

Химия естественных радиоактивных элементов

Лекция-8



Дмитрий Иванович Мычко

доцент кафедры неорганической
химии

Белорусского государственного
университета,

кандидат химических наук, доцент

М.т.8-029-1147577; e-mail:

dimbsu@gmail.com

Химия протактиния

Протактиний,

- ❑ лат. Protactinium, Pa,
 - ❑ 91-й элемент периодической системы,
 - ❑ Атомный вес 231,03588.
-

История открытия

- ❑ Предсказан Д.И.Менделеевым (экатантал).
 - ❑ Первый изотоп протактиния (точнее, ядерный изомер) - короткоживущий ^{234m}Pa (период полураспада $T_{1/2} = 1,18$ мин) был обнаружен в 1913 К. Фаянсом и немецким физиком О.Гёрингом в радиоактивном ряду урана - радия.
 - ❑ В 1918 О. Ган совместно с Л. Майтнер и независимо от них Ф. Содди и английский химик Дж. Кранстон получили и долгоживущий изотоп ^{231}Pa ($T_{1/2} = 32\,400$ лет), относящийся к радиоактивному ряду
 - ❑ урана-235.
 - ❑ В этом ряду протактиний - предшественник актиния (изотоп ^{227}Ac образуется при α -распаде ^{231}Pa), что и отражено в названии протактиний (от греч. *protos* - первый).
 - ❑ В 1927 американский радиохимик А.Гроссе приготовил первые два миллиграмма чистой окиси протактиния Pa_2O_5 .
 - ❑ Спустя семь лет А.Гроссе и М.Агрусс получили 100 мг Pa_2O_5 и выделили из них металлический протактиний.
 - ❑ В 1921 протактиний-234 вошел в историю науки
-

явление ядерной изомерии.

- При его детальном изучении Отто Ган открыл явление ядерной изомерии.
- Суть этого явления состоит в том, что некоторые радиоактивные ядра способны распадаться двояко – разными
- способами или с разными периодами полураспада.
- У ^{234}Pa большинство ядер, испуская бета-частицы ($T = 1,17$ минуты), сразу же превращается в уран-234.
- Однако одно ядро из тысячи (точнее, 13 из 10000) избирает другой путь. Испустив гамма-квант, оно превращается в новое ядро, тоже β -активное, но отличающееся от прочих ядер ^{234}Pa более низким уровнем энергии.
- Такое ядро более стабильно, и у этой разновидности ^{234}Pa $T = 6,7$ часа.

Нахождение в природе

- ❑ По сравнению с возрастом Земли – $4,5 \cdot 10^9$ лет – время жизни любого изотопа протактиния очень мало.
 - ❑ Первичный протактиний, образовавшийся в период формирования нашей планеты, уже давно распался.
 - ❑ Но протактиний в природе есть.
 - ❑ Его очень немного, порядка $10^{-10}\%$.
 - ❑ Этот протактиний (изотоп ^{231}Pa) порожден распадом ^{235}U по схеме:
 - ❑ $^{235}\text{U} \rightarrow \alpha, 7 \cdot 10^8 \text{ лет } ^{231}\text{Th} \rightarrow \beta, 25,6 \text{ час } \rightarrow ^{231}\text{Pa}$
 - ❑ Этот процесс идет постоянно, поэтому ^{231}Pa постоянно присутствует во всех рудах, содержащих уран.
-

Распространённость

- Но поскольку продолжительность жизни ^{231}Pa в 22000 раз меньше, чем ^{235}U , у цифр, отражающих содержание этих изотопов в земной коре, та же пропорция.
 - доля порождающего протактиний ^{235}U в природной смеси изотопов этого элемента всего 0,7%.
 - протактиний принадлежит к числу наименее распространенных на Земле элементов.
 - Из пяти с половиной тонн богатой богемской урановой смоляной руды можно получить полграмма относительно чистого протактиния.
 - В равновесии с 1г природного урана находится $3,7 \cdot 10^{-7}$ г протактиния.
-

Содержание

- ❑ О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало.
 - ❑ В морской воде концентрация ^{234}Pa составляет около 1×10^{-19} г/л, в грунтах его значительно больше.
 - ❑ Искусственный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными: его коэффициент накопления (т. е. отношение концентрации протактиния в организме к его концентрации во внешней среде) составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* 1000000, у донной *Ulva rigida* - 2000, у крабов и мидий (жабры) - 3000
-

