

2058/06/11

第11章 化学性质

镧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中镧后元素的化学性质方面取得了显著的成功。镧系理论中最重要的也是占篇幅最多的内容是钷化学和它的工艺应用，所以，把这部份理论以及它的某些成就放在其它专题之前讨论。这些专题的内容包括钷的溶液和从溶液制取钷的化合物；因此，钷的溶解就放在本章的最后讨论。

11-1 镧系理论

早在1925年就预测到：在周期表(见表11.1)第Ⅵ周期存在着一个类似于稀土元素的系列⁽¹⁾。但直到超铀元素发现以后，这个理论才获得广泛的承认。1945年，Seaborg⁽²⁾假定镧和超镧元素组成一个系列，这个系列的元素完成了5f电子壳层的填充——在某种意义上说来，这类似于镧系元素4f电子壳层填充的情况。最初，这个理论之所以引人注意，是因为元素铈和镱、钷和钷之间明显地缺乏化学相似性；后来，这个理论为大量事实所证实。

磁化率的测量为镧系理论提供了证据。尽管溶液中镧系离子的磁化率数值稍低于理论值，但其变化与对应的镧系离子相同⁽³⁾。在20℃时，溶液中Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)离子的克分子磁化率分别是 370×10^{-6} 和 1610×10^{-6} 。只有当这些离子具有5f⁵和5f⁴这样的电子构型时，这些数据才能解释通。在90—800℃测定了PuF₃和PuCl₃的磁化率，更进一步证实了Pu(Ⅲ)有一个5f⁵电子构型⁽⁴⁾。

Dawson⁽⁵⁾测量了90—450°K的PuF₄和PuO₂的磁化率，发现在200°K以上时PuF₄服从Curie—Weiss定律*，而PuO₂在任何温度下都不遵守这个定律。在ThF₄固体中的PuF₄数据与Pu(Ⅳ)的5f⁴电子构型相符合；PuO₂的磁化率数据也证实了这个电子构型，并提供了6d能级已被填充的某些证据。Lewis和Sliott⁽⁶⁾在77—334°K范围测量了Pu(SO₄)₂·4H₂O、Rb₄Pu(SO₄)₄·2H₂O、Pu(C₂O₄)₂·6H₂O、((CH₃)₄N)₃PuCl₆和PuF₄的磁化率；这些化合物在温度低于200°K时不遵从Curie—Weiss定律，其原因归结为Pu⁴⁺离子电子层周围的晶格效应。

在90—300°K测定了醋酸钷酰钠的磁化率，它准确地遵守Curie—Weiss定律⁽⁷⁾。磁

* Curie—Weiss定律：顺磁物质的磁化率在Curie点以上与绝对温度成反比。此定律不适用于Curie点以下。

Curie点：铁磁性转变为顺磁性的温度称为Curie点。

化率与两个不成对电子的理论自旋值很一致，这一点曾被作为铀酰离子具有 $6d^2$ 电子构型的证据。这种构型根本不可能，并且已被其它数据否定。如 Hutchinson 和 Lewis⁽⁸⁾ 在 4°K 测量了同一化合物的顺磁共振吸收，指出：在铀酰离子中存在着两个 $5f$ 电子。

Van den Berg 和 Klickenberg⁽⁹⁾ 在 $2900-6490\text{\AA}$ 波长范围内观察了铀的光谱，发现铀有 1967 条谱线（可能还有其他谱线为氩的基线和分子线所掩蔽）。他们的结果表明： Pu^{239} 的核自旋是 $1/2$ ，此值被硝酸铀酰铷中 Pu^{239} 的顺磁共振光谱所证实⁽¹⁰⁾。Hubbs 及其同事⁽¹¹⁾ 用原子射束共振方法研究了 Pu^{239} 光谱的超精细结构，他们也发现核的自旋是 $1/2$ 。这些发现证实铀的 $5f^6 7s^2$ 是最可能的基态电子构型，和镧系理论的预言一致。

三价镧系元素的离子交换行为与镧系元素非常相似。由于 f 轨道比外层轨道受周围介质更多的屏障，因此，三价镧系元素的吸收光谱带比其他元素锐利。三价镧系元素的光谱也显示出有相似的锐利的吸收带，但它的强度比镧系元素大约强 10 倍，这是由于减少了 $5f$ 电子的屏障，而使 $5f$ 电子对晶格场更为敏感⁽¹²⁾。都为三价离子时，镧系和镧系元素的光谱十分相似，但是其他氧化态的离子只有镧系元素呈现出锐利的吸收带⁽¹³⁾。

尽管镧系和镧系元素的许多物理、化学性质非常相似，但它们的氧化—还原行为却十分不同。所有镧系元素最稳定的氧化态都是三价，而镧系的前几个元素却并不如此：钪、镨、铈、镱和铀最稳定的氧化态分别是 4、5、6、5 和 4。这个差异主要是因为 $5f$ 和 $6d$ 轨道之间的能级差非常小。由于这个能量差异与化学键能是同数量级，故镧系元素的电子构型（以及相应的氧化态）较之镧系对化学介质更为敏感（镧系元素在 $4f$ 和 $5d$ 轨道之间的能量差异较大）。镧系元素中， $6d$ 电子最普遍，所有镧系的前几个元素（到铈为止）的基态电子构型中都有一个或更多的 $6d$ 电子，而在对应的镧系元素中，只有镧有一个 $5d$ 电子⁽¹⁴⁾。铈、镨、铀和镱的基态构型分别是 $5f^3 6d 7s^2$ 、 $5f^4 6d 7s^2$ 、 $5f^6 7s^2$ 和 $5f^7 7s^2$ 。

