И.Н.Бекман

ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ

Спецкурс.

Лекция 18. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Содержание.

1. АКТИНИДЫ	2
2. АКТИНИЙ	4
3. ТОРИЙ	5
4. ПРОТАКТИНИЙ	7
5. УРАН	9
6. НЕПТУНИЙ	15
7. ПЛУТОНИЙ	15
8. АМЕРИЦИЙ	23
9. КЮРИЙ	24
10. БЕРКЛИЙ	26
11. КАЛИФОРНИЙ	27
12. ЭЙНШТЕЙНИЙ	29
13. ФЕРМИЙ	29
14. МЕНДЕЛЕВИЙ	29
15. НОБЕЛИЙ	30
16. ЛОУРЕНСИЙ	30
17. РЕЗЕРФОРДИЙ	31
18. ДУБНИЙ	32

В этой лекции мы рассмотрим химические свойства некоторых радиоактивных элементов. Нас будут интересовать те из них, которые не имеют стабильных изотопов, и которые представляют основной интерес с точки зрения ядерного топливного цикла на базе урана.

Уран ²³⁵U является первичным ядерным горючим. Из всех изотопов, встречающихся в природе, это единственный изотоп, делящийся под действием медленных нейтронов (точнее сказать уран-235 делится при любой энергии нейтронов) и выделяющий при этом более чем один вторичный нейтрон. Благодаря этому качеству можно осуществить систему с цепной реакцией. Число нейтронов, выделяющихся при делении, минус один нейтрон, необходимый для поддержания цепной реакции, приблизительно равно 1,3 на один акт деления. Эти избыточные нейтроны могут быть использованы для рождения новых изотопов, из которых по крайней мере два делятся медленными нейтронами и могут употребляться как вторичное ядерное горючее.

Плутоний 239 Ри является первым вторичным ядерным горючим. Если 238 U присутствует в первичном ядерном горючем, то большая доля избыточных нейтронов поглощается вследствие реакции 238 U(n, γ) 239 U. Продукт реакции подвергается последовательно двум β -процессам и образует 239 Ри (период полураспада 24000 лет, что позволяет нарабатывать плутоний в килограммовых количествах, если имеется первичное ядерное горючее).

Другим вторичным горючим является ²³³U (период полураспада 160000 лет). Этот изотоп получается, когда ²³²Th помещен в качестве первичного ядерного горючего. Уран-233 делится медленными нейтронами и может служить в качестве ядерного топлива. Это особенно важно, поскольку торий, из которого изготавливается этот изотоп урана, более распространен в природе, чем уран.

Все интересующие нас нуклиды, относятся к актиноидам. Коротко остановимся на их общих свойствах.

1. АКТИНИДЫ

Актиниды (от актиний и греч. eidos - вид) (актиноиды) – семейство из 14 радиоактивных химических элементов с атомными номерами 90 (Th) - 103 (Lr), расположенных в 7 периоде периодической системы элементов за актинием и относящихся, как и актиний, к III группе. Актиноиды следуют за 89-м элементом – актинием, являющимся аналогом лантана (Рис.1). Близки по строению электронных оболочек атомов и химическим свойствам. Первый из них - торий, последний - лоуренсий. Все актиноиды радиоактивны. Первые три актиноида - Th, Ра и U встречаются в природе в заметных количествах; они принадлежат к природным радиоактивным рядам. Остальные актиноиды синтезированы искусственно (впоследствии Np и Pu в ничтожных количествах были обнаружены в некоторых радиоактивных рудах). Актиноиды характеризуются тем, что в их атомах прерывается заполнение наружных – шестой (группа 6d) и седьмой (после появления группы 7s²) электронных оболочек. В атомах актиноидов, как правило, имеется 1 электрон 6d и 2 электрона 7s, а при увеличении атомного номера на 1 новый электрон обычно попадает на оболочку 5f. Название актиноиды дано по аналогии с семейством лантаноидов, у которых происходит заполнение f-слоя в четвертой электронной оболочке. Число возможных fэлектронов (14) определяет число переходных элементов как в VI, так и в VII периодах системы элементов. Сходное строение двух внешних электронных оболочек обусловливает близость химических свойств различных актиноидов, а также схожесть химического поведения актиноидов и

Замечание. В зарубежной литературе для элементов 90 — 103 и 58 — 71 приняты соответственно наименования «актиниды» и «лантаниды» (суффикс «ид» придает значение «следующий за»). В России более распространены названия «актиноиды» и «лантаноиды», отражающие аналогию рассматриваемых элементов с актинием и лантаном (суффикс «оид» имеет смысл «подобный»).

Вследствие постоянства числа электронов на двух внешних оболочках и возрастания атомного номера положительного заряда ядра имеет место т. н. **актиноидное сжатие**: у нейтральных атомов и ионов актиноидов с одинаковым зарядом при увеличении атомного номера радиус не увеличивается, как это бывает обычно, а несколько уменьшается.

Гипотезу о существовании семейства актиноидов, аналогичного семейству лантаноидов, выдвинул впервые в 1942 Г. Т. Сиборг (G. Т. Seaborg) на основе анализа химических свойств элементов с атомными номерами 95-97 и более тяжелых (под руководством и при участии Сиборга открыто 9 актиноидов). Необходимость объединения в одно семейство элементов с атомными номерами 90-103 подтвердилась после изучения химических свойств 104-го элемента: они оказались аналогичными свойствам гафния, принадлежащего к IV группе периодической системы. Замечание 1. Если бы уран и заурановые элементы были аналогами не редкоземельных элементов, а W, Re, Os и т.д., то по мере перехода к более тяжелым элементам устойчивость высших валентностей возрастала бы. На самом же деле, наоборот, от U к Ат возрастают трудности перехода от низших к высшим валентностям.

Замечание 2. Далеко не все ученые придерживаются концепции актиноидов. Так, известный французский радиохимик М. Гайсинский всегда считал, что ряд химических элементов, для которых трехвалентное состояние — основное начинается с кюрия. Он скептически относился к актиноидной теории и группу элементов от 96-го до 103-го называл кюридами в отличие от предыдущих уранидов.

Наиболее устойчивая степень окисления +3 для Am и следующих за ним актиноидов. Для актиноидов с атомными номерами меньшими, чем у Am, характерно образование соединений с более высокими степенями окисления, т. к. у этих элементов энергии электронов 6d близки к энергии электронов 5f и в образовании химических связей участвуют 7s-, 6d- и 5f-электроны, общее число которых доходит до 8 (у Pu). Поэтому у Th, Pa, U, Np и Pu наиболее характерные степени окисления равны соответственно +4, +5, +6, + 5 и +4. Устойчивость 3-валентного состояния быстро возрастает от U к Am. Для кюрия вообще практически невозможно добиться какого-либо состояния, кроме 3-валентного.

В семействе актиноидов по мере увеличения атомного номера новые электроны появляются не на внешней и даже не на предпоследней электронной оболочке, а еще ближе к ядру, в оболочке 5. Находясь как бы в тылу, они не участвуют в образовании химических связей. Отсюда — химическое сходство актиноидов с родоначальником семейства актинием. Но не все актиноиды так уж актиноподобны. Для тория, протактиния, урана трехвалентное состояние вовсе не характерно.

Для них типичны иные, высшие валентности. Это противоречие объяснимо. Комбинация из одного, двух, трех электронов на пятой от ядра оболочке энергетически неустойчива. Но по мере насыщения электронами эта оболочка становится все крепче. Одновременно более устойчивым (и более характерным) становится трехвалентное состояние элемента. И вот у кюрия число 5-электронов достигает семи:

Периоды	Ряды	І группа	II группа		IV группа	V группа	VI группа	VII группа	VIII rpynna		
1	1	<u>(H)</u>						1 H 1,0079 <u>водород</u>	2 4,0026 Не <u>гелий</u>		
2	2	3 Li 6,939 <u>литий</u>	4 Be 9,0122 <u>берилий</u>	5 10,81 В <u>бор</u>	6 12,01115 С <u>углерод</u>	7 14,0067 N <u>азот</u>	8 15,9994 О <u>кислород</u>	9 18,9984 F <u>фтор</u>	10 20,183 Ne <u>неон</u>		
3	3	11 Na 22,9898 <u>натрий</u>	12 Mg 24,305 <u>магний</u>	13 26,98154 Al <u>алюминий</u>	14 28,086 Si <u>кремний</u>	15 30,97376 Р фосфор	16 32,064 S <u>cepa</u>	17 35,453 CI <u>хлор</u>	18 39,948 Ar <u>аргон</u>		
	4	19 К 39,102 <u>калий</u>	20 Са 40,08 <u>кальций</u>	21 Sc 44,956 <u>скандий</u>	22 Ті 47,90 <u>титан</u>	23 V 50,942 <u>ванадий</u>	24 Сr 51,996 <u>хром</u>	25 Mn 54,9380 <u>марганец</u>	26 Fe 55,847 <u>железо</u>	27 Со 58,9332 <u>кобальт</u>	28 Ni 5 <u>никель</u>
4	5	29 63,54 Си <u>медь</u>	30 65,37 Zn <u>цинк</u>	31 69,72 Ga <u>галлий</u>	32 72,59 Ge <u>германий</u>	33 74,9216 As <u>мышьяк</u>	34 78,96 Se <u>селен</u>	35 79,909 Вг <u>бром</u>	36 83,80 Кг <u>криптон</u>		
	6	37 Rb 85,467 <u>рубидий</u>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	39 Y 88,905 <u>иттрий</u>	40 Zr 91,22 <u>цирконий</u>	41 Nb 92,906 <u>ниобий</u>		43 Тс 98,9062 <u>технеций</u>	44 Ru 101,07 <u>рутений</u>	45 Rh 102,905 <u>родий</u>	46 Pd 1 <u>палладий</u>
5	7	47 107,87 Ад <u>серебро</u>	48 112,40 Сd <u>кадмий</u>	49 114,82 In <u>индий</u>	50 118,69 Sn <u>олово</u>	51 121,75 Sb <u>сурьма</u>	52 127,60 Те <u>теллур</u>	53 126,9044 I <u>иод</u>	54 131,30 Хе <u>ксенон</u>		
	8	55 Cs 132,905 <u>цезий</u>	56 Ва 137,34 <u>барий</u>	57 La 138,91 <u>лантан</u>	72 Hf 178,49 <u>гафний</u>	73 Та 180,948 <u>тантал</u>		75 Re 186,2 <u>рений</u>	76 Os 190,2 <u>осмий</u>	77 Ir 192,2 <u>иридий</u>	78 Pt 1 <u>платина</u>
6	9	79 196,967 Au <u>золото</u>	80 200,59 Нд <u>ртуть</u>	81 204,37 ТІ <u>таллий</u>	82 207,19 Рb <u>свинец</u>	83 208,980 Ві <u>висмут</u>	84 <210> Ро полоний	85 <210> At actat	86 <222> Rn <u>радон</u>		
7	10	87 Fr <223> <u>франций</u>	88 Ra <226> <u>радий</u>	89 Ac <227> <u>актиний</u>	104 Rf <260> резерфордий	105 Db <261> <u>дубний</u>	106 Sg <263> <u>сиборгий</u>	107 Bh <264> <u>борий</u>	108 Hs <269> <u>хассий</u>	109 Mt <268> <u>мейтнерий</u>	
Высшие оксиды		R ₂ O	RO	R_2O_3	RO ₂	R_2O_5	RO ₃	R_2O_7	RO ₄		
Летучие водородны соединения					RH₄	RH ₃	RH ₂	RH			
57 58 Се La 138,91 140 лантан цер	59 Pr 140,9 ий праз	60 Nd 907 144,2 еодим неоди		62 Sm Eu 150,35 151 <u>самарий</u> евр	,96 опий 64 Gd 157,25 <u>гадолиний</u>	65 Ть 158,924 <u>тербий</u>	7 162,50 спрозий голь	Er 167,26	69 70 Тт У £ 168,934 17 <u>тулий ит</u>) Lu	
	1 Pa	92 <231> Оактиний	93 Np <237>	94 Pu <242>	95 Am Cm <243> <243> кюрий	_Z43/	99 f <249> Es лифорний эй	<254> F	00 m 101 Md 255> вермий	<256> мо <254> нобели	103 Lr <257

оболочка наполовину застроена (всего она "вмещает" 14 электронов). Эта комбинация электронов чрезвычайно устойчива, именно поэтому можно говорить о кюрии как о самом типичном представителе семейства актиноидов, представителе пребывающем практически всегда в трехвалентном состоянии. (Кстати, у последнего кюрида - элемента N = 103 - на 5f-оболочке 14 электронов. Дважды семь!).

нтаноиды

тиноиды

Комбинация из семи электронов на 5f-оболочке заманчива и для других атомов. Так, например, атом америция, у которого общее число электронов на один меньше, чем у кюрия, тоже располагает семью 5f-электронами. На этот уровень переходит один из электронов с близлежащей

6f-оболочки. С другой стороны, берклий, у которого восемь 5f-электронов, легко расстается с одним избыточным, окисляясь до четырехвалентного состояния. Электронные перемещения хорошо объясняют противоестественные, казалось бы, валентности многих элементов.

Актиноиды обладают близкими химическими свойствами, разделять их очень трудно, и "игра" на валентностях - основа большинства методов разделения. Действительно, ионные радиусы Cm^{3+} и Am^{3+} почти не отличаются (разница — тысячные доли ангстрема), и химические свойства этих ионов так близки, что разделение элементов № 95 и 96 было бы весьма трудной задачей, если бы нельзя было перевести америций в высшие валентные состояния. Разница в поведении ионов Cm^{3+} и $(\text{AmO}_2)^{2+}$ уже достаточно ощутима. Но для отделения кюрия от трехвалентных лантаноидов (тоже имеющих очень близкие ионные радиусы) этот путь заказан. Именно поэтому чистую гидроокись кюрия (а это было первое чистое соединение элемента - № 96) удалось получить лишь спустя три года после того, как этот элемент был открыт.

Для разделения и очистки актиноидов применяют тонкие химические методы (хроматографию, экстракцию и др.).

Практическое применение нашли главным образом Th, U, Pu, Am и Cu. Нуклиды ³³³U, ²³⁵U и ²³⁹Pu служат ядерным горючим в атомных реакторах и взрывчатыми веществами в атомных бомбах и снарядах. Некоторые нуклиды актиноидов, испускающие α-частицы (²³⁸Pu, ²⁴²Cm и др.), используются в источниках тока длительного действия (до 10 лет и более).

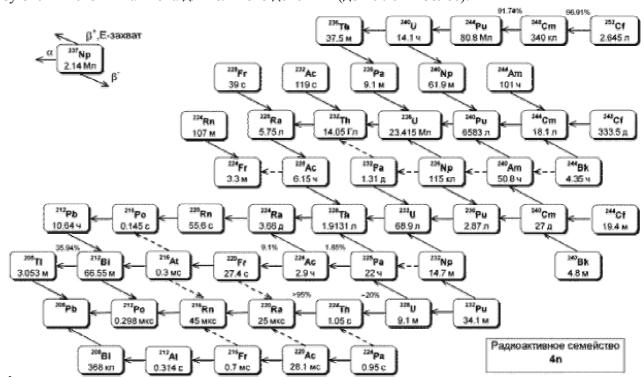


Рис.2 Радиоактивное семейство тория

С точки зрения радиоактивности, многие изотопы актиноидов объединяются в ряды генетически связанных радионуклидов (см., например, **Puc.2**).

Рассмотрим теперь физические и химические свойства наиболее важных актиноидов.

2. АКТИНИЙ

Актиний не входит в число актиноидов, но исследование его свойств необходимо для понимания поведения следующей за ним группы элементов (так же, как знание свойств лантана помогает понять свойства семейства лантаноидов).

Актиний (от греч. aktis, род. падеж aklinos - луч, сверкание, сияние; лат. Actinium), Ас, - 98-ой элемент III группы периодической системы элементов. Открыт в 1899 французским ученым А. Дебьерном. Радиоактивен. Известно 10 изотопов актиния. Наиболее долгоживущий изотоп - β - радиоактивен (99% β и 1,2% α) ²²⁷Ac (T = 21,773 года). Изотопы актиния ²²⁷Ac и ²²⁸Ac (называемый также **мезоторий II**, Ms Th II, T = 6,13 часа) входят в состав природных радиоактивных рядов.

Содержание актиния в земной коре очень мало $(6.10^{-10}\%)$, выделять его из природных руд сложно, поэтому миллиграммовые количества 227 Ac получают искусственно, облучая радий нейтронами:

$$^{226}Ra(n,\gamma)^{227}Ra \xrightarrow{\beta^-,41\,\mathrm{min}} \xrightarrow{227}Ac$$

Конфигурация внешних электронных оболочек $6d7s^2$; энергии последовательной ионизации соответственно равны 6,9; 12,06; 20 эВ. Металлический радиус 0,203 нм, радиус иона Ac^{3+} 0,111 нм. Значение электроотрицательности 1,00.

Свободный Ас - серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической решеткой, $t_{\text{пл}}$ ок. 1050° C, $t_{\text{кип}}$ ок. 3300° C. Из-за высокой радиоактивности светится в темноте. Очень реакционноспособен; легко окисляется на воздухе и растворяется в соляной и азотной кислотах.

В соединениях проявляет степень окисления +3. В химическом отношении является высшим гомологом лантана, сходство с которым очень велико. Во влажном воздухе актиний легко окисляется с образованием белой окисной пленки, предотвращающей дальнейшее окисление. Температура плавления актиния 1000-1100°C, температура кипения - около 3300°C.

Встречается в природе в рудах урана и тория. В тонне урана содержится всего лишь шесть стотысячных долей грамма актиния. Это наиболее богатый источник актиния. Таким образом, чтобы добыть 1 г актиния, необходимо переработать 16000 т урана, т. е. 1000 вагонов.

Смесь ²³⁷Ас с бериллием используется для изготовления нейтронных источников.

3. ТОРИЙ

В 1828 году, анализируя редкий минерал, найденный в Швеции, Йенс Якоб Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего скандинавского божества Тора. Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 году другим шведским химиком - первооткрывателем скандия - Ларсом Нильсоном. Радиоактивность тория открыта в 1898 году независимо друг от друга одновременно Марией Склодовской-Кюри и Гербертом Шмидтом.

Торий, Тh, - химический элемент III группы периодической системы, первый член группы актинидов; п.н. 90, ат.в. 232.038. Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория (**Puc.2**). Радиоактивен. Известны 12 изотопов, однако природный торий практически состоит из одного изотопа 232 Th ($T_{1/2}$ =1,4*10¹⁰ лет, α -распад). Его удельная радиоактивность 0.109 микрокюри/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220), который представляет опасность при вдыхании. С 232 Th в равновесии находится в незначительном количестве 238 Th ($T_{1/2}$ =1,91 лет). Четыре изотопа тория образуются в процессах распада 238 U и 235 U. Это 227 Th (период полураспада 18.72 дней), 230 Th (75.380 лет), 231 Th (1.063 дня) и 234 Th (24.1 дня). Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенном тории - 228 Th и 230 Th, т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада, и 228 Th распадается после нескольких лет хранения. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только 229 Th ($T_{1/2}$ =7340 лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.

Как и всякий четно-четный изотоп (четное число протонов и нейтронов), торий-232 не способен делиться тепловыми нейтронами. Тем не менее торий является источником вторичного ядерного горючего (233 U), получаемого по ядерной реакции на тепловых нейтронах:

$$^{232}_{90}$$
Th $\left(n,\gamma\right) \rightarrow ^{233}_{90}$ Th $\xrightarrow{\beta^{-}} \rightarrow ^{233}_{91}$ Pa $\xrightarrow{\beta^{-}} \rightarrow ^{233}_{92}$ U

 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°С. ²³³U 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.

Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено прежде всего тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью. Главный из таких загрязнителей 232 U - α - и γ -излучатель с периодом полураспада 73.6 года. Его использованию препятствует и то

обстоятельство, что торий дороже урана поскольку уран легче выделить из смеси с другими элементами. Некоторые урановые минералы (уранит, урановая смолка) - это простые окислы урана. У тория таких. простых минералов (имеющих промышленное значение) нет. А попутное выделение из редкоземельных минералов осложнено сходством тория с элементами семейства лантана.

Главная проблема получения делящегося материала из тория состоит в том, что он изначально не присутствует в реальном реакторном топливе, в отличие от ²³⁸U. Для использования ториевого воспроизводства высокообогащенный делящийся материал (²³⁵U, ²³³U, ²³⁹Pu) должен использоваться в качестве топлива реактора с включениями тория только для возможности воспроизводства (т.е. не происходит или происходит незначительное выделение энергии, хотя сгорание ²³³U, полученного на месте, может внести вклад в выделение энергии). С другой стороны, тепловые бридерные реакторы (на медленных нейтронах) способны использовать ²³³U/торий цикл воспроизводства, особенно если в качестве замедлителя использовать тяжелую воду.

Содержание тория в земной коре $8*10^{-4}$ 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...)PO₄, торит ThSiO₄ и торианит (Th,U)O₂. Торит очень богат торием, но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит (Th, U)O₂, содержащий от 45 до 93% ThO₂. Важный минерал тория - монацитовый песк. В общем виде его формулу записываю в виде (Ce, Th)PO₄, 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.

Торий – серебристо-белый блестящий металл, стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. До 1400°С устойчива кубическая гранецентрированная решетка, выше этой температуры кубическая объема центрированная. Торий медленно разрушается водой, но плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он малорастворим в серной и азотной кислотах. Порошок металлического тория пирофорен, поэтому обращаться с ним нужно с осторожностью. При нагреве в воздухе он загорается и горит ярким белым светом. Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв. Содержание оксида сильно затрагивает механические свойства тория; даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория. При сильном нагреве он взаимодействует с галогенами, серой и азотом.

Основные свойства тория: плотность: 11.724 г/см^3 ; температура плавления: $1750 ^{\circ}\text{C}$; температура кипения: $4790 ^{\circ}\text{C}$

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): $Th^0 \to Th^{+} \to Th^{2+} \to Th^{3+} \to Th^{4+}$ соответственно равны 6,95; 11,5; 20,0 и 28,7.

Хотя торий относится к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также ко второй подгруппе IV группы периодической системы — Ti, Zr, Hf. Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 A. В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Торий примерно так же отрицателен, как Mg. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th⁴⁺ отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

 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°С - 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 литьевых 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 Th(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. Гидроокись тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворима в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных соединений. При нагревании до 470° и выше Th(OH)₄ теряет воду и превращается в ThO₂.

Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического спектрального ренгеноспектрального анализа. Чувствительность ренгеноспектрального определения тория достигает 0.1%. Радиохимическое определение тория в случае равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона. Используется также радиометрический метод определения тория по α -излучению продуктов распада.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sc и лантаноидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждения тория иодатом калия: при этом соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до 3-валентного, а U окисляется до 6-валентного, что предотвращает их осаждения. Для отделения тория применяется также ряд органических реагентов — себациновая, фениларсоновая, и м-нитробензойная кислоты. Для отделения тория от редких земель и урана используются также методы экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых растворов и ионного обмена.

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до двуокиси или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата тория и калия. Из объемных методов применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с ТОРОНОМ (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-красного цвета).

Сейчас торий используется для легирования некоторых сплавов. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr, и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

Торий применяется как катализатор - в процессах органического синтеза, крекинга нефти, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, гидрирования углеводородов, а так же в реакциях окисления NH_3 до HNO_3 и SO_2 до SO_3 .

В связи со сравнительно малой работой выхода электрона и высокой электронной эмиссией торий применяют как электродный материал для некоторых типов электронных ламп. Торий используется так же как геттер в электронной промышленности. Важнейшей областью применения тория является ядерная техника. В ряде стран построены атомные реакторы в которых в качестве топлива используется металлический торий, карбид тория, Th_3Bi_5 и др., часто в смеси с ураном и его соединениями

4. ПРОТАКТИНИЙ

Протактиний, Ра, 91й элемент периодической системы, атомный вес 231,03588. Предсказан Д.И.Менделеевым (экатантал). Протактиний почти одновременно обнаружили <u>О.Ган</u> и Л.Майтнер в Германии и <u>Ф.Содди</u> и Дж.Крэнстон в Англии (1917). К.Фаянс и Геринг (1913), выделили из

продуктов распада урана короткоживущий изотоп ²³⁴Ра (UX2). В 1921 г., протактиний-234 вошел в историю науки. При его детальном изучении Отто Ган открыл явление ядерной изомерии.

Суть этого явления состоит в том, что некоторые радиоактивные ядра способны распадаться двояко – разными способами или с разными периодами полураспада. У 234 Ра большинство ядер, испуская бетачастицы (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 Ра более низким уровнем энергии. Такое ядро более стабильно, и у этой разновидности 234Ра T=6,7 часа.

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

Структура электронной оболочки атома протактиния 5f26d7s2 или $5f6d^27s^2$. Светло-серый ковкий металл, плотность 15,37, температура плавления 1570° С. Имеет тетрагональную структуру. На воздухе быстро покрывается защитной пленкой окиси. Pa_2O_5 — самое устойчивое и, пожалуй, наиболее изученное из соединений элемента №91. Этот окисел белого цвета хорошо растворяется в плавиковой кислоте, но не растворяется в азотной и соляной.

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, Та и Nb, а с другой Ті 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 пятивалентен, а в трехвалентном состоянии до сих пор не получен. Известны, правда, соединения четырехвалентного протактиния, которые получают с помощью восстановителей в атмосфере водорода или инертного газа. Эти соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантаноидов и актиноидов в четырехвалентном состоянии. Этот факт оправдывает размещение элемента №91 во втором «интерпериодическом узле» менделеевской таблицы.

<u>Замечание.</u> Двойственность химического поведения протактиния: то он ведет себя как типичный дэлемент, подобный ниобию и танталу, то как актиноид – нашла объяснение. Разница энергий у электронов 5f- и 6d-уровней в его атомах очень мала – меньше, чем у других актиноидов (исключая торий). Электроны этих слоев могут легко переходить с одного уровня на другой, меняя электронную конфигурацию атома и, следовательно, химические свойства элемента.

Порожденный ураном

По сравнению с возрастом Земли $-4,5\cdot10^9$ лет — время жизни любого изотопа протактиния очень мало. Первичный протактиний, образовавшийся в период формирования нашей планеты, уже давно распался. Тем не менее протактиний в природе есть. Его очень немного, порядка $10^{-10}\%$. Этот протактиний (изотоп 231 Pa) порожден распадом урана-235 по схеме:

$$^{235}_{92} \text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{231}_{7 \cdot 10^8 \, \text{net}} \xrightarrow{^{231}} ^{231}_{90} \text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{25,6 \, \text{vaca}} \xrightarrow{^{231}} ^{231}_{91} \text{Pa} .$$

Этот процесс идет постоянно, поэтому протактиний-231 постоянно присутствует во всех рудах, содержащих уран. Но поскольку продолжительность жизни протактиния-231 в 22000 раз меньше, чем урана-235, у цифр, отражающих содержание этих изотопов в земной коре, та же пропорция. Доля порождающего протактиний урана-235 в природной смеси изотопов этого элемента всего 0,7%. Поэтому протактиний принадлежит к числу наименее распространенных на Земле элементов. В этом расчете, разумеется, не учтен другой природный изотоп протактиния с массовым числом 234 — бывший бревий. Но на точности расчета это обстоятельство никак не отразилось: слишком уж мало время жизни этого изотопа. Заметим только, что и он — продукт распада ядер урана.

Кроме этих двух изотопов протактиния, сейчас известны еще 11 с массовыми числами от 224 до 237 и периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких дней. Все они образуются искусственным путем в

цепочках радиоактивных распадов, идущих при облучении урана-238 и тория-232 протонами, дейтронами или альфачастицами.

Об источниках протактиния

Существуют источники протактиния реальные, но бесперспективные и перспективные, но еще нереальные. Отсюда должно быть ясно, почему протактиний до сих пор не нашел практического применения. Исключительная труднодоступность (радия в урановой руде больше, чем протактиния), недостаточная изученность, отсутствие (по сегодняшним критериям) каких-либо выдающихся свойств... И в довершение всего — токсичность, примерно в 250 миллионов раз превышающая токсичность синильной кислоты (последняя цифра выведена из сравнения допустимых концентраций содержания этих веществ в воздухе).

В 1955 во всех химических лабораториях мира было три грамма протактиния. Позже его стали получать больше, но не из урановых руд, а из так называемых эфирных шламов, выпадавших при экстракции урана эфиром из азотнокислых растворов. Только на одном из английских урановых заводов (до того, как он перешел на другую технологию извлечения урана) скопилось 60 т такого шлама, значительно более богатого протактинием, чем любая урановая руда. Но и этот протактиний был баснословно дорог: его себестоимость составляла примерно 3 тыс. долларов за грамм. А поскольку в урановой промышленности всего мира наблюдается устойчивая тенденция к переработке и использованию бедных руд, природные источники протактиния практически бесперспективны.

Но тут естественно возникает вопрос: стоит ли говорить о перспективности (или бесперспективности) протактиниевого сырья? Чего ради получать этот капризный, токсичный, бесполезный элемент?

Прежде всего ради науки: изучение протактиния продолжается, и это не чья-то прихоть. Несколько лет назад был предложен и развит метод датирования океанических осадков по соотношению в них протактиния-231 и тория-230 (иония); этот метод дал ценные для науки результаты. Уже поэтому протактинием стоит заниматься. И потом... Торий тоже был «безработным» элементом, и германий тоже, и многие другие элементы.

А еще протактиний стоит изучать ради будущего. Известно, что 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.

Искусственным путем протактиний-231 можно получать в количествах, значительно больших, чем добывалось и добывается его из урана. «Сырье» для этого есть – изотопы тория с массовыми числами 230 и 232. Вероятнее всего, протактиний-231 будут получать в энергетических реакторах с ториевым циклом как побочный продукт при производстве одного из ядерных горючих – урана-233. Полагают, что такие реакторы будут играть важную роль в энергетике близкого будущего.

Протактиний добывают из урановой руды.

5. YPAH

Уран, U, элемент с порядковым номером 92, самый тяжелый из встречающихся в природе. Использовался он еще в начале нашей эры, осколки керамики с желтой глазурью (содержащие более 1% оксида урана) находились среди развалин Помпеи и Геркуланума. Уран был открыт в 1789 году в урановой смолке немецким химиком М. Г. Клапротом, назвавшего его в честь планеты уран, открытой в 1781. Впервые получил металлический уран французский химик Ю. Пелиго в 1841, восстановив безводный тетрахлорид урана калием. В 1896 году А. Беккерель открыл явление радиоактивности урана случайным засвечиванием фотопластинок ионизирующим излучением от оказавшегося поблизости кусочка соли урана.

Уран — химический элемент группы актинидов периодической системы. Z=92, A=238.03. Назван в честь планеты Уран. В природном уране три радиоактивных изотопа: 238 U (99,2739%, $T=4.47*10^9$ лет), 235 U (0.7205%, $T=7*10^9$ лет) и 234 U (0.0056%, $T=2.48*10^5$ лет). Чрезвычайно важным свойством некоторых изотопов урана является их способность к делению при захвате нейтронов. В качестве ядерного топлива используют изотопы 235 U и 233 U, способные поддерживать цепную реакцию деления. 235 U — единственный природный изотоп, способный к делению при облучении как медленными (тепловыми), так и быстрыми нейтронами.

Среднее содержание урана в земной коре $3*10^{-4}$ вес.%, что отвечает общему количеству урана $1.3*10^{14}$ т. Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования. Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6 — валентного урана (соли уранила). Минералы группы оксидов представлены уранинитом, браннеритом и давидитом. Уранинит UO_2 и настуран (или урановая смолка) U_3O_8 — одна минеральная фаза переменного состава UO_x , где х изменяется от 2 до 2.6. Цвет минералов черный.

Уран очень тяжелый, серебристо-белый глянцеватый металл. В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами. Уран имеет три

аллотропные формы: альфа (призматическая, стабильна до 667.7°С), бета (четырехугольная, стабильна от 667.7 до 774.8°С), гамма (с объемно центрированной кубической структурой, существующей от 774.8°С до точки плавления), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки. Альфа-фаза - очень примечательный тип призматической структуры, состоящей из волнистых слоев атомов в чрезвычайно асимметричной призматической решетке. Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами. Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы. Всё же металлический уран может вступать во взаимодействие со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения.

Основные физические свойства урана: температура плавления 1132.2°С; температура кипения 3818°С; плотность 19.12; удельная теплоемкость 6.65 кал/моль/°С (25°С); прочность на разрыв 450 МПа. Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также резкое ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (ТВЭЛов) в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на 3.4%).

Химически уран очень активный металл. Быстро окисляясь на воздухе, он покрывается радужной пленкой оксида. Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он зажигается при температуре 150-175 °C, образуя U_3O_8 . При 1000 °C уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана. Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой. Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя четырехвалентные соли, зато не взаимодействует с щелочами. Уран вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов как ртуть, серебро, медь, олово, платина и золото. При сильном встряхивании металлические частицы урана начинают светиться.

Конфигурация внешних электронов атома урана в основном состоянии $5f^36d7s^2$. Энергия ионизации $U^0 \rightarrow U^+$ равна 6,08 эв.

Особенности структуры электронных оболочек атома урана (наличие 5f-электронов) и некоторые его физико-химические свойства служат основанием для отнесения урана к переходному ряду актинидов. Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами шестой побочной группы периодической системы (Cr, Mo, W). Уран отличается высокой химической активностью и реагирует со всеми элементами за исключением благородных газов. Уран образует соединения с валентностью 2, 3, 4, 5 и 6. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения 4- и 6-валентного урана. Шестивалентные соединения включают в себя триоксид уранила UO_3 и уранилхлорид урана UO_2Cl_2 . Тетрахлорид урана UCl_4 и диоксид урана UO_2 - примеры четырехвалентного урана. Вещества, содержащие четырехвалентный уран обычно нестабильны и обращаются в шестивалентные при длительном пребывании на воздухе. Ураниловые соли, такие как уранилхлорид распадаются в присутствии яркого света или органики.

В системе уран-кислород установлены шесть окислов: UO, UO₂, U₄O₉, U₃O₈, UO₃. Для них характерна широкая область гомогенности. UO₂ - основной окисел, тогда как UO₃ – амфотерна. UO₃ – взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие – диурановая кислота $H_2U_2O_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO₃ образует соли этих кислот – уранаты. При растворении UO₃ в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO₂²⁺. С фтором уран реагирует при комнатной температуре. Стабильность высших галогенидов падает от фторидов к иодидам. UF₆ (температура сублимации 56.5°C), используется для разделения урана, UF₄ (т.пл. 1030°C), служит исходным соединением для производства урана.

В нейтральных и кислых растворах 6-валентный уран существует в виде UO_2^{2+} - иона уранила, окрашенного в желтый цвет. К хорошо растворимым солям уранила относятся нитрат $UO_2(NO_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2CI_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $UO_2(CH_3COO)_2$. Эти соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды. Среди малорастворимых солей уранила, имеющих значение в технологии, следует назвать оксалат $UO_2C_2O_4$, фосфаты UO_2HPO_4 и $UO_2P_2O_4$, уранилфосфат аммония $UO_2NH_4PO_4$, уранилванадат натрия $NaUO_2VO_4$, ферроцианид $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$. Для иона уранила характерна склонность к

образованию комплексных соединений. Так известны комплексы с ионами фтора типа $[UO_2F_3]^7$, $[UO_2F_5]^{3^-}$, $[UO_2F_6]^{4^-}$; нитратные комплексы $[UO_2(NO_3)_3]^7$ и $[UO_2(NO_3)_4]^{2^-}$; сернокислые комплексы $[UO_2(SO_4)_2]^{2^-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4^-}$; карбонатные комплексы $[UO_2(CO_3)_3]^{4^-}$ и $[UO_2(CO_3)_2(H_2O_2)_2]^{2^-}$ и др. Известно большое число комплексных соединений уранила с жирными и ароматическими кислотами и рядом других классов органических соединений. При действии щелочей на растворы солей уранила выделяются труднорастворимые осадки диуранатов типа $Me_2U_2O_7$ (моноуранаты Me_2UO_4 не выделяются из растворов, они получаются сплавлением окислов урана с щелочами). Известны полиуранаты, состав которых может быть выражен формулой $Me_2U_nO_{3n+1}$ (например, $Na_2U_6O_{19}$).

Шестивалентный уран восстанавливается в кислых растворах до U^{4+} железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия (восстановление невозможно ни SO_2 , ни H_2S . Растворы окрашены в зеленый цвет. Щелочи осаждают из них гидроокись $UO_2(OH)_2$, плавиковая кислота — фторид $UF_4*2,5H_2O$, щавелевая кислота — оксалат $U(C_2O_4)_2*6H_2O$. склонность к комплексообразованию у иона U^{4+} меньше, чем у ионов уранила.

Для качественного обнаружения урана применяют методы химического, люминисцентного, радиометрического и спектрального анализов. Химические методы преимущественно основаны на образовании окрашенных соединений (например, красно-бурая окраска соединения с ферроцианидом, желтая — с перекисью водорода, голубая — реактивом арсеназо). Весьма чувствительный люминисцентный метод основан на способности многих соединений урана под действием УФ-лучей давать желтовато-зеленоватое свечение. При количественном определении урана применяют для его отделения от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждение органических комплексов с оксихинолином, купферроном и др.); экстракцию органическими растворителями; хроматографию; электролиз водных и неводных растворов.

Количественное определение урана производится различными методами. Важнейшие из них: объемные методы, состоящие в восстановлении U(VI) до U(IV) с последующим титрованием растворами окислителей; весовые методы — осаждение уранатов, пероксида, купферранатов U(IV), оксихинолята, оксалата и т.п. с последующей их прокалкой при $900-1000^{\circ}$ и взвешиванием U_3O_8 ; полярографические методы в растворе нитрата позволяют определить $10^{-7}-10^{-9}$ г урана; многочисленные колориметрические методы (например, с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.); люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г урана.

Уран служит основным горючим в ядерных реакторах. В реакторах часто используют металлический уран, легированный и нелигированный. Однако в некоторых типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (например, UO₂), а также водных соединений урана или жидкого сплава урана с другим металлом. Соли урана находят применение в фотографии, стеклоделии (окраска стекла в желто-зеленый цвет), производстве пигментов для высокотемпературных глазурей.

Уран имеет 14 изотопов, при этом только три из них встречаются в природе. Примерный изотопный состав природного урана приведен в **Табл.1**.

Табл.1 Изотопный состав природного урана

Изотоп	Массовый %	Атомный %	Период полураспада
U-234	0.0054%	0.0055%	247 тыс. лет (альфа-распад)
U-235	0.7110%	0.7202%	710 млн. лет (альфа-распад)
U-238	99.2836%	99.2742%	4.51 млрд. лет (альфа-распад)

Хотя содержание изотопа ²³⁵U в общем постоянно, могут иметься некоторые колебания его количества, в следствии обеднения руды из-за реакций деления, имевших место, когда концентрация ²³⁵U была много выше, чем сегодня. Самый известный такой природный "реактор", возрастом 1.9 миллиарда лет, обнаружен в 1972 году в шахте Окло в Габоне. Когда этот реактор действовал, в природном уране содержалось 3% ²³⁵U, столько же, сколько и в современном топливе для атомных электростанций. Теперь ядро шахты выгорело и обеднено, содержит лишь 0.44% ²³⁵U. Естественные реакторы в Окло и другие, открытые поблизости, являются единственными в своем роде до сих пор.

Минералы — уранинит, урановые слюдки. Содержание 234 U в руде незначительно. В отличие от 235 U и 238 U, из-за своей короткой жизни, этот изотоп образуется вследствие распада атомов 238 U: 238 U \rightarrow (4.51 миллиарда лет, α -распад) \rightarrow 234 Th \rightarrow (24.1 дней, β -распад) \rightarrow 234 Pa \rightarrow (6.75 часов, β -распад) \rightarrow 234 U Обычно 234 U существует в равновесии с 238 U, распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью. Однако распадающиеся атомы 238 U существуют некоторое время в виде тория и протактиния, поэтому могут химически или физически отделиться от руды (выщелачиваться подземными водами). Поскольку 234 U обладает относительно коротким временем полураспада, весь этот изотоп, находящийся в руде, образовался в последние несколько миллионов лет. Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад 234 U.

²³⁶U обладает периодом полураспада 23.9 миллиона лет и не встречается в природе в значительных количествах. Он накапливается, если уран облучается нейтронами в реакторах, и потому используется как "сигнализатор" отработанного уранового ядерного топлива.

Удельная радиоактивность природного урана 0.67 микрокюри/г (разделяется практически пополам между 234 U и 238 U, 235 U вносит маленький вклад). Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластинки за время около часа.

Отдельные изотопы урана.

U-235.

В природном уране только один, относительно редкий, изотоп подходит для изготовления ядра атомной бомбы или поддержания реакции в энергетическом реакторе. Степень обогащения по ²³⁵U в ядерном топливе для АЭС колеблется в пределах 2-4.5%, для оружейного использования - минимум 80%, а более предпочтительно 90%. В США ²³⁵U оружейного качества обогащен до 93.5% (промышленность способна выдать 97.65%). – Такой уран используется в реакторах для военноморского флота.

Будучи еще более легким, 234 U пропорционально обогащается даже еще в большей степени, чем 235 U во всех процессах разделения, основанных на разнице в массах. Высокообогащенный 235 U обычно содержит 1.5-2.0% 234 U. Интенсивность спонтанного деления 235 U 0.16 делений/с*кг. Чистая 60-килограмовая масса 235 U производит всего 9.6 делений/с, делая достаточно простой для изготовления пушечную схему. 238 U создает в 35 раз больше нейтронов на килограмм, так что даже маленький процент этого изотопа поднимает этот показатель в несколько раз. 234 U создает в 22 раза больше нейтронов и имеет похожее с 238 U нежелательное действие. Удельная активность 235 U всего 2.1 микрокюри/г; загрязнение его 0.8% 234 U поднимают ее до 51 микрокюри/г. 235 U всего

Хотя уран-238 не может быть использован как первичный делящийся материал, из-за высокой энергии нейтронов, необходимых для его деления, он занимает важное место в ядерной отрасли. Имея высокую плотность и атомный вес, ²³⁸U пригоден для изготовления из него оболочек заряда/рефлектора в устройствах синтеза и деления. Тот факт, что он делится быстрыми нейтронами, увеличивает энерговыход заряда: косвенно, размножением отраженных нейтронов; непосредственно при делении ядер оболочки быстрыми нейтронами (при синтезе). Примерно 40% нейтронов, образованных при делении и все нейтроны синтеза обладают достаточными для деления $^{238}{
m U}$ энергиями. $^{238}{
m U}$ имеет интенсивность спонтанного деления в 35 раз более высокую, чем $^{235}{
m U}$, делений/с*кг. Это делает невозможным применение его в качестве оболочки заряда/рефлектора в пушечных бомбах, ибо подходящая его масса (200-300 кг) создаст слишком высокий нейтронный фон. Чистый ²³⁸U имеет удельную радиоактивность 0.333 микрокюри/г. Важная область применения этого изотопа урана - производство ²³⁹Ри. Плутоний образуется в ходе нескольких реакций, начинающихся после захвата атомом ²³⁸U нейтрона. Любое реакторное топливо, содержащее природный или частично обогащенный по 235-му изотопу уран, после окончания топливного цикла содержит в себе определенную долю плутония.

U-233 u U-232.

Изотоп уран-233 с периодом полураспада 162000 лет не встречается в природе. Его можно получить из тория-232, облучением нейтронами, на подобие производства плутония:

 232 Th + n \rightarrow 233 Th \rightarrow (22.2 мин, β -распад) \rightarrow 233 Pa \rightarrow (27.0 дней, β -распад) \rightarrow 233 U

Наряду с этой, может протекать двухстадийная побочная реакция, венчающаяся образованием $^{232}\mathrm{U}$:

 232 Th + n \rightarrow 231 Th + 2n, 231 Th \rightarrow (25.5 ч, β) \rightarrow 231 Pa + n \rightarrow 232 Pa \rightarrow (1.31 дней, β) \rightarrow 232 U.

Наработка 232 U в ходе этой реакции зависит от присутствия в значительных количествах быстрых нейтронов, ибо сечение первой реакции этого цикла слишком мало для тепловых скоростей. Если в исходном веществе находится 230 Th, то образование 232 U дополняется реакцией: 230 Th + n \rightarrow 231 Th и далее как указано выше. Наличие 232 U очень важно из-за последовательности распада: 232 U \rightarrow (76 лет, α -распад) \rightarrow 238Th \rightarrow (1.913 лет, α -распад) \rightarrow 224 Ra \rightarrow (3.64 дней, α - и γ -распад) \rightarrow 220 Rn \rightarrow (55.6 c, α -распад) \rightarrow 216 Po \rightarrow (0.155 c, α -распад) \rightarrow 212 Pb \rightarrow (10.64 ч, β - и γ -распад) \rightarrow 212 Bi \rightarrow (60.6 мин, β - и γ -распад) \rightarrow 208 Tl, 212 Po \rightarrow (3х10⁻⁷ с, α -распад) \rightarrow 208 Pb (стабилен), 208 Tl \rightarrow (3.06 мин, β - и γ -распад) \rightarrow 208 Pb. Большое количество энергичных γ -лучей выделяется с началом быстрой последовательности распада 224 Ra. Около 85% всей общей энергии образуется при распаде последнего члена последовательности - тантала-208 - энергия гамма-лучей до 2.6 МэВ.

Накопление 232 U неизбежно при производстве 233 U. Это аналогично накоплению помимо 239 Pu других изотопов плутония, только в гораздо меньшей степени. Первая реакция цикла требует нейтронов с энергией не менее 6 МэВ. Такими энергиями обладает очень небольшое количество нейтронов деления и если зона воспроизводства тория находится в такой части реактора, где она облучается умеренно быстрыми нейтронами ($\sim 500~{\rm kpB}$) эта реакция может быть практически исключена. Вторая реакция (с 230 Th) превосходно идет и с тепловыми нейтронами. Отсюда снижение образования 232 U требует загрузки тория с минимальной концентрацией 230 Th.

Вышеописанные меры предосторожности ведут к содержанию в оружейном 233 U 232 U в количестве 5 частей на миллион (0.0005%). В коммерческом ядерном топливном цикле сосредоточение ²³²U не представляет собой большого недостатка, даже желательно, поскольку это снижает возможность распространения урана для оружейных целей. Для экономии топлива, после его переработки и повторного использования уровень ²³²U достигает 0.1-0.2%. В специально спроектированных системах этот изотоп накапливается в концентрациях 0.5-1%. В течение первых пары лет после производства ²³³U, содержащего ²³²U, ²²⁸Th сохраняется на постоянном уровне, находясь в равновесии с собственным распадом. В этом периоде фоновое значение у-излучения устанавливается и стабилизируется. Таким образом, первые несколько лет произведенная масса ²³³U может испускать значительное у-излучение. Десятикилограммовая сфера ²³³U оружейной чистоты (5 миллионных долей ²³²U) создает фон 11 миллибэр/час на расстоянии 1 м спустя 1 месяц после производства, 110 миллибэр/ч через год, 200 миллибэр/ч через 2 года. Обычная камера с перчатками, используемая для сборки ядер бомб, быстро создает трудности с безопасностью для сотрудников. Ежегодная предельная доза в 5 бэр превышается уже через 25 часов работы с таким материалом. Даже свежий ²³³U (1 месяц со дня изготовления) ограничивает время сборки десятью часами в неделю. В полностью собранном оружии уровень радиации может снижаться поглощением корпусом заряда. В современных облегченных устройствах снижение не превышает 10 раз, создавая проблемы с безопасностью. В более тяжеловесных зарядах поглощение много более сильное - в 100 - 1000 раз. Рефлектор из бериллия увеличивает уровень нейтронного фона: 9 Be + γ -квант \rightarrow 8 Be + n. γ -лучи 232 U образуют характерную сигнатуру, их можно обнаружить и отследить передвижения и наличие атомного заряда. Производимый по ториевому циклу специально денатурировонный 233 U (0.5 - 1.0% 232 U), создает еще большую опасность. Такая же 10килограмовая сфера, как описанная выше, изготовленная из такого материала, на расстоянии 1 м через 1 месяц создает фон 11 бэр/час, 110 бэр/ч через год и 200 бэр/ч через 2 года. Обработка и изготовление такого урана идет в специальных боксах, с применением механических манипуляторов (они используются при создании тепловыделяющих сборок для атомных станций). Если попытаться произвести атомную бомбу из этого вещества, даже при сокращении излучения в 1000 раз, непосредственный контакт с таким изделием ограничивается 25 часами в год. Наличие заметной доли ²³²U в делящемся веществе делает его крайне неудобным для военного применения.

Короткий период полураспада у 232 U делает его очень активным источником α -частиц. 233 U с 1% 232 U имеет в три раза более сильную α -активность, чем оружейный плутоний и, соответственно, большую радиотоксичность. Эта α -активность вызывает рождение нейтронов в легких элементах заряда, представляя даже более серьезную проблему, чем реакция бериллия с γ -квантами. Для минимизации этой проблемы присутствие таких элементов как бериллий, бор, фтор, литий должно

быть как можно меньшим. Наличие нейтронного фона совершенно не влияет на имплозионные системы, так как он все равно меньше, чем у плутония. Для пушечных проектов требуемый уровень чистоты по легким материалам - одна часть к миллиону. Хотя такая очистка урана нетривиальная задача, она не выходит за рамки стандартных химических методов очистки. (Электронная промышленность изготавливает кремний даже более высокой чистоты).

 232 U имеет интенсивность спонтанного деления 0.47 делений/с*кг, 233 U - 720 делений/с*кг. Удельная радиоактивность 233 U 9.636 милликюри/г, давая α -активность (и радиотоксичность) примерно 15% от плутония. Всего 1% 233 U увеличивает радиоактивность до 212 милликюри/г. Несмотря на недостаток в виде сильной γ - и нейтронной радиоактивности, 233 U - прекрасный делящийся материал для ядра атомной бомбы. Он обладает меньшей критической массой, чем 235 U и его ядерные характеристики сходны с плутонием. Индия придает большое значение 233 U как части исследования и производства оружия, и включила производство изотопа в свою ядерную программу.

Обедненный уран.

После извлечения 235U из природного урана, оставшийся материал носит название "обедненный уран", т.к. он обеднен 235-ым изотопом. В США хранится около 560000 тонн обедненного гексафторида урана (UF₆) на трех газодиффузионных обогатительных производствах. Обедненный уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счет удаления из него U-234. Из-за того, что основное использование урана - производство энергии, обедненный уран бесполезный продукт с низкой экономическое ценностью. Нахождение путей использования обедненного урана представляет собой большую проблему для обогатительных предприятий. В основном его использование связано с большой плотностью урана и относительно низкой его стоимостью. Две важнейшие сферы использования обедненного урана: использование его для радиационной защиты (как это не странно) и как балластная масса в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности летательных аппаратов. В каждом самолете Боинг-747 содержится 1500 кг обедненного урана для этих целей. Обедненный уран в значительной степени применяется при бурении нефтяных скважин в виде ударных штанг (при канатном бурении), его вес погружает инструмент в скважины, наполненные буровым раствором. Еще этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах.

Но самое известное применение урана - в качестве сердечников для американских бронебойных снарядов. При определенном сплаве с другими металлами и термической обработке (сплавление с 2% Мо или 0.75% Ті, быстрая закалка разогретого до 850°С металла в воде или масле, дальнейшее выдерживание при 450°С 5 часов) металлический уран становиться тверже и прочнее стали (прочность на разрыв > 1600 МПа). В сочетании с большой плотностью, это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони, аналогичным по эффективности много более дорогому монокристаллическому вольфраму. Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль большинства урана, проникновением пыли внутрь защищенного объекта и воспламенением ее на воздухе с другой стороны. Около 300 тонн обедненного урана остались на поле боя во время Бури в Пустыне (по большей части это остатки снарядов 30-мм пушки GAU-8 штурмовых самолетов A-10, каждый снаряд содержит 272 г уранового сплава). Обедненный уран используется в современной танковой броне, например, танка M-1 "Абрамс".

Табл.2 демонстрирует эффективность захвата нейтронов основными изотопами урана.

Таол.2 Захват неитронов U-233 и U-238			
Скорость нейтронов U-238	U-235		
Быстрые нейтроны, энергияПроисходит деление,	захватПроисходит	деление,	захват
(>1 МэВ) маловероятен	маловероятен		
Промежуточные нейтроны, Происходит энергия ($<$ 10 эВ) $U^{238} + n -> U^{239}$	захват Захват маловер	ооятен	
Тепловые нейтроны, энергия Захват происходит очень редко	(еслиПроисходит	захват, ведуі	ций к
$(< 0.5 \text{ 9B})$ происходит, образуется U^{239})	делению		

6. НЕПТУНИЙ

Нептуний, Np, – элемент с порядковым номером 93 – первый из искусственных заурановых элементов. Атомный вес 237. Назван в честь планеты Нептун. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп 237Np ($T=2,14*10^6$ лет).

Первый изотоп — нептуний-239 был открыт в 1940 Макмилланом и Эйблсоном при облучении урана-238 тепловыми нейтронами. Известны его изотопы с массовыми числами 231-241 (всего — 15 изотопов). Наиболее долгоживущим является α -активный изотоп 237 Np (T=2,2*10⁶ лет), рассматриваемый как родоначальник четвертого искусственного радиоактивного ряда изотопов с массовыми числами A=4n+1. При переработке отработанного ядерного топлива значительное внимание уделяют выделению 237 Np как исходному материалу для получения 238 Pu, широко используемому в космической технике, в малой энергетике и в медицине. Другим изотопом, доступным в весовых количествах, является α -активный 236 Np (T>5000 лет).

При работе ядерного реактора протекают следующие процессы образования изотопов нептуния:

$$\begin{array}{c} {}^{238}_{92}\,{\rm U}({\bf n},\gamma)^{239}_{92}\,{\rm U} \xrightarrow{\beta^-,T=23\rm mhh} \xrightarrow{}^{239}_{93}\,{\rm Np} \xrightarrow{\beta^-,T=2,3\rm ghs} \\ {}^{238}_{92}\,{\rm U}({\bf n},2{\bf n})^{237}_{92}\,{\rm U} \xrightarrow{\beta^-,T=6,75\rm ghs} \xrightarrow{}^{237}_{93}\,{\rm Np} \xrightarrow{\alpha,T=2,2*10^6\,\rm jet} \end{array}$$

Нептуний-239, претерпевая β-распад, превращается плутоний-239 (нуклид, способный к самопроизвольному делению).

Элементарный нептуний — серебристый металл, мягкий и ковкий, плотность 20,45, т. пл. 640° , существует в виде трех модификаций α , β и γ , устойчивых, соответственно, ниже 2780, при $278\text{-}570^{\circ}$ и выше 570° . Устойчив на воздухе. Np обладает переменной валентностью от +2 до +7, причем наиболее устойчивы 4- и 6- валентное состояния, 4-валентное состояние нептуния устойчивее, чем у урана, а 5-валентное устойчивее, чем у плутония. Этим пользуются для отделения образующего в ядерных реакторах Np от U и Pu. Отличительной особенностью нептуния по сравнению с соседями является также устойчивость его пятивалентного состояния в водных растворах. Известны два окисла нептуния — NpO₂ и Np₃O₈.

Нептуний в растворе обладает всеми степенями окисления от +3 до +7. Соответствующие ионы имеют вид: $\mathrm{Np^{3+}}$, $\mathrm{Np^{4+}}$, $\mathrm{NpO_2}^+$, $\mathrm{NpO_2}^{2+}$ и $\mathrm{NpO_5}^{3-}$. Ионы гидратированы. Низшие степени окисления нептуния более устойчивы, чем у урана, и наоборот, высшая степень окисления относительно менее устойчива, чем у урана. У урана наиболее стабильной в растворе является степень окисления шесть, а у нептуния – пять. Это подтверждается при проведении окислительновосстановительных реакций более быстрым переходом урана (III) в уран (IV), более легким окислением низших степеней урана до урана (VI) и самопроизвольным переходом нептуния (VI) в нептуний (V). Ионы нептуния всех степеней окисления весьма склонны к гидролизу и комплексообразованию.

7. ПЛУТОНИЙ

Плутоний, элемент с порядковым номером 94, открыт Г.Сиборгом, Э.Макмилланом, Дж.Кеннеди и А. Уолхом (Ваалем, Wahl) в декабре 1940 в Беркли при бомбардировки мишени из урана-238 дейтронами, ускоренными на шестидесятидюймовом циклотроне до энергии 22 Мэв. При этом сначала был получен нептуний-239, который путем бета распада перешел в плутоний-238:

$$_{92}U^{238}(d,2n)_{93}Np^{239} \xrightarrow{e^{-},2,1\partial ng} _{94}Pu^{238} \xrightarrow{\alpha,86,420\partial a}$$
.

В мае 1940 свойства плутония были предсказаны Л.Тернером. Вслед за ураном и нептунием новый элемент получил свое имя в честь открытой в 1930 г. планеты Плутон. (В греческой мифологии Плутон, он же Аид, — бог царства мертвых). В 1941 был получен более важный изотоп плутония, 239 Pu, с периодом полураспада \sim 24 000 лет.

На ядерные исследования и создание атомной промышленности в США, и позднее в СССР, были брошены огромные силы и средства. В короткий срок изучены ядерные и физико-химические свойства плутония, организованы его реакторное производство и химико - металлургическая переработка. В июле 1945 г. взорвана первая американская плутониевая бомба. Работы по созданию ядерного оружия в СССР развернулись ударными темпами сразу после войны. Первые эксперименты с «импульсными» количествами плутония и нептуния были начаты в Ленинграде и

Москве в 1944 — 1945 гг., в 1947 г. технология получения плутония была отработана на опытной установке в Москве, а зимой 1948/49 года на заводе Б комбината № 817 (теперь ПО «Маяк») получили первый промышленный плутоний.

До пуска в 1942 г. первого ядерного реактора Э.Ферми в г.Чикаго США, во всей Земной коре и растворенном виде в воде Мирового океана находилось менее 50 кг плутония. За счет несовершенных технологий переработки плутоний попал в окружающую среду в местах расположения ядерных производств США, СССР, Великобритании и других стран. По оценкам Комитета по окружающей среде ООН, около 5 т суммы изотопов ²³⁹Ри и ²⁴⁰Ри выделилось в атмосферу в результате ядерных испытаний. По некоторым оценкам, почва в США содержит в среднем 2 милликюри (28 мг) плутония на км² от выпадения радиоактивных осадков.

При тщательном изучении в руде богатых урановых месторождений плутоний все-таки обнаруживается, хотя и в ничтожно малой концентрации. ²³⁹Pu присутствует в природном уране в виде следов (количество - одна часть на 10¹⁵), образуется он там в результате захвата нейтрона ядром ²³⁸U. Чрезвычайно малые количества ²⁴⁴Pu (самого долгоживущего изотопа плутония, период полураспада 80 миллионов лет) были обнаружены в цериевой руде, по видимому, оставшиеся там со времен формирования Земли. Можно вспомнить и такой природный источник плутония, как ядерный реактор в Окло (Африка), действовавший в естественных условиях многие миллионы лет назад на богатейшем урановом месторождении и нарабатывавший плутоний, в те годы никому ненужный и позднее распавшийся. Наконец, плутоний образуется из урана при действии всепроникающих космических лучей. Плутоний на нашей планете был всегда, причем раньше его было гораздо больше - значительная часть за прошедшие миллиарды лет распалась. В малых количествах уран рассеян везде: в гранитах, фосфоритах, апатитах, морской воде, почве и т.д., так что говорить об абсолютной чужеродности плутония для биосферы не вполне корректно. Важно подчеркнуть, что в настоящее время ученые могут достаточно быстро и точно определить присутствие радиоактивных элементов в воде, почве, растениях.

Плутоний - химический элемент, относящийся к группе актиноидов. Атомный вес 244. Радиоактивен, известно 16 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 232 до 246. Самые значимые для проектирования ядерного оружия изотопы приведены в **Табл.**.

```
Табл. Некоторые важные изотопы плутония ^{238}Pu \rightarrow (86 лет, альфа-распад) \rightarrow ^{234}U ^{239}Pu \rightarrow (24 360 лет, альфа-распад) \rightarrow ^{235}U ^{240}Pu \rightarrow (6580 лет, альфа-распад) \rightarrow ^{236}U ^{241}Pu \rightarrow (14.0 лет, бета-распад) \rightarrow ^{241}Am ^{242}Pu \rightarrow (370 000 лет, альфа-распад) \rightarrow ^{238}U
```

Наиболее устойчив изотоп 244 Pu (8,05*10 7 лет). Практически самый важный - изотоп 239 Pu с периодом полураспада $T_{1/2}$ =2.44*10 4 лет, испускающий α -частицы. Этот изотоп делится под действием медленных нейтронов и используется в ядерных реакторах в качестве горючего, и в атомных бомбах, как ядерное вещество. Он - первый искусственный элемент, производство которого началось в промышленных масштабах. 239 Pu получается в ядерных реакторах по реакции:

$$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow{\beta^-,2,3\,\text{muh}} \xrightarrow{239} Np \xrightarrow{\beta^-,2,33\,\text{dh}} \xrightarrow{239} Pu \xrightarrow{235} U \xrightarrow{}$$

Отделение плутония от урана, проводимое химическими методами, представляет относительно более простую задачу, чем разделение изотопов урана. Вследствие этого стоимость плутония примерно вдвое ниже стоимости урана-235. Другой изотоп - 238 Pu (α -излучатель, T=90 лет), широко применяется как источник тока в космической технике и в медицине. Легкие изотопы Pu получают бомбардировкой урана α -частицами.

В ядерных реакторах за счет комплекса параллельных и последовательных ядерных реакций образуется набор изотопов плутония от 236-го до 246-го. Их химические свойства одинаковы, а ядерные существенно различаются. Изотопы имеют существенно различные периоды полураспада $T_{1/2}:{}^{238}\text{Pu} - 87,7 \text{ л., }^{244}\text{Pu} - 7,6*10^7 \text{ л. } (\text{Tабл.1})$. Изотопы ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{241}\text{Pu}$ хорошо делятся тепловыми нейтронами. Однако, ${}^{241}\text{Pu}$ вследствие высокого сечения захвата медленных нейтронов с превращением в ${}^{242}\text{Pu}$ не обладает свойствами цепного деления. «Нечетный» плутоний и образуется, и одновременно «выгорает» в реакторах АЭС типа ВВЭР, PWR, CANDU, PБМК; четные изотопы при этом накапливаются. Различия в ядерных свойствах изотопов приводят к

изменению состава плутония, образующегося в разных реакторах и даже в разных зонах одного реактора. В **Табл. 2** приведены периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония.

Табл. 2. Периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония, нарабатываемые водо-водяном реакторах (военном и гражданском)

Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, Ки/г	Количество оружейного плутония, %	Количество реакторного плутония, $\%^{-1}$
плутоний-238	87,74	17,3		1,3
плутоний-239	24110	0,063	93,0	56,6
плутоний-240	6537	0,23	6,5	23,2
плутоний-241	14,4	104	0,5	13,9
плутоний-242	379000	0,004	-	4,9

¹Типично для водяного под давлением реактора, наиболее широко распространенного типа действующих реакторов.

Можно ожидать, что принадлежащие к одному радиоактивному семейству ядра 239 Pu и 235 U, будут близки по характеру протекания процесса деления. Действительно, оба нуклида содержат четное число протонов и нечетное число нейтронов, и, следовательно, оба сильно возбуждаются при присоединении к ним нейтрона. Кроме того, параметр деления $\frac{Z^2}{A}$ для $_{94}Pu^{239}$ даже больше, чем для $_{92}U^{235}$. Поэтому можно ожидать, что и для $_{94}Pu^{239}$ выполняется условие деления тепловыми нейтронами. Изучение свойств $_{94}Pu^{239}$ подтвердило это предположение и показало, что этот изотоп плутония имеет очень большое сечение деления тепловыми нейтронами (738 барн) и испускает при делении 3 нейтрона. Таким образом открылась возможность использования $_{94}Pu^{239}$ в качестве ядерного горючего.

Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нем четных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного ядерного топлива. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечетные, так и четные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе «быстрых» реакторов относительно стабилен. В отработавшем топливе реакторов ВВЭР-1000 или PWR содержится ориентировочно от 0.8 до 1.% невыгоревшего 235 U и от 0.95 до 1.2% плутония; примерно 3-4% массы топлива составляют продукты деления, остальные $94-95\%-^{238}$ U. Плутоний неизбежно нарабатывается, «горит» в топливе АЭС и вырабатывает электроэнергию даже тогда, когда первоначально в реактор загружается только урановое топливо.

Изотопный состав плутония в отработавшем топливе разных реакторов различен. Плутоний из энергетических реакторов обычно называют «гражданским» или «энергетическим»; а наработанный в специальных (промышленных) реакторах, — «оружейным». Как нетрудно заметить, это материалы, существенно различающиеся по изотопному составу. В разных реакторах при разном выгорании топлива образуется плутоний, состав которого значительно варьируется. Кроме того, в мире существуют сотни различных исследовательских реакторов, отработавшее топливо которых может иметь совсем другой состав. Поэтому, если обнаружен, например, контрабандный плутоний, по его изотопному составу можно ориентировочно оценить, из топлива какого реактора он выделен и, что самое важное, имеет ли он отношение к ядерному оружию. Если состав отличается от приведенного, то, вообще говоря, идентифицировать источник такого плутония непросто. Каждый ядерный материал имеет «свое лицо». Он несет в себе отпечаток того завода, на котором получен, и тех задач, для которых предназначается. Дополнительную информацию о происхождении и истории плутония можно получить, измерив количество ²⁴¹Am, накопившегося в ядерном материале при хранении за счет распада 241 Ри: чем больше его превратилось в ²⁴¹Am, тем дольше лежал материал после переработки. В качестве «отпечатков пальцев» помимо изотопного состава могут быть использованы те свойства ядерного материала, которые меняются в зависимости от его предыстории: из какого соединения и как его получили, какие радиоактивные и нерадиоактивные примеси остались в нем после операций очистки и т.д.

В природе 239 Ри встречается в количестве $4*10^{-10}-12*10^{-10}\%$ по отношению к урану в урановых и ториевых рудах, где он образуется вследствие захвата ураном нейтронов, источниками которых являются спонтанное деление урана, космическое излучение, а также реакции (α,n) , протекающие при взаимодействии α -частиц с легкими элементами, входящими в состав руд.

Плутоний является родоначальником ряда генетически связанных нуклидов (переходит в ряд актино-урана, ²³⁵U). Некоторые продукты его распада приведены в **Табл.3**.

Табл.3 Основные элементы цепи распада ²³⁹ Pu

Плутоний-239 (период полураспада: 24110 лет) альфа-распад

Уран-235 (период полураспада: 704000000 лет) альфа-распад

Торий-231 (период полураспада: 25,2 ч) бета-распад

Протактиний-231 (период полураспада: 32700 лет) альфа-распад

Актиний-227 (период полураспада: 21,8 лет) бета-распад

Торий-227 (период полураспада: 18,72 дня) альфа-распад

Радий-223 (период полураспада: 11,43 дня) альфа-распад ||V

Радон-219 (период полураспада: 3,96 с) альфа-распад

Полоний-215 (период полураспада: 1,78 миллисекунды) альфа-распад

Свинец-211 (период полураспада: 36,1 мин) бета-распад

Висмут-211 (период полураспада: 2,15 мин) альфа-распад

Таллий-207 (период полураспада: 4,77 мин) бета-распад

Свинец-207 (период полураспада: стабильный элемент)

Электронная оболочка плутония имеет строение $5f^66s^26p^67s^2$ (возможно $5f^56s^26p^66d^17s^2$). Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7.

Плутоний - очень тяжелый серебристый металл, блестящий подобно никелю, когда только что очищен. Это крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образую радужную пленку (подобно радужной масляной пленки), вначале светло-желтую, со временем переходящую в темно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний охотно окисляется, и быстро коррозирует даже в присутствии незначительной влажности. Странно, но он покрывается ржавчиной в атмосфере инертного газа с парами воды гораздо быстрее, чем на сухом воздухе или в чистом кислороде. Причина этого - прямое действие кислорода формирует на поверхности плутония слой оксида, мешающий дальнейшему окислению. Воздействие же влаги производит рыхлую смесь из оксида и гидрида. Для предотвращения оксидирования и коррозии требуется сушильная печь.

Плотность плутония 19,84 (альфа-фазе), т.пл. 640°С, т.кип. 3235°С. Теплота испарения металлического плутония 80,46 ккал/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540°С в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. Известны шесть аллотропных модификаций металлического плутония. При температурах меньше 120°С стабильна α-модификация с орторомбической структурой и плотностью 19,816. Металлический плутоний может быть получен восстановлением PuF₄ барием при 1550°С, а также термическим разложением галогенидов плутония в вакууме. Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение PuBe₁₃ является источником нейтронов с интенсивностью 6,7*10⁷ нейтр/сек·кг.

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью изо всех металлов, самой низкой электропроводностью, за исключением марганца. В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности. Плутоний обладает шестью различными фазами (кристаллическими структурами) в твердой форме (Табл.4), больше

чем любой другой элемент. Некоторые переходы между фазами сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз - дельта и дельта прим - плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных - имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, альфа фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только осмий, иридий, платина, рений и нептуний). В альфа фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы.

Табл.4. Плотности и температурный диапазон фаз плутония:

Фаза	Плотность	Диапазон существования (°С)
альфа	19.84 (20 °C)	стабильна ниже 122
бета	17.8 (122 °C)	122 - 206
гамма	17.2 (206 °C)	224 - 300
дельта/дельта прим	15.9 (319 °C)	319 - 476
эпсилон	17.0 (476 °C)	476 - 641 (точка плавления)
жидкая	16.65 (641 °C)	641 - до точки кипения

Плутоний имеет четыре валентности, III-VI. Плутониевые соли легко гидролизируются при контакте с нейтральными или щелочными растворами, создавая нерастворимую гидроокись плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны, вследствие радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка. Вследствие своей радиоактивности, плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до температуры, превышающей температуру кипения воды.

Как уже упоминалось, плутоний — активный метал, при нагревании на воздухе легко окисляется, мелкоизмельченный — пироморфен, при 300°C самовозгорается. Взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом — гидриды, с углеродом — карбид, с азотом реагирует при 250°C с образованием нитрида, при действии аммиака также образует нитриды. Восстанавливает СО₂ до СО или С, при этом образуется карбид. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. Плутоний легко растворяется в соляной, 85%-ной фосфорной, иодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах. Разбавленная серная кислота растворяет плутоний медленно, а концентрированная серная и азотная кислота его пассивируют и не реагируют с ним. Щелочи на металлический плутоний не действуют.

Из окислов плутония известны PuO, Pu_2O_3 и PuO_2 . Двуокись (плотность 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси плутония и его солей при $500-1000^{\circ}C$. Это устойчивое соединение используется в качестве весовой формы при определении плутония. Окислов плутония с высокой степенью окисления не получено. Гидрид PuH_3 может быть получен из элементов при $150-200^{\circ}C$. Плутоний образует ряд галогенидов и оксигалогенидов. Известны также карбид PuC, нитрид PuN, дисилицид $PuSi_2$ и полуторный сульфид $PuS_{1,33-1,5}$, которые представляют известный интерес ввиду их тугоплавкости.

Химия плутония отличается большой сложностью в связи с тем, что плутоний в растворах проявляет несколько степеней окисления (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} и PuO_5^{3-} . Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, наблюдается диспропорционирование PuIV и PuV по схемам:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow PuO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + 4H^+$$

 $3PuO_2^{+} + 4H^+ \rightarrow 2PuO_2^{2+} + Pu^{3+} + 2H_2O$

Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

Растворы Pu^{3+} имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu^{3+} близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроокись, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{IV} является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Pu^{IV} весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной, уксусной и др. кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте Pu^{IV} образует комплексы $Pu(NO_3)_5$ и $Pu(NO_3)_6^{2-}$. В водных растворах Pu^{IV} легко гидролизуется. Гидроокись плутония (зеленого цвета) склонна к

полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроокись, оксалат, иодат Pu^{IV} . Микроколичества Pu^{IV} хорошо соосаждаются с нерастворимыми гидроокисями, фторидом лантана, иодатами Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ . Pu(V) может быть получен в 0,2 M растворе HNO_3 при смешении растворов PuIII и PuVI. Us солей Pu^{VI} интерес представляют натрийплутонилацет $NaPuO_2(C_2H_3O_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $NH_4PuO_2(C_2H_3O_2)$, которые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am.

Как Pu^{IV} , так и Pu^{VI} способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполярными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например, с α -теноилтрифторацетоном, β -дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu^{IV} с α -теноилтрифторацетон (TTA) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

При выделении и очистке плутония широко используются различия в химическом поведении его отдельных окислительных состояний, а так же то, что плутоний легче, чем уран и нептуний восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении плутония проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанофторидный цикл, когда Pu^{IV} , получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается шестивалентным), соосаждается с фторидом лантана. После окисления плутония до шестивалентного состояния вновь осаждается LaF_3 ; плутоний остается в растворе.

При промышленном производстве плутония обычно используются экстракционные методы. Сначала PuIV и UVI экстрагируются трибутилфосфатом, после чего органическая фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим растворитель (например, гидразин). Образующийся при этом PuIII переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование плутония достигаются с помощью ионнообменной хроматографии. При весовом определении плутония в качестве весовых форм используются его двуокись, сульфат и иодат. Объемные методы определения основаны на титровании плутония перманганатом и CeIV или на титровании тиосульфатом иода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентного плутония. Наиболее точным является радиометрический метод определения плутония по его α -излучению. Точность метода зависит от изотопного состава плутония (главным образом, от соотношения α -излучению.

Хотя плутоний, по-видимому, химически токсичен, как и любой тяжелый металл, этот эффект выражается слабо по сравнению с его радиотоксичностью. Токсические свойства плутония появляются как следствие альфа-радиоактивности. Альфа частицы представляют серьезную опасность только в том случае, если их источник находится в теле (т.е. плутоний должен быть принят внутрь). Хотя плутоний - металл, он крайне летуч. Стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Кроме того, он очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому в процессе дыхания он легко проникает в легкие и бронхи. Хотя плутоний излучает еще и гамма-лучи и нейтроны, которые могут проникать в тело снаружи, уровень их слишком мал, чтобы причинить сильный вред. Альфа-частицы повреждают только ткани, содержащие плутоний или находящиеся в непосредственном контакте с ним. Значимы два типа действия: острое и хроническое отравления. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накопляющийся канцерогенный эффект.

Плутоний очень плохо всасывается желудочно-кишечным трактом, даже когда попадает в виде растворимой соли, впоследствии она все равно связывается содержимым желудка и кишечника. Загрязненная вода, из-за предрасположенности плутония к осаждению из водных растворов и к формированию нерастворимых комплексов с остальными веществами, имеет тенденцию к самоочищению.

Поглощение 500 мг плутония как мелкораздробленного или растворенного материала может привести к смерти от острого облучения пищеварительной системы за несколько дней или недель. Вдыхание 100 мг плутония в виде частиц оптимального для удержания в легких размера ведет к смерти от отека легких за 1-10 дней. Вдыхание дозы в 20 мг ведет к смерти от фиброза примерно за 1 месяц. Для доз много меньших этих величин проявляется хронический канцерогенный эффект. Для хронического действия, плутоний должен долгое время присутствовать в организме человека. Вдыхание частиц подходящего для удержания в легких размера (1-3 микрона) весьма вероятно ведет к постоянному нахождению их там (детонация взрывчатки, не повлекшая за собой ядерный взрыв, может превратить 20-50% плутония в такую форму). Самая вероятная химическая форма, попадающая в тело, это оксид плутония. Оксид используется в реакторном топливе и частицы металлического плутония быстро окисляются на воздухе. Оксид почти нерастворим в воде.

На протяжении всей жизни человека риск развития рака легких для взрослого примерно зависит от количества попавшего в тело плутония. Прием внутрь 1 мигрограмма плутония представляет риск в 1% развития рака (нормальная вероятность рака 20%). Соответственно 10 микрограмм увеличивают риск рака с 20% до 30%. Попадание 100 микрограмм или более виртуально гарантируют развитие рака легких (обычно через несколько десятилетий), хотя свидетельства повреждения легких могут появиться в течении нескольких месяцев.

Плутоний обычно содержится в биологических системах в степени окисления +4, имея химическое сходство с Fe³⁺. Если он проникнет в систему кровообращения, то с большой вероятностью начнет концентрироваться в тканях, содержащих железо: костном мозге, печени, селезенке. Если 1.4 микрограмма разместятся в костях взрослого человека, в результате ухудшится иммунитет и через несколько лет может развиться рак. Международная комиссия по радиологической защите установила норму ежегодного поглощения на уровне 280 нанограмм. Это значит, что для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пикокюри/м³. Максимально допустимая концентрация ²³⁹Pu (для профессионального персонала) 40 нанокюри (0.56 микрограмма) и 16 нанокюри (0.23 микрограмма) для легочной ткани. Токсичность этого элемента сильно зависит от пути его поступления в организм. Плутоний, попавший в желудочно-кишечный тракт, менее ядовит, чем хорошо известные яды цианид или стрихнин. Для получения летальной дозы необходимо проглотить 0,5 г Рu (цианида хватило бы 0.1 г). При вдыхании его химическая токсичность сопоставима с парами ртути или кадмия.

Период биологического полувыведения плутония из печени - 30 лет, а из скелета – 50 лет, т.о. концентрация его в организме человека практически постоянна. Хелатные добавки могут ускорить выведение плутония.

Если радиологическую токсичность ²³⁸U принять за единицу, этот же показатель для плутония и некоторых других элементов образует ряд: $^{235} \text{U 1,6} - ^{239} \text{Pu 5,0} - ^{241} \text{Am 3,2} - ^{90} \text{Sr 4,8} - ^{226} \text{Ra 3,0}$

Критерием выбрана предельно допустимая массовая концентрация элемента в воде, установленная нормами по радиационной безопасности. Можно видеть, что плутоний отнюдь не самый «самый» среди радионуклидов в отношении радиологической угрозы. Повышенные меры предосторожности при работе с плутонием и постоянный контроль персонала плутониевых производств связаны со способностью этого элемента задерживаться в организме, прежде всего в печени и скелете, что ведет к его переоблучению.

Большое количество экспериментальных данных получено за прошедшие годы по поведению Ри в природе. Так, например, выяснено, что во многих случаях он очень плохо (с коэффициентами $10^{-5} - 10^{-8}$) переходит из почвы в растения. Этот элемент быстро и прочно фиксируется частицами почвы, а затем очень медленно мигрирует с водными потоками. Попавший в моря и океаны плутоний постепенно осаждается и закрепляется в донных слоях.

Плутоний применяется в качестве заряда атомных и водородных бомб. Потенциально он может использоваться для производства электроэнергии. Имеет он и несколько других применений. Самое широко распространенное из них - в радиоизотопных дымовых детекторах в Европе (в США такие же детекторы изготавливаются из америция из-за его более короткого времени полураспада). Плутониево-бериллиевый сплав работает как лабораторный источник нейтронов. Изотоп ²³⁸Ри находится в ряде атомных термоэлектрических генераторах энергии на борту космических исследовательских аппаратов, благодаря долгому времени жизни и высокой тепловой мощности.

В заключение несколько подробнее обсудим свойства некоторых изотопов плутония.

Pu-238

Этот изотоп имеет интенсивность самопроизвольного деления $1.1*10^6$ делений/с*кг (в 2.6 раза больше 240 Pu) и очень высокую тепловую мощность: 567 Вт/кг. Он обладает очень сильной орадиоактивностью (в 283 раза сильнее 239 Pu), что делает его много более серьезным источником нейтронов от реакций (α , n). Содержание плутония-238 редко когда превышает 1% от общего состава плутония, однако излучение нейтронов и нагрев делают его очень неудобным для обращения. Удельная радиоактивность 17.5 кюри/г.

Pu-239 239 Pu - единственный подходящий изотоп для оружейного использования, остальные изотопы рассматриваются только из-за их вредного действия. 239 Pu имеет большие сечения рассеивания и поглощения, чем уран и большее число нейтронов в расчете на одно деление, и, соответственно, меньшую меньшую критическую массу. Чистый 239 Pu имеет среднюю величину испускания нейтронов от спонтанного деления примерно 30 нейтронов/с*кг (~10 делений/с*кг). Принимая во внимание малость критической массы, 6 кг или менее, пушечная плутониевая бомба может быть создана при наличии исключительно чистого плутония-239. Кроме того, из-за сильной срадиоактивности доля включения легких элементов не должна превышать нескольких частиц к миллиону, для избежания реакций (α , n).

Относительно короткое время полураспада ²³⁹Pu (по сравнению с ²³⁵U) подразумевает значительное выделение энергии при радиоактивном распаде. ²³⁹Pu производит 1.92 Вт/кг. Это выше, чем средняя теплота обмена веществ у взрослого человека. Как следствие, на ощупь плутоний достаточно теплый. Если кусок плутония хорошо теплоизолировать, он разогреется до температуры свыше 100 °C за два часа и вскоре до точки перехода альфа в бета фазу. Такой разогрев представляет проблему для конструирования оружия из-за изменения объема, фазовых переходов нестабилизированного плутония. Удельная активность плутония-239 61.5 милликюри/г.

Pu-240

Плутоний-240 - основной изотоп, загрязняющий оружейный ²³⁹Pu. Уровень его содержания главным образом важен из-за интенсивности спонтанного деления - 415 000 делений/с*кг, но испускается примерно 1000000 нейтронов/с*кг так как каждое деление рождает примерно 2.2 нейтрона - примерно в 30000 раз больше, чем у ²³⁹Pu. Наличие всего 1% этого изотопа производит так много нейтронов, что пушечная схема заряда уже неработоспособна и для производства эффективной бомбы требуется имплозия. В стандартном оружейном плутонии содержание ²⁴⁰Pu не превышает 6.5%. Более высокие уровни приведут к предетонации (и уменьшению заряда) даже с очень быстрой имплозией. ²⁴⁰Pu хорошо делится, слегка лучше ²³⁵U. Однако высокие концентрации такого изотопа увеличивают требуемую критическую массу, таким образом ухудшая проблему нейтронного фона. Вследствие короткого времени жизни (1/4 от ²³⁹Pu), тепловой выход соответственно выше, 7.1 Вт/кг, обостряя проблему перегрева. Удельная активность плутония-240227 милликюри/г.

Pu-241

Этот изотоп так же делим, как и ²³⁹Pu, имеет низкий нейтронный фон и умеренную тепловую мощность и потому непосредственно не влияет на удобство применения плутония. Он распадается через 14 лет в америций-241, который очень плохо делится и создает много тепла: 106 Вт/кг. Если оружие первоначально содержит ²⁴¹Pu, через несколько лет или десятилетий его реакционная способность падает, и это должно приниматься в расчет при проектировании, чтобы избежать уменьшение мощности заряда и увеличения самонагрева. Сам ²⁴¹Pu сильно не нагревается (всего 3.4 Вт/кг) несмотря на свой очень короткий период полураспада благодаря очень слабому бетараспаду. Удельная активность ²⁴¹Pu 106 кюри/г.

Ри-242 Интенсивность испускания нейтронов ²⁴²Pu 840000 делений/с*кг (вдвое выше ²⁴⁰Pu), кроме того, он плохо подвержен делению. При заметной концентрации ²⁴²Pu серьезно увеличивает требуемую критическую массу и нейтронный фон. Имея большую продолжительность жизни и маленькое сечение захвата ²⁴²Pu накапливается в переработанном реакторном топливе. Удельная активность ²⁴²Pu 4 милликюри/г.

8. АМЕРИЦИЙ

Америций, Ат, (атомный номер 95), атомный вес 243. Назван о слова «Америка» (по месту открытия). Радиоактивен, наиболее устойчив изотоп ²⁴³ Ат (T=7370 лет).

Америций - четвертый синтезированный трансурановый элемент (кюрий, элемент №96, был открыт несколькими месяцами ранее). Он был идентифицирован Γ . Т. Сиборгом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 году в результате облучения изотопов плутония нейтронами в реакторе как 241 Аm. Америций был так же получен Сиборгом путем бомбардировки 234 Ри α -частицами.

Америций - металл серебристо-белого цвета, тягучий и ковкий. Больше всего он похож на металлы редкоземельного семейства. Америций медленно тускнеет в сухом воздухе при комнатной температуре. Электронная конфигурация $5f^77s^2$. Имеет две аллотропные формы. В низкотемпературной форме обладает двойной плотно упакованной шестиугольной структурой, плотность 13.67, которая при 1173°C преобразуется в гранецентрированную кубическую. Температура плавления - 1290°C, температура кипения 2880°C. Относительная экологическая опасность 1,0-1,2. Содержание в земной коре 0,0003%.

Как правило, америций проявляет валентность 3+, однако может иметь степени окисления 2, 3, 4, 5, 6 и 7, в водных растворах кислот со следующими катионами: Am^{3+} , Am^{4+} ; в высших степенях окисления америций входит в состав катиона в форме кислородосодержащего "ил"-иона: $(AmO_2)^+$, если америций пятивалентен, и $(AmO_2)^{+2}$, если он шестивалентен. Трехвалентный америций наиболее распространен в водных растворах и его состояние очень сходно с остальными актинидными и лантанидными элементами. В степени окисления (III) америций образует довольно многочисленные соединения — и обычные, и комплексные. Однако в окислительной среде америций (III) довольно легко отдает еще один, два или три электрона — три легче, чем один идя два. Чтобы получить америций (VI) из америция (III), достаточно слегка нагреть исходное соединение с персульфатом аммония в слабокислой среде, (обычно в 0,01-молярном растворе азотной кислоты). Переход Am (III) — Am (VI) происходит сразу же, минуя промежуточные стадии окисления. Окислительно-восстановительный потенциал этой пары несколько меньше, чем пары Am (III) — Am (V), и потому окислить трехвалентный америций до шестивалентного проще, чем до пятивалентного. Последний получается лишь в тех случаях, когда образуемое соединение америция (V) сразу же выводится из реагирующей системы, например выпадает в осадок. Так, если процесс окисления происходит в среде карбоната калия, образуется малорастворимая двойная соль пятивалентного америция КАтО2СО2.

Четырехвалентный америций известен только в твердом состоянии. Америций реагирует с кислородом образуя диоксид AmO_2 и с водородом образуя гидрид AmH_2 . Диоксид америция получается при прокаливании большинства трехвалентных составов, AmF_4 производят фторированием диоксида или трифторида.

В высших степенях окисления (V) и (VI) америций входит в состав катиона в той же форме кислородсодержащего "ил"-иона, как уран, нептуний и плутоний. У америция два "ил"-иона: $(AmO_2)^+$, если америций пятивалентен, и $(AmO_2)^{2+}$, когда его валентность равна шести.

У пятивалентного америция обнаружено одно очень интересное химическое свойство способность к диспропорционированию. Это значит, что для химического взаимодействия в кислых растворах ему не нужны партнеры-реагенты. Окислительно-восстановительная реакция идет между ионами пятивалентного америция: один из них присоединяет два электрона, облагая данью двух соседей. В системе появляются ион америция (III) и два иона америция (VI). Причиной этого необычного явления считают уже упоминавшуюся аномальную разницу окислительновосстановительных потенциалов пар Am(III) — Am(VI) и Am(III) —Am(V). Подобным же образом и четырехвалентный америций, только водных растворах ведет себя диспропорционировании соотношение Am(III) к Am(VI) равно 2:1, а не 1:2. Удержать нестойкий америций (IV) в растворе чрезвычайно трудно. Впервые это удалось сделать радиохимикам из Лос-Аламоса — уже упоминавшемуся в этом рассказе Л. Эспри и Р. Пеннеману. Они установили, что в присутствии большого количества ионов фтора америций (IV) образует прочный комплекс, и получили его в концентрированном (13 М) растворе фтористого аммония.

В 1972 году синтезированы первые соединения двухвалентного америция.

Очень важно, что каждый из америциевых ионов дает ярко выраженный и характерный только для него спектр поглощения. Это позволяет эффективно использовать спектрофотометрический метод для исследования окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ионами америция в растворах. А это важно не только для химии трансурановых элементов, но и для понимания механизма окислительно-восстановительных реакций вообще. В этом следует видеть одно из важных практических применений искусственного элемента америция.

Самый долгоживущий изотоп америция - 243 Ат, он живет 7400 лет и используется пока для радиохимических исследований и накопления более отдаленных трансуранов, вплоть до фермия. Значительно многообразие применение изотопа - ²⁴¹Ат (период полураспада 433 года). Этот изотоп, распадаясь, испускает α-частицы и мягкие (60 кэВ) γ-лучи (энергия жестких γ-квантов, испускаемых ⁶⁰Co - несколько МэВ). Защита от мягкого излучения ²⁴¹Am сравнительно проста и немассивна: вполне достаточно сантиметрового слоя свинца. В этом одна из причин появления многочисленных приборов с ²⁴¹Ат. В частности, предложена конструкция просвечивающего аппарата размером чуть больше спичечного коробка для медицинских целей. Америциевый источник у-излучения - шарик диаметром 3-4 сантиметра - основа такого аппарата, которому, кстати, в отличие от рентгеновской установка не нужна громоздкая высоковольтная аппаратура трансформаторы, выпрямители, усилители и т. д. Источник мягкого γ -излучения с $^{24\Gamma}$ Am используется для изучения болезней щитовидной железы. Стабильный йод, присутствующий в щитовидной железе, под действием гамма-лучей начинает испускать слабое рентгеновское излучение. Его интенсивность пропорциональна концентрации йода в исследуемой точке. Такая установка позволяет получить сведена о распределении йода в железе, не вводя радиоактивный изотоп внутрь организма. Суммарная доза облучения пациента намного ниже, чем при радиойодном способе обследования.

В промышленности используются различные контрольно-измерительные и исследовательские приборы с 241 Am. В частности, такими приборами пользуются для непрерывного измерения толщины стальной (от 0.5 до 3 мм) и алюминиевой (до 50 мм) ленты, а также листового стекла. Аппаратуру с 241 Am используют для снятия электростатических зарядов в промышленности с пластмасс, синтетических пленок и бумаги. Он находится внутри детекторов дыма (\sim 0.26 микрограмма на детектор).

Смесь ²⁴¹ Am и ⁹ Be – источник нейтронов в дефектоскопии.

 241 Аm сейчас получают в промышленном количестве при распаде 241 Pu: 241 Pu \rightarrow (13.2 года, β -распад) \rightarrow 241 Am. Так как 241 Pu обычно присутствует в только что выработанном оружейном плутонии, 241 Am накапливается в веществе с распадом 241 Pu. В связи с этим, он играет важную роль в старении оружия. Свежеизготовленный оружейный плутоний содержит 0.5-1.0% 241 Pu, реакторный плутоний имеет от 5-15% до 25% 241 Pu. Через несколько десятилетий почти весь 241 Pu распадется в 241 Am. Энергетика α -распада 241 Am и относительно короткое время жизни создают высокую удельную радиоактивность и тепловой выход. Большая часть α - и γ -активности старого оружейного плутония обусловливается 241 Am.

Полагают, что найдет применение и более короткоживущйй (152 года) изотоп - ²⁴²Am, которому свойственно очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов - около 6000 барн.

9. КЮРИЙ

Кюрий, Ст, (атомный номер 96), атомный вес 247, третий синтезированный трансурановый элемент. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁴⁷Ст (T=1,58*10⁷ лет). Получен Г Сиборгом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 году. При выборе названия первооткрыватели с одной стороны, хотели увековечить в таблице элементов память о Пьере и Марии Кюри, а с другой - подчеркнуть аналогию актиноидов и лантаноидов. (В таблице элементов над кюрием расположена клетка гадолиния, названного так в честь Ю. Гадолина — видного исследователя редких земель). Отметим, что второй буквой в символе элемента стоит т (эм) от имени Мария - проявление глубокого уважения к женщине-ученому.

Из 14 известных ныне изотопов кюрия первым был синтезирован изотоп с массой 242 по реакции

 $^{233}_{94}$ Pu + $^{4}_{2}$ He $\rightarrow ^{242}_{96}$ Cm + $^{1}_{0}$ n

Он же получается и при облучении в реакторе 239 Pu: захватив два нейтрона, ядро 239 Pu превращается сначала в 241 Pu, который испускает β -частицу и становится 241 Am. Это ядро также способно захватить нейтрон. Но образующееся ядро 242 Am тоже β -активно и превращается в ядро 242 Cm. Сейчас в столь долгой цепочке превращений уже нет нужды: исходным сырьем для получения кюрия служит изотоп 241 Am, выделяемый в довольно больших количествах из отработанных твэлов атомных электростанций. Этот америций облучают в реакторах большими потоками нейтронов: больше кюрия получается при максимальном потоке нейтронов и минимальной продолжительности облучения.

Кюрий – серебристый металл. Плотность 13,51, температура плавления 1345°C, температура кипения 3200°C. Строение электронной оболочки атома $5f^76d^17s^2$. Относительная экологическая опасность 1,2.

Исследование химических свойств кюрия весьма затрудняется сильной радиоактивностью. Растворы солей кюрия, благодаря его радиоактивности, сильно нагреваются, вода разлагается на водород и кислород. Излучение настолько мощно, что растворы солей кюрия светятся в полной темноте с такой же силой, как и радий.

Долгое время считали, что кюрий способен пребывать исключительно в трехвалентном состоянии. Но в последствии были получены соединения, где Cm имеет валентности +4, +6 и даже +2.

Потребителей кюрия-242 пока немного, да и получают его немного — граммы в год. Однако с ростом потребностей производство этого изотопа может быть увеличено.

Как уже неоднократно упоминалось, при делении тяжелых ядер нейтронами выделяется колоссальная энергия, не сравнимая ни с какими химическими реакциями. Пока не столь популярна энергия, выделяемая при радиоактивном распаде ядра, а она тоже более чем заметна. Если каждый акт деления ²³⁵U сопровождается выделением примерно 200 Мэв, то энергия альфа-частиц, испускаемых, например, ²⁴²Ст при радиоактивном распаде, составляет 6,1 Мэв. Это всего лишь в 35 раз меньше, но такой распад происходит самопроизвольному со строго постоянной скоростью, не подверженной влиянию каких-либо физических или химических факторов/ Для использования этой энергии нет нужды в сложных и громоздких устройствах; более того, ²⁴²Cm— практически чистый α-излучатель, а это значит, что для работы с ним не требуется тяжелая радиационная защита. Грамм 242 Cm каждую секунду испускает $1,2*10^{13}$ α -частиц, выделяя при этом 120 ватт тепловой энергии. Поэтому 242Ст практически всегда раскален; чтобы работать с ним, от него нужно непрерывно отводить тепло. Если проинтегрировать энергию α-распада грамма кюрия за год (что составит около 80% полной энергии), получится внушительная цифра — 480 киловатт-часов. Чтобы получить эквивалентное количество энергии от реакции горения, нужно сжечь примерно 38 килограммов бутана в 138 килограммах кислорода. Даже если считать по весу, получится, что это почти в 200 тысяч раз больше, а объемы вообще несравнимы: грамм кюрия в виде окисла Ст2О3 занимает объем лишь в 0,1 кубического сантиметра.

Очевидно, потребителей ²⁴²Ст следует искать там, где особенно ценятся малый вес и компактность источника энергии. Это, например, космические исследования. Радиоизотопные источники на основе ²⁴²Ст (в комбинации с термоэлектрическими или другими преобразователями энергии) способны развивать мощность до нескольких киловатт. Они приемлемы для космических станций, как автоматических, так и с человеком на борту. Правда, из-за сравнительно короткого периода полураспада (162 дня) продолжительность стабильной работы такого источника составляет всего несколько месяцев. Однако для многих исследований околоземного пространства, а также Луны этого вполне достаточно.

Как интенсивный α -излучатель 242 Cm может применяться в нейтронных источниках (в смеси с бериллием), а также для создания внешних пучков α -частиц. Последние используют как средство возбуждения атомов в новых методах химического анализа, основанных на рассеянии α -частиц и возбуждении характеристического рентгеновского излучения. С помощью такой установки был проведен непосредственный химический анализ поверхности Луны методом рассеяния α -частиц.

Интересно, что в результате радиоактивного распада 242 Cm образуется другой α -излучатель – 238 Pu, который может быть затем отделен химическим путем и получен в радиохимически чистом виде. А 238 Pu применяют не только в космических генераторах тока, но и в сердечных

стимуляторах. Таким образом, отслужившие свой срок кюриевые генераторы могут служить дополнительным источником для получения изотопически чистого 238 Pu. Удачное решение проблемы отходов!

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает другой, более тяжелый изотоп кюрия с массой 244. Он тоже α-излучатель, но имеет больший период полураспада - 18,1 года. Его энерговыделение соответственно меньше - 2,83 ватта на грамм. Поэтому с ним проще работать: при изучении химических и физических свойств в меньшей степени сказываются радиационные эффекты. ²⁴⁴Ст можно даже подержать в руках, правда, если работать в перчатках в абсолютно герметичном боксе. И еще одно важное обстоятельство: этот изотоп можно получать в больших количествах (килограммы).

Полагают, что в радиоизотопных генераторах для космических и океанических исследований ²⁴⁴Ст сможет заменить ²³⁸Ри. Генераторы на основе ²¹⁴Ст менее долговечны, чем плутониевые, но их удельноё энерговыделение примерно впятеро больше. Правда ²⁴⁴Ст испускает примерно в 50 раз больше нейтронов (идет спонтанное деление), чем ²³⁸Ри. Поэтому кюриевые генераторы в качестве стимуляторов сердечной деятельности вряд ли применимы. Но в других автономных источниках энергии ²⁴⁴Ст вполне может заменить плутоний. К тому же кюрий не так токсичен, как плутоний. А предельная мощность кюриевых генераторов (определяемая критической массой) примерно в 10 раз больше чем плутониевых: 162 и 48 киловатт соответственно.

Однако самый больший интерес для практики представляет еще более тяжелый и гораздо более долгоживущий изотоп - 245 Cm. Его период полураспада 3320 лет. И этот изотоп тоже α -излучатель, но здесь перспективность определяется совсем другим свойством его ядра - способностью делиться под действием нейтронов подобно делящимся изотопам урана и плутония. Способность ядер 245 Cm к делению тепловыми нейтронами в три с лишним раза больше, чем у любого из применяемых сейчас делящихся изотопов. Это значит, что для поддержания цепной реакции потребуется во много раз меньше 245 Cm, нежели 235 U или 239 Pu.

Сейчас разрабатываются методы получения ²⁴⁵Cm в достаточных количествах, но тут ученые попали в замкнутый круг. При облучении ²⁴²Pu и ²⁴³Am в реакторах с большой плотностью нейтронных потоков одновременно с ²⁴⁴Cm всегда образуются и более тяжелые изотопы. В том числе и ²⁴⁵Cm. Однако то полезное свойство ²⁴⁵Cm ради которого его стремятся получать, - большое сечение деления на тепловых нейтронах — здесь оказывается вредным. Ядра ²⁴⁴Cm, захватив нейтроны, превращаются в ²⁴⁵Cm, но под действием тех же нейтронов эти ядра делятся на осколки. Нейтроны - инструмент синтеза сами же оказываются орудием разрушения. В результате в смеси изотопов кюрия ²⁴⁵Cm оказывается лишь несколько процентов. А если учесть, что эти изотопы еще обязательно надо разделить, станет понятно, почему ²⁴⁵Cm пока не может быть использован в качестве делящегося материала.

В заключение — несколько слов о самом долгоживущем изотопе, 247 Cm. Период его полураспада оценивается в 14—16 миллионов лет. Недавно его следы были обнаружены в земной коре, в некоторых радиоактивных минералах. Массовое число этого изотопа выражается формулой (4n+3), поэтому вполне логично предположить, что он является родоначальником известного актиноуранового семейства (семейства 235 U).

10. БЕРКЛИЙ

Берклий, Вk, 97 элемент периодической системы, атомный вес 247. Получен в 1949 г. учеными Калифорнийского университета в г.Беркли (США) С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из америция-241 ускоренными на 60-дюймовом циклотроне α -частицами: 241 Am +He —» 243 Bk + 2n Берклий является аналогом тербия 65 Tb, получившего название от небольшого селения Иттербю. Поэтому он также был назван по имени городка Беркли, в котором был открыт.

Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁴⁷Bk (T=1380 лет). Всего известно девять изотопов берклия, более тяжелых, чем самый первый, с массами от 244 до 251. Среди них есть и сравнительно долгоживущие, например ²⁴⁷Bk и ²⁴⁹Bk; прочие же «живут» лишь часы. Все они образуются в ядерных реакциях в совершенно ничтожных количествах. Лишь ²⁴⁹Bk (β-излучатель с периодом полураспада 314 дней) удается получить в заметных — весовых, как говорят

радиохимики, количествах при облучении в реакторах урана, плутония, америция, а еще лучше кюрия. Способность его ядер к делению на тепловых нейтронах в несколько раз выше, чем у ядер 235 U и 239 Pu, обычно используемых в качестве делящихся материалов.

Простое вещество берклий — серебристо-белый металл высокой плотности ($14.8~\text{г/см}^3$), т.плав. 1050° С, т.кип. 2630° С. Металлический берклий может существовать в виде двух модификаций, отличающихся кристаллической структурой. Электронная конфигурация атома $5f^86d^17s^2$. Относительная экологическая опасность 1,0-1,2.

Из-за того что берклий образуется в ядерных реакциях в ничтожно малых количествах, мировые запасы этого металла исчисляются долями грамма. Однако, несмотря на то что его свойства исследовались с использованием микрограммовых количеств вещества, они изучены достаточно хорошо. Установлено, что берклий очень реакционно-способен. В своих многочисленных соединениях он имеет степени окисления + 3 (преимущественно) и + 4. Существование четырехвалентного берклия позволяет отделять этот элемент от других актиноидов и лантаноидов (продуктов деления), которые либо не имеют такой валентной формы, либо труднее в нее переводятся.

11. КАЛИФОРНИЙ

Калифорний, Cf, атомный номер 98, атомный вес 251. Название по месту открытия (штат Калифорния, США). Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп 251 Cf (T = 900 лет). Т.пл. 900°C. Источник нейтронов в активационном анализе, медицине.

В 1952 году среди новых ядер, извлеченных из продуктов термоядерного испытания <u>Ivy Mike</u>, был обнаружен удивительный изотоп калифорний-254. Удивительный потому, что главным видом его распада оказалось спонтанное деление. Прежде подобные ядра в таблице изотопов не встречались. У спонтанно делящихся предшественников калифорния самопроизвольное деление составляло мизерную долю от полного числа актов распада. Так, на несколько миллионов актов распада ²³⁸U приходится только один спонтанный распад. Да и у изотопов более тяжелых элементов, таких как плутоний и кюрий, спонтанное деление - событие необыкновенно редкое по сравнению с другими видами ядерных превращений. Удивительной оказалась и энергетика этого изотопа. Удельную мощность калифорниевого источника трудно назвать иначе, как гигантской, - 10000 квт/кг!

В 1950 году С. Томпсон, Г. Стрит, А. Гиорсо и Г. Сиборг поместили в поток быстрых гелиевых ядер микрограммовую мишень из кюрия-242, пожалуй самого неподходящего для этой цели изотопа элемента №96. У 242 Ст очень высокая удельная активность, и работать даже с микрограммовыми количествами подобного вещества весьма неприятно. Да и выход 98-го элемента в реакции кюрий+ α -частица ожидался мизерным. Слишком мало нейтронов в ядре 242 Ст, а это всегда ведет к уменьшению КПД реакции: при недостатке ядерных нейтронов шансы на образование новых элементов заметно уменьшаются. Но другого пути не было. В 1950 году увеличить атомный номер облучаемого элемента более чем на два еще не могли: самыми тяжелыми ядерными снарядами тогда были ядра гелия, α -частицы. Опыты проводились на 60-дюймовом циклотроне в Беркли с энергией ионов 35 МэВ. Новый элемент родился в реакции: 2422Ст + 4Не $\rightarrow \rightarrow 98^{245}$ + п. Получили всего несколько тысяч атомов. Их нужно было отделить от кюрия-242, активность которого достигала 10^{11} распадов в минуту; столько же альфа-частиц рождается в куске урана весом в несколько десятков килограммов.

По предварительным оценкам (основанных на систематике свойств изотопов трансурановых элементов) ожидали, что период полураспада нового изотопа будет около одного часа. Кюриевую мишень растворили, раствор пустили в хроматографическую колонку с катионообменной смолой Дауэкс-50 и стали промывать смолу элюентом - альфа-оксиизобутиратом аммония. Адсорбированные смолой атомы переходили в элюент и вместе с ним просачивались сквозь смолу. Ожидаемый порядок выхода актиноидов определили заранее, в опытах с лантаноидами. Элемент №98 - аналог диспрозия - вышел из колонки вовремя. Его исследовали: период полураспада 98²⁴⁵ оказался равным 44 минутам. Новый элемент был назван калифорнием.

Известные изотопы калифорния:

Изотоп	Атомная масса	Период полураспада	Вид распада
Cf-242	242.06372	3.3 мин	альфа в Cm-238

Cf-243	243.065	11 мин	альфа в Ст-239
Cf-244	244.06599	20 мин	альфа в Ст-240
Cf-245	245.06807	44 мин	альфа в Cm-241
Cf-246	246.06884	36 час	альфа в Ст-242; самопроизв. (0.2%)
Cf-247	247.0712	3.11 час	захват электрона в Вк-247 (99.97%)
Cf-248	248.07218	334 дн	альфа в Ст-244; самопроизв. (0.013%)
Cf-249	249.07485	351 лет	альфа в Cm-245; самопроизв. (5.2*10 ⁻⁷ %)
Cf-250	250.07640	13.1 лет	альфа в Ст-246; самопроизв. (0.079%)
Cf-251	251.079580	898 лет	альфа в Cm-247
Cf-252	252.08162	2.64 лет	альфа в Ст-248; самопроизв. (3.08%)
Cf-253	253.08513	17.8 дн	альфа в Cm-249; бета в Es-253
Cf-254	254.08732	60.5 дн	самопроизв. (> 99%); альфа в Cm-250 (< 1%)
Cf-255	255.0910	1.4 час	бета в Es-255

Калифорний-252 интересен эффектом спонтанного тройного холодного деления: ядро 252 Cf самопроизвольно распадается на три осколка - ^{10}Be , ^{96}Sr и ^{146}Ba .

Получить весовые количества калифорния в ядерных реакциях с заряженными частицами задача практически невыполнимая: слишком мал выход этого элемента при слиянии двух атомных ядер. Поэтому калифорний сегодня получают, облучая тяжелые изотопы плутония и кюрия в нейтронных потоках мощных ядерных реакторов, построенных специально для производства трансуранов. Иначе, в обычном котле, накопление калифорния будет происходить слишком медленно. Потребуется десятки лет, чтобы плутоний или кюрий превратились в элемент №98. На пути плутоний→калифорний в осколки превращаются 9999 ядер из 10000. В конечном итоге на один грамм калифорния затрачивается 10 килограммов ²³⁹Pu. И все же потери в реакторе в тысячи раз меньше потерь при синтезе калифорний в пучке ускоренных ядер. Изотоп ²⁵²Cf по существу замыкает цепочку плутоний-калифорний. Это ядро слабо взаимодействует с нейтронами, его очень трудно превратить в еще более тяжелые изотопы. ²⁵²Cf становится как бы естественным "тупиком" в реакторной цепи превращений плутония. Поэтому в тупике и скапливаются в основном ядра изотопа ²⁵²Cf, а более легкие изотопы - ²⁴⁹Cf, ²⁵¹Cf - получаются в гораздо меньших количествах, хотя и стоят в предыдущих звеньях цепи превращений. На пути от плутония до калифорния 99.7% всех ядер распадается, и лишь 0.3% пройдут всю цепочку превращений.



Рис.2 Ядерные превращения при переходе от плутония к калифорнию

Лучше всего изучен изотоп ²⁵²Cf. Он оказался незаменимо полезен для многих физических исследований. Хотя основной вид его распада - α-распад, интенсивность параллельного спонтанного деления достаточно велика (3.08%). Микрограмм ²⁵²Cf в единицу времени дает столько же ядер-осколков, сколько микрограмм урана при интенсивном облучении нейтронами в ядерном реакторе. Поэтому его применяют

для изучения осколков деления. Главное применение калифорния - изготовление мощных и чрезвычайно компактных источников нейтронов. Грамм 252 Cf испускает $3*10^{12}$ нейтронов в секунду. Он применяется в качестве пусковых источников нейтронов для ядерных реакторов, нейтронного каронажа (определении нефтяных пластов по характеру отражения нейтронов средой).

Калифорний получил известность за свою чрезвычайно малую критическую массу, якобы в "диапазоне грамм", создавая множество спекуляций по поводу возможности создания "карманных" ядерных бомб. Так же как и у других трансурановых элементов, нечетные изотопы делятся тепловыми нейтронами и имеют наиболее подходящие свойства деления. Только два изотопа подходящие кандидаты на роль делящегося вещества - долгоживущие ²⁴⁹Cf и ²⁵¹Cf. Расхожее представление о калифорнии как об оружейном материале обычно сосредотачиваются на ²⁵²Cf.

вследствие его чрезвычайной нейтронной излучательной способности. Так, число вторичных нейтронов при спонтанном делении у ²⁵²Cf очень велико: в среднем на акт деления приходится 3.82 нейтрона. Известно, что даже незначительная прибавка к числу вторичных нейтронов сильно влияет на критическую массу делящегося вещества, уменьшает ее. Однако относительно маленький период полураспада ²⁵²Cf, интенсивное и проникающее нейтронное излучение, высокая тепловая мощность делают его достаточно непригодным для оружейного использования. К тому же, даже на десяток граммов калифорния придется переработать 100 кг плутония, а это очень много.

12. ЭЙНШТЕЙНИЙ

Эйнштейний - Einsteinium (Es), 99-ый элемент периодической системы. Научные исследования, проведенные в конце 1952 г., свидетельствовали о наличии этого элемента в продуктах распада термоядерного взрыва, осуществленного в Тихом океане в ноябре1952 г. под именем "Операции Майк". Применяя новейшие методы исследования, проведенные Альбертом Гьорсо и Гленном Т. Сиборгом в Беркли над десятками килограммов коралловых отложений, собранных на одном из атоллов, ближе всего расположенном от места взрыва во время "Операции Майк", был найдены новый элемент 99. Затем были найдены и другие пути синтеза элемента. В частности, этот элемент был получен при применении "сверхтяжелых снарядов", ионов азота для обстрела урановых мишеней. В августе 1955 г. на Международной научно-технической конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве элементу 99 было присвоено название эйнштейний в честь выдающегося ученого двадцатого столетия Альберта Эйнштейна, внесшего большой вклад в науку об атоме и атомном ядре. Изотопы этого элемента весьма неустойчивы, с коротким периодом "жизни". У него, самые «стойкие» изотопы с периодом полураспада в несколько часов. В земной коре не существует.

13. ФЕРМИЙ

Фермий - Fermium (Fm), 100 элемент периодической таблицы. Научные исследования, проведенные в конце 1952 г., обнаружили наличие элемента в продуктах распада термоядерного взрыва, осуществленного в Тихом океане в ноябре1952 г. под именем "Операции Майк". Применяя новейшие методы исследования, проведенные А. Гьорсо и Г.Т. Сиборгом в Беркли над десятками килограммов коралловых отложений, собранных на одном из атоллов, ближе всего расположенном от места взрыва во время "Операции Майк", был найден элемент 100. Он был открыт при наличии всего лишь ... 200 его атомов! Затем были найдены и другие пути синтеза этого элемента. В частности, он был получен при применении "сверхтяжелых снарядов", ионов кислорода для обстрела урановых мишеней. В августе 1955 г. на Международной научно-технической конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве элементу было присвоено название фермий в честь выдающегося ученого двадцатого столетия Энрико Ферми, внесшего большой вклад в науку об атоме и атомном ядре. Изотопы этого элементов весьма неустойчивы, с коротким периодом "жизни". В земной коре не существует.

14. МЕНДЕЛЕВИЙ

Менделевий-Мendelevium (Md), 101 изотоп периодической системы. Для получения первых 17, атомов этого элемента, на которых изучены его некоторые химические и физические свойства, потребовалось мобилизовать весь арсенал физики и химии того времени (1955 г.): мощные циклотроны, жидкий гелий, тончайшие приемы хроматографического анализа, самую современную и совершенную аппаратуру для регистрации ядерных реакций, а в качестве "сырья" - один из изотопов также недавно синтезированного элемента эйнштейния. Обстреливая изотоп эйнштейния-253 альфа-частицами, получили первые атомы нового элемента. Образующийся элемент, как следует из его положения в периодической системе, должен быть радиоактивным. Поэтому, как описывает руководитель лаборатории Г. Сиборг, к счетчику, находившемуся в зале химической лаборатории, был присоединен оглушительный пожарный звонок, так что каждое из этих редких событий сопровождалось громким трезвоном, вызывающим в свою очередь радостные возгласы присутствующих. Однако этой игре был положен вполне справедливый конец, когда звонки обратили на себя внимание пожарной охраны. Всего 17 атомов! Невозможно подобрать даже подходящее сравнение для того, чтобы представить себе это количество. Если атомы железа, содержащиеся в булавочной головке, равномерно распылить над земным шаром, то на каждый квадратный метр поверхности земного шара упало бы... двадцать тысяч атомов железа. Группа американских ученых А. Джиорзо, Б. Харвей, Д. Чоппин, С. Томпсон во главе с Г. Сиборгом, занимавшаяся получением элемента 101 и изучавшая некоторые его свойства, назвала вновь созданный элемент в честь гениального автора периодической системы Д. И. Менделеева - менделевием, ибо Менделеевская система до сих пор служит ключом к открытию элементов.

Исследование свойств элемента затруднялось до последнего времени отсутствием достаточного количества атомов. В лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных проблем группа ученых (Ван Тун-сен, Малы, Таубе, Гаврилов) получила сравнительно большие количества атомов менделевия путем облучения урана ионами неона и изучила свойства элемента.

15. НОБЕЛИЙ

Нобелий - Nobelium (No), 102 элемент периодической таблицы, относится к актиноидам. Получен искусственно. Наиболее устойчивый изотоп 259 (T=1,5 час) синтезирован в 1970 в США. Назван по имени А.Б.Нобеля.

Летом 1957 г. Сотрудники Нобелевского физического института (Стокгольм, Швеция) сообщили о синтезе первых 12 атомов нового элемента 102 путем облучения кюрия-244 ядрами углерода-13. Исследователи утверждали, что массовое число полученных радиоактивных изотопов нового элемента равно 253, он – α-излучатель с периодом полураспада 10 -12 мин. Было предложено назвать элемент нобелием в честь института, в котором велось исследование. Однако убедительно подтвердить свое открытие шведские ученые не смогли. Не удалось сделать это и американским ученым Гиорсо и Сиборгу, которые сообщили, что при бомбардировке ядер кюрия-246 ионами углерода (С-12 и С-13) они получили изотоп элемента 102 с массовым числом 254 и периодом полураспада около 3 сек. Однако они не смогли его идентифицировать химическим путем. В СССР группа Г. Н. Флерова осенью того же года путем облучения плутония ядрами кислорода также получили изотоп 102-го с периодом полураспада в несколько секунд. Далее в Дубне проводили опыты по бомбардировке урана-238 ускоренными ионами неона-22. Удалось зарегистрировать семьсот актов распада нового изотопа 102-го элемента (распад – спонтанное деление на два примерно одинаковых осколка, Т= 1000 сек). В 1963-67 в СССР были синтезированы изотопы 251-256 этого элемента. Сотрудники Дубны назвали новый элемент жолиотием в честь Ф.Жолио-Кюри.

Сейчас в Аргонской национальной лаборатории (США) тяжелые ядра получают на установке ATLAS путем столкновения ядер кальция со свинцовой мишенью. Среди продуктов столкновений в малой доле присутствуют ядра изотопа нобелия-254. Эти ядра состоят из 102 протонов и 152 нейтронов и имеют относительно большой период полураспада T=55 секунд. Рождение ядер происходит внутри прибора, называемого "гамма-сферой", который представляет собой сферу, окруженную гамма-детекторами. С помощью гамма- сферы регистрируется гамма-излучение, испускаемое возбужденными и вращающимися ядрами. Пройдя через масс-анализатор, ядра попадают в кремниевый детектор, где они идентифицируются по характеристикам их распадов на более мелкие ядра. Ядро нобелия-254 является самым тяжелым из ядер, гамма-спектр которого был детально исследован. На основе измерений сделан вывод о том, что форма образующихся ядер нобелиума-254 отличается от сферической примерно на 20%. Было также показано, что столь тяжелые ядра могут иметь угловой момент $\approx 14\hbar$.

Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и Международным союзом теоретической и прикладной физики (ИЮПАП) в середине 1980-х гг. была создана специальная рабочая группа экспертов, которая сформулировала четкие условия признания приоритета открытия нового элемента. Ученые Дубны удовлетворены: приоритет Дубны в открытии 102-го элемента признан бесспорным. Однако, поскольку название нобелий к этому моменту стало общепринятым, его и оставили за этим элементом.

16. ЛОУРЕНСИЙ

Лоуренсий, Lr, элемент № 103, массовое число 260 - последний актиноид. Радиоактивен, самый долгоживущий изотоп этого элемента 260 Lr имеет период полураспада 3 \pm 0,5 минуты.

Первое сообщение об этом элементе пришло из Беркли в 1961 году. В нем говорилось, что при облучении калифорниевой мишени ионами бора наблюдалась слабая альфа-активность с энергией 8,6 Мэв и периодом полураспада 8 ± 2 секунды. В работе приводился альфа-спектр, полученный при одном из многочисленных облучений. На спектре видна линия 8,6 Мэв, состоящая всего из

10—15 импульсов. Существенно, что калифорниевая мишень (всего три микрограмма калифорния) не была моноизотопной. Уравнение ядерной реакции:

 $^{250-252}_{98}$ Cm + $^{10-11}_{5}$ B -> $^{257}103 + x^{1}_{0}n$.

103-й элемент был назван лоуренсием — в честь изобретателя циклотрона, американского физика Эрнеста Лоуренса.

В Дубне элементом № 103 начали заниматься лишь через четыре года. При облучении америция-243 ионами кислорода-18 получили изотоп ²⁵⁶103 с периодом полураспада 35+10 секунд. В 1966—1967 годах были более детально изучены его радиоактивные характеристики, в частности сложный спектр альфа-излучения с энергией от 8,35 до 8,60 Мэв и ярко выраженным максимумом вблизи 8,42 Мэв. Затем были предприняты попытки получить и изотоп с массовым числом 257, описанный в работе 1961 года. Однако обнаружить изотоп 103-го элемента с периодом полураспада около 8 секунд и энергией альфа-частиц 8,6 Мэв так и не удалось ни в одной ядерной реакции, которая бы могла привести к образованию изотопа ²⁵⁷103. В 1971 в журнале "Physical Review" появилась статья о синтезе в Беркли сразу нескольких изотопов 103-го элемента. Результаты этой работы не вызывают сомнений. Кстати, в ней полностью подтверждаются полученные в Дубне сведения о изотопе ²⁵⁶103. Свойства же изотопа ²⁵⁷103 оказались совсем, иными, чем приписанные ему в 1961: период полураспада не 8, а 0,6 ± 0,1 сек., энергия альфа-частиц 8,37 Мэв вместо 8,6.

Лоуренсий — металл, плотность, т.пл. и т. кип в настоящее время неизвестны. Электронная структура атома $5f^{14}6d^17s^2$. Первые химические эксперименты с несколькими сотнями таких атомов радиохимики Дубны провели в 1968 году. Физики получали изотоп $^{256}103$, атомы которого хлорировали в специальной колонке, и по дочерним (а на этот раз и "внучатым") продуктам судили о летучести образовавшегося хлорида. Летучесть, как и в случае с элементом № 102, оказалась минимальной. Так было определено, что элемент № 103 — последний актиноид. Впоследствии американские радиохимики установили, что в водных растворах устойчивое окислительное состояние элемента № 103 — 3+. Тем самым были подтверждены еще раз предпосылки теоретиков о четырнадцати радиоактивных элементах-аналогах.

17. РЕЗЕРФОРДИЙ

Резерфордий, Rutherfordium, Rf, 104 элемент IV группы периодической таблицы. Получен искусственно. Известны только радиоактивные изотопы: 260 Rf и 259 Rf (периоды полураспада 0,1 и 4,5 $ce\kappa$), впервые (1964 и 1966) обнаруженные в Дубне (СССР) по спонтанному делению ядер, и 261 Rf и 257 Rf, впервые (1969) зарегистрированные в Беркли (США) по альфа-излучению. Наиболее устойчив изотоп 261 (T=10 c). Назван по имени Э.Резерфода (Ранее в отечественной литературе его называли курчатовием).

Резерфордий был получен в лабораториях Дубны и Беркли по реакциям

$$^{242}_{94}Pu + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{260}_{104}Rf + 4^{1}_{0}n; \quad ^{247}_{96}Cm + ^{16}_{8}O \rightarrow ^{261}_{104}Rf + 2^{1}_{0}n$$

Первоначально он был назван курчатовием, но затем остановились на резерфордии.

Химически является как аналог гафния, он - 6d-элемент.

<u>Замечание.</u> Из 10 возможных 6d-элементов к 2000 синтезированы 6: резерфордий $_{104}$ Rf, дубний $_{105}$ Db, сиборгий $_{106}$ Sg, борий $_{107}$ Bh, ганий $_{108}$ Hn, мейтнерий $_{109}$ Mt.

Резерфордий является первым "трансактиноидным" элементом. Электронная конфигурация атомов Rf в газовой фазе $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации первого "транслантаноидного" элемента гафния (Hf) $4f^{14}5d^26s^2$. Это подтверждается аналогией хим. свойств Rf и Hf. Так, безводный хлорид P. по летучести близок к четырёххлористому гафнию ($t_{возг}$ 313 °C) и намного более летуч, чем хлориды актиноидных элементов ($t_{кип}$ выше 1500 °C). Воспользовавшись этим свойством, в Дубне (1966) осуществили химическое отделение атомов Rf от сопутствующих радиоактивных актиноидных элементов. Т. о. было подтверждено, что резерфордий принадлежит к побочной подгруппе IV группы периодической системы элементов. Американские исследователи пришли позже к такому же выводу на основании сравнения химического поведения Rf, Hf и актиноидных элементов в водных растворах. Все исследования выполнялись с несколькими десятками атомов Rf, т. к. выход реакции ядерного синтеза очень мал; работы осложнялись коротким временем жизни изотопов Rf.

18. ДУБНИЙ

Дубний (dubnium), Db, 105 элемент 5 группы периодической таблицы, назван в честь подмосковного города Дубны, где были синтезированы этот и другие трансурановые элементы. До 1967 носил название нильсбория. На 2000 известно 4 изотопа с массовыми числами 257, 260 - 262, наиболее устойчивый из которых – 262 Db (T= 40 c). Исследования показали, что этот элемент имеет степень окисления +5 и по свойствам во многом сходен с Та. Были синтезированы летучие соединения DbCl₅, DbBr₅.