

放射化学分离程序汇编

J. 克倫堡 編纂

科學出版社

放射化學分離程序匯編

J. Kleinberg 編纂

張志堯 譯

蕭倫 孫鵬年 校

科學出版社

1957

J. KLEINBERG
COLLECTED RADIOCHEMICAL PROCEDURES
Los Alamos Scientific Laboratory Report
LA-1566 (1953)

內 容 提 要

本書首先從原子的電子排佈來論述各元素的性質，繼之按放射化學特點敘述原子反應堆裂變產物及某些放射性元素迅速分離的方法，對於化學操作程序闡明甚詳。

放 射 化 學 分 離 程 序 匯 編

編纂者	[美] J. 克 倫 堡
翻譯者	張 志 堯
出版者	科 學 出 版 社
	北京朝陽門大街117號
	北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者	農 業 雜 志 社 印 刷 廠
總經售	新 華 書 店

1957年12月第一版
1957年12月第一次印刷
(京) 0001-1,495

書號：1000 印張：6 4/22
開本：787×1092 1/22
字數：126,000

定價：(10) 1.00 元

譯 者 的 話

在我們向科學進軍，要在十二年內趕上國際水平的時候，是有不少“他山之石，可以攻玉”的。繼我們譯了“用於原子核轟擊工作的化學程序”之後，現在又譯出了這一本“放射化學分離程序匯編”。本書主要敘述從裂變產物中分離裂變元素的程序，但亦包括從裂變產物中分離其他放射性元素的程序。原子能和平利用，尤其是裂變產物的應用正在開展，本書對於我國的放射化學及一般化學工作者是有一些用處的。

原作是美國 Los Alamos 原子能實驗室的報告 [LA-1566, Collected Radiochemical Procedures (1953)]。我們是根據 1955 年美國聯邦印刷局印行本翻譯的。在翻譯過程中，承蕭倫先生的不斷鼓勵和幫助，並將初稿校閱一遍，特此誌謝。由於譯者水平不高，錯誤仍所難免，或者譯文有不順、難懂的地方，希望讀者指正。

譯者初稿譯完後，就來蘇學習。最後校閱、付印等工作都由孫鵬年同志完成，一併誌謝。

譯 者 1957 年 1 月莫斯科

目 錄

(元素按原子序數的增加爲序排列)

譯者的話	i
以電子排佈爲基礎的元素化學	1
鈹 (Be)	10
鈉 (Na)	16
磷 (P)	20
鈣 (Ca)	25
釷 (Th)	30
鉻 (Cr)	36
鐵 (Fe)	41
鈷 (Co)	45
鎳 (Ni)	50
從裂變產物溶液中鎢和砷的分離 (I)	55
從裂變產物溶液中鎢和砷的分離 (II)	57
鎢 (W)	59
砷 (As)	64
銣 (Rb)	68
釔 (Y)	74
銻 (Sb)	78
鎢 (W)	83
鉬 (Mo)	89
鈳 (Ru)	94
鈀 (Pd)	99
銀 (Ag)	103

鎘 (Cd)	107
銦 (In)	111
錫 (Sn)	115
銻 (Sb)	120
銻 (Cs)	126
鋇 (Ba)	131
銻 (Ce)	135
鎔 (Eu)	140
鎢 (W)	146
金 (Au)	151
鉈 (Tl)	155
譯名對照表	159

以電子排佈為基礎的元素化學

化學元素的性質在很大程度上是依賴於原子(或者離子)的大小和電子的排佈。按電子的排佈來說,元素可歸納為三類:

(1) 正常的(典型的)元素: 它們的最外層最多可以填 8 個電子,即填滿它們的 s 和 p 層(軌道)。

(2) 短過渡系元素: 因為 d 軌道的填充它們的外數第二層電子從 8 填到 18。

(3) 長過渡系元素(希土或鑷系和錒系): 它們在填充 f 軌道,從最外層算,第二層從 18 填到 32 個電子。

正常的(典型的)元素的一般性質

1	2	3	4	5	6	7	8
${}_1\text{H}$							He
${}_3\text{Li}$	Be	B	C	N	O	F	Ne
${}_{11}\text{Na}$	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
${}_{19}\text{K}$	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
${}_{37}\text{Rb}$	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
${}_{55}\text{Cs}$	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
${}_{87}\text{Fr}$	Ra						

