

5. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

5.1 Металлический уран

Металлический уран является промышленным продуктом, но в особых случаях бывает необходимо получить его в лаборатории. Восстановление металла производится в основном металлотермическим методом, реже - электролизом расплава. В качестве восстанавливаемого вещества используется UF_4 и хлорид урана (IV). Восстановителями служат магний и кальций, реже натрий и калий. В лабораторной практике применимы методы, в которых количество металла составляет от 50 мг до 10 кг. Способы восстановления урана можно разделить на три группы:

I. Восстановление кальцием в стационарной бомбе.

II. Металлотермическое восстановление кальцием в открытом тигле.

III. Восстановление магнием в стационарной бомбе.

Металлический уран можно получить также электролизом KUF_5 или UF_4 , растворённых в расплаве $CaCl_2$ и $NaCl$. Для очистки черного урана используют электролиз расплава, зонную плавку, левитационную плавку и термическое разложение UJ_3 на вольфрамовой проволоке.

Компактный уран имеет серебристо-белый цвет; на воздухе покрывается тёмной сине-серой пленкой оксида. Приготовленный гидридным методом порошок имеет чёрную окраску. С минеральными кислотами уран быстро реагирует с выделением водорода и образованием U^{4+} или солей уранила; с горячей водой медленно взаимодействует с выделением водорода.

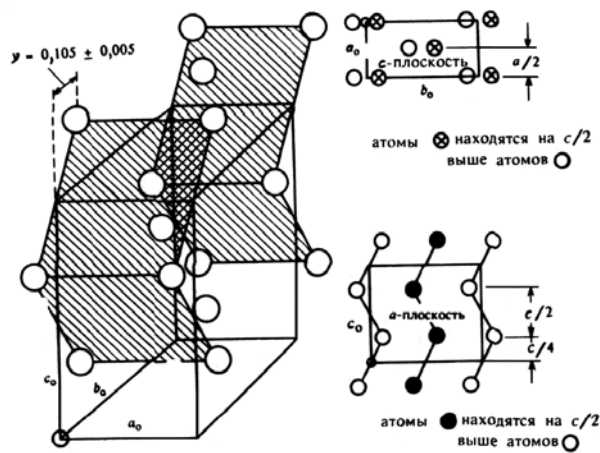


Рис. 15. Кристаллическая структура α -урана.

Металлический уран до плавления ($1132,4^\circ$) имеет три кристаллографические модификации. При комнатной температуре устойчива ромбическая α -фаза, которая состоит из «гофрированных» атомных слоёв, параллельных плоскости abc . В пределах слоёв, атомы тесно связаны, в то время, как прочность связей между атомами смежных слоёв намного слабее (Рис. 15). Такая структура сильно анизотропна, и уран в этом отношении похож на мышьяк, сурьму и висмут, которые также имеют слоистые структуры. В случае α -урана расстояния между атомами в соседних гофрированных слоях намного больше (0,33 нм), чем между атомами внутри слоёв (0,28 нм). В интервале $668-775^\circ$ существует β -уран (Рис.). Тетрагонального типа решётка имеет слоистую структуру со слоями, параллельными плоскости ab в позициях $1/4c$, $1/2c$ и $3/4c$ элементарной ячейки. При температуре выше 775° образуется γ -уран с объёмноцентрированной кубической решёткой. Добавление молибдена позволяет изучать γ -фазу при комнатной температуре. Молибден образует обширный ряд твёрдых растворов с γ -ураном и стабилизирует γ -фазу при комнатной температуре. γ -уран намного мягче и более ковкий, чем хрупкие α - и β -фазы.

Вследствие уникальности кристаллических структур α - и β -урана, образование твёрдых растворов с другими металлами в большинстве случаев ограничено. Для урана наиболее характерно образование интерметаллических соединений с очень многими металлами и существование обширных областей твёрдых растворов этих соединений с α - и β -ураном. Типичной является система уран-алюминий. Из интерметаллических соединений урана, представляющих интерес, можно упомянуть соединения переходных металлов U_6Mn , U_6Fe , U_6Co и U_6Ni , которые отличаются твёрдостью и хрупкостью. В системах $U-Hg$ и $U-Pb$ соединения UHg_2 , UHg_3 , UHg_4 и UPb , UPb_3 отличаются необычной химической активностью. Система $U-Hg$ имеет большое значение в методе очистки урана путём перекристаллизации из кипящей ртути. Уран образует многочисленные соединения с благородными металлами. Соединения урана с лёгкими металлами платиновой группы Ru , Rh и Pd представляют интерес для пирометаллургических переработки ТВЭЛов на основе металлического топлива, поскольку эти элементы при переработке с целью удаления продуктов деления путём окислительного шлакования остаются с ураном. При повышенных температурах легко образуют твёрдые растворы с ураном молибден, титан, цирконий и плутоний. В системе $U-Nb$ не обнаружено никаких промежуточных фаз, а в системах $U-Mo$, $U-Pu$, $U-Ti$ и $U-Zr$ имеются метастабильные фазы.

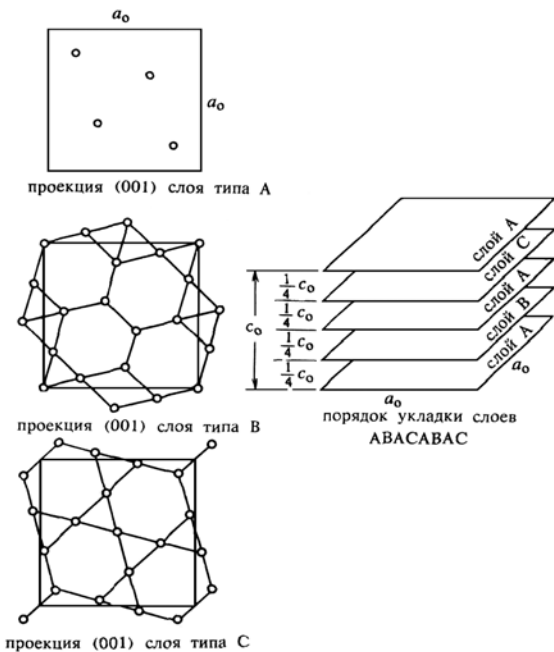


Рис. 16. Кристаллическая структура бета-урана.

Имеется ряд причин, обуславливающих интерес к сплавам урана. Одна из них состоит в том, что уран по механическим свойствам значительно уступает его сплавам. Поскольку металлический уран чрезвычайно реакционноспособен, то были предприняты интенсивные поиски сплавов, стойких к коррозии. Необходимы также сплавы, более устойчивые к повреждающему воздействию облучения по сравнению с металлическим ураном. Все сплавы должны иметь наряду с соответствующими ядерными свойствами (например, малое сечение захвата) и удобные металлургические свойства.

Когда ТВЭЛы из металлического урана облучаются в ядерном реакторе, металл подвергается значительным структурным и размерным изменениям. Кроме общих изменений размера, облучение также вызывает

поверхностную шероховатость и коробление. Под действием облучения происходит значительное удлинение цилиндрического ТВЭЛа, причём поперечное сечение цилиндра из круглого становится эллиптическим. Размерные изменения уранового ТВЭЛа обусловлены следующими эффектами:

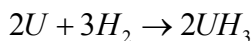
- 1) в результате взаимодействия быстрых нейтронов и осколков деления с решёткой урана происходит образование вакансий в решётке и смещение атомов в промежуточные позиции, что приводит к анизотропному росту и поверхностным нарушениям;
- 2) образование продуктов деления и внедрение этих атомов в решётку урана вызывает разбухание.

На анизотропное изменение размеров и нестабильность формы нелигированного металлического урана может оказывать влияние термическая и термомеханическая обработка и «доводка» путём добавления легирующих добавок. Типичнее урановое топливо содержит 0,025% Fe, 0,08 Al, 0,35 Si и 0,06 C, известны ТВЭЛы представляющие собой полый сердечник из урана с добавкой 0,04% Fe, 0,125 Al, окружённый оболочкой из сплава, содержащего Zr, Mo, Nb или Al.

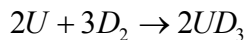
5.2 Гидриды урана

Металлический уран, нагретый до 250-300° реагирует с водородом, образуя гидриды урана. При более высоких температурах гидрид урана обратимо отдаёт водород. Это свойство позволяет получить реакционноспособный порошок урана – хороший стартовый материал для синтеза карбида, нитрида или галогенов урана.

Синтез гидрида урана (III) осуществляют по реакции:



а дейтерид урана (III) – по реакции:



Образование UH_3 или UD_3 зависит от парциальных давлений H_2 или D_2 соответственно и температуры. Зависимости давлений диссоциации соединений от температуры можно выразить следующими уравнениями: $\lg p_U$ (мм рт. ст.) = $-4500/T + 9,28$; $\lg p_{D_2}$ (мм рт. ст.) = $-4500/T + 9,43$.

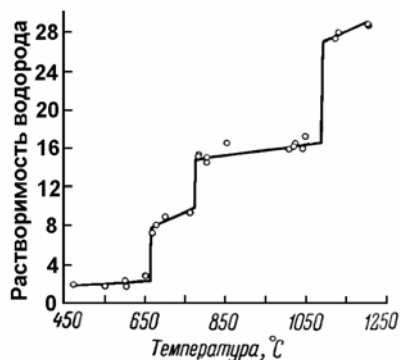
UH_3 и UD_3 , приготовленные при низком давлении, представляют собой мелкие черные порошки. При высоком давлении образуются волокнистые кристаллы до 6 мм длиной. Куски компактного UH_3 имеют вид металла. Существуют две кристаллические модификации гидрида урана: α -форма,

получаемая при сравнительно низких температурах, и β -форма, получаемая при температурах выше 250°. δ - UH_3 кристаллизуется в кубической сингонии ($a=4,160 \text{ \AA}$); d 11,1. Кристаллическая структура ϵ - UH_3 и ϵ - UD_3 кубическая ($a = 6,631$ или $6,620 \text{ \AA}$; d 10,92 или 11,11 соответственно). Энтальпия образования $\Delta H^\circ_{298} = -129,1$ кДж/моль (UH_3 или UD_3). Обладает высокой химической активностью. При нагревании гидрид разлагается, образуя водород и порошкообразный уран.

Осторожно! UH_3 и UD_3 сильно пирофорны, и потому следует всегда работать при полном отсутствии кислорода воздуха.

Растворимость водорода в уране меньше, чем в железе, однако по мере возрастания температуры растворимость повышается (Рис. 17).

Следовательно, в отливках урана может быть окклюдирован водород, растворившийся в расплавленном



урани. Равновесное содержание водорода в α -фазе урана составляет $2 \cdot 10^{-4}\%$, что соответствует $0,4 \text{ см}^3$ водорода на 1 см^3 металла, или 1 атому водорода на 2000 атомов урана, и мало изменяется с температурой. При превращении α -урана в β -уран при 660° происходит увеличение растворимости водорода до $8 \cdot 10^{-4}\%$, при переходе β -урана в γ -уран при 770° величина растворимости повышается до $15 \cdot 10^{-4}\%$. При температуре плавления урана (1133°) значение растворимости водорода в уране достигает величины $28 \cdot 10^{-4}\%$ и при дальнейшем увеличении температуры до 1250° в жидком металле равно $30 \cdot 10^{-4}\%$. Растворимость водорода в уране прямопропорциональна квадратному корню из значения парциального давления водорода.



Рис. 17. Растворимость водорода в металлическом уране.

5.3 Галогениды урана

Галогениды урана – большой и важный класс соединений; они представляют научный интерес для химиков и, кроме того, играют важную роль в реализации программ по атомной энергетике. Так, гексафторид урана используется крупномасштабном разделении изотоов ^{235}U и ^{238}U ; тетрахлорид урана играл аналогичную роль в крупномасштабном разделении этих изотопов электромагнитным методом. Тетрафторид урана является исходным соединением для получения металлического урана и гексафторида урана; тетрахлорид также входит как один из компонентов в состав топлива атомного реактора на расплавах солей.

5.3.1 Фториды урана

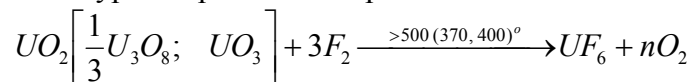
Получено шесть фторидов урана, из которых UF_3 , U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_4 считаются нелетучими, а UF_6 летучим. Важнейшими из фторидов являются UF_4 и UF_6 .

Гексафторид урана был открыт Раффом и Хайнзельманом. Фторид урана (VI), UF_6 , образуется при различных реакциях, которые можно разделить на три группы: а) реакции с элементарным фтором; б) реакции с использованием фторирующих веществ (фторидов галогенов, высших фторидов металлов); в) реакции, в которых не используются F_2 или фторирующие вещества.

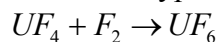
Рис. 18. Кристаллы гексафторида урана в стеклянной ампуле.

UO_3 , U_3O_8 , UO_2 или UF_4 можно профторировать непосредственно фтором. Если пропустить струю фтора над лодочкой, содержащей исходное вещество, то при навесках в нескольких десятков граммов выход продукта будет низким по двум причинам: 1) препарат спекается из-за повышения температуры на поверхности вещества в ходе реакции; 2) он покрывается слоем промежуточных легкоплавких фторидов UF_5 , U_2F_9 и U_4F_{17} . Поэтому для таких навесок используют синтез в кипящем слое, для которого особенно пригоден UF_4 .

Фторирование оксида урана протекает по реакции:

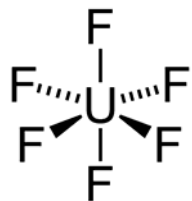
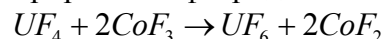


Реакция в кипящем слое осуществляется по уравнению:

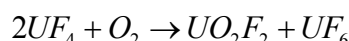


или $\text{U}_3\text{O}_8 + 9\text{F}_2 = 3\text{UF}_6 + 4\text{O}_2$

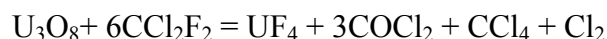
Для лабораторных целей удобно фторирование фторидом кобальта (III):



Есть методы синтеза, в которых не используются фтор и сильные фторирующие средства, но выходы в них значительно ниже. Примером является реакция:



Возможно использование фторирующих агентов: BrF_3 , CCl_3F (фреон-11) или CCl_2F_2 (фреон-12):



UF_6 – бесцветные (серые) кристаллы с высоким коэффициентом преломления. Летучее соединение. $T_{\text{возг}} = 56,5^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}} = 64,5-64,8^\circ$ (под давлением). Давление пара над твердым UF_6 : $\lg p$ (ммрт. ст.) = $-57,7043 - 149610/T^2 + 307,18/T + 26,436 \lg T - 0,016796T$; над жидким UF_6 : $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-108,098 - 107969/T^2 - 540,8/T + 7,2876 \lg T - 0,006241T$. Энтальпия образования $\Delta H^\circ_{298} = -2116$ кДж/моль. Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. Pnma ; $a = 9,990 \text{ \AA}$; $b = 8,962 \text{ \AA}$; $c = 5,207 \text{ \AA}$; $d = 5,060 (25^\circ)$. UF_6 чрезвычайно чувствителен к влаге, энергично

реагирует с H_2O с образованием UO_2F_2 и HF , а также с большим числом органических веществ и растворителей. Взаимодействует с большинством металлов, что осложняет способы его хранения. В качестве материалов сосудов для работы с UF_6 пригодны: при нагревании Ni, монель и Pt, на холоду - еще и тефлон, абсолютно сухие кварц и стекло, медь и алюминий. UF_6 бурно реагирует с алюминием с образованием тонкого слоя AlF_3 , который блокирует дальнейшую реакцию. При температурах 25-100° образует комплексные соединения с фторидами щелочных металлов и серебра типа $3NaF \cdot UF_6$, $3KF \cdot 2UF_6$.

Кристаллическая структура гексафторида урана построена из правильных симметричных октаэдров. Рентгеновскими методами показано, что кристаллическая структура UF_6 представляет собой типичную молекулярную решётку. Поведение UF_6 близко к поведению идеального газа.

Элементы главной группы, твёрдые при комнатной температуре (например, щёлочноземельные металлы, В, Al, Ga, In, С, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, S, Se и Tc) взаимодействуют с UF_6 , образуя фториды, обычно высшие. Низшие фториды, например, PF_3 , SF_4 , MoF_5 или WF_4 могут фторироваться до высших. Низшие оксиды превращаются в оксид-фториды.

При работе с UF_6 необходимо обращать внимание, что это - весьма токсичное вещество. С углеводородами и другими органическими веществами UF_6 энергично реагирует, поэтому закрытые сосуды с UF_6 могут взрываться. Нужно избегать попадания UF_6 на кожу или другие ткани тела, так как образующийся при этом вследствие гидролиза фтороводород вызывает тяжелые ожоги, которые отягчаются дополнительным воздействием урана. UF_6 реагирует с влагой воздуха с образованием тумана ядовитых UO_2F_2 и HF , поэтому надо особо остерегаться вдыхания паров UF_6 . Работу следует всегда проводить в закрытых системах, держать в готовности маски с фильтрами, защищающими от газообразных кислот.

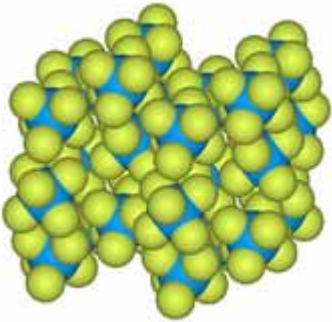
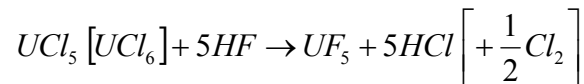


Рис. 19. Кристаллическая структура гексафторида урана.

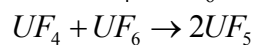
Гексафторид урана в ядерной промышленности по-английски называется «hex», т.е. *ведьма*, и используется в процессе обогащения урана ^{235}U в ходе производства реакторного топлива и компонентов ядерного оружия. При этом перемолотую урановую руду - U_3O_8 – жёлтый пирог («yellowcake») растворяют в азотной кислоте с образованием уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$. Чистый уранилнитрат получают экстракцией растворителем с последующим переводом его в диуранат аммония («ADU», $(NH_4)_2U_2O_7$), восстановление которого водородом даёт UO_2 . Диоксид помощью (HF) переводят в UF_4 , который окислением фтором переводят в UF_6 .

UF_5 существует в виде двух модификаций: α - (высокотемпературная) и β - (низкотемпературная). Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет 125°.

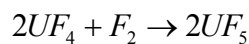
Простой способ основан на взаимодействии UCl_6 или UCl_5 с безводным HF :



Может быть использовано сопропорционирование UF_4 и UF_6 :



или регулированное фторирование UF_4 :



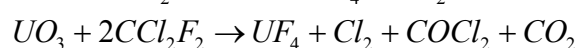
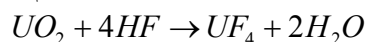
UF_5 в жидком безводном HF спокойно реагирует с $НВг$ с образованием β - UF_5 .

α - UF_5 - вещество серовато-белого цвета. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4/m$; $a=6,512$ А; $c=4,463$ А; d 5,81. В вакууме выше 500° возгоняется, при 150° начинает диспропорционировать. $T_{пл}=348^\circ$ (под давлением UF_6). Давление пара α - UF_5 (тв.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $8001/T+13.994$; α - UF_5 (ж.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-5388/T+9,819$. $\Delta H^\circ_{293} = -2026,7$ кДж/моль.

β - UF_5 - вещество бледно-желтого цвета. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I42d$; $a=11,50$ А; $c=5,198$ А; d 6,45. $\Delta H^\circ_{298} = -2032,0$ кДж/моль.

Фторид урана(IV) UF_4 («зеленая соль») - одно из важнейших соединений урана. Фторид урана (IV) является промежуточным продуктом при получении как UF_6 , так и металлического урана.

UF_4 можно получить по реакциям:

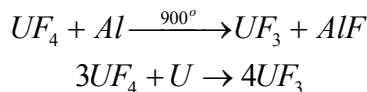


или путём электролитического восстановления фторида уранила.

UF_4 – порошок от голубовато-зеленоватого до изумрудного цвета. Сублимацией в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при 1000° в молибденовой трубке получают темно-зеленые кристаллы. $T_{пл}=960^\circ$; $T_{кип} \sim 1417^\circ$. Давление пара UF_4

(тв.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-2.945/T + 16,840$; UF_4 (ж.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-16,840/T + 37,086 - 7,549 \lg T$. $\Delta H^\circ_{298} = -1856$ кДж/моль. Кристаллическая структура моноклинная (пр. пр. $C2/c$; $a = 12,73$ А; $b = 10,75$ А; $c = 8,43$ А; $\beta = 126^\circ 20'$; d 6,72. В химическом отношении UF_4 является устойчивым, довольно неактивным соединением. В кислотах-окислителях растворяется с образованием соли уранила; быстро растворяется в горячем растворе $Al(NO_3)_3$ или $AlCl_3$, а также в растворе борной кислоты, подкисленной H_2SO_4 , $HClO_4$ или HCl . С фторидами других металлов образует ряд малорастворимых двойных солей ($MeUF_6$, Me_2UF_6 , Me_3UF_7 и др.).

Фторид урана (III) UF_3 можно получить по реакциям:



UF_3 - чёрная, кристаллическая, похожая на кокс масса, в которой под микроскопом можно увидеть мелкие темно-красно-фиолетовые кристаллы. При нагревании выше 1200° диспропорционирует на UF_4 и U . Кристаллическая структура гексагональная, соединение изоструктурно LaF_3 (пр. гр. $R\bar{3}m$; $a = 7,179$ А; $c = 7,345$ А); d 8,965.

5.3.2 Хлориды

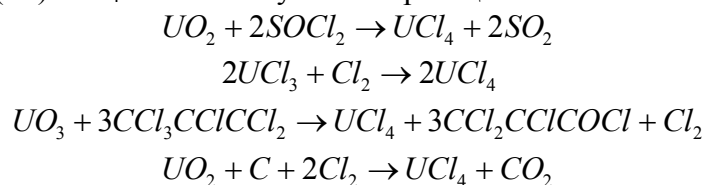
Хлорид урана (VI), UCl_6 , можно получить по реакции:



Синтезированный UCl_6 очищают вакуумной сублимацией при 10^{-4} мм рт. ст. и $75-100^\circ$ или возгонкой в потоке аргона при 10-20 мм рт. ст.

UCl_6 - чёрно-зеленые, очень гигроскопичные кристаллы. Кристаллическая структура гексагональная (пр. гр. $R\bar{3}m$; $a = 4,146$ А; $c = 7,348$ А; d 3,59). t_m $177,5 + 2,5^\circ$. Давление пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-2422/T - 6,633$ ($0-200^\circ C$). $T_{возг} = 46,59$ кДж/моль. $\Delta H_{возг} = -1140,9$ кДж/моль.

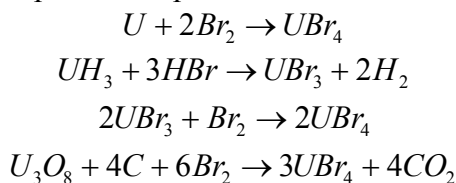
Хлорид урана (IV) UCl_4 можно получить по реакциям:



UCl_4 - тёмно-зеленый, в тонкоизмельченном состоянии светло-зеленый или оливково-зеленый порошок. Сублимируется в струе осушенного азота или аргона при 600° с образованием красно-коричневых паров. Возогнанный UCl_4 образует темно-зеленые кристаллы с металлическим блеском. $T_{пл} = 590^\circ$; $T_{кип} = 792^\circ$. Давление пара UCl_4 (тв.) $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-10427/T + 13,2995$ ($623-778^\circ$); $\Delta H_{возг} = 199,9$ кДж/моль. Давление пара UCl_4 (ж.) $\lg p$ (мм рт. ст.) = $7205/T + 9,65$ ($863-1063^\circ$); $\Delta H = 138,3$ кДж/моль. $\Delta H^\circ_{298} = -1051,7$ кДж/моль. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4/amd$; $a = 8,296$ А; $c = 7,487$ А. Растворяется в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, пиридине, этиловом эфире уксусной кислоты; не растворяется в PCl_3 , $SOCl_2$, $POCl_3$ и жидком хлоре.

5.3.3 Бромиды урана

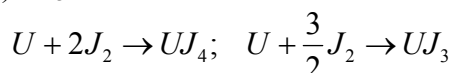
Бромид урана (IV), UBr_4 , можно синтезировать по реакциям:



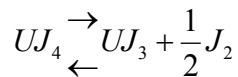
UBr_4 - тёмно-коричневые, очень гигроскопичные кристаллы. $T_{пл} = 519^\circ$; $T_{кип} = 761^\circ$. Давление пара $\ln p$ (мм рт. ст.) = $-10900/T + 14,56$ ($T < 792K$), $\ln p$ (мм рт. ст.) = $7060/T$ ($T > 792K$). $\Delta H^\circ_{плав} = -885,4$ кДж/моль. Кристаллическая структура моноклинная (пр. пр. $C2/m$; $a = 10,92$ А; $b = 8,69$ А; $c = 7,05$ А; $\beta = 93^\circ 15'$).

5.3.4 Йодиды урана

Йодид урана (IV) UI_4 , йодид урана (III) UI_3



Оба йодида урана удобно получать взаимодействием элементов, причем в зависимости от условий реакции образуется то или иное соединение. Йодиды связаны между собой равновесием, смещение которого зависит от температуры и давления:



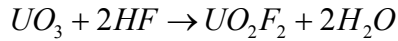
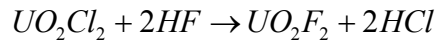
UJ_4 получается при взаимодействии металлического урана с избытком йода при парциальном давлении йода 100-200 мм рт. ст.

UJ_4 - чёрные игольчатые кристаллы. Сублимируются с частичным разложением. $\Delta H^\circ_{298} = 656,6$ кДж/моль.

UJ_3 - блестящие кристаллы глубокого черного цвета. Кристаллическая структура ромбическая типа LaJ_3 (пр. гр. C_{2mm} ; $a = 14,01$ А; $b = 4,32$ А; $c = 10,01$ А); $d = 6,76$. $\Delta H^\circ_{298} = 573,6$ кДж/моль.

5.3.5 Фторид уранила

Дифторид-диоксид урана (VI) UO_2F_2 получают по реакциям:



UO_2F_2 - светло-желтое, кристаллическое, очень ядовитое вещество. Кристаллическая структура ромбоэдрическая (пр. пр. $R\bar{3}m$; $a = 5,755$ А; $\alpha = 42^\circ 47'$); $d = 6,37$.

5.4 Оксиды урана

В системе U-O известны многочисленные соединения; некоторые из них существуют в виде нескольких модификаций. Система «уран – кислород» одна из самых сложных не только среди оксидных систем актинидов, но и среди всех известных оксидных систем.

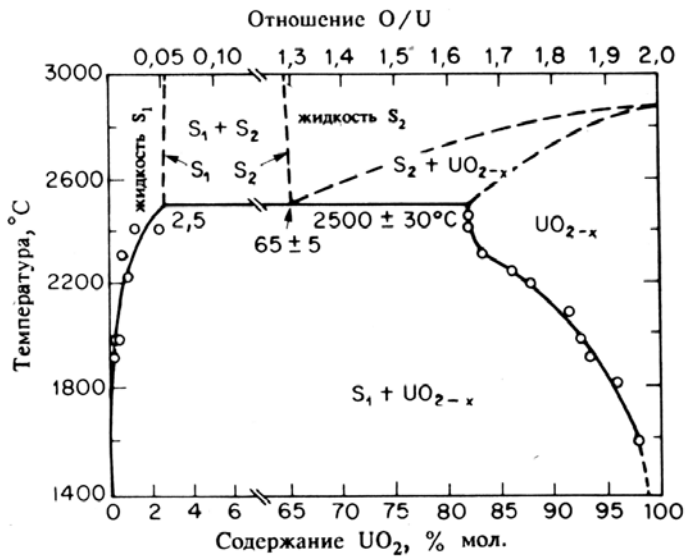


Рис. 20. Часть фазовой диаграммы U-UO₂.

Фазовую диаграмму системы уран-кислород можно лучше понять, если представить, что при введении кислорода в решётку UO_2 происходит непрерывное искажение первоначальной структуры типа флюорита. Внедрённый кислород (или кислородные вакансии) может быть распределён случайным образом, при этом образуется одна фаза, характеризующаяся определённой несменяющейся пространственной группой, но переменными стехиометрическим составом, параметрами решётки и плотностью, например, фаза UO_{2+x} . или кислород может распределиться упорядоченным образом

с образованием кубической, тетрагональной или моноклинной сверхструктуры, всё ещё основанной на структуре флюорита. При фиксированной температуре фазовая область, относящаяся к некоторому стехиометрическому составу, ограничена способностью этой фазы случайным образом включать атомы кислорода без изменения дальнего порядка. Как только дополнительные атомы кислорода начинают влиять на дальний порядок структуры, их расположение упорядочивается и образуется сверхструктура, т.е. новая фаза также переменного состава. Это поведение наблюдается от UO_{2-x} до $UO_{2,4}$, причём образуется серия фаз, имеющих весьма сходные рентгенограммы и близкие плотности ($10,9-11,5$ г/см³). Вправо от состава $UO_{2,4}$ (увеличение содержания кислорода) происходит внезапное уменьшение плотности до 9 г/см³. Фазы, в указанном интервале, содержат связи «типа уранила» для некоторых атомов кислорода. При этом образуется две короткие коллинеарные главные связи уран-кислород в сочетании с 4-6 менее прочными связями, лежащими в плоскости, приблизительно перпендикулярной двум первым. Связь «типа уранила» обозначает два коллинеарных кислорода, находящихся на более коротком расстоянии по сравнению с другими кислородами, что не указывает на обязательное присутствие изолированных уранильных групп. В оксидах урана, как и в других известных оксидных соединениях актинидов, высшие состояния окисления (V и VI) стабилизируются благодаря образованию связи «типа актинида».

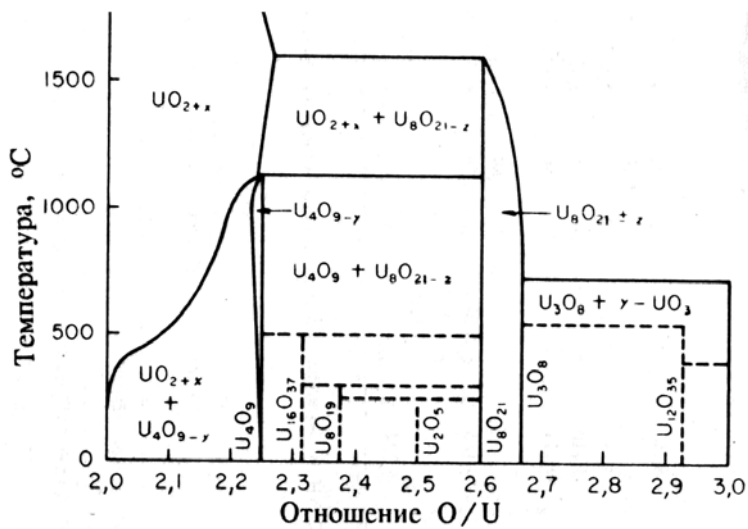


Рис. 21. Часть фазовой диаграммы U-O в области составов от $UO_{2,0}$ до $UO_{3,0}$.

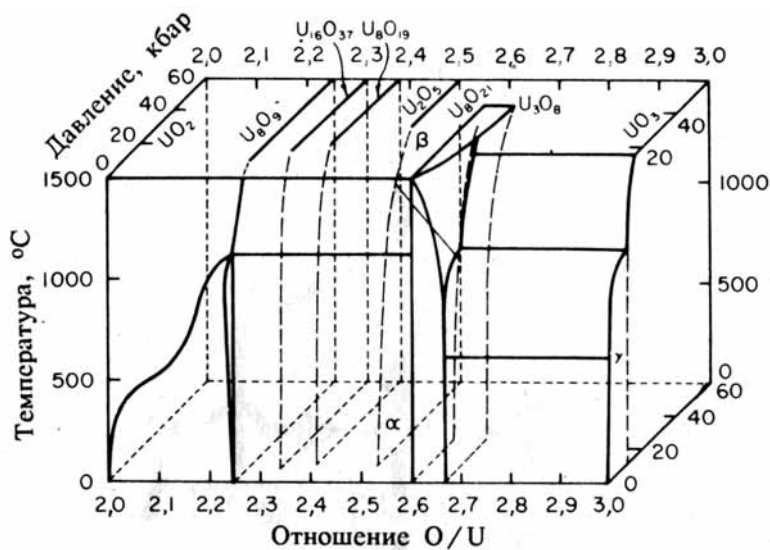


Рис. 22. Фазовая диаграмма давление-температура системы U-O в области составов от UO_2 до UO_3 .

Три оксида урана – диоксид UO_2 , закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Возможно существование монооксида UO , а также U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 . Оксиды не являются стехиометрическими, и в существует разнообразие нестехиометрических форм. В системе U-O существует нескольких фаз (Табл. 25).

Табл. 25. Возможные фазы в системе «уран-кислород»

Фазы	Плотность, г/см ³
UO	13,63
UO_2	10,96
U_4O_9	11,16
U_3O_7	—
U_3O_8	8,39
α - UO_3	8,34
β - UO_3	7,15

При изучении системы «уран-кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами UO_2 – $UO_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано.

Несмотря на интенсивное изучение, диаграмма состояния системы до сих пор окончательно не выяснена. Поэтому здесь приведены лишь отдельные методики синтезов, в результате которых при строгом выполнении условий эксперимента могут быть получены стехиометрические, рентгенографически чистые оксиды урана UO_3 , U_3O_8 , U_3O_7 и UO_2 .

5.4.1 Оксид урана (II)

Монооксид урана встречается только в виде тонких пленок на уране или включений в металл. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. По различным данным, его плотность составляет 13,6 – 14,2 г/см³. Монооксид имеет кубическую решетку типа NaCl. По мнению некоторых исследователей, при обычных условиях в свободном состоянии UO не существует. Основная трудность ее получения связана с тем, что она устойчива только при высоких температурах.

5.4.2 Оксид урана (VI)

Оксид урана (VI) UO₃ существует в виде нескольких модификаций, получение которых зависит от условий проведения реакции: исходного вещества, суммарного давления в системе, парциального давления кислорода, температуры.

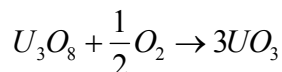


Табл. 26. Условия получения различных модификаций UO₃.

Исходное соединение	Давление, бар	Температура, °C	Продукт реакции
UO ₃ (A)	40	470-500	α-UO ₃
U ₃ O ₈ , α-UO ₃	40	500-550	β-UO ₃
UO ₃ (A), α-, β-, δ-, ε-UO ₃	40	650	γ-UO ₃

При нагревании UO₄·2H₂O (отмытого), UO₃·2H₂O, UO₂C₂O₄·3H₂O и (NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃] до 400° в потоке кислорода получается UO₃ (A); из непромытого UO₄·2H₂O можно приготовить α-UO₃. Разложение (NH₄)₂U₇O₂₂ при 500° даёт β-UO₃; UO₂(NO₃)₃·6H₂O при 400-600° - γ-UO₃, а β-UO₃·H₂O при 375°C (>24 ч) - δ-UO₃. Оксид, названный ε-UO₃, образуется при нагревании U₃O₈ в потоке NO₂ при 250-375°.

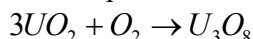
Табл. 27. Характеристики оксидов.

Оксид	Цвет	Кристаллическая структура	a, Å	b, Å	c, Å
UO ₃	Оранжевый	Рентгеноаморфен, d 6,80	–	–	–
α- UO ₃	Бежевый	Гексагональная	3,971	–	4,17
β- UO ₃	Оранжево-красный	Моноклинная	10,34	14,33	3,910
γ- UO ₃	Желтый	Ромбическая	9,71	9,77	19,92
δ- UO ₃	Темно-красный	Кубическая	14,6	–	–
ε- UO ₃	красный	Неизвестна	–	–	–

Трёхокись UO₃, цвет которой меняется от красного до жёлтого в зависимости от кристаллической модификации имеет амфотерные свойства; с кислотами взаимодействует с образованием солей уранила, со щелочами – с образованием уранатов. Растворяется во всех минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте с образованием соответствующих солей уранила.

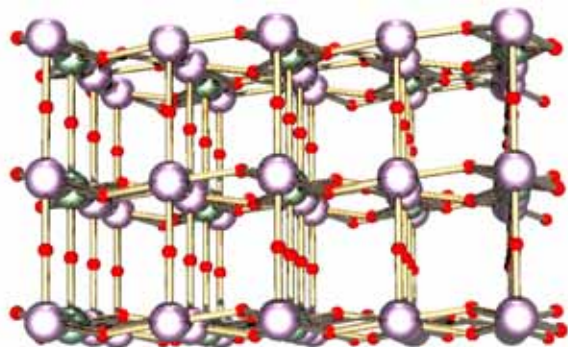
5.4.3 Октаоксид триурана

Закись-окись U₃O₈ можно получить по реакции



Прокаливанием UO₂, UO₂(NO₃)₂, UO₂C₂O₄·3H₂O, UO₄·2H₂O, (NH₄)₂U₂O₇ и других соединений при 750° на воздухе или в атмосфере кислорода (p=150-750 мм рт. ст.) получают стехиометрически чистый U₃O₈.

Рис. 28. Кристаллическая структура U₃O₈.

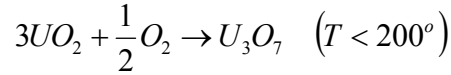


U₃O₈ - порошок, окраска которого меняется от чёрной до темно-зелёной; при сильном измельчении - оливково-зеленого цвета. Крупные кристаллы черного цвета, оставляют на фарфоре зеленые штрихи. Известны три кристаллические модификации U₃O₈: α-U₃O₈. Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. C222; a=6,71 Å; b= 11,97 Å; c=8,30 Å; d 8,39.

β - U_3O_8 . Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. $Cmcm$; $a=7,05\text{ \AA}$; $b=11,72\text{ \AA}$; $c=8,29\text{ \AA}$. При растворении в кислотах даёт смесь четырёхвалентного урана и уранила, плохо растворим в разбавленной HCl , в концентрированной HCl при нагревании растворение идёт быстрее, добавление окислителей способствует быстрому растворению U_3O_8 , хорошо растворим в HNO_3 с образованием уранилнитрата, а также полностью превращается в уранилсульфат и сульфат урана (IV) при продолжительном нагревании с концентрированной H_2SO_4 .

5.4.4 Гептаоксид триурана

Гептаоксид триурана U_3O_7 стабилен до 200° . Его можно получить осторожным окислением тонкоизмельчённого UO_2 :



U_3O_7 - чёрный порошок. Идентифицируется рентгенографически. Выше 200° разлагается до UO_2 . Кристаллические структуры: α - U_3O_7 - тетрагональная ($a=5,472\text{ \AA}$; $c=5,397\text{ \AA}$); β - U_3O_7 - тетрагональная ($a=5,363\text{ \AA}$; $c=5,531\text{ \AA}$).

5.4.5 Диоксид урана

Оксид урана (IV) UO_2 можно получить восстановлением высших оксидов водородом:

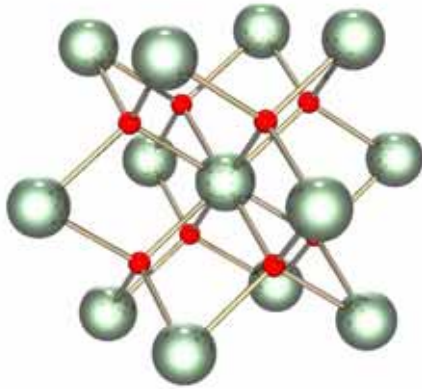
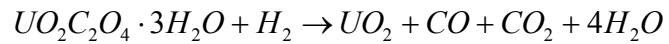
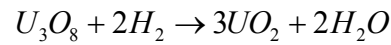
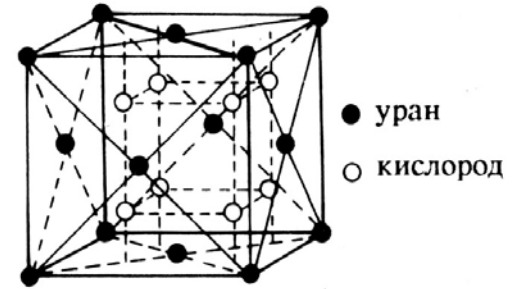


Рис. 29. Кристаллическая структура UO_2 (уран – красные шарики).

Рис. 30. Элементарная ячейка UO_2 – гранецентрированная кубическая структура типа флюорита.



Порошкообразный UO_2 стехиометрического состава

имеет коричневый цвет. При увеличении содержания кислорода в оксиде цвет изменяется от темнокоричневого до чёрного. Наилучший способ определения чистоты продукта - рентгенографический. Кристаллическая структура типа CaF_2 ($a = 5,470\text{ \AA}$; $d 10,96$. $T_{пл}=2875^\circ$. $\Delta H^\circ_{298} = -1084,5\text{ кДж/моль}$. В тиглях из тантала или вольфрама в вакууме или в атмосфере защитного газа может плавиться без разложения, при $T_{пл}$ происходит заметное испарение. Давление пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) $= 33,115/T - 4,026 \lg T + 25,686$. Обладает сильно-основными свойствами. Не растворяется в разбавленной и концентрированной HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 с образованием уранилнитрата, а также в концентрированной H_2SO_4 при нагревании.

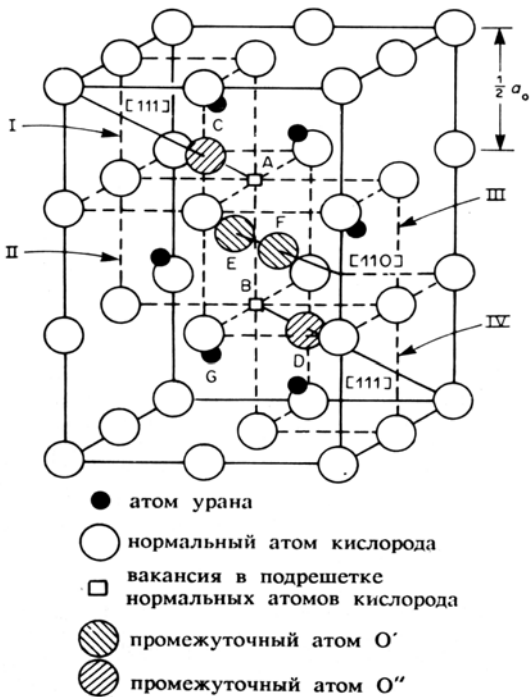


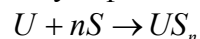
Рис. 31. Структура UO_{2+x} .

5.5 Сульфиды урана

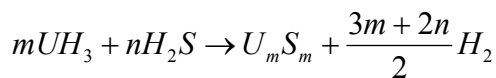
В системе U-S существуют соединения: US_3 , α - US_2 , β - US_2 , γ - US_2 , U_3S_5 , U_2S_3 , US и сульфид-оксид урана UOS . При получении стехиометрически чистых сульфидов требуется строгое

выполнение условий эксперимента.

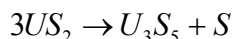
Возможен синтез из элементов (для сульфидов US_3 , US_2 , U_2S_3 и U_3S_5):



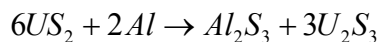
Взаимодействие гидроксида урана с H_2S возможно для всех сульфидов, кроме US_3 :



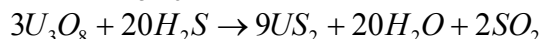
Получение U_3S_5 возможно термическим разложением US_2 :



получение U_2S_3 - восстановлением US_2 алюминием:



а получение UOS и US_2 - взаимодействием U_3O_8 с H_2S :



US_3 , US_2 , UOS вещества темно-серого или черного цвета, кристаллы имеют металлический блеск; U_3S_5 - сине-черного цвета. U_2S_3 - красно-черный порошок или серовато-черные иглы; $T_{пл} = 1850^\circ$. US - серебристого цвета, поверхность часто принимает золотистую окраску; $T_{пл} = 2462^\circ$.

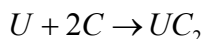
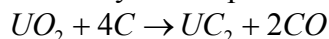
5.6 Нитриды урана

В системе U-N известны четыре фазы: UN , $\alpha-U_2N_3$, $\beta-U_2N_3$ и $UN_{1,90}$. Достичь состава UN_2 не удается (в противоположность ранним предположениям). Надежными и хорошо управляемыми являются синтезы моонитрида урана UN . UN лучше всего синтезировать непосредственно из элементов, которые, со своей стороны, должны быть получены из очень чистых исходных материалов, чтобы исключить внесение в нитрид примесей, особенно оксидных фаз. Нитриды урана - порошкообразные вещества, окраска которых меняется от темно-серой до серой; в компактном состоянии - серого цвета, похожи на металл. Кристаллическая структура UN кубическая гранецентрированная, типа $NaCl$ ($a = 4,8892 \text{ \AA}$); $d = 14,324$. Легко растворимы в кислотах и в растворах щелочей, но разлагаются расплавленными щелочами.

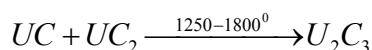
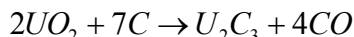
5.7 Карбиды урана

В системе U-C существуют UC_2 (ζ -фаза), UC_2 (δ_2 -фаза), U_2C_3 (ϵ -фаза), UC (δ_2 -фаза).

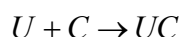
Дикарбид урана UC_2 может быть получен по реакциям:



Трикарбид диурана получают по реакциям:



а монокарбид урана UC – по реакции



UC_2 (ζ -фаза). Светло-серое с металлическим блеском кристаллическое вещество. Состав UC_2 в препаратах, как правило, не достигается; полученные обычными способами продукты имеют состав от $UC_{1,85}$ до $UC_{1,9}$. Реагирует с горячей водой с образованием H_2 , CH_4 , парафиновых углеводородов с большим числом C-атомов и следов C_2H_2 , CO , CO_2 . Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$; $a = 3,527 \text{ \AA}$; $c = 6,002 \text{ \AA}$). Область существования: от комнатной температуры до 1800° ; выше 1800° превращается в кубическую модификацию δ_2 ($a = 5,488 \text{ \AA}$). $T_{пл} = 2375^\circ$; $\Delta H_{298}^\circ = -88,3 \text{ кДж/моль}$; $d = 11,68$.

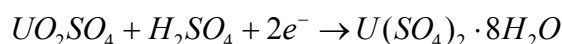
U_2C_3 (ϵ -фаза). Черное с металлическим блеском вещество. Кристаллическая структура кубическая (пр. гр. $I43d$; $a = 8,088 \text{ \AA}$; $\Delta H_{298}^\circ = 205 \text{ кДж/моль}$).

UC (δ -фаза). Серо-черное кристаллическое вещество с блестящей поверхностью. Кристаллическая структура типа $NaCl$; имеется область гомогенности ($a = 4,961-4,959 \text{ \AA}$); $d = 13,6$; $T_{пл} \sim 2400^\circ$, $\Delta H_{298}^\circ = 87,9 \text{ кДж/моль}$ ($UC_{1,00}$).

5.8 Сульфаты

Тригидрат сульфата уранила $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ – обычный продажный препарат. Для приготовления безводной соли его тонко измельчают в фарфоровом тигле и нагревают в фарфоровом тигле при 500° до постоянной массы. Представляет собой жёлтые кристаллы, $d = 5,24$.

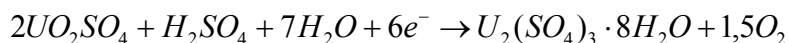
Гидраты сульфата урана (IV) $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4, 8$) получают катодным восстановлением UO_2SO_4 :



$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ -темно-зеленые моноклинно-призматические кристаллы. При растворении в воде происходит гидролиз с выделением основного сульфата $UOSO_4 \cdot 2H_2O$.

$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - беловато-зеленый осадок, состоящий из звездчатых кристаллов.

Катодным восстановлением сульфата уранила можно перевести уран в трёхвалентное состояние, образующийся сульфат урана (III) осадить спиртом при полном отсутствии воздуха и кислорода в виде октагидрата и выделить его.



Гидрат сульфата урана (III) $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Порошок или кристаллы, окрашенные при дневном освещении или в свете люминесцентной лампы в оливково-зеленый, а в свете лампы накаливания - красно-коричневый цвет. Не растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, бензоле, эфире, диоксане, тетрахлориде углерода. Легко растворяется в H_2O , HCl , H_2SO_4 . Растворы в отраженном свете лампы накаливания имеют зеленый, а в проходящем свете - темный винно-красный цвет; устойчивы ниже 0° ; выше 0° разлагаются с выделением H_2 .

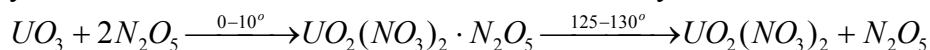
$U_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Зелено-коричневое кристаллическое, чувствительное к воздуху вещество.

$U_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Оранжевое, кристаллическое, чувствительное к воздуху вещество; не может быть обезвожено без разложения.

5.9 Нитраты

Уранил-нитрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x=2, 3$ или 6) – весьма важное соединение урана, поскольку широко используется при экстракционной очистке урана. Уранилнитрат можно экстрагировать из азотнокислого раствора самыми различными растворителями.

Гексагидрат нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ выпускается промышленностью и имеется в продаже. Получить безводную соль обезвоживанием гексагидрата не удастся. При попытке выделить соединение, содержащее менее 2 молекул воды, образуется неоднородный продукт. Чистую безводную соль можно приготовить путем взаимодействия «активного» абсолютно сухого UO_3 с N_2O_4 или N_2O_5 .



Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ – жёлтый аморфный, очень гигроскопичный порошок. Легко растворяется в воде. Необычайно токсичен.

5.10 Уранаты щелочных металлов

Уранаты (У) щелочных металлов являются соединениями, с помощью которых можно выделить в определенной форме и стабилизировать уран в очень неустойчивой степени окисления (V).

MUO_3 - Смесь ураната(У1) щелочного металла и UO_2 в молярном соотношении 1:1 нагревают при $650-750^\circ$ в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Через каждые 10-20 ч ампулу открывают, продукт реакции тщательно растирают и нагревают в новой ампуле. Через 75-100 ч взаимодействие заканчивается. Время, необходимое для реакции, возрастает от Li к Cs.

M_3UO_4 , Li_7UO_6 - Стехиометрические количества MUO_3 и M_2O ($M=Li—Cs$) или M_2UO_4 , UO_2 и M_2O ($M=Li$ или Na) в сухой камере, заполненной инертным газом, тщательно растирают и помещают в корундовый тигель. Тигель вкладывают в кварцевую ампулу, которую откачивают, запаивают и нагревают при $500-750^\circ$ в течение 20 ч.

Уранаты (У) типа MUO_3 - очень ярко окрашенные соединения. Они устойчивы по отношению к воздуху и воде. В минеральных кислотах растворяются с образованием раствора зеленого цвета, содержащего U^{4+} и UO_2^{2+} . Уранаты типа M_3UO_4 (и M_7UO_6) слабо окрашены. На воздухе поглощают H_2O и CO_2 и превращаются в карбонаты U(VI). Водой полностью гидролизуются с образованием гидроксидов U(IV) и (VI), в минеральных кислотах растворяются, давая U^{4+} и UO_2^{2+} .

При получении уранатов (VI) щелочных металлов M_2UO_4 ($M = Li-Cs$) UO_3 и M_2CO_3 , взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно растирают и смесь в широком тигле нагревают при 800° в электрической печи, медленно пропуская O_2 . Конец реакции определяют, растворяя пробу вещества в разбавленной соляной кислоте. Через 2-3 суток реакция заканчивается и CO_2 перестает выделяться при растворении пробы в HCl .

M_4UO_5 ($M=Li, Na$) Получают из UO_3 и M_2CO_3 аналогично при $400- 500^\circ$.

Оранжевые, желтые или розовые мелкокристаллические вещества. Растворяются в разбавленных минеральных кислотах. Водой гидролизуются в большей или меньшей степени.

5.11 Другие соединения урана

Помимо вышеупомянутых, существуют такие соединения урана, как селениды урана USe_3 , $\alpha-USe_2$, $\beta-USe_2$, $\gamma-USe_2$, U_3Se_5 , U_2Se_3 , U_3Se_4 , USe , $UOSe$; теллуриды UTe_3, UTe_2 ; фосфиды UP_2 , U_3P_4, UP ;

арсениды урана UAs_2 , U_3As_4 ; силициды урана USi , USi_2 , ι -, α -, β -, ζ -, ε -, δ - USi_3 ; бориды урана UB_2 , UB_4 , UB_{12} перхлорат уранила, гексагидрат $UO_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$; гидрофосфат уранила, тетрагидрат $UO_2HPO_4 \cdot H_2O$; гидроарсенат уранила $UO_2HAsO_4 \cdot 4H_2O$; оксалат уранила, тригидрат $UO_2C_2O_4 \cdot H_2O$; оксалат урана (IV), гексагидрат $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$; фторуранаты (V) MUF_6 , M_2UF_7 , M_3UF_8 , где $M=Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ ; фторуранаты (IV) M_4UF_8 , M_2UF_6 , $M_7U_6F_{31}$, MUF_5 , MU_6F_{25} ($M=Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+); тетрагидроборат урана (IV) $U(BH_4)_4$ и др.

Карботнат урана $UO_2(CO_3)_3$ обнаруживается как в минеральной, так и органической фазах каменного угля, в пепле угольных электростанций; он также является главным компонентом в водах, пропитывающих отвалы урановых шахт.

Как ионы урана (IV), так и ионы уранила образуют соли, простые или комплексные с большим числом органических кислот: молочной, тиогликолевой, 1-нитрозо-2-гидрокси-3-нафтойной, хинаядиновой, аскорбиновой и др. Большинство этих солей трудно растворимы в воде. При прокаливании соли урана как неорганические (кроме фосфатов, арсенатов), так и органические переходят в закись-окись.