



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна
Кафедра прикладної хімії

Основи радіохімії та радіоекології

Тема 10

ХІМІЯ РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

доц. А.П. Краснопьорова

2023

Періодична система Д.І. Менделєєва

періоди	Ряди	групи елементів												
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
I	1	H 1 1,00795 водень	Періодична система хімічних елементів							2 He 4,002602 гелій				
II	2	Li 3 6,9412 літій	Be 4 9,01218 берилій	B 5 10,812 бор	C 6 12,0108 вуглець	N 7 14,0067 азот	O 8 15,9994 кисень	F 9 18,99840 фтор	10 Ne 20,179 неон					
III	3	Na 11 22,98977 натрій	Mg 12 24,305 магній	Al 13 26,98154 алюміній	Si 14 28,086 кремній	P 15 30,97376 фосфор	S 16 32,06 сірка	Cl 17 35,453 хлор	18 Ar 39,948 аргон					
IV	4	K 19 39,0983 калій	Ca 20 40,08 кальцій	Sc 21 44,9559 скандій	Ti 22 47,90 титан	V 23 50,9415 ванадій	Cr 24 51,996 хром	Mn 25 54,9380 марганець	Fe 26 55,847 залізо	Co 27 58,9332 кобальт	Ni 28 58,70 нікель			
		Cu 29 63,546 мідь	Zn 30 65,38 цинк	Ga 31 69,72 галій	Ge 32 72,59 германій	As 33 74,9216 миш'як	Se 34 78,96 селен	Br 35 79,904 бром	36 Kr 83,80 криптон					
V	5	Rb 37 85,4678 рубідій	Sr 38 87,62 стронцій	Y 39 88,9059 ітрій	Zr 40 91,22 цирконій	Nb 41 92,9064 ніобій	Mo 42 95,94 молібден	Tc 43 98,9062 технецій	Ru 44 101,07 рутений	Rh 45 102,9055 родій	Pd 46 106,4 паладій			
		Ag 47 107,868 срібло	Cd 48 112,41 кадмій	In 49 114,82 індій	Sn 50 118,69 олово	Sb 51 121,75 сурма	Te 52 127,60 телур	I 53 126,9045 йод	54 Xe 131,30 ксенон					
VI	6	Cs 55 132,9054 цезій	Ba 56 137,33 барій	La 57 138,9 лантан х	Hf 72 178,49 гафній	Ta 73 180,9479 тантал	W 74 183,85 вольфрам	Re 75 186,207 реній	Os 76 190,2 осмій	Ir 77 192,22 іридій	Pt 78 195,09 платина			
		Au 79 196,9665 золото	Hg 80 200,59 ртуть	Tl 81 204,37 талій	Pb 82 207,2 свинець	Bi 83 208,9 вісмут	Po 84 209 полоній	At 85 210 астат	86 Rn 222 радон					
VII	7	Fr 87 223 францій	Ra 88 226,0 радій	Ac 89 227 актиній хх	Rf 104 261 резерфордій	Db 105 262 дубній	Sg 106 266 сиборгій	Bh 107 269 борій	Hs 108 269 гасій	Mt 109 268 мейтнерій	Ds 110 271 дармштадтій			
		Rg 111 272 рентгеній	Cn 112 285 коперницій	Nh 113 284 Ніхоній	Fl 114 289 Флеревій	Mc 115 288 Московій	Lv 116 293 ліверморій	Ts 117 294 Теннессін	Og 118 294 Оганессон	?		?		
La 57 138,9 лантан	Ce 58 140,1 церій	Pr 59 140,9 празеодім	Nd 60 144,2 неодім	Pm 61 145 прометій	Sm 62 150,4 самарій	Eu 63 151,9 европій	Gd 64 157,3 гадоліній	Tb 65 158,9 тербій	Dy 66 162,5 диспрозій	Ho 67 164,9 гольмій	Er 68 167,3 ербій	Tm 69 168,9 тулій	Yb 70 173,0 ітербій	Lu 71 174,9 лютецій
Ac 89 227 актиній	Th 90 232,0 торій	Pa 91 231,0 протактиній	U 92 238,0 уран	Np 93 237 нептуній	Pu 94 244 плутоній	Am 95 243 америцій	Cm 96 247 кюрій	Bk 97 247 берклій	Cf 98 251 каліфорній	Es 99 252 Ейнштейній	Fm 100 257 фермій	Md 101 258 менделевій	No 102 259 нобелій	Lr 103 262 лоуренсій

РАДІОАКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Радіоактивними називаються хімічні елементи, всі ізотопи яких є радіоактивними.

В даний час можна отримати радіоактивні ізотопи практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва, але такі елементи неприйнятно називати радіоактивними.

Вісмут є останнім стабільним елементом у Періодичній системі Д.І. Менделєєва, оскільки для нього досягається граничне співвідношення числа нейтронів і протонів ($N/Z = 126/83 = 1,518$, що забезпечує стабільність його ядра.

У елементів з $Z > 83$ число нейтронів занадто велике і починає позначатися нестабільність самого нейтрону.

РАДІОАКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Лише два елементи – технецій (№ 43) та прометій(№ 61) – не підкоряються цьому правилу.

Нестабільність цих елементів пов'язана з іншими обставинами.

Відсутність у природі технеція та прометія та всіх елементів після урану пов'язані з двома причинами.

По-перше, їх періоди напіврозпаду менші, ніж вік Землі.

Так як ці елементи не є членами природних радіоактивних рядів, їх запас не поновлюється за рахунок радіоактивної рівноваги.

По-друге, відсутність стабільних ізотопів у технеція(№ 43) та прометія (№ 61) обумовлена квантово-механічними правилами відбору

Схема опису радіоактивних елементів

Радіоактивні елементи ділять на дві групи - природні та штучні.

До природних радіоактивних елементів відносяться елементи з порядковими номерами від 84 до 92: уран, торій та продукти їх розпаду, полоній, аstat, радон, францій, радій, актиній та протактиній.

До штучних елементів відносять технецій, прометій і так звані трансуранові елементи з порядковими номерами від 93 до 118

Опис радіоактивних елементів зазвичай проводиться за такою схемою:

Положення у Періодичній системі:

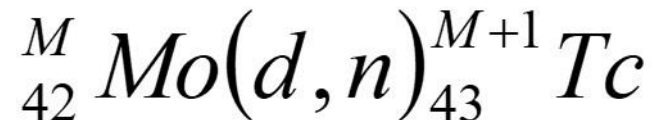
- Історія відкриття, отримання;
- Фізичні властивості;
- Хімічні властивості;
- Методи виділення;
- Методы визначення;
- Використання.

Технецій (екамарганець) ($_{43}\text{Tc}$)

Технецій, атомний номер 43 (символ Tc) хімічний елемент VII групи елементів Періодичної системи Д.І.Менделєєва.

Відкриття та отримання технецію.

Вперше технецій отримали італійські вчені в 1937 р. Еміліо Сегре та Карло Пер'є (Палермо, Італія) на циклотроні Каліфорнійського університету (Берклі) бомбардуванням молібдену ядрами важкого водню (дейтронами):



Синтез ізотопів технеція

Згодом ізотопи технеція були одержані за реакціями:



Як специфічний носій в дослідях з хімічної ідентифікації технеція використовувалися солі ренію (перренати).

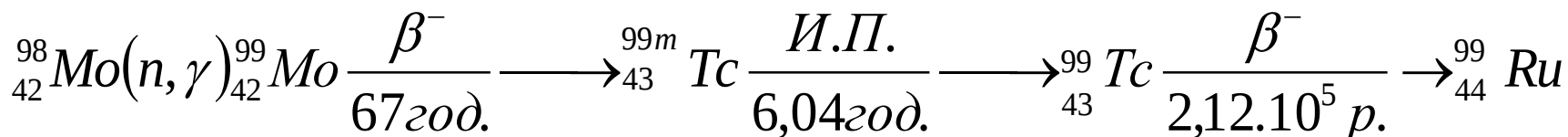
Синтез технеція-99 (^{99}Tc)

Відомо 20 ізотопів та ядерних ізомерів технеція з масовими числами від 92 до 107 і з періодами напіврозпаду від кількох секунд до $2 \cdot 10^6$ років.

Найбільш важливими з них є ізоотоп ^{99}Tc та його ядерний ізомер ^{99m}Tc .

Період напіврозпаду $^{99}_{43}\text{Tc}$ становить $2,12 \cdot 10^5$ років. Період напіврозпаду ^{99m}Tc становить 6,04 годин.

При двомісячному опроміненні 1г MoO в реакторі з щільністю потоку нейтронів $10^{14} \text{ н.см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ утворюється 10^{-15} мг технецію-99.



У реакторі потужністю близько 1000 МВт протягом року накопичується близько 9 кг технецію-99.

1. Фізико-хімічні властивості технеція

Технецій відноситься до підгрупи марганцю (Mn–Tc–Re) VII групи елементів Періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Елементарний технецій – метал сріблясто-коричневого кольору, який повільно тьмяніє на повітрі.

При низьких температурах технецій має надпровідність.

В основному стані атоми технеція мають електронну конфігурацію [Kr] 4d⁶5s¹ або [Kr] 4d⁵5s².

Хімічна активність елементів підгрупи марганцю зменшується в ряді:



За хімічними властивостями технецій ближче до ренію, ніж до марганцю.

Як і реній технецій утворює сполуки зі ступенями окиснення від –1 до +7.

Найбільш стійким та характерним ступенем окиснення технеція є +7.

2. Фізико-хімічні властивості технеція

У нижчих ступенях окислення технецій виявляє більшу подібність з марганцем, а вищої – з ренієм.

Для технеція (VII) відомі такі сполуки як оксид Tc_2O_7 , технецієва кислота HTcO_4 та її солі(пертехнати)

По силі технецієва кислота знаходиться в ряду:



Солі вказаних кислот ізоморфні.

В цьому ж ряду зменшується розчинність солей.

Тому для них характерно утворення важкорозчинних солей з катіонами: Cs^+ , TI^{3+} , $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}]^+$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]^+$.

Для інших ступенів окислення технеція характерні реакції гідролізу, комплексоутворення, які відіграють важливу роль у хімії цього елемента.

1. Методи відділення і розділення

Так як технецій міститься в продуктах поділу урану-235 та в молібденових мішенях, важливим завданням є відокремлення технеції від продуктів поділу і від молібдену.

За рівнем ефективності методи відділення та концентрування виділення технеція можна розташувати наступним чином:

екстракційні > іонообмінні > осадні > дистиляційні > електрохімічні.

1. Екстракційні методи засновані на екстракції технеції у формі TcO_4^- .

Найкращими екстрагентами з кислих середовищ є спирти, кетони, три-бутилфосфат, з лужних – циклічні аміни, четвертинні амонієві солі.

2. Іонообмінна хроматографія. Відділення технеція від урану та продуктів його поділу засноване на сорбції пертехнетат-іону сильноосновними аніонами. Осколкові елементи (Cs-137, Sr-90, РЗЕ тощо) не поглинаються аніонами.

Для хроматографічного відділення технеція від молібдену використовують різну сорбційну здатність молібдат- та пертехнетат-іонів з лужних розчинів.

2. Методи відділення і розділення технецію

3. Метод співосадження.

Для виділення технеції із суміші продуктів поділу та з молібденових мішеней використовуються методи співосаження з сульфідами важких металів і з важкорозчинними перренатами і перхлоратами.

4. Метод дистиляції.

Найбільш ефективним для відділення технецій від кілограмових кількостей MoO_3 є метод відгону технецію у вигляді Tc_2O_7 при 300°C .

5. Електрохімічні методи

Метод електрохімічного безструмового осадження технеція.

При взаємодії Zn, Cr або Sn з Tc в лужному розчині відбувається відновлення Tc(VII) до Tc(IV) з подальшою сорбцією TcO_2 на поверхні металу.

Електроліз. Метод заснований на селективному електролітичному відновленні технеція. За певних умов Tc(VII) відновлюється до TcO_2 і осідає на електродах, в той час як реній і молібден залишаються в розчині.

Безперервний електрофорез застосовується для розділення технеція та ренію на пористому наповнювачі.

Розділення відбувається завдяки різній рухливості комплексів технеція та ренію з тіомочевинною в кислому середовищі.

Застосування технецію

Застосування технецію обумовлено як його унікальними хімічними властивостями, так і сприятливими ядерно-фізичними характеристиками.

Найбільшого застосування отримали ізотопи ^{99}Tc та його ізомер $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

1. Невеликий період напіврозпаду $^{99\text{m}}\text{Tc}$. всього 6,04 год, мала енергія гамма-квантів (140 KeV) дозволяють використовувати його для діагностики онкологічних та кардіологічних захворювань.

