

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**И.И. Жерин, Г.Н. Амелина**

## **ХИМИЯ ТОРИЯ, УРАНА И ПЛУТОНИЯ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Национального исследовательского  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Национального исследовательского  
Томского политехнического университета  
2010

УДК 546.791+546.799.4(075.8)  
ББК 24.126+24.123 Я73  
Ж596

**Жерин И.И.**

**Ж596** Химия тория, урана, плутония: учебное пособие /  
Жерин И.И., Амелина Г.Н. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147с.

В пособии приводится характеристика и особенности основных ядерно-топливных циклов. Описаны история открытия, области применения, изотопный состав, свойства тория, урана и плутония – основных топливных материалов современной атомной энергетики. Рассмотрены и описаны свойства наиболее важных соединений этих элементов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики», специальностей 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики» и 240603 «Химическая технология редких элементов и материалов на их основе».

УДК 546.791+546.799.4(075.8)  
ББК 24.126+24.123 Я73

*Рецензенты*

доктор химических наук, профессор,  
Главный специалист ЦЗЛ ОАО «Сибирский химический комбинат»,  
профессор Северской государственной технологической академии  
*В.А. Матюха*

Доктор химических наук,  
профессор Томского государственного университета  
*О.В. Водянкина*

© Жерин И.И. , Амелина Г.Н., 2010  
© Томский политехнический университет, 2010  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЦИКЛЫ. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ....	6
1.1. Основные звенья цикла.....	6
1.2. Базовые типы ядерных топливных циклов.....	7
1.2.1. Уран-плутониевый топливный цикл.....	8
1.2.2. Рециркуляция плутония или смешанный уран- плутониевый ЯТЦ.....	10
1.2.3. Уран-ториевый ЯТЦ.....	10
1.3. Ядерный топливный цикл как энергетическая технология...	12
1.4. Материалы, используемые в ЯТЦ.....	12
Контрольные вопросы к разделу 1.....	13
2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА АКТИНОИДОВ.....	13
Контрольные вопросы к разделу 2.....	19
3. ТОРИЙ.....	19
3.1. Физические свойства тория.....	22
3.2. Общая характеристика химических свойств тория и его соединений.....	22
3.3. Химические свойства тория.....	24
3.3.1. Система торий–водород.....	24
3.3.2. Система торий–азот.....	25
3.3.3. Система торий–углерод.....	265
3.3.4. Отношение тория к воде, растворам кислот и щелочей.....	26
3.4. Важнейшие соединения тория.....	28
3.4.1. Соединения тория с кислородом.....	28
3.4.2. Галогениды тория.....	30
3.4.3. Сульфаты тория.....	35
3.4.4. Нитраты тория.....	36
3.4.5. Фосфаты тория.....	37
3.4.6. Карбонаты тория.....	38
3.4.7. Оксалаты тория.....	39
Контрольные вопросы к разделу 3.....	40
4. УРАН.....	41
4.1. Уран в природе.....	42
4.2. Применение урана.....	42
4.3. Уран как ядерное топливо.....	43
4.4. Радиоактивность и изотопный состав урана.....	44

4.5. Физические свойства урана.....	45
4.6. Химические свойства урана.....	48
4.6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы пар ионов урана.....	50
4.6.2. Диспропорционирование урана (5+).....	53
4.6.3. Отношение урана к растворам кислот и щелочей, взаимодействие с элементами.....	56
4.7. Важнейшие соединения урана.....	58
4.7.1. Система уран–водород.....	58
4.7.2. Оксиды урана и их гидраты.....	60
4.7.3. Пероксид урана и его гидраты.....	69
4.7.4. Уранаты.....	70
4.7.5. Карбиды урана.....	71
4.7.6. Нитриды урана.....	74
4.7.7. Галогениды урана.....	75
4.7.8. Соединения урана (3+).....	92
4.7.9. Соли урана (4+).....	92
4.7.10. Соли уранила.....	97
Контрольные вопросы к разделу 4.....	106
5. ПЛУТОНИЙ.....	108
5.1. Физические свойства плутония.....	111
5.2. Химические свойства плутония.....	113
5.3. Важнейшие соединения плутония.....	117
5.3.1. Гидриды плутония.....	117
5.3.2. Карбиды плутония.....	118
5.3.3. Нитрид плутония.....	120
5.3.4. Оксиды плутония.....	121
5.3.5. Галогениды плутония.....	123
5.3.6. Нитраты плутония.....	130
5.3.7. Сульфаты плутония.....	132
5.3.8. Фосфаты плутония.....	134
5.3.9. Оксалаты плутония.....	135
5.3.10. Натрийплутонилацетат.....	139
5.3.11. Карбонаты плутония.....	139
5.3.12. Плутониты и плутонаты.....	140
5.4. Стабилизация плутония в определенном валентном состоянии в процессах переработки облученного ядерного топлива.....	141
Контрольные вопросы к разделу 5.....	143
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	144

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время становится очевидным, что ядерная энергетика является одной из приоритетных составляющих общемировой энергетики. В настоящее время и в обозримом будущем ее основой является один из радиоактивных элементов – уран. Однако стратегия развития ядерной энергетике как в России, так и за рубежом, предусматривает введение ядерных топливных циклов на основе урана, плутония и тория (так называемых «смешанных топливных циклов»). Основная ценность их состоит в том, что они могут служить источником пополнения запасов вторичного ядерного топлива.

При производстве ядерного оружия в качестве делящегося материала используются высокообогащенный уран (по изотопу 235) и плутоний-239, получаемый искусственным путем при нейтронном облучении урана-238 в реакторах.

Использование радиоактивных элементов в качестве сырья для получения ядерного топлива и вооружений стимулировало всестороннее исследование физико-химических свойств этих элементов. Получение и переработка этих материалов потребовали разработки ряда новых экономически выгодных химико-технологических процессов; это также потребовало создания новых отраслей промышленности по производству большинства редких и рассеянных элементов: лития, бериллия, редкоземельных элементов (скандия, иттрия, лантана и 14 лантаноидов), титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена и других необходимых элементов.

В данном учебном пособии рассматриваются химические и физические свойства тория, урана, плутония и их важнейших соединений, а также области применения этих веществ.

# 1. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЦИКЛЫ. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

## 1.1. Основные звенья цикла

Основным ядерным топливом деления является уран, содержащийся в природе в ограниченном количестве. В природном уране содержится всего 0,714 % изотопа  $^{235}\text{U}$ . На практике в большинстве ядерных реакторов деления, в первую очередь в легководных реакторах, используют в качестве топлива обогащенный по  $^{235}\text{U}$  уран, полученный в процессе газовой диффузии или газового центрифугирования.

Добыча руды, ее обогащение, гидрометаллургическая переработка и получение уранового топлива, его конверсия, обогащение, изготовление (твэлов) и их работа в ядерном реакторе, переработка и извлечение неиспользованных делящихся и сырьевых материалов, отделение вновь образованного ядерного топлива (плутония) и захоронение радиоактивных отходов представляют собой основные стадии ядерного топливного цикла. Основываясь на соображениях безопасности и экономичности, осуществление ядерного топливного цикла связано с множеством сложных проблем как на стадиях разработки, так и эксплуатации. Среди них главными являются процессы обогащения топлива по  $^{235}\text{U}$ , переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и захоронения радиоактивных отходов.

При разработке и конструировании исследовательского или энергетического реактора с высокой энергонапряженностью требуется как низко-, так и высокообогащенный по  $^{235}\text{U}$  уран, т.е. процесс обогащения для выделения  $^{235}\text{U}$  из природного урана является необходимым.

В ходе нормальной эксплуатации время использования (нахождения) уранового (или U–Pu) топлива в ядерном реакторе ограничивается постепенным выгоранием делящегося топлива, накоплением продуктов деления, поглощающих нейтроны; радиационным распуханием, радиационным охрупчиванием тепловыделяющих элементов, усталостным и коррозионным растрескиванием тепловыделяющих элементов. Эти факторы могут привести к повреждению твэлов. После определенного периода эксплуатации топливные элементы должны быть заменены новыми, хотя доля выгоревшего делящегося топлива мала (например, в энергетических реакторах глубина выгорания составляет 2–10 %). Неиспользованные делящийся и сырьевой материалы и вновь зарабо-

танное топливо могут быть переработаны, восстановлены и направлены в повторный цикл. На практике эта процедура называется переработкой отработавшего ядерного топлива.

На предприятиях по переработке ядерного топлива после того, как «горячие» (радиоактивные, отработавшие) тепловыделяющие элементы прошли выдержку в бассейнах с охлаждающей водой (бассейны выдержки) от 3 до 12 месяцев для снижения радиоактивности, для выделения и разделения урана, плутония и продуктов деления применяются радиохимические гидрометаллургические процессы. Промежуточными продуктами переработки ОЯТ являются нитрат уранила, нитраты плутония и растворы радиоактивных продуктов деления. Нитрат уранила можно превратить в  $U_3O_8$  или в  $UO_2$ . Последующими превращениями их можно перевести в  $U$ ,  $UF_6$  и  $UO_2$ . Аналогично нитрат плутония можно превратить в  $PuO_2$ . Некоторые полезные продукты деления, такие, как  $^{90}Sr$  и  $^{137}Cs$ , можно извлечь из растворов радиоактивных отходов методом жидкостной экстракции. Таким образом, конечными продуктами процесса переработки отработавшего топлива являются уран, плутоний и полезные нуклиды продуктов деления.

Остаточные растворы представляют собой так называемые отходы высокой удельной активности, которые могут быть сконцентрированы выпариванием. Концентрированные отходы помещаются в железобетонные емкости с внутренней стальной облицовкой для кратковременного хранения или отверждаются в стекловидную форму химических солей для длительного хранения в пригодных для этого местах.

Все больше возрастает роль долгосрочного планирования ядерных топливных циклов, в частности в отношении обогащения, переработки, извлечения и рециклирования топлива, а также в отношении последующего захоронения радиоактивных отходов и управления этими процессами. Правильная организация ядерного топливного цикла, так же как и правильный выбор материалов ядерного реактора, имеет исключительное значение для развития ядерной энергетики, обеспечения безопасности, экологической чистоты и мирного использования ядерной энергии.

## **1.2. Базовые типы ядерных топливных циклов**

Атомная электростанция, в которой происходит ядерная реакция и выделяется энергия, является лишь центральным узлом сложной

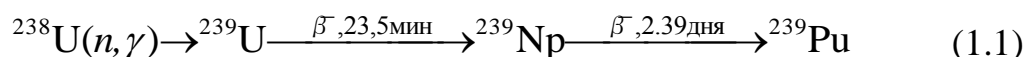
системы, называемой ядерным топливным циклом (ЯТЦ).

Экономические оценки показывают, что стоимость топлива, включая добычу, производство, обогащение, изготовление твэлов, переработку, транспортировку и захоронение, составляла до 40–55 % общей стоимости выработанной электроэнергии. В настоящее время топливная составляющая стоимости электроэнергии, выработанной на АЭС с тепловыми реакторами, составляет в среднем около 30–35 %.

Варьирование комбинациями делящихся и сырьевых материалов приводит к трем основным ядерным топливным циклам: уран-плутониевому циклу; циклу с рециркуляцией плутония или смешанному уран-плутониевому циклу и уран-ториевому топливному циклу. В настоящее время большинство исследовательских и энергетических тепловых реакторов работают в уран-плутониевом топливном цикле.

### **1.2.1. Уран-плутониевый топливный цикл**

Запишем ядерные реакции, приводящие к уран-плутониевому циклу (здесь  $^{238}\text{U}$  – сырьевой нуклид):



Эти ядерные реакции осуществляются за счет нейтронного облучения  $^{238}\text{U}$  в активной зоне теплового энергетического реактора, работающего на  $^{235}\text{U}$ .

На рис. 1.1 показана блок-схема типичного уран-плутониевого ЯТЦ. Природным источником ядерного топлива является урановая руда, которая после добычи и обогащения доставляется на предприятие по переработке уранового сырья до закиси-оксида  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Закись-окись урана является товарным продуктом, содержащим небольшое количество примесей и следы радиоактивных элементов.  $\text{U}_3\text{O}_8$  подвергают гидрометаллургической переработке, получению гексафторида урана, обогащению по изотопу урана-235 с последующим получением диоксида урана для твэлов АЭС. Каждый тепловыделяющий элемент обязательно должен быть заключен в оболочку из алюминия (в случае использования «блочков» из металлического урана для наработки плутония), сплава циркония или нержавеющей стали для защиты топлива от коррозии при контакте с теплоносителем реактора, предотвращения утечки газообразных продуктов деления и обеспечения механической прочности и структурной целостности твэлов.

После эксплуатации и выгрузки из ядерного реактора высоко-радиоактивные отработавшие твэлы выдерживаются в бассейне для снижения общей радиоактивности отработавшего топлива, после чего



можно проводить процесс переработки. Конечными продуктами процесса являются уран, плутоний и полезные радионуклиды. Извлеченный уран, обедненный по  $^{235}\text{U}$  вследствие выгорания, можно снова превратить в  $\text{UF}_6$  и направить на повторное обогащение. В то же время извлеченный в процессе переработки плутоний, являющийся продуктом ядерных превращений (рис.1.1), можно использовать в качестве делящегося материала в быстрых реакторах-размножителях и в качестве «запального» делящегося материала в тепловых реакторах с ториевым топливом.

Рассмотренные выше процессы, начиная с добычи урановой

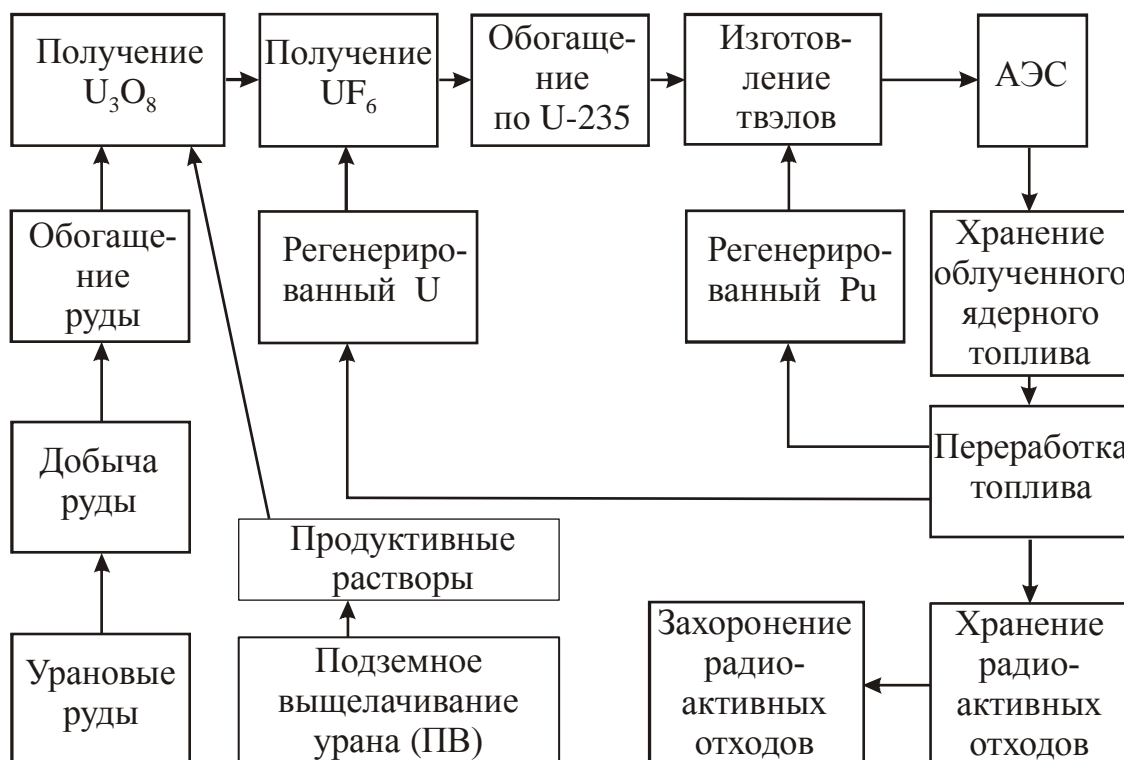


Рис. 1.1. Блок-схема типичного уран-плутониевого ЯТЦ

руды, ее обогащения и гидрометаллургической переработки до  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; получения  $\text{UF}_6$  непосредственно из закиси-окиси или через стадию тетрафторида урана; обогащения топлива по  $^{235}\text{U}$ ; изготовления ТВЭЛОВ и их эксплуатации в ядерном реакторе; выдержки отработавшего топлива в бассейне-охладителе, переработки, превращения извлеченного урана в  $\text{UF}_6$  для повторного обогащения и извлечения плутония из отработавшего топлива, изготовления ТВЭЛОВ и заканчивая хранением и захоронением радиоактивных отходов, составляют полный уран-плутониевый ЯТЦ, показанный на рис. 1.1.

### **1.2.2. Рециркуляция плутония или смешанный уран-плутониевый ЯТЦ**

Как говорилось выше и как следует из рис. 1.1, извлеченный из отработавшего топлива плутоний можно использовать в качестве делящегося материала в ядерном реакторе, работающем в ЯТЦ с рециркуляцией плутония. Различие между уран-плутониевым ЯТЦ и ЯТЦ с рециркуляцией плутония заключается в следующем:

1) в уран-плутониевом ЯТЦ работают в основном тепловые реакторы, использующие  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в качестве делящегося и сырьевого материала соответственно;

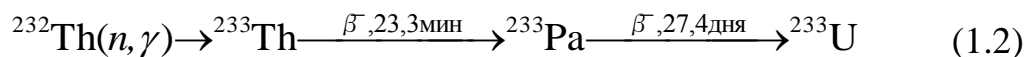
2) в ЯТЦ с рециркуляцией плутония наиболее эффективно работают быстрые реакторы-размножители с  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{238}\text{U}$  соответственно в качестве делящегося и сырьевого материала;

3) быстрый реактор-размножитель, работающий на плутонии, вырабатывает больше топлива, чем расходует. Другими словами, реакции 1.1 остаются справедливыми и для ЯТЦ с рециркуляцией плутония, однако ядерным горючим в этом случае служит не  $^{235}\text{U}$ , а  $^{239}\text{Pu}$ , являющийся значительно более эффективным делящимся материалом для быстрых реакторов-размножителей.

В ЯТЦ с рециркуляцией плутония или в смешанном уран-плутониевом ЯТЦ извлеченный из отработавшего топлива теплового реактора плутоний может быть прямо направлен на предприятие по изготовлению твэлов (пунктирная линия на рис. 1.1). Отработавшие твэлы по завершении кампании в быстром реакторе-размножителе выгружаются из реактора и выдерживаются в течение нескольких месяцев в бассейне выдержки для снижения общей радиоактивности. Затем на стадии переработки отработавшего топлива извлекается больше плутония, чем было израсходовано в ядерном реакторе. Воспроизведенный плутоний вновь направляется на предприятие по изготовлению твэлов для быстрых реакторов-размножителей. Эта процедура, таким образом, завершает ЯТЦ с рециркуляцией плутония для быстрого реактора-размножителя, способного вырабатывать электроэнергию и плутония больше, чем расходовать (избыточный коэффициент воспроизводства).

### **1.2.3. Уран-ториевый ЯТЦ**

Ядерные реакции, приводящие к уран-ториевому топливному циклу (с участием  $^{232}\text{Th}$  как сырьевого нуклида), показаны ниже:



Данные ядерные реакции протекают за счет нейтронного облучения сырьевого нуклида  $^{232}\text{Th}$  в активной зоне ядерного реактора с делящимися нуклидами  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$ . Образующийся делящийся нуклид  $^{233}\text{U}$  также может быть использован в качестве ядерного топлива. Для этого он извлекается из отработавшего ядерного топлива (регенерированный  $^{233}\text{U}$ ) и используется при изготовлении твэлов. Этот процесс называется рециркуляцией в уран-ториевом топливном цикле.

Предполагается, что в уран-ториевом ЯТЦ в качестве топлива используется обогащенный  $^{235}\text{U}$ , а в качестве сырьевого нуклида –  $^{232}\text{Th}$ , как показано на блок-схеме типичного уран-ториевого ЯТЦ (рис. 1.2).

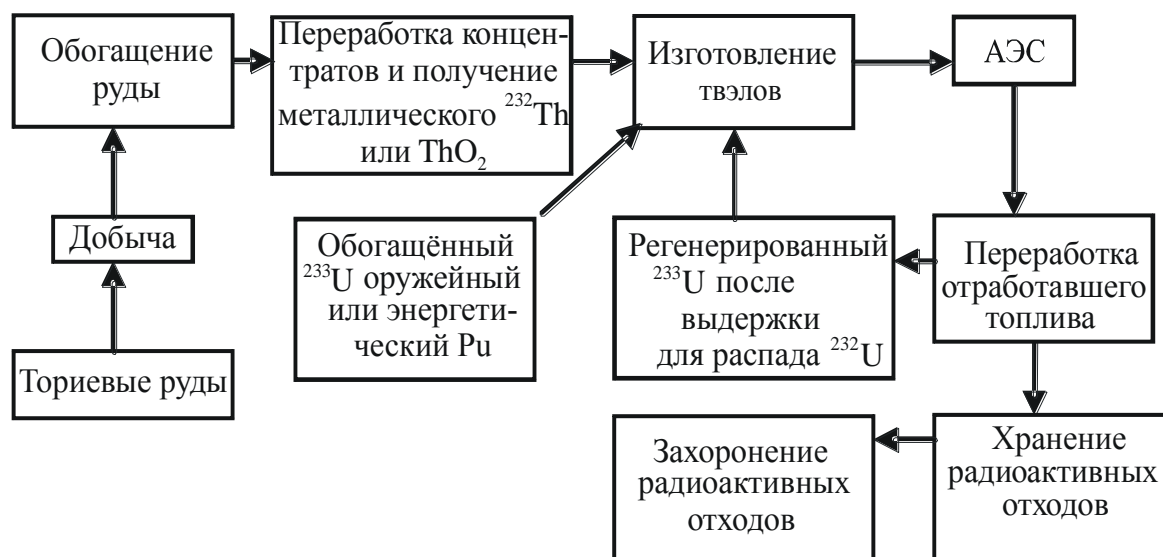


Рис. 1.2. Блок-схема торий-уранового ЯТЦ

Из ториевых руд после добычи и переработки получают металлический  $^{232}\text{Th}$  или его оксид  $\text{ThO}_2$ . В процессе изготовления твэлов в сырьевой материал добавляют сильно обогащенный по  $^{235}\text{U}$  уран в виде металла или диоксида  $\text{UO}_2$ . После эксплуатации в тепловом реакторе отработавшие твэлы выгружают из реактора и выдерживают в бассейнах выдержки с мощной защитой из-за высокоинтенсивного нейтронного и  $\gamma$ -излучения продуктов деления. Процесс переработки топлива (процесс THOREX) и последующее совместное извлечение  $^{233}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  требуют дистанционного управления и мощной радиационной защиты. Указанные требования также необходимы для процесса изготовления твэлов. С учетом проблем безопасности и экономики

технология уран-ториевого ЯТЦ еще не так хорошо развита, как технология уран-плутониевого ЯТЦ.

### **1.3. Ядерный топливный цикл как энергетическая технология**

Среди трех основных ядерных топливных циклов наиболее развитой технологией обладает и наибольшее применение получил уран-плутониевый ЯТЦ. На сегодняшний день большинство тепловых энергетических реакторов работают в уран-плутониевом ЯТЦ.

Как отмечалось выше,  $^{235}\text{U}$  в качестве горючего и  $^{238}\text{U}$  в качестве сырьевого нуклида в основном применяются в тепловых реакторах в уран-плутониевом ЯТЦ, в то время как горючее  $^{239}\text{Pu}$  и сырьевой нуклид  $^{238}\text{U}$  – в быстрых реакторах-размножителях, работающих в ЯТЦ с рециркуляцией плутония.  $^{233}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  как делящийся и сырьевой нуклиды могут применяться в тепловых и быстрых реакторах-размножителях в уран-ториевом цикле. Ввиду распространенности природного тория, его механических и металлургических свойств, устойчивости к действию облучения и термической стабильности уран-ториевый ЯТЦ может найти применение в ближайшем будущем. Однако высокая интенсивность наведенной активности и радиоактивности продуктов деления, требующие дистанционного управления и тщательной защиты в процессах изготовления твэлов, переработки и хранения отработавшего топлива, снижают его преимущества как с экономической, так и технологической точки зрения.

В то время как постоянно развивающаяся технология уран-плутониевого ЯТЦ вносит решающий вклад в сегодняшнее производство электроэнергии на АЭС, ЯТЦ с рециркуляцией плутония приобретет значение в ближайшем будущем. Судя по интенсивности публикаций, можно заключить, что интерес к развитию технологии ЯТЦ с рециркуляцией плутония, в котором работают быстрые реакторы-размножители, такие как LMFBR, будет расти по мере роста потребности в новых ядерных энергоисточниках и воспроизводства ядерного топлива (бридинга).

### **1.4. Материалы, используемые в ядерных топливных циклах**

Материалы, применяемые в ядерных топливных циклах, сосредоточены в основном в активной зоне ядерного реактора. К ним относятся делящиеся нуклиды –  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{233}\text{U}$  и сырьевые нуклиды –  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ . Для изготовления твэлов необходимы конструкционные

материалы. Для хранения отработавших твэлов, переработки топлива и извлечения из него полезных компонентов, хранения и захоронения радиоактивных отходов и повторного изготовления твэлов требуются охлаждающие, защитные, конструкционные материалы, материалы оболочек. Так как природный уран состоит в основном из  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , а плутоний является искусственно полученным из урана горючим, то на сегодняшний день уран можно назвать основным топливом ядерной энергетики.

### Контрольные вопросы к разделу 1

1. Какие делящиеся материалы применяются в ядерных реакторах?
2. Назовите и охарактеризуйте типы ЯТЦ.
3. В чем заключаются преимущества быстрых реакторов-размножителей?
4. Изобразите блок-схему торий-уранового ЯТЦ.

## 2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА АКТИНОИДОВ

*Актиноиды* – это элементы от тория  $_{90}\text{Th}$  до лоуренсия  $_{103}\text{Lr}$ , в атомах которых происходит заполнение 5f-подуровня (табл. 2.1). Первый из следующих за ними элементов,  $_{104}\text{Rf}$ , является уже d-элементом, аналогом Hf, т.е. относится к побочной подгруппе IV группы.

Эти элементы характеризуются тем, что в их атомах прерывается заполнение наружных – шестой (группа 6d) и седьмой (после появления группы  $7s^2$ ) электронных оболочек – и при переходе от каждого предыдущего актиноида к последующему происходит (в основном; начиная с 96-го элемента – исключительно) наслоение f-электронов в пятой электронной оболочке.

Название «актиноиды» дано по аналогии с семейством лантаноидов, у которых происходит заполнение 4f-слоя в четвертой электронной оболочке. Число возможных f-электронов и определяет число переходных элементов в 6 и в 7 периодах системы – их по 14.

Термин «актиниды» в переводе означает «следующие за актинием» и применялся до обоснования и признания актиноидной теории, а «актиноиды» – «подобные актинию», что терминологически точнее отражает суть актиноидной теории; в литературе встречаются оба названия, но более обоснованным является последнее.

Все актиноиды радиоактивны. Среди них широкое применение

нашли пока уран, плутоний и торий для производства ядерной энергии в реакторах и в качестве взрывчатого вещества в атомных и в водородных бомбах.

Уран, торий и протактиний встречаются в природе и были открыты ранее других актиноидов; остальные элементы этого семейства в природе не встречаются (за исключением ничтожных количеств нептуния и плутония) и были получены в период с 1940 по 1958 год искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Эти элементы не сразу были выделены в отдельное семейство. До синтеза трансурановых элементов ( $Z > 92$ ) торий, протактиний и уран относили соответственно к побочным подгруппам IV-й, V-й и VI-й групп периодической системы в качестве аналогов гафния, тантала и вольфрама. (Именно руководствуясь сходством химического поведения молибдена и вольфрама с одной стороны и урана – с другой, Д.И. Менделеев правильно предсказал его атомный вес.)

Прежде чем перейти к рассмотрению свойств этих элементов в отдельности, необходимо остановиться на основных доводах в пользу существования семейства актиноидов.

Первые сомнения в правильности такого расположения первых актиноидов в Периодической системе (тория, протактиния и урана) возникли после того, как работами Мозли, Резерфорда, Зоммерфельда, Ланге, Паули и др. была вскрыта физическая сущность периодического закона и показано, что химические свойства элементов определяются главным образом строением их внешних электронных оболочек.

Еще в 1923 г., основываясь на предложенной им модели атома, Бор расшифровал электронные структуры большей части элементов и высказал предположение, что в седьмом периоде по аналогии с заполнением 4f- электронного подуровня элементов семейства лантана (в шестом периоде) должна происходить застройка 5f-подуровня.

Обсуждением проблемы второго редкоземельного ряда в течение долгого времени занимались лишь физики-теоретики. Лишь после того, как Мак-Миллан и Эйблссон в 1940 г. получили первый искусственный элемент – нептуний – и обнаружили, что химические свойства его близки к урану, а не к рению, предсказания Бора приобрели реальную основу. Само представление об актиноидах укоренилось благодаря исследованию свойств искусственных трансурановых элементов, теоретического и экспериментального доказательства заполнения 5f-электронного подуровня.

Впервые актиноидную гипотезу выдвинул Дж. Сиборг в 1946 г. Он полагал, что родоначальником семейства 5f-элементов, по аналогии с лантаном в 6 периоде, является актиний (Ac), а появление первого 5f-

электрона можно ожидать у тория (Th) – аналога церия (Ce). Завершать актиноиды должен элемент 103 – аналог лютеция (Lu). Основной вклад в развитие и проверку гипотезы об актиноидном характере переходных элементов VII периода был внесен Сиборгом и его учеными и учеными школы Флерова («Объединенный институт ядерных исследований», г. Дубна) в результате синтеза и исследования свойств ряда новых трансураниевых (заураниевых) элементов.

У актиноидной теории были как сторонники, так и противники. Так, некоторые химики считали, что уран и соседние с ним элементы являются 6d-элементами. По мнению Сиборга, многие химические и физико-химические свойства указывали на родственность трансактиниевых элементов и на их аналогию с лантаноидами. Химическое поведение элементов обусловлено строением их электронных оболочек, и именно строение электронных оболочек элементов VII-го периода, начиная с актиния, явилось доводом в пользу существования семейства актиноидов. В табл. 2.1 приведена краткая характеристика актиноидов и показано строение наружных электронных оболочек актиноидов и лантаноидов.

Таблица 2.1

### 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
$_{90}Th$	$\dots 5f^0 \dots 6d^2 7s^2$	+3, +4	0,1051
$_{91}Pa$	$\dots 5f^2 \dots 6d^1 7s^2$	+3, +4, +5	0,1034
$_{92}U$	$\dots 5f^3 \dots 6d^1 7s^2$	от +3 до +6	0,1005
$_{93}Np$	$\dots 5f^4 \dots 6d^1 7s^2$	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
$_{96}Cm$	$\dots 5f^7 \dots 6d^1 7s^2$	от +3 до +6	0,0946
$_{97}Bk$	$\dots 5f^8 \dots 6d^1 7s^2$	+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
$_{103}Lr$	$\dots 5f^{14} \dots 6d^1 7s^2$	+3	0,0921

Элементы семейства лантаноидов можно назвать «близнецами», настолько они подобны химически. (Для всех лантаноидов наиболее

устойчивым, а для большинства – и единственным – является валентное состояние +3). Такое поведение лантаноидов объясняется тем, что строение их внешней электронной оболочки остается неизменным, а электроны заполняют внутреннюю глубоко лежащую 4f-оболочку. Энергия связи 4f-электронов для этих элементов отличается от энергии связи электронов, расположенных на других подуровнях.

Химическое поведение актиноидов несколько отличается от поведения лантаноидов. На рис. 2.1 представлено распределение валентных состояний элементов этого семейства. Видно, что в ряду актиноидов устойчивость высших валентных состояний сначала растет

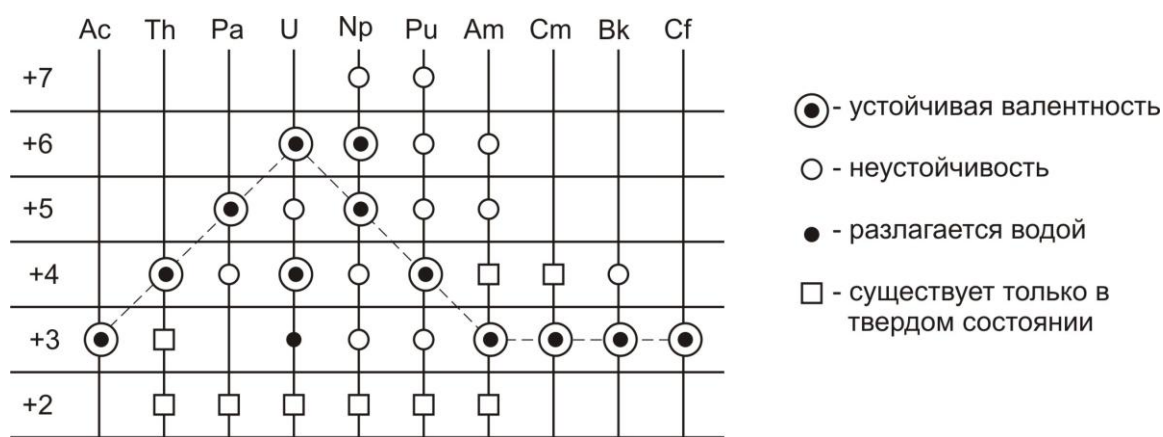


Рис. 2.1. Зависимость устойчивости высших валентных состояний от порядкового номера элемента

(от тория к урану), а затем падает с увеличением порядкового номера элемента. Устойчивость +3-состояния быстро возрастает в ряду от урана к америцию. Для кюрия вообще неизвестно других валентных состояний, кроме +3.

По сравнению с заполнением 4f-подуровня у лантаноидов, заполнение 5f-подуровня у актиноидов сопровождается рядом особенностей, связанных с тем, что по мере увеличения главного квантового числа уровни энергии, соответствующие электронам с разными значениями n, сближаются. Если у лантаноидов разность между уровнями энергии 4f и 5d сравнительно велика, то у актиноидов (особенно у первых, примерно до Am) уровни 5f и 6d энергетически гораздо ближе, поэтому для первых актиноидов гораздо легче, нежели для лантаноидов, промотировать электроны с 5f на 6d уровень. При этом, из-за близости 5f- и 6d- подуровней, возможен как переход электрона с 5f- на 6d-подуровень (Th), так и его «провал» с 6d- на 5f-подуровень (Pu, Am, Cf, Es, Fm, Md, No).



Легкие актиноиды (до нептуния) в химическом отношении мало похожи на лантаноиды. Если у лантаноидов энергетические уровни 4f-электронов лежат заметно ниже, чем уровни 5d-электронов, то для актиноидов энергия связи первых 5f-электронов близка к энергии связи

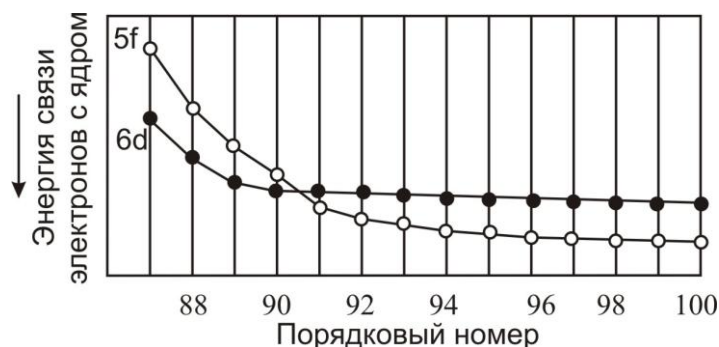


Рис. 2.2 Качественная картина изменения энергии связи электронов наиболее тяжелых металлов

и 6d- и 7s-электронов, поэтому они участвуют в образовании химической связи, обуславливая повышение валентности элементов от актиния до урана. Качественная картина изменения энергии связи электронов тяжелых металлов приведена на рис. 2.2.

Следствием гораздо большей, чем в случае 4f- и 5d-подуровней (лантаноиды), легкости перехода электронов между 5f- и 6d-подуровнями является гораздо большее, по сравнению с лантаноидами, разнообразие степеней окисления актиноидов. Более того, в противоположность лантаноидам, для первых элементов ряда актиноидов степень окисления +3 вообще мало характерна. Так, уран чаще всего проявляет степени окисления +4 и +6, протактиний легко окисляется до степени окисления +5, а для тория трудно получить соединения, в которых он имеет степень окисления ниже +4.

С увеличением порядкового номера элемента энергия 5f-электронов уменьшается и для элементов с порядковым номером  $Z \geq 96$  энергия становится настолько низкой, что они выходят из валентной зоны. Начиная с кюрия валентность актиноидов стабилизируется и становится такой же, как у лантаноидов (+3). Вследствие этого у первых актиноидов преобладает переменная валентность и лишь, начиная с Am, наиболее устойчивым состоянием является (+3).

Вследствие близости 5f- и 6d-состояний элементы подсемейства тория (Th–Cm) выступают как f- и как d-элементы и проявляют переменные степени окисления, т.е. это семейство является как бы «переходным» между f-элементами и собственно переходными

металлами (d-элементами). По мере заполнения 5f-орбиталей электронные конфигурации атомов стабилизируются и переход 6d-электронов в 5f-состояние становится все более затрудненным. Поэтому элементы подсемейства берклия (Bk–Lu) ведут себя как типичные f-элементы и по свойствам близки к лантаноидам иттриевой подгруппы.

Изучение лантаноидов и расчеты показали, что наиболее устойчивыми при заполнении электронами орбиталей в четвертой оболочке являются структуры с четырнадцатью 4f-электронами (полностью заполнена орбиталь) и с семью 4f-электронами (наполовину заполненная f-группа). Поэтому лантаноиды Lu ( $4f^{14} 5d^1 6s^2$ ) и Gd ( $4f^7 5d^1 6s^2$ ) обладают особо устойчивой валентностью (+3). Высокая устойчивость 3-хвалентного состояния кюрия свидетельствует о том, что в 5f-уровне этого элемента содержится семь 5f-электронов ( $5f^7 6d^1 7s^2$ ), т.е. Cm является седьмым элементом в ряду аналогов лантаноидов. Этим же определяется и первый элемент среди таких аналогов – Th, стоящий за Ac. Так, свойства Cm, будучи сопоставимыми со свойствами Gd, позволяют установить аналогичность актиноидов лантаноидам.

Для актиноидов (как и для лантаноидов) характерно постепенное уменьшение ионных радиусов с увеличением порядкового номера (табл. 2.2).

Таблица 2.2

### Значения ионных радиусов $Me^{3+}$

Элемент (ион)	$Ce^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Pm^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$
Ионный радиус, Å	1,034	1,013	0,985	0,979	0,964	0,950
Элемент (ион)	$Th^{3+}$	$Pa^{3+}$	$U^{3+}$	$Np^{3+}$	$Pu^{3+}$	$Am^{3+}$
Ионный радиус, Å	1,051	1,034	1,005	0,986	0,974	0,962

Уменьшение ионных радиусов для шести лантаноидов (на 0,084 Å) практически равно их уменьшению для шести актиноидов (на 0,089 Å). Вероятно, монотонность изменения ионных радиусов сохранится и для трансамерициевых элементов. Таким образом, актиноиды характеризуются сжатием электронных оболочек, подобным лантаноидному. Именно близость радиусов объясняет изоморфизм в ряду актиноидов, например  $MeO_2$  ( $Me = Th...Cm$ ),  $MeF_4$  ( $Me = Th...Cm$ ).

Противники актиноидной гипотезы считали, что поливалентное состояние элементов от тория до плутония, их гидролитическое

поведение, способность к комплексообразованию и окислительно-восстановительные свойства указывают на то, что химия Th, Pa и группы U, Np, Pu, Am подобна химии соответственно Hf, Ta, W и их аналогов, а не актиноидов. Так, французский химик М. Гайсинский считал, что переходное семейство состоит из двух подклассов: уранидов (U, Np, Pu, Am) и кюридов, начинающихся с Cm. Американский кристаллохимик В. Захарайсен склонялся к выводу о том, что наслоение 5f-электронов начитается с Pa, т.е. поддерживал «торидную» гипотезу.

Решающий вывод о структуре VII периода системы элементов Д.И. Менделеева был сделан в 1964 г. после изучения химических свойств элемента № 104 (ранее Курчатовия Ku, теперь – Резерфордия Rf). Этот вывод основан на том, что если семейство переходных элементов действительно начинается с Th, то оно завершается элементом 103, а элемент 104 должен быть аналогом Ti, Zr, Hf. В действительности так оно и оказалось: наиболее удобным носителем в процессах сокристаллизации для Ku (Rf) оказались Zr и Hf.

### Контрольные вопросы к разделу 2

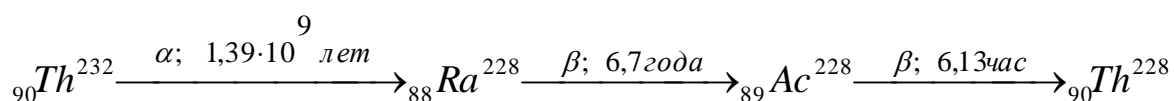
1. Почему актиноиды называют 5f-элементами?
2. Объясните причину поливалентности первых шести актиноидов.
3. В чем заключается сходство и различие свойств лантаноидов и актиноидов?
4. В чем заключатся лантаноидное и актиноидное сжатие и в чем оно проявляется?

### 3. ТОРИЙ

Торий был открыт Берцелиусом в 1828 году в минерале, найденном в Норвегии и названном позднее торитом.

Природный торий содержит 2 изотопа: первый –  $\text{Th}^{232}$  – долгоживущий материнский  $\alpha$ -источник с периодом полураспада  $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$  лет, является родоначальником радиоактивного семейства тория 4n; второй – дочерний\*, находящийся в равновесии с  $\text{Th}^{232}$ , также  $\alpha$ -источник,  ${}_{90}\text{Th}^{228}$  с  $T_{1/2} = 1,91$  года. В соответствии с периодами

\*



полураспада природных изотопов тория количество последнего ( ${}_{90}\text{Th}^{228}$ ) незначительно.

Кроме того, изотопы тория существуют в семействах урана-238 и актиноурана\*\* (AcU), т.е. урана-235 (табл. 2.3).

Таблица 2.3

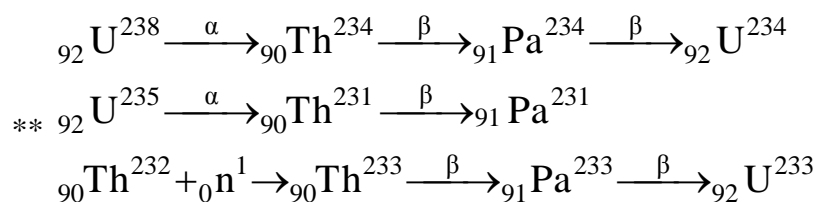
**Природные изотопы тория**

Изотопы	Период полураспада	Вид излучения	Отношение к радиоактивному семейству
${}_{90}\text{Th}^{232}$	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет	$\alpha$	Родоначальник 4n-семейства.
${}_{90}\text{Th}^{228}$	1,91 года	$\alpha$	Член 4n-семейства
${}_{90}\text{Th}^{230}$ (ионий I)	$8 \cdot 10^4$ лет	$\alpha$	Члены (4n + 2)-семейства ( $\text{U}^{238}$ )
${}_{90}\text{Th}^{234}$ (UX <sub>1</sub> )	24,1 дн.	$\beta$	
${}_{90}\text{Th}^{231}$ (UY)	25,5 час.	$\beta$	Члены (4n + 3)-семейства $\text{U}^{235}$ (AcU)
${}_{90}\text{Th}^{227}$ - (радиоактиний RdAc)	18,72 дн.	$\alpha$	

Поскольку четыре изотопа тория входят в семейства  $\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{235}$ , то они всегда присутствуют в урановых рудах (в незначительных количествах). Кроме того, к настоящему времени синтезировано 19 искусственных изотопов тория с массовыми числами от 212 до 236.

По распространенности (от  $8 \cdot 10^{-4}$  до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  % масс. по различным данным) торий занимает 35-е место среди элементов; его содержание сравнимо с содержанием бериллия и свинца и почти в три раза больше, чем урана. Наряду с многочисленными минералами, где он выступает в качестве замещающего элемента, существует 6 минералов, в которых Th является основным элементом. Из них на сегодняшний день интерес представляют силикаты тория (торит и торогуммит) и диоксид тория (торианит).

Основным промышленным источником тория является монацитовый песок, который представляет собой смесь фосфатов тория



и редкоземельных элементов с примесью кремний-содержащих соединений Fe, Al, Mg и т.д. Коммерческие монациты содержат от 3 до 10 % ThO<sub>2</sub>. Основные месторождения монацита находятся в Индии, Бразилии, США, ЮАР; к торий-содержащим месторождениям относится Туганское, расположенное в Томской области. Почти все месторождения лантаноидов (редкоземельных элементов, РЗЭ) содержат торий, с этой точки зрения он является вредной радиоактивной примесью, сдерживающей разработку этих месторождений.

### *Области применения тория*

Долгое время торий не находил серьезного промышленного применения и лишь перспективные потребности ядерной энергетики стимулировали интенсивное исследование свойств этого элемента. Современное практическое применение тория заключается в использовании его для получения делящегося изотопа  ${}_{92}\text{U}^{233}$  и рассмотрено в разделе 1.

Одной из ранних областей применения металлического тория и диоксида тория является производство катодов и электродных элементов в газонакалильных и газоразрядных лампах, где используется высокая эмиссионная способность и малая работа выхода электронов этого элемента (W+ThO<sub>2</sub>).

Диоксид тория ThO<sub>2</sub> имеет высокую температуру плавления 3220 °С (3050 °С по другим данным) и отличается химической инертностью, поэтому он используется для изготовления тиглей для плавки тугоплавких металлов.

Имеются сведения о модифицировании торием сплавов цветных металлов. Например, магниевые сплавы с добавкой 1,5–2,5 % Th и 0,35–0,8 % Mn сохраняют высокие механические свойства при температуре до 370 °С и высокую коррозионную устойчивость.

Металлический торий, ThO<sub>2</sub>, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и ThCl<sub>4</sub> используются как катализаторы в химической промышленности в производстве синтетического топлива, в процессах гидрирования и дегидрирования углеводородов и в других реакциях органического синтеза.

Мировое производство ториевого концентрата составляет около 30 000 тонн в год.

### 3.1. Физические свойства тория

Торий в свежем срезе – серебристо-белый металл, на воздухе тускнеет. Плотность тория, г/см<sup>3</sup>:

- вычисленная по рентгенографическим данным – 11,72;
- полученного кальций-термическим способом 11,5–11,6;
- очищенного термической диссоциацией иодидов 11,68.

Температура плавления 1750 °С; температура кипения 3500 – 4200 °С.

При комнатной температуре торий имеет гранцентрированную кубическую решетку. Фазовый (аллотропный) переход  $\alpha \rightarrow \beta$  осуществляется при температуре  $1400 \pm 25$  °С;  $\beta$ -фаза имеет объемно-центрированную решетку.

В отличие от других актиноидов металлический торий изотропен: его теплопроводность и электропроводность не зависят от направления измерения относительно кристаллографических осей.

Значение теплопроводности тория составляет 54 Вт/м·К, что в два раза больше, чем для урана. Удельное электросопротивление тория довольно велико (в 5 раз выше, чем у ртути) и сильно зависит от содержания примесей; его значения колеблются в пределах 18–25 мкОм·см. При температурах ниже 1,3–1,7 К торий обладает сверхпроводимостью.

Торий весьма пластичен и подобно мягкой стали легко поддается механической обработке. Его механические свойства, как и термоэлектрические, существенно зависят от содержания примесей. Прочность тория при повышении температуры быстро падает.

По цвету напоминает свинец, по твердости – олово.

### 3.2. Общая характеристика химических свойств тория и его соединений

Сходство свойств соединений тория и редкоземельных элементов объясняется близостью величин их атомных и ионных радиусов. Величины ионных радиусов тория и трехвалентных элементов редких земель находятся в пределах от 0,99 до 1,22 Å. Валентные электроны тория расположены на двух последних орбитах: два неспаренных  $6d$ -электрона и два спаренных  $7s$ -электрона. Однако близость энергий электронов на  $d$ - и  $s$ -уровнях делает возможным промотирование («распаривание»)  $s$ -электронов и образование возбужденного состояния  $d^3s$ , в котором один  $s$ -электрон переходит на  $d$ -уровень. В этом состоянии атом тория обладает уже четырьмя неспаренными

электронами. Возможны также возбужденные состояния, основанные на переходах  $d^2s^2 \rightarrow d^2sp$ , т.е. переход одного 7s-электрона на 7p-уровень внешнего слоя. При химическом взаимодействии электроны возбужденных  $d^3s$ - и  $d^2sp$ -состояний образуют прочные «гибридные» связи и придают ионам  $\text{Th}^{4+}$  в водных растворах способность к образованию комплексных соединений и двойных солей. Координационное число тория в комплексных соединениях обычно равно 8 или 6.

В абсолютном большинстве соединений торий выступает как четырехвалентный положительно заряженный ион. Лишь в твердом состоянии получены некоторые производные низшей валентности (например,  $\text{ThI}_2$ ,  $\text{ThI}_3$ ,  $\text{ThS}$ ,  $\text{Th}_2\text{S}_3$ ).

Ион  $\text{Th}^{4+}$  – слабо гидролизующийся ион, первая константа кислотного гидролиза которого имеет порядок  $10^{-3,6}$ . Процесс гидролиза  $\text{Th}^{4+}$  носит сложный характер. Имеются предположения о возможном образовании нескольких полимерных продуктов гидролиза:  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ ,  $\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$ ,  $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ .

Незакомплексованный катион  $\text{Th}^{4+}$  устойчив в кислых растворах с  $\text{pH} \leq 3$ . Катион имеет довольно высокий заряд при относительно небольшом радиусе 1,05 Å; проявляет заметную тенденцию к образованию гидратов. Соли неорганических кислот в твердом состоянии кристаллизуются обычно в виде кристаллогидратов с 4–12 молекулами воды на один атом тория, хотя известны как более водные, так и менее водные гидраты.

Торий (4+) проявляет сильную склонность к образованию анионных комплексов. Известны комплексы тория: фторидные, хлоридные, броматные, иодатные, хлоратные, нитратные, сульфитные, сульфатные, фосфатные, пиррофосфатные, молибдатные и др. Торий также образует комплексы с большинством анионов органических кислот, например ацетатом, карбонатом, оксалатом, тартратом, цитратом, салициллатом, сульфосалициллатом и т.д. Некоторые анионы являются хелатообразующими агентами по отношению к торию. Некоторые хелаты тория, например, с различными фосфорорганическими кислотами (одноосновными диорганосфосфатами, фосфонатами и фосфиновыми кислотами), представляют значительный практический интерес для экстракционной очистки тория от примесей. Способность к комплексообразованию и образованию двойных солей у тория более выражена, чем у редкоземельных элементов, причем растворимость комплексных соединений тория значительно выше, чем у соединений редкоземельных элементов. Это явление часто лежит в

основе методов отделения тория от редкоземельных элементов. В противоположность этому простые соли тория (сульфаты, фосфаты, фториды, оксалаты) большей частью менее растворимы, чем соответствующие соли редкоземельных элементов, что также находит применение в технологии получения чистых соединений тория.

Почти все простые соли тория (сульфаты, хлориды, нитраты) взаимодействуют с соответствующими солями щелочных и ряда щелочноземельных металлов с образованием двойных солей.

### 3.3. Химические свойства тория

Торий – весьма реакционноспособный электроположительный металл. Потенциал пары  $\text{Th}^{4+}/\text{Th}^0$  при нормальных условиях составляет  $(-1,90)$  В, что примерно соответствует электроположительности магния. Это означает, что электролизом водных растворов солей тория его невозможно выделить в виде металла, он является химически активным.

Свежий срез металла на воздухе тускнеет, тонкодисперсный порошок тория пирофорен (самовозгорается на воздухе до диоксида). При исследовании окисления тория кислородом установлено, что в интервале температур  $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  скорость окисления мала (подчиняется параболическому закону), а после  $350\text{ }^\circ\text{C}$  она увеличивается по линейному закону. Среди всех соединений тория наиболее устойчив и хорошо изучен его диоксид  $\text{ThO}_2$ . Растворимость кислорода в тории незначительна.

#### 3.3.1. Система торий–водород

С водородом торий реагирует, давая твердые растворы и гидриды. Активное поглощение водорода наблюдается при  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом образуется два гидрида:  $\text{ThH}_2$  и  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  ( $\text{ThH}_{3,75}$ ).  $\text{ThH}_2$  получается при давлении водорода  $P=1$  атм и температуре  $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  образуется при более низких температурах:  $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Образование гидридов происходит со значительным увеличением объема, хрупкие гидриды легко размалываются в порошок. В вакууме при  $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  гидриды диссоциируют (разлагаются на элементы), т.е. происходит дегидрирование. Давление диссоциации (давление водорода) для части системы  $\text{Th} - \text{ThH}_2$  выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт.ст.}) = -\frac{7700}{T} + 9,54, \quad (3.1)$$



а для части  $\text{ThH}_2 - \text{Th N}_{3,75}$  – уравнением

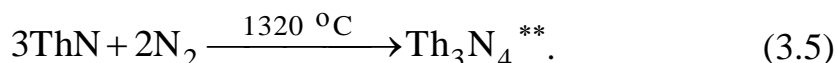
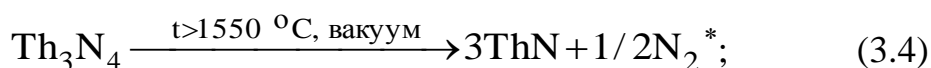
$$\lg P \text{ (мм рт.ст.)} = -\frac{4220}{T} + 9,50. \quad (3.2)$$

### 3.3.2. Система торий–азот

При нагревании тория с азотом выше  $800^\circ\text{C}$  происходит образование нитридов  $\text{ThN}$  и  $\text{Th}_2\text{N}_3$ . Наиболее устойчив мононитрид  $\text{ThN}$ , это тугоплавкое вещество с температурой плавления  $2630^\circ\text{C}$ .

По более поздним данным других авторов в системе  $\text{Th-N}$  существуют соединения  $\text{ThN}$  и  $\text{Th}_3\text{N}_4$ , а фаза  $\text{Th}_2\text{N}_3$  в действительности представляет собой  $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ .

Получение нитридов тория:

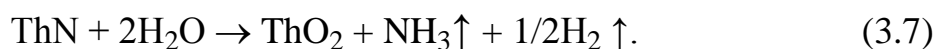


Синтез нитридов тория проводят в индукционных печах в вольфрамовых тиглях.

Давление разложения (давление диссоциации, давление азота)  $\text{ThN}$  описывается уравнением:

$$\lg P = 8,086 - \frac{33224}{T} + 0,958 \cdot 10^{-17} \cdot T^5. \quad (3.6)$$

При действии воды нитриды разлагаются с выделением аммиака:



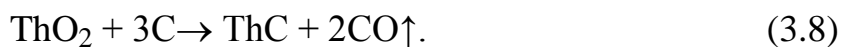
### 3.3.3. Система торий–углерод

В системе  $\text{Th-C}$  обнаружены соединения  $\text{ThC}$  и  $\text{ThC}_2$  с температурами плавления  $2624^\circ\text{C}$  и  $2655^\circ\text{C}$  соответственно. Эти

\* Цвет продукта от золотистого до медно-желтого.

\*\* Продукт – темно-коричневый порошок или черные кристаллы, имеет две полиморфные модификации:  $\alpha \xrightarrow{1020^\circ\text{C}} \beta$ .

карбиды получают при нагревании металлического тория, ThO<sub>2</sub> или Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с углеродом в электрических или индукционных печах в атмосфере аргона:



Это реакционноспособные соединения, наиболее устойчив монокарбид; ThC<sub>2</sub> при нагревании на воздухе возгорается:



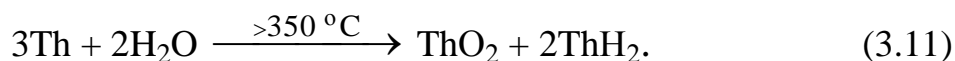
Подобно карбиду кальция карбиды тория разлагаются водой с образованием гидроксида тория и смеси углеводородов.

Торий реагирует со многими неметаллами (Si, P, S) с образованием соответствующих соединений. Он образует большое число интерметаллических соединений, особенно с переходными элементами четвертого периода. Известны сплавы с Al, Be, Bi, Ge, La, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Nb.

Большой атомный радиус тория (1,785 Å для α-фазы и 1,78 Å для β-фазы), препятствует образованию твердых растворов с большинством других металлов.

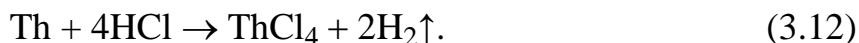
### ***3.3.4. Отношение тория к воде, растворам кислот и щелочей***

Компактный металлический торий при комнатной температуре очень медленно реагирует с водой; в кипящей воде металл покрывается прочной пленкой ThO<sub>2</sub>. С парами воды заметная коррозия металла наблюдается при температурах выше 170 °С, а при t > 350 °С скорость реакции значительно возрастает и в продуктах реакции появляется гидрид тория:



Разбавленные плавиковая, азотная, серная, а также концентрированная ортофосфорная кислоты медленно взаимодействуют с компактным металлом с образованием соответствующих солей. Концентрированная азотная кислота пассивирует металл. Однако при добавлении незначительных количеств фторид-ионов (0,01–0,03 N F<sup>-</sup>) азотная кислота растворяет металл.

Торий легко растворяется в соляной кислоте различной концентрации и в царской водке:



Растворы щелочей практически не взаимодействуют с металлическим торием, сказывается лишь воздействие самого растворителя: воды.

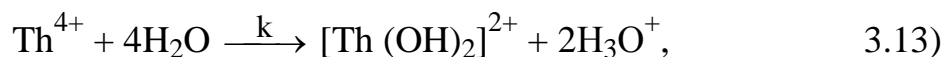
В большинстве соединений торий выступает как четырехвалентный элемент. В водных растворах до сих пор не удалось получить устойчивой степени окисления тория кроме (+4). В твердом состоянии получены соединения, в которых торий проявляет степени окисления (+3) и (+2), например,  $\text{ThI}_3$ ,  $\text{ThI}_2$ .

В водных растворах благодаря малому ионному радиусу тория и большому заряду иона он проявляет большую склонность к комплексообразованию\* и гидролизу\*, растворы его солей в воде имеют кислую реакцию.

С одноосновными кислотами ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) в зависимости от условий среды он образует в растворах не очень прочные комплексные соединения типа от  $[\text{ThA}]^{3+}$  до  $[\text{ThA}_5]$ .

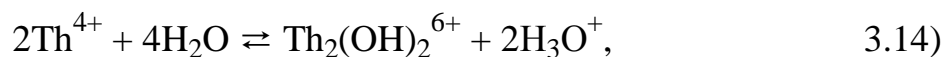
Прочные комплексные соединения образуются с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , с различными органическими кислотами и со многими соединениями.

Степень гидролиза тория зависит от pH раствора. В кислых растворах ( $\text{pH} < 3$ ), гидролиз протекает слабо по реакции:



константа первой ступени гидролиза равна  $k = 3,4 \cdot 10^{-8}$ .

Однако при повышении  $\text{pH} > 3$  гидролиз усложняется образованием как мооядерных, так и полиядерных продуктов гидролиза, например:



константа равновесия этой реакции гидролиза составляет  $k = 2,6 \cdot 10^{-5}$ .

При  $\text{pH} > 3,5$  начинается гидролиз тория даже в микроконцентрациях:



Все соли (за исключением бромидов и иодидов) в поликристал-

---

\* Комплексообразующая и гидролитическая способности ионов определяются величиной  $\varphi = \frac{Z_{\text{иона}}}{r_{\text{иона}}}$ , где  $\varphi$  – ионный потенциал,  $Z_{\text{иона}}$  – заряд иона,  $r_{\text{иона}}$  – ионный радиус иона, т.е. плотностью заряда иона.

лическом состоянии являются белыми из-за рассеяния света – на самом деле монокристаллические – прозрачны и бесцветны; растворы практически всех солей бесцветны (прозрачны) в видимой области спектра.

До создания актиноидной теории считалось, что торий является аналогом гафния, однако сопоставление свойств этих двух элементов показывает, что между ними общего меньше, чем между торием и церием. В соответствии с актиноидной теорией Th является аналогом церия, а не гафния.

### 3.4. Важнейшие соединения тория

#### 3.4.1. Соединения тория с кислородом

##### *Диоксид тория*

Диоксид тория  $\text{ThO}_2$  является одним из важнейших соединений в технологии тория.

Основные физические свойства: порошок белого цвета; плотность –  $9,7 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} = 3050 \text{ }^\circ\text{C}$  ( по другим данным  $3220 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $3350 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $t_{\text{кип}}$  – около  $4400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Диоксид тория может быть получен прокаливанием термически нестойких соединений тория: гидроксида ( $\text{Th}(\text{OH})_4$ ), пероксида ( $\text{Th}_2\text{O}_7$ ), нитрата ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ), оксалата и т.д., а также путем сжигания металлического тория на воздухе ( $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

В зависимости от температуры получения диоксид тория может быть кристаллическим или аморфным. Аморфный получается при прокаливании гидроксида или пероксида при  $350\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ ; кристаллический – при более высоких температурах. Химическая активность соединения зависит от температуры прокаливания:  $\text{ThO}_2$ , полученный при температурах ниже  $550\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , легко растворим в кислотах; прокаленный при более высоких температурах растворяется очень трудно (причина – более совершенная кристаллическая решетка).

Активный оксид тория может быть получен пирогидролизом (в перегретом водяном паре) хлорида и нитрата при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , сульфата – при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , тетрафторида – при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . При разложении оксалата при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  получается наиболее химически активный оксид тория.

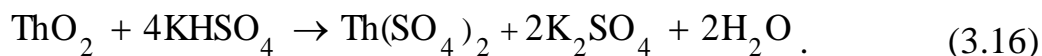
$\text{ThO}_2$  – практически нерастворимое в воде соединение.

Методы его вскрытия:

- 1) растворение в  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $0,01\text{--}0,05 \text{ M F}^-$ ;
- 2) обработка в концентрированной серной кислоте при  $230\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$

(«дымящая» кислота), т.е. при одновременном ее разложении;

3) сплавление с бисульфатом (кислой солью)  $\text{KHSO}_4$ :



С растворами щелочей  $\text{ThO}_2$  не взаимодействует. Диоксид тория обладает большой емкостью к газам (является геттером).

Практическое применение диоксид тория находит главным образом при изготовлении керамики высокого качества, т.к. он не разрушается при контакте с агрессивными расплавленными металлами (в том числе с U и Pu). Кроме этого, он применяется для металлургического получения металлического тория:

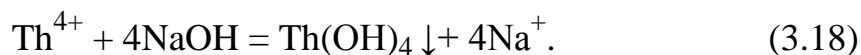


$\text{ThO}_2$  является промышленным продуктом и исходным соединением во всех технологиях тория.

Диоксид тория изоморфен с  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  и в качестве композиций с ними является незаменимым при изготовлении «МОХ»-топлива (смешанного топлива) для воспроизводства  $\text{U}^{233}$ . Это стратегия развития ядерной энергетики на длительную перспективу.

#### *Гидроксид тория*

Гидроксид тория осаждается из растворов в интервале  $\text{pH}=3,5\text{--}3,6$  в виде аморфного осадка  $\text{Th}(\text{OH})_4$ :



Осадок способен к захвату значительного количества анионов вследствие выделения основных солей типа  $\text{Th}(\text{OH})_{4-m}\text{A}_m$ . Гидроксид тория очень плохо растворим в воде, его произведение растворимости составляет  $10^{-39}\text{--}10^{-42}$ . Он хорошо поглощает атмосферный диоксид углерода с образованием основного карбоната.

На выделении гидроксида тория ( $\text{pH}$  начала гидролиза солей до  $\text{Th}(\text{OH})_4$  составляет 3,5) основан один из методов отделения тория от редкоземельных элементов, т.к. гидроксиды РЗЭ (3+) выделяются в пределах  $\text{pH}=6,3\text{--}8,0$ .

Свежеосажденный  $\text{Th}(\text{OH})_4$  легко растворяется в кислотах, однако после сушки и при старении осадка способность к растворению резко снижается.

В водных растворах щелочей  $\text{Th}(\text{OH})_4$  нерастворим.

При температуре  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  превращается в  $\text{ThO}_2$ , этим способом можно получить диоксид высокой чистоты и химической активности.

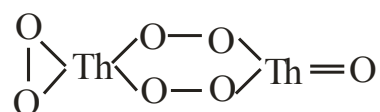
### *Пероксидные соединения тория*

Эти соединения образуются при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  к растворам солей тория, при этом образуются два типа соединений, отличающихся по структуре.

В слабокислой аммонийной среде образуется осадок  $\text{Th}_2\text{O}_7$  со слабовыраженной кристаллической структурой:



Структурную формулу этого соединения можно записать следующим образом:



Осадок сильно гидратирован, состав его может сильно меняться в зависимости от условий осаждения; он способен к захвату анионов (возможно адсорбционное соосаждение), поэтому пероксид тория не является весовой формой для гравиметрического определения.

В сернокислой среде (1N и более) образуется сульфат пероксида тория в виде плотного кристаллического осадка:



Все пероксидные соединения, в том числе тория, урана и плутония, характеризуются термической неустойчивостью вследствие наличия «кислородного мостика»  $-\text{O}-\text{O}-$ , легко разлагаются концентрированными кислотами с выделением кислорода; в разбавленных кислотах пероксидные осадки нерастворимы.

Растворимость этого соединения в воде составляет  $10^{-10}$  моль/л.

Прокаливание пероксидов тория приводит к образованию диоксида.

### **3.4.2. Галогениды тория**

Галогениды тория можно получить действием соответствующего галогена или галогеноводорода на металлический торий, его гидрид, карбид или оксид.

Теплоты образования тетрагалогенидов, а также температуры плавления и кипения убывают от фторида к иодиду (табл. 3.1). Это типичные закономерности в рядах галогенидов, они характерны для соединений ионного типа. В направлении от фторида к иодиду уменьшается степень ионности связи и склонность к

комплексобразованию, но увеличивается склонность соединений к гидролизу. Наибольшей степенью ионности связи обладает тетрафторид тория.

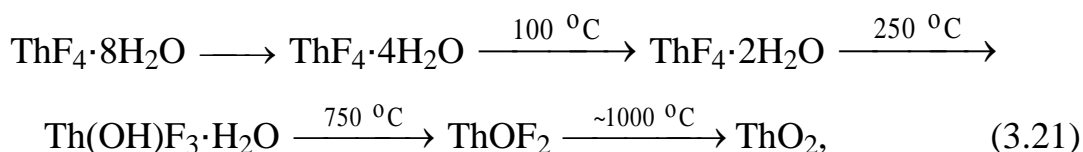
Таблица 3.1

**Некоторые физические свойства тетрагалогенидов тория**

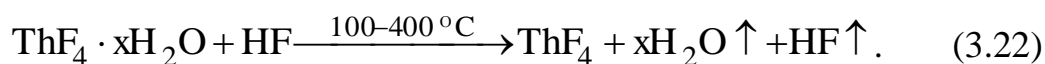
Соединение	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$t_{пл.}$ , °C	$t_{кип.}$ , °C	Плотность г/см <sup>3</sup>	Цвет
ThF <sub>4</sub>	-1997	1100	1680	5,71	б/цв
ThCl <sub>4</sub>	-1189	770	920	4,59	б/цв
ThBr <sub>4</sub>	-950	680	857	5,69	б/цв
ThI <sub>4</sub>	-611	566	837	-	желтый

*Тетрафторид тория ThF<sub>4</sub>*

Из водных растворов солей тория при добавлении плавиковой кислоты (70 %) по реакции  $Th^{4+} + 4HF_{водн.} = ThF_4\downarrow + 4H^+$  осаждается кристаллогидрат ThF<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O. При просушивании и прокаливании этого осадка на воздухе происходят следующие процессы:

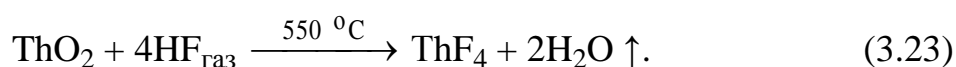


т.е. термическая дегидратация на воздухе сопровождается гидролизом, при этом происходит образование гидрофторида и оксофторида с выделением фтороводорода HF. Поэтому таким способом нельзя получить безводный ThF<sub>4</sub>. Для получения именно безводного ThF<sub>4</sub>, необходимого для безопасного применения в металлотермии и при электролизе расплава KThF<sub>5</sub> для получения металлического тория, гидратированный осадок ThF<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O прокалывают в атмосфере паров безводного HF для предотвращения гидролиза ThF<sub>4</sub>:



Этот метод является одним из основных для получения безводного ThF<sub>4</sub>.

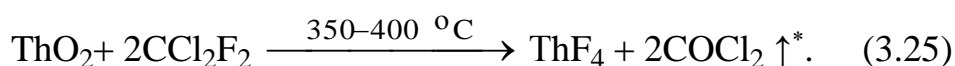
Другой способ получения безводного тетрафторида тория заключается в газофазном гидрофторировании:



Метод не лишен недостатков водного способа, поэтому во избежание

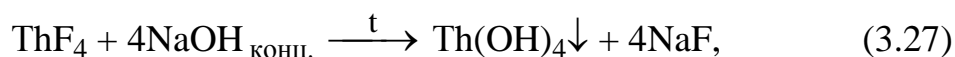
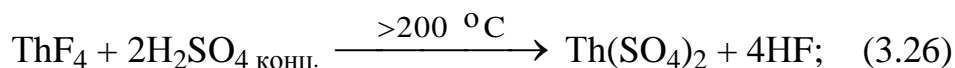
гидролиза для необратимого смещения равновесия реакции вправо необходимо проводить процесс с удалением паров воды и в избытке фтороводорода. На практике это достигается применением протока HF.

Полностью исключить гидролиз можно, используя следующие реакции, протекающие по типу «твердое–газ»:



Растворимость тетрафторида тория в воде очень низкая – 0,17 мг/л при 25 °С; реакция осаждения ThF<sub>4</sub> широко используется в аналитической практике для объемного определения фтора ториметрическим методом и является классической.

ThF<sub>4</sub> практически нерастворим в кислотах. Вскрытие проводят концентрированными серной кислотой или щелочью при нагревании:



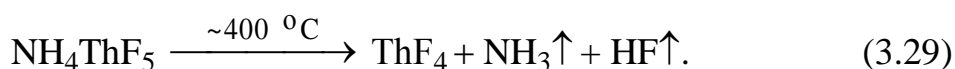
при этом получаемый гидроксид легко растворим в кислотах.

В отличие от других галогенидов ThF<sub>4</sub> негигроскопичен.

ThF<sub>4</sub> имеет моноклинную структуру (искаженная антипризма); он изоморфен с тетрафторидами урана, плутония, циркония, гафния. Для него характерно образование комплексных солей с рядом фторидов. Например, с фторидами щелочных металлов известны комплексные соли различного состава Me<sub>y</sub>Th<sub>x</sub>F<sub>(4x+y)</sub>, в которых отношение x:y изменяется от 1:6 до 5:1. Получены они могут быть сплавлением соответствующих солей или осаждением из водных растворов:



Этот осадок в отличие от тетрафторида, полученного осаждением только плавиковой кислотой, осаждается без кристаллизационной влаги; KThF<sub>5</sub> является исходной солью для получения металлического тория электролизом расплава. Если же осадить аммонийную соль NH<sub>4</sub>ThF<sub>5</sub>, то после прокаливания можно получить безводный ThF<sub>4</sub>, пригодный для металлотермического получения металлического тория:



\* CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – фреон; COCl<sub>2</sub> – фосген.



### Тетрахлорид тория $ThCl_4$

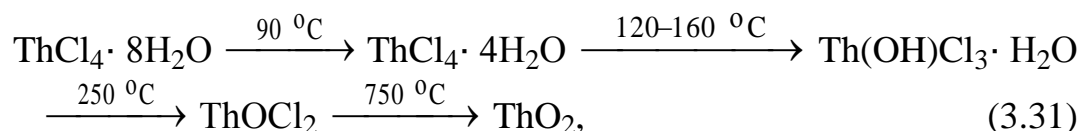
$ThCl_4$  – белое кристаллическое вещество, гигроскопичное, легкорастворимое в воде. Структура – тетрагональная, соединение изоморфно с  $UCl_4$ .

Тетрахлорид тория обладает заметной летучестью, например при 1000 К (727 °С) давление его паров составляет 38,3 мм рт.ст., что может быть использовано для выделения и очистки  $ThCl_4$  методом возгонки. Зависимость давления пара твердого тетрафторида тория от температуры описывается уравнением:

$$\lg P_{\text{(мм рт.ст.)}} = -\frac{7987}{T} + 9,57 ; \quad (3.30)$$

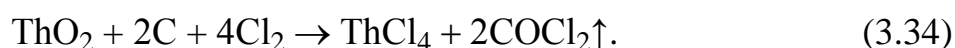
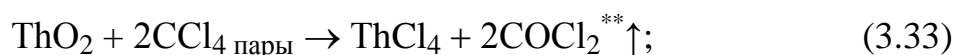
$\Delta H_{\text{субл.}} = 218$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{исп.}} = 153$  кДж/моль.

Из солянокислых растворов выделяется в виде гидратов, при прокаливании которых на воздухе протекает дегидратация, сопровождаемая гидролизом и выделением хлороводорода  $HCl$ :



т.е. безводный хлорид не может быть получен таким путем. Видно, что  $ThCl_4$  гидролизуется легче (при более низких температурах), чем  $ThF_4$ .

Безводный  $ThCl_4$  получают при температурах около 400 °С по следующим реакциям:

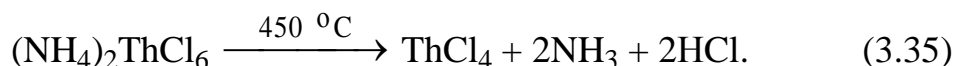


Безводная соль на воздухе легко гидратируется.

С хлоридами щелочных металлов  $ThCl_4$  образует комплексные соли типа  $MeThCl_5$ ,  $Me_2ThCl_6$  и  $Me_4ThCl_8$ . Эти соли кристаллизуются из водных растворов без кристаллизационной воды (как и  $KThF_5$ ) и более стойки к гидролизу, чем  $ThCl_4$ . Разложением аммонийной соли может быть получен безводный  $ThCl_4$ :

\*  $SOCl_2$  – сульфинилхлорид.

\*\*  $COCl_2$  – фосген.



При пропускании аммиака через водный раствор  $\text{ThCl}_4$  образуется аммиакат  $[\text{Th}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_4$  – белый хлопьевидный осадок.

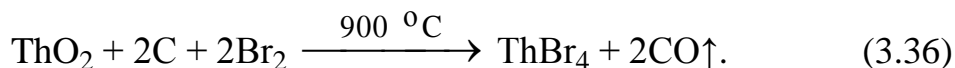
Появились сведения о получении растворов  $\text{Th}^{3+}$  в сильноокислых солянокислых растворах, но в чистом виде эти соединения не выделены.

#### *Бромиды и иодиды тория*

Свойства этих тетрагалогенидов близки свойствам тетрахлорида, они еще более склонны к гидролизу, чем  $\text{ThCl}_4$ .

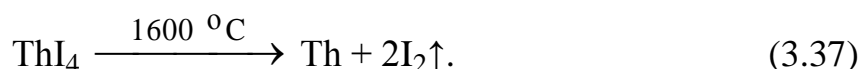
Тетрабромид тория  $\text{ThBr}_4$  диморфен ( $\alpha \xrightarrow{420\text{ }^\circ\text{C}} \beta$ ); обычно получается смесь модификаций ( $\alpha + \beta$ ). Обе они – белые гигроскопичные кристаллические вещества, очень хорошо растворимые в воде, этаноле; чувствительны к свету; плотность при нормальных условиях  $\rho = 5,7 \text{ г/см}^3$ .

Тетрабромид тория может быть получен действием брома на металл, карбид ( $\text{ThC}$ ) или гидрид тория ( $\text{ThH}_2$ ), а также по реакции:



Тетраиодид тория  $\text{ThI}_4$  – желтые кристаллы на холоде, оранжевые – при нагревании, изоморфен с другими галогенидами тория. Получают его действием паров йода на металл или действием иодоводорода ( $\text{HI}$ ) на гидрид тория.

$\text{ThI}_4$  способен к термической диссоциации:

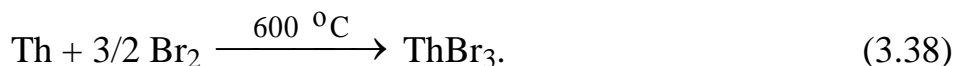


На этом явлении основан метод транспортных реакций – термическое разложение тетраиодида тория на раскаленной вольфрамовой или танталовой нити для получения особо чистого металлического тория.

$\text{ThI}_4$  очень легко гидролизует (даже в твердом состоянии). При нагревании или действии света гидратированная соль легко разлагается с образованием йода и других неидентифицированных продуктов.

Для иодидов и бромидов характерны *галогениды низших валентностей*.

Трибромид тория  $\text{ThBr}_3$  – черное пирофорное вещество, получают взаимодействием элементов:



В вакууме при нагревании он диспропорционирует:



Аналогичные реакции характерны и для иодидов.

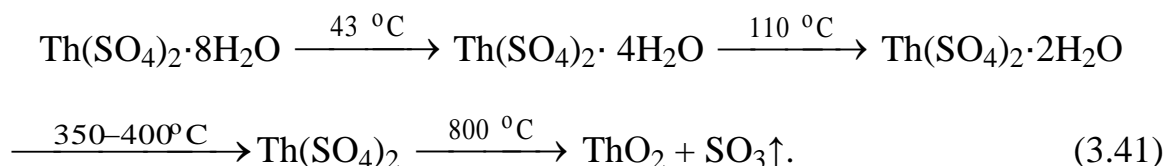
Триiodид тория  $\text{ThI}_3$  – черное с фиолетовым оттенком вещество, плохо кристаллизуется.

Практическое использование галогенидов тория заключается в получении особо чистого металлического тория методом транспортных реакций с применением тетраиодида тория.

### 3.4.3. Сульфаты тория

Сульфат тория представляет собой белый кристаллический порошок плотностью  $4,23 \text{ г/см}^3$ , температура плавления его неизвестна, поскольку при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  он разлагается с выделением серного ангидрида.

При кристаллизации тория из водных растворов в зависимости от условий образуется ряд гидратов типа  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 4, 6, 8, 9$ ). При просушивании и прокаливании этих гидратов происходит постепенная дегидратация с образованием безводного сульфата тория, который при дальнейшем нагревании разлагается до диоксида:



Это одна из немногих солей тория, которую можно получить в безводном состоянии термической дегидратацией. В этом ряду особое значение имеет четырех-водный гидрат – он обладает отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

На растворимость сульфатов тория оказывает влияние температура (рис 3.1) и избыток серной кислоты в растворе: увеличение температуры имеет сложные последствия – уменьшение растворимости выше  $43 \text{ }^\circ\text{C}$  объясняется образованием тетрагидрата (рис. 3.1); с увеличением избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворимость увеличивается в связи с образованием в растворе кислых сульфатов тория типа  $\text{ThH}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Th}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

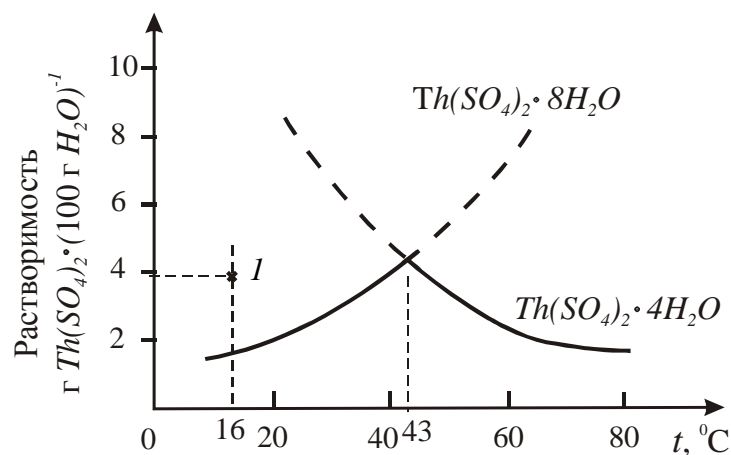


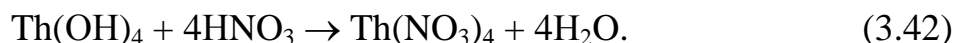
Рис. 3.1. Зависимость растворимости сульфата тория от температуры, I –  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Повышается растворимость сульфатов и с увеличением концентрации фосфорной кислоты – это также объясняется образованием в растворе комплексных растворимых сульфопосфатных комплексов тория ( $\text{Th}^{4+}(\text{HPO}_4)^{2-}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}_2^{4+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6^-\text{SO}_4^{2-} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и т.д.), отличающихся высокой растворимостью.

С сульфатами щелочных элементов и аммония торий образует (подобно редкоземельным элементам) ряд двойных сульфатов:  $x\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Например, растворимость сульфата тория при 16 °C в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет 3,96 г  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  (в 100 г воды, содержащей 2,98 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – помечено звездочкой (\*) на рисунке 3.1; осадок имеет состав  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Повышенная растворимость этой двойной соли используется для отделения тория от цериевой подгруппы редкоземельных элементов, растворимость двойных сульфатов которых составляет сотые доли процента. Эта задача имеет большое значение, поскольку торий и редкоземельные элементы практически всегда сопутствуют друг другу в минералах.

#### 3.4.4. Нитраты тория

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  может быть получен по обменным реакциям, например:



Из водных растворов он кристаллизуется в виде кристаллогидратов  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=4, 5, \dots, 12$ ), из них наиболее устойчив гидрат с  $n = 5$ . При попытке дегидратации происходит термическое разложение, сопровождающееся гидролизом:



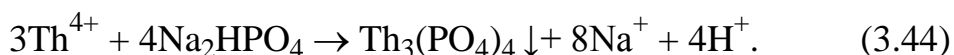
Нитрат является наиболее растворимой солью тория – при 20 °С его растворимость составляет 65,6 %  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , т.е. наиболее высокие концентрации  $\text{Th}^{4+}$  в водном растворе могут быть достигнуты при растворении его нитрата. Кроме того, эта соль хорошо растворима в полярных органических растворителях: в спиртах, кетонах, эфирах, фосфор-органических соединениях. Это свойство широко используется при экстракционной очистке тория от примесей (редкоземельные элементы практически не экстрагируются); например, с трибутилфосфатом нитрат тория образует сольват  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ , хорошо растворимый в избытке экстрагента (20–40 % ТБФ в «керосине»).

Для нитратов тория известен ряд двойных солей (подобно галогенидам и сульфату) типа  $\text{Me}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ , где Me – щелочной или щелочно-земельный элемент, и  $\text{MeTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Me – щелочной элемент. Растворимость соли  $\text{Me}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  невелика и это может быть использовано для его очистки от нитратов других элементов.

### 3.4.5. Фосфаты тория

Все типы фосфатов тория малорастворимы в воде и очень плохо растворяются в концентрированных кислотах, поэтому их можно осаждать из кислых растворов; осаждение проводят из слабокислых растворов фосфатами щелочных металлов или фосфорными кислотами\*.

Средний ортофосфат  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  осаждается в виде студенистого осадка, превращающегося при длительном нагревании в кристаллический, по реакции:



Безводная соль получается при нагревании этого осадка до 850 °С в вакууме; образующийся при этом осадок (средний ортофосфат) не растворяется в кислотах.

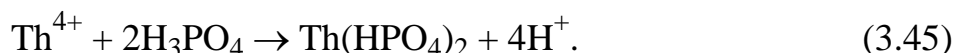
Средний фосфат тория при сплавлении с фосфатами щелочных и щелочно-земельных элементов дает двойные ортофосфаты, также

---

\*  $\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – пиррофосфорная кислота.

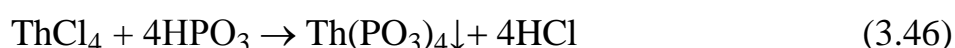
нерастворимые в кислотах:  $\text{Me}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2^{**}$ ,  $\text{MeTh}(\text{PO}_4)_2$ .

Кислый двузамещенный ортофосфат тория образуется при использовании в качестве осадителя ортофосфорной кислоты:



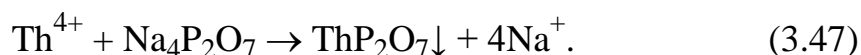
Образующийся осадок состава  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не растворим в воде и в кислотах; растворимость его повышается в избытке осадителя вследствие комплексообразования.

Метафосфат тория  $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$  образуется при сплавлении  $\text{ThCl}_4$  с метафосфорной кислотой:



и характеризуется низкой растворимостью в воде.

Пирофосфат тория  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осаждается из водных растворов по реакции:

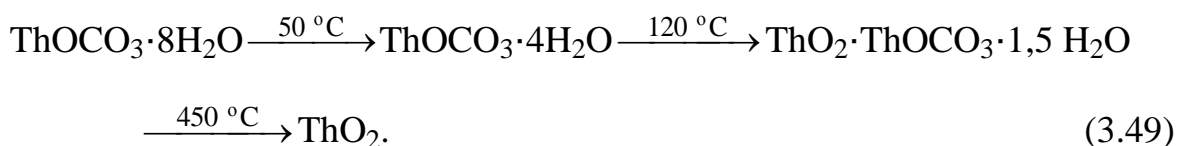


### 3.4.6. Карбонаты тория

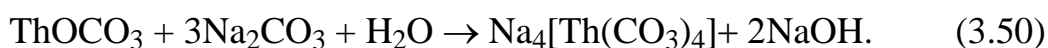
При обработке растворов солей тория карбонатами щелочных металлов или аммония при нагревании осаждается оксокарбонат тория  $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – белое кристаллическое вещество:



Основной карбонат тория термически неустойчив и при температуре 450 °С полностью переходит в оксид:



В избытке осадителя основной карбонат тория растворяется с образованием комплексных солей типа:  $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]$  или  $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$ :




---

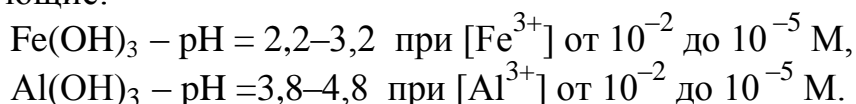
\*\* Двойные фосфаты с щелочными металлами  $\text{Me}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) обладают ферроэлектрическими свойствами, что обусловило большой интерес к ним.

Из этих растворов торий не выделяется аммиаком, фторид- и фосфат-ионами, т.е. образуется чрезвычайно прочный хорошо растворимый комплекс. Укрепление этих растворов щелочью (NaOH) приводит к осаждению гидроксида тория (происходит разрушение комплекса в результате гидролиза):



Образующийся осадок гидроксида тория легко растворяется в кислотах.

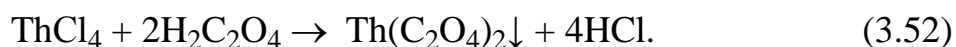
Комплексообразование в карбонатных растворах имеет большое значение в химии и технологии тория; карбонатная обработка применяется для отделения от многих элементов, в том числе и лантаноидов, поскольку последние в избытке соды не дают растворимых солей. Большинство катионов металлов в содово-щелочных растворах гидролизуются до нерастворимых гидроксидов. Раствор имеет щелочную реакцию (pH=11,5 при  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,1 \text{ M}$ ). Ионы  $\text{OH}^-$  будут гидролизовать ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , а также ионы многих других элементов. Например, pH осаждения для некоторых гидроксидов следующие:



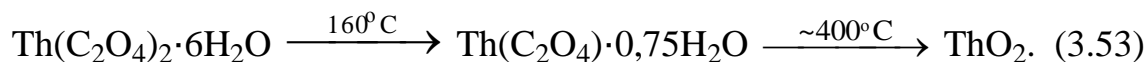
Карбонатные комплексные соединения тория используется также в процессах ионного обмена и экстракции по механизму анионного обмена в связи с высокими значениями констант их устойчивости.

### 3.4.7. Оксалаты тория

Оксалаты тория играют важную роль в химии и технологии тория. Оксалат осаждается при действии на растворы солей тория щавелевой кислоты или её растворимых солей:



Кристаллизуется оксалат в виде 6-водного гидрата  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при прокаливании которого образуется наиболее химически активный диоксид тория по сравнению с диоксидами любого другого происхождения:



и наиболее пригодного для последующей переработки в другие формы. Растворимость оксалата – одна из наименьших для солей тория и составляет 0,07 мг/л при 25 °C (0,17 мг/л у  $\text{ThF}_4$ ). В подкисленных растворах растворимость оксалата увеличивается, что связано с

комплексообразующим действием анионов кислот (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Зависимость растворимости оксалата тория от природы кислоты и ее концентрации**

Концентрация кислоты, N	Растворимость в г ThO <sub>2</sub> /л при 25 °С		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,06	0,0006	0,0013	0,0069
0,1	0,0017	0,0045	0,012
0,5	0,012	0,0120	0,055
1,0	0,024	0,03	0,120

Из таблицы видно, что растворимость оксалата тория увеличивается с увеличением концентрации кислоты в растворе, а также с увеличением комплексообразующей способности анионов (от Cl<sup>-</sup> до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

По сравнению с оксалатами лантаноидов оксалат тория обладает меньшей растворимостью, что позволяет использовать реакцию осаждения оксалата тория в кислых средах для частичного отделения тория от лантаноидов и от большинства других катионов. С другой стороны, подобно карбонату, при взаимодействии оксалата тория с оксалатами щелочных металлов или аммония образуются прочные хорошо растворимые комплексные соединения типа Na<sub>4</sub>[Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], что также используется для отделения от лантаноидов и от большинства других катионов.

**Контрольные вопросы к разделу 3**

1. Назовите природные изотопы тория.
2. Назовите области применения тория.
3. Каковы плотность, температуры плавления и аллотропного превращения тория?
4. Назовите величину рН начала гидролиза иона тория 4+.
5. Каковы причины склонности тория к комплексообразованию и гидролизу?
6. Перечислите важнейшие соединения тория.
7. В чем проявляется закономерность изменения степени ионности связей в ряду галогенидов тория?
8. В чем заключается диспропорционирование бромидов и иодидов тория? Запишите реакции их диспропорционирования.
9. Как получить безводные фториды и хлориды тория.



10. В чем заключается различие двойных сульфатов тория и лантаноидов?
11. Основное практическое применение нитрата тория.
12. Какие вам известны фосфаты тория и производными каких фосфорных кислот они являются?
13. Какие карбонаты образует торий?
14. Для решения каких задач применяется карбонатный комплекс тория?
15. Напишите реакции образования оксалатов тория и назовите области их применения.

#### 4. УРАН

Уран был открыт в 1789 году немецким химиком Мартином Генрихом Клапротом и назван в честь открытой в 1781 году планеты Уран. Клапрот пытался получить металлический уран восстановлением желтого природного оксида урана углеродом, но восстановил его, как оказалось впоследствии, лишь до диоксида  $UO_2$ , который и принял за металлический уран. Только в 1841 году (спустя 52 года!) французский химик Э. Пелиго получил металлический уран по реакции:



Пелиго изучал свойства соединений урана, принимая его атомную массу равной 120 а.е.м.; он открыл способ очистки соединений урана, используя растворимость нитрата уранила в диэтиловом эфире.

Д.И. Менделеев в 60-х годах 19 века занимался изучением урана, принял его атомную массу в 240 а.е.м. (что подтвердил спустя 12 лет немецкий химик Циммерман опытным путем), установив его положение в периодической системе в побочной подгруппе Cr–Mo–W (6 группа) как самого тяжелого элемента. Д.И. Менделеев настоятельно рекомендовал заниматься изучением урана, убежденный, что «его изучение приведет еще ко многим новым открытиям».

В настоящее время в соответствии со строением наружных электронных оболочек ( $5f^3 6d^1 7s^2$ ) уран относится к актиноидам, а не к VI группе. Однако несомненна также химическая аналогия ряда свойств урана и его соединений с таковыми для Mo и W.

Уран – самый тяжелый (по заряду ядра и по атомной массе) в периодической системе элемент, присутствующий в земной коре.

## 4.1. Уран в природе

Уран широко распространен в большом числе природных объектов, его содержание в земной коре (кларк) ( $h \approx 20$  км) составляет  $(2-4) \cdot 10^{-4}$  % масс., что значительно превышает содержание вольфрама W ( $1 \cdot 10^{-4}$  %), серебра Ag ( $1 \cdot 10^{-5}$  %), ртути Hg ( $7 \cdot 10^{-6}$  %), но намного меньше тория Th ( $\sim 10^{-3}$  %). В природных водах содержание его составляет в среднем  $\sim 10^{-6}$  г/л, в растениях ( $10^{-4}-10^{-9}$ ) % масс. Мировые запасы урана оцениваются 25 млн. тонн, что в 23 раза больше энергетических запасов всех разведанных горючих ископаемых.

Всего известно около двухсот минералов урана, около ста из них содержат уран в значительных количествах (более 1 %). Наибольшее значение имеют минералы:

- первичные – оксидные формы: уранинит, настуран, урановая чернь и т.д.;

- вторичные – солевые формы: карнотит  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $n=1-3$ ); тюямунит  $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $n=4-10$ ); торбернит  $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и др.

## 4.2. Применение урана

История применения урана может быть разделена на 3 периода.

1. С момента открытия в 1789 г. до 1896 г. уран представлял интерес для узкого круга химиков и практически не находил применения, кроме производства желтой краски ( $Na_2UO_4$ ) в живописи, при изготовлении керамики, стекла и эмалей.

2. Второй период (1896–1938 гг.) начинается с момента открытия Анри Беккерелем радиоактивности и открытия в 1898 г. Пьером и Марией Кюри в урановых рудах радия и полония. Радий, обладающий сильным  $\gamma$ -излучением, нашел применение в медицине, и его производство было организовано в Чехословакии, США, Бельгии и Канаде; в СССР производство радия было организовано в 1923 г. С 1906 г. по 1939 год всего в мире было добыто около 1 кг радия и 4000 тонн урана («год работы – грамм труды» – говорила М. Кюри). Таким образом, в этот период применение урана сводится к получению из его руд радия; попытки применить уран в первую мировую войну для легирования сталей оказались безуспешными.

3. Современный период применения урана начинается в 1938 г., когда О. Ган и Ф. Штрассман открыли цепную реакцию деления ядер

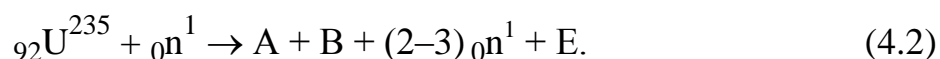
урана под действием внешних нейтронов, а К.А. Петржак и Г.Н. Флеров (1939 г.) обнаружили спонтанное (самопроизвольное, т.е. без внешнего источника нейтронов) деление ядер урана. В результате этих открытий начались интенсивные исследования по использованию атомной энергии в военных и мирных целях. В этот период уран и его месторождения приобрели стратегическое значение, была создана крупная уранодобывающая и перерабатывающая промышленность. Всего за период с 1943 по 1960 гг. в США было добыто 150 000 тонн природного урана. Максимальное общемировое производство урана в 1961 г. достигло 61 000 тонн; в 2007 г. оно составило 40 000 тонн.

В 1942 г. в США был запущен первый в мире атомный реактор на уране. В 1945 г. в США, а в 1949 г. в СССР были испытаны атомные бомбы. В 1954 году состоялся пуск первой в мире АЭС (г. Обнинск, мощность 5000 кВт).

### 4.3. Уран как ядерное топливо

В качестве ядерного топлива используют элементы, способные к делению (расщеплению) под действием нейтронов. В настоящее время для этого используют природный (присутствующий в земной коре) изотоп  $^{235}\text{U}$  и искусственные изотопы  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{233}\text{U}$  – все делящиеся изотопы имеют нечетные атомные массы. Искусственные изотопы  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{233}\text{U}$  получают в активных зонах реакторов в результате ядерных реакций, приведенных в разделе 1.

Реакция деления ядер урана-235 под действием «медленных» (тепловых) нейтронов:



Эта реакция протекает за время  $\tau \approx 10^{-8}$  с. За счет дефекта масс  $M_{\text{U}^{235}} = M_{\text{A}} + M_{\text{B}} + (\Delta m \rightarrow \text{E})$  выделяется огромное количество энергии: при делении 1 кг ядер  $^{235}\text{U}$  выделяется в 50 млн. раз больше энергии, чем при сгорании 1 кг угля. Реакция деления является цепной и продолжается (разветвляется) за счет собственных нейтронов, выделившихся в результате деления ядер урана-235. Начинается реакция при достижении минимально необходимой, называемой критической, массы урана в результате спонтанного деления ядер урана по Петржаку и Флерову.

Количество урана, требуемого для поддержания цепной реакции деления, зависит главным образом от следующих факторов:

- 1) обогащения (концентрации делящегося материала) и окружающих

его веществ;

2) плотности (концентрации делящегося изотопа в единице объема) и геометрической формы топлива;

3) количества и характера присутствующих примесей.

Таблица 4.1

**Величина критической массы урана при различном обогащении изотопом  $^{235}\text{U}$**

Содержание $\text{U}^{235}$ , % масс.	Общая критическая масса ( $^{238}\text{U} + ^{235}\text{U}$ ), кг		
	водный раствор; отражатель и замедлитель – вода	неэкранированный металл (сфера)	металл, экранированный водой (сфера)
90	0,9	53	24,5
20	5,7	750	375
5	38	безгранична	безгранична
3	114	безгранична	безгранична
1,8	708	безгранична	безгранична

Из табл. 4.1 видно, что для неэкранированного металлического урана (природного или слабообогащенного) критическая масса недостижима. Однако, если экранировать металлический уран замедлителями и отражателями нейтронов, например, графитом или водой, то можно достичь критической массы: уран-графитовый реактор может работать на природном уране при загрузке его в несколько сотен тонн при размерах ребра кубического объема реактора 6–12 метров.

Интересно, что величина критической массы  $^{235}\text{U}$ , рассчитанная теоретически Эйнштейном, Ферми и Сциллардом, составила 10–100 кг, а советскими учеными академиками Ю.Б. Харитоном и Я.Б. Зельдовичем – 1–10 кг, что намного ближе к истине.

#### 4.4. Радиоактивность и изотопный состав урана

Природный уран представляет собой смесь трех изотопов:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  с их содержанием 99,28; 0,714 % и 0,006 % масс. соответственно (см. табл. 4.2). Изотоп  $^{238}\text{U}$  является родоначальником естественного радиоактивного семейства  $(4n+2)$ , а  $\text{U}^{235}$  – родоначальником семейства актиноурана  $(4n+3)$ . Изотоп  $^{234}\text{U}$  генетически связан с  $^{238}\text{U}$  (является дочерним).

Таблица 4.2

## Характеристика естественных изотопов урана

Массовое число	Вид излучения	Энергия излучения, МэВ	Период полураспада, лет	Содержание в природной смеси, % масс.	Отношение к радиоактивному семейству
$^{234}\text{U}$	$\alpha$	4,76	$2,35 \cdot 10^5$	0,006	Член семейства $(4n+2)^*$
$^{235}\text{U}$	$\alpha$	4,52	$7,07 \cdot 10^8$	0,714	Родоначальник семейства $(4n+3)$
$^{238}\text{U}$	$\alpha$	4,21	$4,51 \cdot 10^9$	99,28	Родоначальник семейства $(4n+2)$
$^{233}\text{U}$	$\alpha, \beta, \gamma$	4,8	$1,6 \cdot 10^5$	–	Искусственн. из тория-232

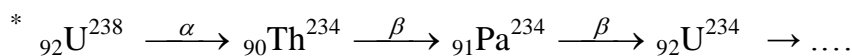
К настоящему времени получено 14 искусственных изотопов с массовыми числами от 226 до 242.

## 4.5. Физические свойства урана

По внешнему виду уран (свежеполированная поверхность) является металлом серебристого цвета, тускнеющим на воздухе, становясь в течение нескольких часов сначала золотистым с синеватым оттенком, а затем темно-серым. Уран – один из самых тяжелых металлов, его плотность при комнатной температуре составляет  $19,04 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления его  $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ ; температура кипения  $3813 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Уран имеет три аллотропных модификации (табл. 4.3). Как и другие актиноиды (кроме тория), уран обладает анизотропией свойств по различным кристаллографическим осям.

Теплоемкость урана при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $27,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$  – это в три раза меньше, чем у меди; она зависит от температуры и типа



кристаллической решетки\* (рис. 4.1). При изменении кристаллической решетки скачкообразно меняются физические свойства урана, в том числе и теплоемкость.

Таблица 4.3

**Аллотропные модификации урана**

<b>Температура перехода, °С, модификация</b>	$\alpha\text{-U} \xrightarrow{668^{\circ}\text{C}}$	$\beta \xrightarrow{775^{\circ}\text{C}}$	$\gamma\text{-U} \xrightarrow{\text{плавление}}$
<b>Плотность <math>\rho</math>, г/см<sup>3</sup></b>	19,04	18,13	17,91
<b>Тип решетки</b>	орторомбическая	тетрагональная	объемно-центрированная

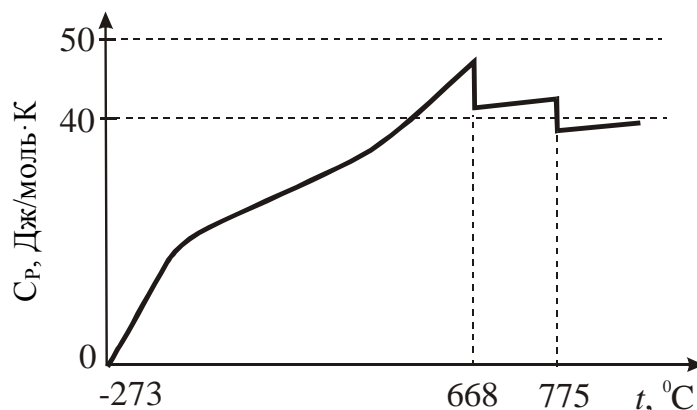


Рис. 4.1. Зависимость теплоемкости урана от температуры

Уран относительно плохой проводник электричества, его электропроводность близка к таковой у железа, что в 17 раз ниже, чем у меди (при 300 К сопротивление урана составляет 28 мкОм·см); при температуре ниже 1 К уран становится сверхпроводником.

Одной из важнейших характеристик урана с точки зрения ядерной энергетики является теплопроводность, поскольку материал топлива ТВЭЛов должен передавать теплоносителю мощные тепловые потоки.

\*  $\alpha\text{-U}$  (298–942 К):  $C_p = 26,920 - 2,502 \cdot 10^{-3}T + 26,556 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,7699 \cdot 10^{-5}T^{-2}$  Дж/моль·К;

$\beta\text{-U}$  (942–1049 К):  $C_p = 42,92$  Дж/моль·К;

$\gamma\text{-U}$  (1049–1132 К):  $C_p = 38,28$  Дж/моль·К.

Теплопроводность урана относительно низка: в 2 раза меньше, чем у железа и в 13 раз – чем у меди и составляет (при 300 К) 27,6 Вт/м·К.

Низкая теплопроводность урана может способствовать высокому перепаду температур между стенкой и сердечником элемента и вследствие этого вызвать высокие внутренние напряжения и расплавление. Перепад температур в радиальном направлении может достигать нескольких сотен градусов на 1 мм. Теплопроводность урана увеличивается с ростом температуры, зависит от чистоты металла, от того, в каком направлении кристаллографических осей она измерена (вследствие анизотропии). При малых содержаниях легирующих добавок она меняется незначительно. Легирование в значительных количествах существенно изменяет ее: теплопроводность сплава урана с 28 % Мо при 200 °С в 2 раза меньше, чем чистого урана, но его термические и механические свойства намного лучше.

Механические свойства урана в значительной степени определяются типом кристаллической решетки:  $\alpha$ -фаза состоит из волокнистых слоев атомов, которые прочно связаны в пределах слоя, силы сцепления между атомами разных слоев меньше (подобно графиту): в то время как атомы в слое отстоят друг от друга на 2,8 Å ( $2,8 \cdot 10^{-10}$  м), расстояние между слоями составляет 3,3 Å – это и создает анизотропию урана по различным кристаллографическим осям.  $\alpha$ -фаза пластична,  $\beta$ -фаза хрупкая и  $\gamma$ -фаза – мягкая.

По сравнению с распространенными конструкционными металлами уран обладает плохими механическими характеристиками: относительно трудно обрабатывается и на его механические свойства значительно влияет текстура, которая в свою очередь определяется технологией изготовления изделия и режимами термической обработки. На механические свойства влияют незначительные содержания неметаллических включений и других металлов. Наиболее характерным свойством урана является его склонность к наклепу, что затрудняет обработку резанием.

Большинство механических свойств урана, особенно пластичность, зависит от температуры. В значительной степени механические свойства урана могут быть улучшены термической обработкой по специально разработанным режимам.

Изделия из урана в реакторах в течение длительного времени находятся в жестких условиях в сложноподвижном состоянии при повышенных температурах. Степень изменения механической прочности конструкций ТВЭЛов под действием коррозии, термических напряжений и радиации определяет надежность работы реактора и его

экономичность. При этом возникают четыре главные проблемы:

1) большой рост ползучести облученного урана даже под ничтожной нагрузкой; 2) охрупчивание облученного урана, практически не снимаемое отжигом; 3) радиационный рост урана, приводящий к изменению формы ТВЭЛов в процессе работы реактора (вследствие накопления продуктов деления): по мере выгорания урана его плотность уменьшается (увеличивается объем); 4) при больших выгораниях и высоких температурах ( $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) развивается газовое распухание (свеллинг) под действием газообразных продуктов деления урана (ксенона и криптона).

При повышении температуры происходит ряд аллотропных превращений, сопровождающихся изменением плотности и вследствие этого – изменение размеров ТВЭЛов.

По совокупности этих причин с учетом аллотропии чистый металлический уран не применяется в качестве ТВЭЛов энергетических реакторов.

ТВЭЛы из металлического урана («блочки») используются (использовались) лишь в промышленных (военных) реакторах для наработки оружейного плутония.

#### 4.6. Химические свойства урана

По ряду своих химических свойств, особенно в высшей степени окисления (+6), уран сходен с вольфрамом и молибденом. Кроме этого, он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5. Валентными являются электроны  $5f^3 6d^1 7s^2$ ; строение его электронной оболочки подобно неодиму.

Атомный радиус урана большой и равен  $1,54\text{ \AA}$ . Ионные радиусы равны соответственно:  $U^{3+} - 1,022\text{ \AA}$ ,  $U^{4+} - 0,929\text{ \AA}$ ,  $U^{5+} - 0,87\text{ \AA}$ ,  $U^{6+} - 0,83\text{ \AA}$ .

У валентных электронов наибольшая энергия связи с ядром наблюдается для 5f-электронов, а наименьшая – для 6d-электрона. Отщепление валентных электронов происходит, вероятно, в следующем порядке: сначала – 6d-электрон, затем – 7s-электроны и последними – 5f-электроны. Различия в энергиях связи электронов сравнительно невелики, но все же они имеются, что и объясняет поливалентность урана.

При наличии семи слоев электронной оболочки атом урана имеет большой радиус ( $1,54 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ ). По закону Кулона связь между ядром и электронами внешних слоев при увеличении радиуса атомов



ослабляется. К тому же, наличие большого числа электронов на заполненных внутренних уровнях в результате экранирования еще больше ослабляет связь внешних электронов и ядра атома. Это приводит к тому, что внешние электроны ( $6d^1$ ,  $7s^2$ ,  $5f^3$ ) могут очень легко отрываться от ядра. Способность легко отдавать электроны определяет восстановительные свойства урана и его большую химическую активность. Уран может взаимодействовать почти со всеми элементами, кроме благородных газов, приобретая при этом степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Близость энергии связей внешних электронов объясняет непрочность низших валентных состояний (+2) и (+3). При нормальных условиях стабильными являются состояния со степенями окисления +4 и +6.

Уран – химически весьма активный электроположительный металл. Это значит, что его нельзя получить восстановлением водородом; для восстановления могут быть использованы Ca или Mg.

В ряду напряжений уран находится вблизи бериллия и алюминия, его стандартный (нормальный) электродный потенциал в водных растворах составляет  $E^0 = -1,8\text{В}$ , т.е. намного отрицательнее нормального электродного потенциала разложения воды ( $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+\text{O}_2}^{\text{теор}} = -1,23\text{В}$ ), следовательно, металлический уран нельзя получить электролизом водных растворов, т.к. сначала разлагается вода.

При действии металлического урана на растворы солей  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  происходит восстановление этих ионов до металлов (так называемое вытеснение металлов из растворов), при этом образуется осадок соответствующего металла в соответствии с положением в ряду напряжений.

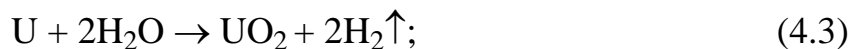
Высокое отрицательное значение  $E^0$  определяет химическую активность урана – он является химически активным элементом и реагирует практически со всеми элементами кроме инертных газов. Основным химическим свойством урана является его сильная восстановительная способность.

На воздухе при комнатной температуре уран достаточно устойчив, покрываясь пленкой оксида. Но уже при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  порошок легко воспламеняется и быстро сгорает. В кислороде загорается при температуре выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , давая  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

При  $250\text{ }^\circ\text{C}$  он реагирует с водородом, давая гидрид урана  $\text{UH}_3$ , с углеродом при  $1800\text{--}2400\text{ }^\circ\text{C}$  образует карбиды  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$  и  $\text{UC}_2$ . Выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  уран реагирует с азотом, образуя нитриды, с фосфором – фосфид  $\text{U}_3\text{P}_4$ , с мышьяком – арсениды  $\text{U}_2\text{As}$  и  $\text{UAs}$  и т.д.

Со фтором энергично взаимодействует с образованием  $UF_6$ , при температуре 500–600 °С реагирует с хлором, бромом, иодом.

В воде уран легко подвергается коррозии: с кипящей водой уран медленно реагирует по реакции:



с водяным паром при температуре выше 250 °С реагирует по другой схеме, образуя диоксид, а с выделяющимся при этом водородом – гидрид:

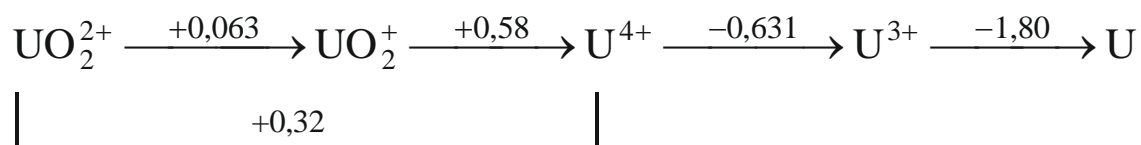


Реагирует также с  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ .

В водных растворах известны следующие ионные формы урана: простые ионы  $U^{3+}$  и  $U^{4+}$ ; оксоионы  $UO_2^+$  (ураноил-ион) и  $UO_2^{2+}$  (уранил-ион); в двух последних случаях уран находится в степенях окисления (5+) и (6+) соответственно.

#### **4.6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы пар ионов урана**

Для ионов урана различных степеней окисления схема формальных потенциалов в 1 М  $HClO_4$  при 25 °С имеет вид:



Формальные потенциалы в вольтах для каждой пары ионов приведены в схеме на линиях, соединяющих пары ионов.

Окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах урана становятся более наглядными, если использовать для формальных окислительных потенциалов урана схему уровней потенциалов, приведенную на рис. 4.2. Кроме уровней потенциалов систем с участием ионов урана на рисунке изображены пунктиром уровни потенциалов некоторых других окислительно-восстановительных систем. На схеме изображен, в частности, уровень потенциала кислорода ( $E^0 = 1,229$  В), соответствующий окислительно-восстановительному процессу, описываемому уравнением:



Системы, имеющие более высокий окислительный потенциал,

способны окислять воду, т.е. выделять кислород из однонормального раствора кислоты. Из схемы видно, что ни один из уровней урана не расположен выше уровня кислорода. Среди ионов урана нет сильных окислителей, тем более таких, которые были бы способны разлагать воду с выделением кислорода.

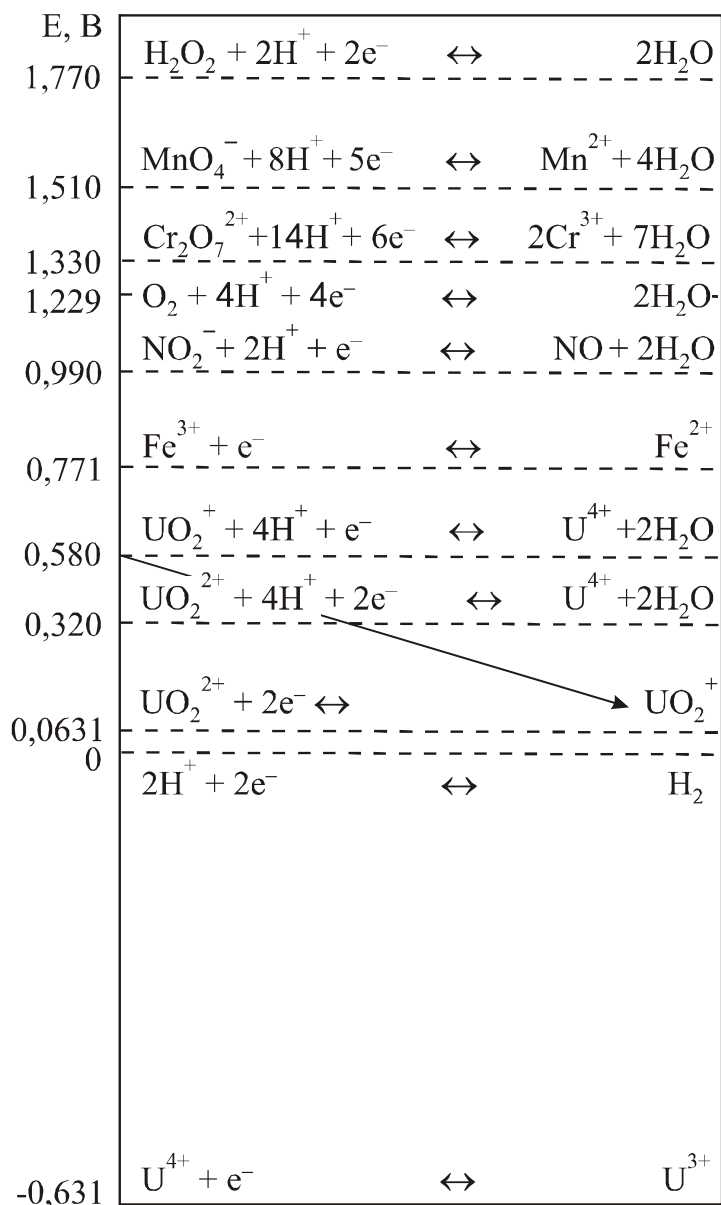
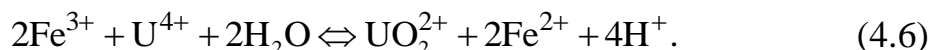


Рис. 4.2. Схема уровней окислительных потенциалов урана в 1 М НСlO<sub>4</sub>

Самый высокий потенциал (потенциал пары  $\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}$ ) составляет +0,58 В. Фактически, этот потенциал никогда не реализуется в водном растворе из-за сильно выраженной неустойчивости  $\text{U(V)}$  по отношению к реакции его диспропорционирования. Поэтому самый высокий реально существующий в водных растворах уровень потенциала урана –

уровень пары его ионов  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  (+0,32 В). Если сравнивать его, например, со стандартным потенциалом системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , равным +0,771 В, то становится ясным, что последняя система обладает более высокой окисляющей способностью, чем система  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ . Следовательно, ионы Fe (3+) способны окислять U (4+) до шестивалентного состояния. Это широко используется при переработке урановых руд, где ионы трехвалентного железа играют роль окислителя или катализатора процесса окисления четырехвалентного урана:



Естественно, что системы, обладающие более высоким окислительным потенциалом, чем система  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , тем более способны окислять U (IV). К числу их относятся системы  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1,229 В),  $\text{NO}_2^-/\text{NO}$  (0,99 В),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (1,33 В),  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (1,51 В),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1,77 В) (см. рис. 4.2). Все ионы или молекулы, находящиеся с левой стороны уровней потенциалов этих систем, являются хорошими окислителями U (4+) и используются с этой целью в технологии или аналитической практике.

Из типичных окислителей U (4+) на диаграмме (рис. 4.2) не показан пиролюзит  $\text{MnO}_2$ , широко применяемый в уранорудной промышленности для окисления соединений четырехвалентного урана, так как он имеет окислительный потенциал (в паре с  $\text{Mn}^{2+}$ ), практически совпадающий с потенциалом системы  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 1,23$  В). Отметим, что кривая E–pH в случае системы  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  имеет вдвое больший отрицательный наклон, чем аналогичная кривая для кислородного электрода. Поэтому эти уровни совпадают только в однонормальной кислоте. При более высокой концентрации водородных ионов окислительный потенциал системы  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  становится более высоким, чем потенциал системы  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . При кислотности, меньшей однонормальной, наблюдается обратная картина.

Низкий окислительный потенциал пары  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  приводит к тому, что U (4+) восстанавливается только под действием сильных восстановителей типа активных металлов (Zn, Fe, Cd и т.п.) и их амальгам, ионов  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , гидросернистой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , солей сульфоксидной кислоты, в частности формальдегидсульфоксилата натрия  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ронгалита), потенциалы которых имеют отрицательное значение. Низкий потенциал пары  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  и

связанная с этим трудность его восстановления химическим путем являются одной из причин того, что основным технологическим способом получения  $U(4+)$  в водных растворах служит электрохимическое восстановление растворов  $U(6+)$ . Кроме того, в связи с указанными трудностями в технологии урана широко используется другой путь получения наиболее важной соли  $U(4+)$  – тетрафторида. Он состоит в восстановлении  $UO_3$  до  $UO_2$  водородом и в последующем превращении  $UO_2$  в  $UF_4$  газообразным фтороводородом.

Отсутствие выраженных окислительных свойств у ионов  $UO_2^{2+}$  и наличие довольно сильных восстановительных свойств у иона  $U^{4+}$ , определяемое низким потенциалом пары  $UO_2^{2+}/U^{4+}$ , приводят к тому, что уранил-ион представляет собой наиболее устойчивую валентную форму урана в водных растворах.

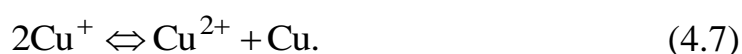
Рассмотрим  $U(3+)$ . Очень низкий уровень формального потенциала пары  $U^{4+}/U^{3+}$  свидетельствует о том, что  $U(3+)$  – весьма сильный восстановитель. Формальный потенциал для этой пары отрицателен, поэтому  $U(3+)$  термодинамически неустойчив в 1 М  $HClO_4$ , так как способен восстанавливать ионы водорода (уровень потенциала пары  $U^{4+}/U^{3+}$  лежит на 0,631 В ниже уровня потенциала пары  $H^+/H_2$ ). Более того,  $U(3+)$  должен вытеснять водород не только из раствора кислоты, но и из чистой воды, поскольку при изменении рН от 0 до 7 потенциал пары  $H^+/H_2$  понижается на величину 0,414 В, но все же остается более высоким, чем потенциал пары  $U^{4+}/U^{3+}$ . Из-за трудности получения и термодинамической неустойчивости  $U(3+)$  не имеет какого-либо технологического значения.

#### 4.6.2. Диспропорционирование урана (5+)

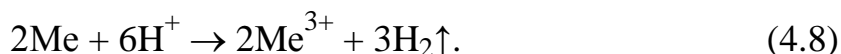
Рассмотрим уровни потенциалов пар ионов, в которые входит ион  $UO_2^+$ . Как видно из рис. 4.2, этот ион встречается в схеме уровней потенциалов урана дважды; в паре с  $U^{4+}$ , где он является окислителем, и в паре с  $UO_2^{2+}$ , где он является восстановителем. При этом уровень потенциала пары  $UO_2^+/U^{4+}$  значительно выше уровня потенциалов пары  $UO_2^{2+}/U^{4+}$ . Это означает, что пятивалентный уран как окислитель, записанный слева на уровне  $UO_2^+/U^{4+}$ , способен окислять пятивалентный уран, записанный как восстановитель на уровне  $UO_2^{2+}/U^{4+}$ . Таким образом, ион  $UO_2^+$  способен к самоокислению–самовосстановлению, или диспропорционированию (в литературе

можно встретить также термин «дисмутация»).

Рассмотрим условия, при которых возможно диспропорционирование. Во-первых, необходимо, чтобы реально существовали более высокая и более низкая валентные формы. Следовательно, первое очевидное условие диспропорционирования состоит в том, чтобы рассматриваемая валентная форма была промежуточной, не представляла собой ни наиболее высокую, ни наиболее низкую степень окисления элемента. Следует отметить, что наиболее низкой степенью окисления может быть и равная нулю. Иными словами, возможно и такое диспропорционирование, когда одним из продуктов является металл. Именно таким образом происходит, например, диспропорционирование ионов  $\text{Cu} (+)$ :



Для актиноидных элементов диспропорционирование с выделением металла в водных растворах термодинамически невозможно, что объясняется высокой электроотрицательностью этих металлов и высокими отрицательными потенциалами пар  $\text{M}^{3+}/\text{M}^0$ . Поэтому выделение этих металлов путем химического или электрохимического восстановления в водных растворах невозможно. Наоборот, уран, будучи весьма активным металлом, подобно всем актиноидам способен вытеснять водород из воды вследствие протекания реакции восстановления водородных ионов;



Этим объясняется тот факт, что получение актиноидных элементов в виде металлов, имеющих важное значение в современной ядерной энергетике, осуществляется с помощью пирометаллургических, а не гидрометаллургических методов, например, восстановлением оксидов, фторидов или хлоридов металлотермическим способом металлами, имеющими более отрицательный потенциал (щелочноземельными или щелочными). Электрохимическое получение актиноидов в виде металлов возможно только в расплавах (например, хлоридных или фторидных) и тоже представляет собой высокотемпературный процесс.

Необходимо отметить, что приведенные выше рассуждения о методах получения урана и других актиноидов в виде металлов может быть отнесено и ко всему классу элементов, которых обладают высокой электроотрицательностью высокими отрицательными потенциалами, в частности к щелочным, щелочноземельным металлам, лантаноидам и первым членам рядов d-элементов.

При реакциях диспропорционирования ионов урана и других актиноидов в водных растворах выделение свободного металла невозможно, поэтому условием диспропорционирования данного состояния окисления является наличие у элементов как ионов более низкой степени окисления, так и ионов более высокой степени окисления. В кислых растворах для U, Np, Pu и Am характерны степени окисления от +3 до +6 (если не принимать во внимание неустойчивые в кислой среде Np (7+), Pu (7+) и Am (7+)), следовательно, возможно только диспропорционирование ионов  $M^{4+}$  и  $MO_2^+$ .

Рассмотренное первое условие диспропорционирования ионов актиноидных элементов – необходимое, но не достаточное. Вторым условием диспропорционирования является такое расположение уровней, при котором диспропорционирующий ион как окислитель (слева) находился бы на более высоком уровне, чем он же, но как восстановитель (справа) (рис. 4.3 а). Именно так расположен ион  $UO_2^+$  на схеме уровней окислительных потенциалов урана (см. рис. 4.2).

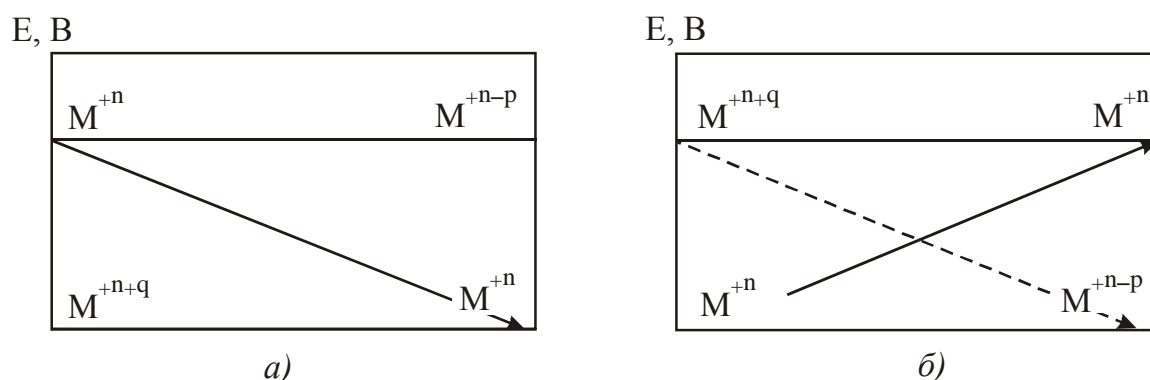
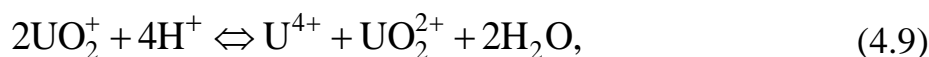


Рис. 4.3. Схематическое изображение условий диспропорционирования: а) реакция диспропорционирования иона  $M^{+n}$  идет; б) реакция диспропорционирования иона  $M^{+n}$  не идет (сплошная стрелка); идет обратная ей реакция репропорционирования ионов  $M^{+n+q}$  и  $M^{+n-p}$  в ион  $M^{+n}$  (пунктирная стрелка)

Реакция диспропорционирования урана (5+) может быть выражена следующим уравнением:

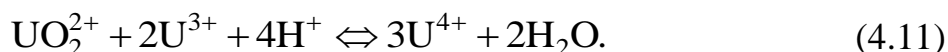


а ее константа равновесия в соответствии с законом действующих масс равна

$$K_c = [U^{4+}] \cdot [UO_2^{2+}] / [UO_2^+] \cdot [H^+]^4. \quad (4.10)$$

Как указывалось выше, в принципе возможно диспропорциони-

рование четырех- и пятивалентных ионов U, Np, Pu и Am. Чтобы решить вопрос о том, может ли протекать реакция диспропорционирования U (4+), рассмотрим положение иона  $U^{4+}$  на схеме рис. 4.2. Он встречается на трех различных уровнях;  $UO_2^+/U^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}/UO_2^+$  и  $U^{4+}/U^{3+}$ . Диспропорционирование U (4+) невозможно, поскольку  $U^{4+}$  как окислитель (слева на уровне пары  $U^{4+}/U^{3+}$ ) находится ниже, чем  $U^{4+}$  как восстановитель (справа на двух других уровнях). Иначе говоря, линия, соединяющая  $U^{4+}$ , записанный слева, и  $U^{4+}$ , записанный справа, идет не слева вниз, а слева вверх (см. рис.4.3, б). При таком расположении уровней идет не реакция диспропорционирования, а обратная ей реакция сопропорционирования (конпропорционирования, репропорционирования):



Областью наибольшей устойчивости U (5+) в растворе является область pH=2–2,5, где могут быть получены растворы U (5+) порядка миллимолярной концентрации. Следует отметить, что, несмотря на свою термодинамическую неустойчивость по отношению к диспропорционированию и даже именно благодаря своей способности диспропорционировать, ионы U (5+) могут играть существенную роль в механизме протекания окислительно-восстановительных реакций с участием U (4+) и U (6+). Таким образом, наиболее устойчивый ион урана в растворах – это уранил-ион.

Ион U (4+) также термодинамически устойчив в водных растворах, но обладает довольно сильными восстановительными свойствами. Только эти два состояния окисления урана имеют практическое значение в технологии. U (4+) используется в технологии для восстановления плутония до трехвалентного состояния. Восстановление U (6+) до U (4+) – одна из важнейших задач его гидрометаллургической технологии и осуществляется в основном электрохимическим способом.

U (5+) термодинамически неустойчив по отношению к диспропорционированию, а U (3+) – по отношению к реакции вытеснения водорода из воды.

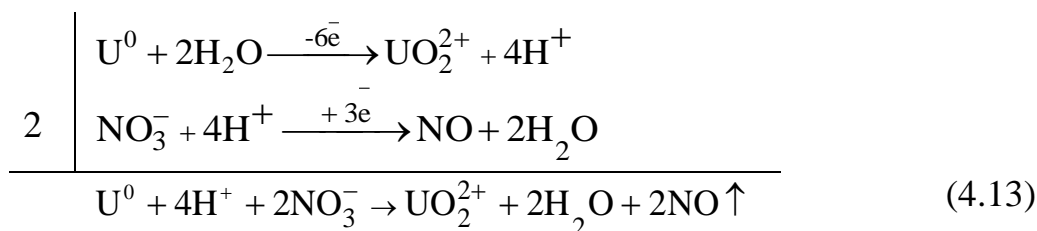
#### ***4.6.3. Отношение урана к растворам кислот и щелочей, взаимодействие с элементами***

Металлический уран при нагревании растворяется как в разбавленной, так и в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата уранила (в то время как торий пассивируется):





в виде электронно-ионных полуреакций:



Тонкодисперсный уран может растворяться в HNO<sub>3</sub> со взрывом!

Шестинормальная серная кислота (6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при комнатной температуре не реагирует с ураном, разбавленная – растворяет в присутствии окислителей. Горячая концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является хотя и очень слабым, но окислителем, поэтому медленно реагирует с ураном с образованием U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, S и водорода.

Соляная кислота энергично реагирует с ураном с образованием тетрахлорида урана и водорода (как и с торием). Следует отметить, что при этом образуется некоторое количество нерастворимого черного вещества, по-видимому, гидроксогидрата урана HO–UH–OH. В присутствии окислителей и 0,05 M H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> происходит полное растворение.

Плавиковая кислота при 80–90 °C действует на уран медленно. Концентрированная хлорная кислота HClO<sub>4</sub> энергично растворяет уран при комнатной температуре; разбавленная хлорная кислота действует лишь в присутствии окислителей. Аналогичная картина наблюдается в ортофосфорной кислоте H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Водные растворы щелочей практически не взаимодействуют с металлическим ураном (как и с торием), но щелочные растворы с пероксидом водорода растворяют уран до пероксоуратов (плохо идентифицируемых).

Многие металлы хорошо растворимы в γ-уране; в α-уране ни один металл не обладает хорошей растворимостью. С ртутью уран дает амальгаму, например, амальгама с содержанием 1% урана является жидкой и устойчивой на воздухе. Амальгамы с содержанием 1–15 % урана представляют серые пирофорные вещества.

Примечательная черта урана – образование большого числа интерметаллических соединений со многими металлами (Hg, Sn, Cu, Pb, Al, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Be и т.д.). По своим физическим свойствам и химической активности эти соединения весьма отличаются друг от друга. Например, сплавы U–Hg, U–Sn, U–Pb, U–Bi отличаются химической активностью, в частности, 50 %-ный сплав с оловом

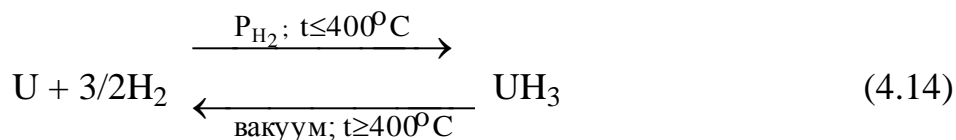
*пирофорен* и легко воспламеняется на воздухе. С другой стороны, соединения типа  $U_6Me$  ( $Me = Fe, Co, Mn$ ) инертны к азотной кислоте, а сплавы с ниобием и молибденом устойчивы к горячей воде.

## 4.7. Важнейшие соединения урана

### 4.7.1. Система уран–водород

Металлический уран, взаимодействуя с водородом при температурах 225–250 °С, дает гидрид урана  $UH_3$  – черный тонкодисперсный пирофорный порошок.

Нагревание гидрида при температурах выше 300 °С приводит к его разложению, т.е. реакция



является обратимой. Зависимость давления диссоциации гидрида урана от температуры приведена в табл. 4.4.

Таблица 4.4

#### Зависимость давления диссоциации гидрида урана от температуры

Температура $t, ^\circ C$	200	250	300	350	400	436
Давление водорода $P_{H_2}, \text{ мм рт.ст.}$	0,6	4,5	24,8	103,0	345,0	760

При давлении водорода, равном атмосферному ( $P_{H_2} = 760$  мм рт. ст.), система находится в равновесии и при температуре выше 440 °С в вакууме (для удаления водорода) в соответствии с принципом Ле-Шателье гидрид полностью разлагается на элементы. Таким образом, из компактного металла гидрированием с последующим дегидрированием можно получить тонкодисперсный, практически не загрязненный в ходе переработки металлический уран, при этом он становится чрезвычайно химически активным и пирофорным.

Гидрид урана обладает явно выраженными металлическими свойствами: высокой электропроводностью, металлическим блеском, хотя в нем практически отсутствует металлическая связь. Теоретическая плотность  $UH_3$  составляет 10,924 г/см<sup>3</sup> (почти как у  $UO_2$ ).

Гидрид урана – весьма реакционноспособное соединение. На

воздухе сгорает, образуя  $U_3O_8$  и  $H_2O$ . При температурах выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  реагирует с азотом и аммиаком, образуя нитриды. С парами воды при температуре выше  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (т.е. когда уже не образуется гидрид с водородом, выделяющимся из воды) реакция протекает с образованием  $UO_2$ .

Уран реагирует с галогенами и галогеноводородами с образованием галогенидов урана. Он растворяется в кислотах, а в щелочных растворах не растворим подобно металлическому урану.

Гидрид урана используется в качестве исходного вещества для получения различных соединений урана, и прежде всего – в препаративных целях для приготовления чистого тонкодисперсного химически активного порошка металлического урана. Интерметаллические соединения урана не взаимодействуют с водородом.

Тяжелые изотопы водорода\* образуют с ураном соединения, аналогичные  $UH_3$ :  $UD_3$ ,  $UT_3$ . В составе таких соединений можно компактно хранить дейтерий и тритий и получать их дегидрированием непосредственно перед применением газа.

Растворимость (физическая) водорода в уране изучалась при  $t > 435\text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. выше температуры разложения гидрида урана. Растворимость его в уране возрастает с повышением температуры и скачкообразно изменяется при переходе из одной аллотропной модификации в другую (рис. 4.4).

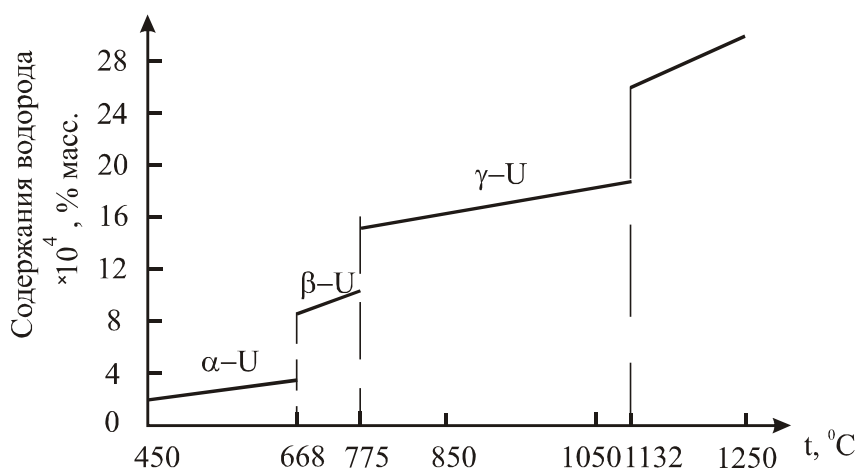


Рис. 4.4. Растворимость водорода в металлическом уране

Из рисунка видно, что содержание водорода в  $\alpha$ -уране  $\approx 2 \cdot 10^{-4} \% \text{ масс.}$ , что соответствует  $\sim 0,4 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^3$  металла. При

\*  ${}_1D^2$  – дейтерий;  ${}_1T^3$  – тритий.

превращении  $\alpha$ -урана в  $\beta$ -уран происходит скачкообразное увеличение растворимости водорода до  $\approx 8 \cdot 10^{-4}$  %, а при переходе  $\beta$ -U в  $\gamma$ -модификацию – до  $\approx 15 \cdot 10^{-4}$  %. Наибольшая растворимость водорода наблюдается в жидком уране (до  $\approx 30 \cdot 10^{-4}$  % масс.).

Характер зависимости растворимости водорода от температуры в пределах существования каждой из фаз монотонный и практически линейный.

#### **4.7.2. Оксиды урана и их гидраты**

Система уран – кислород представляет собой одну из наиболее сложных бинарных диаграмм состояния, до сих пор не изученную полностью.

Три оксида –  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_3$  – известны со времен Пелиго. Кроме них идентифицированы  $UO$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_2O_5$  и др. В настоящее время установлено, что все перечисленные оксиды, кроме закиси-окиси, не являются строго стехиометрическими и в действительности существует много нестехиометрических форм.

##### *Монооксид урана*

$UO$  был получен в виде тонкого поверхностного слоя на металлическом уране. Известно, что он обладает хрупкостью и имеет серый цвет с металлическим блеском; теоретическая плотность его составляет  $14,2 \text{ г/см}^3$ . Основная трудность получения макроколичеств  $UO$  связана с тем, что термодинамически он устойчив лишь при высоких температурах (более  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), поэтому в обычных условиях он существует в равновесии с металлическим ураном и с диоксидом. Технологического значения монооксид урана не имеет.

##### *Диоксид урана*

$UO_2$  – порошок, цвет которого меняется от коричневого до черного в зависимости от способа получения (происхождения).

Диоксид урана – это нестехиометрическое соединение, он может иметь состав от  $UO_{1,6}$  до  $UO_{2,25}$ , причем дополнительные – сверх стехиометрии – атомы кислорода удерживаются в промежутках кристаллической решетки в результате внедрения атомов кислорода в решетку  $UO_2$ .

$UO_2$  (точнее  $UO_{2 \pm x}$ ) – кристаллы со структурой типа флюорита ( $CaF_2$ ). Способность урана в форме диоксида иметь этот тип решетки подобно лантаноидам дополнительно свидетельствует о его принадлежности к III группе, в то время как оксиды Mo и W образуют

решетку типа рутила ( $\text{TiO}_2$ ), а не  $\text{CaF}_2$ . Кристаллы  $\text{UO}_2$  изоморфны с  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  и могут образовывать с ними смешанные кристаллы (что может быть использовано для приготовления смешанного топлива).

Наиболее достоверным теоретическим значением температуры плавления  $\text{UO}_2$  следует считать  $2875 \pm 45$  °С. Существенным отличием твердого диоксида от других оксидов урана является его свойство испаряться без разложения. Однако диоксид урана – весьма труднолетучее соединение: при 1300 °С давление его паров ничтожно мало и составляет  $\sim 1,6 \cdot 10^{-8}$  мм рт.ст., а при 2360 °С –  $\sim 1$  мм рт.ст.

Теоретическая плотность  $\text{UO}_2$  составляет  $10,95$  г/см<sup>3</sup>. Холодное прессование порошка  $\text{UO}_2$  при давлении  $1,4$  т/см<sup>2</sup> дает плотность изделия  $6,2$  г/см<sup>3</sup>.

Диоксид урана является полупроводником, его электропроводность составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  1/Ом·см и зависит от содержания и природы примесей.

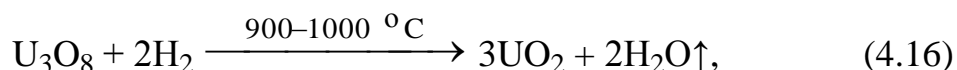
Диоксид урана термодинамически устойчив при нагревании в вакууме или в восстановительной атмосфере (водород) до 1700 °С; при более высокой температуре теряет кислород с образованием достехиометрического  $\text{UO}_2$ .

Впервые оксид получен Клапротом восстановлением природной закиси-окиси урана углеродом. Диоксид можно получить восстановлением высших оксидов урана ( $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) водородом, аммиаком, оксидом углерода или прокаливанием соединений типа  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при 700 °С:

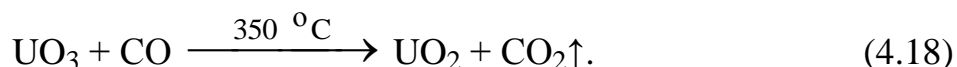


в инертной атмосфере, а также электролизом водных растворов при определенных условиях.

$\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$  быстро и полностью восстанавливаются водородом без образования промежуточных оксидов до диоксида:



Оксид углерода при 350 °С быстро восстанавливает триоксид:



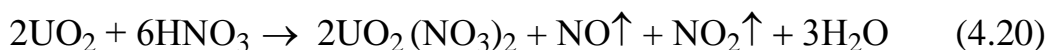
Тонкодисперсный уран (полученный, например, из гидрида) способен энергично вытеснять водород из воды с образованием диоксида.

По отношению к растворам кислот и щелочей диоксид урана является сильноосновным оксидом (подобно ThO<sub>2</sub>). Он не взаимодействует с водой до 300 °С, с трудом растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, лучше – в горячей концентрированной серной кислоте в инертной атмосфере:

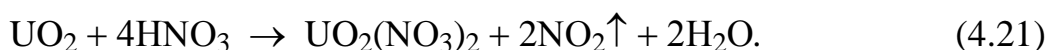


На скорость растворения UO<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> существенно влияет присутствие окислителей (HNO<sub>3</sub>, Fe<sup>3+</sup>, KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> и др.) и температура.

Медленно растворяется в азотной кислоте и в царской водке, окисляясь до уранила:



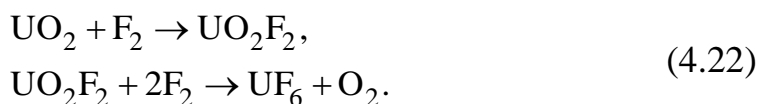
или



Щелочные и карбонатные растворы не действуют на диоксид урана (как и на оксид тория).

Особого внимания заслуживает реакция диоксида урана с воздухом. Протекание этой реакции зависит от размеров частиц UO<sub>2</sub>: очень тонкодисперсный диоксид может проявлять *пирофорные* свойства; крупные частицы UO<sub>2</sub> обычно непирофорны, но в атмосфере кислорода (на воздухе) отношение O:U растет с увеличением времени выдерживания. Диоксид урана с диаметром частиц  $d_{\text{част.}} > 0,05\text{--}0,08$  мкм может поглощать заметные количества кислорода, а при  $d_{\text{част.}} > 0,2\text{--}0,3$  мкм довольно устойчив к окислению. При повышенных температурах происходит быстрое окисление UO<sub>2</sub> до U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. По этой причине порошки UO<sub>2</sub> необходимо хранить в герметичных контейнерах.

При взаимодействии с фтором при 300–400 °С реакция идет в две стадии:

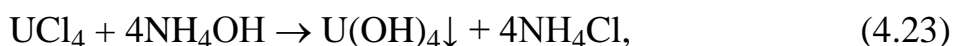


Диоксид урана интересен тем, что изделия из него при облучении не меняют своей формы. К его недостаткам относятся невысокие

плотность (концентрация делящегося материала) и теплопроводность, однако, несмотря на это, в настоящее время практически все энергетические реакторы работают на ТВЭЛлах из  $UO_2$ . Спекание таблеток для ТВЭЛлов проводят при  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода, при этом плотность диоксида приближается к теоретической.

#### *Гидраты диоксида урана*

При действии щелочей или аммиака на водные растворы солей урана (4+) образуются осадки светло-зеленого цвета ( $PP=10^{-52}$ ), которые не стабильны на воздухе и быстро превращаются в бурые осадки, представляющие собой гидраты закиси-окиси урана (происходит окисление кислородом воздуха). Во избежание окисления получать гидраты  $UO_2$  необходимо гидролизом в инертной атмосфере (продувка азотом, аргоном и др.):



При выстаивании  $U(OH)_4$  происходит «старение» осадка, он превращается в кристаллогидрат  $UO_2 \cdot 2H_2O$  (осадок черного цвета).

Гидроксид урана удобнее всего получать из солянокислых и ацетатных сред в отсутствие воздуха. Гидролиз проводят нагреванием раствора, осадок отмывают горячей водой и высушивают над серной кислотой или  $P_2O_5$ .

Кристаллический гидрат диоксида урана устойчив на воздухе и легко растворяется в кислотах. Однако влажный продукт легко окисляется на воздухе до гидратированного триоксида  $UO_3$ .

Гидратированный диоксид может быть получен и электролизом водных растворов при  $pH \sim 5$ .

#### *Закись-окись урана (октаоксид триурана)*

По внешнему виду  $U_3O_8$  представляет собой порошок от темно-зеленого до оливкового цвета. Плотность  $U_3O_8$  составляет  $8,39\text{ г/см}^3$ .

Известно 4 кристаллических модификации  $U_3O_8$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$ -модификации имеют ромбическую структуру,  $\gamma$  – гексагональную).

Подобно диоксиду закись-окись урана является полупроводником, она парамагнитна; теплоемкость ее в интервале температур  $273\text{--}373\text{ К}$  равна  $0,334\text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$ .

Закись-окись урана термодинамически устойчива в интервале температур  $(650\text{--}900)\text{ }^\circ\text{C}$ . Упругость паров диссоциации при  $745\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $P_{O_2} = 29\text{ мм рт.ст.}$ , а при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  –  $108\text{ мм рт.ст.}$ , достигая парциального давления кислорода в воздухе при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Начиная с

1000 °С закись-окись начинает диссоциировать с выделением кислорода и при температуре выше 1500 °С происходит ее превращение в диоксид.

Получают  $U_3O_8$  прокаливанием на воздухе при 800–900 °С практически всех солей урана, высших или низших оксидов урана. Скорость окисления низших оксидов урана до закиси-окиси велика.

Скорость окисления  $U_3O_8$  до триоксида очень мала, частично осуществить этот процесс можно при давлении кислорода в несколько десятков атмосфер и температурах 500–600 °С.

Температура, до которой необходимо нагреть  $UO_2$ , чтобы началось окисление его до  $U_3O_8$ , зависит от дисперсности  $UO_2$ , однако быстрое окисление в любом случае начинается со 185 °С. Схема взаимных превращений оксидов урана приведена на рис. 4.5.

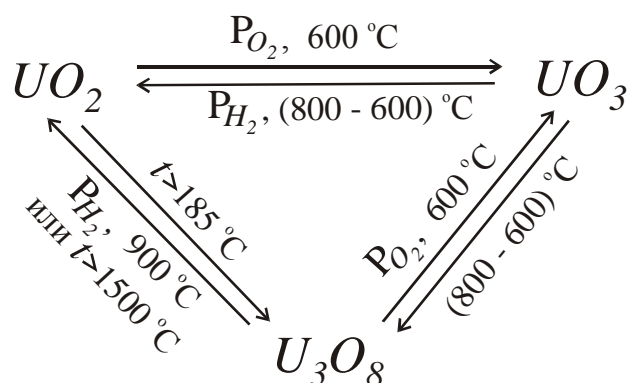


Рис. 4.5. Схема взаимных превращений оксидов урана

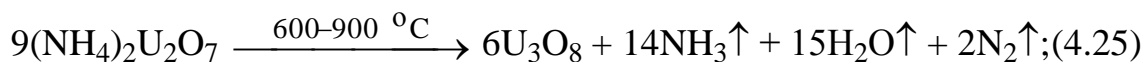
Триоксид урана начинает разлагаться на воздухе при 400–500 °С и полностью превращается в  $U_3O_8$  при 650 °С. Некоторые устойчивые аллотропные модификации  $UO_3$  разлагаются при более высокой температуре (но не более 900 °С).

Наиболее распространенными методами получения закиси-окиси урана является термическое разложение солей при 650–900 °С:

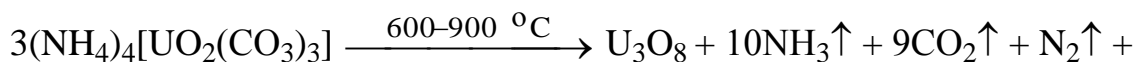
1) из нитрата уранила (денитрация):



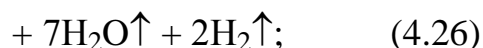
2) из диураната аммония:



3) из аммонийуранилтрикарбоната (АУТК):





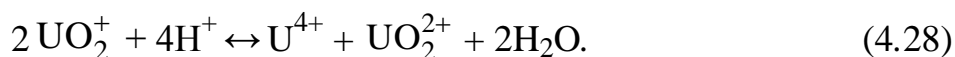


4) из пероксида урана:



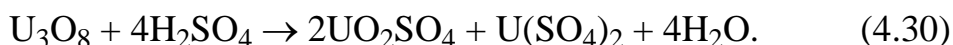
С кислотами-неокислителями закись-окись дает растворы ионов  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , т.е. казалось бы, закиси-окиси следует приписать формулу  $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$  и считать, что в  $\text{U}_3\text{O}_8$  существует два типа атомов урана. Однако рентгеноструктурные данные показывают, что все атомы урана в закиси-окиси структурно эквивалентны и в силу этого они, вероятно, несут одинаковый средний заряд ( $+5\frac{1}{3}$ ). С другой стороны, как показывают магнитные измерения, одной из валентных форм урана в  $\text{U}_3\text{O}_8$  является уран (5+), т.е. формулу можно записать как  $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ .

При растворении  $\text{U}_3\text{O}_8$  в кислотах - неокислителях в инертной атмосфере образуются ионы уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  и ураноида  $\text{UO}_2^+$ , при этом последний быстро диспропорционирует по схеме:

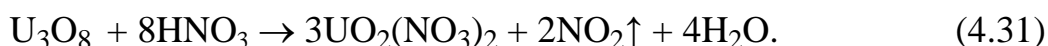


Поэтому при написании реакций следует формально рассматривать  $\text{U}_3\text{O}_8$  как  $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$ .

В разбавленных соляной и серной кислотах  $\text{U}_3\text{O}_8$  растворяется плохо, при нагревании в концентрированных кислотах – лучше:



В азотной кислоте растворяется хорошо с образованием нитрата уранила, т.е. происходит полное окисление урана:



В присутствии окислителей растворение в серной, соляной и других неокисляющих кислотах также идет с образованием соответствующих солей уранила.

При взаимодействии со фтором образуется гексафторид урана  $\text{UF}_6$ . С углеродом закись-окись урана реагирует при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием карбида  $\text{UC}$ .

Металлические кальций и магний восстанавливают  $\text{U}_3\text{O}_8$  до металла.

Этот оксид имеет важное практическое значение: во многих рудах

уран присутствует в виде  $U_3O_8$ , кроме того, закись-окись урана является конечным продуктом гидрометаллургических производств, а также является весовой формой при гравиметрическом определении урана в аналитической практике.

#### *Гидраты закиси-окиси урана*

При фотохимическом разложении оксалата уранила ( $UO_2C_2O_4$ ) образуется коричневато-фиолетовый осадок, которому приписывают формулу  $U_3O_8 \cdot xH_2O$ ; этот гидрат не кристаллизуется. Он легко превращается на воздухе до гидрата триоксида урана и далее до закиси-окиси урана.

Подобные осадки образуются из водных растворов солей уранила с концентрацией 1–5 % в присутствии мягких органических восстановителей (глюкоза, спирты, эфиры и т.д.). При сушке осадков в вакууме образуется черная масса, хорошо растирающаяся в порошок; на воздухе легко окисляется до  $UO_3$ . Гидрат закиси-окиси легко растворяется в кислотах с образованием солей урана (4+) и уранила.

#### *Триоксид урана*

$UO_3$  представляет собой оранжево-желтый порошок. Термодинамически устойчив на воздухе при температурах до  $650^\circ C$ , поэтому может быть получен окислением  $UO_2$  при температурах только до  $\sim 600^\circ C$ ; возможность получения из  $U_3O_8$  рассмотрена выше.

В зависимости от температуры процесса синтеза может быть получено 5 кристаллических форм  $UO_3$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ) и одна аморфная (А) (табл. 4.5).

В общем случае получение определенной модификации зависит от условий проведения реакции: от суммарного давления в системе, от парциального давления кислорода в системе, от температуры, а также от исходного вещества.

К получению кристаллического  $\alpha$ - $UO_3$  приводит прокаливание дигидрата пероксида урана при  $550^\circ C$ , а также прокаливание аморфного триоксида при  $500^\circ C$  и давлении кислорода 40 атм.  $\beta$ - $UO_3$  получается из диураната аммония при быстром нагревании его до  $500^\circ C$  на воздухе. Термическое разложение гексагидрата нитрата уранила при  $550^\circ C$  приводит к образованию  $\gamma$ - $UO_3$ . Нагреванием гидроксида уранила  $\beta$ - $UO_2(OH)_2$  до  $375^\circ C$  получают  $\delta$ - $UO_3$ .  $\epsilon$ - $UO_3$  можно синтезировать окислением  $U_3O_8$  озоном, атомарным кислородом или  $NO_2$ .  $\eta$ - $UO_3$  можно получить при взаимодействии металлического урана с перхлоратом лития.

Таблица 4.5

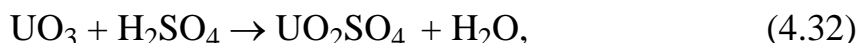
## Кристаллические формы триоксида урана

Оксид	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность г /см <sup>3</sup>	Условия получения		
				P, атм.	t, °C	Исходное соед-е.
UO <sub>3</sub> (A)	оранжевый	рентгено-аморфен	6,5			
α-UO <sub>3</sub>	бежевый	гексагональная	7,09	40	500	UO <sub>3</sub> (A)
β-UO <sub>3</sub>	оранжево-красный	моноклинная	8,25	40	550	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , α-UO <sub>3</sub>
γ-UO <sub>3</sub>	желтый	ромбическая	7,3	40	650	UO <sub>3</sub> (A); α, β, δ, ε-UO <sub>3</sub>
δ-UO <sub>3</sub>	темно-красный	кубическая	6,99			
ε-UO <sub>3</sub>	красный	неизвестна	8,54			
η-UO <sub>3</sub>	коричневый	неизвестна	–	60		

Исходным веществом для синтеза аморфного UO<sub>3</sub> может служить тщательно промытый осадок пероксида урана (прокаливание при 400 °C в токе кислорода) или диураната аммония (медленное нагревание до 400–500 °C).

Плотность UO<sub>3</sub> изменяется от 6,5 до 8,54 г/см<sup>3</sup> в зависимости от модификации. Электропроводность UO<sub>3</sub> неизмеримо мала, т.е. он является диэлектриком.

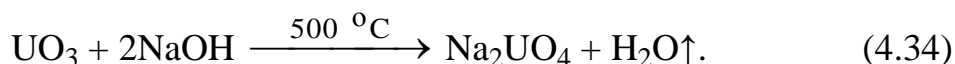
Триоксид урана амфотерен: с кислотами дает соли уранила



а действие *растворов* щелочей на соли уранила приводит к образованию полиуранатов; самые простые из них – диуранаты, например, диуранат натрия:



При *сплавлении* триоксида со щелочами образуются уранаты:



При *сплавлении* UO<sub>3</sub> с карбонатами щелочных металлов также образуются уранаты.

Взаимодействие со фтором при 300–400 °С идет в две стадии:



#### *Гидраты триоксида урана*

В настоящее время изучен ряд гидратов триоксида урана в твердом состоянии.

Дигидрат  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{UO}_5$ ) получается при действии насыщенного водяного пара на красный  $\text{UO}_3$  в интервале температур от 5 до 75 °С. Это же соединение образуется при действии воды на безводный триоксид или на моногидрат. Имеет желтый или желто-зеленый цвет и кристаллизуется в двух модификациях ( $\alpha$  и  $\beta$ ).

Моногидрат триоксида урана  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{UO}_4$  – урановая кислота) может быть получен гидратацией  $\text{UO}_3$  на воздухе при 25 °С в течение 24 часов; устойчив до 300 °С. Моногидрат кристаллизуется в виде пластинок желтого или оранжево-желтого цвета. Выделены одна аморфная и 4 кристаллические модификации.

Полугидрат триоксида ( $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или  $2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – диурановая кислота  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) – порошок оранжевого цвета, можно получить при давлении паров воды 15 мм рт.ст. в интервале температур 160–300 °С. Кроме того, этот гидрат может быть получен нагреванием пероксида урана  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде до 310–350 °С, а также гидратированием неактивного  $\text{UO}_3$  (оранжево-желтого) при 350–380 °С. При нагревании на воздухе до 200 °С полугидрат переходит в чистую закись-окись урана. Изобара гидратации триоксида урана в атмосфере паров воды (при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$  мм рт.ст.) приведена на рис. 4.6.

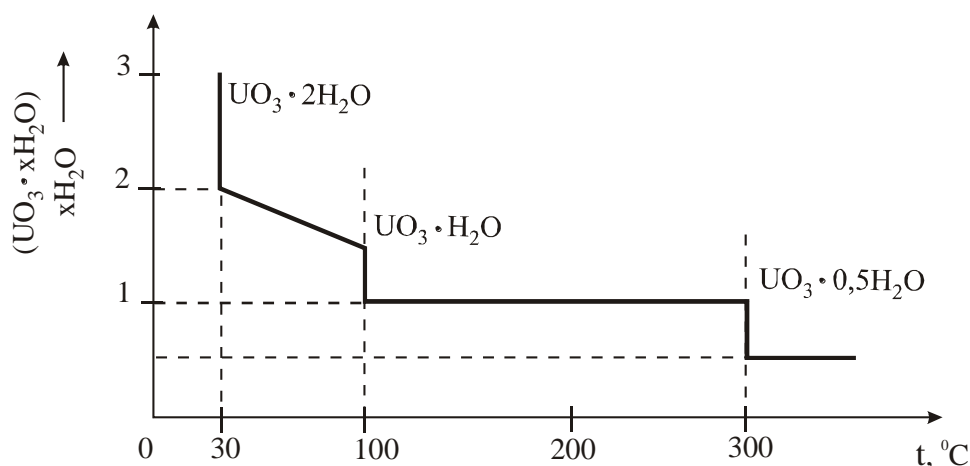


Рис. 4.6. Изобара гидратации триоксида урана при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$  мм рт.ст.

Таким образом, порошок триоксида урана необходимо хранить и транспортировать в герметичной таре, исключая контакт с парами влаги воздуха.

### 4.7.3. Пероксид урана и его гидраты

Пероксид урана осаждается при добавлении к слабокислым растворам соли уранила пероксида водорода:

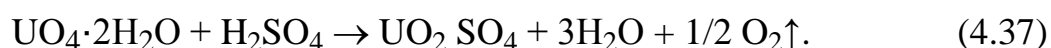


Пероксид урана выделен только в гидратированной форме. При дегидратации происходит его одновременное разложение с выделением кислорода. Свежеосажденный воздушно-сухой гидрат пероксида урана может содержать до 4-х и более молекул воды. Получены осадки состава  $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 4,5; 4; 3; 2$ . Состав пероксида и его структура зависят от условий осаждения и промывки осадка.

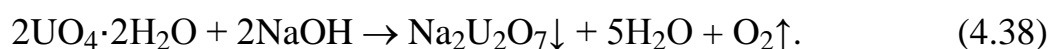
Гидраты пероксида урана имеют яркую светло-желтую окраску.

В воде и в разбавленных кислотах гидраты пероксида урана растворяются плохо. При более высоких значениях pH растворимость увеличивается; в сильноокислых растворах образуется уранил-гидропероксид-ион  $(\text{UO}_2\text{OOH})^+$ . При  $\text{pH} > 8,5$  образуются соли перурановых кислот, например,  $\text{H}_4\text{UO}_8$ . Соли этих кислот (например,  $\text{K}_4\text{UO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) устойчивы при комнатных температурах.

Гидраты пероксида хорошо реагируют с концентрированными кислотами, образуя растворы солей уранила:



Концентрированные щелочи разлагают пероксид урана с образованием нерастворимых уранатов:

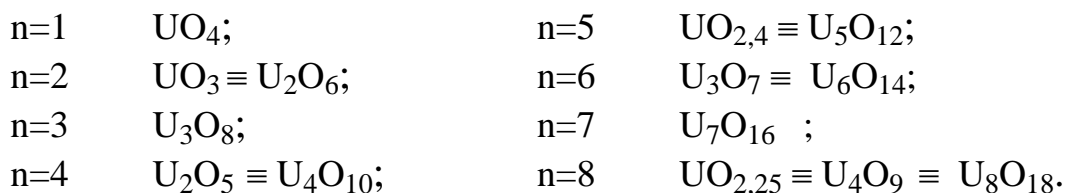


Пероксид урана имеет большое практическое значение в аналитической практике и в технологии в связи с очень низкой его растворимостью\*.

Для оксидов урана была предложена общая формула (Е.С.Макаров):  $\text{U}_n\text{O}_{(2n+2)}$ , показывающая гомологический ряд,

\* Пероксидный аффинаж урана основан на выделении труднорастворимого осадка пероксида урана из кислых растворов; в этих условиях большинство катионов металлов остаются в растворе.

начинающийся с  $UO_4$ :



Наиболее общие реакции оксидов урана приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

### Некоторые реакции UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>3</sub>

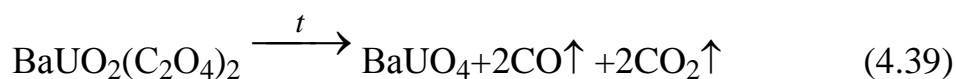
Реагент	t, °C	Продукты реакции		
		с UO <sub>2</sub>	с U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	с UO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub>	>600	не реагирует	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
CO	>350	не реагирует	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
HF <sub>газ</sub>	550	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
HBr <sub>газ</sub>	800	не реагирует	UO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
Cl <sub>2</sub>	900	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCl <sub>4</sub>	400	UCl <sub>4</sub>	UCl <sub>4</sub> – UCl <sub>5</sub>	UCl <sub>4</sub> – UCl <sub>5</sub>
F <sub>2</sub>	400	UF <sub>6</sub>	UF <sub>6</sub>	UF <sub>6</sub>

#### 4.7.4. Уранаты

Как было указано выше, триоксид урана имеет амфотерный характер и в силу этого дает два ряда солей: уранилы (UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>) и полиуранаты (M<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и т.д.), представляющие собой соли урановой (UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), диурановой (2UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) и полиурановых кислот. Уран в трех последних случаях в кристаллических решетках находится в анионной форме (уранат-ионы): UO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; U<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; UO<sub>5</sub><sup>4-</sup>.

Окончание «-ил» (уранил-ион) означает катионный оксо-ион, а окончание «-ат» (уранат-ион) – анионный оксо-ион.

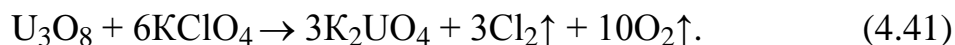
Уранаты могут быть получены из любого оксида урана в соответствующих условиях. Из UO<sub>3</sub> уранаты можно получить спеканием и сплавлением их с хлоридами металлов или со щелочами, а также прокаливанием двойных солей уранила типа Mg(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, BaUO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:



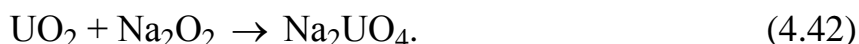
Закись-окись может быть частично превращена в уранаты спеканием с оксидами металлов:



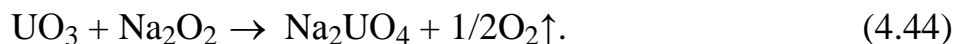
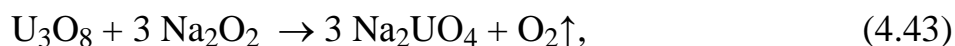
и полностью – в присутствии окислителей:



Диоксид может быть превращен в уранаты только в присутствии окислителей:



С окислителями типа  $\text{Na}_2\text{O}_2$  уранаты образуются также из  $\text{U}_3\text{O}_8$  и тем более – из  $\text{UO}_3$ :



При высоких температурах  $\text{UO}_3$  непосредственно взаимодействует с основными оксидами следующих элементов: Li, Ag, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Co, Ni, Mn, Cr, Fe, Al, V – с образованием соответствующих уранатов.

Уранаты нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах:



Уранаты являются промежуточными продуктами в технологии урана.

#### 4.7.5. Карбиды урана

Чистый углерод (графит) заметно растворяется в жидком уране. Опыты по определению растворимости проводились нагреванием металла в графитовых тиглях. При  $1350^\circ\text{C}$  (в жидком уране) за 40 минут растворимость углерода составила 0,137% масс., а при  $2000^\circ\text{C}$  за 30 мин. – 1,5 % масс.

Уран-углеродистые сплавы с высоким содержанием углерода получают путем спекания смеси порошкообразного металлического урана с избытком графита при температуре  $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$  в вакууме с предварительным прессованием шихты. Полученные сплавы негомогенны и содержат дендритные включения карбида в основной массе насыщенного раствора углерода в уране.

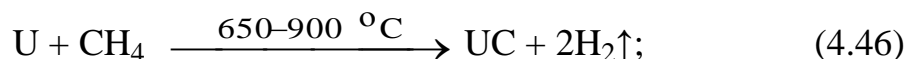
В системе U–C существуют следующие соединения:

UC ( $\delta$ -фаза),  $U_2C_3$  ( $\varepsilon$ -фаза),  $UC_2$  ( $\varepsilon$ - и  $\delta_2$ - фазы).

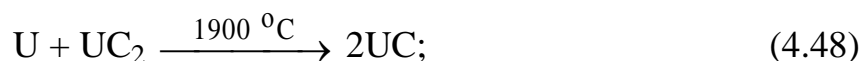
Монокарбид урана UC – серо-черное кристаллическое вещество с блестящей поверхностью,  $t_{пл.} \sim 2200\text{--}2500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{теор.} = 13,63\text{ г/см}^3$ , кристаллическая структура типа NaCl,  $\Delta H^\circ = -87,9\text{ кДж/моль}$ .

Получен монокарбид урана может быть несколькими способами:

1) взаимодействием тонкодисперсного металлического урана с метаном:

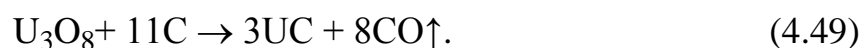


2) взаимодействием стехиометрических количеств тонкодисперсных порошков:



эти реакции проводят электродуговой плавкой в вакуумной печи ( $\sim 10^{-5}$  мм т.ст.) в охлаждаемом медном тигле с подвижным вольфрамовым электродом.

3) взаимодействием также стехиометрических количеств графита с закисью-окисью урана при температуре  $1800\text{--}2250\text{ }^\circ\text{C}$  (тоже в вакууме, спеканием):



Монокарбид при комнатной температуре устойчив.

Полуторный карбид  $U_2C_3$ . По внешнему виду – черное с металлическим блеском вещество. Кристаллическая структура – кубическая;  $\rho = 12,88\text{ г/см}^3$ ; разлагается при температурах выше  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H^\circ = -205\text{ кДж/моль}$ .

Получают его путем нагревания стехиометрических количеств урана и графита при  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  в графитовом тигле в индукционной печи. К расплавленной смеси добавляют небольшой избыток диоксида урана, т.к. диффузия углерода из материала тигля приводит к образованию дикарбида. При медленном охлаждении из расплава выкристаллизовываются большие кубические кристаллы  $U_2C_3$ .

По другому способу реакцию проводят в электродуговой печи сплавлением при  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  стехиометрических количеств моно- и дикарбидов:





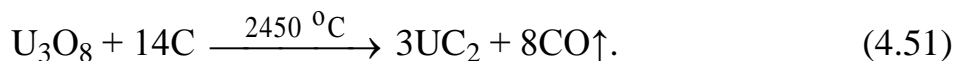
Далее температуру понижают до 1800 °С, затем со скоростью 100–150 град/мин охлаждают смесь до 1250 °С и далее медленно охлаждают до комнатной температуры.

Дикарбид урана UC<sub>2</sub> представляет собой светло-серое вещество с металлическим блеском; которое обычно имеет состав UC<sub>1,85</sub>–UC<sub>1,9</sub>.

Имеет две кристаллические модификации:  $\varepsilon \xrightarrow{1800\text{ }^\circ\text{C}} \delta_2$ . Температура плавления дикарбида урана составляет 2375±25 °С, температура кипения 4100 °С; плотность  $\rho=11,28\text{ г/см}^3$ ,  $\Delta H^\circ = -88,3\text{ кДж/моль}$ .

Впервые он был получен Муассаном в 1897 г. при нагревании в печи графитового тигля с 50 г U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и 50 г углерода (сахарного угля). Полученный таким образом продукт содержал графит.

Дикарбид урана без примеси графита получают при постепенном нагревании смеси UO<sub>2</sub> с углеродом в вакуумной печи до 2450 °С; можно так же получить из закиси-окиси по реакции:



Дикарбид урана термодинамически неустойчив при комнатной температуре ( $\Delta G^\circ_{298} = 36,8\text{ кДж/моль}$ ). При температурах более 2400 °С, вероятно, происходит медленное разложение на монокарбид и углерод.

#### *Химические свойства карбидов урана*

Свойства карбидов урана еще недостаточно изучены. Дикарбид урана является пирофорным и при растирании в агатовой ступке может воспламениться. На воздухе воспламеняется при 400 °С, а в кислороде загорается при 370 °С и сгорает с образованием закиси-окиси и оксидов углерода. UC<sub>2</sub> наиболее химически активен в ряду карбидов и наименее устойчив термически.

Карбиды урана реагируют с разбавленными HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; с концентрированными кислотами реакция идет медленно, при нагревании – энергично.

Щелочи легко разлагают карбиды урана.

Все карбиды разлагаются под действием воды при высоких температурах. При их гидролизе помимо водорода, образуются метан, этан, а также твердые и жидкие углеводороды. Дикарбид реагирует намного энергичнее, нежели монокарбид. Уран в процессе гидролиза переходит в зеленый гидроксид урана.

На воздухе UC<sub>2</sub> разлагается в течение недели, по-видимому, в результате гидролиза. При температуре 1100 °С реагирует с азотом с образованием нитридов урана.

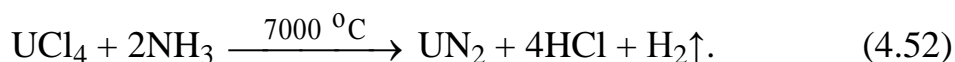
Со фтором карбиды урана реагируют при слабом нагревании со взрывом; при  $t > 350\text{ }^\circ\text{C}$  воспламеняются также в хлоре и в бrome, при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  реагируют с иодом.

В парах серы карбиды урана сгорают с образованием сульфидов урана и сероуглерода.

#### 4.7.6. Нитриды урана

В системе уран–азот известно 4 фазы: UN;  $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ ;  $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ ;  $\text{UN}_2$  ( $\text{UN}_{1,9}$ ).

Взаимодействие урана с азотом при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию нитридов; кроме того, нитрид может быть получен при взаимодействии некоторых с аммиаком:



По внешнему виду нитриды описаны как черно-бурые, серо-стальные, темно-серые или черные порошки. Плотность, температуры плавления и кипения нитридов урана приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Нитрид	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , $^\circ\text{C}$
UN	14,32	2850
$\text{U}_2\text{N}_3$	11,24	–
$\text{UN}_2$	11,73	2650

Оба высших нитрида термически менее устойчивы по сравнению с моонитридом и при температурах выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  переходят в последний.  $\text{U}_2\text{N}_3$  теряет азот в вакууме уже при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Высшие нитриды восстанавливаются водородом. Нитриды легко окисляются: на воздухе при  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  воспламеняются и сгорают с образованием  $\text{UO}_3$  или  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Нитриды медленно окисляются концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; не взаимодействуют с горячими или холодными  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; разлагаются расплавами щелочей.

Теплопроводность и плотность моонитрида урана больше, чем у  $\text{UO}_2$ , поэтому он рассматривается как потенциальное ядерное топливо для реакторов-размножителей.

Монокарбид и моонитрид урана являются наиболее перспективными видами ядерного топлива, что в основном обусловлено их большей плотностью по сравнению с диоксидом урана.

#### 4.7.7. Галогениды урана

Уран легко реагирует со всеми галогенами с образованием соответствующих галогенидов урана.

##### *Фториды урана*

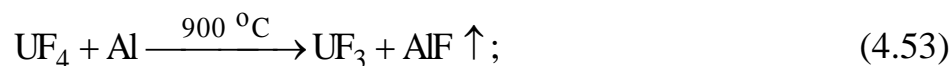
К настоящему времени получены и описаны 6 фторидов урана:  $UF_3$ ,  $UF_4$ ,  $U_4F_{17}$ ,  $U_2F_9$ ,  $UF_5$ ,  $UF_6$ . Первые пять фторидов считаются нелетучими, а гексафторид – летуч.

Среди фторидов наибольшее значение имеют  $UF_4$  и  $UF_6$ .

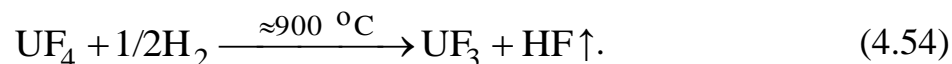
Трифторид урана  $UF_3$  – нелетучее твердое вещество, весьма сходное с аналогичными фторидами РЗЭ (изоструктурен с  $LnF_3$ ). По внешнему виду представляет собой коксообразную массу серого цвета, которая при близком рассмотрении (под микроскопом) состоит из небольших кристаллов пурпурного цвета.

Может быть получен следующими способами:

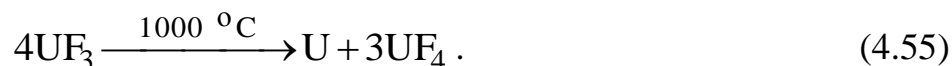
– восстановление  $UF_4$  стехиометрическим количеством алюминия, при этом образуется летучий монофторид алюминия:



– восстановление  $UF_4$  особо чистым водородом:



При нагревании свыше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   $UF_3$  диспропорционирует:



Трифторид урана устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе сначала превращается в оксофторид, а при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  – в закись-окись урана.

В воде практически не растворяется, но при нагревании до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  окисляется и гидролизуется с образованием уранилфторида  $UO_2F_2$ .

В разбавленных холодных кислотах растворяется медленно. Хорошо растворяется в смеси азотной и борной кислот.  $UF_3$  можно восстановить до металла кальцием или магнием, но на практике это не используется.

Тетрафторид урана  $UF_4$  – твердое нелетучее кристаллическое вещество зеленого цвета. Цвет (отенок) его зависит от условий получения (может быть зеленовато-голубым, изумрудно-зеленым, темно-зеленым).

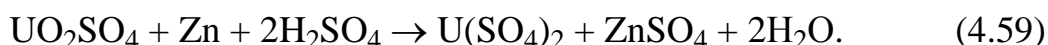
Температура плавления  $\text{UF}_4$  составляет  $1036^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 1417^\circ\text{C}$ ; плотность  $6,7 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta H^\circ = -1875 \text{ кДж/моль}$ ; изоморфен с  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{PuF}_4$ ,  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{ZrF}_4$ ; давление паров описывается уравнениями:

$$\lg P_{\text{UF}_4 \text{ мм.рт.ст}} (\text{мв}) = 12,945 - \frac{16140}{T} \quad (875 - 950^\circ\text{C}); \quad (4.56)$$

$$\lg P_{\text{UF}_4 \text{ мм.рт.ст}} (\text{ж}) = 8,003 - \frac{10000}{T} \quad (> 1100^\circ\text{C}). \quad (4.57)$$

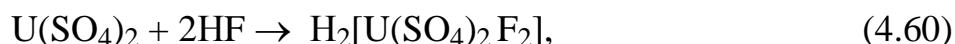
Тетрафторид урана может быть получен осаждением из водных растворов солей урана (4+) плавиковой кислотой («мокрый» способ) или взаимодействием различных соединений урана (4+) с газообразными фторирующими реагентами–неокислителями при высоких температурах («сухой» способ).

При получении  $\text{UF}_4$  из водных растворов сначала уранил-ион  $\text{UO}_2^{2+}$  восстанавливают в растворе до  $\text{U}^{4+}$  и затем проводят осаждение 70%-ной плавиковой кислотой. С этой целью в качестве исходного материала используется, как правило, закись-окись урана:

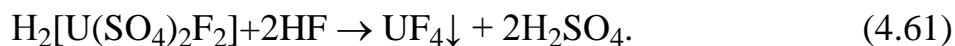


В промышленных условиях используют электрохимическое восстановление уранила.

Механизм реакции осаждения тетрафторида урана довольно сложен и протекает в две стадии: на первой стадии при медленном добавлении плавиковой кислоты образуется растворимый комплекс:



который при добавлении плавиковой кислоты переходит в тетрафторид урана:



Комплекс, образующийся на первой стадии, при стоянии может медленно разрушаться:



поэтому для полноты осаждения до начала образования осадка необходимо добавить более двух моль  $\text{HF}$  на 1 моль сульфата урана.

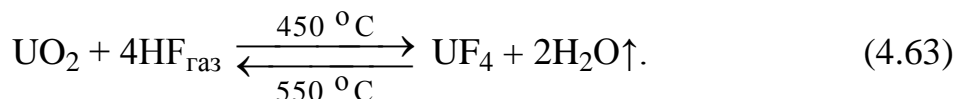
В зависимости от температуры во время осаждения могут образо-

вываться различные кристаллогидраты:

- при 20 °С –  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$  – труднофильтруемый зеленый аморфный осадок;
- при 40–60 °С –  $UF_4 \cdot 1,5H_2O$ ;
- при 90–100 °С –  $UF_4 \cdot 0,5H_2O$  – крупные бирюзовые хорошо фильтрующиеся кристаллы.

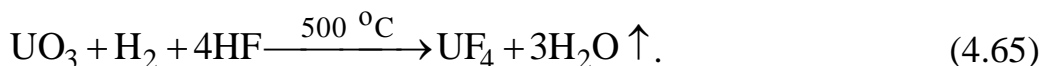
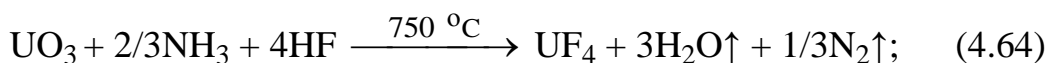
Полная дегидратация может быть достигнута прокаливанием осадков при температуре 450 °С в атмосфере сухого газообразного фтороводорода. Такой метод не исключает образования оксосоединений в результате процессов частичного окисления или гидролиза.

Присутствие оксидных соединений в  $UF_4$  делает его непригодным для производства металлического урана. Поэтому безводный  $UF_4$  удобнее получать обработкой урановых соединений газообразными фторирующими агентами при повышенных температурах, в промышленных условиях используется реакция взаимодействия диоксида урана с газообразным фтороводородом:

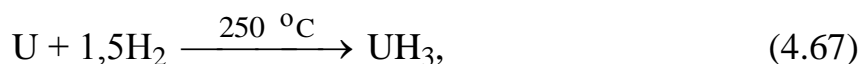


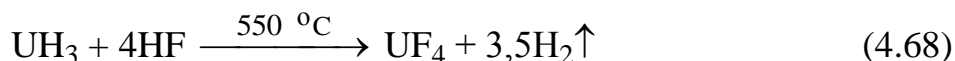
Равновесие этой реакции необходимо смещать вправо добавлением большого избытка фтороводорода в проточных условиях, вытесняя из зоны реакции пары воды для подавления реакции гидролиза. Это, кстати, и объясняет необходимость ведения процесса дегидратации тетрафторида урана, полученного осаждением из водных растворов, в проточной атмосфере безводного HF.

Тетрафторид высокой степени чистоты может быть получен в одну стадию и из  $U_3O_8$  или из  $UO_3$  гидрофторированием в восстановительной атмосфере:



С хорошим выходом получается  $UF_4$  при гидрофторировании металлического урана или гидрида урана:

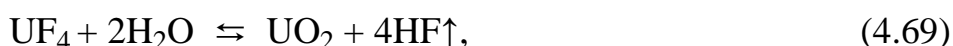




Этот метод используется, как правило, в препаративных целях.

Описан также ряд методов получения  $\text{UF}_4$  взаимодействием оксидов урана с фреонами ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и др.).

По химическим свойствам  $\text{UF}_4$  – устойчивое, весьма неактивное, негигроскопичное соединение.  $\text{UF}_4$  плохо растворим ( $0,32 \cdot 10^{-3}$  М, т.е. около 110 мг/л при 25 °С). При температуре выше 500 °С легко гидролизуется водяным паром:



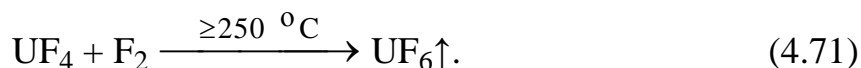
при этом константа гидролиза увеличивается с ростом температуры. В этой связи, как указано выше, для подавления гидролиза сушку осадка тетрафторида необходимо проводить в токе фтороводорода, вытесняя из зоны реакции образующиеся водяные пары. Это особенно важно для металлотермического способа получения металлического урана, когда кристаллогидратная или гигроскопическая вода может бурно взаимодействовать с восстановителями – металлическим кальцием или магнием.

Тетрафторид урана устойчив на воздухе до температуры 200 °С. Прокаливание на воздухе приводит к образованию закиси-оксида. С кислородом при 800 °С и более взаимодействует по реакции:



Интенсивно эта реакция идет при 900–1000 °С, что затрудняет ее технологическое использование. Кроме того, при температурах более 900 °С в продуктах накапливается закись-окись урана (вследствие термического разложения уранилфторида). Выход по гексафториду не превышает 50% от теоретического, поэтому эта реакция синтеза  $\text{UF}_6$  без применения доростоящего элементного фтора не нашла практического применения.

С хлором тетрафторид урана взаимодействует слабо даже при 700 °С. Фтор при температуре выше 250 °С реагирует с тетрафторидом по реакции:

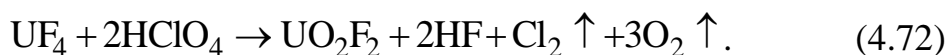


Это один из промышленных способов получения гексафторида урана.

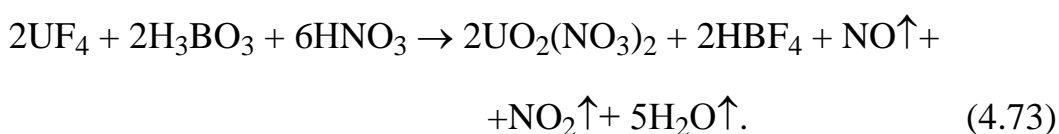
Разбавленные неокисляющие кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) при комнатной температуре почти не действуют на  $\text{UF}_4$ , при повышении

концентрации кислоты и особенно температуры растворимость возрастает (образуются соли U(4+) соответствующих кислот:  $UCl_4$ ,  $U(SO_4)_2$ ...).

Хорошо растворяется в кислотах-окислителях и в растворах в присутствии окислителей (образуется  $UO_2^{2+}$ ). Лучший растворитель для  $UF_4$  – дымящая хлорная кислота  $HClO_4$  (окисляющая):



Растворению  $UF_4$  (в том числе и в неокисляющих кислотах) способствуют комплексообразователи, связывающие фторид-ионы ( $SiO_2$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), и борная кислота ( $H_3BO_3$ ):

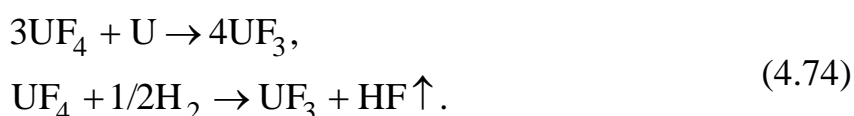


В присутствии плавиковой кислоты растворимость тетрафторида урана из кислых растворов снижается.

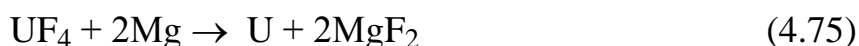
Растворы щелочей, аммиака и соды при нагревании превращают  $UF_4$  в  $U(OH)_4$  – нерастворимый, но легко вскрываемый кислотами.

При взаимодействии  $UF_4$  с карбонатом и оксалатом аммония образуются растворимые комплексные соединения. Вообще, для  $U^{4+}$ , имеющего высокий заряд и небольшой ионный радиус (0,93 Å), характерны реакции комплексообразования.

Водород и металлический уран при 1000 °С восстанавливают тетрафторид лишь до трифторида:



Щелочные и щелочноземельные металлы восстанавливают его до металла:

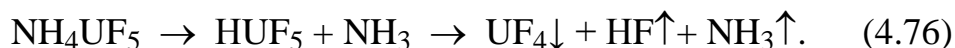


– на этой реакции основан промышленный металлотермический способ получения металлического урана.

С фторидами щелочных металлов  $UF_4$  образует ряд двойных солей состава:  $MeUF_5$ ,  $Me_2UF_6$ ,  $Me_3UF_7$  и т.д. Системы  $NaF-UF_4$  и  $KF-UF_4$  имеют низкотемпературные эвтектические смеси и могут быть использованы в качестве расплавов электролитов для получения металлического

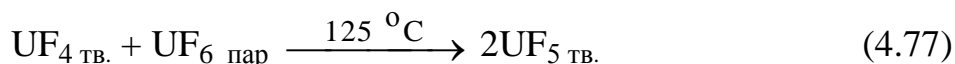
урана электролитическим методом.

Интерес представляет двойная соль  $\text{NH}_4\text{UF}_5$ : при осаждении урана (4+) плавиковой кислотой с фторидом аммония образуется безводная соль, которая при последующем разложении ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) дает безводный тетрафторид урана (подобно тетрафториду тория):



Тetraфторид урана применяется в промышленности в качестве исходного соединения при получении металлического урана и гексафторида урана.

Пентафторид и промежуточные фториды урана ( $\text{UF}_5$ ;  $\text{U}_2\text{F}_9$ ;  $\text{U}_4\text{F}_{17}$ ). В 1951 г. Гроссэ предложил реакцию сопропорционирования для получения пентафторида:



Детальное изучение этой реакции показало, что в зависимости от условий может образоваться  $\alpha$  или  $\beta$ -форма  $\text{UF}_5$  или промежуточные фториды  $\text{U}_2\text{F}_9$  и  $\text{U}_4\text{F}_{17}$  (табл. 4.8).

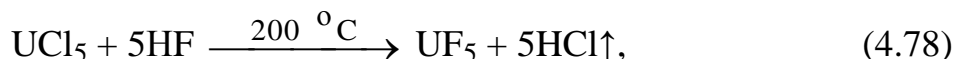
Таблица 4.8

**Зависимость состава продуктов реакции сопропорционирования от температуры и давления гексафторида урана**

Температура, $^\circ\text{C}$	100	200	320
$P_{\text{UF}_6}$ , мм рт.ст.			
17,7	–	$\text{U}_2\text{F}_9$	$\text{U}_4\text{F}_{17}$
120–140	$\beta\text{-UF}_5$	$\alpha\text{-UF}_5$	$\text{U}_2\text{F}_9$

Эти фториды также могут образовываться при взаимодействии конструкционных материалов с парами гексафторида урана, например, они обнаружены в продуктах коррозии материалов в диффузионных агрегатах и в газовых центрифугах при разделении изотопов урана.

Пентафторид урана можно получить и по другому способу, предложенному Руффом и Хейнцельманом:



при этом необходимо удалять образующийся хлороводород.

Кроме того, пентафторид может быть получен фторированием в дефиците фтора ( $t = 150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ ):





$\alpha$ -форма  $UF_5$  имеет серовато-белый цвет, имеет тетрагональную сингонию;  $\rho = 5,81 \text{ г/см}^3$ ;  $\Delta H^0 = -2026,7 \text{ кДж/моль}$ ;  $t_{пл.} = 348 \text{ }^\circ\text{C}$  (в равновесии с собственной газовой фазой –  $UF_6$ ). Давление пара  $UF_6$  над  $\alpha$ - $UF_5$  описывается следующими уравнениями:

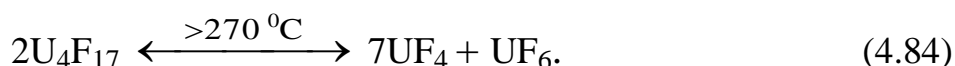
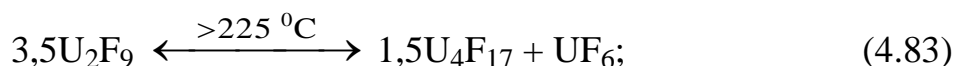
$$\text{над твердым } UF_5 \quad P_{UF_6(ТВ)} \text{ (мм рт.ст.)} = 7,634 - \frac{2942}{T}; \quad (4.80)$$

$$\text{над жидким } UF_5 \quad P_{UF_6(ТВ)} \text{ (мм рт.ст.)} = 9,819 - \frac{5388}{T}. \quad (4.81)$$

$\beta$ -форма  $UF_5$  имеет бледно-желтый цвет, кристаллизуется также в тетрагональной сингонии; его плотность составляет  $6,45 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta H^0 = -2032 \text{ кДж/моль}$ ; устойчива до температуры  $398 \text{ К}$ . Переход  $\alpha$ - $UF_5$  в  $\beta$ - $UF_5$  происходит при температуре  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ .

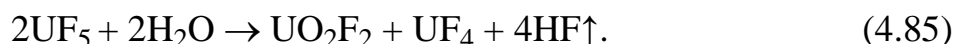
Промежуточные фториды урана  $U_2F_9$  и  $U_4F_{17}$  представляют собой вещества черного цвета и имеют плотность  $7,06$  и  $6,94 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Пентафторид и промежуточные фториды урана при нагревании проявляют склонность к диспропорционированию:



При умеренных температурах промежуточные фториды достаточно устойчивы: так, при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$   $P_{UF_6}$  над  $U_4F_7$  составляет  $1,5 \text{ мм рт.ст.}$ , а над  $UF_5 \sim 315 \text{ мм рт.ст.}$

Характерным свойством промежуточных фторидов является их гидролиз, сопровождающийся диспропорционированием. Пентафторид гидролизуется парами влаги воздуха и водой почти так же быстро, как и гексафторид урана:



Соединение  $U_2F_9$  более устойчиво (в воде окраска продукта сохраняется около часа), а  $U_4F_{17}$  еще менее реакционноспособен. Таким образом, гидролитическая способность увеличивается в ряду:



Образование промежуточных фторидов используют в технологии для улавливания  $UF_6$  из отходящих газов гексафторидного производства.

Гексафторид урана  $UF_6$ . Существование  $UF_6$  впервые отметил Дигге в 1880 г. Впервые  $UF_6$  получен в 1909 году Руффом и Хейнцельманом. В настоящее время большое значение он получил в процессах разделения изотопов урана как единственное летучее соединение урана для обогащения делящимся изотопом ураном-235.

При нормальных условиях гексафторид урана представляет собой бесцветные кристаллы; плотность твердого при  $25\text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = 5,06\text{ г/см}^3$ , при  $62\text{ }^\circ\text{C}$  –  $4,87\text{ г/см}^3$ , плотность жидкого при  $69\text{ }^\circ\text{C}$  –  $3,6\text{ г/см}^3$ . При нормальных условиях  $UF_6$  возгоняется без плавления, температура сублимации  $t_{\text{субл.}} = 56,5\text{ }^\circ\text{C}$ ; температура плавления составляет  $t_{\text{пл.}} = 64,052\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении собственных паров 1134 мм рт.ст. (это параметры тройной точки  $UF_6$ ). Диаграмма состояния гексафторида урана приведена на рис. 4.7.

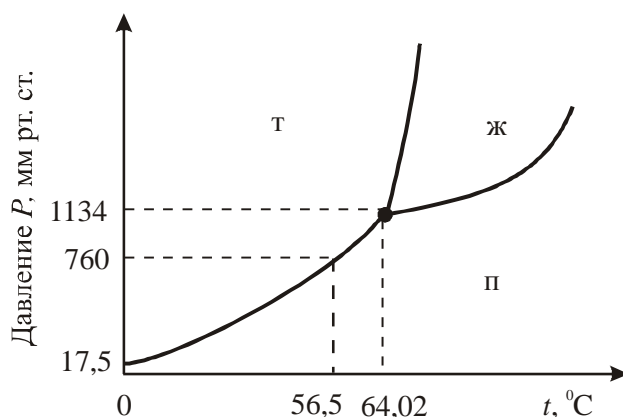


Рис. 4.7. Диаграмма состояния гексафторида урана

Строение молекулы  $UF_6$  – правильный октаэдр Газообразный гексафторид урана подчиняется законам идеальных газов, что является очень удобным при расчетах газовых потоков.

В соответствии с положением тройной точки гексафторид урана в жидком состоянии может существовать только при давлении выше 1134 мм рт.ст. (~1,5 атм) и температурах более  $64,05\text{ }^\circ\text{C}$ .

Давление насыщенного пара гексафторида может быть определено из уравнений:  
над твердым ( $0\text{--}64\text{ }^\circ\text{C}$ ):

$$P_{UF_6(тв)} \text{ (мм рт.ст.)} = 21,871 - 3,77962 \cdot \lg T - \frac{3123,479}{T}; \quad (4.87)$$

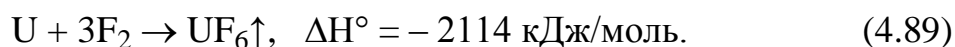
над жидким (64–85°C):

$$P_{\text{UF}_6(\text{ж})} (\text{мм рт.ст.}) = 18,6003 - 3,72662 \cdot \lg T - \frac{2065,679}{T}. \quad (4.88)$$

При 0 °С упругость пара UF<sub>6</sub> составляет 17,5 мм рт.ст. (для сравнения – у воды при 20 °С давление насыщенного пара составляет 18 мм рт.ст.).

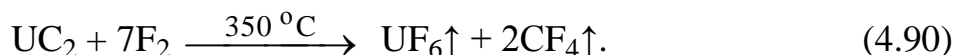
Известно много способов получения гексафторида урана, основанных на прямом и косвенном применении фтора и на реакциях диспропорционирования. При фторировании наибольший интерес представляют способы, связанные с наименьшими затратами фтора.

В ранних работах Руфф описывает реакцию:



Эта реакция из всех известных является одной из наиболее экзотермичных. Для начала реакции необходим подогрев, далее реакция становится трудноуправляемой вследствие большого теплового эффекта в сочетании с низкой теплопроводностью газовой фазы.

Руфф получил гексафторид урана и из карбида:



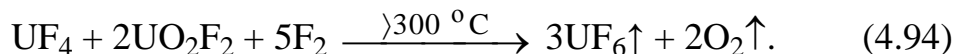
Промышленными способами получения UF<sub>6</sub> являются следующие:



или непосредственным фторированием закиси-окиси:

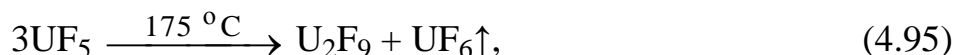


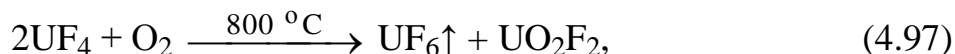
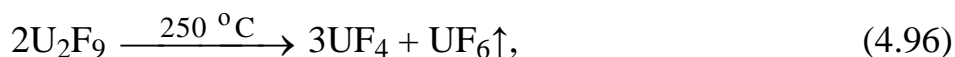
Можно предварительно провести реакцию гидрофторирования U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>:



Рядом исследований показана возможность применения в качестве фторирующих реагентов фторидов галогенов (ClF<sub>3</sub>; BrF<sub>3</sub>; BrF<sub>5</sub>; IF<sub>7</sub>), являющихся сильнейшими фторирующими окислителями.

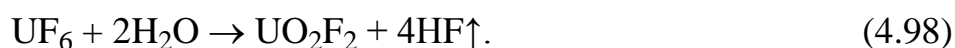
Представляют интерес и другие методы без применения фтора:





однако на практике они не применяются, либо используются в препаративных целях.

Гексафторид урана является умеренным окислителем и фторирующим реагентом. Прежде всего, с точки зрения техники обращения с ним, следует отметить отношение к воде. Гексафторид урана энергично реагирует с водой и ее парами, уже при комнатной температуре мгновенно гидролизуется влагой воздуха:

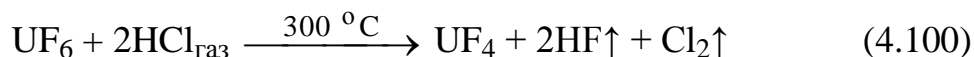


С сухим воздухом, с кислородом, с азотом он не взаимодействует, устойчив также к действию других свободных галогенов и к  $\text{CO}_2$ .

При высоких температурах восстанавливается водородом:



Хлороводород взаимодействует с гексафторидом при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием промежуточных фторидов, а при более высокой температуре ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) образуется тетрафторид урана:

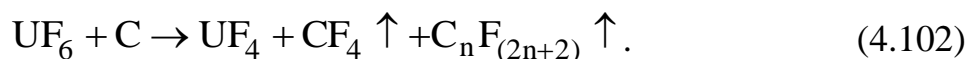


Аналогично протекает реакция с бромистым водородом.

Аммиак реагирует с гексафторидом урана уже при  $(-70)\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{NH}_4\text{UF}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{N}_2$ :



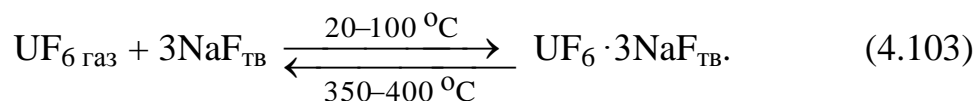
Реакция  $\text{UF}_6$  с аморфным углеродом идет с образованием  $\text{UF}_4$ ,  $\text{CF}_4$  и фторидов углерода:



С органическими соединениями взаимодействует с образованием фтороводорода и фтороуглеродов. Растворы  $\text{UF}_6$  в хлорированных углеводородах ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и т.п.) устойчивы в течение нескольких недель, а растворы во фтороуглеродах исключительно стойки.

$\text{UF}_6$  активно реагирует почти со всеми металлами, образуя на их поверхности прочные фторидные пленки, которые препятствуют дальнейшей реакции, т.е. являются пассивирующими.

При температурах 20–100 °С гексафторид урана взаимодействует с AgF и с фторидами щелочных металлов (за исключением LiF) с образованием комплексов:



Эти процессы являются обратимыми и используются для избирательного улавливания гексафторида из газовых потоков с последующей десорбцией чистого UF<sub>6</sub> в газовую фазу.

Уранилфторид UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – это вещество светло-желтого цвета; плотность его составляет 6,37 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления неизвестна, поскольку при нагревании он разлагается с образованием U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Для получения чистого уранилфторида UO<sub>3</sub> или UO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O растворяют в стехиометрическом количестве плавиковой кислоты и полученный раствор упаривают досуха. Полученные таким образом кристаллы представляют дигидрат UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Уранилфторид трудно кристаллизуется, образуя при концентрировании вязкую сиропообразную массу, поэтому раствор упаривают досуха при 200 °С, получая безводный UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Уранилфторид можно получить и реакцией по типу газ–твердое:

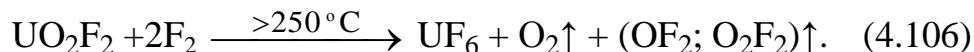


Безводный уранилфторид растворим в воде и в спирте: растворимость в воде при 25 °С составляет 65,6 % масс., при 100 °С – 74,1 % масс. В плавиковой кислоте растворимость с ростом температуры падает, при нагревании может происходить кристаллизация UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

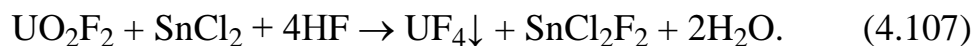
При нагревании выше 600 °С восстанавливается водородом:



При взаимодействии со фтором превращается в гексафторид:



В водных растворах UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> восстанавливается до 4-хвалентного с помощью Sn<sup>2+</sup>, спиртов и глюкозы:



Уранилфторид является координационно-ненасыщенным соединением, поэтому дает большое число двойных солей типа NaUO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>;

$K_3(UO_2)_2F_7$ ;  $K_5(UO_2)_2F_9$ ;  $Me_3UO_2F_5$  ( $Me = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+$ ).

С аммиаком уранилфторид образует аммиакаты типа  $UO_2F_2 \cdot 3NH_3$  – вещество оранжево-красного цвета. С некоторыми органическими основаниями дает комплексные соединения.

### *Хлориды, бромиды, иодиды урана*

В табл. 4.9 приведены некоторые свойства других галогенидов урана.

Таблица 4.9

Физические свойства хлоридов, бромидов и иодидов урана

Галогенид	цвет	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$
$UCl_3$	оливково-зеленый	835	1657	5,5
$UCl_4$	темно-зеленый	590	789	4,87
$UCl_5$	красно-коричн.	диспропорц.	–	3,81
$UCl_6$	черн. или темно-зеленый	177,5	550	3,59
$UO_2Cl_2$	ярко-желтый	578	–	–
$UBr_3$	темно-красн.	730–755	1537	6,55
$UBr_4$	темно-коричн.	519	761	5,35
$UBr_5$	темно-коричн.	разл.	–	–
$UI_3$	черн.	766	757	6,76
$UI_4$	черн.	506	–	–

### *Хлориды урана*

К настоящему времени известно 4 бинарных соединения урана с хлором:  $UCl_3$ ,  $UCl_4$ ,  $UCl_5$ ,  $UCl_6$ .

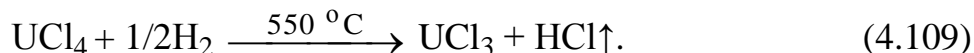
*Трихлорид урана  $UCl_3$*  – при нормальных условиях порошок оливково-зеленого цвета, при  $t > 300^\circ C$  он становится красно-коричневым, а при  $t > 450^\circ C$  – пурпурным, при этом изменение окраски обратимо.

Давление паров трихлорида урана описывается уравнением:

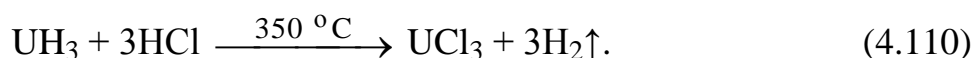
$$P_{\text{UCl}_3(\text{тв})} (\text{мм рт.ст.}) = 10,00 - \frac{12000}{T} \quad (4.108)$$

и при 1000 К (727 °С) составляет  $\sim 10^{-2}$  мм рт.ст.

Наиболее удобным методом синтеза является восстановление тетрахлорида урана металлами, образующими летучие хлориды (алюминием, цинком), или водородом:



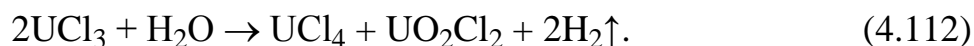
Наряду с этим может быть использована реакция:



По химическим свойствам  $\text{UCl}_3$  является сильным восстановителем как в твердом состоянии, так и в растворах (растворимость при 0 °С составляет 3–4,8 моль/л); он неустойчив по отношению к влаге и кислороду, окисляется кислородом воздуха до хлорида уранила:



Во влажном воздухе не расплывается, но быстро гидролизуется с одновременным окислением до уранилхлорида. В воде гидролизуется (растворы устойчивы до  $\sim 0$  °С) по реакции:



При 250 °С легко реагирует с хлором:

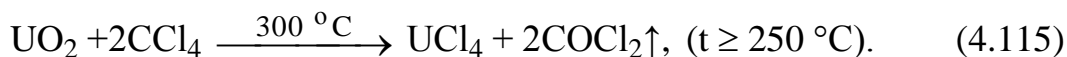


При высоких температурах в вакууме диспропорционирует:

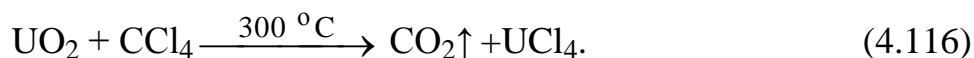


Тетрахлорид урана  $\text{UCl}_4$  – темно-зеленый порошок, в тонкоизмельченном состоянии – светло- или оливково-зеленый; его плотность  $4,87 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл.}} = 590$  °С,  $t_{\text{кип.}} = 789$  °С (при этом не наблюдается заметного разложения). Расплав  $\text{UCl}_4$  электропроводен, поэтому может быть использован для электролитического получения металлического урана из расплавов.

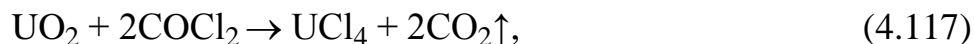
Может быть получен действием на диоксид урана различных хлорирующих реагентов:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  или взаимодействием порошка урана с хлором.



Параллельно с ней протекает реакция (с малой скоростью):



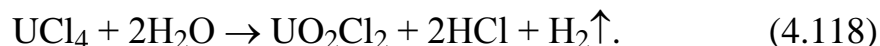
Образующийся фосген также взаимодействует с  $\text{UO}_2$ :



но скорость последней реакции много меньше, чем основной, поэтому в закрытой системе (автоклаве) фосген накапливается в газовой фазе. При температурах более  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в продуктах реакции появляются промежуточные оксохлориды  $\text{UOCl}_2$  и  $\text{UOCl}_3$ .

$\text{UCl}_4$  хорошо растворим в воде, в сильнополярных растворителях (этанол, метанол, ацетон, пиридин), но не растворяется в жидком хлоре, малополярных растворителях (бензол, хлороформ, эфир). Образует большое количество комплексных соединений. С жидким аммиаком образует аммиакат  $\text{UCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$  (зеленовато-белое вещество).

При нормальных условиях весьма гигроскопичен, при этом поглощение влаги сопровождается гидролизом:



На воздухе при повышенных температурах ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) легко окисляется:



Щелочные и щелочно-земельные металлы восстанавливают его до металла:



В целом тетрахлорид урана более устойчив, чем  $\text{UCl}_3$ .

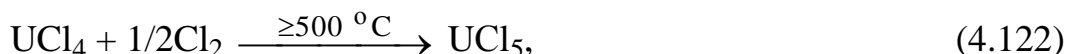
Пентахлорид урана  $\text{UCl}_5$  представляет собой красно-коричневый порошок плотностью  $3,81\text{ г/см}^3$ . Температура плавления его неизвестна вследствие термического разложения и диспропорционирования уже при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (с заметной скоростью реакция протекает при температурах более  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):



при этих температурах процесс разложения для смещения равновесия необходимо проводить в вакууме для удаления образующегося  $\text{UCl}_6$ .

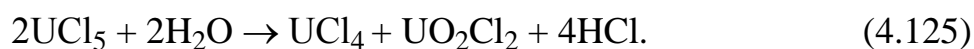


Может быть получен по реакциям:



(Взаимодействие с жидким тетрахлоридом углерода ( $t_{\text{кип.}} = 76^\circ\text{C}$ ) проводят в автоклаве.)

Химически пентахлорид урана довольно активен, быстро разлагается водой:



При действии жидкого безводного фтороводорода превращается в пентафторид урана.

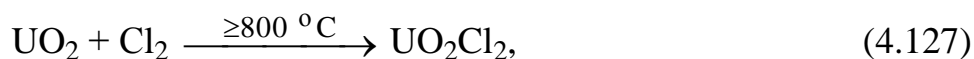
Гексахлорид урана  $\text{UCl}_6$  – трудно синтезируемое (с количественным выходом) соединение; образует черные или темно-зеленые кристаллы ( $t_{\text{пл.}} \approx 177^\circ\text{C}$ ). Может быть получен диспропорционированием  $\text{UCl}_5$  или действием хлора на пентахлорид урана:



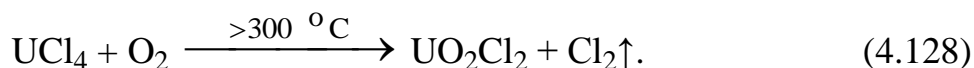
Гексахлорид урана крайне неустойчив в присутствии влаги и бурно гидролизуется водой с образованием уранилхлорида и хлористого водорода.

Уранилхлорид  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  – ярко-желтое кристаллическое вещество ( $t_{\text{пл.}} = 578^\circ\text{C}$ ); гидраты имеют зеленоватый оттенок и ярко флюоресцируют.

Получен может быть хлорированием диоксида урана (с низким выходом):



или по легко протекающей реакции:



Гидраты уранилхлорида получают при медленном выпаривании растворов уранилхлорида. Уранилхлорид может быть получен также растворением  $\text{UO}_3$  в соляной кислоте. Как безводная, так и гидратированные формы уранилхлорида очень гигроскопичны и на

воздухе быстро превращаются в вязкие растворы. Хорошо растворимы в воде (77 % масс. при 25 °С в пересчете на безводный  $UO_2Cl_2$ ).

$UO_2Cl_2$  легко разлагается при повышенных температурах, поэтому температура его плавления неизвестна. Прокаливание на воздухе приводит к образованию закиси-окиси урана:

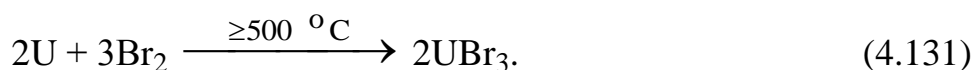
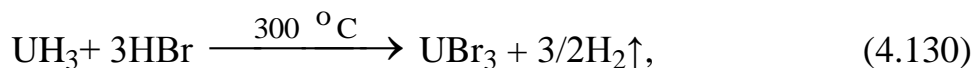


Кроме уранилхлорида известны другие оксохлориды урана (3+; 4+ и 5+):  $UOCl$  – монооксомонохлорид;  $UOCl_2$  – монооксодихлорид;  $UOCl_3$  – монооксотрихлорид.

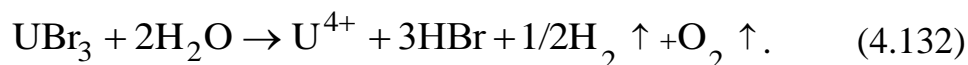
### *Бромиды урана*

В системе уран – бром известно три бромида:  $UBr_3$ ,  $UBr_4$  и  $UBr_5$ .

Трибромид урана  $UBr_3$  – вещество темно-красного цвета с температурой плавления 730 °С, плотность – 6,55 г/см<sup>3</sup>, он более гигроскопичен по сравнению с  $UCl_3$  и обладает большой растворимостью; получен может быть по реакциям:



Трибромид урана гидролизуеться в воде с окислением до состояния U (4+) с выделением водорода:



В вакууме при температуре более 900 °С диспропорционирует:



Тетрабромид урана  $UBr_4$  – гигроскопичное, хорошо растворимое вещество темно-коричневого цвета; в водных растворах в значительной степени гидролизовано. Температура его плавления по различным данным составляет от 519 до 590) °С;  $t_{\text{кип.}} = 761$  °С;  $\rho = 5,35$  г/см<sup>3</sup>. Может быть получен по реакции:



Здесь бром не может вытеснить более электроотрицательный кислород, поэтому углерод выполняет функцию восстановителя (связывает кислород), а  $Br_2$  – галогенирующего агента.

Кислородом окисляется до оксобромида:



Щелочными и щелочно-земельными металлами  $UBr_4$  восстанавливается до металла подобно фторидам и хлоридам.

Пентабромид урана  $UBr_5$  – твердое вещество темного красновато-коричневого цвета, очень неустойчив к нагреванию. Можно получить путем прямого взаимодействия элементов в присутствии небольшого количества (одной капли) ацетонитрила, который, вероятно, выступает в роли катализатора.

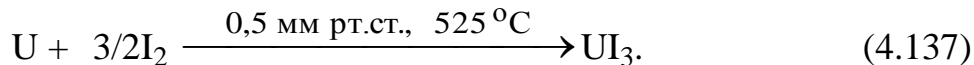
### *Иодиды урана*

С иодом уран образует три- и тетраиодиды, которые по своим свойствам близки соответствующим бромидам.

Трииодид урана  $UI_3$  – вещество черного цвета с температурой плавления  $766^\circ C$ . Может быть получен, как и трибромид, взаимодействием гидрида урана с иодоводородом:



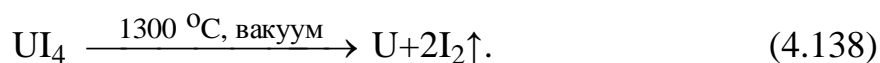
или по реакции иода с ураном (лучше гидридного происхождения):



$UI_3$  легко растворяется в воде и более гигроскопичен по сравнению с  $UCl_3$ . Из растворов выделяется водород, а уран постепенно окисляется до четырехвалентного состояния.

Тетраиодид урана  $UI_4$  – также черное кристаллическое вещество, но в отличие от  $UI_3$  более летучее, с меньшей температурой плавления ( $506^\circ C$ ). Соединение весьма гигроскопично, легко растворяется в воде с образованием зеленых растворов; в растворах значительно гидролизован. В неполярных органических растворителях нерастворим, а полярные органические растворители взаимодействуют с ним с образованием многих продуктов. Кислород сравнительно легко окисляет его до уранила, а при повышенных температурах – до  $U_3O_8$ . По всем этим свойствам тетраиодид урана весьма близок тетрабромиду.

Примечательная черта  $UI_4$  – он сравнительно легко диссоциирует на более бедный иодид или металлический уран и иод:



Эта транспортная обратимая реакция иногда используется для получения особо чистого металлического урана (подобно торию).

UI<sub>4</sub> – самое неустойчивое соединение в ряду галогенидов. Можно сформулировать общую тенденцию свойств галогенидов: с увеличением порядкового номера галогена уменьшается устойчивость высших валентных состояний урана в его галогенидах, увеличивается склонность к гидролизу.

#### 4.7.8. Соединения урана 3(+)

Водные растворы U<sup>3+</sup> можно легко получить растворением трихлорида урана в воде. Можно также уран, находящийся в более высоких состояниях окисления, электролитически восстановить на ртутном или на катоде из благородного металла. За электролизом удобно наблюдать по окраске раствора в свете лампы накаливания: растворы U(4+) окрашены в зеленый цвет, тогда как растворы U(3+) – в виннокрасный. Из полученного раствора сульфата урана (3+) можно осадить октагидрат U<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> путем добавления этанола при перемешивании. При введении щавелевой кислоты или оксалата аммония осаждается соединение розового цвета – оксалат урана (3+) – U<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Водные растворы U<sup>3+</sup> неустойчивы, уран (3+) реагирует с водой, образуя водород и U<sup>4+</sup>.

Добавлением сульфатов щелочных металлов или таллия к раствору сульфата урана (3+) выделены сульфатные комплексы различного состава, например, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·U<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O.

Кроме этих соединений урана (3+) выше рассмотрены гидрид, нитрид, тригалогениды.

#### 4.7.9. Соли урана (4+)

В водных растворах U<sup>4+</sup> частично гидролизуется:



Изменение свободной энергии этого процесса составляет – 76,1 кДж/моль.

Присоединение ионов OH<sup>–</sup> к U<sup>4+</sup> сопровождается большим положительным изменением энтропии системы (+217,6 Дж/моль·К). Ионы с меньшим зарядом U(OH)<sup>3+</sup> проявляют тенденцию к ориентации молекул воды в значительно меньшей степени, чем ион U<sup>4+</sup>. Это приводит к повышению степени неупорядоченности в системе и, следовательно, к увеличению энтропии системы.

Многие соли  $U^{4+}$  выделены в твердом виде из растворов путем осаждения или выпаривания. Большинство солей окрашены в цвета от светло-зеленого до темно-зеленого, за исключением безводного  $U(C_2O_4)_2$  сине-фиолетового цвета.

Среди солей четырехвалентного урана наряду с описанными выше (фторид, хлорид, бромид, иодид) наиболее изученными и устойчивыми являются сульфат и оксалат, а также фосфат  $U(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ .

#### *Сульфат урана (4+)*

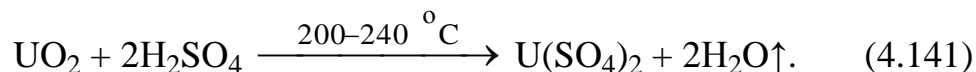
Сульфат урана (4+) гидролитически расщепляется водой уже при комнатной температуре с образованием малорастворимого основного сульфата  $UOSO_4 \cdot 2H_2O$ :



Однако уже в 0,1N растворе серной кислоты гидролиз малозаметен. Сильнокислые растворы сульфата урана (4+) вполне устойчивы и лишь слегка окисляются кислородом воздуха. Скорость окисления обратно пропорциональна квадрату концентрации водородных ионов. Окислители (хлор, азотная кислота, диоксид марганца и др.) окисляют уран (4+) до урана (6+).

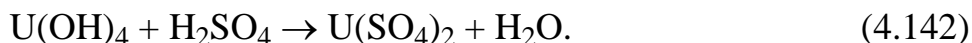
$U(SO_4)_2$  может быть получен действием серной кислоты на соединения  $U^{4+}$  или восстановлением сульфата уранила. Из водных растворов выделяется в виде кристаллогидратов  $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $n = 2; 4; 5; 6; 8; 9$ ).

В первом случае концентрированной серной кислотой обрабатывают оксалат урана (4+) или диоксид урана:



Реакция растворения диоксида урана протекает с трудом и в жестких условиях, т.е. при одновременном испарении и разложении кислоты.

Чистую соль можно получить через стадию образования гидроксида урана (4+): на первом этапе гидроксид урана осаждают из раствора соли  $U^{4+}$  действием гидроксида аммония, осадок отделяют и растворяют в серной кислоте с последующим упариванием:

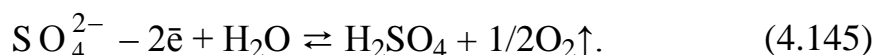
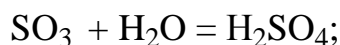
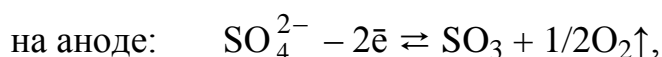
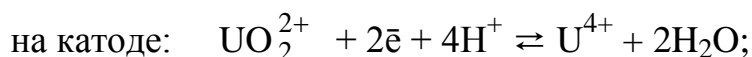


В зависимости от условий проведения реакции (концентрация кислоты, температура) осадок представляет собой восьми- или четырехводный гидрат. Первый кристаллизуется из слабокислых растворов, второй – из сильнокислых.

По второму способу восстановление сульфата уранила до сульфата урана проводят химическим или электрохимическим способами. Для химического восстановления можно использовать металлы и их амальгамы или другие восстановители (например, в аналитической химии):



При электрохимическом восстановлении сульфата уранила на электродах протекают реакции:



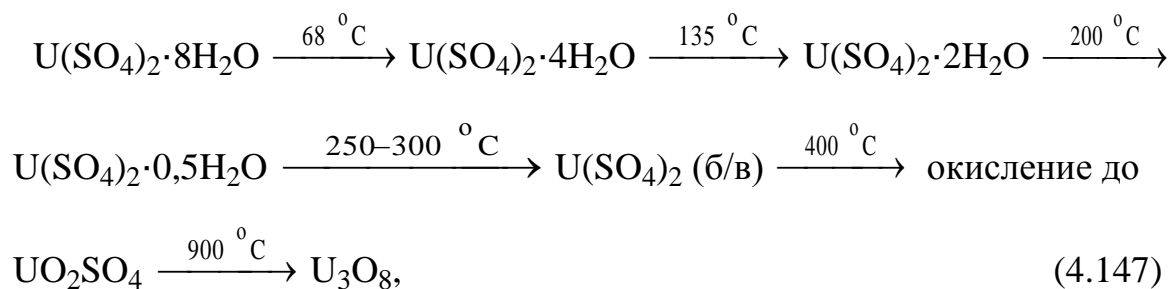
При этом наряду с основными реакциями происходит и электролиз воды. Из уравнения катодной реакции следует, что во избежание восстановления до диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ) в растворе должно быть достаточно ионов водорода для связывания кислорода, входящего в состав оксоиона уранила (необходимо поддерживать  $\text{pH}=1-3$ ). В ходе процесса кислотность падает, поэтому ее необходимо корректировать. Следует отметить, что восстановление происходит не до конца (на 80–90 %).

Известен процесс фотохимического восстановления раствора сульфата уранила в присутствии спирта, при этом сульфат урана как более труднорастворимая соль выпадает в осадок:



Растворимость сульфата урана в воде при 18 °С составляет около 10 % масс. и падает с ростом температуры. Растворимость же восьми-водного гидрата  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре также около 10 % масс., но возрастает с увеличением температуры. Подобные температурные зависимости характерны для сульфатов тория.

Дегидратация кристаллогидратов сульфата урана, полученных кристаллизацией из водных растворов, протекает в несколько стадий:



т.е. подобно сульфату тория сульфат урана может быть обезвожен без разложения, т.е. также является термически устойчивым соединением.

Здесь нужно отметить изоморфизм сульфата урана с сульфатами тория, церия и циркония, которые вследствие этого могут быть использованы для соосаждения микроколичеств урана из растворов.

Подобно торию сульфат урана (4+) вследствие малого ионного радиуса  $\text{U}^{4+}$  в сочетании с большим зарядом проявляет большую склонность к образованию комплексных ионов, в том числе и с серной кислотой, сульфат-ионы которой являются довольно сильными комплексообразователями. В зависимости от pH сернокислых растворов могут образоваться комплексные ионы различного состава:  $[\text{U(SO}_4)_3]^{2-}$ ;  $[\text{U(SO}_4)_4]^{4-}$ .

В присутствии сульфатов щелочных металлов также образуются двойные сульфаты:  $\text{Me}_2[\text{U(SO}_4)_3]$ ;  $\text{Me}_4[\text{U(SO}_4)_4]$ . При кристаллизации из сильносернокислых сред образуются кислые соли различного состава:  $x\text{U(SO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ .

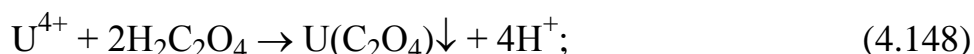
Все сульфаты урана (4+) окрашены в зеленый цвет.

#### *Оксалат урана (4+) $\text{U(C}_2\text{O}_4)_2$*

Из всех 4-хвалентных соединений урана одним из наиболее устойчивых является его оксалат: в воде практически не гидролизует, а окисление урана происходит только под действием сильных окислителей, рассмотренных в разделе 4.6.

Оксалат урана  $\text{U(C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – кристаллическое вещество темно-зеленого цвета. Впервые был получен Пелиго в 1842 г. Наиболее распространенными являются два способа получения:

1) осаждение щавелевой кислотой из нагретых разбавленных растворов серно- или солянокислых растворов урана (4+):



2) восстановление оксалата уранила:

– фотохимическое – в присутствии в качестве восстановителей гидросульфита, меди, цинка;

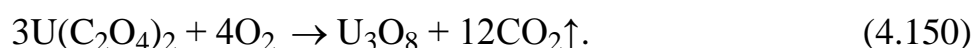
– электрохимическое – на платиновом катоде.

$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  устойчив к окислению кислородом воздуха; полное обезвоживание происходит при 270...300 °С, а при 325...350 °С в инертной атмосфере он разлагается по схеме:



при этом образуется химически активный диоксид урана.

Прокаливание при температурах 700...900 °С приводит к образованию закиси-оксида урана:



$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  труднорастворим в воде и в разбавленных минеральных кислотах: 25 мг  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  в 1 л. воды при 25 °С и около 10 мг в 1 л 0,1 N серной, азотной, соляной или хлорной кислотах. Понижение растворимости в кислотах находится в согласии с наличием кислотных свойств  $U(C_2O_4)_2$ ; водные растворы оксалата урана имеют кислую реакцию (рН = 4,3), т.е. он частично гидролизует по катиону.

Гексагидрат оксалата урана изоморфен с аналогичным для тория, с которым он имеет много общего по поведению в водных растворах.

Как и у сульфата урана, у оксалата ярко выражена склонность к комплексообразованию. В оксалатных растворах уран находится в виде комплексных анионов типа  $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$ , по этой причине на стадии осаждения необходимо избегать избытка осадителя, в качестве которого наряду со щавелевой кислотой лучше применять оксалаты щелочных металлов и аммония. С последними, а также с оксалатами щелочно-земельных металлов, оксалат урана образует комплексные соединения:  $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ ;  $Ba_4[U(C_2O_4)_8] \cdot 12H_2O$ ;  $Pb_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 7H_2O$ . Эти комплексы растворимы в воде, т.е. оксалат урана (4+) растворим в избытке осадителя. Совокупность стадий оксалатного осаждения с последующим образованием растворимого комплекса в избытке осадителя применяется на практике для очистки урана от примесей.

Из азотнокислых солей урана (4+) известен основной нитрат состава  $UO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ . Средняя соль  $U(NO_3)_4$  существует в растворах, в виде соли не выделена.

При осаждении урана (4+) фосфатами или фосфорной кислотой образуются плохо растворимые фосфаты  $U(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ , которые в избытке фосфорной кислоты дают комплексные фосфаты.

В заключение данного раздела следует еще раз указать на



склонность ионов урана (4+) в водных растворах к комплексообразованию и гидролизу вследствие высокого ионного потенциала, определяемого как соотношение большого заряда иона к малому ионному радиусу.

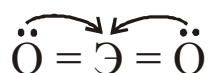
#### 4.7.10. Соли уранила

##### *Общая характеристика состояния урана (6+)*

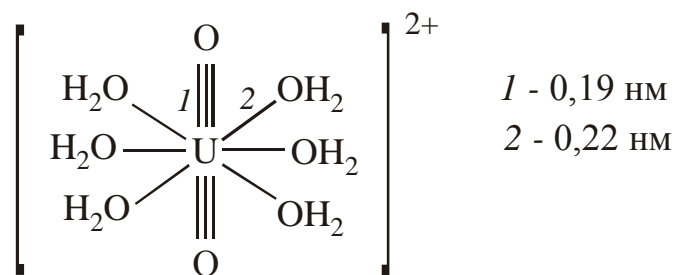
Степень окисления +6 наиболее характерна для урана и может проявляться также у нептуния, плутония и реже – у америция и кюрия. В этой степени окисления актиноиды напоминают d-элементы VI группы (подгруппы хрома).

Во многих соединениях урана и других актиноидов, находящихся в высоких степенях окисления 5+ и 6+, имеются атомные группировки  $\text{MeO}_2^+$  и  $\text{MeO}_2^{2+}$ , сохраняющиеся без изменения при разнообразных химических реакциях. Эти группировки называют актинильными:  $\text{UO}_2^{2+}$  – уранил,  $\text{NpO}_2^{2+}$  – нептунил,  $\text{PaO}_2^{2+}$  – протаكتинил и др.

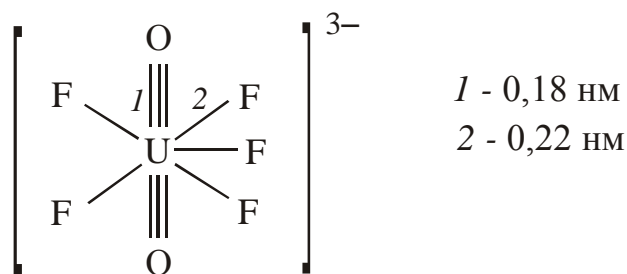
Особая устойчивость таких группировок объясняется тем, что между атомами актиноида и кислорода осуществляется тройная связь. Две из связей образуются за счет двух непарных электронов атома актиноида и двух непарных электронов атома кислорода, третья связь образуется за счет неподеленной электронной пары атома кислорода и свободной орбитали атома актиноида:



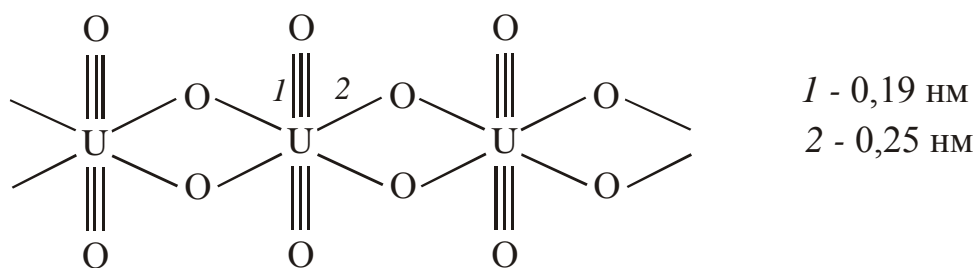
Актинильная группировка атомов входит в состав как катионных, так и анионных комплексов, имеющих форму бипирамиды (гекса-, пента- и тетрагональной). На вертикальной оси бипирамиды расположена группировка  $\text{OMeO}$  с короткими расстояниями  $d_{\text{ЭO}}$ , а расстояние между атомами актиноида и другими атомами в экваториальной плоскости более длинные. Поэтому такие комплексы можно считать содержащими группировку  $\text{MeO}_2$  с прочными связями  $\text{Me-O}$ , к которой присоединены за счет более слабого взаимодействия другие атомы или их группировки. Так, например,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (желтые кристаллы) имеет островную структуру, состоит из ионов  $\text{UO}_2(\text{OH}_2)_6^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Комплекс  $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  имеет структуру гексагональной бипирамиды с атомами урана в центре:



Структура  $K_3[UO_2F_5]$  – островного типа, состоит из ионов  $K^+$  и  $UO_2F_5^{3-}$ . Последний представляет собой пентагональную бипирамиду с атомом урана в центре. Атомы кислорода расположены на вертикальной (пятерной) оси бипирамиды:

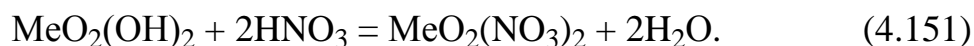


Кристаллы  $MgUO_4$  состоят из сплюснутых октаэдров  $UO_6$ , объединенных за счет общих ребер в цепи состава  $[(UO_2)O_2]^{2-}$ :



между которыми находятся ионы  $Mg^{2+}$ .

У гидроксидов состава  $H_2MeO_4$  основные свойства преобладают над кислотными и по химическому поведению их можно рассматривать как основания типа  $MeO_2(OH)_2$ . Эти гидроксиды довольно легко взаимодействуют с кислотами, образуя производные актинильных катионов  $MeO_2^{2+}$ , например:



Такого же типа производные образуются при взаимодействии  $UO_3$  с кислотами:



Большинство производных  $MeO_2^{2+}$  хорошо кристаллизуются и легко растворяются в воде, являются солями и солеподобными соединениями. Гидролиз производных  $MeO_2^{2+}$  обратим:



#### *Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$*

Нитрат уранила  $UO_2(NO_3)_2$  – одно из наиболее распространенных в химической технологии соединений урана, особенно при экстракционной переработке ОЯТ.

Изучением физико-химических свойств нитрата уранила занимался еще Д.И. Менделеев. В твердом виде существует в виде кристаллогидратов, безводную соль получить очень сложно. Метод термической дегидратации здесь непригоден, т.к. при этом происходит разложение (денитрация) с образованием оксидов азота,  $UO_3$  и гаммы основных солей. При высушивании дигидрата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  над безводной азотной кислотой в смеси с  $NO_2$  и  $N_2O_5$  образуется соединение состава  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$ , нагревание которого при  $163^\circ C$  приводит к образованию безводного нитрата уранила. Это светло-желтый порошок; при длительном нагревании в вакууме он постепенно теряет  $NO_2$  и превращается в красный  $UO_3$ .

Соль хорошо растворима в воде, чрезвычайно гигроскопична и на воздухе превращается в смесь гидратов. Кроме того, безводный нитрат уранила поглощает пары эфира, спирта, ацетона,  $NO_2$ , образуя соответствующие комплексы.

Нитрат уранила образует сольваты и гидратосольваты с нейтральными экстрагентами: эфирами, спиртами, кетонами и фосфорорганическими соединениями, а также с кислыми и основными экстрагентами. Из них для нитрата уранила наибольшее распространение получили экстракционные процессы с применением нейтрального фосфорорганического экстрагента трибутилового эфира фосфорной кислоты (трибутилфосфата, ТБФ). В настоящее время экстракционные процессы широко используются на практике от гидрометаллургической переработки урановых концентратов до переработки отработавшего ядерного топлива.

### Гидраты азотнокислого уранила

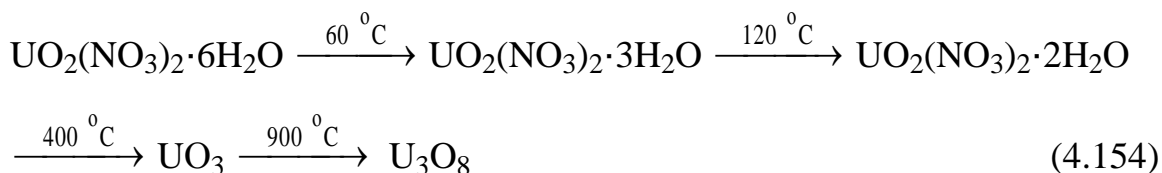
Нитрат уранила образует кристаллогидраты с 2, 3, 6 и 24 молекулами воды. Кристаллогидраты нитрата уранила – вещества желтого цвета; очень гигроскопичны и имеют высокую растворимость: при 25 °С она составляет 56 % масс. в пересчете на безводный нитрат уранила, при этом в азотнокислых растворах растворимость уменьшается.

Дигидрат получается при упаривании и охлаждении водных растворов этой соли с содержанием  $\text{HNO}_3$  более 54 %. Тригидрат кристаллизуется из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  от 32 % до 54 %. Гексагидрат может быть получен из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  менее 30 %.

Кроме концентрации кислоты, степень гидратации нитрата уранила определяется и температурой кристаллизации; на этом основан второй метод получения различных кристаллогидратов (без избытка  $\text{HNO}_3$ ). Так, в области температур от  $-30$  до  $-20$  °С получается 24-водный гидрат. Упариванием растворов при температурах менее 59 °С можно получить гексагидрат. При температурах 60–120 °С кристаллизуется трехводный гидрат, а в интервале температур 122–180 °С образуется дигидрат нитрата уранила.

Таким образом, температуры плавления (в собственной кристаллизационной воде) составляют: для  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  –  $(-20)^\circ\text{C}$ , для  $\text{NO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $(+59,5)^\circ\text{C}$ ; для  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  –  $(+121,5)^\circ\text{C}$ .

Дегидратация азотнокислого уранила протекает по схеме:



Вода, выделяющаяся в процессе дегидратации, растворяет образовавшийся новый, более бедный гидрат, при одновременном ее испарении. Дальнейшее нагревание приводит к разложению соли и заканчивается образованием крупнокристаллического  $\text{UO}_3$  при 400 °С, полная денитрация происходит при температуре более 650 °С; при температуре более 750 °С триоксид превращается в закись-окись урана.

### Сульфат уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4$

Сульфат уранила кристаллизуется из насыщенного раствора в виде тригидрата при концентрации серной кислоты менее 30%, который при дегидратации переходит в моногидрат. Последний кристаллизуется

из растворов сульфата уранила при концентрации серной кислоты 30–45 %, а затем при 300 °С переходит в безводную соль. Термически очень стоек, разлагается лишь при температуре красного каления (>750 °С).

Сульфатные растворы уранила в большинстве случаев являются исходными в гидрометаллургическом переделе: образуются в результате кислотного выщелачивания урана из рудных концентратов:



здесь в качестве окислителя используется природный минерал пиролюзит, который содержит около 60 %  $\text{MnO}_2$ , являющегося сильным окислителем.

Растворы сульфата уранила образуются и в результате подземного выщелачивания урана серной кислотой («продуктивные растворы»); в настоящее время этот способ добычи урана является наиболее перспективным при наличии соответствующих геохимических условий.

В сульфатных средах по сравнению с азотнокислыми уранил-ион значительно сильнее склонен к комплексообразованию. Например, в кислых средах ( $\text{pH} = 1\text{--}2$ ) образуются прочные три- и дисульфатные анионные комплексы:  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$  ( $K_{\text{уст.}} = 2500$ ) и  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  ( $K_{\text{уст.}} = 500$ ), которые хорошо сорбируются на анионитах и экстрагируются аминами (в отличие от ацетатных, карбонатных и оксалатных, эти комплексы хорошо диссоциируют). Это широко используется в промышленности для сорбционного и экстракционного извлечения урана из растворов, пульп, из продуктивных растворов подземного выщелачивания и для аффинажа:



Составы двойных сульфатов весьма разнообразны:  $\text{M}_4^+ [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ ;  $\text{M}_8^+ [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ;  $\text{M}_2^+ [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ;  $\text{M}_2^+ [(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ ;  $\text{M}^+ [\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$  и т.д. (А. Беккерель открыл явление радиоактивности, изучая люминесцентные свойства двойного сульфата  $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ ).

Растворимость  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  существенно зависит от концентрации серной кислоты (рис. 4.8); в отсутствие в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  она составляет ~ 60 % масс. при 25 °С.

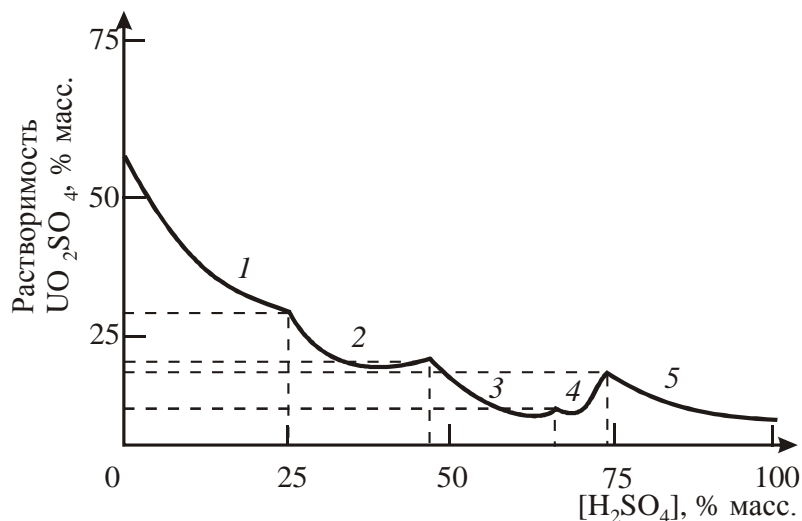


Рис. 4.8. Зависимость растворимости сульфата уранила от концентрации серной кислоты. Составы фаз: 1 –  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ; 2 –  $UO_2SO_4 \cdot H_2O$ ; 3 –  $2UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ ; 4 –  $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ; 5 –  $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 0,5H_2O$

### Фосфаты уранила

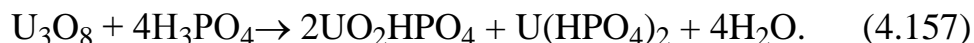
Фосфаты уранила иногда применяются в технологии и в аналитической практике урана.

Прежде всего, следует отметить, что все они труднорастворимы, но в крепких растворах ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  растворимость их увеличивается вследствие комплексообразования.

В водных растворах уранил образует ряд фосфатов, в том числе кислых:  $UO_2(H_2PO_4)_2$ ;  $(UO_2)_3(PO_4)_2$ ;  $UO_2(PO_3)_2$ ;  $(UO_2)_2P_2O_7$ .

*Нейтральный ортофосфат*  $(UO_2)_3(PO_4)_2$  получается при добавлении раствора уранилацетата к ортофосфорной кислоте.

$H_3PO_4$  – весьма агрессивная кислота-неокислитель, поэтому фосфатное вскрытие уран-содержащих материалов применяют в том случае, когда необходимо их растворить без изменения степени окисления урана:



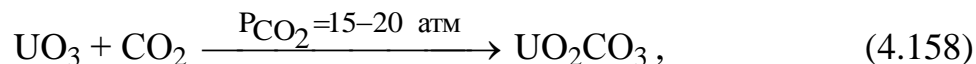
*Кислый двузамещенный ортофосфат*  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  выделяется в виде светло-желтого порошка при добавлении к растворам солей уранила ортофосфорной кислоты.

*Пирофосфаты уранила*  $(UO_2)_2P_2O_7 \cdot xH_2O$  ( $x = 4; 5$ ) получают при осаждении из растворов солей уранила пирофосфатом натрия.

В технологии урана фосфаты уранила (как и урана 4+) не нашли широкого применения; используются они в аналитической практике.

### *Карбонаты уранила*

Безводный карбонат уранила может быть получен барботажом  $\text{CO}_2$  через взвесь  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или действием углекислого газа под высоким давлением (до 100 атм.) при нагревании на диуранаты или на пульпу триоксида, т.е. образуется в жестких условиях:

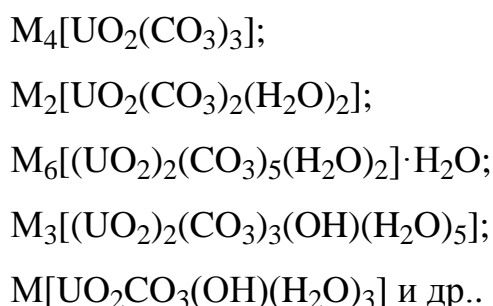


при этом в качестве растворителей служат органические вещества (спирты, эфиры).

Карбонат уранила кристаллизуется в виде прямоугольных пластинок желтого цвета плотностью  $5,24 \text{ г/см}^3$ .

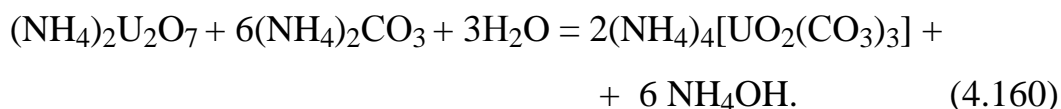
Известен также моногидрат карбоната уранила, который получается действием углекислого газа под давлением на концентрированный водный раствор нитрата уранила при  $140^\circ\text{C}$ . Простые карбонаты уранила не имеют практического значения.

Обычно в водных растворах (при нормальных условиях)  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  не образуется; в водных растворах уранил в присутствии карбонатов щелочных металлов и аммония существует только в виде многочисленных карбонатных комплексов с различными катионами:



В технологической и аналитической практике наибольшее значение имеют чрезвычайно прочные комплексные соединения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (для комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$   $K_{\text{уст.}}=2 \cdot 10^{18}$ !) и  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (АУТК, аммоний-уранилтрикарбонат), которые имеют очень высокую растворимость, в то время как большинство катионов других металлов в карбонатных средах гидролизуются и выпадают в осадок. Данные соединения могут быть получены по следующим реакциям:





Трикарбонатные комплексы уранила кристаллизуются в виде желтых безводных продуктов. Интересно влияние избытка комплексообразователя на растворимость аммонийуранилтрикарбонатного комплекса (АУТК) (рис. 4.9).

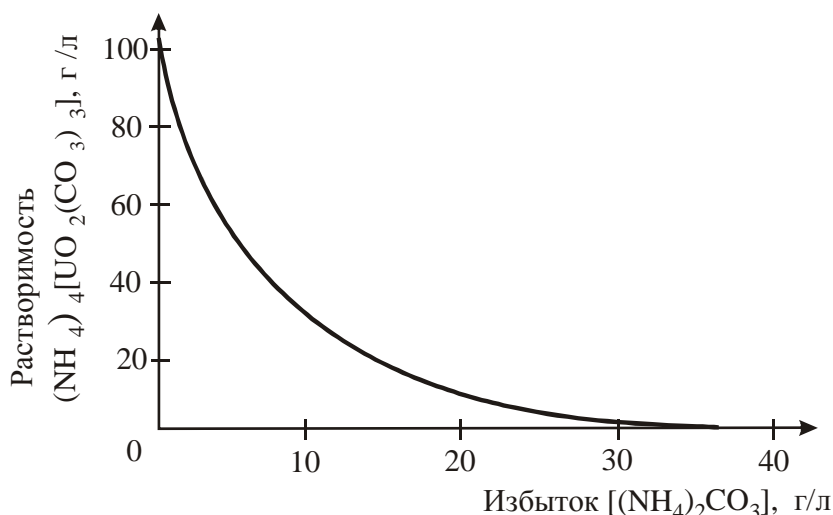


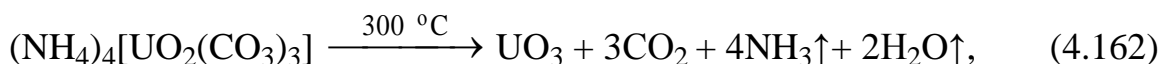
Рис. 4.9. Зависимость растворимости  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (АУТК) от концентрации карбоната

Без избытка карбоната аммония растворимость АУТК составляет 104,6 г/л, а при избыточной концентрации карбоната аммония в растворе 35 г/л – всего 0,4 г/л АУТК. Это позволяет выделить кристаллизацией основное количество АУТК, а маточный раствор после разделения фаз вернуть в цикл на получение комплексов и/или для создания избытка комплексообразователя для выделения кристаллов АУТК.

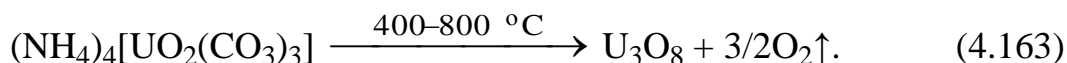
По термическом разложении натриевый и аммонийный комплексы существенно различаются составами образующихся продуктов. При разложении натриевого комплекса образуется натрий-содержащий уранат:



В отличие от натриевого комплекса АУТК при 300 °С разлагается до триоксида урана, а при более высоких температурах в окислительной атмосфере (на воздухе) образуется закись-окись урана:







При температуре выше 600 °С в инертной или восстановительной атмосфере (Ar, H<sub>2</sub>) процесс разложения проходит до UO<sub>2</sub>; восстановителем при этом служит водород, образующийся в результате частичной термической диссоциации аммиака:

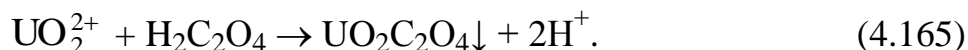


Аммонийный комплекс привлекателен тем, что при его термическом разложении получают чистые оксиды урана, не содержащие в своем составе исходные элементы (как в случае образования Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>).

АУТК имеет чрезвычайно важное значение при изготовлении гомогенного реакторного топлива на основе (U, Pu)O<sub>2</sub>. Соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] образуют непрерывные ряды твердых растворов, при термическом разложении (> 600 °С) которых в восстановительной атмосфере (Ar + H<sub>2</sub>) получается гомогенный твердый раствор (U, Pu)O<sub>2</sub>.

#### *Оксалат уранила UO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*

Оксалат получается действием щавелевой кислоты или оксалатов щелочных металлов и аммония на растворы солей уранила. При кристаллизации образуется тригидрат; известны так же ди- и моногидрат оксалата уранила:



Растворимость его невелика: 0,47 % при 15 °С и 3,06 % при 100 °С. Растворимость оксалата в избытке осадителя увеличивается, при этом образуются комплексные соединения типа карбонатных. Известны также смешанные карбонатно-оксалатные и оксалатно-сульфатные комплексы.

Термически оксалат уранила устойчив до 400 С :

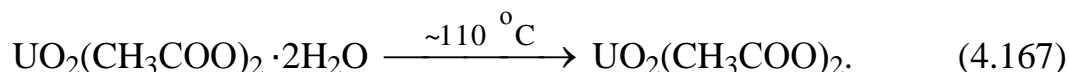


при более высоких температурах образуется закись-окись урана.

#### *Ацетаты уранила*

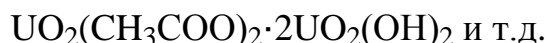
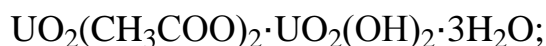
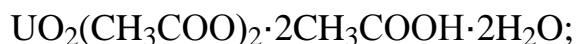
В чистом виде ацетат уранила представляет собой дигидрат UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, который может быть получен растворением UO<sub>3</sub> в уксусной кислоте с последующим упариванием. Растворимость в воде при 18 °С составляет 7,69 г в 100 г воды. Нагревание этой соли выше

100 °С приводит к ее обезвоживанию:

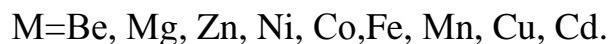
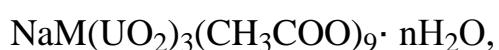
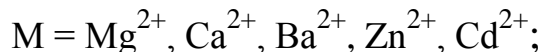
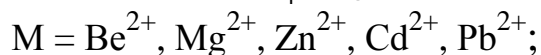
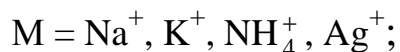


Кроме дигидрата может быть получен и тригидрат.

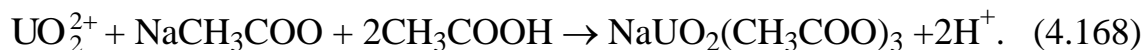
Помимо указанной средней соли, известен ряд кислых и основных солей и их кристаллогидратов, например:



Известно большое число комплексных солей ацетата уранила с ацетатами других элементов, составы их могут быть выражены общими формулами:



Ацетатные растворы в технологии применяются редко, ранее использовался триацетат натрия-уранила для соосаждения плутония с ураном и последующего их отделения от продуктов деления:



Эта двойная соль имеет много меньшую растворимость, при этом ацетаты уранила и плутония являются изоморфными, поэтому уранил является макрокомпонентом-носителем при соосаждении микрокомпонента – плутония.

#### Контрольные вопросы к разделу 4

1. Этапы истории урана.
2. Применение урана в ЯТЦ.
3. Понятие критической массы и факторы, влияющие на ее величину.
4. Кларк урана, изотопный состав, радиоактивность.
5. Температуры плавления и аллотропных переходов, плотности модификаций урана.
6. Степени окисления и ионные формы урана.
7. Окислительно-восстановительные свойства ионов урана.
8. Диспропорционирование урана (5+).
9. Напишите реакции взаимодействия урана с HCl и HNO<sub>3</sub>.

10. Взаимодействие урана с водой при различных температурах.
11. Равновесие процессов гидрирования-дегидрирования урана.
12. Перечислите гомологический ряд оксидов урана.
13. Физические свойства  $UO_2$ .
14. Диоксид урана как ядерное топливо.
15. Реакции получения диоксида урана.
16. Взаимодействие диоксида урана с кислотами.
17. Характеристика физических свойств  $U_3O_8$ .
18. Реакции получения закиси-окиси урана.
19. Реальный состав (строение) закиси-окиси урана и формальный состав для написания реакций.
20. Взаимодействие закиси-окиси с кислотами – неокислителями.
21. Электронно-ионные и полная реакция взаимодействия закиси-окиси урана с азотной кислотой.
22.  $UO_3$ : физические свойства; температурный интервал термодинамической устойчивости.
23. Перечислите аллотропные модификации триоксида урана и факторы, влияющие на их получение.
24. Реакции, показывающие амфотерность триоксида урана.
25. Методы получения  $UO_3$ .
26. Гидраты  $UO_3$ .
27. Схема взаимных превращений оксидов урана.
28. Пероксид урана и его свойства.
29. Синтез и свойства уранатов.
30. Карбиды урана и их свойства.
31. Физические и химические свойства карбидов урана.
32. Нитриды урана и их синтез.
33. Физические и химические свойства нитридов урана.
34. Перечислите фториды урана в порядке увеличения содержания фтора.
35. Физико-химические свойства  $UF_4$ .
36. «Мокрый» способ получения  $UF_4$ .
37. «Сухой» способ получения  $UF_4$ .
38. Синтез и свойства промежуточных фторидов и  $UF_5$ .
39. Диспропорционирование  $UF_5$  и промежуточных фторидов.
40. Физические свойства  $UF_6$ , диаграмма его состояния и ее анализ.
41. Получение  $UF_6$ .
42. Химические свойства  $UF_6$ .
43. Синтез и свойства уранилфторида.

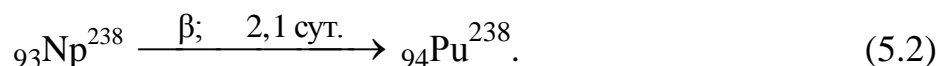
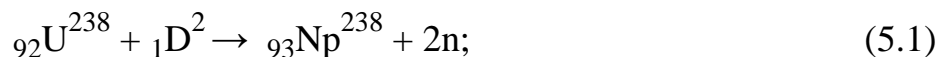
44. Трихлорид урана.
45. Тетрахлорид урана.
46. Пента- и гексахлориды урана.
47. Уранилхлориды.
48. Бромиды урана.
49. Иодиды урана.
50. Общая характеристика соединений урана (3+).
51. Химические способы получения урана (4+).
52. Электрохимический способ получения урана (4+).
53. Получение оксалата урана (4+).
54. Получение нитрата уранила.
55. Гидраты нитрата уранила, дегидратация.
56. Получение сульфата уранила, сульфатные комплексы.
57. Влияние концентрации серной кислоты на растворимость сульфата уранила.
58. Получение карбоната и карбонатных комплексов уранила.
59. Термическое разложение карбонатных комплексов уранила.
60. Фосфаты уранила.
61. Оксалаты уранила.
62. Ацетаты уранила.

## 5. ПЛУТОНИЙ

Плутоний – элемент с атомным номером 94, принадлежит семейству актиноидов.

Это первый элемент, полученный в значительных количествах синтетическим путем. По словам Г. Сиборга плутоний – это «... первая реализация мечтаний алхимиков о превращении элементов друг в друга в большом масштабе».

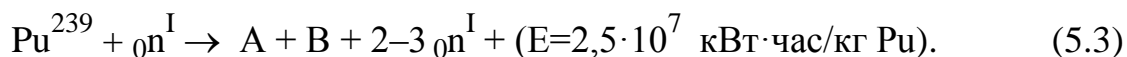
Первый изотоп этого элемента –  ${}_{94}\text{Pu}^{238}$  – был получен в 1940 г. В экспериментах Г. Сиборга, Э. Мак-Миллана, Дж. Кеннеди и А. Вала при облучении урана дейтронами на циклотроне Калифорнийского университета по реакциям:



Изотоп Pu-238 является  $\alpha$ -излучателем с периодом полураспада 87,7 лет.

Самый важный изотоп плутония Pu-239 был открыт в 1941 г. как

продукт распада нептуния-239, полученного путем облучения урана нейтронами (см. раздел 1). Было показано, что  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  способен делиться под действием тепловых нейтронов, сечение его деления превышает сечение деления  $\text{U}^{235}$  в 1,7 раза, что означало возможность использования его в качестве источника ядерной энергии:



Это открытие сыграло важнейшую роль в развитии химии плутония, который является наиболее изученным из трансурановых элементов. Критическая масса его (как и урана) зависит от геометрической формы, плотности, наличия замедлителей, отражателей и природы примесей.

20 августа 1942 г. Каннинхэм и Вернер выделили 1 мг чистого соединения плутония из 90 кг уранилнитрата, облученного нейтронами. Металлический Pu впервые был получен Баумбахом и Кирком в ноябре 1943 г. в виде нескольких металлических шариков по 3 мг каждый восстановлением металлическим барием:

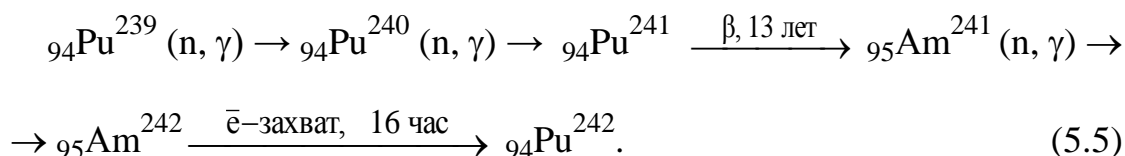


Вся химия и технология плутония была изучена и разработана на миллиграммовых количествах.

Первый советский плутоний был выделен в 1945 г. Проблемой получения и выделения плутония в Советском Союзе занимались ученые под руководством академика Хлопина В.Г. (сейчас это Радиевый институт (РИАН) им. В.Г. Хлопина РАН, г.С-Петербург) и в Лаборатории №2 под руководством академика И.В. Курчатова (сейчас это Российский научный центр «Курчатовский институт» РАН, г. Москва) и во многих других ведущих отраслевых и академических организациях.

Все изотопы плутония получены искусственно. К настоящему времени известны 15 изотопов с атомными массами от 232 до 246; все они радиоактивны (большинство обладают  $\alpha$ -излучением, но некоторые являются  $\beta$ - и мягкими  $\gamma$ -источниками или претерпевают  $K$ -захват). Например:  $\text{Pu}^{239} - \alpha$ ,  $T_{1/2} = 24390$  лет;  $\text{Pu}^{240} - \alpha$ ,  $T_{1/2} = 6,6 \cdot 10^3$  лет;  $\text{Pu}^{242} - \alpha$ ,  $T_{1/2} = 3,79 \cdot 10^5$  лет;  $\text{Pu}^{244} - \alpha$ ,  $T_{1/2} = 8,26 \cdot 10^7$  лет.

Легкие изотопы получают в циклотроне бомбардировкой соответствующих ядер частицами с высокой энергией (дейтронами, ионами гелия). Тяжелые изотопы плутония накапливаются при нейтронном облучении в ядерных реакторах:



Относительное содержание  $\text{Pu}^{239}$  и более тяжелых изотопов в облученном уране зависит от интенсивности и продолжительности нейтронного облучения (рис. 5.1).

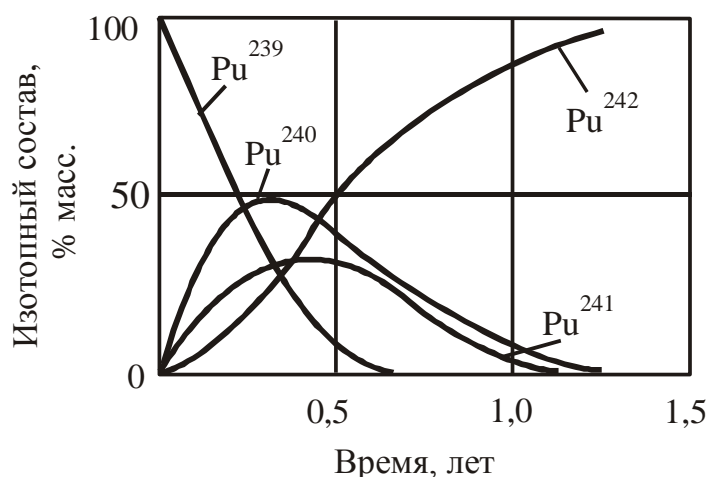


Рис. 5.1. Изменение соотношения изотопов плутония в процессе длительного облучения  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  при интенсивности потока  $3 \cdot 10^{14}$  нейтрон/(см<sup>2</sup> · сек)

Образующийся плутоний-239 под действием нейтронов одновременно претерпевает реакции деления и процессы синтеза более тяжелых изотопов и элементов (плутоний-240, 241, 242; америций-241, 242), т.е. с течением времени происходит уже не его накопление, а расходование.

В природе плутоний-239 обнаружен в следовых количествах: содержание плутония в урановых минералах имеет порядок 1 атом  $\text{Pu}^{239}$  на  $10^{11}$  атомов  $\text{U}^{238}$ . Плутоний-239 образуется в природе в результате ядерных реакций под воздействием нейтронов космического излучения на выходящие на поверхность минералы урана, его содержание является постоянной величиной. Кроме того, в урановых рудах обнаружен изотоп  $\text{Pu}^{244}$ , также являющийся продуктом ядерных реакций урана (соотношение  $\text{Pu}^{244} / \text{U}^{238} = 7 \cdot 10^{-27}$  г Pu / г U).

Несмотря на присутствие плутония в урановых рудах, выделение его из них нецелесообразно, т.к. для выделения 1 мкг Pu потребовалось бы переработать 100 т уранового рудного концентрата.

## Применение плутония

До недавнего времени основным предназначением плутония было применение его во взрывных устройствах; в настоящее время наряду с этим он рассматривается в качестве основного компонента потенциального ядерного топлива. В виде металла плутоний применять нельзя (см. физические свойства), поэтому его используют в виде оксида, либо в сплавах с Al, Zr, Fe, Ni и т.д.

Применение плутония в ЯТЦ рассмотрено в разделе 1. В настоящее время основной вид плутониевого топлива для энергетических реакторов – смешанное уран-плутониевое, состоящее из  $UO_2$  и  $PuO_2$ . Они дают непрерывный ряд твердых растворов, являются изоморфными. Перспективным является применение карбидов и нитридов в качестве топлива.

$Pu^{238}$  из-за короткого периода полураспада (87,7 лет) можно использовать в качестве радиоактивного индикатора, в результате таких исследований была получена значительная информация по химии плутония. Этот изотоп нашел применение в качестве топлива в тепловых источниках (исследования на Луне: «Аполлон-11», «Аполлон-12») и в кардиостимуляторах.

$Pu^{238}$  служит «сырьем» для сравнительно быстрого накопления высших трансурановых элементов (от америция до фермия) в ядерных реакторах.

### 5.1. Физические свойства плутония

По внешнему плутоний – это серебристо белый металл:

$t_{пл.} = 639,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{пл.} = 2,09 \text{ кДж/моль}$ ;

$t_{кип.} = 3235 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{исп.} = 336,89 \text{ кДж/моль}$ .

Металлический плутоний имеет 7 аллотропных модификаций: 6 температурных ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\epsilon$ ) (табл. 5.1) и одну модификацию высокого давления  $\zeta$ , образующуюся при сжатии металла под давлением выше 0,6 кбар.

Практически все физические свойства плутония зависят от нахождения его в определенной модификации. Плотность твердого металла изменяется от 19,8 до 16 г/см<sup>3</sup>; на рис. 5.2 показано изменение плотности металлического плутония в зависимости от температуры.

Характер зависимости термического расширения, теплопроводности и т.д. от температуры также в значительной степени определяется типом кристаллической решетки; при переходе от фазы к фазе все физические свойства изменяются скачкообразно, в температурном

интервале существования каждой из фаз – монотонно.

Таблица 5.1

**Модификации металлического плутония**

Модификация	Температура фазового перехода, °С	Тип кристаллической решетки	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\alpha$	( $\alpha \rightarrow \beta$ ) 122	простая моноклинная	19,86
$\beta$	( $\beta \rightarrow \gamma$ ) 207	объемноцентрированная моноклинная	17,70
$\gamma$	( $\gamma \rightarrow \delta$ ) 315	гранецентрированная орторомбическая	17,14
$\delta$	( $\delta \rightarrow \delta'$ ) 457	гранецентрированная кубическая	15,92
$\delta'$	( $\delta' \rightarrow \varepsilon$ ) 470	объемноцентрированная тетрагональная	16,00
$\varepsilon$	( $\varepsilon \rightarrow$ плавл.) 639,5	объемноцентрированная кубическая	16,51

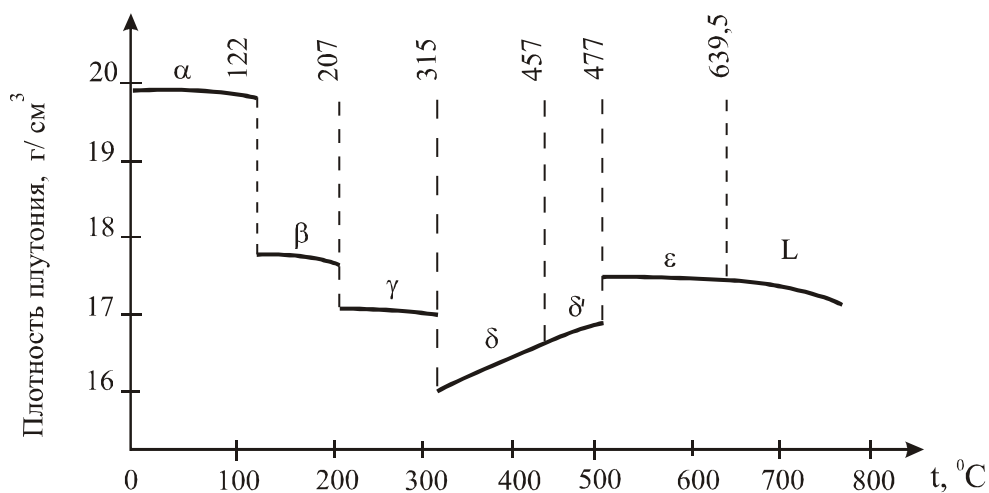


Рис. 5.2. Зависимость плотности плутония от температуры

Электросопротивление  $\alpha$ -плутония (при комнатной температуре) по сравнению с другими металлами очень велико (145 мкОм/см) и приближается к таковому для полупроводников.

Плутоний образует идеальный раствор с расплавленным ураном. При 1540 °С упругость его пара в 300 раз выше, чем у урана, а при 1700 °С из облученного урана можно извлечь испарением до 90 % плутония. Несмотря на высокую температуру кипения, металлический



плутоний крайне летуч: стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Давление пара над жидким плутонием описывается уравнением:

$$\lg P_{(\text{атм.})} = 4,913 - \frac{17420}{T}, \quad (1000-1600 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (5.6)$$

### *Механические свойства плутония*

Данных о пластичности плутония немного, применение металлического нелегированного плутония в качестве ТВЭЛов невозможно из-за аллотропных превращений. Поэтому в качестве ТВЭЛов быстрых реакторов используют смешанное топливо на основе  $\text{PuO}_2$ ; перспективным видом топлива могут быть монокарбид и мононитрид Pu.

Кроме указанных соединений возможно применение плутония в виде различных сплавов с алюминием, железом, цирконием, никелем и т.д. Например, при содержании 4–23 % циркония в сплавах сохраняется  $\delta$ -фаза при температурах 350–900  $^\circ\text{C}$  и путем закалки фиксируется при комнатной температуре. Такая же картина наблюдается и в сплавах с 10–12 % алюминия. Такие сплавы обладают высокой пластичностью и высокой коррозионной устойчивостью. Диспергированный в железе сплав  $\text{PuFe}_2$  (5% ат. Pu) хорошо выдерживает облучение. Сплавы уран–плутоний (30 %) – молибден отличаются устойчивостью к газовому распуханию.

## **5.2. Химические свойства плутония**

Плутоний является химически активным металлом, он легко реагирует со всеми неметаллами, со многими металлами дает соединения. Он является сильно электроположительным металлом, в чем проявляется сходство его с лантаноидами; он разлагает воду: его стандартный потенциал  $E_{\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^0}^0 = -2\text{В}$ . Поэтому электролизом водных растворов невозможно получить металлический плутоний.

В твердом состоянии плутоний в различных соединениях проявляет степени окисления: +3; +4; +5; +6; причем преобладают (3+) и (4+). Кроме того, он имеет и субнормальную степень окисления (2+).

В водных растворах плутоний может существовать в степенях окисления от (+3) до (+6) в следующих ионных формах:  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  (плутоноил),  $\text{PuO}_2^{2+}$  (плутонил). В двух последних случаях сам плутоний находится в степенях окисления (5+) и (6+) соответственно.

Растворы плутония (7+) получены только в сильно окислительной щелочной среде.

*Окислительно-восстановительные потенциалы различных пар ионов плутония*

Окислительно-восстановительные равновесия плутония значительно более сложны, чем равновесия урана. Причины этого нетрудно понять, если учесть, что в отличие от урана, существующего только в двух устойчивых в водных растворах степенях окисления, плутоний имеет четыре вполне устойчивых в растворах валентных состояния. В растворах плутоний может существовать в виде сложных ионов плутонила  $\text{PuO}_2^{2+}$ , плутонила  $\text{PuO}_2^+$  и простых ионов  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ . Спектры поглощения этих ионов в водных растворах существенно отличаются друг от друга, что позволяет проводить качественное и количественное спектрофотометрическое определение различных валентных форм плутония при одновременном присутствии.

В 1967 году Н.Н. Крот и А.Д. Гельман открыли пятое валентное состояние плутония. Они показали, что в щелочных растворах может быть получен семивалентный плутоний. Например, при пропускании озона через щелочные суспензии плутонатов натрия или калия происходит растворение осадка с образованием интенсивно окрашенных зеленых растворов  $\text{Pu}(7+)$ .

Семивалентный плутоний является очень сильным окислителем. Формальный потенциал пары  $\text{Pu}(7+)/\text{Pu}(6+)$  в 1 М растворе щелочи при 25 °С составляет 0,85–0,94 В. Известно немного окислителей, имеющих более высокий окислительный потенциал в этих условиях. В кислых растворах потенциал пары  $\text{Pu}(7+)/\text{Pu}(6+)$  должен значительно превышать 2 В. Поэтому в кислой среде  $\text{Pu}(7+)$  моментально восстанавливается водой.

$\text{Pu}(7+)$  не имеет в настоящее время значения для технологии, в кислых растворах он крайне неустойчив, поэтому в дальнейшем рассмотрены лишь четыре устойчивых валентных состояния плутония.

Схема формальных окислительных потенциалов плутония в 1 М  $\text{HClO}_4$  имеет следующий вид:

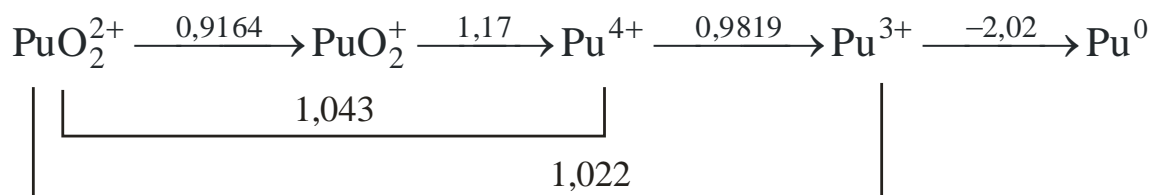


Рис. 5.3. Схема уровней окислительных потенциалов плутония (В)

Наиболее характерной особенностью этих потенциалов является их близость друг к другу, если не рассматривать уровень пары  $\text{Pu}(3+)/\text{Pu}(0)$ . Различие между потенциалом наивысшего уровня  $\text{Pu}(5+)/\text{Pu}(4+)$  и самым низким потенциалом уровня  $\text{Pu}(6+)/\text{Pu}(5+)$  составляет всего лишь 0,254 В. Именно эта близость значений окислительных потенциалов различных пар ионов плутония и определяет в основном специфический характер окислительно-восстановительных равновесий в его водных растворах: возможность одновременного присутствия в растворе четырех валентных форм плутония, протекание при определенных условиях диспропорционирования валентных состояний  $\text{Pu}(5+)$  и  $\text{Pu}(4+)$ . Наряду с высокой способностью плутония, особенно  $\text{Pu}(4+)$ , к комплексообразованию и гидролизу, такое разнообразие окислительно-восстановительных равновесий определяет сложность химического поведения плутония. В то же время многообразие окислительно-восстановительных равновесий и валентных состояний плутония позволяет создавать различные технологические схемы переработки облученного ядерного топлива, в которых при выделении и очистке плутония используется изменение его степени окисления в ходе технологического процесса.

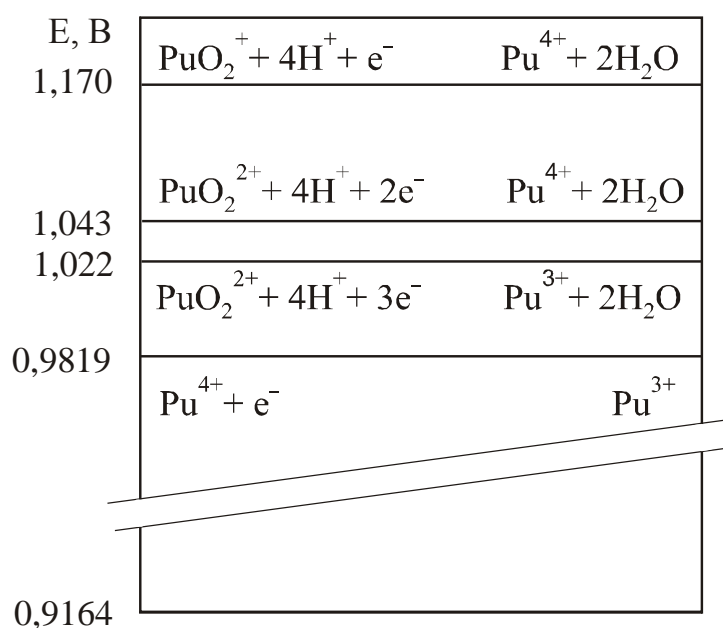
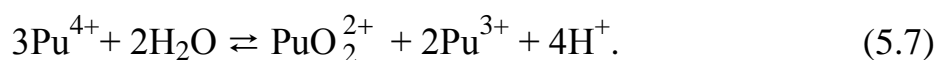


Рис. 5.4. Схема уровней окислительных потенциалов плутония в 1 М  $\text{HClO}_4$

В состоянии (3+) плутоний весьма похож по свойствам на лантаноиды; водные растворы имеют голубую окраску, а твердые

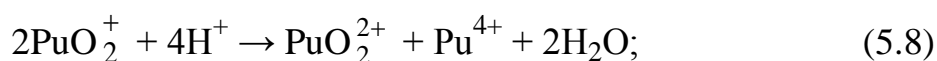
соединения – зеленую и голубую.

Плутоний (4+) в водных растворах склонен к диспропорционированию (самоокислению–самовосстановлению):



При этом степень диспропорционирования зависит от величины кислотности (см. равновесие последней реакции) и от наличия в растворе анионов комплексообразователей: преимущественная комплексованность плутония (4+) сдвигает равновесие влево; этим способом можно весь плутоний стабилизировать в состоянии (4+). Химические свойства Pu (4+) во многом схожи с U (4+) и Th(4+).

Плутоний (5+) в водных растворах весьма неустойчив и легко диспропорционирует на плутоний (6+) и (4+) или (3+), относительно устойчив в области рН от 2 до 4:



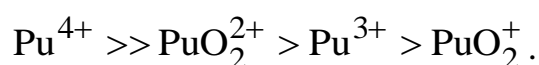
далее плутоний (4+) диспропорционирует по реакции (5.7).

Растворы  $\text{PuO}_2^+$  бесцветны.

Плутоний (6+) в кислых растворах в отсутствие комплексообразователей довольно устойчив (в форме  $\text{PuO}_2^{2+}$  – плутонила). По свойствам он во многом похож на  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Окислительно-восстановительные потенциалы различных пар ионов плутония близки между собой и поэтому возможно одновременное присутствие в растворах всех валентных форм; это же обуславливает и склонность к диспропорционированию.

По комплексообразующей способности ионы плутония можно расположить в ряд:



$\text{Pu}^{3+}$  обладает малой способностью к комплексообразованию. Pu (5+) практически не образует комплексных ионов и соединений. Плутонил (плутоний 6+) подобно  $\text{Pu}^{3+}$  образует не очень прочные комплексы. Плутоний (4+) – сильный комплексообразователь, дает очень прочные комплексы с анионами практически всех кислот, при этом справедлива общая закономерность: чем больше плотности зарядов катиона и аниона, тем прочнее комплексы (с учетом зарядов и радиусов ионов). Эта склонность объясняется сочетанием малого ионного радиуса Pu (4+) с большой величиной заряда иона (z/r).

На форму состояния (нахождения) плутония большое влияние оказывает наличие анионов комплексообразователей. Комплексообразующая способность анионов неорганических кислот уменьшается в рядах:

– для однозарядных:  $F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$ ;

– для двухзарядных:  $CO_3^{2-} > SO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$ .

#### *Взаимодействие плутония растворами кислот, щелочей и с элементами*

Плутоний легко растворяется в соляной, бромоводородной, в концентрированных ортофосфорной и хлорной кислотах. При растворении в HCl остается нерастворимый остаток – по-видимому, гидроксогидрат  $HO-Pu-OH$  подобно урану и торью.

Разбавленная  $H_2SO_4$  и плавиковая кислота медленно растворяют плутоний, а концентрированные  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  пассивируют его и не реагируют с ним.

Водные растворы щелочей на металлический плутоний не действуют. При взаимодействии с галогенами дает галогениды, с водородом – гидриды, с углеродом – карбиды, с азотом (а также с аммиаком) – нитрид. Восстанавливает  $CO_2$  до CO или C, давая карбид.

Плутоний образует много интерметаллических соединений. В твердом состоянии не взаимодействует со щелочными и щелочно-земельными элементами за исключением бериллия, с которым образует  $PuBe_{13}$  \*.

На воздухе при нагревании плутоний окисляется легче, чем уран, тонкодисперсный – пирофорен, крупный порошок при нагревании до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  возгорается.

Таким образом, плутоний, как и уран, торий, нептуний – химически очень активный металл.

### **5.3. Важнейшие соединения плутония**

#### **5.3.1. Гидриды плутония**

Металлический плутоний легко взаимодействует с водородом при  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием гидридов ( $PuH_2$  и  $PuH_3$ ) переменного

---

\* Сплав  $PuBe_{13}$  используют для изготовления источников нейтронного излучения.

состава в областях от  $\text{PuH}_2$  до  $\text{PuH}_{2,7}$  и от  $\text{PuH}_{2,7}$  до  $\text{PuH}_3$ . Равновесия реакций гидрирования–дегидрирования и закономерности их смещения аналогичны таковым для тория и урана.

Оба гидрида представляют собой металлоподобные вещества; в атмосфере водорода при давлении 1 атм. они устойчивы и при 1000 °С.

$\text{PuH}_2$  имеет ГЦК (гранецентрированную кубическую) решетку,  $\text{PuH}_3$  – гексагональную.

Теплоты образования  $\Delta H_{298}^0$  составляют: для  $\text{PuH}_2$  –156,6, для  $\text{PuH}_3$  –154,9 кДж/моль соответственно. Плотности равны соответственно 10,4 и 9,61 г/см<sup>3</sup>.

Давление диссоциации гидридов описывается уравнениями:

$$\text{для PuH}_2 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} = (10,01 \pm 0,32) - \frac{8165 \pm 263}{T}, \quad (5.9)$$

$$\text{для PuH}_3 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} = 8,8 - \frac{2700}{T}. \quad (5.10)$$

Гидриды плутония обладают высокой реакционной способностью: при нагревании взаимодействуют с водой с бурным выделением водорода и образованием черного диоксида плутония или гидроксида.

По отношению к кислотам они напоминают металлический плутоний: с трудом растворяются в азотной кислоте, легко растворимы в соляной кислоте, медленно – в серной кислоте.

На воздухе гидриды довольно устойчивы, но при нагревании возгораются с образованием желто-зеленого  $\text{PuO}_2$ ; при нагревании в азоте образуется нитрид:



Свойства гидридов плутония подобны свойствам  $\text{UH}_3$ .

### 5.3.2. Карбиды плутония

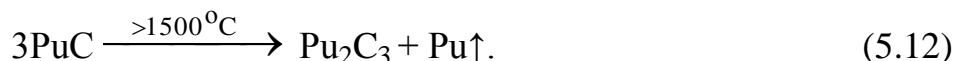
С углеродом плутоний образует монокарбид  $\text{PuC}$  и полупторный карбид  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ ; предполагается существование дикарбида  $\text{PuC}_2$ .

Перспективным является монокарбид  $\text{PuC}$  для использования его в качестве ядерного топлива быстрых реакторов, к тому же его кристаллическая решетка подобна  $\text{UC}$ , с которым он образует твердые растворы.

### Монокарбид плутония PuC

Соединение имеет ГЦК решетку, плотность равна  $14 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -104,7 \text{ кДж/моль}$ . температура разложения  $1654 \text{ }^\circ\text{C}$  (по другим данным  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Частичное разложение начинается значительно раньше указанной температуры, причем этот процесс сопровождается испарением плутония:



На воздухе монокарбид плутония устойчив, до температур  $200\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$  окисляется медленно; при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода загорается.

Тонкодисперсный карбид плутония *пирофорен*, т.е. работать с ним нужно в инертной атмосфере.

С холодной водой PuC не реагирует, но в горячей воде образуется осадок  $\text{Pu}(\text{OH})_3$  и смесь углеводородов.

В холодных разбавленных соляной и серной кислотах разлагается, выделяющийся газ состоит из водорода и углеводородов.

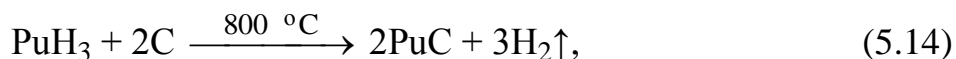
Холодная азотная кислота слабо взаимодействует с PuC, но при нагревании монокарбид растворяется с выделением оксидов азота и углерода.

Получают карбид плутония взаимодействием расплавленного Pu с углеродом при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Затем PuC многократно переплавляется, в том числе с помощью дуговой плавки. Плавленный монокарбид не пирофорен.

Можно получить PuC из диоксида в инертной атмосфере:



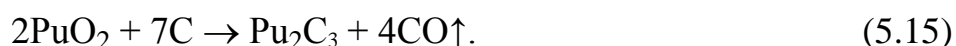
или из гидрида:



причем в последнем случае получается наиболее чистый продукт.

### Полуторный карбид $\text{Pu}_2\text{C}_3$

$\text{Pu}_2\text{C}_3$  получают нагреванием  $\text{PuO}_2$  с порошком графита в стехиометрическом соотношении по реакции:



$\text{Pu}_2\text{C}_3$  имеет ОЦК решетку,  $\rho = 12,7 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -71,2 \text{ кДж/моль}$ , температура разложения  $\sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

По сравнению с монокарбидом плутония  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  заметно менее устойчив к действию паров воды, но более устойчив к окислению на воздухе при нагревании; труднее гидролизуется в кипящей воде и труднее растворяется в кислотах.

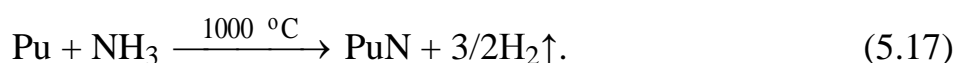
### *Двойные карбиды плутония*

В чистом виде маловероятно использование карбидов плутония в виде ядерного топлива. Наиболее целесообразно использовать твердые растворы  $\text{UC-PuC}$  ( $< 69\%$  масс.  $\text{Pu}$ ). При большем содержании плутония система состоит из двух фаз:  $\text{PuC}$  и твердый раствор  $(\text{U,Pu})\text{C}$  с недостатком углерода. Температура плавления твердых растворов более  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Получать твердые растворы наиболее рационально восстановлением смеси оксидов  $(\text{UO}_2 + \text{PuO}_2)$  углеродом.

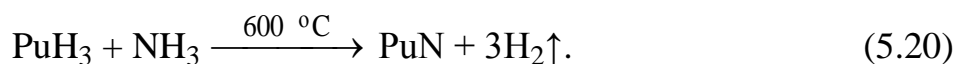
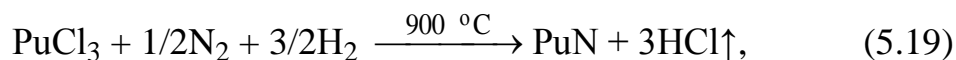
### **5.3.3. Нитрид плутония**

С азотом плутоний образует одно соединение: моонитрид  $\text{PuN}$ , который представляет собой черное хрупкое вещество с ГЦК решеткой,  $\Delta H_{298}^0 = -397,8\text{ кДж/моль}$ ,  $\rho = 14,25\text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл.}} = 2750\text{ }^\circ\text{C}$  (по другим данным  $2584\text{ }^\circ\text{C}$ ) в атмосфере азота.

Лучшим методом получения нитрида плутония является действие азота на гидрид плутония, либо – паров аммиака на металлический плутоний:

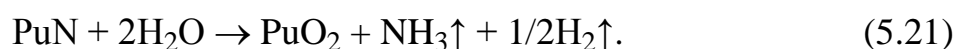


Кроме того, возможно получение по реакциям:



### *Химические свойства $\text{PuN}$*

Порошок  $\text{PuN}$  неустойчив на воздухе, во влажном воздухе гидролизуется уже при комнатной температуре:



Уже при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  реакция протекает быстро.



В холодной воде медленно гидролизуются, в горячей – быстро:



В разбавленной серной и соляной кислотах растворяется на холоду с образованием растворов трехвалентного плутония. В азотной кислоте растворяется медленно.

### 5.3.4. Оксиды плутония

Плутоний образует три оксида:  $\text{PuO}$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  и  $\text{PuO}_2$ .

#### *Монооксид плутония*

$\text{PuO}$  – кристаллы с металлическим блеском, черного цвета, имеет ГЦК решетку,  $\rho = 13,9 \text{ г/см}^3$ . Это соединение неустойчиво, быстро окисляется на воздухе, проявляет пирофорность, легко растворяется в  $\text{HCl}$ .

Получают монооксид восстановлением монооксохлорида или диоксида плутония барием при  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Пленка  $\text{PuO}$  образуется также при нагревании металлического плутония до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм рт.ст.).

#### *Полуторный оксид $\text{Pu}_2\text{O}_3$*

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  имеет две модификации:  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  (гексагональная решетка) и  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  (кубическая решетка) – этой форме отвечает область переменного состава от  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  до  $\text{Pu}_2\text{O}_7$ . Плотности модификаций составляют:  $11,47$  и  $10,2 \text{ г/см}^3$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ - соответственно.  $t_{\text{пл.}} = 2085 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_{298}^0 = -1645,5 \text{ кДж/моль}$ .

Получают его двумя способами:

1) прокаливанием  $\text{PuO}_2$  на танталовой или иридиевой нити при  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  (термическая диссоциация  $\text{PuO}_2$ );

2) восстановлением  $\text{PuO}_2$  металлическим плутонием при  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующей вакуумной отгонкой избыточного металлического  $\text{Pu}$ .

При  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  *пирофорен* (в тонкодисперсном состоянии), крупнокристаллический полуторный оксид окисляется на воздухе за несколько дней до  $\text{PuO}_2$ .

#### *Диоксид плутония $\text{PuO}_2$*

Это наиболее важный оксид плутония, о его роли в ЯТЦ сказано в разделе 1. Он имеет цвет от желто-зеленого до коричневого в

зависимости от способа получения.

Тип решетки – ГЦК,  $\rho = 11,46 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл.}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$  (в атмосфере кислорода),  $\Delta H = -984 \text{ кДж/моль}$ .

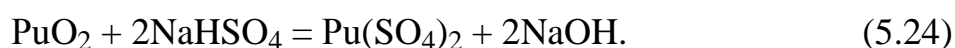
Диоксид является самым стабильным оксидом плутония, получен может быть прокаливанием практически любой соли плутония независимо от степени окисления плутония в исходных соединениях: пероксида, нитратов, оксалатов и т.д. Кроме того,  $\text{PuO}_2$  образуется при сжигании плутония или прокаливании его низших оксидов, гидрида, нитрида, карбидов.

Попытки получить высшие оксиды Pu нагреванием  $\text{PuO}_2$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 70 \text{ атм.}$  или прокаливанием в токе озона при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  не привели с успеху.

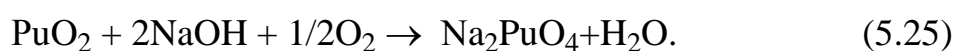
В высоком вакууме ( $10^{-6}$  мм рт.ст.) при температурах более  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{PuO}_2$  разлагается до  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

Подобно  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  диоксид плутония не восстанавливается водородом до металла, а также с трудом растворяется в горячих кислотах; прокаленный при температурах выше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{PuO}_2$  химически более инертен и почти не растворяется в кислотах. Лучшими растворителями (в порядке убывания эффективности) являются: 85–100 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; смесь 10 М  $\text{HNO}_3$  + 0,05 М  $\text{HF}$  + (5–6) М  $\text{KI}$ .

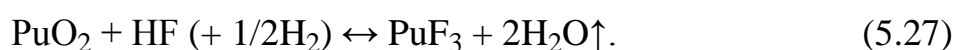
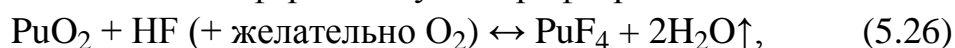
Для растворения прокаленного выше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{PuO}_2$  необходимо сплавление его с  $\text{NaHSO}_4$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ :



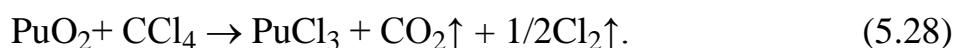
При сплавлении со щелочами ( $500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) образуются плутонаты переменного состава с молярным соотношением щелочного металла к Pu от 2 до 6, т.е. от  $\text{Me}_2\text{PuO}_4$  до  $\text{Me}_6\text{PuO}_6$ :



Реагирует с галогеноводородами при температурах более  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , в окислительной атмосфере образуется розовый тетрафторид плутония, а в восстановительной атмосфере – голубой трифторид:



С четыреххлористым углеродом при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  протекает реакция хлорирования:



### *Гидроксиды плутония*

При добавлении к растворам солей  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  избытка щелочей или аммиака образуются малорастворимые осадки гидроксидов.  $\text{Pu} (5^+)$  не дает гидроксидов;  $\text{Pu} (6^+)$  в крепких щелочных растворах образует комплексные соли – плутонаты ( $\text{PuO}_4^{2-}$ ).

$\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – светло-голубой осадок;  $\text{ПР}=2,7 \cdot 10^{-20}$ . Осаждение гидроксида  $\text{Pu} (3^+)$  необходимо проводить в инертной атмосфере для предотвращения окисления до  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ .  $\text{Pu}(\text{OH})_3$ , особенно свежесозаженный, легко растворяется в кислотах.

Применялся в лантан-фторидном методе разделения урана, плутония и «осколков».

$\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – темно-зеленое вещество. Осадок устойчив на воздухе; легко растворяется в кислотах;  $\text{ПР}=2,7 \cdot 10^{-56}$ . Применялся также в лантан-фторидном методе переработки отработавшего топлива.

### *Пероксид плутония*

При добавлении большого избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  к кислым растворам солей плутония в любой степени окисления происходит осаждение зеленого пероксида плутония ( $4^+$ ); состав его приблизительно соответствует формуле  $\text{Pu}(\text{O}_2)_2$ . Этот пероксид может иметь две кристаллические структуры: ГЦК и гексагональную.

$\text{Pu}(\text{O}_2)_2$  слабо растворим в воде (доли мг); легко растворяется в кислотах в присутствии окислителей, либо восстановителей ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ), вызывающих разрушение пероксида с выделением кислорода, либо окисление или восстановление плутония.

Прокаливание при  $400^\circ\text{C}$  приводит к образованию химически активной формы  $\text{PuO}_2$ .

## **5.3.5. Галогениды плутония**

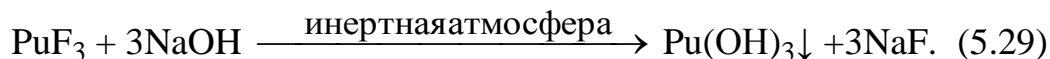
### *Фториды плутония*

Известно четыре фторида плутония:  $\text{PuF}_3$ ,  $\text{PuF}_4$ ,  $\text{PuF}_6$ ,  $\text{PuO}_2\text{F}_2$ .

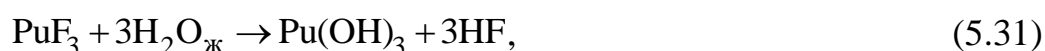
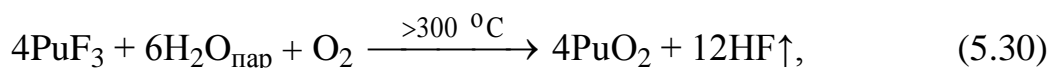
Трифторид плутония  $\text{PuF}_3$  – вещество коричневого или фиолетового цвета, обладающее гексагональной решеткой и изоморфное с  $\text{LaF}_3$ ; температура плавления  $(1426 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 9,32 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta\text{H} = -1570 \text{ кДж/моль}$ . Из водных растворов кристаллизуется в виде моногидрата. В воде и в разбавленных кислотах не растворяется. В смеси кислот  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ , насыщенной  $\text{SO}_2$  (для создания

восстановительной атмосферы во избежание окисления до Pu (4+)), растворяется до 70 мг Pu/л. В смеси HNO<sub>3</sub>–HF (>2 М) растворимость составляет 50 мг Pu/л.

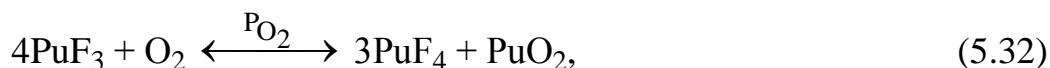
Вскрыть PuF<sub>3</sub> можно с помощью концентрированного горячего раствора щелочи:



В воде при температуре более 70 °С гидролизуется, а при нагревании на воздухе до 300 °С образуется PuO<sub>2</sub>:



При 600 °С с сухим кислородом взаимодействует по реакции:

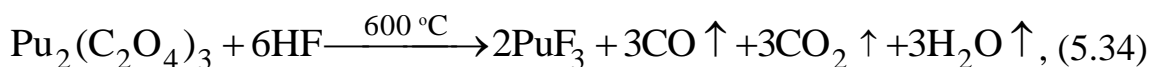
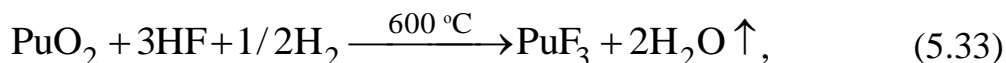


причем реакция обратима в соответствии с принципом Ле-Шателье.

PuF<sub>3</sub> образует ряд двойных солей с фторидами щелочных и щелочно-земельных элементов, например, NaPuF<sub>4</sub> – термически весьма устойчивое соединение с t<sub>пл.</sub> = 842 °С.

Получают трехфтористый плутоний двумя методами:

1) действием газообразным HF при 450 °С на PuO<sub>2</sub>, Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (гидрофторированием) в восстановительной или инертной атмосфере во избежание образования PuF<sub>4</sub>:

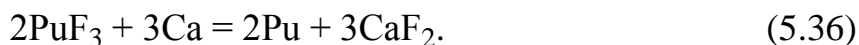


при этом подобно методу получения UF<sub>4</sub> для смещения равновесия реакции вправо (для подавления гидролиза PuF<sub>3</sub>) необходим избыток реагента и отвод газообразных продуктов реакции;

2) осаждением из водных растворов в инертной атмосфере:

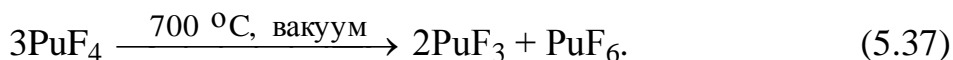


PuF<sub>3</sub> может применяться для получения плутония методом металлотермического восстановления:



Перспективным является применение его в легкоплавких солевых системах типа  $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{PuF}_3$ ,  $\text{NaF}-\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{PuF}_3$  в качестве жидкого (расплав) ядерного топлива.

Тетрафторид плутония  $\text{PuF}_4$  – вещество розового цвета с моноклинной кристаллической решеткой, плотностью  $7 \text{ г/см}^3$  и с температурой плавления  $1037^\circ\text{C}$ . В вакууме выше  $700^\circ\text{C}$  он диспропорционирует:



При кристаллизации из водных растворов можно получить два типа кристаллогидратов:  $\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  – изоморфен с  $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , и  $\text{PuF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,5-2$ ), он изоморфен с  $\text{LaF}_3$ . Кристаллогидрат трифторида лантана применяли как макрокомпонент-носитель для соосаждения плутония, степень извлечения Pu из растворов составляла 98 % при концентрации лантана более 1 г/л.

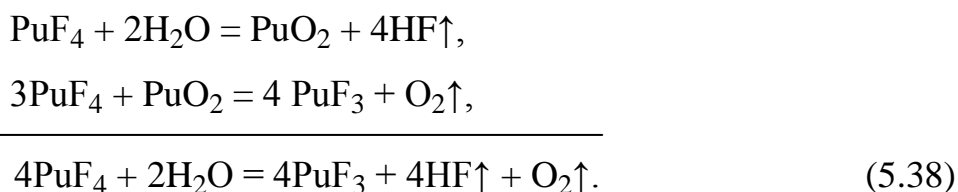
Прокаленный  $\text{PuF}_4$  труднорастворим в воде (0,1 г/л), легче растворяется в растворах, содержащих комплексообразователи ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) для связывания фторид-ионов в прочные хорошо растворимые комплексные ионы  $[\text{MeF}_n]^{(3-n)}$ , где  $n = 1 \div 6$  (см. табл. 5.1).

Таблица 5.1

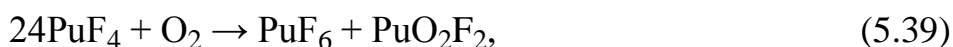
**Растворимость тетрафторида плутония при различной концентрации нитрата алюминия**

Содержание $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , % масс.	0	1	3	5
Растворимость $\text{PuF}_4$ , г Pu/л	0,1	4,8	10,3	23,2

Во влажном воздухе при  $t > 400^\circ\text{C}$  происходит гидролиз в две стадии, сопровождающийся восстановлением:



Подобно тетрафториду урана при  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода протекает реакция:

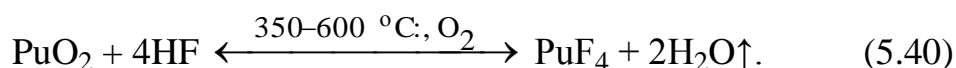


однако в данном случае, как и с ураном, реакция протекает с трудом и с

малым выходом гексафторида плутония.

Как  $\text{PuF}_3$  и  $\text{UF}_4$ , тетрафторид плутония образует ряд двойных фторидов типа  $\text{MPuF}_5$  и  $\text{M}_2\text{PuF}_6$  ( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}, \text{K} \dots$ ).

Получают тетрафторид плутония методом гидрофторирования в окислительной атмосфере кислорода, который препятствует восстановлению до  $\text{PuF}_3$ ;



Реакция гидролиза подавляется избытком фтороводорода в проточной атмосфере.

Гидрофторированию можно непосредственно подвергать  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  при  $400-600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

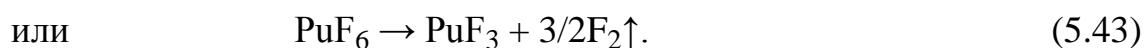
Ранее  $\text{PuF}_4$  применялся как и  $\text{PuF}_3$  в лантан-фторидном способе переработки ОЯТ.

Гексафторид плутония  $\text{PuF}_6$ . При нормальных условиях это красно-коричневое вещество с ромбической решеткой, изоморфно с  $\text{UF}_6$ ;  $t_{\text{пл.}} = 51,59 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.}} = 62,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. это летучее вещество, упругость насыщенного пара над твердым  $\text{PuF}_6$  можно определить из уравнения:

$$\lg P_{\text{PuF}_6} (\text{мм рт.ст.}) = -\frac{2095}{T} + 3,499 \lg T + 0,39024 \quad (0-50,7 \text{ }^\circ\text{C}). \quad (5.41)$$

Пары в тройной точке имеют бледно-коричневый, а при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  – желто-коричневый цвет. Координаты тройной точки следующие:  $50,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $511 \text{ мм рт.ст.}$ ;  $\Delta H = -1888 \text{ кДж/моль}$ .

Под действием собственного  $\alpha$ -излучения ( $1,36 \cdot 10^{11}$  имп./мин·г)  $\text{PuF}_6$  непрерывно разрушается с образованием низших фторидов и фтора:



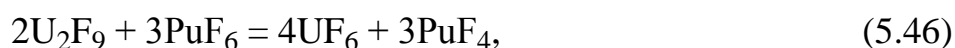
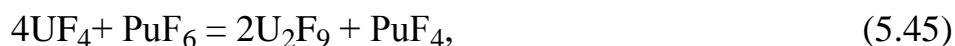
Скорость радиационного разложения гексафторида плутония составляет  $1,5 \%$  в сутки. Это может приводить к накоплению нелетучих отложений низших фторидов плутония в оборудовании и к нарушению ядерной безопасности.

$\text{PuF}_6$  в отличие от  $\text{UF}_6$  довольно легко диссоциирует по реакции:



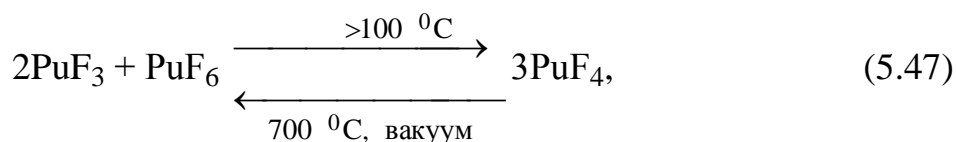
Константа равновесия этой реакции  $K_p = P_{F_2} / P_{PuF_6}$  растет с повышением температуры, т.е. при этом уменьшается устойчивость гексафторида плутония.

Гексафторид плутония является сильным фторирующим реагентом и окислителем; в этом он намного превосходит гексафторид урана. Поскольку  $PuF_6$  имеет заметное давление диссоциации, то могут протекать реакции:



т.е. при совместном получении  $UF_6$  и  $PuF_6$  необходимо учитывать возможность протекания этих реакций.

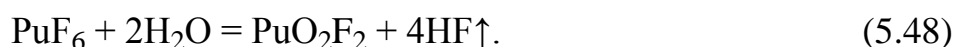
При действии  $PuF_6$  на трехфтористый плутоний образуется тетрафторид:



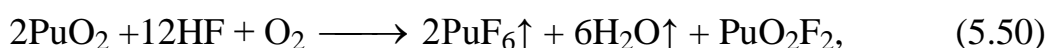
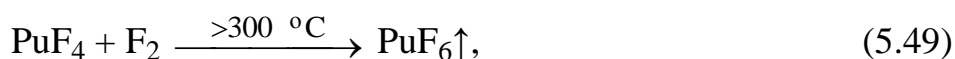
на последний гексафторид не действует, а лишь каталитически разлагается на поверхности  $PuF_4$  по уже известной реакции диссоциации гексафторида с выделением фтора. Например, при  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$  в течение часа разлагается до 25 %  $PuF_6$ .

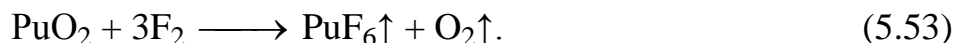
$PuF_6$  может храниться в сухой стеклянной посуде длительное время; при этом в газообразном состоянии он намного устойчивее, чем в конденсированном.

Подобно гексафториду урана  $PuF_6$  легко гидролизуется влагой воздуха и тем более – водой:



Получить гексафторид плутония можно по следующим реакциям при температуре около  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ :





Практическое значение имеют лишь реакции с участием фтора.

Применяться гексафторид плутония может в разрабатываемых способах фторидно-дистилляционной переработки отработавшего ядерного топлива.

Плутонилфторид  $\text{PuO}_2\text{F}_2$  – порошок серого цвета, растворы окрашены в розовый цвет. Из водных растворов кристаллизуется в виде студенистого вещества белого цвета; растворимость его ниже таковой для уранилфторида и составляет 1,07 г Pu/л. Плотность 6,5 г/см<sup>3</sup>. Получение и свойства его аналогичны уранилфториду.

#### *Соединения плутония с хлором*

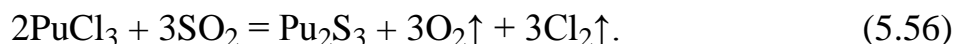
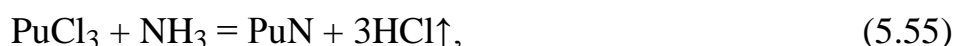
Трихлорид плутония  $\text{PuCl}_3$  – одно из наиболее устойчивых соединений плутония с хлором. Это вещество темно-зеленого цвета с гексагональной решеткой, с температурой плавления 760 °С и плотностью 7,38 г/см<sup>3</sup>;  $\Delta H = -963$  кДж/моль.

$\text{PuCl}_3$  весьма гигроскопичен и хорошо растворим в воде; на воздухе легко гидратируется до  $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который плавится в собственной кристаллизационной воде при 95 °С.

При 650 °С в присутствии даже следов влаги легко гидролизуется до оксомонохлорида:

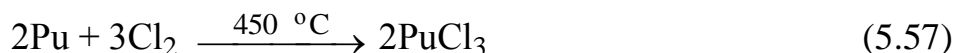


При взаимодействии с  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$  при температуре около 700 °С образуются нитрид и сульфид плутония соответственно:



С хлоридами лития и натрия дает легкоплавкие эвтектики с температурами плавления 461 °С и 453 °С соответственно. В системе  $\text{KCl}-\text{PuCl}_3$  обнаружено соединение  $\text{K}_3\text{PuCl}_6$  с  $t_{\text{пл.}}=686$  °С. Изучены также системы с хлоридами Са, Mg, Ва.

Получен  $\text{PuCl}_3$  может быть взаимодействием элементов:



или хлорированием диоксида:



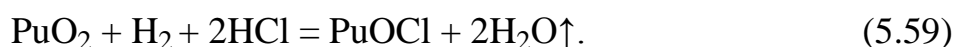


в качестве хлорирующих реагентов в последнем случае могут быть использованы HCl, SCl<sub>2</sub> или POCl<sub>3</sub>.

Очистку трихлорида плутония проводят дистилляцией.

Применяется он в промышленности для получения металлического плутония кальций-термическим методом, а также возможно его использование в качестве топлива в виде расплавов из хлоридов. Кроме того, PuCl<sub>3</sub> часто является исходным веществом для синтеза многих соединений плутония.

Монооксомонохлорид плутония PuOCl – соль голубого цвета, нерастворимая в воде; растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Получен может быть гидрхлорированием при 650 °С:



Тетрахлорид плутония PuCl<sub>4</sub> в твердом состоянии нестабилен даже при комнатной температуре. В заметных количествах при 300 °С находится в равновесии с хлором и трихлоридом плутония:

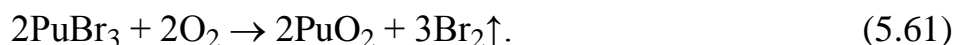


Температура плавления PuCl<sub>4</sub> равна 584 °С; ΔH = –963 кДж/моль. Из водных растворов могут быть выделены двойные соли типа M<sub>2</sub>PuCl<sub>6</sub>.

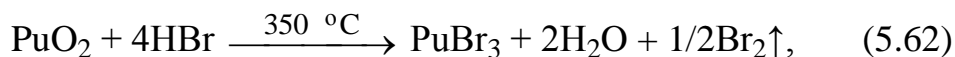
#### *Соединения плутония с бромом*

Трибромид плутония PuBr<sub>3</sub> – кристаллы светло-зеленого цвета с ромбической решеткой, t<sub>пл.</sub> = 685 °С, ρ = 6,7 г/см<sup>3</sup>, ΔH = –833 кДж/моль.

На воздухе при нагревании до 100 °С или в атмосфере кислорода легко окисляется до PuO<sub>2</sub>:

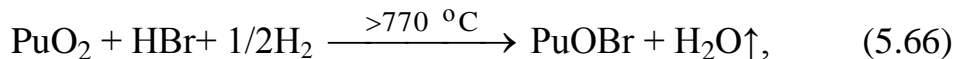


Подобно PuCl<sub>3</sub> на воздухе легко гидратируется до PuBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Получен может быть при температуре около 400 °С по следующим реакциям:



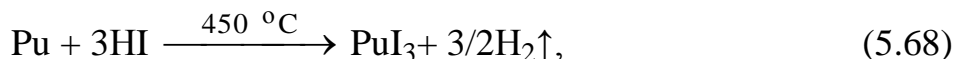
Оксомонобромид плутония (3+)  $PuOBr$  – вещество зелено-го цвета, плотностью  $9,07 \text{ г/см}^3$ , нерастворимое в воде, растворимо в разбавленных кислотах (аналогично  $PuOCl$ ).

Получен может быть по реакциям:



### *Соединения плутония с иодом*

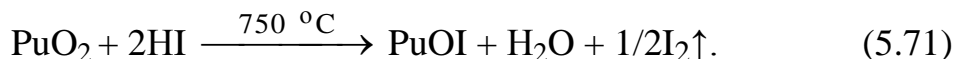
Триодид плутония (3+)  $PuI_3$  – кристаллы ярко-зеленого цвета с ромбической решеткой,  $\rho=6,9 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{пл.}= 777 \text{ } ^\circ C$ ,  $\Delta H = -649 \text{ кДж/моль}$ . По свойствам очень близок к трибромиду. Получают из металлического плутония при температурах выше  $400 \text{ } ^\circ C$ :



а так же из диоксида:



Монооксомоноидид плутония (3+)  $PuOI$  подобен другим низшим оксогалогенидам, получают по реакции:



В ряду галогенидов плутония наблюдается аналогичная тенденция, что и у галогенидов тория и урана: с увеличением порядкового номера галогена уменьшается устойчивость высших валентных состояний.

### **5.3.6. Нитраты плутония**

В азотнокислых растворах плутоний образует  $Pu(NO_3)_3$ ,  $Pu(NO_3)_4$ ,  $PuO_2(NO_3)_2$ . Сведений о низшем нитрате очень мало, существует он в водных растворах.

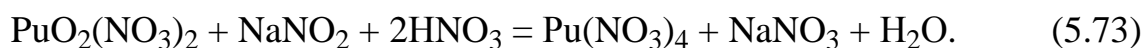
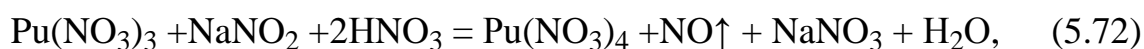
Нитрат плутония (4+). При медленном испарении азотнокислых растворов  $Pu(4+)$  образуется  $Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ , при быстром упаривании образуются другие гидраты.

Пентагидрат нитрата плутония – это крупные кристаллы до 1 мм –

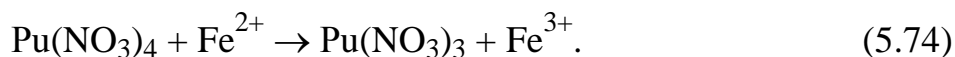
блестящие черные призмы (цвет меняется от темно- до черно-зеленого). При комнатной температуре он может храниться в течение нескольких месяцев. При нагревании до 95–100 °С плавится в собственной кристаллизационной воде, а при 150–180 °С гидролизуетсся с образованием  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  хорошо растворим в воде, образуя растворы коричневого цвета. Хорошо растворим в ацетоне, эфире, ТБФ (что используется в экстракционных процессах, особенно при переработке ОЯТ).

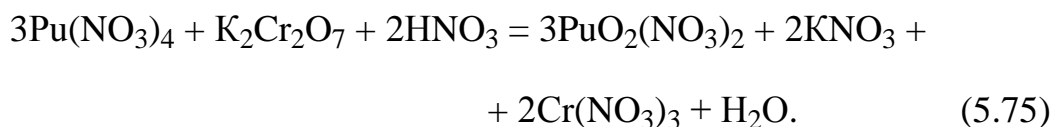
*В растворах при действии на смесь нитратов Pu (3+; 4+; 6+) нитритом натрия плутоний из всех степеней окисления стабилизируется в состоянии (4+) (!):*



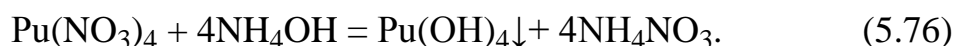
Для перевода  $\text{Pu}^{4+}$  в  $\text{Pu}^{3+}$  применяют сульфамат железа (2+)  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  в смеси с гидразином (гидразин создает восстановительную среду):



Для перевода  $\text{Pu}^{4+}$  в  $\text{Pu}^{6+}$  применяют сильные окислители:



При действии растворов щелочей выпадает гидроксид:



В осадок Pu можно перевести действием щавелевой кислоты:

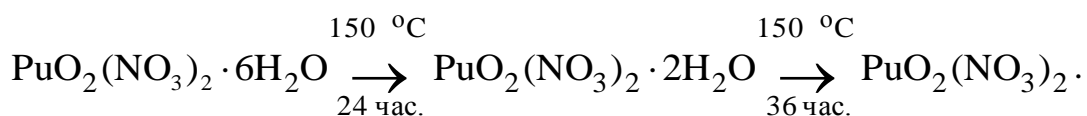


При упаривании концентрированных азотнокислых растворов  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , содержащих нитраты других металлов, образуются двойные нитраты типа  $[\text{Me}_2(\text{Pu}(\text{NO}_3)_6)]$ , где  $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$ , пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NH}^+$ ), хинолин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ).

Нитрат плутония применяется на всех стадиях переработки отработавшего ядерного топлива (растворение, экстракционное выделение и разделение урана, плутония и продуктов деления).

Нитрат плутонила ( $\text{Pu}^{6+}$ )  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Из водных растворов

кристаллизуется гидрат  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – огненно-красные или оранжево-красные гигроскопичные кристаллы, которые при длительном хранении радиолитически распадаются с образованием трех- и четырехвалентного плутония. Нитрат плутонила хорошо растворим в воде,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; нерастворим в  $\text{CCl}_4$  и хлороформе. Его растворимость составляет: в 2 N  $\text{HNO}_3$  – 272 г  $\text{Pu}$ /кг; в 13 N – 70 г  $\text{Pu}$ /кг раствора. Получают обычно действием  $\text{HNO}_3$  на оксиды плутония или озонированием раствора  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ . Далее раствор концентрируют над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Из раствора выпадают кристаллы гексагидрата. В отличие от  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  может быть обезвожен:



При выдерживании над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  твердое вещество теряет кристаллизационную воду и превращается в тригидрат, который при 130 °С частично переходит в дигидрат, а при нагревании до 150 °С в течение 36 часов переходит в безводное состояние.

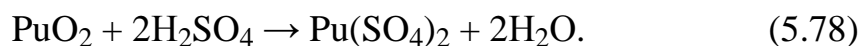
Экстрагируется диэтиловым эфиром, ТБФ. По экстрагируемости (по значениям коэффициентов распределения) эфирами и фосфорорганическими соединениями нитраты плутония можно расположить в ряд:



Изменение экстракционной способности нитратов плутония в различных степенях окисления широко используется при переработке ОЯТ для выделения и разделения урана, плутония и продуктов деления.

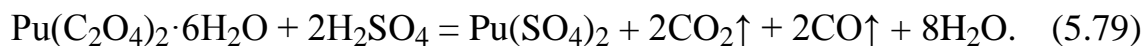
### 5.3.7. Сульфаты плутония

Сульфат плутония (4+)  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$  является самым устойчивым, т.е. это одно из немногих соединений, относительно устойчивых к радиолизу. Получают его растворением диоксида  $\text{Pu}$  в горячей концентрированной серной кислоте:



Растворение проводят в концентрированной кислоте с добавкой небольшого количества  $\text{HF}$  при температуре 200–240 °С. Из этой смеси после упаривания и прокаливании получается безводный сульфат.

Получить его можно и из оксалата:



При кристаллизации из водных растворов получается гидрат  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – порошок кораллового цвета, хорошо растворимый в воде. Осторожное прокаливание при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию безводной соли того же цвета, что и гидрат. В общем случае цвет соли меняется от светло-розового до красно-коричневого. Разложение

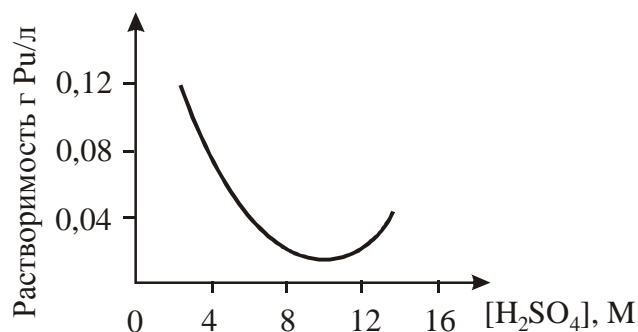


Рис. 5.5 Зависимость растворимости сульфата плутония от концентрации серной кислоты

сульфата начинается при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и заканчивается при температурах от  $700\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Сульфаты плутония хорошо растворимы в минеральных кислотах, устойчивы на воздухе. Растворимость сульфата плутония зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 5.5).

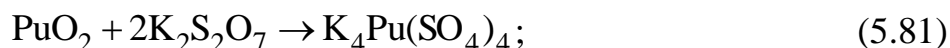
В сульфатных растворах, содержащих другие катионы, образуются двойные соли:  $\text{M}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  для  $\text{K}^+$ ;  $n = 2$  для  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

Тетрасульфоплутонат ( $\text{Pu}^{4+}$ ) калия дигидрат  $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение является весовой формой при определении плутония гравиметрическим методом, т.е. состав отвечает стехиометрии, при этом имеет высокий фактор пересчета. Представляет собой зеленые кристаллы, которые могут сохраниться без заметного разложения в течение нескольких лет. Хорошо растворим в воде, термически устойчив:



Получить это соединение можно двумя способами:

1) сплавляют  $\text{PuO}_2$  с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в течение двух часов, далее сплав растворяют в 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кристаллизуют:



2) нитрат плутония (4+) обрабатывают серной кислотой и в кипящий раствор добавляют  $\text{KHSO}_4$ . Кристаллизация заканчивается в течение нескольких часов.

Сульфаты плутония (3+). Долгое время сульфат плутония (3+) не был выделен в чистом виде, а лишь в форме двойных солей.

Гептагидрат сульфата плутония (3+)  $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – кристаллы фиолетового цвета. При высушивании при 130–150 °С в атмосфере инертного газа во избежание окисления плутония до состояния (4+) образуется безводная соль светлого серо-голубого цвета.

Получают его при длительном (до 18 часов) насыщении сернистым ангидридом  $\text{SO}_2$ , являющегося мягким восстановителем, раствора сульфата  $\text{Pu}(4+)$  в разбавленной серной кислоте с последующей кристаллизацией в спиртовой среде.

Плутоний (3+) образует двойные сульфаты типа:  $\text{MPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$ ;  $\text{M}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$  – для  $\text{K}^+$  и  $\text{Tl}^+$  – в случае большого избытка сульфатов других металлов.

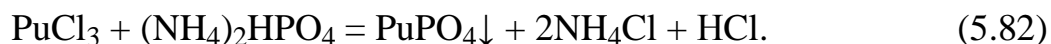
Растворимость  $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водно-спиртовом растворе (20 % об. спирта и 2 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) составляет 1,2 г/л, на этом был основан лантан-сульфатный способ разделения U, Pu и продуктов деления.

Сульфаты плутония (6+) неизвестны.

### 5.3.8. Фосфаты плутония

Ортофосфат Pu (3+) образуется в виде гидратов  $\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Это голубые кристаллы, плохо растворимые в воде. Растворимость его зависит от природы и концентрации кислоты. Например, в среде 8М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 0,1М  $\text{HCl}$ , насыщенной  $\text{SO}_2$ , растворимость составляет 20 мг Pu/л; при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  до 0,9 М растворимость возрастает до 3,9 г/л. В среде 1М  $\text{HCl}$  растворимость составляет 4 мг/л.

Получают фосфат плутония (3+) осаждением из солянокислых или сернокислых растворов действием ортофосфорной кислоты или  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :



Кристаллы содержат переменное количество гидратной воды; после высушивания при 100–150 °С содержание воды колеблется от 0 до 0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{PuPO}_4$ .

Плутоний (4+) образует кислый двузамещенный фосфат  $Pu(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$  – белый студенистый осадок, получающийся при добавлении фосфорной кислоты к кислым растворам Pu (4+). Для превращения осадка в кристаллический его необходимо нагреть при 100 °С в присутствии избытка  $HNO_3$  и  $H_3PO_4$  в замкнутой системе в течение нескольких суток. При этом образуется  $Pu_2^{3+}(HPO_4)_3 \cdot xH_2O$ , который в дальнейшем переходит в  $Pu_3^{4+}(PO_4)_4 \cdot xH_2O$ . Это труднорастворимое соединение (0,13 мг Pu/л в растворе 0,1 М  $H_3PO_4$  – 0,1 М  $HNO_3$ ). С повышением концентрации  $HNO_3$  до 2М растворимость повышается до 23 мг/л, т.е. почти в 200 раз.

$Pu(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$  изоморфен с  $Ce_2(HPO_4)_3 \cdot xH_2O$ , с  $Th(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ ; его  $PP=2 \cdot 10^{-28}$ .

Применялись фосфаты плутония (3+) и (4+) в висмут-фосфатном способе переработки ОЯТ.

Плутоний 6+ при добавлении к кислым растворам фосфорной кислоты фосфатов не образует. Известны двойные фосфаты типа  $MePuO_2PO_4 \cdot 3H_2O$  ( $Me = NH_4^+, K^+$ ). Получают их осаждением кислыми фосфатами  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$  из горячих растворов солей плутония (6+) в присутствии 0,1 М  $HNO_3$ .

### 5.3.9. Оксалаты плутония

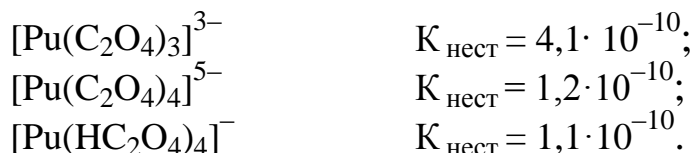
При действии щавелевой кислоты на кислые растворы плутония  $3^+$ ,  $4^+$  и  $6^+$  могут быть получены оксалаты плутония всех указанных валентных форм плутония.

Плутоний  $3^+$  образует  $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ . Получают его осаждением щавелевой кислотой или ее солями из слабокислых растворов плутония в виде ярко-зеленых кристаллов.

Соединение устойчиво в инертной атмосфере. Растворимость в воде –  $4,32 \cdot 10^{-6}$  моль/л ( $PP = 1,62 \cdot 10^{-25}$ ).

С увеличением концентрации щавелевой кислоты или  $(NH_4)_2C_2O_4$  растворимость увеличивается вследствие образования растворимых комплексных соединений, хотя Pu (3+) и не обладает сильной склонностью к комплексообразованию. В водных растворах оксалата калия методами растворимости и ионного обмена установлено наличие следующих очень прочных комплексов:





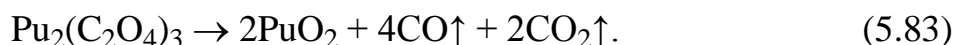
С повышением кислотности растворимость оксалата увеличивается (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Зависимость растворимости оксалата Pu (3+) от кислотности**

<b>Кислотность, [H<sup>+</sup>], М</b>	0,5	1,0	1,5	2,0
<b>Растворимость соли, [Pu], мг/л</b>	20	40	100	300

При нагревании до 225 °С Pu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O обезвоживается полностью (лучше в вакууме). При 400 °С оксалат плутония разлагается:



Оксалат плутония 4+ Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> подобно оксалату урана кристаллизуется из водных растворов в виде гексагидрата Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, эти соли изоморфны. Это желто-зеленое вещество, осаждается щавелевой кислотой из растворов плутония (4+).

Растворимость в воде составляет 10,3·10<sup>-5</sup> моль/л.

Минимальная растворимость оксалата – 11 мг Pu – наблюдается в растворе состава 0,5М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 1,0М HNO<sub>3</sub>. С ростом концентрации кислот вследствие комплексообразования плутония (4+) с анионами растворимость Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O увеличивается (табл. 5.3).

Таблица 5.3

**Зависимость растворимости Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от вида и концентрации кислоты**

Кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HNO <sub>3</sub>			HClO <sub>4</sub>		
	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
<b>Концентрация кислоты, N</b>	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
<b>Растворимость соли, ×10<sup>5</sup> моль/л</b>	19	50	80	5,7	13,8	27,5	5,1	10,1	15,7

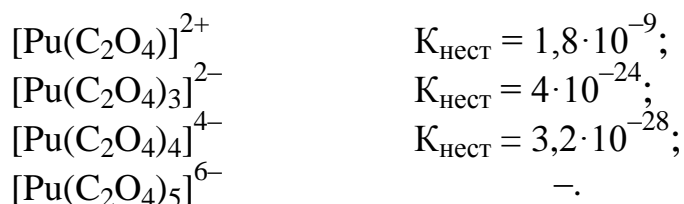
Из таблицы видно, что по мере увеличения концентраций каждой



из отдельно взятых кислот в растворе возрастает концентрация плутония вследствие образования сульфатных, нитратных и перхлоратных комплексов соответственно. Сравнение значений растворимости оксалата при одинаковых концентрациях кислот показывает, что растворимость увеличивается в ряду от хлорной к серной кислоте. Таким образом, по комплексообразующей способности анионы кислот можно расположить в ряд:



В присутствии избытка оксалат-ионов, т.е. избытка осадителя (например, в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), растворимость  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  также увеличивается (табл. 5.4) вследствие образования различных комплексных соединений с оксалатными ионами:



Константы нестойкости оксалатных комплексов  $\text{Pu}(4+)$  имеют намного меньшие значения, чем у  $\text{Pu}(3+)$ , т.е.  $\text{Pu}(4+)$  более склонен к комплексообразованию и образует наиболее прочные комплексы.

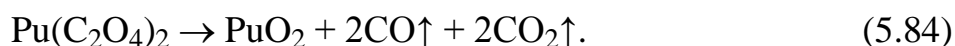
Таблица 5.4

**Зависимость растворимости  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$**

Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , М	0	0,1	0,2	0,3
Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\times 10^5$ моль/л	4	10	30	82

Видно, что увеличение концентрации оксалат – ионов от 0,1 до 0,3 М (в три раза) приводит к увеличению растворимости оксалата плутония в 8 раз.

Обезвоживается оксалат плутония (4+) при нагревании на воздухе до 110 °С; при дальнейшем нагревании до 400 °С происходит его разложение:



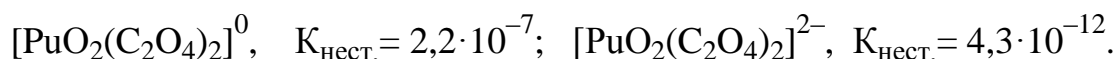
Оксалаты плутония (3+) и (4+) играют важную роль в технологии плутония. Во-первых, немногие катионы металлов образуют трудно-растворимые оксалаты. С другой стороны, образование прочных хорошо растворимых комплексов в избытке осадителя позволяет отделить плутоний от других труднорастворимых соединений. Сочета-

ние этих особенностей используется на финальных стадиях аффинажа плутония.

Во-вторых, диоксид плутония, полученный термическим разложением оксалатов, обладает наибольшей химической активностью по сравнению с другими методами его получения. Из диоксида плутония «оксалатного» происхождения можно легко получить практически любое соединение плутония (4+).

Оксалат плутония 6+ (плутонила)  $PuO_2C_2O_4$ . Оксалат плутонила  $PuO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$  представляет собой кристаллы розового цвета. Кристаллизуется, как и  $UO_2C_2O_4$ , с тремя молекулами воды. При хранении при комнатной температуре осадок постоянно изменяет цвет до зеленого вследствие восстановления плутония (6+) под влиянием собственного  $\alpha$ -излучения, т.е. и в ряду оксалатов Pu (6+) является не самой устойчивой формой.

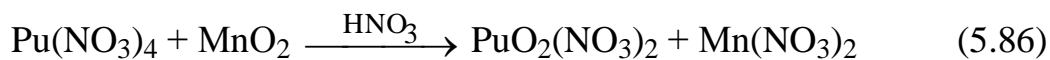
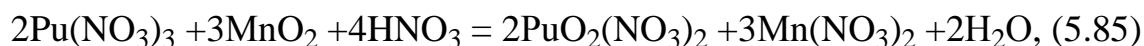
Оксалат плутонила плохо растворим в воде ( $ПР = 6 \cdot 10^{-10}$  для тригидрата) и разбавленных минеральных кислотах. С другой стороны – хорошо растворим в растворах, содержащих оксалат аммония или калия, вследствие образования комплексных соединений состава:



Известны оксалатные комплексные соединения плутонила с большим содержанием оксалатных групп.

*При нагревании до 180 °С оксалат плутонила разлагается со взрывом!*

Получают оксалат плутонила после предварительного окисления плутония (3+) или (4+) в 1,5–2 М  $HNO_3$  с помощью  $MnO_2$  (пиролюзита), перманганата или дихромата:



После этого осаждают оксалат плутонила щавелевой кислотой, а не оксалатами аммония или калия, повышающими растворимость оксалата плутонила вследствие комплексообразования. Влияние избытка щавелевой кислоты обратно пропорционально: растворимость его в избытке кислоты уменьшается (рис. 5.6).

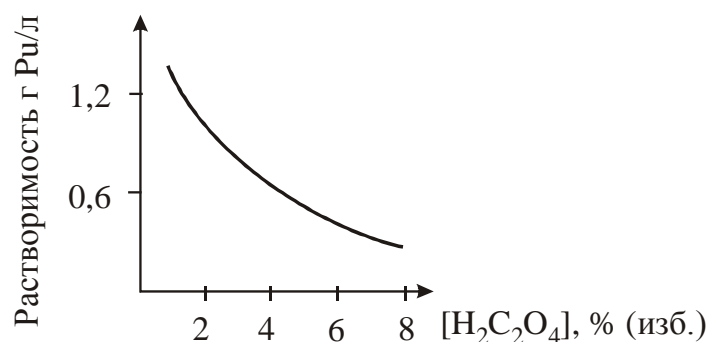
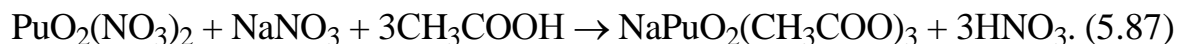


Рис. 5.6. Зависимость растворимости оксалата плутония от избытка щавелевой кислоты

В заключение еще раз следует отметить, что все оксалаты плутония используются при его аффинаже и для получения химически активной формы PuO<sub>2</sub> для дальнейшего получения PuCl<sub>3</sub> высокой чистоты и его последующего металлотермического восстановления до плутония.

### 5.3.10. Натрийплутонилацетат

Двойной ацетат натрия плутонила NaPuO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> представляет собой светло-розовые кристаллы, осаждающиеся при добавлении раствора ацетата натрия к раствору плутоната аммония или по реакции:



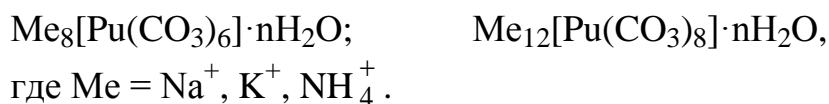
Растворимость натрийплутонилацетата в воде ~10 г Pu/л и мало изменяется при увеличении концентрации ацетатных ионов.

Это соединение изоморфно с NaUO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, поэтому ранее применялось в ацетатном способе разделения урана, плутония и продуктов деления сокристаллизацией двойных ацетатов урана и плутония для их совместного выделения с последующим разделением. Здесь макрокомпонентом-носителем является ацетат уранила.

### 5.3.11. Карбонаты плутония

Плутоний в четырех- и шестивалентном состояниях образует соответствующие карбонаты и многочисленные карбонатные комплексные соединения. Об образовании карбонатных комплексов Pu (4+) свидетельствует растворимость плутония в крепких карбонатных растворах (35–45 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Выделен ряд карбонатных комплексных соединений Pu (4+):





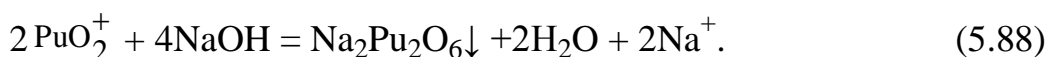
Существование карбонатных комплексов  $\text{PuO}_2^{2+}$  проявляется в растворимости плутоната в растворе карбоната калия. Состав соединений изучен недостаточно хорошо. Выделены и исследованы трикарбонатные комплексные соединения:  $\text{K}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , подобные соответствующим карбонатным комплексам уранила.

Образование комплексных карбонатных ионов  $\text{Pu}^{3+}$  синего цвета наблюдаются при растворении  $\text{Pu}(\text{OH})_3$  в избытке  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

В целом химия карбонатов плутония изучена далеко не так подробно, как химия карбонатов урана и тория.

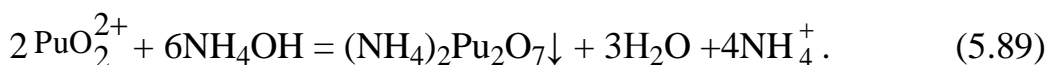
### 5.3.12. Плутониты и плутонаты

При действии щелочей или аммиака на растворы солей  $\text{Pu} (5+)$ , т.е.  $\text{PuO}_2^+$ , выпадают осадки, состав которых зависит от рН раствора, например:



Кристаллы образующегося плутонита содержат 4 молекулы воды, например:  $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – тетрагидрат диплутонита натрия – выпадает при рН=11,8, представляет собой сероватый осадок, растворимость его 0,52 г  $\text{Pu}/\text{л}$ ;  $\text{K}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  выпадает при рН=8,0, хорошо растворим в кислотах;  $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  выпадает при осаждении аммиаком при рН=9,0.

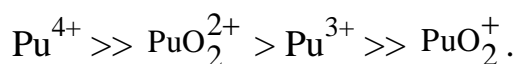
При добавлении аммиака к раствору  $\text{Pu} (6+)$  в 5М  $\text{HNO}_3$  при 90 °С выпадает диплутонат аммония (подобно  $\text{UO}_2^{2+}$ ):



При этом осаждение происходит не количественно (в отличие от  $\text{UO}_2^{2+}$ ), растворимость колеблется в пределах от 0,8 до 5,6 г  $\text{Pu}/\text{л}$ . Растворимость  $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$  составляет 9–15 г  $\text{Pu}/\text{л}$ .

#### Общие замечания

Склонность ионов плутония к комплексообразованию определяется сочетанием двух факторов: размером (радиусом) иона и величиной его заряда. Для ионов плутония устойчивость комплексов уменьшается подобно ионам урана в ряду:



При этом необходимо учитывать, что другие участники комплексообразования – анионы – по своей комплексообразующей способности располагаются в следующем порядке:

- однозарядные:  $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ ;
- двух-зарядные:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ .

### 5.5. Стабилизация плутония в определенном валентном состоянии в процессах переработки отработавшего ядерного топлива

Единственным промышленным источником изотопов плутония, в том числе  $^{239}\text{Pu}$ , является отработавшее ядерное топливо, состоящее главным образом из урана, а также плутония и продуктов деления. В связи с этим одной из важнейших задач при получении плутония является отделение его от урана. Поэтому в технологии переработки ОЯТ часто возникает необходимость перевода плутония в определенное валентное состояние и поддержания его в этом состоянии. На практике необходимо получать и стабилизировать плутоний в трех-, четырех- и шестивалентном состояниях. С точки термодинамики наиболее просто решается вопрос о переводе всего плутония в  $\text{Pu}(3+)$  и  $\text{Pu}(6+)$ . Среди ионов плутония нет сильных восстановителей. Поэтому плутоний может быть восстановлен до низшего валентного состояния с помощью даже таких довольно слабых восстановителей, как  $\text{Fe}(2+)$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (сернистая кислота – водный раствор сернистого ангидрида  $\text{SO}_2$ ),  $\text{I}^-$ . Для окисления плутония до  $\text{Pu}(6+)$  требуются относительно сильные окислители, окислительный потенциал которых должен быть выше потенциала пары  $\text{Pu}(5+)/\text{Pu}(4+)$ . Имеется достаточное количество доступных окислителей, способных окислять все валентные формы плутония до  $\text{Pu}(6+)$ . Поддержание плутония в валентных состояниях 3+ и 4+ также не представляет особых трудностей. Для этого необходимо лишь иметь в растворе достаточный избыток соответственно восстановителя и окислителя, т.е. поддерживать определенный окислительный потенциал раствора.

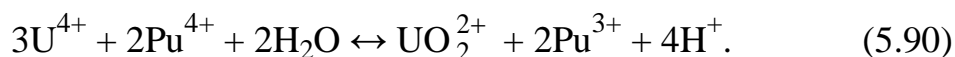
#### *Восстановление плутония до трехвалентного состояния*

В технологической практике восстановление плутония до трехвалентного состояния наиболее широко используется при его восстановительной экстракции из раствора трибутилфосфата в органическом разбавителе. Эта операция является стандартной операцией разделения урана и плутония в экстракционной схеме пурекс.

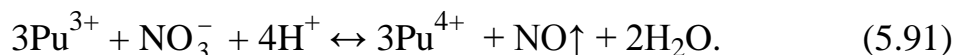
Восстановление плутония до практически не сорбируемого из азотнокислых сред анионитами Pu (3+) может быть использовано также в технологии сорбционного аффинажа плутония для его десорбции.

В экстракционных технологических схемах для восстановления плутония до Pu (3+) при его восстановительной реэкстракции обычно используют Fe (2+) в виде его сульфамата  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ . Известна технологическая схема с использованием восстановительной реэкстракции плутония из трибутилфосфата с помощью раствора нитрата U (4+).

Восстановление плутония с помощью U(4+) происходит по реакции



Обратное окисление Pu (3+) увеличивается с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  из-за сдвига равновесия:



Роль кислотности в процессе восстановительной реэкстракции плутония ураном (4+) сложна и многообразна. Кроме воздействия на равновесие реакции (5.89) кислотность влияет на скорость восстановления. Скорость восстановления Pu (4+) четырехвалентным ураном в водном растворе обратно пропорциональна  $[\text{H}^+]^4$ , а в двухфазной экстракционной системе повышение кислотности снижает скорость восстановления в еще большей степени.

Процесс восстановительной реэкстракции плутония с помощью Fe (2+) проще по механизму главным образом потому, что этот реагент-восстановитель не переходит в органическую фазу. Меньшую роль в этом случае играют и побочные реакции. Но здесь необходимы большие избытки двухвалентного железа, что приводит к сильному засолению растворов.

#### *Окисление плутония до шестивалентного состояния*

Для перевода плутония в шестивалентное состояние используют обычно дихромат или перманганат калия. Задача окисления плутония до Pu (6+) встречается в технологии реже, чем задача перевода плутония в Pu (3+) или Pu (4+). Это объясняется тем, что в экстракционных схемах, а также в схемах анионообменного концентрирования и аффинажа плутония отсутствуют операции, требующие перевода плутония в шестивалентное состояние. Окисление до Pu (6+) использовалось ранее в первом промышленном процессе выделения плутония из ОЯТ в так называемом висмут-фосфатном процессе.

### *Стабилизация плутония в четырехвалентном состоянии*

Более сложным является процесс стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии. Как правило, если растворы содержат смесь валентных форм плутония, Pu (4+) получают в две стадии. Сначала весь плутоний переводят в Pu (3+), а затем окисляют его нитритом натрия. Перевод Pu (6+) в Pu (4+) азотистой кислотой при обычных условиях протекает медленно, что затрудняет его использование в технологии. Для окисления Pu (3+) до Pu (4+) вместо  $\text{NaNO}_2$  можно использовать нитрозные газы (смесь NO и  $\text{NO}_2$ ). Нитрозные газы образуются при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с нитритом натрия. Их избыток нежелателен, потому что образующаяся из NO и  $\text{NO}_2$  азотистая кислота экстрагируется трибутилфосфатом.

Окислительно-восстановительные процессы с участием пары нитрит–нитрат играют особо важную роль в технологии переработки отработавшего ядерного топлива. Это объясняется использованием азотнокислых растворов, а также широким применением  $\text{NaNO}_2$  при выделении из технологических растворов плутония и нептуния, их очистке от урана и продуктов деления, концентрировании и разделении. Кроме того, в условиях сильного радиолиза в нитратных растворах непрерывно образуется  $\text{HNO}_2$ .

Выше были рассмотрены окислительные потенциалы и окислительно-восстановительные равновесия в перхлоратной среде. Различие между перхлоратной и азотнокислой средами заключается, во-первых, в наличии в нитратных растворах процессов комплексообразования ионов актиноидов с нитрат-ионами. Нитрат – довольно слабый комплексообразователь, поэтому эффекты образования комплексов играют существенную роль только при высоких концентрациях нитрат-ионов в растворах. Однако влияние среды на окислительные потенциалы плутония сказываются даже в 1 М  $\text{HNO}_3$ . Значение формального потенциала пары Pu (4+) / Pu (3+) в 1 М  $\text{HNO}_3$  (0,92 В) существенно отличается от потенциала в 1 М  $\text{HClO}_4$  (0,982 В). По-видимому, в данном случае влияние среды сводится к изменению коэффициентов активности участвующих в окислительно-восстановительном равновесии ионов. Нитратная и перхлоратная среды различаются также тем, что азотная кислота и продукты ее химических и радиолитических превращений могут принимать непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах.

Следует отметить, что при концентрации  $\text{HNO}_3$  более 5 М Pu (4+) вполне устойчив в растворе. При упаривании растворов Pu (3+),

полученных при восстановительной экстракции, кислотность раствора увеличивается. В этом случае плутоний окисляется до Pu (4+) и стабилизируется в этой валентной форме. Стабилизация же Pu (4+) при высокой концентрации  $\text{HNO}_3$  объясняется комплексообразованием с нитрат-ионами.

### Контрольные вопросы к разделу 5

1. История плутония.
2. Роль плутония в ядерно-топливных циклах.
3. Физические свойства плутония.
4. Ионные формы плутония.
5. Окислительно-восстановительные превращения ионов плутония.
6. Комплексообразование различных ионов плутония.
7. Получение и свойства гидридов плутония.
8. Карбиды плутония: свойства, получение и применение.
9. Нитрид плутония.
10. Физические свойства диоксида плутония.
11. Химические свойства диоксида плутония.
12. Синтез диоксида плутония.
13. Трифторид плутония: физические и химические свойства.
14. Тетрафторид плутония: физические и химические свойства.
15. Гексафторид плутония: физические и химические свойства.
16. Трихлорид плутония: физические и химические свойства.
17. Тетрахлорид плутония: физические и химические свойства.
18. Бромиды плутония: физические и химические свойства.
19. Иодиды плутония: физические и химические свойства.
20. Оксогалогениды плутония: физические и химические свойства.
21. Нитрат плутония (4+): свойства, получение, применение
22. Сульфаты плутония (4+): физические и химические свойства.
23. Фосфаты плутония: физические и химические свойства.
24. Оксалаты плутония (3+): физические и химические свойства.
25. Оксалаты плутония (4+): физические и химические свойства.
26. Карбонаты плутония.
27. Плутониты и плутонаты.
28. Стабилизация плутония в степенях окисления (3+), (4+) и (6+).



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И., Маслов А.А., Шамагин И.В. Торий в ядерном топливном цикле. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 360 с.
2. Химия актиноидов; В 3-х т. Т. 1: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – М.: Мир, 1991. – 525 с., ил.
3. Химия актиноидов; В 3-х т. Т. 2: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – М.: Мир, 1997. – 664 с., ил.
4. Химия актиноидов; В 3-х т. Т. 3: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – М.: Мир, 1999. – 647 с., ил.
5. Актиниды. Пер. с англ. / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. – М.: ИЛ, 1955. – 702 с.
6. Каплан Г.Е., Успенская Т.А., Зарембо Ю.И., Чирков И.В. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. – М.: Изд. Государственного комитета Совета министров СССР по использованию атомной энергии, 1960. – 224 с.
7. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. / Под ред. Г.Н. Яковлева. – М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при совете министров СССР, 1960. 542 с.
8. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
9. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – М.: Атомиздат, 1969. – 544 с.
10. Несмеянов Ан.Н. Радиохимия. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1978. – 560 с., ил.
11. Громов В.Б. Введение в химическую технологию урана. Учебник для вузов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
12. Борин Л.Л., Карелин А.И. Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов. Под ред. В.С. Колтунова. – М.: Атомиздат, 1977. – 232 с.
13. Зеликман А.М. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Атомиздат, 1961. – 380 с.
14. Гагаринский Ю.В., Хрипин Л.А. Тетрафторид урана. – М.: Атомиздат, 1966. – 232 с.
15. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. – М.: Изд. Литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 348 с.
16. Комплексные соединения урана. Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 492 с.
17. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов

и актиноидов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 2004. – 408 с.: ил.

18. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1964. – 452 с.

19. Переработка топлива энергетических реакторов: Пер. с англ. / Под ред. проф. В.Б. Шевченко. – М.: Атомиздат, 1972. – 263 с.

20. Шведов В.П., Седов В.Н. и др. Ядерная технология: учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 1979. – 336 с.

21. Землянухин В.И., Ильенко Е.И. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоиздат, 1983. – 232 с.

22. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: Учеб. Пособие для вузов. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнерго-издат», 2006. – 576 с. : ил.

23. Плутоний. Справочник. Под ред. О.Вика. Пер. с англ. / Под ред. В.Б. Шевченко и В.К. Маркова. Т. 1. – М.: Атомиздат, 1971. – 350 с.

24. Зуев В.А., Ломов В.И. Гексафторид плутония. – М.: Атомиздат, 1975. – 160 с.

Учебное издание

ЖЕРИН Иван Игнатьевич  
АМЕЛИНА Галина Николаевна

## ХИМИЯ ТОРИЯ, УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Учебное пособие

Редактор

Верстка

Дизайн обложки

Подписано к печати 00.00.2008. Формат  
60x 84/8. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 000. Уч.-изд.л. 000.  
Заказ ХХХ. Тираж ХХХ экз.

---

Национальный  
исследовательский  
Томский политехнический  
университет  
Система менеджмента  
качества

Национального  
исследовательского  
Томского политехнического  
университета  
сертифицирована


---



---

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту  
ISO 9001:2000

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.