Елементи 3-ої групи (Sc, Y, La, Ac)

проф. В‘юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

26 лютого 2011 р.

Електронна будова атомів

- Елементи 3-ої групи (Sc, Y, La, Ac). Повні електронні аналоги

Sc ($3d^1 4s^2$)	Y ($4d^1 5s^2$)	La ($5d^1 6s^2$)	Ac ($6d^1 7s^2$)
1879 р.	1794 – 1828 р.	1839 р.	1899 р.

- Атоми цих елементів, відрізняючись числом внутрішніх електронних шарів, мають однакову структуру зовнішнього і сусіднього з ним електронних шарів.
- Це перші $d-$ елементи (кожний у своєму періоді). Наявність лише одного електрона в $d-$ стані обумовлює малу стабільність $d^1 s^2-$ конфігурації і відбивається на всіх властивостях елементів групи Sc.

Електронна будова атомів

- На відміну від раніше розглянутих $d-$ елементів Sc і його аналоги проявляють постійний ступінь окиснення (+3). При утворенні хімічного зв'язку нормальний d^1s^2- стан переходить в гібридний.
- Ці елементи — типові відновники і негативних іонів не мають. Відновна здатність зростає в ряду Sc — Ac по мірі росту розмірів атомів.

	Sc	Y	La	Ac
$r_{ат}, \mathring{A}$	1.64	1.81	1.87	2.03
ізотопи	1	1	2	10 радіоакт.
КЧ	6	8, 9	8, 9	
$T_{пл.}, ^\circ C$	1539	1525	920	1040
в з. корі % мол.	$3 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-15}$

Електронна будова атомів

- Співставлення електронних структур атомів і іонів Sc, Ga і Al показує, що за будовою зовнішніх електронних шарів незбуджених атомів елементи 3-ої групи не мають нічого спільного з Al, в той час як електронна структура 3–х зарядних іонів цих елементів однакова.
- Елементи підгрупи Ga навпаки проявляють схожість атомних структур і суттєву різницю іонів E^{3+} з Al.

	атом	іон E^{3+}
Al	2, 8, 3	2, 8
Sc	2, 8, 9, 2	2, 8, 8
Ga	2, 8, 18, 3	2, 8, 18

- Крім того в ряду B — Al — Sc — Y — La — Ac (на противагу ряду B — Al — Ga — In — Tl) монотонно збільшуються атомні і іонні радіуси.

Електронна будова атомів

- Властивості однотипних сполук в ряду B — Ac змінюються монотонно на відміну від ряду B — Tl ($\sum I_1 + I_2 + I_3$) — Z, ΔH_f^0 однотипних сполук (оксидів).
- В ряду B — Ac посилюються ознаки металічного характеру елементів. Sc — нагадує Al (амфотерний), а його аналоги наближуються за властивостями до лужно–земельних металів.
- В земній корі дуже розпорошені, окремих мінералів не утворюють ($3 \cdot 10^{-4}$, $2.6 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$ % мол.) Через це їх важко виділити у вільному стані. За загальною кількістю їх стільки як As або в 2–а рази більше B.

Хімічні властивості простих речовин

- Прості речовини: Сріблясто–білі метали. Sc і Y — легкі, La, Ac — важкі метали. Sc і La мають по дві модифікації (гексагональну і кубічну).
- За хімічною активністю вони поступаються лише лужним і лужно–земельним металам.
- В ряду Sc — Y — La —Ac хімічна активність зростає. При нагріванні вони взаємодіють з O, S, Hal, N, C, а при сплавлянні — з металами: E_2O_3, E_2S_3, $EHal_3$, EN, EC, EC_2.
- В ряду напруг Sc і його аналоги знаходяться далеко до H (E^0, вольт : Sc = −2.07, Y = −2.37, La = −2.52). Sc з H_2O не реагує, пасивується, а La уже за звичайних умов розкладає H_2O:

$$2\,La + 6\,H_2O \xlongequal{\text{зв. } t^\circ} 2\,La(OH)_3 + 3\,H_2\uparrow$$