Для отримання $\text{Tc-}^{99\text{m}}$ готують ізотопний генератор Mo-^{99} , який адсорбують з азотнокислого розчину на колонці з Al_2O_3 , з подальшим вимиванням технеція розведеною азотною кислотою.

$\text{Tc-}^{99\text{m}}$ застосовують у 80-85% діагностичних процедур. Тільки США кількість процедур із технецієм досягає 12 млн на рік.

Застосування технецію

2. Технецій являється перспективним матеріалом для антикорозійних покриттів у реакторобудуванні

Пертехнат-іон у кисневмісних середовищах при концентрації в кілька мг/дм³ є одним із найсильніших інгібіторів корозії для сталі.

3. ⁹⁹Tc застосовується як конструкційний матеріал для отримання надпровідних магнітів а також для виготовлення високотемпературних термопар.

4. Tc-99 використовують для приготування β-джерел, для радіографії та перевірки радіометричних і дозиметричних приладів

Прометій ($_{61}\text{Pm}$)

Прометій (лат. Prometium), Pm, радіоактивний хімічний елемент III групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 61 відноситься до лантаноїдів.

З 1917 р. по 1938 р. робилися безуспішні спроби виявити елемент з 61 у рудах рідкісноземельних елементів як супутника неодиму та самарію.

Відповідно до правила стійкості ядер (правило Маттауха) елемент з порядковим номером 61 не може мати стабільних ізотопів, елемент радіоактивний.

Синтез прометія

Вперше елемент із порядковим номером 61 було отримано 1938 г. М. Пулом та Л. Квілом на циклотроні в університеті штату Огайо опроміненням неодиму дейтронами:

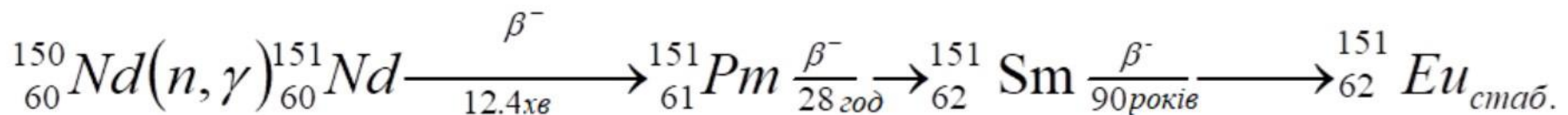
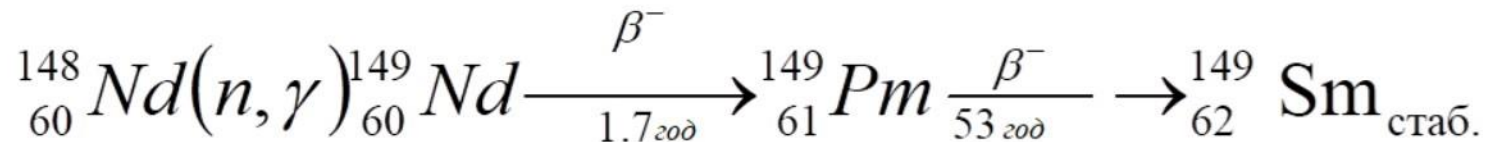
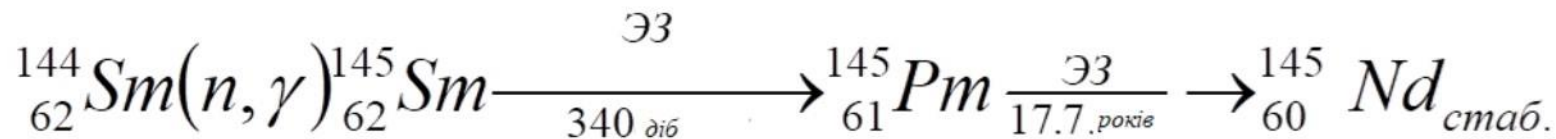


Елемент з порядковим номером 61 та періодом напіврозпаду 2,7 роки був виділений та ідентифікований з продуктів поділу урану-235 у 1947р. Дж. Маринським, Л. Гленденіном та Ч. Коріеллом методом іонообмінної хроматографії.

Синтез ізотопів прометія

Відома 22 ізотопа і ядерних ізомера прометія.

Ізотопи прометію з масовими числами 145, 149 і 151 отримують опроміненням Sm-144, Nd-148, Nd -150 нейтронами з наступним β -розпадом ізотопів самарію (електронне захоплення) та неодиму.



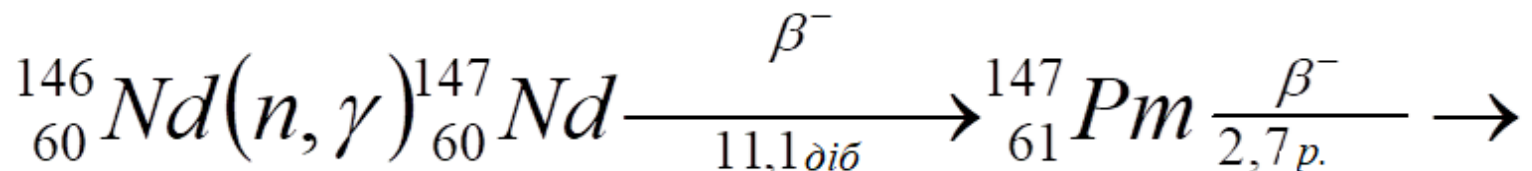
Одержання ізотопа прометія-147

Найбільш доступним, що має практичне застосування є ізоотп прометія-147 з періодом напіврозпаду-2,7 роки.

Основним джерелом отримання прометію-147 є поділ ядер урану-235.

У ядерному реакторі за добу утворюється 1 мг прометію-147, що дозволяє одержувати даний ізоотп у кілограмових кількостях.

Прометій-147 одержують також за реакцією:



1. Фізико-хімічні властивості прометію

Прометій є типовим лантаноїдом. Найближчі хімічні аналоги прометія – сусідні з ним лантаноїди – неодим та самарій.

Прометій метал, $T_{пл.} = 11680^{\circ}C$.

За хімічними властивостями прометій дуже схожий на неодимом та іншими лантаноїдами.

Відповідно до положення в періодичній системі єдиним стійким ступенем окиснення прометія є +3.

Відомі сполуки прометію: окис Pm_2O_3 , хлорид $PmCl_3$, має жовте забарвлення, нітрат $Pm(NO_3)_3$ **рожевого кольору**, а також оксалат.

2. Фізико-хімічні властивості прометію

Прометій, як і інші рідкісноземельні елементи, утворює комплексні сполуки з великою кількістю лігандів з координаційними числами 7, 8, 9 і 12.

Характер зв'язку елемент – ліганд переважно іонний.

У дуже розведених розчинах при $\text{pH} < 3$ прометій знаходиться в іонному стані.

При $\text{pH} > 3$ в результаті гідролізу починається утворення радіоколоїдів.

При $\text{pH} 6 - 7$ прометій сильно адсорбується на склі.

Методи відділення та розділення прометія

З опромінених матеріалів та продуктів поділу урану прометій виділяється з незрівнянно великими кількостями рідкісноземельних елементів, а в ряді випадків і з актиноїдами (америція, кюрія).

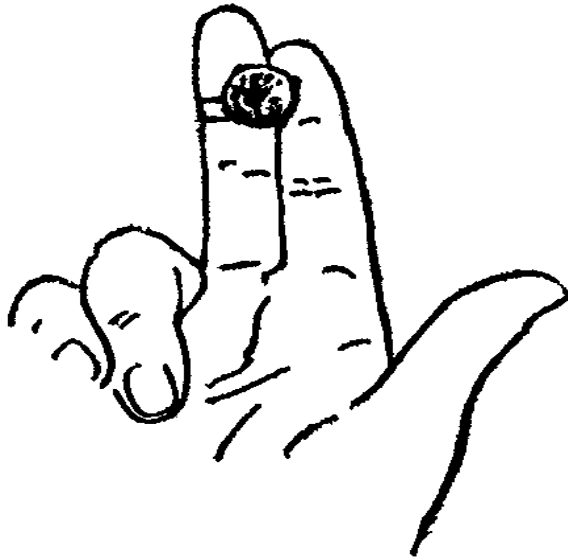
Відділення від актиноїдів є основним завданням при отриманні та аналізі прометію.

Найважливішими методами виділення прометію є іонообмінна хроматографія та екстракція.

Для виділення прометію використовуються також процеси співосадження, засновані на ізоморфізмі оксалатів та фторидів рідкісноземельних елементів. (специфічні носії).

Прометій відокремлюється від продуктів поділу адсорбційним співосадженням на оксидах і гідроксидах металів (неспецифічні Носії).

Застосування прометія



Прометій-147 використовується для виготовлення мініатюрних ізотопних джерел струму (атомних електричних батарей), у яких енергія β -випромінювання перетворюється на електричну. Такі джерела використовуються у космічних дослідженнях, у радіоізотопних стимуляторах серцевої діяльності, у слухових апаратах.

Як джерело β -випромінювання прометій використовується в приладах неруйнівного контролю для вимірювання товщини та щільності матеріалів невеликої товщини та для створення радіолюмінофорів.

Полоній ($_{84}\text{Po}$)

Полоній (лат. Polonium), Po, радіоактивний хімічний елемент VI групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 84.

Полоній – перший елемент, відкритий за радіоактивними властивостями П.Кюрі та М.Склодовської-Кюрі у 1910 р. та названий на честь Польщі (лат. Polonia) – батьківщини М.Склодовської-Кюрі.

Полоній один із перших радіоактивних елементів, застосованих у космічних дослідженнях.

Відомо 6 природних ізотопів, 20 штучних ізотопів та 9 ізомерів полонію з масовими числами від 192 до 218.

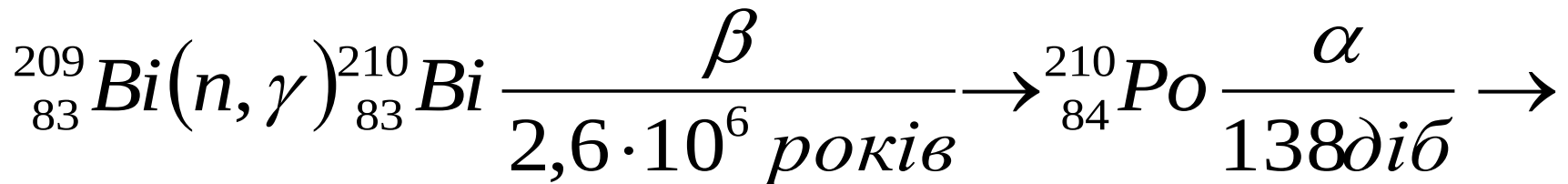
Одержання полонію-210

Найважливішим ізотопом полонію є полоній-210 – член природного радіоактивного ряду ^{238}U .

Полоній у природі дуже рідкісний, він існує лише як продукт радіоактивного розпаду урану-238 в уранових рудах.

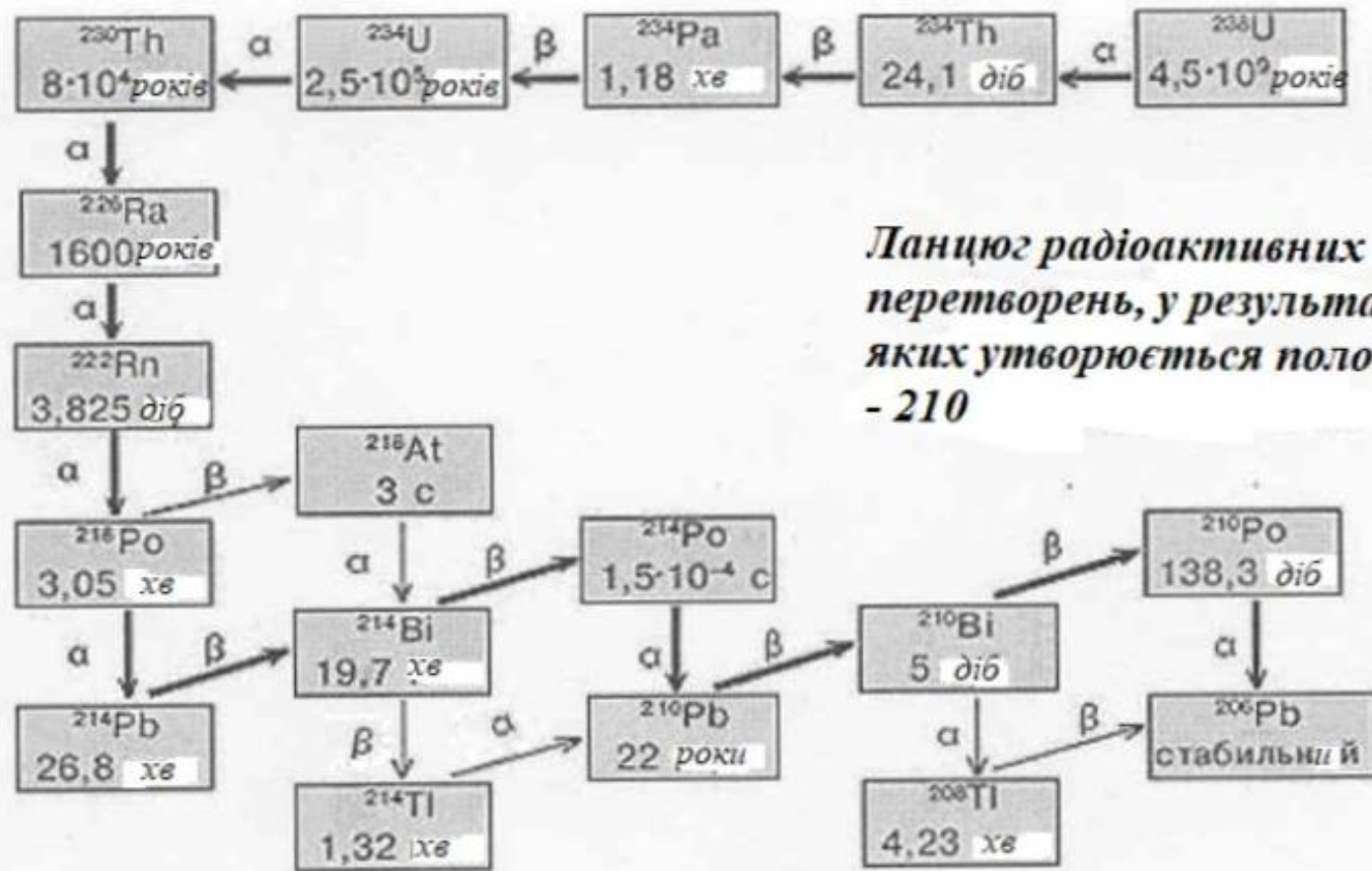
У 1910 р. М. Склодовська-Кюрі та П. Кюрі з великої кількості уранової руди отримали зразок, що містив 0,1мг полонію.

