

钨工艺学

[美]E. J. 惠尔赖特 主编



原子能出版社

钼 工 艺 学

[美]E. J. 惠尔赖特 主编

俞莹 何其智等 译

秋 平 校

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

钷是稀土族的一种人造元素。自1945年首次证明它的存在以来，钷的化学、工艺学和应用得到了较大的发展。钷可作为空间飞行器、飞机上的小型能源；利用钷的 β 放射性可制造辐射源、同位素电池（用作心脏起搏器的电源），也可用其 β 放射性制造测厚计、荧光光源等。本书系统介绍了钷的化学和工艺学，包括钷的性质、提取、纯化、分析、毒理学和剂量防护等，对钷的各种应用也作了全面介绍。

本书可供化学、放射化学和同位素应用方面的科技工作者及高等院校师生阅读。

Earl J. Wheelwright
Promethium Technology
American Nuclear Society, 1973

钷 工 艺 学

[美]E. J. 惠尔赖特 主编

俞莹 何其智等 译

秋平 校

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 $1/32$ ·印张15·125字数 366 千字

1986年11月北京第一版·1986年11月北京第一次印刷

印数1—900·统一书号：15175·710

定价：3.10元

中译本序

1945年美国科学家Marinsky和Glendenin从铀的裂变产物中用离子交换法分离出了钷，首次肯定无疑地证明了稀土族中这个人造元素的存在。又过了三年，到1948年首次分离纯化了毫克量（数居里）的钷盐，使科学家能够用X射线谱进一步证明钷的确是第61号元素。后来又从地壳中发现了钷的存在，来源于天然铀的裂变，但含量太少，只有科学上的意义。

随着核能事业的兴起和核技术应用的发展，钷的化学、工艺和应用也得到了较大的发展，在七十年代初，在美国它的销售量就已超过百万居里了。这首先是因为 ^{147}Pm 所具有的独特核性能——纯 β 射线而且能量不高（0.225MeV），半衰期适中（2.62年），使它在荧光粉、测厚计、同位素电池等等方面具有广泛的应用；其次也是由于它有了可靠的来源——核燃料后处理强放废液。为了保证核能产生的放射性不转移到环境中去，必须对这些废液进行妥善的处理，而一个最合理的办法就是综合利用，先把其中有用的放射性核素提取出来，然后再把残液加以处置。前述美国销售的上百万居里的 ^{147}Pm ，就是从这一来源提取的；也正由于这个发展，美国核学会组织编写了这本书，并于1973年出版。此书对于钷的化学和提取，核性能和防护，钷氧化物和钷的制备，钷源的制备，以及钷的应用等方面皆做了详尽的介绍，虽然已出版八年，仍不失为一册极有价值的参考书。

我国核燃料工业有一定的基础，有关单位对钷的提取工艺也做过研究，建立了从强放废液中提钷的工艺，并对我国国防和和平利用等方面提供过所需的钷。当前我国原子能和平利用正处于一个发展的新时期，我国稀土元素化学和工艺的研究工作也有很大成绩，但对于这个稀土族的新生儿尚未给以足够的注意。在这时期把这本书翻译出版，我感到对从事这方面工作的人员都能有所帮助，对我国四化建设也有一定的意义。

汪德熙

1981年于北京

序 言

美国原子能委员会 (USAEC) 的主要目标之一是促进放射性同位素和辐射的应用。由于下述四方面规划的支持和指导, 这一目标已部分地得到实现:

1. 发展放射性同位素和裂变产物的生产, 并改进其分离工艺。
2. 实施上述工艺, 以保证选定的同位素和辐射源能满足技术发展的需要。
3. 通过研究放射性同位素及其化合物的基础化学和物理性质, 丰富人类的知识宝库。
4. 研究放射性同位素、辐射及辐射能的新用途, 以造福人类并实现国家的各种目标。

美国原子能委员会的主要实验室和其他合同单位对我们的铀计划的支持都遵循了这些原则。关于铀的许多研究工作都是在汉福特实验室 (由通用电气公司经营) 进行的。1965年以后, 巴特尔经营的太平洋西北实验室 (PNL), 通常称为巴特尔西北 (BattelleNorthwest), 也进行了这项工作。

本书的主要目的是总结在铀及其化合物方面所作的工作, 并将其整理成适用的资料。该工作尚有一部分没有发表, 而且已发表的资料中, 大部分仅在美国原子能委员会文件中才能得到。由于这些原因, 对于准备使用铀的科学家和工程师有重要意义的那些篇章写得非常详细, 以节约使用者的时间和精力。

