

Химия естественных радиоактивных элементов

Лекция-7



Дмитрий Иванович Мычко

доцент кафедры неорганической
химии

Белорусского государственного
университета,

кандидат химических наук, доцент

М.т.8-029-1147577; e-mail:

dimbsu@gmail.com

Торий

- ❑ **Торий** (Thorium), Th,
 - ❑ химический элемент III группы периодической системы, первый член группы актинидов;
 - ❑ порядковый номер 90,
 - ❑ атомный вес 232.038.
-

Домашнее задание

Химия тория

История открытия

- ❑ В 1828 году, анализируя редкий минерал, найденный в Швеции, Иенс Якоб Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента.
 - ❑ Этот элемент был назван торием в честь всемогущего скандинавского божества Тора (Тор – мифологический аналог Марса и Юпитера, бог войны, грома и молнии.).
 - ❑ Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось.
 - ❑ Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 другим шведским химиком - первооткрывателем скандия - Ларсом Нильсоном.
 - ❑ Радиоактивность тория открыта в 1898 году независимо друг от друга одновременно Марией Склодовской-Кюри и Гербертом Шмидтом.
-

Нахождение в природе

- Торий, как радиоактивный элемент, является одним из источников радиоактивного фона Земли.
 - Тория в природе значительно больше урана.
 - В ничтожных количествах он встречается даже в гранитах.
 - В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием,
 - относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы.
 - Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже – фосфаты и карбонаты.
 - Более 40 минералов являются соединениями тория или же торий входит в них в качестве одного из главных компонентов.
-

Распространённость тория

- $8 \cdot 10^{-4}\%$
- сравнима с бериллием и свинцом.
- Наряду с многочисленными минералами, где он выступает в качестве замещающего элемента, существует шесть минералов, в которых торий — основной компонент.
- Из них практический интерес представляют только силикаты тория (торит, торогуммит) и диоксид тория (торианит).
- Основным промышленным источником получения тория является монацитовый песок, который представляет собой смесь фосфатов тория и редкоземельных элементов с примесью переменных количеств кремнийсодержащих соединений, железа, алюминия, магния и других элементов. Коммерческие монациты содержат от 3 до 10% ThO_2 .

-
- Основными промышленными минералами тория являются монацит $(Ce, La, Th...)PO_4$, торит $Th[SiO_4]$ и торианит $(Th, U)O_2$.
 - Торит очень богат торием (45 до 93% ThO_2), но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит $(Th, U)O_2$, содержащий от 45 до 93% ThO_2 .
 - Важный минерал тория - монацитовый песок $(Ce, Th)PO_4$, но он содержит кроме церия еще лантан, празеодим, неодим и другие редкие земли, а также - уран.
 - Тория в монаците - от 2.5 до 12%.
 - Богатые монацитовые россыпи есть в Бразилии, Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала - на юге Африки.
-

Содержание тория

- Содержание тория в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ вес.%, примерно столько же, сколько свинца.
 - Содержание тория в минерале торианите (**ThO₂**) составляет от 45 до 88 %, в минерале торите (**Th[SiO₄]** -) — до 62%.
 - Содержание тория в речной воде $8,1 \cdot 10^{-4}$ Бк/л. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем 40К ($3,7 \cdot 10^{-2}$ Бк/л).
-

Изотопы

- ❑ Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория.
 - ❑ Известны 12 изотопов,
 - ❑ природный торий практически состоит из одного изотопа ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет, α -распад).
 - ❑ Его удельная радиоактивность 0.109 микрокюри/г.
-

-
- Большой период полураспада имеет также ^{230}Th (ионий) — природный изотоп, входящий в естественное радиоактивное семейство ^{238}U . Поэтому он в небольших количествах присутствует во всех урановых рудах.
-

Изотопы тория

- Природные радиоактивные изотопы: ^{227}Th , ^{228}Th (1,37-100%), ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th (~100%), ^{234}Th .
 - Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория.
 - ^{228}Th — α -, γ -излучатель.
-

Некоторые изотопы тория

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	
^{226}Th	30,9 мин	α	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	^{222}Ra радиоакт.
^{227}Th	18,718 сут	α	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	^{223}Ra радиоакт.
^{228}Th	1,9131 года	α	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	^{224}Ra радиоакт.
^{229}Th	7340 лет	α	$9,54 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	^{225}Ra радиоакт.
^{230}Th	$7,7 \cdot 10^4$ лет	α	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	^{226}Ra радиоакт.
^{231}Th	25,52 ч	β^-	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	^{231}Pa радиоакт.
^{232}Th	$1,405 \cdot 10^{10}$ лет	α	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	^{228}Ra радиоакт.
^{234}Th	24,1 сут	β^-	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-2}$	^{234m}Pa радиоакт. (0,998) ^{234}Pa радиоакт. (0,002)