週期表中正常元素(除去 H-He 週期)的 s 和 p 軌道正在被填充時,外層的電子數正常是:由 1 增加到 8。例如:Li $1s^2 2s^1$; Be $1s^2 2s^2$; B $1s^2 2s^2 2p^1$; ... Ne $1s^2 2s^2 2p^6$ 。次外層能容納 8 或者 18 個電子。對於 Li-Ne 和 Na-A 週期次外層有 8 個電子;對於其餘的完全週期,第一和第二個元素在次外層具有 8 電子,而餘下的元素是 18 電子。排佈的變化,是由於從第三完全

週期起在第二和第三個元素之間插入了過渡系。於是，在鈣（原子序數 20）和鎵（原子序數 31）之間出現了鈦-銅過渡系，包括和正常元素在一般性質上相似的鋅、鎳和汞等元素，它們具有...18、2 的排佈，可認為是各個短過渡系的末尾元素。

概括的檢查所有正常元素時，發現：當 s 和 p 軌道正在被填充的時候，就有從活潑金屬到活潑非金屬，到惰性氣體過渡的趨勢。但是，應當特別指出，隨着週期數的增加，從活潑的金屬到活潑的非金屬的過渡，逐漸地變化得不太明顯。例如，硅具有完全非金屬的特性，而它下一週期的相當元素鎢，就具有一些明顯的金屬特性。這種減弱趨勢，明顯地表現在最後的完全週期系中；例如，鹵族中碘，能夠從鹽酸溶液中以硫化物的形式沉澱出來。

隨着週期數的增加，從活潑金屬到活潑非金屬的減弱趨勢對於同族元素間的關係是有影響的。同族元素性質的變化，主要依賴於原子（或離子）的大小不同。一般的，任何一族元素的金屬特性（或活潑性）是由離子化或電離電位的值和由這些元素所形成的氧化物的鹼性所顯示出來，並且隨着原子大小的增加而更加顯著。應該注意到這個規律是有例外情形存在的。這樣的例外，說明了，在同一族中由原子的大小決定元素的性質的效應，是可從鹼金屬離子化和電極電位的比較上看出。像可以料到的：從鋰到鉀，從氣體原子上除去一個電子的容易（程度）是有規則地增加的。這可用相應的離子化電位的減少來表示（Li, 5.36; ...; Cs, 3.87 伏特）。另一方面，雖然從鈉到鉀電極電位是有規律的增加着，但鋰的電極電位如只憑離子化電位似乎可以預料它是最低的，實際上却等於鉀的電極電位。非常小的鋰離子，在水合作用時，釋放出大量能量的這個顯著的矛盾，是由於當離子變小的時候，鹼金屬離子對水分子的極化，並生成穩定的水合物的傾向。

其他明顯的相反趨勢的情形，在鋁和鋅族中是存在的。鋁族元素的第三離子化電位和電極電位[反應： $M = M^{+++}(aq) + 3e^-$]

的數值如下：

	第三電離電位(伏特)	電極電位(伏特)
Al	28.31	+1.67
Ga	30.6	+0.52
In	27.9	+0.34
Tl	29.7	-0.72

從鋁到鎩在活潑性上減弱了很多。這可以合理地解釋為，因有第一短過渡系存在於兩者之間的緣故。因為開始填入 $3d$ 軌道，這一過渡系元素的大小逐漸減小，這樣一來，原子核的有效電荷就有規律地增加，因之，表現於鎩的電離電位比正常預期的要大些。可以用同樣的理由來解釋：鉈在活潑性上比鋁差得很多，是由於在這裏，插入了兩個系，即第三短過渡系及錒系，而每一系中的元素大小都在逐漸減少。對於化學特性有些不活潑的汞和有相當活潑特性的鋅及鎘的比較，也可以用類似的理由來說明。

因為插入了一個短過渡系，次外層（原子價層下面的一層）將從 8 電子變到 18 電子，也可能影響同族中的鹼性關係。單從大小的基礎出發我們預測：氫氧化鋁 (Al^{+3} 離子的離子半徑是 $0.50 \text{ \AA}$) 的鹼性比氫氧化鎩 (Ga^{+3} 離子的離子半徑是 $0.62 \text{ \AA}$) 弱一些。可是，氫氧化鎩是明顯的比氫氧化鋁的鹼性弱，但像上面這樣顯著的顛倒，在正常元素的其他族中是沒有發現的。

前面曾經講過，對於同一族中的各成員間性質的變化，以原子的大小不同為主要的理由。一般的說，第一個元素（最小的元素）和本族元素之間呈現出很大的差別。這個效應很顯明地表現在正常元素的前三族中，其中鋰、鈹和硼與其本族其他成員間有明顯的差別。例如鋰，在它的鹽的溶度、形成絡合物的能力和其他性質方面，都比較很接近於鎂，而不接近於其他鹼金屬。同樣地，鈹和硼各相似於鋁和硅，比相似於其本族的其他元素要更多些。

正常系的金屬，次外層具有一個 8 電子層，而且只有相當於價

電子數的一個氧化態。在另一方面，次外層有 18 電子的金屬就有 1 個以上的氧化態。如通常銻有 +1 和 +3 的氧化態，錫和鉛有 +2 和 +4，而銻和鉍都是 +3 和 +5。次外層為 18 的電子層屏蔽原子核對價電子的吸引力，比 8 電子層的屏蔽更甚，這是這些元素有可變氧化態存在的部分原因。

正常元素的離子是無色的和逆磁性的。它們形成絡合物的能力比過渡金屬離子要低很多。電荷大而本身比較小的離子形成絡合物的傾向最為顯著。

短過渡系元素的一般性質

	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
3d	$\begin{array}{ c } \hline 21\text{Sc} \\ \hline \end{array}$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	$\begin{array}{ c } \hline \text{Zn} \\ \hline \end{array}$
4d	$\begin{array}{ c } \hline 39\text{Y} \\ \hline \end{array}$	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	$\begin{array}{ c } \hline \text{Cd} \\ \hline \end{array}$
5d	$\begin{array}{ c } \hline 57\text{La} \\ \hline \end{array}$	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	$\begin{array}{ c } \hline \text{Hg} \\ \hline \end{array}$

短過渡系元素是有週期性的，其外層電子數大都保持為 s^2 ，而次外層是從 8 填到 18 個電子（一一填入 d 軌道）。雖然，按電子結構為基礎來講，銦族元素是屬於各個短過渡系的。但一般地來講，它們的化學是和希土元素一起討論的。這些元素是存在於含有希土元素的礦物中，並在許多分析程序中與希土元素在一道的。銻、鎘和汞的 d 軌道是全充滿的，它們是三個短過渡系的末尾元素，它們不具有過渡元素的一般特性了。

所有過渡元素都是金屬。由於有不成對的電子存在，結果使它們的離子具有顏色和順磁性。這些元素有很大的形成穩定絡合離子的趨勢。由於外邊 s 和裏邊 d 軌道的電子都可作化學結合之用，所以，許多過渡元素有幾種可變的氧化態。

對於前六族（從銦到鐵族），它們所呈現的最高氧化態是和它們的外邊的 s 和裏邊的 d 電子數的總和相當的。鐵族以上，除去銻、鎘和汞，它們的最高氧化態和電子排佈之間似乎沒有相互的關

係。鐵族達到了任何一個元素可能達到的最高氧化態 8。但在這族中只有兩個元素，鈦和鐵，是以這種氧化態形成化合物的。例如： RuO_4 ， RuF_8 ， OsO_4 和 OsF_8 。應當特別指出，最高氧化態並非經常的作為一個元素的最大特徵的。在一般情況下，過渡系元素呈現出可變的氧化態時，當原子序數增加，最高氧化態變為更穩定，而低氧化態的穩定程度是越來越小。故在酸性介質中，重鉻酸鹽和高錳酸鹽離子是比鉬酸鹽和高鉻酸鹽離子為更強的氧化劑。任何一組過渡元素所形成的化合物（例如：鹵化物，氧化物），其離子特徵是隨着元素的氧化態增加而減少的。這點可由下列的鉻氧化物的一些性質來說明：

鉻的氧化態	氧化物	特 性	形成的離子
+2	CrO	鹼性	Cr^{+2}
+3	Cr_2O_3	兩性	Cr^{+3} CrO_2^-
+6	CrO_3	酸性	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ $\text{CrO}_4^{=}$

過渡系元素表現了豎的(族)和橫的(週期)的關係。在橫的方向，其相似性一般地在低氧化態是明顯的。這可用下面的事實來說明：如在第一過渡系中 +2 和 +3 氧化態是鉻到銅諸元素的特性。橫的關係表現最明顯的要算“過渡三元素組”中的元素了。如鐵、鈷和鎳是具有相似物理性質的金屬，具有相似的氧化態 2、3 和 4（鐵同時表現 +6 氧化態是個例外情形）。第二和第三過渡三元素組在性質上是非常相似的，所以把它們列為“鉑”金屬，並且它們的化學一般的是作為一個單元討論的。由於鐳系收縮，引起鉑金屬各對間在豎直方向的相似性。這個收縮現象，對過渡元素化學是有重要影響的。

從元素 58 鐳到元素 71 鐳是繼續填電子到次層 4f 中，其 5d 和 6s 級實際上是保持不變的。由於電子是填進深入在原子內部

的層(級)中,而隨着核電荷規律地增加,結果使希土元素的原子體積(離子半徑)亦就有規律地減小了,這就是我們所熟悉的“鐳系收縮”。由於收縮的結果,第二和緊跟着希土元素之後的第三過渡系元素之間的族中存在着很顯著不規則的趨勢。

在正常金屬族中,例如鹼金屬或鹼土金屬族中,其特徵離子的離子半徑是隨原子序數的增加而有規律地變大。但各個過渡族就不如此地按規律增加了。其實和希土元素相距不遠的這些族中,第三個元素的離子半徑和與其相應的第二個元素非常相近:

Ti^{+4} 0.65 Å	V^{+5} 0.6 Å	Cr^{+6} 0.5 Å
Zr^{+4} 0.8 Å	Nb^{+5} 0.7 Å	Mo^{+6} 0.62 Å
Hf^{+4} 約 0.8 Å	Ta^{+5} 0.72 Å	W^{+6} 0.65 Å

由於同族中的元素其化學性質在很大程度上是與離子的大小有關。所以在看到過渡元素的第二和第三個元素之間相互的性質比起它們和第一個元素更加相似的這個事實,就不足為奇了。早就說到過“鉑”金屬的非常相似性。銨和銨的化學性質如此地相似,以致於它們的分離直到最近以前還是一個非常困難的工作。銨和鉍、鉍和鎢這兩對中它們各自相似程度比它們和釷與鉻更甚。

正常元素族的反應活性,以其離子化或電極電位表示,除了談到的例外,是隨着原子序數的增加而增加的。同樣情形,對於過渡元素來講就有所不同。事實上,由於鐳系收縮的結果,這一族中最後一個元素的活性與第一個相差很遠,這是因為隨原子序數的增加,核電荷有很大增加,而原子的大小沒有相應的增加,結果就使得價電子更加牢固的被核所束縛了。

長過渡系元素的一般性質

長過渡系是以填充 f 軌道為特徵的。對於希土族或鐳系元素是正在填充 $4f$ 級,而鐳系元素是填充 $5f$ 。雖然鐳系元素中第一個 $5f$ 電子從哪一個元素起開始填入還沒有確定,但有充分根據指

出 5f 系以釷開始, 正如 4f 系以鏷開始一樣。

希 土 或 鏷 系 元 素

$_{58}\text{Ce}$	$4f^2 6s^2$ (第 1, 2, 3 層, 4s, 4p, 4d 和 5s, 5p 級已經填滿)
Pr	$4f^3 6s^2$
Nd	$4f^4 6s^2$
Pm	$4f^5 6s^2$
Sm	$4f^6 6s^2$
Eu	$4f^7 6s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	$4f^9 6s^2$
Dy	$4f^{10} 6s^2$
Ho	$4f^{11} 6s^2$
Er	$4f^{12} 6s^2$
Tm	$4f^{13} 6s^2$
Yb	$4f^{14} 6s^2$
$_{71}\text{Lu}$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

希土元素在化學性質上是很相近的。它們具有過渡元素的通性；它們全是金屬，它們的很多化合物有顏色並有順磁性，它們可以形成絡合物，但是它們形成絡合物的能力却比短過渡系元素弱得多，它們的一些元素具有一個以上的氧化態。

希土元素由於有 4f 軌道存在的結果，而使得它們之間的關係非常密切。它們很容易從原子中失去三個電子，而得出排佈為 $4f^n$ 的特徵的正三價狀態。離子中的 4f 電子對於化學結合來講是沒有作用的，且它們在相隣原子的電場作用下，是比較沒有影響的。

由於繼續填充 4f 軌道，使得正三價離子的大小隨着原子序數的增加而有規律地減小（鏷系收縮），對於這個現象我們早已提到，並對由於收縮而引起的化學性質的影響作過敘述。正如所預見

的,從鈾到鐳其氧化物的碱性是有規律地減小。另外,由鈾到鐳的水合離子的半徑是有規律地增加着,這兩點,對於用離子交換方法有效的分離希土族元素是具有重大意義的。

非 +3 價氧化態的存在是和電子排佈有直接關係的。對於希土族離子來講,有三個排佈狀態是特別穩定的,即是 $4f^0$ 、 $4f^7$ 和 $4f^{14}$ 。希土離子有非 +3 價氧化態,這一點也不奇怪,因為,電子排佈情況達到了或者接近於上述的結構之一。希土元素的所謂反常氧化態及其基態的排佈情況如下所示:

Ce^{+4}	$4f^0$
Pr^{+4}	$4f^1$
Sm^{+2}	$4f^6$
Eu^{+2}	$4f^7$
Tb^{+4}	$4f^7$
Yb^{+2}	$4f^{14}$

由於“反常”氧化態的存在,對於它們和其他希土元素的分離是有用的。因此,我們可以把鈾氧化到 +4 價,並形成碘酸鹽使之沉澱,而把它和其他希土元素分離開。正二價的鎔和鐳的性質和鹼土金屬離子相似,可以利用形成硫酸鹽的沉澱作用把它們從希土元素中分出來。

希土元素是活潑金屬,具有與鎂相近的電極電勢。定性的講來,原子序數增加,則其活潑性減弱。

鈺、釷和鐳的化學性質和希土元素相似。其 M^{+3} 離子大小的減少和其氧化物鹼性減弱的次序如下所示:

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb,
Lu, Sc.

鋼 系 元 素

${}_{90}\text{Th}$ $6d^2 7s^2$ (或 $5f^1 6d 7s^2$) (第 1, 2, 3, 4 層、 $5s$, $5p$, $5d$, 和 $6s$, $6p$ 級都已填滿)

Pa $5f^2 6d 7s^2$ (或 $5f^1 6d^2 7s^2$)

U $5f^3 6d 7s^2$

Np $5f^5 7s^2$ (或 $5f^4 6d 7s^2$)

Pu $5f^6 7s^2$ (或 $5f^5 6d 7s^2$)

Am $5f^7 7s^2$

Cm $5f^7 6d^1 7s^2$

Bk

${}_{98}\text{Cf}$

以鋼為首的 $5f$ 系的元素的存在、主要還是根據化學證據出發的。但是，是否從鋼起開始填入 $5f$ 級，還是有問題的。而光譜數據却有力地指示出，中性鈾原子的基態是 $5f^3 6d^1 7s^2$ (氦以外)。

全部鋼系元素的特徵原子價是 +3 價 (鈾的 +3 價在水溶液中是不能存在的)。鋼系開頭幾個元素 ($\text{U}—\text{Am}$) 可以被氧化到 +6 價的氧化態；在這一點上，鋼系是不同於希土元素的。鋼系元素有比希土元素 +3 價更多的氧化態，這是與它們的 $5f$ 和 $6d$ 能級之間如此地接近，以致於從這級到另外一級所需的能量在數值上與其化學結合能相近這一事實有關係的。

從鈾到鎢，它們 +6 價的穩定程度有規律地減少；這樣就伴隨着 +3 價穩定程度的相應增加。對於鎢來講，+3 價是主要的。直到現在鎢存在的唯一氧化態是 +3，這是與三價的錳具有 $5f^7$ 排佈的假定完全相符的，這個排佈和具有 $4f^7$ 排佈的希土元素同系物釷相似。

鈹

T. T. Shull 著

1. 緒 言

放射性鈹 (Be^7) 的測定程序是根據：經過相當的淨化步驟處理之後，形成的鹼性醋酸鈹 $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$ 用氯仿萃取而制定的。最先的淨化程序是將試樣溶液在過量的氫氧化鈉溶液中用氫氧化鐵沉澱，這時由於鈹的兩性性質而以鈹酸鹽 (NaHBeO_2 或 Na_2BeO_2) 的形式留在溶液中，然後將鈹變為鈹離子，用氨水使其以氫氧化鈹的形式沉澱。在加有鉬、銻和碲載體時用一系列的酸性硫化物沉澱來純化氫氧化鈹。再用醋酸處理使氫氧化鈹變成鹼式醋酸鈹，然後以氯仿萃取之。俟蒸發氯仿後再將鹼式醋酸鈹溶於硝酸溶液中。鈹最後變成氧化物 BeO 。然後稱重和計數。進行如下所述的操作程序約需十八小時，所得化學產率近於 35%。雖然淨化因素還沒有確定，但消除 γ 射線雜質的沾染似乎可達到非常高的程度。

2. 試 劑

Be 載體：1.082 mg Be/ml (3.00 mg BeO/ml) ... (加化學純的 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於水中)

Fe 載體：10 mg Fe/ml (加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於稀 HCl 中)

Mo 載體：10 mg Mo/ml [加 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於水中]

Sb 載體：10 mg Sb/ml (加 SbCl_5 於 2M HCl 中)

Te 載體：10 mg Te/ml (加 TeCl_4 於稀 HCl 中)

HCl: 6M

HCl: 濃

HNO₃: 濃

HC₂H₃O₂: 冰狀

NH₄OH: 濃

NaOH: 20% 的水溶液(重量%)

H₂S: 氣體

氯仿: 無水

乙醇: 絕對的

3. 設 備

Fisher 燈

烘箱

馬弗爐 (Muffle furnace)

離心機

離心管架

安置片* (Mounting plates)

鑷子

錐形瓶夾子

10ml 燒杯(每一試樣一個)

50ml 燒杯(每一試樣兩個)

移液管: 1 和 10 ml 的

125ml 分液漏斗(每一試樣兩個)

125ml 錐形瓶 (Erlenmeyer flasks) (每一試樣一個)

Hirsch 漏斗: Coors 000A (每一試樣一個)

濾管(每一試樣一個)

過濾瓶(每一試樣一個)

* 譯者註: 放置要計數的樣品用。