅, UF₅, NpF₅; PaCl₅, UCl₅; PaBr₅. Усі ці сполуки леткі, у H₂O гідролізуються націло:
$$\text{PaCl}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{HPaO}_3 + 5 \text{HCl}$$
- Серед похідних аніонокомплексів відомі фториди типу M[EF₆] за стабільністю нагадують подвійні солі.
- Сполуки Am(V) і Pu(V) — малочислені, гарні окисники:
$$2 \underset{\text{окис.}}{\text{AmO}_2\text{F}} + 2 \underset{\text{відн.}}{\text{H}_2\text{O}_2} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Am}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{O}_2 + 2 \text{HF} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

Сполуки актиноїдів (+6)

- Сполуки актиноїдів (+6): Ступінь окиснення (+6) найбільш характерний для U і може проявлятися у Np, Pu і в меншій мірі у Am.
- Сполуки актиноїдів у цьому ступені окиснення нагадують *d*-елементи групи хрому (VI).
- UO_2^{2+} — ураніл, NpO_2^{2+} — нептуніл. Особлива стабільність цих угруповань пояснюється потрійним зв'язком. Третій зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом:



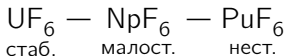
Сполуки актиноїдів (+6)

- В сполуках H_2EO_4 переважають основні властивості над кислотними, тому їх можна розглядати як основи типу $\text{EO}_2(\text{OH})_2$.
- Вони легко взаємодіють з кислотами:
$$\text{EO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{EO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Такого ж типу утворюються похідні і при взаємодії
$$\text{UO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Більшість похідних EO_2^{2+} добре кристалізується і легко розчиняється у воді. Це солеподібні сполуки, на відміну від CrO_2Hal_2 , MoO_2Hal_2 , WO_2Hal_2 які є ковалентними сполуками.

Сполуки актиноїдів (+6)

- Гідроліз $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3$ протікає зворотно.
- Кислотні властивості (ознаки) H_2EO_4

$$\text{H}_2\text{EO}_4 + 2 \text{KOH} \xrightarrow{\text{спл.}} \text{K}_2\text{EO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- В результаті утворюються уранати, нептунати, плутонати — малостійкі і легко розкладаються водою.
- В ряді $\text{U} - \text{Np} - \text{Pu} - \text{Am}$ понижується стабільність похідних $\text{E}(\text{VI})$:



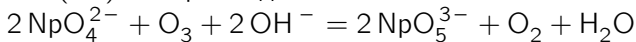
Сполуки актиноїдів (+6)

- UCl_6 — стабільний, для решти E не одержані. Броміди і йодиди не одержані навіть для U.
- Одержано діуранати $Na_2U_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$).
- Похідні Np(VI), Pu(VI) і Am(VI) — сильні окисники:

$$2 NpO_2Cl_2 + SnCl_2 = 2 NpO_2Cl + SnCl_4$$

Сполуки актиноїдів (+7)

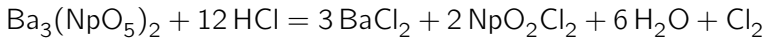
- Сполуки актиноїдів (+7): При дії активних окисників (O_3 , ClO^- , BrO^- і інші) на сильно лужні розчини оксонептуна-тів (VI) і оксоплутонатів (VI) утворюються сполуки Np(VII) і Pu(VII). Наприклад:



- Із розчинів виділені: $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- Одержано гідроксид $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$, проявляє амфотерні вла-стивості, легко розчиняється в розчинах лугів, утворюючи аніон NpO_5^{3-} , та в кислотах, утворюючи катіон NpO_2^{3+} .

Сполуки актиноїдів (+7)

- Однак, в кислих розчинах сполуки Np(VII) легко переходять у сполуки Np(VI).



- Сполуки Np(VII) і особливо Pu(VII) — сильні окисники.
- А. Гельман отримала сполуки Am(VII).

Будова
oooooooooooo

Прості речовини
ooooo

Сполуки
oooooooooooooo