Хімічні властивості простих речовин

- Всі ці метали легко взаємодіють з розбавленими кислотами:
  $2\,Y + 3\,H_2SO_{4\,(p)} = Y_2(SO_4)_3 + 3\,H_2$
  $8\,Sc + 30\,HNO_{3\,(p)} = 8\,Sc(NO_3)_3 + 3\,NH_4NO_3 + 9\,H_2O$
- З малоактивними елементами (неметалами) утворюють тугоплавкі інтерметалічні сполуки (ScB_2, ScC, YB_2, LaB_6, ESi_2, YC_2, LaC_2).
- Одержання:
  1. електролізом розтопів суміші хлоридів + KCl (евтектика)
  2. металотермічним методом
     $La_2O_3 + 6\,Na = 3\,Na_2O + 2\,La$
     $2\,ScCl_3 + 3\,Ca = 3\,CaCl_2 + 2\,Sc$

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

- Сполуки елементів групи Sc (+3): У відповідності до посилення в ряду Sc — Y — La — Ac металічності, в цьому ж ряду у E^{3+} послаблюються кислотні і посилюються основні властивості.
- Більшість сполук E^{3+} — білі кристалічні речовини.
- Структура сполук E^{3+} характеризується високими КЧ. Наприклад: $LaCl_3$, $La(OH)_3$ — КЧ = 9, а в La_2S_3 і LaN — 8.
- У воді розчинні: нітрати, сульфати, галіди (крім EF_3);

  важкорозчинні: $E(OH)_3$, $E_2(CO_3)_3$, EPO_4, EF_3, $E_2(SiF_6)_3$ і інші.

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

- Розчинність $Sc_2(SO_4)_3 \longrightarrow Y_2(SO_4)_3 \longrightarrow La_2(SO_4)_3$ — зменшується.
- У H_2O гідратовані: $Sc(H_2O)_6^{3+}$, $La(H_2O)_9^{3+}$
- Із водних розчинів виділяються кристалогідрати зі змінною кількістю води: $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 7\,H_2O$, $EHal_3 \cdot 6\,H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

Оксиди, гідроксиди, гідриди

- Оксиди E_2O_3: тугоплавкі білі кристалічні речовини, гігроскопічні, поглинають пару H_2O із повітря. Особливо активний оксид La_2O_3.
- В ряду Sc_2O_3 — Y_2O_3 — La_2O_3 активність зростає.
- $La_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,La(OH)_3 + \Delta H$ ($\Delta H < 0$, аналогія з CaO).
- Як оксиди, так і гідроксиди мають основний характер.
- В ряду $Sc(OH)_3$ — $Y(OH)_3$ — $La(OH)_3$ — $Ac(OH)_3$ основні ознаки посилюються і зростає розчинність у H_2O ($Sc(OH)_3$ — амфотерний, а $La(OH)_3$ — сильна основа як $Ca(OH)_2$).

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

Оксиди, гідроксиди, гідриди

- За звичайних умов $La(OH)_3$ взаємодіє лише з кислотами, поглинає CO_2, витиснює із амонійних солей при нагріванні аміак:
  $E_2(SO_4)_3 + 6\,KOH = 2\,E(OH)_3 + 3\,K_2SO_4$
- При сплавлянні Sc_2O_3 або $Sc(OH)_3$ з основними оксидами утворюються оксоскандати $MScO_2$.
- Гідриди (EH_2):
  $2\,EH_2 + 6\,H_2O = 2\,E(OH)_3 + 5\,H_2\uparrow$
- $Sc(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3[Sc(OH)_6]$ (Al)
- $EN + 3\,H_2O = E(OH)_3 + NH_3$

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

Галогеніди

- Галогеніди Sc, Y, La, Ac: $ScHal_3$ — $YHal_3$ — $LaHal_3$ — $AcHal_3$. В цьому ряду також спостерігається посилення основних властивостей.

  Так до утворення комплексних галогенідів в розчинах схильний тільки ScF_3:
  $ScF_3 + 3\,NaF = Na_3ScF_6$ (фтороскандати $s-$ елементів I гр. стійкі і добре розчинні у H_2O).

- Фтороітрати можна одержати тільки при сплавлянні з фторидами K, Rb, Cs:
  $YF_3 + 3\,Cs(Rb, K)F \xlongequal{\text{сплав.}} Cs(Rb, K)YF_6$

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

Галогеніди

- Комплексні сполуки інших галогенідів ще менш стійкі.
- Як і у випадку Al(III) фториди Sc(III) і його аналогів суттєво відрізняються від решти галогенідів: тугоплавкі, негігроскопічні, нерозчинні у H_2O, гідролізуються, утворюючи полімерні оксогаліди $(EOF)_n$:

  $$ScCl_3 + H_2O \overset{t^\circ}{=\!=} ScOCl + 2\,HCl$$

Сполуки елементів Sc, Y, La, Ac (+3)

- Подвійні солі: $ME(SO_4)_2$, $M_2[E(NO_3)_5]$, $ME(CO_3)_2$
- $K_2CO_{3\,(\text{нас. роз})} + La_2(CO_3)_3 = 2\,KLa(CO_3)_2$ подібні до $s-$ елементів, відрізняються від $d-$ елементів.
- Застосування: Sc — сплави, ітрієві ферити (Y_2O_3), La — в запалювальних сплавах, в скляній промисловості. Мікроелементи у грунті. Каталізатори (E_2O_3), люмінофори, Y – лазери.

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Елементи сімейства церію (лантаноїди): РЗЕ. Відносяться до групи Sc. Це 14 слідуючих за La елементів.
- Електронна конфігурація лантаноїдів може бута представлена загальною формулою $4f^{2-14}5s^2 5p^6 5d^{0-1}6s^2$, $Z = 58 - 71$.
- Це $4f-$елементи, т. як у них добудовується третій ззовні шар ($4f-$підшар) при однаковому числі електронів зовнішнього ($6s^2$) і для більшості лантаноїдів передзовнішнього ($5s^2 5p^6$) шару.

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Термін "лантаніди" означає, що ці елементи утворюють тісно зв'язану групу, типовим представником якої за хімічними властивостями є La. У зв'язку з цим в неї часто включають і сам La.

  Лантаноїди займають особливе місце в хімії, оскільки вони мають дуже близькі хімічні властивості.

- За результатами хімічних та спектроскопічних досліджень при великій енергетичній близькості $4f-$ і $5d-$ станів для лантаноїдів $4f-$ стан виявляється все ж таки енергетично більш вигідним.

  Внаслідок чого в атомах лантаноїдів (крім Gd) $5d-$ електрон на відміну від La переходить в $4f-$ стан. Оскільки на $4f-$ підрівні може розміститися максимально 14 електронів, та всього лантаноїдів — 14.

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- За характером заповнення $4f-$ орбіталей елементи сімейства Ce поділяють на 2–а підсімейства.

  Перші 7 елементів Ce ($4f^2$), Pr ($4f^3$), Nd ($4f^4$), Pm ($4f^5$), Sm ($4f^6$), Eu ($4f^7$), Gd ($4f^7 5d^1$), у яких у відповідності до правила Хунда $4f-$ орбіталі заповнюються по одному електрону, об‘єднують у підсімейство Ce;

  решта 7 елементів — Tb ($4f^9$), Dy ($4f^{10}$), Ho ($4f^{11}$), Er ($4f^{12}$), Tm ($4f^{13}$), Yb ($4f^{14}$), Lu ($4f^{14} 5d^1$), у яких відбувається заповнення $4f-$ орбіталей по другому електрону, об‘єднуються в підсімейство тербію.

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Додатковий електрон (понад стійку конфігурацію $4f^7-$ і $4f^{14}-$) у Gd і Lu, як і у La ($4f^0 5d^1$) знаходиться у $5d-$ стані.

  При незначному збудженні (промотуванні) один з $4f-$ електронів (рідше — 2) переходять в $5d-$ стан. Решта ж $4f-$ електронів екранована від зовнішньої дії $5s^2 5p^6-$ електронами і на хімічні властивості більшості лантаноїдів суттєвого впливу не чинить.

- Таким чином, властивості лантаноїдів, в основному, визначаються $5d^1 6s^2$ електронами. Тому лантаноїди проявляють велику схожість з $d-$ елементами III групи (Sc, Y, La, Ac).

  Найбільшу схожість з лантаноїдами проявляє Y і La ($r_{\text{ат}}$, $r_{\text{іон}}$ близькі до таких у сімейства).

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Лантаноїди схожі один з одним (різниця в структурі проявляється лише в 3–ому ззовні шарі).
- РЗЕ (La, Y, Sc, лантаноїди): церієві і ітрієві — La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Sc; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.
- При надзвичайній близькості, властивості лантаноїдів все таки відрізняються: при цьому деякі властивості в ряду Ce — Lu змінюються монотонно, інші — періодично.
- Монотонна зміна пояснюється лантаноїдним стисненням — поступовим зменшенням в ряду Ce — Lu атомних і іонних радіусів.
- Періодичний характер заповнення $4f-$ орбіталей спочатку по одному, а потім по 2–а електрони визначає внутрішню періодичність в зміні властивостей лантаноїдів та їх сполук.

