

Химия естественных радиоактивных элементов

Лекция-4



Дмитрий Иванович Мычко

доцент кафедры неорганической
химии

Белорусского государственного
университета,

кандидат химических наук, доцент

М.т.8-029-1147577; e-mail:

dimbsu@gmail.com

Домашнее задание

- Выделение урана и руд (чётные номера)
 - Обогащение урана (нечётные номера)
 - Химические свойства соединений урана, уравнения реакций (по Лидину, Молочко, Андрееву. Химические свойства неорганических веществ)
-

Химия урана

Уран

- ❑ **Уран**, (лат. *Uranium*) U,
 - ❑ элемент III группы периодической системы,
 - ❑ Порядковый номер 92,
 - ❑ атомная масса 238,029;
 - ❑ самый тяжелый из встречающихся в природе,
 - ❑ Сиборгом отнесён (по формальному признаку – характеру заполнения электронных оболочек) к актинидам.
-

История открытия

- Использовался он еще в начале нашей эры, осколки керамики с желтой глазурью (содержащие более 1% оксида урана) находились среди развалин Помпеи и Геркуланума.
 - Уран был открыт в 1789 году в урановой смолке немецким химиком М.Г.Клапротом, назвавшего его в честь планеты уран, открытой в 1781.
 - Этимология: Уран – бог неба, сын и одновременно супруг богини Земли - Геи, отец титанов и циклопов - одноглазых гигантов).
 - Впервые получил металлический уран французский химик Эжен Пелиго в 1841, восстановив безводный тетрахлорид урана металлическим калием.
 - В 1896 году А. Беккерель открыл явление радиоактивности урана случайным засвечиванием фотопластинок ионизирующим излучением от оказавшегося поблизости кусочка соли урана.
-

Нахождение в природе

- Уран – характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры.
 - В свободном виде уран в земле не встречается.
 - Известно 200 минералов урана,
 - Промышленное значение имеют 12 из них.
 - В ходе геологической истории содержание урана в земной коре уменьшилось за счёт радиоактивного распада;
 - с этим процессом связано накопление в земной коре атомов Pb и He.
 - Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры, являясь существенным источником глубинного тепла
-

Минералы урана

- делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры,
 - вторичные – те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов.
 - Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования.
 - Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6 – валентного урана (соли уранила).
 - Минералы группы оксидов представлены уранинитом, браннеритом и давидитом.
-

-
- Уранинит UO_2 и настуран U_3O_8 – одна минеральная фаза переменного состава UO_x , где x изменяется от 2 до 2,6.
 - Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный...
 - А смолкой – за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы.
 - Уранит $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ и урановая смоляная руда (содержит оксиды урана переменного состава) и тюямунит $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
-

-
- Из вторичных минералов распространен желто-зеленый отэнтит – гидратированный уранилфосфат кальция $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
 - Часто урану в минералах сопутствуют другие полезные элементы – титан, тантал, редкие земли.
 - Поэтому естественно стремление к комплексной переработке урансодержащих руд.
-

Распространённость

- Среднее содержание урана в земной коре (кларк) $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в кислых изверженных породах $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, в глинах и сланцах $3,2 \cdot 10^{-4}\%$, в основных породах $5 \cdot 10^{-5}\%$, в ультраосновных породах мантии $3 \cdot 10^{-7}\%$.
 - По мере продвижения к центру Земли концентрация урана падает.
 - В морской воде концентрация урана менее 10^{-9} г/л,
 - всего в морской воде содержится от 10^9 до 10^{10} тонн урана.
-

Содержание

- Общее количество урана $1.3 \cdot 10^{14}$ т, т.е. урана на Земле больше, чем серебра, висмута или ртути
-

-
- Хотя содержание изотопа ^{235}U в общем постоянно, могут иметься некоторые колебания его количества, в следствие обеднения руды из-за реакций деления, имевших место, когда концентрация ^{235}U была много выше, чем сегодня.
 - Самый известный такой природный "реактор", возрастом 1.9 миллиарда лет, обнаружен в 1972 году в шахте Окло в Габоне.
 - Когда этот реактор действовал, в природном уране содержалось 3% ^{235}U , столько же, сколько и в современном топливе для атомных электростанций.
 - Теперь ядро шахты выгорело и обеднено, содержит лишь 0.44% ^{235}U .
-

-
- Уран энергично мигрирует в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах в форме простых и комплексных ионов, особенно в форме карбонатных комплексов.
 - Важную роль в геохимии урана играют окислительно-восстановительные реакции, поскольку соединения урана, как правило, хорошо растворимы в водах с окислительной средой и плохо растворимы в водах с восстановительной средой (например, сероводородных).
-

Изотопы

- Известно 14 изотопов урана.
 - В природном уране три радиоактивных изотопа:
 - ^{238}U (99,2739 ат. %, $T=4.47 \cdot 10^9$ лет, альфа распад),
 - ^{235}U (0.7205%, $T=7 \cdot 10^9$ лет, альфа распад)
 - ^{234}U (0.0056%, $T=2.48 \cdot 10^5$ лет, альфа распад) - является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U .
 - Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и ^{234}U , в равновесии их удельные активности равны.
 - Удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U .
-

Табл.1 . Некоторые изотопы урана

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк.с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{230}U	20,8 сут	α	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	^{226}Th радиоакт.
^{231}U	4,2 сут	$3\beta; \alpha$	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	^{231}Pa радиоакт. ^{227}Th радиоакт. ($5,5 \cdot 10^{-5}$)
^{232}U	72 года	α	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	^{228}Th радиоакт.
^{233}U	$1,585 \cdot 10^5$ лет	α	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	^{229}Th радиоакт.
^{234}U	$2,445 \cdot 10^5$ лет	α	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	^{230}Th радиоакт.
^{235}U	$703,8 \cdot 10^6$ лет	α	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	^{231}Th радиоакт.
^{236}U	$2,3415 \cdot 10^7$ лет	α	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	^{232}Th радиоакт.
^{237}U	6,75 сут	β^-	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	^{237}Np радиоакт.
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ лет	СД; α	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	^{234}Th радиоакт.
^{239}U	23,54 мин	β^-	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-1}$	^{239}Np радиоакт.
^{240}U	14,1 ч	β^-	$7,61 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	^{240m}Np радиоакт.

-
- Содержание ^{234}U в руде незначительно.
 - В отличие от ^{235}U и ^{238}U , из-за своей короткой жизни, этот изотоп образуется вследствие распада атомов ^{238}U :
 - $^{238}\text{U} \rightarrow$ (4.51 миллиарда лет, α -распад) \rightarrow $^{234}\text{Th} \rightarrow$ (24.1 дней, β -распад) \rightarrow $^{234}\text{Pa} \rightarrow$ (6.75 часов, β -распад) \rightarrow ^{234}U
 - Обычно ^{234}U существует в равновесии с ^{238}U , распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью.
 - Однако распадающиеся атомы ^{238}U существуют некоторое время в виде тория и протактиния, поэтому могут химически или физически отделиться от руды (выщелачиваться подземными водами).
 - Поскольку ^{234}U обладает относительно коротким временем полураспада, весь этот изотоп, находящийся в руде, образовался в последние несколько миллионов лет.
 - Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад ^{234}U .

-
- ^{236}U обладает периодом полураспада 23.9 миллиона лет и не встречается в природе в значительных количествах.
 - Он накапливается, если уран облучается нейтронами в реакторах, и потому используется как "сигнализатор" отработанного уранового ядерного топлива.
 - Удельная радиоактивность природного урана 0.67 микрокюри/г (разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U , ^{235}U вносит маленький вклад).
 - Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластинки за время около часа.
-

Способность изотопов урана к делению при захвате нейтронов

- ❑ Ядра ^{234}U и ^{235}U делятся при захвате как тепловых, так и быстрых нейтронов,
 - ❑ ядра ^{238}U способны к делению только при захвате нейтронов с энергией более 1 МэВ.
 - ❑ При захвате нейтронов с меньшей энергией ядра ^{238}U превращаются сначала в ядра ^{239}U , которые далее испытывают β -распад и последовательно превращаются в ^{239}Np и ^{239}Pu .
 - ❑ Эффективное сечение тепловых нейтронов ядер ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U равны 98, 683 и 2,7 барн соответственно.
-

-
- В качестве ядерного топлива используют изотопы ^{235}U и ^{233}U , способные поддерживать цепную реакцию деления.
 - Средняя энергия α -излучения ^{230}U , ^{231}U , ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U равна соответственно 5,97; $3,05 \cdot 10^{-4}$; 5,4; 4,89; 4,84; 4,47; 4,58; 4,26 МэВ/(Бк*с).
-

11 искусственных радиоактивных ИЗОТОПОВ

- массовые числа от 227 до 240
 - долгоживущий – ^{233}U ($T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$ лет);
 - получается при нейтронном облучении тория.
-

Ряды урана

- ^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов.
 - В процессе распада изотоп ^{238}U образует несколько радиоактивных элементов.
 - Среди продуктов распада урана встречаются короткоживущие изотопы (^{234}Pa - $T_{1/2} = 1,18$ мин) и долгоживущие (^{230}Th - $T_{1/2} = 8-104$ лет).
 - Процесс распада урана происходит с испусканием α - и β -частиц, а также γ -квантов.
 - Конечным продуктом распада является стабильный изотоп свинца — ^{206}Pb .
-

U-235.

- относительно редкий, подходит для изготовления ядра атомной бомбы или поддержания реакции в энергетическом реакторе.
 - Степень обогащения по ^{235}U в ядерном топливе для АЭС колеблется в пределах 2-4.5%, для оружейного использования - минимум 80%, предпочтительно 90%.
 - В США ^{235}U оружейного качества обогащен до 93.5% (промышленность способна выдать 97.65%).
 - Такой уран используется в реакторах для военно-морского флота.
 - ^{234}U пропорционально обогащается даже еще в большей степени, чем ^{235}U во всех процессах разделения, основанных на разнице в массах.
 - Высокообогащенный ^{235}U обычно содержит 1.5-2.0% ^{234}U .
-

-
- Интенсивность спонтанного деления ^{235}U 0.16 делений/с*кг.
 - Чистая 60-килограммовая масса ^{235}U производит всего 9.6 делений/с, делая достаточно простой для изготовления пушечную схему.
 - ^{238}U создает в 35 раз больше нейтронов на килограмм, так что даже маленький процент этого изотопа поднимает этот показатель в несколько раз. ^{234}U создает в 22 раза больше нейтронов и имеет похожее с ^{238}U нежелательное действие.
 - Удельная активность ^{235}U всего 2.1 микрокюри/г; загрязнение его 0.8% ^{234}U поднимают ее до 51 микрокюри/г.
-

U-238

- уран-238 не может быть использован как первичный делящийся материал, из-за высокой энергии
- нейтронов, необходимых для его деления,
- занимает важное место в ядерной отрасли.
- Имея высокую плотность и атомный вес,
- ^{238}U пригоден для изготовления из него оболочек заряда/рефлектора в устройствах синтеза и деления.
- делится быстрыми нейтронами, увеличивает энерговыход заряда: косвенно, размножением отраженных нейтронов; непосредственно при делении ядер оболочки быстрыми нейтронами (при синтезе).
- Примерно 40% нейтронов, образованных при делении и все нейтроны синтеза обладают достаточными для деления ^{238}U энергиями.

-
- ^{238}U имеет интенсивность спонтанного деления в 35 раз более высокую, чем ^{235}U , 5.51 делений/с*кг.
 - Это делает невозможным применение его в качестве оболочки заряда/рефлектора в пушечных бомбах, ибо подходящая его масса (200-300 кг) создаст слишком высокий нейтронный фон.
 - Чистый ^{238}U имеет удельную радиоактивность 0.333 микрокюри/г.
 - Важная область применения этого изотопа урана - производство ^{239}Pu .
 - Плутоний образуется в ходе нескольких реакций, начинающихся после захвата атомом ^{238}U нейтрона.
 - Любое реакторное топливо, содержащее природный или частично обогащенный по 235 -му изотопу уран, после окончания топливного цикла содержит в себе определенную долю плутония.
-

U-233 и U-232.

- Изотоп уран-233 с периодом полураспада 162000 лет не встречается в природе.
 - можно получить из тория-232, облучением нейтронами, на подобие производства плутония:
 - $^{232}\text{Th} + n \rightarrow ^{233}\text{Th} \rightarrow (22.2 \text{ мин, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow (27.0 \text{ дней, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{233}\text{U}$
 - Наряду с этой, может протекать двухстадийная побочная реакция, венчающаяся образованием ^{232}U :
 - $^{232}\text{Th} + n \rightarrow ^{231}\text{Th} + 2n, ^{231}\text{Th} \rightarrow (25.5 \text{ ч, } \beta) \rightarrow ^{231}\text{Pa} + n \rightarrow ^{232}\text{Pa} \rightarrow (1.31 \text{ дней, } \beta) \rightarrow ^{232}\text{U}.$
-

-
- Нарработка ^{232}U зависит от присутствия в значительных количествах быстрых нейтронов, т.к. сечение первой реакции этого цикла слишком мало для тепловых скоростей.
 - Если в исходном веществе находится ^{230}Th , то образование ^{232}U дополняется реакцией:



- и далее как указано выше

-
- Накопление ^{232}U неизбежно при производстве ^{233}U .
 - Это аналогично накоплению помимо ^{239}Pu других изотопов плутония, только в гораздо меньшей степени.
 - Первая реакция цикла требует нейтронов с энергией не менее 6 МэВ.
 - Такими энергиями обладает очень небольшое количество нейтронов деления и если зона воспроизводства тория находится в такой части реактора, где она облучается умеренно быстрыми нейтронами (~ 500 кэВ) эта реакция может быть практически исключена.
 - Вторая реакция (с ^{230}Th) превосходно идет и с тепловыми нейтронами.
 - Отсюда снижение образования ^{232}U требует загрузки тория с минимальной концентрацией ^{230}Th .
-

-
- Вышеописанные меры предосторожности ведут к содержанию в оружейном ^{233}U ^{232}U в количестве 5 частей на миллион (0.0005%).
 - В коммерческом ядерном топливном цикле сосредоточение ^{232}U не представляет собой большого недостатка, даже желательно, поскольку это снижает возможность распространения урана для оружейных целей.
 - Для экономии топлива, после его переработки и повторного использования уровень ^{232}U достигает 0.1-0.2%
-

-
- Короткий период полураспада у ^{232}U делает его очень активным источником α -частиц.
 - ^{233}U с 1% ^{232}U имеет в три раза более сильную α -активность, чем оружейный плутоний и, соответственно, большую радиотоксичность.
 - Эта α -активность вызывает рождение нейтронов в легких элементах заряда, представляя даже более серьезную проблему, чем реакция бериллия с γ -квантами.
 - Для минимизации этой проблемы присутствие таких элементов как бериллий, бор, фтор, литий должно быть как можно меньшим.
 - Наличие нейтронного фона совершенно не влияет на имплозионные системы, так как он все равно меньше, чем у плутония.
 - Для пушечных проектов требуемый уровень чистоты по легким материалам - одна часть к миллиону.
 - Хотя такая очистка урана нетривиальная задача, она не выходит за рамки стандартных химических методов очистки.
 - (Электронная промышленность изготавливает кремний даже более высокой чистоты).
-

-
- ❑ ^{232}U имеет интенсивность спонтанного деления 0.47 делений/с*кг, ^{233}U - 720 делений/с*кг.
 - ❑ Удельная радиоактивность ^{233}U 9.636 милликюри/г, давая α -активность (и радиотоксичность) примерно 15% от плутония.
 - ❑ Всего 1% ^{233}U увеличивает радиоактивность до 212 милликюри/г.
 - ❑ Несмотря на недостаток в виде сильной γ - и нейтронной радиоактивности, ^{233}U - прекрасный делящийся материал для ядра атомной бомбы.
 - ❑ Он обладает меньшей критической массой, чем ^{235}U (критическая масса ^{233}U около 16 кг) и его ядерные характеристики сходны с плутонием.
 - ❑ Уран-233 также является наиболее перспективным топливом для газофазных ядерных ракетных двигателей.
-

Обедненный уран

- ❑ После извлечения ^{235}U из природного урана, оставшийся материал носит название "обедненный уран", т.к. он обеднен ^{235}U .
 - ❑ В США хранится около 560000 тонн обедненного гексафторида урана (UF_6) на трех газодиффузионных обогатительных производствах.
 - ❑ Обедненный уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счет удаления из него ^{235}U .
 - ❑ Из-за того, что основное использование урана - производство энергии, обедненный уран бесполезный продукт с низкой экономической ценностью.
 - ❑ Нахождение путей использования обедненного урана представляет собой большую проблему для обогатительных предприятий.
-

-
- В основном его использование связано с большой плотностью урана и относительно низкой его стоимостью.
 - Две важнейшие сферы использования обедненного урана:
 - использование его для радиационной защиты (как это не странно)
 - и как балластная масса в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности летательных аппаратов.
 - В каждом самолете Боинг-747 содержится 1500 кг обедненного урана для этих целей.
 - Обедненный уран в значительной степени применяется при бурении нефтяных скважин в виде ударных штанг (при канатном бурении), его вес погружает инструмент в скважины, наполненные буровым раствором.
 - также этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах.

-
- ❑ Самое известное применение урана - в качестве сердечников для американских бронебойных снарядов.
 - ❑ При определенном сплаве с другими металлами и термической обработке (сплавление с 2% Mo или 0.75% Ti, быстрая закалка разогретого до 850°C металла в воде или масле, дальнейшее выдерживание при 450°C 5 часов) металлический уран становится тверже и прочнее стали (прочность на разрыв > 1600 МПа).
 - ❑ В сочетании с большой плотностью, это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони, аналогичным по эффективности существенно более дорогому монокристаллическому вольфраму.
-

-
- Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль большинства урана, проникновением пыли внутрь защищенного объекта и воспламенением ее на воздухе с другой стороны.
 - Около 300 тонн обедненного урана остались на поле боя во время Бури в Пустыне (по большей части это остатки снарядов 30-мм пушки GAU-8 штурмовых самолетов А-10, каждый снаряд содержит 272 г уранового сплава).
 - Обедненный уран используется в современной танковой броне, например, танка М-1 "Абрамс".
-

Распад

Идентификация

Определение

- Для качественного обнаружения урана применяют методы химического, люминисцентного, радиометрического и спектрального анализов.
 - Химические методы преимущественно основаны на образовании окрашенных соединений (например, красно-бурая окраска соединения с ферроцианидом, желтая – с перекисью водорода, голубая – реактивом арсеназо).
 - Весьма чувствительный люминисцентный метод основан на способности многих соединений урана под действием УФ-лучей давать желтовато-зеленоватое свечение.
-

-
- При количественном определении урана применяют для его отделения от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждение органических комплексов с оксихинолином, купферроном и др.);
 - экстракцию органическими растворителями; хроматографию;
 - электролиз водных и неводных растворов.
-

-
- Количественное определение урана производится различными методами.
 - Важнейшие из них:
 - объемные методы, состоящие в восстановлении U(VI) до U(IV) с последующим титрованием растворами окислителей;
 - весовые методы – осаждение уранатов, пероксида, купферранатов U(IV), оксихинолята, оксалата и т.п. с последующей их прокалкой при 900 – 1000 оС и взвешиванием U_3O_8 ;
 - Полярографические методы в растворе нитрата позволяют определить 10^{-7} – 10^{-9} г урана;
 - многочисленные колориметрические методы (например, с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.);
 - люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г урана.
-

Выделение

- ❑ Способов выделения урана из руд разработано великое множество.
 - ❑ Любым методом, использование любого сырья, любое урановое производство включает три стадии:
 - ❑ предварительное концентрирование урановой руды,
 - ❑ выщелачивание урана и получение достаточно чистых соединений урана осаждением,
 - ❑ экстракцией или ионным обменом.
 - ❑ Далее, в зависимости от назначения получаемого урана, следует обогащение продукта изотопом ^{235}U или сразу же восстановление элементарного урана.
-

-
- ❑ Среди осадительных методов выделения урана наибольшее распространение получил карбонатный метод.
 - ❑ Суть этого метода заключается в том, что шестивалентный уран образует с карбонатом аммония растворимый карбонатный комплекс, в то время как большинство сопутствующих элементов переходят в твердую фазу.
 - ❑ Возможно также осаждение урана в виде труднорастворимых соединений, например, фосфатов, пероксида и др.
-

-
- Из экстракционных методов наибольшее значение имеет экстракция U(VI) из азотнокислых растворов кислородсодержащими экстрагентами (простыми и сложными эфирами, кетонами и др.).
 - Преимуществом экстракционного выделения урана в виде нитрата уранила является высокая избирательность процесса.
 - В технологии урана широко используется ТБФ.
 - Из растворов, содержащих смеси анионов, U(VI) экстрагируется третичными аминами, например триоктил-амином.
-

-
- В технологии урана широко применяется сорбция урана из карбонатных сред с использованием сильноосновных анионитов.
 - В лабораторной практике наряду с ионообменными нашли применение методы распределительной хроматографии.
 - При этом используют гидрофобные инертные носители, например, фторопласт-4;
 - в качестве неподвижной фазы применяются алкилфосфорные кислоты и эмиль

Получение урана

- Наиболее распространенными методами получения урана в металлическом состоянии является восстановление их фторидов щелочными или щелочно-земельными металлами
 - или электролиз расплавов их солей.
 - Может быть получены также металлотермическим восстановлением из карбидов металлическим вольфрамом или танталом.
-

Получение урана

- $4\text{UF}_3 = 3\text{UF}_4 + \text{U}$ при 1200°C
 - $2\text{UF}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{U} + 3\text{CaF}_2$ 400°C
 - $\text{UF}_4 = \text{U}$ (катод) + 2F_2 (анод)
электролиз в расплаве KF
-

Производство

Физические свойства

Внешний вид

- Белый металл, тёмный в порошке
 - Твёрдые
 - Ковкий
 - Тяжёлый
 - Высокоплавкий
 - Высококипящий
 - радиоактивный
-

Простое вещество

- Уран очень тяжелый, серебристо-белый глянцеватый металл.
 - В чистом виде он немного мягче стали,
 - ковкий,
 - гибкий,
 - обладает небольшими парамагнитными свойствами,
 - в порошкообразном состоянии пирофорен.
-

-
- Уран имеет три аллотропные формы:
 - альфа (ромбическая, α -U, параметры решётки $a=285$, $b=587$, $c=496$ пм, стабильна до 667.7°C),
 - бета (тетрагональная, β -U, стабильна от 667.7 до 774.8°C),
 - гамма (с кубической объемно центрированной решёткой, γ -U, существующей от 774.8°C до точки плавления, $t_{\text{пл}}=1134^\circ\text{C}$), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки.
-

-
- ❑ Альфа-фаза - очень примечательный тип призматической структуры, состоящей из волнистых слоев атомов в чрезвычайно асимметричной призматической решетке.
 - ❑ Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами.
 - ❑ Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы.
 - ❑ металлический уран может вступать во взаимодействие со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения.
-

Термодинамические свойства

- температура плавления 1132.2°C ;
 - температура кипения 3818°C ;
 - плотность 19.12;
 - удельная теплоемкость $6.65 \text{ кал/моль/}^{\circ}\text{C}$ (25°C);
 - прочность на разрыв 450 МПа,
 - Теплота плавления 9,3 кДж/моль,
 - теплота испарения 494 кДж/моль,
 - теплоёмкость $C_p = 27,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.
 - Характеристическая температура Дебая $\Theta_D = 200\text{K}$,
 - температура перехода в сверхпроводящее состояние 0,68 К.
 - Уран слабо парамагнитен.
-

-
- Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также резкое ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (ТВЭЛов) в процессе работы ядерного реактора.
 - Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на 3.4%).
-

Химические свойства

Свойства атома

- ❑ Электронная конфигурация внешних оболочек $5s^2p^6d^{10}f^36s^2p^6d^7s^2$.
 - ❑ Конфигурация внешних электронов атома урана в основном состоянии $5f^36d^7s^2$.
 - ❑ Энергии последовательной ионизации равны 6,19; 11,6; 19,8; 36,7 эВ.
 - ❑ Кристаллохимический радиус атома U 153 пм, радиус ионов U^{3+} и U^{4+} составляет 104 и 89 пм.
 - ❑ Значение электроотрицательности 1,1 – 1,2.
 - ❑ Работа выхода электрона 3,3 эВ.
-

-
- Особенности структуры электронных оболочек атома урана (наличие 5f-электронов)
 - некоторые его физико-химические свойства служат основанием для отнесения урана к переходному ряду актинидов.
 - Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами шестой побочной группы периодической системы (Cr, Mo, W).
 - Уран отличается высокой химической активностью и реагирует со всеми элементами за исключением благородных газов. Уран образует соединения с валентностью 2, 3, 4, 5 и 6.
-

-
- Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения 4- и 6-валентного урана.
 - Шестивалентные соединения включают в себя:
 - триоксид уранила UO_3
 - уранилхлорид урана UO_2Cl_2 .
 - Примеры четырехвалентного урана:
 - тетрахлорид урана UCl_4
 - диоксид урана UO_2 .
 - Вещества, содержащие четырехвалентный уран обычно нестабильны и обращаются в шестивалентные при длительном пребывании на воздухе.
 - Ураниловые соли, такие как уранилхлорид распадаются в присутствии яркого света или органики.
-

-
- ❑ Химически уран очень активный металл.
 - ❑ Быстро окисляясь на воздухе, он покрывается радужной пленкой оксида.
 - ❑ Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он загорается при температуре 150-175 °С, образуя U_3O_8 .
-

Свойства металла

- На воздухе медленно покрывается сине-серой оксидной плёнкой
 - $3U + 4O_2 = (U_2U)O_8$ – оксид урана(VI)-диурана(V)
 - Пассивирует в концентрированной азотной кислоте
 - Восстановитель
 - При нагревании окисляется азотом, галогенами, серой
-

-
- Медленно реагирует с горячей водой
 - $U + 2H_2O = UO_2 + 2H_2$
 - Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой.
-

-
- Быстро реагирует с кислотами
 - $U + 4HCl(\text{конц}) = UCl_4 + 2H_2$
 - $4U + 14HNO_3(\text{разб}) = 4UO_2(NO_3)_2 + 3N_2O + 7H_2O$
 - вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов как ртуть, серебро, медь, олово, платина и золото.
-

□ Быстро реагирует с пероксидом водорода в щелочной среде



-
- При нагревании окисляется водородом
 - $2U + 3H_2 = 2UH_3$ 100 – 250 оС
 - Гидриды типа UH_2 и $UH=$ занимают промежуточное положение между солеподобными гидридами и гидридами типа твердых растворов водорода в металле.
-

-
- При 1000 °С уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана
 - нитрид UN, сесквинитрид U_2N_3 и динитрид UN_2 , черные (UN серые или черные) кристаллы.
 - Урана нитриды легко окисляются на воздухе,
 - разлагаются парами воды,
 - трудно раств. в кислотах,
 - инертны к действию р-ров щелочей, но разлагаются их расплавами.
-

-
- Нитрид UN имеет т. пл. 2855 0С, устойчив в вакууме до 1700 0С; получают взаимодей. U или гидрида U с N₂ или NH₃, разложением высших нитридов U при 1300 оС или их восстановлением металлич. ураном.
 - Нитрид U₂N₃ известен в двух полиморфных модификациях: кубич. и гексагон. (a = 0,3688 нм, b — 0,5839 нм),
 - выделяет N₂ в вакууме выше 800 оС;
 - получают восстановлением UN₂ водородом.
 - Динитрид UN₂ синтезируют взаимодействием U с N₂ при высоком давлении N₂.
 - Урана нитрид UN, обогащенный 235U,- перспективное ядерное топливо.
-

-
- Теплопроводность мононитридов больше, чем оксидов, поэтому их можно рассматривать как потенциальное ядерное горючее для реакторов - размножителей.
-

-
- Уран способен образовывать металлорганические соединения.
 - Наиболее подробно изучены циклопен-тадиенильные производные состава $U(C_5H_5)_4$ и их галогензамещенные $U(C_5H_5)_3G$ или $U(C_5H_5)_2G_2$.
-

-
- При нагревании окисляется галогенами
 - $U + 2G_2 = UG_4$ со F_2 при комнатной температуре, с Cl_2 при 40-60 оС
-

□ При нагревании взаимодействует с серой

□ $U + S \rightarrow US_3, US_2, U_2S_3, U_3S_5$ 500-800 °C

-
- В системе уран-кислород установлены шесть оксидов: UO , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3 .
 - Для них характерна широкая область гомогенности.
 - UO_2 - основной оксид,
 - UO_3 - амфотерный.
 - UO_3 - взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие - диурановая кислота $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и урановая кислота H_2UO_4 .
 - Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот - уранаты.
 - При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} .
-

Оксид урана (IV)

- Уранинит
 - Коричневый с черным оттенком
 - Высокотемпературный
 - Летучий при нагревании
 - Область гомогенности UO_{2+x} , $-0,03 \leq x \leq 0,2$
 - не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, раствором аммиака
 - Проявляет основные свойства
-

Биологическая активность

Токсическое действие

Гигиенические нормы

Техника работы

Применение

- Небольшая добавка урана придаёт красивый зеленовато-жёлтый оттенок стеклу.
 - Карбид урана-235 в сплаве с карбидом ниобия и карбидом циркония применяется в качестве топлива для ядерных реактивных двигателей (рабочее тело — водород + гексан).
 - Сплавы железа и обедненного урана (уран-238) применяются как мощные магнитострикционные материалы.
 - В начале XX века уранилнитрат широко применялся в качестве вирующего агента для получения тонированных фотографических отпечатков.
-

- Уран служит основным горючим в ядерных реакторах.
 - В реакторах часто используют металлический уран, легированный и нелигированный.
 - Однако в некоторых типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (например, UO_2), а также водных соединений урана или жидкого сплава урана с другим металлом.
 - На основе ^{232}U изготавливают изотопных источников электрической энергии, теплоты, а также механической энергии.
 - Соли урана находят применение в фотографии, стеклоделии (окраска стекла в желто-зеленый цвет), производстве пигментов для высокотемпературных глазурей.
-

-
- Уран применяют в ядерном оружии.
 - Критическая масса ^{235}U варьируется от 1-2 кг (в растворе) до 50-60 кг.
 - Находит использование и обеднённый ^{235}U уран -238 как защитный материал при поглощении рентгеновского и γ -излучения, для легирования броневой стали, улучшения бронебойных характеристик снарядов.
-