

ХИМИЯ радиоактивных элементов

ОСОБЕННОСТИ изучения химии радиоактивных элементов

1. Изучается не природная смесь изотопов, а один из изотопов элемента, что возможно благодаря тождественности поведения различных изотопов.
2. Зачастую исследования проводятся с ультрамалыми количествами вещества, вплоть до нескольких десятков атомов. Особое значение приобретают *косвенные методы исследования*, а также *сравнительные методы расчета*. Косвенными методами являются методы изоморфной сокристаллизации, экстракции, хроматографии, электрохимические процессы и др. Сравнительные методы расчета основаны на закономерности в изменении физико-химических свойств в рядах соединений элементов-аналогов. При этом строится зависимость этих свойств от параметров элемента (порядковый номер, массовое число, ковалентный или ионный радиус).

ХИМИЯ радиоактивных элементов с $Z=43$ (Tc), 61(Pm) и 84 (Po)

По химической природе радиоактивные элементы **не** относятся к **отдельной** группе. Химия радиоактивных элементов с $Z=43$ (Tc), 61(Pm) и 84–88 (Po-Ac) соответствует химии аналогов в периодической системе.

43 – Tc - технеций («экамарганец»). Электронная конфигурация $[\text{Kr}]4d^65s^1$ или $[\text{Kr}]4d^55s^2$. Ближайшие химические аналоги – марганец и рений. Наиболее характерная степень окисления **Tc(VII)**, устойчивая с.о. - Tc(IV), Tc(IV) и Tc(V) - малоустойчивые с.о. Tc(IV) и Tc(V)

61 – Pm – прометий. Входит в цериевую подгруппу лантаноидов. Электронная конфигурация $[\text{Xe}]5f^56s^2$ Ближайшие химические аналоги – неодим и самарий. Наиболее характерная степень окисления **Pm(III)**.

84 – Po – полоний. Элемент главной подгруппы шестой группы. Электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$ Ближайшие химический аналог – теллур. Наиболее характерная с.о. **Po(IV)**. Менее устойчивые с.о. Po(VI), Po(II), Po(-2).

Технеций

- Технеций был предсказан Менделеевым как эка-марганец на основе Периодического закона. Начиная с 1846 г., когда элемент был «открыт» под именем *ильмений*, периодически производились ошибочные «открытия» элемента 43 (как *люций*, *ниппоний* и *мазурий*).
- В соответствии с правилом Маттауха-Щукарева этот элемент не имеет стабильных изотопов. Технеций был синтезирован из молибденовой мишени, облучённой на ускорителе-циклотроне ядрами дейтерия, 13 июля 1937 года К.Перрье и Э.Сегре в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли в США, а затем был выделен в чистом виде химически в Палермо в Италии.

Прометий

- Прометий как короткоживущий радиоактивный элемент находится в природе в исчезающе малых количествах (по оценкам, его содержание в земной коре составляет несколько сот грамм) и не мог быть открыт аналитическим способом, несмотря на усилия многих исследователей.
- После того, как Г. Мозли установил связь заряда ядра атома с местом в Периодической системе, стало очевидным отсутствие в группе редкоземельных элементов элемента 61, и в 1920-х годах начались интенсивные поиски его.
- Оказавшиеся ошибочными, были заявления в 1924—1926 годах об открытии элемента 61 *флоренций* в Италии (из бразильского минерала монацита) и *иллиний* в Иллинойском университете в Урбана-Шампейн в США.
- В 1945 г. американские химики Д. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл выделили прометий из продуктов деления урана с помощью ионообменных смол.

Прометий

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	
^{141}Pm	20,9 мин	3β ; β^+	$7,30 \cdot 10^{-1}$	$6,30 \cdot 10^{-1}$	^{141}Nd радиоакт ($9,68 \cdot 10^{-4}$) ^{141}Nd радиоакт, (0,999)
^{142}Pm	40,5 с	3β ; β^+	$8,63 \cdot 10^{-1}$	1,36	^{142}Nd стаб.
^{143}Pm	265 сут	3β	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$	^{143}Nd стаб.
^{144}Pm	363 сут	3β	1,56	$1,72 \cdot 10^{-2}$	^{144}Nd стаб.
^{145}Pm	17,7 года	3β	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	^{145}Nd стаб.
^{146}Pm	2020 сут	3β ; β^-	$7,53 \cdot 10^{-1}$	$9,63 \cdot 10^{-2}$	^{146}Sm радиоакт, (0,359) ^{146}Nd стаб. (0,631)
^{147}Pm	2,6234 года	β^-	$4,37 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	^{147}Sm радиоакт,
^{148}Pm	41,3 сут	β^- ; ИП	1,99	$1,66 \cdot 10^{-1}$	^{148}Sm стаб (0,954) ^{148}Pm радиоакт, (0,046)
^{149}Pm	5,37 сут	β^-	$5,74 \cdot 10^{-1}$	$7,23 \cdot 10^{-1}$	^{149}Sm стаб.
^{150}Pm	53,08 ч	β^-	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	^{150}Sm стаб.
^{151}Pm	2,68 ч	β^-	1,38	$7,98 \cdot 10^{-1}$	^{151}Sm стаб.
^{152}Pm	28,4 ч	β^-	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$2,97 \cdot 10^{-1}$	^{152}Sm радиоакт,

ХИМИЯ радиоактивных элементов с $Z=85-88$ (At-Ra)

85 – At – аstat – наиболее тяжелый элемент группы галогенов. Электронная конфигурация $[\text{Xe}] = 4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$. Наиболее устойчивая с.о. **At(-1)**. Менее устойчивы с.о. At(V), At(VII). Известны степени окисления At(I), At(III).

86 – Rn – радон – наиболее тяжелый элемент группы благородных газов. Электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$. Ближайший аналог – ксенон.

87 – Fr – франций – наиболее тяжелый элемент группы щелочных металлов. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]7s^1$. Единственная с.о. **Fr(I)**.

88 – Ra – радий – наиболее тяжелый элемент группы щелочно-земельных металлов. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]7s^2$. Единственная с.о. **Ra(II)**.

АКТИНОИДЫ: названия отдельных групп элементов

Актиноидами называют группу элементов 7-го периода с порядковыми номерами - от 90 (тория) до 103 (лоуренсия), подобную группе лантаноидов в 6-м периоде.

В литературе встречается ряд названий для отдельных групп тяжелых элементов:

цисурановыми элементами называют Ac, Th, Pa,
трансурановыми (ТУЭ) - элементы от Np, Pu ... до конца периодической системы,
трансплутониевыми (ТПЭ) - элементы после плутония, **транскюриевыми** - элементы после кюрия, **трансфермиевыми** - элементы после фермия.
минорные актиноиды — нептуний, кюрий и америций

Минорные актиниды

– Np, Am, Cm

Термин **ураниды** употребляют по отношению к урану, нептуну, плутонию и америцию, термин **кюриды** - по отношению к элементам от кюрия до лоуренсия.

Термин *«самый актиноидный из актиноидов»* закрепился за **кюрием**, *«самый неактиноидный из актиноидов»* - за **протактинием** (по Гайсинскому)

Положение актиноидов в периодической системе



Гипотеза Сиборга (1944)- элементы с порядковыми номерами 90-103 образуют 5f-семейство и по аналогии с лантаноидами размещаются в виде отдельной группы.

Доводы «за»: электронные конфигурации атомов, спектры и магнитные свойства актиноидных и лантаноидных элементов, свойства элементов с $Z > 103$.

Доводы «против»: двойственность химического поведения легких актиноидов – с одной стороны они являются аналогами соответствующих лантаноидов (4f-элементов), с другой стороны, проявляют свойства d-элементов, особенно, 3d-элементов

МЕТОДЫ получения актиноидов

1. Основным источником получения **природных изотопов элементов от актиния до урана включительно** - руды, содержащие уран и торий
2. Две группы методов **искусственного получения** актиноидов:
 - (i) **реакторный метод**: облучение тория, урана и более тяжелых элементов **нейтронами**. Протекает многократно повторяющиеся реакции радиационного захвата ядром нейтрона (n, γ) с последующим β -распадом.

