

4. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

Уран(U)

Атомный номер

92

Внешний вид простого вещества



Свойства атома

Атомная масса
(молярная масса)

238.0289 а.е.м. (г/моль)

Радиус атома

138 пм

Энергия ионизации
(первый электрон)

686,4(7,11) кДж/моль (эВ)

Электронная конфигурация

[Rn] 5f³ 6d¹ 7s²

Химические свойства

Ковалентный радиус

142 пм

Радиус иона

(+6e) 80 (+4e) 97 пм

Электроотрицательность
(по Полингу)

1,38

Электродный потенциал

$U \leftarrow U^{4+}$ -1,38В

$U \leftarrow U^{3+}$ -1,66В

$U \leftarrow U^{2+}$ -0,1В

Степени окисления

6, 5, 4, 3

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность

19,05 г/см³

Удельная теплоёмкость

0,115 Дж/(К·моль)

Теплопроводность

27,5 Вт/(м·К)

Температура плавления

1405,5 К

Теплота плавления

12,6 кДж/моль

Температура кипения

4018 К

Теплота испарения

417 кДж/моль

Молярный объём

12,5 см³/моль

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки

орторомбическая

Период решётки

2,850 Å

Замечание. По другим данным энергии ионизации: первый электрон 597.6 кДж/моль, второй электрон 1420 кДж/моль, атомный радиус 175 pm, радиус Ван-дер-Ваальса 186 pm.

Табл. 16. Давление пара урана при разных температурах.

P/Pa	1	10	100	1 k	10 k	100 k
при T/K	2325	2564	2859	3234	3727	4402

Разное	
Магнитное разупорядочение	парамагнетик
Электросопротивление	(0 °C) 0.280 $\mu\Omega\cdot\text{m}$
Термическое сопротивление	(300 K) 27.5 W/(m·K)
Термическое расширение	(25 °C) 13.9 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Скорость звука (thin rod)	(20 °C) 3155 m/s
Young's модуль	208 GPa
Shear модуль	111 GPa
Bulk модуль	100 GPa
Отношение Пуассона	0.23
Mohs твёрдость	6.0
Vickers твёрдость	1960 MPa
Brinell твёрдость	2400 MPa

Давление пара						
<i>P</i> /Pa	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at <i>T</i> /K	2325	2564	2859	3234	3727	4402

Ранее в Периодической таблице уран занимал место в VI группе, т.к. известно много соединений шестивалентного урана. Сейчас место урана – среди актинидов, во втором «интерпериодическом узле» таблицы, непосредственно под неодимом. Уран не очень типичный актиноид, известно пять его валентных состояний – от 2^+ до 6^+ . Некоторые соединения урана имеют характерную окраску. Так, растворы трехвалентного урана – красного цвета, четырехвалентного – зеленого, а шестивалентный уран – он существует в форме уранил-иона $(\text{UO}_2)^{2+}$ – окрашивает растворы в желтый цвет. Тот факт, что шестивалентный уран образует соединения со многими органическими комплексообразователями, оказался очень важным для технологии извлечения урана. Внешняя электронная оболочка ионов урана всегда заполнена целиком; валентные электроны находятся в предыдущем электронном слое, в подоболочке 5f. Больше всего на уран похож плутоний. Основное различие между ними – больший ионный радиус урана. Кроме того, плутоний наиболее устойчив в четырехвалентном состоянии, а уран – в шестивалентном. Это помогает разделить их

Уран очень тяжелый, мягкий, серебристо-белый глянцеватый металл, в два с половиной раза тяжелее железа, на 65% тяжелее свинца, но всё же легче золота 18.95 г/см^3 . На воздухе покрывается тонкой тёмной сине-серой плёнкой оксида. Уже при 100° вода немедленно разлагает уран с образованием окислов и гидридов, а при 700° компактный уран загорается. Поэтому урановые реакторные стержни покрывают алюминием.



В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами, в порошкообразном состоянии пирофорен. Уран имеет три аллотропные формы: альфа (ромбическая, α -U, параметры решётки $a=285$, $b=587$, $c=496$ пм, стабильна до 667.7°), бета (тетрагональная, β -U, стабильна от 667.7 до 774.8°), гамма (с кубической объёмно центрированной решёткой, γ -U, существующей от 774.8° до точки плавления, $T_{\text{пл}}=1134^\circ$), 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. Кстати, уран-родий-германиевый сплав, URhGe становится серхпроводником в присутствии чрезвычайно сильного электромагнитного поля.

Замечание. Переход от одной кристаллической модификаций урана к другой сопровождается резкими объемными изменениями. Первый такой переход происходит при 660° . Поэтому в атомных реакторах на урановом «горючем» нельзя допускать более высокую температуру.

Табл. 17. Физические свойства α -урана.

Плотность, кг/м ³	$1,87 \cdot 10^3$
Твердость по Бринеллю, МПа	$19,6-21,6 \cdot 10^2$
Температура, К	
плавления	1408
кипения	4091
перехода в сверхпроводник	0,98
Предел прочности на растяжение, МПа	272-470
Теплопроводность, Вт/м·К	22,5
Теплоемкость, Дж/К	27,66
Коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	10,7
Электропроводность, Ом·м	$29,0 \cdot 10^{-4}$
Удельная магнитная восприимчивость, нТсл	$1,72 \cdot 10^{-6}$

Табл. 18. Физические свойства урана.

Свойства	Значение
Точка плавления	1132 ± 1 °C
Точка кипения	3318 °C
Плотность (25°C)	19,04 г/см
Теплота плавления	4,7 ккал/моль
Теплота испарения	106,7 ккал/моль
Энтальпия (25°C)	1521,4 ккал/моль
Энтропия (25°C)	$11,99 \pm 0,02$ кал/град·моль
Электропроводность	$2-4 \cdot 10^4$ (ом·см) ⁻¹
Теплопроводность	0,071 кал/см·сек·град
Поверхностная твердость (по Роквеллу)	100

Из-за большой химической активности (сродство к азоту, кислороду, углероду) получение металлического урана сопряжено с большими трудностями, тем более что уран нельзя получить электролизом водных растворов или очистить возгонкой. Наиболее распространенными методами получения урана в металлическом состоянии является восстановление их фторидов щелочными или щелочно-земельными металлами или электролиз расплавов солей. Уран может быть получен также металлотермическим восстановлением из карбидов металлическим вольфрамом или танталом. В качестве восстанавливаемого вещества используется UF₄, хлорид урана (IV) и другие галогениды. Восстановителями служат магний и кальций, реже натрий и калий. Лабораторные способы восстановления урана можно разделить на три группы: 1) Восстановление кальцием в стационарной бомбе; 2) Металлотермическое восстановление кальцием в открытом тигле; 3) Восстановление магнием в стационарной бомбе. Чёрный порошок металлического урана можно приготовить путём гидрирования с последующим разложением гидрида.

Основные физические свойства урана:

Уран - серебристо-белый блестящий металл. Ниже 669 °C устойчива α -форма с ромбич. решеткой, $a = 0,2854$ нм, $b = 0,5869$ нм, $c = 0,4956$ нм, $z = 4$, пространств. группа C_{mcm} , плотн. $19,12$ г/см³; в интервале 669-776 °C устойчива β -форма с тетрагон, решеткой, $a = 1,0758$ нм, $c = 0,5656$ нм, $z = 30$, пространственная группа $R42/mnm$, плотность $18,11$ г/см³; выше 776 °C существует γ форма с объемноцентрированной кубич. решеткой, $a = 0,3525$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$, плотность $18,06$ г/см³; ΔH перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 2,78 кДж/моль, $\beta \rightarrow \gamma$ 4,73 кДж/моль. Т. пл. 1135°, т. кип. 4200°; рентгеновская плотность α -U $19,16$ г/см³; C_p 27,67 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 8,72 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 446,7 кДж/моль; S_{298}^0 50,20 Дж/(моль·К); уравнение температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-25230/T + 5,71$ (1980-2420 K); ρ_{28} мкОм·см; теплопроводность 0,29 Вт/(см·К) при 343K; температурный коэффициент линейного расширения α -U $6,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (573K), $9,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (773K); модуль упругости 1758 ГПа; $\sigma_{раст}$ 0,344-1,379 ГПа (25°), 186,2 МПа (150°), 82,7 МПа (600°); модуль сдвига 73,1 ГПа; коэффициент Пуассона 0,25; коэф. сжимаемости 97,9 ГПа; модуль упругой деформации 0,176 кПа; твердость по Виккерсу 200-300 при комнатной температуре. Уран слабо парамагнитен, магнитная восприимчивость $+1,6 \cdot 10^{-6}$.

Температура плавления урана 1132,2° (очень чувствительна к содержанию примесей); температура кипения 3818°; плотность α - U $19,05$ кг/дм³ (при 298K), экспериментальная плотность урана при комнатной температуре 18,7 – 19,9 кг/дм³; удельная теплоемкость 6.65 кал/моль/°C (25°); прочность на разрыв 450 МПа, теплота плавления 9,3 кДж/моль, теплота испарения 494 кДж/моль, теплоёмкость $c_p = 27,6$ Дж/(моль·К). Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллического α -U при 13-423K $10,7 \cdot 10^{-6}$, при 423-923K $19,2 \cdot 10^{-6}$, при 933-1043K $10,9 \cdot 10^{-6}$, при 1053-1383K $19,4 \cdot 10^{-6}$. Характеристическая температура Дебая

$\Theta_d=200\text{K}$, температура перехода в сверхпроводящее состояние $0,68\text{K}$. Металлический уран плохо проводит электричество (при 293K удельное электрическое сопротивление $0,264\text{--}0,295\text{ мкОм}$, температурный коэффициент электрического сопротивления $3,40\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ (при 293K), его электропроводность почти вдвое ниже, чем у железа. Теплоёмкость металлического урана в 3,3 раза меньше, чем у меди, а теплопроводность - в три раза ниже, чем у нержавеющей стали, и в 13 раз – чем у меди. По магнитной восприимчивости он относится к парамагнитным элементам (магнитная восприимчивость $\alpha\text{-U}$ при 293K $1,72\cdot 10^{-9}$) и может образовывать неферромагнитные сплавы. Твёрдость по Виккерсу $\alpha\text{-U}$ при комнатной температуре $1960\text{--}2160\text{ МПа}$, при 600° снижается до $100\text{--}140\text{ МПа}$. Для поликристаллического урана модуль нормальной упругости 199 ГПа , модуль сдвига $82,2\text{ ГПа}$.

Замечание. Механические свойства урана зависят от его чистоты, от режимов механической и термической обработки. Среднее значение модуля упругости для литого U . $20,5\cdot 10^{-2}\text{ Мн/м}^2$ [$20,9\cdot 10^{-3}\text{ кгс/мм}^2$] предел прочности при растяжении при комнатной температуре $372\text{--}470\text{ Мн/м}^2$ [$38\text{--}48\text{ кгс/мм}^2$], прочность повышается после закалки; средняя твёрдость по Бринеллю $19,6\text{--}21,6\cdot 10^2\text{ Мн/м}^2$ [$200\text{--}220\text{ кгс/мм}^2$]. Облучение потоком нейтронов (которое имеет место в ядерном реакторе) изменяет физико-механические свойства урана: развивается ползучесть и повышается хрупкость, наблюдается деформация изделий, что заставляет использовать уран в ядерных реакторах в виде различных урановых сплавов.

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 $3,4\%$).

Электронная конфигурация внешних оболочек $5s^2p^6d^{10}f^36s^2p^6d7s^2$. Конфигурация внешних электронов атома урана в основном состоянии $5f^36d^17s^2$. Энергии последовательной ионизации равны $6,19; 11,6; 19,8; 36,7\text{ эВ}$. Кристаллохимический радиус атома U $0,153\text{ нм}$, радиус ионов U^{3+} и U^{4+} составляет $0,104$ и $0,89\text{ нм}$. Значение электроотрицательности по Полингу $1,22$. Работа выхода электрона $3,3\text{ эВ}$.

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). Главными химическими особенностями урана являются переменная валентность, амфотерность в четырехвалентном состоянии и склонность к образованию комплексного иона – уранила (UO_2) $^{+2}$. 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 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.

Химически уран очень активный металл. Быстро окисляясь на воздухе, он покрывается радужной пленкой оксида. Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он загорается при температуре $150\text{--}175^\circ$, образуя U_3O_8 . Уран легко взаимодействует со всеми металлоидами, а также образует интерметаллические соединения с Hg , Sn , Cu , Pb , Al , Bi , Fe , Ni , Mn , Co , Zn , Be , Ce , In , Ir , P , Pt и др. При 1000° уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана. Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой; с горячей водой уран медленно взаимодействует с выделением водорода.

Табл. 19. Основные химические свойства

Валентность урана	$2^+, 3^+, 4^+, 5^+, 6^+$
в т.ч. в природных соединениях	$4^+, 6^+, (5^+)$
Ионные радиусы, нм	
уран 4^+	$0,093$
уран 5^+	$0,087$
уран 6^+	$0,083$
Взаимодействие с	
водой	медленно реагирует при $>100^\circ$ с образованием UO_2 и водорода
кислотами	растворяется, образуя четырехвалентные соли
щелочами	нерастворим
кислородом воздуха	в виде порошка или стружки пирофен (самовозгорается) с образованием U_3O_8
металлами	со многими дает интерметаллические соединения

Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя четырехвалентные соли или соли уранила и выделяя водород, 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. Для всех четырех элементов в металлическом состоянии характерно взаимодействие с водородом, азотом и другими элементами. Все они окисляются кислородом воздуха с образованием оксидов.

В системе уран-кислород установлены шесть оксидов: UO , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 (важнейший), UO_3 . Для них характерна широкая область гомогенности от $UO_{1,60}$ до $UO_{2,27}$. UO_2 - основной окисел, тогда как UO_3 - амфотерна. UO_3 - взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие - диурановая кислота $H_2U_2O_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот - уранаты. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} . С фтором уран реагирует при комнатной температуре. UF_6 (температура сублимации $56,5^\circ$), используется для разделения урана, UF_4 (т.пл. 1030°), служит исходным соединением для производства урана. Уран образует большое число соединений с галогенами: UF_3 , UF_4 , UF_5 , UF_6 , UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 , UBr_3 , UBr_4 , UBr_5 , UI_3 , UI_4 . Стабильность галогенидов падает с возрастанием порядкового номера галогена и числа атомов галогена в соединении. Кроме того, известны оксигалогениды UO_2G_2 и UOG_2 . С фтором при $500-600^\circ$ образует тетрафторидирид (зелёные игольчатые кристаллы, малорастворимые в воде и кислотах) и гексафторид UF_6 (белое кристаллическое вещество, возгоняющееся без плавления при $56,4^\circ$); с серой - ряд соединений, из которых наибольшее значение имеет US (ядерное горючее).

Табл. 20. Реакции взаимодействия урана с металлоидами.

Реагирующий элемент	Температура взаимодействия, $^\circ C$		Продукты взаимодействия
	компактный уран	порошковообразный уран	
Водород	250	25	UH_3
Углерод	1800-2400	800-1200	UC , U_2C_3 , UC_2
Фосфор	-	600-1000	U_3P_4
Азот	700	500	UN , $UN_{1,75}$, UN_2
Кислород	150-350	Пирофорен	UO_2 , U_3O_8
Фтор	25	-	UF_6
Хлор	500-600	150-180	UCl_4 , UCl_5 , UCl_6
Бром	350	210	UBr_4
Йод	100	260	UI_3 , UI_4
Вода	-	25	UO_2
Фтористый водород	-	200-400	UF_4
Хлористый водород	700	250-300	UCl_3
Аммиак	400-500	400	$UN_{1,75}$
Окись азота	-	-	U_3O_8
Метан	-	900	UC

При взаимодействии урана с водородом при 220° получается гидрид UH_3 . Гидриды типа UH_2 и UH_3 занимают промежуточное положение между солеподобными гидридами и гидридами типа твердых растворов водорода в металле. При взаимодействии урана с азотом при температуре $450-700^\circ$ образуются нитриды: UN , U_2N_3 и UN_2 . Теплопроводность моонитридов больше, чем оксидов, поэтому их можно рассматривать как потенциальное ядерное горючее для реакторов-размножителей. С углеродом при $750-800^\circ$ образует монокарбид UC , дикарбид UC_2 , а также U_2C_3 . Уран способен образовывать металлоорганические соединения. Наиболее подробно изучены циклопен-тадиенильные производные состава $U(C_5H_5)_4$ и их галогензамещенные $U(C_5H_5)_3G$ или $U(C_5H_5)_2G_2$.

Действие концентрированных растворов кислот на металлический уран в компактном виде дано в **Табл. 21**.

Табл. 21. Действие концентрированных кислот на металлический уран.

Кислота	Скорость реакции	Продукты реакции	Примечание
HF	медленная	Фторид U(IV)	Образуется нерастворимая пленка
HCl*	быстрая	Переменные количества U(III), U(IV), черный остаток	Реакция сложная
HNO ₃	средняя	Нитрат уранила	
H ₂ SO ₄	медленная	Кислый сульфат U(IV)	С разбавленной H ₂ SO ₄ не взаимодействует
H ₂ PO ₄	медленная	Кислый фосфат U(IV)	Реакция протекает быстро в горячей H ₂ PO ₄
HClO ₄	быстрая		С разбавленной HClO ₄ не растворяется

Органические кислоты (муравьиная, уксусная, масляная и др.), разбавленные или безводные, не реагируют с металлическим ураном, но в присутствии хлористого водорода протекают бурные реакции растворения урана с образованием соответствующих солей U(IV).

Растворы гидроокисей щелочных металлов слабо действуют на металлический уран, но при прибавлении к раствору щёлочи перекиси водорода уран растворяется с образованием растворимых перуранатов.

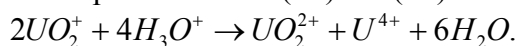
Уран является довольно сильным восстановителем, в ряду напряжений уран близко расположен к бериллию. При действии металлического урана на растворы ряда солей (Hg(NO₃)₂, AgNO₃, CuSO₄, SnCl₂) выделяются осадки соответствующих металлов.

Табл. 22. Характеристика некоторых соединений урана

Показатель	α- UH ₃	UB ₂	UB ₄	UB ₁₂	U ₃ Si ₂	α-USi ₂	US	β-US ₂	UP
Цвет	Серый	Серебристо-серый	Серебристо-серый	Серебристо-серый	От коричневого до черного	Светло-серый	Серо-черный	Серо-черный	Серый, черный
Сингония	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Кубич.	Тетрагон.	Тетрагон.	Кубич.	Ромбич.	Кубич.
Параметры решетки, нм:									
a	0,4160	0,31293	0,7075	0,44773	0,73299	0,398	0,54903	0,44803	0,55889
c	—	0,3989	0,3979	—	0,39004	0,1374	—	0,7439	—
Пространств. группа	Pm3n	P6/mmm	P4/mbm	Fm3m	P4/tbt	—	Pt3t	Pbab	Fm3m
Т. пл., °C	1006	2385	2495	2145	1667	1700	2462	1680	2850
Плотн.а, г/см ³	11,12	12,82	9,32	5,65	11,31	—	10,87	8,09	10,23
Δ ^о _{обр} , кДж/моль	-126,99	-164,3 (1770 K)	—	-252,5 (2060 K)	-170,5	-129,6	-314,3	—	-262,1

*Рентгеновская, °Температура перехода в другую кубическую форму с плотн. 10,92 г/см³. °Известна также гексагональная, форма. °Наиб. устойчива; существует также тетрагональная и гексаганальная. (ΔH^о_{обр} - 525,0 кДж/моль) модификации.

В растворе U(III) может быть получен растворением солей UCl₃ и UBr₃ или восстановлением U(IV) и U(VI); растворы U(III) окрашены в интенсивно красный цвет. Трёхвалентный уран в растворе очень неустойчив и подвергается окислению до U(IV) даже в отсутствие кислорода. Соли U(IV) окрашены в зелёный цвет. Большинство соединений четырехвалентного урана нерастворимо в воде. Состояние U(IV) является довольно устойчивым, особенно в сильноокислом, холодном растворе. Однако в окислительной обстановке они разлагаются и уран переходит в шестивалентное состояние. Пятивалентный уран в растворе может быть получен растворением UCl₅ в воде или электролитическим восстановлением U(VI) при pH 2,5-3. В растворе U(V) диспропорционирует с образованием U(IV) и U(VI):



Наиболее устойчивой валентностью урана является валентность +6.

В нейтральных и кислых растворах шестивалентный уран существует главным образом в виде уранил-иона, который образует хорошо растворимые в воде соли. 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 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2Cl_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Эти соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды. Среди малорастворимых солей уранила, имеющих значение в технологии, следует назвать оксалат $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, фосфаты UO_2HPO_4 и $\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_4$, уранилфосфат аммония $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, уранилванадат натрия NaUO_2VO_4 , ферроцианид $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для иона уранила характерна склонность к образованию комплексных соединений. Так известны комплексы с ионами фтора типа $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$; нитратные комплексы $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$; сернокислые комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$; карбонатные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и др. Известно большое число комплексных соединений уранила с жирными и ароматическими кислотами и рядом других классов органических соединений. Известно большое число уранатов (солей не выделенной в чистом виде урановой кислоты), состав которых меняется в зависимости от условий получения; все уранаты имеют низкую растворимость в воде. При действии щелочей на растворы солей уранила выделяются труднорастворимые осадки диуранатов типа $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (моноуранаты Me_2UO_4 не выделяются из растворов, они получаются сплавлением окислов урана с щелочами). Известны полиуранаты, состав которых может быть выражен формулой $\text{Me}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ (например, $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$).

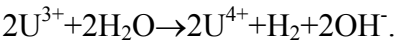
Табл. 23. Характеристика галогенидов урана

Показатель	UCl_3	UCl_4	$\alpha\text{-UCl}_5$	$\beta\text{-UCl}_5$	UCl_6	UBr_3	UBr_4	UBr_5	UI_3	UI_4
Цвет	Оливково-зеленый	Зеленый	Красно-коричневый	Коричневый	Темно-зеленый	Красноват-коричневый	Темно-коричневый	—	Черный	Черный
Сингония	Гексагон.	Тетрагон. ^a	Моноклинная	Триклинная	Гексагон.	Гексагон.	Моноклинная	Триклинная	Ромбич.	—
Параметры решетки, нм:										
a	0,7442	0,8296	0,799	0,709	1,090	0,7936	1,092	0,7449	0,4328	—
b	—	—	1,069	0,966	—	—	0,869	1,0127	1,3996	—
c	0,4320	0,7481	0,848	0,636	0,603	0,4438	0,705	0,6686	0,9984	—
угол, град	—	—	91,5	88,5 (a), 117,6 (b), 108,5 (g)	—	—	93,15	89,25 (a), 117,56 (b), 108,87 (g)	—	—
Число формульных единиц в ячейке	2	4	4	—	3	2	—	—	4	—
Пространств. группа	$p\bar{6}_3/m$	$I4/amd$	$P2_1n$	$P1$	$C3m$	$P6_3/m$	—	$P1$	$Cmcm$	—
Т. пл., °С	841	590 ^b	327	—	177,5	730 ^e	519 ^c	—	788	520 ^d
Плотн., г/см ³	5,51	4,87	—	—	3,59	6,55	—	—	6,76	—
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/(моль·К)	102,8	121,85	150,62	—	175,6	105,3	130,8	—	—	—
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль	- 866,5	-1017,8	- 1035,4	—	-1093,9	-648,7	- 800,9	-811,8	-441,8	- 508,7
S°_{298} , Дж/(моль·К)	158,92	197,05	242,67	—	285,33	178	242	—	238	284
$\Delta H^\circ_{\text{воз}}$, кДж/моль	237,4	199,0	170,1	—	74,9	307,2	224,9	—	—	229,1

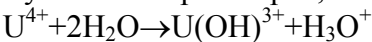
^aПри 547⁰С полиморфный переход, ΔH перехода 11,7 кДж/моль. ^b $\Delta H_{\text{пл}}$ 49,91 кДж/моль (590⁰С). в $\Delta H_{\text{пл}}$ 46,0 кДж/моль (730⁰). г $\Delta H_{\text{пл}}$ 71,69 кДж/моль (519⁰); т. кип. 7650С, $\Delta H_{\text{исп}}$ 126,2 кДж/моль (7650С). ^d $\Delta H_{\text{пл}}$ 23,58 (788 С).

Шестивалентный уран восстанавливается в кислых растворах до U^{4+} железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия (восстановление невозможно ни SO_2 , ни H_2S . Щелочи осаждают из них гидроокись $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, плавиковая кислота – фторид $\text{UF}_4\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота – оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. склонность к комплексообразованию у иона U^{4+} меньше, чем у ионов уранила.

В водном растворе уран образует ионы со степенями окисления +3, +4, +5 и +6. Ионы урана гидратированы и гидролизованы. Уран (III) в растворе находится в виде ионов U^{3+} . Он неустойчив и вступает в реакцию с водой:



Уран (IV) в растворе находится в виде ионов U^{4+} , которые получают при растворении тетрагалогенов урана или в результате окисления U^{3+} . U^{4+} -ион неустойчив в растворах, но сильно гидролизован и гидратирован:



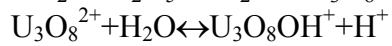
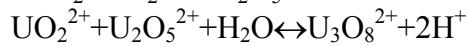
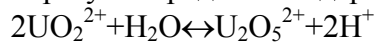
При дальнейшем гидролизе образуются полиядерные соединения вида $\text{U}[\text{U}(\text{OH})_3]_n^{(n+4)+}$. В кислых растворах гидролиз подавляется.

Уран (VI), благодаря высокому заряду и сравнительно небольшому радиусу иона U^{5+} не может существовать в виде простого иона и в растворе образует оксикатион ураноил UO_2^{+} . Он малоустойчив, стабилен лишь при pH=2,5; при больших pH идет гидролиз, при меньшем – диспропорционирование:



Кроме того, имеет место гидролиз UO_2^{+} . Гидроксид $\text{UO}_2\text{OH}\cdot \text{xH}_2\text{O}$ амфотерен. UVI устойчив в неводных растворах. Уран (VI) в растворе образует вследствие отщепления кислорода от воды оксокатион уранил –

UO_2^{2+} , который получается при окислении урана низших степеней окисления. При гидролизе уранил-иона образуется ряд многоядерных комплексов:



При дальнейшем гидролизе образуется $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ и затем $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_4^{2-}$.

Табл. 24. Химические реакции с металлическим ураном.

Реагент	Температура реакции, °C	Продукты реакции
H_2	250	α - и β - UH_3
C	1800–2400	UC, U_2C_3 , UC_2
N_2	700	UN, UN_2
P	1000	U_3P_4
O_2	150–350	UO_2 , U_3O_8
S	500	US_2
F_2	250	UF_6
Cl_2	500	UCl_4 , UCl_5 , UCl_6
Br_2	650	UBr_4
I_2	350	UI_3 , UI_4
H_2O	100	UO_2
HF (раз)	350	UF_4
HCl (раз)	300	UCl_3
NH_3	700	$\text{UN}_{1.75}$
H_2S	500	US, U_2S_3 , US_2
NO	400	U_3O_8
N_2O_4	25	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$
CH_4	635–900	UC
CO	750	$\text{UO}_2 + \text{UC}$
CO_2	750	$\text{UO}_2 + \text{UC}$