每章的开始都有一个简单的概述。第一章针对一般的读者, 评述了铀的极有趣的探索 and 发现过程、光谱工作和铀化合物的制备及结晶学特性。第二章评述了铀的纯化和提取。第三章到第八章主要与铀的放射化学性质有关。第九章评述铀的分析化学。第十章讨论铀氧化物的制备和性质。第十一章叙述金属铀的性质和制备。其余四章讨论了对于准备使用铀的工程师有重要意义的氧化物和金属的性质。

惠尔赖特 (E. J. Wheelwright)

目 录

第一章 钷化学的早期研究工作E. J. Wheelwright	1
1.1 61号元素的发现与鉴定	1
1.2 天然物质中钷的发现	2
1.3 毫克量钷的首次分离	3
1.4 光谱研究	4
1.5 化合物的制备与结晶学	6
第二章 钷的提取和纯化E. J. Wheelwright	12
2.1 克量级钷的提取和纯化	12
2.2 汉福特现行的提取和纯化钷的工艺	14
2.2.1 用沉淀法从高放废液中提取	14
2.2.2 用溶剂萃取法从高放废液中提取	15
2.2.3 铈的去除	16
2.2.4 离子交换料液的制备	16
2.2.5 离子交换流程的实验室研究	16
2.2.6 中间工厂纯化	20
2.2.7 运行经验	21
2.3 纯化钷的其它方法	25
2.3.1 小型离子交换分离法	25
2.3.2 高压离子交换分离	26
2.3.3 溶剂萃取法浓集料液	26
第三章 钷的生成和核性质H. H. Van Tuyl	30
3.1 裂变产额	30
3.1.1 累积链产额	30
3.1.2 裂变产物的独立产额	31
3.2 次级中子反应	32
3.2.1 截面与中子能量的关系	33
3.2.2 (n, 2n)反应	33
3.2.3 钷同位素的截面	34
3.2.4 其它稀土的截面	34
3.3 半衰期	35
3.4 衰变性质	37
3.4.1 衰变纲图	37
3.4.2 韧致辐射	41
3.4.3 辐射	42
3.4.4 发热率	44
3.5 反应堆燃料成分	46
3.5.1 钷的同位素组成	46
3.5.2 稀土元素	48

第四章 钷的金属源和氧化物源的剂量率与屏蔽计算H. H. Van Tuyl	52
4.1 单位和换算系数	52
4.1.1 基本常数和换算系数	52
4.1.2 活度单位	53
4.1.3 剂量率单位	53
4.2 β 粒子	55
4.3 γ 屏蔽计算	57
4.3.1 内转换	57
4.3.2 光子减弱过程	58
4.3.3 次级辐射的迭加	59
4.3.4 几何效应	63
4.3.5 计算机程序	64
4.3.6 ^{147}Pm 屏蔽材料的选择	65
4.3.7 钷的其它同位素的防护	66
4.3.8 预计的典型钷源的剂量率	67
4.4 计算值和测量值的比较	68
4.4.1 大功率源	68
4.4.2 小源	68
4.4.3 无包壳的钷源	71
4.5 与其它同位素的比较	73
4.5.1 一般比较	73
4.5.2 人造心脏的应用	74
4.5.3 大源	75
第五章 钷能源辐射特性的改善J. C. Sheppard	83
5.1 钷能源中的 γ 辐射源	83
5.2 减少钷能源中 ^{146}Pm 含量的物理根据	83
5.3 用中子辐照的方法降低 ^{146}Pm 含量的实验探索	84
5.3.1 辐照靶的设计	84
5.3.2 汉福特辐照	84
5.3.3 汉福特辐照实验结果	85
5.3.4 汉福特K反应堆 ^{146}Pm 的截面	85
5.3.5 汉福特 ^{146}Pm 的截面与其它结果的比较	86
5.3.6 萨凡纳河辐照及其结果	86
5.4 汉福特和萨凡纳河结果的讨论	87
5.4.1 通过 $^{147}\text{Pm}(n, 2n)^{146}\text{Pm}$ 和 $^{147}\text{Pm}(\gamma, n)^{146}\text{Pm}$ 反应产生的 ^{146}Pm	87
5.4.2 使用石墨辐照靶减少 $^{147}\text{Pm}(\gamma, n)^{146}\text{Pm}$ 反应的可能性	87
第六章 动力堆的钷R. W. McKee	89
6.1 引言	89
6.2 核电站计划	89
6.3 ^{147}Pm 供货量计划的根据	91
6.4 ^{147}Pm 的供货量计划	92
第七章 钷的生物学问题R. C. Thompson	95

