

Elementi f-bloka

1.

2.

3.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn					
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd					
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

nema stabilnih izotopa – rijedak

Lantanoidi

Skupni naziv za elemente 'nalik lantanu', rednih brojeva 57-71 (uključuju i sâm lantan), skupnog simbola **Ln** – kemijski i fizički vrlo slični (elektroni 4f podljuske vrlo slabo utječu na njihovu kemiju koja je uglavnom određena ponašanjem 'vanjskih' 6s i 5d elektrona).

Mekani bijeli metali, visokih tališta. Reaktivni (oksidiraju na zraku, reagiraju s vodom...) Paramagnetični: mnogo nesparenih elektrona i jaka spin-orbitna sprega (elementarni gadolinij feromagnet ispod 20 °C).

U prirodi dolaze kao fosfati, silikati ili oksidi, u pravilu zajedno – vrlo teško se razdvajaju. Najzastupljeniji (i najranije otkriven) je cerij.

U pravilu svi spojevi u oksidacijskom stanju +III (neki elementi i u +II, npr, europiji, a za cerij je specifično da uz Ce(III) radi i spojeve Ce(IV)).

Kationi Ln^{3+} tvrde Lewisove kiseline, hidratizirani u vodenim otopinama (slabo kiseli), rijetko rade stabilne komplekse. Ne rade oksokatione. Oksidi i hidroksidi su bazični (ali manje nego oni aktinoidâ)

Spojevi su im većinom bezbojni ili blago obojeni (praseodimijevi zelenkasto, neodimijevi ružičasto, europijevi žućkasto), ali često intenzivno **fluorescentni** (osim La)

Elementi rijetkih zemalja

Skupni naziv za 17 elemenata: lantanoide te kemijski im slične itrij i skandij. Nalaze se najčešće zajedno u nekoliko (rijetkih) minerala: **gadolinit**, $[(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^*$, nazvan po finskom kemičaru Johannu Gadolinu (1794. otkrio itrijevi oksid – prvi oksid ‘rijetke zemlje’), ranije zvan iterbit prema Ytterbyju u Švedskoj (gdje je rudnik u kojem je mineral nađen). Mnogi elementi rijetkih zemalja izolirana je upravo iz gadolinita, što se odražava na njihovim imenima:

iterbij (Yb), **terbij (Tb)**, **erbij (Er)** i **itrij (Y)** – imena izvedena iz imena grada Ytterbyja

holmij (Ho) – ime izvedeno iz latinskog imena švedske prijestolnice (*Holmia*)

gadolinij (Gd) – ime izvedeno iz imena ishodnog minerala

skandij (Sc) i **tulij (Tm)** – imena izvedena prema antičkim imenima za skandinavski poluotok (*Scandia* i *Θούλη*)

Uz njih, gadolinit je polučio još i **disprozij (Dy)** i **lutecij (Lu)**. Također u Švedskoj (u rudniku Bastnäs) kopao se i **cerit** $[(\text{Ce},\text{La},\text{Ca})_9(\text{Mg},\text{Fe}^{+3})(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})_3]^*$ iz kojega su izolirani **cerij (Ce)**, **lantana (La)**, **praseodimij (Pr)** i **neodimij (Nd)**, dok je na Uralu pronađen **samarskit** $[(\text{Y},\text{Yb},\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+},\text{U},\text{Th},\text{Ca})_2(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_8]^*$, koji je dao ime elementu **samariju (Sm)**, i u kojemu je također otkriven i **europij (Eu)**.

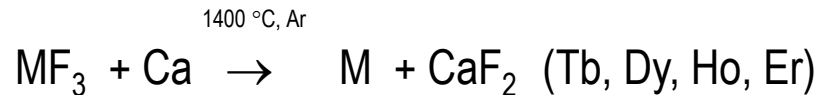
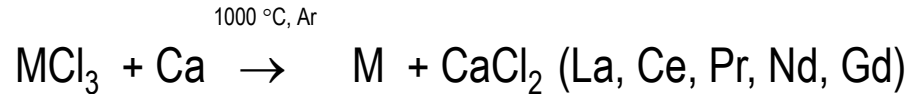
Kako su elementi rijetkih zemalja kemijski vrlo slični, njihovo razdvajanje. A pogotovo izolacija slabo zastupljenih, često je bila iznimno mukotrpan posao. To se je sačuvalo u imenima elemenata **lantana (La)**; od *λανθάνος* = skriven) i **disprozija (Dy)**; od *δυσπρόσιτος* = do kojega se teško dolazi).

*U formulama su u zagradi navedeni samo najzastupljeniji elementi – isti mogu biti djelomično zamijenjeni drugim (lantanoidima).