В даний час полоній-210 одержують в ядерному реакторі за реакцією:



Полоній-210

Найбільш важливим ізотопом полонію є полоній-210 – член природного радіоактивного ряду U-238.



Ланцюг радіоактивних перетворень, у результаті яких утворюється полоній - 210

Фізико-хімічні властивості полонія

Полоній – елемент головної підгрупи VI групи періодичної системи.

Фізичні та Хімічні властивості полонію досліджено за допомогою хімічних мікрометодів, оскільки дослідження з великими кількостями полонію ускладнені високою питомою радіоактивністю полонію (масова активність складає $1,7 \cdot 10^{14}$ Бк/г).

Полоній – сріблясто-сірий метал з жовтуватим відтінком, що нагадує телур і вісмут, у темряві світиться.

На повітрі він швидко окислюється з утворенням PoO_2 .

Полоній легкоплавкий і легколетючий елемент з температурою плавлення 254°C , кипіння 962°C .

У електрохімічному ряду полоній займає місце між телуром і сріблом.

Фізико-хімічні властивості полонія

За хімічними властивостями полоній подібний до телуру, і частково – до вісмуту.

Електронна конфігурація полонію в основному стані $4f^{14}5d^{10}6s^2$, тому ступені окиснення полонію можуть бути -2, +2, +4, +6.

Найбільш стійким ступенем окиснення полонію є +4.

Металевий полоній взаємодіє з азотною та соляною кислотами, із утворенням солей $PoCl_4$ і $Po(NO_3)_4$.

У водних розчинах полоній є найсильнішим колоїдоутворювачем.

В області $pH \geq 1$ всі солі та комплексні сполуки полонію гідролізовані та утворюють як істинні колоїди, так і псевдоколоїди та добре адсорбуються на склі та папері.

Полоній утворює ізоморфні кристали з телуратами свинцю та калію.

Методи відділення та розділенняу полонія

Специфічним носієм щодо поведінки мікрокількостей полонію є телур.

Для відокремлення полонію від компонентів активного осаду радону і від великих кількостей опроміненого вісмуту застосовують: екстракцію, електрохімічні методи, хроматографію та співосадження.

1. Співосадження. Відділення полонію від вісмуту здійснюється співосадженням з елементарним телуrom при їх спільному відновленні.

2. Безструмова осадження.

Відділення полонію від вісмуту здійснюється за допомогою безструмового осадження, використовуючи більш позитивне значення потенціалу виділення полонію в порівнянні зі свинцем, вісмутом та телуrom.

3. Екстракція із розплавленого вісмуту.

Технологічним способом вилучення полонію з опроміненого вісмуту є його екстракція з розплавленого вісмуту при $400-500^{\circ}\text{C}$ з гідроксидом натрію в інертній атмосфері.

Застосування полонію-210



Джерело α -частинок

1. Ізотоп полонія-210 – чистий альфа- випромінювач.

Полоній в основному використовують як джерело теплової та електричної енергії в космічних апаратах. У джерел полонію найвища питома потужність-1210 Вт/см³. Недолік – обмежений термін служби (Період напіврозпаду-138 жіб).

2. Полоній-210 знаходить також застосування як найбільш доступного α -джерела

3. Полоній знаходить застосування для виготовлення полоній-бериллієвих та полоній-борних джерел нейтронів з малою гамма-активністю.

Астат ($_{85}\text{At}$)

Астат (лат. Astatium), At, радіоактивний хімічний елемент VII групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 85.

Астат найменш поширений елемент на планеті.

У земній корі оцінюється вміст астату 69 мг у шарі 1,6 км.

Відомо 24 ізотопу астату з масовими числами від 196 до 219.

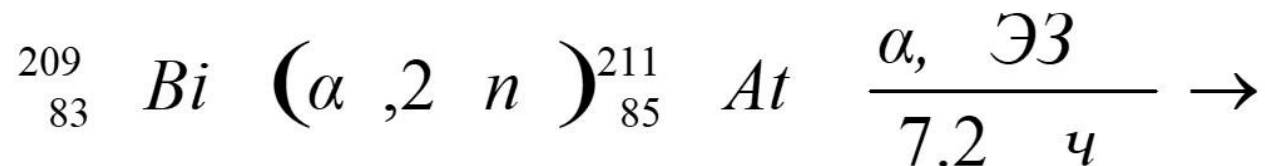
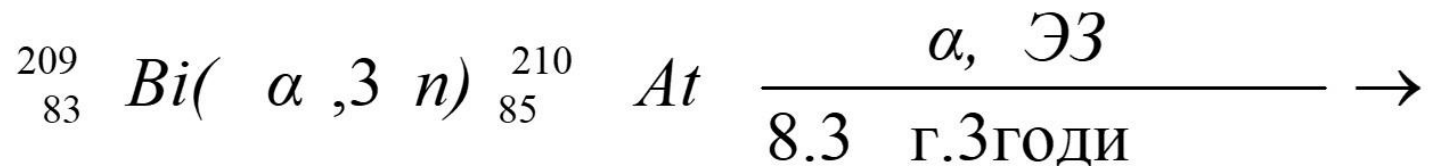
Спочатку астат був одержаний штучно.

Найбільш важливими є довгоживучі ізотопи – At-210 та At-211 з періодами напіврозпаду 8,3 та 7,2 години відповідно.

Одержання астата

У 1940 р. Е. Сегре, Т. Корсон і У. Мак-Кензі синтезували на циклотроні в Берклі (США) перші ізотопи астату

At-210 і At-211, бомбардуванням вісмут α -частинками:



У 1943 р. було доведено, що ізотопи астату (215, 216, 218) утворюються в сімействах урану-235, 238, торію-232, але всі вони, будучи β - випромінювачами, мають дуже короткі періоди напіврозпаду.

Фізико-хімічні властивості астату

Для вивчення хімічних властивостей астату доступні лише ультрамалі кількості елемента. Дослідження астату проводяться з концентраціями 10^{-11} - 10^{-15} моль/л при масовій питомій активності $7,4 \cdot 10^{16}$ Бк/г.

Астат є найважчим елементом групи галогенів.

Нейтральний атом астату має електронну конфігурацію [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁵.

Встановлено, що астат існує у п'яти ступенях окиснення: -1, +1, +3, +5 +7. Найбільш стійка їх – (-1).

Властивості молекулярного астату нагадують властивості молекулярного йоду, але він має низку металевих властивостей.

Подібно до полонію, астат може утворювати радіоколоїди і сорбуватися на склі та інших матеріалах.

Фізико-хімічні властивості астату

Хімічні властивості астата дуже цікаві та своєрідні; він близький як до йоду, так і до полонію, тобто виявляє властивості і неметалла та металу.

Таке поєднання властивостей обумовлено положенням астату в періодичній системі: він є найважчим (і отже, найбільш «металевим») елементом групи галогенів.

Подібно до галогенів астат дає нерозчинну сіль AgAt ; подібно до йоду окислюється до 5-валентного стану (сіль AgAtO_3 аналогічна AgJO_3).

Однак, як і типові метали, астат осаджується сірководнем навіть із сильно кислих розчинів.

Він витісняється цинком із сірчанокислих розчинів, а при електролізі осаджується на катоді.

Сполуки астата з ступенем окиснення -1 є сильними відновниками, зі ступенем окиснення $+5$ – сильними окисниками.

Методи відділення та розділення астата

Відповідно до методів отримання астату його доводиться відокремлювати від великих кількостей опроміненого вісмуту, а також продуктів поділу урану -235.

1. Дистиляція. З розплавленої мішені вісмуту аstat відокремлюють шляхом дистиляції.

2. Екстракція. Елементарний аstat добре розчинний в органічних розчинниках, і з йодом як носій, легко з ним екстрагується. Коефіцієнт розподілу у астату вищий, ніж у йоду.

3. Співосадження. Астатид-іон AtO_3^- ізоморфно співсаджується з $AgIO_3$.

4. Безструмне осадження. Аstat витісняється цинком із сірчаноокислих розчинів.

Застосування астату

Ізотоп аstat-211 є дуже перспективний для створення радіофармацевтичних препаратів.

В організмі аstat поводитьься як йод (накопичується в щитовидній залозі).

Аstat-211 – чистий альфа-випромінювач. Довжина пробігу альфа-частинок в біологічних тканинах складає всього 60 мкм тому його використання для лікування захворювань щитовидної залози переважніше, ніж використання йоду-131, який є джерелом жорсткого бета-випромінювання.

Виводиться він з організму за допомогою роданіду-іона, що дає з аstatом міцний комплекс.

Вже перші дослідження, проведені відразу після відкриття астата-211, показали, що цей ізотоп може бути використаний в радіотерапії.

Радон ($_{86}\text{Rn}$)

Радон (лат. Radonum), Rn, радіоактивний хімічний елемент VIII групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 86.

Радон відноситься до інертних газів.

У 1899 р. М. Кюрі виявила, що повітря сполук радію стає провідником електрики..

Р. Б. Оуенс, У. Рамзай, Дж. Резерфорд і Ф. Дорн незалежно один від одного (1899-1903 р.р.) встановили, що продукти радіоактивного розпаду урану-238, торію-232 і урану-235 – ізотопи Ra-226, Ra-224, Ra-223 в результаті випромінювання α -частинок перетворюються на ізотопи елемента з порядковим номером 86:

радон(Rn-222), торон (Rn-220), актинон(Rn-219).

У загальному випадку для цього елемента прийнято назву радон за його довготривалим ізотопом Rn -222 з $T_{1/2}=3,8$ дня.

В даний час відомо 23 ізотопу радону з масовими числами від 202 до 224.

Отримання та визначення радону

Радон отримують накопиченням при розпаді радію-226, що знаходиться в розчині у спеціальній вакуумній апаратурі.

Для вилучення радону використовують його здатність сорбуватися на пористих речовинах (активоване вугілля).).

Доступна кількість чистого Радону не перевищує 1 мм^3 .

Rn-222 може бути визначений безпосередньо за інтенсивністю власного альфа-випромінювання, або екстракцією толуолом з подальшим вимірюванням активності толуольного розчину за допомогою сцинтиляційного рідинного лічильника.

Фізико-хімічні властивості радону

Радон є найважчим елементом нульової групи.

Радон безбарвний газ, зріджується у фосфоресційну рідину. Температура кипіння $-61,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, затвердіння $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Твердий радон світиться яскраво-блакитним кольором, який порівнюють із електричним.

Його електронна конфігурація $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$, тобто його зовнішні електронні рівні повністю заповнені.

Радон та його ізотопи є хімічними аналогами інертних газів.

У той же час Радон утворює певні групи сполук: клатратні сполуки з водою, фенолом, толуолом та інш.

У клатратних сполуках радону зв'язок здійснюється за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил.

При дії сильних окислювачів (рідкого, O_2F_2) за певних умов утворює фториди- RnF_2 , а також комплексні іони типу $\text{RnF} \cdot \text{MeF}_6$, $\text{RnF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{RnF}_2 \cdot 2\text{BiF}_5$.

Застосування радону

1. У медицині.

Води, що містять Радон, використовують при лікуванні захворювань серцево-судинної та нервової систем, органів дихання та травлення, кісток, суглобів та м'язів, хвороб обміну речовин та ін.

2. У геологічній розвідці.

На визначенні концентрації Радону в приповерхневому шарі повітря засновані еманаційні методи геологічної розвідки, що дозволяють оцінити вміст U та Th у ґрунтах, що прилягають до поверхні гірських порід..

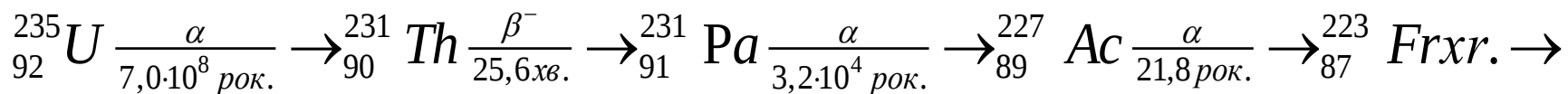
3. У методах неруйнівного контролю.

Радон знайшов застосування у методах неруйнівного контролю для визначення витоку трубопроводів, для дослідження швидкості руху газів.

Францій ($_{87}\text{Fr}$ відкриття францію)

Францій (лат. Francium), Fr, радіоактивний хімічний елемент I групи періодичної системи Менделєєва, відноситься до лужних металів; Атомний номер 87.

У 1939 р. Маргарита Перей, учениця Марії Складовської-Кюрі відкрила елемент із порядковим номером 87, хімічно виділивши його із продуктів розпаду U-235. Він утворюється при α -розпаді Ac-227, як член радіоактивного ряду U-235:



М. Перей назвала цей елемент на честь своєї батьківщини францією.

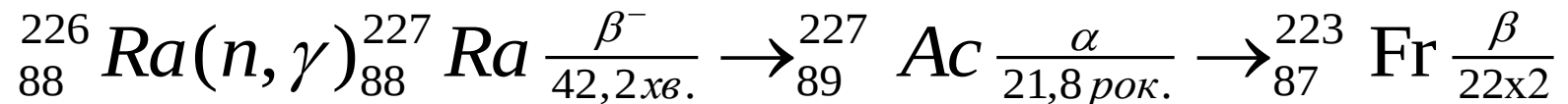
Ізотопи францію

В даний час відомо 34 ізотопи Франція з масовими числами 199-232 і 7 метастабільних ядерних ізомерів.

Два ізотопи з масовими числами 223 і 224 зустрічаються в природі, як члени радіоактивних сімейств U-235 і Th-232.

З усіх відомих ізоотопів франція цікавить лише Fr-223, як найбільш довгоживучий (період напіврозпаду 22 хв).

Крім виділення з продуктів розпаду актинія, Fr-223 отримують шляхом опромінення Ra-226 нейтронами з наступним бета-розпадом за схемою:



Фізико-хімічні властивості Франція

Францій не може бути отримано у вагомих кількостях, його фізико-хімічні характеристики знайдені розрахунковим шляхом.

Це найважчий і найактивніший лужний метал.

Згідно з розрахунками, $t_{пл}$ металічного Франція 27°C , $t_{кип}$ 62°C .

Францій можна вважати найнестійкішим із перших ста елементів Періодичної системи.

Конфігурація зовнішньої електронної оболонки атома Франція $7s^1$, атомний радіус $2,77 \text{ \AA}$, радіус іона Fr^+ близько $1,81 \text{ \AA}$.

У всіх сполуках Францій виявляє ступінь окиснення $+1$.

У розчинах Францій поводить ся як типовий лужний метал, за властивостями він найбільше нагадує цезій.

Хімічні властивості Франція

У хімічному відношенні францій – найближчий аналог цезію. Звідси випливає, що всі хімічні форми характерні для цезію повинні існувати і у Франції.

Більшість солей Франція добре розчиняється у воді.

До важкорозчинних солей відносяться перхлорат, Хлороплатинат та деякі інші солі..

Як найактивніший лужний метал, францій майже не виявляє здатність до комплексоутворення та гідролізу.

Перебуваючи у розчині в ультрамікроконцентраціях (10^{-9} – 10^{-13} г), Францій може легко «загубитися», адсорбуючись на стінках судин, на поверхні опадів, на можливих домішках.

Виділення та відділення Франція

Для виділення Франція використовують різні носії.

1. Незалежно від шляху отримання Франції першою стадією його виділення є ізоморфне співосадження солями цезію (перхлоратом, гексахлор-платинатом та ін.

2. Іонорясна хроматографія. Францій легко відокремлюється від більшості хімічних елементів шляхом адсорбції на іонообмінних смолах КУ-1 та Дауекс-50 (сульфокатіонітах) з нейтральних або слабокислих розчинів.

3. Хроматографія на папері. Видалення Франція з хроматографічного паперу здійснюється шляхом обробки її дистильованою водою.

4. Методом розподільчої хроматографії, заснований на екстракції тетрафенілборату Франція нітробензолом, нанесеному на силікагель.

Застосування Франція

1. Ізотоп Fr-223 (бета-випромінювач) знаходить обмежене застосування – для визначення Ac-227 за (β -випромінювання дочірнього Fr-223).
2. Застосовують францій у медицині та біології щодо розподілу лужних металів в організмі.
3. Фіксується францій переважно у злоякісних пухлинах, що робить його перспективним у ранній діагностиці сарком.

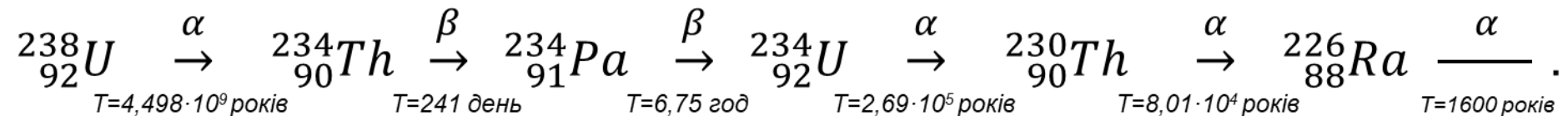
Радій ($_{88}\text{Ra}$)

Радій (лат. Radium), Ra, радіоактивний хімічний елемент II групи періодичної системи Менделєєва.

Відкритий радій Марією та П'єром Кюрі у 1898р. через півроку після відкриття полонію в урановій смолянній руді.

Найбільш довгоживучим і важливим із природних ізотопів радію є ізоотоп ^{226}Ra з періодом напіврозпаду 1622 років.

Радій-226 є продуктом розпаду урану-238:



^{226}Ra є α -, γ -випромінювачем і міститься у всіх рудах урану.

У 1 т уранової смоляної руди міститься близько 400 мг радію.

Виділення та відділення радію

Основна проблема при виділенні радію з уранових руд полягає у відділенні його від великих кількостей урану та продуктів розпаду урану.

1. Метод ізоморфного співосадження.

Щоб виділити чисту сполуку Радія, подружжя Кюрі в лабораторних умовах переробило близько 1 т заводських відходів.

Було виконано не менше 10 000 операцій перекристалізації з водних розчинів суміші BaCl_2 і RaCl_2 (Сполуки барію служать ізоморфними носіями).

2. Перспективним методом виділення радію є використання неорганічних неспецифічних сорбентів, таких як Al_2O_3 .

3. Хроматографічні та екстракційні методи.

Крім методів сокристалізації з ізоморфними солями барію та свинцю, для виділення радію використовуються хроматографічні та екстракційні методи.

4. Електроліз. Металевий радій був отриманий М.Кюрі та А.Деб'єрним виділенням на ртутному катоді при електролізі розплаву RaCl_2 з наступним розкладанням амальгами радію в струмі водню при нагріванні до 700°C .

Фізико-хімічні властивості радію

Радіє типовий представник лужноземельних металів і є найважчим металом головної підгрупи 2-гої групи Періодичної системи.

Нейтральний атом радію в основному стані має електронну конфігурацію.[Rn]7s².

Радій – сріблясто-білий блискучий метал, що швидко тьмяніє на повітрі, t_{пл} 700–960 °С, t_{кип} близ близько 1140 °С.

Єдиним ступенем окислення радію є +2.

За своїми хімічними властивостями радій нагадує барій, але хімічно активніший.

При взаємодії радію з водою утворюється Ra(OH)₂ більш розчинний, ніж Ba(OH)₂:



1. Фізико-хімічні властивості радію

При кімнатній температурі Радій з'єднується з киснем, утворюючи оксид RaO , з азотом, утворюючи нітрид Ra_3N_2 .

Добре розчинні у воді хлорид, бромід, йодид, нітрат і сульфід Радію.

Погано розчинні карбонат, сульфат, хромат, оксалат.

Радій у розчинах знаходиться у вигляді іонів Ra^{2+} .

У ряді лужноземельних металів радій виявляє найменшу схильність до комплексоутворення та гідролізу.

Всі сполуки Радія на повітрі мають блідо-блакитне свічення.

За рахунок самопоглинання α - і β -частинок, що випускаються при розпаді, кожен грам Ra-226 виділяє близько 550 Дж (130 кал) тепла на годину. Тому температура препаратів Радія завжди трохи вища за навколишню.

2. Фізико-хімічні властивості радію

Хімія радію у водних розчинах досліджена з використанням мікрокількостей цього елемента через його велику масову радіоактивність (радіоактивність 1 г радію становить $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк).

Радій має велику схильність до сорбції з розчинів на поверхні скляного посуду, фільтрувального паперу, що ускладнює визначення його фізико-хімічних констант (наприклад, розчинність солей радію).

Радій утворює комплекси з лимонною, молочною та винною кислотами.

Радій



Застосування радію

1. У методах неруйнівного контролю для визначення дефектів лиття, в товщиномірах, при розвідці родовищ урану тощо (обумовлені його γ -випромінюванням).

2. Для виробництва фарб, що світяться, і для зняття статичних зарядів (Альфа-випромінювання радію).

3. Для виготовлення нейтронних джерел (у суміші з бериллієм).

4. У медицині радій використовують як джерело радону для радонових ванн.

Роль радія

Радій відіграв величезну роль у вивченні будови атомного ядра, явища радіоактивності та становленні радіохімії та ядерної фізики.

Можна стверджувати, що якби 135 років тому не було б відкрито елемент радій, то навряд чи минуле століття називали б атомним.

За відкриття явища радіоактивності та радію Марії Склодовської-Кюрі було двічі присуджено Нобелівську премію: вперше з фізики у 1903 р., вдруге – з хімії у 1911 р.

Актиноїди

^{89}Ac , ^{90}Th , ^{91}Pa , ^{92}U , ^{93}Np ,
 ^{94}Pu , ^{95}Am , ^{96}Cm , ^{97}Bk , ^{98}Cf ,
 ^{99}Es , ^{100}Fm , ^{101}Md , ^{102}No , ^{103}Lr

Актиноїди

**($_{89}\text{Ac}$, $_{90}\text{Th}$, $_{91}\text{Pa}$, $_{92}\text{U}$, $_{93}\text{Np}$, $_{94}\text{Pu}$, $_{95}\text{Am}$, $_{96}\text{Cm}$,
 $_{97}\text{Bk}$, $_{98}\text{Cf}$, $_{99}\text{Es}$, $_{100}\text{Fm}$, $_{101}\text{Md}$, $_{102}\text{No}$, $_{103}\text{Lr}$)**

Глен Сіборг у 1946 р. висунув актиноїдну теорію.

Відповідно до цієї теорії елементи з порядковими номерами 89–103 утворюють 5f-сімейство і за аналогією з лантаноїдами розміщуються в періодичній системі у вигляді окремої групи.

До групи актиноїдів входять: актіній, торій, протактиній, уран, нептуній, плутоній, америцій, кюрій, берклій, каліфорній, енштейній, фермій, менделєєвий, нобелій, лоуренсій.