7.1 进入途径与初始分布	95
7.1.1 注入研究	95
7.1.2 咽入研究	96
7.1.3 吸入研究	97
7.1.4 经皮肤的吸收	97
7.1.5 钷分布的一般情况	97
7.2 钷的滞留与排泄	98
7.3 治疗法排除钷	100
7.4 钷的毒性	101
第八章 辐射防护的实际问题 W. P. Howell	105
8.1 钷同位素的射线	105
8.2 韧致辐射的产生 (钷-147)	106
8.3 剂量率计算	107
8.4 工作人员体外照射的控制	107
8.5 体内沉积的控制和评价	108
8.5.1 摄取方式	108
8.5.2 表面污染和气溶胶污染的监督	109
8.5.3 人员去污	109
8.5.4 生物取样和体内计数	110
第九章 钷的分析化学 F. P. Roberts	113
9.1 离子交换	113
9.1.1 阳离子交换	113
9.1.2 阴离子交换	115
9.2 溶剂萃取	116
9.3 载体沉淀法	119
9.4 过程控制	120
第十章 氧化钷的制备和性质 T. D. Chikalla, H. T. Fullam, F. P. Roberts	129
10.1 氧化钷的制备	129
10.1.1 草酸盐沉淀法制备 Pm_2O_3	129
10.1.2 草酸钷的溶解度	130
10.1.3 草酸钷的热分解	133
10.2 氧化钷的结晶学	134
10.2.1 X 射线衍射技术	135
10.2.2 $\text{C-Pm}_2\text{O}_3$	135
10.2.3 $\text{B-Pm}_2\text{O}_3$	135
10.2.4 $\text{A-Pm}_2\text{O}_3$	135
10.2.5 H相和X相	136
10.3 相转变温度	136
10.4 $\text{Pm}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 体系	138
10.5 热力学性质	140
10.6 氧化钷的物理性质	141
10.6.1 熔点	141

10·6·2	热扩散系数	142
10·6·3	热导率系数	143
10·6·4	热膨胀	145
10·6·5	电阻率	146
10·6·6	蒸汽压	146
10·6·7	Sm_2O_3 的表面张力和液体密度	148
10·6·8	磁化率	150
10·7	Pm_2O_3 与水的反应	150
10·7·1	Pm_2O_3 在水中的溶解速度	151
10·7·2	Pm_2O_3 和 $\text{Pm}(\text{OH})_3$ 在水中的溶解度	151
10·7·3	Pm_2O_3 压片在水中的崩解	152
第十一章	金属铈的制备与性质 E. J. Wheelwright, T. D. Chikalla	156
11·1	用锂还原无水 PmF_3	156
11·2	用钙还原无水 PmCl_3	156
11·2·1	防护设备	156
11·2·2	无水镧系卤化物的制备	157
11·2·3	金属的制备	157
11·2·4	金属的纯化和铸模	159
11·2·5	金属 ^{147}Pm 的制备	160
11·3	用钪还原 Pm_2O_3	162
11·4	金属铈的性质	163
11·4·1	计算密度	163
11·4·2	晶体结构	163
11·4·3	熔点	165
11·4·4	硬度	167
11·4·5	其它性质的估计数值	167
第十二章	高温下 Pm_2O_3 和金属铈的包装 H. T. Fullam	170
12·1	Pm_2O_3 与包装材料的相容性	170
12·1·1	Pm_2O_3 的包装	170
12·1·2	美国太平洋西北实验室对 Pm_2O_3 相容性的研究	171
12·1·2·1	实验方法	171
12·1·2·2	实验研究结果	173
12·1·2·3	相容性资料的评价	179
12·1·3	唐纳德·W·道格拉斯实验室的 Pm_2O_3 相容性研究	179
12·2	铈与金属的相容性	181
第十三章	三氧化二铈的压实 H. T. Fullam, J. H. Jarrett	184
13·1	引言	184
13·2	三氧化二铈粉末的特性	184
13·3	冷压和烧结	186
13·4	热压	189
13·5	等离子球化作用	190
13·6	粉浆浇铸	193
13·7	等静压法	194

13.8	混合物的压制	195
13.9	溶胶-凝胶球化作用	197
13.10	气动冲压	198
13.11	综合法	200
13.12	各种压制法的比较	200
第十四章 钷源的制造 J. H. Jarrett H. T. Fullam		203
14.1	空间应用的位置保持与姿态控制微型推进器	203
14.2	高级有人驾驶战略飞机 (AMSA) 惯性导航系统用加热器	204
14.3	相容性偶合件	208
14.4	人体模型剂量率盒	211
14.5	用于 ^{146}Pm 燃耗研究的源	211
14.6	高温热源	212
14.7	热离子电池 ISOMITE	212
14.8	β 伏打电池 BETACEL	213
14.9	钷激活的荧光光源	214
14.10	辐射源	214
14.11	其它源	215
第十五章 钷应用的评论 J. H. Jarrett		218
15.1	引言	218
15.2	钷衰变所产生的热能的应用	219
15.2.1	空间应用的位置保持与姿态控制微型推进器	219
15.2.2	高级有人驾驶战略飞机 (AMSA) 惯性导航系统用加热器	219
15.2.3	其它的应用	219
15.3	将钷的热能转换为机械能和电能的应用	220
15.3.1	生物医学上的植入	220
15.3.2	远距弯能源	220
15.4	钷衰变时产生的辐射的应用	221
15.4.1	β 伏打电池	221
15.4.2	β 反散射厚度计	221
15.4.3	β 激发 X 射线的应用	223
15.4.4	β 激活的磷光光源	223
15.4.5	其它应用	223

