

ХИМИЯ тория и протактиния

90

Th

232

Торий

Thorium

[Rn]

7s²

6d²

ТОРИЙ

Открыт в 1828 г. Берцелиусом.

Стабильных изотопов не имеет. Известно 24 изотопа с массовыми числами 213-236.

Наиболее долгоживущие изотопы:

^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет, α -излучатель), являющийся родоначальником радиоактивного семейства 4n.

^{230}Th (lo) ($T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$ лет, α -излучатель)

Природный торий состоит целиком из одного изотопа ^{232}Th . Его удельная радиоактивность 0.109 микрокюри/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа ^{220}Rn (торон).

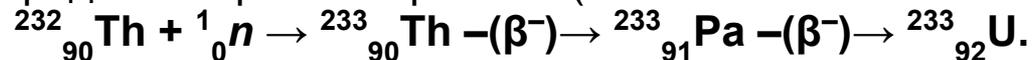
В природе в процессах распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th образуются еще 5 изотопов тория:

- 1) ^{227}Th (RdAc) (18.72 дн.) - из семейства 4n + 3 (^{235}U).
- 2) ^{228}Th ($^{228}\text{RdTh}$) (1.91года) – из семейства 4n (^{232}Th);
- 3) ^{230}Th (lo) (75.4 лет), - из семейства 4n + 2 (^{238}U);
- 4) ^{231}Th (UY_1) (1.063 дня) - из семейства 4n + 3 (^{235}U)
- 5) ^{234}Th (UX_1) (24.1 дня). - из семейства 4n + 2 (^{238}U)

Содержание тория в земной коре $8 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морях и океанах 10^{-9} г/л, он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах.

важнейший минерал – монацит (смешанный фосфат тория и РЗЭ). Из искусственно полученных изотопов наиболее устойчив ^{229}Th ($T_{1/2} = 7340$ лет)

Важнейший искусственный изотоп - ^{233}Th ($T_{1/2} = 21.83$ мин), при β -распаде которого образуется ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ дн.) и далее ^{233}U – ядерное горючее. ^{233}Th получается при облучении природного тория нейтронами (**ТОРИЕВЫЙ топливный цикл**):



СЕМЕЙСТВО ТОРИЯ 4n

${}_{90}\text{Th}$	${}^{232}\text{Th}$ 1,41 · 10 ¹⁰ лет		${}^{232}\text{Th}$, RdTh 1,910 года	
${}_{89}\text{Ac}$		${}^{228}\text{Ac}$, MsThII 6,13 ч	β	
${}_{88}\text{Ra}$	${}^{228}\text{Ra}$, MsThI 6,7 года	β	${}^{224}\text{Ra}$, ThX 3,64 дня	
${}_{87}\text{Fr}$			α	
${}_{86}\text{Rn}$			${}^{220}\text{Rn}$, Tn 54,5 с	
${}_{85}\text{At}$			α	
${}_{84}\text{Po}$			${}^{216}\text{Po}$, ThA 0,158 с	${}^{212}\text{Po}$, ThC' 3,0 · 10 ⁻⁷ с
${}_{83}\text{Bi}$			α - 100%	${}^{212}\text{Bi}$, ThC 60,6 мин
${}_{82}\text{Pb}$			${}^{212}\text{Pb}$, ThB 10,64 ч	β - 64,0%
${}_{81}\text{Tl}$			α - 36,0%	${}^{208}\text{Pb}$, ThD стабильный
			${}^{208}\text{Tl}$, ThC'' 3,1 мин	β

Родоначальники естественных радиоактивных семейств

Ряд	Родоначальник семейства	Период полураспада, лет	Ряд	Родоначальник семейства	Период полураспада, лет
$A=4n$	Торий-232	$1,4 \times 10^{10}$	$A=4n+3$	Уран-235	$7,13 \times 10^8$
$A=4n+2$	Уран-238	$4,51 \times 10^9$	$A=4n+1$	Нептуний-232	$2,2 \times 10^6$

Самый большой период полураспада у тория (14 млрд. лет), поэтому он со времени аккреции Земли сохранился почти полностью. Уран-238 распался в значительной степени, распалась подавляющая часть урана-235, а изотоп нептуния-232 распался весь. По этой причине в земной коре много тория (почти в 20 раз больше урана), а урана-235 в 140 раз меньше, чем урана-238. Поскольку родоначальник четвертого семейства (нептуний) со времени аккреции Земли весь распался, то в горных породах его почти нет. В ничтожных количес-

Семейства урана-радия и тория являются активными гамма-излучателями по сравнению с семейством актиния, мощность дозы гамма-излучения которого весьма невелика.

Таким образом, в радиоактивных семействах имеются альфа-бета- и гамма-излучатели, причем мощность дозы каждого излучения в разных семействах неодинакова. Общее число излучателей того или иного рода для разных семейств приведено в таблице 5.