LANTANOIDI [Xe]5s ² 5p ⁶		AKTINOIDI [Rn]6s ² 6p ⁶	
3. La	6s ² 5d ¹	3. Ac	6d ¹ 7s ²
4. Ce	4f ¹ 6s ² 5d ¹	4. Th	6d ² 7s ²
5. Pr	4f ³ 6s ²	5. Pa	5f ² 7s ² 6d ¹
6. Nd	4f ⁴ 6s ²	6. U	5f ³ 7s ² 6d ¹
7. Pm	4f ⁵ 6s ²	7. Np	5f ⁴ 7s ² 6d ¹
8. Sm	4f ⁶ 6s ²	8. Pu	5f ⁶ 7s ²
9. Eu	4f ⁷ 6s ²	9. Am	5f ⁷ 7s ²
10. Gd 4f ⁷ 6s ² 5d ¹		10. Cm	5f ⁷ 7s ² 6d ¹
11. Tb	4f ⁹ 6s ²	11. Bk	5f ⁹ 7s ²
12. Dy	4f ¹⁰ 6s ²	12. Cf	5f ¹⁰ 7s ²
13. Ho	4f ¹¹ 6s ²	13. Es	5f ¹¹ 7s ²
14. Er	4f ¹² 6s ²	14. Fm	5f ¹² 7s ²
15. Tm	4f ¹³ 6s ²	15. Md	5f ¹³ 7s ²
16. Yb	4f ¹⁴ 6s ²	16. No	5f ¹⁴ 7s ²
17. Lu	4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	17. Lr	5f ¹⁴ 7s ² 6d ¹

Lantanoidi, Ln: oksidacijsko stanje +III

Lantanoidi se mogu dobiti redukcijom njihovih triklorida ili trifluorida:

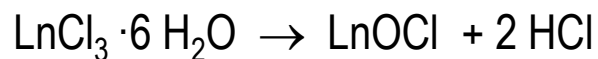
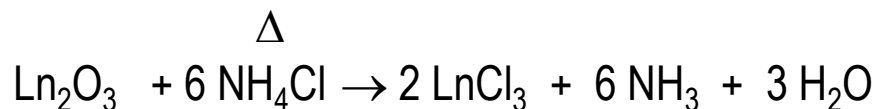


Kemijska svojstva:

1. zapaljeni na zraku daju okside M_2O_3 (osim cerija koji daje CeO_2) (ionski i bazični)
2. reagiraju s N_2 , S_8 , halogenim elementima, vodikom
3. hidridi su nestehiometrijski - s vodom oslobađaju H_2
4. $2 \text{Ln(s)} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ln(OH)}_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
5. spojevi uglavnom ionski

6. Kompleksni hidroksidi: $\text{Ln}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Ln}(\text{OH})_6]^{3-}$

7. Dobivanje klorida i oksoklorida:



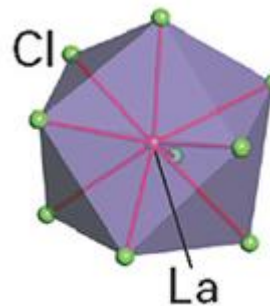
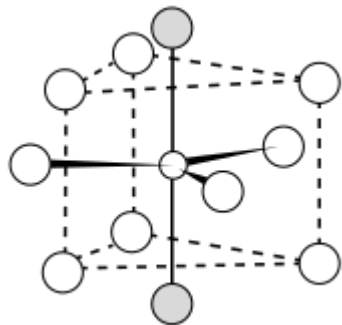
8. Jedini lantanoid koji radi tetrahalogenide: Ce