第一章 钷化学的早期研究工作

E. J. Wheelwright

自从Mosley推导出确定原子序数 (Z) 的规则, 人们认识到位于铈和钇之间有一个原子序数为61的稀土元素还没被发现以后, 提取和纯化方法在钷化学中一直占有重要的地位。有几个研究组的工作者, 曾想用经典的分级结晶法, 从天然存在的稀土浓缩物中找到可检测量的61号元素。有两个小组申请过发现61号元素的优先权, 并建议将其命名为“illinium”和“florentium”, 但未被应允。关于在1945年以前寻找自然界中61号元素的很有意义的工作已由其他人^[1-4]做过评述, 未收集在本章之中。

1945年, Clinton实验室 (现在的ORNL) 的J. A. M. nsky、L. E. Glendenin和C. D. Coryell首次鉴定出了61号元素。他们应用阳离子交换法分离, 鉴定了铀裂变碎片中的放射性示踪量的61号元素, 并将其命名为“prometheum”。在国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 承认他们的申请并采纳这一名称时, 改称为“promethium”(钷)。在第1.1节中将介绍这个发现的细节。

钷的已知同位素全是放射性的, 其半衰期相当短, 似乎排除了原生钷的存在。然而, 通过铀矿中铀的自发裂变或通过宇宙射线轰击钷而不断地产生微量钷的可能性, 诱使人们去做两种不同的研究。在第1.2节中介绍了这两种研究。由于使用了优良的分离方法以及掌握了寻找钷的知识, 结果取得了前所未有的成功。

1965年前, 钷是不易得到的, 这就大大地限制了对钷或其化合物的研究。在第九章中叙述了钷的分析化学鉴定研究。关于钷的氧化物的某些测定, 将在第十章介绍。由许多研究者做的钷的光谱研究, 以及一批西德研究者做的更为大量的钷化合物的制备, 结晶学的研究, 均在本章中予以概述。

就许多性质来说, 钷是典型的三价稀土, 特别是在溶液中, 介于铈和钇之间。读者可参阅一些论述稀土或镧系元素性质的优秀文集^[5-10]。

1.1 61号元素的发现与鉴定

从1941年开始, 俄亥俄州立大学的Pool、Quill^[11-18]及其同事报道了用氘核、质子、中子和 γ 射线轰击锆、钆和钇的结果。用 α 粒子轰击钆, 产生了当时认为属于61号元素的同位素的放射性物质, 并提议叫做“Cyclonium”。六年后, Parker、Lantz、Inghram、Hess和Hayden^[14]鉴定出了由中子照射 ^{147}Pm 所生成的 ^{148}Pm , 并推测Pool、Quill和他们的同事观测到的可能就是这种放射性物质。可惜, 那时用于稀土元素彼此分离的方法不适合这个课题; 而俄亥俄州的研究者没有能力用化学分离方法对他们已经测出的放射性作明确的鉴定, 因而他们申请优先权未得到认可。

加利福尼亚大学的Wu和Segre^[16]于1942年测到了他们认为是61号元素的放射性物质, 但是他们不能用化学分离方法予以证实。

战时Manhattan计划为首次鉴定61号元素提供了条件。为了评价放射性毒物的危险性而急需分离和鉴别裂变产物促进了这一工作。与此同时, 随着第一种合成有机离子交换树脂的

出现,人们认识到这是一种新的强有力的分离手段。Clinton国立实验室^[15-23] (Oak Ridge) 和衣阿华州立大学^[24-26]的研究者为了研究和利用这一新技术首先开展了研究工作。Swartout和Hume^[27]以 H_2SO_4 、 NaHSO_4 和草酸作洗提剂,首次成功地通过选择洗提用离子交换法从有机树脂上把裂变产物分离成若干组分^[28]。这一成果后来被Tompkins、Khym和Cohn扩大并使之适用于遥控操作^[29]。随着第二次大战的结束和这一工作的公开,在艾姆斯的研究小组由于用这个方法首先使稀土元素彼此分离而受到称赞^[30],并且F. H. Spedding和A. F. Voigt获得了专利权^[31]。