-
- Средняя энергия α -излучения ^{226}Th , ^{227}Th , ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , ^{232}Th равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95; $1,38 \cdot 10^{-2}$; 4,07 МэВ/(Бк·с).
-

Распад

- ❑ Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220)
 - ❑ С ^{232}Th в равновесии находится ^{238}Th (RdTh, $T_{1/2}=1,91$ лет).
 - ❑ Четыре изотопа тория образуются в процессах распада ^{238}U (^{230}Th (ионий, Io, $T=75.380$ лет) и ^{234}Th (уранX1, UX1, $T=24.1$ дня)) и ^{235}U (^{227}Th (радиоактиний, RdAc, $T=18.72$ дн. и ^{231}Th (уран Y, UY, $T=1.063$ дня).
-

-
- Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенной тории - ^{228}Th и ^{230}Th , т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада
 - ^{228}Th распадается после нескольких лет хранения.
 - Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только ^{229}Th ($T_{1/2} = 7340$ лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.
 - Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{232}Th 7,31 барн/атом.
-

Идентификация тория и его ИЗОТОПОВ

Определение тория

- гравиметрические,
 - объемные,
 - Колориметрические
 - радиометрические методы.
-

Гравиметрический метод (весовое определение тория)

- осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты
 - последующее прокаливание до ThO_2
 - или осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата тория и калия.
-

Объемные методы определения тория

- комплексометрическое титрование (трилоном-Б) в присутствии ряда индикаторов.
 - или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя.
-

Колориметрические методы определения тория

- Используется для определения малых количеств тория
 - В основу положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с ТОРОНОМ (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-красного цвета).
-

радиометрические методы

- ❑ Непосредственное радиометрическое определение тория (^{232}Th) затруднено из-за его очень большого периода полураспада.
 - ❑ В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия.
 - ❑ в случае равновесия с его продуктами распада определение возможно по накоплению торона.
 - ❑ Используется также радиометрический метод определения тория по α -излучению продуктов распада
-

метод радиометрического титрования тория

Титрование в этом случае
производится фосфатом натрия,
меченным радиоактивным изотопом
фосфора ^{32}P .

Качественно и полуколичественно торий можно определять

- методами оптического спектрального
 - рентгеноспектрального анализа.
 - Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%.
-

Выделение

- Радиоактивные изотопы тория получают из монацитовых руд, используя чаще всего сернокислотный метод разложения.
-

Производство тория

- ❑ Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым,
 - ❑ рутиловым...
 - ❑ Первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата.
 - ❑ Первоначально монацит грубо отделяют на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями.
 - ❑ Тонкое разделение достигается путем электромагнитной и электростатической сепарации.
 - ❑ Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита.
-

Методы вскрытия монацитовых концентратов в промышленности

- 1) Обработка крепкой серной кислотой при 200оС (сульфатизация):
 - $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$
 - $2\text{RPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{R}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
 - где R – сумма редкоземельных элементов.
 - Образующиеся сульфаты тория, урана и редких земель растворимы в воде.
 - 2) Обработка тонокоизмельчённого концентрата 45%-ным раствором NaOH при 140°:
 - $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 12\text{NaOH} \rightarrow 3\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{Na}_3\text{PO}_4,$
 - $\text{RPO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{R}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4$
 - Здесь ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроксидов, которые затем превращают в растворимые соединения.
-

Отделение урана и тория от редких земель происходит на следующей стадии

- для этого в основном используют процессы экстракции.
 - Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют
 - несмешивающимся с водой трибутилфосфатом.
 - Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной реэкстракции.
 - При определенных условиях торий из органического растворителя
 - перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе.
 - После того как торий отделен, нужно превратить его соединения в металл.
-

Два способа превращения соединений тория в металл :

- ❑ Восстановление ThO_2 или ThF_4 металлическим кальцием
 - ❑ электролиз расплавленных галогенидов тория.
 - ❑ Обычно продуктом этих превращений бывает ториевый порошок, который затем спекают в вакууме при $1100\dots 1350^\circ\text{C}$.
-

