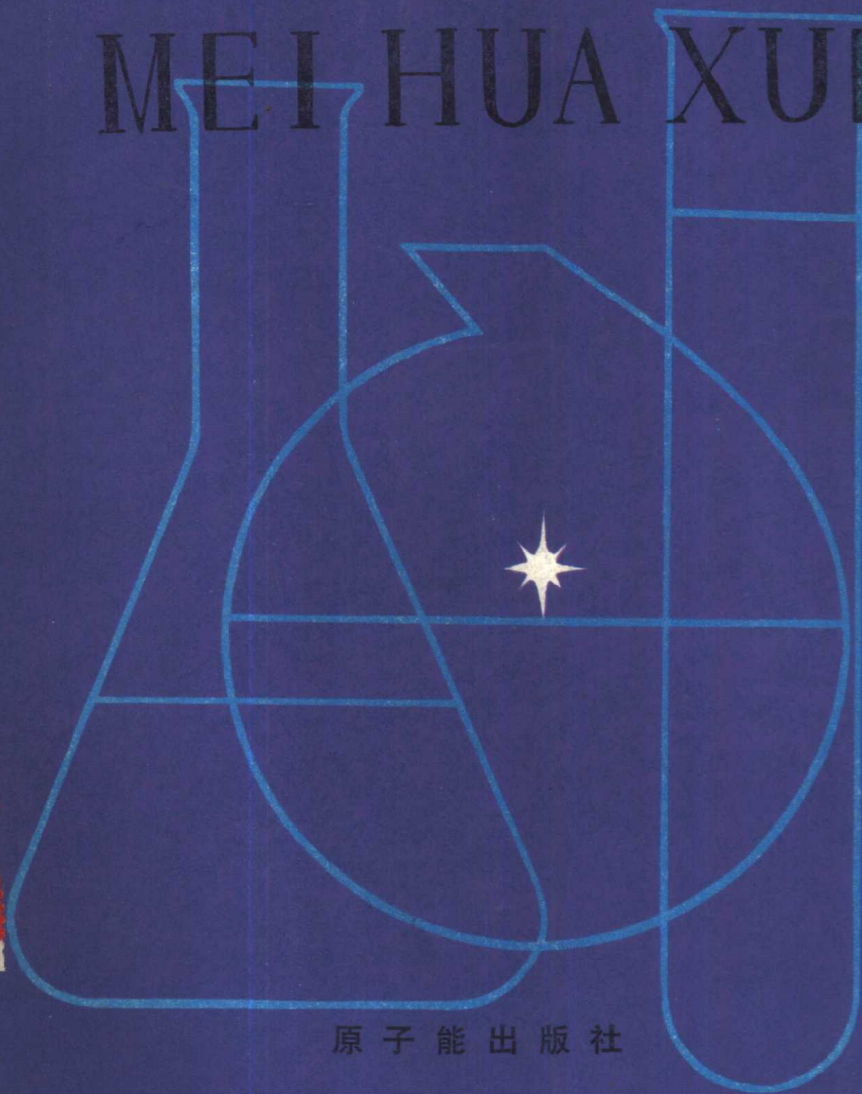


镅 化 学

MEI HUA XUE



.35

原子能出版社

鍮 化 学

[美]W. W. 舒尔茨 著

唐任寰 高宏成 译

王祥云 校

原子能出版社

The Chemistry of Americium

Wallace W. Schulz

TID-26971

1976

锔 化 学

〔美〕W. W. 舒尔茨 著

唐任寰 高宏成 译

王祥云校

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 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张12·字数316千字

1981年6月北京第一版·1981年6月北京第一次印刷

印数001—1800·统一书号: 15175·212

定价: 1.80元

内 容 简 介

本书是一本论述 95 号元素镱的专著，着重介绍镱的基本化学性质和分离方法。全书共分五章，比较详尽地介绍了镱的原子和核性质、水溶液化学、金属、合金和化合物，对镱的生产和用途、以及回收、分离和纯化方法也作了全面论述。