Clinton实验室的Marinsky和Glendenin^[32]应用微量的钷、铈和钆与示踪量的放射性铈、镧、铈、铈和镨混合,用经 NH_4OH 调节pH至3左右、浓度为5%的柠檬酸从Amberlite IR-1树脂上洗提稀土元素,证明了其洗提顺序与原子序数相反。Cohn得到了包含铈与铈之间的元素的稀土裂变产物组分^[33]。他们用碘酸铈再沉淀除去铈,而大部分铈、钆和铈则通过多次碳酸钾浸煮去除。剩下的物料主要是镨、钆和61号元素,加入镧作载体并以稀酸溶液吸附到Amberlite IR-1树脂床的顶部,用经 NH_4OH 缓冲至pH为2.75的5%柠檬酸洗提树脂床,收集洗提液各组分供 β 和 γ 放射性测量用。洗提曲线(放射性对洗提体积作图)上相继出现四个分立的 β 放射性峰和一个与第三个 β 峰一起出现的 γ 放射性峰。根据铝吸收曲线鉴定出第一个峰是 ^{91}Y 的。根据衰变和吸收测量,鉴定出第四个 β 峰是 ^{143}Pr 的。由于不存在钆、铈和钆(裂变产额低、裂变产物的半衰期短、预先经过化学分离),Marinsky和Glendenin断定第二个 β 峰(长寿命弱 β 放射体)是61号元素的。第三个 β 峰(具有0.4至0.9MeV中硬 β 放射性和 γ 放射性、半衰期为11天)是钆峰。质量为147的放射体被认为是61号元素的长寿同位素。后来用同样的化学过程从慢中子辐照过的钆中分离得到质量为149的元素,是61号元素的短寿命同位素。

Marinsky和Glendenin提议将61号元素称为Prometheum^[3, 31],其元素符号为Pm。此名称是由C. D. Coryell的夫人Grace Mary Coryell建议的,他们在她的指导下,在Clinton实验室进行了这项研究。这一命名于1949年被国际纯粹和应用化学联合会采用^[32],并改为Promethium (钷)。

1.2 天然物质中钷的发现

Menon和Kuroda^[34]研究了未经辐照的铀盐中 ^{238}U 经过14年自发裂变的质量产额曲线,并将稀土区域的结果与 ^{238}U 快中子诱发裂变的质量产额曲线进行了比较。放化分离是在87℃下,用pH为4.6的0.4M α -羟基丁酸铵,从15厘米 $\times$ 2毫米的Dowex50W, X-12(200—400目)树脂柱上以阳离子交换洗提法进行的。未经辐照的天然铀中 $^{147}\text{Pm}/^{238}\text{U}$ 和 $^{149}\text{Pm}/^{238}\text{U}$ 的平衡比率分别为 $3.6 \pm 0.9 \times 10^{-4}$ 和 $1.6 \pm 0.2 \times 10^{-4}$ 衰变/秒·克。这些结果表明,钷的同位素主要是由 ^{238}U 的自发裂变而不断产生出来的。

有关地壳中的钷的最广泛最大量的搜寻工作是由Erämettä^[34]于1965年报告的。他为了获得20吨可供研究用的稀土氧化物,处理了6000吨磷灰石矿。将这些原始物料溶解,用乙二胺四乙酸(EDTA)对2000升的Dowex50离子交换床进行洗提,使其分离成三个稀土部分,即含有La—Pr的轻稀土部分,含Nd—Sm的中稀土部分和含Eu—Lu的重稀土部分。舍去所有纯的钆和钆。分离、溶解Nd—Sm二元混合物(3800克氧化物),在200升的Dowex50离子交

换柱上用EDTA处理。再次回收Nd-Sm重叠部分（73克氧化物），同时舍去纯的Nd和Sm。在逐渐缩小的离子交换柱上再进行三次洗提，使重叠区物料降至1.4克。再进行三次洗提，使二元混合物减少到仅为350毫克。然后将它溶解，吸附在38厘米×8毫米的Dowex50树脂柱上，用EDTA洗提，分离成六个部分。测定每份的钕和钐的含量及 β 放射性，结果列于表1.1。

表1.1 搜寻地壳中的钷^[84]从6000吨磷灰石中回收钷

样品序号	重量, 克	Nd, %	Sm, %	β 放射性, 计数/分
1	0.041		~100	120 $\pm$ 20
2	0.033		~100	433 $\pm$ 25
3	0.095	0.3	99.7	2370 $\pm$ 50
4	0.082	等量混合物		11780 $\pm$ 110
5	0.089	99.6	0.4	326 $\pm$ 22
6	0.010	~100		0 $\pm$ 13