-
- Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sc и лантаноидов, производится в виде оксалата.
 - Широко распространено осаждения тория иодатом калия: при этом соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U.
 - При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до 3-валентного, а U окисляется до 6-валентного, что предотвращает их осаждения.
-

Методы выделения тория из минералов типа монацита и ортита и отделения его от сопутствующих редкоземельные элементы

- основаны на экстракции тория ТБФ из азотнокислых растворов после его отделения от основной массы редкоземельных элементов дробным осаждением менее растворимого сульфата тория.
 - Для количественного извлечения тория необходимо проведение многоступенчатого процесса экстракции (5—6 ступеней).
-

экстракционное выделение тория

- В аналитической химии широкое применение нашли хелатообразующие реагенты (ТТА, 8-оксихинолин и др.) и высокомолекулярные амины.
 - Кроме того, для аналитического выделения тория могут быть использованы методы
 - Осаждения
 - соосаждения,
 - ионообменной хроматографии.
 - Последний основан на том, что Th^{4+} очень сильно адсорбируется катионитами и в отличие от Me^{3+} , Me^{2+} и Me^{+} не вымывается растворами соляной и азотной кислот любой концентрации.
 - В качестве элюента для тория используются растворы комплексующих реагентов (чаще всего раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,5 моль/л).
 - Малая устойчивость анионных комплексов тория с хлорид- и нитрат-ионами позволяет отделять его от урана, нептуния и плутония, а также других переходных элементов, образующих комплексы, адсорбируемые анионитами.
-

Методы соосаждения

- со специфическими (La, Ce) и неспецифическими ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiPO_4 и др.) носителями используются в основном для получения препаратов ^{228}Th , ^{230}Th и ^{234}Th , применяемых в качестве радиоактивных индикаторов
-

Получение

- Искусственные образуются при нейтронной бомбардировке ^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th и ^{234}Th , либо являются членами искусственно образованных цепочек распада.
-

Физические свойства

- плотность: 11.724 г/см³;
 - температура плавления: 1750оС;
 - температура кипения:4200 оС.
 - Теплота плавления 4,6 ккал/моль,
 - теплота испарения 130-150 ккал/моль,
 - атомная теплоёмкость 6,53 кал/г-ат.град (25о),
 - теплопроводность 0,090 (20о) кал/см.сек.град,
 - удельное электросопротивление $15 \cdot 10^{-6}$ ом.см (25о).
 - Работа выхода электронов 3,51 эВ.
 - При температуре 1,3-1,4К торий становится сверхпроводником.
-

Внешний вид тория

- по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости - свинец.
 - Торий – серебристо-белый блестящий металл, пластичный, легко поддающийся механической обработке (легко деформируется на холоду)
 - Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв.
-

-
- Образцы металлического тория с содержанием оксида тория 1,5—2% очень устойчивы к окислению и долгое время не тускнеют
 - стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени.
-

Простое вещество

- При комнатной температуре торий имеет гранецентрированную кубическую структуру.
 - Усредненное из работ разных авторов значение периода решетки составляет $5,086 \pm 0,0005$ А.
 - Вычисленное наименьшее расстояние между атомами равно $3,5952$ А.
 - Фазовый переход осуществляется при $1400 \pm 25^\circ\text{C}$.
 - Стабильная выше этой температуры (при 1450°C) β -фаза имеет период решетки $a = 4,11 \pm 0,01$ А.
 - В отличие от других актиноидов, металлический торий изотропен, и его электропроводность и теплопроводность не зависят от направления.
-

Свойства атома

- энергия ионизации (эВ): $Th^0 \rightarrow Th^+$
 $\rightarrow Th^{2+} \rightarrow Th^{3+} \rightarrow Th^{4+}$
соответственно равны 6,95; 11,5;
20,0 и 28,7
-

-
- Атомный диаметр тория в α -форме 0,359 нм, в β -форме 0,411 нм.
 - Ионные радиусы Th^{3+} 0,108 нм, Th^{4+} 0,099 нм.
-

Термодинамические свойства

-
- До 1400°C устойчива кубическая гранецентрированная решетка, $a = 0,5086$ нм,
 - выше этой температуры кубическая объемноцентрированная, $a = 0,41$ нм.
-

Химические свойства

- Электронная конфигурация атома тория или $5f^06s^26p^66d^27s^2$.
 - По структуре электронной оболочки атома - он равноправный член семейства актиноидов, хотя в химическом отношении у тория мало сходства с актинием, но много сходства с церием и другими элементами IV группы (Ti, Zr, Hf).
 - Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 Å.
-