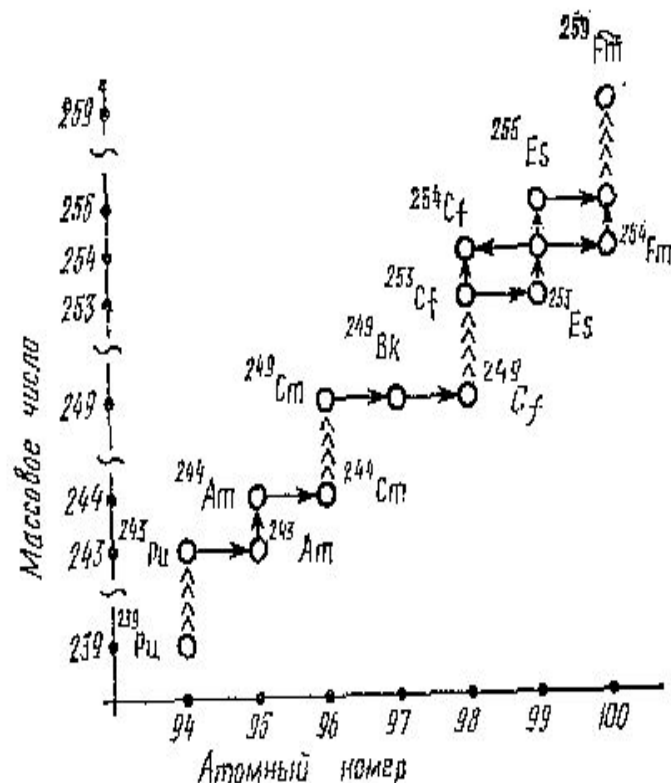


Рис. 32. Схема получения актиноидов реакторным методом

МЕТОДЫ получения актиноидов (продолжение)

Облучение нейтронами осуществляется в ядерных реакторах с высокой интенсивностью потока 10^{13} - 10^{15} нейтронов/(см² с) или в мощных кратковременных (импульсных) потоках нейтронов, возникающих при термоядерных взрывах. Получение трансурановых элементов в ядерном реакторе является единственным методом их промышленного производства. Могут быть получены **только изотопы с избытком нейтронов** С увеличением атомного номера и массового числа синтезируемого элемента резко уменьшается его выход. Самый тяжелый элемент, который может быть получен реакторным методом, **фермий**.

(ii) **ускорительный метод** - облучении урана и более тяжелых элементов заряженными частицами с использованием ускорителей различных типов. Использование в качестве бомбардирующих частиц ионов дейтерия и гелия позволяет получить элементы вплоть до Md. Самые тяжелые актиноиды получают по ядерным реакциям с тяжелыми ядрами - многократно ионизированными атомами углерода, азота кислорода. Недостатком метода является крайне малый выход нового элемента (единицы— сотни атомов за час работы ускорителя).

Таблица 11.2. Реакции, в которых впервые были получены трансурановые элементы

Z	Реакция
93,94	${}_{92}^{238}\text{U} + n \rightarrow {}_{92}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}_{94}^{239}\text{Pu}$
95	${}_{92}^{238}\text{U} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{94}^{241}\text{Pu} + n, {}_{94}^{241}\text{Pu} \rightarrow {}_{95}^{241}\text{Am} + e^- + \bar{\nu}_e$
96	${}_{92}^{239}\text{Pu} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{96}^{242}\text{Cm} + n$
97	${}_{95}^{241}\text{Am} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{97}^{243}\text{Bk} + 2n$
98	${}_{96}^{242}\text{Cm} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{98}^{245}\text{Cf} + n$
99	${}_{92}^{238}\text{U} + 15n \rightarrow {}_{92}^{253}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{253}\text{Np} \cdots \xrightarrow{\beta^-} {}_{99}^{253}\text{Es}$
100	${}_{92}^{238}\text{U} + 17n \rightarrow {}_{92}^{255}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{255}\text{Np} \cdots \xrightarrow{\beta^-} {}_{100}^{255}\text{Fm}$
101	${}_{99}^{253}\text{Es} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{101}^{256}\text{Md} + n.$

НЕПТУНИЙ

- До принятия теории расщепления атомного ядра До принятия теории расщепления атомного ядра, которое обосновало существование синтезированного позднее реального такого элемента, трижды были сделаны оказавшиеся ошибочными объявления о независимых открытиях элемента 93: аусоний До принятия теории расщепления атомного ядра, которое обосновало существование синтезированного позднее реального такого элемента, трижды были сделаны оказавшиеся ошибочными объявления о независимых открытиях элемента 93: аусоний (Ausonium) в Италии До принятия теории расщепления атомного ядра, которое обосновало существование синтезированного позднее реального такого элемента, трижды были сделаны оказавшиеся ошибочными

ПЛУТОНИЙ

- Энрико Ферми Энрико Ферми вместе со своими сотрудниками в Университете Рима Энрико Ферми вместе со своими сотрудниками в Университете Рима сообщил, что они обнаружили химический элемент Энрико Ферми вместе со своими сотрудниками в Университете Рима сообщил, что они обнаружили химический элемент с порядковым номером Энрико Ферми вместе со своими сотрудниками в Университете Рима сообщил, что они обнаружили химический элемент с порядковым номером 94 в 1934 году. Ферми назвал этот элемент геспериум Энрико Ферми вместе со своими сотрудниками в Университете Рима сообщил, что они обнаружили химический элемент с порядковым номером 94 в 1934 году. Ферми назвал этот элемент геспериум, считая, что открыл элемент, который сейчас называют плутонием, таким образом сделав предположение о существовании трансурановых элементов и став их теоретическим первооткрывателем. Он придерживался этой позиции и в своей Нобелевской лекции в 1938 году, однако, узнав об открытии деления ядра Отто Фришем и Фрицем Штрассманом, был вынужден сделать в печатной версии, вышедшей в Стокгольме в 1939 году. примечание.

АМЕРИЦИЙ

- Америций впервые получен в 1944-45 гг. группой американских исследователей (Г. Сиборг, Р. Джеймс, Л. Морган и А. Гиорсо) путем облучения нейтронами плутония-239. Ядро плутония-239 после захвате нейтрона испытывает бета-минус превращение, в результате которого образуется америций-240.
- Название получил от слова «Америка» по аналогии с европием в семействе лантаноидов, где европий занимает такое же, шестое, место, как и америций в семействе актиноидов.
- Америций (нуклид ^{241}Am) в килограммовых количествах ежегодно извлекают из отработанного ядерного горючего

КЮРИЙ

- Кюрий был открыт (синтезирован) в 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сибборгом и др. путем бомбардировки плутония ионами гелия. Через три года было получено чистое химическое соединение - гидроксид кюрия. Название новому элементу дано в честь супругов Кюри по аналогии с названием редкоземельного элемента гадолиния, имеющего похожее строение электронных оболочек. В символе Cm начальная буква обозначает фамилию Кюри, а вторая - имя Марии Кюри-Склодовской

БЕРКЛИЙ

- Получен в 1949 Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли (Калифорния, США Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли (Калифорния, США; тогдашнее название — Радиационная лаборатория) С. Томпсоном, Г. Сиборгом Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли (Калифорния, США; тогдашнее название — Радиационная лаборатория) С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из америция-241 Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли (Калифорния, США; тогдашнее название — Радиационная лаборатория) С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из америция-241 ускоренными на 60-дюймовом Получен в 1949 г. учеными Национальной лаборатории им. Лоуренса в г. Беркли (Калифорния, США; тогдашнее название — Радиационная лаборатория) С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из америция-241 ускоренными на

КАЛИФОРНИЙ

- Получен искусственно в 1950 Получен искусственно в 1950 группой Сиборга Получен искусственно в 1950 группой Сиборга в Калифорнийском университете в Беркли.
- Первые твёрдые соединения калифорния — $^{249}\text{Cf}_2\text{O}_3$ и $^{249}\text{CfOCl}$ получены в 1958.
- Назван в честь Калифорнийского университета в Беркли Назван в честь Калифорнийского университета в Беркли, где и был получен. Как писали авторы, этим названием они хотели указать, что открыть новый элемент им было так же трудно, как век назад пионерам Америки Назван в честь Калифорнийского

ЭЙНШТЕЙНИЙ

- Открытие эйнштейния почти одновременно с фермием является результатом исследований продуктов взрыва термоядерного устройства, произведенного американцами в Тихом океане в ноябре 1952 г. (операция "Майк").
- При разделении продуктов взрыва обнаружилось присутствие нового тяжелого элемента, и после переработки большого количества коралловых отложений и грязи, привезенных с места взрыва, удалось выделить два изотопа (253 и 255) нового элемента.
- Позже элемент 99 был получен искусственно другими методами, главным образом путем продолжительного облучения плутония нейтронами высоких энергий. Этим методом за 2-3 года можно получить несколько граммов эйнштейния; при термоядерной реакции он образуется за несколько тысячных долей секунды.
- Первые сообщения о синтезе этого элемента сначала появились (1950-1951 гг.) на страницах научно-популярных журналов. Авторы статей даже "окрестили" этот элемент. Название элемента - афиний - было дано в честь столицы Греции города Афины

ФЕРМИЙ

- В ноябре 1952 г. на одном из островов Тихого океана ученые США произвели термоядерный взрыв большой силы (операция "Майк"). На месте взрыва были собраны в больших количествах отложения кораллов и доставлены в лабораторию. Извлечения из этой "дорогой грязи" исследовали в лабораториях Беркли, Лос-Аламоса и Аргонны и нашли в них изотопы двух новых элементов - 99 (эйнштейний) и 100 (фермий). Удалось извлечь лишь 200 атомов элемента 100, и на столь ничтожном количестве материала его идентифицировали.
- Первые сообщения о синтезе этого элемента сначала появились (1950-1951 гг.) на страницах научно-популярных журналов. Авторы статей даже "окрестили" этот элемент. Элемент называли центурием, подчеркивая этим "круглое" число элементов (слово "центуриум" - "сотый"), В этих сообщениях указывалось также, что он получен путем "бомбардировки" плутония ядрами углерода.