9. Ln^{3+} - tvrde Lewisove kiseline

10. Veliki radijusi - koordinacijski brojevi / ili veći (koordinacijski poliedri iznimno varijabilni)

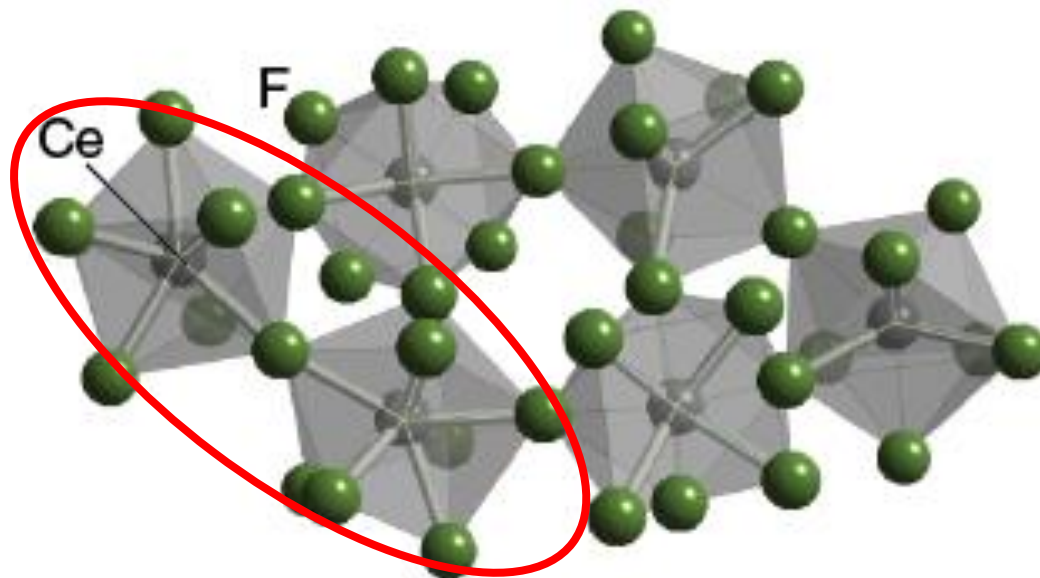
LnF_3 K.B. = 11

LaCl_3 K.B. = 9



CeF_4

CeF_8 poliedri

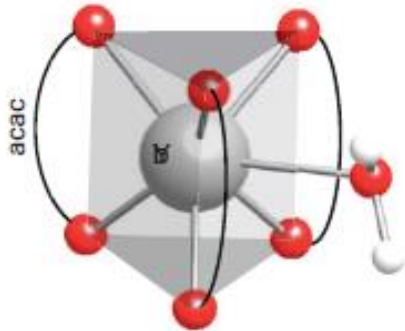


Diketonatni kompleksi

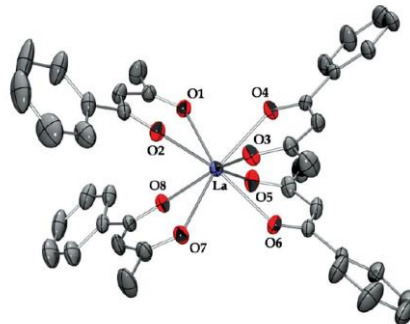
[Ln(dkt)₃] nisu oktaedarski heksakoordinirani kao analogni kompleksi prijelaznih metala – oni vežu još i dodatne molekule (obično otapala tvoreći neutralne molekule, ali mogu i dodatne diketonatne ligande tako da i čine kompleksne anione) kojima dadopunjavaku koordinacijski broj do 7,8 ili 9. U otopini je u pravilu prisutna ravnotežna smjesa biše različitih kompleksnih vrsta različitih koordinacijskih brojeva i geometrija. Npr:

S acetilacetonom (**acacH**)

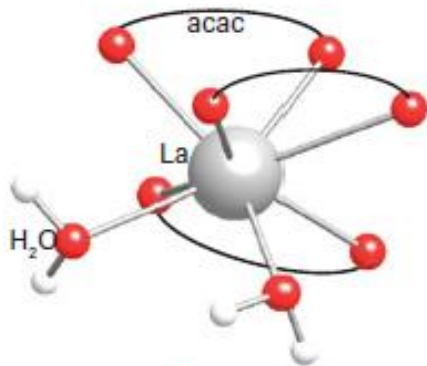
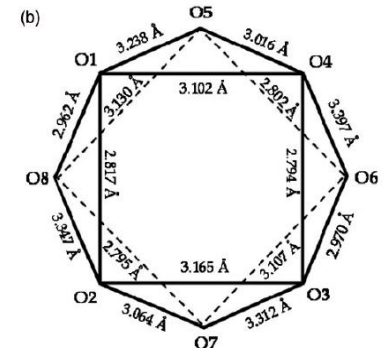
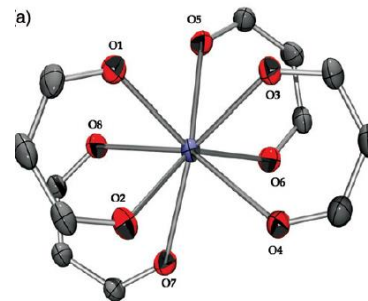
benzoilacetonom (1-fenilbutan-1,3-dion, **bzacH**)



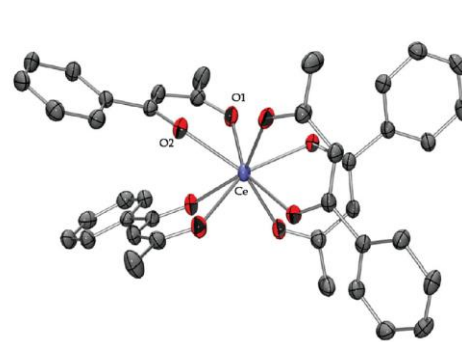
2 [Yb(acac)₃(OH)₂]



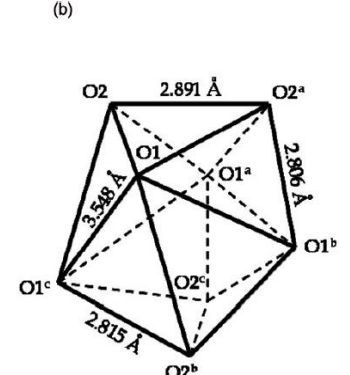
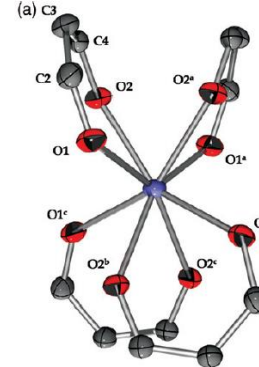
[La(**bzac**)₄]⁻ Lantanov(III) anionski kompleks kvadratno-antiprizmatske geometrije

