

U.Np.Pu.Am

铀钚钷镅

水溶液氧化还原反应动力学

U Np

[美] T.W. 牛顿 著

4.35

能出版社

Pu Am

U、Np、Pu、Am 水溶液 氧化还原反应动力学

[美] T. W. 牛 顿 著
蒋 法 顺、胡 家 桢 译
徐 志 斌 校

原 子 能 出 版 社

TID 26506

The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions
of U, Np, Pu and Am in Aqueous Solutions

T.W.Newton 1975

Published by Technical Information Center, Office
of Public Affairs U.S.ENERGY RESEARCH AND
DEVELOPMENT ADMINISTRATION

U、Np、Pu、Am 水溶液氧化还原反应动力学

[美] T. W. 牛 顿 著

蒋 法 顺、胡 家 祯 译

徐 志 斌 校

原子能出版社出版

(北 京 2108 信 箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 6 · 字数 130 千字

1983 年 3 月第一版 · 1983 年 3 月第一次印刷

印数 001—2200 · 统一书号: 15175·429

定价: 0.76 元

内 容 简 介

铀、钍、钚、镅水溶液的氧化还原反应在锕系元素化学中占有重要地位。本书通过12个典型反应向读者介绍了反应速度方程式确定的基础性机理，这包括水溶液中的离子性质、氧化还原反应机理、速度方程式、介质效应、外域效应等。同时还讨论了氧化还原反应动力学的一些重要课题及一些可以概括的规律。这些讨论是以250篇文献为基础的，并将很有价值的240个反应的数据进行了综合对比列于表中。此外，还对自辐照效应、离子强度效应等做了详细地讨论。

本书可供从事这方面工作的科研人员、各高等院校的有关师生，以及想了解较轻的锕系元素离子的水相氧化还原反应速度的化学工作者学习参考。

前 言

从曼哈顿计划开始，各种形式的核能的研究和应用要取得进展的先决条件之一，就是了解锕系元素的化学性质。锕系元素化学问题涉及到核能领域中从铀矿的勘探到反应堆废物最终处置的每个方面。有助于解决能源危机的核能工业的发展，更增加了详细了解重元素性质的必要性。而铀、钍、钷、镅的许多化学行为取决于它们的氧化还原反应动力学。

军事应用部很高兴在能源研究发展署应急评论丛书中出版这本书。

军事应用部主任

E. 格雷夫斯少将
(Ernest Graves)

序 言

由于在不久的将来核反应堆（特别是能生产大量钚的增殖堆）的数量很可能增加，因此更多的化学家必然会更关心铀、钚以及其他锕系元素。这些元素的化学性质是复杂的，但是在核燃料后处理、废物回收或处置以及化学分析各领域中很重要。因为锕系元素化学的一个重要方面涉及这些元素在水溶液中的离子，所以本书评论了这些元素在水溶液中所存在的多种氧化态和氧化态发生变化的反应的速度。

第二次世界大战期间，在这方面所做的早期工作帮助解决了曼哈顿计划中的一些问题。当然，许多早期工作还相当不完善，但是，自那时候以来，已经对锕系元素的氧化还原反应作了精细研究，其数量一直在增加。三十年后的今天，收集和讨论所能获得的定量的数据是值得进行的。

本书不仅适合于专家，而且也适合于愿意更多地了解较轻锕系元素离子的水相氧化还原反应速度的任何化学家阅读。书内详细讨论了一些典型反应是为了说明我们怎样得到又怎样解释反应速度方程式的，也是为了使读者看到由反应速度方程式确定的基础性机理。虽然假定读者有一些化学反应动力学的知识，但还是对有关氧化还原反应动力学的某些特别重要的课题作了简要的讨论。

为了便于参考，除了这些讨论外，我在1973年秋天把所能得到的全部数据都综合在表格中。这些数据对那些需要了

解某个特殊反应（前人已经做了什么工作）的人们应当是有用的。表中所缺内容是需要开展进一步研究的领域。

由于现在有了多种类型的许多反应的数据，我们就可以期望找到一些反应模式，以帮助预言尚未测定过的反应的速度。本书讨论了某些能够概括的规律，但是读者要注意，这些反应模式还不很清楚，进行精细的预言必须谨慎。人们可能很想把这种困难（至少部分地）归咎于水，因为水不是一种无结构的溶剂，因此独特的水分子会影响反应过程的过渡态或活化络合物的细节。不过此想法在获得实验的定量证据之前，还应保持清醒的头脑。

在过去几年里，我和许多同事进行过有益的讨论，在这方面我特别感谢亨利·陶布和詹姆斯·C.沙利文。在报道、解释和删节诸方面的任何错误则由我自己负责，并且欢迎来信指正。我同样感谢美国能源研究发展署公务办公室所属的技术情报中心的迪伊·贾雷德对本书初稿所做的认真仔细的编辑工作。

谨以本书献给威廉·C. 布雷，他做了那么多教学和研究工作，从而为氧化还原动力学的研究奠定了基础。

加利福尼亚大学洛杉矶莫斯科学实验室
T. W. 牛 顿

目 录

第一章 引言.....	(1)
第二章 基础原理.....	(3)
第一节 水溶液中离子的性质.....	(3)
第二节 水溶液中氧化还原反应的机理.....	(9)
第三节 速度方程式.....	(10)
第四节 介质效应.....	(14)
第五节 外域反应.....	(16)
第六节 扩散控制反应.....	(17)
第三章 一些典型反应的动力学.....	(18)
第一节 Pu(IV)-V(III)反应.....	(19)
第二节 U(IV)-Fe(III) 反应.....	(22)
第三节 Np(V)-Co(III) 反应.....	(26)
第四节 Np(V)-V(III) 反应.....	(30)
第五节 V(II)-U(VI) 反应.....	(32)
第六节 Np(VII)-Hg(I) ₂ 反应.....	(33)
第七节 Np(VI)-H ₂ O ₂ 反应.....	(37)
第八节 U(IV)-Pu(VI)反应.....	(40)
第九节 Pu(VI)-Fe(II)反应.....	(43)
第十节 Cr(II)-Np(V) 反应.....	(47)
第十一节 U(IV)-Cl(III) 反应.....	(51)
第十二节 U(IV)-Cr(VI) 反应.....	(54)
第四章 铀、镭、钚各种离子间的反应.....	(59)
第五章 钚溶液中的自辐照效应.....	(72)

第六章 各种镅离子的反应·····	(76)
第一节 辐射分解效应·····	(77)
第二节 反应速度·····	(79)
第三节 $\text{Am(V)}-\text{H}_2\text{O}_2$ 反应·····	(79)
第四节 $\text{Am(VI)}-\text{H}_2\text{O}_2$ 反应·····	(80)
第五节 过硫酸盐对 Am(III) 和 Am(V) 的氧化·····	(81)
第六节 Am(V) 的歧化反应·····	(84)
第七节 Am(VI) 和 Np(V) 之间的反应·····	(88)
第七章 离子强度效应·····	(89)
第八章 总过程和活化过程的热力学函数·····	(93)
第九章 经验规律·····	(116)
第一节 氢离子的影响·····	(116)
第二节 活化熵·····	(119)
第三节 活化络合物的熵·····	(122)
第四节 活化热·····	(124)
第五节 活化自由能·····	(126)
第十章 反应速度一览表·····	(128)
参考文献·····	(170)

第一章 引言

在今后几年里，核反应堆的应用将要增加，更多的化学家将参与分析、核燃料后处理、废物处置等工作。本书的目的是对这方面工作的重要领域之一作一全面综述，以提供给这些化学家。锕系元素——铀、镎、钚和镅在水溶液中的离子具有五个氧化态之多，氧化电位又在很大范围内变化，因此氧化还原反应成为这些元素化学性质的一个很重要部分。设计各种化学分离流程和建立分析程序，都需要有关这些反应速度的知识。

这些元素离子的同一氧化态只是在屏蔽得相当好的 f 电子的数目上有差别，这有助于理解这些反应的动力学。在离子半径方面锕系收缩效应较小，从铀到钚+3价和+4价离子半径的收缩大约只有 3%。所以这四个元素的相应离子的类似性，足以使它们的反应引起化学动力学家们的特别重视，他们正在探索影响氧化还原反应速度的各种因素。

在一些书里，例如在卡茨(Katz)和西博格(Seaborg)的书^[1]中讨论了发现及制取镎、钚、镅的历史。在这些书里也概述了氧化还原反应方面的早期工作。目前已经有了多得多的动力学数据，这些数据几乎都被收集在本书第十章的表中，其中一些数据还仅仅是定性的或半定量的，但是至少对 79 个反应做了包括温度系数在内的全面仔细的研究。这些结果以相应的净活化过程的 ΔG^* 、 ΔH^* 和 ΔS^* 的数值形式列