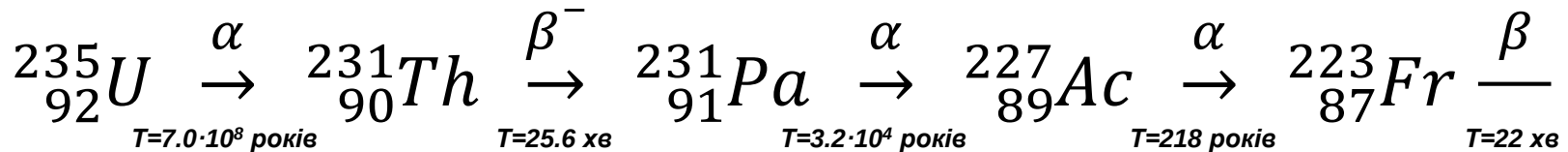
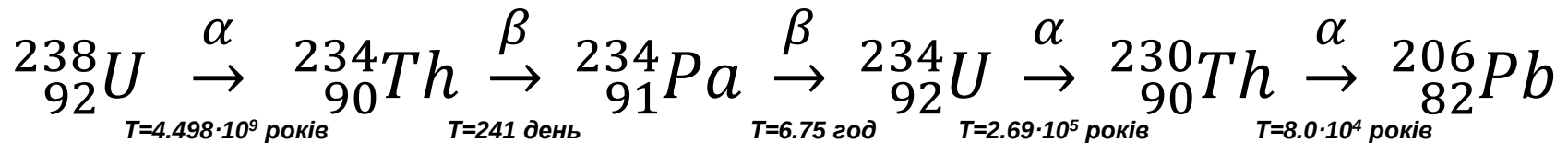
У свою чергу окремі групи актиноїдів об'єднують у підгрупи: всі елементи наступні за ураном називають трансурановими елементами; елементи, що йдуть за америцієм, називають трансамеріцієвими елементами і т.д.

Найважливіші ізотопи актиноїдів

Ізотоп	Період напіврозпаду	Ізотоп	Період напіврозпаду	Ізотоп	Період напіврозпаду
^{227}Ac	22 роки	^{244}Pu	$7,6 \cdot 10^7$ років	^{251}Cf	660 років
^{232}Th	$1,39 \cdot 10^{10}$ років	^{241}Am	458 років	^{252}Cf	2,6 років
^{231}Pa	34300 років	^{241}Am	433 роки	^{253}Es	20,47 діб
^{233}Pa	27 діб	^{243}Am	7600 років	^{254}Es	280 діб
^{233}U	$1,62 \cdot 10^5$ років	^{242}Cm	162,5 діб	^{255}Es	39,3 діб
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$ років	^{244}Cm	19 років	^{257}Fm	94 діб
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$ років	^{247}Cm	$\geq 4 \cdot 10^7$ роки	^{256}Md	75 хв
^{235}Np	410 діб	^{248}Cm	$4,7 \cdot 10^5$ років	^{258}Md	56 діб
^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ років	^{250}Cm	$2 \cdot 10^4$ років	^{255}No	3,0 хв
^{238}Pu	86,4 роки	^{247}Bk	1300 років	^{259}No	1,5 годин
^{239}Pu	24360 років	^{248}Bk	314 діб	^{256}Lr	35 с
^{242}Pu	$3,79 \cdot 10^5$ років	^{249}Cf	352 роки	^{260}Lr	3 хв

Методи одержання природних актиноїдів

Основним джерелом отримання природних ізотопів елементів від актинію до урану включно є руди, що містять уран і торій.



Методи штучного отримання актиноїдів.

1. Реакторний метод

Методи штучного отримання актиноїдів можна поділити на дві групи:

1. Реакторний метод.

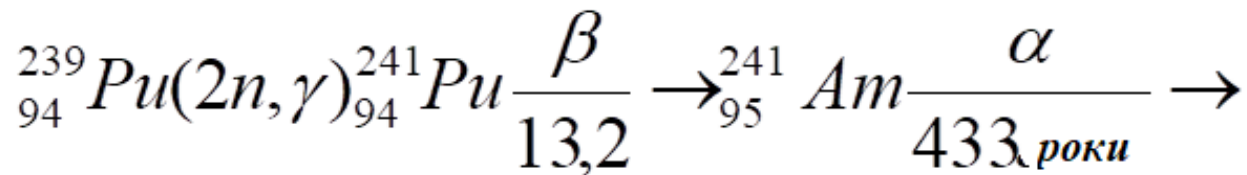
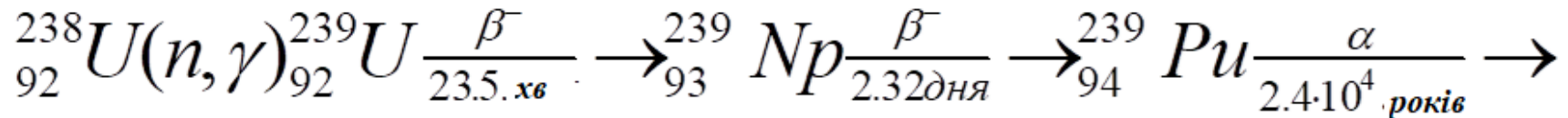
Ядерні реакції, що лежать в основі цих методів, є багаторазово повторювана реакція радіаційного захоплення ядром нейтрону (n, γ) з наступним бета-розпадом.

Опромінення нейтронами здійснюється в ядерних реакторах з високою інтенсивністю потоку нейтронів ($10^{13} - 10^{15} \text{ н/см}^2\text{с}$).

Одержання трансуранових елементів у ядерному реакторі є основним методом їхнього промислового виробництва.

1. Реакторний метод отримання трансуранових актин

Приклади отримання актиноїдів реакторним методом (реакції радіаційного захоплення):

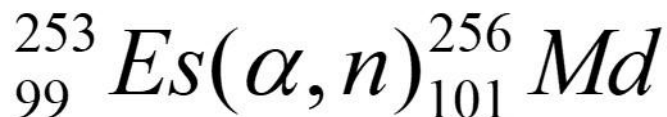
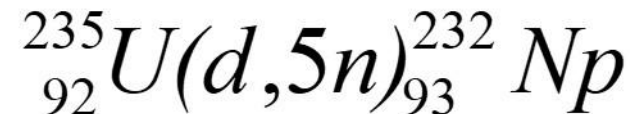
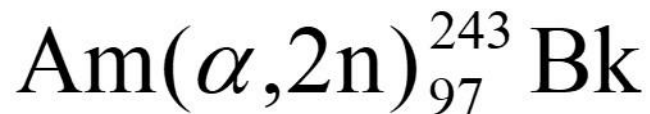
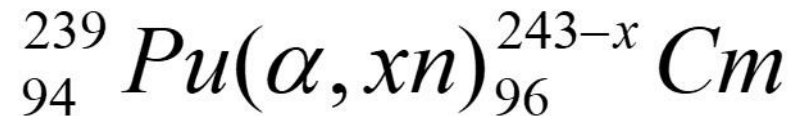


У значних кількостях трансуранові актиноїди утворюються при розподілі урану-235 (нептуній, плутоній, америцій та кюрій).

Ці елементи виділяють у процесі переробки відпрацьованого ядерного палива.

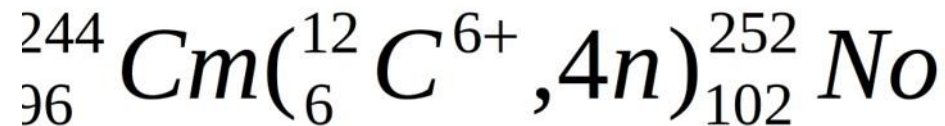
2. Прискорювальний метод. Синтез трансуранових актиноїдів

2. Прискорювальний метод отримання трансуранових актиноїдів полягає в опроміненні урану та важчих елементів зарядженими частинками з використанням прискорювачів різних типів:



2. Прискорювальний метод. Синтез важких трансуранових актиноїдів

Найважчі актиноїди отримують за ядерними реакціями з багаторазово іонізованими атомами вуглецю, азоту , кисню та неоном:



Фізико-хімічні властивості актиноїдів

Актиноїди – активні метали, які легко вступають у реакції практично з усіма хімічними елементами з утворенням відповідних сполук.

Хімічна активність актиноїдів зростає із збільшенням атомного номера.

Так, торій, уран та нептуній вже за кімнатної температури повільно окислюються на повітрі.

Чистий плутоній залишений на повітрі є пірофорним.

За своєю хімічною поведінкою актиноїди займають проміжне положення між f- і d-елементами.

Цим пояснюється велика різноманітність валентних станів у актиноїдів порівняно з відповідними лантаноїдами.

Для елементів від урану до америцію характерно найбільше розмаїття ступенів окислення

Ступені окислення актинотидів у розчині

Елемент	Атомний номер елемента	Ступінь окиснення	Елемент	Атомний номер елемента	Ступінь окиснення
Ac	89	3(3),4	Cm	96	3,4
Th	90	(3),4	Bk	97	3,4
Pa	91	4, 5	Cf	98	2,3,4
U	92	3, 4 , 5, 6	Es	99	2, 3
Np	93	3,4, 5 , 6, 7	Fm	100	2, 3
Pu	94	3, 4 , 5, 6 ,7	Md	101	1, 2, 3
Am	95	2,3,(4),5, 6 ,7	No	102	2, 3
			Lr	103	3

Ступені окислення актиноїдів

Більшість елементів цієї групи можуть мати різні ступені окислення, причому в найбільш стабільних сполуках проявляються такі ступені окислення:

актиній – +3

торій – +4

протактиній – +5

уран – +6

нептуній – +5

плутоній – +4

америцій та останні актиноїди – +3

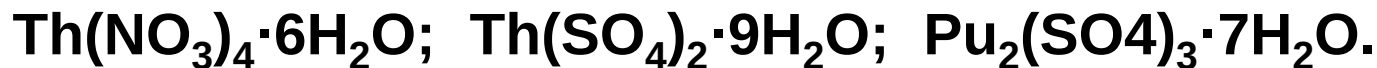
Поведінка актиноїдів у водних розчинах

Іони актиноїдних елементів мають невеликий розмір та значний заряд.

Іонні радіуси актиноїдів, подібно до лантаноїдів, падають зі зростанням порядкового номера (Ac^{3+} – 1,071нм; Bk^{4+} – 0.870нм).

У водних розчинах солі актиноїдів гідратовані та мають склад $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$.

З водних розчинів солі актиноїдів кристалізуються, утворюючи гідрати, наприклад:



Застосування актиноїдів

1. Найбільш масовим і значущим є застосування актиноїдів як паливо в ядерних реакторах і створення ядерної зброї.

В обох випадках використовується властивість деяких актиноїдів виділяти колосальну енергію при ядерній реакції – розподілі ядра.

2. Для реакторного та прискорювального методів отримання більш важких актиноїдів та трансактиноїдів.

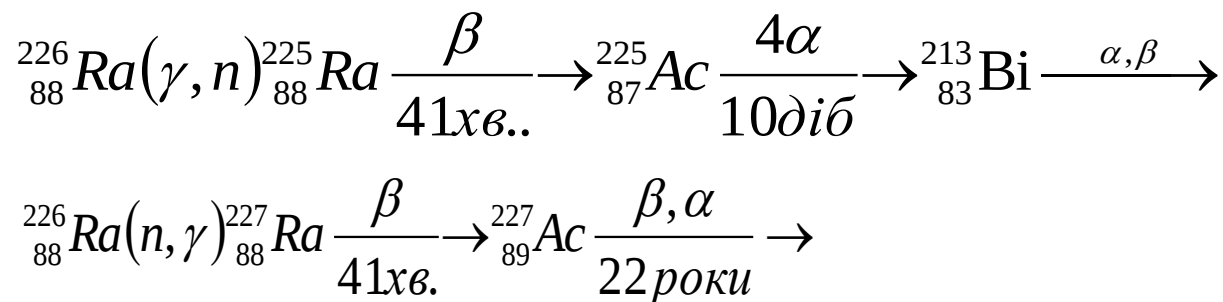
3. Більшість актиноїдів знайшли застосування у космічних технологіях, радіоізотопних джерелах енергії, датчиках диму.

Актиній ($_{89}\text{Ac}$)

Актиний, радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Менделеева. Відкритий у 1899 р. співробітником Кюрі Андре Деб'єрної в рідкісноземельній фракції відходів від переробки уранової смоляної руди.

Елементарний актиній є досить важким сріблясто-білим металом, який легко окислюється на повітрі з утворенням плівки оксиду, що оберігає метал від подальшої корозії.

Відомо 24 ізотопу актинія, три з них зустрічаються в природі (Ac-225, Ac-227, Ac-228). Інші ізотопи отримані штучним шляхом:



Актиній – родоначальник великого сімейства елементів – актиноїдів.

До цього сімейства входять усі три кити ядерної енергетики – уран, плутоній та торій.

У кислих розчинах актиній перебуває у вигляді іонів.

При $\text{pH} > 3$ утворюються колоїдні розчини.

Виділення та відділення актинія

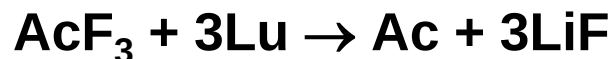
Актиній може бути виділений з уранових і торієвих руд шляхом здійснення кислотного розкладання руди з наступним розділенням і виділенням продуктів розпаду урану і торію та відокремлення актинія від домішок.

1. Від лантану актиній може бути відокремлений хроматографічно на катіоніті в амонійній формі або методом електрофорезу.