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- У лантаноїдів валентними, в основному, є $5d^1 6s^2$ електрони. Тому їх стійкий ступінь окиснення дорівнює (+3).
- Однак, елементи прилеглі до La ($4f^0$), Gd ($4f^7$) і Lu ($4f^{14}$) мають змінні ступені окиснення. Так, для Ce ($4f^2 6s^2$) поряд зі ступенем окиснення +3 характерний — (+4).
- Це зв'язано з переходом 2–х $4f-$ електронів в $5d-$ стан. З тієї ж причини ступінь окиснення (+4) може проявити і Pr ($4f^3 6s^2$) (однак він менш характерний, чим для Ce).
- Eu, який має 7 електронів ($4f^7 6s^2$), може навпаки проявляти ступінь окиснення (+2) (Sm (+2)).

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Аналогічна картина має місце і для елементів підсімейства Tb (правда внаслідок спарювання $4f-$ електронів вона виявляється менш чітко: Tb ($4f^9 6s^2$) і Dy ($4f^{10} 6s^2$) — (+4), а Yb і Tm — (+2).
- Періодичний характер зміни ступенів окиснення лантаноїдів

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
+3, +4	+3, +4	+3, +2	+3	+3, +2	+3, +2	+3

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+3, +4	+3, +4	+3	+3	+3, +2	+3, +2	+3

Лантаноїди. Електронна будова атомів

- Різниця у властивостях елементів сімейства, пов‘язана з лантаноїдним стисненням і характером заповнення $4f-$ орбіталей, невелика.

  Однак вона має велике значення, зокрема, для розділення лантаноїдів.
- Координаційні числа лантаноїдів в сполуках: рідко 6, частіш за все 7, 8, 9, 10.

Розповсюдженість у природі

- Розповсюдженість у природі: Загальний вміст складає 0.015% мол. За розповсюдженістю в природі не поступаються I_2, Sb, Cu. Тулію як Bi ($2 \cdot 10^{-5}$ % мол.). Однак, вони дуже розсіяні в природі. Тулію в природі більше, чим As, Cd, Hg, Se.
- Відомий мінерал монацит — суміш ортофосфатів лантаноїдів, в якому міститься до 30 % торію.
- Мінерали, які містять лантаноїди в ступені окиснення (+3), звичайно бідні Eu, який внаслідок своєї великої схильності до ступеню окиснення (+2) частіше за все концентрується в мінералах підгрупи Ca.

Розповсюдженість у природі

- Відомо більше 250 мінералів, що містять лантаноїди.
- Більш поширеними є лантаноїди з парними порядковими номерами, чим з непарними.

  Лантаноїди з парними номерами мають по 7 ізотопів (крім Er (6) і Ce (4)), лантаноїди з непарними — по 1 ізотопу (крім Eu (2) і Lu (2).
- Правило Гаркінса: елементи з парним зарядом ядра більш стабільні.
- Штучно синтезовані радіоактивні ізотопи утворюються в ядерних реакторах.

Розповсюдженість у природі

- Прометій — радіоактивний елемент, в земній корі практично не зустрічається (відкрито в 1947 р.). Найбільш довгоживучим ізотопом є ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2.64$ роки). Це продукт самодовільного розпаду урану.
- Мінерали, які містять лантаноїди зустрічаються в Росії (Сибір, Кольський півострів, Урал), Казахстані, Україні, Індії, Бразилії, США, Австралії, Африці, Скандинавії.
- Лантаноїди містяться в тваринних і рослинних організмах (молоко, кров, кістки, цукровий буряк, люпин).

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- Прості речовини: тугоплавкі, сріблясто–білого кольору метали, м‘ягкі, легко куються, парамагнетики.
- В зміні (d, $T_{\text{кип.}}$, $T_{\text{пл.}}$) проявляється внутрішня періодичність. Мінімальне значення цих характеристик припадає на Eu і Yb. Про це свідчить також і зміна теплот атомізації від порядкового номера елемента:

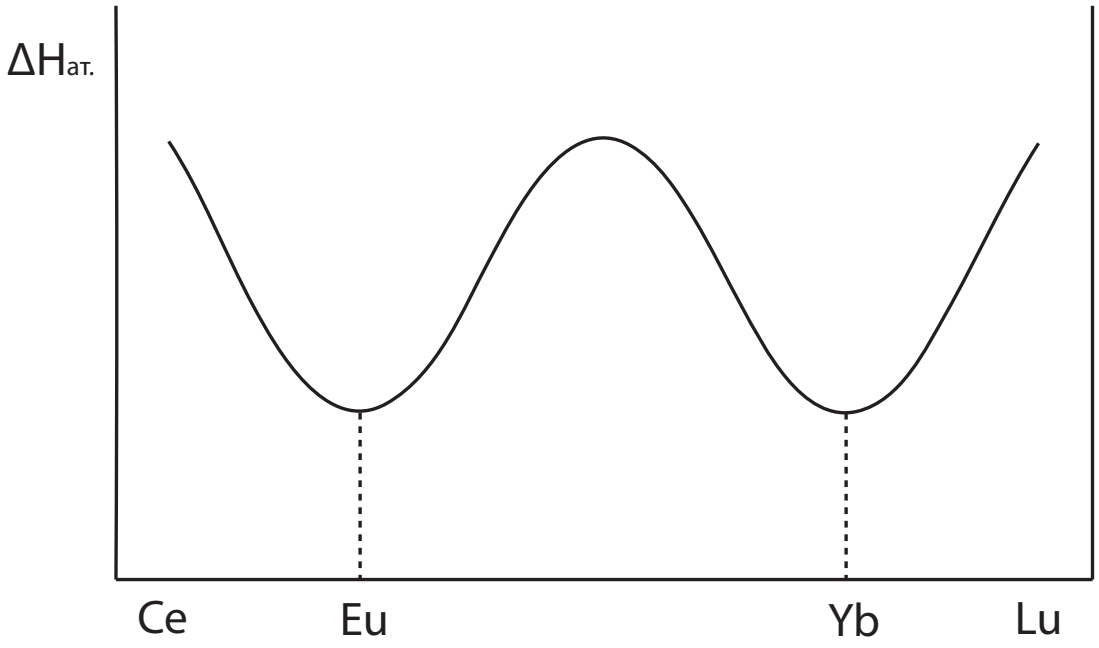
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
920°	798°	931°	1018°	1042°	1072°	822°	1311°

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1360°	1409°	1470°	1522°	1545°	824°	1656°

- Низькі значення теплот атомізації Eu і Yb пояснюються тим, що внаслідок стабільності незв‘язуючої конфігурації f^7 або f^{14} в утворенні зв‘язків у цих елементів приймають участь тільки $6s^2$ електрони.

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- Лантаноїди мають відносно невисоку твердість, за електричною провідністю наближаються до Hg.



Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- За хімічною активністю поступаються лише лужним і лужноземельним металам. Компактні метали в сухому повітрі стійкі, у вологому тьмяніють.
- Вони є відновниками, їх відновна здатність використовується в металотермії:

$$\left.\begin{aligned} 4\,E + 3\,O_2 &\xlongequal{200-400^\circ C} 2\,E_2O_3 \\ 2\,E + N_2 &\xlongequal{t^\circ} 2\,EN \end{aligned}\right\}$$

спалахують на повітрі, утворюючи суміш оксидів і нітридів.

$$E + H_2 \xlongequal{300-400^\circ} EH_2(EH_3)$$

- Се в порошковидному стані пірофорний. Це використовується для одержання пірофорних сплавів, кремнів запальничок, трасируючих куль і т. інше.

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- $2\,E + 3\,HaI_2 = 2\,EHaI_3$
- При нагріванні взаємодіють з S, C, Si, P. З більшістю металів утворюють сплави (тверді розчини, інтерметалічні сполуки).
- Про активність лантаноїдів свідчать також значення їх стандартних електродних потенціалів (-2.48 — -2.25 вольт).
  $E^{3+} + 3\,\bar{e} = E$
- Лантаноїди окиснюються H_2O, особливо гарячою, виділяючи при цьому H_2:
  $2\,E + 6\,H_2O = 2\,E(OH)_3 + 3\,H_2\uparrow$

Фізичні та хімічні властивості простих речовин

- Вони активно взаємодіють з кислотами: в HF і H_3PO_4 стійкі, т. як покриваються плівками нерозчинних солей.
- На відміну від ряду Sc — La, де активність металів росте, в ряду Ce — Lu вона навпаки падає. В цьому група Sc ($d-$ елементи) відрізняється від інших груп $d-$ елементів.
- В лугах у відсутності окисників лантаноїди не розчиняються.

