

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г.В. Каляцкая, А.Н. Страшко

ХИМИЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА И ТОРИЯ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 546.791: 543 (07)

К17

Каляцкая Г.В.

К17 Химия и аналитическая химия урана и тория: учебное пособие / Г.В. Каляцкая, А.Н. Страшко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011 – 80 с.

В учебном пособии изложены некоторые разделы аналитической химии, посвященные качественному и количественному определению урана, тория и их соединений. Рассмотрены и описаны химические свойства наиболее важных соединений этих элементов, применяемых в аналитической химии.

Данное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», «Физикоэнергетические установки», «Электроника, автоматика физических установок», «Техническая физика», при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Спецхимия», «Химия редких, рассеянных, радиоактивных элементов», «Спецкурс 43», «Аналитическая химия урана, плутония и тория»

УДК 546.791: 543 (07)

Рецензенты

Доктор технических наук
профессор СТИ НИЯУ МИФИ
А.С. Буйновский

Кандидат химических наук
доцент каф. ХТРЭ ФТИ ТПУ
А.А. Маслов

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2011

© Каляцкая Г.В., Страшко А.Н., 2011

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ХИМИЯ УРАНА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА И УРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ УРАНА.....	7
1.1. Оксиды урана	7
1.1.2. Закись–окись урана – U_3O_8	9
1.1.3. Триоксид урана – UO_3	10
1.1.4. Пероксид урана – $UO_4 \cdot 2H_2O$	10
1.2. Уранаты и диуранаты	11
1.3. Фтористые соединения урана	11
1.3.1. Тетрафторид урана – UF_4	12
1.3.2. Промежуточные фториды урана.....	14
1.3.3. Гексафторид урана – UF_6	15
1.4. Хлористые соединения урана	17
1.5. Соли уранила	18
1.5.1. Нитрат уранила – $UO_2(NO_3)_2$	18
1.5.2. Сульфат уранила – UO_2SO_4	19
1.5.3. Карбонатные соединения уранила.....	19
1.5.4. Уранилхлорид – UO_2Cl_2	20
1.5.5. Уранилфторид – UO_2F_2	21
1.5.6. Оксалат уранила – $UO_2C_2O_2$	22
1.5.7. Ацетат уранила – $UO_2(CN_3COO)_2$	22
1.6. Соли четырехвалентного урана.....	23
1.6.1. Сульфат урана – $U(SO_4)_2$	23
1.6.2. Оксалат урана – $U(C_2O_4)_2$	24
2. ХИМИЯ ТОРИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ И ТОРИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	25
2.1. Диоксид тория ThO_2	25
2.2. Пероксидные соединения тория.....	26
2.3. Гидрооксид тория – $Th(OH)_4$	26
2.4. Фториды тория	27
2.5. Хлориды тория.....	28
2.6. Бромиды и иодиды тория.....	28
2.7. Сульфаты тория.....	29
2.8. Нитраты тория.....	29
2.9. Карбонаты тория	30
2.10. Оксалаты тория.....	31
2.11. Фосфаты тория.....	31
2.12. Другие соединения тория.....	32

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРАНА, ТОРИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	33
3.1. Частные реакции урана и тория	33
3.1.1. Реакции с участием урана.....	33
3.1.2. Реакции с участием тория.....	34
4. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА И ТОРИЯ	36
4.1. Теоретические основы качественных методов анализа	36
4.1.1. Цветные реакции с неорганическими реагентами.....	36
4.1.2. Цветные реакции с окрашенными органическими реагентами	37
4.1.3. Отделение тория от других элементов.....	38
4.2. Лабораторные работы по качественному определению урана и тория	41
4.2.1. Качественное определение урана	41
4.2.2. Качественное определение тория	42
5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	44
5.1. Лабораторные работы по количественному определению урана и тория	45
5.1.1. Сущность весовых методов анализа.....	45
5.1.2. Весовое определение урана	47
5.1.3. Весовое определение тория	48
5.2. Объемные методы определения урана и тория в твердых материалах и растворах.....	48
5.2.1. Характеристика объемных методов определения урана	48
5.2.2. Перманганатометрическое определение урана в водном растворе	49
5.2.3. Титано-ферроиновый метод определения урана в закиси-окиси, диоксиде, тетрафториде, диацетате	50
5.2.4. Ферро-фосфатно-ванадатный метод определения урана в рудах, концентратах	52
5.2.5. Объемное определение тория в твердых материалах и растворах	54
5.2.5. Объемное определение тория и отделение его от редких земель	55
ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	60
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Приборы и лабораторная посуда, применяемые для выполнения работ	61
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Основные законы химии.....	67

ВВЕДЕНИЕ

Перестройка высшего и среднего специального образования в стране предусматривает обеспечение химической, атомной промышленности высококвалифицированными кадрами инженерами-технологами, способными довести технологию, ее аналитический контроль до уровня мировых стандартов. Таких инженеров формируют вузы на основе требований, предъявляемых предприятиями к инженерам-технологам. Результаты такой подготовки инженеров сказались на то, что меняется технология основного производства, также существенно меняется характер элементной аналитической химии благодаря развитию инструментального анализа, поэтому в настоящее время аналитические лаборатории оснащаются современным оборудованием, поточными автоматическими линиями с компьютерной техникой. Приборы и оборудование для аналитического контроля становятся все более сложными, также как и их программное обеспечение, поэтому на современную аналитическую химию возложена большая ответственность. Аналитик, опираясь на прочные знания, просто обязан получать правильные результаты, с тем, чтобы их можно было использовать при решении реальных проблем производства.

Аналитическая химия относится к прикладным наукам, поэтому она имеет практическое применение как в области химии, биологии, физики, медицине и в других отраслях. Все аналитические методы анализа основаны на получении и измерении аналитического сигнала, т. е. любого проявления химических или физических свойств вещества, которое можно использовать для установления качественного состава анализируемого объекта и для количественной оценки содержащихся в нем компонентов. По прохождению аналитического сигнала методы аналитической химии можно разделить на четыре группы. Первую группу составляют химические методы анализа, в основе которых лежит изменение энергии химической реакции. В ходе реакций изменяются параметры, связанные с расходом исходных веществ или образованием продуктов реакции. Эти изменения экспериментатор может либо наблюдать непосредственно (визуально), например, появление окраски или выпадение осадка – такой метод называют качественным и гравиметрическим. Если определяют объем затраченного реагента с точно известной концентрацией, такой метод называют титриметрическим. Вторая группа – электрохимические методы анализа, основанные на изменении электрических параметров электрохимической реакции. Третья группа – оптические методы анализа, связаны с воздействием на веществ-

во электромагнитного излучения. Четвертая группа – термические методы основаны на изменениях свойств вещества под действием теплоты.

Последние три группы методов объединяют под общим названием – инструментальные.

В процессе обучения на кафедре ХТРЭ ФТИ студенты выполняют лабораторные работы по курсам, химия редких, рассеянных и радиоактивных элементов, спецхимия, спецкурсу 43 и аналитической химии урана, тория для студентов кафедр ХТРЭ, ФЭУ, ЭАФО, ТФ, применяя химические методы анализа. Проводя лабораторные работы, студенты изучают химические свойства урана, тория, редких элементов и их соединений, устанавливают химический состав и определяют содержание того или иного компонента в анализируемом объекте. Студенты изучают химические свойства урана, тория и их соединений, приобретают навыки по проведению качественного и количественного анализов исследуемых объектов.

1. ХИМИЯ УРАНА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА И УРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ УРАНА

Уран представляет собой тяжелый металл с плотностью 19 г/см^3 . Свежеотполированная поверхность металлического урана имеет серебристый цвет, на воздухе через несколько часов тускнеет. Это довольно тугоплавкий металл, температура плавления его $1130 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

В химическом отношении металлический уран довольно реакционно-способный элемент. Он реагирует практически со всеми неметаллами и образует большое количество интерметаллических соединений.

Валентность урана всегда положительная и меняется от +2 до +6. Наиболее устойчивы и характерны валентности +4 и +6. В водных растворах шестивалентный уран присутствует в виде иона уранила UO_2^{+2} .

1.1. Оксиды урана

К настоящему времени известно 5 соединений урана с кислородом: UO ; UO_2 ; U_3O_8 ; UO_3 ; $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако все перечисленные оксиды, кроме U_3O_8 , не являются строго стехиометрическими.

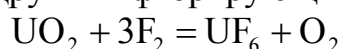
Моноокись урана UO практического значения не имеет, так как термодинамически устойчива лишь при высоких температурах (более $2000 \text{ }^\circ\text{C}$).

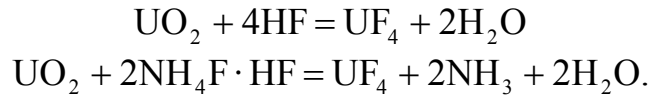
1.1.1. Диоксид урана – UO_2

Это одно из важнейших соединений урана. Кристаллическая UO_2 представляет собой порошок от бурого до черного цвета. Удельная масса в зависимости от метода получения UO_2 колеблется в пределах $10 \dots 11 \text{ г/см}^3$, насыпная масса $3,76 \dots 4,96 \text{ г/см}^3$. Диоксид урана чрезвычайно тугоплавкий продукт. По данным различных авторов, его температура плавления находится в интервале $2176 \dots 2600 \text{ }^\circ\text{C}$.

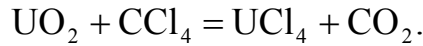
При нагревании UO_2 на воздухе и в кислороде выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит окисление диоксида урана до закиси-окиси урана U_3O_8 . Однако при температурах выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ UO_2 более устойчив к окислительной атмосфере. С водой UO_2 практически не взаимодействует даже при повышенных температурах, однако, возможно образование гидратированного соединения $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Диоксид урана при повышенных температурах взаимодействует с F_2 , HF , NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и другими фторирующими агентами по реакциям:

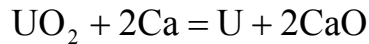




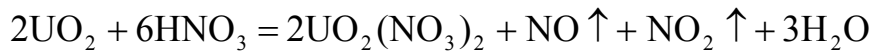
При взаимодействии UO_2 с Cl_2 , CCl_4 при высоких температурах образуется UCl_4 или UCl_5 , например:



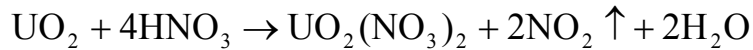
При действии металлических кальция, магния и др.:



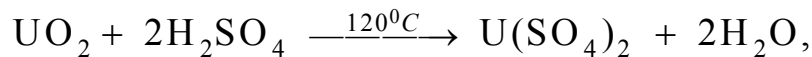
С минеральными кислотами диоксид урана взаимодействует плохо. Он растворяется в концентрированной азотной кислоте, особенно при нагревании, с образованием азотнокислого уранила:



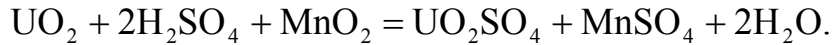
или



Можно растворить UO_2 в H_2SO_4 при нагревании до 150°C :

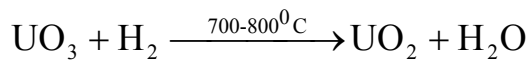
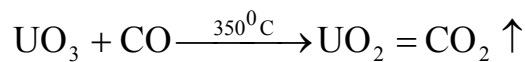
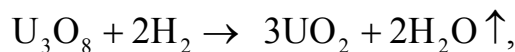


в серной кислоте в присутствии какого-либо окислителя:

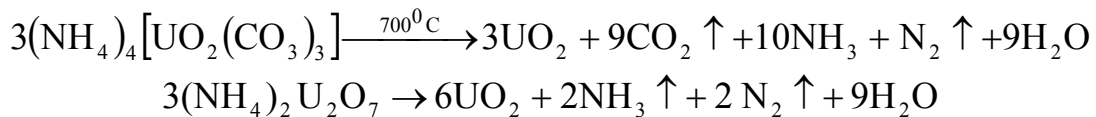


Аммиачные, щелочные и карбонатные растворы не действуют на диоксид урана ни на холоду, ни при нагревании.

Диоксид урана образуется путем восстановления высших оксидов урана водородом или окисью углерода



Можно получить UO_2 также при прокалке некоторых солей урана при $700 \dots 900^\circ\text{C}$, в нейтральной или восстановительной атмосфере, т. е. при отсутствии кислорода воздуха.

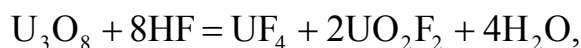


1.1.2. Закись-окись урана – U_3O_8

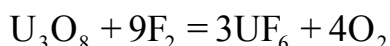
Также имеет большое техническое значение, кроме того это наиболее устойчивое кислородное соединение урана на воздухе. Закись-окись урана – это кристаллический продукт от оливково-зеленого до черно-зеленого цвета, иногда даже черного. Плотность U_3O_8 колеблется в пределах 6,97...8,39 г/см³. Выше 1000⁰С она не устойчива и переходит в UO_2 . Структура U_3O_8 может быть представлена как соль урана урановой кислоты $U(UO_4)_2$ или в виде оксидов: $UO_3 \cdot U_2O_5$; $UO_2 \cdot 2UO_3$.

По химическим свойствам U_3O_8 довольно инертное вещество. С водой практически не взаимодействует, при действии водорода при 600 °С восстанавливается до UO_2 , при действии кислорода при 450...470 °С образуется UO_3 .

В процессе фторирования и хлорирования U_3O_8 получается смесь четырех- и шестивалентного урана, например:



а при действии F_2 образуется:



В водных растворах кислот U_3O_8 менее устойчива, чем UO_2 . Так при температурах ~100⁰С при взаимодействии с концентрированными кислотами – плавиковой, серной и соляной может происходить растворение по реакциям:

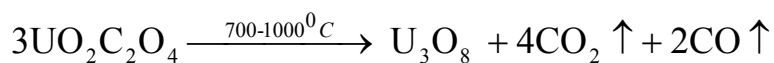


Разбавленные серная и соляная кислоты в присутствии окислителя или азотной кислоты растворяют окись-закись с образованием соответствующих солей уранила:



Водные растворы щелочей и аммиака не действуют на закись-окись урана, карбонатные растворы в некоторых случаях могут выщелачивать UO_3 , оставляя в осадке UO_2 .

Закись-окись урана получается при прокаливании солей урана при 700...1000 °С, например:



1.1.3. Триоксид урана – UO_3

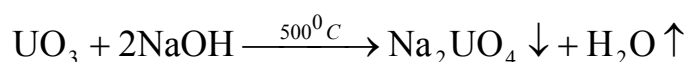
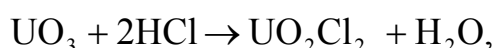
Технологическое значение UO_3 несколько меньше, чем у низших окислов.

Триоксид урана известен в четырех кристаллических модификациях и аморфной, цвет ее меняется от красного и оранжевого до желтого. Плотность лежит в пределах 5,92...7,54 г/см³. При повышенных температурах (выше 400 °С) неустойчива, переходит в U_3O_8 . Полное превращение UO_3 в U_3O_8 происходит при температуре выше 600 °С. По химическим свойствам довольно реакционное вещество. Водород, углерод, окись углерода восстанавливают UO_3 в более мягких условиях, чем U_3O_8 . Хлорирование и фторирование триоксида урана приводит к образованию уранилхлорида и уранилфторида (кроме F_2 , где образуется UF_6). Однако в присутствии восстановителей, можно получить тетрафторид и тетрахлорид урана.

При взаимодействии с водой триоксид урана образует гидраты:

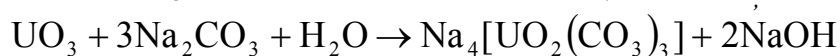
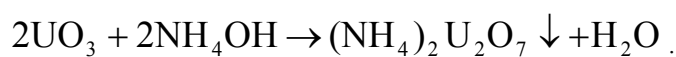


Эти гидраты UO_3 обладают амфотерными свойствами, т. е. взаимодействуют с кислотами и щелочами:



UO_3 хорошо растворяется в разбавленных и концентрированных минеральных кислотах на холоду и при нагревании с образованием соответствующих солей уранила.

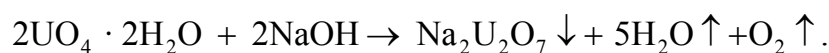
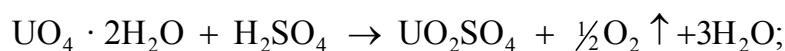
Растворы щелочей и аммиака взаимодействуют с триоксидом урана с образованием уранатов; он легко растворяется в растворах карбонатов:



Получается UO_3 при прокалке солей урана при 400...500 °С.

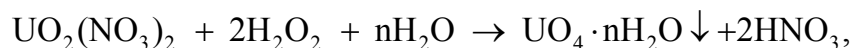
1.1.4. Пероксид урана – $UO_4 \cdot 2H_2O$

$UO_4 \cdot 2H_2O$ нерастворимо в воде, осадок желтоватый, чаще аморфный. В безводном состоянии пероксид урана неизвестен. Концентрированные кислоты и щелочи разрушают $UO_4 \cdot 2H_2O$ с образованием солей уранила и диуранатов:



Пероксид урана имеет большое практическое значение как в аналитической химии, так и в технологии, в связи с его низкой растворимостью.

Получение пероксида проводится по реакции:



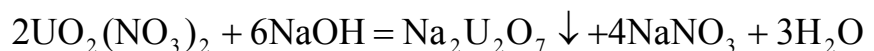
где $n = 2, 3, 4$

1.2. Уранаты и диуранаты

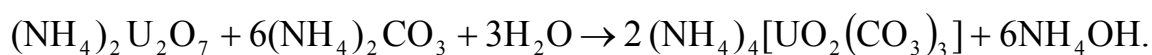
Уранаты и моноуранаты – это соли урановой кислоты H_2UO_4 . Обычно они получают сплавлением UO_3 с оксидами Al, Mn, Pb, V, Cu, Ba, Ca, Fe, Mg и другие или путем сплавления UO_3 с NaOH, KOH.

Все уранаты нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах, реагируют с карбонатами щелочных металлов с образованием легкорастворимых комплексных соединений шестивалентного урана.

При взаимодействии водных растворов солей урана с основаниями выделяются желто-оранжевые осадки диуранатов



Следует отметить, что в зависимости от условий осаждения, состав осадков изменяется, поэтому формы диуранатов условны. Подобно уранатам, диуранаты нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в кислотах и карбонатных растворах:



Аммониевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ термически нестабильна и при нагревании разлагается сначала до UO_3 (до 500°C), а затем до U_3O_8 . Если термическое разложение проводить в атмосфере выделяющихся при этом газов (без доступа воздуха), то можно получить UO_2 .

Осаждение диуранатов в технологической практике широко применяется для количественного осаждения урана из растворов.

Образование уранатов может иметь место при окислительном обжиге урановых руд или при обжиге их с солями NaCl, Na_2CO_3 для подготовки сырья к последующему гидрометаллургическому вскрытию.

1.3. Фтористые соединения урана

Известно много соединений урана со фтором, практическое значение имеют тетрафторид, гексафторид и промежуточные фториды урана.

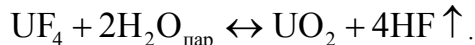
1.3.1. Тетрафторид урана – UF₄

Тетрафторид урана – кристаллическое вещество зеленого цвета, в зависимости от условий получения цвет имеет различные оттенки. Температура плавления 950 °С. Теоретическая плотность 6,70 г/см³, практическая колеблется от 6,43 до 6,7 г/см³. Насыпная масса изменяется в зависимости от метода получения в пределах 1,5–3,5 г/см³. Теплота образования – $\Delta H_{298}^0 = 1875$ кДж/моль.

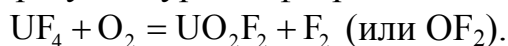
При осаждении UF₄ из водных растворов образуются гидраты различного состава в зависимости от температуры осаждения: UF₄ · 2,5H₂O при 25 °С, UF₄ · H₂O при 60...70 °С, UF₄ · 0,72H₂O при 100 °С, однако следует отметить, что у различных авторов составы гидратов не совпадают.

В воде UF₄ практически нерастворим: растворимость при 20 °С составляет 10⁻⁴ моль/л, а при 60 °С – 4·10⁻⁴ моль/л, при повышении температуры в растворе концентрации плавиковой кислоты, растворимость UF₄ увеличивается.

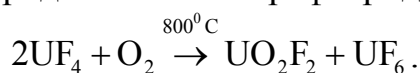
В химическом отношении UF₄ довольно неактивное вещество, особенно при повышенных температурах. При соприкосновении с водными растворами HF гидратируется до UF₄ · 2,5H₂O, а при взаимодействии с водным паром при 900 °С идет реакция



В сухом воздухе тетрафторид урана устойчив до 300 °С, при более высокой температуре образуется уранилфторид

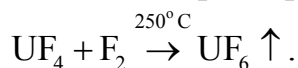


Чистый сухой кислород окисляет тетрафторид урана по реакции



К сухому азоту, водороду, диоксиду углерода тетрафторид урана вполне устойчив до 600...700 °С. Эта атмосфера может быть использована при сушке и прокатке UF₄. При температуре выше 900 °С UF₄ можно восстановить водородом до UF₃.

Фтор при температуре выше 250 °С реагирует с UF₄, образуя UF₆,

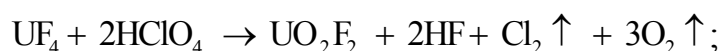


Гексафторид урана можно получить из UF₄ при более низких температурах, но в этом случае в качестве фторирующих агентов необходимо использовать галогенфториды – ClF₃, BrF₃ и др.

Неокисляющие кислоты HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ при комнатной температуре почти не действуют на тетрафторид урана. Горячие кон-

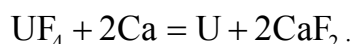
центрированные H_3PO_4 , H_2SO_4 переводят UF_4 , соответственно, в фосфат и сульфат четырехвалентного урана.

Растворение тетрафторида урана в кислотах-окислителях HClO_4 , HNO_3 протекает легко, с образованием соответствующих ионов уранила. В значительной степени ускоряется процесс растворения UF_4 кислотами, если ион фторида удаляется в процессе реакции:



Водные растворы щелочей, аммиака и соды разрушают тетрафторид урана при нагревании, переводят его в гидроокись четырехвалентного урана.

Щелочные и щелочноземельные металлы восстанавливают UF_4 до металлического урана:

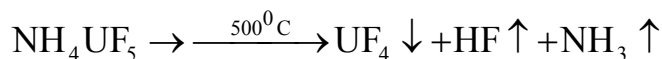


Тетрафторид урана – координационно-ненасыщенное соединение, для него характерно образование многих комплексных соединений:



Важное технологическое значение также имеет аммоний-пентафторид урана – NH_4UF_5 . Это вещество светло-зеленого цвета, его растворимость в воде примерно равна растворимости UF_4 . Большинство исследователей утверждают, что NH_4UF_5 кристаллизуется без воды. Сорбированная им, при его получении методом осаждения, влага, удаляется простым нагреванием до 50...60 °С.

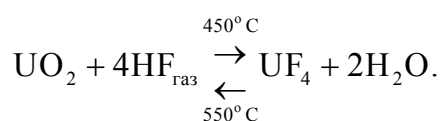
При дальнейшем нагревании аммоний-пентафторида урана при температурах 150...180 °С, начинается разложение его по реакции



Однако чистый UF_4 получается при температурах 450...600 °С.

Тетрафторид урана получают сухим и мокрым способами, соответственно по реакциям:

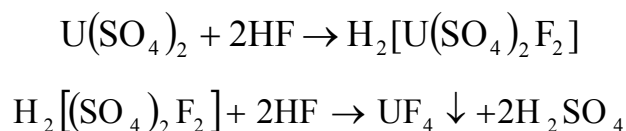
«сухой»



Равновесие реакции смещают вправо добавлением большого избытка фтороводорода.

«Мокрый способ»:

Механизм реакции протекает в две стадии с образованием комплекса:



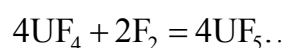
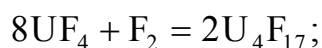
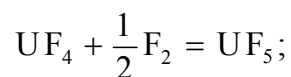
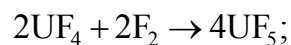
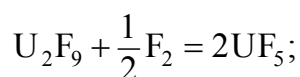
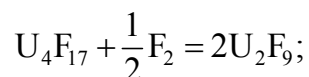
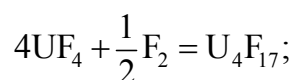
Аналогичными методами получают и NH_4UF_5 , который затем можно путем разложения перевести в UF_4 , однако, в качестве фторирующих агентов здесь используются NH_4F или NH_4HF_2 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$).

Тетрафторид урана применяется в следующих случаях:

1. При получении гексафторида урана.
2. При получении металлического урана.
3. В качестве ядерного горючего в гомогенных реакторах, работающих на расплавленных фторидах.

1.3.2. Промежуточные фториды урана

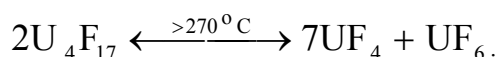
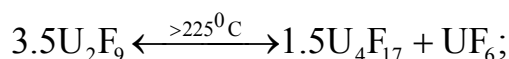
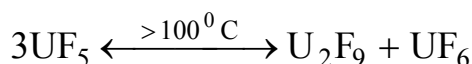
Промежуточными фторидами урана называют соединения, у которых отношение фтора к урану больше 4, но не превышает 5: U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5 . Их получают действием фтора на тетрафторид урана:



Эти реакции идут при более низкой температуре, чем реакция образования гексафторида урана; может происходить образование промежуточных фторидов урана при взаимодействии UF_4 и UF_6 .

Все промежуточные фториды урана кристаллические вещества. Цвет UF_5 – белый, но иногда он бывает светло-серым, зеленым и даже коричневым, U_2F_9 и U_4F_{17} – черные. Температура фазовых переходов для промежуточных фторидов урана не известна, т. к. они термодинамически нестойки и диспропорционируют. Известно лишь, что температура плавления UF_5 лежит ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Диспропорционирование промежуточных фторидов урана происходит в несколько стадий, в конечном счете образуются UF_4 и UF_6 .



Наиболее устойчив из этих соединений U_4F_{17} .

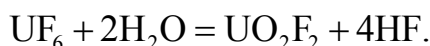
Другим характерным свойством промежуточных фторидов урана является гидролиз, сопровождающийся диспропорционированием -



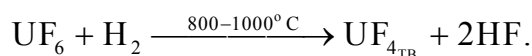
1.3.3. Гексафторид урана – UF_6

При комнатной температуре гексафторид урана – бесцветное кристаллическое вещество, твердое, возгоняющееся без плавления; при нагревании UF_6 и повышении давления, он может перейти в легкоподвижную жидкость. Тройная точка соответствует температуре $64,052\text{ }^\circ\text{C}$ и давлению 1134 мм.рт.ст. , точка возгонки – $56,4\text{ }^\circ\text{C}$ при 760 мм.рт.ст. Плотность твердого UF_6 составляет $6,05\text{ г/см}^3$ при $20,7\text{ }^\circ\text{C}$, жидкого – $3,64\text{ г/см}^3$ при $65,1\text{ }^\circ\text{C}$.

По своим химическим свойствам гексафторид урана чрезвычайно активное вещество. Он энергично реагирует с водой, спиртами и эфирами, образуя растворимые продукты реакции. Продуктом взаимодействия с водой является UO_2F_2 :



Однако UF_6 совершенно инертен или слабо взаимодействует с большинством насыщенных фторуглеродов. Кислород, азот и сухой воздух с гексафторидом урана не взаимодействуют. С водородом, аммиаком происходит восстановление UF_6 :



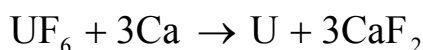
Газообразный UF_6 не реагирует с Cu, Ni, Al, монель-металлом, алюминиевой бронзой, свинцом и тефлоном. По отношению к газообразному UF_6 довольно устойчивы также углеродистые стали с низким содержанием кремния, но в присутствии влаги или HF устойчивость сталей понижается, особенно при повышенных температурах. Для работы с гексафторидом урана, из которого полностью удалены следы H_2O и HF, можно использовать стекло или кварц. Однако малейшие следы влаги делают стекло или кварц совершенно непригодными:



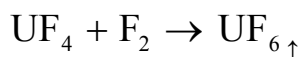
Для обрыва таких цепных реакций рекомендуется применять геттеры (поглотители), которыми могут быть расплавленные фториды натрия и калия, которые связывают воду и фтористый водород в нелетучие соединения: $KF \cdot 2H_2O$, $KF \cdot HF$, K_2SiF_6 и др.

Гексафторид урана способен к образованию продуктов присоединения, при $25 \dots 100^\circ C$ могут образовываться соли состава: $3AgF \cdot UF_6$, $3NaF \cdot UF_6$, $2PbF \cdot UF_6$ и др. Эти соли гидролизуются водой. Термодинамического разложения их не наблюдается при $100^\circ C$. При $100 \dots 200^\circ C$ избирательно сорбируется на NaF. Полное разложение соли $3NaF \cdot UF_6$ с отщеплением UF_6 наблюдается при $400 \dots 500^\circ C$.

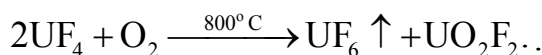
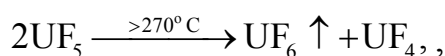
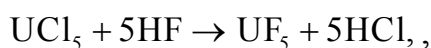
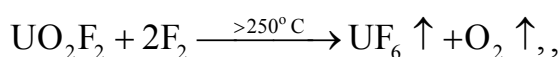
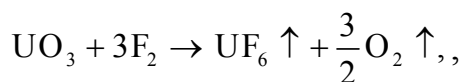
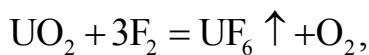
Щелочные и щелочноземельные металлы восстанавливают гексафторид урана до металлического:



Получение гексафторида урана в основном происходит по реакции:



Однако, принципиально возможно его получение и по таким реакциям:



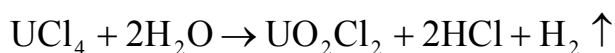
Применяется UF_6 для разделения изотопов урана, а также может быть использован для отделения урана от плутония и продуктов деления по фторидно-дистилляционному способу.

1.4. Хлористые соединения урана

Известны четыре хлорида урана UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 . Наибольшее значение имеет UCl_4 .

Тетрахлорид урана – темнозеленое кристаллическое вещество с металлическим блеском. Он имеет сравнительно низкие температуры плавления (590 ± 1 °С) и кипения (792 °С). Пары окрашены в красный цвет. Расплавленный UCl_4 хороший проводник электричества.

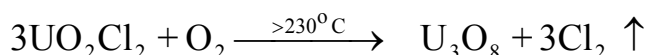
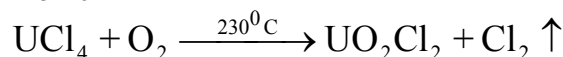
Тетрахлорид урана очень гигроскопичен, поглощая влагу, он выделяет хлористый водород:



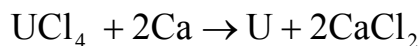
Под действием паров воды при 600 °С UCl_4 превращается в U_3O_8 . Растворяясь в воде с выделением тепла, UCl_4 образует зеленые растворы. Высокая кислотность этих растворов свидетельствует о том, что UCl_4 в водных растворах сильно гидролизуется.

Метиловый, этиловый спирты, ацетон, этилацетат и др. полярные растворители растворяют UCl_4 , а неполярные (бензол, четыреххлористый углерод и др.) не растворяют его.

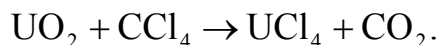
При повышенных температурах кислород окисляет UCl_4 до UO_2Cl_2 , а затем до U_3O_8 :



Хлором UCl_4 может окисляться до UCl_5 и UCl_6 . Водородом при 525...550 °С восстанавливается до UCl_3 . Металлические Li, Na, K, Ca, Mg, Al восстанавливают тетрахлорид урана до металлического



Вследствие координационной ненасыщенности UCl_4 образует большое число комплексных соединений: $NaUCl_5$, Na_2UCl_6 и др. UCl_4 может быть получен при взаимодействии диоксида урана с такими агентами, как CCl_4 , $COCl_2$, SO_2Cl_2 , PCl_5 , $C+Cl_2$; $SOCl_2$



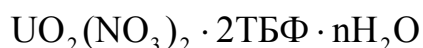
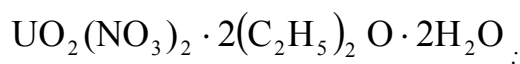
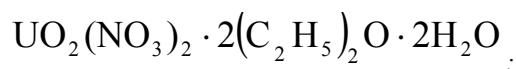
Применяется при переработке некоторых урановых руд методом хлорирования, для получения металлического урана и пр.

1.5. Соли уранила

1.5.1. Нитрат уранила – $UO_2(NO_3)_2$

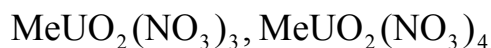
Азотнокислый уранил из водных растворов выкристаллизовывается в виде призм желто – зеленого цвета с 6 молекулами воды. При нагреве до $59,5\text{ }^\circ\text{C}$ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ плавится, разлагается с выделением твердой фазы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; при дальнейшем нагревании можно получить $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и, наконец, $UO_2(NO_3)_2$; безводный нитрат уранила получить нагревом при обычных условиях трудно, т. к. начинает разлагаться сама соль. Разложение нитрата уранила до UO_3 заканчивается при температурах $330\text{ }^\circ\text{C}$, а при нагреве выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ образуется U_3O_8 .

Нитрат уранила хорошо растворим в воде (при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $54,4\%$) эфирах, спиртах, альдегидах, кетонах, но не растворим в четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. Его растворимость во многих органических растворах сравнима с растворимостью его в воде, что делает возможным его выделение методом экстракции. В органическую фазу обычно переходит не безводная соль нитрата уранила, а его гидраты с содержанием 2...4 молекул воды:



Азотнокислый уранил взаимодействует со щелочами и аммиаком, давая диуранаты, с перекисью водорода – пероксид уранила, со щавелевой кислотой – оксалат уранила и пр.

В водных растворах легко диссоциирует, давая гидратированные ионы UO_2^{2+} , а также комплексные ионы $[UO_2(NO_3)]^+$, $[UO_2(NO_3)_3]^-$ и др. Он способен к образованию комплексных соединений типов:

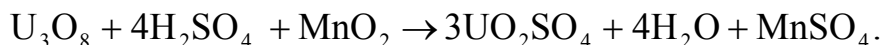


Азотнокислый уранил широко используется в технологии: вскрытие руд азотной кислотой, экстракционный аффинаж, аффинаж кристаллизацией уранил нитрата, растворение облученного металлического урана, экстракционное разделение урана и плутония, и оксалатов и пр.

1.5.2. Сульфат уранила – UO_2SO_4

Серноокислый уранил взаимодействует со щелочами, давая диуранаты; со щавелевой кислотой – оксалаты и пр.

Получается действием H_2SO_4 на UO_3 , $(NH_4)_2U_2O_7$ и др. соединения, или на U_3O_8 серной кислотой с окислителем, например:



Серноокислый уранил выкристаллизовывается в виде $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, при нагревании $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ до $150^\circ C$ образуется моногидрат, а при более сильном нагреве, выше $300^\circ C$, безводная соль. Сульфат уранила термически стоек, разлагается на $UO_3 + SO_3$ лишь при температуре темно-красного каления (при более высокой температуре $>750^\circ C$).

Тригидрат сульфата уранила ($UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$) кристаллизуется в виде лимонно-желтых призматических кристаллов. Он хорошо растворим в воде. Растворимость при $25^\circ C$ $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, в воде составляет 50% безводного сульфата уранила, с повышением в растворе концентрации H_2SO_4 растворимость резко падает, достигая 1...2% при содержании H_2SO_4 60%. В разбавленной серной кислоте растворы легко восстанавливаются до 4-валентного сульфата урана. В сульфатных растворах уранил склонен к образованию комплексных соединений, так при $pH = 1...2$ образуются ионы $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, которые хорошо адсорбируются на анионитах и экстрагируются аминами.

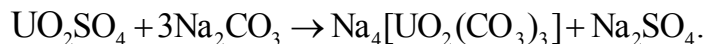
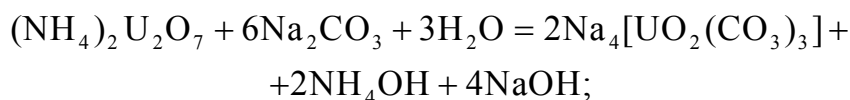
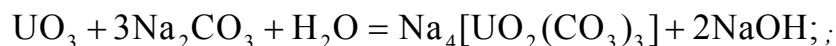
Комплексные соли сульфата уранила известны с Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ и т. д.

Применяется при серноокислотном вскрытии руд, при сорбционном и экстракционном выделении урана из растворов и пульп, при получении $U(SO_4)_2$, может служить ядерным горючим в гомогенных реакторах и пр.

1.5.3. Карбонатные соединения уранила

Карбонат уранила – кристаллическое вещество светло-желтого цвета. Разлагается минеральными кислотами, со щелочами образует диуранаты. Полное разложение UO_2CO_3 наступает при $515^\circ C$. В воде растворяется плохо, получить довольно трудно, практического значения не имеет.

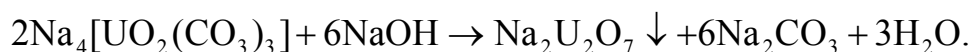
Комплексные уранилкарбонаты щелочных металлов и аммония образуются при взаимодействии соответствующих карбонатов с оксидами урана, диуранатами и растворимыми солями:



Наибольшее технологическое значение имеют $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, это кристаллические вещества светло-желтого цвета. Натриевый трикарбонат уранила при нагревании до 400 °С разлагается на уранат натрия и соду:



В сильнощелочных средах (рН выше 13) это соединение разлагается:



Кислотное разложение приводит к образованию соответствующих ионов уранила, или к выпадению смеси уранатов и диуранатов, если рН среды соответствует этому осаждению:

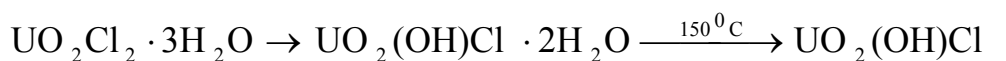


Растворимость в воде $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ при 30 °С составляет 0,21 г/л, при повышении температуры растворимость снижается, это же наблюдается при наличии в растворе соды и некоторых других солей.

Аммоний трикарбонат уранила аналогичен по свойствам натриевому трикарбонату уранила, при прокалке при 300...500 °С он разлагается с образованием UO_3 , NH_3 , CO_2 , H_2O . Прокаливание при 700...800 °С без доступа воздуха приводит к образованию диоксида урана. Трикарбонатные комплексы уранила применяются при карбонатном выщелачивании урановых руд и при трикарбонатной перерешивке урана.

1.5.4. Уранилхлорид – UO_2Cl_2

UO_2Cl_2 – представляет собой кристаллическое вещество ярко-желтого цвета, хорошо растворимое в воде. Из водных растворов UO_2Cl_2 выкристаллизовывается в виде тригидрата, но можно получить моно- и дигидраты. При дигидратации кристаллогидраты разлагаются с образованием основной соли:

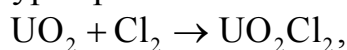


При дальнейшем нагреве на воздухе можно получить U_3O_8 .