Изотопы

- Известны 13 изотопов протактиния с массовыми числами 224-237 и ядерный изомер ^{234m}Pa с периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких лет.
 - Наиболее устойчивый изотоп ^{231}Pa ($T=32500$ лет) с массой 231,0359 входит в радиоактивный ряд урана-235.
 - В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (специальное название последнего уран-зет, символ UZ), а также ^{234m}Pa (уран-икс-2, UX2).
 - Техногенные изотопы образуются в цепочках радиоактивных распадов, идущих при облучении урана-238 и тория-232 протонами, дейтронами или альфа-частицами.
-

Распад

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и анни- гиляционное излучение	β -излучение, конверсион- ные элек- троны и электроны Оже	
^{227}Pa	38,3 мин	ЗЭ; α	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	^{227}Th радиоакт. (0,15)
^{228}Pa	22 ч	ЗЭ; β^+ ; α	1,04	$1,44 \cdot 10^{-1}$	^{223}Ac радиоакт. (0,85) ^{224}Ac радиоакт. (0,02) ^{228}Th радиоакт. (0,98)
^{230}Pa	17,4 сут	ЗЭ; β^- ;	$6,46 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$	^{226}Ac радиоакт. ($3,2 \cdot 10^{-5}$) ^{230}Th радиоакт. (0,90) ^{230}U радиоакт. (0,095)

-
- Наиболее важным изотопом протактиния является естественный ^{231}Pa , который находится в природе примерно в таких же количествах, как радий (340 мг на 1 т урана).
 - Основным источником получения этого изотопа протактиния являются отходы переработки урансодержащих руд после выделения из них урана и радия.
 - ^{231}Pa вместе с сопутствующими элементами (ниобием, танталом, гафнием, титаном, железом) концентрируется в осадке кремниевой кислоты.
-

Идентификация

- Излучаемые протактинием альфа-частицы обладают малой энергией и, в связи с этим, - короткой длиной пробега, что позволяет определить содержание протактиния в сырье, не прибегая к химическим методам.
- Один из приемов выделения протактиния основан на способности соединения элемента адсорбироваться из растворов на стекле химической посуды.
- Средняя энергия α -излучения ^{227}Pa , ^{228}Pa , ^{230}Pa , ^{231}Pa равна соответственно 5,57; $1,22 \cdot 10^{-1}$; $1,73 \cdot 10^{-4}$; 5,04 МэВ/(Бк·с).

Определение

- Для быстрого качественного определения ^{231}Pa используется α - и γ -спектрометрия, позволяющая обнаруживать $10^{-4} — 10^{-5}\%$ Pa без предварительного его выделения.
- Особенно удобно для этой цели использовать характерное для ^{231}Pa γ -излучение с энергией 27 кэВ, которое отсутствует в спектрах γ -излучений других природных радиоактивных элементов.
- Количественное определение протактиния в природных объектах сопряжено с большими трудностями.

-
- ❑ Большинство химических и спектрометрических методов определения этого элемента неспецифичны и имеют низкую чувствительность.
 - ❑ Наиболее простым методом количественного определения протактиния является радиометрический метод.
 - ❑ При этом ^{231}Pa в субмикроколичествах удобно определять путем регистрации как γ -, так и α -излучения после его выделения в радиохимически чистом виде.
 - ❑ Количественное определение ^{233}Pa осуществляется по β - и γ -излучениям методом сравнения с эталонными препаратами.
-

-
- ❑ Меньшее распространение получили гравиметрические, спектрофотометрические, спектральные, электрохимические методы, а также метод активационного анализа.
 - ❑ В последнем методе используется ядерная реакция $^{231}\text{Pa} (n, \gamma) ^{232}\text{Pa}$, и измерение активности производится по дочернему продукту $^{232}\text{Pa} \rightarrow ^{232}\text{U}$.
-

Выделение

- ❑ Выделение протактиния из природных объектов очень сложно.
 - ❑ В 1955 во всех химических лабораториях мира было три грамма протактиния, в 1988 - около 150 г.
-

-
- ❑ Сложность выделения протактиния обусловлена трудностью удержания его в водных растворах в ионном состоянии.
 - ❑ Его соединения склонны к гидролизу и образованию коллоидных частиц и мало растворимы в воде, что затрудняет использование хроматографии и экстракции для извлечения протактиния.
 - ❑ Основными методами выделения протактиния являются:
 - ❑ соосаждение,
 - ❑ Экстракция
 - ❑ хроматография.
 - ❑ Наилучшими носителями для выделения протактиния из сильноокислых растворов служат фосфат циркония и гидроксид Mn (IV).
 - ❑ Эти носители являются достаточно избирательными и позволяют в оптимальных условиях отделять протактиний от большинства сопутствующих элементов.
-

-
- Отделение протактиния от циркония может осуществляться методами дробного осаждения иодата или оксихлорида циркония с отделением остатков последнего возгонкой его хлорида или экстракцией циркония раствором ТТА в бензоле из азотнокислых растворов, содержащих H_2O_2 .
 - Отделение протактиния от марганца не представляет трудностей и осуществляется избирательным растворением протактиния смесью HNO_3 (0,5 моль/л) и NH_4F (0,2 моль/л) или с помощью анионообменной хроматографии
-

-
- ❑ Высокоэффективными методами концентрирования и очистки протактиния являются экстракционные методы.
 - ❑ Для отделения протактиния от урана и тория может быть использована экстракция ТБФ, при которой в органическую фазу переходят уран и протактиний.
 - ❑ Селективная реэкстракция протактиния осуществляется раствором HCl (8 моль/л) + HF (0,5 моль/л).
 - ❑ Ионообменные методы используются для выделения протактиния на конечных стадиях очистки.
 - ❑ Для этой цели чаще производится поглощение протактиния из сильноокислых растворов в виде отрицательно заряженных анионных комплексов (с зарядом ионов -2 и -3) на анионитах типа сильных оснований.
 - ❑ Элюирование протактиния с анионита осуществляется раствором HCl (с > 4 моль/л), содержащим HF .
-

Производство

- ❑ Искусственным путем протактиний-231 можно получать в количествах, значительно больших, чем добывалось и добывается его из урана.
- ❑ «Сырье» для этого есть – изотопы тория с массовыми числами 230 и 232.
- ❑ Протактиний-231 будут получать в энергетических реакторах с ториевым циклом как побочный продукт при производстве одного из ядерных горючих – урана-233.
- ❑ Полагают, что такие реакторы будут играть важную роль в энергетике близкого будущего.
- ❑ ^{231}Pa образуется при облучении иония (^{230}Th) медленными нейтронами по реакции
$$^{230}\text{Th}(n, \gamma) ^{231}\text{Th} \rightarrow \beta, 25,64 \text{ час} \rightarrow ^{231}\text{Pa} .$$
- ❑ При облучении тория с целью получения ^{233}U в качестве побочного продукта также образуется ^{231}Pa по реакции
$$^{232}\text{Th}(n, 2n) ^{231}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Pa},$$
- ❑ которая протекает под действием быстрых нейтронов.

-
- В настоящее время искусственно получают β -активный ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27,4$ суток).
 - Для этого используют облучение нейтронами тория-232.
 - При этом сначала образуется торий-233, который очень быстро за счет β -распада превращается в ^{233}Pa .
-

Физические свойства

Внешний вид

- ☐ серебристо-белый,
 - ☐ Сильно радиоактивный металл
-

Простое вещество

- ❑ Структура решётки тетрагональная
 - ❑ Период решётки $3,920 \text{ \AA}$
 - ❑ Металлический протактиний существует в двух модификациях.
 - ❑ При температурах от комнатной и до 1170°C устойчив α -протактиний с тетрагональной решеткой, параметры $a = 0,3925 \text{ нм}$ и $c = 0,3238 \text{ нм}$.
 - ❑ При температурах от 1170 C и до температуры плавления (1572°C) существует β -протактиний с кубической гранецентрированной решеткой. $t_{\text{кип}} 4280^\circ\text{C}$ (ориентировочно). Плотность металла $15,4 \text{ г/см}^3$.
 - ❑ Ниже 2K становится сверхпроводником.
-

Свойства атома

- ❑ Атомная масса (молярная масса)
231,03588 а.е.м. (г/моль)
 - ❑ Радиус атома 161 пм
 - ❑ Энергия ионизации (первый электрон) 0,0(0,00) кДж/моль (эВ)
 - ❑ Электронная конфигурация
 $[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$
-