-
- В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен.
 - При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности.
 - Торий примерно так же электроотрицателен, как Mg.
 - Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом +4 иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов.
 - Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.
-

Химические свойства

- По химическим свойствам торий, с одной стороны, является аналогом церия, а с другой — циркония и гафния.
 - Торий способен проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых наиболее устойчивой является +4.
 - +4 является единственной степенью окисления тория в растворе.
 - Степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах $\text{Th}\Gamma_3$ и $\text{Th}\Gamma_2$ (где Γ — Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе.
-

-
- ❑ Торий медленно холодной разрушается водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия
 - ❑ Порошок металлического тория пирофорен (поэтому его хранят под слоем керосина).
 - ❑ При нагреве в воздухе он загорается и горит ярким белым светом. даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория.
-

-
- При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов.
 - Интересным свойством металлического тория является растворимость в нем водорода, возрастающая с понижением температуры.
 - Он плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной.
 - Он малорастворим в серной и азотной кислотах.
 - Металлический торий растворим в концентрированных растворах HCl (6—12 моль/л) и HNO_3 (8—16 моль/л) в присутствии иона фтора.
-

Химические свойства металлического тория

- В массивном состоянии пассивируется водой, азотной, серной и фтороводородной кислотами
- Не реагирует со щелочами, раствором аммиака
- Сильный восстановитель
- Получение:
- $\text{ThO}_2 + \text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaO}$ (950°C, Ar)

Химические свойства металлического тория

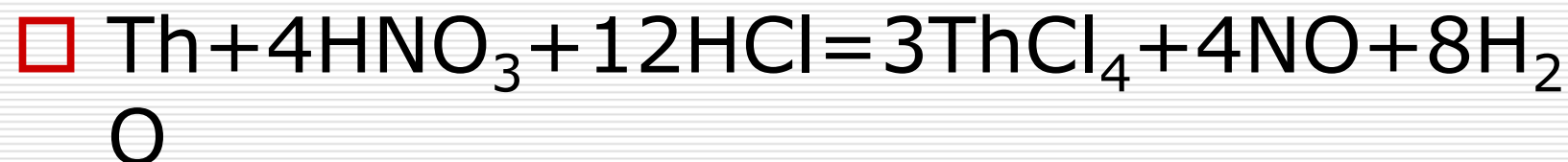
□ Реагирует с водяным паром:



□ С горячей концентрированной
хлороводородной кислотой:



□ С царской водкой



Химические свойства металлического тория

- $2\text{Th} + n\text{H} = 2\text{ThH}_n$
 - $\text{Th} + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$
 - $\text{Th} + 2\text{F}_2 = \text{ThF}_4$ ($\text{F} = \text{Cl}$ (при комн.Т, Cl-500оС))
 - $\text{Th} + 2\text{S} = \text{ThS}_2$ (500оС)
 - $3\text{Th} + 2\text{N}_2 = \text{Th}_3\text{N}_4$ (1200 оС)
-

ThO₂ – основной оксид тория

- Минерал - ториацит
- структура флюорита
- получается при сжигании тория на воздухе.
- Прокаленная ThO₂ почти не растворяется в растворах кислот и щелочей;
- процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора.
- Является довольно тугоплавкой субстанцией - ее температура плавления 3300°C - самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями.
- Это свойство когда-то рассматривалось для основного коммерческого использования тория как огнеупорной керамики - в основном в керамических деталях, огнеупорных литевых формах и тиглях.
- Но, выдерживая высочайшие температуры, оксид тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их.
- Самое широкое применение ThO₂ было в производстве газонакалильных сеток для газовых фонарей.

Получение ThO₂

- $\text{Th} + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$
 - $\text{Th}(\text{OH})_4 = \text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 = \text{ThO}_2 + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
-

Химические свойства ThO₂

- В прокаленном виде пассивен: не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, раствором аммиака
 - Вступает в реакции комплексообразования
 - $\text{ThO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{гор, конц}) = [\text{Th}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]\text{HSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
 - При разбавлении водой
 - $[\text{Th}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]\text{HSO}_{4(\text{p-p})} = \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - В присутствии HF
 - $\text{ThO}_2 + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
-