МЕНДЕЛЕВИЙ

- Менделевий получен искусственно в 1955 г. Сиборгом с группой сотрудников при бомбардировке эйнштейния ^{253}Eh ядрами гелия.
- Сначала было синтезировано всего несколько атомов (17) (к 1958 г. их число достигло 100), которые идентифицировали как атомы нового элемента. Сиборг и его сотрудники предложили назвать новый элемент менделевием "в знак признания пионерской роли великого русского химика Дмитрия Менделеева, который первым использовал периодическую систему элементов для предсказания химических свойств еще не открытых элементов - принцип, который послужил ключом для открытия последних семи трансурановых элементов".

НОБЕЛИЙ

- Первыми об открытии 102 элемента заявила в 1957 году группа учёных, работавших в Стокгольме Первыми об открытии 102 элемента заявила в 1957 году группа учёных, работавших в Стокгольме (Швеция). Они же и предложили назвать элемент *нобелий* в честь Альфреда Нобеля в честь Альфреда Нобеля. Однако позже эти данные не были подтверждены работами других лабораторий. 102 элемент был впервые получен в ходе экспериментов на ускорителе в честь Альфреда Нобеля. Однако позже эти данные не были подтверждены работами других лабораторий. 102 элемент был впервые получен в ходе экспериментов на ускорителе Объединённого института ядерных исследований в честь Альфреда Нобеля. Однако позже эти данные не были подтверждены работами других лабораторий. 102 элемент был впервые получен в ходе экспериментов на ускорителе Объединённого института ядерных исследований в Дубне в честь Альфреда Нобеля. Однако позже эти данные не были подтверждены работами других лабораторий. 102 элемент был впервые получен в ходе экспериментов на ускорителе Объединённого института ядерных исследований в Дубне в 1963 году в честь Альфреда Нобеля. Однако позже эти данные не были подтверждены работами других лабораторий. 102 элемент был впервые получен в ходе

ЛОУРЕНСИЙ

- Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований (наукоград Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований (наукоград Дубна Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований (наукоград Дубна) в 1961 Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований (наукоград Дубна) в 1961—1965 Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте ядерных исследований (наукоград Дубна) в 1961—1965 г. группой Г. Н. Флёрова Элемент 103 был получен в СССР на ускорителе в Объединённом институте

Таблица 9.1. Наиболее важные изотопы актиноидов

Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада
^{227}Ac	22 года	^{244}Pu	$7,6 \cdot 10^7$ лет	^{251}Cf	660 лет
^{232}Th	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет			^{252}Cf	2,6 г
^{231}Pa	34300 лет	^{241}Am	433 года	^{253}Es	20,47 сут
^{233}Pa	27 сут	^{243}Am	7600 лет	^{254}Es	280 суток
^{233}U	$1,62 \cdot 10^5$ лет	^{242}Cm	162,5 суток	^{255}Es	39,3 сут
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$ лет	^{244}Cm	19 лет	^{257}Fm	94 сут
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$ лет	^{247}Cm	$\geq 4 \cdot 10^7$ лет	^{256}Md	75 мин
^{235}Np	410 сут	^{248}Cm	$4,7 \cdot 10^5$ лет	^{258}Md	56 сут
^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ лет	^{250}Cm	$2 \cdot 10^4$ лет	^{255}No	3,0 мин
^{238}Pu	86,4 года	^{247}Bk	1300 лет	^{259}No	1,5 час
^{239}Pu	24360 лет	^{248}Bk	314 суток	^{256}Lr	35 с
^{242}Pu	$3,79 \cdot 10^5$ лет	^{249}Cf	352 г	^{260}Lr	3 мин

ГИПОТЕЗА Сиборга: доводы «за»

электронные конфигурации атомов, аналогия магнитных свойств актиноидных и лантаноидных элементов

Таблица 15.2. Электронные конфигурации атомов актиноидов и лантаноидов в газообразном состоянии (приведены оболочки, дополнительные к структуре радона или ксенона)

Актинοиды			Лантаноиды		
Элемент	Порядковый номер	Электронная конфигурация	Элемент	Порядковый номер	Электронная конфигурация
Ac	89	$6d^1 7s^2$	La	57	$5d^1 6s^2$
Th	90	$6d^2 7s^2$	Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pa	91	$5f^2 6d^1 7s^2$	Pr	59	$4f^3 6s^2$
U	92	$5f^3 6d^1 7s^2$	Nd	60	$4f^4 6s^2$
Np	93	$5f^4 6d^1 7s^2$	Pm	61	$4f^5 6s^2$
Pu	94	$5f^6 7s^2$	Sm	62	$4f^6 6s^2$
Am	95	$5f^7 7s^2$	Eu	63	$4f^7 6s^2$
Cm	96	$5f^7 6d^1 7s^2$	Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$
Bk	97	$5f^8 6d^1 7s^2$ или $5f^9 7s^2$	Tb	65	$4f^9 6s^2$
Cf	98	$5f^{10} 7s^2$	Dy	66	$4f^{10} 6s^2$
Es	99	$5f^{11} 7s^2$	Ho	67	$4f^{11} 6s^2$
Fm	100	$5f^{12} 7s^2$	Er	68	$4f^{12} 6s^2$
Md	101	$5f^{13} 7s^2$	Tm	69	$4f^{13} 6s^2$
No (Ns)	102	$5f^{14} 7s^2$	Yb	70	$4f^{14} 6s^2$
Lr (Rd)	103	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

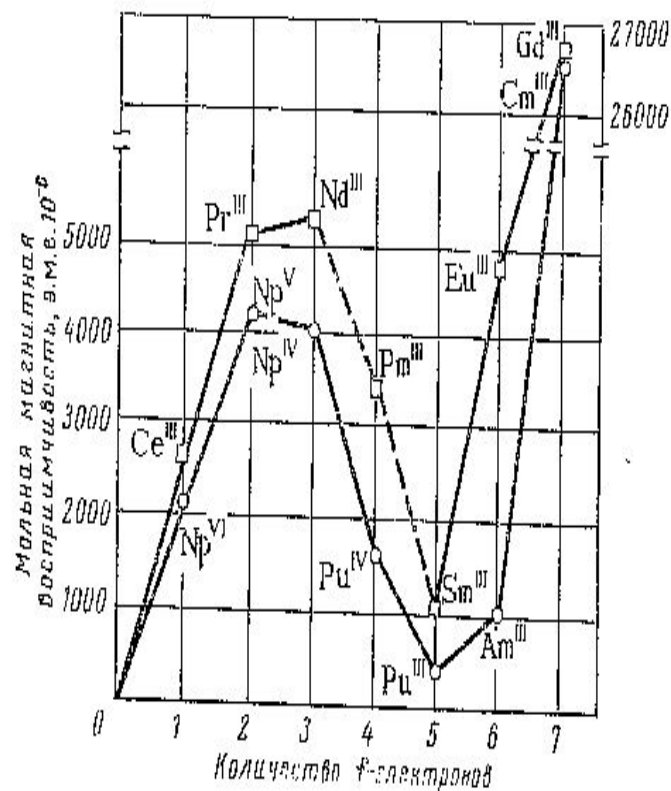


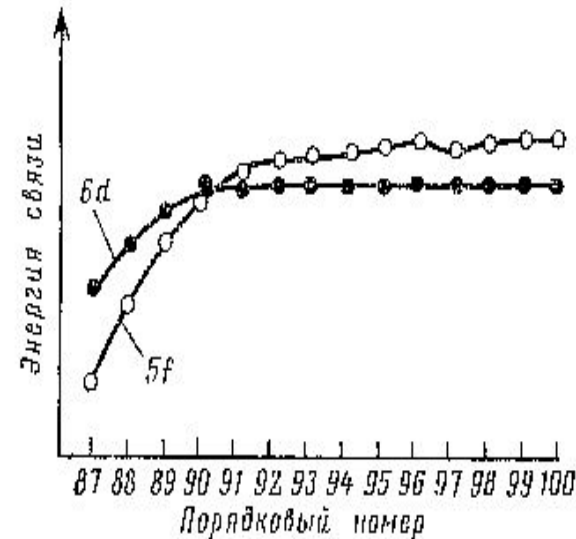
Рис. 15.1. Молярные магнитные восприимчивости ионов некоторых актиноидов и лантаноидов.

ГИПОТЕЗА Сиборга: доводы «ПРОТИВ»

Доводы «ПРОТИВ»: двойственность химического поведения легких актиноидов – с одной стороны они являются аналогами соответствующих лантаноидов (4f-элементов), с другой стороны, проявляют свойства d-элементов, особенно, 3d-элементов.

Причина – энергии связи 5f- и 6d-электронов очень близки, для перехода 6d → 5f достаточна энергия, выделяющаяся при обычных химических реакциях

Рис. 15.2. Изменение энергии связи d- и f-электронов элементов конца периодической системы.

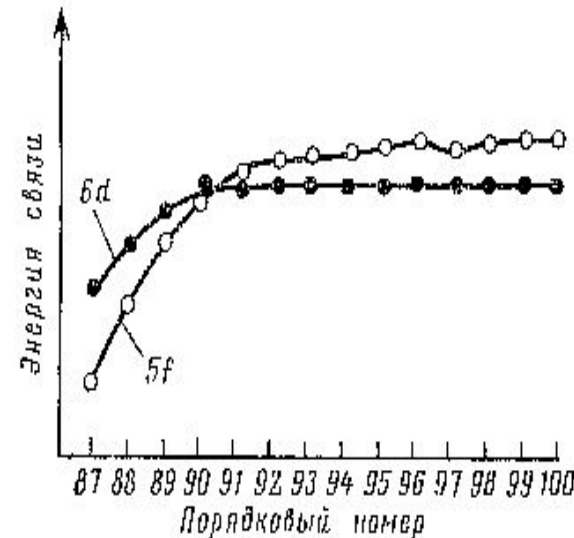


ГИПОТЕЗА Сиборга: доводы «против»

Доводы «против»: двойственность химического поведения легких актиноидов – с одной стороны они являются аналогами соответствующих лантаноидов (4f-элементов), с другой стороны, проявляют свойства d-элементов, особенно, 3d-элементов.

Причина – энергии связи 5f- и 6d-электронов очень близки, для перехода 6d $\rightarrow$ 5f достаточна энергия, выделяющаяся при обычных химических реакциях

Рис. 15.2. Изменение энергии связи d- и f-электронов элементов конца периодической системы.



Замечание 1. Если бы уран и заурановые элементы были аналогами не редкоземельных элементов, а W, Re, Os и т.д., то по мере перехода к более тяжелым элементам устойчивость высших валентностей возрастала бы. На самом же деле, наоборот, от U к Am возрастают трудности перехода от низших к высшим валентностям.

Замечание 2. Далеко не все ученые придерживаются концепции актиноидов. Так, известный французский радиохимик М. Гайсинский всегда считал, что ряд химических элементов, для которых трехвалентное состояние — основное начинается с кюрия. Он скептически относился к актиноидной теории и группу элементов от 96-го до 103-го называл кюридами в отличие от предыдущих уранидов. Автор данного курса лекций также не видит химических причин для выделения тория, урана, плутония и др. тяжёлых элементов в отдельное семейство — различие в свойствах этих элементов — разительно.

Таблица 9.1. Наиболее важные изотопы актиноидов

Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада
^{227}Ac	22 года	^{244}Pu	$7,6 \cdot 10^7$ лет	^{251}Cf	660 лет
^{232}Th	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет			^{252}Cf	2,6 г
^{231}Pa	34300 лет	^{241}Am	433 года	^{253}Es	20,47 сут
^{233}Pa	27 сут	^{243}Am	7600 лет	^{254}Es	280 суток
^{233}U	$1,62 \cdot 10^5$ лет	^{242}Cm	162,5 суток	^{255}Es	39,3 сут
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$ лет	^{244}Cm	19 лет	^{257}Fm	94 сут
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$ лет	^{247}Cm	$\geq 4 \cdot 10^7$ лет	^{256}Md	75 мин
^{235}Np	410 сут	^{248}Cm	$4,7 \cdot 10^5$ лет	^{258}Md	56 сут
^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ лет	^{250}Cm	$2 \cdot 10^4$ лет	^{255}No	3,0 мин
^{238}Pu	86,4 года	^{247}Bk	1300 лет	^{259}No	1,5 час
^{239}Pu	24360 лет	^{248}Bk	314 суток	^{256}Lr	35 с
^{242}Pu	$3,79 \cdot 10^5$ лет	^{249}Cf	352 г	^{260}Lr	3 мин

СТЕПЕНИ окисления актиния и актиноидов

Таблица 4. Электронная структура и степени окисления актиния и актиноидов *

Порядковый номер и символ элемента	Электронная структура	Степени окисления	Ближайший химический аналог
89 Ac	$6d^1 7s^2$	(+2), +3	La
90 Th	$6d^2 7s^2$	(+2), (+3), +4	Cl, Zr, Hf
91 Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	(+2), (+3), +4, +5	La—Pa(III); Hf, Zr—Pa(IV); Nb, Ta—Pa(V)
92 U	$5f^3 6d^1 7s^2$	(+2), (+3), +4, +5, +6	La—U(III); W—U(VI); Th—U(IV)
93 Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	(+2), (+3), +4, +5, +6, +7	La—Np, Pu(III); U—Np, Pu(VI)
94 Pu	$5f^6 7s^2$	(+2), +3, +4, +5, +6, +7	Re, Mn—Np, Pu(VII)
95 Am	$5f^7 7s^2$	(+2), +3, (+4), +5, +6, (+7)	La—Am(III)
96 Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	+3, (+4)	TR**
97 Bk	$5f^9 7s^2$	+3, +4	
98 Cf	$5f^{10} 7s^2$	+2, +3, (+4)	
99 Es	$5f^{11} 7s^2$	+2, +3	
100 Fm	$5f^{12} 7s^2$	+2, +3	
101 Md	$5f^{13} 7s^2$	(+1), +2, +3	
102 (No)	$5f^{14} 7s^2$	+2, (+3)	
103 (Lr)	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	+3	

*. Выделены наиболее устойчивые степени окисления. В скобках приведены наименее характерные валентные состояния.

** TR — лантаноид, имеющий наиболее близкий ионный радиус (см. табл. 6).

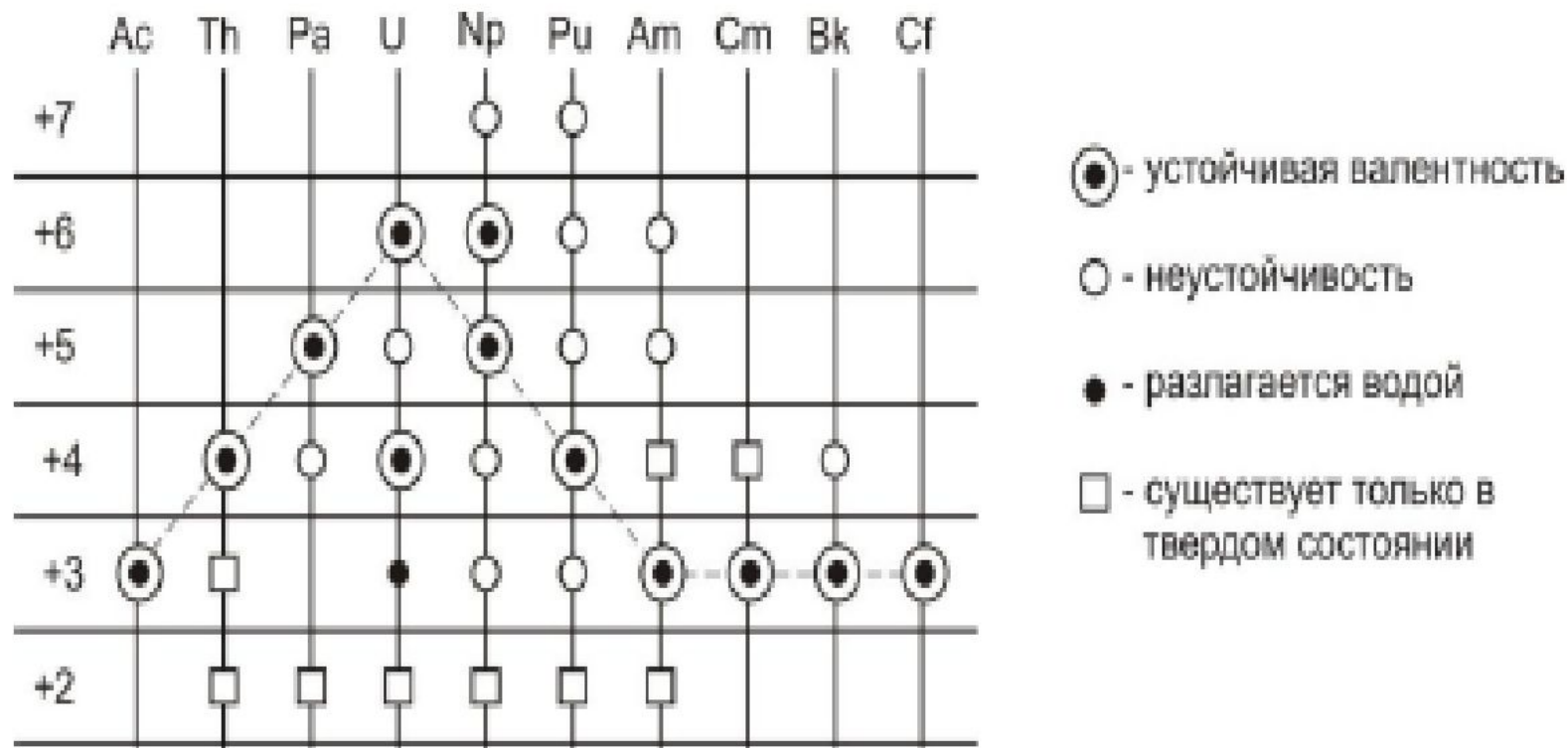


Рис. 2.1. Зависимость устойчивости высших валентных состояний от порядкового номера элемента

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов в растворах

Таблица 15.6. Устойчивость ионов актиноидных элементов в растворах

Ион	Характеристика устойчивости		
Ac ³⁺	Устойчив	Am ⁴⁺	Существует в растворе только в виде комплексных ионов, в отсутствие комплексообразователя диспропорционирует полностью на Am ³⁺ и AmO ₂ ⁺
U ³⁺	Из водных растворов выделяет водород и переходит в U ⁴⁺	Cm ⁴⁺	Существует в растворе только в виде комплексных ионов
Np ³⁺	Устойчив в водных растворах, но быстро окисляется кислородом воздуха до Np ⁴⁺	Bk ⁴⁺	Устойчив, но легко восстанавливается до Bk ³⁺
Pu ³⁺	Устойчив в водных растворах на воздухе, но легко окисляется до Pu ⁴⁺ мягкими окислителями и под действием собственного излучения	Pa(OH) ₄ ⁺ , Pa(OH) ₃ ²⁺	Устойчив
Am ³⁺	Устойчив, трудно окисляется	UO ₃ ⁺	Диспропорционирует на U ⁴⁺ и UO ₂ ²⁺ устойчив в неводных средах
Cm ³⁺	Устойчив	NpO ₂ ⁺	Устойчив, диспропорционирует при высокой кислотности
Bk ³⁺	Устойчив, может быть окислен до Bk ⁴⁺	PuO ₂ ⁺	Устойчив при pH=2÷6. Диспропорционирует на Pu ⁴⁺ и PuO ₂ ²⁺
Cf ³⁺ , Es ³⁺ , Md ³⁺ , Lr ³⁺	Устойчивы »	AmO ₂ ⁺	Устойчив, в сильноокислых растворах диспропорционирует на Am ³⁺ и AmO ₂ ²⁺ , восстанавливается под действием собственного α-излучения
Jo ³⁺	Неустойчив	UO ₂ ²⁺	Устойчив, трудно восстанавливается
Tb ⁴⁺	Устойчив	NpO ₂ ²⁺	Устойчив, легко восстанавливается
Pa ⁴⁺	Устойчив в отсутствие кислорода	PuO ₂ ²⁺	Устойчив, легко восстанавливается, медленно восстанавливается под действием собственного α-излучения
U ⁴⁺	Устойчив в водных растворах, очень медленно окисляется на воздухе до UO ₂ ²⁺	AmO ₂ ²⁺	Устойчив, легко восстанавливается. Быстро восстанавливается под действием собственного α-излучения
Np ⁴⁺	Устойчив в водных растворах, медленно окисляется на воздухе до NpO ₂ ²⁺	NpO ₄ (OH) ₃ ⁻	Устойчив только в щелочных растворах
Pu ⁴⁺	Устойчив в концентрированной HNO ₃ , но диспропорционирует на Pu ³⁺ и PuO ₂ ²⁺ при низких кислотностях	PuO ₃ ⁻	Неустойчив, существует только в щелочной среде
		Am(VII)	Неустойчив

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (1)

Большинство элементов данной группы могут иметь разные степени окисления, причем в наиболее стабильных соединениях проявляются следующие степени окисления :

- актиний — +3
- торий — +4
- протактиний — +5
- уран — +6
- нептуний — +5
- плутоний — +4
- америций и остальные актиноиды кроме нобелия — +3
- нобелий - +2

Подобно лантану, для актиния свойственна лишь степень окисления +3.

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (2)

Торий характеризуется высокой химической активностью. Для тория, как и для элементов четвёртой группы, характерна степень окисления +4. Из-за отсутствия электронов на $6d$ - и $4f$ -орбиталях соединения четырёхвалентного тория не имеют окраски.

Протактиний имеет два валентных состояния — 5 и 4. В отличие от стабильного пятивалентного состояния четырёхвалентный протактиний в растворах чрезвычайно легко окисляется до Pa^{5+} кислородом воздуха. В связи с этим четырёхвалентный протактиний в растворах получают действием сильных восстановителей в атмосфере водорода.

Четырёхвалентный протактиний по химическим свойствам является близким аналогом U^{IV} и тория.

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (3)

Для урана, как и для многих *d*-элементов, характерно наличие нескольких степеней окисления, в частности, уран принимает значения валентности от 3 до 6, наиболее устойчивой степенью окисления является +6. В шестивалентном состоянии уран является полным электронным аналогом элементов шестой группы, хотя значительная разница в радиусах ионов U^{6+} и W^{6+} делает сходство между ними лишь формальным

Для нептуния возможны валентности 3, 4, 5, 6 и 7. В растворах он может находиться одновременно в нескольких из них. Это объясняется диспропорционированием пентавалентного нептуния в сильноокислых растворах из-за близости редокс-потенциалов ионных пар нептуния. Наиболее стабильными в растворах являются ионы Np^V .

Для плутония, так же как и для нептуния, возможны валентности от 3 до 7. Химическое поведение плутония аналогично для урана и нептуния. В химическом отношении плутоний является весьма активным элементом.

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (4)

Наибольшим разнообразием отличается америций, у которого достоверно установлено наличие степеней окисления от +2 до +6. Двухвалентный америций получен только в сухих соединениях и в неводных растворах (ацетонитриле). Состояния окисления +3, +5 и +6 характерны для водных растворов америция, хотя известно большое количество соответствующих им твёрдых соединений.

Валентность +3 является доминирующей у всех последующих элементов вплоть до лоренсия (за исключением, возможно, нобелия).

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (5)

Кюрий существует в четырёхвалентном состоянии в твёрдых соединениях (фторид, диоксид кюрия), а в водном растворе — только в виде неустойчивого фторидного комплексного соединения.

Берклий, наряду с валентностью +3, также проявляет валентность +4, более устойчивую чем у кюрия; ей отвечает ряд твёрдых соединений (фторид, диоксид берклия), а в водном растворе устойчивость иона Bk^{4+} близка к устойчивости иона Ce⁴⁺.

УСТОЙЧИВОСТЬ ионов актиноидных элементов (6)

У калифорния, эйнштейния и фермия единственной достоверной валентностью является +3.

Доказано наличие двухвалентного состояния у менделевия и нобелия, причем у нобелия оно является более устойчивым, чем трёхвалентное. Валентности двух последних трансплутониевых элементов — лоуренсия и резерфордия — очень скудны; известно, что лоуренсий как в растворе, так и в сухих соединениях проявляет только валентность +3; а резерфордий в виде хлорида ведет себя подобно гафнию, то есть, по-видимому, четырёхвалентен

АКТИНОИДНОЕ сжатие (1)

Таблица 15.7. Ионные радиусы актиноидов
(в скобках — предсказанные величины)

Ион	Радиус, 10^{-8} А	Ион	Радиус, 10^{-8} А	Ион	Радиус, 10^{-8} А
Ac ³⁺	1,071	Bk ³⁺	0,975	—	—
(Th ³⁺)	(1,051)	Cf ³⁺	0,962	Th ⁴⁺	0,984
(Pa ³⁺)	(1,034)	Es ³⁺	0,953	Pa ⁴⁺	0,944
U ³⁺	1,022	Fm ³⁺	0,943	U ⁴⁺	0,929
Np ³⁺	1,011	Md ³⁺	0,934	Np ⁴⁺	0,913
Pu ³⁺	1,001	102 ³⁺	0,928	Pu ⁴⁺	0,896
Am ³⁺	0,993	103 ³⁺	0,921	Am ⁴⁺	0,888
Cm ³⁺	0,985			Cm ⁴⁺	0,886
				Bk ⁴⁺	0,870

Из-за того что торий, протактиний и уран имеют высокие стабильные степени окисления, их иногда ставят как элементы побочных подгрупп четвёртой, пятой и шестой групп. Если бы и действительно существовала такая тенденция, трансурановые элементы должны были бы находиться в восьмой и седьмой группах, и у них легче, чем у урана, должна была бы проявляться высокая валентность. Но этого не наблюдается, потому что от урана до америция способность создавать соединения с валентностью $+6$ уменьшается.

РАСПОЛОЖЕНИЕ актиноидов в периодической системе

Несмеянов Ан.Н. Радиохимия:

«следует остановиться на размещении актиноидов под электронными аналогами – лантаноидами с указанием двойственности свойств Th, Pa, U

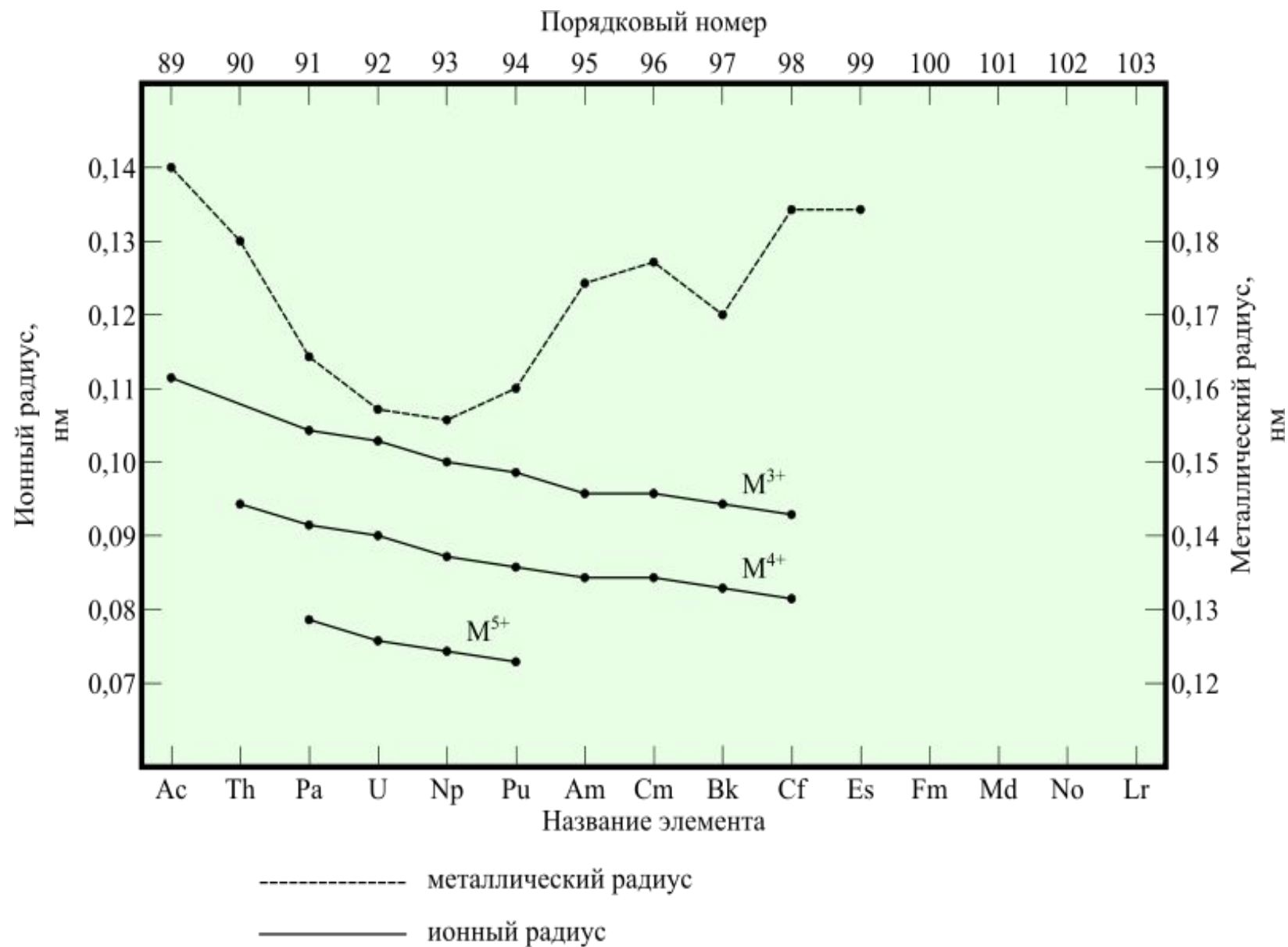
Таблица 13.9

периоды	периодическая система элементов д.и. менделеева										VII		VIII		периодический закон открыт д.и. менделеевым в 1869 году		
1	I		II		III		IV		V		VI		1	2			
	H												H	He			
													водород	гелий			
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne									
	литий	бериллий	бор	углерод	азот	кислород	фтор	неон									
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
	натрий	магний	алюминий	кремний	фосфор	сера	хлор	аргон									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni							
	калий	кальций	скандий	титан	ванадий	хром	марганец	железо	кобальт	никель							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd							
	рубидий	стронций	иттрий	цирконий	ниобий	молибден	технеций	рутения	родий	палладий							
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt							
	цезий	барий	лантан	гафний	тантал	вольфрам	рений	осмий	иридий	платина							
7	Fr	Ra	Ac	Ku	[Th]	[Pa]	[U]							атомный номер		атомная масса	
	франций	радий	актиний	курчатовий	торий	протактиний	уран										
* л а н т а н о и д ы																	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
церий	празеодим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрий	тулий	иттербий	лютеций				
* а к т и н о и д ы																	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)				
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америгий	курий	берклий	калifornий	эйнштейний	фермий	менделевий	(нобелий)	(лоуренсский)				

АКТИНОИДНОЕ и лантаноидное сжатие

Таблица 6. Физические свойства актиния и актиноидов

Свойство	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	102	103
Плотность, г/см ³	10,07 11,10	11,72 13,87	15,37 18,11	19,07 19,40 18,06	20,48 17,70 18,04	19,86 13,65 17,13	13,71 19,26	13,51							
Температура, °C:															
плавления	1050	1705	1560	1132	639	639	1176	1340							
кипения	3300	3000— 4200		3318		3235	2880	3540							
Потенциал ионизации I, эВ			5,6	6,2	5,9	5,5	5,5	6,1	6,7	6,7	6,8	6,7	6,4	5,8	6
Ионный радиус, нм·10 ⁻²															
Me (VI)	—	—	—	8,3	8,2	8,1	8,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Me (V)	—	—	9,0	8,9	8,8	8,7	8,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Me (IV)	—	—	9,6	9,3	9,2	9,0	8,9	8,8	8,7	—	—	—	—	—	—
Me (III)	11,1	10,8	10,5	10,3	10,1	10,0	9,9	9,86	9,8	9,7	9,7	9,6	9,4	9,3	9,2
Me (II)	—	—	—	—	—	11,9	11,8	—	—	10,7	10,5	10,5	10,4	10,3	—
Сечение активации м ² ·10 ⁻²⁶	4,95 (²²⁷ Ac)	0,073 (²³² Th) 13,5 (²³³ Th)	2,0 (²³¹ Pa)	1,0 (²³⁵ U) 0,275 (²³⁸ U) 0,55 (²³⁸ U)	1,72 (²³⁷ Np)	4,25 (²³⁸ Pu) 3,85 (²³⁹ Pu) 4,60 (²⁴⁰ Pu) 0,55 (²⁴² Pu) 0,014 (²⁴⁴ Pu)	9,0 (²⁴¹ Am) 1,37 (²⁴³ Am)	0,25 (²⁴² Cm) 0,25 (²⁴⁴ Cm)	3,5 (²⁴⁰ Bk) 50 (²⁴⁴ Bk)	2,75 (²⁴⁹ Cf) 0,25 (²⁵² Cf)	2,40 (²⁵³ Es) 0,15 (²⁵⁴ Es) 0,40 (²⁵⁵ Es)	0,5 (²⁵⁶ Fm)			
Ионный радиус, нм·10 ⁻²	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Me (IV)	—	9,2	9,0	—	—	—	—	—	8,4	—	—	—	—	—	—
Me (III)	10,6	10,2	10,1	9,95	9,79	9,64	9,5	9,38	9,24	9,08	8,94	8,81	8,69	8,58	8,48
Me (II)	—	—	—	—	—	11,1	10,9	—	—	—	—	—	9,3	9,3	—



ЗАВИСИМОСТЬ констант устойчивости от порядкового номера

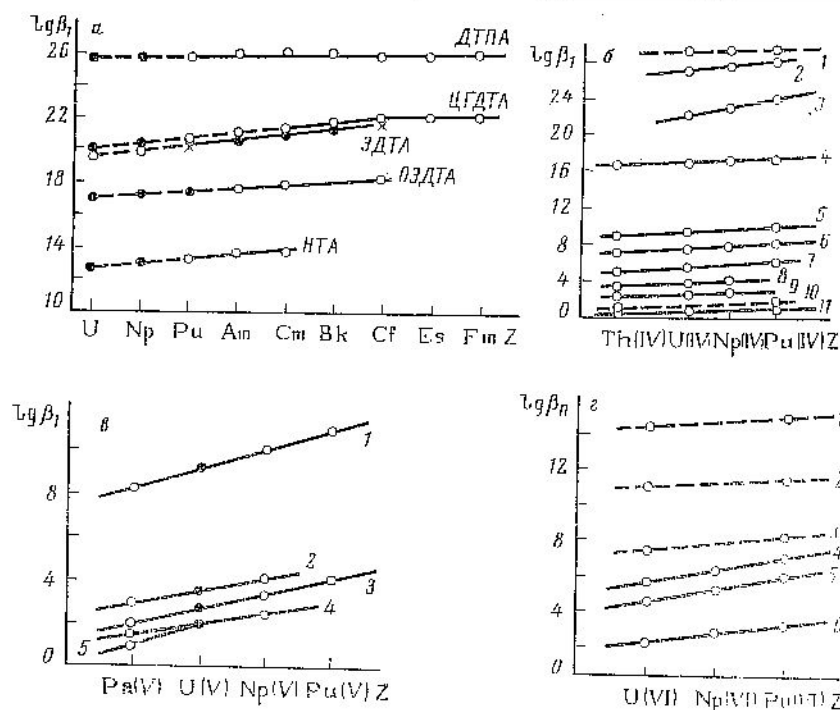


Рис. 15.3. Зависимость констант устойчивости комплексов актиноидов с анонами кислот от порядкового номера элемента;

а — $\lg \beta_1$ для Me^{3+} ; б — $\lg \beta_1$ для Me^{4+} : 1 — ЭДТА; 2 — $(C_2O_4^{2-})_4$; 3 — $(C_2O_4^{2-})_3$; 4 — $(C_2O_4^{2-})_2$; 5 — АсАс; 6 — $(C_2O_4^{2-})$; 7 — $(AcAc)_3$; 8 — $(SO_3^{2-})_3$; 9 — SO_3^{2-} ; 10 — NO_3^- ; 11 — $(NO_3^-)_3$; в — $\lg \beta_1$ для MeO_2^+ : 1 — ЭДТА; 2 — H_2Cit ; 3 — $HC_2O_4^-$; 4 — $Lact^-$; 5 — $HTart^-$; г — $\lg \beta_n$ для MeO_2^+ : 1 — $(CO_3^{2-})_2$; 2 — $(C_2O_4^{2-})_2$; 3 — PO_4^{3-} ; 4 — $(Ac^-)_3$; 5 — $(Ac^-)_2$; 6 — (Ac^-) .

МЕТОДЫ получения актиноидов

1. Основной источник получения **природных изотопов элементов от актиния до урана включительно** - руды, содержащие уран и торий
2. Две группы методов **искусственного получения** актиноидов:
 - (i) **реакторный метод**: облучение тория, урана и более тяжелых элементов **нейтронами**. Протекает многократно повторяющиеся реакции радиационного захвата ядром нейтрона (n, γ) с последующим β -распадом.

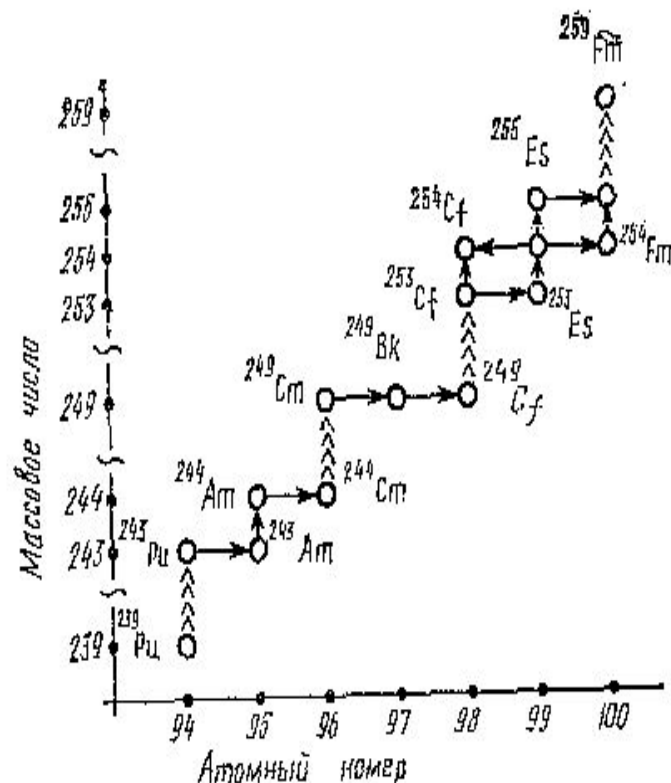


Рис. 32. Схема получения актиноидов реакторным методом

МЕТОДЫ получения актиноидов (продолжение)

Облучение нейтронами осуществляется в ядерных реакторах с высокой интенсивностью потока 10^{13} - 10^{15} нейтронов/(см² с) или в мощных кратковременных (импульсных) потоках нейтронов, возникающих при термоядерных взрывах. Получение трансурановых элементов в ядерном реакторе является единственным методом их промышленного производства. Могут быть получены **только изотопы с избытком нейтронов** С увеличением атомного номера и массового числа синтезируемого элемента резко уменьшается его выход. Самый тяжелый элемент, который может быть получен реакторным методом, **фермий**.

(ii) **ускорительный метод** - облучении урана и более тяжелых элементов заряженными частицами с использованием ускорителей различных типов. Использование в качестве бомбардирующих частиц ионов дейтерия и гелия позволяет получить элементы вплоть до Md. Самые тяжелые актиноиды получают по ядерным реакциям с тяжелыми ионами - многократно ионизированными атомами углерода, азота кислорода. Недостатком метода является крайне малый выход нового элемента (единицы— сотни атомов за час работы ускорителя).

Метод комплексообразовательной хроматографии

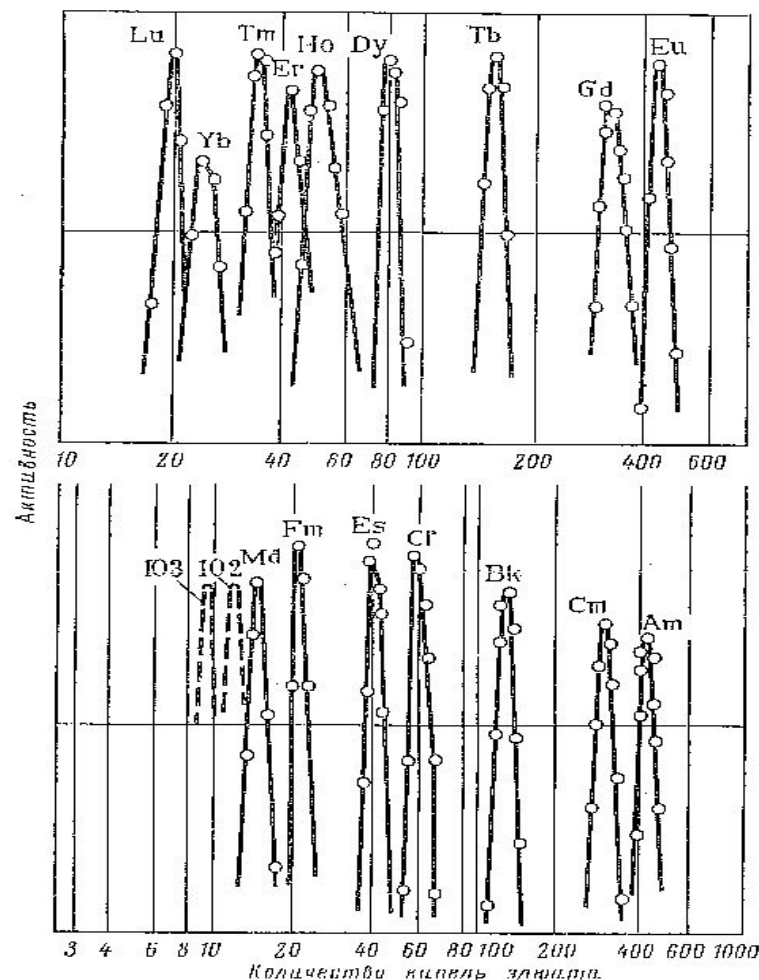


Рис. 15.5. Кривые вымывания трехзарядных ионов лантаноидов (верхние кривые) и соответствующих им гомологов актиноидов (нижние кривые) с катионита α -оксипутиратом аммония. Предсказанные положения кривых вымывания элементов с порядковыми номерами 102 и 103 обозначены пунктирными линиями (внизу).

ОБЩАЯ характеристика химических свойств актиноидов.

Актинοиды в растворах

Актинοиды в растворах

В растворах актиноиды образуют гидратированные ионы вида:

С.о. II: Me^{2+} (Cf – No)

С.о. III: Me^{3+} (Ac – Lr)

С.о. IV: Me^{4+} (Th, U-Cf; Am, Cm и Cf – только в виде комплексных ионов)

С.о. V: MeO_2^+ (U – Am) – «-ОИЛ»-ураноил, плутониоил

С.о. VI: MeO_2^{2+} (U – Am) - «-ИЛ» уранил, плутонил

С.о. VII: MeO_4^- или $(MeO_5 \cdot nH_2O)^{3-}$ (Np, Pu, Am?)

РАСТВОРИМОСТЬ соединений актиноидов

Катион	Анион								
	F ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	NO ₃	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	IO ₃ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻ + Na ⁺
Me ³⁺	нр	р	р	р	р	нр	нр	нр	—
Me ⁴⁺	нр	р	р	р	р	нр	нр	нр	—
MeO ₂ ⁺	р	р	р	р	р	—	нр	—	—
MeO ₂ ²⁺	р	р	р	р	р	—	—	—	нр

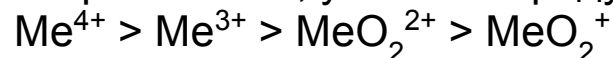
р — растворимы; нр — нерастворимы.

СКЛОННОСТЬ к гидролизу и комплексообразованию

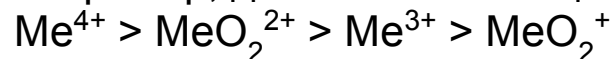
Склонность к гидролизу и комплексообразованию растет с ростом эффективного радиуса иона ($r_{\text{эфф}} = Z/r_{\text{ион}}$), и поэтому

1. для ионов актиноидов с одинаковым зарядом склонность к гидролизу и комплексообразованию *растет с ростом* порядкового номера, из-за «актиноидного сжатия»

2. для различных степеней окисления одного элемента склонность к гидролизу и комплексообразованию, убывает в ряду:

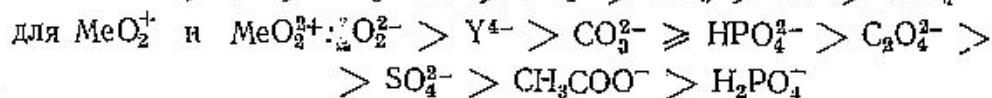
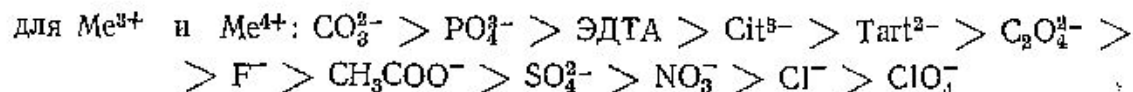


в некоторых случаях, например, для оксалат- и ацетат- ионов, в ряду:



3. для одного иона с различными лигандами, константы устойчивости тем выше, чем слабее кислота, соответствующая лиганду:

Константы устойчивости комплексных соединений актиноидов убывают в рядах*:



в соответствии с ростом силы соответствующих кислот.

ОБЩАЯ характеристика химических свойств актиноидов. Стандартные окислительные потенциалы

Таблица 15.5. Стандартные окислительные потенциалы актиноидов в 1 М HClO₄

Элемент	Окислительные потенциалы, В								
	III/0	III/II	IV/III	V/III	VI/III	V/IV	VI/IV	VI/V	VII/VI
Ac	(-2,6)	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	-1,90(IV)	—	-3,5*	—	—	—	—	—	—
Pa	-0,9(IV)	—	-2,0*	—	—	(-0,1)	—	—	—
U	-1,80	—	-0,631	—	—	0,58	0,32	0,063	—
Np	-1,83	—	0,155	0,477	0,677	0,739	0,938	1,137	2,04***
Pu	-2,03	—	0,982	1,096	1,023	1,170	1,043	0,916	2,31
Am	-2,32	-2,6*	2,0*	1,74	1,69	1,5*	—	1,60	2,51
Cm	—	-5,0*	3,1	—	—	—	—	—	—
Bk	—	-3,4*	1,56**	—	—	—	—	—	—
Cf	—	-1,6	3,3*	—	—	—	—	—	—
Es	—	-1,55	4,6*	—	—	—	—	—	—
Fm	—	-1,15	5,0*	—	—	—	—	—	—
Md	—	-0,2	5,2*	—	—	—	—	—	—
Jo (No)	—	1,45	6,3*	—	—	—	—	—	—

В скобках даны оценочные значения. * отмечены вычисленные величины, ** — в растворах 6 М HNO₃, *** — в растворах 1 М КОН.

Окислительно-восстановительные свойства актиноидов

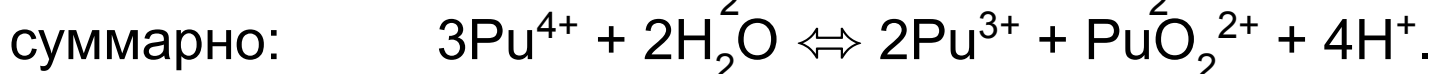
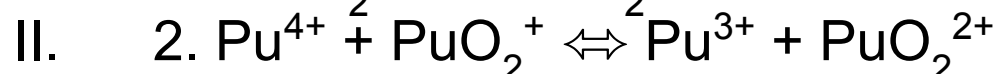
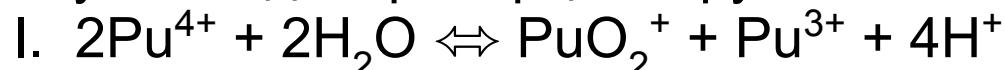
Чем более отрицательное значение имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем более устойчива **окисленная форма**.

Переходы $(+3) \rightleftharpoons (+4)$ и $(+5) \rightleftharpoons (+6)$ протекают легче, чем переходы $[(+3), (+4)] \rightleftharpoons [(+5), (+6)]$, поскольку не требуют структурной перестройки иона

РЕАКЦИИ диспропорционирования(1)

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ +4

Реакции диспропорционирования для актиноидов в степени окисления +4 известны для плутония и америция. В слабокислых растворах в отсутствие комплексообразующих веществ плутоний диспропорционирует по схеме:



Америций в степени окисления +4 очень неустойчив и быстро диспропорционирует по схеме



причем в присутствии SO_4^{2-} -ионов, играющих роль катализаторов, имеет место реакция



В присутствии комплексообразующих веществ устойчивость Pu(IV) и Am(IV) к диспропорционированию увеличивается.

РЕАКЦИИ диспропорционирования(2)

Степень окисления +5

В степени окисления +5 ураниды существуют в форме диоксионов состава MeO_2^+ . Наиболее устойчива эта степень окисления для нептуния, для которого диспропорционирование по схеме



протекает только в сильноокислых растворах.

U(V) в форме иона UO_2^+ устойчив в узком интервале кислотности при pH 2,5. Область существования этой формы для плутония несколько шире pH(2-6). В более кислых растворах U(V) и Pu(V) быстро диспропорционируют с образованием Me(IV) и Me(VI). Изучение реакций диспропорционирования Am(V) осложняется авторадиилизом, приводящим, в частности, к самовосстановлению Am(V) и Am(VI). Наблюдаемая реакция диспропорционирования Am(V) отвечает уравнению:



Образование Am^{3+} объясняется крайней неустойчивостью в водных растворах Am(IV).

РЕАКЦИИ диспропорционирования(3)

Степень окисления +6.

В степени окисления ураниды находятся в виде ионов MeO_2^{2+} .

Для урана эта степень окисления является наиболее устойчивой. Соединения нептуния и плутония могут быть получены при действии сильных окислителей на $Np(V)$ или $Pu(IV)$ и устойчивы в растворах хлорной и соляной кислот.

Для нептуния и америция в степени окисления +6 в сильнощелочных растворах ($c > 10$ моль/л) возможно протекание реакций диспропорционирования по схеме



Скорость реакции диспропорционирования очень велика. Это объясняется тем, что участвующие в реакции ионные формы не претерпевают серьезных структурных изменений в отличие от процессов диспропорционирования $Me(IV)$ и $Me(V)$, сопровождающихся образованием или разрушением «ильных» группировок.