Cunningham⁽¹⁴⁾ 比较了镧系和镧系化学，特别是比较了低氧化态的相对稳定性。他认为镧系中前几个元素的正四价离子之所以较稳定是因为 $5f$ 电子比 $4f$ 电子有更小的第四电离电势，在比较钪与铈的实验中观察到了这个效应。镧系元素的第三电离电势也是很低的，以至于在实际上水溶液中二价镧系离子比过渡态还要不稳定。镧系中从镱以后的元素主要以三价存在，因此，它们与镧系元素更相似。

因从钪到铀这些元素间行为的差异，使对镧系应由那个元素开始的意见不太一致。如 Haissinsky⁽¹⁵⁾ 认为：既然钪、镨、铈之间性质的差异与钪、钽、钨之间性质的差异相似，因而把它们移出镧系分别放到 IIa 、 Va 和 VIa 族是恰当的。Dawson⁽¹⁶⁾ 则进一步建议把铈、镨、铀和镱组成“铈系”放在 VIa 族中，而剩下的超铀元素组成“镧系”放在镧下的 IIa 族中。Villar⁽¹⁷⁾ 基本上承认镧系假说，但有少许修改，同镧系一样，他把镧系放在 IIa 和 IIIa 族之间，而把镨和镱放在 IIIa 族⁽¹⁷⁾。

虽然镧系理论差不多已被普遍地承认，但值得注意的是，正如 Makarov⁽¹⁸⁾ 指出的那样，镧系前几个元素（包括铀）在较高氧化态时与 IVb 、 Vb 和 VIb 族的元素相似，特别是结晶化学方面更相似。然而，若从镧系中每个元素在周期表中各占一个位置为宜来考虑，则即使是镧系中前几个元素的位置也应与它们的镧系对应元素的位置相一致。

11—2 原子和离子半径

正如从镧到镨原子和离子半径逐次收缩（即“镧系收缩”）那样，也存在着一个“锕系收缩”。这是预料之中的，它进一步证明了锕系元素 5f 电子的存在。这些半径的大小的变化对于确定形成络合物的相对趋势和离子交换吸附作用是重要的，因此在化学分离过程中有着重要的意义。钷及其相邻元素在主要是金属键、离子键和共价键的化合物中的半径示于表11.2。

表11.2 金属半径、离子半径和共价半径⁽¹⁹⁾

元 素	金 属 半 径 * Å				离 子 半 径 Å				单键共价半径 Å		
氧化态	+3	+4	+5	+6	+3	+4	+5	+6	+4	+5	+6
U	1.92	1.74	1.61	1.54	1.03	0.93	0.87	0.83	1.62	1.50	1.42
Np	1.89	1.72	1.60	1.52	1.01	0.92	0.88	0.82	1.60	1.49	1.41
Pu	1.86	1.70	1.59	1.51	1.00	0.90	0.87	0.81	1.58	1.48	1.40
Am	1.84	1.69	1.58	1.50	0.99	0.89	0.86	0.80	1.57	1.47	1.39

* 只有U(VI)和Np(VI)的值是实验测定值，其余都是内插或外推值。所列数据是配位数为12的值。

值得注意的是，同一价态锕系离子的半径只稍大于相应镧系元素的离子半径⁽¹⁴⁾，如Pu³⁺的离子半径仅比Sm³⁺大0.04Å。

11—3 金属钷的化学性质

钷在表面未氧化时是一种类似于铁或镍的银白色金属。金属钷在空气中的氧化速度与相对湿度有关，相对湿度接近于0时，其氧化速度比相对湿度为50%时要低100—1000倍⁽²⁰⁾。实际上，已经观察到在潮湿的氩气中比在潮湿的空气中氧化快得多，因此推测：氧化是由水份（而不是由空气）引起的，并受阳极控制⁽²¹⁾。显然，没有空气时，不能在金属表面形成抑制与湿气反应的紧密的保护膜。与少量的水蒸汽作用，生成钷的氧化物和氢化物的混合物⁽²²⁾（见第12章）。随着表面的氧化，使金属变为青铜色；进一步氧化则变为烤蓝色，最后由于形成了疏松的氧化层，金属呈现暗黑色或绿色。钷在大气中的氧化详见第6章。

高温下，金属钷与一般的气体也都能起反应。例如，与氮和氮生成氮化物，与氢生成氢化物，与卤素及气体氢卤酸生成卤化物，与一氧化碳生成碳化物，与二氧化碳生成碳化物和氧化物⁽²²⁾。所有这些化合物在第12章中讨论。

