



中核四〇四有限公司译著丛书

钚 化 学

胡晓丹 丁戈龙 刘文彬 主编
蒋云清 焦荣洲 主审

Pu

Np



原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

钷化学/胡晓丹,丁戈龙,刘文彬,主编. —北京:
原子能出版社,2010.11

ISBN 978-7-5022-5111-6

I. ①钷… II. ①胡…②丁…③刘… III. ①钷
IV. ①O614.35

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 220639 号

内 容 简 介

本书基于美国化学学会核化学技术部和分析化学部在美国化学学会第 184 次会议(1982 年 9 月 12~17 日,密苏里州堪萨斯城)共同主办的一次专题讨论会。

与元素周期表中的其他元素相比,钷是一种独特的元素。洛斯阿拉莫斯国立实验室的 R. A. Penneman 说:“在钷化学诞生的第四十年,它仍提醒我们,钷具有非常复杂的化学性质,其氧化或还原的相近性使得所有的氧化态都能实现,钷化学性质的多样化是其他任何元素无法比拟的。”世界上已经产生并且正在产生大量有关钷的问题,所以精确确定钷的化学和物理性质,并预测它在广泛多变条件下的化学性质是十分必要的。

本书共 27 章,包含多篇有关钷化学现状的总结,这些都是专业人员的真知灼见。绪论出自 Glenn T. Seaborg 之手,他是 94 号至 102 号元素,106 号元素和核能同位素²³⁹Pu、²³³U 以及²³⁷Np 的共同发现者之一。后续各章包括钷的物理—无机化学、光谱学、溶液化学以及钷的性质。

钷化学

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 卫广刚

技术编辑 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 保定市中华美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 17.25 字 数 450 千字

版 次 2010 年 11 月第 1 版 2010 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5111-6 定 价 68.00 元

版权所有 侵权必究

网址: <http://www.aep.com.cn>

《中核四〇四有限公司译著丛书编委会》

(一)出版委员会

主 任 王俊峰
副 主 任 张天祥 姚守忠 胡晓丹 韩建平
执行主任 胡晓丹
委 员 (按姓氏笔画为序)
 丁戈龙 王 健 朱永清 李天福 李江颖
 吴 伟 张慧忠 张燕春 陈永红 周守福
 郑立英 高天祥 第五永清 蔡 涛

(二)编审委员会

主 任 丁戈龙
副 主 任 刘文彬 代云水
成 员 (按姓氏笔画为序)
 王春生 付云杉 任 立 刘 宾 孙志杰
 孙银峰 李 迅 杨吉荣 张 伟 张文祥
 陆文博 陈义武 贾瑞和 蒋建国 韩秉魁

(三)原子能出版社工作小组

组 长 侯惠群
副 组 长 杨树录
成 员 (按姓氏笔画为序)
 丁怀兰 卫广刚 王艳丽 刘 朔 张关铭
 张铎清 赵志军 谭 俊

《钕 化 学》

翻译人员名单

主 编 胡晓丹 丁戈龙 刘文彬

主 审 蒋云清 焦荣洲

参加翻译人员 (按姓氏笔画排序)

代云水	代云秀	任 立	刘文彬	孙志杰
孙银峰	李 迅	陈义武	梁正安	詹小聪

审 校 (按姓氏笔画排序)

于红箭	王 邵	付云杉	巨战通	刘彩兵
孙银峰	杨廷贵	陆文博	罗劲松	夏峰林
梁正安	黄 莹	曾卫国	魏 刚	

前言

单个元素的化学性质很少成为一个专题讨论会的焦点,但是恰逢首次合成和称量纯钷化合物 40 周年,举行这样的专题会将是适时和富有成效的。这次专题会所引发的兴趣、热情和激励作用表明其是正确的。

元素周期表中钷的化学性质是独一无二的。这一点通过本书所描述的大部分的研究工作已经得到证实。钷的很多性质无法根据较轻元素(如铀和镆)进行的实验来准确预测。由于世界上已经产生了大量有关钷的问题,而且还在继续产生,所以精确确定钷的化学和物理性质,以及预测它在多变条件下的化学性质势在必行。此外,它具有很多不寻常的性质和不同的氧化态,每个氧化态又都有它自己的化学组成,人们对此有着固有的、根本性的兴趣。

此次专题会的目的是使各个领域的专业人员对钷化学目前的状况有一个全面的了解。那些来自美国 and 国外大学及国家实验室的工作人员,鼓励他们在未来的专题研究中考虑到钷化学的研究现状,并且提出他们个人认为有价值的研究方向。研究发现,那些既包含基本原理又包含应用性较强的环境化学与工艺化学的研究成果特别有用。尽管不能说本书包括了当前钷化学研究中全部有效的领域,但是该论文集确实反映了相当广泛和经权衡的观点。对于那些熟悉锕系元素化学性质的读者和只对探索钷化学领域的文献和现状有兴趣的读者来说,该书的内容都是有价值的。

