

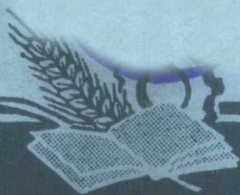
336431

高等学 校 教 学 用 书

放射化学

李 鹏 九 编 著

只 限 学 校 内 部 使 用



中国工业出版社

42
4

高等学校教学用书



放射化学

李鹏九 编著

中国工业出版社

本书系根据地质学院放射专业的需要编写的，可作为45—60学时类型放射化学课程的教材。

全书精论除外共六章。内容包括微量放射性同位素在气、液或固相中的状态，微量放射性同位素在不均匀系中的分配，天然放射系和不成系的天然放射性同位素，天然放射性元素的化学，铀的分析化学及人工放射性和放射性同位素的应用等。

本书适用于地质学院，但对有关天然放射性元素的专业也可作为参考。

放 射 化 学

李 鹏 九 编 著

中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版（北京东黄城根甲10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ ·印张5 $\frac{15}{16}$ ·字数130,000

1963年2月北京第一版·1964年1月北京第二次印刷

印数1,101—1,650·定价（10—5）0.73元

统一书号：K15165·1922（核—25）

前 言

此书系以过去几年所用“放射化学讲义”为基础，经过修改、删节和补充编写而成。

材料主要来源于И. Е. Старик的“放射化学基础”、С. Е. Бреслер的“放射性元素”、В. К. Марков等的“铀及其测定方法”等书及散见于“放射化学”等杂志的论文。

取材的原则多半都从结合专业出发，份量以45—60（连实验）学时为准。多选的一部分资料用小字刊出，以便学生参考。编写时，认定读者已修完普通化学、分析化学、物理化学、矿物学、原子核物理及放射性测量等课程。所以使用此教材时，也以修完上述课程的对象为宜。

脱稿后，先后经金景福、王德蔭和張永巽以及佟城和楊振周等同志审阅，提出过许多宝贵意见，作了某些必要的修改，谨此致意。

限于编者水平，且时间仓促，一定会有不少缺点和错误，敬希读者多提批评意见，以便今后改正。

李 鵬 九

1962年10月

目 录

前 言	
緒 論	1
§ 0-1 放射化学发展过程的簡述	1
§ 0-2 放射化学的对象和特点	4
§ 0-3 放射地质工作者学习放射化学的意义	6
第 一 章 微量放射性同位素在气、液或固相中的 状态	7
§ 1-1 微量放射性同位素在液相中的状态	7
§ 1-2 微量放射性同位素在气相中的状态	21
§ 1-3 微量放射性同位素在固相中的状态	23
第 二 章 微量放射性同位素在不均匀系中的分配	39
§ 2-1 研究分配过程的意义	39
§ 2-2 放射性同位素的吸附	40
§ 2-3 微量放射性同位素在两互不相溶的液相間的 分配	55
§ 2-4 微量放射性同位素在固液相間的分配	60
第 三 章 天然放射系和不成系的天然放射性同位素	77
§ 3-1 放射系	78
§ 3-2 放射化学操作法	82
§ 3-3 未知放射性同位素的鉴定	95
§ 3-4 地质年龄的測定	96

第四章 天然放射性元素的化学	101
§ 4-1 鐳	102
§ 4-2 釷	108
§ 4-3 測定放射性同位素含量的射气法	120
§ 4-4 鈾	125
第五章 鈾的分析化学	147
§ 5-1 鈾的定性分析	147
§ 5-2 鈾的定量分析	151
第六章 人工放射性同位素和放射性同位素的应用	170
§ 6-1 元素的人工转变	170
§ 6-2 人工放射性同位素的制备	170
§ 6-3 放射性同位素的某些应用	179
附 录	184
I. 几种单位的换算	184
II. 几个重要常数	184

緒 論

§ 0-1 放射化学发展过程的簡述

和其他自然科学一样，放射化学的产生和发展也是与生产的发展紧密相联的。它的产生正处于十九世紀末叶，資本主义正由自由竞争阶段向帝国主义垄断阶段过渡的年代。当时工业生产已經非常发达，科学技术在生产的刺激下，已經发展到了相当高度的水平。这就給放射化学的誕生准备了充分和必要的物质和文化条件。

