

钚化学

[美] J. M. 克利夫兰 著

Pu

科学出版社

铈 化 学

〔美〕 J. M. 克利夫兰 著

《铈化学》翻译组 译

科学出版社

内 容 简 介

本书系 J. M. 克利夫兰所著《The Chemistry of Plutonium》一书(1970年版)的中译本。全书共分四编,第一编介绍“一般原理”,第二编“溶液化学”,第三编“化合物”,第四编“化学处理”(其中包括“废物回收和处置”一章)。书中收集参考文献共 1100 篇,一般收集到 1968 年,个别也有 1969 年的。这是钚化学方面内容比较系统的一本书。

本书可供从事钚的化学、分析化学和化学工艺研究的工作人员以及高等学校有关专业的教学人员参考。

J. M. CLEVELAND
THE CHEMISTRY OF PLUTONIUM
Gordon and Breach Science Publishers
New York 1970

钚 化 学

[美] J. M. 克利夫兰 著
《钚化学》翻译组 译

*

科学出版社出版
北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1974 年 7 月第 一 版	开本: 850×1168 1/32
1974 年 7 月第一次印刷	印张: 19 1/2
印数: 0001—7,900	字数: 507,000

统一书号: 13031·107

本社书号: 217·13—4

定价: 2.40 元

译 者 的 话

随着原子能事业的日益发展,作为核燃料之一的钷,越来越受到重视。由于钷的活泼而多变的性能以及它在经济上的价值,世界各国对钷的基本化学和工艺进行了大量的科学研究工作。本书作者 J. M. 克利夫兰早期从事钷的化学和工艺方面的工作,曾负责美国第一个钷实验室的设计和运转。他所著的这本《钷化学》,较系统地介绍了有关钷的化学和工艺方面的科研成果,内容比较丰富,并有作者自己的分析和评论。

遵照毛主席关于“**洋为中用**”的教导,我们翻译了这本书,以供从事钷的化学、分析化学和化学工艺研究的工作人员以及高等学校有关专业的教学人员参考。

由于我们水平有限,译文不尽完善,难免有错误之处,希望读者批评指正。

《钷化学》翻译组

1972年8月28日

目 录

第一编 一般原理

第一章 钚原子	1
1.1 锕系理论	1
1.2 原子和离子的大小	4
1.3 金属钚的化学性质	5

第二编 溶液化学

第二章 溶液中的氧化态	7
2.1 金属钚的溶解	7
2.2 光谱	9
2.3 氧化电位	15
2.4 溶液中 Pu(III), (IV), (V) 和 (VI) 之间的平衡	16
a) Pu(IV) 的歧化	17
b) Pu(V) 的歧化	21
c) Pu(III), (IV), (V), (VI) 的平衡	25
d) 同位素交换反应	27
1) Pu(III)-Pu(IV) 交换	27
2) Pu(VI)-溶剂水氧交换	28
2.5 辐射对溶液中钚的氧化态的影响	30
a) α 辐射效应	31
b) γ 和 X 辐射效应	35
第三章 氧化-还原反应	43
3.1 反应途径	43
3.2 氧化-还原剂	48
3.3 动力学	54

31208

• iii •

a) Pu(VI)-H ₂ O ₂ 反应	55
b) 硫酸盐溶液中 Pu(III)-氧反应	58
c) Pu(VI)-Ti(III) 反应	60
d) Pu(IV)-Ti(III) 反应	61
e) Pu(VI)-V(III) 反应	62
f) Pu(IV)-V(III) 反应	63
g) Pu(VI)-U(IV) 反应	64
h) Pu(IV)-U(IV) 反应	65
i) Pu(VI)-Fe(II) 反应	67
j) Pu(IV)-Fe(II) 反应	68
k) Pu(VI)-Sn(II) 反应	71
l) Pu(IV)-Sn(II) 反应	72
m) Pu(III)-HNO ₃ 反应	73
n) 氯化物溶液中 Pu(III)-氯反应	75
o) Pu(III)-XeO ₃ 反应	76
 第四章 水解	 79
4.1 Pu(III) 的水解	79
4.2 Pu(IV) 的水解和聚合	80
a) Pu(IV) 的水解	80
b) Pu(IV) 的聚合作用	81
4.3 Pu(V) 的水解	87
4.4 Pu(VI) 的水解	88
 第五章 络合物	 90
5.1 通论	90
5.2 Pu(III) 络合物	93
a) 氯化物络合物	93
b) 溴化物络合物	96
c) 硝酸盐络合物	96
d) 硫酸盐络合物	97
e) 硫氰酸盐络合物	97
f) 醋酸盐络合物	98
g) 草酸盐络合物	98
h) 柠檬酸盐络合物	100