我们衷心感谢所有参会者与投稿者的关注与合作,也感谢核化学与技术部的官员,特别是主席 Richard Hahn,对他们从举行专题会

的想法到实现的过程中给予的鼓励和协助表示衷心的感谢。我们特别荣幸的是,此次专题会召开时也恰好是 Glenn T. Seaborg 庆贺生日的时候。

WILLIAM T. CARNALL

阿贡国家实验室

阿贡,伊利诺斯州 60439

GREGORY R. CHOPPIN

佛罗里达州立大学

塔拉哈希,佛罗里达 32306

1982 年 12 月

目 录

第 1 章	钚化学的四十年:开篇	GLENN T. SEABORG (1)
第 2 章	钚有机金属化合物与配位化合物的磁性质	B. KANELLAKOPULOS, R. KLENZE (13)
第 3 章	钚金属与二碘乙烷的反应	DAVID G. KARRAKER (22)
第 4 章	双(μ -羟基)四水合硫酸钚(IV)与其他四价羟基硫酸盐以及 钚(IV)聚合物的关系	DENNIS W. WESTER (27)
第 5 章	金属钚体系的超导性和磁性	J. L. SMITH, Z. FISK, J. O. WILLIS, R. G. HAIRE (35)
第 6 章	固态及水介质中钚的卤化物及卤代络合物的热力学	J. FUGER (41)
第 7 章	钚-贵金属化合物的热力学	DEAN E. PETERSON (59)
第 8 章	钚-氧体系的热力学	MARVIN TETENBAUM (64)
第 9 章	高温下与亚化学计量二氧化钚处于平衡的蒸汽压和蒸汽组成	D. W. GREEN, J. K. FINK, LEIBOWITZ (72)
第 10 章	硅酸盐基玻璃中铀、钍、钚氧化物的 X 射线光电发射光谱(XPS)研究	D. J. LAM, B. W. VEAL, A. P. PAULIKAS (83)
第 11 章	六氟化钚气体的光物理和光化学	JAMES V. BEITZ, CLAYTON W. WILLIAMS, W. T. CARNALL (89)
第 12 章	钚光谱的测量和解释 J. BLAISE, M. S. FRED, W. T. CARNALL,	H. M. CROSSWHITE H. CROSSWHITE (99)
第 13 章	六氟化钚铀的稳定性和电子光谱	L. R. MORSS, C. W. WILLIAMS, W. T. CARNALL (114)
第 14 章	钚的溶液化学	GREGORY R. CHOPPIN (121)
第 15 章	Pu(IV)的水合聚合物化学	L. M. TOTH, H. A. FRIEDMAN, M. M. OSBORNE (131)
第 16 章	钚离子与水辐解产物之间的反应	J. C. SULLIVAN (137)
第 17 章	Pu(III)和 Pu(IV)硫酸盐络合物的稳定常数和焓、熵	K. L. NASH, J. M. CLEVELAND (143)
第 18 章	钚水溶液的光化学性质 ...	J. T. BELL, L. M. TOTH, H. A. FRIEDMAN (152)
第 19 章	钚在天然水中的行为	BERT ALLARD, JAN RYDBERG (159)
第 20 章	钚的水溶液化学	ROBERT L. WATTERS (174)

- 第 21 章 Pu(IV)在碳酸盐-碳酸氢盐溶液中的络合
..... J. I. KIM, CH. LIERSE, F. BAUMGARTNER (186)
- 第 22 章 地下水组成及其与钚传输过程的关系
..... JESS M. CLEVELAND, TERRY F. REES, KENNETH L. NASH (196)
- 第 23 章 钚工艺化学的现状与未来方向
ELDON L. CHRISTENSEN, LEONARD W. GREY,
..... JAMES D. NAVRATIL, WALLACE W. SCHULZ (204)
- 第 24 章 洛基弗拉茨工厂的钚工艺化学
..... CHARLES E. BALDWIN, JAMES D. NAVRATIL (216)
- 第 25 章 钚的高温化学处理
MELVIN S. COOPS, JAMES B. KNIGHTON,
..... LAWRENCE J. MULLINS (223)
- 第 26 章 洛斯阿拉莫斯的钚金属生产与纯化
..... D. C. CHRISTENSEN, L. J. MULLINS (238)
- 第 27 章 萃取锕系元素的氨基甲酰甲基磷酰基衍生物在处理与回收钚和
其他锕系元素中的重要性
..... E. PHILIP HORWITZ, HERBERT DIAMOND, DALE G. KALINA (251)
- 附录 A 钚化学的现状(圆桌会议讨论) R. A. PENNEMAN (262)
- 附录 B 选定钚同位素的核性质、可获得性及应用 JOHN L. BURNETT (266)

第 1 章 钷化学的四十年:开篇

GLENN T. SEABORG

(美国加利福尼亚大学劳伦斯伯克利实验室化学部)

摘要:第一次分离钷的化合物(氟化物)是在 1942 年 8 月 20 日,而第一次获得可称量的纯化化合物($2.77\text{ }\mu\text{g}$ 二氧化物)是在 1942 年 9 月 10 日。因此,此次专题会恰逢这一重要合成元素宏观(非示踪)化学性质研究 40 周年。接下来,超微量化学研究确定了四价和五价的氧化态钷、金属态钷的一些性质,合成了许多固体化合物并测定其特征;假设在链式核反应中产生钷并将其以纯钷的形态分离出来做了关键性的试验。之后用核反应堆中产生的大量的钷来进行研究工作,使得表征三价和五价氧化态钷以及更多化合物都成为可能。

在近四十年中,人们对钷这一合成元素的化学性质进行了广泛的世界性的研究。结果,对于这一元素的化学性质与大多数天然存在的元素一样,了解的越来越多。本书中的论文发表于 1982 年 9 月美国化学学会在堪萨斯城举办的钷化学专题座谈会中,其涵盖了这一领域大量的最新信息。

在时间和空间允许的条件下,将最大限度地把我的评论集中在对这一奇异元素化学研究的起源上。为此将从我的日记中引用一些内容,以便获得初创阶段工作的乐趣。

第一次分离钷的化合物(氟化物)是在 1942 年 8 月 20 日,第一次称量纯钷化合物($2.77\text{ }\mu\text{g}$ 二氧化物)是在 1942 年 9 月 20 日,当时处于战时,在芝加哥大学的冶金实验室中进行。这两件事代表对钷的宏观(非示踪)化学性质研究的开始,而此次专题会恰逢这些开创性实验的四十周年。

1.1 在伯克利的示踪量化学研究

1941 年和 1942 年初,在伯克利的示踪研究中得到了大量关于钷化学性质的信息。由此获悉钷至少有两种氧化态,其中高价态的钷不能被氟化镧或氟化铈载带,而低价态的钷能与这些化合物定量共沉淀。经确定,高价氧化态的钷可以通过氧化剂(如过硫酸盐和银离子、重铬酸盐、高锰酸或高碘酸盐)氧化低价态的钷来获得,而高价态的钷也可以通过二氧化硫或溴化物离子处理还原到低价态(稀土元素氟化物可载带的)。钷的还原态与氧化态之间的近似电位在 $-1.0\sim -1.4\text{ V}$ 之间。经确定,钷在水溶液中不能被锌还原为金属,也不会形成挥发性的四氧化物。已证明,稳定的低价态钷(可能是四价钷)能被 $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 载带。用乙醚萃取法可使大量硝酸铈酰与钷分离。还发明了几种将钷与 90 号、91 号、93 号元素分离的方法。

根据这些事实,推测出最高氧化态的钚与六价铀相似,较低氧化态的钚与四价钍和四价铈相似。推断认为,如果钚以稳定的四价离子存在,那么它很可能形成不溶性的化合物或与那些相似离子类似的稳定络离子;而且(一旦有足够的钚可用)测定其氟化物、草酸盐、磷酸盐、碘酸盐和过氧化物的溶解度是可取的。为确认这些推论,需要基于示踪实验来获取有关数据。

1942年确立的“钚计划”是通过铀的链式核反应来生产足够数量的钚用于核爆炸,我们肩负了这一挑战性的任务,即研究从铀和裂变产物中分离并提取钚的化学方法。我们已经考虑到氧化-还原循环的原理,它是这一分离工艺的基础。该原理适用于涉及使用一种物质载带一种氧化态的钚而不载带另一种氧化态的任何工艺。例如,通过使用这种原理,可以用一种载体载带一种氧化态的钚,把钚从铀和裂变产物中分离出来。接着溶解载体和钚,钚的氧化态随之改变,载体再次沉淀下来,而钚留在溶液中。钚的氧化态可以再次改变,重复循环几次。采用此类流程,多次氧化-还原循环,则只有一种与钚化学性质几乎相同的杂质元素不能被分离。该原理也可以应用于其他类型的工艺,如挥发、溶剂萃取或者吸附。

1.2 搬迁到冶金实验室

1942年初,“钚计划”的工作集中在芝加哥大学的冶金实验室。下面是从我日记中摘录的内容,描述了我与我的同事 Isadore Perlman 抵达芝加哥的情况:

1942年4月19日(星期日),早上9:30,Isadore Perlman 和我在旧金山乘火车抵达芝加哥。尽管我们从伯克利出发,花费了大约两天时间,但我们感觉时间并没有浪费。在我们的私人卧室和餐车内,我们进行了许多激烈的讨论,内容是关于将钚与铀(在链式反应堆中受到中子辐照)及裂变产物(在中子辐照过程中同时产生的)通过化学方法分离出来。未来的一段时间内,我们大部分的注意力集中在钚分离的所有问题上。从1940年8月至今,我们的团队在伯克利加利福尼亚大学化学系工作,已经出版了许多作为“冶金计划”基础的背景知识的著作(“冶金计划”是这一项目的名称代码,其任务是制造足够数量的钚用于核武器,该计划集中在芝加哥大学进行)。

我们在伯克利的研究导致了钚的发现,证实了 ^{239}Pu 同位素的慢中子裂变能力,也证实了 ^{233}U 的慢中子裂变能力;测量这些同位素的自发裂变,发现了镎(^{237}Np),并对分离出的 ^{234}U 进行了核测量;对钚的化学性质和化学分离方法进行了研究,证实了自然界中存在低浓度的钚以及很多相关信息。

在我们的大学时代,我和 Perlman 在加利福尼亚大学洛杉矶分校就已经相识。我去伯克利开始研究生学业时,他也转到伯克利来完成他的化学学士学位。随后他在伯克利生理学学院获得了生理学博士学位,在那里做了一段博士后,他于1月份加入到我们团队,很快成为该项研究中的一名关键人物。