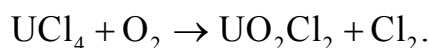
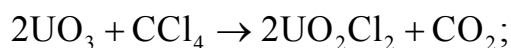
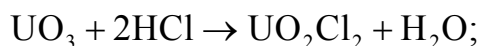
На воздухе UO_2Cl_2 гигроскопичен и расплывается, образуя вязкие растворы. Растворимость $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ при 18 °С составляет 746 г на 100 г воды, растворимость повышается с повышением температуры.

Безводный UO_2Cl_2 нерастворим в простых эфирах и неполярных растворителях (бензол, ксилол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.). Спирты, сложные эфиры, кетоны и др. растворяют уранилхлорид и реагируют с ним. С хлоридами щелочных металлов дает комплексные соли типа $Me_2UO_2Cl_4$.

Взаимодействует со щелочами, карбонатами, серной кислотой и др. Получается при температуре красного каления по реакции:



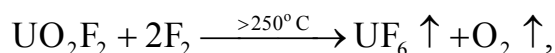
а также:



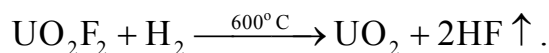
Применяется при выщелачивании руд урана соляной кислотой.

1.5.5. Уранилфторид – UO_2F_2

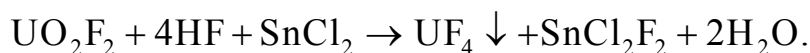
Безводный уранилфторид – вещество светло-желтого цвета. Из воды выделяется в виде кристаллогидратов, которые очень гигроскопичны, поэтому при концентрировании растворов фтористого уранила получается вначале вязкая сиропообразная жидкость и выкристаллизовывать отсюда уранилфторид удастся с большим трудом. При температуре выше 100 °С кристаллогидраты UO_2F_2 неустойчивы, полное обезвоживание возможно при 200...250 °С, при этом цвет UO_2F_2 становится розовым. Растворимость в воде при 25 °С составляет 65,6% с повышением температуры растворимость увеличивается, но, однако, эта величина снижается при увеличении в растворе концентрации плавиковой кислоты. Не растворяется в эфирах и амиловом спирте, но растворим в метиловом эфире. При обработке уранилфторида паром при 450 °С образуется UO_3 , а при 900 °С – U_3O_8 . На воздухе фторид уранила устойчив до 300 °С, а при более высокой температуре (850...900 °С) происходит его разложение с выделением фтора. При действии фтора идет реакция:



при действии водорода при 500...700 °С:

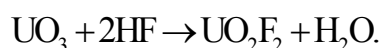
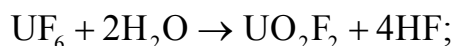


При действии HF и SnCl₂ образуется UF₄ :



Будучи координационно ненасыщенным соединением с фторидами других металлов (Na, K, NH₄⁺, Cs, Ba и др.), образуется большое число комплексных соединений.

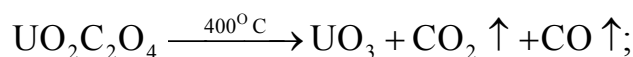
Получают фтористый уранил различными способами:



Он применяется при гидролизе UF₆ после разделения изотопов и др.

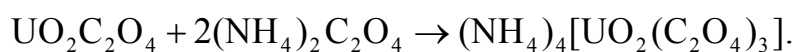
1.5.6. Оксалат уранила – UO₂C₂O₂

Из водных растворов оксалат уранила осаждается в виде тригидрата. Это кристаллическое вещество желто – зелёного цвета. При нагреве до температуры 100–120 °С тригидрат теряет две молекулы воды, полное обезвоживание наступает при 250 °С; при дальнейшем нагреве на воздухе происходит разложение UO₂C₂O₄ до UO₃ или до U₃O₈, а без доступа воздуха может образоваться UO₂ :



Растворимость в воде оксалата уранила незначительна и составляет при 15 °С – 0,47%, а при 120 °С – 3,06 %.

Оксалат уранила растворяется в растворах щавелевой кислоты и оксалатах металлов, а также в оксалате аммония:



Получается UO₂C₂O₄ при действии щавелевой кислоты на растворы солей уранила. Применяется UO₂C₂O₄ при оксалатном аффинаже урана.

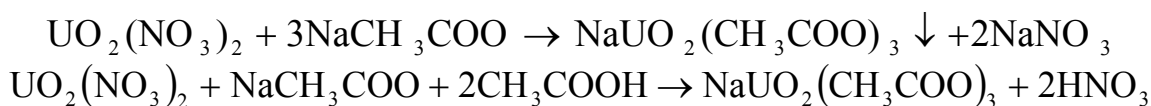
1.5.7. Ацетат уранила – UO₂(CN₃COO)₂

Ацетат уранила из водных растворов кристаллизуется в виде тригидрата – лимонно-желтых кристаллов. При нагреве до 100 °С UO₂(CH₃COO)₂ · 3H₂O теряет одну молекулу воды, а при 275 °С полностью обезвоживается. Растворимость в воде при 15 °С ацетата уранила

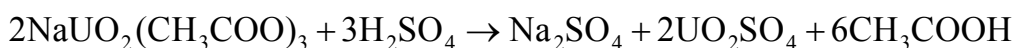
составляет 7,69г на 100 г. воды, он растворим также в спирте, но не растворим в эфире и хлороформе. Растворы ацетата уранила склонны к гидролизу. $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ образует много комплексных соединений. В аналитической химии для определения натрия используют:



В технологии для разделения Уи Рn, и продуктов деления ацетатным методом широко применяется малорастворимый натрийуранилтриацетат $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, он получается по реакции:



При действии кислот $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ разрушается:

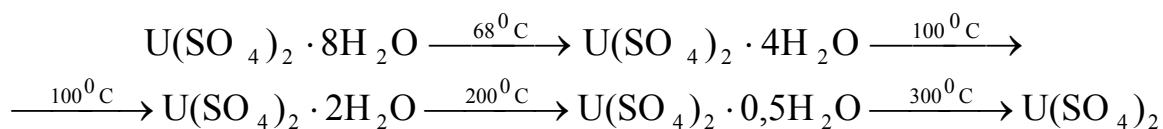


Уксусная кислота отгоняется кипячением раствора.

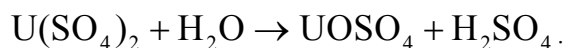
1.6. Соли четырехвалентного урана

1.6.1. Сульфат урана – $\text{U}(\text{SO}_4)_2$

Сульфат четырехвалентного урана представляет собой зеленые кристаллы, плотностью 4,6 г/см³. Из водных растворов выделяются в виде кристаллогидратов $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 2,4,5,6,8,9$. При нагревании происходит отщепление воды:



Сульфат урана гидролитически расщепляется водой, образуя малорастворимый основной сульфат:



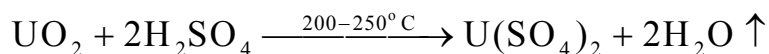
Однако наличие даже 0,1 N H_2SO_4 прекращает его расщепление.

Наиболее устойчивые гидраты могут быть выделены при 0...70 °С, причем $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из слабокислых, а $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из сильнокислых растворов. Растворимость октагидрата увеличивается при повышении температуры (при 15 °С ~ 5% $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, при 75 °С ~ 40%), а растворимость тетрагидрата падает с повышением температуры (при 15 °С ~ 17% $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, а при 95 °С ~ 7%).

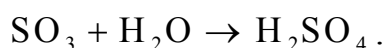
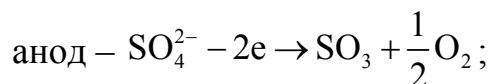
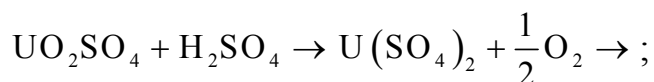
Сильнокислотные растворы сульфата урана вполне устойчивы на воздухе и окисляются лишь в незначительной степени. Хлор при нагревании окисляет четырехвалентный уран также, как и азотная кислота и ее соли, диоксид марганца. Сульфат четырехвалентного урана координационно ненасыщенное соединение и может давать ряд комплексных соединений.

Получается:

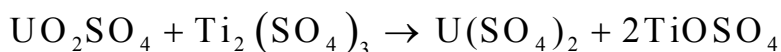
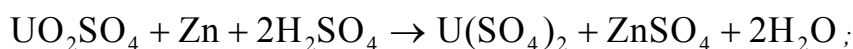
1. Путем действия серной кислоты на диоксид урана при 200...250 °С:



2. Путем восстановления электролизом UO_2SO_4 :



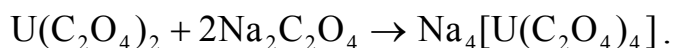
3. Химическим восстановлением Fe, Al, Zn, SnCl₂, H₂S, SO₂, в присутствии меди, ронгалитом NaHSO₂CH₂O · 2H₂O и др.:



Используется сульфат урана в основном для получения UF₄.

1.6.2. Оксалат урана – U(C₂O₄)₂

Оксалат четырехвалентного урана – вещество зеленого цвета из водных растворов выкристаллизовывается в виде U(C₂O₄)₂ · 6H₂O. При нагреве гексагидрата до 100 °С теряется 5 молекул воды, а при 200 °С теряется последняя молекула. В воде и разбавленных кислотах оксалат урана плохо растворим. Растворимость в воде при 25 °С составляет 5 · 10⁻² г на 1000 г раствора, растворимость в кислотах ниже. В водных растворах оксалат урана гидролизуется, давая кислую реакцию (pH = 4,3). Щелочи разлагают оксалат урана с образованием гидроокиси. Он растворяется в растворах оксалатов щелочных металлов и аммония, давая комплексные соединения



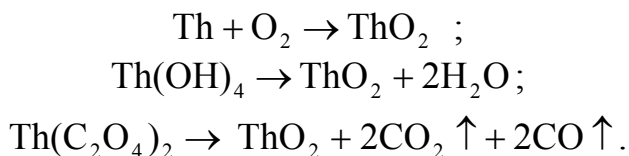
Получают путем взаимодействия растворов солей четырехвалентного урана и щавелевой кислоты. Применяется при оксалатной перемычке урана.

2. ХИМИЯ ТОРИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ И ТОРИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Торий относится к группе актиноидов, являясь первым членом этой группы. По своим химическим свойствам он близок к лантанидам, а также урану, протактинию, нептунию, плутонию и америцию. В своих соединениях он, в основном, четырехвалентен, но может быть также двух и трехвалентным. Химия тория осложняется склонностью его солей к гидролизу в водных растворах, способностью к образованию комплексных ионов.

2.1. Диоксид тория ThO₂

Диоксид тория образуется путем сгорания металлического тория на воздухе (~1000 °С), а также при прокаливании некоторых солей тория:



ThO₂ может быть аморфным и кристаллическим. Аморфный получается при прокалке Th(OH)₄ в вакууме при 340 °С, кристаллический – при прокалке Th(OH)₄ при 1050° С, Th(C₂O₄)₂ и Th(NO₃)₄ при 750 °С. Плотность 9,7 г/см³, температура плавления – 3220±16 °С. Химическое взаимодействие зависит от предварительной термической обработки; ThO₂ полученная при t ≤ 550...600 °С, легко растворяется в кислотах, а, полученная при более высоких температурах – труднорастворим. ThO₂ можно перевести в сульфат тория путем сплавления с бисульфатом калия:



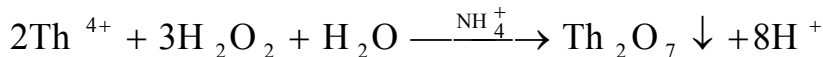
Диоксид тория практически не взаимодействует с растворами едких щелочей и карбонатов щелочных металлов.

ThO₂ применяется для изготовления твэлов, тиглей для плавки тугоплавких металлов, в технологии тория, в аналитической химии.

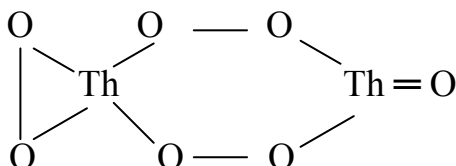
Помимо диоксида, торий образует низший оксид ThO.

2.2. Пероксидные соединения тория

Эти соединения образуются при добавлении перекиси водорода к растворам солей тория. В слабой аммиачной среде образуется осадок со слабо выраженной кристаллической структурой:

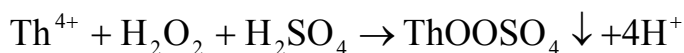


Пероксид тория (Th_2O_7) имеет следующую структурную формулу:



В сернокислой среде с концентрацией 1N и выше образуется сульфат перекиси тория

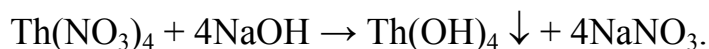
$\text{ThOOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде плотного кристаллического осадка:



Растворимость его 10^{-10} моль/л. Пероксидные соединения тория нерастворимы в разбавленных кислотах и аммиаке. Концентрированные кислоты разлагают их с образованием соли и с выделением кислорода. При прокаливании перекисных соединений образуется ThO_2 . Иногда перекисным соединениям тория приписывают формулу Th_2O_7 .

2.3. Гидрооксид тория – $\text{Th}(\text{OH})_4$

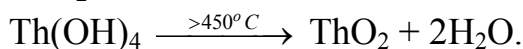
Гидроокись тория осаждается щелочами или аммиаком из растворов солей тория в интервале $\text{pH} = 3,5 \div 3,6$ в виде аморфного осадка, содержащего значительную долю анионов, вследствие выделения основных солей типа $\text{Th}(\text{OH})_n$.



Произведение растворимости $\text{Th}(\text{OH})_4$ порядка $10^{-3} \dots 10^{-42}$. Можно также получить $\text{Th}(\text{OH})_4$ действием на растворимую соль тория тиосульфатом натрия в слабокислом или нейтральном растворе



Свежеосажденный гидрооксид тория легко растворяется в кислотах, растворах карбонатов щелочных металлов, оксалате аммония, нитрате натрия и др. Он устойчив до температуры 450°C , выше этой температуры переходит в ThO_2 :



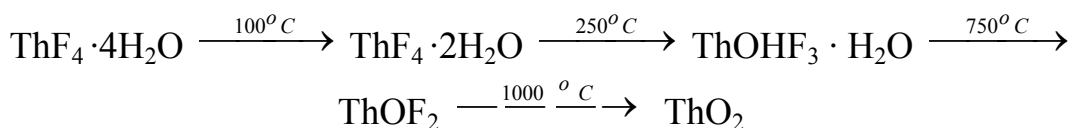
$\text{Th}(\text{OH})_4$ применяется в технологии для отделения редкоземельных элементов т.к. гидроксиды РЗЭ (3+) осаждаются в пределах $\text{pH} = 6,3 \dots 8,2$.

2.4. Фториды тория

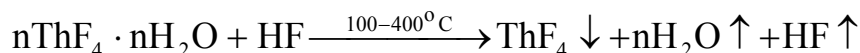
Фторид тория $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуется при обработке солей тория плавиковой кислотой.



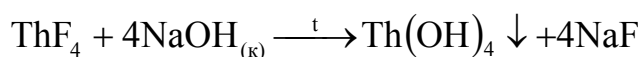
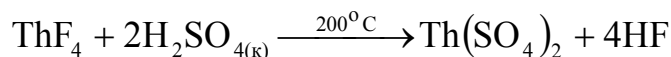
При высушивании, октагидрат переходит в $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при дальнейшем повышении температуры происходят процессы:



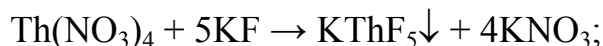
Безводный тетрафторид тория получается действием F_2 или HF на гидриды, карбиды тория и пр. или при нагреве кристаллогидратов фторида тория в атмосфере NH_4F . Аналогичным способом безводный тетрафторид тория получают из его гидратированной соли:



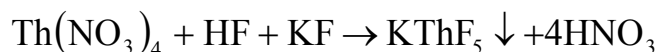
Фторид тория мало растворим в воде (0,17 мг тория на 1 л воды при 25°C) и практически не взаимодействует с кислотами. Горячая концентрированная H_2SO_4 переводит его в сульфат, а гидроксид в $\text{Th}(\text{OH})_4$.



Для фторида тория характерно образование двойных солей при его отношении к фторидам щелочных металлов 1:6; 1:2; 1:1; 2:1; 4:1; 5:1. Наиболее важное значение имеет KThF_5 , получающийся по реакции сплавления:



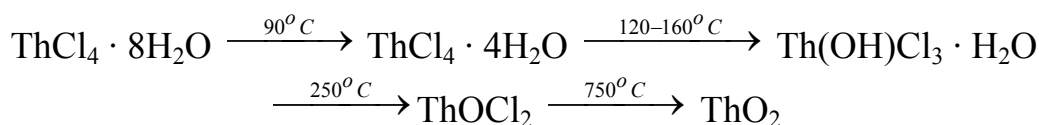
либо осаждения из водных растворов:



Применяется ThF_4 для получения металлического тория металлотермическим способом, а KThF_5 для получения металлического тория методом электролиза расплавленных солей.

2.5. Хлориды тория

Безводный ThCl_4 при отсутствии влаги получается действием Cl_2 , HCl на металлический торий, или взаимодействием гидроксида, карбида или сульфата тория с углеродом $\text{C} + \text{Cl}_2$, COCl_2 , SCl_4 и др. Хлорид тория хорошо растворим в воде, слабо в эфире, нерастворим в бензоле и хлороформе. Известны гидраты хлорида тория с 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 молекулами воды. При кристаллизации из водных растворов выделяется октагидрат $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, при нагревании которого происходит дегидратация, гидролиз и выделение превращается по схеме: CCl_4



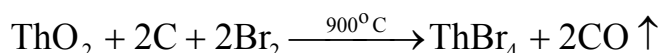
С хлоридами щелочных металлов и аммония ThCl_4 образует двойные соли Me_2ThCl_6 и, кроме того, известны: для Li и NH_4 – MeThCl_5 , для Rb и Cs – Me_4ThCl_8 . Разложением аммонийной соли может быть получен безводный ThCl_4 .

Кроме четырехвалентного хлорида известны ThCl_3 и ThCl_2 .

ThCl_4 – применяют в технологии тория.

2.6. Бромиды и иодиды тория

Бромиды и иодиды тория получают аналогично хлоридам, они хорошо растворимы в воде и легко подвергаются гидролизу. К примеру, тетрабромид тория может быть получен действием брома на металл, карбид или гидрид тория, либо по реакции:



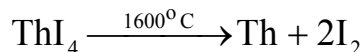
Бромиды и иодиды тория образуют ряд кристаллогидратов, которые разлагаются по схеме:



$\text{ThJ}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – можно получить при обработке $\text{Th}(\text{OH})_4$ спиртовым раствором йодистоводородной кислоты. ThJ_4 безводный образуется при взаимодействии паров иода со стружкой или порошком металлического тория, он чрезвычайно гигроскопичен.

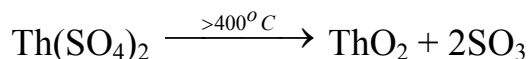
Кроме четырехвалентных ThBr_4 и ThJ_4 образуются также галогениды низших валентностей ThBr_3 , ThBr_2 , ThJ_3 , ThJ_2 .

Практическое значение имеет ThJ_4 , который применяется для получения чистого металлического тория,



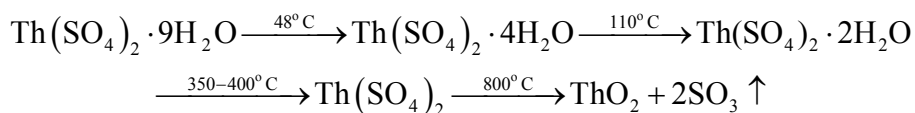
2.7. Сульфаты тория

Сульфат тория – белый кристаллический порошок, разлагающийся при температуре выше 400 °С:



Безводный сульфат тория медленно растворяется в ледяной воде (в 100 г воды растворяется 25 г соли).

Кристаллогидраты сульфатов тория содержат 2, 4, 6, 8 и 9 молекул воды, причем стабильными в определенных температурных пределах являются 9, 4 –х водная соли. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из раствора сульфата тория при температуре между 0 и 43° С, причем растворимость ее в воде увеличивается с повышением температуры, тогда как растворимость снижается с ростом температуры. Тетрагидрат сульфата тория получается при кристаллизации при температуре выше 48° С.



На растворимость сульфатов тория влияет избыточное количество серной кислоты. В результате её увеличения образуются кислые сульфаты $\text{ThH}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Th}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Особенно резко повышается растворимость в присутствии фосфорной кислоты, что объясняется образованием хорошо растворимых сульфофосфатов тория: $\text{Th}(\text{HPO}_4)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.

Сульфат тория образует с сульфатами щелочных металлов и аммония ряд двойных солей $x\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, обладающих заметной растворимостью.

Сульфат тория применяются в сернокислотном разложении ториевых минералов, для грубого разделения тория и редкоземельных элементов цериевой группы (исключая лантан), растворимость сульфатов которых больше, чем растворимость сульфатов тория; разделение тория и редкоземельных элементов иттриевой группы методом двойных сульфатов, так как растворимость двойных сульфатов редкоземельных элементов значительно ниже, чем растворимость двойных сульфатов тория.

2.8. Нитраты тория

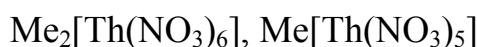
Азотнокислый торий получается путем растворения ThO_2 или $\text{Th}(\text{OH})_4$ в азотной кислоте и кристаллизуется из водных растворов виде кристаллогидратов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5 \dots 12$). Количество молекул воды зависит от условий выделения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и способа его высушива-

ния. Чаще считают, что образуется пятиводный гидрат $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При нагреве происходит термическое разложение кристаллогидрата:



Нитрат тория является наиболее растворимой солью тория, его растворимость при 20°C составляет 65,6% $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Он хорошо растворим в спиртах, кетонах, сложных и простых эфирах и легко экстрагируется органическими растворителями, несмешивающимися с водой, при условии содержания в водной фазе нитратов кальция, магния, аммония. В этих условиях редкоземельные элементы остаются в водной фазе.

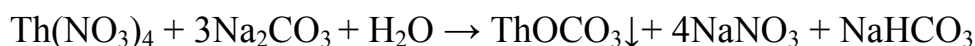
Нитрат тория образует с одновалентными и щелочноземельными металлами (кроме Li, Tl, Ag) двойные соли:



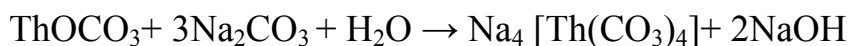
Азотнокислый торий применяется при экстракционном разделении тория и редких земель, тория, урана и продуктов деления, в других технологических процессах и в аналитической химии.

2.9. Карбонаты тория

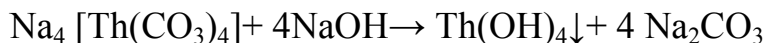
При обработке солей тория карбонатами щелочных металлов или аммония при нагревании осаждается $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:



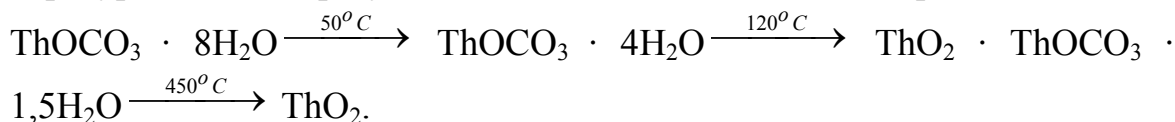
В избытке осадителя карбонат тория растворяется с образованием комплексов: $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]$, $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$.



Создание в растворе щелочной среды разрушает комплексные соединения с образованием гидроксидов:



Основной карбонат тория при нагреве теряет воду и CO_2 ; при температуре 120°C образуется $\text{ThO}_2 \cdot \text{ThOCO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, а при 450°C ThO_2 .

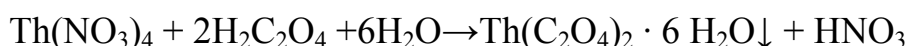


Редкоземельные элементы цериевой группы дают практически нерастворимые двойные карбонаты, поэтому получение комплексных карбонатов тория может быть использовано для отделения от редкоземельных элементов.

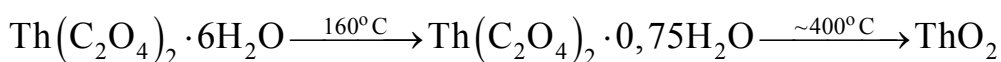
Комплексные соединения тория используются в процессах ионного обмена и экстракции в связи с высокими значениями констант их устойчивости.

2.10. Оксалаты тория

Оксалат тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется при действии щавелевой кислоты на растворимую соль тория.



В зависимости от условий осаждения, осадок оксалата тория может быть либо кристаллическим, либо желатинообразным. Кристаллизационная вода при высушивании соли в вакууме частично теряется при 100°C , а при 160°C образуется $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$.



Растворимость оксалата тория в воде составляет при 25°C $0,07$ мг $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ в 1л, в подкисленных растворах – его растворимость увеличивается. По сравнению с оксалатами редкоземельных элементов, оксалат тория обладает наименьшей растворимостью в кислых растворах, что позволяет частично отделить от РЗ.

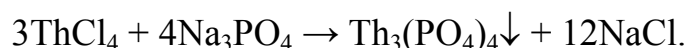
Большой интерес представляют двойные оксалаты тория и аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3, 4$ и 7 , которые растворяются в избытке щавелевокислого аммония с образованием растворимого комплексного соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Оксалаты редкоземельных металлов в этом случае практически нерастворимы.

Оксалаты тория имеют очень большое значение в технологии тория, так как позволяют успешно произвести разделение тория и редкоземельных элементов. Прокаливание оксалатных соединений позволяет получить устойчивую весовую форму – диоксид тория (ThO_2).

2.11. Фосфаты тория

Фосфаты тория малорастворимы, имеют значение в аналитической химии.

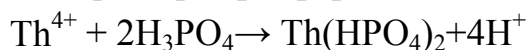
$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – осаждается трехзамещенным фосфатом натрия и выпадает в виде студенистого осадка, который может быть превращен в кристаллический при длительном нагревании



Безводный фосфат тория образуется в виде белого порошка, нерастворимого в кислотах, при нагреве гидрата в вакууме до 850°C .

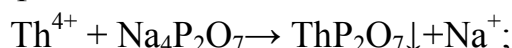
При сплавлении фосфата или двуокиси тория с фосфатами щелочных и щелочноземельных металлов образуются нерастворимые двойные ортофосфаты типов $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Th}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Me}^{\text{II}}\text{Th}(\text{PO}_4)_2$.

Кислый двузамещенный ортофосфат тория $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается смешением растворов ортофосфорной кислоты и хлорида тория.



Он нерастворим в холодной воде, но хорошо растворим в кислотах.

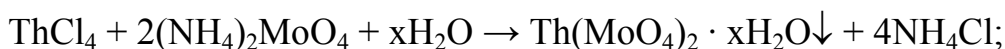
Известны также другие фосфорные соединения тория: метафосфат $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$, образующийся при сплавлении ThCl_4 с метафосфорной кислотой (HPO_3), пиррофосфат $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждающийся по реакции:



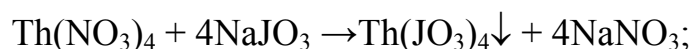
2.12. Другие соединения тория

А аналитической химии тория имеют значение такие соединения тория:

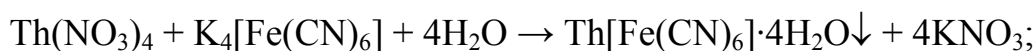
- нерастворимый в минеральных кислотах молибдат тория



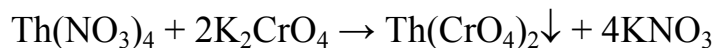
- труднорастворимый йодат тория



- малорастворимый белый ферроцианид тория



- нерастворимый оранжевый хромат тория



и другие.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРАНА, ТОРИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Частные реакции урана и тория

Цель лабораторной работы:

1. Получить важнейшие химические соединения урана и тория.
2. Ознакомиться с химическими свойствами полученных соединений.

Ход работы

В рабочей тетради написать уравнения всех реакций, которые предстоит провести. Реакции написать с промежутками одна от другой в 2 – 3 строчки с тем, чтобы в оставленные промежутки записать свои наблюдения при проведении реакций. После проверки преподавателем правильности написания реакций приступить к их проведению.

3.1.1. Реакции с участием урана

1. Получение солей четырехвалентного урана.

В чистую пробирку поместить 2...3 гранулы цинка, смочить дистиллированной водой, прилить 5...10 капель концентрированной серной кислоты и затем 20...30 капель водного раствора азотнокислого уранила. Пробирку поставить в штатив на (20...30) мин до окончания процесса восстановления $U(6+)$ до $U(4+)$. После этого полученный раствор разлить в четыре пустые пробирки. Написать реакции получения четырехвалентного урана.

Провести реакции взаимодействия U^{4+} со следующими соединениями:

- а) с фторидом аммония;
- б) с щавелевой кислотой,
на полученный осадок подействовать раствором оксалата аммония (приливать по каплям до избытка);
- в) с двузамещенным фосфатом натрия;
- г) с раствором гидроксида натрия.

2. Проверить растворимость закиси-окиси урана в концентрированных кислотах: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , в смеси кислот ($H_2SO_4 + HNO_3$), взятых в соотношении 3:1; в водном растворе соды. В чистые пробирки с помощью шпателя поместить несколько крупинок закиси-окиси урана, прилить примерно по 1 мл соответствующей кислоты и поставить про-

бирки в штатив в той последовательности, в которой приливали кислоты. По окончании выполнения всех реакций вновь возвратиться к данным пробиркам и записать наблюдения.

3. *Получить диуранаты аммония и натрия* из водного раствора азотнокислого уранила действием гидроксидов аммония и натрия. Проверить растворимость полученных диуранатов в HCl , HNO_3 , в водном растворе соды.

4. *Получить оксалат уранила* действием на водный раствор азотнокислого уранила кристаллической щавелевой кислотой (при нагревании на электрической плитке до $(70 - 80)^\circ \text{C}$). Проверить растворимость оксалата уранила в H_2SO_4 , HNO_3 , в растворе щавелевокислого аммония. Последний приливать с избытком.

5. *Реакция азотнокислого уранила с оксалатом аммония.* На водный раствор азотнокислого уранила подействовать раствором оксалата аммония. Последний приливать по каплям до избытка. Наблюдения записать.

6. *Получить гидрофосфат уранила* действием на раствор азотнокислого уранила раствором двузамещенного фосфата натрия. Проверить растворимость фосфата уранила в HCl , HNO_3 .

7. *Получить двойной ацетат уранила и натрия* действием на раствор азотнокислого уранила ацетатом натрия до выпадения осадка. Проверить растворимость двойного ацетата в H_2SO_4 .

8. *Провести реакции* и записать наблюдения взаимодействия водного раствора азотнокислого уранила с:

- а) йодатом калия;
 - б) роданистым калием;
 - в) ферроцианидом калия;
 - г) пероксидом водорода.
- Наблюдения записать.

3.1.2. Реакции с участием тория

1. *Проверить растворимость оксида тория* в концентрированных кислотах: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

2. *Получить гидроксид тория* действием на водный раствор азотнокислого тория водным раствором гидроксида натрия. Проверить растворимость полученного осадка в кислотах и растворе соды.

3. *Получить гидроксид тория* действием на водный раствор азотнокислого тория водным раствором тиосульфата натрия.

4. *Получить фторид тория* из водного раствора азотнокислого тория действием фторида аммония. Проверить растворимость фторида тория в кислотах.

5. *Получить гидрофосфат тория*: на водный раствор азотнокислого тория подействовать двузамещенным фосфатом натрия. Проверить растворимость полученного осадка в кислотах и в растворе соды.

6. *Реакция тория с раствором соды*. На водный раствор азотнокислого тория подействовать раствором соды (раствор добавлять по каплям до избытка). Наблюдения записать. На полученный раствор подействовать разбавленной H_2SO_4 (приливать по каплям). Записать реакции.

7. *Получить оксалат тория* действием щавелевой кислоты на нагретый до $(70 - 80)^\circ\text{C}$ водный раствор азотнокислого тория. Проверить растворимость оксалата тория в H_2SO_4 , HNO_3 .

8. *Реакция раствора тория с оксалатом аммония*. На водный раствор азотнокислого тория подействовать раствором оксалата аммония (приливать по каплям до избытка). Записать реакции. На полученный раствор подействовать разбавленной кислотой H_2SO_4 (приливать по каплям). Записать реакции.

9. *Получить пероксид тория* действием на раствор азотнокислого тория пероксидом водорода. Проверить растворимость в HNO_3 , HCl .

4. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА И ТОРИЯ

4.1. Теоретические основы качественных методов анализа

Для качественного определения урана и тория применяют методы химического, радиометрического, спектрального, а для урана еще и люминесцентного анализа.

Целью качественного определения является быстрое определение, присутствует или нет определенный элемент в данном веществе, или определить из каких элементов состоит вещество.

Рассмотрим характерные реакции ионов урана, т. е., которые, благодаря своей специфичности и наглядности, могут быть использованы для быстрого, качественного обнаружения урана.

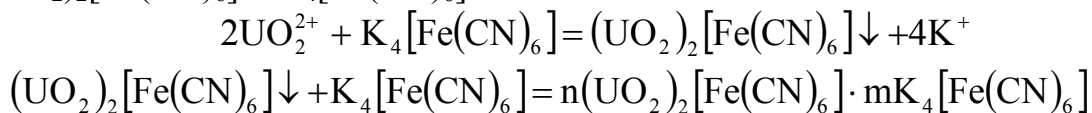
4.1.1. Цветные реакции с неорганическими реагентами

К настоящему времени известно несколько десятков реагентов, пригодных для подобного обнаружения урана. Практически любой водный раствор хорошо растворимой соли уранила имеет характерную желтую или желто-зеленую окраску. Растворы солей четырехвалентного урана имеют зеленый цвет. Для обнаружения урана используют роданид калия KCNS или аммония NH_4CNS , дающие с ураном желтое окрашивание вследствие образования водорастворимых комплексов типа $[\text{UO}_2(\text{CNS})]^+$, $[\text{UO}_2(\text{CNS})_2]$ и $[\text{UO}_2(\text{CNS})_3]^-$. Реакции выполняются в водных растворах и смесях, содержащих ацетон или спирт. Окраска устойчива при кислотности растворов от 0,1 до 2,0 N по соляной или азотной кислоте. Чувствительность метода невысока – от 20 до 40 $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Открытию не мешают Zr^{4+} , Th^{4+} , Sn , Mn , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , и PO_4^{3-} .

Широкое распространение получил метод определения урана с пероксидом водорода H_2O_2 в среде Na_2CO_3 : к небольшому объему исследуемого раствора добавляют раствор карбоната натрия Na_2CO_3 и несколько капель H_2O_2 . В присутствии ионов уранила развивается желтая окраска за счет образования пероксида урана. Чувствительность метода составляет (5...10) $\text{мкг}/\text{мл}$. Мешают определению хром, ванадий, молибден, вольфрам, меньше медь, никель, железо, марганец.

Избирательность реакции может быть несколько повышена, если определение проводить в среде H_2O_2 , NaOH , Na_2CO_3 при пониженной концентрации пероксида водорода или в слабокислой среде при $\text{pH} = 4,5$. Это позволяет снизить влияние хрома, марганца, меди, цинка, кадмия, платины, алюминия.

Весьма чувствительным методом является открытие урана с ферроцианидом калия по красно-бурой окраске образующегося осадка $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или, возможно, двойной комплексной соли $n(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Определение выполняется при $\text{pH} = (4 \dots 5)$. В роли буферного раствора может быть использована формиатная буферная смесь, либо азотная кислота (3...4 капли концентрированной азотной кислоты на 25 мл раствора).

Ванадий и железо не мешают, но многие элементы, а также ацетаты, оксалаты, цитраты, фосфаты и другие комплексообразующие вещества влияют достаточно сильно. Чувствительность метода – 10...20 мкг · U/мл.

В дальнейшем определению мешают примеси, присутствующие в пробе анализируемого материала: железо, медь, никель, титан молибден и др. Большинство мешающих элементов можно отделить в виде сульфидов, действуя на раствор сульфидом аммония. Уран предварительно должен быть переведен в растворимый комплекс $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ карбонатом аммония, в противном случае уран в виде сульфида UO_2S окажется в осадке вместе с сульфидами примесей. Избыток сульфида аммония, либо натрия в фильтрате окисляют пероксидом водорода, затем раствор подкисляют H_2SO_4 для разложения растворимого трикарбонатного комплекса, далее добавляют винную кислоту для связывания в комплекс молибдена и выполняют реакцию с ферроцианидом калия.

4.1.2. Цветные реакции с окрашенными органическими реагентами

Окрашенные органические реагенты, как правило, более чувствительны. Они образуют с ураном сложные внутрикислотные соединения. Применяют арсеназо-I, -II, -III, торон, алюминон, ализарин-S и другие реагенты.

Торон (2-фениларсеназовая кислота – < I – азо – I > – 2 оксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота) предложен для определения четырехвалентного урана. Предварительное восстановление урана проводится в свинцовом редукторе. Для повышения устойчивости комплекса определение проводится в среде 80 % ацетона. Чувствительность метода равна 0,5 мкг $\text{U}^{4+} \cdot \text{мл}^{-1}$. Фосфаты, сульфаты, оксалаты мешают определению и должны быть полностью удалены.

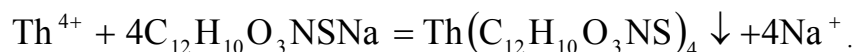
Ализарин-S предложен для определения шестивалентного урана. Реакции выполняются при $\text{pH} = (4 \dots 6,5)$. Чувствительность метода –

около 10 мкг U·мл⁻¹. В ходе определения происходит изменение окраски раствора из розового (реагент) в красно-фиолетовую. Мешают определению железо, медь, алюминий, хром, барий, стронций и другие элементы.

В аналитической практике для качественного обнаружения урана предпочтение отдается методам с образованием окрашенных соединений

Аналитическая химия тория в значительной степени осложнена ассоциированными с ним в природе (редкие земли, иттрий, скандий). Наличие практически одной степени окисления у тория, а так же бесцветность его иона ограничивают число реакций, пригодных для распознавания и определения. Торий не дает характерных сухих реакций, поэтому такого рода определения не эффективны.

Для качественного определения тория предложен ряд реакций основанный на образовании окрашенных соединений тория с органическими реагентами, как, например, алюминоном, хинализарином, ализаринсульфонатом натрия, галловой кислотой, арсеназо и др. Реакция с ализаринсульфонатом натрия протекает по уравнению:



Однако эти реагенты образуют аналогичные окрашенные соединения с редкоземельными элементами, цирконием и частично титаном (Арсеназо – Cr³⁺, U⁶⁺), что подразумевает предварительную очистку солей тория от сопутствующих элементов.

4.1.3. Отделение тория от других элементов

Природными спутниками тория являются Sc, Y, PЗЭ., Ti, Zr, U, Al, Ca, Si, Fe и др.

Отделение тория от указанных элементов, исключая Sc, Y и PЗЭ не представляет особых трудностей. Для этой цели применяются в основном две реакции, обеспечивающие отделение тория практически от всех обычных элементов – осаждение в кислых растворах оксалата и фторида тория.

Оксалат тория осаждается щавелевой кислотой в 0,3...0,5 м солянокислым растворе при нагревании.

Реакция:

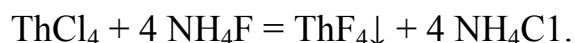
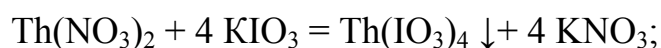


Растворимость оксалатов большинства сопутствующих элементов в кислой среде выше, чем оксалата тория, и поэтому сопутствующие элементы остаются в растворе. Однако в присутствии значительных количеств железа, циркония, урана и фосфора требуется повторное осаждение.

Осаждение тория в виде фторида дает более надежные результаты при отделении его от больших количеств железа, алюминия, циркония, урана. Наиболее полно фторид тория осаждается при введении NH_4F , особенно в присутствии минеральных кислот.

Разделение тория и скандия представляет довольно сложную задачу, вследствие сходства основности их соединений и комплексообразующей способности. Наиболее эффективными методами являются преимущественное осаждение йодата тория в сильно азотнокислой среде, а также осаждение в виде фторида в присутствии большого избытка NH_4F .

Реакции:



Отделение тория от иттрия и элементов редких земель является одной из наиболее трудных проблем аналитической химии тория. Несмотря на многочисленность предложенных методов, до настоящего времени не существует способа, который обеспечил бы достаточно быстрое и эффективное разделение.

Рекомендуемые методы разделения основываются:

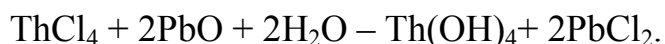
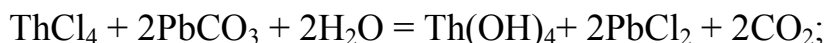
- на различной основности соединений Th, Y и PЗЭ;
- различиях соединений в способности к комплексообразованию;
- различной растворимости определенных типов соединений.

1. Благодаря значительному различию в основности ионов тория ($\text{pH} = 3,5 \dots 3,9$) и ионов иттрия и редких земель ($\text{pH} = 6 \dots 8$), их можно разделить с помощью щелочных осадителей (осаждаются гидроксиды), а также гидrolитическим осаждением тория.

В качестве щелочных осадителей предложены едкие щелочи, аммиак, оксиды и углекислые соли некоторых металлов (Fe, Ni, Ca, Zn, Hg), а также органические соединения (анилин, хинолин, пиридий и др.).

При использовании едких щелочей и аммиака, являющихся сильнощелочными реагентами, осложняется контролирование pH осаждения. Значительно успешнее происходит отделение с помощью менее основных оксидов, гидратов и карбонатов тяжелых металлов. Наиболее полно торий осаждается оксидами и карбонатами цинка и свинца.

Реакции:



При осаждении гидроксида тория соединениями свинца трехвалентные церий, лантан, презиодим, неодим, иттрий, самарий и редкие земли иттриевой группы остаются в растворе. Если в растворе тория присутствуют другие сопутствующие торию элементы, то в данном

случае с торием количественно осаждается цирконий, четырехвалентный церий, трехвалентное железо и самарий, и частично U^{6+} , Ce^{3+} , Al^{3+} .

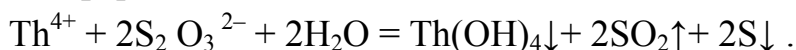
Из органических осадителей наибольшее внимание заслуживает пиридий, позволяющий при $pH = 4,1 \dots 4,2$, отделять торий не только от элементов редких земель, но и от Mn , Ni , Co , Cu , Zn , Cd , образующих растворимые комплексные соединения.

Классическим методом отделения тория от редких земель считается осаждение его при гидролизе растворов, содержащих ион тиосульфата. Торий осаждается тиосульфатом натрия в слабокислом или нейтральном растворе при $80 \dots 90$ °С.

Реакция:

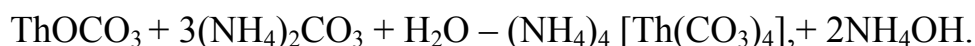


В ионной форме:



Совместно с торием осаждается скандий, цирконий, титан, алюминий. Существенным недостатком тиосульфатного метода является неполнота осаждения тория и необходимость многократного переосаждения осадка для удаления элементов редких земель.

2. Различие способности к комплексообразованию тория и трехвалентных элементов редких земель позволяет осуществлять их разделение, хотя и с недостаточной четкостью. Известны, например, методы, основанные на более высокой растворимости оксалатов или карбонатов тория в щавелевокислом или углекислом аммонии по сравнению с оксалатами редких земель. При растворении оксалата или карбоната тория в $(NH_4)_2C_2O_4$ или $(NH_4)_2CO_3$ образуется устойчивый оксалатный или карбонатный комплекс тория.



Для полноты разделения тория и редких земель оксалатным, карбонатным методами требуется многократное переосаждение.

3. Различная растворимость некоторых соединений тория и редких земель позволяет разделить их путем избирательного осаждения, с последующим растворением осажденного продукта и кристаллизации.

В сильнокислых растворах торий избирательно осаждается в основном в виде простого или двойного йодата $Th(IO_3)_4$ или $KTh(IO_3)_5$ и различных типов фосфатов ThP_2O_7 , $Na_4Th(P_2O_7)_2$.

Элементы редких земель при этом остаются в растворе. При осаждении йодата совместно с торием выделяются йодаты скандия, титана, циркония; при осаждении фосфатов торий отделяется почти от всех

элементов за исключением титана, циркония, гафния, четырехвалентных церия и урана.

Методы, использующие различия в растворимости соединений тория и редких земель, не дают достаточно четкого разделения в слабых и нейтральных растворах, так как в этих условиях различие в растворимости менее заметно. Характерным примером может служить осаждение тория перекисью водорода в присутствии больших количеств азотнокислого аммония. Количественное отделение редких земель, в особенности церия, происходит лишь при многократном повторении операций осаждения тория. Титан, цирконий и четырехвалентный церий осаждаются перекисью водорода совместно с торием.

Так как ториевые соли многих органических кислот значительно менее растворимы, чем соответствующие соли иттрия и редких земель, оказалось возможным избирательно осаждавать торий этими реагентами в слабых растворах. Наиболее эффективными для этой цели считаются себациновая, фениларсоновая и м-нитробензойная кислоты.

Разделение тория и редких земель фракционной кристаллизацией солей весьма длительно и недостаточно полно. Наиболее характерным методом, основанном на этом принципе, является кристаллизация сульфата тория, осуществляемая растворением исходной смеси сульфатов в ледяной воде с последующим нагревом до 20 °С. При этом торий выделяется в осадок в виде восьмиводной сернокислой соли. Чистый сернокислый торий получают при многократной перекристаллизации.

В последние годы для отделения тория от редких земель и урана широко применяются методы экстракции и ионообмена.

Экстракция органическими растворителями дает эффективное отделение тория от редких земель, урана и двухвалентных металлов. В качестве экстрагентов предложены органические растворители, такие как эфир, окись мезитила, метилизобутилкетон, салициловая кислота, 3...5-динитробензойная кислота, 2-метоксибензойная кислота, моно- и диалкилфосфорные кислоты, окись триалкилфосфата, трибутилфосфат, фурфурол и многие другие.

4.2. Лабораторные работы по качественному определению урана и тория

4.2.1. Качественное определение урана

Цель работы

1. Освоить методику качественного определения урана в рудах и концентратах.
2. Определить, присутствует или нет уран в пробах руды.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, концентрированная;
- 2) азотная кислота, концентрированная;
- 3) аммиак, 25%-й раствор;
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в порошке;
- 5) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, насыщенный раствор H_2S в 25%-м растворе NH_4OH ;
- 6) пероксид водорода, 30%-й раствор;
- 7) винная кислота – $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, 50%-й раствор;
- 8) серная кислота, концентрированная;
- 9) раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Ход работы

Навеску руды, содержащей (40... 50) мг U_3O_8 , помещают в фарфоровую чашечку, смачивают двумя-тремя каплями концентрированной HCl и добавляют 1 каплю концентрированной HNO_3 . Тигель ставят на электроплитку, и содержимое выпаривают досуха. Затем в тигель добавляют (7...10) капель воды, (1...2) капли 25%-го раствора аммиака (до щелочной реакции), небольшое количество сухого карбоната аммония и одну каплю сульфида аммония. Содержимое чашечки тщательно перемешивают, нагревают в течение трех минут и отфильтровывают на центрифуге. Фильтрат сливают в фарфоровую чашечку, добавляют 3 капли пероксида водорода и выпаривают почти досуха, затем в чашечку добавляют 1 каплю воды, 1 каплю серной кислоты, 3 капли винной кислоты и тщательно перемешивают. К полученному в чашечке раствору добавляют (1...2) капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление красно-бурого осадка свидетельствует о наличии урана в навеске руды.

В отчете о выполнении качественного определения урана представить все реакции, протекающие по ходу выполнения работы.

4.2.2. Качественное определение тория

Цель работы:

1. Освоить методику качественного определения тория в рудах и концентратах.
2. Определить присутствует или нет торий в пробах руды.

Реактивы:

- 1) серная кислота, концентрированная;
- 2) соляная кислота, концентрированная;
- 3) аммония фторид, кристаллический;
- 4) едкий натр, 40% – ный раствор;
- 5) уксусная кислота, насыщенный раствор;
- 6) натриевая соль ализаринсульфокислоты ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSNa}$), раствор.

Ход работы

К выданной навеске руды в количестве (20...40) мг добавляют 6 капель концентрированной серной кислоты нагревают до удаления последней на электроплитке. При этом вытяжной шкаф должен быть плотно закрыт. Снимают горячую чашку с электроплитки и охлаждают.

В холодную чашку снова приливают 6 капель H_2SO_4 и снова нагревают до удаления серной кислоты. Нагревание ведется до тех пор, пока проба руды в тигле не останется в виде густой массы, смоченной серной кислотой. Фарфоровую чашку охлаждают, массу выщелачивают водой, взятой в количестве 20...30 капель (1...1,5 мл), после чего добавляют 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают до кипения и охлаждают. Охлажденный раствор вместе с осадком переносят в пробирку и отфильтровывают в центрифуге в течение 2...3 минут. Фильтрат из пробирки сливают в чистую хорошо промытую чашку, а к осадку в пробирке добавляют 10 капель дистиллированной воды и снова помещают на центрифугу. Фильтрат объединяют с фильтратом в чашке после первого центрифугирования. Добавляют несколько крупинок фторида аммония – NH_4F и тщательно перемешивают. Образовавшийся осадок отделяют от маточника на центрифуге.

Маточник выливают в «слив», осадок в пробирке обрабатывают 40%-й щелочью – $NaOH$ и при перемешивании стеклянной палочкой переносят в чисто промытую фарфоровую чашечку. Чашечку помещают на электроплитку и нагревают (2...3) минуты, затем охлаждают. Переносят содержимое чаши в пробирку и отфильтровывают на центрифуге. Фильтрат удаляют, осадок в пробирке промывают (10...20) каплями дистиллированной воды и отфильтровывают на центрифуге. Фильтрат вновь удаляют, а содержимое пробирки (осадок) переносят в чистую, промытую фарфоровую чашу и обрабатывают тремя каплями соляной концентрированной кислоты. Выпаривают содержимое чаши на электроплитке досуха, охлаждают. К осадку в чашке добавляют 3 капли дистиллированной воды, 1 каплю насыщенного раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), тщательно перемешивают и добавляют 2 капли раствора натриевой соли ализаринсульфоокислоты $C_{12}H_{10}O_3NSNa$. Появление фиолетово-красной окраски указывает на присутствие тория.

В отчете по данной работе необходимо написать все реакции, в которых участвует торий, и дать заключение о наличии тория в исследуемой пробе.

5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Химические методы количественного анализа основываются на законе постоянства состава, сохранения массы веществ, законе эквивалентов. Последний имеет важное значение для расчетов результатов количественного анализа. Химические методы анализа включают гравиметрические и титриметрические методы (кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое, осадительное титрование). Общим для всех титриметрических методов является способ осуществления реакции, способ фиксирования конца реакции с помощью индикаторов, расчетные формулы для вычисления результатов анализа. Гравиметрией называют метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении массы определяемого компонента (классическое название весовой метод анализа). О содержании определяемого элемента (иона) в исследуемом веществе при весовом анализе судят обычно по весу осадка, полученного после осаждения этого элемента (иона) в виде какого-либо труднорастворимого соединения. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, высушивают, прокаливают и точно взвешивают, получая весовую форму. Массу определяемого компонента M_α рассчитывают по формуле

$$M_\alpha = M_b F \cdot \frac{100}{\alpha} \%$$

M_b – масса прокаленного осадка, в гр.; F – гравиметрический фактор, определяемый по химической формуле гравиметрической формы

$$F_{U/U_3O_8} = \frac{3 \cdot 238}{842}; F_{Th/ThO_2} = \frac{232}{264}$$

α – навеска анализируемого вещества в гр.

Весовой анализ является наиболее точным из химических методов анализа. Однако этот метод имеет так же и весьма крупный недостаток, заключающийся в длительности весовых определений.

Объемный анализ имеет в отношении скорости выполнения огромное преимущество перед весовым анализом. Ускорение определений достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта реакции используют химическую реакцию полученного вещества с другим веществом в растворе, концентрация которого нам известна. Далее измеряют объем точно известного нам реагента, концентрация или как говорят, титр которого нам точно известен.

По своему характеру реакции, используемые в объемном анализе, относятся к различным типам. В соответствии с этим, их можно подразделять на следующие основные методы.

I. Метод нейтрализации. Этот метод основан на взаимодействии кислот и щелочей, т. е. на реакции нейтрализации



При помощи метода нейтрализации определяется количество кислот (алкалометрия) или щелочей (ацидиметрия) в данном растворе.

II. Методы окисления-восстановления, наиболее употребительные из них.

1. Перманганатометрия, использующая реакции окисления, производимые перманганатом калия.

2. Хроматометрия, при которой используются реакции окисления, производимые бихроматом калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

3. Ванадометрия (окисление ионами VO_3^-).

4. Титанометрия (восстановление ионами Ti^{+++})

5. Иодометрия (окисление свободным иодом).

III. Методы осаждения. К данным методам относятся объемные определения, основанные на осаждении определяемого элемента в виде какого-либо труднорастворимого соединения. Лабораторный практикум использует методы окисления-восстановления.

5.1. Лабораторные работы по количественному определению урана и тория

5.1.1. Сущность весовых методов анализа

Цель работы:

1. Освоение методики весового определения урана и тория в водных растворах;

2. Определение количеств урана, тория в анализируемых пробах растворов.

Исходное вещество – водный раствор нитрата уранила, нитрата тория.

Последовательность химических операций:

1. Осаждение урана гидроксидом аммония из раствора нитрата уранила, не содержащего углекислый газ, в присутствии нитрата аммония.

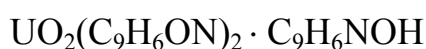
2. Прокалка на воздухе при температуре 900 °С отфильтрованного и высушенного осадка диураната аммония, гидроокиси тория.

Весовые (гравиметрические) методы обычно применяют для определения металлов в их солях, сплавах, оксидах, концентратах и рас-

творах, содержащих металлы в больших количествах. Основным преимуществом весовых методов является высокая точность определения, а недостатком – относительно большие затраты времени на выполнение анализа.

При весовом анализе судят обычно по весу осадка, полученного после осаждения и прокаливания этого элемента в виде какого-либо труднорастворимого соединения.

Весовые методы определения заканчиваются получением весовой формы металла, точно отвечающей химической формуле, и устойчивой при различных операциях (промывание, высушивание, взвешивание). Весовые формы получают путем прокаливания при определенной температуре осадков соединений металлов. Так, при определении урана весовой формой чаще всего является закись-окись урана (U_3O_8), которая получается путем прокаливания при температуре (800...950) °С диурата аммония, пероксида урана (надурановой кислоты), оксалата уранила и др. Кроме U_3O_8 в качестве весовой формы, могут быть твердые остатки состава $V_2O_5 \cdot 2UO_3$, $(UO_2) \cdot P_2O_7$, получающиеся при прокаливании осадков соответственно аммонийуранилванадата и аммонийуранилфосфата, а также высушенный при температуре (110...130) °С осадок оксихинолята (оксината) уранила



Весовой формой для тория является почти всегда его оксид. Оксид тория получают путем прокаливания при температуре (950...1000) °С гидроксида, пероксида, оксалата тория. К числу соединений, которые могут быть прокалены до диоксида тория и использованы для его весового определения, относится также ряд органических соединений тория, как, например оксихинолят, купферонат, М-нитробензоат, салицилат, осаждающиеся в слабокислой или нейтральной среде.

Помимо диоксида тория в качестве конечной весовой формы в отдельных случаях могут быть использованы соединения тория, имеющие постоянный состав. К ним относятся: двойной йодат тория и калия $4Th(IO_3)_4 \cdot KIO_3 \cdot 18H_2O$, содержащий 21,7 % тория, оксихинолят тория $Th(C_9H_6NO)_4 \cdot C_9H_6NOH$, содержащий 24,3 %, а также бензосульфат $Th(C_6H_5SO_2)_4$, содержащий 29,13 % тория. Благодаря сравнительно большой молекулярной массе приведенных соединений можно определять весовыми методами небольшие количества тория.

О содержании определяемого элемента в исследуемом веществе при весовом анализе судят обычно по весу осадка, полученного после осаждения этого элемента в виде какого-либо труднорастворимого соединения. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно про-

мывают, высушивают, прокаливают и точно взвешивают, получая весовую форму. Массу определяемого компонента $M\alpha$ рассчитывают по формуле

$$M\alpha = M_b F \cdot \frac{100}{a} \%$$

M_b – масса прокаленного осадка, в гр.; F – гравиметрический фактор, определяемый по химической формуле

$$F_{U/U_3O_8} = \frac{3 \cdot 238}{842}; \quad F_{Th/ThO_2} = \frac{232}{264}$$

α – навеска анализируемого вещества в гр.

5.1.2. Весовое определение урана

Реактивы:

1. Азотная кислота, концентрированная;
2. Нитрат аммония, сухой (или 5 %-й раствор нитрата аммония);
3. Нитрат аммония, 2%-й раствор;
4. Гидроксид аммония, 5%-й раствор.

Ход работы

Анализируемую пробу раствора азотнокислого уранила подкисляют концентрированной азотной кислотой (3...4) капли и кипятят на электроплитке для удаления углекислого газа. Затем на каждые 100 мл раствора добавляют по (10...15) г сухого нитрата аммония (или 5 мл 5 %-го раствора нитрата аммония) и при перемешивании постепенно добавляют 5%-й раствор гидроксида аммония до отчетливого запаха аммиака, нагревают до кипения и кипятят не менее 5 минут для перехода осадка в легкофильтрующуюся крупнозернистую форму. После окончания кипячения раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют еще небольшое количество раствора гидроксида аммония, дают осадку немного укрупниться и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Осадок промывают 2%-м раствором нитрата аммония (5...6 мл). Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают в муфельной печи при температуре (900...950) °С в течение (1...1,5) часа. После этого тигель извлекают из печи, охлаждают, взвешивают, определяя вес закиси-окиси урана.

В выводе к работе необходимо указать какое количество урана было в анализируемой пробе раствора.

5.1.3. Весовое определение тория

Реактивы:

1. Гидроксид аммония, 5%-й раствор.
2. Азотнокислый аммоний, 5%-й раствор.
3. Гидроксид аммония, 25%-й раствор (аммиак).

Ход работы

Анализируемый раствор азотнокислого тория наливают в стакан емкостью 100 мл. Туда же приливают при перемешивании 5 мл 5%-го раствора гидроксида аммония до появления отчетливого запаха аммиака. Раствор нагревают на электроплитке до кипения и кипятят не менее 5 минут до полной коагуляции осадка. Осадок переходит в легкофильтрующуюся крупнозернистую форму. После окончания кипячения раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют еще небольшое количество гидроксида аммония. Затем осадку дают осесть и фильтруют, декантируя раствор на бумажный фильтр «белая лента». Осадок на фильтре промывают 5%-м раствором нитрата аммония, к которому добавляют несколько капель аммиака. Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, сушат, прокаливают при температуре (900...950) °С в муфельной печи в течение 1,5 часа, охлаждают и взвешивают. По весу оксида тория рассчитывают содержание тория в анализируемой пробе раствора.

5.2. Объемные методы определения урана и тория в твердых материалах и растворах

Цель работы.

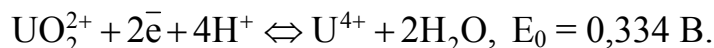
1. Освоить методику оксидиметрического определения урана.
2. Определить содержание урана, тория в пробе раствора, в твердой навеске.

5.2.1. Характеристика объемных методов определения урана

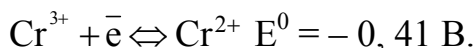
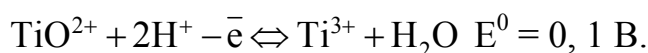
Объемные методы определения урана, получившие наибольшее распространение в аналитической практике, основаны главным образом на реакциях его восстановления и окисления. Уран в водных растворах может существовать в следующих состояниях: U(III), U(IV), U(V), U(VI), причем соединения U(III) и U(V) в водных растворах очень неустойчивы: U(III) окисляется кислородом воздуха, U(V) диспропорционирует на U(IV) и U(VI). Валентные состояния U(IV) и U(VI) достаточно устойчивые, что позволяет широко использовать окислительно-восстановительные свойства этой системы для количественных определений элемента.

Редуктометрические методы, основанные на прямом титровании U(VI) растворами восстановителей, широкого практического использования не находят из-за сложности приготовления и хранения титрованных растворов восстановителей (чаще солей хрома (II) и титана (III)).

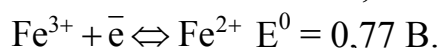
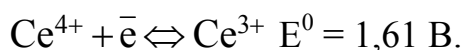
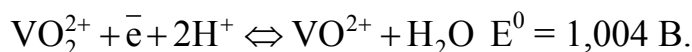
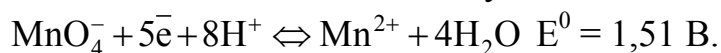
В аналитической практике чаще используют оксидиметрические методы, основанные на окислении U(IV) до U(VI). Перед проведением оксидиметрического титрования U(VI) восстанавливают до U(IV). Нормальный окислительно-восстановительный потенциал для реакции:



Наиболее часто уран (VI) восстанавливают в сернокислых растворах металлами (кадмий, цинк, висмут), жидкими амальгамами цинка, кадмия и висмута, растворами солей титана (III) и хрома (II). Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы указанных восстановителей следующие:



В качестве окислителей при титровании U(IV) в кислых растворах наиболее часто применяют перманганат и бихромат калия, соли ванадия (V), церия (IV) и железа (III). Их нормальные окислительно-восстановительные потенциалы имеют следующие величины:



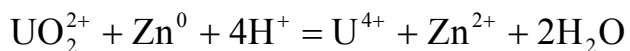
5.2.2. Перманганатометрическое определение урана в водном растворе

Цель работы – определение количества урана, содержащегося в растворе путем титрования раствора $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ раствором перманганата калия.

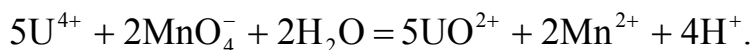
Исходное соединение урана – водный раствор нитрата уранила.

Последовательность химических операций:

1. Перевод нитрата уранила в сульфат;
2. Восстановление сульфата уранила цинком в сернокислой среде до сульфата урана:



3. Титрование сульфата урана перманганатом калия:



Реактивы:

1. Серная кислота концентрированная, уд. вес = 1,8 г/см³;
2. Цинк гранулированный;
3. 0,1 N раствор перманганата калия.

Ход работы

1. К выданному раствору нитрата уранила – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (раствор в фарфоровой чаше) добавить 3 мл концентрированной серной кислоты – H_2SO_4 (в вытяжном шкафу!) и поставить на электроплитку. Выпаривать до интенсивного появления белых паров SO_3 .

2. Раствор снять с электроплитки, охладить до комнатной температуры.

3. Разбавить дистиллированной водой (30 мл). Воду приливать только к холодному раствору и перенести разбавленный раствор из фарфоровой чаши в коническую колбу с цинком – (10...15 гранул). Чашу дважды ополоснуть дистиллированной водой в объеме 30 мл. Промывные воды вылить в ту же коническую колбу. Колбу закрыть резиновой пробкой и поставить на механический встряхиватель. Восстановление вести не менее 25 минут.

4. После восстановления на механическом встряхивателе раствор из колбы с цинком осторожно перелить в другую коническую колбу. Колбу с цинком дважды промыть дистиллированной водой (30 мл) и промывные воды присоединить к основному раствору.

5. Раствор готов для титрования. Титровать 0,1 N раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски раствора.

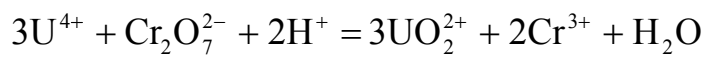
По окончании работы написать в молекулярной форме все реакции, в которых участвует уран, и провести расчет количества урана, содержащегося в растворе по закону действующих масс на основе уравнения реакции титрования сульфата урана раствором перманганата калия. В выводе о проделанной работе указать определяемое количество урана в полученном растворе.

5.2.3. Титано-ферроиновый метод определения урана в закиси-окиси, диоксиде, тетрафториде, диацетате

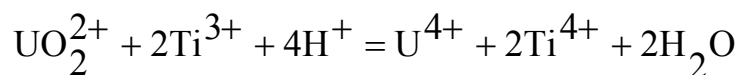
Данный метод позволяет определить в твердой пробе четырехвалентный уран и общее количество урана, т. к. при растворении в фосфорной кислоте уран переходит в раствор, не меняя валентности:



Определение U^{4+} проводят титрованием бихроматом калия по реакции:

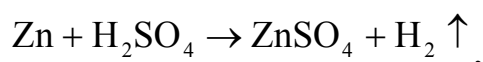


Общее содержание урана в растворе определяют путем первоначального восстановления шестивалентного урана (UO_2^{2+}) титаном (III) по реакции:

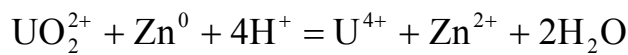


с последующим титрованием бихроматом калия. Перед титрованием избыток треххлористого титана разрушается действием солянокислого гидроксилamina, который при комнатной температуре не окисляет уран (IV) и не мешает его титрованию бихроматом калия в присутствии ферроина в качестве индикатора.

В качестве восстановителя также может быть использован водород полученный по реакции:



Что позволяет эффективно восстановить уран.



Реактивы:

1. Ортофосфорная кислота, 80...85%-я, $\rho = 1,63...1,69$.
2. Серная кислота, разбавленная 1: 2;
3. Соляная кислота, разбавленная 1:1;
4. Ферроин, 0,4%-й водный раствор – индикатор;
5. Титан треххлористый, 5%-й раствор. Продажный препарат «15» разбавляют в 6 N HCl в отношении 1:2;
6. Гидроксилamin солянокислый ($NH_2OH \cdot HCl$), 10%-й водный раствор;
7. Бихромат калия 0,05N.

Ход анализа

1. Навеску анализируемого материала, содержащего уран, растворяют в стакане емкостью 100 мл в 20 мл ортофосфорной кислоты, ставят нагревать на электроплитку на 10...15 минут.

2. Полученный после нагревания прозрачный раствор охлаждают до комнатной температуры (в вытяжном шкафу!) и переливают в мерную колбу на 100 мл. Стакан, где находился раствор, ополаскивают серной кислотой концентрацией 1 : 2, также сливают в колбу на 100 мл,

полученный раствор доводят до метки той же кислотой. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

3. Из мерной колбы отбирают аликвоту в 25 мл раствора (с помощью мерного цилиндра!), которую переносят в мерную чистую коническую колбу (колба №1) емкостью 250 мл.

4. Такой же объем раствора (25 мл) отбирают в другую мерную коническую колбу на 250 мл (колба № 2). В этой колбе проводят определение общего содержания урана. Для этого предварительно уран восстанавливают до четырехвалентного путем добавления к пробе 1...2 мл 5%-го раствора титана треххлористого. Раствору дают постоять 5 минут, после чего добавляют 1 мл 10%-го раствора гидроксилamina – $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и оставляют раствор на 15 минут.

5. В это время возвращаются к пробе (колба № 1), где определяют содержание четырехвалентного урана. К раствору в колбе добавляют 15 мл серной кислоты концентрацией 1 : 2 и 2 капли раствора ферроина- $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4$. Раствор титруют 0,05 N раствором бихромата калия – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до перехода окраски в зеленую.

6. Далее определяют содержание урана в колбе № 2. Раствор доводят до общего объема 100 мл серной кислотой, концентрацией 1:2, прибавляют 2 капли раствора ферроина $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4$ и титруют 0,05 N раствором бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

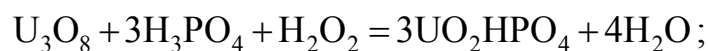
Расчет количества урана в анализируемой пробе раствора проводят по реакции титрования урана бихроматом калия.

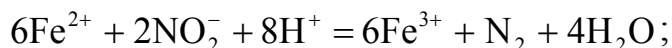
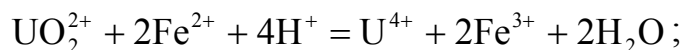
В отчете по данной работе написать в молекулярной форме все реакции, в которых участвует уран, привести расчет количества урана (IV) и урана общего. В выводе о проделанной работе указать количество урана, содержащегося в навеске исследуемого материала.

5.2.4. Ферро-фосфатно-ванадатный метод определения урана в рудах, концентратах

Метод включает разложение навески материала в фосфорной кислоте с добавкой окислителя, восстановление урана (VI) в фосфорнокислой среде, окисление избытка соли Мора и восстановление примесей (Fe, As, W, V, Mo, Sn, Cu, Mn и др.) нитритом натрия, избыток которого разрушается мочевиной. Уран (IV) титруют ванадатом аммония в присутствии индикатора – дифениламинсульфоната натрия.

Реакции:





Реактивы:

- ортофосфорная кислота уд. вес 1,6 г/см³;
- перекись водорода, 30%-й раствор;
- соль мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10%-й раствор в 0,5 N H_2SO_4 ;
- мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 30%-й раствор;
- нитрит натрия, NaNO_2 , 5%-й раствор;
- индикатор – дифениламинсульфонат натрия;
- ванадат аммония, NH_4VO_3 , 0,0168 N раствор.

Ход работы

1. Навеску 0,15...1,0 г материала, содержащего U_3O_8 , помещают в коническую колбу на 250 мл. Смачивают небольшим количеством дистиллированной воды (2...3 мл), приливают 15 мл фосфорной кислоты, 2...3 мл перекиси водорода – H_2O_2 30%. Содержимое колбы тщательно перемешивают для полного распределения материала по всему объему.

2. Ставят пробу нагревать на электроплитку до полного прекращения газовой выделения и кипятят после этого еще 5...6 минут.

3. Колбу снимают с электроплитки. К раствору добавляют 2...3 мл 10%-го раствора соли Мора – $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Охлаждают до 10...20° С.

4. В вытяжном шкафу к раствору приливают из мерного цилиндра 5 мл 5%-го раствора нитрита натрия – NaNO_2 . Раствор тщательно перемешивают до полного исчезновения коричневой окраски и продолжают взбалтывать еще 5...10 сек. (можно воспользоваться встряхивателем).

5. Приливают 10 мл 30%-го раствора мочевины – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Раствор тщательно взбалтывают до прекращения бурного выделения газа.

6. Раствор титруют ванадатом аммония – NH_4VO_3 в присутствии 5...6 капель индикатора – дифениламинсульфоната натрия до появления устойчивой фиолетовой окраски.

Вычисляют содержание урана по уравнению реакции титрования урана (IV).

В отчете о проделанной работе написать в молекулярной форме все реакции, в которых участвует уран, привести расчеты и указать в выводе количество урана, содержащегося в исходной навеске материала.

5.2.5. Объемное определение тория в твердых материалах и растворах

I. Цель работы

1. Освоить основные методы вскрытия твердых материалов, отделение от примесей и химические методы определения тория в растворах.

2. Определить содержание тория в породах и в растворах.

Метод применим для определения тория в любых силикатных породах, содержащих большое количество циркония, титана и редкоземельных элементов.

Метод основан на сорбировании ионов тория и сопутствующих элементов сильноосновным катионом КУ-2 в H^+ – форме. Титан десорбируют 1N, а редкоземельные элементы – 2N растворами соляной кислоты, цирконий – 0,5% – ым раствором щавелевой кислоты и, наконец, торий – насыщенным раствором оксалата аммония. В фильтрате торий определяют весовым методом.

Реактивы:

- кислый сернокислый калий ($KHSO_4$), кристаллический;
- соляная кислота, разбавленная 1:1; 1N и 2N растворы;
- водный раствор аммиака, 1N и 25% растворы;
- щавелевая кислота, 0,1N раствор;
- оксалат аммония, насыщенный раствор;
- азотная кислота, концентрированная;
- катионит КУ – 2 в H^+ – форме.

Ход работы

Навеску исследуемого твердого материала (1...2 гр.) помещают в тигель. Туда же вносят 3...3,5 гр. кристаллического кислого сернокислого калия. Тигель помещают в муфельную печь на 20...30 минут ($t = 600...700\text{ }^\circ\text{C}$). Затем тигель охлаждают, помещают в стакан емкостью 250...300 мл, заливают 100 мл воды и нагревают в течение 10...15 минут. Тигель вынимают, ополаскивают водой и промывные воды присоединяют к основному раствору.

Неразложившиеся минералы и кварцевый песок, находящиеся в растворе, отфильтровывают, промывают на фильтре водой и отбрасывают. Промывные воды присоединяют к основному раствору.

К полученному раствору прибавляют при перемешивании 25% раствор аммиака до появления сильного запаха. Осадок гидроксидов

отделяют на фильтре «белая лента», промывают 5–6 раз 1N раствором аммиака. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Осадок гидроксидов растворяют на фильтре в 30...40 мл 1N раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и пропускают его со скоростью 5...6 капель в минуту через хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2. Ионит промывают 20 мл 2N раствором соляной кислоты, 7 мл щавелевой кислоты и элюат отбрасывают.

Затем через колонку пропускают 20 мл раствора оксалата аммония, элюат собирают в фарфоровую чашу, упаривают досуха,

прибавляют 5 мл азотной кислоты и упаривают до объема 1...2 мл. После охлаждения в чашу приливают 10 мл воды, тщательно перемешивают и полученный раствор переносят в стакан емкостью 230...300 мл. Фарфоровую чашу промывают водой, промывные воды присоединяют к основному раствору.

Содержание тория в растворе определяют весовым методом. Сущность весового метода заключается в осаждении тория из раствора в виде гидроксида тория с последующей прокалкой ее до весовой формы – ThO_2 .

К анализируемому раствору $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ приливают 5 мл 5%-го раствора азотнокислого аммония и 25% раствора NH_4OH до появления отчетливого запаха аммиака. Раствор осторожно нагревают до полной коагуляции осадка. Осадку дают осесть и фильтруют на бумажном фильтре «белая лента». Осадок на фильтре промывают 5%-м раствором NH_4NO_3 , к которому добавлено несколько капель раствора аммиака. Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, сушат, прокалывают при 700 – 900 °С и взвешивают. По весу ThO_2 рассчитывают содержание тория в исходной навеске твердого материала.

5.2.5. Объемное определение тория и отделение его от редких земель

Принцип метода:

Раствор, представляющий собой смесь солей тория и редких земель, доводят дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. Переносят этот раствор в стакан и осаждают щавелевой кислотой оксалаты тория и редких земель. Переводят оксалаты тория и редких земель в нитраты и осаждением йодата тория отделяют торий от редких земель. Йодат тория переводят вновь в оксалат, который растворяют в H_2SO_4 и выделившийся ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ титруют перманганатом калия.

Реактивы:

1. Азотнокислый торий 0,1N;
2. Щавелевая кислота, насыщенный раствор (~10%);

3. Щавелевая кислота 1 %;
4. Соляная кислота 1:1;
5. Едкий натр 40%;
6. Азотная кислота концентрированная;
7. Перекись водорода 30%;
8. Йодатный раствор №1 ($KIO_3 + HNO_3 + H_2O$);
9. Йодатный раствор №2 ($KIO_3 + HNO_3 + H_2O$);
10. Азотная кислота 1 : 2;
11. Водный раствор аммиака 10%, 25%;
12. Серная кислота 15%;
13. Перманганат калия 0, 1 N.

Ход анализа

Полученный объем раствора, представляющий собой смесь солей тория и редких земель, доводят дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. Переносат этот раствор в огнеупорный стакан и нагревают на электроплитке до кипения. Параллельно нагревают в другом огнеупорном стакане раствор насыщенной щавелевой кислоты. Снимают растворы с электроплитки и к горячему раствору азотнокислого тория при перемешивании медленно добавляют горячий раствор щавелевой кислоты до полного осаждения тория и редких земель (появление осадка белого цвета) и, кроме того, добавляют избыток – 20 мл $H_2C_2O_4$.

Нагревая 1...2 часа на водяной бане, укрупняют осадок и затем отфильтровывают его через плотный фильтр («синяя лента») с помощью водоструйного насоса. Осадок промывают 3–4 раза на фильтре 1%-м раствором щавелевой кислоты. Промытый осадок оксалатов тория и редких земель смывают с фильтра горячей соляной кислотой (1:1) в фарфоровой чаше (под вытяжкой). Фильтр удаляют, а из полученного солянокислого раствора осаждают при нагревании, но не кипячении, гидроксиды тория и редких земель 40%-м раствором едкого натра до щелочной реакции. Осадок коагулируют, отфильтровывают («синяя лента») и промывают на фильтре горячей дистиллированной водой с добавлением 3 капель водного раствора аммиака. Затем осадок растворяют в 25 мл азотной кислоты (концентрированная) в фарфоровой чаше (в вытяжном шкафу). Фильтр удаляют, раствор переносят в мерный стакан на 100 мл и доводим до метки дистиллированной водой. Раствор охлаждают и для отделения редких земель от тория к раствору добавляют несколько капель перекиси водорода (30%) и йодатный раствор № 1 до полного осаждения.

В растворе остаются редкие земли, которые сохраняют для определения суммы редких земель. Осадок йодата тория перемешивают, дают отстояться и затем отфильтровывают. Осадок промывают 5–6 раз йодатным раствором №2. Фильтр с промытым осадком помещают в фарфоровую чашу и смывают разбавленной азотной кислотой (1:2). Обрабатывают 10%-м раствором аммиака до щелочной реакции. Йодат тория переходит в гидроксид тория. Гидроксид тория отфильтровывают на фильтре «белая лента», промывают горячей водой до удаления NH_3 и растворяют в 15 мл соляной кислоты. Фильтр удаляют. Переносят раствор в огнеупорный стакан на 500 мл и разбавляют водой до 4%-й концентрации по объему HCl . Раствор нагревают до кипения, приливают насыщенный горячий раствор щавелевой кислоты до получения осадка. Осадок укрупняют, отфильтровывают на фильтре и промывают тщательно дистиллированной водой от избытка щавелевой кислоты.

Нагревают в огнеупорном стакане ~ 25 мл серной кислоты (15%) и с помощью этой кислоты смывают осадок с фильтра. Фильтр удаляют, а раствор переносят в коническую колбу на 250 мл и нагревают до 60...70 °С. Оттитровывают щавелевую кислоту 0,1N раствором перманганата калия до появления не исчезающего розового окрашивания. Вычисляют содержание тория по уравнения реакции.

В отчете о проделанной работе написать в молекулярной форме все реакции, в которых участвует торий, провести расчеты и указать в выводе количество тория, содержащегося в исходной задаче.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

При выполнении лабораторных работ в учебных лабораториях необходимо соблюдать режим труда и отдыха.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю.

II. В учебных лабораторных помещениях нужно соблюдать следующие правила:

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.
2. Строго выполнять требования инструкции по работе с радиоактивными веществами и с агрессивными химическими веществами.
3. Отработанные радиоактивные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.
4. Для отбора всех видов растворов (радиоактивные, кислоты, щелочи и др.) необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально отведенную для этого мерную посуду.
5. Пользоваться плиткой только с закрытой спиралью.
6. Категорически запрещается выбрасывать в раковину несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а так же сильные яды.
7. Категорически запрещается пользоваться реактивами без этикеток или сомнительными.
8. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить в вытяжных шкафах. Сушильные и муфельные печи обязательно устанавливать под тягой.
9. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо обращаться очень аккуратно. Пролитые реактивы следует немедленно и тщательно убрать.
10. Категорически запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок, спиртовок или электрических приборов.
11. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины.
12. Запрещается курить, принимать пищу.
13. Работать в лаборатории одному не положено.

14. К работе с приборами допускаются лица, изучившие инструкцию и паспорт на прибор, действующие правила эксплуатации и правила работы с химическими растворами.

15. Запрещается вскрывать приборы, работать на неисправном оборудовании, оставлять приборы включенными без присмотра.

16. Шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения в учебных химических лабораториях нельзя.

17. При выполнении работ с использованием химических реактивов необходимо соблюдать правила личной гигиены. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки, лицо с моющими средствами. Лица, нарушающие данные требования, несут дисциплинарную и административную ответственность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ





1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Изд-во «Химия», 1971.
2. Марков В.К., Верный Е.А. и другие. Уран, методы его определения. – М.: Атомиздат, 1964.
3. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я. и др. Справочник химика аналитика. – М.: «Металлургия», 1976.
4. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов «Химия» М, 1982 г.
5. Посыпайко В.И., Козырева Н.А, Логачева Ю.П. Химические методы анализа. – М.: «Высшая школа», 1989.
6. Надеинский Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. – М.: Государственное издательство «Советская наука», 1956.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Госхимиздат, 1954.
8. Касицкая Л.В., Горленко Н.П., Водянкин А.Ю., Лукашевич О.Д.. Аналитическая химия. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2001.
9. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе «Металлургия» М.1977 г.
10. Каплан Г.Е., Успенская Т.А. и др. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. – М.: Изд-во Госкомитета по использованию атомной энергии, 1960.
11. Бекман И.Н. Уран: учебное пособие. – М., 2009.
12. Аналитическая химия тория. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1959.
13. Аналитическая химия тория. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1959.
14. Палея Н.Н. Аналитическая химия урана и тория. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1959.
15. Актиниды пер.с англ.под редакцией Г. Сиборга и Дж. Каца. – М.: Ил, 1955.
16. Соборг Г. Кац Дж «Химия актинидных элементов» / пер. с англ. под редакцией Яковлева Г.Н. – М.: Изд-во Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1960.
17. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана»: учебник для вузов. – М: Атомиздат, 1977.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРИБОРЫ И ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ

Лабораторная работа	Название прибора	Характеристики										
Качественное определение урана и тория	 <p>Центрифуги мини Liston</p>	Скорость от 500 до 2700 об./мин (1350 g), шаг 100 об.-1; • плавный разгон и торможение; • таймер 1...99 мин; • функция запоминания последнего выбранного режима; • встроенный датчик дисбаланса и экстренный электронный тормоз; • автоматическая блокировка крышки; • металлический корпус с эпоксиполиэфирным порошковым покрытием; • бакет-роторы по выбору 20x10-15 мл или 24x10 мл; • габариты (ШxГxВ), мм: 420x475x250; • вес без ротора, кг: 18.										
Весовое определение урана и тория	 <p>Лабораторные весы VCL-200/1</p>	Лабораторные весы VCL-200/1 торговой марки Невские весы предназначены для статических измерений массы различных веществ и материалов. Весы лабораторные VCL могут применяться на предприятиях и в научно – производственных лабораториях различных отраслей промышленности. <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">Диапазон рабочих температур</td> <td style="width: 40%;">+10 °С ~ +40°С</td> </tr> <tr> <td>Платформа весов</td> <td>нержавеющей стали</td> </tr> <tr> <td>Масса весов</td> <td>6,7 кг</td> </tr> <tr> <td>Режим взвешивания</td> <td>Счетный Процентный</td> </tr> </table> Возможность взвешивания под весами Жидкокристаллический дисплей с подсветкой <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">Единицы взвешивания</td> <td style="width: 40%;">(г, мг, карат, унция, фунт, грам – всего 10 единиц)</td> </tr> </table>	Диапазон рабочих температур	+10 °С ~ +40°С	Платформа весов	нержавеющей стали	Масса весов	6,7 кг	Режим взвешивания	Счетный Процентный	Единицы взвешивания	(г, мг, карат, унция, фунт, грам – всего 10 единиц)
Диапазон рабочих температур	+10 °С ~ +40°С											
Платформа весов	нержавеющей стали											
Масса весов	6,7 кг											
Режим взвешивания	Счетный Процентный											
Единицы взвешивания	(г, мг, карат, унция, фунт, грам – всего 10 единиц)											

<p>Весовое определение урана и тория</p>	 <p>Лабораторная камерная печь VMK</p>	<p>Муфельные печи, предназначены для проведения нагрева, обжига, прокали и других термических процессов.</p> <p>Существуют низкотемпературные модификации данной серии с максимальной температурой до 1200⁰С, а также модификации для работы в контролируемой атмосфере.</p>
<p>Весовое определение урана и тория</p>	 <p>Печь муфельная ЭКПС</p>	<p>Изготовлены из мулитокремнеземистого огнеупорного рулонного волокна (МКРВ) со встроенными нагревателями для электропечей до 1100 °С; с открытыми нагревателями для высокотемпературных электропечей до 1300 °С.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Цифровая индикация задаваемой и текущей температур. • Быстрый разогрев до заданной температуры. • Равномерное распределение температуры по рабочей камере. • Автоматическое отключение нагревателей при открывании двери, а также при достижении в рабочей камере температуры аварийной величины или обрыве цепи термодары. • Возможно подключение к ПК (интерфейс RS232). <p>Объём, л 50 Максимальная температура, °С 1100 Размеры рабочей камеры, см 35,0x42,0x35,0 Время разогрева до макс. темп., мин 90 Вес нетто, кг 70</p>
<p>Объёмные методы определения урана и тория</p>	 <p>Титратор Titrette, 25 мл, с предохранительным клапаном</p>	<p>Точность ± R% макс. объём 0,07 Коэффициент вариации < ± % CV макс. объём 0,025 Плавная работа</p> <ul style="list-style-type: none"> • Для чувствительного, капельного титрования <p>Компактная конструкция</p> <ul style="list-style-type: none"> • Легкая и устойчивая <p>Простое управление</p> <ul style="list-style-type: none"> • Отсутствует переключение "наполнение" и "титрование" <p>Простое обслуживание</p> <ul style="list-style-type: none"> • Чистка и замена частей в лаборатории

<p>Объёмные методы определения урана и тория</p>	 <p>Автоматический универсальный титратор Mettler Toledo DL28</p>	<p>DL28, универсальный автоматический титратор для простых рутинных анализов, Mettler Toledo</p> <p>Предназначен для титрования до конечной точки и до точки эквивалентности;</p> <ul style="list-style-type: none"> • Применение в различных областях и автоматизация простых рутинных анализов; • Возможность изменения контрольных параметров методов для адаптации к различным анализируемым средам и образцам; • Виды титрования: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, argentометрия, комплексометрия, вольтамперометрия и др.; • Возможность выполнения серии экспериментов с использованием одного и того же метода
<p>Объёмные методы определения урана и тория</p>	 <p>Баня водяная Biosan</p>	<p>Объём – 8л</p> <p>Внутренняя и внешняя (опция) циркуляция.</p> <p>Диапазон регулирования температуры 30... 100 °С.</p> <p>Ванна из н/ж стали.</p> <p>Габариты, ШхДхВ, см – 28х39х27.</p> <p>Внутренние размеры ванны, ШхДхГ, см – 24х18х14.</p> <p>Масса – 8 кг.</p>
<p>Объёмные методы определения урана и тория</p>	 <p>Баня водяная Biosan WB-4MS</p>	<p>Объём, л – 4.</p> <p>Ванна изготовлена из нержавеющей стали, корпус бани – пластиковый. Внутренняя циркуляция. Диапазон температур от 30 до 100 °С. Стабилизация температуры до 0,1 °С за счет встроенной магнитной мешалки (диапазон оборотов 300...1000 об/мин). ЖК дисплей.</p> <p>Габариты, ШхДхВ, см – 35х17,5х25.</p> <p>Масса нетто, кг – 3,6.</p>
<p>Объёмные методы определения урана</p>	 <p>Лабораторный шейкер S-4 Elmi</p>	<p>Лабораторный шейкер S-4 Elmi предназначен для перемешивания жидкости в лабораторной посуде с помощью качания платформы шейкера в вертикальной плоскости.</p> <p>Предназначен для встряхивания жидкости в колбах и пробирках с целью её механического перемешивания.</p>



Тигель фарфоровый низкий



Тигель фарфоровый высокий



Набор высоких тиглей



Набор низких тиглей

Применение тиглей

Тигли разных форм, размеров и из различных материалов применяются:

Металлургия: плавление, обжиг, сжигание, разливка металлов, флюсов, рудных концентратов.





Лабораторная техника: растворение, сжигание, плавление, взвешивание и др.

Химическая промышленность: растворение, сжигание, плавление, гомогенизация и др.

Для производства тиглей в различных областях применения, применяются следующие материалы:

Цирконий, платина	инертные тигли для лабораторий. Metallургия, металлообработка, химическая промышленность
Огнеупорные материалы общего назначения	плавление и розлив черных металлов, флюсов
Оксидные огнеупорные материалы	корунд, оксид циркония, оксид хрома, оксид церия, оксид иттрия и др.
Графит	розлив цветных металлов
Сталь, чугун	для работы с неагрессивными материалами, плавление легкоплавких металлов (свинец, олово, цинк, кадмий, амальгамы, щелочные металлы, сурьма, галлий, индий, таллий, висмут
Кварц	плавленый и спеченный кварц
Базальт	плавленый базальт
Тантал	металлургия лантаноидов.
Платина	точные химические работы, операции с плавиковой кислотой и др.
Золото	особо точные хим. работы.
Серебро	работа с расплавами щелочей.
Никель	работа с расплавами щелочей.
Иридий	особо точные лабораторные работы, выращивание драгоценных камней
Родий	измерение констант, выращивание драгоценных камней
Молибден:	выращивание монокристаллов драгоценных камней и др.
Ниобий	работа с агрессивными кислотами и расплавами лантаноидов
Вольфрам	работа в области сверхвысоких температур

<p>Весовое определение урана и тория</p>		<p>Тигель фарфоровый низкий (50 мл), Предназначен для нагрева, высушивания, сжигания, обжига или плавления различных материалов.</p> <table border="1" data-bbox="767 360 1362 577"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объем</td> <td>50 мл</td> </tr> <tr> <td>Толщина стенки</td> <td>3 мм</td> </tr> <tr> <td>Высота</td> <td>40 мм</td> </tr> <tr> <td>Масса</td> <td>50 г</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объем	50 мл	Толщина стенки	3 мм	Высота	40 мм	Масса	50 г
Технические данные												
Объем	50 мл											
Толщина стенки	3 мм											
Высота	40 мм											
Масса	50 г											
<p>Объемное определение урана и тория</p>	 <p>Воронка фильтровальная (Шотта)</p>	<p>Применяется для переливания жидкостей и фильтрации</p> <table border="1" data-bbox="767 667 1362 936"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Диаметр фильтра</td> <td>40 мм</td> </tr> <tr> <td>Размер пор</td> <td>40...100мкм</td> </tr> <tr> <td>Объем над фильтром</td> <td>не менее 45 мл</td> </tr> <tr> <td>Габариты</td> <td>50x140 мм</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Диаметр фильтра	40 мм	Размер пор	40...100мкм	Объем над фильтром	не менее 45 мл	Габариты	50x140 мм
Технические данные												
Диаметр фильтра	40 мм											
Размер пор	40...100мкм											
Объем над фильтром	не менее 45 мл											
Габариты	50x140 мм											
<p>Все лабораторные пробирки</p>	 <p>Пробирка химическая</p>	<p>Предназначены для проведения простых химических операций и других лабораторных работ.</p> <table border="1" data-bbox="767 1196 1362 1346"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объем</td> <td>13 мл</td> </tr> <tr> <td>Габариты</td> <td>Ø14x120 мм</td> </tr> <tr> <td>Масса</td> <td>13 г</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объем	13 мл	Габариты	Ø14x120 мм	Масса	13 г		
Технические данные												
Объем	13 мл											
Габариты	Ø14x120 мм											
Масса	13 г											
<p>Объемное определение урана и тория</p>	 <p>Насос водоструйный стеклянный</p>	<p>Предназначен для создания разряжения воздуха при фильтровании с использованием воронки Шотта или воронки Бюхнера, при вакуумной перегонке труднолетучих веществ и пр.</p> <table border="1" data-bbox="767 1599 1362 1928"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Габариты (ДШВ)</td> <td>240x40x92 мм</td> </tr> <tr> <td>Зазор между соплом и диффузором</td> <td>не более 0.3 мм</td> </tr> <tr> <td>Предельное остаточное давление воздуха (при напоре воды не менее 4 атм)</td> <td>не более 10 мм рт. ст.</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Габариты (ДШВ)	240x40x92 мм	Зазор между соплом и диффузором	не более 0.3 мм	Предельное остаточное давление воздуха (при напоре воды не менее 4 атм)	не более 10 мм рт. ст.		
Технические данные												
Габариты (ДШВ)	240x40x92 мм											
Зазор между соплом и диффузором	не более 0.3 мм											
Предельное остаточное давление воздуха (при напоре воды не менее 4 атм)	не более 10 мм рт. ст.											

Все лабораторные работы	 <p>Колба коническая</p>	<p>Применяется в лабораториях в качестве реакционного сосуда.</p> <table border="1" data-bbox="767 322 1362 595"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объём</td> <td>500 мл</td> </tr> <tr> <td>Диаметр горлышка (внутр.)</td> <td>30 мм</td> </tr> <tr> <td>Шкала</td> <td>Через 100 мл</td> </tr> <tr> <td>Масса</td> <td>175 г</td> </tr> <tr> <td>Габариты</td> <td>Ø105x175 мм</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объём	500 мл	Диаметр горлышка (внутр.)	30 мм	Шкала	Через 100 мл	Масса	175 г	Габариты	Ø105x175 мм
Технические данные														
Объём	500 мл													
Диаметр горлышка (внутр.)	30 мм													
Шкала	Через 100 мл													
Масса	175 г													
Габариты	Ø105x175 мм													
Объёмное определение урана и тория	 <p>Колба Бунзена</p>	<p>Используется при вакуумном фильтровании растворов.</p> <table border="1" data-bbox="767 703 1362 1005"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объём</td> <td>500 мл</td> </tr> <tr> <td>Внутр. диаметр горловины</td> <td>28 мм</td> </tr> <tr> <td>Толщина стенки</td> <td>3,5 мм</td> </tr> <tr> <td>Габариты</td> <td>Ø105x175 мм</td> </tr> <tr> <td>Масса</td> <td>250 г</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объём	500 мл	Внутр. диаметр горловины	28 мм	Толщина стенки	3,5 мм	Габариты	Ø105x175 мм	Масса	250 г
Технические данные														
Объём	500 мл													
Внутр. диаметр горловины	28 мм													
Толщина стенки	3,5 мм													
Габариты	Ø105x175 мм													
Масса	250 г													
Все лабораторные работы	 <p>Колба мерная</p>	<p>Предназначена для приготовления растворов заданной концентрации.</p> <table border="1" data-bbox="767 1084 1362 1364"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объём</td> <td>500 мл</td> </tr> <tr> <td>Погрешность</td> <td>± 0,5 мл</td> </tr> <tr> <td>Пробка полиэтиленовая</td> <td>19/26</td> </tr> <tr> <td>Габариты</td> <td>Ø100x265 мм</td> </tr> <tr> <td>Масса</td> <td>180 г</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объём	500 мл	Погрешность	± 0,5 мл	Пробка полиэтиленовая	19/26	Габариты	Ø100x265 мм	Масса	180 г
Технические данные														
Объём	500 мл													
Погрешность	± 0,5 мл													
Пробка полиэтиленовая	19/26													
Габариты	Ø100x265 мм													
Масса	180 г													
Все лабораторные работы	 <p>Стакан химический</p>	<p>Применяется при проведении различных аналитических работ, для приготовления растворов, подогрева, отмеривания</p> <table border="1" data-bbox="767 1570 1362 1760"> <thead> <tr> <th colspan="2">Технические данные</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Объём</td> <td>800 мл</td> </tr> <tr> <td>Диаметр</td> <td>100 мм</td> </tr> <tr> <td>Высота</td> <td>135 мм</td> </tr> <tr> <td>Шкала</td> <td>через 100 мл</td> </tr> </tbody> </table>	Технические данные		Объём	800 мл	Диаметр	100 мм	Высота	135 мм	Шкала	через 100 мл		
Технические данные														
Объём	800 мл													
Диаметр	100 мм													
Высота	135 мм													
Шкала	через 100 мл													

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон сохранения массы (М. Ломоносов, 1748; А. Лавуазье, 1789): масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Периодический закон (Д. Менделеев, 1869): свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра элемента. Существует ряд частных законов химии, которые имеют ограниченную область применения.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1808): все индивидуальные вещества имеют постоянный качественный и количественный состав, независимо от способа их получения.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808): объемы газов, вступающих в реакцию, а также объемы газообразных продуктов реакции, относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Закон Авогадро – в равных объемах газов при постоянных температурах и давлении содержится одинаковое число молекул. Закон Авогадро является следствием уравнения Клайперона – Менделеева: $pV = nRT$ или $pV = (m/M)RT$, где p – давление газа; V – его объем; n – количество газа (в молях); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; m – масса газа, M – его молярная масса.

Закон эквивалентов – массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам (объемам) их эквивалентов.

Закон эквивалентов – химические элементы и их соединения вступают в химические реакции друг с другом в строго определенных массовых количествах соответствующих их химическим эквивалентам.

Некоторые химические термины

Адсорбция – концентрирование какого-либо вещества на поверхности раздела фаз. Например, концентрирование молекул (адсорбата) на твердой поверхности (адсорбенте). В качестве адсорбентов используют, как правило, пористые тела с сильно развитой поверхностью (пример – активированный уголь). Адсорбция может быть результатом действия только физических сил между частицами вещества, но может сопрово-

ждаться и химическим взаимодействием адсорбата с адсорбентом (хемосорбция).

Активированный комплекс – короткоживущая молекула, возникающая в химической реакции при переходе от начального состояния (реагенты) в конечное (продукты). Энергия и геометрия переходного состояния соответствуют вершину энергетического барьера, разделяющего реагенты и продукты.

Акцепторные свойства – способность атомов элемента притягивать (удерживать) электроны. Количественной мерой акцепторных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

Аллотропия – явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Эти простые вещества, различные по строению и свойствам, называются аллотропными формами или аллотропными модификациями. Например, графит и алмаз – все аллотропные формы (модификации) углерода, молекулярный кислород и озон – две аллотропные модификации кислорода. При определенных условиях аллотропные модификации могут переходить друг в друга.

Аморфное вещество – е имеющее кристаллической решетки. Примеры: бумага, пластмассы, резина, стекло, а также все жидкости.

Амфотерность – способность некоторых химических соединений проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от веществ, которые с ними реагируют. Амфотерные вещества (амфолиты) ведут себя как кислоты по отношению к основаниям и как основания – по отношению к кислотам.

Амфолиты

Анионы – отрицательно заряженные ионы.

Атом – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства.

Атомной массой (Ar) – химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома элемента к $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C . элементов.

Атомный вес – традиционное название относительной атомной массы в химической литературе. То же, что «относительная атомная масса».

Атомный номер – то же, что порядковый номер элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Атомный номер численно равен положительному заряду ядра этого элемента, т. е. числу протонов в ядре данного элемента.

Валентность – способность атомов химических элементов образовывать определенное число химических связей с атомами других элементов. В соединениях, образованных при помощи ионных связей, валентность атомов определяется числом при соединенных или отданных электронов. В соединениях с ковалентными связями валентность атомов определяется числом образовавшихся обобществленных электронных пар.

Вещество. В естествознании существует ряд понятий, которым трудно дать строгое определение. Вещество – одно из таких понятий. В общем смысле оно используется для обозначения того, что заполняет пространство и имеет массу. В более узком смысле – вещество это то, из чего состоят окружающие нас предметы. В химии чаще используется понятие конкретного вещества – хлорид натрия, сульфат кальция, сахар, бензин и т. д. См. также «простое вещество», «сложное вещество», «смесь».

Водородная связь – один из видов межмолекулярных связей. Обусловлена в основном электростатическими силами. Для возникновения водородной связи нужно, чтобы в молекуле был один или несколько атомов водорода, связанных с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F. Важно, чтобы у этих электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Водородные связи характерны для таких веществ, как вода H_2O , аммиак NH_3 , фтороводород HF. Например, молекулы HF связаны между собой водородными связями, которые на рисунке показаны пунктирными линиями:

Водородная связь приблизительно в 20 раз менее прочная, чем ковалентная. При ее возникновении число связей, образуемых атомом H, превышает его формальную валентность.

Восстановление (вещества) – химическая реакция, при которой электроны передаются данному веществу.

Восстановитель – вещество, способное отдавать электроны другому веществу (окислителю).

Гетерогенные реакции – химические реакции между веществами, находящимися в разных фазах (разных агрегатных состояниях вещества). Гетерогенные реакции протекают не в объеме, а на границе раздела фаз – в этом их принципиальное отличие от гомогенных реакций.

Гидратация – связывание молекул (атомов, ионов вещества) с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды.

Гидраты – соединения вещества с водой, имеющие постоянный или переменный состав и образующиеся в результате гидратации.

Горение – быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света.

Гомогенные реакции – химические реакции, протекающие в однородной фазе. Обычно это реакции либо в газовой фазе (реакции между газами), либо в жидкой фазе (реакции между растворами). Гомогенные реакции протекают во всем объеме реакционного сосуда – в этом их принципиальное отличие от гетерогенных реакций.

Дефект масс – уменьшение массы атома по сравнению с суммарной массой всех отдельно взятых составляющих его элементных частиц, обусловленное энергией их связи в атоме.

Диффузия – (от латинского *diffusio* – распространение) – самопроизвольное выравнивание концентрации вещества в смеси, обусловленное тепловым движением молекул. Перенос частиц вещества, приводящий к выравниванию его концентрации в первоначально неоднородной системе. Искусственное перемешивание смеси действует в том же направлении.

Длина волны – расстояние между соседними пиками волн электромагнитного (светового) излучения.

Донорные свойства – способность атомов элемента отдавать свои электроны другим атомам. Количественной мерой донорных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

Заряд ядра – положительный заряд атомного ядра, равный числу протонов в ядре данного элемента. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева равняется заряду ядра атома этого элемента.

Изотопы – разновидности одного и того же элемента с одинаковым зарядом (то есть с одинаковым числом протонов), но с разными относительными атомными массами (то есть с разным числом нейтронов в ядре). Очень многие элементы в природе находятся в виде смеси из нескольких изотопов.

Ингибиторы – вещества, добавление которых к реагентам в ряде случаев необходимо для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, поэтому их не надо путать с катализаторами.

Ионная связь – предельный случай полярной ковалентной связи. Связь между двумя атомами считается ионной, если разница электроотрицательностей этих атомов больше или равняется 2,1.

Ионы – отрицательно или положительно заряженные частицы, образующиеся при присоединении или отдаче электронов атомами элементов (или группами атомов). Ионы бывают однозарядные (1+ или 1-), двухзарядные (2+ или 2-), трехзарядные и т. д.

Катализаторы – вещества, способные ускорять химические реакции, сами оставаясь при этом неизменными.

Катионы – положительно заряженные ионы.

Квант – определенное количество («порция» энергии, которое способна отдать или поглотить физическая система (например, атом) в одном акте измерения состояния. Квант света – порция световой энергии – называется фотоном.

Квантовые числа – описывают состояние конкретного электрона в электронном облаке атома:

- главное (n) – показывает, на каком электронном уровне, начиная от ближайшего к ядру (1, 2, 3, ...) находится данный электрон;
- вспомогательное или орбитальное (l) – показывает вид подуровня (s – подуровень, p – подуровень, d – подуровень, f – подуровень);
- магнитное (m) – указывает конкретную орбиталь (s – орбиталь, p_x – орбиталь, p_y – орбиталь и т. д.);
- спиновое (s) показывает, какое из двух возможных (разрешенных) состояний занимает электрон на данной орбитали.

Кислота – сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода, которые могут быть замещены атомами (ионами) металлов. Оставшаяся часть молекулы кислоты называется кислотным остатком. Еще одно определение: кислоты – вещество, распадающееся в растворе с образованием ионов водорода H^+ . **Кислотные свойства веществ не обязательно исчерпываются способностью давать в растворе ионы водорода.

Ковалентная связь – связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар. неполярная ковалентная связь образуется между атомами одного вида. Полярная ковалентная связь образуется между атомами одного вида. Полярная ковалентная связь существует между двумя атомами в том случае, если их электроотрицательности не одинаковы.

Концентрация – величина, выражающая относительное содержание данного компонента в растворе. В расчетах используют процентную, нормальную, молярную, массовую, объемную, титр, мольную долю.

Кристалл – твердое вещество, в котором атомы, ионы или молекулы расположены в пространстве регулярно, практически бесконечно повторяющимися группами.

Кристаллическая решетка – кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных точках пространства кристалла. При мысленном соединении этих точек линиями получают пространственный каркас, который назы-

вают кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы, называются узлами кристаллической решетки. В узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Кристаллическая решетка состоит из совершенно одинаковых элементарных ячеек (см. «элементарная ячейка»).

Массовое число (A) – сумма числа протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре атома какого-либо элемента ($A = Z + N$).

Металлическая связь – химическая связь в кристалле между положительно заряженными ионами металла посредством свободно перемещающихся (по всему объему кристалла) электронов с внешних оболочек атомов металла.

Молекула – наименьшая частица какого-либо вещества, определяющая его химические свойства и способная к самостоятельному существованию. Молекулы состоят из атомов.

Молекулярная орбиталь – электронное облако, образующееся при слиянии внешних электронных оболочек атомов (атомных орбиталей) при образовании между ними химической связи. Молекулярные орбитали образуются при слиянии двух или нескольких атомных орбиталей. Число молекулярных орбиталей всегда равно числу взаимодействующих атомных орбиталей. Все валентные электроны связываемых атомов располагаются на вновь образованных молекулярных орбиталях.

Молекулярные реакции – число исходных частиц (например молекул, ионов), одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Различают моно-, би-, тримолекулярные реакции. Иногда (но не всегда) молекулярность реакции совпадает с порядком реакции.

Моль – количество вещества, содержащее в своем составе столько атомов, молекул, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Мольная (молярная) доля вещества – концентрация, выраженная отношением числа молей вещества к общему числу молей всех веществ, имеющих в растворе.

Молярная концентрация – число молей вещества, содержащихся в литре растворителя.

Молярная концентрация – число молей вещества, содержащихся в литре раствора (нормальность).

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000$$

C_M – молярность раствора,
 m – вес растворенного вещества в граммах,
 M – молекулярный вес растворенного вещества,
 V – объем раствора в миллилитрах.

Молярная масса – масса одного моля вещества в граммах называется молярной массой вещества или грамм-молем (размерность г/моль). Численное выражение молярной массы (грамм-моля) в граммах совпадает с молекулярным весом (или атомным, если вещество состоит из атомов) в единицах а.е.м.

Молярность (раствора) – концентрация раствора, выраженная в молях растворенного вещества на 1 литр раствора. Обозначается буквой М. Например, 1М NaOH – это раствор NaOH с концентрацией 1 моль/л.

Монокристалл – кристалл вещества, во всем объеме которого кристаллическая решетка однородна, то есть не имеет дефектов. Монокристаллы часто прозрачны и обычно имеют правильную форму.

Нейтрон – электрически нейтральная элементарная (т. е. неразделимая) частица с массой 1,67.1027 кг. Нейтроны вместе с протонами входят в состав атомных ядер.

Нормальные условия – (н.у.) называют температуру 0°C (273 К) и давление 1 атм (760 мм ртутного столба или 101 325 Па).

Нормальная концентрация – число грамм эквивалентов вещества в литре раствора.

$$C_{\text{н}} = \frac{m}{\text{Э} \cdot \varrho} \cdot 1000$$

$C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация (нормальность);
 m – вес растворенного вещества,
 ϱ – объем раствора в миллилитрах,
 Э – эквивалент окислителя,

$$\text{Э} = \frac{M}{\Pi}$$

M – молекулярный вес окислителя (восстановителя)
 Π – число электронов, приобретаемых одной частицей окислителя (или теряемой частицей восстановителя).

Нуклоны – элементарные частицы (протоны и нейтроны), входящие в состав ядра атома.

Окисление – (вещества) – химическая реакция, при которой электроны отбираются у данного вещества окислителем.

Окислитель – вещество, способное отнимать электроны у другого вещества (восстановителя).

Оксиды – сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых – кислород.

Оксиды кислотные – оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды.

Оксиды основные – оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды.

Орбиталь – пространство около ядра, в котором можно обнаружить электрон. За пределами этого пространства вероятность встретить электрон достаточно мала (менее 5%).

Основание – сложное вещество, в котором атом (или атомы) металла связаны с гидроксигруппами (ОН-группами). Растворимые основания могут распадаться в растворе с образованием гидроксид-ионов ОН-. **Основные свойства веществ не обязательно исчерпываются способностью давать в растворе ионы ОН-.

Основание амфотерное – сложное вещество, способное проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от партнера по реакции. Амфотерное основание способно отдавать как ионы водорода Н⁺ в реакциях с обычными основаниями, так и гидроксигруппы ОН- в реакциях с обычными кислотами. См. также «амфотерность» и «амфолиты».

Перегонка – способ очистки веществ (как правило, жидкостей) путем их испарения в одном сосуде и конденсации паров в другом сосуде. Перегонкой можно разделять жидкости, если их температуры кипения отличаются.

Подуровень – часть электронной оболочки, состоящая из орбиталей одного вида. Например, пять d-орбиталей составляют d-подоболочку (d-подуровень), три p-орбитали – p-подоболочку (p-подуровень) и т. д.

Поликристалл – множество сросшихся монокристаллов кристаллического вещества. Наиболее распространенная форма существования кристаллических веществ. Например, бытовая поваренная соль.

Поляризация – разделение положительных и отрицательных зарядов.

Порядок реакции – показатель степени при концентрации определенного вещества в кинетическом уравнении. Сумма порядков по всем веществам называется общим суммарным порядком реакции. Например, для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$: кинетическое уравнение $v = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$; второй порядок по NO, первый порядок по O₂, общий (суммарный) порядок реакции 3.

Правило Гунда. При заселении орбиталей с одинаковой энергией (например, пяти d-орбиталей) электроны в первую очередь расселяются поодиночке на вакантных («пустых») орбиталях, после чего начинается заселение орбиталей вторыми электронами.

Правило Октета. Атомы элементов стремятся к наиболее устойчивой электронной конфигурации. Самая распространенная устойчивая электронная конфигурация – с завершенной внешней электронной оболочкой из 8 электронов (с октетом электронов).

Принцип запрета Паули. Никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором всех четырех квантовых чисел n , l , m и s .

Промоторы – вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора (см. §1.6 второй книги).

Протон – устойчивая элементарная (т. е. неразделимая) частица с элементарным (т. е. наименьшим из возможных) положительным электрическим зарядом и массой $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Протоны вместе с нейтронами входят в состав атомных ядер. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И.Менделеева равняется числу протонов в ядре атома этого элемента.

Процентная концентрация, выраженная в весовых процентах (С%) указывает количество весовых единиц растворенного вещества, содержащегося в 100 весовых единицах раствора т. е.

$$C\% = \frac{m}{m_1} \cdot 100 \quad \begin{array}{l} m - \text{вес растворенного вещества в граммах;} \\ m_1 - \text{вес раствора в граммах.} \end{array}$$

Растворимость – способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

Растворитель – один из двух или нескольких компонентов раствора, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и у раствора в целом.

Раствор насыщенный – раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с нерастворившимся веществом.

Растворы – физико-химические однородные смеси переменного состава, состоящие из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.

Реагенты – исходные вещества в химической реакции. Формулы реагентов записываются всегда в левой части уравнения химической реакции.

Скорость химической реакции – количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы. Имеет размерность моль/л сек⁻¹.

Сложное вещество – вещество, которое состоит из молекул, построенных их атомов разных элементов. Примеры: соль, сахар, диоксид углерода, бензин, вода и т. д.

Смесь – Вещество, состоящее из молекул или атомов двух или нескольких веществ (неважно – простых или сложных). Вещества, из которых состоит смесь, могут быть разделены. Примеры: воздух, морская вода, сплав двух металлов, раствор сахара и т. д.

Соли – сложные вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками.

Соли кислые – соли, которые помимо ионов металла и кислотного остатка содержат ионы водорода.

Соли основные – соли, которые помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксильные группы (ОН-группы).

Стандартная энтальпия образования – тепловой эффект реакции образования данного вещества из элементов при определенных условиях.

Стандартные условия (не путать с н.у!) 0 состояние вещества при 25 °С(298 К) и 1 атм (1,01*10⁵ Па).

Степень окисления. При образовании химических связей между атомами электроны частично передаются от менее электроноакцепторных атомов к более электроноакцепторным атомам. Количество отданных или принятых атомом электронов называется степенью окисления атома в молекуле. При связывании разных атомов степень окисления равна заряду, который приобрел бы атом в этом соединении, если бы оно могло состоять из одних ионов. Описывает состояние атома в молекуле.

Тепловой эффект реакции – теплота, выделенная или поглощенная при протекании химической реакции. Обычно обозначается символами Q или ΔE. При постоянном давлении тепловой эффект реакции (ΔE) равен изменению энтальпии (ΔH). В термохимической системе знаков положительным считается тепловой эффект экзотермической реакции. В термодинамической системе знаков тепловой эффект экзотермической реакции считается отрицательным (Q = – ΔH).

Типы химических реакций:

- **соединения** – когда два (или более) вещества-реагента соединяются в одно, более сложное вещество;
- **разложения** – когда одно сложное вещество разлагается на два или несколько более простых;
- **обмена** – когда реагенты обмениваются между собой атомами или целыми составными частями своих молекул;
- **замещения** – реакции обмена, в которых участвует какое-либо простое вещество, замещающее один из элементов в сложном веществе;
- **нейтрализации** – (важная разновидность реакций обмена): реакции обмена между кислотой и основанием, в результате которого образуется соль и вода;

Окислительно-восстановительные – реакции всех перечисленных выше типов, в которых происходит изменение степени окисления каких-либо атомов в реагирующих молекулах.

Титр – масса растворенного вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре (см^3) раствора.

Титрование – основной прием титриметрического анализа, заключающийся в постепенном прибавлении раствора реагента известной концентрации из бюретки к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности.

Физические явления – явления, не сопровождающиеся превращением одних веществ в другие путем разрыва и образования связей в их молекулах.

Химические реакции – явления, при которых одни вещества, обладающие определенным составом и свойствами, превращаются в другие вещества – с другим составом и другими свойствами. При этом в составе атомных ядер изменений не происходит. Химические явления называют иначе – химическими реакциями.

Химия – наука о веществах и законах, по которым происходят их превращения в другие вещества.

Щелочь – растворимое в воде сильное основание. Все щелочи (NaOH , KOH , Ba(OH)_2) в растворах распадаются на катионы металлов и гидроксид-ионы OH^- .

Эквивалент – (Э) реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному атому или иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Экзотермические реакции – химические реакции, протекающие с выделением тепла.

Экология (от греческого **oikos** – пребывание и **logos** – слово, понятие, учение) – наука, изучающая взаимоотношения живых организмов с окружающей средой.

Электрон – устойчивая элементарная (т. е. неразделимая) частица с элементарным (т. е. наименьшим из возможных) отрицательным электрическим зарядом и массой $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг. Электроны являются составной частью атомов всех элементов. Обладают свойствами как частиц, так и волн.

Электронная конфигурация – распределение электронов по энергетическим уровням, существующим в электронном облаке атома. Электронную конфигурацию описывают разными способами: а) с помощью электронных формул, б) с помощью орбитальных диаграмм (см. «электронная формула», электронная ячейка»).

Электронная пара – два электрона, осуществляющие химическую связь. См. так же «неподеленная пара».

Электронная формула – запись распределения имеющихся в атоме электронов по энергетическим уровням и орбиталям. Например, электронная формула кислорода (элемент номер 8, атом содержит 8 электронов): $1s^2 2s^2 2p^4$.

Электронная ячейка – изображение атомной орбитали в виде квадратика, в котором располагаются (или не располагаются) электроны в виде вертикальных стрелок.

Электроотрицательность – относительная способность атомных ядер притягивать к себе электроны, образующие химическую связь. Характеризует способность атома к поляризации ковалентных связей.

Элемент – вещество, состоящее из атомов одного вида (из атомов с одинаковым зарядом ядра). Часто элемент содержит в своем составе несколько изотопов.

Эндотермические реакции – химические реакции, протекающие с поглощением тепла.

Энергия активации (E_a , иногда обозначается как ΔE^\ddagger) – это та дополнительная энергия (к средней энергии E , сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции. Энергию активации иногда называют так же энергетическим барьером. Каждая химическая реакция имеет свою энергию активации. Зна-

чение E_a для реакций между нейтральными молекулами составляют, как правило, от 80 до 240 кДж/моль. На величину E_a не влияет температура, но может повлиять присутствие катализатора.

Энтальпия – «теплосодержание» реагирующих веществ. Обозначается как ΔH . При постоянном давлении (если реакция идет не в замкнутом сосуде) изменение энтальпии в процессе химической реакции равно её тепловому эффекту.

Ядерные реакции – превращение одних веществ в другие, но не путем разрыва и образования химических связей, а путем изменения строения ядер элементов, участвующих в таких реакциях.

Учебное издание

КАЛЯЦКАЯ Галина Васильевна
СТРАШКО Александр Николаевич

**ХИМИЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
УРАНА И ТОРИЯ**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 30.11.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,02.

Заказ 1730-11. Тираж 100. экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru