

〔苏〕A.A.柴霍尔斯基 著

# 镎化学

原子能出版社

• 35

# 镓 化 学

[苏] A.A.柴霍尔斯基 著

邱孝熹 译

林漳基 校

原子能出版社

## 内 容 简 介

本书系统地介绍了镎的化学性质和物理化学性质；着重论述了镎的水溶液化学和不同价态镎的化合物；讨论了研究镎的最新方法以及有关镎在元素周期系中的位置。

本书可供从事超铀元素专业工作的放射化学家、化学家以及高等院校有关专业的教师、研究生和大学生参考。

书中包括图 59 幅，表 48 张和参考文献 555 篇。

## ХИМИЯ НЕПТУНИЯ

А. А. Чайхорский

Атомиздат, 1978

### 镎 化 学

[苏] А. А. 柴霍尔斯基 著

邱孝熹 译

林漳基 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

89920 部队印刷厂印刷

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 9·字数 202 千字

1986 年 6 月北京第一版·1986 年 6 月北京第一次印刷

印数 1—1370·统一书号：15175·580

定价：1.85 元

## 序 言

铊在放化工业中的重要性仅次于铀和钚。在苏联和国外文献中已有很多有关铊的专著和铊化学问题评论。随着有关这一专题的科学著作的迅速增多，迫切需要将现有的成果作一总结，将大量文献资料加以系统化，并就某些问题的科学前景作详细的分析。

作者希望本书在一定程度上能完成上述任务。因此在编著本书时，作者为自己提出了这样一个任务，即写出一本比较简明，篇幅不大的，能涉及有关铊化学基本状况的著作。书中的资料，凡是涉及作者本人的科学实践的，将予以详细地阐述。本书还收集了大量文献资料，这将有助于读者更详细地了解铊的化学。

本书对铊的氧化还原性质，只作了简要的叙述，而这些内容对于了解多价铊的化学及合成铊的不同化合物时是必需的。

遗憾的是，由于篇幅所限，本书不能包罗有关铊化学的全部问题。书中未涉及铊的化学反应动力学，因为在科勒图诺夫 (В.С.Колтунов) 的专著中已作了详细的论述。铊的萃取、吸附工艺以及铊的分析化学等方面，本书均未叙述。关于铊的分析化学，可参考米哈依洛夫 (В. А. Михайлов) 的专著。

第一章介绍了铊化学的一般概念。第二章为金属铊和铊

的氧化物。铊的卤化物及“干化学”的资料较多，单独列为第三章。第四章为铊的水溶液化学，其中描述了各种价态的铊化合物。第五、六章叙述了核 $\gamma$ 共振法研究铊化合物的结果以及关于铊在元素周期系中的位置问题。

在编著本书时，格尔曼 (А. Д. Гельман)、克罗特 (Н. Н. Крот)、麦弗季耶娃 (М. П. Мефодьева) 和罗曼诺娃 (Е. Н. Романова) 给予作者很大的帮助和协作，对此作者表示衷心的感谢。

巴尔巴涅利 (Ю. А. Барбанель)、索林切夫 (В. М. Солнцев)、马图津柯 (М. Ю. Матузенко) 和列依基娜 (Э. В. Лейкина) 积极参与本书的准备工作，在此对他们表示感谢。

作者相信在编写本书过程中，难免存在错误，如蒙读者提出意见和批评，不胜感谢。

# 目 录

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| 第一章 镱化学概论.....               | ( 1 )   |
| 1.1 镱的发现.....                | ( 1 )   |
| 1.2 自然界中的镱.....              | ( 5 )   |
| 1.3 镱化学的特点.....              | ( 7 )   |
| 1.4 镱离子的络合作用.....            | ( 12 )  |
| 1.5 镱离子的水解.....              | ( 14 )  |
| 第二章 金属镱和镱的氧化物的性质.....        | ( 18 )  |
| 2.1 金属镱.....                 | ( 18 )  |
| 2.2 镱的氧化物.....               | ( 30 )  |
| 第三章 镱的卤化物.....               | ( 46 )  |
| 3.1 镱的氟化物.....               | ( 47 )  |
| 3.2 镱的氯化物.....               | ( 65 )  |
| 3.3 镱的溴化物.....               | ( 82 )  |
| 3.4 镱的碘化物.....               | ( 86 )  |
| 第四章 镱的水溶液化学.....             | ( 88 )  |
| 4.1 三价镱.....                 | ( 88 )  |
| 4.2 四价镱.....                 | ( 101 ) |
| 4.3 五价镱.....                 | ( 126 ) |
| 4.4 六价镱.....                 | ( 146 ) |
| 4.5 七价镱.....                 | ( 160 ) |
| 第五章 用穆斯鲍尔谱研究镱化合物的结果<br>..... | ( 203 ) |
| 第六章 镱在元素周期系中的位置.....         | ( 223 ) |
| 参考文献 .....                   | ( 235 ) |

# 第一章 镎化学概论

由于原子能动力的蓬勃发展，以及超铀元素和其他放射性元素在国民经济中的广泛应用，超铀元素化学正处在一个迅速发展的时期。进一步研究锕系元素的化学性质，拟定具有高生产能力的连续工艺过程，辐照核燃料的后处理以及研究超铀元素与裂变产物和其他能产生中子的各种杂质分离的方法等等，这些任务均已被提到了重要的地位。这就要求人们在超铀元素化学和化学工艺领域中取得巨大的进展，其中包括了镎的化学。

在发现镎以后的一个不太长的时期内，人们对它的化学性质和物理化学性质作了颇为详细的研究。这些研究已载入许多专著、评论和论文中<sup>[1-23]</sup>。

镎化学是联系铀化学和钚化学的纽带，铀和钚则是基本的核燃料。

$^{239}\text{Np}$  是镎的短寿命同位素之一，它是生产钚的中间产物。同位素  $^{237}\text{Np}$  是制备  $^{238}\text{Pu}$  的原料，后者已广泛地应用于空间技术、医学和微型能源等方面。

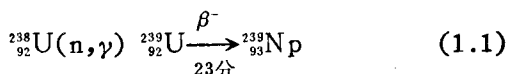
预计到1980—1990年期间，镎在世界范围内的产量将达到每年0.5—1吨<sup>[24-26]</sup>。

## 1.1 镎的发现

1940年麦克米伦 (Mc Millan)和艾贝尔森(Abelson)

发现了原子序数为 93 的第一个超铀元素<sup>[27]</sup>。但早在三十年代，在费米 (Fermi) 用慢中子照射铀的工作中，就已开始了寻找超铀元素的工作<sup>[28]</sup>。

在铀经中子辐照后生成的放射性产物中，麦克米伦注意到其中有一个半衰期为 2.3 天的放射性核素<sup>[29]</sup>，这一核素的放射性最初被西格雷 (Segrè) 误认为是某一稀土元素的放射性<sup>[30]</sup>。麦克米伦和艾贝尔森作了化学研究以后，证明这一半衰期为数天的放射性应归属于一个新的元素，它是放射性核素  $^{239}\text{U}$  的衰变产物：



利用该放射性核素的氧化还原性质，他们将其与铀和稀土元素进行分离，并确定它与当时已知的各种化学元素的性质都不相同。新发现的元素被命名为镎。麦克米伦和艾贝尔森的发现对制备和鉴定超铀元素有着决定性的作用。

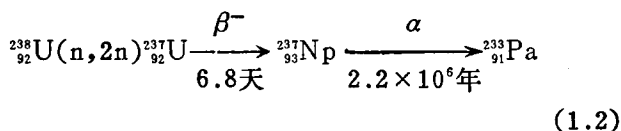
与麦克米伦和艾贝尔森同时，斯塔克 (Starke)<sup>[31, 32]</sup>，斯特拉斯曼 (Strassman) 和哈恩 (Hahn)<sup>[33]</sup>，西博格 (Seaborg) 和沃尔 (Wahl)<sup>[34]</sup> 等人也从事过  $^{239}\text{Np}$  的早期研究工作。

在研究这一元素的化学性质时，同位素  $^{239}\text{Np}$  显然是一个方便而易得到的指示剂，利用  $^{239}\text{Np}$  作为试验样品，曾取得了最早的一部分数据，这些数据为四十年代钚工厂工艺过程奠定了基础。

1942 年沃尔和西博格制得了镎的唯一长寿命同位素—— $^{237}\text{Np}$ 。目前，它是化学元素镎的代表。当以低能氘核轰击铀

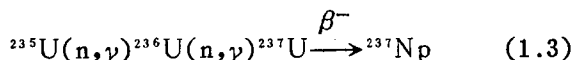
靶产生的快中子辐照铀时，日本仁科<sup>[36]</sup>等分离出了 $^{237}\text{Np}$ 的母体——同位素 $^{237}\text{U}$ 。同时麦克米伦<sup>[37]</sup>用快中子合成了同位素 $^{237}\text{U}$ ，快中子是用16MeV的氘辐照铍靶获得的。实验检验了 $^{237}\text{U}$ 的产额与快、慢中子强度之间的关系，结果表明，这一反应属快中子反应。由于 $^{237}\text{U}$ 的原始放射性活度很弱和 $^{237}\text{Np}$ 的半衰期较长，分离母体 $^{237}\text{Np}$ 的实验在当时未能获得成功。

沃尔和西博格<sup>[35]</sup>用高能中子辐照1公斤 $^{238}\text{U}$ ，得到了高放射性活度的 $^{237}\text{U}$ ，然后将铀分离，并确定了其中的 $\alpha$ 放射性属同位素 $^{237}\text{Np}$ 所有。其反应为：



通过这一反应，在反应堆的辐照铀中，积累了可称量的 $^{237}\text{Np}$ 。

分析结果表明<sup>[1,38,39]</sup>，在辐照过的天然铀中， $^{237}\text{Np}$ 的含量大约为铀含量的0.1%。除这反应外， $^{237}\text{Np}$ 还可通过反应



生成。在天然铀反应堆中，由该反应生成 $^{237}\text{Np}$ 的产额并不高。

与制备 $^{237}\text{Np}$ 的同时，通过测量0.5微克铀的 $\alpha$ 放射性活度，确定了它的半衰期为 $3 \times 10^6$ 年<sup>[35]</sup>。随着可称量铀的得到，马格纳森(Magnusson)和拉夏佩尔(La Chapelle)<sup>[39]</sup>更精确地测定了它的半衰期。他们以二氧化铀形式分离了几微

克的 $^{237}\text{Np}$ ,测定了它的半衰期为  $(2.2 \pm 0.1) \times 10^6$  年。其比放射性活度为  $1520 \pm 100$  衰变/分·微克。

1969年多库恰耶夫(Я. П. Докучаев),米哈依洛夫和沙拉拉波夫(В. И. Шаралапов)<sup>[11]</sup>用不同的 $\alpha$ 计数器测量了24个 $^{237}\text{Np}$ 样品。他们测得的比放射性活度为  $1515 \pm 2_0$  衰变/分·微克。

马格纳森和拉夏佩尔(1944年),拉特涅尔(А. П. Ратнер)和柴霍尔斯基(А. А. Чайхорский)(1950年)<sup>[11,38]</sup>以及雅可夫列夫(Г. Н. Яковлев)和什维佐夫(И. К. Швецов)(1954年)分别分离出了毫克级的 $^{237}\text{Np}$ 。在随后的几年中阿尔鲍赫(Albaugh)和汤普森(Thompson)在汉福特(Hanford),麦凯(Mc Kay)、奈恩(Nairn)和沃尔德伦(Waldron)在温茨凯尔(Windscale)<sup>[17,40]</sup>制备了克量级的 $^{237}\text{Np}$ 。

到五十年代中期,在苏联有两个研究小组——维诺格拉多夫(А. П. Виноградов),柴霍尔斯基,康德拉托夫(П. И. Кондрагов)小组和格尔曼,康德拉托夫小组——分别制得了克量级的 $^{237}\text{Np}$ 。

目前,放化工业中 $^{237}\text{Np}$ 的主要来源有:

1. 从处理核反应堆辐照过的 $^{238}\text{U}$ 以提取钚的废物中提。由于反应堆中常有足够量的快中子,故通过反应(1.2)可积累相当可观的 $^{237}\text{Np}$ 。

2. 从处理浓缩 $^{235}\text{U}$ 燃料元件的废物中提'取。这时由反应(1.3)连续获取两个中子而生成镎。

第一个反应(1.2)的俘获截面 $\sigma_c$ 为112靶恩,第二个反应(1.3)为25靶恩。在后一种情况下, $^{237}\text{Np}$ 的产额随燃

料浓缩度和元件燃耗深度的不同而在很大的范围内波动<sup>[41]</sup>。

作为副产品，总共分离了几百公斤的  $^{237}\text{Np}$ 。分离出的  $^{237}\text{Np}$  可作为核反应堆中生产同位素  $^{238}\text{Pu}$  的原料。 $^{238}\text{Pu}$  可作为同位素电池中的热源<sup>[42]</sup>。

## 1.2 自然界中的镎

寻找93号元素的工作可以追溯至本世纪二十年代。当时认为该元素应与锰相似，因此都在锰盐和软锰矿中寻找它。用伦琴射线分析铀精矿时，观察到了某些很弱的谱线，这些谱线与计算的93号元素的谱线相符。但这些结果未能得到证实。

1934年柯布利克 (Koblic) 从波希米亚沥青矿中分离出一种元素<sup>[43]</sup>，称之为 Bohemium，重量分析表明，它的原子量为240。但是诺达克 (Noddack) 所作的伦琴射线分析和化学分析表明，矿中并不存在93号元素<sup>[44]</sup>。1938—1939年赫卢贝 (Hulubei) 和柯沙 (Cauchois)<sup>[45,46]</sup> 在诸如马达加斯加的铀铈矿和巴西的独居石等放射性矿物中，发现有93号元素存在。他们建议称93号元素为 Sequanium。1941年沃尔<sup>[47]</sup> 用质谱法研究铈铁矿和钽铁矿时，发现有一新的谱线，它相应的质量数应为237。但这两次报道均未能得到证实。

在麦克米伦和艾贝尔森发现了镎以后<sup>[27]</sup>，就开始在铀和钍的矿物中寻找镎。在铀矿中找到了痕量的  $^{239}\text{Pu}$ <sup>[48-50]</sup>。由于  $^{239}\text{Pu}$  的存在，因此可以认为在铀矿中由于进行  $(n, \gamma)$  核反应，而可能存在它的母体  $^{239}\text{Np}$ 。 $^{238}\text{U}$  的自发裂变，宇宙线作用下  $^{235}\text{U}$  的裂变以及与轻元素发生的  $(\alpha, n)$  反应，都可产

生(n,γ)反应所需的中子。

1950年佩珀德 (Peppard) 等从比属刚果 (现扎伊尔共和国) 的铀矿中分离了  $^{239}\text{Pu}$ <sup>[51]</sup>, 从而第一次确定了在自然界中存在有同位素  $^{239}\text{Np}$ 。1957年斯达里克 (И. Е. Старик) 等证实了在沥青铀矿中存在有同位素  $^{239}\text{Pu}$ <sup>[52]</sup>。

表 1.1 中列举了不同研究者从铀矿中分离  $^{239}\text{Pu}$  的数据。

表 1.1 从铀矿中分离  $^{239}\text{Pu}$  的结果

| 研究者   | 日期    | 矿样重<br>克 | 矿石中铀含量<br>% | 分出的 $^{239}\text{Pu}$<br>量, 脉冲/分 | 总的产额<br>% | $^{239}\text{U}/^{238}\text{U}$<br>$\times 10^{11}$ |
|-------|-------|----------|-------------|----------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------|
| 西博格等  | 1942年 | 46       | 50          | 3.4                              | 26        | 0.77                                                |
|       |       | 5000     | —           | —                                | —         | 0.001                                               |
| 佩珀德等  | 1950年 | 2000     | 45.3        | 43.0                             | 4.3       | $1.5 \pm 0.2$                                       |
| 斯达里克等 | 1957年 | 2000     | 43.5        | 400                              | 33.3      | $2.0 \pm 0.2$                                       |

矿物中其他放射性核素 (Pa, Th, Ra, U, Po 等) 的放射性活度要比  $^{239}\text{Pu}$  的放射性活度高出六个数量级, 将钚从其中与这些放射性核素分离出来是很困难的。因此, 引入  $^{238}\text{Pu}$  为示踪原子以控制钚的分离产额。根据  $\alpha$  粒子的能量对  $^{239}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Np}$  作了鉴定。

1952年佩珀德确定了比属刚果 (现扎伊尔共和国) 的精砂中存在有  $^{237}\text{Np}$ <sup>[53]</sup>,  $^{237}\text{Np}$  与  $^{238}\text{U}$  的比值为  $1.8 \times 10^{-12} \pm 0.4$ 。

因此, 到目前为止在自然界中未能找到大量的镎和钚。

### 1.3 镎化学的特点

对镎在水溶液，非水溶液，酸性和碱性溶液中的化学性质均已作了研究。

研究镎的化学性质时，发现镎的行为有三个基本的特点：

**1. 多价性** 在所有的锕系元素中，不论在固体化合物中，或在水溶液中，镎的稳定价态的数目最多(五个)。这就使得镎的化学具有某些特殊性。正是由于这个原因，在早期的工艺过程中，镎“污染”了各种副产品，且很难将它“束缚”于某一确定的元素上。

镎价态的相对易变性可用  $5f$  电子核的结合能较低来解释。考虑到  $5f$  与  $6d$  电子的能级很近，因此参与价键的电子不仅有  $7s$  和  $6d$  电子，而且还有  $5f$  电子。这就导致镎不仅出现三价和四价，而且还有其他可能的价态。

**2. 歧化和逆歧化反应**  $IV$ ， $V$ ， $VI$  价镎的化合物都能歧化。这些反应很容易发生变动。当介质有微小的变动时（例如，改变氢离子浓度），就可使反应向这边或那边移动，从而改变过程的总的氧化还原状态。实际上，镎( $V$ )的歧化反应是经常遇到的，在低酸度时歧化反应速度并不显著，并让位于与之竞争的其他反应。但在酸度比较高时， $Np(V)$ 的歧化速度急骤地加快，以致成为一个起决定作用的反应。在这一过程中，一定价态的镎离子和酸的阴离子的络合作用也起着重要的作用。

歧化反应常数基本上由电位差

$$\Delta E_{\text{Np(V)}} = E_{\text{Np(IV)(V)}}^0 - E_{\text{Np(V)(VI)}}^0 \quad (1.3)$$

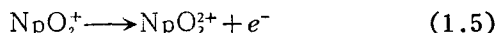
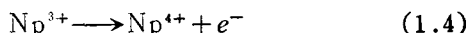
所决定, 这里  $E_{\text{Np(IV)(V)}}^0$  和  $E_{\text{Np(V)(VI)}}^0$  相应为镎离子对的克式量电位或标准电位。差值愈大, 歧化反应常数愈大。表 1.2 中列出了  $\Delta E_{\text{Np}}$  值和  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$  及  $\text{Np(VI)}$  的歧化反应常数  $K_{\text{歧}}$ 。

**表 1.2  $\Delta E_{\text{Np}}$  和  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$  (1M $\text{HClO}_4$ ) 及  $\text{Np(VI)}$  (1M $\text{NaOH}$ ) 的  $K_{\text{歧}}$**  [1, 377页, 54]

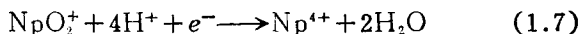
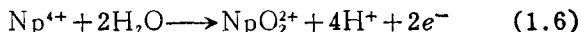
| 镎离子             | $\Delta E_{\text{Np}}$ , 伏 | $K_{\text{歧}}$        |
|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| $\text{Np(IV)}$ | -0.584                     | $1 \times 10^{-10}$   |
| $\text{Np(V)}$  | -0.398                     | $4 \times 10^{-7}$    |
| $\text{Np(VI)}$ | -0.443                     | $7.6 \times 10^{-15}$ |

### 3. 在同一时间内进行几个氧化还原过程

氧化还原反应



并不改变镎离子的结构。氧化还原动力学研究表明, 这类反应进行得很快。然而反应



则进行得很慢, 在这类反应中要求断裂  $\text{Np}-\text{O}$  键。显然, 反应(1.6)和(1.7)中镎离子的结构发生了根本的变化, 既改变了配位空间, 也改变了水化层。镎离子具有较高的离子势, 因此在转化为高价状态时, 它们很易形成牢固的  $\text{O}=\text{Np}$

=O 基团，在强碱性溶液中乃至可形成阴离子  $H_mNpO_n$ 。总之，这时常可引起竞争反应，从而使过程的机理和动力学规律明显地复杂化。

对碱性溶液中指示剂量  $^{237}Np$  的 V, VI 和 VII 价及酸性 ( $HCl, HClO_4$ ) 溶液中的 III, IV 和 V 价都作了制备和鉴定方面的研究<sup>[53a]</sup>。

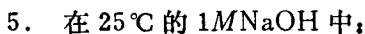
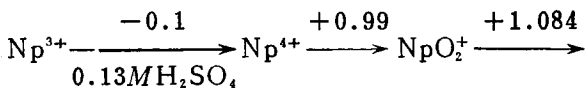
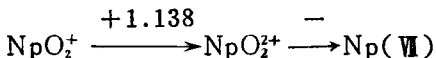
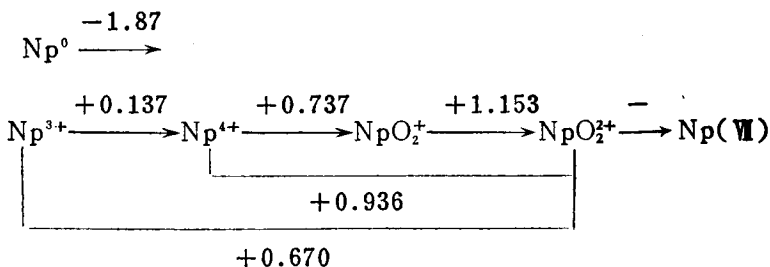
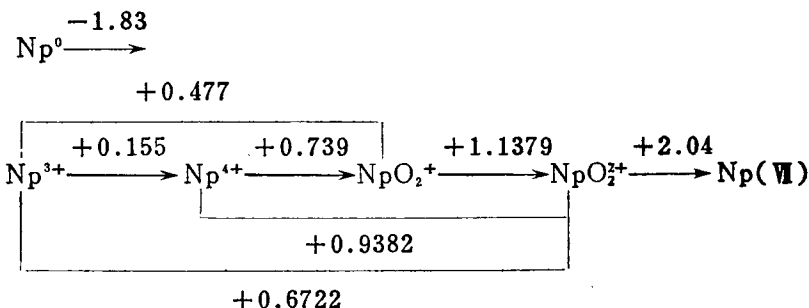
镎离子的某些热力学特性列于表1.3。

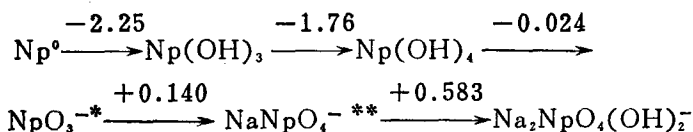
表1.3 水溶液中镎离子的  $\Delta H^\circ_{生成298}$  和  $S^\circ_{生成298}$  [1, 377页]

| 离 子                | 原子价 | 溶液颜色 | $\Delta H^\circ_{生成298}$ , 千卡/<br>克 分 子 | $S^\circ_{生成298}$ , 熵单位 |
|--------------------|-----|------|-----------------------------------------|-------------------------|
| $Np^{3+}$          | +3  | 蓝紫色  | -127                                    | -31                     |
| $Np^{4+}$          | +4  | 黄绿色  | -132.5                                  | -78                     |
| $NpO_2^+$          | +5  | 蓝绿色  | -231                                    | 12                      |
| $NpO_2^{2+}$       | +6  | 粉红色  | -208                                    | -17                     |
| $NpO_4(OH)_2^{3-}$ | +7  | 亮绿色  | —                                       | —                       |

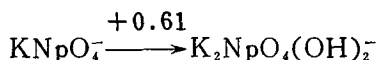
下面列举了不同介质中各种价态镎的氧化还原克式量电位 (伏) 图，以及不同价态镎在水溶液中的稳定性 (表1.4)<sup>[1, 2, 7, 1059页, 9, 1322, 185页, 54-56]</sup>。

1. 在25℃的 1M  $HClO_4$  中:





6. 在 1MKOH 中:



7. 25℃ 下在 0.2—8.0MNaOH 中离子对的标准电位:

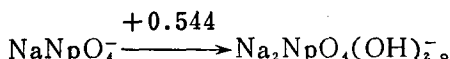


表 1.4 室温下水溶液中各种氧化态铈的稳定性

| 氧化态     | 介 质                                                                                                                                | 溶 液 中 铈 的 行 为                                                                                                                                                    |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Np(III) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>1MHCl<br>HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>                                                    | 在惰性气体中稳定; 为空气中的氧所氧化<br>不稳定; 为空气中的氧所氧化<br>很快氧化                                                                                                                    |
| Np(IV)  | 5MHCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>1MHNO <sub>3</sub><br>浓 HNO <sub>3</sub><br>浓 HCl                                         | 稳定, 可保持很长时间<br>不存在 HNO <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 时稳定<br>无 HNO <sub>2</sub> 时稳定, 以 H <sub>2</sub> [Np(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]形式<br>存在<br>很稳定, 其他价态不稳定 |
| Np(V)   | 0.5MHCl,<br>HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>≥1.5MHNO <sub>3</sub> ,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>弱有机酸 | 稳定<br>不稳定, 高酸度下歧化<br>在 pH=1—12 间很稳定                                                                                                                              |

\* 原书误为 NpO<sub>n</sub>。——译注

\*\* 原书误为 NaNpO<sub>4</sub>。——译注