天然放射性物质的发现 1895年伦琴发现X射綫之后，有人认为X射綫的发生可能与螢光有关，于是对能发螢光的硫化鈣进行了研究，看它能否发生X射綫。他們的这种研究虽然得到了否定的結果，但是却促成了天然放射性物质的发现。1896年法国物理学家H.貝克勒尔将鈾酰和鉀的复盐[●]放到紫外光中去照射，随后用黑紙包好，隔着一块銀片，放到照相底板上，几小时之后，发现底板感光。后来他进一步发现所有鈾的盐类，虽不經紫外光的照射，也能使底板感光，而且感光的能力以純鈾最强。从此，便发现了鈾的放射性，后来并証明它是某些种类原子的特性[●]，与螢光无关。

放射化学的真正起点 1898年M.居里用电法檢驗其它元素时，与C. G. 斯米特不約而同地发现釷有放射性。更重要的是，她还发现瀝青鈾矿的放射性为相应数量的金屬鈾

● $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。

● 这一結論是皮耳和M.居里1898年得出的，“放射性”的名称也是他們建議的。

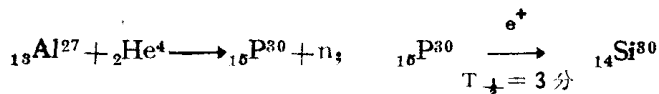
的四倍；銅鈾云母的放射性則為相應數量的金屬鈾的兩倍；而用人工制成的銅鈾云母的放射性僅與含鈾量成正比，並小於相應組成的天然銅鈾云母的放射性。於是她便設想天然鈾礦中含有微量的、具有更高放射性的其他元素。她將瀝青鈾礦進行了分析，從鈾和鋇的化合物中發現有放射性的濃聚。她又採用了分級沉淀和分級結晶的方法將放射性物質從鈾和鋇中分離出來，這就是今天已熟知的釷和鐳。

其所以將這一發現看作放射化學的起點，是因為它確定了這一嶄新的科學的本身及其實驗方法中的基本特點，如使用載體、測放射性等等。

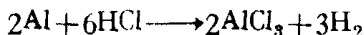
1910—1912年，許多國家開始了鐳的生產，並建立了為工業服務的鐳學研究所。這就推動了對放射性同位素的研​​究，從而創立了蛻變理論、形成了同位素的概念，並確定了三個天然放射系。

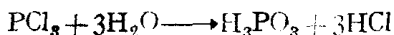
二十世紀二十到三十年代期間，由於提鐳工業疾速發展的客觀需要，開展了低濃物理化學的研​​究，對放射性元素的行為規律進行了較深入的探索。這一期間，由於列寧同志的積極支持和關懷，年輕的蘇聯迅速地建立了自己的提鐳工業，並於1922年成立了鐳學研究所。隨後便形成了以赫洛平院士為首的學派。同一期間，德國也出現了以哈恩為首的學派。這就使放射化學開始進入了理論研究的領域。

人工放射性同位素的發現 1934年F. J. 居里夫婦研究釷時，發現用作吸收軟 γ 射線的鋁片發射正子。



為了証實這一核過程，她將鋁片溶於鹽酸，則由於下列反應





鋁中少量磷变成磷化氢气体，并随产生的大量氢气而逸出。如果用图0-1的装置，即可从倒立試管中收集到放射性气体(磷化氢)。

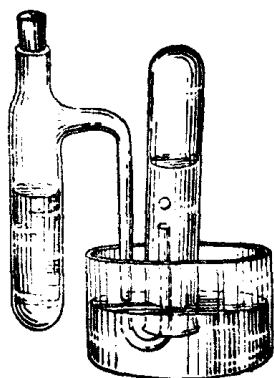


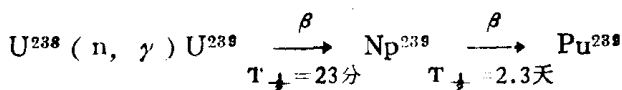
图 0-1 分离放射性气体的居里仪器

人工放射性物质的发现，給放射化学开辟了广阔的天地，也向放射化学提出了一系列的新问题，并推动它迅速地继续向前发展。由于当时工业生产水平的提高以及高压、无线电电子学和真空技术等综合物理技术的发展，1932年便初步建成了回旋加速器；另一方面由于鐳的大量生产，开始出现了较强的鐳-铍中子源。这就为大量制取并应用新同位素创造了条件。

1939年 O. 哈恩和 F. 司特拉斯曼发现了铀的分裂现象。随后便逐渐开展了原子能工业的建立，而放射化学便进入了为原子能工业服务的新阶段，并因此获得了更惊人的发展。

在发展的整个过程中，放射化学不但和原子核物理及其他学科起着相互促进的作用，而且在实践中正作为一种有力的工具，推动着有关工业生产的发展。目前它已成为不少生产和科学部门所不可缺少的学科了。为了便于学习，我们还要提到下列一些有关事实。

有关放射化学进一步发展的某些其它重要发现 1940年 E. 麦克米兰和 P. 阿贝尔森发现了超铀元素鐳和釷。



1942年E. 费米等发现了中子俘获反应，并指明几乎所有元素借助慢中子都可产生放射性。

1946年我国科学家钱三强与何泽慧发现了铀的三分裂和四分裂现象。

1945年维克斯勒尔发明同步稳相加速器，获得了从前无法获得的高能中子、高能光子，以及其他带电粒子，为出现光核反应、散裂等新的原子核反应创造了条件。这些与放射化学的发展都有密切的关系；没有这些放射化学中的某些新的分支，如热原子化学、同质异能素转变化学等都是无法产生的。

最后还必须提到，我国十四年来，在党和政府的正确领导以及全体有关职工和科学工作者的积极努力下，建立了自己的原子核反应堆和回旋加速器，并成立了专门的研究机构。放射化学在我国也飞速地发展着，一支又红又专的放射化学队伍正在迅速地成长中。

§ 0-2 放射化学的对象和特点

放射化学是根据原子核辐射来研究放射性同位素的化学和物理化学性质，特别是超微量物质的状态和行为规律的化学。

它所研究的内容：（1）超微量放射性同位素在不同相中和不同相间的状态和行为规律；（2）放射性同位素的制备、分离、纯化及它们的状态与物理化学行为的鉴定；（3）由于不同类型的核反应所造成的化学状态的改变；（4）放射性同位素在解决各种化学问题中的应用。

这门科学的特点是

(1) 一般化学仅研究元素及其化合物的化学性质，而放射化学则是研究放射性同位素的。同一元素的放射性同位素的化学性质相同，但它们的放射性——半衰期、射线的特性和能量，以及它们的出处（由那一个母体物质产生出来或属于那一个放射系）则各不相同。例如Ra、ThX、AcX就是如此，它们的化学性质一样，但放射性则各有不同。由于不同放射性同位素的放射性有所不同，当我们去操作它们时，也就必须采用相应不同的方法和措施，否则就得不到预期的结果。

(2) 放射性同位素的定性定量鉴定，主要不在于它的化学纯度（是否含有它种元素），而在于它的放射化学纯度（放射性是否属于同一放射性同位素）。化学纯度在此只有相对次要的意义，因为放射性同位素本身随时都在变成它种元素的同位素。

(3) 除少数特殊情况之外，放射化学中，总是操作非常小量（超微量）的物质，是在高度稀释的情况下（ $\sim 10^{-10}M$ ）去研究物质的物理化学行为的。这时放射性同位素的物理化学行为，将因吸附或形成胶体等过程而受到严重的歪曲。为了克服这种困难，就需要采用各种不同类型的载体，更多地应用间接的研究方法并对超微量物质的状态与行为规律进行理论研究。

(4) 在研究稳定元素时，化学状态的改变，只是化学过程的结果，而在研究放射性同位素时，这种改变便是核过程和随之而来的化学反应的结果。因此我们既要考虑到化学反应，也要考虑到射线对介质的作用和因核过程而产生的反冲等等复杂的因素。

§ 0-3 放射地质工作者学习放射化学的意义

在探討天然放射性同位素的地球化学行为时，必須了解它們在高度稀釋的溶液中的物理化学行为；在作矿样、土样和水样中的鈾、鈾、鐳等的測定时，需要對它們，和它們的子体进行化学操作；在利用放射性同位素解决地质問題时，也需要操作放射性元素。这些都是放射化学的任务。所以放射地质工作者学习放射化学有着极重要的意义。

緒論参考书目

- [1] G.Friedlander and J.W.Kennedy; Nuclear and radiochemistry, 1. (1955).
- [2] 中国科学院原子能研究所，放射性同位素应用知識，科学出版社,161 (1959).
- [3] D.Halliday, Introductory nuclear physics New York, John Wiley & Sons, 2, (1950).
H.Faul; Nuclear geology, New York, John Wiley & Sons, (1954).
- [4] Э.Брода, Современное состояние радиохимии Изд. ИЛ, М., pp.5—7 (1953).
- [5] 見[2] 163—165.
- [6] И.Е.Старик, Основы радиохимии АН СССР, М., 9—18 (1960).
- [7] С.Е.Бреслер, Радиоактивные элементы. ГИТТЛ, М., (1957).
- [8] 苏联大百科全书选譯，放射化学、放射性同位素，人民教育出版社(1960)。
- [9] 羣力，放射化学，人民教育出版社 3—13 (1961)。

第一章 微量放射性同位素在气、 液或固相中的状态

放射化学所研究的物质对象，常是十分微量（经常只有十分之几微克或者更少）的放射性同位素。要能清楚地了解这样小量物质在不同相中的物理化学行为，就必须了解它们的存在状态，因为物理化学行为在很大程度上决定于存在状态。

所谓状态系指放射性同位素在该相中的一切存在形式；就溶液说，包括简单离子和络离子、中性分子和胶体；在气相中为气体分子或气溶胶；固相中放射性同位素的存在状态直接与它在晶格中的位置，离子的价数等等有关。

下面分述微量放射性同位素在不同相中的状态。

§ 1-1 微量放射性同位素在液相中的状态

微量放射性同位素在溶液中的状态问题是五十年前研究钍的蜕变产物Bi、Po和Pb的同位素之后才提出的。它们是以离子状态、分子状态或胶体状态，是以真胶体状态（胶核为放射性同位素）还是假胶体状态（胶核为其他杂质，如不溶氢氧化物或氧化硅等）存在等等问题成了研究的中心。不同的作者采用了不同的方法，并作出了不同的结论。但我们今天必须同时承认这些状态的可能性。

一、研究方法 研究这一问题方法很多。这些方法只有当配合使用时，才能获得满意的结果，单靠一种方法不能对问题作出正确的结论。

1. 吸附法 它是研究这个问题最有效的方法之一。关于吸附理论见第二章，这里只讨论它在解决这一问题时的应用。

吸附法测定放射性同位素在溶液中的存在形式的实质，在于研究它的吸附量对 pH 值、它本身的浓度、外加电解质的浓度和其他因素的依存关系。

常用的吸附剂为玻璃、滤纸和离子交换树脂等。

吸附量与 pH 的关系 如果在被研究的 pH 范围内，放射性同位素以阳离子形式存在而不水解，它的吸附量将随 pH 的增大（氢离子浓度减小）而增大，见图 1-1。凡被研究放射性同位素的 pH 吸附曲线具有图 1-1 的形状的，则多半以离子或分子状态存在。水解放射性同位素的吸附量对 pH 的依存关系更为复杂，因为此时水解度也对吸附有影响。吸附量与水解度之间的联系，主要在于水解增加的过程中，降低了离子的正电荷，因而相应地降低了离子的被吸附本领。因此水解放射性同位素离子的吸附量对 pH 的依存关系，实质上是两个相反因素——氢离子浓度和该放射性同位素的化合物的水解度矛盾的结果。当 pH 达一定值时，便达到了该放射性同位素的氢氧化物的溶度积，给生成胶体创造了条件。生成的胶体照例是带负电荷的。因此，当放射性同位素转变成胶体状态时，它在带负电荷的阳离子交换吸附剂上的吸附，通常要减小，见图 1-2。

$A = f(\text{pH})$ 曲线的 ab 段说明吸附量主要随 pH 而增加； bc 段说明水解对吸附量起决定作用；在此一 pH 范围中放射性同位素从阳离子形式转变成中性或负电荷的水解产物，最后形成胶体大小的粒子。将吸附与超过滤的数据对比，可以确定生成的胶体不是放射性同位素被非放射性物质的胶体吸附