2. Від радію актиній відокремлюють після розчинення мішені в HCl досить просто – екстракцією в розчин тіофенилкарбоніла-трифторацетону в хлороформі при pH~3,6.

Потім актиній осаджують у вигляді оксалату актинію $\text{As}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, розчиняють в HCl і плавиковою кислотою переводять у AsF_3 .

Металевий актиній одержують шляхом відновлення AsF_3 у вакуумі при 1200°C металевим літієм до металу As:



3. Мікроконцентрації актинію осаджуються гідроокисами ітрію, алюмінію, заліза.

Застосування актинія

Області застосування ізотопів актину засновані на їх ядерних характеристиках

1. В медицині

Ac-225- (Період напіврозпаду-10 діб) застосовується в альфа-терапії раку легень, лейкемії, СНІДУ.

Ac-225 є джерелом Bi-213 (бета-терапія.

Суміш ізотопів Ac-228-Ra-228 використовують у радіотерапії як інтенсивне джерело β -випромінювання

2. Джерело нейтронів

Ac-227 (період напіврозпаду 22 роки) у суміші з берилієм є джерелом нейтронів. Ac-Be-джерела застосовуються в активаційному аналізі щодо Mn, Si, Al в рудах.

3. Джерела енергії

Ac-227 використовується у радіоізотопних джерелах енергії.

4. Як індикатор у аналізі

Ac-228 (період напіврозпаду 6,1 год) застосовують як радіоактивний індикатор у хімічних дослідженнях через його високоенергетичного β -випромінювання.

Торій ($_{90}\text{Th}$)

Торій (лат. Thorium), радіоактивний хімічний елемент, що входять до IV групи періодичної системи Менделєєва.

Торій як хімічний елемент, було відкрито 1828 р. шведським хіміком Яном Берцеліусом.

Радіоактивність торію було виявлено у 1898 р. М.Кюрі та німецьким ученим Гербертом Шмідтом.

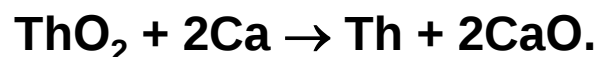
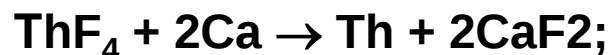
Відомо 12 ізотопів торію, проте природний торій складається з одного ізотопу – Th-232.

Період напіврозпаду цього ізотопу – Th-232 – $1,40 \cdot 10^{10}$ роки.

Одержання торію.

Основними джерелами торію є мінерали, які містять торій (монацит, ортит, силікати торію – торит, торогумміт та її двоокис).

Торій, як і деякі інші рідкісноземельні елементи, одержують з галогенідів або оксиду методом металотермії (кальційтермії):



Фізико-хімічні властивості торію

Торій – сріблясто-білий блискучий метал, що з часом зазвичай повільно тьмяніє до темного кольору.

Чистий торій – м'який, дуже гнучкий та ковкий метал, з ним можна працювати безпосередньо (холодний прокат, гаряче штампування тощо), проте його протяжка затруднена через низьку межу міцності на розрив.

Порошок металевого торію пірофорен.

Він дуже легко окислюється, тому його зберігають під шаром керосину.

Хімічні властивості торію вивчені методами класичної хімії.

Торій здатний виявляти ступені окислення +4, +3, +2, найбільш стійкою є +4.

Водень повністю руйнує метал, даючи гідриди.

Фізико-хімічні властивості торію

Для іонів Th^{4+} в водних розчинах характерна яскраво виражена здатність до утворення комплексних сполук та подвійних солей.

При розчиненні у воді розчинних солей торію утворюється іон Th^{4+} , який дуже гідратований.

У розчинах солей торію при $\text{pH} < 3$ переважають катіони $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$.

При великих значеннях pH має місце сильний гідроліз солей торію.

При гідролізі утворюються багатоядерні комплекси з ланцюжковою структурою виду: $\text{Th} [(\text{OH})_3 \cdot \text{Th}]^{(n+4)+}$.

Методи виділення торію передбачають відокремлення його від супутніх рідкісноземельних елементів.

Використовується:

1. Дробове осадження з сульфатом торію
2. Екстракція внутрішньокмплесних сполук торію сульфату торію з цілим рядом реагентів (теноілтрифторацетоном, 8-оксихіноліном, саліциловою кислотою, купфероном).

У промислових технології торій спочатку відокремлюють від основної маси рідкісноземельних елементів дробовим осадженням менш розчинного сульфату торію, а потім екстранують ТБФ.

Застосування торію

Через свої невдалі механічні властивості металевий торій практично ніколи не використовується як конструкційний матеріал.

Найбільшого поширення набули його сплави з іншими металами

1. Торій – чудовий матеріал для виготовлення захисних екранів від іонізуючого випромінювання та виготовлення контейнерів для перевезення γ -випромінюючих радіонуклідів.

Тим не менш, на практиці для цієї мети застосовують уран.

2. Торій застосовується як каталізатор у процесах органічного синтезу та крекінгу нафти та при синтезі рідкого палива з кам'яного вугілля.

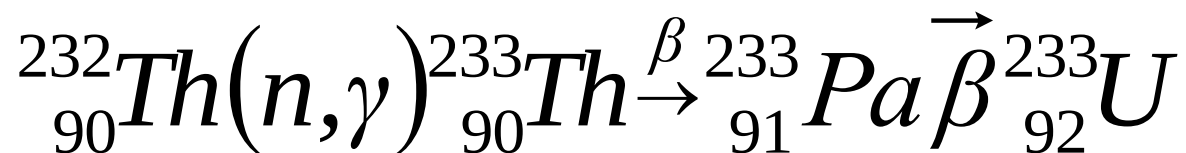
3. Як легуючі присадки до магнітних сплавів, що використовуються в авіаційній та ракетній техніці.

Застосування торію в ядерній енергетиці

Сучасне практичне застосування торію головним чином полягає у використанні його для отримання ядерного пального - ізоотопу урану-233.

Як кожен парно-парний ізоотоп (парне число протонів і нейтронів), торій-232 не здатний ділитися тепловими нейтронами.

Але при опроміненні природного торію-232 швидкими нейтронами в атомному реакторі він шляхом захоплення нейтрону (з утворенням торію-233) і двох наступних бета-розпадів (через протактиній-233) перетворюється на легкий ізоотоп урану з масовим числом 233, який ділиться і є відмінним ядерним паливом:



Використанню торія перешкоджають ті обставини, що торій дорожче урану.

Застосування окису торію

Найбільшого поширення набув оксид торію ThO_2 .

Окис торію є досить тугоплавкою речовиною – його температура плавлення $3300\text{ }^\circ\text{C}$.

Окис торію йде на виробництво найбільш відповідальних конструкцій та виробів.

1. Тиглі, виготовлені з окислу торію, застосовуються при роботах в області температур $2500\text{--}3100\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Оксидно-торієві катоди застосовуються в магнетронах і потужних генераторних лампах.
3. Добавка $0,8\text{--}1\text{ \% ThO}_2$ до вольфраму стабілізує структуру ниток ламп розжарювання.

Газовий світильник із сіткою з оксиду торію

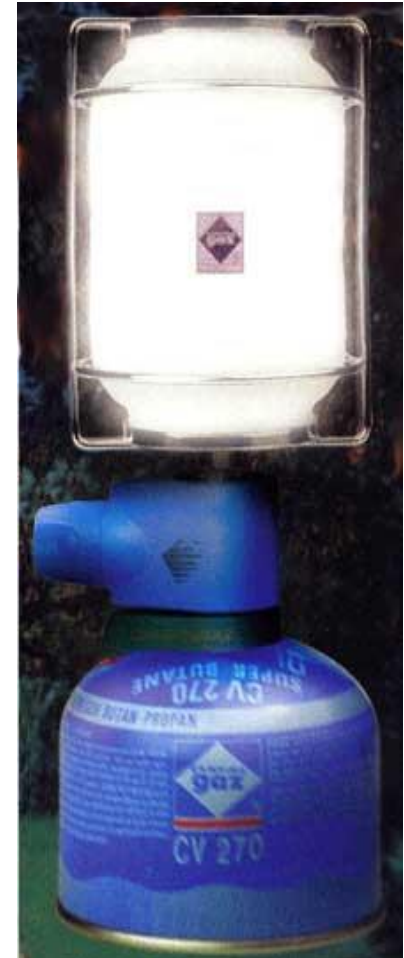
У XI, X віці ThO_2 застосовували в виробництві газокалільних сіток (газове освітлення було розповсюджено більше, ніж електричне).

В останні роки ауеровські ковпачки знову повернулися до життя

Для тих, хто тривалий час працює в польових умовах, в експедиціях, а також для туристів випускають газові балончики з прикріпленим пальником, поверх якого розміщують ауеровський ковпачок, прикритий скляним плафоном.

Подібні джерела света набагато економніші електричних світильників такої ж яскравості, як від електричних батареї або акумулятори.

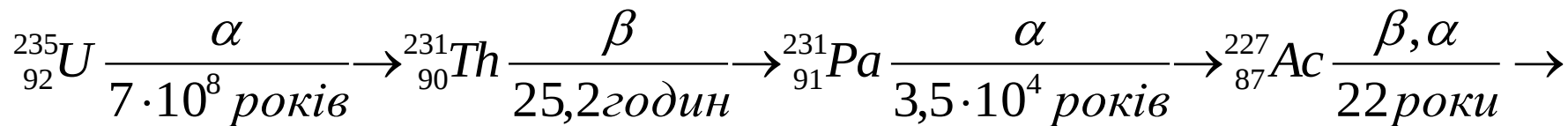
Газові світильники активно використовувались палестинцями для освітлювання своїх домів під час останнього конфлікту з Ізраїлем.



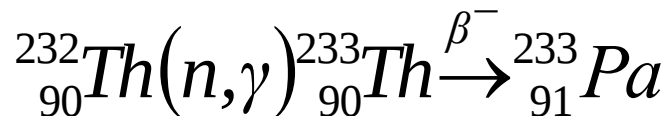
Протактиній ${}_{91}\text{Pa}$

В 1917 р. Ліза Мейтнер, а роком пізніше Содді, Кренстон та Флекс при переробці мінералів урану відкрили елемент 91.

В 1927 р. Гроссе вперше виділив кілька міліграм чистого п'ятиокису протактінія(Pa_2O_5):



Штучні ізотопи протактинію отримують при опроміненні торію-232 або урану-238 нейтронами, протонами, дейтронами та альфа-частинками. Наприклад:



Фізико-хімічні властивості протактинію

Протактіній – найбільш неактиноїдний актиноїд, що входить до V групи періодичної системи Д.І.Менделєєва.

Протактіній – блискучий метал світло-сірого кольору, покритий на повітрі тонкою плівкою монооксиду.

За твердістю протактіній близький до урану.

Цікавою властивістю протактинію є його надпровідність при 2К.

Вивчення хімії протактинія здійснювалося методами класичної хімії з використанням довгоживучого ізотопу протактинія · протактинія-231 ($T_{1/2}=3,5 \cdot 10^4$ років).

Фізико-хімічні властивості протактинія

За своїми хімічними властивостями протактиній вписується в підгрупу ванадію і є хімічним аналогом ніобію та танталу, що пов'язано з близькістю значень енергії зв'язку електронів на 5f- та 6d-рівнях у протактинія.

Ступіні окислення протактинію +5, +4, +3, +2, з яких найбільш стійкою є +5.

Протактиній легко реагує з воднем при 250–300°C, утворюючи гідрид PaH_3 .

Протактиній у ступені окислення +5 більшою мірою є аналогом танталу та ніобію, ніж сусідніх актиноїдів (урану, нептунію, плутонію).

Для протактинія (+5) у водних розчинах характерна дуже велика схильність до гідролізу та полімеризації з утворенням колоїдних форм.

Виділення та застосування протактинія

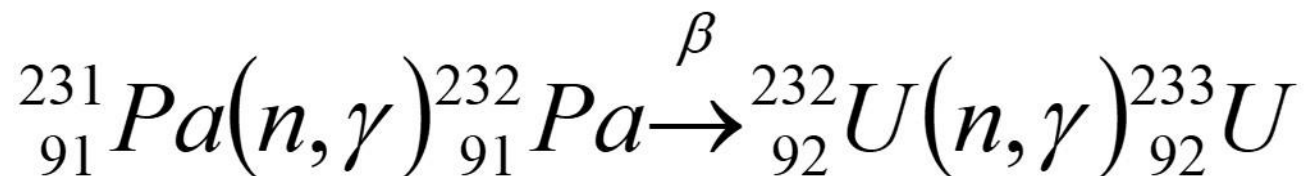
Основними методами виділення протактину є співосадження, екстракція та хроматографія.

При співсажденні найкращими неспецифічними носіями є фосфат цирконію та гідроксид марганцю (1У).

Металевий протактиній може бути отриманий термічним розкладанням його галогенідів на вольфрамовій нитці при високій температурі і тиску.