Одержання та застосування лантаноїдів

- Одержання лантаноїдів: Однією із найбільш складних стадій при одержанні лантаноїдів є їх розділення. Для цього застосовують методи, засновані на різних фізичних і хімічних властивостях:
  1. іонний обмін
  2. екстракція
  3. фракційна кристалізація
- Відновлення хлоридів або фторидів за допомогою Ca, Li:
  $2\,ECl_3 + 3\,Ca \overset{t^\circ}{=} 3\,CaCl_2 + 2\,E$
- Електроліз із розтопу:
  $ECl_3 + KCl$
- Відновлення La–ом:
  $E_2O_3 + 2\,La \overset{t^\circ}{=} La_2O_3 + 2\,E$

Одержання та застосування лантаноїдів

- У випадку Sm, Eu, Yb, Tm замість ECl_3 використовують ECl_2.
- Для технічних цілей іноді одержують сплав мішметал (50 % Ce, 25 % La, 20 % Nd, Pr і інші).
- Застосування лантаноїдів: В останній час лантаноїди набули великого значення в вакуумній техніці (поглинання газів), як легуючі добавки в металургії, каталізатори в органічному і неорганічному синтезі, матеріали в радіо–, електротехніці, в атомній енергетиці.

Сполуки лантаноїдів (+3)

- Сполуки лантаноїдів (+3): Відомі багаточислені бінарні сполуки (E_2O_3, $EHal_3$, E_2S_3, EN, EH_3) і різноманітні солі.
- Як і на властивостях елементів, на властивостях їх сполук відбивається електронна будова атомів.

  Якщо розглянути зміну енергії атомізації тригалогенідів лантаноїдів від їх порядкового номера, то для Eu і Yb вона має саме низьке значення. Цей факт указує на підвищення стабільності електронних конфігурацій $4f^7$ і $4f^{14}$, що знаходить квантово–механічне пояснення.

Сполуки лантаноїдів (+3)

- Достатньо високу енергію зв‘язків забеспечують $6s-$ і $5d-$ електрони. Використання ж для утворення зв‘язків більш глибоко розміщених $4f-$ електронів викликає зниження енергії атомізації.
- Це особливо відбувається у випадку найбільш стабільних конфігурацій $4f^7$ і $4f^{14}$.

  На відміну від $d-$ елементів координаційні числа можуть перевищувати 9 і досягати $10-14$, що пояснюється участю в утворенні зв‘язків $f-$ орбіталей.

Сполуки лантаноїдів (+3)

Оксиди

- Оксиди лантаноїдів (E_2O_3): Характеризуються високими теплотами і ізобарними потенціалами утворення (-1600 кдж/моль), тугоплавкі ($\sim 2000°C$).
- За хімічною природою основні сполуки. У H_2O практично не розчиняються, але взаємодіють з нею, утворюючи гідроксиди і виділяючи тепло.
- E_2O_3 добре розчиняються в HCl, HNO_3, але після прокалювання, як і Al_2O_3, втрачають хімічну активність. Вони не взаємодіють з лугами, нагадують за властивостями оксиди Ca, Sr, Ba.

Сполуки лантаноїдів (+3)

Гідроксиди

- Гідроксиди лантаноїдів $E(OH)_3$ мають гексагональну структуру, їх одержують у вигляді аморфних осадів за обмінними реакціями:
  $E^{3+} + 3\,OH^- = E(OH)_3\downarrow$
- Відповідно до зменшення в ряду Ce^{3+} — Lu^{3+} радіусів дещо послаблюється основний характер гідроксидів, падає їх термічна стабільність і зменшується розчинність у воді:
  $K_s(La(OH)_3) = 1 \cdot 10^{-19}$, $K_s(Ce(OH)_3) = 10^{-20}$,
  $K_s(Pr(OH)_3) = 1 \cdot 10^{-20}$, $K_s(Lu(OH)_3) = 2.9 \cdot 10^{-24}$.

Сполуки лантаноїдів (+3)

- Серед солей розчинними у воді є: хлориди, броміди, йодиди, нітрати, сульфати, перхлорати, ацетати; важкорозчинні: EF_3, $E_2(CO_3)_3$, EPO_4, $E_2(C_2O_4)_3$.
- Солі кристалізуються у вигляді кристалогідратів зі змінною кількістю H_2O.
- Для лантаноїдів (III) типовими є подвійні солі: $3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,E(NO_3)_3 \cdot 24\,H_2O$, $3\,Na_2SO_4 \cdot E_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$.

Сполуки лантаноїдів (+3)

Гідриди

- Гідриди лантаноїдів утворюються при взаємодії простих речовин при нагріванні ($300 - 400°C$), їх склад відповідає формулам EH_2, а також (за виключенням Eu і Yb), EH_3.

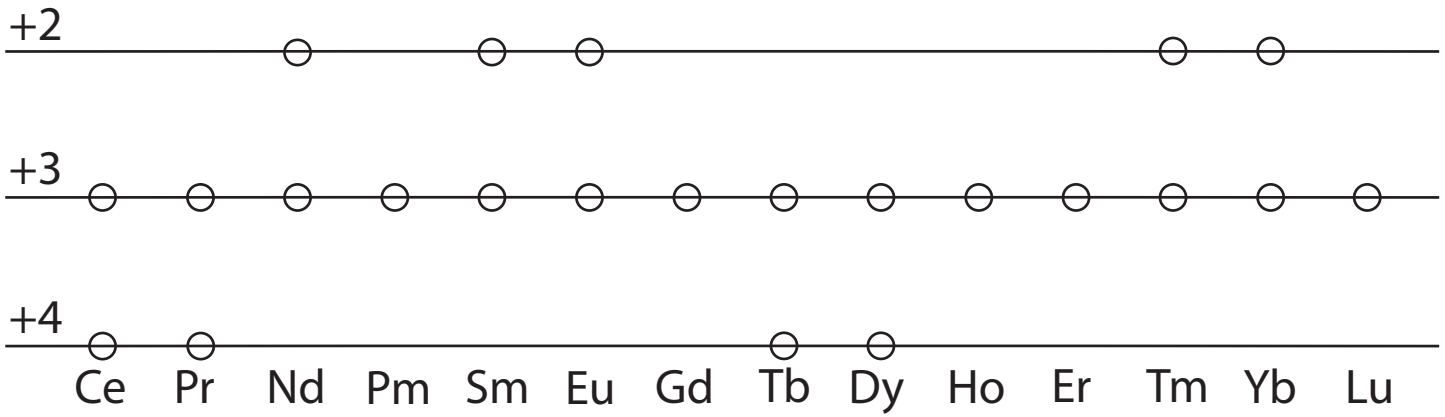
  Особливості поведінки Eu і Yb, очевидно, пов‘язані з стабільністю $4f^7-$ і $4f^{14}-$ конфігурацій.
- Гідриди EH_2 побудовані по типу флюорита і мають солеподібний характер. Вони мало схожі на гідриди перехідних металів і в більшій мірі нагадують іонні гідриди лужноземельних металів.
- У хімічному відношенні вони надто активні, дуже енергійно взаємодіють з H_2O, киснем, галогенами і іншими окисниками. Особливо реакційноздатні гідриди типу EH_3.

Сполуки лантаноїдів (+3)

- Оксиди, сульфіди, нітриди і карбіди — тугоплавкі і використовуються для виготовлення вогнетривкої кераміки, скла.
- Іони E^{3+} у H_2O гідратовані $E(H_2O)_n^{3+}$, забарвлені: Ce^{3+} — безбарвний, Pr^{3+} — жовто–зелений, Nd^{3+} — червоно–фіолетовий, Pm^{3+} — розовий, Sm^{3+} — жовтий, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} — безбарвні, Dy^{3+} — блідожовтий, Ho^{3+} — коричньовий, Er^{3+} — розовий, Tm^{3+} — блідозелений, Yb^{3+}, Lu^{3+} — безбарвні.

Сполуки лантаноїдів (+4)

- Сполуки лантаноїдів (+4): Ступені окиснення лантаноїдів можна ілюструвати слідуючою схемою:



- Як видно зі схеми два перших елемента підсімейств Ce і Tb, окрім ступеню окиснення (+3) проявляють ступінь окиснення (+4); по два елемента зліва від Gd і два елемента зліва від Lu, крім ступеню окиснення (+3) можуть мати і ступінь окиснення (+2).

Сполуки лантаноїдів (+4)

- Ступінь окиснення (+4) характерний для Ce, Pr, Tb (Dy). В цьому ступені окиснення одержані CeO_2, CeF_4, $CeO_2 \cdot n\,H_2O$, $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$.
- CeO_2: $Ce + O_2 \overset{t^\circ}{=\!=} CeO_2$. Також при термічному розкладанні солей
- Ce (IV) в присутності O_2:
  $2\,Ce(NO_3)_3 \xlongequal{t^\circ, O_2} 2\,CeO_2 + 6\,NO_2 + O_2$
- CeO_2 — світло–жовті кристали, тугоплавкий ($T_{пл.} = 2500^\circ C$), прокалений втрачає свою хімічну активність, не взаємодіє з розчинами кислот і лугів, амфотерний оксид.

Сполуки лантаноїдів (+4)

- При взаємодії з кислотами утворюються розчини помаранчового кольору, обумовленого $[Ce(H_2O)_6]^{4+}$
  $CeO_2 + 2\,H_2SO_4 + 4\,H_2O = [Ce(H_2O)_6](SO_4)_2$
- При сплавлянні з лугами утворюються оксоцерати (IV):
  $2\,KOH + CeO_2 \xlongequal{\text{спл.}} K_2CeO_3 + H_2O$
- $Ce(OH)_4$ амфотерний гідроксид (як і оксид CeO_2), не розчиняється у воді.

  Це сполука змінного складу за водою $CeO_2 \cdot n\,H_2O$, можна одержати за обмінними реакціями або при окисненні $Ce(OH)_3$ киснем повітря:
  $4\,Ce(OH)_3 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Ce(OH)_4$
- Як побічний продукт при цьому утворюється змішаний оксид $Ce_2O_3 \cdot 2\,CeO_2$ синього кольору.

Сполуки лантаноїдів (+4)

- При окисненні $Ce(OH)_3$ пероксидом водню утворюються червоноорангжеві пероксогідроксиди складу $Ce(OH)_3(OOH)$ — $Ce(OOH)_4$ $(OOH)^- = HO_2^-$
  $2\,Ce(OH)_3 + 9\,H_2O_2 = 2\,Ce(OOH)_4 + 8\,H_2O$
- Хімія водних розчинів Ce^{4+} нагадує хімію Zr^{4+} і Hf^{4+}.
- За рідким виключенням солі Ce^{4+} нестійкі, у воді сильно гідролізовані.
- Більш стійкими є подвійні солі Ce(IV): $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6 \cdot 2\,H_2O]$

Сполуки лантаноїдів (+4)

- Фторид церію (IV) при сплавлянні з основними фторидами утворює фтороцерати:
  $2\,KF + CeF_4 \xlongequal{\text{спл.}} K_2[CeF_6]$
- Сполуки Ce (IV) одержують окисненням сполук Ce (III). Для цього використовують сильні окисники і лужне середовище:
  $Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4\,KOH = CeO_2 + K_2MnO_4 + 3\,KNO_3 + 2\,H_2O$
- В кислих розчинах сполуки Ce (IV) ведуть себе як сильні окисники:
  $2\,Ce(OH)_4 + 8\,HCl = 2\,CeCl_3 + Cl_2 + 8\,H_2O$
  $2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,KI + H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + I_2 + 2\,KHSO_4$

Сполуки лантаноїдів (+4)

- Сполуки Pr (IV), Tb (IV), Dy (IV), не стійкі і є сильними окисниками.
- На високій окиснювальній здатності сполук Ce (IV) заснований кількісний метод церометрія.

Сполуки лантаноїдів (+2)

- Сполуки лантаноїдів (+2): Ступінь окиснення (+2) проявляється у Eu, Sm, Nd, Yb і Tm. Найбільш стійкими в цьому стані окиснення є сполуки Eu.
- За властивостями сполуки цих елементів нагадують сполуки елементів підгрупи кальцію. Як і у випадку елементів останньої підгрупи Eu, Sm, Nd, Yb і Tm утворюють основні оксиди і гідроксиди EO, $E(OH)_2$.
- Сульфати лантаноїдів (II) як і $BaSO_4$ — важкорозчинні у воді речовини.
- Близькість властивостей лантаноїдів (II) і елементів підгрупи кальцію обумовлює і той факт, що Eu часто зустрічається в мінералах, утворених елементами підгрупи кальцію. Навпаки мінерали, в яких містяться лантаноїди (III) дуже бідні європієм (III), що також є підтвердженням стабільності ступеню окиснення (+2) у Eu.

Сполуки лантаноїдів (+2)

- Сполуки лантаноїдів (+2) сильні відновники. Вони окиснюються навіть водою:
  $2\,EuCl_2 + 4\,H_2O = 2\,Eu(OH)_2Cl + 2\,HCl + H_2$
- Сполуки Eu ізоструктурні сполукам Ba і Sr, самарію — сполукам барію, а Yb — сполукам барію і кальцію ($BaCO_3$, CaF_2).
- Eu^{3+} відновлюється металами (Mg, Al, Fe, Zn, електричним струмом на ртутному катоді) до Eu^{2+}:
  $2\,EuI_3 \overset{t^\circ}{=\!=} 2\,EuI_2 + I_2$
- Сполуки тулію і неодиму дуже нестійкі, сильні відновники.