Химические свойства ThO₂

- $\text{ThO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{CO} = \text{ThCl}_4 + 2\text{CO}_2$ (500°C)
 - $\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{ThS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1300°C)
 - $\text{ThO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{ThSiO}_4$ (1400 °C)
 - $\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaO}$
 - $\text{ThO}_2 + 4\text{KHSO}_4 = \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
(400°C)
-

Гидроксид тория

- отличается основным характером, растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах;
 - Легко растворим в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных соединений.
 - При нагревании до 470° и выше $\text{Th}(\text{OH})_4$ теряет воду и превращается в ThO_2 .
-

Химические свойства $\text{Th}(\text{OH})_4$

- Белый
 - Аморфный
 - При нагревании разлагается
 - Не растворяется в воде
 - Не реагирует со щелочами, раствором аммиака
 - Проявляет основные свойства
 - Реагирует с кислотами
 - Поглощает CO_2 из воздуха
-

Химические свойства $\text{Th}(\text{OH})_4$

- $\text{Th}(\text{OH})_4 = \text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (> 470 °C)
 - $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}(\text{разб}) = \text{ThCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{HF}(\text{конц}) = \text{ThF}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{суспензия}) + \text{CO}_2 = \text{Th}(\text{CO}_3)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
-

Получение $\text{Th}(\text{OH})_4$

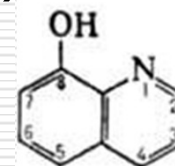
- При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок $\text{Th}(\text{OH})_4$,
 - причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроксиды 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8,
 - это используется в технике для грубого разделения тория и редких земель
 - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NaOH} = \text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{NaNO}_3$
 - $\text{Th} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{Th}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$
 - $\text{ThCl}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{NaCl}$
-

Ион Th^{4+}

- обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами.
 - Это объясняет склонность тория к образованию многочисленных интерметаллических (с натрием, медью, ртутью, цинком, алюминием и другими металлами) и комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.
-

растворимые соединения тория

- представляют интерес его комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, цитратами и др.
- С анионами Cl^- , ClO_3^- , и BrO_3^- торий образует только катионные комплексы состава $[\text{ThA}]^{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$. В
- присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов.
- Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикомплексные соединения с такими реагентами, как 8-оксихинолином (оксихинолин, оксин) — гетероциклическое органическое соединение состава $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$), ацетилацетоном (2,4-пентандион, диацетилметан). комплексонами и др.



-
- Для тория в степени окисления +4 характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12.
 - Комплексные соединения тория с более низкими координационными числами, например ThCl_4 , как правило, в растворах сольватированы или гидратированы.
 - В слабокислых растворах $\text{Th}(+4)$ заметно гидролизуется с образованием как моноядерных $\text{Th}(\text{OH})^{4-n}$ (где $n = 1 \div 3$), так и полиядерных продуктов состава $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(n+4)+}$, и др.
-

-
- Монооксид тория ThO , видимо, все-таки существует. В литературе описана ее кристаллическая решетка, аналогичная решетке хлористого натрия.
 - Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу Th_2O_7 . Начинает выпадать в осадок уже при $\text{pH}=3,5$, в то время как гидроксиды трехвалентных редких земель получают лишь при $\text{pH}=7\dots 8$.
 - Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.
-

Галогениды тория

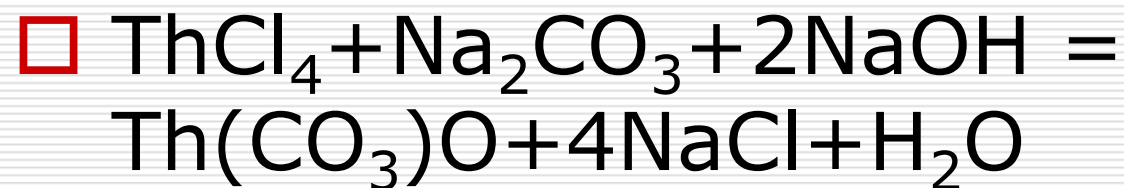
- Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромида, три иодида и фторид (степени окисления тория в этих соединениях: +4, +3 и +2).
- Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета.
- Безводный тетрахлорид очень гигроскопичен.
- Для практики наиболее важны фторид ThF_4 и иодид ThI_4 . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте:
- чистый торий в чистой HNO_3 не растворяется, необходима добавка фторида.
- Тетраиодид используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°C это соединение способно к термической диссоциации:



ThCl₄

- Белый
- В вакууме летуч
- Плавится без разложения
- Хорошо растворяется в холодной воде
- Сильный гидролиз по катиону
- Разлагается кипящей водой, щелочами
- Вступает в реакции ионного обмена, комплексообразования

Химические свойства ThCl₄



Водородные соединения

- При нагревании тория в атмосфере водорода до 400...600°C образуется его гидрид ThH_2 .
 - Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250...320°C происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} .
 - Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.
-

Нитрат тория

- известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды;
- есть указания на существование безводной соли.
- Товарный нитрат представляет собой соль состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$,
- хорошо растворим в воде и во многих кислородосодержащих органических растворителях – спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при содержании в водной фазе так называемых высаливателей – нитратов некоторых металлов первых трёх групп периодической системы.
- В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и редкоземельных элементов между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Биологическая активность

- поступление тория в желудочно-кишечный тракт (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) не вызывает отравления.
 - Объясняется это тем, что в желудке – кислая среда, и в этих условиях соединения тория гидролизуются.
 - Конечный продукт – нерастворимый гидроксид тория, который выводится из организма.
 - Острое отравление способна вызвать лишь нереальная доза в 100 г тория
-

Токсическое действие

- ❑ Чрезвычайно опасно попадание тория в кровь.
 - ❑ В 20...30 годах при заболеваниях печени и селезенки для диагностических целей применяли препарат «торотраст», включавший окись тория.
 - ❑ Врачи, уверенные в нетоксичности ториевых препаратов, прописывали торотраст тысячам пациентов. И тут начались неприятности. Несколько человек погибли от заболевания кроветворной системы, у некоторых возникли специфические опухоли.
 - ❑ Оказалось, что, попадая в кровь в результате инъекций, торий осаждает протеин и тем способствует закупорке капилляров.
 - ❑ Отлагаясь в костях близ кроветворных тканей, природный торий-232 становится источником гораздо более опасных для организма изотопов – мезотория, тория-228, торона.
 - ❑ Естественно, что торотраст был спешно изъят из употребления.
-

Проникновение в организм

- При работе с торием и его соединениями возможно поступление в организм как самого тория, так и его дочерних продуктов.
 - Наиболее вероятным путем проникновения аэрозольных частиц или газообразного продукта являются органы дыхания.
 - Торий может поступать в организм также через ЖКТ и кожу, особенно поврежденную, имеющую мелкие ссадины, царапины.
 - Соли тория, попадая в организм, подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого выпадающего в осадок гидроксида.
 - Торий может существовать в ионной форме в исключительно низких концентрациях, в большинстве случаев он находится в виде агрегатов молекул (коллоид).
 - Торий образует прочные комплексы с белками, аминокислотами и органическими кислотами.
 - Очень мелкие частицы тория могут адсорбироваться на поверхности клеток мягких тканей.
-

-
- Поступление тория в организм в течение суток составляет от 0,05 до 4 мг, а выделение его с мочой и калом — 0,1 и 2,9 мкг соответственно.
 - Величина всасывания Th из ЖКТ составляет $1 \cdot 10^{-4}$.
 - Для растворимых комплексных соединений тория в концентрации 1—200 мг/мл она колеблется от $7 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$.
 - Нерастворимые соединения тория могут длительное время задерживаться в легких.
 - Значительные количества тория определяются в пульмональных лимфатических узлах.
 - Так, после ингаляции тория в легких собаки обнаружено 760 мкг/г, в лимфатических узлах — 3700 мкг/г.
-

Распределение в организме тория зависит от пути введения и дозы

- При внутри венном введении содержание радионуклида в почках, печени, селезенке и крови относительно больше, чем при подкожном или внутриартериальном введении.
 - При введении небольших количеств тория он в основном откладывается в костях.
 - При высоких дозах увеличивается депонирование тория в костном мозге, при более низких — в компактной части кости.
 - Изучение микрораспределения показало, что ^{228}Th депонируется исключительно на поверхности костей, в то время как продукты распада накапливаются во всем объеме минеральной части кости.
 - При нанесении на неповрежденную кожу нерастворимых соединений тория незначительные количества их обнаруживаются в крови; в случае растворимых соединений — в крови и внутренних органах.
-

-
- При поступлении тория через органы дыхания в выдыхаемом воздухе определяется торон.
 - Поведение его в организме существенно отличается от других продуктов распада.
 - При вдыхании он смешивается с легочным воздухом, диффундирует из легких в ток крови со скоростью около 20 % в мин и разносится по организму.
 - T_6 торона из крови составляет 4,5 мин.
 - В опытах на собаках показано, что из крови 0,7 введенного тория перемещается в кость ($T_6 = 22$ годам), 0,04 депонируется в печени ($T_6 = 700$ сут), 0,16 равномерно распределяется по всем другим органам и тканям организма ($T_6 = 700$ сут).
 - ^{228}Th в количестве $3,7 \cdot 10^6 - 3,7 \cdot 10^3$ Бк/кг вызывает гибель у собак в сроки от 5 сут до 3 лет.
 - В отдаленные сроки после поражения радионуклидом происходит развитие злокачественных новообразований в костях.
-

-
- При внутривенном введении торотраста непосредственная реакция организма заключается в быстро проходящей лихорадке, тошноте, кратковременной анемии, лейкопении или лейкоцитозе.
 - Описаны деструктивные изменения кожи после терапевтического применения Th
 - Так, длительное использование обычных терапевтических доз Th вызывает необратимые дегенеративно-атрофические изменения кожи с нарушением эпидермиса, подкожной ткани и кожных капилляров.
 - В тяжелых случаях наблюдаются пузыри на коже с последующей некротизацией и образованием желтых твердых корочек.
 -
-

-
- ❑ При лечении кожных поражений у больных через 4 года после терапевтического применения ^{324}Th наступает атрофия кожи.
 - ❑ Торий способствует утолщению хрящей, нарушает рост костей.
 - ❑ Может накапливаться в хрящевом скелете плода.
 - ❑ Отдаленные последствия могут возникнуть в результате отложения тория и продуктов его распада в костном мозге, при накоплении его в костях, а также вследствие депонирования в других органах и тканях.
 - ❑ Латентный период развития новообразований обычно составляет несколько лет.
 - ❑ Описан случай эндотелиальноклеточной саркомы печени у женщины через 12 лет после инъекции торотраста.
-

Гигиенические нормы

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
^{227}Th	Б	$3,7 \cdot 10^4$
^{228}Th , ^{230}Th	А	$3,7 \cdot 10^3$
^{231}Th	В	$3,7 \cdot 10^5$
^{232}Th , ^{234}Th	Г	$3,7 \cdot 10^6$
Торий естественный *	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (900 г)

-
- Определение содержания тория в организме проводят измерением α -, γ -излучения в выдыхаемом воздухе (тороне), а также в крови, выделениях, промывных водах, рвотных массах; в воздухе — контролируют по уровню γ -излучения.
-

-
- Определение тория в почве, иле и растительности с реактивом арсеназо III основано на предварительном извлечении тория из пробы путем соосаждения с кальцием в виде оксалата, очистке от примесей на анионите АВ-17 с последующим фотометрическим определением с арсеназо III.
 - Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-6}$ г/проба; погрешность $\pm 10\%$.
 - В природных и сточных водах торий определяют фотометрическим методом с арсеназо III.
 - Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-3}$ мг Th/л; погрешность $\pm 10\%$.
 - Метод определения тория в почве, золе костей и молоке основан на соосаждении тория с оксалатом и последующем фотометрическом определении с реактивом «Торон». Чувствительность метода 10-5 г/проба; погрешность $\pm 20\%$.
-

-
- Определение суммы изотопов тория в почве, иле и растительности основано на выделении изотопов на катионаобменной смоле с последующей сорбцией на люминофоре и измерении их α -активности.
 - Для определения химического выхода изотопов Th используют радиоактивный индикатор — (β -активный ^{231}Th , который добавляют в пробу перед проведением анализа. Чувствительность метода $1,85 \cdot 10^{-3}$
 - Бк/проба.
-

Техника работы

Гигиенические нормативы при работе с изотопами тория

- предупреждение поступления в воздух аэрозолей и газообразных продуктов распада тория, механизация и герметизация всех производственных процессов.
 - необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ.
-

Неотложная помощь включает

- Дезактивация рук и лица водой с мылом или 2—3 % раствором порошка «Новость».
 - Промывание полости рта и носоглотки.
 - Внутрь противоядие от тяжелых металлов (antidotum metallorum 50,0 г) или активированный уголь.
 - Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка водой.
 - Солевые слабительные, очистительные клизмы.
 - Мочегонные (гипотиазид 0,2 г, фонурит 0,25). При ингаляционном поражении (пыль, аэрозоль) — внутрь отхаркивающие (термопсис с содой, терпингидрат).
 - Внутривенно 10 мл 5 % раствора пентацина.
-

Применение тория

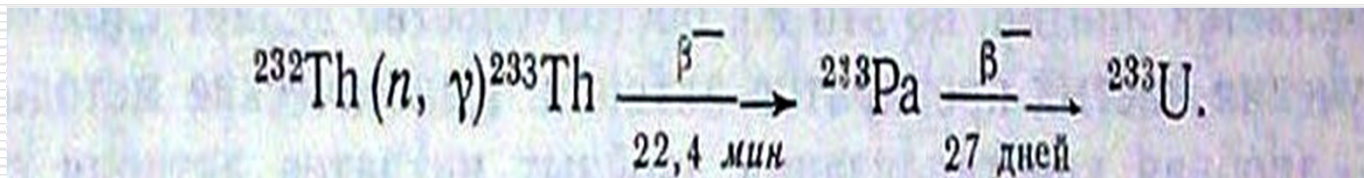
- Сейчас торий используется для легирования некоторых сплавов.
 - Торий заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе.
 - Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr, и Mn; сплавы отличаются небольшой плотностью, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах.
 - Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры
-

-
- Торий применяется как катализатор - в процессах органического синтеза, крекинга нефти, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, гидрирования углеводородов, а так же в реакциях окисления NH_3 до HNO_3 и SO_2 до SO_3 .
 - В связи со сравнительно малой работой выхода электрона и высокой электронной эмиссией торий применяют как электродный материал для некоторых типов электронных ламп.
 - Торий используется так же как геттер в электронной промышленности.
-

-
- Важнейшей областью применения тория является ядерная техника.
 - В ряде стран построены атомные реакторы в которых в качестве топлива используется металлический торий, карбид тория, Th_3Vi_5 и др., часто в смеси с ураном и его соединениями
-

Применение

- Современное практическое применение тория заключается главным образом в использовании его для получения изотопа ^{233}U , делящегося медленными



-
- ^{233}U - отличное ядерное горючее, поддерживающее цепное деление и имеющее некоторое преимущество перед ^{235}U : при делении его ядра выделяется больше нейтронов.
 - Каждый нейтрон, поглощенный ядром ^{239}Pu или ^{235}U , дает 2.03 - 2.08 новых нейтронов, а ^{233}U - намного больше - 2.37.
 - ^{233}U отличается высоким значением коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов, обеспечивающим высокую степень их использования в ядерных реакторах
-

Применение тория

- ❑ Облучение тория производится избыточными медленными нейтронами в реакторах-размножителях.
 - ❑ Это позволяет увеличить потенциальные запасы делящихся изотопов, тем более, что распространенность тория в природе довольно значительна
-

-
- С точки зрения ядерной индустрии, преимущество тория перед ураном заключается в высокой температуре плавления, в отсутствии фазовых превращений до 1400°C, в высокой механической прочности и радиационной устойчивости металлического тория и ряда его соединений (оксида, карбида, фторида).
 - К недостаткам тория относится необходимость добавления к нему делящихся материалов для осуществления ядерной реакции.
 - Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено прежде всего тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью.
 - Главный из таких загрязнителей ^{232}U - α - и γ -излучатель с периодом полураспада 73.6 года.
 - Использованию Th препятствует и то обстоятельство, что торий дороже урана, поскольку уран легче выделить из смеси с другими элементами.
-

-
- Некоторые урановые минералы (уранит, урановая смолка) - это простые оксиды урана.
 - У тория таких простых минералов (имеющих промышленное значение) нет.
 - Попутное выделение из редкоземельных минералов осложнено сходством тория с элементами семейства лантана.
 - Главная проблема получения делящегося материала из тория состоит в том, что он изначально не
 - присутствует в реальном реакторном топливе, в отличие от ^{238}U .
 - Для использования ториевого воспроизводства высокообогащенный делящийся материал (^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu) должен использоваться в качестве топлива реактора с включениями тория только для возможности воспроизводства (т.е. не происходит или происходит незначительное выделение энергии, хотя сгорание ^{233}U , полученного на месте, может внести вклад в выделение энергии).
 - С другой стороны, тепловые брідерные реакторы (на медленных нейтронах) способны использовать ^{233}U /торий цикл воспроизводства, особенно если в качестве замедлителя использовать тяжелую воду.

Перспективы ториевой ядерной энергетике

- ❑ Запасы этого элемента только в редкоземельных рудах втрое превышают все мировые запасы урана.
 - ❑ Это неминуемо приведет к увеличению роли ториевого ядерного горючего в энергетике будущего.
-