于表8.1。

本书不打算详细地研究每一个反应，而是大体上按照反应的复杂性程度讨论某些典型的例子。作者发现了数据中间的某些有意义的经验关系，第九章就是论述这方面内容的。

在讨论反应动力学之前，在第二章中我们首先考察水溶液中离子的性质，并简述适用于水溶液中氧化还原动力学及机理方面的某些总的原理。

本书使用正在科学文献中普遍采用的新的国际单位制。因而能量用焦耳(J)或千焦耳(kJ)为单位，这由用哪个单位更合适而定。但是，如果引证的原始文献中用卡或千卡为单位，则在书中提供这种数据时加上圆括号。浓度以室温下千摩/米³为单位，并采用通用符号M。温度以摄氏温标给出。最好是以秒为时间单位，不过引用某些精确性较差的工作时，仍可保留原来用的时间单位。

第二章 基础原理

第一节 水溶液中离子的性质

人们通常都同意下列观点，本书所研究的四个元素的相应氧化态只是 f 电子的数目上有差别，而且认为 +3, +4, +5 和 +6 价氧化态的化学式分别是 An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ 和 $AnO_2^{2+[1]}$ 。最近发现的 +7 价氧化态的化学式怎样（特别在酸性溶液里）还不清楚。对前面四种氧化态的氧化电位及其温度系数作了测定或估算。在 1M HClO₄ 溶液中所 得的 E° 、 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 值汇集在表 2.1 中。当 An^{3+} 的水合阳离子氧化到 An^{4+} 的水合阳离子时，各种元素的热力学函数的变化，除了 ΔS 十分相近外，其他都有较大的差别。 ΔS 值相近表明在这些反应中四个元素的结构变化很相似。

当四个元素的离子从 +5 价氧化到 +6 价时，电位改变很接近，而且 ΔS 值也几乎相同。从 +4 价氧化到 +5 价较为复杂，因为从较简单 An^{4+} 的水合阳离子生成了含氧阳离子（即 AnO_2^+ 离子）。在这种反应里，铀和钍的 ΔS 值十分相似，但镎的 ΔS 值要比它们大约正 42 焦/摩·开。这可能意味着结构上的不同。不过我们应当注意，由于所讨论的反应进行得很慢，因此测定 ΔS 值也就较困难，大多数差异很可能是由实验误差造成的。

表 2.1 氯化反应的热力学函数^①

元素	E°, 伏	ΔG , 千焦/摩 (千卡/摩)	ΔH , 千焦/摩 (千卡/摩)	ΔS , 焦/摩·开 (卡/摩·度)
$An^{3+} + H^+ = An^{4+} + 1/2 H_2$				
U	0.631 ^②	-60.9 (-14.55)	-99.2 (-23.7 ^③)	-128 (-30.5 ^④)
Np	-0.155 ^⑤	15.0 (3.58 ^⑤)	-23.8 (-5.7 $\pm$ 0.2 ^⑤)	-131 (-31.2 $\pm$ 0.8 ^⑤)
Pu	-0.9819 ^⑥	94.7 (22.64)	57.0 (13.63 ^⑦)	-126 (-30.2 ^⑦)
Am	-2.34 $\pm$ 0.1 ^{⑧⑨}	-226 (54 $\pm$ 2.3 ^⑩)	187 (44.8 $\pm$ 2.3 ^⑩)	-128 (-30.7 $\pm$ 0.5 ^⑩)
$An^{4+} + 2H_2O = AnO_2^+ + 3H^+ + 1/2 H_2$				
U	-0.605 ^⑩	58.4 (13.95 ^⑩)	125.5 (30.0 ^⑩)	226 (54 $\pm$ 1 ^⑩)
Np	-0.739	71.3 (17.04 ^⑩)	149 (35.6 $\pm$ 0.3 ^⑩)	261 (62.3 $\pm$ 0.1 ^⑩)
Pu	-1.1702 ^⑩	112.9 (26.98)	178 (42.5 $\pm$ 0.6 ^⑩)	218 (52 $\pm$ 2 ^⑩)
Am	-1.31 $\pm$ 0.2 ^⑩	130 (31 $\pm$ 4 ^⑩)	198 (47.3 $\pm$ 2.5 ^⑩)	230 (55 $\pm$ 3 ^⑩)
$AnO_2^+ + H^+ = AnO_2^{2+} + 1/2 H_2$				
U	-0.063 ^⑩	6.1 (1.45)	12.1 (2.9)	20 (4.8 $\pm$ 1 ^⑩)
Np	-1.1373 ^⑩	109.7 (26.23 ^⑩)	118 (28.1 $\pm$ 0.2 ^⑩)	27 (6.4 $\pm$ 0.6 ^⑩)
Pu	-0.9164 ^⑩	88.4 (21.13 ^⑩)	92 (22.09 ^⑩)	13 (3.2 $\pm$ 2 ^⑩)
Am	-1.53 $\pm$ 0.05 ^{⑩⑪⑫}	148 (35.4 $\pm$ 1.2 ^⑩)	154 (36.9 $\pm$ 1 ^⑩)	21 (5 $\pm$ 1 ^⑩)

① 在 25℃ 和 1M HClO₄ 条件下的热力学函数。

② 文献[2]。

③ 引自文献[3]中 B. J. Fontana 的数据。

④ 文献[3]。

⑤ 文献[4]。

- ⑧ 文献[5]。
 ⑨ 文献[6]。
 ⑩ 文献[7]。根据 10M H_3PO_4 中的测定值外推到 1M HClO_4 中获得的值。
 ⑪ 以前的估算值为 -2.44 ± 0.2 伏^[8]，那时假定 Am^{3+} 能定量氧化水^[9]。
 ⑫ 本数据从其他反应的数值计算而来，应用了如下公式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE^\circ$$

 ⑬ 根据铀、钍、钷相应反应的数据推断的。
 ⑭ 若依据 U(V) 的歧化反应数据(参看文献[10])，则本数据宜为 -0.573 伏。
 ⑮ 将 $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2$ (文献[3])反应的数值和 $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ = \text{UO}_2^+ + 1/2\text{H}_2$ 反应的数值联立即可得到本值。
 ⑯ 由 $\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}^+ + 3/2\text{H}_2$ 反应的 ΔS 值(文献[6])以及 $\text{Pu}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Pu}^{4+} + 1/2\text{H}_2$ 和 $\text{PuO}_2^+ + \text{H}^+ = \text{PuO}_2^{2+} + 1/2\text{H}_2$ 两个反应的 ΔS 值得出。
 ⑰ 从 $\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AmO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{H}_2$ 的 ΔH 值 92.1 ± 1.0 千卡/摩(文献[11])和前述 $\text{Am}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Am}^{4+} + 1/2\text{H}_2$ 的 ΔH 值计算而来。
 ⑱ 把 $\text{Np}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} = \text{Np}^{4+} + \text{UO}_2^+$ (文献[12])和 $\text{Np}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Np}^{4+} + 1/2\text{H}_2$ 两个反应的 ΔS 值联立即可求得此值。
 ⑲ 根据文献[5]的数据与温度的关系经过重新计算而得。
 ⑳ 与文献[13]给出的 -1.60 伏相一致。
 ㉑ 由㉑条注释的 ΔH 值 92.1 千卡/摩和 $\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AmO}_2^+ + \text{H}^+ + 3/2\text{H}_2$ 反应的 ΔH 值 129.0 ± 0.3 千卡/摩(文献[11])求得。

Np(VII) 和 Pu(VII) 是很强的氧化剂。还未获得这两种氧化态离子在酸性溶液中的定量热力学数据。与早期报道相反，至今还未证明水溶液中有 Am(VII) 存在^[14]。

根据合适的结晶固体的溶解热、熵、溶解度以及所生成的溶液中盐的活度确定了水溶液中各种离子的标准熵。只对三种锕系元素的离子进行过这种测量。这种测量以卡/摩·度为单位时，结果为 $S_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ = -17 \pm 5$ ^[15]， $S_{\text{NpO}_2^{2+}}^\circ = -20 \pm 2$ ^[16]

和 $S_{\text{Pu}^{3+}}^\circ = -44.6(\pm 2)^{[17]}$ 。应用 $\text{NpO}_2^+ - \text{NpO}_2^{2+}$ 离子对的热函和自由能数值和对质量和磁简并度的效应作校正后, 便可以从上述三个数据估计其他锕系离子的标准熵^[16, 17]。这些估算值列于表 2.2。

表 2.2 锕系离子的标准熵^①

元素	An^{3+}	An^{4+}	AnO_2^+	AnO_2^{2+}
U	-176 (-42.1 ^②)	-392 (-93.7 ^③)	-29 (-7 ^④)	-94 (-22.5 ^④ ± 1.1 ^⑤)
Np	-181 (-43.3 ^②)	-400 (-95.6 ^③)	-26 (-6.2 ^④)	-84 (-20 ± 2 ^④ , ^⑥)
Pu	-187 (-44.6 ^② , ^⑥)	-401 (-95.9 ^③)	-24 (-5.8 ^④)	-80 (-19.2 ^④)
Am	-204 (-48.7 ^②)		-24 (-5.7 ^④)	-79 (-18.8 ^④)

① 假定在 25℃ 下 $S_{\text{H}^+}^\circ = 0.0$ 时获得的标准熵, 单位为焦/摩·开, 括号内的数据以卡/摩·度为单位。

② 引自文献[17]。

③ 从表 2.1 的数据估算出来的, 并对离子强度效应作了校正。

④ 引自文献[16]。

⑤ 误差来自估算磁作用的方法的不精确性。

⑥ 实验值。

上述标准熵适用于离子强度等于零的溶液, 但是为了与其他数据 (例如表 2.1 的数据) 一起应用, 很值得把这种 $\mu = 0$ 时的标准熵外推到 $\mu = 1\text{M}$ 。在离子强度从 0 到 1 的过程中, 离子熵的改变与离子电荷有关, 根据 $\mu = 1.0\text{M}$ 时, $S_{\text{H}^+}^\circ = 0.0$, 我们估算* AnO_2^+ , AnO_2^{2+} , An^{3+} 和 An^{4+} 的

* 根据德拜-休格耳方程的广义形式 $\log K = \log K^\circ + [(A\Delta Z^2\mu^{1/2})/(1 + B\hat{a}\mu^{1/2})] + C\mu$ 对温度的导数估算了这些数值。获得的数值在一定程度上与 $\hat{a}$ 和 C 的选择有关, 不过事实上采用 $\hat{a} = 0.75$ 毫微米, $C = 0$ 和采用 $\hat{a} = 0.9$ 毫微米, $C = 0.1$ 得到了同样的值。

子在 $\mu = 1.0M$ 时的标准熵，其值分别为正 0、8、23 和 46 焦/摩·开。

应用这些修正值和表 2.1 中的 ΔS 值得到了表 2.2 中 An^{4+} 离子标准熵的估算值。用同样方法求出各种 AnO_2^{2+} 离子标准熵的值： $S_{UO_2^{2+}}^\circ = -99$ 焦/摩·开， $S_{NpO_2^{2+}}^\circ = -66$ 焦/摩·开 和 $S_{PuO_2^{2+}}^\circ = -123$ 焦/摩·开。除了 UO_2^{2+} 外，这些值和表 2.2 的值不太一致，因此说明在这些锕系离子的热力学方面还需要进一步做工作。

锕系离子具有相当尖锐的特征吸收光带，常用这种吸收带来观察它们的反应。部分特征吸收光带的近似位置（即波长）和吸收系数列在表 2.3。光谱的详细资料可以从原始文献中找到。

表 2.3 在酸性水溶液中若干锕系离子的重要吸收光带的吸收系数 (ϵ) 和 波长(λ)

$An(III)$		$An(IV)$		$An(V)$	$An(VI)$	$An(VI)$
ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①
158.0	350 ^②	5.9	648 ^③	④	0.76	414 ^⑤
17.1	526 ^⑥					
22.2	890 ^⑥					
22.6	910 ^⑥					

续表

An(Ⅲ)		An(Ⅳ)		An(V)		An(Ⅶ)		An(Ⅷ)	
ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米	ϵ , 米 ² /摩 ^①	λ 毫微米
Np									
229.5	233 ^⑤	12.7	723 ^⑦	2.3	617 ^⑦	4.5	1223 ^⑦	46.7	360 ^⑧
159.3	267 ^⑤	16.2	960 ^⑦	39.5	980 ^⑦			43.1	420 ^⑧
4.0	580 ^⑦								
4.4	786 ^⑦								
Pu									
150.0	244 ^⑩	5.65	470 ^⑩	41.0	274 ^⑩	1.35	504 ^⑩		
3.8	562 ^⑩	3.5	654 ^⑩	1.9	570 ^⑩	55.0	830 ^⑩		
3.7	600 ^⑩			2.2	1131 ^⑩				
Am									
30.0	228 ^⑩			4.4	514 ^⑩	3.0	663 ^⑩		
40.0	503 ^⑩			5.9	718 ^⑩	8.3	996 ^⑩		
6.5	812 ^⑩								

- ① 以米²/摩为单位和以(摩)⁻¹ (毫米)⁻¹为单位是一样的。
 ② 文献[18]。
 ③ 文献[19]。
 ④ U(Ⅶ)存在时, 737毫微米处有一个吸收带 (文献[20])。
 ⑤ 文献[21]。
 ⑥ 文献[22]。
 ⑦ 文献[23]。
 ⑧ 文献[24]。
 ⑨ 文献[25]。
 ⑩ 文献[26]。

从本书研究的目的而言, 铜系离子和其他物质 (通常是阴离子) 的络合作用是重要的, 因为形成络合物以后的反应