i) 酒石酸盐络合物·····	100
j) 乙二胺四乙酸盐(EDTA)络合物·····	100
k) 其他各种络合物·····	103
5.3 Pu(IV) 络合物·····	103
a) 氟化物络合物·····	104
b) 氯化物络合物·····	104
c) 溴化物络合物·····	107
d) 硝酸盐络合物·····	108
e) 硫酸盐络合物·····	111
f) 氨基磺酸盐络合物·····	113
g) 磷酸盐络合物·····	114
h) 过氧化物络合物·····	115
i) 碳酸盐络合物·····	117
j) 醋酸盐络合物·····	118
k) 乳酸盐络合物·····	118
l) 草酸盐络合物·····	119
m) 酒石酸盐络合物·····	120
n) 柠檬酸盐络合物·····	120
o) 乙二胺四乙酸盐(EDTA)络合物·····	121
p) 乙酰丙酮络合物·····	123
q) 其他各种络合物·····	124
5.4 Pu(V) 络合物·····	125
a) 氯化物络合物·····	125
b) 甘氨酸盐络合物·····	125
c) 草酸盐络合物·····	126
d) 乙二胺四乙酸盐(EDTA)络合物·····	126
e) 其他络合物·····	126
5.5 Pu(VI) 络合物·····	127
a) 氯化物络合物·····	127
b) 硝酸盐络合物·····	129
c) 磷酸盐络合物·····	130
d) 碳酸盐络合物·····	131
e) 醋酸盐络合物·····	132
f) α 羟基羧酸盐络合物·····	132
g) 草酸盐络合物·····	133

h) 乙二胺四乙酸盐(EDTA)络合物	133
i) 其他络合物	134
第六章 离子交换	142
6.1 阳离子交换	143
6.2 阴离子交换	148
6.3 安全问题	157
第七章 溶剂萃取	161
7.1 用有机磷化合物萃取	161
a) 用烷基磷酸酯萃取	161
1) 磷酸三丁酯(TBP)萃取	162
2) 其他烷基磷酸酯萃取	182
b) 用烷基磷酸酯、次磷酸酯和磷氧化物萃取	187
1) 磷酸酯萃取	187
2) 次磷酸酯萃取	193
3) 磷氧化物萃取	194
c) 用其他有机磷化合物萃取	197
7.2 用酮类和醚类萃取	198
a) 酮萃取	198
1) 简单酮萃取	199
2) 用1,3-二酮类萃取	208
3) 用混合萃取剂萃取	216
b) 用醚类萃取	217
1) 用简单醚类萃取	217
2) 用聚醚类(乙二醇类)萃取	220
7.3 用有机氮化合物萃取	226
a) 烷基胺萃取	227
1) 季铵萃取	228
2) 叔胺萃取	238
3) 仲胺萃取	253
4) 伯胺萃取	254
5) 反萃取	255
b) 用胺的氧化物萃取	258
c) 用N,N-双取代酰胺类萃取	259

d) 用苯基羟胺衍生物萃取	261
1) 用铜铁灵萃取	261
2) 用新铜铁灵萃取	263
3) 用正苯甲酰苯胺萃取	264
4) 用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑酮 (PMBP) 萃取	266
5) 用硝基甲烷萃取	267
7.4 其他各种萃取	268
a) 用有机硫化物萃取	268
b) 水杨酸盐萃取	268
c) 三氟乙酸- H_3PO_4 萃取	269
第八章 非水和熔盐化学	279
8.1 非水体系	279
8.2 熔盐体系	282
a) 分光光度研究	282
b) 相平衡	285
c) 萃取研究	293
d) 热力学和电化学研究	295

第三编 化 合 物

第九章 氧化物、氢氧化物和过氧化物	300
9.1 二元氧化物	300
a) 二氧化铈	300
1) 制备	300
2) 热力学	302
3) 结晶学数据	305
4) 熔点和蒸气压	307
5) 化学反应性	310
b) 六方系的 Pu_2O_3	311
c) 立方系的 $\text{PuO}_{1.5}$	313
d) 立方系的 $\text{PuO}_{1.61}$	313
e) 一氧化铈	314
f) 铈的高氧化物	315
9.2 过氧化物	315

9.3 氢氧化物	320
a) Pu(III) 氢氧化物	320
b) Pu(IV) 氢氧化物	320
c) Pu(V) 氢氧化物	320
d) 铀酰(VI) 氢氧化物	321
9.4 三元和四元氧化物	321
a) Pu(III) 三元和四元氧化物	321
b) Pu(IV) 三元氧化物	325
c) Pu(V) 三元氧化物	326
d) Pu(VI) 三元氧化物	327
e) Pu(VII) 三元氧化物	329
第十章 卤化物和卤酸盐	334
10.1 氟化物	334
a) Pu(III) 氟化物	334
1) 制备	334
2) 溶解度	339
3) 吸收光谱	342
4) 热力学	342
5) 其他 Pu(III) 氟化物	343
b) Pu(IV) 氟化物	344
1) 制备	344
2) 溶解度	345
3) 热力学	346
4) 其他 Pu(IV) 氟化物	348
c) Pu(V) 氟化物	350
d) Pu(VI) 氟化物	351
1) 制备	351
2) 热力学	354
3) 吸收光谱	356
4) 化学反应性	358
5) 热分解	361
6) 辐射分解	361
7) 其他 Pu(VI) 氟化物	364
10.2 氯化物	365

a) Pu(III) 氯化物	365
1) 制备	365
2) 热力学	368
3) 吸收光谱	369
4) 其他 Pu(III) 氯化物	369
b) Pu(IV) 氯化物	370
c) 钷酰(VI) 氯化物	375
10.3 溴化物	375
a) Pu(III) 溴化物	375
b) Pu(IV) 溴化物	377
10.4 碘化物	378
10.5 碘酸盐	378
a) Pu(III) 碘酸盐	378
b) Pu(IV) 碘酸盐	378
第十一章 氢化物和氡化物	386
11.1 制备	386
11.2 热力学	388
11.3 化学反应性	389
第十二章 碳化物和硅化物	391
12.1 碳化物	391
a) 组成	391
b) 制备	393
c) 化学反应性	394
d) 晶格膨胀	395
e) 热力学	395
f) 钷-碳-氧体系	398
12.2 硅化物	401
a) 制备	401
b) 性质	401
第十三章 碳酸盐和草酸盐	405
13.1 碳酸盐	405
a) Pu(IV) 碳酸盐	405

b) 钪(V)碳酸盐	408
c) 钪(VI)碳酸盐	409
13.2 草酸盐	411
a) Pu(III)草酸盐	412
1) 制备	412
2) 溶解度	412
3) 脱水 and 分解	412
b) Pu(IV)草酸盐	414
1) 制备	414
2) 溶解度	415
3) 脱水 and 分解	417
4) 其他 Pu(IV)草酸盐	421
5) 辐射分解	422
c) 钪(V)草酸盐	422
d) 钪(VI)草酸盐	423
13.3 混合的草酸盐-碳酸盐化合物	424
第十四章 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	428
14.1 氮化物	428
a) 制备	428
b) 晶格参数	430
c) 化学反应性	431
d) 热力学	432
e) 碳氮化物	435
14.2 磷化物	435
14.3 砷化物	437
14.4 锑化物	437
第十五章 硫化物、硒化物和碲化物	440
15.1 硫化物	440
a) 制备	440
b) 热力学	443
15.2 硒化物	444
15.3 碲化物	444

第十六章 硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐446

16.1 硫酸盐	446
a) Pu(III) 硫酸盐	446
b) Pu(IV) 硫酸盐	446
16.2 硝酸盐	449
a) Pu(IV) 硝酸盐	450
b) 钚酰(VI) 硝酸盐	451
16.3 磷酸盐	452
a) Pu(III) 磷酸盐	453
b) Pu(IV) 磷酸盐	454
c) 钚酰(V) 磷酸盐	458
d) 钚酰(VI) 磷酸盐	458
16.4 砷酸盐	459

第十七章 其他化合物462

17.1 醇盐	462
17.2 醋酸钚酰钠	462
17.3 水杨酸盐	463
17.4 8-羟基喹啉盐	464
17.5 铜铁试剂盐	466
17.6 三环戊二烯钚	468
17.7 二乙基二硫代氨基甲酸盐	468
17.8 草酚酮盐	470
17.9 其他化合物	470

第四编 化学处理

第十八章 从辐照过的反应堆燃料中分离474

18.1 溶剂萃取流程	475
a) Purex 流程	475
1) 过程化学	475
2) 流程	479
3) 流程的评价	483
4) 流程的改进	484

b) 胺萃取流程	486
1) 叔胺	486
2) 季铵化合物	489
3) 流程的评价	489
c) Redox 流程	490
1) 过程化学	490
2) 流程	491
3) 流程评价	498
d) Butex 流程	499
1) 过程化学	499
2) 流程	500
3) 流程的评价	501
e) 其他的溶剂萃取流程	503
18.2 离子交换流程	505
a) 阳离子交换法	505
b) 阴离子交换法	507
c) 水氟流程 (The Aquafluor process)	509
d) 流程评价	511
18.3 沉淀流程	512
a) 磷酸铋流程	512
1) 过程化学和流程	512
2) 流程评价	514
b) 其他沉淀流程	515
18.4 非水过程	515
a) 挥发流程	516
1) 氟化物挥发	516
2) 氯化物挥发	520
3) 金属挥发	521
b) 熔渣流程	521
1) 熔融精炼	521
2) 盐转移流程	522
3) 卤化物造渣 (熔盐萃取)	525
4) 碳化物造渣	527
c) 液态金属流程	527
1) 对熔融精炼盖层的处理	527

2) 对EBR-II 增殖区物料的处理	528
3) 熔融金属萃取	529
4) 在汞中进行重结晶	529
5) 从钙-锌溶液中进行沉淀	529
6) 金属液化法	530
d) 电解流程	530
1) 金属电解法	530
2) 盐循环流程	530
3) 其他的电解流程	531
第十九章 转化流程	539
19.1 转化成卤化物	539
a) Pu(IV) 草酸盐流程	540
1) 沉淀	540
2) 干化学	541
3) 流程评价	542
b) 过氧化氢流程	544
1) 沉淀	544
2) 干化学	546
3) 流程评价	546
c) 三氟化物流程	548
1) 沉淀	548
2) 干化学	550
3) 流程评价	551
d) Pu(III) 草酸盐流程	552
1) 沉淀	552
2) 干化学	553
3) 流程的评价	553
e) CaPuF ₆ 流程	553
1) 沉淀	553
2) 流程的评价	554
f) 直接焙烧流程	554
g) 三氯化物流程	555
19.2 还原成金属	558
a) 弹形器还原	558
1) 过程化学	558

2) 还原步骤	561
3) PuO_2 的还原	563
4) 用还原法制备合金	565
b) 电解还原	566
19.3 金属钷的纯化	568
a) 电解精炼	569
b) 熔盐萃取法	573
c) 氧化物除渣法 (Oxide drossing)	574
d) 固态电扩散法	574
第二十章 回收和废物的处置	578
20.1 回收	578
a) 液体废物处理	578
1) 草酸盐滤液	580
2) 过氧化物滤液	580
3) 氟化物滤液	581
4) 分析废液	581
5) 其他废液	582
b) 固体废物处理	582
1) 熔渣和坩埚的回收	582
2) 金属钷的回收	585
3) 氧化钷的回收	587
4) 钷化合物和合金的回收	591
5) 氟化物残渣的回收	593
6) 其它固体废物的回收	594
c) 纯化	595
1) 溶剂萃取	595
2) 阴离子交换	598
20.2 废物处置	598

第一编 一般原理

第一章 钷原子

1.1 铜系理论

1926年有人提出^[1]在周期表的第七排中存在着一个类似稀土的族,但这个理论在发现超铀元素之前没有获得广泛的承认。在1945年,Seaborg^[2]假定铜和超铜元素组成这样一个族,在这个族里5f电子层逐渐被填满,其情况象铜系元素中4f层一样。这个理论一开始就引人注意,因为在镱与镱之间以及在钷与钷之间显然缺少化学相似性;此后,它被压倒多数的证据所证实。

磁化率的测量支持了铜系理论。虽然铜系离子在溶液中的数值比理论值低一点,但这些数值的变化情况和相应的铜系离子一样^[3]。溶液中Pu(III)和Pu(IV)离子的克分子磁化率在20℃时,分别为 370×10^{-6} 和 1610×10^{-6} 。这些数值只有在这些离子的电子构型为 $5f^2$ 和 $5f^4$ 的基础上才能解释得通。在90—600℃时PuF₃和PuCl₃的磁化率的测量数值为Pu(III)的 $5f^2$ 构型进一步提供了证明^[4]。

Dawson^[5]测量了PuF₄和PuO₂在90到450°K之间的磁化率。发现四氟化物在200°K以上遵守居里-韦斯(Curie-Weiss)定律*,而二氧化物在任何温度下都不遵守这个定律。四氟化物在ThF₄固溶体中的数据与Pu(IV)的 $5f^4$ 构型相符;二氧化物的磁化

* 居里-韦斯定律陈述了顺磁质的磁化率在居里点(在这个温度时发生铁磁到顺磁的变化)以上时,就随着超过该点的温度大小成反比地变化。在居里点或者低于这个点,这个定律不能应用。