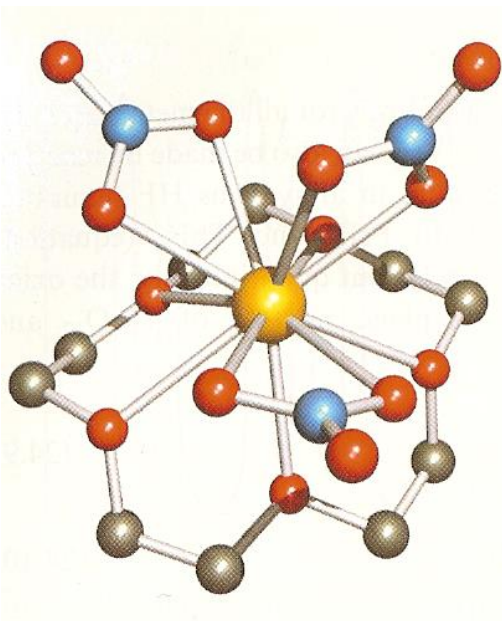


3 [La(acac)₃(OH₂)₂]

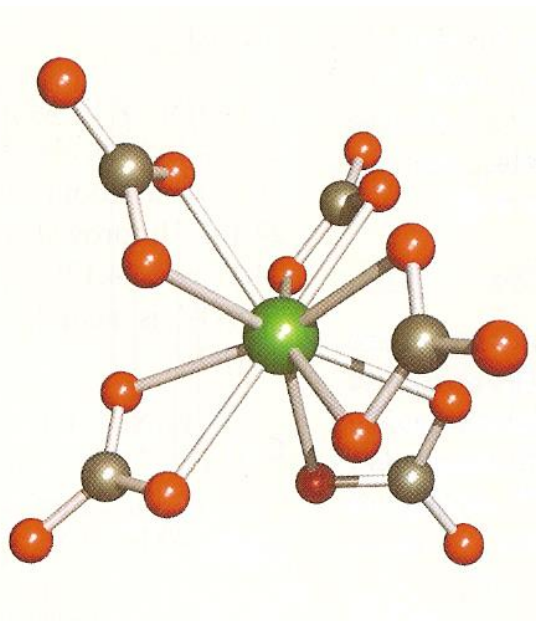


[Ce(**bzac**)₄] Cerijev(IV) neutralni kompleks trigonsko-dodekaedarske geometrije

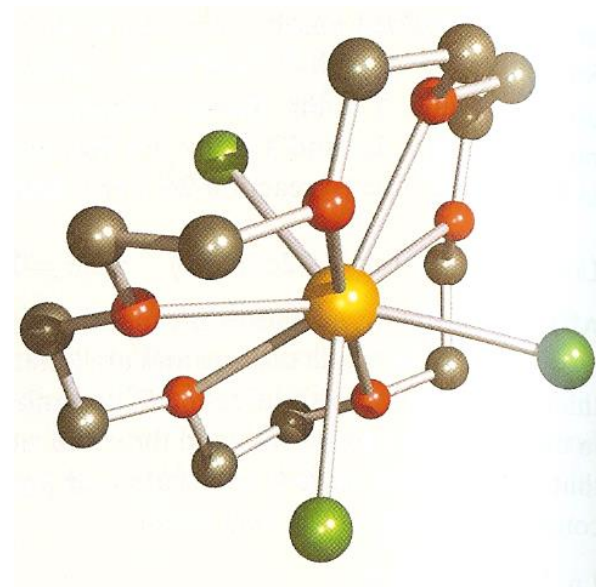




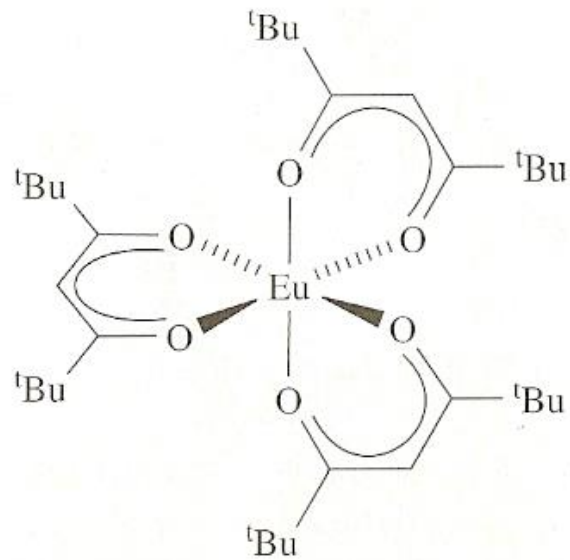
[La(15-kruna-5)(NO₃-O,O')₃]



[Ce(CO₃-O,O')₅]⁶⁻



[LaCl₃(18-kruna-6)]



K.B.= 12: $[\text{La}(\text{NO}_3\text{-O},\text{O}')_6]^{3-}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3\text{-O},\text{O}')_5]^{2-}$

K.B.= 11: $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3\text{-O},\text{O}')_3]$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3\text{-O},\text{O}')_3]$

