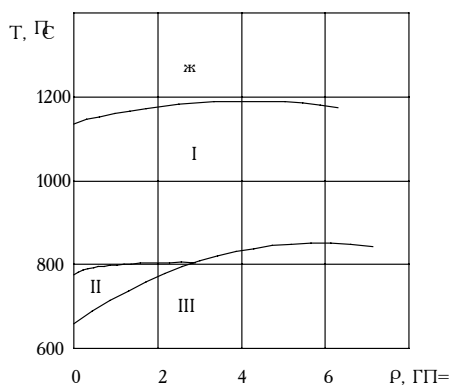
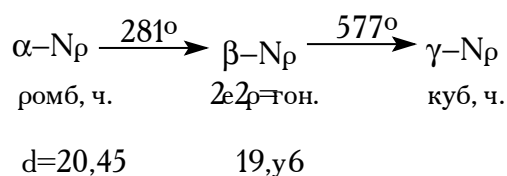
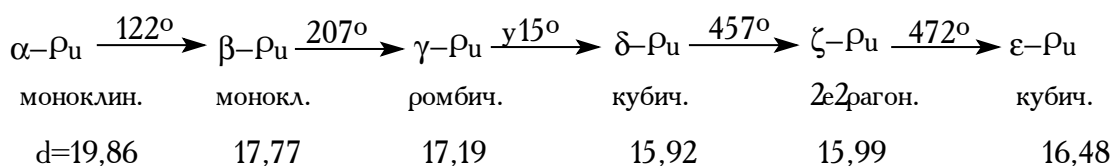
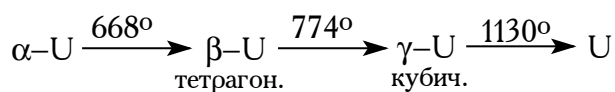


## 2Л24. Химия актинидов.

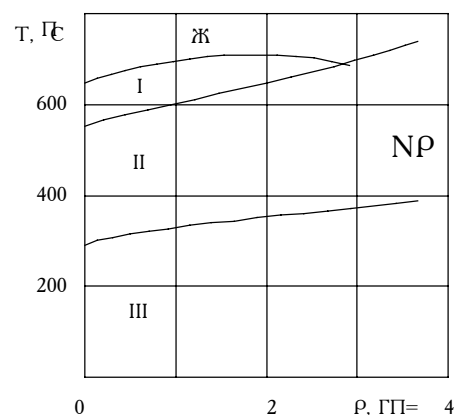
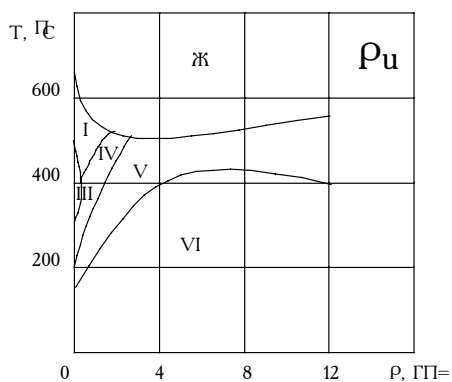
Эл-т	N пп	[ ]	$T_{1/2}$	эл.конф.	$r_{мет.}, A$	$rM^{III}, A$	$rM^{IV}, A$
Ac	89	227	21,7 года	$6d^1 7s^2$		1,11	
Th	90	232	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	$6d^2 7s^2$	1,79		0,99
Pa	91	231	$3,28 \cdot 10^5$ лет	$5f^2 6d^1 7s^2$ $5f^1 6d^2 7s^2$	1,63		0,96
U	92	238	$4,5 \cdot 10^9$ лет	$5f^3 6d^1 7s^2$	1,56	1,03	0,92
Np	93	237	$2,2 \cdot 10^6$ лет	$5f^5 7s^2$ $5f^4 6d^1 7s^2$	1,55	1,01	0,93
Pu	94	242	$3,8 \cdot 10^5$ лет	$5f^6 7s^2$	1,59	1,00	0,92
Am	95	243	$8 \cdot 10^3$ лет	$5f^7 7s^2$	1,73	0,99	0,89
Cm	96	244	17,6 лет	$5f^7 6d^1 7s^2$	1,74	0,98	0,88
Bk	97	249	100 дней	$5f^8 6d^1 7s^2$ $5f 7s^2$	1,70		
Cf	98	252	2,2 года	$5f^{10} 7s^2$	1,86		
Es	99	253	~10 дней	$5f^{11} 7s^2$	1,86		
Fm	100	257	~10 дней	$5f^{12} 7s^2$			
Md	101	256	~100 дней	$5f^{13} 7s^2$			
No	102	256	10 минут	$5f^{14} 7s^2$			
Lr	103	260	~10 сек	$5f^{14} 6d^1 7s^2$			

## Свойства простых веществ.

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Th	1750	4850	11,78
Pa	1552	4227	15,37
U	1130	3390	19,05
Np	640	3235	20,45
Pu	640	3230	19,86
Am	1170	2600	13,67
Bk	1340		13,51
Cf	986		14,78
Es	900		
Fm	860		



б)



в)

Рис.1. P - T диаграммы а) U, б) Pu, в) Np.

Проявляемые степени окисления актинидов.

ст.ок.	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Bk	Cf	Es	Fm	Md
No												
M <sup>II</sup>							(2)		(2)	(2)	2	2
<u>2</u>												
M <sup>III</sup>	<u>3</u>		(3)	3	3	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
(3)												
M <sup>IV</sup>		<u>4</u>	4	4	4	<u>4</u>	4	4	4			
M <sup>V</sup>			<u>5</u>	(5)	<u>5</u>	5	5					
M <sup>VI</sup>				<u>6</u>	6	6	(6)					
M <sup>VII</sup>					7	7						

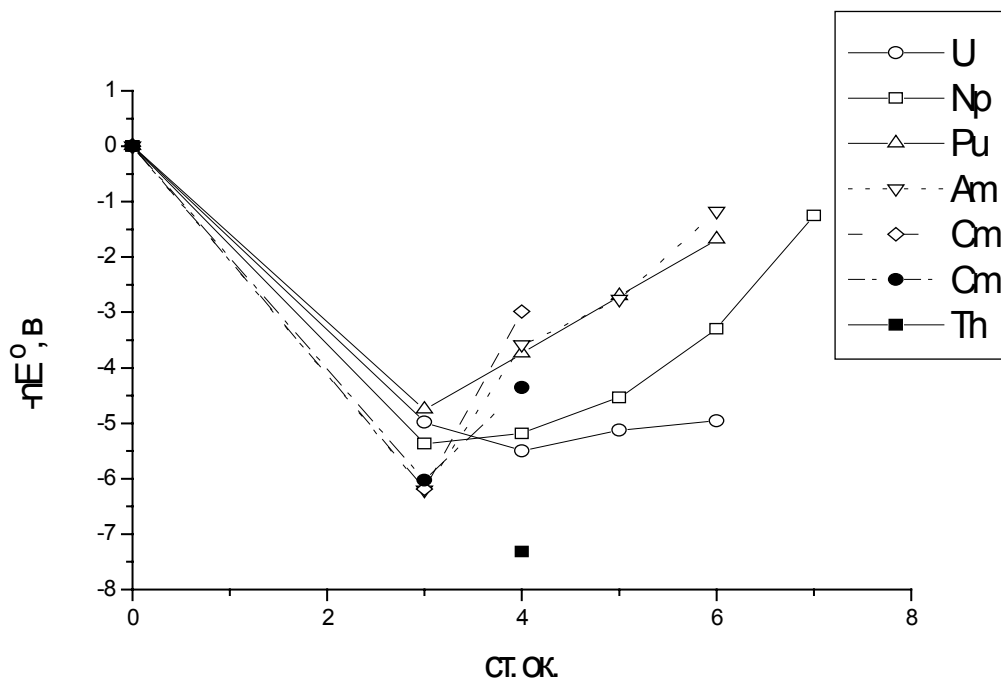


Рис.2. Диаграммы Фроста актинидов.

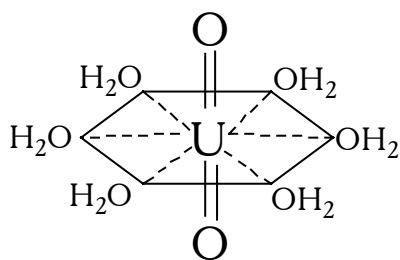
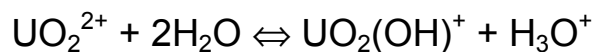
$\text{ЭO}_2^{n+}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Э = Pa, U, Np, Pu, Am.

O = Э = O                       $\text{UO}_2^{2+}$  - уранил

180°

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - уранил нитрат

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$

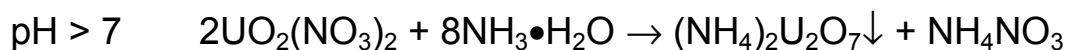


к.ч.  $\text{UO}_2^{2+}$  - 5,6; к.ч. U - 7,8

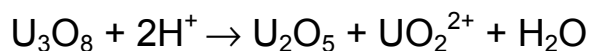
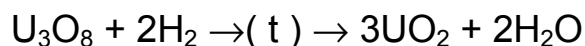
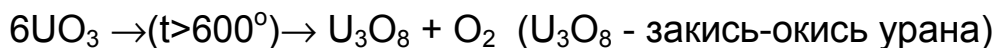
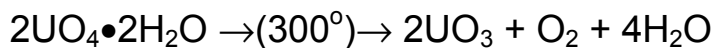
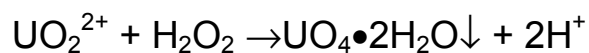
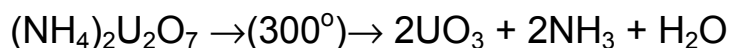
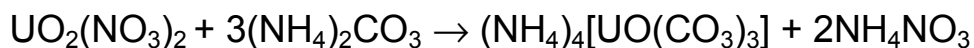
$\text{UO}_2^{2+}$ , U(IV), U(III) - жесткие кислоты

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  -

жесткие основания

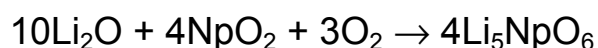
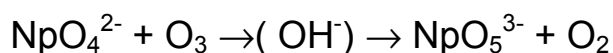


диуранат аммония



**Э<sup>VII</sup>**

Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын (~1967 г., ИФХ АН СССР)



# Оксиды.

Эл - т	+6		+5	+4	+3	+2
Th				ThO <sub>2</sub>		
Pa			Pa <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PaO <sub>2</sub>		PaO
U	UO <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	UO <sub>2±δ</sub>		(UO)
Np		Np <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Np <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NpO <sub>2</sub>		NpO
Pu		Pu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		PuO <sub>2</sub>	Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Am				AmO <sub>2</sub>	Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Bk				BkO <sub>2</sub>	Bk <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cf				CfO <sub>2</sub>	Cf <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Es				EsO <sub>2</sub>		

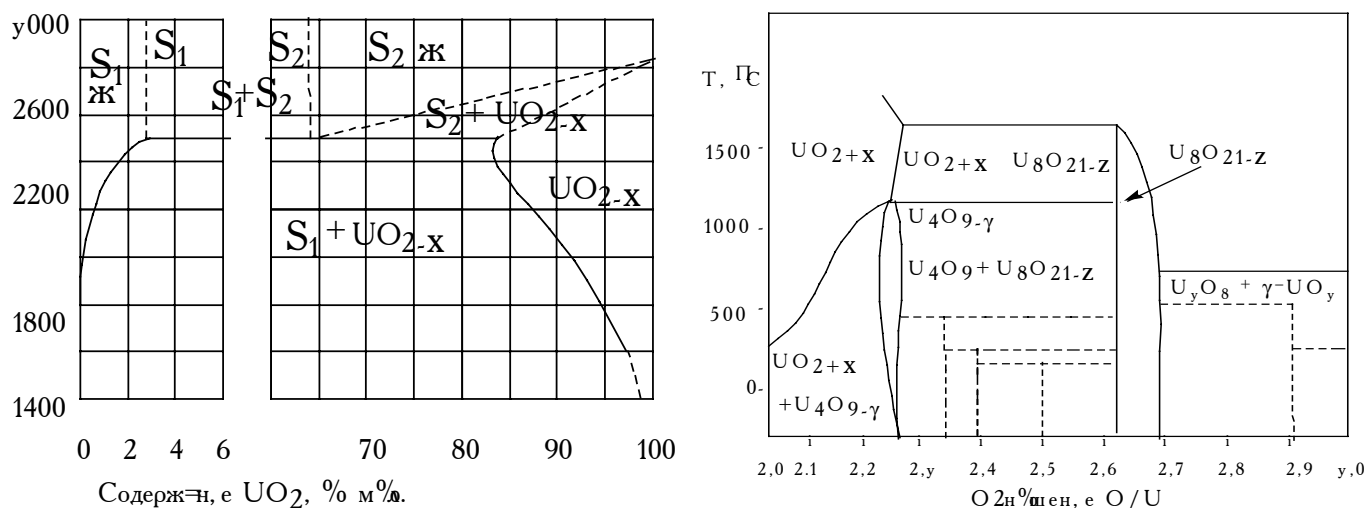


Рис.3. Т - х диаграммы U - O.

Э<sup>V</sup>

ЭO<sub>2</sub><sup>+</sup> (Э= Pa, Np, Pu, Am)

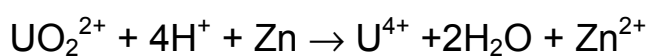
UCl<sub>5</sub>, UF<sub>5</sub>, UCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, UF<sub>6</sub><sup>-</sup>



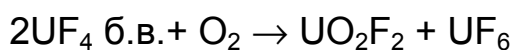
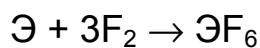
Э<sup>IV</sup>

ЭO<sub>2</sub>, ЭГ<sub>4</sub>, Э(RCOO)<sub>4</sub>, [ЭF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup>, [Э(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>

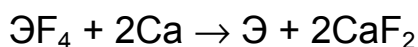
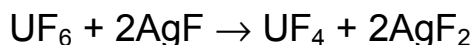
Э = Th, U, Np, Pu, Am.



Гексафториды актинидов ЭF<sub>6</sub> (Э = U, Np, Pu).



	U	Np	Pu
$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	516	472	460
$I_{\Theta - F, A}$	2,00	1,98	1,97
$T_{пл.}, ^\circ C$	64 (давл.)	55	52
$T_{кип.}, ^\circ C$	57 (возг.)	55	62

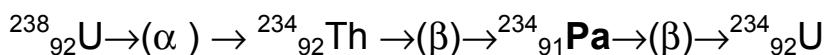


Получение акитинидов.

**U** (1789г) М.К. Клапрот ( $UO_3$ )  
(1841 г) Б.Пелиго (U металл.)

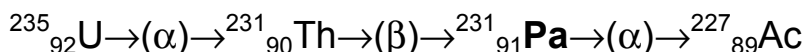
**Th** (1829 г) Я.Берцелиус ( $ThO_2$ )

**Pa** (1913 г) К.Фаянс



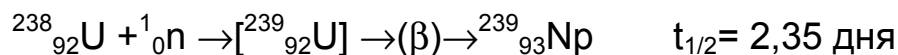
$$t_{1/2} = 6,6 \text{ часа}$$

1916 г. О.Ган, Л.Майтнер, Р.Содди, Д.Кренстан.

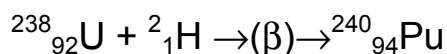


$$t_{1/2} = 32 \text{ 800 лет}$$

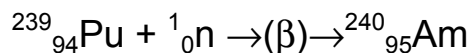
**Np** (1940 г.) Е.МакМиллан, Р.Абельсон



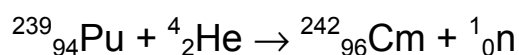
**Pu** (1940 г.) Г.Сиборг, Е.МакМиллан, Дж.Кеннеди, А.Вол



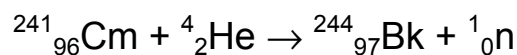
**Am** (1944 г.) Г.Сиборг, Р.Джейлес, Л.Морган, А..Гиорсо



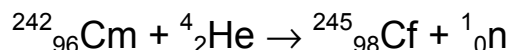
**Cm** (1944 г.) Сиборг, Джеймс



**Bk** Сиборг, Томсон, Гиорсо

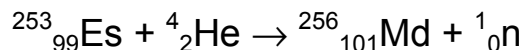


**Cf** Сиборг, Гиорсо, Стрит.

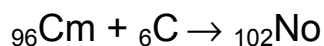


**Es, Fm** выделены из продуктов взрыва водородной бомбы

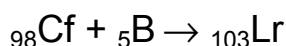
**Md** Гиорсо, Сибборг, Харвей, Томсон



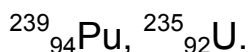
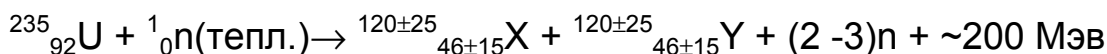
**No** Сиборг, Волтон



**Lr** Гиорсо, Сиккеленд, Ларш, Латимер.



О.Ган, Л.Мейтнер;



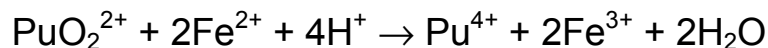
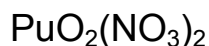
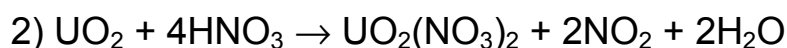
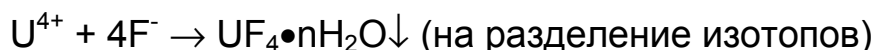
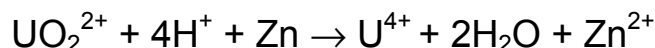
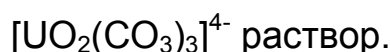
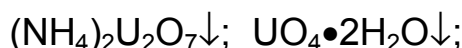
Процессы получения и переработки урана.

1. Извлечение урана из природных руд, очистка урана.

2. Разделение (обогащение) изотопов урана:  $^{235}\text{U}$  (0,7%),  $^{238}\text{U}$  (~99,3%).

(Диффузия, газовое центрифугирование, селективное лазерное возбуждение).

3. Переработка (регенерация) ядерного горючего.



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 611-619.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 525-571.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.91-111.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 194-201.

## **Дополнительная литература.**

1. "Химия актиноидов" (под ред. Дж.Кац, Г.Сиборг, Л.Морсс), т.1, М., "Мир", 1991.
2. М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот, "Соединения трансурановых соединений", М., "Наука", 1987.
3. "Лантаноиды и актиноиды" (под ред. К.У.Бегналла), М., "Атомиздат", 1977.