当我们离开位于 Canal 街和 Madison 街上的西北铁路车站踏上芝加哥街道的时候,温度是 22.22°C ,这与我们离开伯克利时形成了强烈的对比。迎面映入眼帘的是芝加哥太阳报的大标题“东京害怕新的轰炸;有报道说四个城市着火”,副标题“五小时突袭归功于美国佬”和“首都、横滨、神户和名古屋被摧毁”。初期的日本广播说“开始于昨天中午的攻击是美国高空飞行飞机完成的,这些飞机从几个方向掠过,并且向大量居民区脆弱的木制和纸制的住宅开火”。并且还说“无论是华盛顿还是在澳大利亚联合国总部的麦克阿瑟将军都没有宣

称日本已经遭受空袭”。

我们乘坐出租车从车站到达芝加哥大学校园附近的滨地宾馆(密歇根湖大街 55 号),并在此登记。大约在中午,通过伊利诺斯州中心的通勤线路返回市区。午饭后我们观赏了芝加哥剧院举行的周日音乐会,并且观看了一场 Kay Kayser 乐队的特别演出和 Walter Pidgeon 导演的一场名为《谋划丑闻》的电影。晚饭后,返回宾馆,之后给我的准新娘 Helen 写信。

今天是我 30 岁生日,是我生命中的转折点,明天我将承担更多的芝加哥大学冶金实验室 94 号化学小组(“冶金计划”的核心)的责任。

我们立即开始了工作。其他的化学家加入到我们小组中,月底前,给我们分配了工作场所,并搬迁到芝加哥大学 George Herbert Jones 实验室四楼(见图 1.1)。



图 1.1 George Herbert Jones 实验室

我们的实验室位于顶部(四楼)左翼,屋顶工作区在右翼的最右边

尽管化学分离工艺的轮廓可以通过示踪研究获得,但是在这项研究能够实际地用在工厂分离出钷之前,该工艺还是不能十分的确定。1942 年夏天面临的问题是:在没有 $1\text{ }\mu\text{g}$ 的钷可以利用的情况下,怎样在生产工厂存放了几年的钷的浓度下进行分离工艺实验? 围绕两个主要目标,开展了一系列前所未有的实验,问题得到了解决。首先,决定尝试用来自回旋加速器的中子对大量的铀进行轰击产生实际可称量的钷。此前,从来没有用过粒子加速器制造出可以称量的人造同位素。即使这一种可能性到达极限,也没有预料到可以制造出多于几微克的钷。其次,尝试在一般的浓度下可进行的工作,仅用微克量的钷来进行的新想法。决定要开展一项研究计划,在操作规模上,所用的溶液的体积和重量都远远低于一般微量化学。

通过用加利福尼亚大学和华盛顿大学的回旋加速器产生的中子轰击大量的硝酸铀酰解决了第一个问题;经化学家团队的努力,得到了钷的浓缩物,他们先用乙醚萃取分离大批的铀,然后采用稀土元素氟化物作载体,通过氧化-还原循环的方法实现了产品的浓缩。我设法说服了受过超微量化学技术培训的化学家(加利福尼亚大学的 Burris B. Cunningham 和 Louis B. Werner; 纽约大学的 Michael Cefola)加入到我们团队来解决第二个问题。

1.3 钷的分离

第一次钷的分离是在 Jones 实验室的 405 房间实现的,最初用的是伯克利的 Arthur

C. Wahl 及其同事制备的大约 10 mg 稀土元素中含微克级钚的浓缩物。我的日记对这件事情的记录如下:

1942 年 8 月 20 日,星期二。自从我来到冶金实验室以来,或许今天是我经历的最兴奋和最激动的一天了。我们的微量化学家第一次分离出纯钚!今天早上,Cunningham 和 Werner 开始用烟气(含有放出物 SO_3)处理含大约 $1\ \mu\text{g}\ ^{239}\text{Pu}$,总体积为 $15\ \text{mm}^3$ 的钚溶液,然后加入氢氟酸,于是钚被还原为氟化物(或者复式氟化物)沉淀,不含载体材料。

钚沉淀与稀土的氟化物外表上看起来没有差异,不仅在显微镜下可见,用肉眼也可以直接观察到(在钚沉淀后不久,观察到相当多的 K_2SiF_6 被分离,这是由于沉淀过程在玻璃容器中进行的。在未来的工作中可以避免,因为已经开发出了合适的耐氟化物的微型容器)。

用 30 000 a 作为 ^{239}Pu 的半衰期,在以氟化物形式沉淀之后,从留在上层清液中的 α 放射性可以计算出,钚盐在每升 6 mol/L 的 HF 溶液中的溶解度约为 10 mg,该值尚待验证。

下午,一种假日情绪在我们的小组中蔓延开来,Covey 拿着照明灯和他的 35 mm 镜头的相机,为见到的每一件东西拍照(见图 1.2 和图 1.3)。钚的氟化物沉淀呈现出粉红色。Perlma、Cefola 和我,以及其他许多人(包括 Kohma、Jaffey 和他们的助手),这些在顶楼实验室为从中子轰击的六水合硝酸铀酰中萃取 ^{239}Pu 的人,都来到 405 房间,通过显微镜观察到了这些细小的斑点。

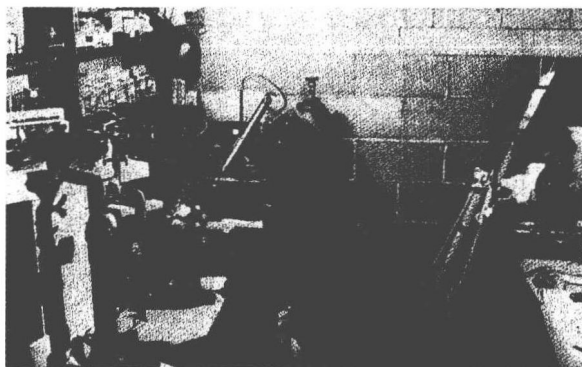


图 1.2 Jones 实验室的 405 房间(1942 年 8 月 20 日)



图 1.3 L. B. Werner 和 B. B. Cunningham
在 Jones 实验室的 405 房间
(1942 年 8 月 20 日)

与此同时,Kohma、Jaffey 和他们的助手正在对第一次乙醚萃取得到的六水合硝酸铀酰进行再结晶,这一过程持续了两天。4 种分离所得的溶液被带到顶楼,转移到 0.36 m 的蒸发皿中,置于电热板上,加热到接近沸腾。每种浓缩物都保持在接近沸腾的温度;当其蒸发变浓时,施以剧烈的搅拌。当瓷片(porcelain chip)试验显示一个硝酸铀酰分子保留 6 个 H_2O 分子时,停止加热。但继续搅拌,直到冷却下来并出现六水合物晶体为止。每个蒸发皿在实验前和倒空后都要进行称量。含铈和钚的六水合硝酸铀酰晶体的总净重为 14 kg。

这一摘录的最后一段提到:从一份中子辐照硝酸铀酰的大样品中,通过乙醚萃取分离铀,以获取钚浓缩物。

1.4 钷的第一次称量

下面摘录对第一次称量纯钷化合物进行的描述:

1942年9月10日,星期四。在最后两天期间,Cunningham和Werner致力于确定已称量的钷氧化物沉淀的纯度。在铂制船形称量器皿中,用 H_2SO_4 溶解钷的氧化物时,用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 Ag^{2+} 氧化钷,随后加入 HF ;不幸的是出现了沉淀,该沉淀一定是由没有移除的 La^{3+} 引起的。这说明在 LaF_3 沉淀期间,有某种物质保留了一些 La^{3+} ;致使Cunningham和Werner以放射性的钷裂变产物作为示踪剂,运用示踪实验对这一现象进行研究。从这些实验中他们得出结论,为了保证钷的氟化物从 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^{2+}$ 溶液中完全沉淀出来, HNO_3 的浓度必须达到1 mol左右(实验中 HNO_3 的浓度更高一些)。他们还得出一个结论:该氧化剂用于氧化-还原循环或许是最好的。尽管他们至今还没有成功地分离纯钷,但是他们认为已经可以确定该工艺的流程。

准备好之后,Cunningham和Werner在Kohman的清洗器中用四分之一的 ^{239}Pu (第二批)进行实验,它们是从圣路易斯回旋加速器中子轰击六水合硝酸铀酰中分离出来的。根据Kohman的分析,该溶液产生每分钟大约 8×10^6 次的 α 粒子衰变,相当于在18 mL溶液中含有大约70 μg 的 ^{239}Pu ,还有少量无机物(如 AgNO_3 和 K_2SO_4)和其他杂质。他们用1 mg La^{3+} 通过共沉淀的方法去除钷的难溶氟化物。该沉淀溶解到1 mL H_2SO_4 中,在1 mol HNO_3 中被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 Ag^{2+} 氧化,再通过加入 HF 使 La^{3+} 以氟化物的形式沉淀下来。移除沉淀物以后,加入2滴30%(质量分数)的过氧化氢还原钷(未见沉淀出现),加入100 μg La^{3+} 作为载体,通过离心法移除含有被还原的钷和钷的氟化物沉淀。在 H_2SO_4 的帮助下,将沉淀物溶解在0.25 mL的 H_2O 中,并且该溶液再次以同样的方式氧化。 La^{3+} 以氟化物的形式沉淀,沉淀移除后,钷在微型铂坩埚中用发烟 H_2SO_4 还原,加入5滴浓 NH_4OH 使其以无载体形式的氢氧化物沉淀出来。该氢氧化物通过离心法在一微型锥管内积聚,再溶解到浓 HNO_3 溶液中,然后加入 KIO_3 以无载体形式的碘酸钷沉淀。它以大块的白色结晶物出现。在用 HNO_3 和 KIO_3 溶液洗涤之后,加入浓 NH_4OH 使该碘酸盐变成浅黄绿色絮状的钷的氢氧化物。对上层清液中的 α 放射性测量结果显示:碘酸钷[分子式大概是 $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$]溶解度约为0.020 g/L;而氢氧化钷[分子式大概是 $\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]溶解度约为0.004 g/L。使用“钷”这个名字来命名94号元素是Wahl和我在今年3月的报告A-135(“镥和钷的化学性质”)中提出的。纯氢氧化物在浓 HNO_3 中溶解并且蒸发干燥,有柠檬色的硝酸钷晶体[分子式大概是 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]出现。该物质溶解在体积很小的水中,所得溶液呈现出淡淡的柠檬色。将一部分溶液转移到预称量过的铂称量舟中,在Salvioni天平上进行了称量。该样品进行干燥和灼烧后形成了钷的氧化物,再次称量。两者相减,发现该氧化物重2.77 μg 。

这是第一次称量纯钷,也是第一次称量一种人造同位素,这是具有历史意义的一天。我打算为后代保存这个样品,尽管这意味着从我们的实验计划中取走一定数量的宝贵的钷[Covey随后为这个样品拍了照片(见图1.4),它被加利福尼亚大学伯克利分校劳伦斯科学大厅保存,并且至今仍在那里展览]。我很高兴能以当事人的身份与今天引人注目的事件联系在一起。粗略确定该样品的 α 放射性为大约每分钟263 000次衰变,假设该氧化物的分子式为

Pu_2O_5 , 钷的分子量为 239, 则此放射性相当于每微克钷产生大约每分钟 110 000 次的 α 衰变 (假设用来测量每份样品 α 粒子发射率的“内侧” α 粒子计数器的计数效率是 45%)。

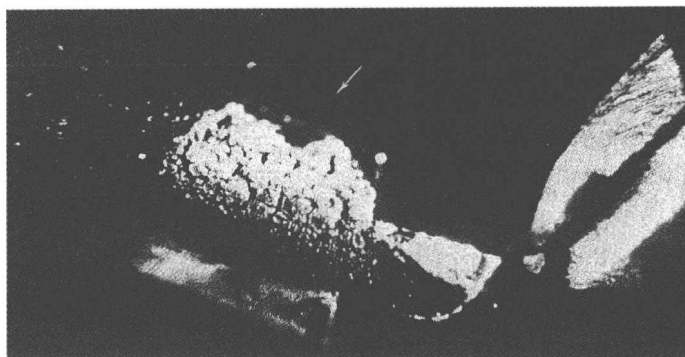


图 1.4 1942 年 9 月 10 日在称钷的氧化物(2.77 μg)

注: 该图显示放大约 40 倍的铂制称量舟。近铂舟末端可见带硬壳的沉积物(箭头所指)形式的钷的氧化物。该铂舟用钳子夹住, 钳子夹着一个小柄。

现在已经得到钷的纯化合物, 并且对其进行了称量, 其结果将给生产和分离克与千克量级的这一珍贵元素的冶金实验室计划很大的原动力。

今天战争前线的报道都是沉闷的: 纳粹们宣称他们已经开进到斯大林格勒的边缘了; 与此同时, 日本人已经突破了几内亚山脉, 距离莫尔兹比港这一新几内亚的防御要塞仅有 92 811 m 了。

当时在冶金实验室报告中有关第一次分离钷和称量钷的描述, 在再版的参考书 (Seaborg, 1978) 中已被重印。

Cunningham 和 Werner 第二天继续工作:

1942 年 9 月 11 日, 星期五。Cunningham 和 Werner 继续对剩余的钷硝酸盐溶液进行研究。通过加入 NH_4OH 使钷转变为氢氧化物, 将其溶解在 HNO_3 中, 再加入饱和 KIO_3 溶液生以成碘酸盐沉淀。洗涤之后, 加入浓氢氧化铵将沉淀转变为氢氧化物, 再洗涤, 在酸中溶解然后再次以氢氧化物的形式沉淀。正如 Cunningham 和 Werner 在笔记本中所述, 该氢氧化物沉淀是“为了给感兴趣的人展示纯的材料的目的而制作的。以后, 这些材料被返回……”可以想象在展示和拍摄这些纯化合物的时候我们是多么的激动。之后, 将氢氧化物通过硝酸溶液转变为硝酸盐, 并且蒸干。将该硝酸盐的水溶液放置到已称重过的铂制称量舟上, 经蒸发和灼烧后, 发现重 4.45 μg , 与 4.02 μg 的钷的重量一致, 比较合理的假定是氧化物的分子式为 PuO_2 。该氧化物完全快速地溶解在热的浓 H_2SO_4 中, 据推测是由于 Pu^{4+} 与硫酸根离子形成了稳定的可溶性络合物(这一点以前有证据)。取一份这种样品做 α 粒子计数, 显示其 α 总放射性为每分钟 672 000 次 α 衰变。这与每微克钷每分钟 167 000 次衰变的比放射性对应, 这导出 ^{239}Pu 的半衰期为 $(20\,000 \pm 2\,000)\text{a}$ 。

1.5 其他研究

W. M. Latimer 所在的伯克利研究小组为此次超微量化学研究计划也作出了贡献。

1942年夏天,为了分离纯钚,A. C. Wahl也处理了回旋加速器辐照的铀。这些铀在伯克利1.5 m的回旋加速器中,经中子辐照两个月。从45 kg的铀中以92%的产率分离出了200 μg 纯钚。他采用从还原液和氧化液中进行氟化钚沉淀的方法,每一步均测量了产率和净化系数,并收集对分离工艺评估很有价值的信息,最终确定了分离钚的唯一实用的方法。7月开始化学操作,进展很慢,因为评估分离工艺需要谨慎地进行,纯钚的氢氧化物(四价钚)直到1942年9月29日才分离出来。Wahl非常高兴地向E. O. Lawrence展示了200 μg 钚的样品,该样品很容易用肉眼看到,它正是由E. O. Lawrence的回旋加速器生产的。这些钚用于伯克利的超微量化学计划的研究。在其他成就中,伯克利的化学家们在1943年就确立了钚的氧化物的最高价态是六价(Connick和他的同事,1949)。

Cunningham和Werner继续做的一些超微量化学方面的研究在日志中也有所记述:

1942年9月28日,星期一。早晨一回到Jones实验室,发现我们小组在一周内已经变得非常活跃了。

Cunningham、Werner和Cefola利用最后的两个星期开展了实验,并从不同的分馏物和残渣中根据他们的实验回收了钚,这些残渣来自于Perlman、Kohman和Jaffey生产的批料。Cunningham和Werner已经制备了纯钚硝酸盐的“储备溶液”,每立方毫米溶液包含大约2 μg 钚。计划利用这些溶液检验钚化合物的溶解度,为研究从铀和经中子轰击铀产生的裂变产物中分离钚的步骤提供一些可能有用的信息。他们完善了测定钚化合物溶解度的方法。

在实验中,将少量钚的硝酸盐(包含大约0.1 μg 钚)放入到 2×10^{-3} mL的溶液中,加入适量的沉淀剂,混合物经离心分离,移除上清液和代之以约 5×10^{-3} mL的介质溶液,由此测量该化合物的溶解度。通过强烈的搅拌将两相混合,该混合物可以在室温下(25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 放置过夜或更长时间。然后取一定体积的上清液,测定它的 α 放射性。假设每微克钚每分钟的比放射性为167 000次 α 衰变(20 000 a的半衰期),根据钚的活度计算其溶解度。

测量了各种沉淀的上清液,Cunningham和Werner求得溶解度如表1.1所示。

表 1.1 溶解度数据

沉 淀	化合物	介 质	溶解度/(mg Pu/L)
KIO_3	碘酸钚	饱和 KIO_3 溶液	2.1
		1/2-饱和 KIO_3	1.8
		饱和 KIO_3 3 mol/L HNO_3	4.8
		饱和 KIO_3 6 mol/L HNO_3	6.2
HF	氟化钚	H_2O	10.8
		3 mol/L HF	12.3
		6 mol/L HF	44.8
NH_4OH	氢氧化钚	H_2O	1.8
		浓 NH_4OH	0.24

Cunningham和Werner收到了Goldschmidt从圣路易斯大加速器中子轰击的铀中得到的四分之一份 ^{239}Pu 样品(第4批)。该物质每分钟的 α 粒子衰变大约为 8×10^6 次,相当于在25 cm^3 中有70 μg ^{239}Pu 。他们往其中加了约每分钟 3×10^6 次 α 粒子衰变物,是前两周从Konman和Jaffey的那份残渣中回收得来的。

下一个重要的实验是确定钚的+4价氧化态：

1942年10月13日，星期二。Cunningham和Werner利用一小部分钚的硝酸盐储备溶液，在4 mol/L HNO_3 中加入过量的 HIO_3 制备了一个钚的碘酸盐样品。通过离心法移除沉淀物，用 H_2O 洗涤，转移到铂制称量舟中，在100℃下干燥4 h，然后用Salvioni天平称量。接着将沉淀溶解，再次称量干燥的铂制称量舟，得到钚的碘酸盐重量为1.70 μg 。经测定，溶解的碘酸盐的 α 放射性为每分钟73 000次衰变。以钚每微克每分钟165 000次 α 衰变的放射性计算，它相当于0.44 μg 钚。由此我们计算碘酸盐和钚的摩尔数比为3.89，有力地证明了钚在碘酸盐中的化合价是+4价。这是确定钚化合物 $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$ 分子式的第一个例证，与预计的相符。

1.6 搬到新化学楼

1942年10月之前，我们研究小组壮大到约25个成员，分给我们的George Herbert Jones实验室四楼的空间被完全占满了(见图1.5)。在我们小组和其他“钚计划”中的化学家的住宅

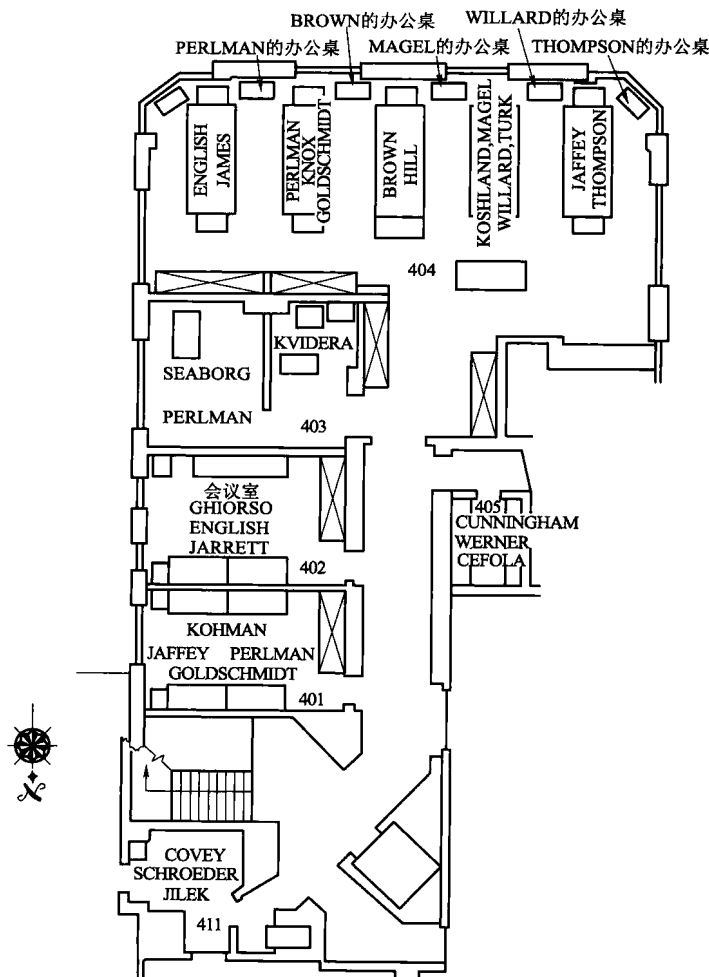


图 1.5 1942 年 10 月初我们小组各成员在 Jones 实验室四楼所占的空间

附近建了一幢新楼,位置在芝加哥大学校园的边缘的 Ingleside 大街(在第 56 街道和第 57 街道之间)。我们在 12 月份搬进了这幢建筑——新的化学大楼,到了次年(1943 年)4 月份,我们小组(现在叫 C-I 部)成员数量已经是原来的两倍,大约 50 个人(见图 1.6)。

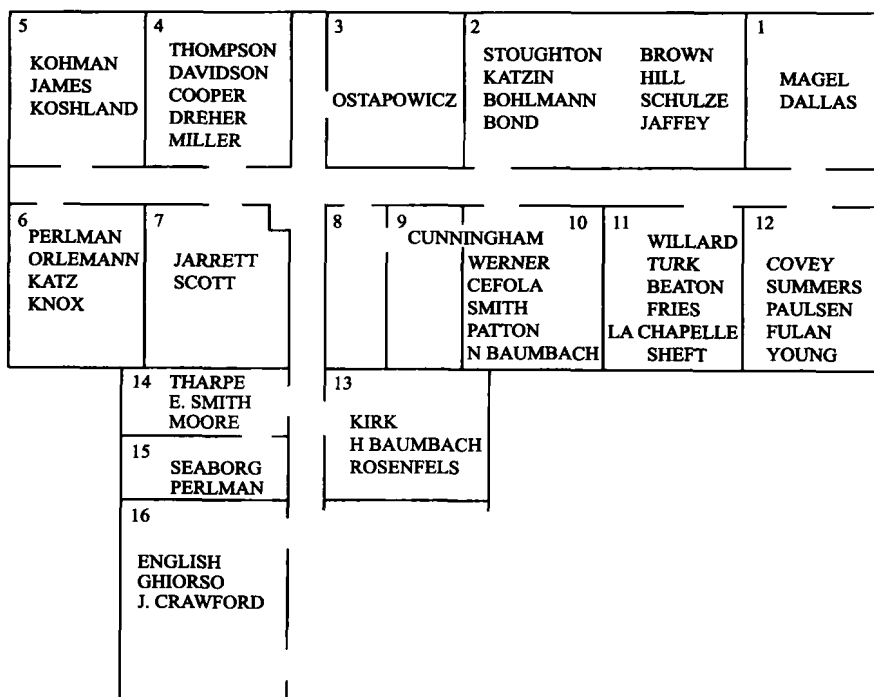


图 1.6 1943 年 4 月下旬 C-I 科成员在新化学大楼的房间分配情况

注:图中英文均为人名。

1.7 磷酸铋工艺

1942 年 10 月 1 日, Stanley G. Thompson 加入了我们小组,任务是为 Clinton 实验室(在田纳西州)和 Hanford 工厂(在华盛顿州)探索从核链式反应堆中产生的铀的带有强烈放射性的裂变产物中分离钚,并选择可供利用的方法。再次用我的日记来讲述这个故事:

1942 年 10 月 19 日,星期六。Thompson 使用磷酸铋作为还原态的钚的载体,得到了相当鼓舞人心的结果。发现从 20% 的六水合硝酸铀酰溶液中以磷酸铋形式沉淀相对高浓度(每 0.01 mL 15~25 mg)的铋时,钚被载带率大于 85%。在温度约为 75 °C 时,磷酸铋沉淀形成较慢,并且需要浸煮。他发现磷酸铋沉淀十分密集,并且为结晶状,具有令人满意的性质,容易在 HCl 中溶解。

鉴于 Thompson 用磷酸铋载带 Pu^{4+} 的这一结果, Cunningham 和 Werner 立即着手实验,观察是否能够以 $\text{Bi}^{3+} : \text{Pu}^{4+}$ 约为 100 : 1 的比例载带 Pu^{4+} 。他们的实验与 Thompson 的实验是在相似的条件下去进行的,结果表明 Pu^{4+} 的 98% (质量分数) 被载带。这项工作进行很快,证明了我们小组目前具有很高的工作效率。他们也通过磷酸铋进行了一次载带 Pu^{4+} 的实验, $\text{Hf} : \text{Pu}$ 为 100 : 1, 他们发现大约 90% (质量分数) 的 Pu 被载带。