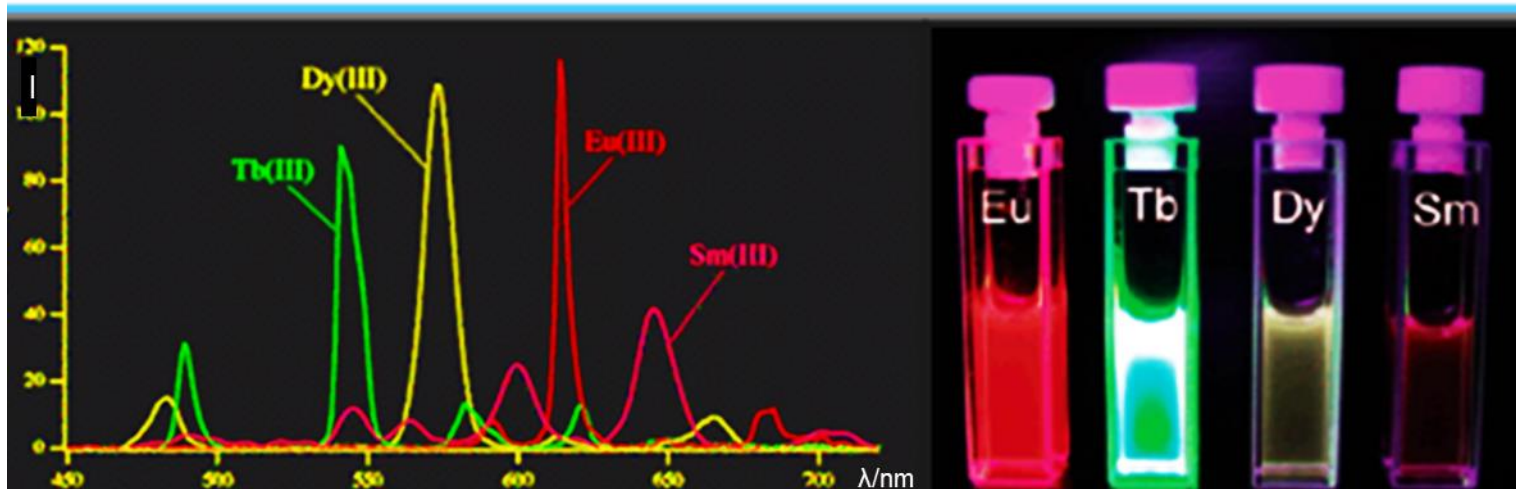
K.B.= 10: $[\text{Ce}(\text{CO}_3\text{-O},\text{O}')_5]^{6-}$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3\text{-O},\text{O}')_5]^{2-}$

K.B.= 9: $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho

K.B. = 8: $[\text{Pr}(\text{NCS-N})_8]^{5-}$

K.B. = 6: *cis*- $[\text{GdCl}_4(\text{THF})_2]^-$, $[\text{Ln}(\beta\text{-diketonati})_3]$ Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho

Fluorescencija i fosforescencija



- svi lantanoidni ioni osim La^{3+} (f^0) i Lu^{3+} (f^{14}) pokazuju luminiscenciju (brojne apsorpcije posljedica velikog broja mikrostanja)
- slaba apsorpcija, f-f prijelazi, izostanak orbitalnog miješanja
- spektri: neovisni o koordinaciji i tipu liganada

Aktinoidi

Skupni naziv za elemente 'nalik aktiniju', rednih brojeva 89-109 (uključuju i sâm aktinij), skupnog simbola **An** – kao i lantanoidi kemijski i fizički vrlo slični, ali budući da su radioaktivni, bitno slabije proučavani (najdetaljnije proučeni su uranij i torij koji imaju izotope s dosta dugim vremenima poluraspada ($t_{1/2}(^{238}\text{U}) = (4,468 \cdot 10^9 \text{ god}$; $t_{1/2}(^{232}\text{Th}) = (1,405 \cdot 10^{10} \text{ god}$) i koji se javljaju u prirodi, te plutonij i neptunij koji se proizvode u većim količinama u nuklearnim reaktorima.

Svi su metali, reaktivni i paramagnetični – magnetska svojstva teško objašnjiva

Svi rade spojeve u oksidacijskom stanju +III, ali brojni su spojevi i u oksidacijskim stanjima IV – VI (pogotovo Th(IV) i U(VI), npr. UF_6 , UO_2Cl_2 ...)

Kationi An^{3+} tvrde Lewisove kiseline, hidratizirani u vodenim otopinama (još slabije kiseli od Ln^{3+}). Rade stabilnije komplekse od lantanoida. Rade oksokatione (najpoznatiji **linearni** dioksouranijev(VI) (*uranilni*) kation, UO_2^{2+} , ali i UO^+ , NpO_2^+ , PuO_2^+ ...). Oksidi i hidroksidi su bazičniji nego oni lantanoida.

Mnogi spojevi su obojeni (U(III)-crveni; U(IV)-zeleni, UO_2^{2+} -žuti) - često i fluorescentni.

