

Профессор
И.Н.Бекман

ТОРИЙ

Курс лекций

Лекция 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В этой лекции мы рассмотрим основные ядерные, физические и химические свойства тория. Более подробно с этими свойствами мы познакомимся в последующих лекциях.

90	
Th	
ТОРИЙ	
(232,038)	
6d ² 7s ²	2 10 18 32 18 8 2

Торий (Thorium), Th, - химический элемент III группы периодической системы, первый член группы актинидов; тяжёлый слаборадиоактивный металл; порядковый номер 90, атомный вес 232.038.

Периодическая система элементов																	He
<u>H</u>																	
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>*</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>**</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>
	<u>*</u>	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	
	<u>**</u>	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	

ВАЛЕНТНОСТИ АКТИНИДОВ

Атомный номер	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Элемент	Ac	Th	Pu	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Окислительное состояние:

[illegible]

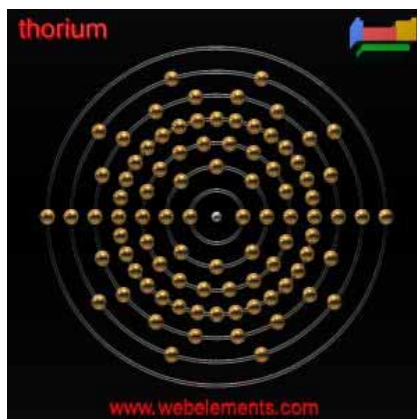
90 **ТОРИЙ**

Th

232,038

(Rn) 6d²7s²

Элемент III группы
таблицы элементов,
принадлежащий
к актинидам;
тяжёлый
слаборадиоактивный
металл.



1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТОРИЯ

Йенс Якоб Берцелиус – выдающийся химик первой половины XIX столетия. Человек энциклопедических знаний и превосходный аналитик, Берцелиус работал очень плодотворно и почти никогда не ошибался. В его лаборатории были определены атомные веса большинства известных тогда элементов (около 50), выделены в свободном состоянии церий и кальций, стронций и барий, кремний и цирконий, открыты селен и торий. Но при открытии тория Берцелиус совершил ошибку.



Рис. 1. Й.Я. Берцелиус (1779-1848).

В 1815, анализируя редкий минерал, найденный в округе Фалюн (Швеция), Берцелиус обнаружил в нем оксид нового как ему казалось элемента. Этот элемент был назван торием, в честь всемогущего древнескандинавского божества Тора. (По преданию Тор был коллегой Марса и Юпитера - одновременно богом, войны, грома и молнии.) Прошло десять лет, прежде чем Берцелиус обнаружил свою ошибку: вещество, которое он считал оксидом тория, на самом деле оказалось фосфатом уже известного иттрия. “Похоронив” торий, Берцелиус же его “воскресил”. В 1828 известный минеролог, профессор Jens Esmark прислал ему чёрный минерал, найденный на острове Lovon в Норвегии. (Теперь этот минерал называют торитом, ThSiO₄, класс сиенитов). Торит содержит до 77% оксида тория ThO₂. Обнаружить столь явный компонент Берцелиусу не составило особого труда. Исследовав выделенную землю, Берцелиус убедился, что это оксид нового элемента, к которому и перешло название “торий”.

Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Правда, он восстановил калием фтористые соединения нового элемента и получил серый металлический порошок, сильно загрязненный примесями. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 году другим шведским химиком - первооткрывателем скандия Ларсом Фредериком Нильсоном. Нильсон получил торий прокаливанием в железном цилиндре (автоклаве) смеси ThCl₄ и 2KCl с натрием.



L.F. Nilson

Следующее важное событие в истории элемента № 90 произошло в 1898 году, когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт независимо друг от друга обнаружили, что торий радиоактивен. М.Кюри отметила тогда же, что активность чистого тория даже выше активности урана.

Рис. 2. Ларс Фредерик Нильсон (1840-1899)

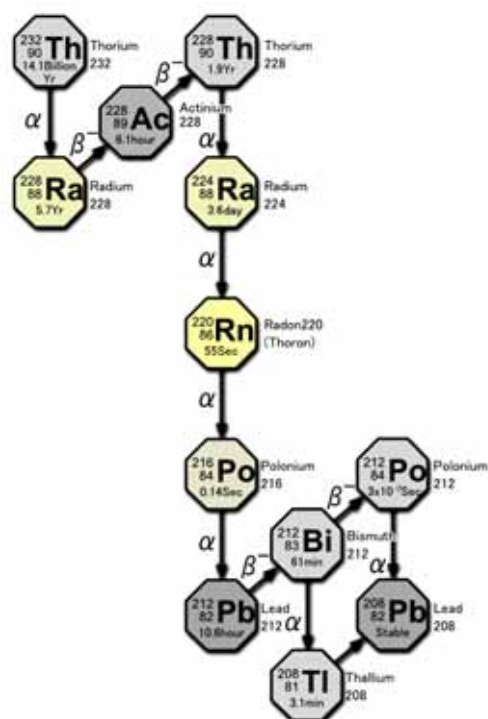
В 1900 - 1903 Э. Резерфорд и Ф. Содди показали, как торий постоянно распадается на ряд радиоактивных элементов, что послужило основой для создания теории радиоактивного распада. Обнаружение в цепи распада ^{238}U иония и доказательство его химической идентичности с торием, привело к открытию явления изотопии.

2. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРИЯ

2.1 Изотопы тория

Природные радиоактивные изотопы: ^{227}Th , ^{228}Th (1,37-100 %), ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th (~100%), ^{234}Th . Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория. ^{228}Th — α -, γ -излучатель. Средняя энергия α -излучения ^{226}Th , ^{227}Th , ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , ^{232}Th равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95; $1,38 \cdot 10^{-2}$; 4,07 МэВ/(Бк-с).

Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория. Известны 12 изотопов, однако природный торий практически состоит из одного изотопа ^{232}Th ($T_{1/2}=1,4 \cdot 10^{10}$ лет, α -распад) с незначительной примесью радиотория, ^{228}Th . Его удельная радиоактивность 0.109 микрокури/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220), который с экологической точки зрения представляет определённую опасность. С ^{232}Th в



равновесии находится в небольших количествах ($1,37 \cdot 10^{-8}\%$) ^{228}Th (RdTh, $T=1,91$ лет). Четыре изотопа тория образуются в процессах распада ^{238}U (^{230}Th (ионий, Io, $T=75.380$ лет) и ^{234}Th (уран X1, UX1, $T=24.1$ дня)) и ^{235}U (^{227}Th (радиоактиний, RdAc, $T=18.72$ дн. и ^{231}Th (уран Y, UY, $T=1.063$ дня).

Торий и продукты его распада испускают α - (90%) и β^- (9%) частицы, а также γ -лучи (1%) довольно высокой энергии (до 2,6 МэВ). Активность 4 г тория эквивалентна активности 1 мг ^{226}Ra .

Радиоактивный ряд нуклидов с массовым числом, представимым в виде $4n$, называется рядом тория. Ряд начинается с встречающегося в природе ^{232}Th и завершается образованием стабильного ^{208}Pb (Рис. 3).

Рис. 3. Основные члены семейства природного тория.

Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенном тории - ^{228}Th и ^{230}Th , т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада, и ^{228}Th распадается

после нескольких лет хранения. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только ^{229}Th ($T=7340$ лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.

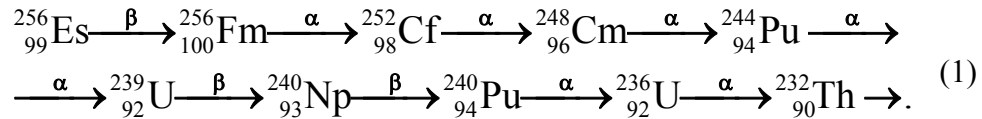
Табл. 1. Радиоактивность природных семейств ($\Delta t=10^9$ лет)

Ряд	Материнский изотоп	Период установления равновесия	A, Бк/кг (МИ)
4n	^{232}Th	$5 \cdot 10^3$ лет	$4 \cdot 10^7$
4n+1	^{237}Np	$1 \cdot 10^6$ лет	0
4n+2	^{238}U	$1 \cdot 10^7$ лет	$1.6 \cdot 10^8$
4n+3	^{235}U	$5 \cdot 10^6$ лет	$3.7 \cdot 10^8$

Радиоактивные изотопы тория получают из монацитовых руд, используя чаще всего сернокислотный метод разложения. Многочисленные техногенные изотопы тория нарабатывают на ускорителях бомбардировкой мишени из свинца или висмута ускоренными многозарядными ионами или получают на атомных реакторах из лёгких изотопов урана, образовавшихся в результате разнообразных ядерных реакций.

Периоды полураспада "предков" меньше 10^5 лет, поэтому в природе они не сохранились. Однако, в атомном реакторе, при облучении урана тепловыми нейтронами, они образуются в

больших количествах. В настоящее время родоначальником ряда тория (4n семейства) считается ^{256}Es , распадающийся по схеме:



Важным предшественником природного ториевого семейства является ^{248}Cm ($T=3.39 \times 10^5$ лет).

Характерная особенность схемы распада тория – дочерние продукты не содержат долгоживущих радионуклидов. В ряду тория состояние равновесия между материнским изотопом и дочерними продуктами распада (сколько распалось материнского изотопа – столько же распалось дочерних изотопов) достигается за 30 лет, а, значит, спустя это время расчет активности можно проводить по материнскому изотопу.

№ элемента	Элемент	И з о т о п ы				
90	Th	^{232}Th 1.41·10 ¹⁰ лет		^{228}Th 1.91 года		
89	Ac		^{228}Ac 6.13 часа			
88	Ra	^{228}Ra 5.75 года		^{224}Ra 3.66 дня		
87	Fr		^{224}Fr 2,7 мин			
86	Rn			^{220}Rn 55,6 сек		
85	At				^{216}At 3·10 ⁻⁴ сек	
84	Po			^{216}Po 0,145 сек		^{216}Po 3·10 ⁻⁷ сек 45,1 сек
83	Bi				^{216}Bi 60,5 мин 25 мин	
82	Pb			^{212}Pb 10.64 часа		^{208}Pb
81	Tl				^{208}Tl 3.05 мин	

Рис. 4. Природное семейство ^{232}Th , 4n

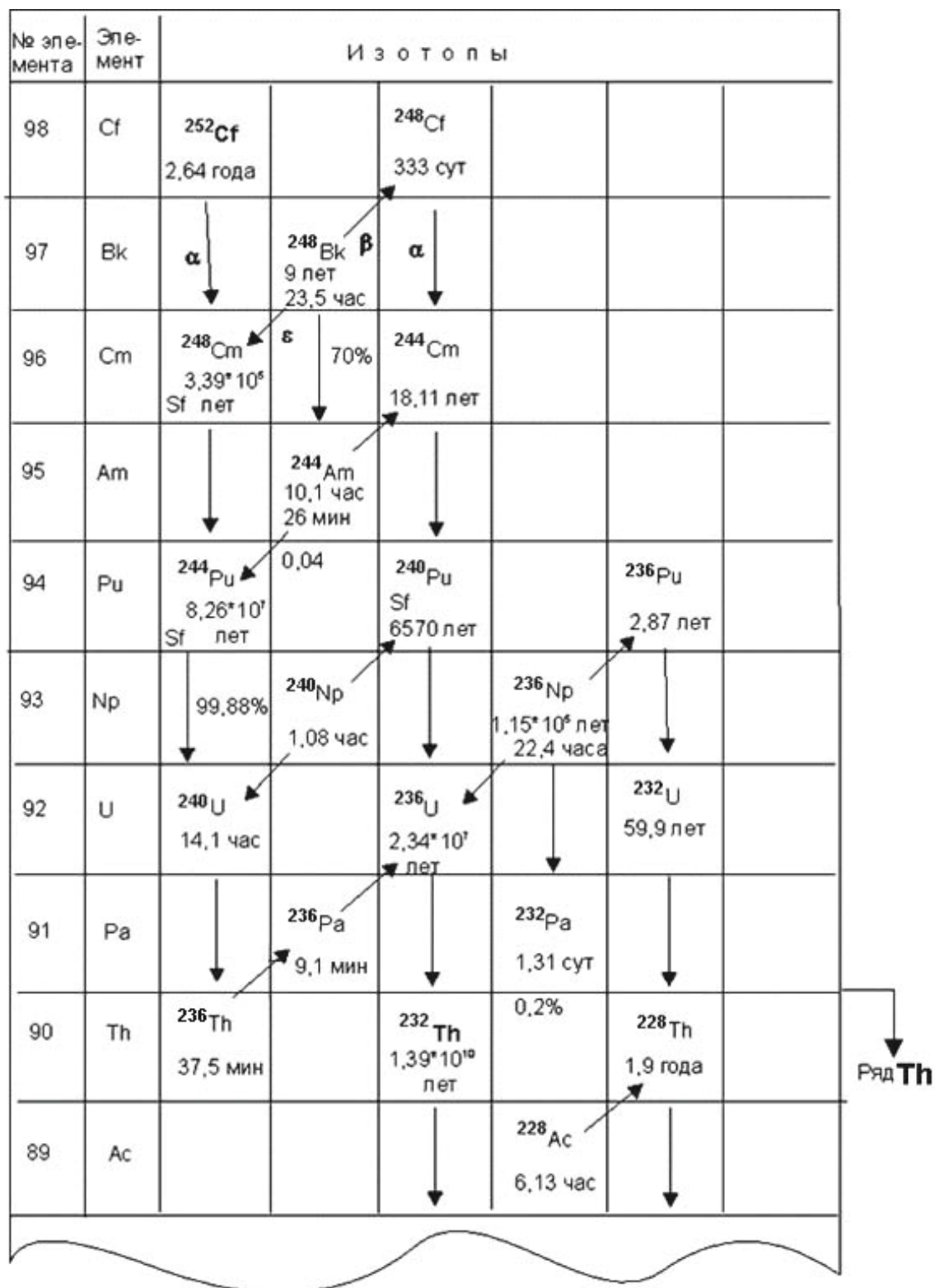


Рис. 5. Предшественники ториевого семейства

Табл. 2. Равновесное содержание радиотоксичных изотопов ториевого семейства (мг) на 1 тонну тория

Радиоактивное семейство	Изотоп	Период полураспада, T	Содержание
4n ториевое	^{232}Th	$1,41 \cdot 10^{10}$ лет	10^9
	^{226}Ra	5,75 лет	0,470
	^{228}Th	1,91 года	0,134
	^{224}Ra	3,66 сут	$6,9 \cdot 10^{-4}$

Скорость распада каждого члена семейства равна скорости распада исходного ^{232}Th (вековое равновесие). На каждый распад ^{232}Th все члены ряда испускают 7 α -частиц, 5 β -частиц, 7 γ -частиц.

На данный момент известны 30 изотопов тория и еще 3 возбуждённых изомерных состояний некоторых его нуклидов. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только ^{229}Th ($T=7340$ лет), принадлежащий к искусственному семейству нептуния. У одного изотопа, 229-ого, есть ядерный изомер (метастабильное состояние) с удивительно низкой энергией возбуждения 7.6 эВ. Только один из нуклидов тория (^{232}Th) обладает достаточно большим периодом полураспада по отношению к возрасту Земли, поэтому практически весь природный торий состоит только из этого нуклида. Некоторые из его изотопов могут определяться в природных образцах в следовых количествах, так как входят в радиоактивные ряды радия, актиния и тория: радиоактиний ^{227}Th ; радиоторий ^{228}Th ; ионий ^{230}Th ; уран Y ^{231}Th , уран X1 ^{234}Th .

Табл. 3. Радиоактивный ряд тория

Изотоп	Вид излучения	Энергия, Мэв	Период полураспада	Продукт распада
Торий (Th^{232})	α	3,98	$1,389 \times 10^{10}$ лет	Мезоторий I
Мезоторий I (Ra^{228})	β	0,053	6,7 лет	Мезоторий II
Мезоторий II (Ac^{228})	β γ	1,6 0,914	6,13 час	Радиоторий
Радиоторий (Th^{228})	α γ	5,42 0,085	1,9 лет	Торий X
Торий X (Ra^{224})	α γ	5,681 0,226	3,64 дня	Торон
Торон (Rn^{220})	α	6,278	54,5 сек	Торий A
Торий A (Po^{216})	α	6,774	0,158 сек	Горний B
Торий B (Pb^{212})	β γ	0,36 0,24	10,6 час	Торий C
Торий C (Bi^{212})	α γ β	6,047 0,04 2,25	60,5 мин	Торий C' Торий C''
Торий C' (Po^{212})	α	8,776	3×10^{-7} сек	Свинец (Pb^{208})
Торий C'' (Tl^{208})	β γ	1,82 2,62	3,1 мин	Pb^{208} (стабильный)

Табл. 4. Природные изотопы тория

Символ	M	A	Z	Распростр.	$T_{1/2}$	Един.	Тип.Расп.	Энергия, МэВ	Вклад, %
Th	228.028715	228	90	0.0001%	1.919	Years	alpha	5.520	100.00%
Th	229.031755	229	90	0.0000%	7,300	Years	alpha	5.168	100.00%
Th	230.033127	230	90	0.0001%	75,400	Years	alpha	4.771	100.00%
Th	231.036298	231	90	0.0001%	25.2	Hours	beta -	0.389	100.00%
Th	232.038054	232	90	100.000%	1.4×10^{10}	Years	alpha	4.081	100.00%
Th	234.036593	234	90	0.0001%	24.1	Days	beta -	0.270	100.00%

Наиболее стабильными изотопами являются ^{232}Th (период полураспада составляет 14,05 миллиардов лет), ^{230}Th (75 380 лет), ^{229}Th (7 340 лет), ^{228}Th (1,9116 года). Оставшиеся изотопы имеют периоды полураспада менее 30 дней (большинство из них имеют периоды полураспада менее 10 минут). Один из изотопов, ^{229}Th , имеет ядерный изомер с чрезвычайно низкой энергией возбуждения, составляющей 7,6 эВ.

Основные линии в γ -спектрах продуктов распада тория: ThC (^{212}Bi) **0,73 (0,19), 0,83 (0,19)**, 1,03 (0,06), 1,35 (0,05), 1,61 (0,07), 1,80 (0,07), 2,20 (0,03); ThC'' (^{208}Tl): 0,277 (0,10), **0,511 (0,25), 0,583 (0,80)**, 0,860 (0,15), **2,615 (1,0)**; MsTh (^{228}Ac): **0,057 (0,59)**, 0,097 (0,04), 0,127 (0,074), 0,184 (0,06); ThB (^{212}Pb): 0,115(0,02), 0,175 (0,01), **0,239 (0,80)**, 0,299(0,05)

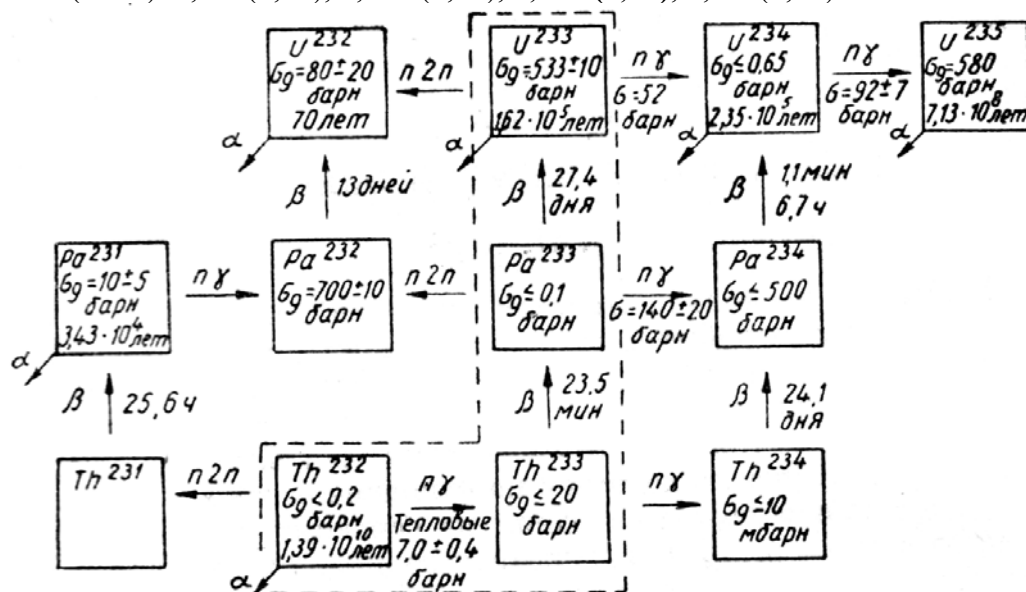


Табл. 5. Количество радиоактивных веществ ряда тория, находящихся в радиоактивном равновесии (по весу)

Изотоп	Для Th=1
Торий (Th^{232})	1,0
Мезоторий I (Ra^{228})	$4,81 \cdot 10^{-10}$
Мезоторий II (Ac^{228})	$5,05 \cdot 10^{-14}$
Радиоторий (Th^{228})	$1,37 \cdot 10^{-10}$
Торий X (Ra^{224})	$7,17 \cdot 10^{-13}$
Торон (Rn^{220})	$1,24 \cdot 10^{-16}$
Торий А (Po^{216})	$3,61 \cdot 10^{-19}$
Торий В (Pb^{212})	$8,72 \cdot 10^{-14}$
Торий С (Bi^{212})	$8,29 \cdot 10^{-15}$
Торий С' (Po^{212})	$4,51 \cdot 10^{-25}$
Торий С'' (Tl^{208})	$1,43 \cdot 10^{-16}$

В настоящее время рассматриваются перспективы использования тория в ядерной энергетике. Схемы важнейших реакций, определяющих возможность использования тория в качестве сырья для получения вторичного ядерного горючего приведены на Рис. 6 (обведены пунктиром). Здесь же показаны реакции, снижающие эффективность цикла воспроизводства (на рисунке справа), а также некоторые реакции, определяющие радиоактивность облученного и регенерированного тория (на рисунке слева). Ряд радиоактивного распада, обуславливающую эту радиоактивность, представлен на Рис. 7.

Табл. 6. Радиоактивные свойства изотопов тория

Массовое число	Период полурас- пада	Характер распада (энергия, Кэв)	Энергия γ -излуче- ния, Кэв	Способ образо- вания
235	< 10 мин	β^-		Th ²³⁴ (п. γ)
234	24,10 суток	β^- : 0,192; 0,104	90	Природный
233	23,3 мин	β^- : 1,23	98, 172; 350, 448, 662	Th ²³² (п. γ) Th ²³² (d, p)
232	$1,39 \times 10^{10}$ лет	α : 3,98	55	Природный
231	$25,6 \pm 0,1$ час	β^- : 0,302; 0,216; 0,094	9 энер- гий	Природный Th ²³⁰ (п. γ) Th ²³² (п. 2n)
230	$8,1 \times 10^4$ лет	α : 4,68; 4,61 4,47; 4,43	68—255	Природный
229	7340 ± 160 лет	α : 5,02 (10%) 4,94 (20%) 4,85 (70%)	Мягкое	Распад U ²³³
228	1,89 лет	α : 5,420 (~75%) 5,335 (~25%)	85	Природный
227	18,6 суток	α : 6,030—5,651	50—300	Природный
226	30,9 мин	α : 6,30 (78%) 6,19 (22%)		Распад U ²³⁰
225	$8,0 \pm 0,5$ мин	электронный захват (10%) α (90%) 6,57		Распад U ²³³
224	~1 сек.	α : 7,13		Распад U ²²⁸
223	~0,1 сек.	α : 7,55		Распад U ²²⁷

Табл. 7. Основные члены ториевого семейства.

Нукл ид	Историче- ское название (сокр.)	Историческое название (полное)	Вид распада	Период полураспада	Выде- ляем ая энерг ия, МэВ	Прод укт расп ада
252Cf			α	2,645 года	6,1181	248Cm
248Cm			α	$3,4 \times 10^5$ лет	6,260	244Pu
244Pu			α	8×10^7 лет	4,589	240U
240U			β^-	14,1 ч	0,39	240Np
240Np			β^-	1,032 ч	2,2	240Pu
240Pu			α	6561 год	5,1683	236U
236U			α	$2,3 \times 10^7$ лет	4,494	232Th
232Th	Th	Торий	α	$1,405 \times 10^{10}$ лет	4,081	228Ra
228Ra	MsTh ₁	Мезоторий 1	β^-	5,75 лет	0,046	228Ac
228Ac	MsTh ₂	Мезоторий 2	β^-	6,15 ч	2,124	228Th
228Th	RdTh	Радиоторий	α	1,9116 года	5,520	224Ra
224Ra	ThX	Торий X	α	3,66 дня	5,789	220Rn
220Rn	Tn (ThEm)	Торон (эманация тория)	α	55,6 с	6,404	216Po
216Po	ThA	Торий А	α	0,145 с	6,906	212Pb
212Pb	ThB	Торий В	β^-	10,64 ч	0,570	212Bi
212Bi	ThC	Торий С	β^- 64,06 % α 35,94 %	60,55 мин	2,252 6,208	212Po 208Tl
212Po	ThC'	Торий С'	α	299 нс	8,955	208Pb
208Tl	ThC''	Торий С''	β^-	3,053 мин	4,999	208Pb
208Pb	ThD	Торий D, ториевый свинец	стабильный			

Табл. 8. Некоторые изотопы тория

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и анни- гиляционное излучение	β -излучение, конверсион- ные элек- троны и электроны Оже	
^{226}Th	30,9 мин	α	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	^{222}Ra радиоакт.
^{227}Th	18,718 сут	α	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	^{223}Ra радиоакт.
^{228}Th	1,9131 года	α	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	^{224}Ra радиоакт.
^{229}Th	7340 лет	α	$9,54 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	^{225}Ra радиоакт.
^{230}Th	$7,7 \cdot 10^4$ лет	α	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	^{226}Ra радиоакт.
^{231}Th	25,52 ч	β^-	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	^{231}Pa радиоакт.
^{232}Th	$1,405 \cdot 10^{10}$ лет	α	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	^{228}Ra радиоакт.
^{234}Th	24,1 сут	β^-	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-2}$	^{234m}Pa радио- акт. (0,998) ^{234}Pa радиоакт. (0,002)

Табл. 9. Изотопы тория.

Символ нуклида	Z(p)	N(n)	Масса изотопа (а.е.м.)	Избыток массы (кэВ)	Период полураспада ($T_{1/2}$)	Спин и чётность ядра	Распространённость изотопа в природе (%)
			Энергия возбуждения (кэВ)				
^{209}Th	90	119	209,017720(110)	16 500(100)	7(5) мс	$5/2^-$ #	
^{210}Th	90	120	210,015075(27)	14 043(25)	17(11) мс	0^+	
^{211}Th	90	121	211,014930(80)	13 910(70)	48(20) мс	$5/2^-$ #	
^{212}Th	90	122	212,012980(20)	12 091(18)	36(15) мс	0^+	
^{213}Th	90	123	213,013010(80)	12 120(70)	140(25) мс	$5/2^-$ #	
^{214}Th	90	124	214,011500(18)	10 712(17)	100(25) мс	0^+	
^{215}Th	90	125	215,011730(29)	10 927(27)	1,2(2) с	$(1/2^-)$	
^{216}Th	90	126	216,011062(14)	10 304(13)	26,8(3) мс	0^+	
$^{216}\text{Th}^m$			2 042(13)	12 346(16)	137(4) мкс	(8^+)	
$^{216}\text{Th}^n$			2 637(20)	12 941(24)	615(55) нс	(11^-)	
^{217}Th	90	127	217,013114(22)	12 216(21)	240(5) мкс	$(9/2^+)$	
^{218}Th	90	128	218,013284(14)	12 374(13)	109(13) нс	0^+	
^{219}Th	90	129	219,015540(50)	14 470(50)	1,05(3) мкс	$9/2^+$ #	
^{220}Th	90	130	220,015748(24)	14 669(22)	9,7(6) мкс	0^+	
^{221}Th	90	131	221,018184(10)	16 938(9)	1,68(6) мс	$(7/2^+)$	
^{222}Th	90	132	222,018468(13)	17 203(12)	2,05(7) мс	0^+	
^{223}Th	90	133	223,020811(10)	19 386(9)	600(20) мс	$(5/2^+)$	
^{224}Th	90	134	224,021467(12)	19 996(11)	1,05(2) с	0^+	
^{225}Th	90	135	225,023951(5)	22 310(5)	8,72(4) мин	$(3/2^+)$	
^{226}Th	90	136	226,024903(5)	23 197(5)	30,57(10) мин	0^+	
^{227}Th	90	137	227,0277041(27)	25 806,2(25)	18,68(9) сут	$1/2^+$	
^{228}Th	90	138	228,0287411(24)	26 772,2(22)	1,9116(16) года	0^+	
^{229}Th	90	139	229,031762(3)	29 586,5(28)	$7,34(16) \times 10^3$ лет	$5/2^+$	
$^{229}\text{Th}^m$			0,0076(5)	29 586,5(28)	70(50) ч	$3/2^+$	
^{230}Th	90	140	230,0331338(19)	30 864,0(18)	$7,538(30) \times 10^4$ лет	0^+	
^{231}Th	90	141	231,0363043(19)	33 817,3(18)	25,52(1) ч	$5/2^+$	
^{232}Th	90	142	232,0380553(21)	35 448,3(20)	$1,405(6) \times 10^{10}$ лет	0^+	100
^{233}Th	90	143	233,0415818(21)	38 733,2(20)	22,3(1) мин	$1/2^+$	

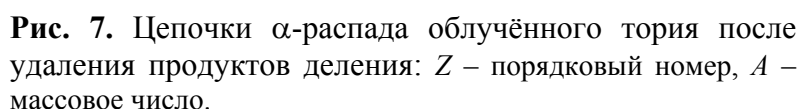
²³⁴ Th	90	144	234,043601(4)	40 614(3)	24,10(3) сут	0 ⁺
²³⁵ Th	90	145	235,047510(50)	44 260(50)	7,2(1) мин	1/2 ⁺ #
²³⁶ Th	90	146	236,049870(210)#	46 450(200)#	37,5(2) мин	0 ⁺
²³⁷ Th	90	147	237,053890(390)#	50 200(360)#	4,8(5) мин	5/2 ⁺ #
²³⁸ Th	90	148	238,056500(300)#	52 630(280)#	9,4(20) мин	0 ⁺

Пояснения к таблице. Распространённость изотопов приведена для большинства природных образцов. Для других источников значения могут сильно отличаться. Индексами 'm', 'n', 'p' (рядом с символом) обозначены возбужденные изомерные состояния нуклида. Значения, помеченные решёткой (#), получены не из одних лишь экспериментальных данных, а (хотя бы частично) оценены из систематических трендов у соседних нуклидов (с такими же соотношениями Z и N). Неуверенно определённые значения спина и/или его чётности заключены в скобки. Погрешность приводится в виде числа в скобках, выраженного в единицах последней значащей цифры, означает одно стандартное отклонение (за исключением распространённости и стандартной атомной массы изотопа по данным ИЮПАК, для которых используется более сложное определение погрешности). Примеры: 29770,6(5) означает $29770,6 \pm 0,5$; 21,48(15) означает $21,48 \pm 0,15$; -2200,2(18) означает $-2200,2 \pm 1,8$.

Табл. 10. Изотопы тория

<u>Isotope</u>	<u>Half-life</u>	<u>Spin Parity</u>	<u>Decay Mode(s) or Abundance</u>
²¹⁰ Th	9 ms	0+	%A ~ 100
²¹¹ Th	37 ms		%A=?, %EC=?
²¹² Th	30 ms	0+	%A=100, %EC+%B+ ~ 0.3
²¹³ Th	140 ms		%A < 100
²¹⁴ Th	100 ms	0+	%A=100
²¹⁵ Th	1.2 s	(1/2-)	%A=100
²¹⁶ Th	0.028 s	0+	%A=100, %EC+%B+ ~ 0.01 sys
^{216m1} Th	180 us	(8+,11-)	
²¹⁷ Th	0.252 ms	(9/2+)	%A=100
²¹⁸ Th	109 ns	0+	%A=100
²¹⁹ Th	1.05 us		%A=100, %EC+%B+ ~ 1E-7
²²⁰ Th	9.7 us	0+	%A=100, %EC=2E-7 sys
²²¹ Th	1.68 ms	(7/2+)	%A=100
²²² Th	2.8 ms	0+	%A=100
²²³ Th	0.60 s	(5/2)+	%A=100
²²⁴ Th	1.05 s	0+	%A=100
²²⁵ Th	8.72 m	(3/2)+	%A ~ 90, %EC ~ 10
²²⁶ Th	30.57 m	0+	%A=100
²²⁷ Th	18.72 d	(1/2+)	%A=100
²²⁸ Th	1.9116 y	0+	%A=100, %20O=1.13E-11 22
²²⁹ Th	7340 y	5/2+	%A=100
²³⁰ Th	7.538e+4 y	0+	%A=100, %24NE=5.6E-11 10, %SF < 3.8E-12
²³¹ Th	25.52 h	5/2+	%B-=100, %A ~ 1E-8
²³² Th	1.405e10 y	0+	%Abundance=100, %A=100, %SF<1.8E-9
²³³ Th	22.3 m	1/2+	%B-=100
²³⁴ Th	24.10 d	0+	%B-=100
²³⁵ Th	7.1 m	(1/2+)	%B-=100
²³⁶ Th	37.5 m	0+	%B-=100
²³⁷ Th	5.0 m		%B-=100

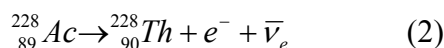
Изотоп	Энергия γ -квантов, Мэв	Число γ -квантов на 1 распад	Изотоп	Энергия γ -квантов, Мэв	Число γ -квантов на 1 распад
Актиний-228 (мезоторий II)	0,184	0,06	Висмут-212 (торий C)	2,20	0,03
	0,127	0,074		1,80	0,07
	0,097	0,04		1,61	0,07
	0,078	Очень мало		1,35	0,05
	0,057	0,59		1,03	0,06
Свинец-212 (торий В)				0,83	0,19
				0,73	0,19
	0,299	0,05	Таллий-208 (торий C")	2,615	1,00
	0,250	Очень мало		0,860	0,15
	0,239	0,80		0,583	0,80
	0,175	0,01		0,511	0,25
0,115	0,02	0,277		0,10	



Остановимся несколько подробнее на ядерных свойствах трёх наиболее важных изотопов тория.

семейству тория-232 (так называемый *ряд тория*).

Торий-228 непосредственно образуется в результате β^- -распада нуклида ^{228}Ac (MsTh_2 – дочерний MsTh_1 , т.е. ^{228}Ra ; $T=6,15$ часа):

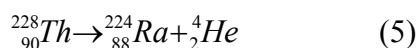


Отделение ^{228}Th от ^{228}Ra проводят осаждением в виде гидроксида с носителем торием или цирконием. Освобождение от ^{228}Ac происходит в результате его распада при хранении. Очистку от примеси осуществляют дробной разгонкой хлоридов в токе хлора при 500° . При этом менее летучий хлорид тория остаётся в остатке. ^{228}Ra можно осадить в виде RaBr_2 с носителем BaBr_2 из 47%-го раствора HBr в метиловом спирте.

Также торий-228 образуется при β^+ -распаде нуклида протактиния ^{228}Pa и α -распаде нуклида урана ^{232}U :



Сам ^{228}Th α -радиоактивен, в результате распада образуется нуклид ^{224}Ra (выделяемая энергия 5520,08 кэВ):



энергия испускаемых α -частиц 5423,15 кэВ (в 72,2% случаев) и 5340,36 кэВ (в 27,2% случаев). Для этого нуклида существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра ^{20}O и образованием ядра свинца-208; вероятность события $1,13(22) \times 10^{-11}\%$):

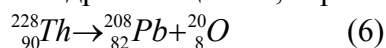


Табл. 12. Свойства тория-238**Общие сведения**

Название, символ	Торий-228, ^{228}Th
Альтернативные названия	радиоторий, RdTh
Нейтронов	138
Протонов	90

Свойства нуклида

Атомная масса	228,0287411 а. е. м.
Избыток массы	26 772,2 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 645,074 кэВ
Период полураспада	1,9116 года
Продукты распада	^{224}Ra
Родительские изотопы	$^{228}\text{Ac} (\beta^-)$ $^{228}\text{Pa} (\beta^+)$ $^{232}\text{U} (\alpha)$
Спин и чётность ядра	0^+
Канал распада	Энергия распада
α -распад	5,52008 МэВ

Торий-230, историческое название **ионий** (*Ionium*, обозначается символом **Jo**) - радиоактивный нуклид химического элемента тория с атомным номером 90 и массовым числом 230. Открыт в 1907 американским радиохимиком Бертрамом Болтвудом.

Принадлежит к радиоактивному семейству урана-238 (так называемый *ряд радия*).

Табл. 13. Свойства тория-230**Общие сведения**

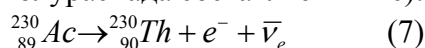
Название, символ	Торий-230, ^{230}Th
Альтернативные названия	ионий, Io
Нейтронов	140
Протонов	90

Свойства нуклида

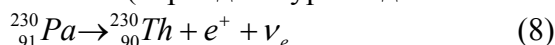
Атомная масса	230,0331338 а. е. м.
Избыток массы	30 864,0 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 630,990 кэВ
Период полураспада	75 380 лет
Продукты распада	^{226}Ra
Родительские изотопы	$^{230}\text{Ac} (\beta^-)$ $^{230}\text{Pa} (\beta^+)$ $^{234}\text{U} (\alpha)$
Спин и чётность ядра	0^+
Канал распада	Энергия распада
α -распад	4,7700(15) МэВ

Торий-230 непосредственно образуется в результате следующих распадов:

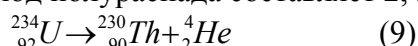
β^- -распад нуклида ^{230}Ac (период полураспада составляет 122 с):



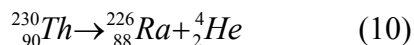
β^+ -распад нуклида протактиния ^{230}Pa (период полураспада составляет 17,4 суток):



α -распад нуклида урана ^{234}U (период полураспада составляет $2,455 \times 10^5$ лет):



Сам ^{230}Th также α -радиоактивен, в результате распада образуется нуклид ^{226}Ra (выделяемая энергия 4770 кэВ):



энергия испускаемых α -частиц 4687,0 кэВ (в 76,3% случаев) и 4620,5 кэВ (в 23,4% случаев).

Для этого нуклида существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра ${}^{24}\text{Ne}$ и образованием ядра ртути-206; вероятность события $5,6 \times 10^{-11}$ (10)%). Спонтанное деление нуклида разрешено законами сохранения, но экспериментально не обнаружено (вероятность менее 5×10^{-11} %).

${}^{230}\text{Th}$ – изотоп тория в ряду распада урана может быть выделен из урановых руд с носителем церием в виде оксалата. Оксалат церия смешивают с раствором, содержащим карбонат и гидрокарбонат натрия, при этом большая часть иония переходит в раствор, а церий остаётся в осадке. Ионий вместе с ${}^{231}\text{Pa}$ извлекают из урановой руды после отделения радиевой фракции и извлечения основной массы урана экстракцией азотнокислых растворов ТБФ, который не извлекает протактиний торий. Протактиний и торий экстрагируется алкилфосфорными кислотами. После промывания экстракта его переводят в раствор карбоната аммония, очищают раствор осаждением сульфидов, разрушают карбонат подкислением и выделяют из раствора гидроксида иония и протактиния. Фтористоводородной кислотой делят протактиний и ионий. Последний переходит в осадок в виде фторида, а протактиний остаётся в растворе.

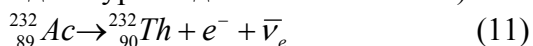
Торий-232 – природный радиоактивный нуклид химического элемента тория с атомным номером 90 и массовым числом 232. Изотопная распространённость ${}^{232}\text{Th}$ составляет практически 100%. Является наиболее долгоживущим изотопом тория (${}^{232}\text{Th}$ α -радиоактивен с периодом полураспада $1,405 \times 10^{10}$ лет, что в три раза превышает возраст Земли). Родоначальник радиоактивного семейства тория. Этот радиоактивный ряд заканчивается образованием стабильного нуклида ${}^{208}\text{Pb}$. Остальная часть ряда короткоживущая; наибольший период полураспада в 5,75 лет у ${}^{228}\text{Ra}$ и 1,91 лет у ${}^{228}\text{Th}$, а у всех остальных периоды полураспада составляют менее 5 дней. Активность одного грамма этого нуклида составляет 4070 Бк. В процессе распада 1000 тонн тория выделяют 22000 кал в час, то есть мощность тепловыделения составляет около 25 ватт. Вместе с другими природными изотопами тория, ${}^{232}\text{Th}$ появляется в ничтожных количествах в результате распада изотопов урана.

Табл. 14. Свойства тория-232.

Общие сведения	
Название, символ	Торий-232, ${}^{232}\text{Th}$
Альтернативные названия	Тóрий, Th
Нейтронов	142
Протонов	90
Свойства нуклида	
Атомная масса	232,0380553 а. е. м.
Избыток массы	35 448,3 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 615,026 кэВ
Изотопная распространённость	100 %
Период полураспада	$1,405(6) \times 10^{10}$
Продукты распада	${}^{228}\text{Ra}$
Родительские изотопы	${}^{232}\text{Ac} (\beta^-)$
	${}^{232}\text{Pa} (\beta^+)$
	${}^{236}\text{U} (\alpha)$
Спин и чётность ядра	0^+
Канал распада	Энергия распада
α -распад	4,0816 МэВ
SF	

Торий-232 образуется в результате следующих распадов:

β^- -распад нуклида ${}^{232}\text{Ac}$ (период полураспада составляет 119 с):



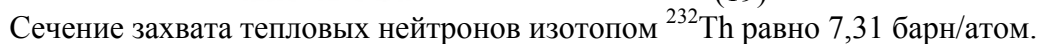
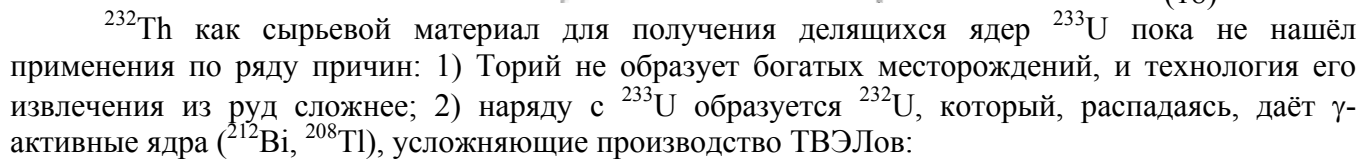
К-захват, осуществляемый нуклидом ${}^{232}\text{Pa}$ (период полураспада составляет 1,31 дня):

α -распад нуклида ^{236}U (период полураспада составляет $2,342 \times 10^7$ лет):

α -распад в ^{228}Ra (вероятность 100%, энергия распада 4081,6 кэВ:

Кластерный распад с образованием нуклидов ^{24}Ne и ^{26}Ne (вероятность распада менее $2,78 \times 10^{-10}\%$):

^{232}Th является ядерным топливным сырьём, которое при поглощении нейтронов превращается в ^{233}U , который в свою очередь является основой уран-ториевого топливного цикла. Превращение происходит по следующей цепочке:



^{234}Th (UX_1). Этот изотоп тория накапливается во всех соединениях урана в результате α -распада ^{238}U в соответствии со своим периодом полураспада, равным 24,1 дня. Из раствора азотнокислого уранила UX_1 отделяется экстракцией урана диэтиловым эфиром или ТБФ. Отделение от урана проводят также осаждением UX_1 на гидроксиде железа или осаждением добавленного в качестве носителя церия щавелевой кислотой. Вместе с ^{234}Th выделяется ^{231}Th (UY) – продукт α -распада ^{235}U .

Торий – серебристо-белый блестящий металл, пластичный, легко поддающийся механической обработке (легко деформируется на холоду), стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. Образцы металлического тория с содержанием оксида тория 1,5-2% очень устойчивы к окислению и

долгое время не тускнеют. До 1400° устойчива кубическая гранецентрированная решетка, $a=0,5086$ нм (25°), выше этой температуры кубическая объемно-центрированная, $a=0,41$ нм (1450°). Атомный диаметр тория в α -форме 0,359 нм, в β -форме 0,411 нм. Ионные радиусы Th^{3+} 0,108 нм, Th^{4+} 0,099 нм.

Основные свойства тория: рентгенографическая плотность: 11.724 г/см³ (25°); температура плавления: 1750°; температура кипения: 4200°. Энтальпия плавления 19,2, а энтальпия испарения 513,7 кДж/моль, атомная теплоёмкость 6,53 кал/г-ат.град (25°), теплопроводность 0,090 (20°) кал/см.сек.град, удельное электросопротивление $15 \cdot 10^{-6}$ ом.см (25°). Работа выхода электронов 3,51 эВ. Энергии ионизации $M \rightarrow M^+$, $M^+ \rightarrow M^{2+}$, $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$, $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$ составляют 587, 1110, 1978 и 2780 кДж/моль, соответственно. При температуре 1,3-1,4К торий становится сверхпроводником.

Торий медленно разрушается холодной водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия Порошок металлического тория пирофорен (его хранят под слоем керосина). При обыкновенной температуре, как и при 100° - 120°, торий постоянен на воздухе, но при более сильном нагревании воспламеняется и горит ярко белым светом, превращаясь в снежно-белый диоксид. Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв. Содержание оксида изменяет механические свойства тория; даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория. При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Растворимость в тории водорода возрастает с понижением температуры. Торий плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он растворим в концентрированных растворах HCl (6-12 моль/л) и HNO₃ (8-16 моль/л) в присутствии иона фтора. Легко растворим в царской водке. Не реагирует с едкими щелочами. Торий способен проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых наиболее устойчивой является +4. Она же является единственной степенью окисления тория в растворе. Степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах ThГ₃ и ThГ₂ (где Г = Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе.

Торий по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости - свинец. В химическом отношении у тория мало сходства с актинием (хотя его и относят к актинидам), но много сходства с церием и другими элементами второй подгруппы IV группы. Лишь по структуре электронной оболочки атома - он равноправный член семейства актинидов. Электронная конфигурация атома тория $6d^2 7s^2$ или $5f 6d 7s^2$. энергия ионизации (эВ): $\text{Th}^0 \rightarrow \text{Th}^+ \rightarrow \text{Th}^{2+} \rightarrow \text{Th}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+}$ соответственно равны 6,95; 11,5; 20,0 и 28,7.

Хотя торий относится к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также ко второй подгруппе IV группы периодической системы – Ti, Zr, Hf. Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 А. В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Торий примерно так же отрицателен, как Mg. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений. При нагревании тория в атмосфере водорода при 400–600 °С образуется гидрид ThH₂ Темно-серые кристаллы, быстро разлагающиеся при действии влаги воздуха с образованием диоксида.

Табл.15. Свойства тория

Свойства атома	
Имя, символ, номер	Торий / Thorium (Th), 90
Атомная масса (молярная масса)	232,0381 а. е. м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Rn] 6d ² 7s ²
Радиус атома	180 пм
Химические свойства	
Ковалентный радиус	165 пм
Радиус иона	(+4e) 102 пм
Электроотрицательность	1,3 (шкала Полинга)
Степени окисления	4
Энергия ионизации (первый электрон)	670,4 (6,95) кДж/моль (эВ)
Термодинамические свойства простого вещества	
Плотность (при н. у.)	11,78 г/см ³
Температура плавления	2028 К
Температура кипения	5060 К
Теплота плавления	16,11 кДж/моль
Теплота испарения	513,7 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	26,23 Дж/(К·моль)
Молярный объём	19,8 см ³ /моль
Кристаллическая решётка простого вещества	
Структура решётки	кубическая гранецентрированная
Параметры решётки	5,080 Å
Температура Дебая	100,00 К
Прочие характеристики	
Теплопроводность	(300 К) (54,0) Вт/(м·К)

ThO₂ – основной оксид тория (структура флюорита) получается при сжигании тория на воздухе. Диоксид ThO₂ образуется при сгорании металла на воздухе, при прокаливании гидроксида, а также некоторых солей – нитрата, карбоната. Это исключительно высокотемпературное соединение – $T_{пл.}=3350^{\circ}$, $T_{кип.}=4400^{\circ}$; реагирует с оксидами металлов при 600–800°, образуя двойные оксиды (тораты), например, K₂ThO₃, BaThO₃, ThTi₂O₆. ThO₂ устойчив к действию кислот и восстановителей. Прокаленная ThO₂ почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Оксид тория является тугоплавкой субстанцией – $T_{пл.}=3300^{\circ}$ – самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями. Это свойство используется в производстве огнеупоров – в керамических деталях, огнеупорных литейных формах и тиглях. Но, выдерживая высочайшие температуры, оксид тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их. Самое широкое применение оксида было в производстве газокалильных сеток для газовых фонарей.

Недавно удалением тория лазерным излучением в присутствии кислорода получен моноксид тория ThO.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроксида Th(OH)₄, причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроксиды 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Th(OH)₄ не растворим в воде, и не является амфотерным. Гидроксид тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворим в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных

соединений. Аморфное вещество; устойчиво при 260–450°, выше 470° теряет воду и превращается в ThO_2 .

Монокарбид ThC получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода, его т. пл. 2625°. Дикарбид ThC_2 - взаимодействием металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO_2 углеродом при 1500°. Его $T_{\text{пл}} = 2655^\circ$, $T_{\text{кип}} = 5000^\circ$, на воздухе окисляется при 600–700 до ThO_2 . ThC_2 - кристаллическая масса, приготовленная из ThO_2 , не поддается действию концентрированных кислот, но легко растворяется в разведенных и разлагается водою, выделяя смесь метана, этилена, ацетилен и водорода.

Тетрагалогениды $\text{Th}\Gamma_4$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получают при нагревании металлического тория или ThO_2 при 300–400° с соответствующим галогенидами или галогеноводородами. Тетрафторид ThF_4 имеет $T_{\text{пл}} = 1100^\circ$, $T_{\text{кип}} = 1650^\circ$, растворим в воде, образует кристаллогидраты. Тетрахлорид ThCl_4 имеет $T_{\text{пл}} = 770^\circ$, $T_{\text{кип}} = 921^\circ$, растворим в воде, низших спиртах, эфирах, ацетоне, бензоле. Образует гидраты с 2, 4, 7 и 12 молекулами воды. Тетрабромид ThBr_4 имеет $T_{\text{пл}} = 679^\circ$, т. кип. 857°, образует гидраты с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды, а также сольваты с аммиаком и аминами. Тетраиодид ThI_4 имеет $T_{\text{пл}} = 566^\circ$, $T_{\text{кип}} = 837^\circ$, хорошо растворим в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением I_2 .

Фтористый торий, ThF_4 получается при действии плавиковой кислоты на $\text{Th}(\text{OH})_4$ в виде тяжелого белого порошка - по выпаривании раствора; как нерастворимый в воде, он может быть получен и из растворов солей тория действием, например, фтористого аммония - осаждается студенистый гидрат $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Фтороторат калия, тяжелый порошок - $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - образуется при кипячении крепкого раствора HKF_2 с $\text{Th}(\text{OH})_4$; из раствора хлористого тория KF осаждает другую двойную соль - $\text{K}_2\text{Th}_2\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимый *хлористый торий*, ThCl_4 , может быть получен при нагревании в атмосфере хлора смеси ThO_2 с углем; довольно трудно возгоняется выше, чем при 440° в виде белых, блестящих пластин и при 1057 - 1102°, на воздухе расплывается. При растворении $\text{Th}(\text{OH})_4$ в соляной кислоте получается ThCl_4 в виде раствора и может быть выделен выпариванием; получается волокнистая кристаллическая масса гидрата, который при дальнейшем нагревании подвергается, до некоторой степени, гидролизу.

Сульфат тория, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, получается при растворении ThO_2 в горячей концентрированной серной кислоте; избыток ее удаляют, испаряя при 500°. Сульфат легко растворим в воде при 0° (в 5 весовых частях), но уже при 20° такой раствор мутится, выделяет гидрат более бедный водой, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, чем гидраты, существующие в растворе при 0°; при 43° получается еще менее богатый водой гидрат $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Двойная соль $\text{K}_4\text{Th}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ легко растворима в воде и не растворима в растворе K_2SO_4 . Нитрат тория - большие пластинки - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, легко растворим, расплывается на воздухе. При действии углекислого газа на разболтанный в воде $\text{Th}(\text{OH})_4$ получается основной карбонат тория $(\text{ThO}_2)_2\text{CO}_2$; из растворов солей тория карбонаты щелочных металлов осаждают карбонат тория, растворимый в избытке реактива; известна двойная соль $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Торий является восстановителем: в ряду напряжений он занимает положение между алюминием и магнием.

Ион Th^{4+} обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами. Это объясняет склонность тория к образованию многочисленных интерметаллических (с натрием, медью, ртутью, цинком, алюминием и другими металлами) и комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

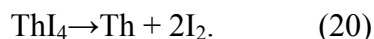
Из растворимых соединений тория представляют интерес его комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, Цитратами и др. При этом с анионами Cl^- , ClO_3^- , и BrO_3^- торий образует только катионные комплексы состава $[\text{ThA}]^{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$. В присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов. Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикомплексные соединения с такими реагентами, как ТТА, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами и др. При участии ионов щелочных металлов соединения тория легко образуют двойные соли

$K_2[Th(NO_3)_6]$, $Na_2[Th(SO_4)_3]$, а также смешанные оксиды K_2ThO_3 . В водных растворах ионы тория образуют гидроксо-ионы $[Th(OH)_3]^+$, $[Th_2(OH)_2]^{6+}$, $[Th_4(OH)_{12}]^{4+}$.

Для тория в степени окисления +4 характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12. Комплексные соединения тория с более низкими координационными числами, например $ThCl_4$, как правило, в растворах сольватированы или гидратированы. В слабокислых растворах $Th(+4)$ заметно гидролизуетсся с образованием как мооядерных $Th(OH)_{4-n}$ (где $n=1 - 3$), так и полиядерных продуктов состава $Th_2(OH)_6^{+2}$, $Th[(OH)_3Th]_{n(n+4)}^+$, и др.

Монооксид тория ThO , видимо, существует. Его кристаллическая решетка, аналогична решетке хлористого натрия. Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу Th_2O_7 . Начинает выпадать в осадок уже при $pH=3,5$, в то время как гидроокиси трехвалентных редких земель получают лишь при $pH=7...8$. Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромиды, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: 4+, 3+ и 2+). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный тетрагидрид очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны фторид ThF_4 и иодид ThI_4 . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO_3 не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90° это соединение способно к термической диссоциации:

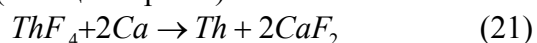


При нагревании тория в атмосфере водорода до $400...600^\circ$ образуется его гидрид ThH_2 . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при $250...320^\circ$ происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат представляет собой соль состава $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, хорошо растворим в воде и в кислородосодержащих органических растворителях – спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при содержании в водной фазе так называемых высаливателей – нитратов некоторых металлов первых трёх групп периодической системы. В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и редкоземельных элементов между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Фосфаты тория известны в виде средней $Th_3(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ и кислой $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ солей, выделяющихся из водных солей тория при добавлении соответственно H_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Фосфаты нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Гипофосфат $ThP_2O_5 \cdot nH_2O$, выделяется в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия.

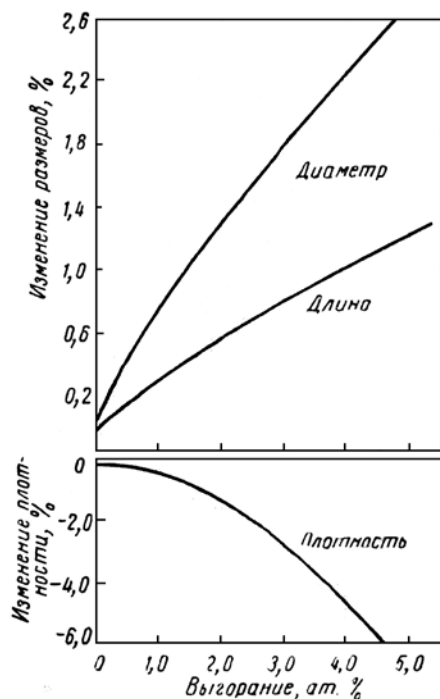
Торий, как и некоторые другие редкоземельные элементы, выделяют из галогенидов или оксида методом металлотермии (кальцийтермии):



В связи с предполагаемым использованием тория в качестве топлива атомных энергетических реакторов, изучалось последствия воздействия тониизирующей радиации на металлический торий. В реакторном топливе фактически процесс деления всегда происходит в сплаве тория с ураном, если даже исходный материал представлял собой чистый торий. для ускорения процесса создания радиационных повреждений за счёт осколков деления реакторные эксперименты обычно проводятся на сплавах тория с ураном, содержащих до 5% ^{235}U . Такое количество урана либо входит в твёрдый раствор, либо столь мелко диспергировано в матрице тория, что с трудом поддаётся обнаружению с помощью микроскопа.

Металлический торий обладает кубической гранецентрированной решёткой и поэтому в нём не могут возникать столь же анизотропные изменения размеров, как в орторомбическом α -уране. Изменения, возникающие в тории под действием нейтронов, относительно невелики и

сводятся главным образом к увеличению объёма за счёт накопления продуктов деления. Облучение сплавов тория с ураном в течение трёх лет реакторным излучением при 100° привело



к изменению размеров и плотности образцов (**Рис. 8**). Все изменения незначительны и не зависят от исходной концентрации урана, способа изготовления и предшествующей обработки. По сравнению с ураном чистый торий и уран-ториевые сплавы с большим содержанием тория обладают исключительно высокой стабильностью. Так, для образцов, облучённых до высоких степеней выгорания урана, изменения плотности невелики и примерно в 4-5 раз меньше изменений плотности урана или богатых ураном сплавов. Увеличение твёрдости тория также незначительно и при выгорании 2-4% составляет 15-25 единиц по Роквеллу. Прочность при тория при растяжении несколько увеличивается. Уменьшение теплопроводности при облучении не превосходит 5-8%.

Рис. 8. Изменение размеров и плотности пластин из тория и уран-ториевого сплава в результате воздействия реакторного излучения.