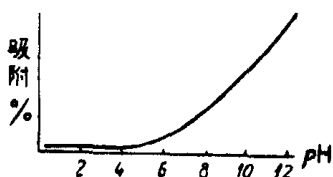


图 1-1 非水解放射性同位素在玻璃上的吸附

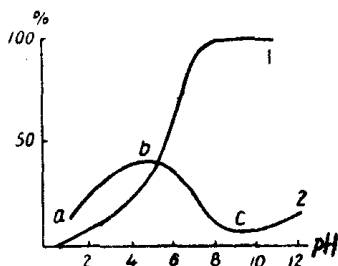


图 1-2 水解放射性同位素在玻璃上的吸附

1—溶液中以胶体状态存在的放射性同位素的百分数；2—放射性同位素的吸附百分数

而成的假胶体，而是放射性同位素的氢氧化物的真胶体。И.Е.斯达里克用这样的方法证明了微量钍形成真胶体的可能性。

凡 pH 吸附曲线具有图 1-2 形式的放射性同位素，则多半具有以离子、分子和胶体状态存在的多种可能性。

应该注意：当由无限稀释转变到较高浓度时，放射性同位素会出现正胶粒形式的多核水解产物^①，它易为阳离子交换吸附剂的表面所聚沉，因而使得吸附量反常地增大。

吸附量与放射性同位素浓度的关系 非水解放射性同位素的吸附量与其浓度的关系可用朗格茂或佛劳因特里希等温式表示。在无限稀释的区域，朗格茂等温吸附线是直线，相当于图 1-3 中的 Oa 线，即

$$A = KC \quad (1-1)$$

① 以 UO_2^{2+} 为例，它在水解的过程中可形成 $U_2O_8^{2+}$ 、 $U_3O_8^{2+}$ 、 $U_3O_8(OH)^+$ 、 $U_3O_8(OH)_2$ 和 $U_3O_8(OH)_3$ 等水解产物。它们每一个分子中都有两个以上的钍原子，所以被称作多核水解产物。

而吸附百分数 $-\frac{A}{C} \times 100 = K'$ 与放射性同位素的浓度无关。

当趋近吸附剂的饱和容量 A_0 时，吸附百分数随放射性同位素浓度的增加而降低，见图 1-3。

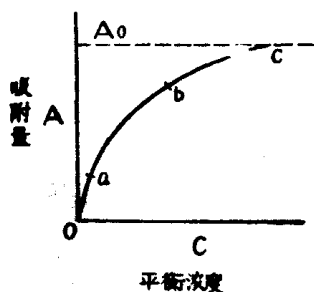


图 1-3 吸附等温线

如果增加放射性同位素的浓度，达到并超过它的氢氧化物或其它难溶化合物的溶度积而使它转变成胶体状态时，则将看到对正常吸附等温线的偏差。

由于许多放射性同位素现在仅能少量制得，所以要在广阔范围内改变浓度还很受限制。

吸着量与溶液存放时间的关系 研究放射性同位素的吸着动力学，可以找出达到吸附平衡的速度与它在溶液中的状态之间的联系。

吸着过程可分为三个阶段：从溶液向吸附剂表面的扩散、吸附俘获（吸附）向吸附剂内的扩散（吸收）。十分明显，这种过程的速度应与放射性同位素粒子的性质和大小，它的离子的电荷和半径等因素密切相关。

在某些情况下，可以在研究放射性同位素吸着动力学的基础上，计算它的粒子的大小。

作这种研究的时候，必须找出吸着量与溶液的年龄——溶液存放时间的依存性。溶液的年龄是影响放射性同位素在溶液中的状态及其吸着量和吸着特性的非常重要的因素。因为：

一、当改变放射性同位素在溶液中的存在条件时，化学平衡不是瞬时而是以有限的速度建立的；

二、当放射性同位素以胶体状态存在时，随着时间的迁移，可产生胶体粒子电荷数目的变化、聚沉和分散度的改变等等：

三、随着保存时间的增长，溶液中的胶体、由玻璃器壁淋滤下的氧化硅（ SiO_2 ）和空气中降下的尘土等的偶然沾污将增加。

因此作吸附研究时，必须将制得的溶液放置适当的时间，使能达到平衡。但放置时间不能太长。

吸附量与外加电解质浓度的关系 电解质对放射性同位素吸附的影响，不仅与电解质的性质有关，而且与放射性同位素在溶液中的状态有关。如果放射性同位素以离子形式存在，则当加入电解质时，它在离子交换剂上的吸附会减小；如果它以胶体状态存在，则增加电解质的浓度通常不引起吸附量的减少。见表1-1。

表 1-1 阳离子交换吸附量与溶液组成及放射性同位素状态的关系

溶液组成的性质	电解质的浓度改变	当为阳离子时的吸附量	当为胶体时的吸附量
1. 非络合盐	增长	减少	增长或近乎常数
2. 非络合盐和非络合酸	盐常数，酸增长	减少	微增加或近乎常数
3. 非络合酸和络合剂	常数	减少	减少

И. Е. 斯达里克等指出：对一系列放射性同位素如 Zr、Nb、Th、Ra 等等，分子吸附有很大的作用。这时发现外加电解质有盐析效应。它的作用与阴离子的性质有关。这就很好地解释了溶液中有放射性同位素的分子形式存在。