Efekt zasjenjena 5f elektrona slabiji u usporedbi s 4f

Imena aktinoida

Mnoga imena aktinoida tvorena su prema osobnim imenima zaslužnih znanstvenikâ (Curie, Einstein, Mendjeljejev...). Prema trenutno važećim pravilima hrvatske kemijske nomenklature (preporuke 1996.), ta se imena pišu izvorno (morfološki), zadržavajući izvorno pisanje osobnih imena. Jedina iznimka je Cm, čije se ime piše 'kurij' namjesto morfološkog 'curij' (a čita se 'kirij'). Imena aktinoida dakle glase: aktinij, torij, protaktinij, uranij, neptunij, plutonij, americij, kurij, berkelij, kalifornij, einsteinij, fermij, mendelevij, nobelij i lawrencij.

Prije uvođenja gorespomenutih preporuka (t.j. do 1996.) ta imena su se pisala fonetski (npr. Es – 'ajnštajnij'), te se to često može vidjeti u starijoj literaturi. Trenutno je u raspravi prijedlog da se vrate fonetska imena elementata. Prijedlog će moguće biti prihvaćen tijekom sljedećih godinu-dvije što će rezultirati novim preporukama, ali za sada se morfološki pisana imena smatraju ispravnima.

Oksidacijska stanja **aktinoida**: najstabilnija su označena crveno

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						2			2	2	2	2	2	
3			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

Th i U koji postoje u prirodi (glavni minerali monacit $[(Ce,La,Nd,Sm,Gd,Th)PO_4]$ i uranninit (uranov smolinac, *Pechblende*), (vrlo nečisti UO_2)), ostali se dobijaju u nuklearnim reaktorima (ciljano ili kao produkti raspada).

Komercijalno najvažniji uranij i plutonij kao nuklearna goriva – dosta zastupljeni izotopi koji podliježu fisiji: ^{235}U te ^{239}Pu i ^{241}Pu (većina nuklearnih reaktora danas rabe ^{235}U ili pretvaraju ^{238}U u ^{239}Pu ; atomska bomba bačena na Hirošimu rabila je uranijska, dok je ona bačena na Nagasaki bila plutonijska).

Uobičajeni oblici aktinoida u pojedinim oksidacijskim stanjima i njihove boje

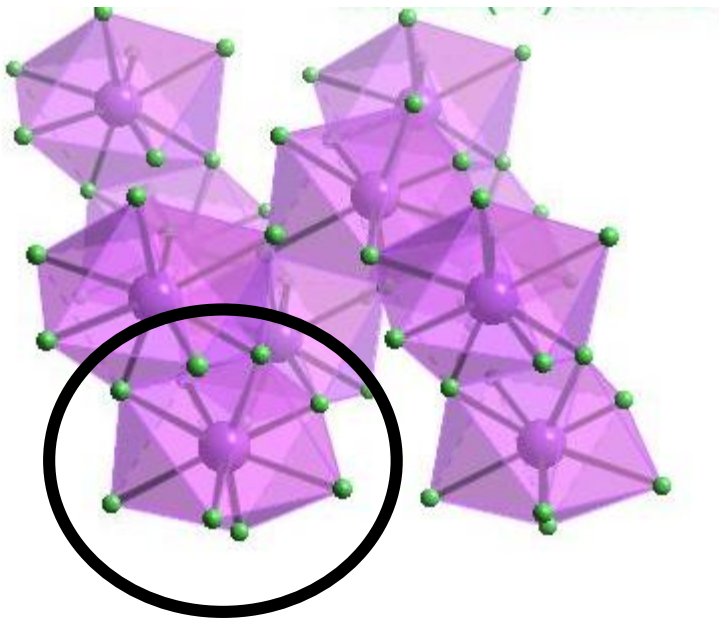
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
+3	Ac³⁺	Th³⁺	Pa³⁺	U³⁺	Np³⁺	Pu³⁺	Am³⁺	Cm³⁺	Bk³⁺	Cf³⁺	Es³⁺
+4		Th⁴⁺	Pa⁴⁺	U⁴⁺	Np⁴⁺	Pu⁴⁺	Am⁴⁺	Cm⁴⁺	Bk⁴⁺	Cf⁴⁺	
+5			PaO₂⁺	UO₂⁺	NpO₂⁺	PuO₂⁺	AmO₂⁺				
+6				UO₂²⁺	NpO₂²⁺	PuO₂²⁺	AmO₂²⁺				
+7					NpO₂³⁺	PuO₂³⁺	[AmO₆]⁵⁻				

Th(NO₃)₄·5 H₂O najbolje ispitana sol

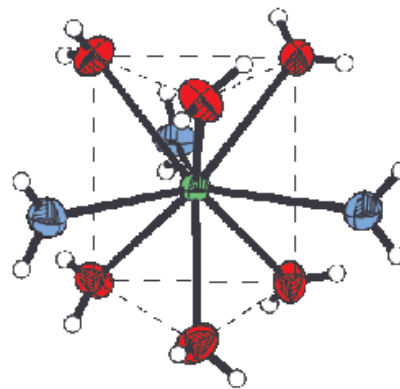


Zdjela od uranijskog stakla fluorescira pod ultraljubičastim svjetlom

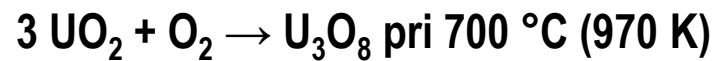
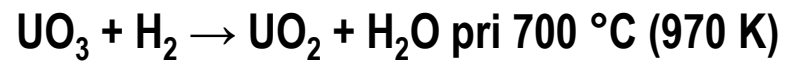
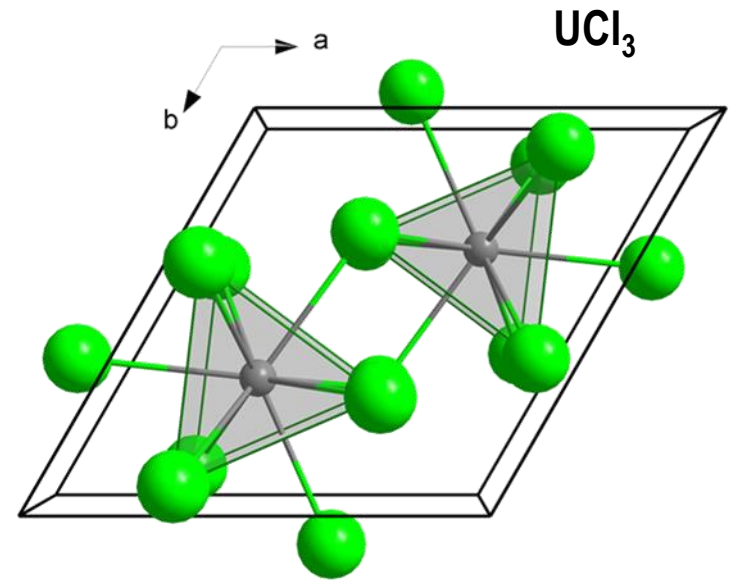
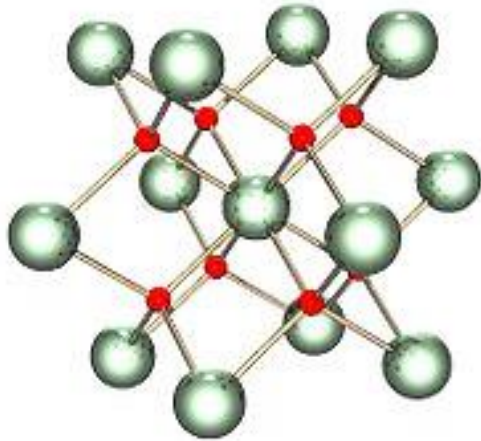
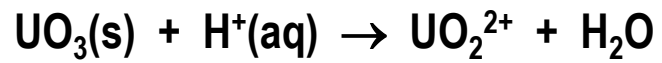
UCl_4 koordinacija 8

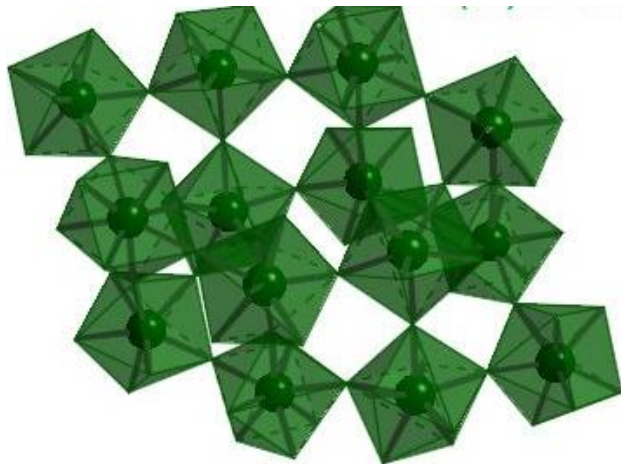
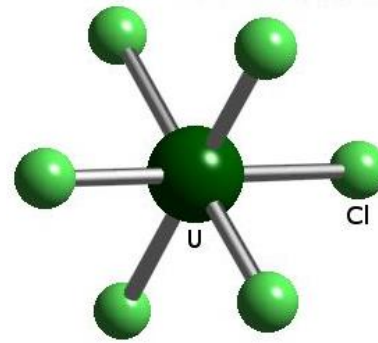
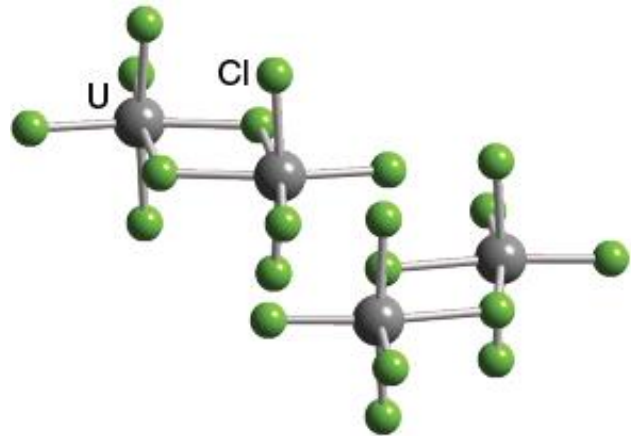
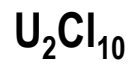