Таблица 5

Количество излучателей естественных рядов

Название ряда	Альфа-излучатели		Бета-излучатели		Гамма-излучатели	
	Общее количество	Количество важных	Общее количество	Количество важных	Общее количество	Количество важных
Урана-радия	13	8	10	4	11	3
Актиния	10	7	7	2	6	–
Тория	8	7	6	4	6	2

Ряд тория содержит 12 радионуклидов и один стабильный изотоп свинец-208. Главными альфа-излучателями здесь являются: торий-232, торий-228, радий-224, радон-220, полоний-216, висмут-212 и полоний-212.

К основным бета-излучателям в ториевом ряду относятся: актиний-228, свинец-212, висмут-212 и таллий-208.

Основной вклад в гамма-излучение ряда тория вносят продукты распада тория-228 (полоний-216, свинец-212, висмут-212 и таллий-208). Их доля – 60,2% всей интенсивности гамма-квантов. Остальная мощность гамма-излучения (39,8%) принадлежит продукту распада радия-228 (актинию-228). Доля остальных гамма-излучателей в общей мощности гамма-излучения ничтожна.

ОБЩАЯ характеристика химических свойств тория

- Конфигурация внешних. электронных оболочек атома тория $5f^1 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ или $6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$. Наиболее устойчивая степень окисления +4, реже +2 и +3 (степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах $\text{Th}\Gamma_3$ и $\text{Th}\Gamma_2$ (где Γ — Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе). Электроотрицательность по Полингу 1,11; атомный радиус 0,1798 нм, ионный радиус Th^{4+} 0,0984 нм.
- Характерна двойственность химических свойств: с одной стороны Th, является аналогом церия, а с другой — циркония и гафния. Это объясняется близостью электронных $5f$ и $6d$ уровней.
- Изучение химических свойств тория осуществляется методами классической химии (не микрохимии).

Содержание тория в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ вес.%, примерно столько же, сколько свинца. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием. Основными промышленными минералами тория являются монацит $(Ce, La, Th \dots)PO_4$, торит $ThSiO_4$ и торианит $(Th, U)O_2$. Торит очень богат торием, но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит $(Th, U)O_2$, содержащий от 45 до 93% ThO_2 . Важный минерал тория - монацитовый песок. В общем виде его формулу записываю в виде $(Ce, Th)PO_4$, но он содержит кроме церия еще лантан, празеодим, неодим и другие редкие земли, а также - уран. Тория в монаците - от 2.5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи есть в Бразилии, Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала - на юге Африки.

- НРБ 99/2009
- 5.3.4. Эффективная удельная активность ($A_{\text{эфф}}$) природных радионуклидов в строительных материалах (щебень, гравий, песок, бутовый и пиленный камень, цементное и кирпичное сырье и пр.), добываемых на их месторождениях или являющихся побочным продуктом промышленности, а также отходы промышленного производства, используемые для изготовления строительных материалов (золы, шлаки и пр.), и готовой продукции не должна превышать:
 - - для материалов, используемых в строящихся и реконструируемых жилых и общественных зданиях (I класс):
 - $A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,3A_{\text{Th}} + 0,09A_{\text{K}} \leq 370 \text{ Бк/кг}$,
 - где A_{Ra} и A_{Th} - удельные активности ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами уранового и ториевого рядов, A_{K} - удельная активность К-40 (Бк/кг);

СВОЙСТВА металлического тория

Торий—металл серебристого цвета, легко поддающийся механической обработке. Порошкообразный торий пирофорен на воздухе (поэтому его хранят под слоем керосина) и легко окисляется с поверхности. При высоких температурах металлический торий энергично взаимодействует с водородом, азотом, галогенами, серой, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Металлический торий растворим в концентрированных растворах HCl (6—12 моль/л) и HNO_3 (8—16 моль/л) в присутствии иона фтора (HF или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)

Основные свойства тория: плотность: 11.724 г/см³; температура плавления: 1750^oС; температура кипения: 4790 ^oС

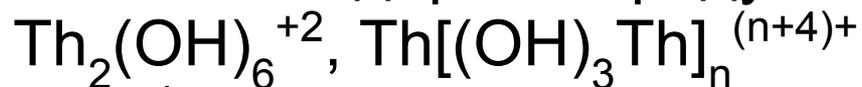
Торий по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости - свинец. В химическом отношении у тория много сходства с церием, а по структуре электронной оболочки атома - это равноправный член семейства актиноидов. Электронная конфигурация атома тория $6d^27s^2$ или $5f6d7s^2$. энергия ионизации (эВ): $Th^0 \rightarrow Th^+ \rightarrow Th^{2+} \rightarrow Th^{3+} \rightarrow Th^{4+}$ соответственно равны 6,95; 11,5; 20,0 и 28,7.