由于金属钚的正电性很强,故它能溶于许多无机酸。各种溶液与金属钚的作用见表11.3。当金属钚与某些稀酸反应时经常留下一些残渣,这可能是氢氧化钚的聚合物⁽²²⁾。Fuger和Cunningham⁽²³⁾应用微型量热器测得 α 钚金属的溶解热在1.5M HCl中是 -138.65 ± 0.7 仟卡/克分子,在6M HCl中是 -138.90 ± 0.9 仟卡/克分子。根据 PuCl_3 的生成热(见第12章)和Westrum、Robinson⁽²⁴⁾得到的 PuCl_3 的溶解热数据加以综合得到 Pu^{3+} (水溶液)在298°K的标准生成热为 -138.6 ± 0.7 仟卡/克分子。

在各种酸中溶解钚的操作细节见第16章。金属钚的腐蚀问题在第6章中已讨论。

表11.3 钚在各种溶液中的反应能力⁽²⁰⁾

溶 液	反 应 能 力
水	室温下作用非常缓慢,温度升至沸点作用稍快。
HNO_3	因钝化作用,钚与任何浓度的硝酸均不起作用;当含有0.005M HF时,在沸腾的浓酸中钚溶解得很快。
HCl, HBr	在浓酸和中等浓度的稀酸中钚很快溶解。
HF	作用很慢。若把金属钚的切屑压制成团,则溶解常常迅速而完全,并生成不溶的 PuF_3 ⁽²⁵⁾ 。
72% HClO_4	溶解很快。
H_2SO_4	浓酸在金属表面形成保护膜,使反应开始缓慢而后停止。中等浓度的稀酸(5N)能与钚缓慢作用;在5N酸中不纯的金属样品偶尔也能完全溶解。
85% H_3PO_4	作用十分快。
醋 酸	钚与冰醋酸即使在加热情况下也不起作用;但与稀酸能缓慢作用。
三氯乙酸	在浓酸中迅速溶解;与稀酸作用较慢。
三氟乙酸	在浓酸中溶解缓慢,并经常留下不溶氧化物的残渣 ⁽²⁶⁾ 。
氨基磺酸	在1.7M酸中溶解十分快,但温度必须低于40℃,以免酸分解。溶解中留下少许可能自燃的淤渣,若在溶液中有 HNO_3 存在,则淤渣量更多 ⁽²⁷⁾ 。

参 考 资 料

1. J. C. McLennan et al., Proc. Roy. Soc. (London), 112: 76 (1926).
2. G. T. Seaborg, Chem. Eng. News, 23: 2190 (1945).
3. J. J. Howland et al., J. Chem. Phys., 18: 239 (1950).
4. J. K. Dawson et al., J. Chem. Soc., 1951(Pt.2): 2047.
5. J. K. Dawson, J. Chem. Soc., 1952(Pt.2): 1882.
6. W. B. Lewis et al., J. Chem. Phys., 27: 904 (1957).
7. J. K. Dawson, J. Chem. Soc., 1952(Pt.3): 2705.

8. C. A. Hutchison et al., *Phys. Rev.*, **95** : 1096 (1954).
 9. M. Van den Berg et al., *Physica*, **20** : 461 (1954).
 10. B. Bleaney et al., *Phil. Mag.*, **45** : 773 (1954).
 11. J. C. Hubbs et al., *Phys. Rev.*, **109** : 390 (1958).
 12. J. J. Katz and G. T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, p.439, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1957).
 13. T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, p.901, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1952).
 14. B. B. Cunningham, , *Proceedings of the X VII International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol.1, pp. 64-81, Butterworths, London, (1960).
 15. M. Haissinsky, *J. Chim. Phys.*, **47** : 416 (1950).
 16. J. K. Dawson, *Nucleonics*, **10**(9) : 39 (1952).
 17. G. E. Villar, *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958. Vol.28, pp.385-391, United Nations, Geneva, 1958.
 18. E. S. Makarov, *The Double Chemical Nature of Actinides*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **3**(3) : 21 (1958). For a better translation of the identical discussion see Chapter 6 in E. S. Makarov, *Crystal Chemistry of Single Compounds of Uranium, Thorium, Plutonium, Neptunium*, English Translation by E. B. Uvarov, Consultants Bureau, Inc., New York, 1959.
 19. G. T. Seaborg et al. (Eds.), *The Actinide Elements*, National Nuclear Energy Series, *N*, 14-A, p.776, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1954.
 20. C. R. Tipton, Jr. (Ed.), *Reactor Handbook*, Vol.1, 2nd ed., pp.262-263, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
 21. J. B. Raynor et al., *Nature*, **197**:587 (1963).
 22. C. A. Hampel (Ed.), *Rare Metals Handbook*, 2nd ed., pp.336-392, Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.
 23. J. Fuger et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25** : 1423 (1963).
 24. G. T. Seaborg et al. (Eds.), *The Transuranium Elements*, National Nuclear Energy Series, *N*, 14-B, pp.922-925, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
 25. J. M. Cleveland, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **4** : 230 (1965).
 26. J. M. Cleveland, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** : 461 (1964).
 27. W. J. Jenkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25** : 463 (1963).
-