本书可供从事化学基础研究、锕系元素研究、核燃料后处理、放射性三废处理和超铀元素生产的专业人员和大专院校有关专业师生参考。

目 录

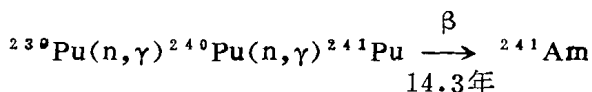
第一章 原子和核性质	1
一、镅的发现	1
二、同位素和核性质	1
三、原子性质	8
四、有关文献	15
参考文献	18
第二章 生产与用途	30
一、引言	30
二、照射 ^{239}Pu 生成 ^{241}Am	30
三、照射 ^{242}Pu 生成 ^{243}Am	31
四、用动力堆生产 ^{241}Am 和 ^{243}Am	35
五、 ^{241}Am 的应用	36
六、 ^{243}Am 的应用	40
参考文献	43
第三章 水溶液化学	63
一、氧化态	63
二、热力学数值	72
三、电极电位	73
四、自还原效应	76
五、歧化反应	79
六、氧化还原反应的动力学	83
七、溶液的吸光光谱	91
八、镅离子的络合物	105
参考文献	137
第四章 金属、合金和化合物	167
一、金属	167
二、合金及金属间化合物	172
三、化合物	177
参考文献	226

第五章 回收、分离和纯化.....	250
一、引言	250
二、高温化学法.....	250
三、沉淀法.....	255
四、溶剂萃取法.....	262
五、离子交换法.....	304
六、萃取色层法.....	333
七、其它分离技术.....	336
参考文献.....	338

第一章 原子和核性质

一、镅的发现

95号元素镅是铀后面第三个元素，它实际上是继钍之后第四个被发现的超铀元素。第二次世界大战期间，在美国芝加哥大学冶金实验室工作的西博格(Seaborg)、吉奥索(Ghiorso)、詹姆斯(James)和摩根(Morgan)于1944年底和1945年初证明由下列反应生成 ^{241}Am ：



关于 ^{241}Am 的发现和证明的历史情况，包括在无线电广播节目中第一次(1945年11月11日)宣布它的发现，已由西博格等人详述过^[1-8]。由于相应的稀土元素镱(Europium)是根据欧洲(Europe)这个词来命名的，与此类似，在1946年，95号元素就按照美洲(Americas)这个词命名为镅(Americium)。镅发现之后不到一年，坎宁安(Cunningham)^[9, 10]就分离出纯的 $\text{Am}(\text{OH})_3$ 化合物，并第一次测量了镅溶液的吸收光谱。

最长寿命的镅同位素 ^{243}Am ($t_{1/2} = 7400$ 年)是1950年由西博格、吉奥索和斯特里特(Street)^[11]证明的，它是 ^{241}Am 经过两次连续的中子俘获而生成的。目前，从质量数232到247的镅同位素已经全部知道，至少已进行了试探性的证明。

二、同位素和核性质

有关现在已知的所有镅同位素的合成和放射性衰变的主要材料汇集于表1.1(其中长寿命的 ^{241}Am 和 ^{243}Am 的各种衰变类型

表1.1 钷的同位素及其性质

质量数 ¹⁾	半衰期 ²⁾	衰变类型 ³⁾	主要辐射的能量, 兆电子伏	主要合成反应	参考文献
232	1.4分	SF 同质异能素		$^{232}\text{Th}(^{10}\text{B}, 8n)$	[13-15]
234	3.3±0.1分	α	α : 6.46	$^{232}\text{Th}(^{10}\text{B}, 6n)$	[13, 15]
235m ⁴⁾				$^{237}\text{Np}(^4\text{He}, 6n)$	[16]
236m ⁴⁾				$^{237}\text{Np}(^4\text{He}, 5n)$	[16]
237	75分	EC 99+%, α 0.005%	α : 6.02	$^{239}\text{Pu}(d, 4n)$	[17-19]
237m	5 毫秒	SF 同质异能素		$^{239}\text{Pu}(p, 2n)$	[20]
238	1.86小时	EC: α 10-4%	γ : 0.36, 0.58, 0.95, 0.98, 1.35, 其它	$^{237}\text{Np}(\alpha, 3n)$ $^{239}\text{Pu}(d, 3n)$	[21-24]
238m	60 毫秒	SF 同质异能素		$^{239}\text{Pu}(p, 2n)$	[25]
239	12.1小时	EC	γ : 0.225, 0.275, 其它	$^{239}\text{Pu}(d, 2n)$	[17, 21, 23]
239m	160 毫微秒	α 0.003-0.005% SF 同质异能素		$^{237}\text{Np}(\alpha, 2n)$ $^{240}\text{Pu}(p, 2n)$	[25-27] [28]
240	51.0小时	EC α $1.9 \times 10^{-4}\%$	γ : 0.90(23%) 1.00(77%) 1.40(<10%)	$^{239}\text{Np}(d, 2n)$ $^{239}\text{Pu}(d, n)$ $^{239}\text{Pu}(\alpha, p2n)$ $^{237}\text{Np}(\alpha, n)$	[11, 21, 26] [29, 30]
240m	0.90 毫秒	SF 同质异能素		$^{240}\text{Pu}(d, 2n)$ $^{241}\text{Pu}(p, 2n)$	[31]

241	432.9年	α	α : 5.49(85%); 5.44(13%) γ : 0.060(36%) 其它: 见图1.1	$^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{241}\text{Am}$	[26, 32-38]
241m ^s	1.5微秒	SF 同质异能素		$^{241}\text{Pu}(d, 2n)$	[28]
242	16.01小时	β^- (82.8-84%) EC(17.2-16%)	β^- : 0.67(最大) γ : Pu X射线 e^- : 0.021, 0.0037 e^- : 0.028, 0.044 α : 5.21	$^{242}\text{Pu}(p, 2n)$ $^{241}\text{Am}(n, \gamma)$	[30, 39-44]
242m1 ^s	152年	1 T 99+% α 0.48%		$^{241}\text{Am}(n, \gamma)$	[11, 26, 42, 45]
242m2	14.0毫秒	SF 同质异能素		$^{243}\text{Am}(n, 2n)$ $^{241}\text{Am}(d, p)$ $^{241}\text{Am}(n, \gamma)$ $^{238}\text{U}(^{11}\text{B}, \alpha 3n)$	[46-56]
243 ^s	7400年	α	α : 5.28(87%), 5.23(11.5%) γ : 0.044(5%); 0.075(61%) 其它: 见图1.2	$^{243}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{243}\text{Am}$ $^{242}\text{Am}(n, \gamma)$	[11, 30, 33] [57, 58]
243m	6.5微秒	SF 同质异能素		$^{243}\text{Am}(d, pn)$	[20]
244	10.1小时	β^-	β^- : 0.387(最大) γ : 0.746(66%); 0.900(28%) β^- : 1.50(最大)(80%), 其它 γ : 0.0429, 其它	$^{243}\text{Am}(n, \gamma)$	[58, 59]
244m1	26分	β^- (99+%) EC(0.039%)		$^{243}\text{Am}(n, \gamma)$	[11, 59-61]

(续)

质量数 ¹⁾	半衰期 ²⁾	衰变类型 ³⁾	主要辐射的能量, 电子伏	主要合成反应	参考文献
244m2 245	0.9毫秒 2.04小时	SF 同质异能素 β^-	β^- : 0.91(最大), 其它 γ : (^{245}Cm), 多种	$^{243}\text{Am}(\text{d}, \text{p})$ β^- $^{245}\text{Pu} \longrightarrow ^{245}\text{Am}$	[47, 49, 50] [30, 50, 62] [63-66] [67]
245m 246	640 $\pm$ 60毫秒 25.0分	SF 同质异能素 β^-	β^- : 2.10(最大)(7%), 其它 γ : (^{246}Cm), 多种	$^{244}\text{Pu}(\alpha, \text{p}2\text{n})$	[30, 65, 68] [58, 69, 70]
246m1 247	39分 75 $\pm$ 10微秒 22分	β^- SF 同质异能素 β^-	β^- : 1.12(53%), 1.25(13%) 1.80(14%), 2.0(20%) γ : (^{246}Cm), 多种 γ : (^{247}Cm), 0.226, 0.285	β^- β^- $^{246}\text{Pu} \longrightarrow ^{246}\text{Am}$ $^{244}\text{Pu}(\alpha, \text{d})$ $^{244}\text{Pu}(\alpha, \text{p})$ $^{244}\text{Pu}(\alpha, \text{pn})$ $^{244}\text{Pu}(\alpha, \text{p})$	[67] [58, 69, 70] [67] [58, 69, 70]

1) 精确的原子质量列于表1.2; 比放射性见文献[12]。

2) 公认的数据列在“Nuclear Data Sheets”中。

3) EC, 电子俘获; α , α 衰变; SF, 自发裂变; β^- , 负 β 衰变; e^- , 内转换电子。

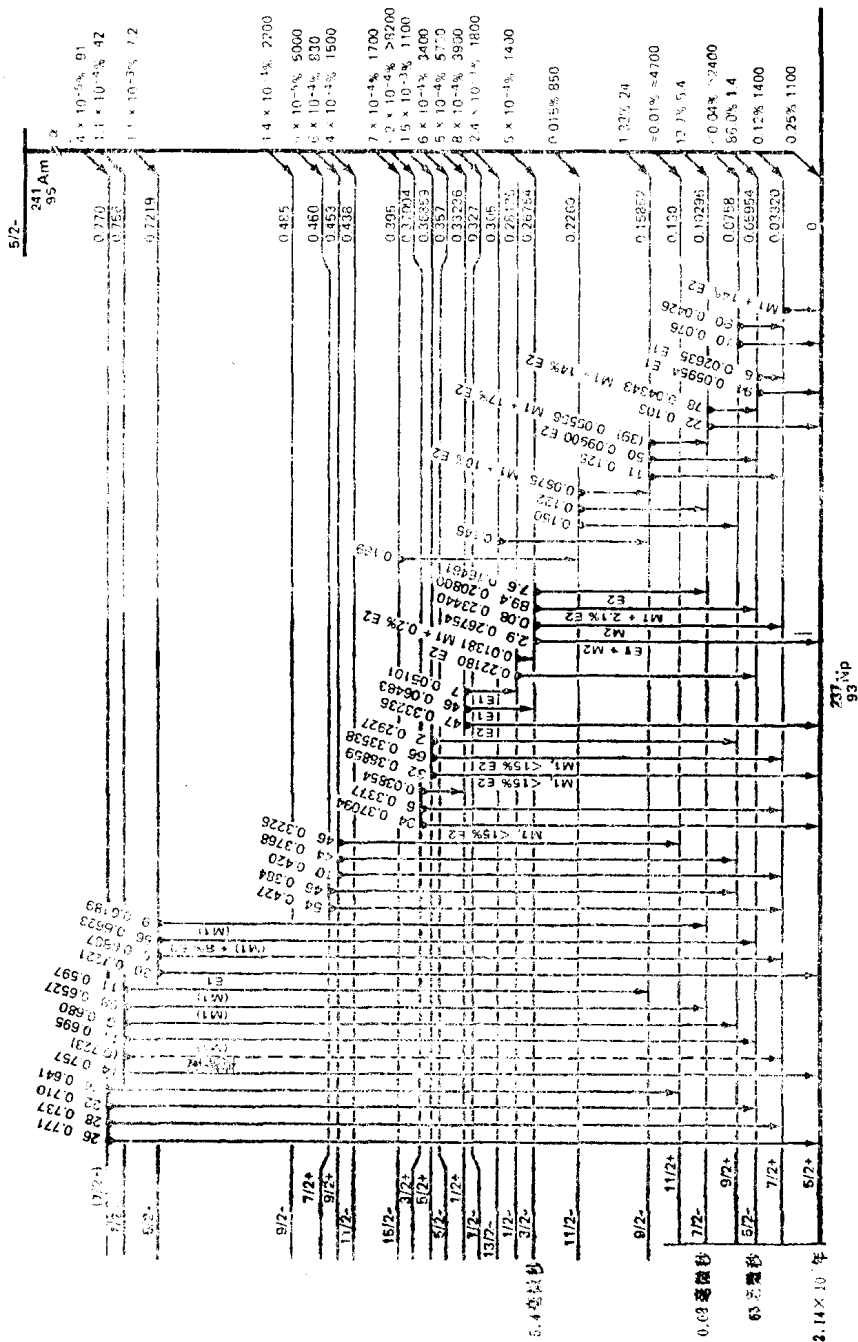
4) 仅仅是试探性验证。

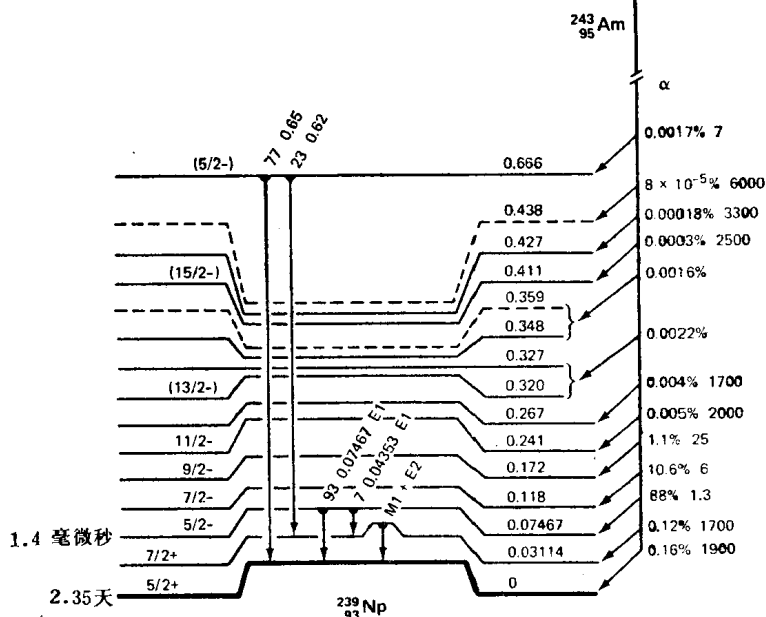
5) 自旋: ^{241}Am , $5/2^{[71]}$; $^{242\text{m}1}\text{Am}$, $1^{[71]}$; ^{243}Am , $5/2^{[71]}$;

$T_{1/2}$ [SF]: ^{241}Am , 1.15×10^{14} 年^[72]; $^{242\text{m}1}\text{Am}$, 9.50×10^{11} 年^[73]; ^{243}Am , 2.00×10^{14} 年^[74];

电四极矩 $q(10^{-24}$ 厘米²): ^{241}Am , $+4.9^{[75]}$; ^{243}Am , $+4.9^{[78]}$;

核偶极矩(核磁子): ^{241}Am , $+1.58^{[75, 79]}$; $^{242\text{m}1}\text{Am}$, $+0.381^{[79]}$; ^{243}Am , $+1.4^{[80]}$ 。



图1.2 ^{243}Am 衰变图 [82]

和相应的能量示于图 1.1 和 1.2) 中。表 1.1 是按照海德 (Hyde) ^[81] 最近制作的表而改编的。海德的文章 ^[81] 以及文献 [30, 82, 83] 都对各种镅同位素的核性质进行了详尽的论述。马盖伯格伯 (Mughabghab) 等 ^[84] 最近 (1973 年) 把 ^{241}Am , ^{242}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am , ^{244}Am 和 $^{243\text{m}}\text{Am}$ 的热中子反应截面和共振性质列成表, 豪尔顿 (Howerton) ^[85] 早在 1959 年就曾将有关 ^{241}Am 的截面材料列成表。韦普斯特拉 (Wapstra) 等 ^[86] 把质量数 234 到 248 的各种镅同位素的核质量和能量列成表, 这些数据列于表 1.2。维奥拉 (Viola) 和西博格在 1966 年也编辑过这些材料 ^[87]。

表1.2 铯同位素的核性质^[86]

A	Z	N	原子质量, u	过剩质量, keV ¹⁾	结 合 能, keV ²⁾	β 衰变能, keV ³⁾
234	95	139	234.04770	44430	1770010	-4060
235	95	140	235.04796	44670	1777840	
236	95	141	236.04942	46030	1784550	-1950
237	95	142	237.05008	46650	1792010	-2530
238	95	143	238.05205	48490	1798240	-930
239	95	144	239.053039	49406	1805394	-1700
240	95	145	240.05533	51540	1811330	-180
241	95	146	241.056844	52951	1817992	-772
242	95	147	242.059575	55494	1823520	667
243	95	148	243.061394	57189	1829897	-7.1
244	95	149	244.064302	59898	1835260	1429
245	95	150	245.066475	61922	1841307	901.6
246	95	151	246.06972	64940	1846360	2300
247	95	152	247.07209	67160	1852220	1600
248	95	153	248.07570	70520	1856930	3100

1) M (单位为 u) - A .2) 总结合能 $[ZM(^1H) + NM(^1n) - M(A, Z)]$.3) $M(A, Z) - M(A, Z+1)$.

三、原子性质

1. 电子组态

根据光谱和原子束的实验结果确定的, 现在得到普遍承认的气态镅中性原子和阳离子的电子组态^[88-90]列于表1.3。镅是锕系元素中的第六个成员, 它的电子组态在基态和电离状态都完全类似于它的对应元素铈(锕系元素中的第六个成员)。在1944年, 西博格^[8, 92]已经注意到95和96号元素可能属于锕系元素, 这个认识直接导致鉴定出 ^{242}Cm 和 ^{241}Am 。

表1.3 中性和带电镅原子的外层电子组态

电离状态	电子组态 ¹⁾	谱项符号
0	$5f^7 7s^2$	$^8S_{7/2}$
1^+	$5f^7 7s$	9S_4
2^+	$5f^7$	$^8S_{7/2}$
3^+	$5f^6$	7F_6
4^+	$5f^5$	$^6H_{5/2}$
5^+	$5f^4$	5I_4

1) 均以氦的电子组态作核心。

2. 原子和离子半径

扎卡赖亚森(Zachariasen)^[93]首先计算了各种氧化态镅的金属、共价晶体和离子半径。虽然过了二十年, 但他的数值(表1.4)仍被引用^[68]。镅金属的半径(配位数为12)是 $1.73 \text{ \AA}$ ^[94, 95]。彼德森(Peterson)和坎宁安在研究镅化合物时, 计算了若干三价锕系元素在各种化合物中的离子半径。他们的结果是: Am^{3+} 在 AmF_3 中的半径是 $0.962 \text{ \AA}$ ^[96], 在 AmCl_3 中是 $1.006 \text{ \AA}$ ^[97], 在 Am_2O_3 中是 $0.985 \text{ \AA}$ ^[98]。伯恩斯(Burns)和彼德森^[99]根据 AmCl_3 精密晶体结构, 计算了在 AmCl_3 中 Am^{3+} 的离子半径(配位数为6)是 $0.984 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 。

表1.4 镧原子和离子的计算半径*

氧化态	半 径, Å		
	金属 ^{1), 2)}	离 子	共价晶体
+3	1.84	0.99	—
+4	1.69	0.89	1.57
+5	1.58	0.86	1.47
+6	1.50	0.80	1.39

* 引自 W. H. Zachariasen, Crystal Chemistry of the 5f Elements, in
《The Actinide Elements》, G. T. Seaborg and J. J. Katz (Eds.),
p. 776, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1954.

1) 配位数 12.

2) 假定金属是三、四、五、六价时, 半径的预计值。

3. 电离电位

卡尔森(Carlson)、内斯特(Nestor)、沃塞曼(Wasserman)和
麦克道尔(McDowell)^[100]根据简单的球层模型, 运用从哈特里-
福克(Hartree-Fock)方法求解中性原子得到的本征值和平均半
径, 计算了镧的电离电位(表1.5)。

表1.5 镧电离电位的计算值

原子电荷	电离电位, eV	原子电荷	电离电位, eV
中性	5.655	6+	95.31
1+	12.15	7+	110.4
2+	18.82	8+	125.5
3+	36.15	9+	140.6
4+	58.14	10+	162.5
5+	80.12		

4. 发射光谱

汤姆金斯(Tomkins)和弗雷德(Fred)^[91, 101, 102], 索恩
(Thorne)^[103, 104], 奥根诺夫(Oganov)、斯特里坎诺夫(Strig-
anov)和索博列夫(Sobolev)^[105]详细地研究了镧的电弧和火花
光谱。这些研究鉴定了1000到2000条Am I和Am II光谱线。
在卡纳尔(Carnall)^[106]编的表1.6中, 列出了汤姆金斯和弗雷

表1.6 Am I 能级

构 型	谱 项 ¹⁾	能 级, 厘米 ⁻¹	同位素位移 ²⁾ , 10 ⁻³ 厘米 ⁻¹	超精细结构宽度, 10 ⁻³ 厘米 ⁻¹
奇宇称能级				
5f ⁷ 7s ²	a ³ S _{7/2}	0	(600) ³⁾	0
5f ⁷ 6d7s	A _{9/2}	15135.94	302	1062
	A _{5/2}	15764.76	300	1209
5f ⁷ 7s8s	c ⁴ S _{9/2}	30884.73	455	1860
	c ⁴ S _{7/2}	31795.77	450	1424
	c ⁴ S _{5/2}	33728.27	430	-1425
	f ⁴ S _{7/2}	33981.86	370	-684
5f ⁷ 7s7d	E _{7/2}	35092.24	400	509
		37111.56	394	1499
		37156.73	429	
		37165.32	472	
		37995.11	440	
偶宇称能级+				
5f ⁷ 7s7p	Z ¹ P _{7/2}	15608.15	364	940
	Z ¹ P _{9/2}	16511.69	398	1456
	(5/2)	17858.18	763	-313
	5/2	18429.09	577	-586
	7/2	18504.40	447	-628
	7/2	18701.44	821	0
	(7/2)	19993.60	842	119
	(5/2)	20031.33	649	201
	5/2	21239.91	747	432
	7/2	21354.01	543	917
	9/2	21440.38	600	872
		21845.97	854	200
		23307.50	738	193
		23437.04	756	118
	9/2 ⁺	27103.20	549	988
		27217.06	523	217
		27743.57	822	150
		28009.78	527	0
	9/2	28312.92	545	1153
		28480.85	606	0
		29009.29	849	0
	7/2	29446.55	512	1311

1) 括号中的J值尚不确定。2) ²⁴¹Am-²⁴³Am。3) 假定值。

德对于已被鉴定出的 AmI 的奇、偶宇称能级相对于基态 $5f^7 7s^2$ ($^8S_{1/2}$) 的谱项归属。卡纳尔注意到了根据指出的谱项分类的谱线数仅占 ^{241}Am 在空心阴极和无极放电电源激发的光谱中所观察到的谱线数的 10%。对于 AmII 的奇、偶宇称能级的谱项归属在文献[106]中给出。

根据基态绝对谱项值(48767 厘米^{-1})，AmI 的电离电位是 6.0eV 。这个数值与表 1.5 中的数值 5.655eV 较符合。实验的同位素位移常数 $\beta C(^{241}\text{Am} - ^{243}\text{Am}) = (890 \pm 50) \times 10^{-3} \text{ 厘米}^{-1}$ ，是根据电离电位和实验观测位移用三种不同方法计算的平均值^[107]，其中 $\beta \approx 1$ 为屏蔽常数。

对于分析有用的镅的光谱线列于表 1.7^[105, 108]。

表1.7 分析上有用的镅谱线

$\lambda, \text{\AA}$	相对强度 I ^[92]	$\lambda, \text{\AA}$	相对强度 I ^[92]
2832.3	10	3926.2	>10
2920.6		4089.3	>10
2969.4		4575.6	
3162.1	>10	4662.8	10
3510.1		4681.6	10
3569.2	10	5402.7	10
3673.1	>10	6054.9	10

5. X 射线谱

镅的 K 和 L 系 X 射线能量与波长列于表 1.8，它是卡纳尔^[109]根据纳尔逊(Nelson)等收集到的材料(K X 射线)以及比尔登(Bearden)^[112]对梅里尔(Merrill)与杜蒙德(DuMond)^[113]、戴伊(Day)^[114]结果的评论文章而编辑的。K X 射线能量相当于电偶极跃迁，是用 Cauchois 型弯晶分光计测定的^[110, 114]。Am (L_{III}) 的吸收限是 $668.648 \pm 0.028\text{X 单位}$ [以 $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 为基准]。由实验测得的 X 射线发射波长计算出了镅的原子能级(结合能)，在卡纳尔的文章^[109]中，给出了这些数据。