

无机化学丛书

· 第十卷 ·

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

铜系 / 唐任寰 刘元方

铜系后元素 / 张青莲 张志尧 唐任寰



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第十卷

铜系

唐任寰 刘元方

铜系后元素

张青莲 张志尧

唐任寰

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本卷包括铜系和铜系后元素两个专题,介绍了周期表中自铜系起的所有元素,由各个元素的发现史,再现了元素周期律,并丰富了周期律的实际内容,本书还介绍了这些元素和有关化合物的性质、用途、合成方法和分析方法,可供物理、化学、地质和核能等学科的研究者和大学师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书.第10卷,铜系、铜系后元素/唐任寰等编著. —北京:科学出版社,2011

(中国科学技术经典文库.化学卷)

ISBN 978-7-03-030572-5

I. 无… II. 唐… III. 无机化学 IV. O61-51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 044103 号

责任编辑:胡华强 杨 震 张淑晓/责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1990年11月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011年3月第三次印刷 印张:21 3/4

印数:1—1 500 字数:544 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

《无机化学丛书》第十卷包括两个专题:29. 锕系;30. 锕系后元素。锕系分十二章,从概论、制取和分离、金属及用途综合介绍起,至锕、铀、镎、钚及钚后元素逐个叙述,由唐任寰(北京大学副教授)撰写;钍和镤两章则由刘元方(北京大学教授)撰写。锕系后元素分五章,叙述 104 至 109 号元素以及对超重元素的理论预言,由张青莲(北京大学教授)、张志尧(中国科学院高能物理研究所副研究员)负责撰稿并提供资料,唐任寰作整理补充并编索引。张青莲审阅了全卷内容。

鉴于本卷的问世,结束了所有元素的论述。关于元素的一个普遍性问题是其原子量,若不介绍其测定方法及修订程序,读者会感到一项重要的缺陷,因而在本卷末增补了有关附录。

初稿曾请居克飞同志(中国核学会副研究员)作了详细的校阅,并提出了宝贵的意见和建议。作者谨表深切的感谢。

1940 年,继 E. McMillan 和 P. H. Abelson 人工合成第 93 号元素镎之后, G. T. Seaborg 等合成了第 94 号元素钚,随后约 20 年间,连续合成了一系列钚后元素,从而提出锕系理论,这是现代无机化学发展的又一座里程碑。而锕系后元素的进一步合成,又扩展了元素周期系的视野,本卷叙述这些新的成就,将予读者以有益的启示。作者限于学识水平,书中难免有缺点和错误,敬希读者批评指正。

作 者

1988 年 10 月于北京

目 录

《无机化学丛书》序

前言

29. 铜 系

29.1 铜系元素概论	3
1.1 铜系理论的提出	4
1.2 铜系元素的电子构型	7
1.3 铜系元素的价态、离子半径和配位数	10
1.4 铜系离子的水溶液化学	14
1.5 铜系元素在自然界中的存在	24
参考文献	26
29.2 铜系元素的制取和分离	28
2.1 铜系元素的人工制取	28
2.2 铜系元素的分离	32
参考文献	45
29.3 铜系元素金属及用途	46
3.1 铜系元素金属	46
3.2 铜系元素的用途	55
3.3 铜系元素的毒性	64
参考文献	69
29.4 铜	71
4.1 引言	71
4.2 铜的同位素与核性质	72
4.3 铜的元素性质	74
4.4 铜的化合物	74
4.5 铜的水溶液化学	76
4.6 铜的分离和分析	80
参考文献	83
29.5 钍	84
5.1 引言	84

5.2	钍的同位素与核性质	85
5.3	钍的元素性质	86
5.4	钍的化合物	88
5.5	钍的水溶液化学	98
5.6	钍的分离和分析	99
	参考文献	103
29.6	镨	104
6.1	引言	104
6.2	镨的同位素与核性质	104
6.3	镨的元素性质	106
6.4	镨的化合物	106
6.5	镨的水溶液化学	114
6.6	镨的分离和分析	115
	参考文献	117
29.7	铈	118
7.1	引言	118
7.2	铈的同位素与核性质	120
7.3	铈的元素性质	125
7.4	铈的化合物	128
7.5	铈的水溶液化学	137
7.6	铈的分离和分析	143
	参考文献	150
29.8	镧	151
8.1	镧的同位素与核性质	151
8.2	镧的主要同位素的生产	155
8.3	镧的化合物	158
8.4	镧的水溶液化学	163
8.5	镧的分析测定	174
	参考文献	179
29.9	铈	182
9.1	铈的同位素与核性质	182
9.2	铈的主要同位素的生产	186
9.3	铈的化合物	189
9.4	铈的水溶液化学	201
9.5	铈的分析测定	213

参考文献	215
29.10 铟	217
10.1 铟的同位素与核性质	217
10.2 铟的主要同位素的生产	220
10.3 铟的化合物	221
10.4 铟的水溶液化学	224
10.5 铟的分析测定	232
参考文献	233
29.11 铊	234
11.1 铊的同位素与核性质	234
11.2 铊的主要同位素的生产	236
11.3 铊的化合物	237
11.4 铊的水溶液化学	239
11.5 铊的分析测定	243
参考文献	244
29.12 铊后元素	246
12.1 铋	246
12.2 铊	251
12.3 铋	257
12.4 铋	259
12.5 铋	262
12.6 铋	264
12.7 铋	266
参考文献	270

30. 铊系后元素

30.1 前言	275
1.1 铊系后元素在周期表中的位置	275
1.2 铊系后元素的电子构型	276
1.3 命名法	277
参考文献	278
30.2 铊系后元素合成和性质	279
2.1 铊	279
2.2 铋	283
2.3 铋	286

2.4	铍	287
2.5	铈	289
2.6	铈	290
2.7	110、111 和 112 号元素	290
	参考文献	291
30.3	新元素性质的预言	293
3.1	超重元素及其理论预言	293
3.2	超重核的壳层结构	295
3.3	超重核的稳定性	297
3.4	超重核的裂变性质	299
3.5	超重元素的物理和化学性质	299
	参考文献	302
30.4	在自然界中寻找超重元素	303
4.1	寻找的根据	303
4.2	测定方法	303
4.3	鉴定分析与结果	305
4.4	尚未找到超重核的原因	310
4.5	今后的探索方向	311
	参考文献	312
30.5	人工合成超重元素	313
5.1	重离子反应合成	313
5.2	高能质子次级反应合成	318
5.3	多中子俘获反应合成	319
	参考文献	321
附录	原子量的测定和修订	322
	历史回顾	322
	原子量 ¹² C 基准	323
	原子量定义	323
	正常物质	323
	原子量的测定方法	327
	质谱测定法	328
	同位素丰度表	329
	各元素原子量值的总评审	329
	同位素丰度与原子量的计算	330

29. 钢 系

29.1 锕系元素概论

自从 19 世纪 60 年代著名的俄国科学家门捷列夫(Д. Менделеев)提出元素周期律以来,给新元素的研究指出了更加明确的方向。尤其是 1871 年 Менделеев 发表的周期表,把 92 号元素铀作为最重的元素排在最末一位,在它前后均有若干空格,留待新元素来填补。到 1940 年,通过人工核反应合成了 93 号元素镎,尔后陆续发现了后面的几种元素。于是,如何延伸元素周期表的问题很自然地提到人们的面前——它们究竟是什么样的元素?在周期表里到底该放在怎样的位置上?它们各具有多大的实用价值?等等。这就促使人们深入开创这方面的研究工作。

现在,人们把原子序数自 89 号锕起至 103 号镅等 15 个元素统称为“锕系元素”(Actinide elements)。它们都具有放射性。其中位于铀后面的元素,即自 93 号镎起至镅等十一个元素,可另称为“超铀元素”(Transuranium elements)。或“铀后元素”。应该指出,对这些元素的研究,需要有现代化的巨型设备以及先进的科学技术作为基础。近年来,高中子通量反应堆和大型重离子加速器的建造对它们的研究起了很大的推动作用。锕系元素的研究还要求掌握微量快速的分离分析技术,随着它们原子序数的增加,由于 α 衰变和自发裂变的结果,核的稳定性越来越差,而人工合成的量又极少,往往只能以多少原子个数计算,而不能以克或毫克计量,例如 102 号元素铪当初只得到十几个原子,因此只能在制备的同时进行快速的分离和测量。如没有综合物理、化学、电子学等知识以及电子计算机的应用,显然是无法进行研究的。

锕系元素的研究与原子能工业的发展有着密切的关系,当今除了人们所熟悉的铀、钍和钷已大量用作核反应堆的燃料以外,诸如 ^{238}Pu , ^{244}Cm 和 ^{252}Cf 这些核素,从空间技术、气象学、生物学直至医学方面,都有着实际的和潜在的应用价值。我国自 1964 年 10 月 16 日成功地爆炸了第一颗原子弹以来,接着又制成了氢弹,掌握了这方面的重要技能和应用。一旦强有力的重离子加速器为我们提供出足够量的重元素时,研究它们的性质将使人们获得有关原子、原子核结构与稳定性以及核化学等方面的新知识,进而可开辟一个很有价值的崭新领域。可见对科学工作者说来,锕系元素仍然是极富有吸引力的重要研究对象。

早在 1926 年就有人预测,在周期表的第七周期中,存在着一个类似于稀土的系列,但这个假设在发现超铀元素之前,没有得到广泛的承认。到了 1945 年, G. T. Seaborg 提出^[1], 锕及其后的元素组成一个各原子内的 $5f$ 电子层被依次填满的系列, 第一个 $5f$ 电子从镤开始填入; 正好与镧系元素中各原子的 $4f$ 内电子层被逐渐填满的情形相似。表 1.1 示出锕系元素在周期表中的位置, 它包括下列十五个元素: 锕 (Ac)、钍 (Th)、镤 (Pa)、铀 (U)、镎 (Np)、钚 (Pu)、镅 (Am)、锔 (Cm)、锫 (Bk)、锎 (Cf)、锿 (Es)、镆 (Fm)、钔 (Md)、锘 (No)、铹 (Lr)。它们属于周期表中第 7 周期 IIIB 族。

表 1.1 鋼系元素在周期表中的位置

[illegible]

注:104号元素有人表为:Ku。

105 号元素有人表为: Ns。

如果不是这样排列的话,那么镱和铪就要分别排在铯和钡的下面,但是,镱(Np)与铯(Re)或铪(Pu)与钡(Os)之间在化学性质方面没有多少相似之处,那种排法不能正确反映客观实际。Seaborg 基于 $5f$ 半充满电子层应是稳定构型这点出发,曾预测当时尚未发现的 95 号和 96 号元素具有生成三价离子的倾向,不久便被他们对这两种元素化学性质的研究所证实。通过这些元素的磁化率测量、电子自旋共振、光谱研究等数据,以及对它们化学性质的研究,进一步证明了锕系理论的正确性。表 1.2 列出锕系元素的发现情形^[2,3]。104 号元素 Rf 和 105 号元素

Ha 合成后,对它们的价态和水溶液性质进行的研究,表明分别是 Zr, Hf 和 Nb, Ta 的同族元素,因而锕系理论得到最后的证实。

表 1.2 锕系元素的发现^[2]

原子序数	元素	符号	发现者和发现年代	来源或合成反应	发现时的同位素及半衰期	寿命最长的同位素及半衰期
89	锕	Ac	A. Debierne(1899). F. O. Geisel(1902).	铀矿	²²⁷ Ac 21.77a	²²⁷ Ac 21.77a
90	钍	Th	J. J. Berzelius(1828).	钍矿		²³² Th 1.4×10 ¹⁰ a
91	镤	Pa	K. Fajars, O. H. Góhring(1913). O. Hahn, L. Meitner(1917). F. Soddy, J. A. Cranston(1918).	铀精矿	²³⁴ Pa 6.75h ²³¹ Pa 3.25×10 ⁴ a	²³¹ Pa 3.25×10 ⁴ a
92	铀	U	M. H. Klaproth(1789).	沥青铀矿		²³⁸ U 4.51×10 ⁹ a
93	镎	Np	E. McMillan, P. H. Abelson(1940).	$^{238}\text{U}(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-}$	²³⁹ Np 2.35d	²³⁷ Np 2.14×10 ⁶ a
94	钚	Pu	G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy, Al. Wahl(1940).	$^{238}\text{U}(d, 2n) \xrightarrow{\beta^-}$	²³⁸ Pu 87.75a	²⁴⁴ Pu 8.3×10 ⁷ a
95	镅	Am	G. T. Seaborg, R. A. James, L. O. Morgan, A. Ghiorso(1944/45).	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{[4]} \xrightarrow{\beta^-}$	²⁴¹ Am 433a	²⁴³ Am 7950a
96	锔	Cm	G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso(1944).	$^{239}\text{Pu}(\alpha, n)$	²⁴² Cm 163d	²⁴⁷ Cm 1.56×10 ⁷ a
97	锫	Bk	S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg(1949).	$^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{[4]}$	²⁴³ Bk 4.6h	²⁴⁷ Bk 1.4×10 ³ a
98	锎	Cf	S. G. Thompson, K. Street Jr., A. Ghiorso, G. T. Seaborg(1950).	$^{242}\text{Cm}(\alpha, n)$	²⁴⁵ Cf 43.6min	²⁵¹ Cf 898a

续表

原子序数	元素	符号	发现者和发现年代	来源或合成反应	发现时的同位素及半衰期	寿命最长的同位素及半衰期
99	镱	Es	A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins, G. T. Seaborg, M. H. Studier, P. R. Fields(1952).	“Mike”热核爆炸	^{253}Es 20.47d	^{254}Es 276d
100	镆	Fm	S. H. Fried, H. Diamond, J. F. Mech, G. L. Pyle, J. R. Huizanga, A. Hirsch, W. M. Manning, C. J. Brown, H. L. Smith, R. W. Spence(1952).	“Mike”热核爆炸	^{255}Fm 20.1h	^{257}Fm 82d
101	钔	Md	A. Ghiorso, B. H. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg(1955).	$^{253}\text{Es}(\alpha, n)$	^{256}Md 76min	^{258}Md 54d
102	锘	No	A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. R. Walton, G. T. Seaborg(1958). Г. Н. Флеров 等(1957/58).	$^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 6n)(?)$ $^{241}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$	^{252}No 2.3s ^{252}No	$^{259}\text{No}^{[4]}$ 58min
103	铼	Lr	A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsch, R. M. Latimer(1961).	$^{249-252}\text{Cf} + ^{10}\text{B}$ 或 ^{11}B	^{258}Lr 4.2s	^{260}Lr 3min

锕系理论的建立是核能规划中最重要的理论成就之一,这个理论在解释周期表里锕以后元素的化学性质方面,取得了显著的成功,从而丰富了元素周期律的实际内容,在化学和物理学等各个领域中都起着很大的推动作用。

1.2 镧系元素的电子构型

人们早已知道,在镧($Z=57$)之后由 14 个元素组成的内层电子过渡系列中,新加入的电子不增加到 $5d$ 层内,而是陆续占据 $4f$ 层。因此,该系列的铈($Z=58$)有一个 $4f$ 电子;最后一个元素镥($Z=71$)呈 $4f$ 层全充满状态,电子组态为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d6s^2$ 。镧系理论推断在镧($Z=89$)之后形成的 $5f$ 内层电子过渡系列,由原子束所作的光谱研究和实验表明,镧后第一个元素钍($Z=90$)的气态中性原子并没有 $5f$ 电子,而是其后的镤($Z=91$)开始同时填入两个 $5f$ 电子。现将镧系元素气体基态原子的电子组态依次列于表 1.3,为了比较起见,同时列出镧系元素的电子组态^[4]。

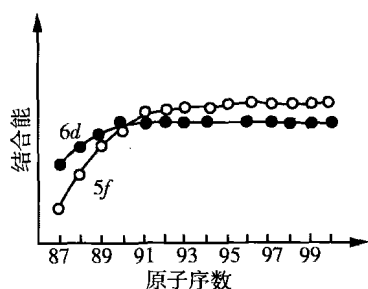


图 1.1 元素周期表后部元素 d 电子和 f 电子结合能的变化

应值小之故。

当镧系元素由中性原子变成离子时,电子填充 $5f$ 层的趋势比 $6d$ 层大。例如,气态 Th^{3+} 的电子组态 $[\text{Rn}]5f^1$ 比电子组态 $[\text{Rn}]6d^1$ 的能量低 1 eV; U^{3+} 和 Np^{4+} 的电子组态 $[\text{Rn}]5f^3$, 比起 $[\text{Rn}]5f^26d$ 来在能量上更有利些(参见图 1.1)。实验证明,由气态离子导出的 $[\text{Rn}]5f^n$ 型结构,一般地适合于水溶液和晶体化合物中的离子。只有少数的例外,如在化合物 U_2S_3 , Th_2S_3 中都发现有 $6d$ 电子。但因 $5f$ 与 $6d$ 电子结合能的差值通常在化学键能之内,容易发生跃迁,所以同一元素在不同的化合物中,电子组态可能并不相同。若在溶液中,它要取决于配位体的性质。

就三价镧($Z=96$)来说,与三价钪($Z=64$)类似,分别具有 $5f^7$ 和 $4f^7$ 的半充满 f 层电子组态,因而显得特别稳定。在镧系元素中,这种稳定性在钪处表现得很明显,由钪至右边的铽($Z=65$),其特性(如:摩尔体积、稳定常数等)多少会出现突变;而二价镧($Z=63$)和四价铽的电子组态都是 $4f^7$,它们的存在实际上也是由于半充满 $4f$ 层的稳定性所致。但是,镧系元素中反常价态的稳定性不能单纯从电子组态加以确认。

表 1.3 镧系和锕系元素的外围电子结构

原子序数	元素	最外三个电子层的电子排布							
		4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
57	镧 La	2	6	10		2	6	1	2
58	铈 Ce	2	6	10	1	2	6	1	2
59	镨 Pr	2	6	10	3	2	6		2
60	钕 Nd	2	6	10	4	2	6		2
61	钐 Pm	2	6	10	5	2	6		2
62	铈 Sm	2	6	10	6	2	6		2
63	铈 Eu	2	6	10	7	2	6		2
64	钆 Gd	2	6	10	7	2	6	1	2
65	铽 Tb	2	6	10	9(8)	2	6	(1)	2
66	镝 Dy	2	6	10	10	2	6		2
67	钬 Ho	2	6	10	11	2	6		2
68	铒 Er	2	6	10	12	2	6		2
69	铥 Tm	2	6	10	13	2	6		2
70	镱 Yb	2	6	10	14	2	6		2
71	镱 Lu	2	6	10	14	2	6	1	2

原子序数	元素	最外三个电子层的电子排布							
		5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
89	锕 Ac	2	6	10		2	6	1	2
90	钍 Th	2	6	10		2	6	2	2
91	镤 Pa	2	6	10	2	2	6	1	2
92	铀 U	2	6	10	3	2	6	1	2
93	镎 Np	2	6	10	4	2	6	1	2
94	钚 Pu	2	6	10	6	2	6		2
95	镅 Am	2	6	10	7	2	6		2
96	锔 Cm	2	6	10	7	2	6	1	2
97	锿 Bk	2	6	10	9(8)	2	6	(1)	2
98	镅 Cf	2	6	10	10	2	6		2
99	锿 Es	2	6	10	11	2	6		2
100	镆 Fm	2	6	10	12	2	6		2
101	钔 Md	2	6	10	13	2	6		2
102	锘 No	2	6	10	14	2	6		2
103	铹 Lr	2	6	10	14	2	6	1	2

对于镧系元素中镧处的各种说法,至今尚未确证。一方面是有有关镧后元素的数据不完全,更重要的是 $5f$ 电子之间的能量差值较小,从而掩盖了这种特性上的突变。现在已知有四价镧的化合物,但还不能确切证实制备成二价镧($Z=95$)的化合物。

镧系元素的磁性测定常被用于判断它们的电子组态,有时还可用来解释配位场引起的基态谱项的分裂。但是,因为各个多重态能级混杂在一起,所以解释起来比较困难。磁学数据能为 d 区过渡元素及其离子提供电子组态的可靠资料(参见图 1.2),可是,具有 f 电子的元素其磁性行为与 d 区元素是根本不同的,因而对镧系元素的磁性质不能只作简单的解释,除了要改用相应的自旋-轨道耦合模型外,还要充分考虑配位场效应。

早期对某些化合物如 $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{RbPuO}_2(\text{NO}_3)_3$ 等所作的许多电子自旋共振法研究结果,支持了镧后元素归属于 $5f$ 系列的理论,此后又进行了一系列新的研究^[5,6]。

光谱法测量尚能提供有关镧系元素电子低激发能级组态的数据。处于各种电离状态的镧系,其光谱线非常繁多,如果仅仅测量波长,常不足以阐明这些谱线的本质所在,需有其他方面的配合才行,例如塞曼效应、超精细分裂及同位素位移等。

对于重原子核来说,同位素位移几乎只取决于两种同位素原子核体积的差别,因此在研究电子能级的归属时,同位素位移是很有意义的。大多数镧系元素都进行过光谱学方面的研究,虽然只有少数光谱能够解释清楚,但这些研究对某些气态原子和离子结构的了解却加深了一步^[7]。

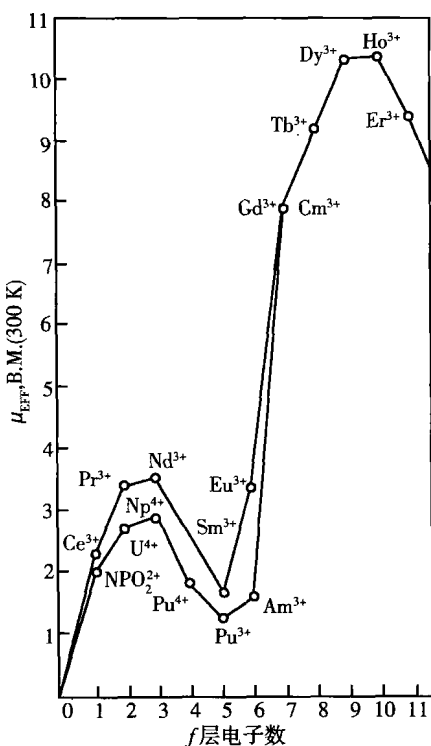


图 1.2 某些镧系和镧系元素的摩尔磁化率