|  |  |
| --- | --- |
| Курс: | Основы радиохимии |
| Модуль 2: | Общая характеристика актиноидных элементов |

|  |  |
| --- | --- |
| Автор | Макасеев Юрий Николаевич, к.х.н. |
|  |  |
| Рецензенты |  |
|  |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Длительность  (рекомендуемая) | 2 часа |
|  |  |
| Главная цель | По окончании изучения темы обучаемый будет иметь общие сведения об основных свойствах актиноидных элементов |
|  |  |
| Промежуточные цели | * Иметь общие сведения о строении атомов и общих свойствах актиноидных элементов * Знать основные физические и химические свойства соединений урана и тория. * Объяснять особенности разных способов получения фторидов урана и тория и особенности комплексообразования урана в растворах * Назвать основные способы получения оксидов урана и тория |

2.1 Общая характеристика актиноидных элементов

Наиболее устойчивая степень окисления у актиноидов растет от Ас до U, а затем падает до Am. У этих элементов уровни 5f и 6d близки друг другу по энергии, вследствие этого переход электронов с 5f на 6d уровень происходит легко и в образовании химических связей принимает участие и 5f-электроны наряду с d и s-электронами. Начиная с Am, характерна степень окисления +3. Она является наиболее устойчивой. Это связано с тем, что участие 5f-электронов делается все более затруднительным по мере увеличения атомного номера из-за возрастания энергии перехода 5f-электронов на 6d- уровень.

Таблица 2.1. Электронное строение актиноидов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Электронная  формула | Валентность | | | | | | | |
| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Примечание:  – устойчивый ион;  – неустойчивый ион;  – устойчивый в твердом состоянии

Ионные радиусы актиноидов уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента, причем уменьшение радиуса происходит неравномерно: больше у первых f- элементов, а затем замедляется, что приводит к уменьшению различия в химических свойствах более тяжелых f-элементов и затрудняет их разделение. Актиноидное сжатие происходит вследствие роста числа электронов на одном f-подуровне, приводящее к росту силы притяжения к ядру атома.

С уменьшением ионного радиуса степень гидролиза и способность к комплексообразованию растет, так как для ионов с одинаковым зарядом уменьшение ионного радиуса приводит к росту удельного заряда.

Порядок вымывания катионов из хроматографической колонки следующий: сначала тяжелые, затем легкие. Это связано с тем, что тяжелые ионы гидратированы в большей степени, чем легкие и доступ ионов с большим гидратированным радиусом в поры зерна ионита затруднен, и связь с ионитом становится менее прочной, чем ионов легких актиноидов.

Экстракционная способность с нейтральными экстрагентами изменяется неоднозначно для актиноидов в различном валентном состоянии.

Актиноидам присущи реакции окисления, восстановления, диспропорционирования и самовосстановления.

2.2 Уран

2.2.1 Физические и химические свойства урана

Уран был открыт в 1789 г. Клапротом и назван в честь планеты солнечной системы. Металлический уран впервые получил Пелиго в 1841 г. Менделеев поместил уран в VI группу периодической системы с атомной массой 240.

***Физические свойства****:*

* температура плавления ;
* температура кипения ;
* плотность .

Испытывает полиморфные превращения и может находиться в трех аллотропных модификациях α, β, γ.

Таблица 2.2. Аллотропные модификации кристаллической структуры

|  |  |
| --- | --- |
| Аллотропная  модификация | Температурный  интервал, 0С |
| α-модификация | 0-668 |
| β-модификация | 668-774 |
| γ-модификация | 774-1132 |

***Химические свойства.*** Электронная формула:

.

Максимальная степень окисления +6. По строению является аналогом неодима Nd.

Уран – активный химический элемент, который в ряду напряжений стоит вблизи алюминия. Реагирует со всеми химическими элементами. На воздухе на его поверхности образуется рыхлая оксидная пленка, не предохраняющая от дальнейшего окисления. Порошок урана пирофорен. Горит на воздухе с образованием октооксида триурана . Бурно реагирует с кипящей водой с выделением водорода, но с парами воды идет реакция:

,

.

При нагревании уран реагирует со всеми галогенами по реакции:

.

Уран также реагирует со следующими простыми веществами:

,

,

,

,

.

Металлический уран растворяется в соляной и азотной кислотах, со щелочами не реагирует. С серной и хлорной кислотами реагирует только в присутствии окислителя:

,

.

2.2.2 Оксиды урана

Система уран-кислород представляет собой ряд твердых растворов, в которых существует многообразие нестехиометрических форм

 ,

 ,

 ,

 ,

 .

***Диоксид урана* .** Температура плавления . Термодинамически устойчив в инертной атмосфере до температуры 1600 °С. Используется в качестве ядерного топлива, так как обладает высокой коррозионной и радиационной стойкостью, обеспечивающих более высокие температуры активной зоны реактора. Но к такому оксиду предъявляют повышенные требования как по чистоте, так и по структуре и физическим свойствам.

Кроме этого  используют для получения **** и металлического урана по следующей реакции:

.

Диоксид урана получают гидрированием по схеме:

.

На воздухе:

.

**** реагирует с водой при температуре до 300 °С, не реагирует с соляной кислотой, но растворим в азотной кислоте и царской водке

.

***Октооксид триурана* .** Представляет собой смешанный оксид , который получают по следующим реакциям:



.

**** является химически активным соединением:

,

,

,

.

***Триоксид урана* .** Получают по следующим реакциям:

,

.

 устойчив на воздухе до температуры 600 °С

,

.

Практическое значение имеют оксиды  и .

2.2.3 Галогениды урана

Устойчивость галогенидов падает от фторидов к иодидам и с возрастанием числа атомов галогена.



***Фториды***. Тетрафторид урана  является исходным веществом для получения металлического урана. Температура плавления . Получают «мокрым» и «сухим» способами. «Мокрый» способ:

,

.

«Сухой» способ:

.

Однако идет пирогидролиз  с парами влаги:

.

 плохо растворим в воде и кислотах. Растворяется только в присутствии комплексообразователей (H3BO3):

.

 взаимодействует с кислородом и склонен к образованию двойных фторидов:

,

.

 является исходным веществом для получения металлического урана кальцийтермическим способом:

.

***Гексафторид урана*** ****.** Температура сублимации , температура тройной точки  (Р=1134 мм рт. ст.).



Рис. 2.1. Диаграммы состояния воды и 

Получение :

,

.

 при комнатной температуре не взаимодействует с N2, O2, CO2; гидролизуется по реакции:

.

***Пентафторид урана* .** Диспропорционирует:

.

***Хлориды*.** Очень гигроскопичны!

 . Температура плавления , температура кипения , температура возгонки .

. Температура плавления .

***Бромиды*.** . Температура плавления .

. Температура плавления .

***Оксигалогениды*** – , .

Возможно получение по следующим реакциям:

,

.

2.2.4 Химия урана в водных растворах

***Окислительные состояния урана в водных растворах.*** В кислой среде:

.

В щелочной среде:

.

В растворах, исходя из значений потенциалов, валентное состояние урана  и .

Цвет растворов солей  – розовый,  – зеленый,  – желтый с зеленоватым оттенком.

Растворы  на воздухе устойчивы, но при нагревании до 60-80 °С или перемешивании окисляются до .

***Уранаты и перуранаты.*** Гидроксид уранила обладает амфотерными свойствами и в щелочной среде образует трудно растворимые уранаты соответствующих металлов. Их состав зависит от условий осаждения, от соотношения ионов уранила и гидроксид ионов:

.

Таблица 2.3. Зависимость состава осадка от рН осаждения

|  |  |
| --- | --- |
| рН среды | Состав осадка |
| 2,5-3 |  |
| 3-4 |  |
| 4-5 |  |
| 6-6,5 |  |
| 7-9 |  |
| 9-11 |  |
| 12-… |  |

Равновесие устанавливается очень медленно и при выдержке осадков идет их гидролиз с изменением их состава.