Термодинамические свойства

- ☐ Плотность $15,37 \text{ г/см}^3$
 - ☐ Удельная теплоёмкость $0,121 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$
 - ☐ Температура плавления 2113 К
 - ☐ Теплота плавления $16,7 \text{ кДж/моль}$
 - ☐ Температура кипения 4300 К
 - ☐ Теплота испарения $481,2 \text{ кДж/моль}$
 - ☐ Молярный объём $15,0 \text{ см}^3/\text{моль}$
-

Химические свойства

- ❑ Радиус иона (+5e) 89 (+3e) 113 пм
 - ❑ Электроотрицательность (по Полингу) 1,5
 - ❑ Электродный потенциал
 - ❑ $\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th} \quad -1,83\text{В}$
 - ❑ $\text{Th}^{2+} + 2e = \text{Th} \quad 0,7\text{В}$
 - ❑ Степени окисления +5, +4
-

-
- ❑ Протактиний – один из немногих элементов с двойственным химическим характером:
 - ❑ в одних случаях, в одном валентном состоянии, он подобен элементам V группы ниобию и танталу,
 - ❑ а в других – актиноидам.
-

-
- В своих соединениях протактиний проявляет степени окисления +2 +3, +4, +5.
 - Основная степень окисления +5.
 - До сих пор известно немного соединений протактиния, состав которых установлен точно.
 - Главная причина – склонность очень многих соединений протактиния к гидролизу.
 - В водной среде они существуют в самых разнообразных формах – ионных, коллоидных, полимерных.
 - Форма нахождения протактиния в растворе зависит не только от начального состава раствора, но и от того, каким способом и как давно этот раствор приготовлен.
 - Нередко протактиний вообще исчезает из раствора: многие его соединения сорбируются стенками стеклянных сосудов.
 - Не случайно этот элемент считается одним из самых трудных для исследования.
 - Протактиний - самый неактивный актиноид.
-

-
- ❑ Протактиний весьма плохо следует правилам, принятым в актиноидном семействе
 - ❑ к актиноидам его приписали насильно.
 - ❑ Менделеев зарезервировал ему место в таблице и назвал его экотанталом.
 - ❑ Если для большинства актиноидов наиболее характерна степень окисления $+3$, то протактиний чаще всего пентавалентен, а в
 - ❑ трехвалентном состоянии до сих пор не получен.
 - ❑ Известны соединения четырехвалентного протактиния, которые получают с помощью восстановителей в атмосфере водорода или инертного газа.
 - ❑ Эти соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантаноидов и актиноидов в четырехвалентном состоянии.
 - ❑ Этот факт оправдывает размещение элемента №91 во втором «интерпериодическом узле» менделеевской таблицы.
-

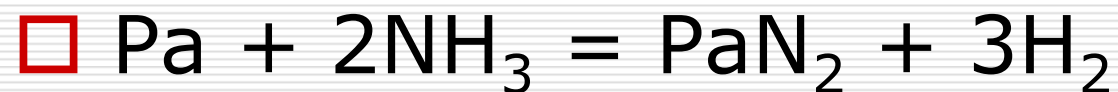
-
- Объяснение двойственности химического поведения протактиния: то он ведет себя как типичный d -элемент, подобный ниобию и танталу, то как актиноид.
 - Разница энергий у электронов $5f$ - и $6d$ -уровней в его атомах очень мала – меньше, чем у других актиноидов (исключая торий).
 - Электроны этих слоев могут легко переходить с одного уровня на другой, меняя электронную конфигурацию атома и, следовательно, химические свойства элемента.
-

Металлический протактиний

- ☐ может быть получен:
- ☐ термическим разложением его галогенидов на вольфрамовой нити при высокой температуре и давлении 10^{-3} - 10^{-4} Па,
- ☐ восстановлением PaF_4 парами бария или кальция при высокой температуре
- ☐ путем электролитического выделения на благородных металлах.

-
- ❑ Пассивируется в воде, концентрированных азотной и хлороводородной кислотах, не реагирует со щелочами и раствором аммиака
 - ❑ Поверхность металла обычно покрыта плёнкой оксида PaO .
 - ❑ Металлический протактиний легко реагирует при нагревании с водородом, образуя гидрид PaH_3 , изоструктурный с UH_3 .
 - ❑ Реагирует с разбавленной HCl , неметаллами, аммиаком

Свойства металла



Протактиний в степени окисления +5

- в большей мере является аналогом тантала и ниобия, чем
 - соседних актиноидов (U, Np, Pu).
 - Получено большое число различных соединений протактиния (+5) в весовых количествах.
 - К ним относятся оксид Pa_2O_5 , гидроксид $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и пероксид $\text{Pa}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, галогениды и оксигалогениды состава $\text{Pa}\Gamma_5$ и $\text{Pa}_2\text{O}\Gamma_3$, а также соли неорганических и органических кислот.
 - в $\text{Pa}_2\text{O}\Gamma_3$ атомы Pa связаны через кислородный мостик
 - $\Gamma_4\text{Pa}—\text{O}—\text{Pa}\Gamma_4$,
 - Проявляется аналогия в поведении $\text{Pa}(+5)$ и актиноидов в степени окисления +4 при образовании трудно растворимых соединений (пероксида, двойных сульфатов и фосфатов).
-

-
- В зависимости от условий окисления могут быть получены оксиды: PaO_2 , Pa_6O_{14} , Pa_2O_5 , а также три фазы переменного состава.
-

Оксид Pa_2O_5

- Pa_2O_5 – самое устойчивое и наиболее изученное из соединений элемента
 - белого цвета хорошо растворяется в плавиковой кислоте, но не растворяется в воде, азотной и соляной кислотах.
 - Получается при прокаливании металлического протактиния, его гидроксида или оксалата.
 - $2\text{Pa}(\text{OH})_5 = \text{Pa}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (до 475 °C)
 - добавляя раствор аммиака NH_3 к раствору соли протактиния (+5).
-

-
- Оксид Pa_2O_5 можно сплавить с кислым сульфатом калия (проявляет основные свойства) и с оксидами щелочных и щёлочноземельных элементов (кислотные свойства Pa_2O_5).
-

Оксид Pa_2O_5

- ☐ $2\text{Pa}_2\text{O}_5 = 4\text{PaO}_2 + \text{O}_2 (>1500 \text{ }^\circ\text{C})$
 - ☐ $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц, гор}) = 2\text{H}_3[\text{Pa}(\text{SO}_4)_3\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O}$
 - ☐ $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 12\text{HF} (\text{конц, хол}) = 2\text{H}[\text{PaF}_6] + 5\text{H}_2\text{O}$
 - ☐ $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 10 \text{HF} (\text{конц}) = 2\text{PaF}_5\downarrow + 5\text{H}_2\text{O} (110 \text{ }^\circ\text{C})$
 - ☐ $\text{Pa}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 = 2\text{PaO}_2 + \text{H}_2\text{O} (1550 \text{ }^\circ\text{C})$
 - ☐ $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 8\text{HF} + \text{H}_2 = 2\text{PaF}_4 + 5\text{H}_2\text{O} (\text{до } 500 \text{ }^\circ\text{C})$
-

-
- Существует две модификации Pa_2O_5 - кубическая и орторомбическая.
 - Из Pa_2O_5 получают пентагалогениды протактиния PaCl_5 , PaBr_5 и PaI_5 :
$$\text{Pa}_2\text{O}_5 + 5\text{COCl}_2 = 2\text{PaCl}_5 + 5\text{CO}_2$$
 - Их свойства схожи со свойствами соответствующих пентагалогенидов ниобия и тантала.
 - Восстановлением Pa_2O_5 получают диоксид протактиния (I) PaO_2 .
 - В области PaO_2 - $\text{PaO}_{2,5}$ существует непрерывный ряд твердых растворов.
-

Гидроксид протактиния (V)

- ☐ Белый, аморфный
 - ☐ Разлагается при нагревании
 - ☐ $2\text{Pa}(\text{OH})_5 = \text{Pa}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (до 475 оС)
 - ☐ Не растворяется в воде
 - ☐ Не реагирует со щелочами, водным раствором аммиака
 - ☐ Проявляет сильно основные свойства
 - ☐ Реагирует с сильными кислотами
-

$\text{Pa}(\text{OH})_5$

- ☐ $2\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{HCl}(\text{разб}) = \text{PaCl}_3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - ☐ $\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) = \text{H}_3[\text{Pa}(\text{SO}_4)_3\text{O}] + 4\text{H}_2\text{O}$
 - ☐ $\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Pa}(\text{NO}_3)_3\text{O}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
-

-
- ❑ Известны галогениды и оксигалогениды протактиния, карбид PaC , гидрид PaH_3 и др.
 - ❑ Тетрафторид PaF_4 образуется при действии фтористого водорода на PaO_2 при 500-600°C;
 - ❑ он может быть также получен виде нерастворимого осадка при действии фтор-иона на водные растворы Pa(IV) .
 - ❑ Известны также пентафторид PaF_5 , хлориды PaCl_4 и PaCl_5 .
 - ❑ Получены такие соединения, как PaF_5 , PaOCl_3 , PaOBr_3 , PaOS , PaN_2 .
 - ❑ В водных растворах ионы, содержащие Pa(V) или Pa(IV) , склонны к гидролизу и полимеризации,
 - ❑ Их поведение часто невоспроизводимо, что очень затрудняет изучение элемента.
-

Фторид протактиния (IV)

- ☐ Красновато-коричневый
 - ☐ Плавиться без разложения
 - ☐ Нелетучий
 - ☐ Не растворяется в воде, азотной кислоте, «царской водке», гидрате аммиака
 - ☐ Реагирует со щелочами:
$$\text{PaF}_4 + 4\text{NaOH}(\text{конц}) = \text{PaO}_2\downarrow + 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$$
 - ☐ Окисляется фтором:
$$\text{PaF}_4 + \text{F}_2 = 2\text{PaF}_5 \text{ (700 } ^\circ\text{C)}$$
 - ☐ Восстанавливается барием:
$$\text{PaF}_4 + 2\text{Ba} = \text{Pa} + 2\text{BaF}_2 \text{ (1400 } ^\circ\text{C)}$$
-

Фторид протактиния (IV)

- Вступает в реакции комплексообразования:
- $\text{PaF}_4 + \text{MF} = \text{M}[\text{PaF}_5]$ (M: Li, Na, K, 1000 °C)

Фторид протактиния (V)

- ☐ Белый
 - ☐ Легколетучий
 - ☐ Чрезвычайно гигроскопичный
 - ☐ Мало растворяется в холодной воде (с разложением)
 - ☐ Не реагирует с азотной кислотой
 - ☐ Полностью гидролизуется в кипящей воде:
 - ☐ $\text{PaF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{OH})_5\downarrow + 5\text{HF}$
 - ☐ $\text{PaF}_5(\text{насыщ}) + 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{OH})_5 + 5\text{NH}_4\text{F}$
 - ☐ $\text{PaF}_5 + \text{HF}(\text{конц}) = \text{H}[\text{PaF}_5]$
-

☐ Вступает в реакции комплексообразования:



Хлорид протактиния (IV)

- ☐ Жёлто-зелёный
 - ☐ Летучий
 - ☐ Плавится без разложения
 - ☐ Растворяется в холодной воде
 - ☐ Сильно гидролизуется:
 - ☐ $\text{PaCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}() = [\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$
 - ☐ Реагирует с кипящей водой
 - ☐ $\text{PaCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{PaCl}_2\text{O}\downarrow + 2\text{HCl}$
 - ☐ Сильный восстановитель
 - ☐ $4\text{PaCl}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{PaCl}_3\text{O} + 4\text{HCl}$
-

Хлорид протактиния (IV)

- $4\text{PaCl}_4 + \text{O}_2 + 16(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = 4\text{Pa}(\text{OH})_5\downarrow + 16\text{NH}_4\text{Cl}$
 - $\text{PaCl}_4 + 2\text{HCl}(\text{конц}) = \text{H}_2[\text{PaCl}_6]$
 - $3\text{PaCl}_4 + \text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{HCl}(\text{конц}) = 3\text{H}[\text{PaCl}_6] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{PaCl}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{разб}) = \text{Pa}(\text{CO}_3)_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$
-

Хлорид протактиния (V)

- Светло-жёлтый,
 - Низкоплавкий (301 °C)
 - Легколетучий (420 °C)
 - При сильном нагревании разлагается
 - $2\text{PaCl}_5 = 2\text{Pa} + 5\text{Cl}_2$
 - Реагирует с водой:
 - $2\text{PaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{OH})_5\downarrow + 5\text{HCl}$
 - Реагирует с сильными кислотами
 - $\text{PaCl}_5 + 3\text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{NO}_3)_3\text{O}\downarrow + 5\text{HCl}$
-

Хлорид протактиния (V)

- ❑ Слабый окислитель
 - ❑ $2\text{PaCl}_5 + \text{H}_2 = 2\text{PaCl}_4 + \text{HCl}$ (600-800 °C)
 - ❑ $3\text{PaCl}_5 + \text{Al} = 3\text{PaCl}_4 + \text{AlCl}_3$ (450 °C)
 - ❑ Вступает в реакции комплексообразования:
 - ❑ $\text{PaCl}_5 + \text{KCl} = \text{K}[\text{PaCl}_6]$ (300-400 °C)
-

-
- В водных растворах стандартный электродный потенциал
 - пары $\text{Pa(V)}-\text{Pa(IV)}$ равен 0,1В,
 - пары $\text{Pa(IV)}-\text{Pa(III)}$ равен 1,8В,
 - пары $\text{Pa(III)}-\text{PaO}$ 1,6 В,
 - пары $\text{PaO}_2^+/\text{Pa(IV)}$, и пары $\text{PaO}_2^+/\text{PaO}$ 1,35 В.
 - В растворах в присутствии сильных восстановителей присутствует ион Pa^{4+} .
 - Четырёх валентный протактиний образует растворимые комплексы с карбонатами, цитратами и тартратами аммония.
-

-
- По своим химическим свойствам Pa(IV) ближе к актиноидам в той же степени окисления, чем к Nb(IV) и Ta(IV).
 - Это проявляется в изоструктурности большинства соединений урана (IV), протактиния (IV) и тория (IV) и в сходстве их химического поведения в водных растворах, например в образовании растворимых карбонатных комплексов и нерастворимых фторидов, иодатов, фосфатов.
 - Pa (IV) менее склонен к гидролизу, чем Pa(V).
 - С другой стороны, он гидролизуется в большей степени, чем уран (IV) и нептуний (IV), и в этом отношении он ближе к Zr (IV) и Hf (IV).
 - Получены следующие соединения Pa (IV): оксид PaO_2 , гидроксид $\text{PaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галогениды $\text{Pa}\Gamma_4$ (где $\Gamma = \text{Cl}, \text{F}$), соли некоторых других кислот, а также комплексы анионного типа с F^- , Cl^- , CO_3 , органическими кислотами и хелатообразующими агентами.
 - При этом Pa(IV) является более сильным комплексообразователем, чем Pa(V), который в водных растворах в значительной степени гидролизован.
-

-
- Соединения протактания в степенях окисления +3 и +2 (Pa_2O_3 , PaO , PaH_3) получены методами сухой химии.
 - Степень окисления +3 идентифицирована также полярографическим методом.
-

-
- ❑ В молекулярно-дисперсном состоянии соединения протактиния существуют только в сильноокислых растворах.
 - ❑ Pa(V) образует анионные комплексы с соляной, лимонной и плавиковой кислотами.
 - ❑ При действии на водные растворы протактиния перекиси водорода выпадает осадок перекиси протактиния, растворимый в концентрированной азотной кислоте.
 - ❑ Трудно растворимы гидроокись $\text{Pa}(\text{OH})_5$ и гептафторпротактинаты K_3PaF_7 и BaPaF_7 .
 - ❑ Соединения Pa(IV) образуются в растворах при восстановлении соединений Pa(V) амальгамой цинка или трёххлористым титаном.
-

-
- Для $\text{Pa}(+5)$ в водных растворах характерна очень большая склонность к гидролизу и полимеризации с образованием коллоидных форм.
 - В ионной и молекулярной формах $\text{Pa}(+5)$ существует только в концентрированных растворах (>3 моль/л) сильных минеральных кислот или в растворах, содержащих комплексообразующие агенты.
 - Противоречивость многочисленных экспериментальных данных по химии водных растворов протактиния объясняется многообразием его химических форм (оксо-, гидроксо- и аква-ионов) в зависимости от концентрации протактиния, состава и возраста раствора.
-

-
- Устойчивость комплексных соединений, образуемых Pa(+5) с неорганическими лигандами, возрастает в ряду
 - $\text{ClO}_4 < \text{NO}_3 < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4 < \text{OH}^- < \text{F}^-$.
 - Pa(V) проявляет в этих соединениях координационные числа 6, 7, 8.
 - Известны комплексные соединения Pa(V) анионного типа с органическими кислотами (щавелевой, лимонной и др.) и хелатообразующими реагентами (ТТА, ЭДТА и др.).
 - В образовании этих соединений проявляется аналогия Pa(V) с актиноидами в той же степени окисления +5 (одинаковый состав ионов, близкие значения констант устойчивости).
 - Протактиний в степени окисления +4 относительно устойчив в растворах только в отсутствие кислорода воздуха.
 - Pa(IV) может быть получен действием сильных восстановителей (Cr^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+} , амальгамы цинка) на растворы Pa(V) в атмосфере инертного газа.