ОКИСЛЫ тория. Торий в растворе

Главный оксид – диоксид тория ThO_2 . Известен ThO . ThO_2 растворяется в серной кислоте. Не сплавляется с щелочью.

В растворе **единственная** степень окисления тория +4.

В слабокислых растворах $\text{Th}(+4)$ заметно гидролизуется с образованием как мооядерных $\text{Th}(\text{OH})_{4-n}$ (где $n = 1, 3$), так и полиядерных продуктов состава



Ион Th^{4+} обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами. Поэтому Th^{4+} является хорошим комплексообразователем.

Характерные координационные числа - 6, 8 и реже 10 и 12.

ThO_2 – основной оксид тория. Прокаленная ThO_2 почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Окись тория является довольно тугоплавкой субстанцией - ее температура плавления 3300°C - самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями. Это свойство когда-то рассматривалось для основного коммерческого использования тория как огнеупорной керамики - в основном в керамических деталях, огнеупорных литевых формах и тиглях. Но, выдерживая высочайшие температуры, окись тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их. Самое широкое применение окиси было в производстве газокалильных сеток для газовых фонарей.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроокиси $\text{Th}(\text{OH})_4$, причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроокиси 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Гидроокись тория отличается основным характером.

НЕРАСТВОРИМЫЕ соединения тория

(1)

Нерастворимыми солями тория являются фторид $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексафтороториат калия K_2ThF_6 , иодат $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$, оксикарбонат $\text{ThOCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, фосфаты $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфит $\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хроматы $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, молибдат $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ферроцианат $\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Фосфаты тория труднорастворимы в разбавленных кислотах. Иодат тория нерастворим в сильных кислотах. На этом свойстве основано отделение тория от редкоземельных элементов, иодаты которых растворимы в кислотах. При добавлении к кислым растворам, содержащим торий, перекиси водорода образуется мало-растворимая перекись тория, сходная с перекисью плутония, которой приписывают формулу Th_2O_7 . Однако она содержит в своем составе анион минеральной кислоты, и состав осадка зависит от условий осаждения.

НЕРАСТВОРИМЫЕ соединения тория

(2)

- гидроокись тория $\text{Th}(\text{OH})_x \text{A}_y^{a-}$ ($x+ay=4$), начинает осаждаться при $\text{pH}=3,5$ в то время как гидроокиси трехвалентных редких земель - лишь при $\text{pH} = 7...8$. (отделение от РЗЭ). При $\text{pH}>3,5$ в микроконцентрациях может образоваться коллоидная гидроокись тория. Гидроокись тория растворима в разбавленных кислотах, оксалате аммония, щелочных карбонатах, цитрате натрия
- перекись тория $\text{ThO}_x \text{A}_y^{a-} \text{O}_z^{2-}$ ($x+ay+2z=4$), (иногда приписывают состав Th_2O_7), (отделение от РЗЭ), содержит анион, например, $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4$, растворима в кислотах **только** в присутствии окислителей или восстановителей.

Таблица 3.20

7 Некоторые соединения тория, осаждающиеся из водного раствора [107]

Реактант	Осаждающееся соединение	Растворимость в воде	Растворимость в других средах
OH^-	$\text{Th}(\text{OH})_4$	Малорастворимо, $\text{ПР} = 10^{-39}$	Растворяется в кислотах, оксалате аммония, щелочных карбонатах, шпрате натрия и т. д.
H_2O_2	$\text{Th}(\text{OO})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Малорастворимо	Растворяется в концентрированных минеральных кислотах
F^-	$\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,17 м/л	Растворяется в кислом растворе NH_4NO_3
IO_3^-	$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	Малорастворимо	—
SO_4^{2-}	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	Несколько растворимо в избытке сульфата
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нерастворимо при кислотности ниже 4 н.; 70 мг/100 г в 3,2 н. H_2SO_4	Растворяется в оксалате аммония или калия
PO_4^{3-}	$\text{Th}_2(\text{PO}_4)_4$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \times$ $\times \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Малорастворимы	С трудом растворяются в концентрированной кислоте
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Th}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{OH})_2 \cdot \text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Нерастворимы	Растворяются в умеренно концентрированной кислоте
MoO_4^{2-}	$\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Малорастворимо	—

НЕРАСТВОРИМЫЕ соединения тория

(3)

- фторид тория $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексафториат калия K_2ThF_6 .
- иодат тория $\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, двойной иодат $\text{KIO}_3 \cdot 4\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ используется в аналитической химии тория
- карбонат тория $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – растворяется в избытке осадителя (карбонатах щелочных металлов и аммония) с образованием комплексных соединений $\text{Me}_{2n-4} [\text{Th}(\text{CO}_3)_n]$ $n=3,4,5$. При нагревании образуется нерастворимый оксикарбонат ThOCO_3 (**отделение тория от урана**)
- оксалат тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - растворяется в избытке осадителя (оксалатах щелочных металлов и аммония, но не в избытке щавелевой кислоты) с образованием комплексных соединений $\text{Me}_{2n-4} [\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]$ $n=3,4$
- фосфаты тория, сульфиты, хроматы, молибдаты, ферроцианиды, двойные сульфаты.

РАСТВОРИМЫЕ соединения тория

РАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: перхлораты, хлориды, нитраты, сульфаты, хлораты, броматы.

Представляют интерес комплексные соединения тория с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, цитратами и др. При этом с анионами Cl^- , ClO_3^- , и BrO_3^- торий образует только катионные комплексы состава $[\text{ThA}]^{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$. В присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов.

Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикомплексные соединения с такими реагентами, как ТТА, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами и др.

МЕТОДЫ определения тория

Используются гравиметрические, объемные, колориметрические и радиометрические методы.

Стандартным гравиметрическим методом является осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты с последующим прокаливанием до ThO_2 .

Объемные методы основаны на титровании трилоном-Б или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя.

Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы с использованием торона или *n*-арсоновой кислоты,

Непосредственное радиометрическое определение тория (^{232}Th) затруднено из-за его очень большого периода полураспада. В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия.

ПРИМЕНЕНИЕ тория

1. Торий как потенциальное ядерное горючее - **ТОРИЕВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ**
2. Диоксид тория как добавка в состав дуговых углей для увеличения яркости электрической дуги, используемой в прожекторах - идея «ауэровских колпачков» (газокалильных сеток для газовых фонарей) . Для тех, кто длительно работает в полевых условиях, в экспедициях, а также для туристов выпускают газовые баллончики с прикрепленной горелкой, поверх которой располагают «ауэровский» колпачок, прикрытый стеклянным плафоном. Подобные источники света намного экономичнее электрических светильников такой же яркости, использующих батареи или аккумуляторы.
3. Торий как **катализатор** - в процессах органического синтеза и крекинга нефти и при синтезе жидкого топлива из каменного угля
4. Торий как **легирующая добавка** в многокомпонентные сплавы на основе магния. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость этих легких сплавов.

ТОРИЕВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ (1)

Интерес к торию, как топливу для ядерных реакторов объясняется возможностью образования делящегося изотопа ^{233}U в результате захвата теплового нейтрона природным ^{232}Th . Как правило, отработавшее топливо перерабатывается с целью извлечения делящегося ^{233}U . В некоторых случаях ^{233}U сжигается на месте без переработки и производства нового топлива. Так как ^{233}U не существует в природе, топливный цикл может начаться лишь на делящихся изотопах ^{235}U или ^{239}Pu

ТОРИЕВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ (2)

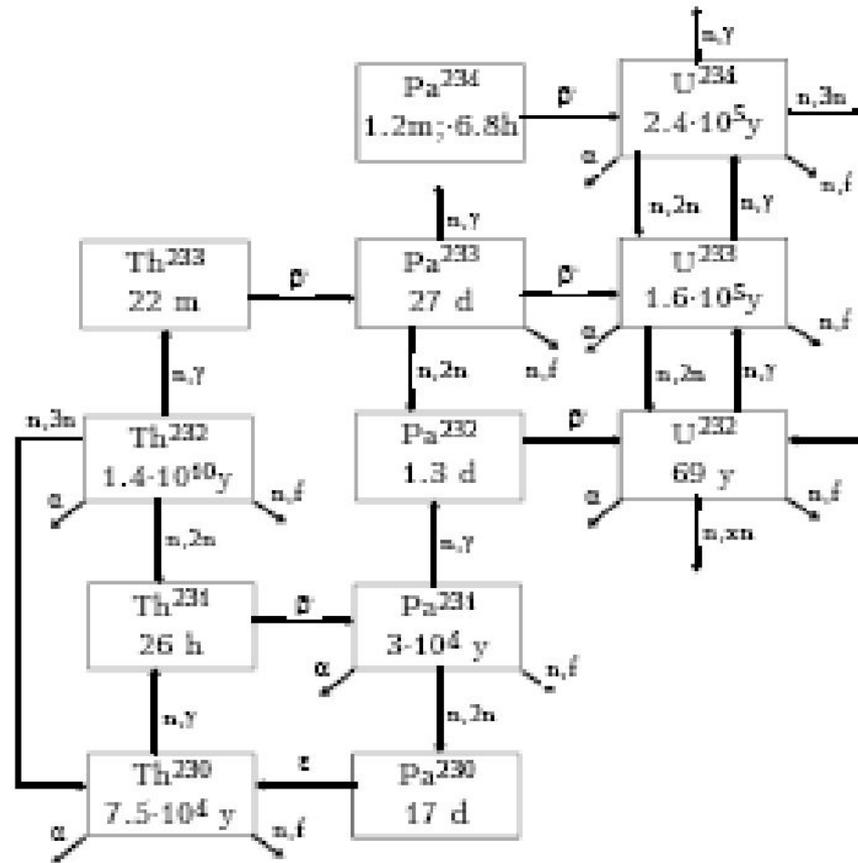
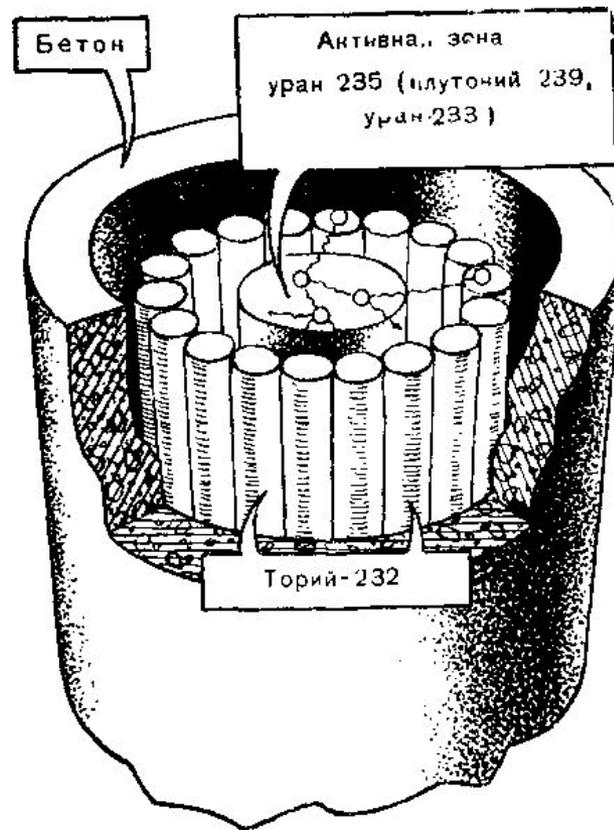