$[\text{PuX}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ koordinacija 9

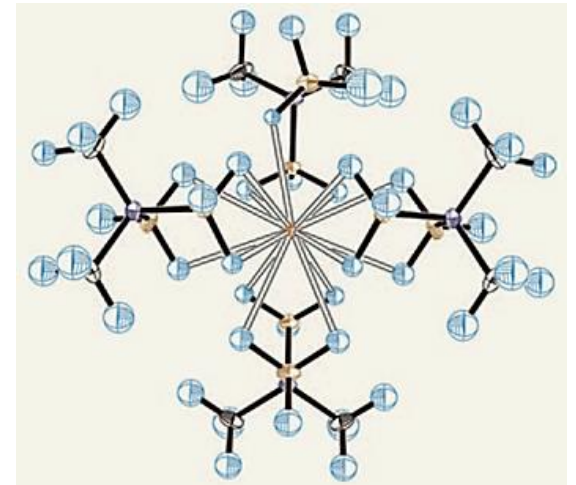


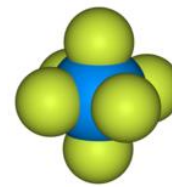
UO₃ polimorfija





2010.
 $Th(H_3BNMe_2BH_3)_4$
K.B. = 15



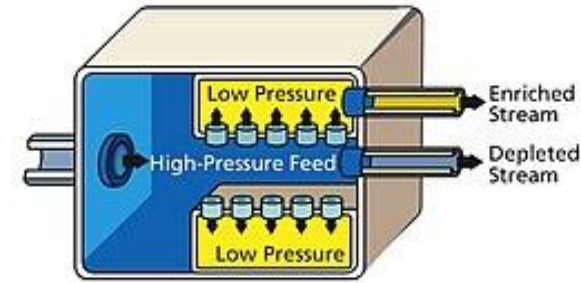


Jedan od komercijalno najvažnijih spojeva uranija (rabi se za 'obogaćivanje' = separaciju izotopa, kako bi se dobio ²³⁵U u dovoljnoj koncentraciji da može podržavati lančanu reakciju)

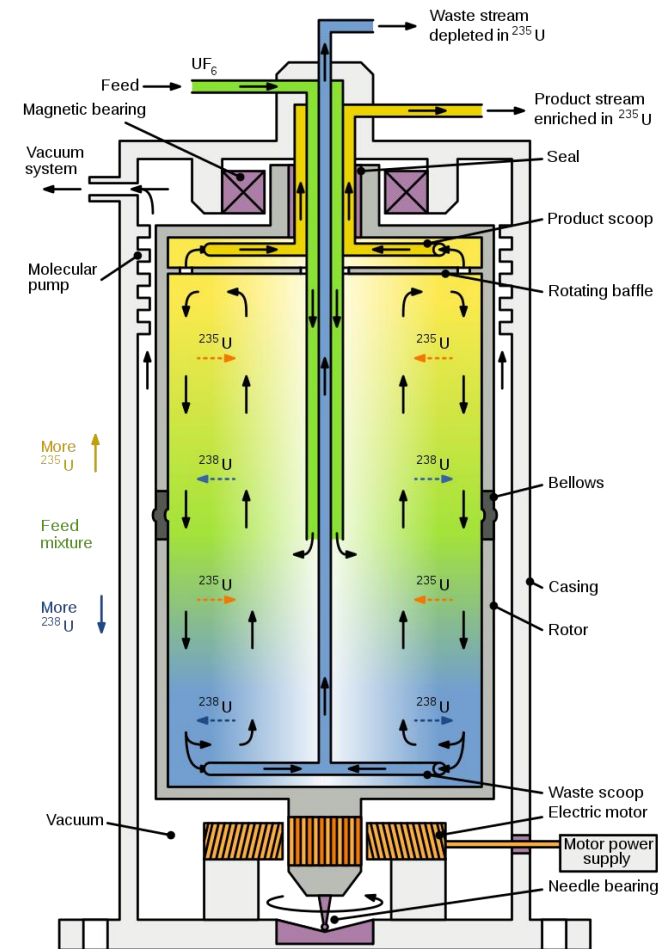
Sivkasto-bijela kristalna krutina **visokog tlaka para** (pri atmosferskom tlaku sublimira pri 56,5 °C), ekstremno otrovna i korozivna, jak oksidans, Lewisova kiselina (lako veže dodani fluorid), hidolizira.

Dobija se iz uranijevih ruda (prevedenih u U₃O₈ koji se otapa u dušičnoj kiselini dajući vodenu otopinu uranilovog nitrata, UO₂(NO₃)₂, u koju se dodaje amonijak do taloženja amonijeva diuranata, (NH₄)₂U₂O₇), koji se reducira vodikom u UO₂, koji reakcijom s fluorovodičnom kiselinom daje UF₄, koji se pak oksidira elementarnim fluorom u UF₆).

Pogodan za razdvajanje izotopa uranija plinskom efuzijom i plinskom centrifugom (lako se prevodi u plin, fluor nema izotopa – molarna masa ovisi samo o izotopu uranija).



Schema uređaja za plinsku efuziju



Schema uređaja za plinsku centrifugu