

ХИМИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

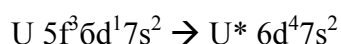
Два последних ряда периодической системы элементов составляют f-элементы. В элементном состоянии все они металлы; лантаноиды обозначают обычно общим символом Ln.

Многие особенности, характерные для d-элементов, присущи также f-элементам, которые более похожи на d-элементы, чем на s- и p-элементы. К f-элементам относятся лантаноиды и актиноиды, в атомах которых заполняются соответственно 4f- и 5f-оболочки. Лантаноиды очень сходны по химическим свойствам. Близость свойств соединений лантаноидов обусловлена тем, что застройка внутренней 4f-оболочки атомов мало сказывается на состоянии валентных электронов. В образовании химической связи 4f-электроны лантаноидов обычно не принимают участия.

В атомах актиноидов 5f-электроны являются «более внешними», чем 4f-электроны в атомах лантаноидов, их энергии сопоставимы с энергиями 6d-электронов. Поэтому 5f-электроны атомов актиноидов могут участвовать в образовании химических связей (наряду с 6d- и 7s-электронами). Отсюда значительное отличие актиноидов друг от друга и проявление ими высоких степеней окисления (до +7).

Близость энергий 5f- и 6d-электронов атомов актиноидов объясняет сходство свойств первых элементов семейства актиноидов с d-элементами.

Так, хотя строение внешних электронных оболочек невозбужденных атомов урана и вольфрама различны: U $5f^3 6d^1 7s^2$, W $4f^{14} 5d^4 6s^2$, однако при сравнительно небольшом энергетическом воздействии на атом урана f-электроны переходят на 6d-уровень в возбужденном состоянии и уран становится аналогом вольфрама



Поэтому свойства урана во многом похожи на свойства вольфрама.

С ростом порядкового номера f-элемента связь 5f-электрона с ядром упрочняется, поэтому при переходе от первых актиноидов к последним степень окисления +3, отвечающая отделению только 6d- и 7s-электронов, становится все более характерной.

9.1. ЛАНТАНОИДЫ

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для лантаноидов характерна одна степень окисления +3. В этой закономерности имеется два важных исключения: кроме Se^{+3} устойчиво состояние Se^{+4} (конфигурация атома благородного газа), для Eu и Yb более характерна степень окисления +2 (конфигурации f^7 и f^{14}), хотя известно много веществ, содержащих Eu^{+3} и Yb^{+3} . Из соединений лантаноидов наиболее применимы оксиды, нитраты, сульфаты.

2. Природные ресурсы. Лантаноиды встречаются совместно с La и Y, природные источники которых рассмотрены в разд. 8.1. Некоторую аномалию проявляют Eu и Yb. Кроме того, что они встречаются в природе вместе с другими РЗЭ (в виде Э^{+3}), эти элементы сопутствуют (в виде Э^{+2}) Ca, Sr, Ba. Суммарное содержание РЗЭ в земной коре составляет 0,016%, т.е. больше, чем таких важных металлов, как медь и цинк. Наиболее распространены Ce ($4,5 \cdot 10^{-3}$ %), Nd ($3,7 \cdot 10^{-3}$ %), Gd ($8 \cdot 10^{-4}$ %), наиболее редкие - Ho ($1,7 \cdot 10^{-4}$ %), Tm ($2,7 \cdot 10^{-5}$ %), Lu ($8 \cdot 10^{-5}$ %).

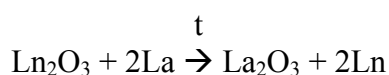
Прометий Pm в природе не встречается. Это радиоактивный элемент, его изотопы получены искусственно с помощью ядерных реакций. В добываемой из природных источников смеси РЗЭ около 90% составляют La, Ce, Pr, Nd.

3. Получение. Как указано в разд. 8.1, основными источниками РЗЭ являются минералы монацит, фосфориты и апатиты. Выделению РЗЭ предшествует обогащение руды. Для попутного извлечения соединений РЗЭ из фосфатного сырья, идущего на получение удобрений, применяют различные методы, в том числе экстракцию.

Значительные трудности представляет разделение смеси соединений РЗЭ. Эти элементы всегда встречаются вместе и их соединения очень похожи по свойствам. Один из ранее применяемых методов их разделения - дробная кристаллизация, основанная на различии в растворимости. Этот метод трудоемок. Чтобы получить чистые препараты, приходится проводить тысячи операций по выделению кристаллов. Более эффективный метод разделения соединений РЗЭ - ионный обмен (раствор солей РЗЭ пропускают через колонну, заполненную катионообменной смолой в виде гранул). Данный метод основан на неодинаковой способности ионов РЗЭ к комплексообразованию, что связано с различием их ионных радиусов, уменьшающихся при переходе от La к Lu вследствие лантаноидного сжатия. С уменьшением ионных радиусов возрастает прочность комплексов Э^{+3} с H_2O , поэтому смола хуже адсорбирует находящиеся в водном растворе гидратированные ионы тяжелых лантаноидов. Степень разделения можно повысить добавлением в раствор комплексообразователей. Для разделения РЗЭ используют также экстракцию.

Наиболее легко выделяется из смеси РЗЭ церий. В отличие от других РЗЭ он устойчив в виде соединений Ce^{+4} , которые можно получить окислением соединений Ce^{+3} персульфатом. Нитрат Ce^{+4} выделяют из раствора, содержащего Ce^{+4} и Ln^{+3} , экстракцией раствором трибутилфосфата в керосине.

В свободном состоянии лантаноиды получают металлотермическим восстановлением LnF_3 или LnCl_3 . В качестве восстановителя применяют магний или кальций. Взаимодействие LnF_3 с Ca происходит более интенсивно и полно, чем с Mg (при действии последнего образуется сплав Mg-Ln). Однако Mg более летуч, чем Ca, и его можно удалить путем сильного нагревания в вакууме. Для получения легких лантаноидов (La-Gd) проводят восстановление LnCl_3 , тяжелые лантаноиды получают из LnF_3 (так как LnCl_3 этих элементов летучи). Исключение составляют Sm и Eu, Yb. При восстановлении трихлоридов этих металлов образуется не металл, а низший галогенид LnCl_2 . Эти металлы можно получить по реакции:



Лантаноиды получают также электролизом расплавов LnCl_3 с добавками NaCl, KCl или CaCl_2 . Так удобно получать только легкоплавкие лантаноиды. Все Ln можно получать электролизом расплавов с жидким катодом из цинка или кадмия. Из полученного сплава легколетучие Zn или Cd удаляют отгонкой в вакууме.

4. Свойства. Лантаноиды - серебристо-белые металлы, на воздухе быстро тускнеют, покрываясь пленкой $\text{Э}_2\text{O}_3$; церий образует CeO_2 . Некоторые свойства лантаноидов указаны в табл. 3.15. Стандартные электродные потенциалы лантаноидов лежат в интервале $-2,3 \div -2,5$ В; для сравнения напомним, что $\varphi^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36$ В. Поэтому лантаноиды активно вытесняют водород из воды и растворов кислот.

Строение внешних электронных оболочек атомов большинства Ln. $4f^n 6s^2$. Таким образом, у этих элементов происходит «провал» имеющегося у La d-электрона на оболочку 4f. Этого «провала» нет только у Gd (конфигурация $4f^7 5d^1 6s^2$) и у Lu (конфигурация $4f^{14} 5d^1 6s^2$); формирование 4f-оболочки заканчивается на Yb. Конфигурации f^7 и f^{14} у пар элементов соответственно Eu, Gd и Yb, Lu, отвечающих укомплектованию 4f-оболочки электронами наполовину и полностью, обеспечивает устойчивость атомных структур.

РЗЭ иногда подразделяют на две подгруппы: цериевую (La-Eu) и иттриевую (Y, Gd-Lu). Эти группы характеризуют также терминами «легкие» и «тяжелые» лантаноиды. У элементов цериевой подгруппы более выражены металлические свойства.

В виде мелких частиц Ln пирофорны (из сплава Fe + 30% Ce изготавливают «кремни» зажигалок). Они активно взаимодействуют с кислородом, азотом и многими другими элементными веществами. Значения ΔG_f^0 оксидов и галогенидов лантаноидов весьма велики, поэтому при сильном нагревании Ln вытесняют большинство металлов из их соединений с кислородом и галогенами.

В водных растворах устойчивы ионы Ln^{3+} а для церия, европия и иттербия устойчивы также состояния Ce^{4+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} . Ионы Ce^{4+} образуются при окислении Ce^{3+} сильными окислителями, Eu^{2+} , Yb^{2+} - при восстановлении Eu^{3+} , Yb^{3+} цинком в кислом растворе. Степень окисления +2 у Eu наиболее устойчивая. Стабильность иона Ce^{4+} обусловлена тем, что он имеет конфигурацию атома ксенона, а Eu^{2+} и Yb^{2+} - соответственно $4f^7$ и $4f^{14}$.

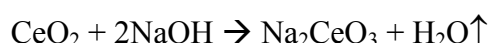
Таблица 3.15.

Некоторые свойства лантаноидов

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³	Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³
Ce	804	3450	6,78	Tb	1450	3227	8,27
Pr	932	3510	6,77	Dy	1407	2335	8,54
Nd	1024	3030	7,01	Ho	1409	2587	8,78
Pm	1170	3000	7,26	Er	1522	2857	9,05
Sm	1072	1800	7,54	Tm	1545	1947	9,32
Eu	826	1440	5,25	Yb	821	1211	6,96
Gd	1312	3280	7,90	Lu	1663	3412	9,84

Соединения Ce^{+4} похожи на соединения Zr^{+4} (в водном растворе и те и другие подвержены гидролизу); соли Eu^{2+} обычно изоморфны солям Sr^{2+} и Ba^{2+} .

Гидроксиды лантаноидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ практически неамфотерны, их основные свойства постепенно ослабевают при переходе от $\text{Ce}(\text{OH})_3$ к $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (в связи с уменьшением ионного радиуса). Гидроксид Ce $(\text{OH})_4$ - более слабое основание, чем $\text{Ce}(\text{OH})_3$, и он слабо амфотерен; цераты $\text{M}^{2+}\text{CeO}_3$ получают сплавлением CeO_2 со щелочами:



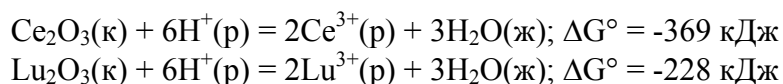
Гидроксиды $\text{Eu}(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}(\text{OH})_2$ - сильные основания, они заметно растворимы в воде; $\text{Eu}(\text{OH})_2$ - более сильное основание и лучше растворимо в H_2O , чем $\text{Yb}(\text{OH})_2$.

5. Соединения. Лантаноиды взаимодействуют с водородом, образуя гидриды LnH_2 и фазы с большим содержанием водорода, по составу приближающиеся в LnH_3 . Гидриды LnH_2 имеют структуру CaF_2 и они металлоподобны; реагируют с водой (подобно Ln).

При нагревании лантаноиды легко соединяются с азотом, давая солеподобные нитриды LnN , которые реагируют с H_2O с образованием $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и NH_3 .

Получающиеся при высокой температуре карбиды LnC_2 и Ln_2C_3 также солеподобны. При взаимодействии LnC_2 с H_2O образуется ацетилен C_2H_2 (с примесью H_2), Ln_2C_3 с водой дают смесь различных углеводородов, в том числе жидких.

Оксиды Ln_2O_3 удобно получать прокаливанием нитратов. Это тугоплавкие основные оксиды, реагируют с кислотами, образуя соли. Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от Ce_2O_3 к Lu_2O_3 :



Оксиды Ln_2O_3 тяжелых лантаноидов с водой практически не реагируют.

Ионы Ln^{3+} в водном растворе образуют гидратные комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$; $n \approx 8$. Гидратированные ионы окрашены: Ce^{3+} - бесцветный, Pr^{3+} - желто-зеленый, Nd^{3+} - красно-фиолетовый, Pm^{3+} - розовый, Sm^{3+} - желтый, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} - бесцветные, Dy^{3+} - бледно-желто-зеленый, Ho^{3+} - коричневатно-желтый, Er^{3+} - розовый, Tm^{3+} - бледно-зеленый, Yb^{3+} , Lu^{3+} - бесцветные. Ион Ce^{4+} (р) имеет ярко-желтую окраску.

Соли Ln^{3+} почти не гидролизуются, поскольку $\text{Ln}(\text{OH})_3$ - довольно сильные основания. Хорошо растворимые соли (хлориды, нитраты, сульфаты) образуют различные кристаллогидраты. Мало растворимы фториды, карбонаты, фосфаты, оксалаты. Многие соли Ln^{3+} образуют с аналогичными солями щелочных металлов хорошо кристаллизующиеся двойные соли. Раньше их применяли для разделения РЗЭ кристаллизацией.

Из солей Се обычно используют ярко-желтый сульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, получаемый растворением CeO_2 в H_2SO_4 . Из водного раствора при комнатной температуре выделяется кристаллогидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сульфат церия (IV) - сильный окислитель, $\varphi^\circ (\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = 1,61 \text{ В}$; в водном растворе он восстанавливается до Ce^{3+} . Эту реакцию используют в аналитической химии [церометрия - титрование восстановителей раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$].

6. Применение. Лантаноиды применяют как добавки к сплавам. Введение церия в сталь значительно улучшает ее свойства, так как этот металл связывает растворенную в стали серу и выводит ее в шлак. Из стали, содержащей 6% Се, изготавливают хирургические инструменты. Магниевые сплавы, содержащие лантаноиды, отличаются прочностью (конструкционный материал для деталей самолетов и ракет).

Оксиды Ln_2O_3 , CeO_2 используют как катализаторы и промоторы для катализаторов. Лантаноиды входят в состав многих лазерных материалов, в частности - широко применяют лазеры из стекла, содержащего Nd. Пропитка солями лантаноидов углей дуговых ламп для киносъемок сильно увеличивает яркость света.

Дополнение

W = +2

Оксиды. SmO , EuO , YbO - реш. NaCl , $d(\text{Sm-O}) = 249 \text{ пм}$, $d(\text{Eu-O}) = 257 \text{ пм}$, $d(\text{Yb-O}) = 243 \text{ пм}$; EuO - красный, т. пл. 1700° C , медленно восстанавливает H_2O до H_2 .

Сульфаты. LnSO_4 мало раств. в H_2O ; SmSO_4 - оранжевый, EuSO_4 - бесцветный, изоморфен BaSO_4 , ПР = 10^{-10} ; YbSO_4 - желто-зеленый; LnSO_4 - медленно восстанавливают H_2O до H_2 .

W = +3

Оксиды и гидроксиды. Ln_2O_3 - т. пл. $\approx 2000^\circ \text{ C}$, т. кип. $\approx 4300^\circ \text{ C}$ цвет аналогичен окраске Ln^{3+} (р); $\text{Ln}(\text{OH})_3$ - студенистые осадки, цвет соответствует окраске Ln^{3+} (р). Для $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Lu}(\text{OH})_3$ ПР соответственно равно 10^{-19} и 10^{-24} .

Галогениды. LnF_3 - т. пл. $1430-1320^\circ \text{ C}$, т. кип. $2330-2230^\circ \text{ C}$, мало раств. в H_2O ; LnCl_3 - т. пл. $862-591^\circ \text{ C}$; LnBr_3 - т. пл. $786-667^\circ \text{ C}$, т. кип. $1580-1410^\circ \text{ C}$; LnI_3 - т. пл. $761-1048^\circ \text{ C}$, т. кип. $1405-1210^\circ \text{ C}$, LnF образуют различные кристаллогидраты.

W = +4

Оксиды. CeO - белый, при нагревании становится желтым, реш. CaF , т. пл. 2700° C (под давлением); PrO_2 (к)-темно-коричневый, разл. при 400° C ; $\text{CeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - желто-коричневый студенистый осадок, ПР = 10^{-50} .

Фториды. CeF_4 (к) - бесцветный, мало раств. в H_2O , разл. при 390° C ; PrF_4 (к) - бесцветный, разл. при 90° C ; TbF_4 (к)-желтый, разл. при 180° C ; LnF_4 реагируют с H_2O при нагревании с образованием LnF_3 , HF и O_2

Соли церия (IV). $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{к})$ - желтый, разл. при 550°C , раств. в H_2O ; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ($n = 12, 8, 4$) - оранжевые; $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красный; $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ - красный осадок; $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{к})$ - красный

Комплексы церия (IV) $\text{K}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - оранжевый, мало раств. в H_2O ; $\text{M}^{2+}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{к})$ - красные; $\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - желтый; к. ч. (Ce^{+4}) - 10, все лиганды CO_3^{2-} бидентатны.

9.2. АКТИНОИДЫ

Наибольший вклад в синтез заурановых элементов внесен двумя большими группами исследователей, работающими под руководством Г. Сиборга (г. Беркли, Калифорния, США) и под руководством акад. Г. Н. Флерова (г. Дубна).

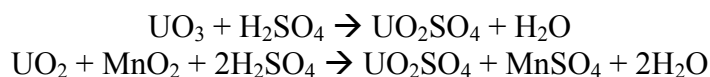
Из актиноидов значительное применение имеют лишь Th, U и Pu, хотя использование пока ограничено несколькими важными, но узкими областями. Поэтому кратко рассмотрим химию только этих элементов.

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для тория и плутония характерна степень окисления +4 [ThO_2 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PuO_2 , PuF_4], для урана +4 (UO_2 , UF_4) и +6 [UO_3 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, UF_6 , Na_2UO_4 , K_2UO_4 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_3$; важным соединением является также из U_3O_8].

2. Природные ресурсы. Торий, протактиний и уран встречаются в природе (Ра в очень малых количествах). Остальные актиноиды были получены искусственно с помощью различных ядерных превращений*.

Содержание в земной коре составляет U $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, Th $8 \cdot 10^{-4}\%$. Уран - очень рассеянный элемент, в частности он всегда содержится в гранитах (≈ 4 г на 1 т). Иногда встречаются месторождения соединений урана в виде минералов уранинита $(\text{UO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$ и клевета $(\text{U}, \text{PЗЭ}, \text{ThO}_2)(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$. Основным минералом тория является монацит (см. разд. 8.1).

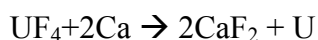
3. Получение. Извлечению урана из руды предшествует ее обогащение. Концентрат, содержащий оксиды урана, обрабатывают H_2SO_4 и MnO_2 :



Сульфат уранила UO_2SO_4 извлекают из раствора экстракцией или с помощью ионообменных смол. В качестве экстрагента обычно применяют раствор трибутилфосфата в углеводородах (гидрированный керосин).

Для обработки руды используют также разбавленную HNO_3 . В этом случае получают нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. При термическом его разложении образуется смесь оксидов UO и U_3O_8 , восстановлением которых водородом получают чистый оксид UO_2 . Этот оксид используют непосредственно в ядерных реакторах или перерабатывают в металлический уран и другие соединения.

Металлический уран выделяют металлотермическим восстановлением UF_4 (фторид получают действием HF на UO_2 при 500°C). В качестве восстановителя применяют Ca или Mg:



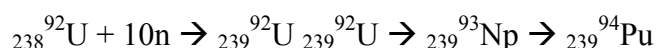
Процесс ведут в футерованных стальных сосудах. Реакция с кальцием весьма экзотермична и в результате образуются расплавленный уран (внизу сосуда) и жидкий фторид кальция. После охлаждения получается слиток металлического урана (массой 100 кг и более). Реакция с магнием идет труднее, выделяющейся теплоты недостаточно для

расплавления U и MgF₂, поэтому или предварительно нагревают смесь до ≈700°C, или добавляют вещества, реагирующие с Mg с большим выделением теплоты, например KClO₃. Магний дешевле кальция и более летуч, его примесь к урану легче, чем кальций удаляется при нагревании урана в вакууме.

Уран можно получать также электролизом расплава K[UF₅] + CaCl₂ + NaCl. Вместо K[UF₅] можно использовать UF₄. В настоящее время этот способ в промышленности не применяется.

Аналогично получают металлический торий. При восстановлении ThF₄ кальцием металл выделяется в виде губчатой массы. Проводят также электролиз расплавов, содержащих ThF₄ или K[ThF₅] и хлориды щелочных металлов. Процесс ведут при 750-800° С. Глубокую очистку тория осуществляют иодидным методом (см. разд. 8.2).

Плутоний образуется в ядерных реакторах из ²³⁸U при захвате им нейтронов:



Плутоний извлекают из отработавшего в реакторе урана.

4. Свойства. Торий, уран и плутоний - серебристо-белые твердые металлы, на воздухе быстро покрываются темной пленкой из оксидов и нитридов. Некоторые их физические свойства указаны в табл. 3.16. Данные элементы радиоактивны, периоды полураспада для ²³²Th, ²³⁸U и ²³⁹Pu составляют соответственно 1,40*10¹⁰, 4,5*10⁹ и 24400 лет.

* Некоторые заурановые элементы, в частности Pu, образуются в ничтожных количествах в урановых рудах вследствие протекающих в природе ядерных процессов.

Таблица 3.2.

Некоторые свойства тория, урана и плутония

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г / см ³
Th	1750	4200	11.72
U	1134	4200	19.04
Pu	640	3350	19.8

Строение внешних электронных оболочек атомов: Th 6d²7s², U 5f³6d¹7s², Pu 5f⁶7s². Таким образом, в атоме Pu происходит «провал» d-электрона на 5f-оболочку.

Торий, являющийся аналогом церия, проявляет степени окисления +2, +3 и +4, две первые редки, последняя-характерна. Стабильность степени окисления +4 связана с тем, что ион Th⁴⁺ имеет электронную конфигурацию атома Rn. Как уже указано выше, характерными степенями окисления урана являются +4 и +6, последняя представлена большим числом соединений (ион U⁶⁺ имеет электронную конфигурацию Rn). Плутоний проявляет степени окисления от +3 до +7, наиболее распространены соединения Pu⁺⁴.

Гидроксид Th(OH)₄ является довольно сильным основанием и неамфотерен (гидроксиды всех ранее рассмотренных Э⁺⁴ - кислотные или амфотерные). Это обусловлено тем, что ион Th⁴⁺ имеет строение, присущее благородным газам, а также обусловлено его большим радиусом. Поэтому соли четырехвалентного тория мало гидролизуются.

В водных растворах U⁺⁶ образует катион уранила UO₂²⁺. Известны многие соли уранила, в частности хорошо растворимые в воде нитрат UO₂(NO₃)₂*6H₂O и сульфат UO₂SO₄*3,5H₂O. Гидроксид уранила UO₂(OH)₂ амфотерен: реагируя с кислотами, образует соли уранила, а при сплавлении со щелочами дает уранаты M²⁺UO₄ (в водных растворах получают диуранаты M²⁺U₂O₇).

5. Соединения. В высокодисперсном состоянии Th, U и Pu активно поглощают водород, образуя нестехиометрические металлоподобные соединения, состав которых приближается к ЭН₃. Термическое разложение УНЗ можно использовать для получения особо чистого водорода. При нагревании в присутствии кислорода эти металлы образуют оксиды:

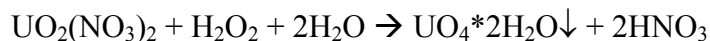
бесцветный ThO_2 , темно-коричневый UO_2 , желто-коричневый PuO_2 . Это тугоплавкие соединения, особенно ThO_2 (т. пл. 3220°C). При более сильном нагревании (до красного каления) уран образует темно-зеленый оксид U_3O_8 ; формулу этого соединения можно записать $\text{U}_2^{+5}\text{U}^{+6}\text{O}_8$. Рассматриваемые металлы реагируют с кислотами, образуя соли Э^{+4} .

При действии на уран избытка фтора образуется гексафторид UF_6 - бесцветное, легко возгоняющееся кристаллическое вещество (давление его пара 101 кПа при $56,5^\circ\text{C}$). Это единственное соединение урана, существующее в газообразном состоянии при низкой температуре. Данное обстоятельство имеет большое практическое значение, поскольку разделение изотопов ^{235}U и ^{238}U (с целью получения атомной энергии) осуществляют с помощью процессов, протекающих в газовой фазе (центрифугирование, газовая диффузия). При растворении в воде UF_6 гидролизуется, образуя UO_2F_2 и HF .

Тетрафторид UF_4 получают действием HF на UO_2 . С хлором уран образует легко растворимый в воде тетрахлорид UCl_4 . При избытке хлора получается UCl_6 , легко диспропорционирующий на UCl_4 и UCl_2 .

При нагревании уран активно взаимодействует с азотом, серой и другими элементарными веществами.

Соединения U^{+4} в подкисленных водных растворах легко окисляются с образованием ярко-желтых солей уранила. Гидроксид уранила при нагревании разлагается, образуя оксид UO_3 . При действии H_2O_2 на раствор нитрата уранила образуется желтый пероксид урана:



Для реакций с участием Th^{4+} (р) используют нитрат $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Соединения Th, U и Pu сильно ядовиты. Плутоний, кроме того, опасен из-за его интенсивного радиоактивного излучения.

6. Применение. Оксид тория ThO_2 - наиболее огнеупорный из устойчивых на воздухе материалов. Это соединение используют также в качестве катализатора. Уран и плутоний являются ядерным горючим. В тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) атомных реакторов обычно помещают UO_2 , реже - другие соединения или металлический уран.

Дополнение

Наиболее долгоживущие изотопы заураниевых элементов (в скобках указан период полураспада): ^{237}Np ($2,14 \cdot 10^6$ лет); ^{244}Pu ($8,2 \cdot 10^7$ лет); ^{243}Am (7370 лет); ^{247}Cm ($1,58 \cdot 10^7$ лет); ^{247}Bk ($1,4 \cdot 10^3$ лет); ^{251}Cf ($9,0 \cdot 10^2$ лет); ^{252}Es (472 дня); ^{257}Fm (100,5 дня); ^{258}Md (55 дней); ^{259}No (58 мин); ^{260}Lr (3 мин).

$W = +3$

Галогениды. UF_3 - фиолетовый, т. пл. 1495°C , т. кип. 2300°C ; UCl_3 - зеленый, т. пл. 842°C , т. кип. 1780°C ; UBr_3 - красный, т. пл. 752°C ; UI_3 - черный, т. пл. 680°C , т. кип. 1750°C .

$W = +4$

Оксиды и гидроксиды. UO_2 - реш. CaF_2 , $d(\text{U}-\text{O}) = 237\text{ пм}$; т. пл. 2880°C ; $\text{U}(\text{OH})_4$ - светло-зеленый порошок, $\text{PP} = 10^{-52}$; ThO_2 - реш. CaF_2 , т. пл. 3220°C , т. кип. 4400°C ; $\text{Th}(\text{OH})_4$ - студенистый осадок, $\text{PP} = 10^{-35}$.

Уранаты(IV). $\text{M}^{2+}\text{UO}_3(\text{к})$ ($\text{M} = \text{Ca}-\text{Ba}$) - темно-коричневые.

Галогениды. UF_4 - зеленый, т. пл. 1063°C , т. кип. 1450°C , $\text{PP} = 10^{-22}$; $\text{UF}_4 \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})(\text{к})$; UCl_4 - зеленый, т. пл. 589°C , т. кип. 792°C ; UBr_4 - коричневый, т. пл. 519°C , т. кип. 766°C ; $\text{UI}_4(\text{к})$ - черный, разл. при 520°C ; ThF_4 - т. пл. 1100°C , т. кип. 1680°C , $\text{PP} = 10^{-26}$; ThCl_4 - т. пл. 770°C , т. кип. 922°C ; ThBr_4 - т. пл. 678°C , т. кип. 880°C ; ThI_4 - желтый, т. пл. 566°C , т. кип. 837°C .

Соли урана (IV). $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (к) ($n = 4$ и 8) - зеленый. $U(CH_3COO)_4$ (к) - зеленый. Сэндвич $U(C_5H_5)_4$ (к) - красный, разл. при $250^\circ C$.
 Соли тория (IV). $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (к), $ThO(CO_3) \cdot 8H_2O$ (к), мало раств. в H_2O ; $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, мало раств. в H_2O .

$W = +5$

U_3O_8 - разл. при $1450^\circ C$, в реш. $1/3$ атомов U находится в окт. окружении атомами O и $2/3$ атомов U - в лантагональнобипирамидальном окружении атомами O .

Галогениды. UF_5 - бесцветный, т. пл. $287^\circ C$ (α -форма), т. кип. $530^\circ C$, мало раств. в H_2O ; UCl_4 - красно-коричневый, т. пл. $320^\circ C$; UBr_5 (к) - темно-коричневый, при $80^\circ C$ разл. на UBr_4 и Br_2 .

Уранаты (V). $LiUO_3$ (к) - фиолетовый; Li_3UO_4 (к) - желтый; Li_7UO_6 (к) - зеленый.

$W = +6$

Оксиды. UO_3 (к) - оранжевый; $UO_2(OH)_2$ (к) - желтый, ПР = 10-22.

Уранаты(VI). $nM_2O \cdot mUO_3$ (к) ($n = 1-2$; $m = 1-6$) - желтые, оранжевые или красные, мало раств. в H_2O , в реш. $MgUO_4$ содержатся фрагменты, показанные на рис. 3.122.

Пероксоуранаты(к), красные; $Na_4[UO_2(O_2)_3] \cdot 9H_2O$; $K_4UO_6 \cdot 6H_2O$; $Na_2U_2O_9 \cdot 7H_2O$.

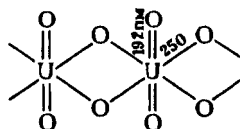


Рис. 3.122. Фрагмент структуры $MgUO_4$ (к)

Соли уранила(к), желтые; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - т. пл. $60^\circ C$; $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - т. пл. $185^\circ C$; UO_2CO_3 - разл. при $500^\circ C$, мало раств. в H_2O ; $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ - мало раств. в H_2O ; UO_2Cl_2 - т. пл. $578^\circ C$; $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$.

Галогениды. UF_6 - т. пл. $64^\circ C$ (под давлением), возг. при $57^\circ C$, молекула - искаженный окт., $d(U-F) = 198$ пм; UCl_6 - темно-зеленый, т. пл. $177^\circ C$, реш. представляет собой искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов Cl , в окт. пустотах которой находятся атомы U , $d(U-Cl) = 241-251$ пм.