Биологическая активность

- ☐ Протактиний не играет никакой биологической роли.
 - ☐ Радиоактивные изотопы протактиния при поступлении в организм накапливаются в скелете и печени. Введение ^{230}Pa способствует отложению в скелете до 40 % введенного количества. При интратрахеальном введении ^{233}Pa медленно всасывается из
 - ☐ легочной ткани: через час после введения в легких обнаружено 44 % введенного количества.
-

-
- В отличие от других актиноидов печень не является основным органом депонирования ^{233}Pa при резорбции из ЖКТ.
 - При длительном пероральном поступлении ^{233}Pa в организм крыс содержание радионуклида в органах непрерывно возрастает до 40 сут опыта.
 - Затем оно устанавливается на постоянном уровне: 0,068% в почках, 0,1% в печени и 1,2% в скелете.
 - Из паренхиматозных органов и мышц ^{233}Pa выводится с $T_{\text{эфф}} = 18$ сут.
-

-
- ❑ ^{233}Pa , введенный животным в количестве $(78,44—48,47) \cdot 10^4$ Бк/г, вызывает острую лучевую болезнь.
 - ❑ Заболевание характеризуется развитием лейкопении и анемии гиперхромного типа, геморрагическим синдромом и дегенеративными изменениями паренхиматозных органов, органов выделения и кроветворения.
 - ❑ В подострой стадии поражения преобладают процессы склерозирования (лейкозы, метаплазия слизистой бронхов).
 - ❑ В почках наблюдаются некротический нефроз, в селезенке — угнетение лимфопоэза.
 - ❑ У животных отмечаются снижение массы тела, задержка роста, удлинение времени рефлекса и увеличение порога возбудимости.
 - ❑ У выживших животных через 14 сут происходит восстановление общего количества лейкоцитов.
-

Токсическое действие

- ❑ Он и его соединения чрезвычайно токсичны и радиоактивны.
 - ❑ Количество протактиния-241 в 250 миллионов раз токсичнее такого же количества синильной кислоты.
 - ❑ Для ^{230}Pa группа радиационной опасности Б, $\text{МЗД} = 3,7 \cdot 10^4 \text{ Бк}$;
 - ❑ для ^{231}Pa группа радиационной опасности А, $\text{МЗД} = 3,7 \cdot 10^3$
-

Гигиенические нормы

- ❑ ПДК для ^{231}Pa в воздухе рабочих помещений $5,6 \cdot 10^{-4}$ Бк/м³.
 - ❑ Коэффициент резорбции из ЖКТ человека равен $3 \cdot 10^{-4}\%$.
 - ❑ Всасывание цитрата ^{233}Pa из ЖКТ при пероральном поступлении составляет $(0,6—3,0) \cdot 10^{-4} \%$.
-

Для категории А:

Радио- нуклид	Состояние радионук- лида в сое- динении	Критиче- ский орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
²³⁰ Pa	Р	Кость	$6,3 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^4$	—
		Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
²³¹ Pa	Р	Кость	$2,8 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^1$	$22,2 \cdot 10^{-4}$
	НР	Легкие	$2,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
²³³ Pa	Р	Почки	$6,3 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^7$	—
	НР	Легкие	$17,4 \cdot 10^4$	$16,3 \cdot 10^6$	6,7

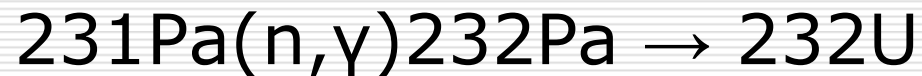
Техника работы

Гигиенические нормативы при работе

Неотложная помощь включает

Применение

- ^{231}Pa применяется как источник получения ^{232}U по ядерной реакции:



- Элемент, порожденный ураном, сам порождает уран.
 - ^{232}U – перспективный α -излучатель, способный конкурировать с ^{238}Pu и ^{210}Po , используемыми в земной и космической технике в качестве автономных источников энергии.
 - Удельное энерговыделение ^{232}U в девять раз больше, чем у ^{238}Pu , а периоды полураспада этих изотопов близки.
-

-
- В принципе, протактиний можно использоваться как ядерное горючее
 - Метод датирования океанических осадков по соотношению в них протактиния-231 и тория-230 (иония) дал ценные для науки результаты
-