铅吸收曲线证明，此 β 放射性具有4.15毫克/厘米²的半吸收厚度，相应的最大 β 能量为210keV（¹⁴⁷Pm最大 β 能量是224.6keV，见第三章），Erämetsä用已知的¹⁴⁷Pm放射源校准他的 β 计数，计算出回收到的量是 9×10^{-12} 克。此¹⁴⁷Pm是由于宇宙射线中子轰击钕产生的。

Attrep和Kuroda^[35]用沉淀和离子交换法，从不同的两批（1.2公斤和1.5公斤）刚果沥青铀矿中分离出钷。半吸收厚度测量证实了分离所得到的放射体是¹⁴⁷Pm。对这两种样品而言，沥青铀矿中钷的含量分别为 $4.4 \pm 1.3 \times 10^{-15}$ 和 $4.6 \pm 0.9 \times 10^{-15}$ 克/公斤矿样。

1.3 毫克量钷的首次分离

橡树岭国立实验室的Parker和Lantz^[30]于1948年首先分离了可称量的¹⁴⁷Pm。他们的报告说明了每批供料都经过几次连续的离子交换循环，但没有明确说出每轮实验所得的纯物料数量。

实验采用了40—60目的Amberlite IR-1H⁺型和120—150目的Dowex 50H⁺型树脂。这些作者指出，Amberlite IR-1树脂有优越的动力学性质，但是容量比较低。这种树脂用于旨在除去高水平的 γ 辐射体的热室第一分离循环。而Dowex树脂则用于分离的最后循环。该循环在重屏蔽室外进行，操作时间更长一些。

在第一纯化循环中，将含有0.1M HNO₃和所有裂变产物阳离子的无铀溶液，在足以使所有放射性吸附在树脂床顶部2至3厘米处的慢流速下，流经装有240毫升Amberlite IR-1H⁺型树脂、高为183厘米的柱子，完成吸附步骤。随之用水洗涤，用0.25M H₂SO₄除去痕量的钇。再用水将H₂SO₄洗掉。为了有选择性地除去锆和铌，用0.5%的草酸溶液通过柱子，草酸浓度增至7%使铌完全除去。用水将柱子洗涤至无草酸，并用经NH₄OH缓冲至pH为2.75的4.75%柠檬酸洗提。流速保持在1—2毫升/分·厘米²，分段收集洗提液，从而完成分离操作。已报道的洗提顺序是Y、Eu、Sm、Pm、Cs、Rb、Nd、Pr、Ce和La。通过引进H⁺和NH₄⁺离子的方法，可容易地把碱金属离子从树脂上排代下来。

第二循环是先把铈与钇放射峰之间的洗出液各部分合并在一起,并用HCl将混合液的酸度提高至pH1.5,以便将柠檬酸络合物破坏掉。然后,将此放射性物料吸附在第二根高为183厘米、装有120毫升Amberlite IR-1树脂的柱上,用30至35个床体积的0.25MHCl洗去柠檬酸和碱金属阳离子。最后,用500毫升浓HCl把放射性从树脂上解吸下来,并把洗出液蒸发至几毫升。

为了减少体积,将过量的酸从用过的柱上洗掉。随后,用水把稀土浓缩液稀释至0.1到0.2MHCl,将放射性重新吸附,用pH为2.76的4.75%柠檬酸再次洗提,以便对铈和钇进一步去污。完成此操作后,在热室外进行进一步的分离。

最终纯化使用了装有45毫升120—150目Dowex50H⁺型树脂、高为183厘米的柱,用经NH₄OH缓冲至pH为2.9的5%柠檬酸洗提。完成这一循环需要10至14天。所有离子交换分离操作均在室温下进行。

1.4 光谱研究

其他的研究者使用了Parker和Lantz所纯化的钷。Timma用铜火花法测定了三个10至30微克氯化物样品。他报道了检测到痕量的Ba、Ca、Mg、Si、Al、Fe、Nd和Sm。Feldman^[88]研究了电弧光谱,Burkhart、Peed和Spitzer^[39]测定了K X射线谱。X射线研究提供了此物质是61号元素的最终确证。

钷的吸收光谱最先是由Parker和Lantz^[40]提出的。测定是用PmCl₃的0.1MHCl溶液进行的,当时可用的钷大约只有1毫克。另外两个测量使用了差不多同量的钷^[41,42]。Gruber和Conway^[43]用30毫克纯化过的钷样品,在带有2厘米石英槽的Cary-14型自动记录分光计上测定了波长260至1900毫微米范围内D₂O、DCl中PmCl₃的吸收光谱。计算了波长260至823毫微米的所有峰的克分子消光系数。波长823至1900毫微米之间没有吸收峰。这些结果列于表1.2。

Wheelright和Roberts^[44]把0.1591克Pm₂O₃溶解在DClO₄中,测定了Pm³⁺的吸收光谱。用的是Cary-14型分光计与1厘米的石英槽。图1.1是他们得到的吸收光谱图。测定了波长300至1800毫微米的吸收光谱,但是在850毫微米以上没有吸收峰。计算出波长702和546毫微米处峰的克分子消光系数分别为2.37和3.12升/克分子·厘米。这些结果与Gruber和Conway所得的结果很一致。Gruber和Conway把波长503.1毫微米处的峰归因于Am³⁺,而Wheelright和Roberts所得的光谱中,没有此峰。

Carnall、Fields和Toogood^[45]在150℃下,在波长为350至2600毫微米范围内,测定了易熔的LiNO₃-KNO₃熔融盐中Pm³⁺的吸收光谱,又在25℃下波长350至1800毫微米范围内测定了稀DCl中Pm³⁺的吸收光谱。他们的结果证实了在近红外的硝酸盐熔融物的透明区内基项多重谱线的两个最高能级(⁵I₇和⁵I₈)的位置。有人还报道了耦合计算。完整的Pm³⁺电子能级的测定是由Carnall、Fields和Rajnak作出的^[46]。

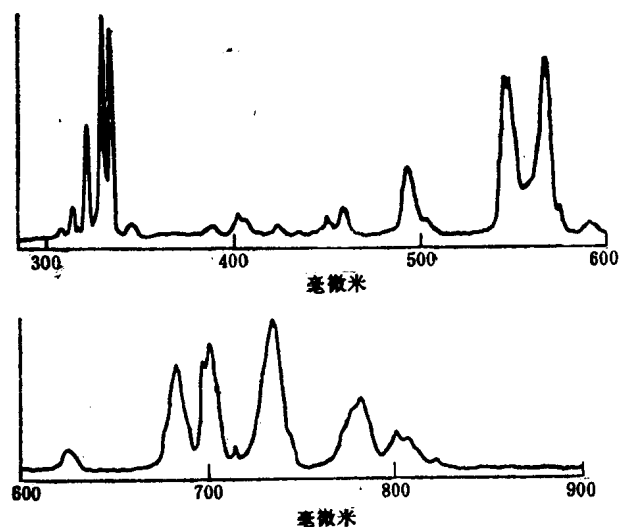
Conway和Gruber^[47]研究了PmCl₃的发光光谱。他们制备了两种晶体,一种包含1克LaCl₃和20毫克PmCl₃,第二种含有1克LaCl₃和2毫克PmCl₃。发现这些晶体由于放射性衰

* 原文误为 PM³⁺。——译者注

表1·2 在0.023MDCI (98%D₂O) 中Pm⁺³的吸收峰^[48]

峰的波长, λ 毫微米	克分子消光系数*, ϵ 升/厘米·克分子	峰的波长, λ 毫微米	克分子消光系数*, ϵ 升/厘米·克分子
261.0	—	547.6	3.33
307.4	0.32	567.9	3.77
312.6	0.77	575.0	0.64
315.3	0.31	590.5	0.23
320.0	2.53	626.1	0.45
328.1	4.96	683.8	2.13
332.9	4.73	698.0	2.14
344.0	0.39	701.9	2.54
387.0	0.21	715.2	0.36
401.5	0.51	734.7	3.05
422.6	0.20	782.4	1.54
449.6	0.41	801.0	0.85
458.3	0.69	805.7	0.74
493.3	1.41	823.3	0.24
544.8	3.40		

* $\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon bc$, 式中A是吸收率的常用对数; ϵ 为克分子消光系数; b 是槽宽度 (2.001厘米); c 为每升中的克分子数。

图1·1 在1 MDCIO₄溶液中¹⁴⁷Pm的吸收光谱

变的活化作用而自发光, 当冷却至室温时逐渐变暗, 并发出荧光。34条钷的发光谱线在波长为461、498、541、590、660、742、830毫微米的七组中。

关于钷的其它测定包括: 在4.2K下9种¹⁴⁷Pm化合物的穆斯鲍尔速度谱^[48], ¹⁴⁹Pm第一激发态的磁矩^[49], 以及¹⁴⁷Pm^[50-52]、¹⁴⁸Pm^[53]、¹⁵¹Pm^[50]的超精细结构和核矩等。

1.5 化合物的制备与结晶学

草酸铈和氧化铈将在第十章评述。本节讨论的大多数化合物是由F. Weigel和他的同事V. Scherer、H. Ollendorff、H. Henschel、R. Hagenbruch首先制备的，他们每次制备所用的纯化铈不超过1至2毫克。制备方法和所得的结晶学数据（见表1.3）已由Weigel^[1, 54]介绍过，本节仅作概述。

表1.3 已发表的铈化合物的X射线结晶学数据^[1]

铈化合物	晶系	空间群	晶格常数	晶胞		X射线测定的 密度, 克/厘米 ³
				体积, Å ³	化学式单位数	
PmF ₃	六方晶系	P6 ₃ /mcm-D _{6h} ³	a=6.97Å c=7.19Å	302.4		6.72
PmOF	面心立方晶系 或四方晶系		a=5.56Å	172		7.03
			a=3.95Å	87.06		6.94
			c=5.58Å			
PmCl ₃	六方晶系	C _{2h} ⁰ -P6 ₃ /m	a=7.39Å c=4.21Å c/a=0.569	199.5	2	4.19
PmOCl	四方晶系	D _{4h} ⁷ -O4/nmm	a=4.02Å c=6.74Å c/a=1.67	109	2	6.03
PmBr ₃	斜方晶系	D _{2h} ¹⁷ -Cmmm	a=12.65Å b=4.08Å c=9.12Å	470.7	4	5.45
PmOBr*	四方晶系	D _{4h} ⁷ -P4/nmm	a=3.98Å c=7.56Å c/a=1.90	120	2	6.72
PmOI	四方晶系	D _{4h} ⁷ -P4/nmm	a=4.01Å c=9.18Å c/a=2.29	147.6	2	6.52
Pm(OH) ₃	六方晶系	C _{6h} ² -C6 ₃ /m	a=6.39Å c=3.68 c/a=0.576	130.1	2	5.1
PmPO ₄ ·1/2 H ₂ O	六方晶系	D _{3h} ⁴ -C3i21	a=7.03Å c=6.39Å c/a=0.909	273.4		4.49—4.65
PmPO ₄	单斜晶系	C _{2h} ⁵ -P2 ₁ /n	a=6.72Å b=6.89Å c=6.37Å β=104°17′	258.8	3	5.62
PmAsO ₄	四方晶系	D _{4h} ¹⁰ -I4 ₁ /amd	a=7.31Å c=6.43Å c/a=0.87	343.7	4	5.53
Pm ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	单斜晶系		a=11.59Å b=9.64Å c=10.20Å β=118.9°	997.7	2	2.46

表1·3 (续)

钷化合物	晶系	空间群	晶格常数	体积, Å ³	化学式单位数	X射线测定的 密度, 克/厘米 ³
	(另一组指标)	P2 ₁ /c	a=11.14 Å b=9.64 Å c=10.20 Å β=114.5°	996.5		2.46
Pm(HCOO) ₃	六方晶系		a=10.57 Å c=4.04 Å c/a=0.3822	390.0		
PmBO ₃	斜方晶系	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	a=5.70 Å b=8.07 Å c=5.02 Å	230.9	4	5.91
PmInO ₃	斜方晶系	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	a=5.70 Å b=8.20 Å c=5.90 Å	276	4*	7.48*
PmCrO ₄	四方晶系	D _{2h} ⁹ -I4 ₁ /amd	a=7.28 Å c=6.38 Å c/a=0.875	338	4	5.17
PmCrO ₃	斜方晶系	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	a=5.40 Å b=5.49 Å c=7.69 Å	228	4	7.20
Pm ₂ (MoO ₄) ₃	四方晶系*		a=5.27 Å c=17.46 Å a=7.55	485.8		5.29
Pm ₂ (WO ₄) ₃	或单斜晶系* 单斜晶系	C _{2h} ⁸ -C2/c	b=11.68 Å c=11.77 Å β=120.8° a=7.73 Å b=11.55 Å c=11.44 Å β=109.7°	890.3		5.77
PmVO ₄	四方晶系	D _{4h} ⁹ -I4 ₁ /amd	a=7.31 Å c=6.41 Å c/a=0.877	961.6	4	7.17
PmScO ₃	斜方晶系	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	a=5.56 Å b=5.79 Å c=7.94 Å	342.5	4	5.91
				255.6	4	6.24

* 此数据是Weigel提供的当时最好的数值, 但不排除作进一步的更改。

把HF水溶液加到微酸性的钷的水溶液中可制得含水PmF₃^[1]。絮凝沉淀物用乙醇洗涤, 并在100至105℃下真空干燥使其脱水。PmF₃结晶呈紫玫瑰色。钷的氧化物与HF或NH₄·HF直接氟化还没有报道过, 但可望此法能产生无水的PmF₃。当温度过高、水合盐脱水太快时, 便得到了氟氧化物PmOF。Weigel^[1]指出, 把PmF₃·xH₂O在真空中200℃下加热, 随后在600℃下加热1.5小时, 便得桃红色的PmOF。

Parker和Lantz^[36]报道, 将Pm(OH)₃溶解于HCl中, 并把它蒸发到出现结晶, 柠檬黄