Рис. 1. Схема ядерных превращений в уран-ториевом топливном цикле.

ТОРИЕВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ (3)



По такой схеме можно превращать торий-232 в уран-233, используя ядерный реактор любого типа.

ТОРИЕВЫЙ топливный цикл (4)

преимущества

- отработавшие твэлы не нуждаются в радиохимической переработке, что значительно снижает риск загрязнения среды;
- снимается проблема накопления плутония, а, следовательно, и его распространения (в виде оружия);
- не требуется создавать новых реакторов, а достаточно модернизировать существующие под загрузку твэлы с новым топливом;
- ториевые реакторы обладают повышенной внутренней ядерной безопасностью. Сплавы тория с небольшими добавками оружейного урана и плутония в ядерном отношении безопасны и не требуют специальных мер при хранении. Они опасны только в радиационном отношении, однако это их свойство может служить дополнительной гарантией от хищения.

^{233}U - отличное ядерное горючее, поддерживающее цепное деление и имеющее некоторое преимущество перед ^{235}U : при делении его ядра выделяется больше нейтронов. Каждый нейтрон, поглощенный ядром ^{239}Pu или ^{235}U , дает 2.03 - 2.08 новых нейтронов, а ^{233}U - намного больше - 2.37.

С точки зрения ядерной индустрии, преимущество тория перед ураном заключается в высокой температуре плавления и отсутствии фазовых превращений до 1400°C . ^{233}U отличается высоким значением коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов, обеспечивающим высокую степень их использования в ядерных реакторах. К недостаткам тория относится необходимость добавления к нему делящихся материалов для осуществления ядерной реакции.

ТОРИЕВЫЙ топливный цикл (4)

недостатки

- ториевый цикл, в целом, дороже уранового.
- исходные ториевые ТВЭЛы обладают высокой гамма-радиоактивностью, что затрудняет обращение с ними.
- топливо из тория и образующегося урана-233 характеризуется жестким γ -излучением энергии 2.6 Мэв, источником которого является ^{208}Tl , образующийся при радиоактивном распаде ^{232}U , образовавшегося из ^{233}U в результате $(n, 2n)$ реакции. Жёсткое γ -излучение обуславливает необходимость дистанционного управления всеми операциями топливного цикла из операторского помещения, обеспеченного защитным экраном, что увеличивает затраты ториевого цикла по сравнению с урановым топливным циклом.

ПРОТАКТИНИЙ (1/2)

1. Pa – один из немногих элементов, существование которых предсказано почти за полвека до его открытия (менделеевский экатантал).
2. Pa - вошел в историю науки как элемент, при изучении которого было открыто явление **ядерной изомерии** (Ган, 1921). ^{234}Pa имеет два изомера: большинство ядер (UX_2 , брeвий) испуская β -частицы с $T_{1/2} = 1,17$ мин., сразу же превращается в ^{234}U . Однако одно ядро из тысячи (точнее, 13 из 10 000), испустив γ -квант, превращается в новое ядро, тоже β -активное, но отличающееся от прочих ядер ^{234}Pa более низким уровнем энергии. Такое ядро более стабильно, и имеет $T_{1/2} = 6,7$ часа (UZ)
3. Pa – самый **неактинидный** актинидов. Элемент с двойственным химическим характером: в одном валентном состоянии, он подобен элементам V группы ниобию и танталу, а в другом – актиноидам.

ПРОТАКТИНИЙ (2/2)

4. Pa – один из немногих элементов, которые пока намного дороже золота

5. Pa – один из немногих элементов, которые пока не нашли существенного практического применения. Всего к 1988 г. выделено около 150 г Pa. ^{231}Pa -исходный нуклид для получения ^{232}U , который используют для изготовления атомных батарей. ^{233}Pa (γ -излучатель) применяют в научных исследованиях. ^{233}Pa ($T_{1/2}$ 27,4 сут) образуется при облучении Th нейтронами в ядерных реакторах (ториевый топливный цикл)

Pa (как самый долгоживущий изотоп - ^{231}Pa) открыли в 1918 О. Ган и Л. Майтнер в Германии и независимо от них - Ф. Содди и Дж. Кранстон в Великобритании.

Известно 20 изотопов Pa с массовыми числами 216-218, 222-238. 2 изотопа Pa встречаются в природе как члены радиоактивных семейств. Наиболее долгоживущий изотоп - ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,28 \cdot 10^4$ лет) входит в радиоактивный ряд ^{235}U . Содержание Pa в земной коре $1 \cdot 10^{-10}$ % по массе, в урановых рудах - $3 \cdot 10^{-7}$ частей на 1 часть U.

Открытие явления ядерной изомерии

^{92}U	^{238}U , UI $4,51 \cdot 10^9$ лет		^{234}U , UII $2,47 \cdot 10^5$ лет	$4n + 2$		
^{91}Pa		^{234}Pa , UX ₂ 1,14 мин	β^- - 99,87% ИП - 0,13%			
^{90}Th	^{234}Th , UX ₁ 24,1 дня	^{234}Pa , UZ 0,75 час				
^{89}Ac			^{230}Th , Io $8,0 \cdot 10^4$ лет			
^{88}Ra			^{226}Ra , Ra 1640 лет			
^{87}Fr						
^{86}Em			^{222}Em , Rn 3,823 дн.			
^{85}At					^{218}At 2 сек	

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.

Радиоактивен. Всего известно 12 изотопов. Наиболее устойчивый изотоп ^{231}Pa ($T = 32500$ лет) входит в радиоактивный ряд урана-235. В равновесии с 1 природного урана находится $3,7 \cdot 10^{-7}$ г протактиния. Назван от греческого *protos* – первый и *актиний* (^{227}Ac образуется при α -распаде ^{231}Pa). Распространенность в земной коре – $1 \cdot 10^{-10}\%$.

Структура электронной оболочки атома протактиния $5f^2 6d^1 7s^2$ или $5f^6 d^2 7s^2$.

Радиоактивные свойства некоторых изотопов протактиния:

Массовое число	Период полураспада	Тип распада
224	0,6 сек	α
225	2,0 сек	α
226	1,8 сек	α
227	38,3 мин.	α (15%), электронный захват (85%)
228	22 час.	α (2%), электронный захват (98%)
229	1,4 дня	α (0,25%), электронный захват (99%)
230	17 дней	β^- (10%), электронный захват (90%), α (0,003%), β^+ (0,03%)
231	32480±260 лет	α
232	1,31 дня	β^-
233	27,4 дня	β^-
234 ^M (UX ₂)	1,18 мин.	β^-
234 (UZ)	6,7 час.	β^-
235	23,7 мин.	β^-
236	12,5 мин.	β^-
237	10,5 мин (?) / 39 мин.	β^-

ОБЩАЯ характеристика химических свойств протактиния

Конфигурация внешних электронных оболочек атома

$5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$, степени окисления: **+5 - наиболее устойчивая**, +4 – менее устойчивая; +3, +2 - редко; атомный радиус 0,163 нм, ионные радиусы для Pa^{4+} 0,0944 нм, Pa^{5+} 0,090 нм.

Изучение химии протактиния

осуществлялось в основном методами классической химии с использованием его долгоживущего изотопа ^{231}Pa .

Двойственность химических свойств Pa

С одной стороны Pa, является аналогом Nb и Ta: образует окисел, аналогичный пятиокисям Ta и Nb, большинство достоверно изученных соединений пятивалентного Pa – галогениды, оксигалогениды, фторпротактинаты, подобны соответствующим соединениям Ta), в некоторых случаях наблюдается аналогия Pa с Zr, Hf и Ti

С другой стороны, Pa проявляет свойства, подобные свойствам лантаноидам. В частности, соединения четырехвалентного протактиния, которые получают с помощью восстановителей в атмосфере водорода или инертного газа, соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантаноидов и актиноидов в четырехвалентном состоянии.

СВОЙСТВА металлического протактиния

Протактиний — блестящий металл светло-серого цвета, покрывающийся на воздухе тонкой пленкой оксида. По твердости протактиний близок к урану. Интересным свойством протактиния является его сверхпроводимость при 2К. Металлический Ра легко реагирует при нагревании с водородом, образуя гидрид PaH_3 , изоструктурный с UH_3 .

В своих соединениях протактиний проявляет валентность +3, +4, +5. Существование 3-валентного протактиния в растворах не доказано. По своим химическим свойствам протактиний является аналогом, с одной стороны, Ta и Nb, а с другой Ti Zr и лантанидов. До сих пор известно немного соединений протактиния, состав которых установлен точно. Тому есть причины, и главная из них – склонность очень многих соединений элемента №91 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, если можно так выразиться, самый неактиноидный актиноид.

Протактиний весьма плохо следует правилам, принятым в актиноидном семействе. Если для большинства этих элементов наиболее характерна валентность 3+, то протактиний чаще всего пентавалентен, а в трехвалентном состоянии до сих пор не получен. Известны, правда, соединения

Pa в степени окисления +5 (1)

Получено большое число различных соединений протактиния (+5) в весомых количествах. К ним относятся оксид Pa_2O_5 , гидроксид $\text{Pa}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ и пероксид $\text{Pa}_2\text{O}_9 \times 3\text{H}_2\text{O}$, галогениды и оксигалогениды состава $\text{Pa}\Gamma_5$ и $\text{Pa}_2\text{O}\Gamma_3$, Главный оксид – Pa_2O_5 . PaO_2 получают либо восстановлением Pa_2O_5 , либо осаждением щелочами из растворов соединений Pa(IV)

Протактиний в степени окисления +5 в большей мере является аналогом тантала и ниобия, чем соседних актиноидов (U, Np, Pu).

В водных растворах для Pa(V) характерна очень большая склонность к гидролизу и полимеризации с образованием коллоидных форм. В ионной и молекулярной формах Pa(V) существует только в концентрированных растворах (>3 моль/л) сильных минеральных кислот или в растворах, содержащих комплексообразующие агенты.

Характерно многообразие химических форм (оксо-, гидроксо- и аква-ионов) в зависимости от концентрации протактиния, состава и *возраста* раствора (типа оксогидроксоионов $[\text{PaO}_x(\text{OH})_y]^{5-(2x+y)}$). В растворах большинства кислот (кроме хлорной) в состав иона входит анион кислоты $[\text{Pa}(\text{OH})_x \text{A}_y]^{5-(x+y)}$;

Pa в степени окисления +5 (2)

Принято считать, что **линейные диоксикатионы** PaO_2^- , подобные «-ноиловым» диоксикатионам урана и уранидов в растворах Pa(V) **не образуются**

Устойчивость комплексных соединений, образуемых Pa(V) с неорганическими лигандами, возрастает в ряду $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^- < \text{F}^-$. Pa(V) проявляет в этих соединениях координационные числа 6, 7, 8. В избытке анионов Cl^- , F^- , NO_3^- легко образуются анионные комплексы $[\text{PaA}_6]^-$ $[\text{PaA}_7]^{2-}$ $[\text{PaA}_8]^{3-}$. Известны комплексные соединения Pa(V) анионного типа с органическими кислотами (щавелевой, лимонной и др.) и хелатообразующими реагентами (ТТА, ЭДТА)

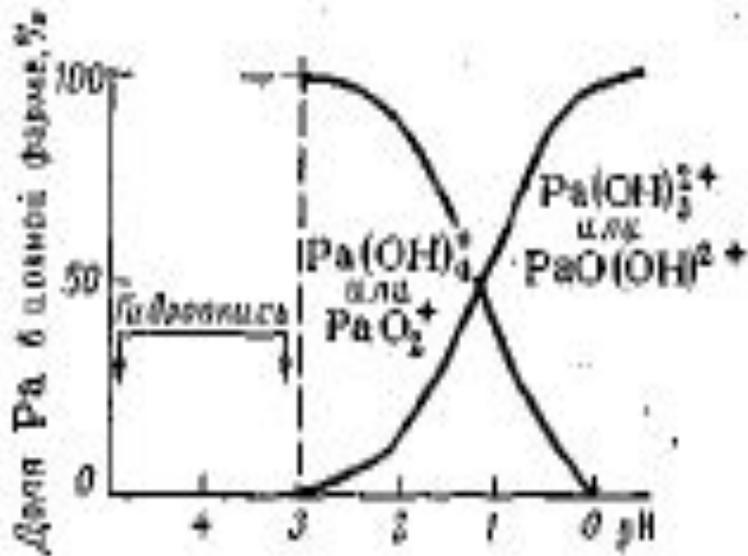


Рис. 13.3. Ионные формы Pa^V в растворах HClO₄.

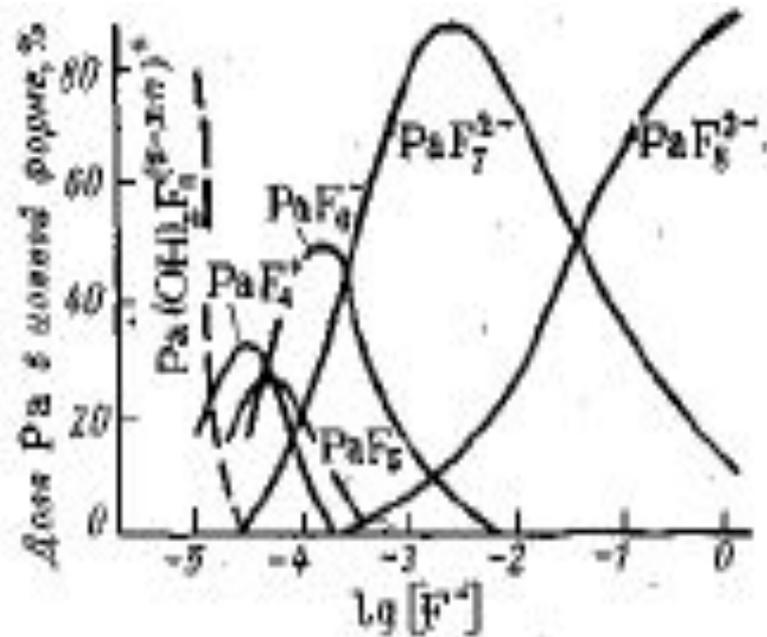


Рис. 13.4. Ионные формы Pa^V во фторидных растворах.

Pa в степени окисления +4

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.

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 в степени окисления +4

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 $\text{PaO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, галогениды $\text{Pa}\Gamma_4$ (где Γ - Cl, F), соли некоторых других кислот, а также комплексы анионного типа с F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , 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 Pa в степенях окисления +3 и +2 (Pa_2O_3 , PaO , PaH_3) получены методами сухой химии. Степень окисления +3 идентифицирована также полярографическим методом.

МЕТОДЫ выделения протактиния

Основными методами выделения протактиния являются: соосаждение, экстракция и хроматография.

Наилучшими носителями для выделения протактиния из сильноокислых растворов служат фосфат циркония и гидроксид Mn (IV).

Для отделения протактиния от урана и тория может быть использована экстракция ТБФ, при которой в органическую фазу переходят уран и протактиний. Селективную реэкстракцию Pa осуществляют 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 Pa с анионита осуществляют раствором HCl (с > 4 моль/л), содержащим HF.

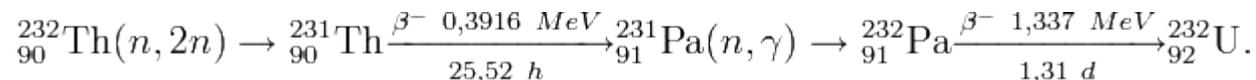
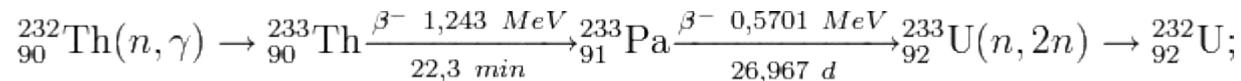
МЕТОДЫ определения протактиния

Применение протактиния

Наиболее простым методом количественного определения протактиния является радиометрический метод. При этом ^{231}Pa в субмикро количествах удобно определять путем регистрации как γ -, так и α -излучения после его выделения в радиохимически чистом виде. 10^{-4} — $10^{-5}\%$ Pa можно определять без предварительного выделения. 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 $^{232}\text{Pa} - ^{232}\text{U}$.

Изотопы Pa **применяется** как источник получения ^{232}U по ядерным реакциям:



^{233}Pa представляет интерес как материнское вещество ^{233}U , используемого в качестве ядерного топлива (ториевый топливный цикл).

Токсичность Pa примерно в 250 миллионов раз превышает токсичность синильной кислоты (из сравнения ПДК этих веществ в воздухе).

Применение протактиния

- из протактиния-231 сравнительно несложно (при облучении нейтронами) получить искусственный изотоп урана с массовым числом 232. Элемент, порожденный ураном, сам порождает уран. **А уран-232 – перспективный альфа-излучатель, способный конкурировать с плутонием-238 и полонием-210, используемыми в земной и космической технике в качестве автономные источников энергии.** Подсчитано, что удельное энерговыделение урана-232 примерно в девять раз больше, чем у плутония-238, а периоды полураспада этих изотопов близки. Уже поэтому нельзя считать бесперспективным протактиний, ибо простейший путь к урану-232 лежит через протактиний-231.