***Перуранаты*** – соли надурановой кислоты, хорошо растворимы в воде, образуются при действии пероксида водорода на уранаты.

**Соли урана.** Растворимость некоторых солей урана приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Растворимость некоторых солей урана

|  |  |
| --- | --- |
| Химическая формула | Растворимость |
| Соли урана | |
|  | Хорошо растворима |
|  | Растворимость составляет 10-15 % мас. |
|  | Труднорастворимая в воде и разбавленных кислотах |
| Соли уранила | |
|  | Хорошо растворимы |
|  | Труднорастворимая соль |
|  | Растворимость составляет 0,47 % мас. |
|  | Растворимость составляет 7,7 г в 100 г воды |

Соли урана можно получить по следующим реакциям:

,

,

,

.

***Комплексообразование урана в водных растворах*.** Ион в растворе может находиться как в виде катиона или молекулы, так и в виде комплексного аниона:

.

При увеличении концентрации соли идет образование молекул:

,

,

.

Таблица 2.5. Зависимость устойчивости комплексного аниона от природы

иона-комплексообразователя

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Анион | Константа комплексообразования | | |
| n=1 | n=2 | n=3 |
|  | 0.8 |  |  |
|  | 0.5 |  |  |
|  | 0.5 |  |  |
|  | 3.9∙104 | 8.6∙107 | 3.1∙1010 |
|  | 240 | 23000 | 2.2∙106 |
|  | 6.7∙105 | 5.0∙104 | - |
|  | Нерастворимая соль |  | 5.9∙1022 |

Выразим константу комплексообразования.

.

При соотношении  образуется очень прочный, хорошо растворимый комплекс:

,

,

,

.

Кроме этого  может образовывать целый ряд комплексных соединений с органическими веществами (спиртами, эфирами, кетонами). Так, например, ТБФ образует сольватный комплекс состава . Эта особенность используется в экстракционных процессах для разделения и очистки урана от примесей.

2.3 Торий

2.3.1 Физические и химические свойства тория

Торий Th открыт в 1828г. Берцелиусом.

Практическое применение торий может получить при производстве делящегося изотопа :

В настоящее время известно 13 изотопов тория с массовыми числами от 223 до 235. в природе тория содержится 8-10 % мас., что сравнимо с запасами бериллия и свинца.

***Физические свойства металлического тория***:

* температура плавления ;
* температура кипения ;
* плотность .

Имеет полиморфное превращение  фазу. Весьма пластичен и легко поддается механической обработке. Образует большое число интерметаллидов.

***Химические свойства.*** Торий весьма реакционноспособный электроположительный металл , что соответствует потенциалу магния и превышает потенциал урана, алюминия, циркония. Порошок тория на воздухе пирофорен, в воде при кипячении покрывается пленкой оксида. Металлический торий получают металлотермической реакцией:

.

***Соединения тория*:**

1) гидриды

 ;

2) бориды, карбиды, силициды  (),  (),  (), ;

3) нитриды  (), ;

4) фосфид  (разлагается при );

5) оксид  (). Имеет сильноосновный характер и не взаимодействует с гидроксидом натрия. Растворяется в азотной кислоте в присутствии фторид ионов.

Получают по следующей реакции:

;

6) галогениды , . Получают «мокрым» и «сухим» способами. «Сухой» способ:

,

.

«Мокрый» способ:

,

,

.

 образует дойной фторид  или .

2.3.2 Химия тория в водных растворах

Торий в растворе находится в виде иона .

В щелочных средах гидролизуется по реакции с образованием очень прочного коллоида (ПР=1∙10-45):

.

В растворе образует комплексные катионы:

,

,

.

На различии в поведении урана и тория в водных растворах основан метод ионообменного разделения.

Так исходный раствор содержит ионы  и :

.

При пропускании раствора через анионит ионы  остаются в фильтрате:

.

Таблица 2.6. Соли тория

|  |  |
| --- | --- |
| Растворимые | Нерастворимые |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |