



第二届和平利用原子能国际会议文献

原子能基本化学与 辐射化学

2

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑

科学出版社出版

原子能基本化学与辐射化学 (2)

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1961 年 10 月第 一 版	书号: 2394 字数: 84 000
1961 年 10 月第一次印刷	开本: 787×1092 1/16
(京) 0001—5,400	印张: 3 1/2 插图: 1

定价: 0.50 元

目 录

- P/2231 单个稀土元素的分离
Д. И. 里亚勃契科夫、М. М. 謝尼亚文、Ю. С. 斯科利亚連科(1)
- P/825 超铀元素的研究和生产方法 S. G. 湯姆生、M. L. 繆加(11)
- P/2127 鎔化学的研究 Г. Н. 亞科夫列夫、В. Н. 科西雅科夫(30)
- P/544 从硝酸溶液中鈰的叔胺萃取法 A. S. 威尔逊(44)
- P/2208 若干四价鈰的复合氟化物的制备和性質 И. Ф. 阿連奇科娃等(49)

单个希土元素的分离¹⁾

里亞勃契科夫 (Д. И. Рябчиков) 謝尼亞文 (М. М. Сенявин)

斯克利亞連科 (Ю. С. Скляренко)

由于多年研究希土元素化学性质的结果,特别是俄罗斯学者所完成的工作^[1-10],使得人们找到了分离希土混合物的方法。在进行希土元素的浓缩物及其纯物质的工业生产时,苏联地质学家和地球化学家的工作起了不少重要的作用,他们发现了一系列新的岩石状的希土矿物^[17-19],并研究了希土元素在自然界存在的状态^[20]。在苏联领土上,或多或少地广泛分布着希土矿物,值得指出的如独居石、磷钇矿、铈铌钙钪矿、钇灰错石、褐钇钽矿以及磷灰石,在这些矿物中希土元素起着从属的作用。这些矿物的简要特征列于表1。它们的矿产地发现于苏联的不同地区——乌拉尔、中亚细亚、西伯利亚和可拉半岛。

表1 在苏联最常发现的含有希土元素矿物的简要特征

矿物名称	矿物的化学性质	结晶系统	含量, 重量 %	
			铈 组	钇 组
独居石	希土元素正磷酸盐和正硅酸铈的无定形混合物	单斜晶系	42.3—66.8	0.5—4.8
磷钇矿	希土元素正磷酸盐	四方晶系	0.3—4.6	51.9—62.6
铈铌钙钪矿	钙、钪和希土元素的铈铌酸盐	立方晶系	30.7—34.1	0—0.5
褐钇钽矿	希土元素正钽酸盐	四方晶系	0.9—6.2	31.2—42.3
钇灰错石 ^{a)}	希土元素氟碳酸盐	假想的六方晶系	15.0	7.5
磷灰石	主要为正磷酸钙、氟化钙等一系列无定形化合物		痕量	—5 ^{b)}

a) 不是单相矿物,而是岩石的数据。

b) 所有希土元素的总含量。

分离希土元素混合物的困难不仅在于该族的元素众多,而且还在于因电子都填入在4f层轨道而使得它们的性质极端相近。然而,在利用络合物高效地分离希土混合物时,所有单个希土元素间性质的差异,就最明显地表现出来,而个别的希土元素,其化合物则表现有不规则的价态。在大约十五年前本文作者之一和捷连季耶娃(Терентьева)^[22-27]一起开始了对希土元素各种各样的络合物的分离和研究的工作,发展地研究了经典的俄罗斯络合物学派——楚加耶夫(Чугаев)和库尔纳科夫(Курнаков)学派。这些工作不仅是确定了希土元素络合物的分类,而且还便于发现一系列重要的规律性。看出了,希土元素能形成带有含氧酸(尤其是带有有机的多元含氧酸)的最稳定的络合物,同样也能形成带有含氮的有机化合物的最稳定的络合物。在任何情况下络合物的稳定性是随希土元素原子序数的增加而增加(或者是随希土元素本身离子半径的减小而增加)。在所有分离希

1) “第二届和平利用原子能国际会议文献”编号 A/CONF. 15/P/2231, 苏联, 原文为俄文。

土元素混合物的方法中,主要是利用絡合剂进行分离的。苏联以及国外的学者^[28-35]在进一步研究希土元素絡合物方面,繼續进行了許多工作。

絡合物形成的現象,对一些可变价的希土元素的某些分离过程起着重要的作用^[36-39]。如四价鈾以絡合酸 $H_2[Ce(NO_3)_6]$ 形式^[40]轉入有机相,在这情况下,可能以简单有效的連續噴射柱进行萃取^[41]。人們发展了奥尔洛夫(Орлов)^[110]的方法,当以含有草酸根和醋酸根离子的絡合物形式分离四价鈾时,可以在硝酸盐溶液的 pH 值不高于 3.5,醋酸盐、草酸鉍与希土元素氧化物总量的比例分別为 8:1 和 14:1 的条件下进行^[42-43]。在这条件下,成功地获得純鈾,回收率为 95—98%。

近年来,絡合物形成的現象在分离鈐、銻、鐳的似乎純电化学过程中所起的作用已被揭露。我們和斯特罗加諾娃(Строганова)共同研究了^[44]一系列因素对电解获得鐳汞齐的影响,指出为了防止鐳盐在 pH4—7 时发生水解,需要加入檸檬酸盐离子(在較少的情况下还需加醋酸盐离子)。此时,所形成的鐳汞齐是足够稳定的(最好的 pH 为 6.0)。但另一方面,过量的檸檬酸碱金属盐会降低未形成絡合阴离子的 Yb^{+3} 的浓度,使得形成汞齐的电极还原反应的平衡朝左移动: $Yb^{+3} \rightleftharpoons Yb^{+2} \rightleftharpoons Yb^0$ (汞齐)。数据列于表 2。

对于鈐和銻,我們也得到类似的結果。

系統地研究了一系列因素在电解还原过程中的影响,首先是对絡合物形成的影响,使得我們可以获得的鐳的收率,比起用麦克柯依(McCoy)^[45]方法所能达到的收率高得多。相应的实验条件对比地列于表 3。

表 2 檸檬酸鉀的含量对电解分离鐳的影响

Yb_2O_3	$K_3(C_6H_5O_7)$, 毫克	克离子比例 $Yb^{+3} = Cit^{-3}$	Yb_2O_3 收率, 重量%
100	0	—	70.2
100	164	1:1	82.1
100	330	1:2	94.5
100	660	1:4	74.7
100	1320	1:8	54.3

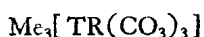
表 3 分离鐳的結果比較

实 驗 条 件	麦克柯依的 方法 ^[45]	作者的方 法 ^[44]
介质的 pH	弱碱性	6.0
溫度, °C	30—35	5.0
鐳的浓度	1.18 ^{a)}	2.0
鐳在原料中的含量, %	95	99.9
$Yb^{+3}:Cit^{-3}$ 克离子比例	5.1 ^{a)}	1:2
鐳的收率, %	23 ^{a)}	98

a) 按麦克柯依的数据計算。

三价希土元素絡合物稳定性的差别,是不足以使在一个循环的操作中得到純的产物。但是考虑到絡合物稳定性是随着元素的原子序数的变化而变化着的,因而确定所用絡合剂的量,可以获得两个不同組成的相。用这种方法能够在很短的操作过程中把希土元素混合物粗略地分为几个小組,在每个小組中含有較少数的组分。

本文作者之一曾研究了利用碱金属碳酸盐把希土元素分为鈾組和釷組^[46],証明了 1M 的鈾、釷、釷、鐳的氯化物溶液,和 1—3M 碳酸鉍(或碳酸鈉、鉀)溶液相作用时,形成了难溶于水的化合物,其組成完全接近符合于简单的碳酸盐形式 $TR_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ 。随着母液中碱金属碳酸盐浓度的增加,該化合物的溶解度也就在任何研究条件下相随增加。对这現象最合乎邏輯的解释是由于形成容易溶解的絡合物,設其組成为:



式中: $Me = Na^+, K^+, NH_4^+$; $TR = La^{+3}, Na^{+3}, Y^{+3}, Er^{+3}$, 这些希土元素化合物的稳定性是从镧至铒增加着, 亦即沿着离子半径减小的顺序增加。列于表 4 的溶解度测定的结果证明了这个论断。

值得指出的是, 希土碳酸盐的溶解度, 同样地也与所用的碱金属盐的性质有关, 数据列于表 5。

表 4 希土元素碳酸盐在碳酸钾溶液中的溶解度

加入碳酸钾的浓度 克当量/升	R ₂ O ₃ 溶解度, 毫克分子/升			
	La	Nd	Y	Er
2.0	0.46	0.50	1.19	3.24
3.0	0.55	0.56	13.68	14.30
5.0	0.89	3.24	69.57	74.47
5.5	—	4.13	73.03	81.30
7.0	1.56	80.00	82.80	a)
17.0	25.20	a)	a)	a)

表 5 钇和铒在碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵等溶液中的溶解度

元 素	加入的 Me ₂ CO ₃ 的浓度, 克当量/升	R ₂ O ₃ 在碳酸盐中的溶解度, 毫克分子/升		
		铵 盐	钠 盐	钾 盐
钇	2	0.49	0.97	1.19
	3	0.66	9.83	13.68
铒	2	0.60	1.38	3.24
	3	0.89	11.58	14.30

a) 不形成沉淀, 或放置时沉淀完全溶解。

很显然, 这是由于当克分子浓度相同时, 不同的碱金属碳酸盐溶液的 pH 值不同, 因而影响到碳酸根、酸式碳酸根、大气的二氧化碳之间的平衡系统, 也就是影响到游离的碳酸根离子的浓度, 而它则直接地关系到络合物的不稳定常数。因此, 利用碱金属碳酸盐进行希土分组, 不是基于其“复盐”溶解度的差别, 而是基于希土碳酸盐络合物稳定性的不同。有根据地推断: 它的反应机理是相似于利用其它碱金属盐(硫酸盐、甲酸盐等等)与希土元素形成复盐进行希土分组的反应机理。

基于同样的原理, 可能把若干个元素的混合物分成小组。特别值得注意的是 H.C. 瓦吉娜(Вагина)^[47]用两段法分离钇的主要成分。她的方法是, 当原料中钇组元素浓度很大时(50—80%), 根据铈组元素和钇组元素的乙二胺四乙酸络合物稳定性的略微差别而进行分离。在这情况下, 很重要的一方面是严格地保持络合剂的量和原料中 Er 到 La (第一段)含量的比例关系; 另一方面也必须严格地保持没有形成络合物的元素的量和所用沉淀剂的量的比例。特别在第二段, 溶液的 pH 值起了重要的作用。

利用相应的放射性同位素, 可以控制钇和大部分钇组元素的分布, 表 6 的数据说明了这方法的效果。这些数据是在这样的条件下获得的: 富集钇的混合物为原料, EDTA 和 (Lu—Ho)₂O₃ 的比例为 1:1, 溶液 pH4.7, 所用沉淀剂的量为 Y, Ho—Gd 所需的化学计算量。

第二段的分离得到类似的结果。经过两段的分离, 获得下列浓缩物:

1. Ho—Lu, 其中钇的含量不大于……15%
2. 钇, 其中其它钇组元素混合物的含量不大于……5%
3. Gd—Dy, 其中钇的含量不大于……25—30%

整个过程(两阶段)连续所需时间不超过一昼夜; 操作也极为简单。

利用希土元素络合物稳定性的差异, 在一定条件下, 多次地重复单元操作, 能得到全部纯的希土元素(分步结晶, 离子交换色层分离法, 对流萃取^[48—50])。

表 6 由于应用不同沉淀剂的结果单个稀土元素的分布, %

元 素	混合物原料的X光分析, %	10克原料中 ReO_3 的含量, 克	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{a)}$		KY-2 ^{b)}		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
			滤液	沉淀	滤液	沉淀	滤液	在树脂上	滤液	沉淀
Y	73.8	7.38	4.1	95.9	29.5	70.5	17.2	82.8	8.9	91.1
Gd	0.6	0.06	—	100.0	33.3	66.7	14.5	85.5	—	100.0
Yb	0.3	0.03	—	100.0	—	100.0	—	100.0	19.0	81.0
Dy	4.3	0.43	16.2	83.8	32.5	67.5	24.6	75.4	10.6	89.4
Ho	1.4	0.14	45.6	54.4	43.0	57.0	43.0	57.0	30.0	70.0
Er	5.2	0.52	65.6	34.4	50.0	50.0	59.3	40.7	57.7	42.3
Tu	1.0	0.10	71.6	28.4	50.0	50.0	62.0	38.0	55.8	44.2
Yb	6.8	0.68	93.4	6.6	66.0	34.0	67.8	32.2	55.8	44.2
Lu	1.1	0.11	83.8	16.1	64.0	36.0	87.2	12.8	68.1	31.9

a) 和碳酸铵的结果相近。

b) 用阳离子交换树脂 CBC 获得相似的数据。

将早先按简单的取代法来分离稀土元素的未成功的实验, 和近年来运用络合剂色层分离法(所用络合剂如含氧和氨基的多羧酸)的工作来进行比较, 那么在色层分离稀土元素混合物时, 络合物形成过程的意义, 就特别明显地被证实了。但是络合剂在分离稀土元素混合物时所起的肯定作用, 并不排挤仔细选择离子交换吸附剂的必要性。正如我们已指出过的, 在苏联所生产的许多种阳离子交换剂中^[52-53], 对色层分离稀土元素混合物来说, 最合用的是共聚的磺酸型阳离子交换树脂 KY-2。

在最古老的分离稀土元素的方法——分步结晶法中, 络合物的形成也起着重要的作用, 这方法似乎完全是基于其溶解度的差别。为了结晶铈组元素, 主要是应用稀土元素和一系列的一、二价金属形成硝酸复盐。如所周知, 在复盐和络合物之间很难划出一条明晰的界线。为了结晶后面的钇组元素, 不宜结晶成溴酸盐的形式, 而需应用^[63]稀土元素的草酸铵“复盐”。后一种情况直接证明了在结晶过程中有络合物形成的现象存在^[54, 55]。终于, 在近十年来出现了一些工作, 这些工作的作者们有意在分步结晶过程中利用络合物的形成^[56, 57]。

原则上, 一切个别的纯的稀土元素可用若干方法获得, 例如多年来人们采用门捷列夫所建议的分步结晶法制得了一系列纯的稀土元素及其富集物。近来, 扎奥泽尔斯基 (Заозерский) 及其同事大大地改进了这个方法^[58-62]。虽然分步结晶法可以在同一时间内操作大量的混合物, 但是对获得高纯度的产品来说, 其效果是低的, 这不仅是由于时间长, 工作量大和有机械损耗, 而且主要是由于当混合物中某一成分的浓度增加时, 分离的纯度就急剧地下降。另一方面, 可以利用离子交换色层分离法获得全部纯的稀土元素。可是实际上这方法从过去到现在仍然只具有较小的生产能力, 它仅适用于分离那些或多或少已经过富集了的原料。

电化学法分离钐、铈和镧是制备这些纯元素的最好方法, 但如上所述, 只有当原料中这些元素含量较高时, 这方法才有足够的效率。所有这些都说明, 把所有的分离方法结合起来是合理的, 因为这样的结合, 可以利用每个方法的最有利的方面, 保证可能最完全和最经济地获得一切单个纯的稀土元素。

文献上曾记载了许多分离稀土元素成单个成分的全部流程^[63, 64]。本文合理地按其原

料的特征, 給出分离希土元素的工艺流程, 这些流程被我們看作是各种分离方法的最合理的綜合。

合理地利用独居石、鈦鋯鈣鈾矿、磷灰石可以工业規模地制得单个純的鈾組希土元素。而从磷鈾矿和褐鈾鉍矿則可制得鈾組希土元素, 鈾灰錯石則是获得鈾組和鈾組希土元素的原料。鈾灰錯石中希土氧化物的平均含量, 用化学分析測定四个相等称样, 其成分約为 23% (从 2 吨岩石中选出的平均样品)。H. B. 图兰斯卡婭 (Туранская) 曾对全部希土元素进行 X 射綫分析, 所得結果如下, %:

La	Ce	Nd	Pr	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
9.7	21.7	12.1	2.2	3.5	4.0	4.9	1.2	2.8	1.7	36.2

对鈾組而言, 这原料中鈾組元素的含量不算太高 (鈾組和鈾組的含量分別为 53.2% 和 46.8%)。

直到最近, 人們还是較少注意那些阴离子部分起决定作用的希土矿物原料的分解方法, 在大多数情况下, 在工艺上 (而不是在分析上) 是采用酸法分解。仅一些特殊的希土矿物如鈦鋯鈣鈾矿 (可能还有褐鈾鉍矿) 是例外, 仍保留早先应用的氯化法^[65, 66], 用此法可将矿物的所有其他成分完全分解和利用; 至于希土元素則富集成所謂氯化“熔化物” (хлоридный плав) 的濃縮物, 希土元素含量高于 30%, 这样就便于进一步进行工艺处理。独居石和磷鈾矿則适宜于采用碱法分解。

許多变态的磷灰石是一系列无定形化合物的結合^[67], 按鮑尔涅曼-斯塔林克維奇 (Борнеман-Старынкевич) 的数据, 磷灰石中希土元素的含量, 是介于痕量至 3.18% 之間。进一步地研究了希宾山^[69]和烏拉尔^[70]的磷灰石的化学組成証明了这些結果 (少数样品发现希土元素含量达 5%)。当处理含磷的矿物肥料时, 可以順便从磷灰石中提取希土元素, 对这問題, 早在本世紀 30 年代, 苏联学者就已貢獻了許多工作^[59, 61, 71-73]。直到如今, 对国民經济來說, 这問題的重要性仍无稍減^[74, 75]。

除了氯化法和碱法以外, 还有其他方法可以避免時間长、体积大和劳动量大的酸法。在美国应用預先焙烧氟碳鈾礦, 使矿物的阴离子部分分解的方法, 以及通过与硫酸銨燒結来分解鈾灰錯石的方法就是属于这一方法方面的例子。我們將对后一个例子作較詳細的講述。

表 1 中所列举的“鈾灰錯石”被称为假的矿石, 因为实际上这种岩石含有四种少量的希土矿物: 独居石、磷鈾矿、氟鈾礦和原来的鈾灰錯石 (希土元素的氟碳酸盐和碳酸鈣)。由表 7—8 数据可見, 轉变的和余留下的有单独矿物学特性的岩石成分, 可能与浓硫酸作用而全部分解, 經過三次浸出, 希土元素就可轉入溶液中。

表 7 用不同酸的溶液分解鈾灰錯石

酸	分出的希土元素(总含量的%)		
	I	II ^{a)}	III ^{a)}
HCl	43.5	45.6	10.9
HNO ₃	39.9	54.8	5.3
H ₂ SO ₄	74.6	16.0	9.4
H ₂ SO ₄ + HF	81.3	12.6	6.1

表 8 用水浸出希土元素硫酸盐(总含量的%)

浸出次数	实 驗 編 号				
	1	2	3	4 ^{a)}	平均
I	54.6	63.3	60.3	59.1	59.3
II	43.9	32.9	38.3	39.1	39.4
III	1.5	3.8	1.4	1.8	2.1

a) II 和 III 都是用硫酸进行处理的。

在大規模处理时,硫酸法不是很方便的,这主要是由于过程太长,因此就試驗用其他

表 9 在不同温度下钇灰錯石和硫酸
鉍燒結过程中希土元素的收率, %

温度, °C	硫酸鉍和矿石的重量比例			
	2:1	4:1	6:1	8:1
400	10.4	11.8	12.6	16.3
500	12.1	15.3	17.6	19.3
600	17.3	19.0	20.7	20.5
650	22.2	20.2	20.9	23.1
700	14.1	15.0	16.0	17.3

的分解方法——硫酸鉍燒結法,結果列于表 9 (TR_2O_3 ——原来重量的百分率,三次平行实验的平均值)。

从表 9 中可見:不論是随着温度的升高(升至 650°)或硫酸鉍过剩量的增加,希土元素的收率都是增加的。如矿石处理量大时,收率通常会略微降低,显然这是由于破坏了升高温度的条件。但是由于燒結的时间不长(30—60 分钟),这方法比起硫酸法有其不可比拟的优越性,特别是考虑到

用硫酸法只經過一次处理,矿石的分解是不完全的(見表 7)。进一步处理燒結物通常是用冷水。

用冷水。

本文仅研究分离出单个希土元素的合理途径,很显然,这些途径都是决定于原料的组成的。粗略地说,原料组成可分为三类:1) 鈾組的矿石,2) 钇組的矿石,3) 全部成分的矿石。

1. 处理鈾組原料的流程

如所周知,鈾組元素的特征在于其在希土元素中所占的数目較少,其中一些元素(鈾、釷、錒)具有可变价的性质。如过去指出过的,鈾在天然原料中是不存在的,而其他元素价数的改变就增加了鈾組元素之間性质的差别,使得有可能用单纯化学方法来分离单个鈾組的希土元素。最好的办法是如图 1 所示的顺序来进行分离,首先是除去含量最多的元素(鈾、釷),从而把釷、錒富集,以便用电化学法更完全地分离出它們,最后分离留下来的是性质极相近的两个元素——鐳与釷。

2. 处理钇組原料的流程

钇組元素的特征是,在希

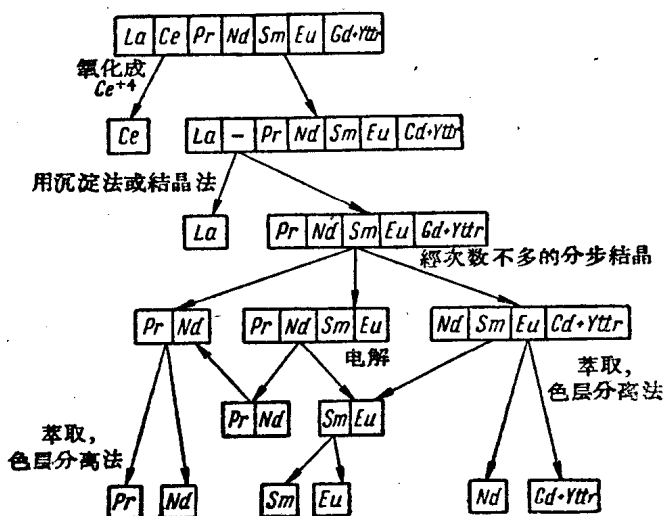


图 1 分离鈾組元素的操作顺序流程图
Ytr. 表示全部钇組元素

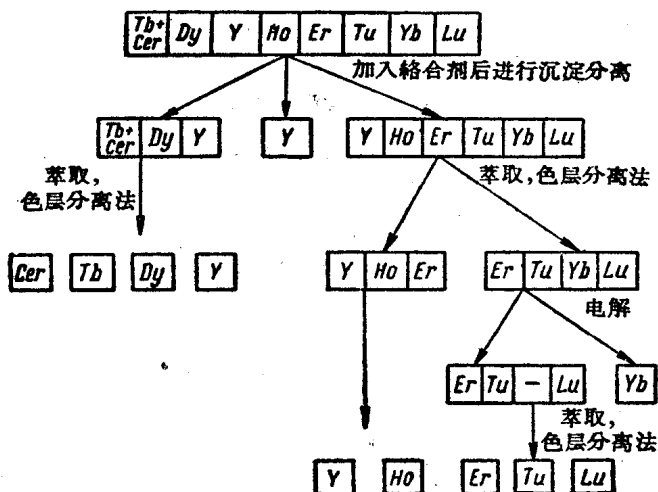


图 2 分离钇組元素操作顺序流程图
Cer. 表示全部鈾組元素

土元素中它所占数目較多。釷按其离子半径的大小紧接着它們，这組元素具有很相似的性質。分离这組元素的操作順序如图 2 所示，它規定了：預先把混合物分离为含元素数目較少的几个部分，而且把占优势的元素釷分离去；为了更有效地用电化学法分离鐳，必需先用色层分离法富集該組重元素；最后用色层分离法分离出全部純的釷組元素。

3. 处理含有全部希土元素的原料的流程

該流程仅多包括一个补充步驟，即把全部希土元素先分成鈾組和釷組。这部分的工作在上面已談过了，其余的分离步驟按上述流程进行。

观察工艺过程的进程是任何流程所不可缺少的部分，这种观察的目的在于：确立分离这些元素的所有步驟以及获得物料平衡計算所需的数据。由于希土元素的性質极其相似，所以要借助于放射性同位素，才可以最簡捷和明显地观察到工艺进程中元素的分布情况。我們所应用的希土元素放射性同位素，基本上是在核反应器中按 (n, γ) 反应而获得的。这方法特別方便，因为它有利用半衰期和工艺过程的时间比較起来寿命較短的同位素的可能。这样，实际上就消除了放射性产物污染的可能性。为了观察分离鐳是否完全，应用了鐳¹⁴⁰ 同位素；在电化学过程中，利用了放射性釷¹³³ 或鐳¹⁷⁵。分离釷时最方便的是应用釷⁹⁰，它是放射性鐳衰变的子系产物。在色层分离法的实验中，涉及到要分离若干个希土元素的混合物，可以利用其中一个同位素，例如处在中間位置的一个元素的同位素。但是，在某些情况下，最好是同时加入若干个放射性同位素，然后在流出液中按其能量的改变，測定出每个元素的含量。我們曾在专著中^[76]讲述过应用放射性同位素来获得純希土元素的某些結果。

应该指出，应用放射性同位素，除了能观察在工艺过程进程中希土元素的分布情况外，还可以获得能分析出某些特性的数据。与离子交换色层分离法相結合，同位素稀释法在个别情况下能很准确地測定混合物中所寻求的元素的含量^[77]，将所測样品的放射性強度和标准物的放射性強度和进行比较，就可馬上确定溶液中所寻求的元素的浓度，而且倘另外再測定了重量浓度，那就可得出元素的相对含量。但是在純粹的分析化学中，特别是对物料平衡的計算，那末，化学分析法、物理化学分析法和物理分析法是有其重要意义的。

由于所有的希土元素的化学性質均极相似，所以它們之中的一些元素的特征性的反应已知的只是有限的几个^[78]。只有鈾由于容易轉变为四价状态，可以很快而且很准确地用比色法进行測定^[79, 80]。

在希土元素混合物的分析中，物理方法有其重大的意义。这些方法包括：X 射綫光譜、光譜、分光光度、螢光和放射化分析。但是，不論在混合希土氧化物的分析上或在矿物、岩石、工业产品等的分析上，苏联科学院地球和分析化学研究所的瓦英什捷英 (Вайнштейн) 和图兰斯卡婭^[83] 所研究的带有第一次激发譜綫的 X 射綫发射光譜分析法应用得最廣^[81, 82] (图 3)。

通过計算它們譜綫相应強度的大小来測定共生的希土元素的相对含量，在这种情况下，考虑到光譜中有些元素譜綫強度有規律的改变。希土元素相对含量一次測定的平均数学誤差为一确定值的 $\pm 5\%$ ，方法的灵敏度为 0.1% 。但是，为了要达到上述的准确度，每个希土元素在混合物中的含量最低限度不能小于 0.2% 。岩石、矿物和其他样品的分析，其中希土含量較少，需要預先用化学法把所要分析的元素进行富集。

应用发射光谱法来分析复杂的稀土原料是很有成效的^[86-88]。什万格拉杰 (Швангердзе)^[89]研究了利用内标法测定纯物质中少量杂质, 此法能够很快地对稀土元素混合物进行定性分析和定量分析, 但是这个方法在应用到对多成分混合物中个别元素的当量浓度的分析时, 是有一定局限性的。

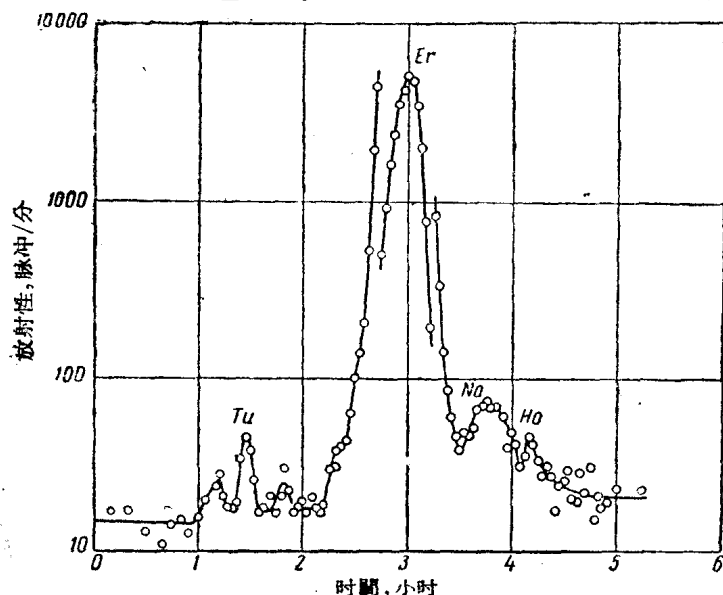


图3 X射线纯度的氧化铈的放射性色层分离法分析

由于稀土元素核性质的极不相同, 使亚科夫列夫 (Яковлев)^[91]能解决在特殊材料中测定稀土元素的任务, 而使鲍尔恩 (Борн), 瓦伊斯 (Вайс), 科巴拉杰 (Кобаладзе) 等人能利用实验室小功率的中子源, 试探稀土元素混合物的分析^[92]。里亚布希奈 (Рябухиный) 提高中子流而进行的研究, 显示了这一方法应用于分析X射线分析纯的稀土元素 (也即杂质含量 $< 0.1\%$) 的可能性。过去曾指出过, 为了保证测定的普遍性起见, 要求色层分离法分离被活化了的样品, 分离出个别元素的放射性同位素。正如所知, 在若干情况下, 可以依照 γ 谱线或放射性同位素衰变曲线来测定单个稀土元素的含量, 其灵敏度达 $0.01-0.001\%$ 。

在保证能精确而定量地分离出邻近的稀土元素的条件下所进行的用被中子活化了的氧化铈的色层分离法能够在铈中测定出 $7 \times 10^{-5}\%$ Tu, $5 \times 10^{-5}\%$ Ho。这定量测定是采用在同样的曝光条件下和被测元素的标准进行比较的方法。

在苏联, 生产了一定数量的单个的稀土元素, 满足各工厂和科学研究机关的各种各样的要求。

参 考 文 献

- [1] Меедлеев Д., Основы химии, издание 9, 2, Гос. изд-во, 1928.
- [2] Шубин М., Ежегодник по геологии и минералогии России, стр. 348 (1842).
- [3] Кокшаров Н., Материалы для минералогии России, 3, 384 (1858).
- [4] Карзавеф Ф., J. Prakt. chem., 85, 442 (1862).
- [5] Герман Р., Bull. Soc. Nat., 35, 248 (1862).
- [6] Мартынов А., С. R. 104, 571 (1887).
- [7] Николаев П., Записки Русского минерал. о-ва, 31, 412 (1894).
- [8] Мельников М., Записки Русского минер. о-ва, 35, 11 (1897).
- [9] Хрушев К., Ж. Р. Ф. Х. О., 29, 206 (1897).
- [10] Меликов Н., Zs. anorg. chem., 21, 70 (1899).

- [11] Писаржевский Л., *Ж. Р. Ф. Х. О.*, **32**, 609 (1906).
- [12] Черняк Г., *Ж. Р. Ф. Х. О.*, **28**, 345 (1896).
- [13] Танатар С., *Ж. Р. Ф. Х. О.*, **42**, 586 (1910).
- [14] Белоусов И. и Кузнецов С., С.-Петерб. Изд-во АН, **6**, 361 (1912).
- [15] Жуков И., *Ж. Р. Ф. Х. О.*, **45**, 2073 (1913).
- [16] Орлов Н., *Chem. Ztg.*, **31**, 115 (1906); *Форманев. Журн.*; XLV, **10** (1906); XLVI, **18**, 96 (1907); *Ж. Р. Ф. Х. О.*, **38**, 1056 (1906), **60**, 514 (1928).
- [17] Бородин Л., Казакова М., *Докл. АН СССР*, **96**, 613 (1954).
- [18] Бородин Л., Казакова М., *Докл. АН СССР*, **97**, 725 (1954).
- [19] Поликарпова В., "Атомная энергия", № 3, 132 (1956).
- [20] Вернадский В., "Очерки геохимии". М.-Л., 1934.
- [21] Боренман-Старынкевич И., *Докл. АН СССР*, стр. 28 (январь-декабрь 1922).
- [22] Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., *Докл. АН СССР*, **51**, 287 (1946).
- [23] Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., *Докл. АН СССР*, **58**, 1373 (1947).
- [24] Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., *Усп. хим.*, **16**, 46 (1947).
- [25] Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., *Изв. АН СССР. ОХН*, 44 (1949).
- [26] Терентьева Е. А., Диссертация, МГУ, 1951.
- [27] Терентьева Е. А., *Усп. хим.* **26**, 1007 (1957).
- [28] Wheelright F., Spedding F., Scharzenbach J., *J. Am. chem. soc.*, **75**, 4196 (1953).
- [29] Vickery R., *J. chem. soc.*, **385**, 1181 (1954).
- [30] Фиалков Я. А., *Ж. неорганич. хим.* **2**, № 11, 2562 (1957).
- [31] Пешкова В. М., Громова М. И., *Ж. неорганич. хим.*, **2**, 1356 (1957).
- [32] Якубсон С. И., Костромина Н. А., *Ж. неорганич. хим.*, **2**, 349 (1957).
- [33] Сеньявин М. М., Тихонова Л. И., *Ж. неорганич. хим.* № 12, 2772 (1956).
- [34] Тихонова Л. И., Сеньявин М. М., *Ж. неорганич. хим.*, **2** № 1, 74 (1957).
- [35] Сеньявин М. М., Сорочан А. М., *Ж. неорганич. хим.*, **3**, № 2 (1958).
- [36] Иост Д., Рассель Г., Гарнер К., Редкоземельные элементы и их соединения, стр. 93, Изд-во иностр. лит., 1949.
- [37] Imre L., *Zs. anorg. chem.*, **164**, 214 (1927).
- [38] Bock R., Bock E., *Zs. anorg. allg. chem.*, **263**, 145 (1950).
- [39] Wylie A., *J. chem. soc.*, 1474 (1951).
- [40] Клинаяев В. М., Сеньявин М. М., статья в Сб. "Применение меченых атомов в аналитической химии". Изд-во АН СССР, 1955.
- [41] Гальперин Н. Н., Волюнец М. П., Колосова Г. М., *Химическая наука и промышленность*, № 5, 560 (1956).
- [42] Рябчиков Д. И., Вагина Н. С., *Ж. неорганич. хим.* **2**, 2109 (1957).
- [43] Вагина Н. С., *Ж. неорганич. хим.*, **2**, № 5 (1958).
- [44] Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С., Строганова Н. С., *Ж. неорганич. хим.*, **1**, (1956, 1954).
- [45] McCouy H., *J. Amer. chem. soc.*, **63**, 1622, 3432 (1941).
- [46] Скляренко Ю. С., Кандид. диссертация. М., ГЕОХИ, 1953.
- [47] Вагина Н. С., *Ж. неорганич. хим.* **2**, 1522 (1957).
- [48] Weaver B., Kappelman F., Torp A., *J. Amer. chem. soc.*, **75**, 3943 (1953).
- [49] Reppard D., Gray P., Markus M., *J. Amer. chem. soc.*, **75**, 6063 (1953).
- [50] Николаев А. В., Сорокина А. А., Масленникова А. С., *Ж. неорганич. хим.*, **3**, 160 (1958).
- [51] Linder R. *Zs. phys. Chem.*, **194**, 51 (1944).
- [52] Рябчиков Д. И., Сеньявин М. М., Филиппова К. В., *Ж. неорганич. хим.*, **7**, 135 (1952).
- [53] Рябчиков Д. И., Сеньявин М. М., Филиппова К. В., *Ж. неорганич. хим.* **8**, 220 (1953).
- [54] Brauner V., *J. chem. soc.*, **73**, 951 (1898).
- [55] Crouthamel C. E., Martin D. S., *J. Amer. chem. soc.*, **72**, 1382 (1950); **73**, 569 (1951).
- [56] Marsh J., *J. chem. soc.*, 532, 577 (1950); 1337 (1951).
- [57] Vickery R. C., *J. chem. soc.*, 1101 (1950).
- [58] Заозерский И. Н., *Новости техники*, **64**, 5 (1933).
- [59] Заозерский И. Н., Процеров П., *Редкие металлы*, № 3, 33 (1934).
- [60] Заозерский И. Н., *Труды с.-х. академии им. Тимирязева*, **2**, № 1, 53 (1936).
- [61] Заозерский И. Н., Процеров П., *Редкие металлы*, № 5—6, 32 (1937).
- [62] Заозерский И. Н., Андреева З. Ф., *Химическая наука и промышленность*, **5**, 512 (1956).
- [63] Prandtl W., *Zs. anorg. chem.*, **238**, 321 (1938).

- [64] Vickery R., *Lantanons*. N. Y., 1956.
- [65] Уразов Г. Г., Морозов И. С., Шманцурь И. В., *Ж. прикл. хим.*, **10**, 6 (1937).
- [66] Либман Э. П., *Редкие металлы*, № 6, 32 (1936).
- [67] Борнеман-Старынкевич И. Д., Сб., посвященный В. И. Вернадскому, ч. 11, 736 (1936).
- [68] Борнеман-Старынкевич И. Д., *Докл. АН СССР*, стр. 39 (апрель-июнь 1924).
- [69] Волкова М. И., Мелентьев Б. Н., *Докл. АН СССР*, **25**, 121 (1939).
- [70] Болдырев А. К., Материалы по общей и прикладной геологии, выпуск, 142 (1930).
- [71] Логинова А. И., *Ж. хим. пром.*, **15**, 28 (1938).
- [72] Вольфович С. И., Логинова А. И., *Ж. хим. пром.*, **18**, 32 (1939).
- [73] Вольфович С. И., Логинова А. И., *Докл. АН СССР*, **25**, 124 (1939).
- [74] Миронов Н. Н., Односцевцев А. И., *Ж. общ. хим.*, **26**, 960 (1956).
- [75] Миронов Н. Н., Односцевцев А. И., *Ж. неорганич. хим.*, **2**, 2208 (1957).
- [76] Рябчиков Д. И., Сеявин М. М., сб., "Применение меченых атомов в аналитической химии" стр. 98, Изд-во АН СССР (1955).
- [77] Сеявин М. М., Сб. "Изотопы и излучение в химии" стр. 184, Изд-во АН СССР (1958).
- [78] Рябчиков Д., Терентьева Е., Склиренко Ю., Тр. ком. по аналит. химии АН СССР, т. III (VI), 23 (1951).
- [79] Рябчиков Л., Стрелкова З., *Ж. анал. хим.*, **4**, 225 (1948).
- [80] Кульберг Л., Амброжий А., *Ж. анал. хим.*, **4**, 233 (1952).
- [81] Боровский И., Блохин М., Рентгеноспектральный анализ. Изд-во ГОНТИ. 1939.
- [82] Вайнштейн Э., Методы количественного рентгеноспектрального анализа, Изд-во АН СССР, 1956.
- [83] Вайнштейн Э., Туранская Н., *Ж. анал. хим.*, **8**, 346 (1953).
- [84] Вайнштейн Э., Туранская Н., *Ж. анал. хим.*, **7**, 180 (1952).
- [85] Вайнштейн Э., Тугаринов А., Туранская Н., *Докл. АН СССР*, 268, 104 (1955); 106, 691 (1956); *Ж. "Геохимия"*, **2**, 36 (1956).
- [86] Fassel V., Quinney B., Krotz L., Lentz C., *Anal. chem.*, **27**, 1010 (1955).
- [87] Hettel H., Fassel V., *Anal. chem.*, **27**, 1311 (1955).
- [88] Зайдель А., Калитеевский Н., Ляновский А., Разумовский А., Якимов П., *Вест. Лен. ун-та*, **18**, 22 (1956).
- [89] Крюгер Г., Швангерадзе Р., *Ж. анал. хим.*, **9**, 11 (1954).
- [90] Швангерадзе Р., Диссертация, ГЕОХИ АН СССР, 1955.
- [91] Яковлев Ю., Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955. "Исследования в области геологии химии и металлургии". М., Изд-во АН СССР, 1955.
- [92] Борн Г., Вайсс К., Кобаладзе, Труды комитета по аналит. хим., т. VII (X), М., 1956.

超錒元素的研究和生产方法¹⁾

湯姆生 (S. G. Thompson) 繆加 (M. L. Muga)²⁾

引 言

作为开始于 1952 年的中子照射计划的結果,元素鎔和鐳的同位素現已生产出若干微克,当时,在爱达荷,阿柯 (Arco, Idaho) 附近的美国原子能委员会反应堆試驗站的材料試驗反应堆中^[1],用了大約 8 克的铀²³⁵,使在材料試驗反应堆內受到高中子通量的作用,铀²³⁵便急速地轉变为較重同位素和裂变产物。反复地提取超錒同位素,并将每一步中的大部分铀、鎔和鐳还回反应堆作进一步的照射。在大約 5×10^{14} 中子厘米⁻²秒⁻¹的中子通量中照射了約 5 年以后才得到了几微克的鎔和鐳。

用中子照射生产出的超錒同位素在化学和物理的一个庞大的研究計劃中用作为源的材料,其中很多都在过去发表的文章中总结过了^[2]。这个研究包括了对超錒元素化学性质的研究和核性质的研究。这些同位素曾被用在以带电质点的轰击来生产新的同位素及新元素的工作中作为靶,这些同位素也曾被用在核反应机理的研究中,着重在 α 衰变的核谱学和裂变的研究中。

一个重同位素的研究計劃首先有賴于同位素的生产 and 处理它們的技术。本文的目的是描述在培克莱所作的关于这一工作最重要之点。在阿貢奈 (Argonne)、乔克河 (Chalk River)、洛斯·阿拉莫斯 (Los Alamos)、哈維尔 (Harwell)、薩克莱 (Saclay)、斯德哥尔摩 (Stockholm) 以及苏联的实验室中也应用着极其相似的方法。我們也希望能涉及从这些实验室提出的报告。在文章中我們將试图不于詳細地叙述最新的问题,而将包括在超錒元素研究工作中有用的基本知識,特別着重在最近三年的发展。

在写本文之时,鎔和鐳的純化合物的分离及其性质的研究等实验工作正在进行。其他如对更高元素同位素的探求和对重离子反应的研究工作也正在进行。更細致和最新资料的报导将在本文的补篇中写出。

化 学 性 质

除鎔具有和 Ce(IV) 同样稳定的 +4 氧化态外,鐳以后的超錒元素在水溶液中主要存在为正三价的氧化态,并且因此它們彼此之間极其相似。

鎔(IV)具有丰滿的电子壳构型 $5f^7$,它具有特别的安定性。这样一个氧化态是通过示踪实验找到的^[3],其中用溴酸根离子、重铬酸根离子、或銻离子使鎔氧化并与磷酸鎔、碘酸鎔和碘酸銻形成共沉淀,这些化合物都是四价离子的特效载体,鎔(III)—鎔(IV)偶的氧化电位为 -1.6 伏特。

1) “第二届和平利用原子能国际会议文献”编号 A/CONF. 15/P/825, 美国,原文为英文。

2) 加利福尼亚,培克莱,加利福尼亚大学辐射实验室。

为了在痕迹浓度下氧化镧,曾用过如此强的一些氧化剂,如过氧化二硫酸根和铋酸根离子的酸性溶液及高氯酸根离子的碱性溶液^[4],但这些努力都未获得成功。就上述情况而论,曾在强碳酸盐溶液中用镉作过示踪的氧化尝试。但此实验的结果并不能作为与高浓度的镧不会发生氧化作用的证明。

在超铀元素^[5,6]之间,正象在希土同系物之间一样,表现出了极其相似的性质。因此,这些元素的彼此分离,及其与希土元素的分离以及与邻近镧系元素的分离,最好是通过离子交换的方法来完成。

超铀元素被吸附在阳离子交换树脂柱上,并能用缓冲柠檬酸盐、乳酸盐、 α -羟基异丁

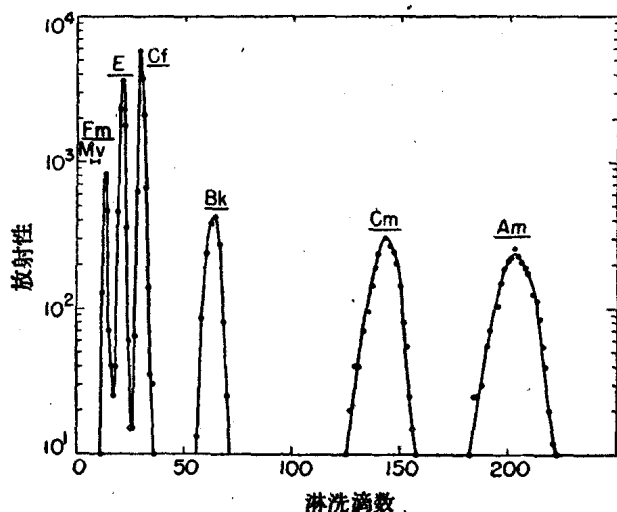


图1 用 α -羟基异丁酸铵从Dowex-50交换柱上淋洗正三价镧系元素的曲线

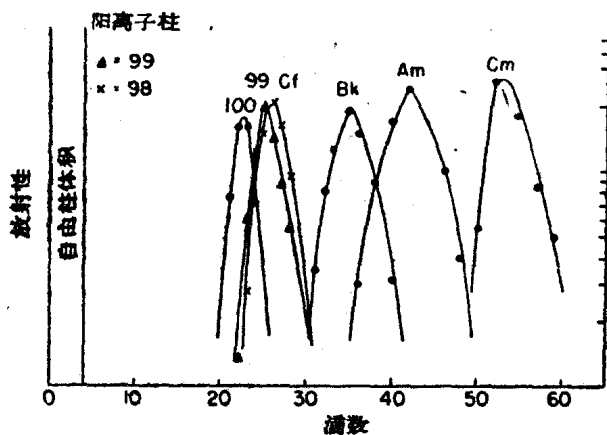


图2 在长5厘米,直径3毫米12%交联的胶状Dowex-50阳离子交换树脂柱上微量镧系元素的淋洗。(淋洗剂—20%酒精—12.5克分子浓度盐酸)

但仅根据这一点来作组的完全分离是不够充分的。

用浓氯化锂溶液从阴离子交换树脂上使混合物解吸,特别是在升高温度时进行分离,可以使超铀元素与镧系达到很好的分离。镧系较不易络合,故首先被洗出。

迄今,每个超铀元素彼此最好的分离已可通过先把它们吸附在Dowex-50阳离子交

酸盐及类似的淋洗剂使其彼此分离^[7](图1)。它们可以用13克分子浓度盐酸从阳离子交换柱上在希土元素(除最重的希土元素外)之前被淋洗出来。

超铀元素在13克分子浓度盐酸中形成阴离子型的氯化络合物,并能被吸附于阴离子树脂柱上。它们能在随后的选择性淋洗作用中达到彼此的部分分离^[6]。在13 M HCl中希土元素在阴离子树脂上不被吸附到可察觉的范围,当用以盐酸饱和的20%的乙醇淋洗胶状Dowex-50树脂柱(12%交联)^[6]上的混合物时,可以把超铀元素从全部希土中完全分离出来。希土在镧系元素之后完全被洗出。某些个别镧系元素的彼此分离,则如图2所示也已获得成功。

在硫氰酸铵的浓溶液中同样也发现有带负电荷的络合物^[8]。在Dowex-1树脂柱上用硫氰酸铵淋洗的典型曲线表示在图3中。无论如何,解吸顺序并不是简单的,从Dowex-50树脂柱上解吸的顺序表示在图4中。希土元素虽不如镧系元素那样强烈地与硫氰酸根络合,

换树脂上,随后在 87°C 时用 α -羟基异丁酸铵溶液解吸^[7]. 这些元素的淋洗曲线表示在图 1 中. 超铀元素与 α -羟基异丁酸盐形成带负电荷的络合物,而这些络离子可以如所理想的那样被吸附在阴离子的树脂上^[9,10].

用 2M 和 6MHCl 从 Dowex-50 树脂 (4% 交联) 上使混合物解吸,可以使一般杂质得到很好地分离. 这个方法是对威萨姆·斯特罗旦 (Chetham-Stroade) 所发展的方法的一个修正^[11]. 交换柱在 87°C 下运行而以 2MHCl 淋洗的中间步骤有助于得到尖锐的锕系峰,普通元素 Al, Fe, Ca 和 Mg 的解吸在锕系元素之前.

锕系元素可以从无机酸水溶液中萃取至不互溶的溶剂磷酸三丁酯中;在此萃取中萃取系数没有达到类似的镧系元素那样高^[12]. 然而,就某些目的来说,这一方法是很吸引人的,特别是对在系列中序数较高的元素,其系数已高到足以使此溶剂作溶剂萃取的方法. 这对浓硝酸溶液特别真实. 彼帕德 (Peppard) 特别注意到在此溶剂萃取中镧系和锕系之间的显著相似性^[13]. 这些元素能够作为 α -噻吩甲酰-三氟丙酮 (T. T. A.)^[14] 的螯合物很容易被萃取到苯中去. 当 pH=3.4 时,铈和镧的萃取量约为镧与铈的萃取量的 10 倍.

正三价铈离子和正四价铈离子萃取度的差异可以作为从某些离子中快速和定量分离它们的基础;例如,从硝酸的溶液萃取至二 (2-乙基,己基) 邻-磷酸-庚烷中时^[15],铈(IV)的分配系数对于铈(III)和镧(III)的分配系数的比值约为 10^6 .

在示踪浓度时研究到的这些元素的共沉淀性质,很类似于具有同样氧化状态的其他锕系元素,并能与如此典型的载体化合物如氟化镧、氢氧化镧和氢氧化铁^[6] 发生共沉淀.

这些元素在金属状态时具有足够高的蒸气压以使它们从熔融的铀中在 1200°C 时气

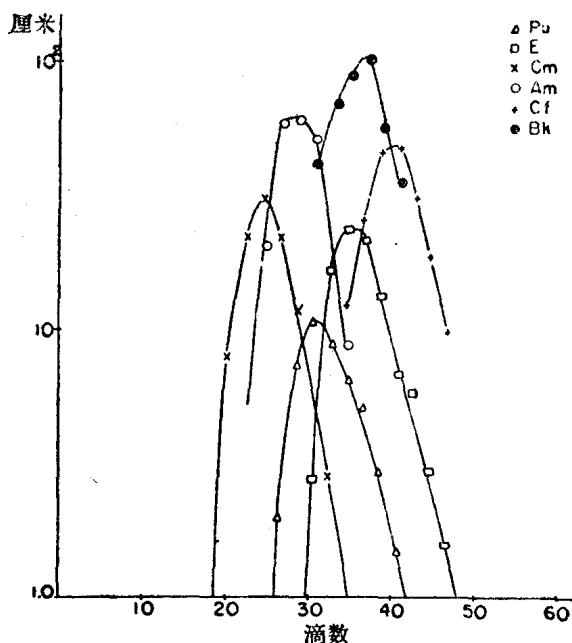


图 3 用 2M 硫氰酸铵在 87°C 时从 Dowex-1 柱上淋洗锕系元素

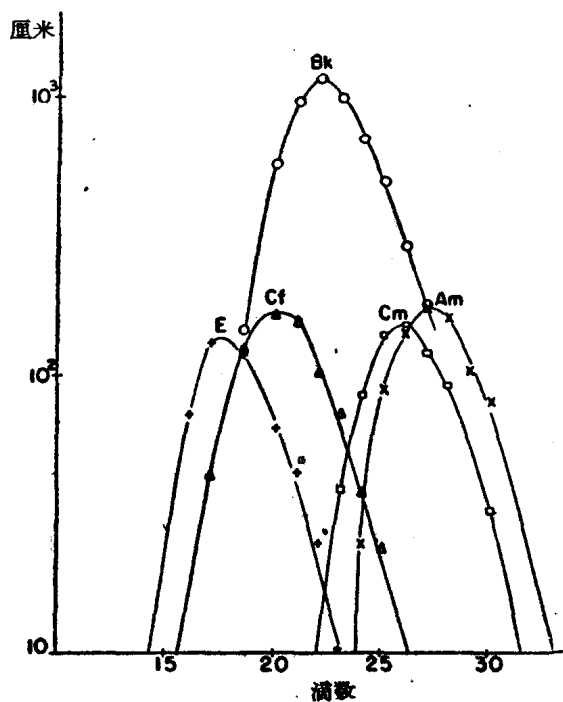


图 4 Dowex-50 柱上锕系元素的淋洗. 树脂柱的直径为 2 毫米, 长为 5 厘米. 在 87°C 时用 1.8M 硫氰酸铵淋洗.

化,例如从金属铀中当铀在真空中热至 1200°C 时用碳离子轰击产生的铀完全被气化,并收集在铂计数片上。对于镱和镥也观察到类似的性质^[16]。把这些元素的化合物沉积在钨丝上,当灯丝在真空中加热至高温时,它们很快就蒸发到铂收集器上。

超铀同位素的核性质

由于已经发表了^[2,17,18]颇为完全的关于超铀同位素核性质的报导,这里只作一个很简短和一般的讨论。

这些同位素都具有高度不稳定的特征。除在轻同位素中所观察到的各种不稳定性之外,它们的不稳定是倾向于 α 衰变和自发裂变的。一般说来随原子序数增加时稳定性降低,故重同位素具有较短的 α 和自发裂变半衰期,尽管自发裂变的半衰期对于这个趋势表现出有偏离的现象^[19,20]。152中子副层^[21]是这范围内一个有趣的特点。当中子数恰在152以上时,不稳定性的增加是重迭在正常的趋势之上的。结果所得较高基态的物质能很好地随能量的增加作自发裂变^[22]。在镧以上的元素的同位素是如此难以生成,并具有如此短的半衰期,因此它们的鉴定是困难的。关于超铀元素部分的核谱学是特别有趣的,特别是关于 α 质点衰变方式的研究。这是非球形核的范围,关于它们的衰变方式可以用鲍尔(Bohr)和莫泰尔生(Mottelson)^[23]发展的统一的核模型来说明。另外一个有趣的特点是,某些同位素如 Cf^{254} 和 Fm^{256} 的第一级衰变是自发裂变半衰期为二个月的同位素 Cf^{254} ,其自身衰变可视为超新星爆炸(supernovae explosions)时光减弱的原因^[24]。鉴于在较高的 Z 和 A 时自发衰变增加得显著,故在用大量铀来进行工作时由于中子和裂变产物的不断生成而出现了—个特殊的问题。

表1中记载有超铀同位素的某些性质。

用中子照射的方法生产同位素

A. 一般讨论 生产大量超铀同位素的方法是对已有重同位素的中子照射方法。这个问题的很多方面都已被裴特莱(Bentley)等人^[25]在过去发表的一篇文章中讨论过了。作为起始物质的是 Pu^{239} 和 Am^{241} 。爱达荷,阿柯的材料试验反应堆是现在所有的最重要的中子源。在这反应堆中可以得到接近于 5×10^{14} 中子厘米⁻²秒⁻¹的中子通量。在这高中子通量中连续的中子俘获反应产生了第十七级产物(从 Pu^{239} 生成 Fm^{256})。在裂变物质的照射过程中,在如此的通量时有极大的热量生成。这问题已得到了解决,即用铝合金或将铝粉与化合物加压,因此热量能够急速地用水冷却而移去。

B. 起始物质的选择 同位素 Pu^{239} 至今仍是生产超铀同位素的最重要来源。选择它的理由是因为我们易于大量得到它,不利的是它大多数都转变成裂变产物了。从 Am^{241} 比从同量的 Pu^{239} 能更快地生产出超铀同位素。只有很少的铀转变成裂变产物,而且在开始时用高质量数的元素是有利的。然而 Am^{241} 的利用量比铀更少,并且由第一级中子俘获反应可以很快地生产出大量的同位素 Cm^{242} 。同位素 Cm^{242} 具有很高的 α 活性和高水平的 α 放射性,所以生产的设备和分离方法都比照射铀来生产的物质要求得更严格,特别是假如在 Cm^{242} 的存在量近于极大时,进行分离则更是这样。

为了部分克服从大量 Cm^{242} 中分离超铀元素的困难,一般是先将容易分离的 Pu^{242} 提取出来,它是由 Am^{242} 的电子俘获衰变生成的,然后再把 Pu^{242} 作进一步的照射。对于处理