Застосування:

Застосовується для отримання урану-233: за реакцією (n,γ):



Уран (${}_{92}\text{U}$)

Уран (лат. Uranium), U, радіоактивний хімічний елемент VI групи періодичної системи Менделєєва, відноситься до сімейства актиноїдів.

Уран останній і найважчий із існуючих у природі хімічних елементів

Відкрив уран німецький хімік Мартін Генріх Клапрот у 1789 р., виділивши із саксонської смоляної руди чорну металоподібну речовину, і назвав його ураном.

У 1841 р. французький хімік Пеліго довів, що це окис урану UO_2 .

Пройшло ще 55 років і, в 1896 р. А. Беккерель завдяки урану виявив явище радіоактивності.

Значення урану

У сучасному житті цей елемент займає особливе місце.

Він зіграв видатну роль у затвердженні Періодичного закону.

З ураном пов'язані два найважливіші відкриття науки XIX–XX століття – відкриття явища радіоактивності та поділу ядер.

Уран, головний елемент ядерної енергетики та сировина для отримання іншого головного енергетичного елемента – плутонію.

Уран причетний до багатьох відкриттів XX століття:

- ✓ **Уран допоміг розкрити таємниці атома, став джерелом небаченої сили.**
- ✓ **Він – основа сучасної «алхімії», перетворення елементів та отримання нових.**
- ✓ **У нейтронних потоках уранових реакторів у наші дні тоннами накопичуються елементи, в десятки разів цінніші за золото.**

Ізотопи урану

Природний уран складається з суміші трьох ізотопів:

^{238}U – 99,2739 % ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років),

^{235}U – 0,7024 % ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ років),

^{234}U – 0,0057 % ($T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ років).

Фізико-хімічні властивості урану

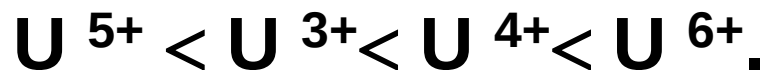
Уран – блискучий метал, температура плавлення 1132°C.

Дрібний порошок урану самозаймається на повітрі, він запалюється при температурі 150–175°C, утворюючи U_3O_8 .

Ступіні окислення урану +3, +4, +5, +6.

Іони урану гідратовані та гідролізовані.

Ступінь гідролізу та комплексоутворення зростає в ряду:



Характерною особливістю багатьох солей шестивалентного урану є здатність давати розчинні комплекси (навіть у лужному середовищі).

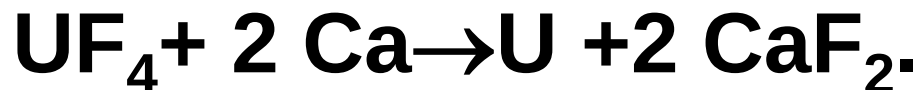
Виділення та отримання урану

Виділення урану з природних об'єктів відбувається шляхом кислотного або карбонатного вилугування його (для 4-х валентного урану) після попереднього збагачення руди.

Кінцеве вилучення урану здійснюється методами екстракції, іонного обміну та інш.

Після цих операцій уран переводять у твердий стан – в один із окидів або в тетрафторид UF_4 .

Промисловий спосіб отримання металевого урана полягає в металотермічному відновленні UF_4 кальцієм або магнієм:



Застосування урану-235

З усіх відомих ізотопів урану найбільше застосування має ізотоп урану 235, який здатний до самопідтримуючої ланцюгової ядерної реакції.

Тому цей ізотоп використовується як паливо в ядерних реакторах, а також для виготовлення ядерної зброї (критична маса близько 50 кг).

У ядерній енергетиці для виготовлення ядерного палива (ТВЕЛі) використовується збагачений уран-238 (вміст урана-235 3,5%).

Робота одного такого реактора за рік потребує 20 тонн уранового палива з вмістом 3,5% U-235, який отримується після збагачення приблизно 153 тонни природного урану.

Збагачений уран може використовуватися або у вигляді чистого урану або його сплавів з алюмінієм, цирконієм, хромом, цинком, або у вигляді керамічних сердечників з двоокису урану (UO_2). Використання ТВЕЛів з UO_2 має ряд переваг.

ТВЕЛи з керамичних сердечників (урана-235)

1. ТВЕЛи з керамичних сердечників не деформуються протягом робочого цикла до повного вигорання палива.

2. Оксид урану не реагує з водою, яка може привести в випадку розгерметизації оболонки ТВЕЛа до попадання радіоактивних елементів в теплоносій.

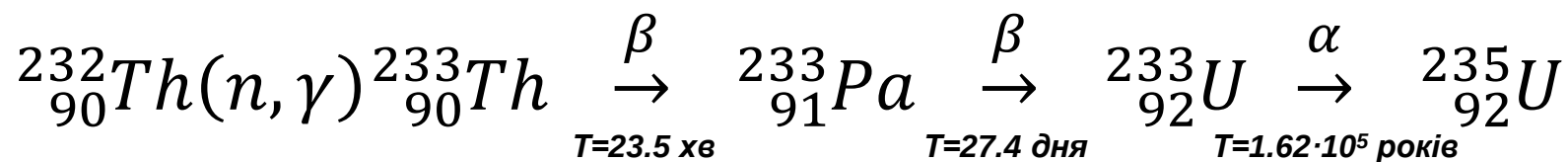
3. До переваг діоксида урану можна віднести те, що його щільність близька до щільності самого урану, що забезпечує необхідний потік нейтронів у активній зоні.



ТВЕЛ

Застосування урану-233

^{233}U являється перспективним матеріалом для ядерної енергетики. Одержують ^{233}U в ядерному реакторі при радіаційному захопленні нейтронів Th :



Уран-233 може бути використаний для виробництва атомної зброї (критична маса близько 16 кг). Уран-233 також є найперспективнішим паливом для газофазних ядерних ракетних двигунів.

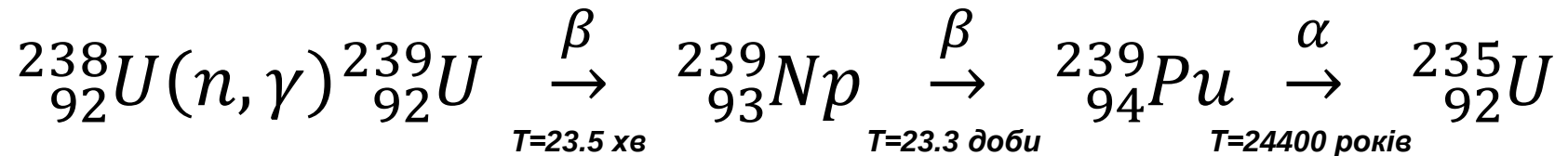
Уранове (U^{4+}) скло



Застосування урана-238

Для одержання збройового плутонію.

Ізотоп U-238 захоплює повільні нейтрони. В результаті радіаційного захоплення утворюється ізотоп Pu-239, що ділиться, який використовується, в основному, для виробництва ядерної зброї:



Застосування збідненого урану

Збіднений уран – уран, ізотопний склад якого відрізняється від природного урану зменшеною часткою ізотопу уран-235.

Основне джерело збідненого урану – це заводи збагачення урану, де збіднений уран є відходом виробництва

В основному його використання пов'язане з великою щільністю урану та відносно низькою його вартістю:

1. Для радіаційного захисту – використовується надзвичайно високий переріз захоплення.

2. Як баластова маса в космічних апаратах, що спускаються, та інших літальних апаратах, болідах формули-1, при бурінні нафтових свердловин. У кожному літаку "Боїнг-747" міститься 1500 кг збідненого урану.

3. Для виготовлення сердечників для бронебійних снарядів.

Застосування збідненого урану в воєнних цілях



Сердечник (вкладиш) снаряда калібру 30 мм (гармати GAU-8 літака А-10) діаметром близько 20 мм з збідненого урану

Найвідоміше застосування збідненого урану набув-в якості сердечників для бронебійних снарядів.

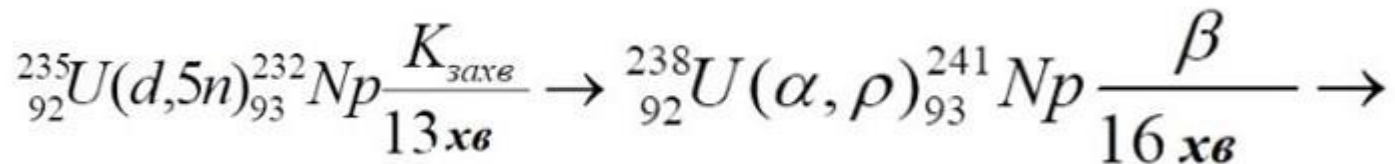
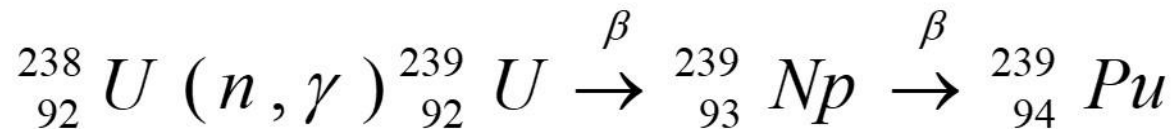
Близько 300 тонн збідненого урану залишилися після операції «Буря в Пустелі» в Іраку (переважно це залишки снарядів 30-мм гармати GAU-8 штурмових літаків А-10, кожен снаряд містить 272г уранового сплаву).

Такі снаряди були використані військами НАТО у бойових діях на території Югославії. Процес руйнування броні супроводжується подрібненням у пилю уранової болванки і займанням (уран пірофорний).

Трансуранові актиноиди (${}_{93}\text{Np}$, ${}_{94}\text{Pu}$, ${}_{95}\text{Am}$)

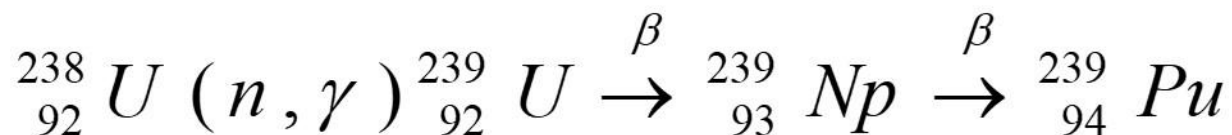
Усі елементи після урану аж до лоуренсія називаються трансурановими елементами. Однак у цьому ряду є кілька умовних поділів елементів на групи. У першу групу входять ${}_{93}\text{Np}$, ${}_{94}\text{Pu}$, ${}_{95}\text{Am}$.

Другу групу складають так звані трансамеріцієві елементи ${}_{96}\text{Cm}$, ${}_{97}\text{Bk}$, ${}_{98}\text{Cf}$, ${}_{99}\text{Es}$, ${}_{100}\text{Fm}$, ${}_{101}\text{Md}$, ${}_{102}\text{No}$, ${}_{103}\text{Lr}$. Всі трансуранові актиноїди, починаючи з нептунія, отримані штучним шляхом:

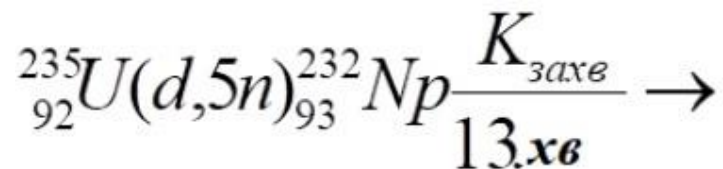


Відкриття Np, Pu, Am

Нептуній синтезовано 1940 р. Е.Макмілланом та П.Ейблсоном в лабораторії Г.Сіборга в Берклі (США) при опроміненні урану повільними нейтронами:



Плутоній отримано в 1940–1941 рр. Г.Сіборг, Е.Макмілланом, Дж.Кеннеді та А.Валем в результаті опромінення урану дейтронами:



Америцій синтезовано та ідентифіковано в 1944 р. Т.Сіборгом, А.Гіорсо, Р.Джеймсом та Л.Морганом при опроміненні плутонію повільними нейтронами:



Фізико-хімічні властивості Np, Pu , Am

У вільному стані нептуній, плутоній, америцій – сріблясті метали великої щільності. У порошкоподібному стані вони пірофорні.

Хімію водних розчинів цих елементів досліджено з використанням мікрохімії

Стійкий ступінь окислення: для нептунія +5, для плутонію +4, для америція +3.

Всі елементи, що розглядаються, в ступені окислення +3 і +4 знаходяться у водних розчинах у вигляді гідратованих іонів складу $[Me(H_2O)_x]^{n+}$.

Схильність до комплексоутворення актиноїдів у ступені окислення +3 змінюється у ряду:



Застосування Np, Pu , Am

Нептуній-237 використовується для отримання плутонію-238.

Нептуній-237 здатний до ланцюгового ядерного поділу.

Однак високе значення критичної маси Np-237 – 90кг (майже подвоєне по відношенню до збагаченого урану-235) та висока вартість виробництва роблять його непривабливим для використання в ядерній енергетиці та у виробництві ядерної зброї.

Ізотопи плутонію-233, 235, 239 здатні до поділу під дією повільних нейтронів і використовуються як ядерне паливо.

Плутоній-238 служить як джерело електроенергії для термостатування замкнутих об'єктів з електронною апаратурою, для життєзабезпечення космічних орбітальних станцій та постачання їх електроенергією.

Для виготовлення стимуляторів серцевої діяльності..

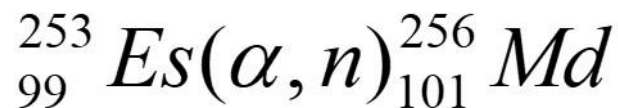
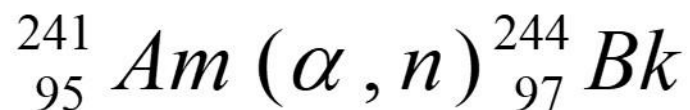
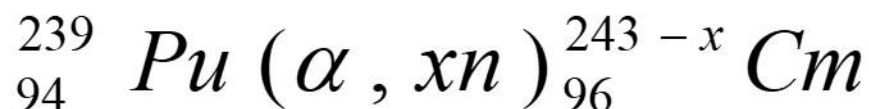
Am-241-контрольно-вимірювальні прилади (товщиноміри), у рентгенофлюоресцентному аналізі.

Am-242-ядерне паливо у невеликих реакторах, придатних для космічних досліджень.

Трансамеріцієві актиноїди

(₉₆Cm, ₉₇Bk, ₉₈Cf, ₉₉Es, ₁₀₀Fm, ₁₀₁Md, ₁₀₂No, ₁₀₃Lr)

Трансамеріцієві елементи Cm-96, Bk-97, Cf-98, Md-101 були синтезовані в лабораторіях у Берклі (США) у період з 1940 по 1950 рр.



Синтез $_{99}\text{Es}$, $_{100}\text{Fm}$, $_{102}\text{No}$, $_{103}\text{Lr}$

$_{99}\text{Es}$, $_{100}\text{Fm}$ відкриті у 1952 р. в результаті аналізу продуктів термоядерного вибуху.

Елементи $_{102}\text{No}$, $_{103}\text{Lr}$ відкриті внаслідок здійснення ядерних реакцій:



Загальні властивості трансамеріцієвих елементів

Особливістю вивчення хімії цих елементів є необхідність використання методів радіохімії.

Це пов'язано з неможливістю отримання більшості зазначених елементів у вагомих кількостях, і навіть їх надзвичайно високої масової активності.

Усі елементи від кюрію до фермію одержані у вигляді металів.

Для всіх елементів основним ступенем окиснення є +3.

Відомі також для цих елементів ступеня окиснення +4 та +2.

У цих елементів висока схильність до комплексоутворення та утворення металоорганічних сполук $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$.

Для відокремлення актиноїдів один від одного і від лантаноїдів використовуються процеси екстракції та іонного обміну.

Трансактиноїдні елементи

($_{104}\text{Rf}$, $_{105}\text{Db}$, $_{106}\text{Sg}$, $_{107}\text{Bh}$, $_{108}\text{Hs}$,
 $_{109}\text{Mt}$, $_{110}\text{Ds}$, $_{111}\text{Rg}$, $_{112}\text{Cn}$, $_{113}\text{Nh}$,
 $_{114}\text{Fl}$, $_{115}\text{Mc}$, $_{116}\text{Lv}$, $_{117}\text{Ts}$, $_{118}\text{Og}$)

Трансактиноїдні елементи

Трансактиноїдні елементи характеризуються заповненням $6d$ та $7s$ – рівнів атома.

До них відносяться елементи, починаючи зі 104 і закінчуючи 118.

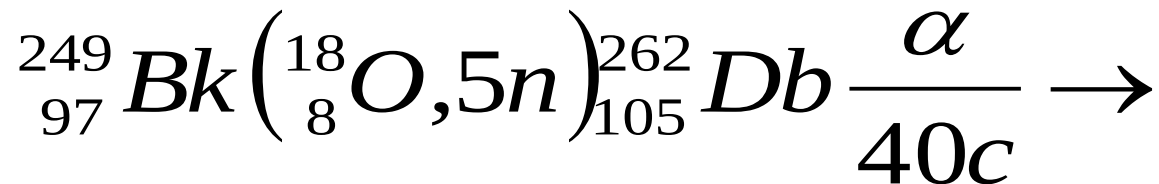
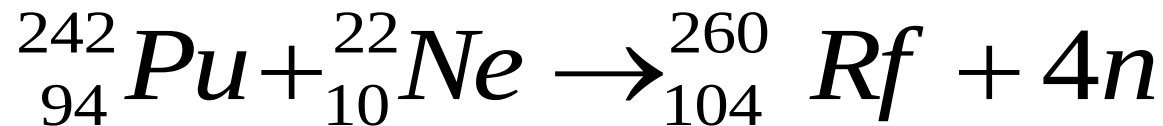
У елементів, починаючи з 104-го до 112-го, заповнюється підболонка $6d$ і за своїми хімічними властивостями вони повинні бути подібні до ряду елементів від гафнію ($Z = 72$) до ртуті ($Z = 80$), у яких заповнюється підболонка $5d$.

Основним методом отримання найважливіших ізотопів 104-106 елементів є опромінення актиноїдів Pu, Am, Cm, Bk, Cf прискореними важкими іонами вуглецю, кисню і неону.

Синтез подальших елементів здійснювався шляхом бомбардування урану 238, кюрію-248, ейнштейнія-254 ядрами кальцію-48.

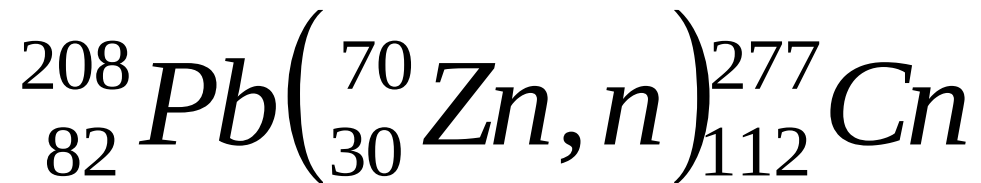
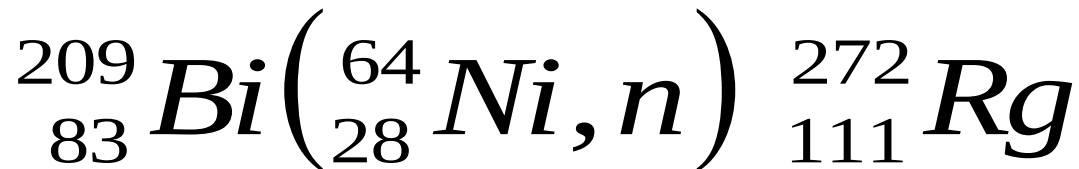
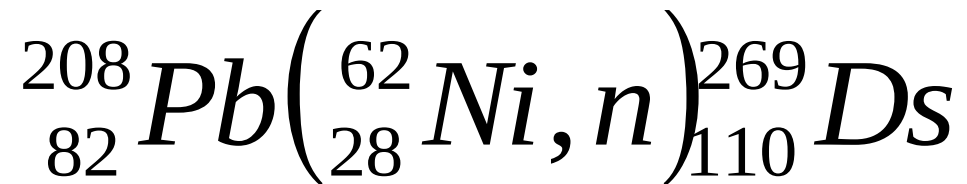
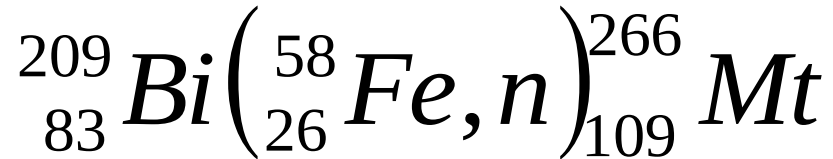
Синтез трансактиноїдів

Основним методом отримання найважливіших ізотопів 104-106 елементів є опромінення актиноїдів Pu, Am, 96Cm, 97Bk, 98Cf прискореними важкими іонами вуглецю, кисню і неону.

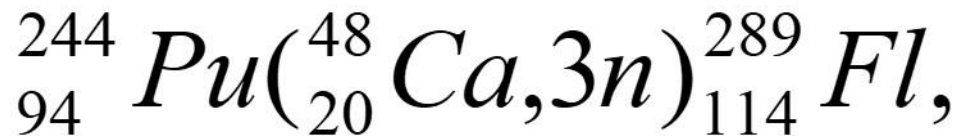


Синтез трансактиноїдів

$_{109}\text{Mt}$, $_{110}\text{Ds}$, $_{111}\text{Rg}$, $_{112}\text{Cn}$



Синтез трансактиноїдів 114, 116



Фльоровій

Синтезований у 2000 р.,
Дубна. 24 жовтня 2012 р.
ЮПАК закріпив за новим
елементом позначення Fl.
У 2011 р. внесено таблицю
Д.І.Менделєєва.



Ліверморій

У 2000 синтезовано.
1 червня 2011 року ІЮПАК
офіційно визнало відкриття
ліверморію та пріоритет у
цьому вчених з ОІЯД та
Лівермору.

Синтез 113 115, 117, 118 елементів

113 елемент – колаборація інституту РІКЕН (Японія) Дубні в ОІЯД.

Синтез 115, 117 та 118 елементів здійснено у Дубні в ОІЯД на прискорювальному комплексі У-400 Лабораторії ядерних реакцій імені Г.Н.Флерова у реакціях прискорених іонів Са-48 з актиноїдними мішенями (америцій-243 – 115 елемент, берклій-249 – 117 елемент, каліфорній-249 – 118 елемент).

08.06.2016 р ІУРАС виніс свою ухвалу за запропонованими назвами:

Ніхоній та символ Nh для елемента 113,

Московий та символ Mc для елемента 115,

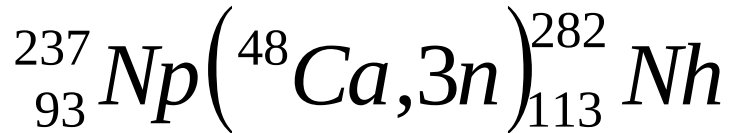
Теннесин та символ Ts для елемента 117

Оганесон та символ Og для елемента 118.

Доводиться відзначити, що останніх відкриттях дослідження хімічних властивостей нових елементів взагалі фігурують (хімічно виділявся лише продукт розпаду елемента 115 – елемент 105, Db, щоб підтвердити кінець ланцюжка розпаду).

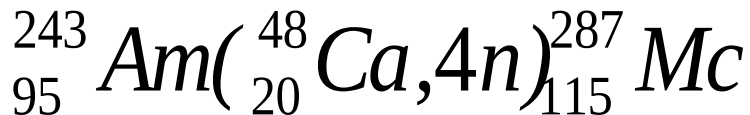
Але таке дослідження важко було провести через низький вихід і короткі періоди напіврозпаду отриманих ізотопів. Тим не менш, це можливо, хоча вимагає нового підходу до постановки хімічних експериментів.

Синтез трансактиноїдів 113, 115, 117, 118



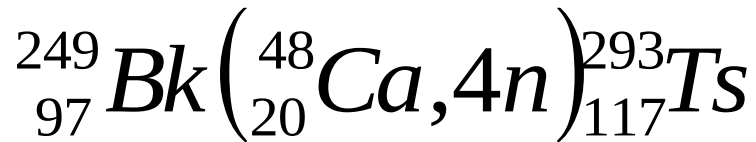
Ніхоній

Колаборація інституту РІКЕН
(Японія)



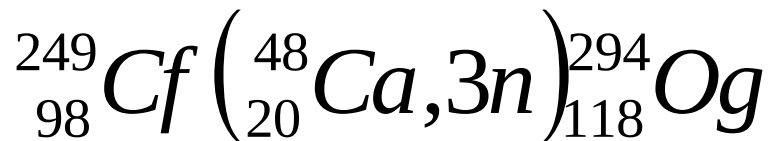
Московій

У 2004 та 2005рр. в ОІЯД
(спільно з Ліверморською
національною лабораторією,
LLNL)



Теннесін

ОІЯД спільно з Національною
лабораторією Оак-Рідж
в Теннессі (ORNL)



Оганесон

Колаборація ОІЯД (Дубна, Росія)
та LLNL (США, Каліфорнія)

Нові елементи у таблиці Д.І. Менделєєва

Tl thallium [204.3, 204.4]	Pb lead 207.2	Bi bismuth 209.0	Po polonium	At astatine	Rn radon
113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson
66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium