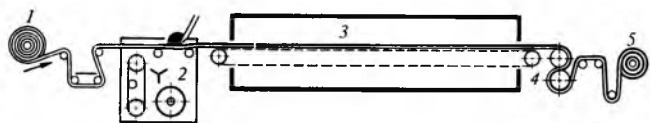
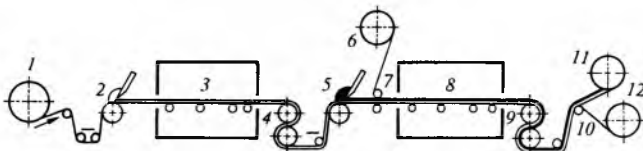


Slojevi se mogu nanositi izravno na noseći materijal. U jednom se prolazu nanosi jedan ili dva sloja s jednim ili dva uređaja za nanošenje (sl. 3). Pritom postoji opasnost da se na površinu pokrivnog sloja prenesu obrisi strukture nosećeg materijala, što ne može dati izgled prirodne kože. Zbog toga se taj postupak primjenjuje uglavnom za proizvodnju jeftinijih umjetnih koža i onih koje služe za tehničke svrhe.



Sl. 3. Postrojenje za izravno nanošenje. 1 odmatanje tkanine, 2 uređaj za naslojavanje rastiralom (moguća uporaba gumene trake ili valjka kao podloge), 3 sušionik, 4 valjci za hlađenje, 5 namatanje umjetne kože

Umjetna koža kojoj izgled površine manje ovisi o nosećem materijalu proizvodi se tzv. *prijenosnim postupkom*. Najprije se na silikonizirani papir nanosi pokrivni sloj, zatim se suši i hladi. Na pokrivni se sloj tada nanose jedan ili dva međusloja ili donja sloja koji će ujedno služiti za sljepljivanje pokrivnog sloja i nosećeg materijala. Konačno se pod pritiskom između dvaju valjaka pokrivni sloj i noseći materijal sljepljuju preko međusloja, a nakon sušenja i hlađenja dobivena se umjetna koža odvaja od silikoniziranog papira (sl. 4). Pokrivni sloj ne ovisi o strukturi nosećeg materijala, a na njegovoj površini ostaje otisak silikoniziranog papira, koji može biti jednak izgledu prirodne kože, ili se postiže neki drugi poželjan efekt.



Sl. 4. Prijenosni postupak. 1 odmatanje papira, 2 nanošenje pokrivnog sloja, 3 sušenje, 4 hlađenje, 5 nanošenje donjeg sloja, 6 tekstilni noseći materijal, 7 sljepljivanje pokrivnog sloja i nosećeg materijala, 8 sušenje, 9 hlađenje, 10 uređaj za odvajanje papira, 11 namatanje umjetne kože, 12 namatanje papira

*Postupak koagulacije* dobiva sve više na važnosti. Noseći materijal, npr. obostrano čupavljena tkanina ili netkani tekstil, natopi se otopinom jednodokomponentnih poliuretana i pomoćnih sredstava u dimetil-formamidu kao otapalu koje se dobro miješa s vodom. Zatim se materijal ocijedi i vodi u koagulacijsku vodenu kupelj koja sadrži 20·30% istog otapala, a zatim kroz kupelji za ispiranje vodom. U koagulacijskoj se kupelji otapalo postupno zamjenjuje vodom, pa poliuretana koagulira i taloži se u tekstilnom materijalu ili na njemu. Zbog postupnog taloženja nastaje gusta, ali porozna mikrostruktura. Time materijal postaje propustan za vodenu paru, što je od posebne važnosti jer je takav materijal ugodniji za nošenje. Obostrano čupavljena tkanina dobiva spužvastu punoću bez skrućivanja. Prilikom naknadnog nanošenja dvaju ili triju tankih pokrivnih slojeva prijenosnim postupkom, a ponekad i samo završnom obradom s utiskivanjem reljefa, dobiva se materijal koji je po izgledu i opipu vrlo sličan prirodnoj koži te se rabi za izradbu gornjeg dijela i podstave cipela, u odjevnoj industriji i za galanteriju.

Može se raditi i tako da se otopina poliuretana miješa s ~20·30% vode. Time se dobiva pasta koja je dovoljno dugo stabilna i pogodna za naslojavanje na noseći materijal. Postupnim zagrijavanjem u sušioniku otapalo, najčešće metil-etil-eton, izobutanol i etil-acetat, isparuje brže od vode i poliuretana konačno koagulira stvarajući sloj mikroporozne strukture.

*Suho nanošenje* provodi se najčešće tako da se granulati polimera preplastificiraju u ekstenderima i oblikuju u film na vrućim valjcima za taljenje, koji se odmah zatim spaja sa zagrijanim tekstilnim materijalom. Na tekstil se mogu laminirati i gotove poliuretanske folije, koje se sljepljuju s nosećim tekstilnim materijalom pomoću ljepljivog međusloja. Tako dobiven proizvod upotrebljava se za izradbu transportnih vrpca, kliznih staza za spasavanje itd.

**Završna obradba.** Završnom se obradom postižu svojstva površine koja se ne mogu dobiti samo nanošenjem slojeva. To su

u prvom redu izgled i opip kao u prirodne kože. Često se rastiralom ili valjcima nanosi tanki završni sloj koji služi kao lak, a sjaj mu se podešava dodatkom sredstava za matiranje. Za dekoriranje površine služe otopine polimera ili pigmenti dispergirani u vodi. Organska su bojila manje pogodna zbog sklonosti migraciji u polimerni materijal.

Prolaskom kroz kalander s reljefnim valjcima i na povišenoj temperaturi (120·170 °C) mogu se na površinskom sloju umjetne kože, ako je izrađen od plastomera, postići željeni efekti. Međutim, na površini od već umreženog polimernog materijala tim se postupkom ne dobivaju dobri rezultati. Na poliuretanskim se umjetnim kožama efekti slični prirodnoj koži postižu obradom u perkloretilenu. Velurni efekti nastaju brušenjem površine, posebno ako je pjenasta. Površina umjetne kože može se modificirati i tzv. flok-tiskom s mljevenim ili sitno sjeckanim vlaknima (v. *Bojadisarstvo i tisak tekstila*, TE 2, str. 80).

**Primjena umjetne kože.** Područje primjene umjetne kože vrlo je široko. Najviše se umjetne kože troši u proizvodnji automobila za oblaganje unutrašnjosti (krov, vrata, zadnji dijelovi i bočne strane sjedišta). Važna je njezina primjena u izradbi pokućstva, u tapeciranju vrata, a sve se više troši i u galanteriji za izradbu taški, putnih kovčega, novčanika itd. U obućarskoj se industriji primjenjuje umjetna koža najveće kvalitete za izradbu gornjih dijelova cipela i čizama, a razmjerno se tanka umjetna koža dobre kvalitete rabi u odjevnoj industriji za proizvodnju vjetrovki, kišnih ogrtača i kapa.

Nepropusna umjetna koža za tehničke svrhe, izrađena najčešće od polieterskih tkanina velike čvrstoće i poli(vinil-kloridnog) sloja, rabi se za cerade, manje bazene, pokrove za zaštitu od Sunčeva zračenja i sl.

U Hrvatskoj su se umjetne kože počele proizvoditi 1955. godine u tadašnjem Jugoviniu u Kaštel Sućurcu, i to na osnovi poli(vinil-klorida). Godine 1971. započela je proizvodnja umjetnih koža na osnovi poliuretana u tvornici Čateks u Čakovcu. Godišnji kapacitet za proizvodnju umjetnih koža od poli(vinil-klorida) iznosi 9 milijuna m<sup>2</sup>, a proizvodi se ~2,5 milijuna m<sup>2</sup>, dok je kapacitet za poliuretanske umjetne kože 3 milijuna m<sup>2</sup>, a proizvodi se ~2 milijuna m<sup>2</sup>, od čega najveći dio za izvoz.

Procjenjuje se da se godišnje u svijetu proizvede više od jedne milijarde kvadratnih metara umjetne kože.

LIT.: P. Schmidt, Beschichten mit Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, München 1967. – J. Fehlhaber, Kunstleder, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 15. Verlag Chemie, Weinheim 1978. – Autorenkollektiv, Kunstledertechnik. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1981. – I. Soljačić, Pokrivne apreture. *Tekstil* 42/1993, br. 12, str. 676–689.

I. Soljačić

**URAN** (Uranium, U), radioaktivni kemijski element s atomnim brojem 92 i relativnom atomnom masom 238,0289. Pripada nizu radioelemenata aktinida (v. *Aktinij i aktinidi*, TE 1, str. 46) III. A podskupine periodnog sustava elemenata. Uran je najteži kemijski element koji se u prirodi može naći u većim, tehničkim iskoristivim količinama. Elektronska je konfiguracija urana u osnovnom stanju [Rn] 5f<sup>3</sup> 6d<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup>.

Prirodni je uran smjesa triju nestabilnih izotopa vrlo dugog vremena poluraspada: <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U i <sup>234</sup>U. Izotop <sup>235</sup>U jedini je prirodni nuklid podložan lančanoj reakciji fisije uzrokovanoj sporim neutronima.

M. H. Klaproth je 1789. objavio da je u crnom mineralu uranovu smolincu iz Češke otkrio novi element kojemu je dao ime prema u to doba otkrivenom planetu Uranu. Zagrijavanjem minerala drvenim ugljenom dobio je crni prah koji je smatrao elementom, a bio je to vjerojatno oksid, UO<sub>2</sub>. Uran je 1841. izolirao Francuz E. M. Péligot redukcijom uranova(IV) klorida elementarnim kalijem. Otparivanjem dobivenog alkalijskog klorida u platinom je lončiću zaostao uran kao metalni prah. Iako su određene količine razmjerno čistog urana dobivene još u prošlom stoljeću elektrolizom natrijeva uranilnog klorida, uran se praktički nije upotrebljavao, a samo je njegov oksid služio za bojenje stakla i keramičke glazure.

Proučavajući pojavu fluorescencije i fosforescencije na kristalu kalijeva uranilnog sulfata dihidrata (K<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), H. Becquerel je 1896. otkrio radioaktivnost. Dvije godine potom M. i P. Curie izolirali su iz uranova smolince prirodne

radioaktivne elemente polonij i radij, članove uranova niza. Godine 1934. su E. Fermi i suradnici bombardirali uran sporim (termalnim) neutronima, a nastale nove radioaktivne vrste smatrali su radioaktivnim izotopima i raspadnim proizvodima elemenata težih od urana, transuranskih elemenata. Tek su O. Hahn i F. Strassmann 1938. ustanovili da reakcijom sporih neutrona s uranom nastaju radioaktivni izotopi elemenata iz sredine periodnog sustava (stroncij, lantan, barij i dr.). Objašnjenje tih neočekivanih rezultata dali su ubrzo L. Meitner i O. Frisch: uranov se atom nakon reakcije s neutronom cijepa na dva podjednaka dijela. Već 1939. E. Fermi, F. Joliot-Curie i još neki znanstvenici ispravno pretpostavljaju da kao proizvođač cijepanja (fisije) uranove jezgre nastaju i slobodni neutroni koji mogu nastaviti lančanu reakciju uz istodobno oslobađanje goleme energije (u fisiji jednog atoma ~200 MeV ili  $\sim 3 \cdot 10^{-11}$  J). U Drugom se svjetskom ratu u SAD velika pozornost posvećuje proizvodnji nuklearnog oružja, i to u okviru projekta Manhattan, kojemu su neposredni zadaci bili izolacija većih količina urana obogaćenog izotopom  $^{235}\text{U}$ , kontrolirana nuklearna fisija u nuklearnom reaktoru, proizvodnja i izolacija nuklida  $^{239}\text{Pu}$  nastalog u reaktoru reakcijom termalnih neutrona i  $^{238}\text{U}$  (v. *Plutonij*, TE 10, str. 440) i konačno primjena fisioh nuklida  $^{235}\text{U}$  i  $^{239}\text{Pu}$  u proizvodnji atomskih bombi. Godine 1942. pušten je u rad prvi nuklearni reaktor na uransko gorivo za proizvodnju nuklida  $^{239}\text{Pu}$ . U SAD je 1955. energija iz nuklearnog reaktora prvi put upotrijebljena za pogon podmornice, a 1957. puštena je u rad prva nuklearna elektrana.

Uran je danas glavno primarno nuklearno gorivo (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513) za proizvodnju energije u nuklearnom reaktoru u oblasti elektroenergetike, pogona brodova, u reaktoru za proizvodnju radionuklida i za znanstvene svrhe. Element za kojeg se dugo znalo, a koji nije na osnovi svojih kemijskih i metalurških svojstava imao prije nikakvu važniju uporabu, postao je time odjednom materijal od vrlo velike strateške važnosti. Ostale su primjene urana zanemarive, no može se spomenuti priprema laserski aktivnih kristala kalcijeva fluorida s dodatkom trovalentnog urana, priprema luminofornog materijala (sustavi s  $\text{U}^{6+}$ ), primjena urana osiromašenog na izotopu  $^{235}\text{U}$  za izradbu utega u raznim instrumentima, balasta u zrakoplovima, štitova za zaštitu od zračenja i sl.

Uran je jedan od rjeđih elemenata, ali je u malim udjelima vrlo raširen na Zemlji, a nađen je i u Mjesečevim stijenama i meteoritima. Prosječni je udio urana u Zemljinoj kori 2,1 dijelova na milijun, što znači da ga ima više od kadmija, srebra i žive, a mnogo više od bizmuta i zlata. Koncentracija u morima i oceanima dosta je ujednačena ( $\sim 3,3 \text{ mg/m}^3$ ). Ukupna je masa urana u Zemljinoj kori do dubine od 20 km procijenjena na  $5 \cdot 10^{13}$  tona, a u morskoj vodi na  $5 \cdot 10^9$  tona. Kao izrazito oksifilan element uran se u prirodi nalazi samo u spojevima, i to u obliku oksida, kompleksnih hidratiranih oksida i hidroksida, silikata, fosfata, vanadata, molibdata, karbonata i još nekih spojeva s oksianionima. Nađen je i u različitim organizmima, a u posebnim uvjetima i u organskim tvarima kao što su humus, ugljen, nafta, bitumen i tuholit.

Udio je urana u stijenama dosta neujednačen. Općenito je u primarnim kiselim magnetskim stijenama s mnogo silikata udio urana mnogo veći nego u bazičnima. U sedimentnim se stijenama uran koncentrira u kaustobolitima (bituminoznim škrljajcima, ugljenima) i fosfatima. U pješčenjacima i drugim psamitičnim stijenama urana ima to više što je više rezistentnih minerala kao što su biotit, monacit, alanit i cirkon. Među metamorfnim stijenama velikim se udjelom urana ističu piritno-zlatonosni konglomerati s kremenom i kvarcitne stijene, te neki metamorfozirani sedimenti.

O rasprostranjenosti uranskih ruda v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513.

Najvažniji primarni, endogeni mineral četverovalentnog urana jest *uranski smolinac* (uraninit, pehblenda), kemijskog sastava  $\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_{2,67}$  ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), a osim u jednostavnim i složenim oksidima kation  $\text{U}^{4+}$  nalazi se i u silikatima. Za minerale četverovalentnog urana karakteristična je slaba topljivost u prirodnim vodama s  $\text{pH}$  4–7. Zbog sličnosti svojih poljumera vrlo se često ioni urana(IV), torija, lantanida, kalcija i barija međusobno izomorfno zamjenjuju u brojnim jednostavnim i složenim mineralima. S obzirom na udio urana važni su i kofinit, branerit i davidit (tabl. 1).

U skupinu minerala šesterovalentnog urana ubraja se više od 100 poznatih sekundarnih uranilnih minerala nastalih procesima u površinskim slojevima, a pritom su od najvećeg značenja bili oksidacija iona  $\text{U}^{4+}$  atmosferskim kisikom i otapanje u prirodnim vodama. Uranilni minerali najčešće nastaju u području koncentriranja i isparivanja podzemnih voda koje sadrže uranilni ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ , i neke kompleksirajuće agense, u kojima je koncentracija ugljičnog(IV) oksida, odnosno karbonata, malena. Od važnijih minerala taloženjem uranilnih iona s vanadatima nastaju minerali

Tablica 1  
TEHNIČKI NAJVAŽNIJI MINERALI URANA

Mineral	Kemijski sastav
Oksidi:	
Uraninit*	$\text{UO}_2 \cdot \left( \text{U}_{1-r}^{\text{IV}} \text{U}_r^{\text{VI}} \right) \text{O}_{2+r}$
Pehblenda*	$\text{U}_3\text{O}_8$
Bekereleit	$7 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
Mješoviti oksidi:	
Branerit	(U, Ca, Fe, Th, Y) <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
Davidit	(Fe, Ce, La, Y, U, Ca, Zr, Th)(Ti, Fe, V, Cr) <sub>3</sub> (O, OH) <sub>7</sub>
Piroklor	(Na, Ca, Ce) <sub>2</sub> (Nb, Ta, Ti) <sub>2</sub> (O, OH, F) <sub>7</sub> Nb > Ta
Silikati:	
Kofinit	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-r}(\text{OH})_{4r}$
Uranofan	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Fosfati:	
Autunit (otetit)	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \dots 12 \text{H}_2\text{O}$
Torbenit	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Vanadati:	
Karnotit	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 1 \dots 3 \text{H}_2\text{O}$
Tjumunit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5 \dots 8 \text{H}_2\text{O}$
Ostali:	
Tuholit	uranitit kompleksno vezan na ugljikovodike

\*Premda se uraninit tradicionalno opisivao kao  $\text{UO}_2$ , a pehblenda kao  $\text{U}_3\text{O}_8$ , čini se da oba po svojem sastavu predstavljaju isti mineral u području faza  $\text{UO}_2 \dots \text{UO}_{2,67}$ .

karnotit i tjumunit, s fosfatima otetit, a sa silikatima uranofan. Optimalni  $\text{pH}$  za taloženje iznosi 5–8,5, što pogoduje sorpciji uranilnih iona na organski (humični) materijal, glinu i metalne oksihidrokside. U prirodnim je vodama uran prisutan u najmanje tri oblika, kao otopljen, adsorbiran ili apsorbiran, već prema kiselosti, elektrodnom potencijalu i udjelu organskih i koloidnih tvari. U morskoj vodi uranilni ion tvori topljive kompleksne spojeve s karbonatima.

Energetska kriza početkom 1980-ih godina potakla je obnovu istraživanja nuklearnih sirovina u Republici Hrvatskoj. Istraženi su paleozojski i prepaleozojski tereni Gorskog kotara, Petrove gore, Trgovske gore, Like, Samoborskog gorja i Papuka. Uranska mineralizacija nađena je na Papuku, u stijenama Radlovačke serije, ali bez gospodarske važnosti. Povećani udio urana susreće se i u istarskim kamenim ugljenima paleocenske starosti (Raša). Pepeo obližnje termoelektrane na ugljen u Plominu sadrži nekoliko stotina grama urana po toni i predstavlja potencijalnu siromašnu nuklearnu sirovinu.

**Nuklearna svojstva urana.** Uran je radioaktivan element, tj. svi su njegovi izotopi radioaktivni. U prirodi se uran nalazi kao smjesa izotopa  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$ . Za izotop  $^{238}\text{U}$  maseni je udio u toj smjesi i vrijeme poluraspada 99,274% i  $4,47 \cdot 10^9$  godina, za izotop  $^{235}\text{U}$  0,720% i  $7,04 \cdot 10^8$  godina, a za izotop  $^{234}\text{U}$  0,0056% i  $2,44 \cdot 10^5$  godina. Izotopi  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$  nastali su u davnoj prošlosti, u doba tvorbe elemenata od kojih je sagrađen naš svijet, a prisutni su i danas jer se raspadaju vrlo sporo. Treći prirodni izotop,  $^{234}\text{U}$ , nastaje od izotopa  $^{238}\text{U}$  radioaktivnim raspadom u nizu. Sva su tri izotopa  $\alpha$ -emiteri, ali radioaktivnost prirodnog urana nije velika.

Dva uranova prirodna izotopa vodeći su članovi raspadnih nizova prirodnih radioelemenata (v. *Radioaktivnost*, TE 11, str. 400). Tako je izotop  $^{238}\text{U}$  vodeći član uranova niza koji završava tvorbom stabilnog olovnog izotopa  $^{206}\text{Pb}$ , a izotop  $^{235}\text{U}$  vodeći je član aktinijeva niza koji završava tvorbom stabilnog olovnog izotopa  $^{207}\text{Pb}$  (tabl. 2).

Kako su vremena poluraspada svih članova raspadnih nizova poznata, a vremena poluraspada izotopa  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  dadu se usporediti sa starosti Zemlje, može se mjerenjem udjela različitih uranovih i olovnih izotopa odrediti starost minerala, stijena, pa i same Zemlje (v. *Radiokemija i radionuklidi*, TE 11, str. 429).

Sastav izotopne smjese prirodnog urana redovito je stabilan. Samo je u nalažištu Oklo u Gabonu ustanovljena neuobičajeno malena koncentracija  $^{235}\text{U}$  (<0,5%), vjerojatno kao posljedica postizanja kritične mase i spontane lančane reakcije fisije izotopa  $^{235}\text{U}$  prije dvije milijarde godina. Tome su pogodovali maseni udio urana (>10%), debljina rudnog sloja (>0,5 m) i prisutnost podzemnih voda koje djeluju kao usporivači neutrona u reakciji fisije.

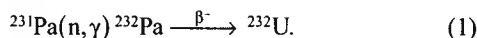
Tablica 2  
DUŽEŽIVUĆI ČLANOVI PRIRODNIH RADIOAKTIVNIH NIZOVA,  
SLJEDBENICI NUKLIDA  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$

Uranov niz $4n+2$	Aktinijev niz $4n+3$	Povijesno ime i simbol	Vrijeme poluraspada
$^{238}\text{U}$		Uran (U)	$4,47 \cdot 10^9$ god.
	$^{235}\text{U}$	Aktinouran (AcU)	$7,04 \cdot 10^8$ god.
$^{234}\text{U}$		Uran II (UII)	$2,44 \cdot 10^5$ god.
	$^{231}\text{U}$	Protaktinij (Pa)	$3,28 \cdot 10^4$ god.
$^{234}\text{Th}$		Uran X <sub>1</sub> (UX <sub>1</sub> )	24,1 d
	$^{231}\text{Th}$	Uran Y (UY)	25,5 h
$^{230}\text{Th}$		Ionij (Io)	$7,7 \cdot 10^4$ god.
	$^{227}\text{Th}$	Radioaktinij (RaAc)	18,72 d
	$^{227}\text{Ac}$	Aktinij (Ac)	21,6 god.
$^{226}\text{Ra}$		Radij (Ra)	1620 god.
	$^{223}\text{Ra}$	Aktinij X (AcX)	11,43 d
$^{222}\text{Rn}$		Radon (Rn)	3,82 d
$^{210}\text{Po}$		Radij F (RaF)	138,4 d
$^{210}\text{Bi}$		Radij E (RaE)	5,0 d
$^{210}\text{Pb}$		Radij D (RaD)	22,3 god.
	$^{207}\text{Pb}$		stabilan
$^{206}\text{Pb}$			stabilan

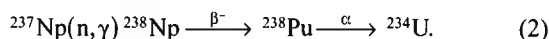
Poznato je trinaest umjetno pripremljenih uranovih radioizotopa, ne brojeći izomerna stanja (u zagradi vremena poluraspada):  $^{226}\text{U}$  (0,5 s),  $^{227}\text{U}$  (1,1 min),  $^{228}\text{U}$  (9,1 min),  $^{229}\text{U}$  (58 min),  $^{230}\text{U}$  (20,8 d),  $^{231}\text{U}$  (4,2 d),  $^{232}\text{U}$  (70 god.),  $^{233}\text{U}$  ( $1,592 \cdot 10^5$  god.),  $^{236}\text{U}$  ( $2,3416 \cdot 10^7$  god.),  $^{237}\text{U}$  (6,75 d),  $^{239}\text{U}$  (23,47 min),  $^{240}\text{U}$  (14,1 h) i  $^{242}\text{U}$  (16,8 min). I ti su izotopi  $\alpha$ -emiteri, osim posljednjih četiriju koji su  $\beta$ ,  $\gamma$ -emiteri. Izotopi  $^{232}\text{U}$  i  $^{233}\text{U}$  raspadni su proizvodi (sljedbenici) protaktinijevih radioizotopa  $^{232}\text{Pa}$  i  $^{233}\text{Pa}$ .

Među umjetnim uranovim radioizotopima najveću važnost ima izotop  $^{235}\text{U}$  koji je, kao i  $^{235}\text{U}$ , fisibilan nuklid pa se može primijeniti za pripremu nuklearnog goriva. Proizvodi se u kilogramskim količinama bombardiranjem prirodnog torija sporim neutronima (v. *Torij*).

Izotop  $^{232}\text{U}$  proizvodi se ozračivanjem veće mase ( $\sim 50$  g) protaktinijeva izotopa  $^{231}\text{Pa}$ :



Prirodni izotop  $^{234}\text{U}$  može se pripraviti i neutronske bombardiranjem neptunijeva izotopa  $^{237}\text{Np}$ :



Masa koja je u početku sadržavala 100 g izoliranog izotopa  $^{238}\text{Pu}$  nakon godine će dana sadržavati 0,776 g izotopa  $^{234}\text{U}$ , a nakon tri godine 2 g  $^{234}\text{U}$ .

Izotop  $^{237}\text{U}$  je  $\beta$ -emiter, a dobiva se reakcijom izotopa  $^{238}\text{U}$  s brzim neutronima. Njegovim raspadom nastaje radionuklid  $^{237}\text{Np}$  dugog vremena poluraspada ( $t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$  godina).

Zbog svojih nuklearnih svojstava uran ima prvorazrednu važnost u nuklearnoj energetici (v. *Nuklearna energija*, TE 9, str. 431) jer kao fisibilni materijal (v. *Fisija atomskog jezgra*, TE 5, str. 445) služi kao nuklearno gorivo (v. *Nuklearna energetska postrojenja*, TE 9, str. 386; v. *Nuklearni reaktori*, TE 9, str. 464; v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513), a u eksplozivnim napravama kao nuklearni eksploziv (v. *Nuklearno oružje*, TE 9, str. 530). U svemu su tome važna tri uranova izotopa:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{233}\text{U}$ .

Proizvodnja nuklearne energije temelji se u prvom redu na izotopu  $^{235}\text{U}$ . Iako ga u uranovoj prirodnoj izotopnoj smjesi ima vrlo malo, njegova je fisija sa sporim neutronima dovoljna da se u nuklearnom reaktoru održava lančana reakcija i s neobogaćenim uranovim dioksidom. Češće se, međutim, upotrebljava obogaćeno gorivo s 2...4% izotopa  $^{235}\text{U}$ , a u specijalne svrhe i do 90% (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 515).

Izotop  $^{238}\text{U}$  sam po sebi nije fisibilan, ali se od njega fisibilan materijal dobiva konverzijom u plutonijev izotop  $^{239}\text{Pu}$  (v. *Plutonij*, TE 10, str. 438).

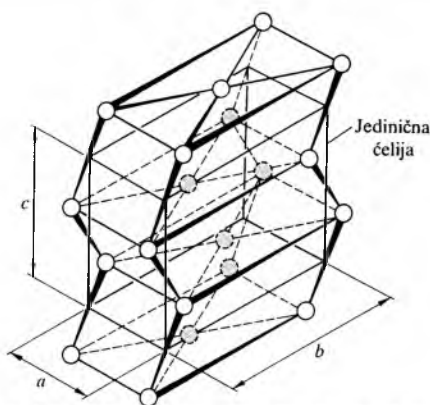
## ELEMENTARNI URAN

**Svojstva.** Uran je gust, kovak i rastezljiv metal, površina mu je na presjeku sjajna, slična srebru ili čeliku, a na zraku brzo potamni zbog prevlačenja oksidnim slojem.

Tablica 3  
KRISTALOGRAFSKA SVOJSTVA I GUSTOĆE URANOVIH  
MODIFIKACIJA

Modifikacija	Stabilna pri temperaturi °C	Kristalna rešetka	Dimenzije jedinične ćelije pm	Broj atoma u jediničnoj ćeliji	Teorijska gustoća g/cm <sup>3</sup>	Entalpija pretvorbe J/mol
$\alpha$	<665	ortorombska	$a = 285,34$ $b = 586,8$ pri 25 °C $c = 495,57$	4	19,12	$\alpha \rightarrow \beta$ 2791
$\beta$	665...770	tetragonska	$a = 1075,9$ $c = 565,6$ pri 720 °C	30	18,11	$\beta \rightarrow \gamma$ 4575
$\gamma$	770...1132	kubična, prostorno centrirana	$a = 353,4$ pri 850 °C	2	18,06	

Metalni se uran javlja u tri kristalne modifikacije,  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  (tabl. 3). Alfa-modifikacija, kojoj je u jediničnoj ćeliji međusobna udaljenost atoma različita (sl. 1), ponaša se vrlo anizotropno s obzirom na većinu fizikalnih i mehaničkih svojstava. Beta-modifikacija, kojoj je jedinična ćelija velika i kompleksna, pokazuje veliku tvrdoću i krtoš, ali u vrlo uskom temperaturnom području. Gama-modifikacija razmjerno je mekana zbog visoke temperature na kojoj je postojana i ima najizraženija metalna svojstva.



Sl. 1. Kristalna struktura  $\alpha$ -urana (dimenzije pri 25 °C)

Najvažnija atomna i fizikalna svojstva urana navedena su u tablici 4. Zbog anizotropije se kristal  $\alpha$ -urana zagrijavanjem u smjeru osi  $b_0$  steže, a u smjerovima osi  $a$  i  $c$ , u usporedbi s drugim metalima, razmjerno jako rasteže.

Uran je slabo paramagnetičan, a povišenjem temperature magnetni susceptibilitet opada, pokazujući diskontinuitet u blizini temperatura pretvorbe. Tek na temperaturi nižoj od 1,3 K uran postaje supravodljiv.

Uran se u svojim spojevima nalazi u četiri oksidacijska stupnja: +3, +4, +5 i +6. Metalni je uran veoma reaktivan i lako se oksidira. Brzina korozije znatno raste s povišenjem temperature i na zraku pri 500 °C iznosi  $1,57 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a u vodenoj pari pri 183 °C  $1,39 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Praškasti se uran na zraku lako zapali, a i kompaktni uran gori pri zagrijavanju. Pri svakoj brzjoj oksidaciji urana, ako se ne provodi u inertoj atmosferi, može nastati eksplozija. Pri 200 °C metalni uran reagira s vodikom stvarajući uranov(III) hidrid,  $\text{UH}_3$ , pri 500 °C sa sumporom tvori sivocrni uranov(IV) sulfid,  $\text{US}_2$ , pri 700 °C s dušikom daje uranov(IV) nitrid, a pri 1000 °C reagira s fosforom. U plinovitom fluoru uran prelazi u  $\text{UF}_6$ , a pri povišenim temperaturama reagira i s ostalim halogenim elementima. Reakcijom urana s razrijeđenim kiselinama nastaju soli urana(IV) uz razvijanje vodika. U lužinama je netopljiv.

Tablica 4  
NAJVAŽNIJA ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA URANA

Svojstvo	Vrijednost
Atomni polumjer	156 pm
Ionski polumjer: U <sup>3+</sup>	105 pm
U <sup>4+</sup>	92,9 pm
U <sup>5+</sup>	88 pm
U <sup>6+</sup>	83 pm
Normirani elektrodni potencijal: E <sup>0</sup> (U <sup>4+</sup>  U)	-1,4 V
E <sup>0</sup> (U <sup>3+</sup>  U)	-1,8 V
Talište	1132 °C
Vrelište	3813 °C
Gustoća	19,12 g/cm <sup>3</sup>
Entalpija taljenja	19,9 kJ/mol
Entalpija isparivanja	448,0 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet: α-uran (500 °C)	0,109 J/(gK)
β-uran	0,178 J/(gK)
γ-uran	0,161 J/(gK)
talina	0,210 J/(gK)
Toplinska provodnost (25 °C)	25,1 J/(m s K)
Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja, α-uran (25...625 °C): u smjeru brida a <sub>0</sub>	36,7 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
u smjeru brida b <sub>0</sub>	-9,3 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
u smjeru brida c <sub>0</sub>	34,2 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Električna otpornost (0 °C)	2,9 · 10 <sup>-7</sup> Ω m
Modul elastičnosti, α-uran	1,55 · 10 <sup>5</sup> N/mm <sup>2</sup>
Konvencionalna granica tečenja, R <sub>p0,2</sub>	298 N/mm <sup>2</sup>
Produljenje nakon prekida	6,8%

U vodenim su otopinama najstabilnija i praktično najvažnija dva oksidacijska stanja: U(IV) i U(VI). U(VI) pojavljuje se kao *uranilni ion*, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Premda se U(III) može pripremiti redukcijom U(IV), on u vodenim otopinama prelazi u viševalentne oblike U(IV) i U(VI) uz istodobno oslobađanje vodika. Slično se redukcijom U(VI) može pripremiti uranoilni ion UO<sub>2</sub><sup>+</sup> peterovalentnog urana, koji je također nestabilan i disproporcionira se u UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> i U(IV). U(V) može se stabilizirati samo u otopinama manjih koncentracija i u prisutnosti kompleksnih ili kelatnih agensa. Ponašanje iona U<sup>4+</sup> i UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> i u vrlo kiselim otopinama uvjetovano je u znatnoj mjeri hidrolizom. Ion U<sup>4+</sup> hidrolizira već pri pH < 1, a U<sup>6+</sup> oko pH = 4. S povećanjem pH, hidrolizom iona U<sup>4+</sup> nastaju topljive hidrolitičke vrste, ali i talozi opće formule U<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub><sup>(4x-y)+</sup>. Oko pH 4 najvažniji je slabo topljivi uranov(IV) hidroksid, U(OH)<sub>4</sub>, a pri pH > 6 ion U(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup>. Hidrolizom iona UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> nastaju ioni UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> i (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>. U prisutnosti karbonata, klorida, sulfata, nitrata i drugih anorganskih i organskih aniona u otopini, ioni U<sup>4+</sup> i UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> lako stvaraju odgovarajuće kompleksne ione.

U nevodnim otapalima ustanovljeni su oblici U(VI), U(V) i U(IV), a u rastaljenim solima stabilni su U(VI) i U(IV), dok stabilnost U(III) ovisi o sastavu smjese i temperaturi. Uran(III) disproporcionira se u metalni uran i uran(IV).

Udio urana u živim organizmima dobro je istražen. U vodenih je životinja i biljaka normalni udio urana 0,2...0,5 dijelova na milijun, odnosno 1...15 dijelova na milijun s obzirom na suhu tvar, što je mnogo više nego u kopnenih. Za kopnenu i vodenu floru u blizini većih naslaga urana udjeli mogu biti i stupa veći. Veće nakupljanje urana ustanovljeno je u biljkama roda grahorica, u gorušici, ljiljanu, luku, suncokretu i dr. te u eukaliptusu i crnoj omorici. Neke mahovine, lišajevi, alge i bakterije mogu također nakupljati uran u relativno većim količinama.

Uran je kemijski i radiološki otrovan element. Za procjenu stupnja i načina nepovoljnog djelovanja urana unesenog u organizam odlučujući su: kemijski oblik, jer o njemu ovisi brzina prijenosa u organizam i brzina izlučivanja, izotopni sastav i podatak radi li se o ozračenom ili neozračenom uranu. Pri akutnom i subakutnom trovanju uranom najugroženiji su bubrezi, ali se dio urana, osobito u obliku uranilnih spojeva, može vezati i u kosti. Prema zakonskim propisima godišnja granica unošenja izotopa <sup>238</sup>U u tijelo profesionalnog osoblja pod stalnim liječničkim nadzorom izražena je dopuštenom aktivnošću. Ona za unošenje

udisanjem iznosi 2 · 10<sup>3</sup> Bq (0,16 g), a hranom 5 · 10<sup>5</sup> Bq (40 g), dok koncentracija u zraku na radnom mjestu ne smije biti veća od 0,7 Bq/m<sup>3</sup>. Zbog kemijske otrovnosti, masa urana u topljivom obliku bilo kojeg izotopnog sastava unesena u organizam udisanjem ne smije ni jedan dan biti veća od 2,5 mg, a unesenog hranom 150 mg. Udisanjem prašine (aerosola) slabo topljivih uranovih spojeva (UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UC) pluća se izlažu zračenju, koje je opasno zbog vrlo dugog zadržavanja tih spojeva u organizmu. Prema najnovijim međunarodnim preporukama granice godišnjeg unošenja uranskih oksida udisanjem znatno su smanjene te iznose 600 Bq. Osobe otrovane uranom liječe se infuzijama otopine natrijeva hidrogenkarbonata, čime se uran nastoji prevesti u topljivi natrijev uranilni karbonat, Na<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, koji je stabilan u tjelesnim otopinama i brzo se izlučuje. Specifične sigurnosne mjere u radu s uranom obogaćenim fisibilnim nuklidima (<sup>235</sup>U, <sup>233</sup>U, <sup>239</sup>Pu) odnose se na osiguranje uvjeta i vrlo strogo pridržavanje propisa kojima se sprečava nastajanje kritične mase fisibilnog materijala u bilo kojem stupnju tehnološkog procesa.

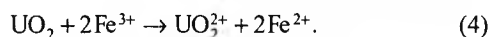
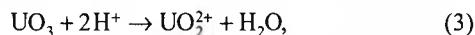
**Sirovine za proizvodnju urana.** Svjetske zalihe urana procijenjene su 1989. na ~3,4 · 10<sup>6</sup> tona, ne uključujući zemlje koje su donedavno imale centralizirani gospodarski sustav. Te zalihe obuhvaćaju samo mali dio ukupnog urana u Zemljinoj kori, ali se on nalazi u dovoljnim koncentracijama u poznatim i pristupačnim nalazištima, što osigurava njegovo ekonomsko iskorištavanje.

Kao sirovina za dobivanje urana služe rude u kojima se nalazi neki od tehnički važnih uranovih minerala. Iako je u prirodi poznato više od 120 uranovih minerala, zbog relativno većeg udjela urana samo ih 12 ima gospodarsku važnost (tabl. 1). O rasprostranjenosti, zalihama i ležištima uranovih ruda te o pripremi i otvaranju rudnika urana v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513.

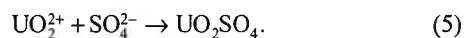
**Dobivanje urana.** Uranove se rude prvo prerađuju do koncentrata, i to drobljenjem, mljevenjem, otapanjem i selektivnim izdvajanjem komponente s uranom te taloženjem. Koncentrat se zatim dalje prerađuje u dioksid, UO<sub>2</sub>, što je najčešći oblik u kojem se uran upotrebljava kao nuklearno gorivo. Za pripravu obogaćenog urana dioksid treba prevesti u heksafluorid, UF<sub>6</sub>. Metalni se uran dobiva prevođenjem dioksida u tetrafluorid, UF<sub>4</sub>, te njegovom redukcijom do metala.

*Priprava uranovog koncentrata.* Ruda usitnjena drobljenjem i mljevenjem podvrgava se izlučivanju sa svrhom da se uran prevede u otopinu. Izbor reagensa za izlučivanje ovisi o kemijskom sastavu rude, pa se po tome razlikuje kiseli i alkalni postupak.

U kiselom se postupku izlučuje sumpornom kiselinom, često uz dodatak oksidansa, a u reakciji sudjeluje i otopljeno željezo:



Uranilni ion i sulfatni ion vežu se u uranilni sulfat:



Pri većim koncentracijama kiseline uranilni ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> prelazi u sulfatni anionski kompleksni ion [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>.

Za alkalni postupak ruda mora biti finije samljevana, ali se uran može izlučiti selektivnije nego kiselim postupkom, pa se i lakše koncentrira. Kao reagens za izlučivanje služi otopina karbonata i hidrogenkarbonata, a stvara se karbonatni kompleksni anion:



Otopina koja sadrži uran odvaja se od neizluženog ostatka dekantiranjem i vakuumskom filtracijom, a ponekad i centrifugiranjem. Za pročišćavanje urana selektivnim izdvajanjem iz otopine najčešće se primjenjuje ionska izmjena ili ekstrakcija, a rjeđe i taloženje.

Ionska se izmjena provodi s jako bazičnim ionskim izmjenjivačima (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576), a može se raditi šaržno ili kontinuirano. Uranov anionski kompleks izdvaja se iz otopine vezanjem na matricu ionskog izmjenjivača, a s nje se oslobađa ispiranjem kiselom otopinom.

Pročišćavanje urana tekućinsko-tekućinskom ekstrakcijom iz otopine (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537) osniva se, zapravo, na ionskoj izmjeni u tekućoj fazi. Kao sredstva za ekstrakciju upotreb-

ljavaju se alkilirane fosforne kiseline ili supstituirani amini. Uranilni ion veže se na fosforu kiselinu zamjenom s vodikom i prelazi u organsku fazu ( $R = \text{alkil}$ ):



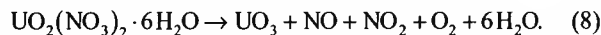
dok se na amine posebno lako veže uranilni sulfat, stvarajući kompleks tipa  $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$  koji je topljiv u organskoj fazi.

Posebno dobri rezultati postižu se kombiniranim izdvajanjem, prvo ionskom izmjenom, a zatim ekstrakcijom. Iz organske se faze uran reekstrahira, pa se pomoću neke lužine ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) taloži kao uranat, filtrira i suši. Tako se dobiva uranov koncentrat, koji je prema boji i obliku nazvan *žuti kolač*, a sadrži 60–70% urana.

*Preradba koncentrata u dioksid* (sl. 2). Uranov koncentrat sadrži mnoge primjese. Upotrebi urana u nuklearnim reaktorima posebno smetaju elementi s velikim udarnim presjekom za termičke neutrone (bor, lantanidi, kadmij, litij). Prvi je korak u pročišćavanju koncentrata (v. sl. 3 u članku *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 515) otapanje u dušičnoj kiselini, pri čemu uran prelazi u otopinu kao uranilni kation,  $\text{UO}_2^{2+}$ . Iz otopine se uran selek-

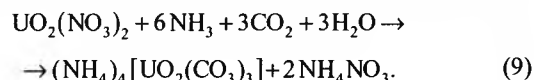
tivno ekstrahira, a kao sredstvo za ekstrakciju služi tributil-fosfat,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ , razrijeđen ugljikovodicima (kerozin). Pritom u organskoj fazi nastaje kompleksni spoj uranilnog nitrata s tributil-fosfatom. Odijeljena organska faza obrađuje se zatim toplom vodom, pa uranilni nitrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , prelazi ponovno u vodenu fazu pri temperaturi višoj od svoga tališta ( $60^\circ\text{C}$ ).

Iz otopine uranilnog nitrata može se uranov dioksid dobiti na nekoliko načina. Jedan je od njih uparivanje otopine i denitracija. Uparivanjem se u otopini polako stvara uranilni nitrat heksahidrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Uparuje se do temperature  $\sim 140^\circ\text{C}$ , kada je koncentracija urana približno 1280 g/L. Zagrijana se otopina zatim prebacuje u peć za denitraciju, gdje se pri temperaturi  $400^\circ\text{C}$  heksahidrat termički razgrađuje u trioksid:



Radi se kontinuirano u vrtložnom sloju, a trioksid se dobiva kao prah s česticama veličine  $150 \cdot 200 \mu\text{m}$ .

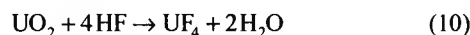
Osim uparivanjem, uranilni nitrat se prerađuje taloženjem urana u obliku teško topljivih spojeva. Taloženjem s amonijakom dobiva se amonijev diuranat,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ , dok se uvođenjem amonijaka i ugljičnog dioksida taloži amonijev uranilni karbonat:



Od istaloženoga amonijeva diuranata ili amonijeva uranilnog karbonata dobiva se uranov dioksid termičkim raspadom i redukcijom vodikom u peći s vrtložnim slojem pri temperaturi  $500 \cdot 700^\circ\text{C}$ .

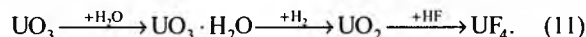
*Preradba dioksida u fluorid*. Uranov dioksid,  $\text{UO}_2$ , ključni je uranov spoj. On može kao prirodni ili kao obogaćeni spoj (s povećanim udjelom izotopa  $^{235}\text{U}$ ) služiti kao gorivo za nuklearne reaktore, a može biti i polazni spoj za proizvodnju metalnog urana. Prvi je korak dalje preradbe dioksida njegovo prevođenje u tetrafluorid,  $\text{UF}_4$ . Od tetrafluorida metalni se uran proizvodi redukcijom magnezijem ili kalcijem, dok se za pripremu obogaćenog urana tetrafluorid prvo prevodi u heksafluorid.

Fluoriranje uranova dioksida



provodi se u pećima s vrtložnim slojem ili u rotacijskim pećima. Temperatura se održava pri  $300 \cdot 600^\circ\text{C}$ , što ovisi o reaktivnosti oksidnog praha i o željenoj nasipnoj gustoći proizvedenog fluorida.

Britanska tvrtka British Nuclear Fuel Corp. usavršila je postupak s dvije rotacijske peći, u kojem se uranov trioksid kontinuirano prevodi u tetrafluorid, ali redukciji prethodi hidratacija:



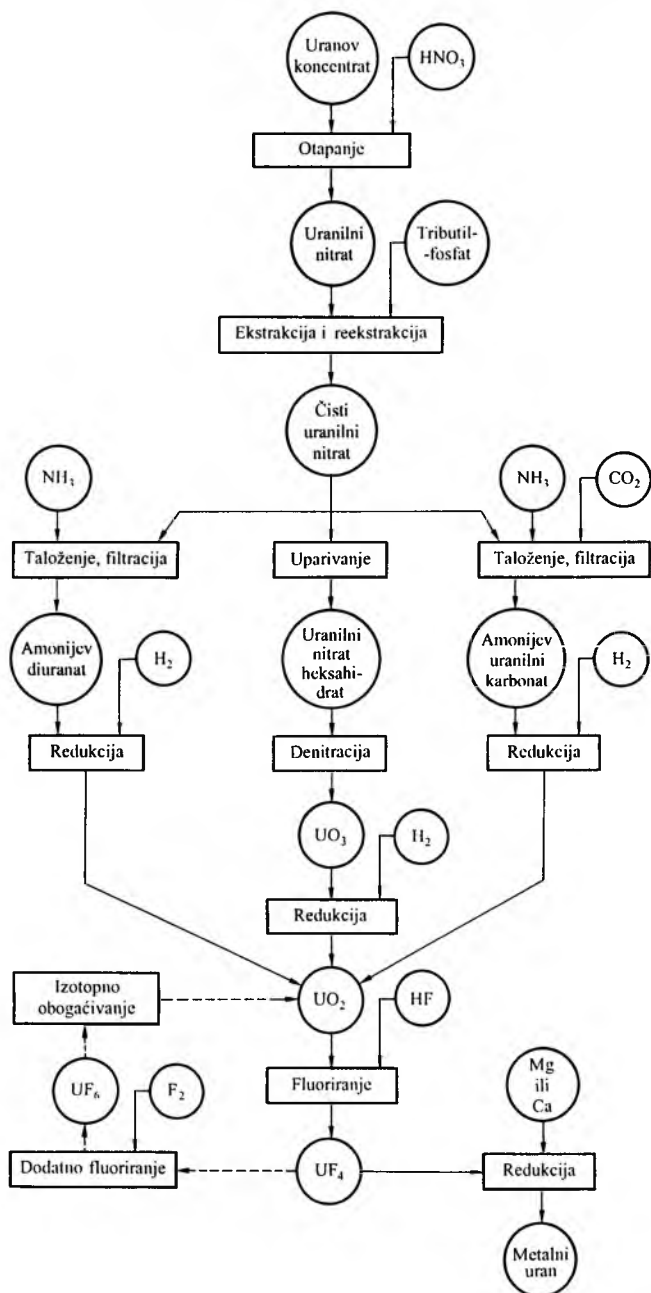
Uranov trioksid se prije redukcije hidratira da bi se tvrdim, okruglim česticama trioksida, kakve se dobiju denitracijom uranilnog nitrata u peći s vrtložnim slojem, povećala specifična površina i poroznost. Tako se povećava i difuzija plinova u unutrašnjost čestica, a time i brzina redukcije i fluoriranja.

Uranov heksafluorid,  $\text{UF}_6$ , proizvodi se od tetrafluorida prema reakciji



koja se u reaktoru s vrtložnim slojem zbiva pri temperaturi  $\sim 400^\circ\text{C}$ , a u plamenim reaktorima pri  $1100^\circ\text{C}$ . S elementarnim fluorom reagiraju i mnoge primjese, pa je važno da polazni uranov tetrafluorid bude što čistiji. Nakon reakcije eventualno prisutne nečistoće odjeljuju se u kondenzatorima (kristalizatorima), a višak fluora uklanja se u drugom reaktoru ponovnom reakcijom s viškom tetrafluorida.

Uranov heksafluorid služi u nuklearnoj energetici i proizvodnji nuklearnog oružja za obogaćivanje urana jer se ono provodi uglavnom plinskom difuzijom, a heksafluorid ima od svih uranovih spojeva najnižu točku ključanja. O različitim metodama obogaćivanja urana te o konverziji obogaćenog heksafluorida ponovno u dioksid pisano je opširno u članku *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 515.



Sl. 2. Shema preradbe uranova koncentrata u uranov dioksid i metalni uran

**Proizvodnja metalnog urana.** Polazeći od uranovog halogenida ili oksida, metalni se uran može pripremiti na više načina. U praksi je za proizvodnju većih količina urana najvažnija redukcija uranovog tetrafluorida čistim magnezijem, a za manje količine kalcijem:



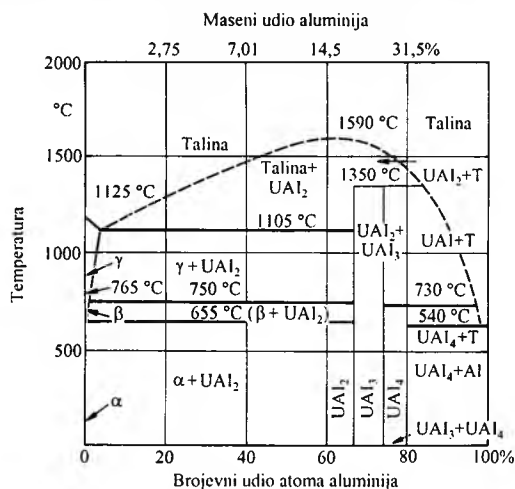
Uz mali suvišak magnezija prinos je najveći, a proizvod je čvrsti ingot metalnog urana. Reakcija se izvodi u čeličnoj reaktorskoj posudi obloženoj slojem vatrootalnoga magnezijeva fluorida koji je i sporedni proizvod reakcije. Reaktorska se posuda puni homogeniziranim smjesom suhoga praškastoga uranovog tetrafluorida i magnezijevih granula. Zagrijavanjem u električnoj peći do  $\sim 700^\circ\text{C}$  smjesa se spontano zapali, a temperatura smjese raste jer je ta redukcija egzotermna. U nastaloj se talini rastaljena troska magnezijeva fluorida odvajava od rastaljenog urana koji se nalazi u donjem dijelu posude. Nakon hlađenja metalni se ingot vadi, strojno čisti i najčešće pretaljuje u grafitnim posudama u vakuumu ili atmosferi argona. Time se iz urana uklanjaju nečistoće (vodik, magnezij i dr.), a mogu se dodati i legirajući elementi. U nešto preinačenim ljevkastim posudama opisanom se redukcijom u atmosferi argona izravno dobiva vrlo čist ingot s masom do 1400 kg.

Sličnim se postupkom mogu pomoću kalcija ili magnezija reducirati uranovi oksidi. Od proizvoda egzotermne reakcije pri  $\sim 1200 \cdots 1270^\circ\text{C}$  rastali se samo elementarni uran, koji nakon hlađenja ostaje u obliku praha raspršen u nerastaljenom zemnoalkalijskom oksidu. Praškasti uran dobiva se također i elektrolitičkom redukcijom fluorida ( $\text{KUF}_3$  ili  $\text{UF}_4$ ) u smjesi rastaljenih soli ( $\text{CaCl}_2$  i  $\text{NaCl}$ ) pri  $\sim 900^\circ\text{C}$ .

**Upotreba metalnog urana.** Metalni se uran prije upotrebljavao za proizvodnju gorivnih elemenata u reaktorima. Razvojem i širokom primjenom sinteriranog i obogaćenog nuklearnog goriva  $\text{UO}_2$  (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513), važnost se metalnog urana znatno smanjila.

### URANOVE SLITINE

Glavni su nedostaci čistoga metalnog urana kao nuklearnog goriva promjena dimenzija zbog promjene kristalne strukture s porastom temperature, dimenzijska nestabilnost i neopornost prema koroziji pri povišenoj temperaturi i u jakom radijacijskom polju reaktora. Da bi se ta svojstva poboljšala i produljio vijek uporabe gorivnog elementa u reaktoru, pripravljene su i iskušane brojne uranove slitine s različitim elementima. U prvu se skupinu mogu svrstati slitine s malim udjelom legiranih elemenata kao što su ugljik, aluminij, željezo, krom, silicij, cirkonij ili niobij, koji imaju malen nuklearni presjek za reakcije s neutronima. Uz mali dodatak legirnog elementa kristalna struktura metalnog urana ostaje očuvana, ali se poboljšavaju njegova mehanička i fizikalna svojstva. Od takvih slitina veću važnost ima slitina *Sicral* ( $\text{SiCrAl}$ ) s finom kristalnom strukturom koja sprečava stvaranje većih mjehura plinovitih fisionih proizvoda.



Sl. 3. Fazni dijagram slitine uran-aluminij

Slitine s većim dodatkom legirnog elementa pripravljaju se da bi se sačuvala struktura slična  $\gamma$ -modifikaciji u rasponu temperatura  $20 \cdots 800^\circ\text{C}$ , čime se redovito poboljšava i otpornost prema koroziji. Veću važnost ima slitina s molibdenom, u kojoj je maseni udio molibdena 10%.

Treću skupinu čine slitine jako obogaćenog urana ili njegovih oksida kao finih disperzija u matičnom metalu (najčešće aluminij, cirkonij ili nehrđajući čelik). Termička i fizikalna svojstva matičnog metala karakteriziraju slitinu. Uvid u vrstu međumetalnih spojeva koji pri tome nastaju daje fazni dijagram sustava uran-aluminij (sl. 3).

### URANOVI SPOJEVI

Uran se spaja s mnogim elementima i tvori spojeve različitih oksidacijskih stupnjeva, od kojih su najvažniji spojevi urana(IV) i urana(VI). U ovom se prikazu težište stavlja na opisivanje tehnički važnih uranovih spojeva.

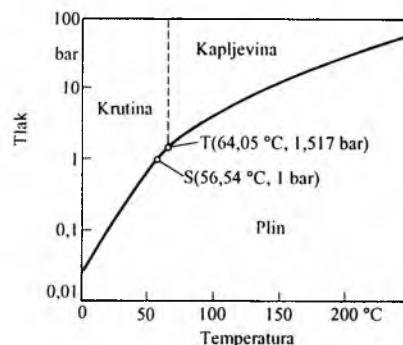
**Hidridi.** Zagrijavanjem metalnog urana u atmosferi vodika pri  $200 \cdots 220^\circ\text{C}$  nastaje crni prah uranov(III) hidrida,  $\text{UH}_3$ . On se pri  $310 \cdots 450^\circ\text{C}$  raspada i daje vrlo čist elementarni uran u obliku finog crnog praha.

Spojevi urana s deuterijem i tricijem pri sobnoj su temperaturi čvrsti stabilni spojevi pa se upotrebljavaju za čuvanje deuterija i tricija, koji se pri  $500^\circ\text{C}$  iz njih oslobađaju kao vrlo čisti plinovi.

**Halogenidi.** Poznati su mnogobrojni spojevi urana i halogenih elemenata, među kojima su najvažniji fluoridi.

**Uranov(IV) fluorid (uranov tetrafluorid),**  $\text{UF}_4$ , visokopolimerna je tvar zelene boje (monomer je plinovit), nehlapljiv je i ne otapa se u vodi. Tali se pri  $\sim 1036^\circ\text{C}$ , a gustoća mu je  $6,70 \text{ g/cm}^3$ . Jedan je od ključnih međuproizvoda u proizvodnji urana, konverziji tzv. žutog kolača u metalni uran, odnosno u uranov heksafluorid, kao što je prikazano reakcijama (10), (11) i (12). Pripravljaju se zagrijavanjem uranovog dioksida sa suviškom fluorovodika pri  $300 \cdots 600^\circ\text{C}$  (10) i elektrolitičkom redukcijom uranilnog fluorida,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , u fluoridnoj (fluorovodičnoj) kiselini.

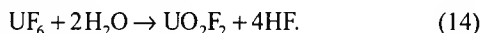
**Uranov(VI) fluorid (uranov heksafluorid),**  $\text{UF}_6$ , najhlapljiviji je uranov spoj, pa služi kao polazni materijal u obogaćivanju urana izotopom  $^{235}\text{U}$  plinskom difuzijom (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 515) i jedan je od najbolje proučenih uranovih spojeva. Može se pripraviti od metalnog urana, tetrafluorida, oksida i karbida fluoriranjem pomoću elementarnog fluora, fluoridne kiseline ili halogenskog trifluorida,  $\text{ClF}_3$  ili  $\text{BrF}_3$ . Najmanje je fluora potrebno pri fluoriranju uranovog tetrafluorida (reakcija 12) pa je to osnova industrijskog dobivanja uranovog heksafluorida na temperaturi višoj od  $400^\circ\text{C}$  u reaktorima za fluoriranje. Čvrsti uranov tetrafluorid dodaje se na vrhu reaktora, a filtrirani i pregrijani fluor uvodi se sa strane. Neproreagirani uranov tetrafluorid skuplja se na dnu reaktora, odakle se povremeno vraća u proces. Tijekom fluoriranja temperatura u reaktoru poraste i do  $1100^\circ\text{C}$  pa je potrebno intenzivno hlađenje. Plinoviti uranov heksafluorid odvodi se iz reaktora pri njegovu dnu, a nakon uklanjanja čvrstih čestica sprema se kao komprimirani plin u posebne boce od nikla ili monela kojima su najveće izmjere i dopušteni tlak (dakle i količina plina) strogo ograničeni kako bi se spriječilo postizanje kritične mase.



Sl. 4. Fazni dijagram uranov(VI) fluorida. T trojna točka, S točka sublimacije

Pri normalnom tlaku i sobnoj temperaturi uranov heksafluorid je krutina u obliku bezbojnih kristala gustoće  $5,09 \text{ g/cm}^3$ , koji lako sublimiraju, a tale se tek pri povišenom tlaku (sl. 4). Burno

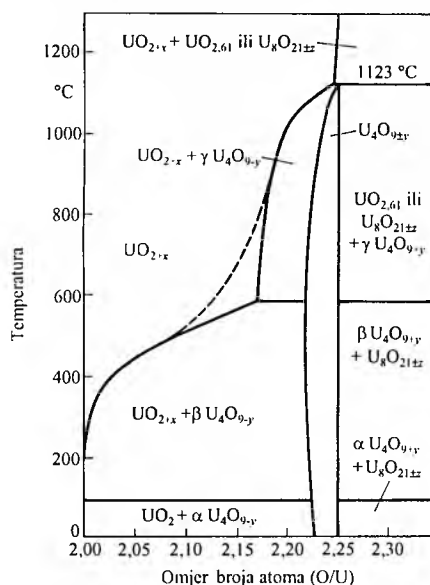
reagira već s vlagom iz zraka, pri čemu nastaju plavičaste pare uranilnog fluorida:



S tekućim amonijakom heksafluorid stvara  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  čak pri  $-78^\circ\text{C}$ . S brojnim alkalijskim i zemnoalkalijskim fluoridima uranov heksafluorid i fluoridi manjih oksidacijskih brojeva tvore s metalima (M) kompleksne spojeve tipa  $\text{MUF}_7$ ,  $\text{M}_2\text{UF}_5$ ,  $\text{M}_2\text{UF}_6$ ,  $\text{MUF}_6$ ,  $\text{M}_2\text{UF}_6$ ,  $\text{MUF}_5$ ,  $\text{MUF}_4$  i dr.

Uranov heksafluorid je jak agens za fluoriranje. Pri povišenoj temperaturi reagira s većinom metala, a zbog zaštitnog filma na površini najotporniji su prema fluoriranju nikal, bakar i aluminij.

**Oksidi.** Zahvaljujući bliskosti oksido-redukcijskih potencijala, omjer broja uranovih i kisikovih atoma u nizu uranovih oksida, od  $\text{UO}_2$  do  $\text{UO}_3$ , može biti nestehiometrijski i kontinuirano se mijenjati zbog prisutnosti urana u dva ili tri oksidacijska stanja. Zato sastav nekih oksida može biti dosta složen (sl. 5).



Sl. 5. Djelomičan fazni dijagram sustava uran-kisik (uranovi oksidi)

**Uranov(IV) oksid (uranov dioksid)**,  $\text{UO}_2$ , javlja se u prirodi u mineralu uraninitu. Kristalna mu je struktura kubična, plošno centrirana ( $a = 570,4 \text{ pm}$ ), a kristali su svijetlosmeđe boje. Važnija su mu svojstva: talište  $\sim 2870^\circ\text{C}$ , gustoća  $10,97 \text{ g/cm}^3$ , koeficijent linearnog toplinskog rastezanja  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , ima malo toplinsko širenje obujma, ali i malu toplinsku provodnost (pri  $1100^\circ\text{C}$   $2,6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a pri  $1950^\circ\text{C}$   $2,25 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Nakon sinteriranja kemijski je vrlo otporan. Pripravljaju se, najčešće obogaćen izotopom  $^{235}\text{U}$ , od uranova trioksida, a posredovanjem uranova heksafluorida, kao što je opisano u poglavlju o dobivanju urana. To je tehnički najvažniji uranov spoj, koji se u obliku sinteriranih tableta upotrebljava kao gorivo u fisionim nuklearnim reaktorima. Važna mu je i primjena u pripravi uranova tetrafluorida i heksafluorida.

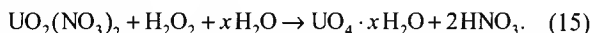
Uranov dioksid na zraku se oksidira u međuproizvode kojima je, već prema temperaturi i parcijalnom tlaku kisika, kemijski sastav između  $\text{UO}_{2,0}$ ,  $\text{UO}_{2,25}$  ( $= \text{U}_4\text{O}_9$ ) ili  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Svježe pripremljen redukcijom uranova trioksida vodikom ima sastav  $\text{UO}_{2,0}$ . U obliku smeđih monokristala pripravljaju se sublimacijom i elektrolizom iz rastaljenog uranilnog klorida,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

**Uranov(VI) oksid (uranov trioksid)**,  $\text{UO}_3$ , ima šest alotropnih modifikacija. Amfoteran je i otapanjem u kiselinama daje uranilni ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ , odnosno uranilne soli, a djelovanjem lužina nastaju uranati. Važan je kao međuproizvod pri dobivanju uranskih gorivnih elemenata (reakcije 8 i 11).

**Triuranov oksid**,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , pojavljuje se u prirodi u uranskom smolincu i složena je komponenta faznog sustava  $\text{UO}_2\text{--UO}_3$ . Gustoća mu je  $8,3 \text{ g/cm}^3$ , a zagrijavanjem se ne tali, već pri  $925 \dots 1525^\circ\text{C}$  otpušta plinoviti uranov trioksid. U oksidirajućim

se kiselinama lako otapa i prelazi u spojeve urana(VI), dok u vodenim otopinama hidrolizira i daje uranilne soli.

**Uranov peroksid**,  $\text{UO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , ne postoji u bezvodnom obliku, a hidratni oblik, koji je važan u proizvodnji čistog urana, dobiva se iz vodenih otopina uranilnog nitrata taloženjem pomoću vodikova peroksida:



Pri temperaturama nižim od  $50^\circ\text{C}$  taloži se tetrahidrat, a na višim od  $70^\circ\text{C}$  dihidrat,  $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dehidracijom nastaje  $\text{UO}_3$ .

**Karbidi.** U sastavu uran-ugljik poznata su tri spoja: uranov monokarbid,  $\text{UC}$ , diuranov trikarbid,  $\text{U}_2\text{C}_3$  i uranov dikarbid,  $\text{UC}_2$ . *Uranov monokarbid*, može se pripremiti iz elementarnog praškastog urana i ugljika zagrijavanjem u pećima, u električnom luku ili sinteriranjem smjese  $\text{UO}_2\text{--C}$ . Tali se pri  $2350 \dots 2400^\circ\text{C}$ . Po fizikalnim svojstvima sličan je uranovu(IV) oksidu pa se upotrebljava kao nuklearno gorivo. Nedostatak je svih uranovih karbida što burno reagiraju s vodom pa se mogu upotrebljavati kao gorivo samo u reaktorima hlađenima plinom ili tekućim natrijem.

**Nitridi.** Uran tvori više nitrida, od kojih nisu svi stehiometrijskog sastava. Dobivaju se sintezom iz elemenata u različitim uvjetima, ponekad i posredovanjem uranovih hidrida, a tale se ili raspadaju pri različitim temperaturama koje ovise o tlaku dušika. Jedino je uranov mononitrid,  $\text{UN}$ , stabilan na temperaturi višoj od  $1300^\circ\text{C}$ , pa je razmatrana mogućnost njegove primjene kao keramičkoga nuklearnog goriva. Pri normalnom se tlaku u atmosferi dušika raspada pri  $\sim 2700^\circ\text{C}$ , a pri povišenom tlaku dušika tali se pri  $\sim 2840^\circ\text{C}$ .

**Uranilne soli** sadrže uran(VI) u obliku linearnog iona koji se ponaša kao jednostavan kation. Nastaju otapanjem uranovih oksida u kiselinama, žute su ili žutozelene boje, a fluoresciraju pod ultraljubičastim zračenjem. Među njima su od veće važnosti nitrati, sulfati, karbonati i acetat.

Uran i njegovi oksidi otapaju se u dušičnoj kiselini tvoreći žuti *uranilni nitrat*,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Iz razrijeđene kiseline kristalizira iz zasićene otopine *uranilni nitrat heksahidrat*,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ortoromske strukture, koji se tali pri  $60^\circ\text{C}$  i dobro se otapa u organskim otapalima (eteru i ketonima) pa se uran iz vodenih otopina nitrata može izdvojiti pomoću otapala koja se ne miješaju s vodom. To je osnova mnogih sadašnjih tehnoloških postupaka za pročišćavanje urana i recikliranje iz ozračenoga goriva (v. poglavlje o dobivanju urana).

Osim sulfata tipa  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  te kompleksnih sulfata, stabilni su i *uranilni sulfat monohidrat*,  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i *trihidrat*  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Velika termička stabilnost uranilnog sulfata primjenjuje se pri preradbi nekih uranovih ruda koje se teško izlužuju (reakcija 3). Naime, otapanjem u sumpornoj kiselini uran i primjese željeza i aluminija prelaze u sulfate. Zagrijavanjem pri  $600^\circ\text{C}$  željezni i aluminijevi sulfati prevode se u okside netopljive u vodi, pa ih je lako odvojiti od topljivog uranilnog sulfata.

Jednostavni *uranilni karbonat*,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , poznat je kao prirodni mineral rutherfordin. *Tetranatrijev uranilni trikarbonat* dobiva se alkalnim izluživanjem uranovih ruda (reakcija 6), što je važan korak u dobivanju urana i njegovih spojeva. Velika topljivost alkalijskih i amonijevih uranilnih trikarbonata u vodenim otopinama omogućuje uklanjanje nečistoća kao što su željezo, aluminij, nikal ili krom, koji se talože kao oksikarbonati ili hidroksidi.

**Uranilni acetat**,  $\text{UO}_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , upotrebljava se u fotokemiji, kao reagens u kliničkoj kemiji i kao kontrastno sredstvo u elektronskoj mikroskopiji.

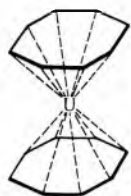
**Uranati** su soli koje nastaju dodavanjem alkalijskih hidroksida u otopinu uranilnih soli ili taljenjem uranov(VI) oksida s alkalijskim oksidima. *Amonijev diuranat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ , međuproizvod je u preradbi uranovih koncentrata u  $\text{UO}_2$ , a *natrijev diuranat*,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , dosta se upotrebljavao pri bojenju stakla i porculana.

**Organski spojevi urana.** Reakcijom uranskih para s ugljičnim(II) oksidom u atmosferi argona pri kriogenim temperaturama dobiveni su spojevi identificirani kao *uranovi karbonilni kompleksi*  $\text{U}(\text{CO})_n$  ( $n = 1 \dots 6$ ). Kao i karbonilni spojevi drugih aktinida, nestabilni su pri sobnoj temperaturi.

Ciklopentadienilni kompleksni spojevi urana(III) i urana(IV),  $U(C_5H_5)_3$  i  $U(C_5H_5)_4$ , mogu se pripraviti reakcijom uranovog klorida i kalijeva ciklopentadienila u benzenu. Uranov(III) ciklopentadienil je jaka Lewisova kiselina koja tvori komplekse s brojnim Lewisovim bazama. Protoliza veze između metala i prstena u tom spoju, kojom nastaje cijano-kompleks:



smatra se dokazom znatne zastupljenosti ionskog karaktera u vezi metal–ligand.



Sl. 6. Struktura uranocena,  $U(C_8H_8)_2$

Sinteza diciklootetrauranura,  $U(C_8H_8)_2$ , kompleksnog spoja u obliku tzv. sendviča, poznatog kao *uranocen*, smatra se važnim događajem u organskoj kemiji aktinida. Molekula ima dva planarna osmeročlana prstena u ekliptičnoj konformaciji (sl. 6). Spoj je zelene boje, s vodom reagira sporo, ali je izvanredno reaktivan s kisikom pa se upotrebljava za dezoksigenaciju aromatskih nitrosprojeva.

## PROIZVODNJA I POTRAŽNJA URANA

Proizvodnja urana rasla je stalno od 1974. do 1980. ustalila se od 1980. do 1982. a otada se u zapadnim zemljama stalno ravnomjerno smanjuje. Tijekom 1992. godine 424 nuklearne elektrane u svijetu, ukupnog kapaciteta 330,6 GWe, utrošile su približno 56 800 t urana. Od te su količine elektrane zapadnih zemalja utrošile 45 000 t. Iste je godine svjetska proizvodnja procijenjena na ~35 000 t, a nešto više od polovine proizvele su Kanada, Niger, Kazahstan i Rusija. Samo četiri godine ranije, 1988, ukupno je u svijetu proizvedeno 60 800 t urana, a globalne su potrebe bile ~51 000 t. Za taj 40%-tni pad proizvodnje može se naći više razloga političke, ekonomske i tehničke prirode. Potražnja urana bila je ipak manja od očekivane, mnoga su neekonomična nalazišta zatvorena, a prestankom hladnog rata nastale su znatne promjene u organizaciji proizvodnje istočnih zemalja (decentralizacija) koje se samostalno pojavljuju na svjetskom tržištu urana. Istodobno je cijena urana na slobodnom tržištu znatno pala. Nedostatak urana posljednjih se godina nadoknađuje iz zalih koje su krajem 1993. procijenjene na ~240 000 t. Vojne zalihe visoko obogaćenog urana, plutonija i prirodnog urana procjenjuju se na ekvivalent od ~360 000 t prirodnog urana. Iako se one još ne pojavljuju na svjetskom tržištu, ukupne svjetske zalihe stvarane još 1950-ih godina znatno su doprinijele padu cijene urana.

Za razdoblje od 1993. do 2010. predviđaju se globalne potrebe od ~1240 000 t urana. Zapadne zemlje mogle bi proizvesti ~670 000 t, glavni proizvođači s istoka, Češka Republika, Kina, Kazahstan, Rusija i Uzbekistan, ~200 000 t, a ostatak će se namiriti iz postojećih zalih. Tako dugo dok se civilne zalihe ne iscrpe, do 2000. ili 2005. godine, ne očekuje se povećanje cijene urana.

LIT.: F. Weigel, Uranium and Uranium Compounds, u djelu: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23. John Wiley and Sons, 1983. – V. Knapp, P. Kulišić, Novi izvori energije. Školska knjiga, Zagreb 1984. – L. Manes (Ed.), Actinides – Chemistry and Physical Properties. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1985. – T. R. Mueller, M. Petek, Uranium, u djelu: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Ed. A. J. Bard, Vol. IX, Part B. Marcel Dekker, New York and Basel 1986. – J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements. Chapman and Hall, New York 1986. – G. Wilkinson (Ed.), Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 6. Pergamon Press, Oxford 1987. – Geochemical Exploration for Uranium, Techn. Reports Series No 284. I.A.E.A., Vienna 1988. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988. – C. K. Gupta, Materials in Nuclear Energy Applications, Vol. 1. CRC Press, Boca Raton 1989. – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A17. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

M. Vlatković

**URBANIZAM**, djelatnost u vezi s planiranjem, projektiranjem, izgradnjom i uređenjem naselja u tehničkom, estetskom, ekonomskom, društvenom i pravnom pogledu. U proširenom značenju, urbanizam je proučavanje razvitka gradova i njihove fizičke i socijalne strukture, a u najužem značenju, djelatnost koja se bavi izradom urbanističkih planova. Izrazima *rurizam* i *ruralizam* označuje se djelatnost koja se odnosi na uređenje sela, no urbanizam terminološki sve više pokriva i uređenje ruralnih naselja. Naziv urbanizam potječe od latinskog *urbanus* gradski.

Urbanizam je interdisciplinarna djelatnost, što ne isključuje njegovu specijalnost u smislu zasebne struke i znanosti. Ne treba ga shvaćati kao paralelnu suradnju različitih disciplina, već bolje kao multidisciplinarnu jedinstvenu djelatnost nastalu bavljenjem različitih disciplina gradom kao predmetom zanimanja. Arhitektura je matično područje iz kojeg se urbanizam razvio, ali i druge znanosti i grane tehnike bave se, s različitim stajališta, problemima naselja: urbana geografija (struktura, rasprostranjenost i uvjeti nastanka i razvitka gradova s obzirom na geografski položaj i topografski smještaj), urbana sociologija (struktura, odnosi i život društvenih skupina i pojedinaca u okviru fizičkih prostornih okvira naselja), urbana ekonomija (gradsko i regionalno gospodarstvo, snage rasta grada, ekonomska strana pojedinih elemenata kao što su ekonomika stanovanja, zemljišna renta itd.), povijest, arheologija, medicina (urbana higijena), građevinarstvo i komunalna tehnika, planiranje prometa, hortikultura (planiranje i podizanje zelenih površina i nasada), urbana ekologija (zaštita čovjekova okoliša u gradu) pa biologija, psihologija i dr.

Već naselja primitivnih društava pokazuju visok stupanj funkcionalnog, estetskog i društvenog ustroja, a na oblik nastamba i prostornu organizaciju naselja pretežan utjecaj imaju prirodne okolnosti (oblik i svojstva tla, klima), ali i društveni oblici i način života. S razvitkom društva sve više jačaju antropogeografski čimbenici (položaj na dodiru regija, stjecaj prometnih tokova, mjesta promjene transportnih sredstava). U najrazvijenijim društvima političke i gospodarske funkcije grada sve više zamjenjuju i antropogeografske uvjete kao pokretačke čimbenike razvitka grada.

Stari vijek. Iz *starog Egipta* dobro je poznat urbanizam grada Ahetatona (sredina – XIV. st.) blizu današnje Tell el-Amarna. Kraj današnjeg sela El Kahoun iskopan je gradić, radničko naselje Ra-Useresen-Hotep. Imao je pravilan raspored ulica i blokove kuća s jednim trgom. U delti Nila postojala je pravila konurbacija (velika gustoća gradova na malim udaljenostima). Iako povijesno važni, u urbanističkom su smislu manje poznati Teba i Memfis.

U *Mezopotamiji* iskopani su i istraženi mnogi gradovi sumerskog (Kiš, Uruk), babilonskog (Babilon, Ur, Nipur), asirskog (Niniva), novobabilonskog i perzijskog razdoblja. Obično su imali pravokutan oblik s pretežito pravilnom mrežom dosta širokih ulica, no ima i primjera nepravilne unutrašnje strukture. Zajednička im je značajka smještaj na umjetnoj terasi zbog poplava Tigrisa i Eufrata. Imali su visoke zidine od opeke koja će u vanjskoj oblozi često biti emaljirana, živih boja, s likovima i ornamentima. Babilon je za Hamurabija imao stranice 1 500 m × 2 500 m, a površinu s obje obale Eufrata 375 ha. Hamurabijev je zakonik regulirao gradnju i pravne odnose u graditeljstvu.

U *antičkoj Grčkoj* grad s okolicom (polis) nezavisna je država, pretežito demokratskog uređenja, pa je grad djelo građana, što se odrazilo u urbanizmu. Spontano razvijeni gradovi imali su nepravilan tlocrt prilagođen zemljištu, dok su planski utemeljeni gradovi imali mahom pravilnu pravokutnu uličnu mrežu (Milet, Selinunt), katkada neprilagođenu nagibu zemljišta (Prijena). Tlocrti gradova pokazuju izrazitu ljepotu kompozicije. Prema središtu je grada bio trg (agora) s javnim zgradama. Ponekad su trgovi bili specijalizirani (politička i trgovačka agora). Sačuvan je urbanistički pravilnik Pergama (–II. st.) u kojem se spominje građevni pravac. U Grčkoj su se javile i prve urbanističke teorije (Platon, Aristotel, Hipokrat), a Anaksagora spominje Hipodama kao urbanista i teoretičara osnivanja gradova.

*Rim*. Sveti kult osnivanja grada bio je razvijen već u Etruraca, a zadržao se dugo i u rimskoj tradiciji. Za planiranje grada primjenjivala se posebna tehnika: iz točke križanja povukli bi se pomoću instrumenta *groma* međusobno okomiti pravci glavnih ulica, *cardo* ili *via principalis* i *decumanus* ili *via decumana*, kojima su na krajevima bila vrata. Zatim bi se grad mrežom usporednih ulica podijelio na blokove (*insulae*) i opasao pravokutnim zidom s opkopom. Uz križanje glavnih ulica bio je trg (forum) okružen trijemom i javnim zgradama. Međutim, grad Rim imao je vrlo nepravilan tlocrt, a bio je, uz Babilon, Aleksandriju i Antiohiju, jedan od prvih velegradova (800 000 – 1 500 000 stanovnika u III. st.). Već je u Avgustovo doba bio podijeljen u 14 četvrti, imao je površinu 1 780 ha kojoj je struktura (40% stambene, 40% slobodne i 20% javne površine) bila bliska suvremenim teoretskim postavkama, a prevladavale su stambene zgrade sa 4 do 5 katova. Rimski su gradovi imali visok stupanj komunalne organiziranosti, djelotvornu opskrbu vodom i kanalizaciju. Rimljani su razvili i teoriju urbanizma te praktične normative.

**Srednji vijek**. S propašću Rimskog Carstva nastaje jaka dezurbanizacija i mnogi su gradovi opustjeli. Tek s ponovnim razvitkom proizvodnje i trgovine nastaju gradske komune te od XII. st. počinje snažan razvitak gradova. Značajke su srednjovjekovnih gradova nepravilan tlocrt, dobra prilagođenost zemljištu i krajoliku te stisnutost unutar zidina. No novoosnovani su srednjovjekovni gradovi imali neobično pravilan tlocrt ne preuskih ulica koje se sijeku pod pravim kutom (Montauban, 1144, Aigues-Mortes, 1246, Pag, 1443). Kanalizacije nije bilo. Grad je obično, prema strukovnim udrugama, bio podijeljen u četvrti pa i u specijalizirane ulice. Od javnih se zgrada ističu katedrale, vijećnica, kapetanova palača, tržnica, praonica rublja, cisterna. Trgovi su bili pravilni ili nepravilni, obično veoma slikovito oblikovani (Piazza del Campo u Sieni).