

超铀元素化学

译文集

92 铀 U	93 镎 Np	94 钚 Pu
99 镅 Es	102 锔 No	97 锫 Bk
98 锎 Cf	99 镅 Es	100 镻 Fm
101 钷 Md	102 锔 No	103 镧 Lr

原子能出版社

243

超铀元素化学译文集

原子能出版社

内 容 简 介

本书选译自1972年莫斯科超铀元素化学专题讨论会和1975年第四届超铀元素国际专题讨论会的会议录。主要包括镅以前的超铀元素的一般化学行为、化学热力学行为、离子交换和溶剂萃取分离情况、生产流程和应用等内容。同时也报道了当前世界上其他国家超铀元素的研究动向。

本书可供从事超铀工作人员及有关大专院校的师生参考。

超铀元素化学译文集

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

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 $8^{1/16}$ · 字数215千字

1982年2月第一版·1982年2月第一次印刷

印数 001—1300 · 统一书号: 15175·220

定价: 1.40 元

实验室的。系列随月使三三酸缺做循

来铅M铂陈齐

自

代 序

随着原子能事业的不断发展，超铀元素的研究、生产和应用日益引起人们的重视。近年来国外有关超铀元素的专题讨论会也日渐增多，内容日趋深入。本书所选译资料主要取自1972年9月于莫斯科召开的“超铀元素化学专题讨论会”论文集，最后四篇取自1975年9月于西德巴登巴登召开的“第四届超铀元素国际专题讨论会”论文集。

考虑到我国目前超铀元素发展的情况，所选内容主要侧重于Cf和Cf以前的超铀元素（包括Pu和Np）的一般化学行为、分离分析、辐射化学、生产流程和应用等。为了有助于了解目前世界上超铀元素研究的动向，也选了几篇题材较新的报告。关于超重元素没有选入。

本书可供从事超铀元素研究和生产、核燃料后处理的科技人员以及大专院校有关专业师生参考。

由于我们知识浅薄，在选题和译文质量方面难免有许多缺点和错误，恳请读者提出批评和帮助。

译 者

1978年6月

目 录

评论门捷列夫周期表·····	(1)
镧系元素和锕系元素的标准电极电位 $E^{\circ}M(\text{II}-\text{III})$ 和 $E^{\circ}M(\text{III}-\text{IV})$ ·····	(13)
超铀元素的氧化还原反应·····	(18)
萃取剂结构对萃取选择性的影响·····	(33)
在水-醇介质中用离子交换树脂分离超铀元素 ·····	(40)
橡树岭国家实验室在锕系元素、超锕系元素和超重元 素研究中的某些课题·····	(51)
根据门捷列夫周期律谈锕系元素和超锕系元素的价态问题	(65)
回收超铀元素的一些方法·····	(69)
Bk 在硝酸溶液中的氧化还原行为 ·····	(79)
展望裂变反应制备超重元素的可能性·····	(87)
高纯金属镅的制备与研究·····	(103)
利用最高氧化价态分离、测定镅和锔·····	(116)
用混合萃取剂对超铀元素进行溶剂萃取·····	(127)
从动力堆燃料中回收超铀元素的溶剂萃取-离子交换流程 ·····	(134)
5f 元素的氧化还原性质·····	(144)
超铀元素离子在硝酸溶液中的辐射化学行为·····	(151)
多克量级镅和锔的分离与纯化·····	(160)
镅及超铀元素的阳离子氧化还原反应的热力学·····	(170)
镅(VI)和镅(V)在某些络合物介质中的行为的研究·····	(179)
锕系元素萃取的规律性·····	(186)
法国用 TLA 萃取分离超铀元素的经验 ·····	(199)
镅-252 的现状和前景 ·····	(210)

各种用途的 Cf-252 中子源的制造.....(225)
从商业燃料后处理厂产生的高放废液中去除锕系元素.....(232)
废液中超铀元素的累积及其核消失的可能性.....(244)

评论门捷列夫周期表

J. T. Waber

摘要 门捷列夫在一次日蚀时，在一个小气球里进行了光谱研究，这被认为是发现新元素的首次“宇宙航行”试验。在文章末尾还要提到将来的一些试验。

对周期表中各元素之间的空白位置的一些早期见解，特别是对按 $(n+1)$ 填充各壳层的有关从属规则进行了评述。当用相对论的 $|n|j >$ 轨道发现重原子的基态时，用非相对论处理的正常结果遭到了否定。相对论的原子发展到今天已经没有分族的规则。

引 言

Д.М. 门捷列夫发现周期表是人所共知的。而科学家们却很少知道他还是新元素的“宇宙航行探索之父”。在讲这篇关于周期表发展的演讲之前，让我先讲一个故事。

门捷列夫发现元素周期性之后没有几年，就知道在 1887 年 8 月 19 日，在俄国从波罗的海到日本海的范围内，将可以观测到一次日蚀。曾计划进行冕照相，并对它进行光谱分析。如果天空变暗，那即使是在夏天也可能是什么都看不见。解决这个问题的一个方法就是要升到云层之上。他们能得到的获得清晰太阳图的唯一“宇宙航行”装置是气球。

门捷列夫教授被选为与军队中最优秀的气球专家——陆军中尉 Kovanko 同行的主要科学家。

在那个八月的早晨，天空阴沉沉地下着雾。不管作了多大的努力，气球总是升不上去。门捷列夫请 Kovanko 从气球的吊篮

中出来，对热空气系统作了进一步的调节。当气球一变轻时就突然上升了，Kovanko 留在了地面，而门捷列夫却被带到海拔三千米的高空。气球是在全蚀出现前两分钟才升上去的。这是试图研究日蚀的第一次空中记录。像现代的宇宙航行者一样，门捷列夫被授予法国气象学会的奖章。

九十年后的今天，有许多非常高级的宇宙航行装置，即美苏两国的许多卫星可以用来进行这方面的科学研究。

如果用氦而不是用热空气充满气球，那么门捷列夫教授和 Kovanko 中尉就不会遇到这样的困难了。但在当时，地球上还没有发现氦。从这个民间故事⁽¹⁾ 我还不能断定氦的光谱线是否就是门捷列夫教授在那次空中研究日蚀时所发现的。

在门捷列夫发表他的周期表的前一年的夏天，一位法国天文学家在太阳的四周已拍摄了一些氦的谱线。这由 Janssen 于 1868 年 8 月 18 日在印度的一次日全蚀时拍摄下来。在同年 10 月，一位英国天文学家 Lockmeyr 用特殊的望远镜和摄影机毋需在日蚀时，就独自地拍摄了在太阳四周的氦的黄色谱线。在第二个月内，他就证实了这谱线不是地球上任何已知物质的谱线。他提议将它命名为 $\eta\epsilon\lambda\iota\omicron\sigma$ 。由于偶然的巧合，法国科学院在 1869 年 3 月差不多是同时收到了这两个发现的报告。

1891 年美国地质学家 Hillibrand 在加热铀的氯化物矿时得到了一种惰性气体，显然他是第一个在地球上观测到氦气的，但他却认为这是由于实验误差，并否定了他的一个同事提出的“这可能是一种新物质的谱线”的意见*。在得知 Hillibrand 的工作后 Lord Ramsay 及其同事于 1895 年在卡文迪什实验室重复该实验。最后他们在地球上分离出五种惰性气体。Ramsay 和 Soddy 指出，收集放射性蜕变的 α 粒子可以得到氦。并且终于从镭的放射性子体中得到了第六个惰性气体氦。

原子能的研究推动了探索新的但又是能预见到的元素。这一

* 最近，我得知有一位化学家曾在 1880 年从意大利火山的升华物中探测到 He 的谱线，但他的实验没有为别人所证实。

点我就不再多说了。许多这方面的历史性课题已于三年前即1969年在休斯敦召开的门捷列夫一百周年纪念会上就早已提出来了。然而，在这里我想指出在理论化学中曾经吃过亏而在核物理中尚未被很好认识的另一类问题。从十九世纪四十年代到五十年代，对核结构认识的早期进展受到十九世纪卅年代所建立的原子结构理论的强烈影响。闭合电子壳层的概念为人们所接受并在五十年代发展为幻数和核结构模型。然而，在最近十年，核结构的发展是不断地受到其它途径和技术的影响的，这可从我讲话的第二部分得到答案。

关于元素周期律

认识元素性质的第一步是区分元素和化合物。这一步早在十九世纪就做到了。为了测定某一化合物中各元素的百分数，分析化学的方法得到很快的发展。第二步是进行大量的化学工作，这就是1858年由Cannizaro所建立的一整套原子量。

1862年，de Chancourtois按原子量在螺旋形曲线上作图，发现对应元素的原子量之差为16，这刚好是氧的原子量。他指出：“元素的性质是（纯）数的性质”。第二年即1863年，Newlands提出他的八音律，因为元素可以分为七个组。这是基于音阶上有七个音程的类似概念提出来的。

正是门捷列夫在非常彻底地研究并比较了各种化合物的性质和价态后提出了周期律，即“元素按其原子量的大小排列时，其性质显示出周期性的变化”。门捷列夫提出的周期表包括I A，I B一直到VII族的铁、钴、镍共15个纵列。Lothar Meyer显然是独立地得出了类似的结论。门捷列夫或Meyer都没用数学函数式数值之差来描述元素之间的关系。不到20年，惰性气体如氦等被分离出来了，因此就有了第八族。有意义的是de Chancourtois选择平方数16作为元素之间的差值。

1871年的门捷列夫周期表见表1。由于对价态还了解得不完

表 1 1871 年的门捷列夫周期表

Series 典型 化合物	I 族		II 族		III 族		IV 族		V 族		VI 族		VII 族		VIII 族	
	R ₂ O	RO	RO	R ₂ O ₁	RH ₄ RO ₂	RH ₄ R ₂ O ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃	RH ₂ RO ₃
1	H 1															
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19									
3	Na 23	Mg 24	A 127.3	Si 28	P 31	S 32	C 135.5									
4	K 39	Ca 40	44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55									Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
5	(Cu 63	Zn 65	68	72	As 75	Se 78	Br 80									
6	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	(100)									Ru 104 Rh 104 Pd 106 Ag 108
7	(Ag 108	CD 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	1127									
8	Cs 113	Ba 137	Di 138	Ce 140												
9																
10			Er 178	La 180	Ta 182	W 184										Os 195 Ir 197 Pt 198 Au 199
11	(Au 199)	Hg 200	Ti 204	Pb 207	Bi 208											
12			Th 231													U 240

全或不精确，所以他对十八种元素的原子量进行了校正以使与实验的结果相一致。他坚信这种周期性的行为是物质的基本特性。因此，他提出了三个元素的空位。众所周知，在几年后这些元素都被分离出来了。在利用这个表时指出了分开每个碱土金属的间隔为：Be 到 Mg 6 个元素、Mg 到 Ca 6 个元素，Ca 到 Sr 16 个元素和 Sr 到 Ba 18 个元素。卤素族各个元素之间的间隔为：F 到 Cl 6 个元素，Cl 到 Br 16 个元素和 Br 到 I 17 个元素。硫族也有类似的间隔：O 后 6 个元素，S 后 16 个元素和 Se 到 Te 19 个元素。这些间隔与 Newlands 的一律都是七个的规律相比则有显著的不同。

时间表明，原子量并非像 Cannizaro、Chancourtois 和其它人所想像的那样是一个整数。众所周知原子量并非是周期表排列次序的最可靠的规准。然而，直到 1913 年由于 Mosely 的工作才发现一个简单的整数，即原子核的电荷可以决定元素的次序。有趣的是用于标记不同电子数的整数是与微分方程的特性有关，而不是由于编辑次序上的某些需要而规定的。

显然，除了 Seaborg 在休斯敦演讲中介绍的几种周期表外，还提出了许多其他的周期表，其中一些已为 Mazurs 所评述过 [4]。两种不同状态的氢的能量差别可以用一个有理分数来表示，即一个通用常数如 Rydberg 常数乘以两个整数平方的倒数之差。Dash [5] 从电离电位的实验值已推导出一个恒定的能量差值，并说明了它与周期表的关系。一张类似于 Grotrian 图的标绘图可以合理地解释不同能级的稳态定性。有些人提出几种变型的周期表，Dash 介绍了一种强调从可允许的 1 开始，并依次递减地充填各种能级的周期表。

周期表中各能级的填充顺序

已经有一种以非相对论方法确定填充各种能级的简单规律。在两个完整的相邻的惰性气体之间的元素的总和为 $2N^2$ ，这里 N 是一个整数。这些数目的总和称为“幻数”。试图归纳成一个简

单的方程式：

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1)$$

这里 n 为主量子数， l 为角动量。在方程式 (1) 中，自旋简并度已被忽略，因此各能级的总数为 $2n^2$ 。问题是如图 2 所示，这种间隔不只出现一次，而是出现两次。

在门捷列夫一百周年纪念会上 Löwdin [6] 提出一个引人感兴趣的简单图解，它概括了 Bohr 假设即各能级的能量是随 $(n+1)$ 和 n 这两个参数单调增加的函数，并可以绘成一个平面。当 $(n+1)$ 值相等时， E 随 n 而增加。

注意图 1，它是表示这个能面的投影图，当 np^6 壳层已充满时，出现一种惰性气体，而且必定转移到连接 $(n, n+1)$ 点及其右边的 $(n+1, n+1+l-1)$ 点的另一个分层，继而连接左边的 $(n-a, n-a+l=a-1)$ 点，这里 a 也是一个整数。最后一

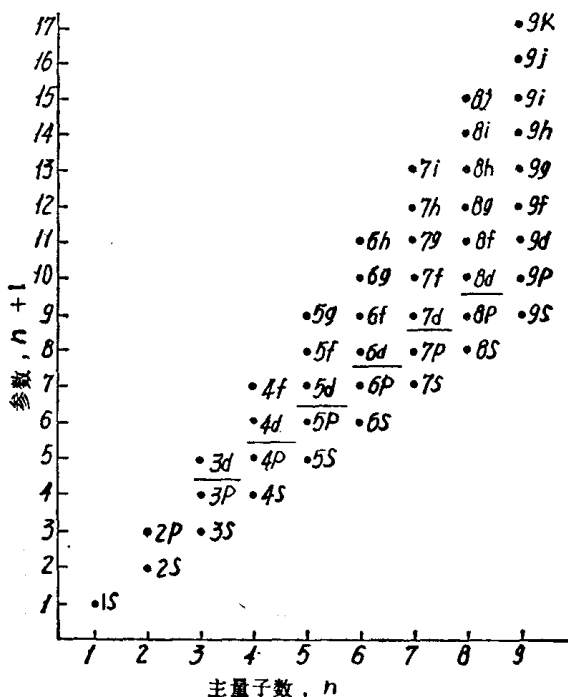


图 1 在非相对论的周期表中各壳层的填充次序

表 2 惰性气体原子序数之间的间隔 ΔZ

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn	E118	E168*
Z	2	10	18	36	54	86	118	
ΔZ	8	8	18	18	32	32	50	

* 最近认为 172 号元素比之 168 号元素更象惰性气体。

步是相当于填充到 1 值最大的分层，例如从 6s 到 4f ($a=2$) 以达到下一个最稳定的能级。从这个图中确能看出上述的重复间隔 ΔZ 。填充次序在下面的表格中指出。每一能级的简并度在表 3 中以“简并”表示。

电子的幻数 $2N^2$ 在这里是表示 ΔZ 值的总和。但要注意各族的主量子数是各式各样的，而 N 是小于或等于各族中最小的 n 值。一位苏联作者 Kletjkovskii 最近在一篇论文中讨论了这个规律，评述了许多 $(n+1)$ 函数的用途。

显然还不能证明这个简单的规律是正确的。当考虑到自旋轨道耦合时，这个简单的规律要作某些修正。

氢的不同能级的能量可由下式得出：

$$\Delta E = \sqrt{\left[1 + \left(\frac{kZ}{n - |k| + \sqrt{k^2 - Z\alpha^2}}\right)^2\right]} (mc^2) \quad (2)$$

这里 α 是精细结构常数， k 是 Dirac 量子数。将方程式 (2) 对 α 的乘方展开，并弃去方次高于 2 的那些项则可以得到更普遍的方程式。其结果为：

$$E_{n1} = E_n - \frac{|E_n|^2 \alpha^2 Z^2}{4n^2} \left(\frac{4n}{j} - 3\right) + mc^2 \quad (3)$$

最后一项是电子的静止质量，通常在讨论能级图时舍去。因此很明显，不论是 n 和 j 或 l 和 j 值都不能简单地组合就足以确定各能级的次序。对 $(n+1)$ 作一经验的修正是相当成功的。在图 2 中相应于 $(an + bn + cl)$ 的点对 n 作图，这里 $a=3/2$ ， $b=1$ 和 $c=1/3$ 。上面的能级 $|nlj\rangle$ 相应于 $j=1+1/2$ ，以 1^+ 标记。其分族情况见表 4。每个能级都有 $(2j+1)$ 个简并度，但有意义的是这些简并度都有几个递减的数序。即使 j 是一个半整数，仍可看

表 3

	1S	2S	2p	3S	3p	4S	3d	4p	5S	4d	5p
简并度	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6
ΔZ	2		8		8			18			18
交点	1		2		3			4			5

	6S	4f	5d	6p	7S	5f	6d	7p	8S	5g	6p	7d	8p
简并度	2	14	10	6	2	14	10	6	2	18	14	10	6
ΔZ				32				32					50
交点				6				7					8

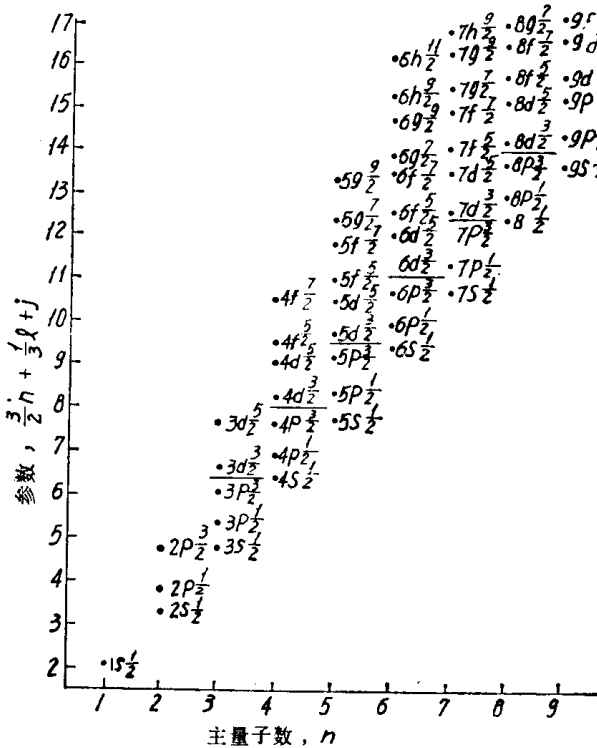


图 2 在相对论的周期表中填充分层的次序

到有与方程式 (1) 一样的幻数规律。可以写成为：

$$\Delta Z_N = \sum_{v=1}^N \left\{ \sum_{l=0}^v \left[2 \left(1 - \frac{1}{2} \right) + 1 \right] + \left[2 \left(1 + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \right\}$$

第一项是正的 Dirac 量子数 k, 第二项是 k 值为负的上面的能

级。v 从 $n - k_p$ 到 N, 这里 k_p 是 k 的最大正值。

刚才我们所谈的能级, 现在在原子序数高的情况下以有意义的方式交叉起来了。到目前为止, 与 Dirac k 值有关的只能认为是纯理论性的, 而 k 值是符号相反的、成对的出现的。对于主要成份

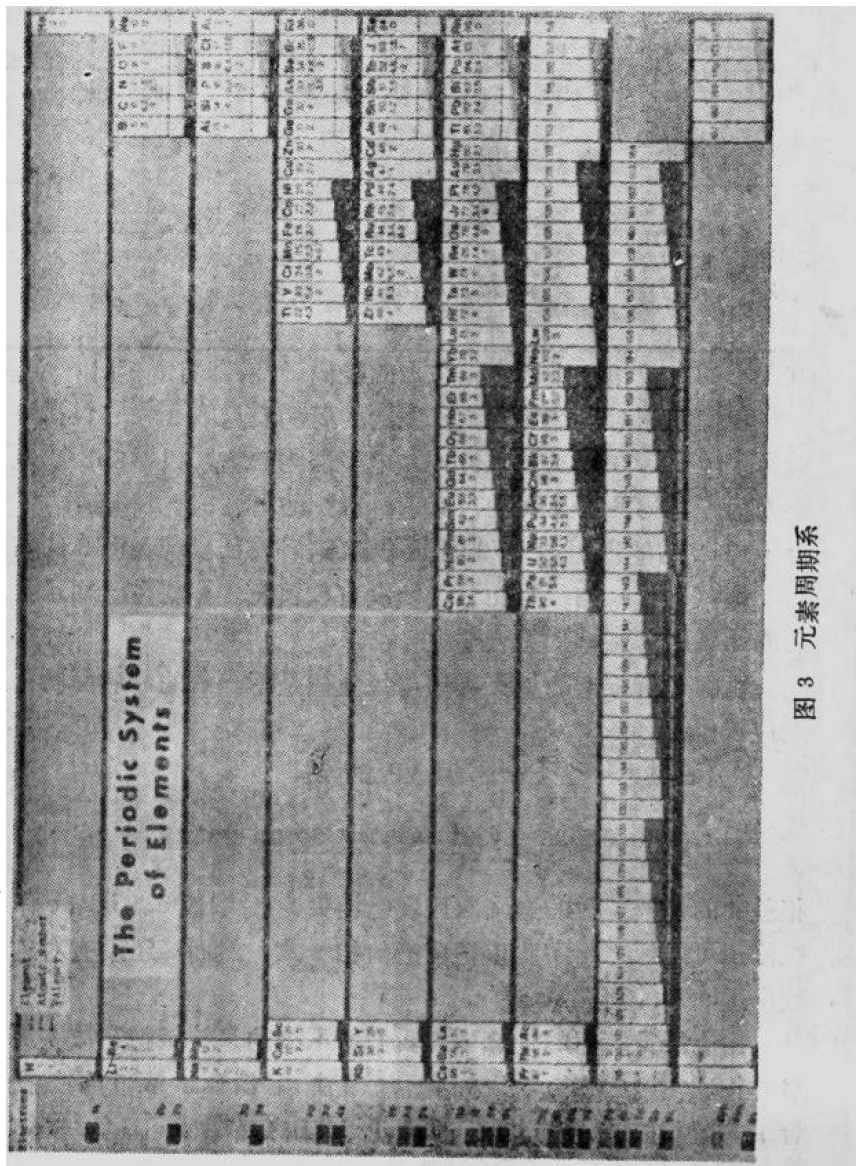


图 3 元素周期系

表 4 $1n|j\rangle$ 能级的电子数和顺序

	1S	2S	2p	2p ⁺	3S	3p	3p ⁺	4S	3d	4p	3d ⁺	4p ⁺	5S	4d	5p	4d ⁺	5p ⁺
简并度	2	2	2	4	2	2	4	2	4	2	6	4	2	4	2	6	4
ΔZ	2			8			8					18					18
数目	1			2			3					4					5
	6S	4f	5d	6p	4p ⁺	5d ⁺	6p ⁺	7S	5f	6d	7p	5f ⁺	6d ⁺	7p ⁺			
简并度	2	6	4	2	8	6	4	2	6	4	2	8	6	4			
ΔZ							32							32			
数目							6							7			
	8S	5g	6f	7d	8p	5g ⁺	6f ⁺	7d ⁺	8p ⁺	9S	5h.....						
简并度	2	8	6	4	2	10	8	6	4								
ΔZ									32								
数目									8								

其最小的 ν 值相应于一个无交点的径向函数, 即有 $n - |k|$ 个交点。

我们用相对论计算方法所发展的周期表见图 3, 它包括一个 5g 系列。以 $(9s^{1/2})$ 和 $(9p^{1/2})$ 电子层为一方, 以 $(8p^{3/2})$ 电子层为另一方的两者之间进行竞争。强烈的自旋-轨道相互作用使得 $j=1/2$ 的能级比 $j=3/2$ 的更稳定。这种特征呈现在图 3 的右下角, 即 $(8p^{3/2})$ 能级有四分之一没有被填充。在现在已知元素以后的元素的基态排列见表 5。

由图 2 所推论的填充次序与经验值是不一致的, 后面两个序列应读作:

$$\frac{6s}{2} \frac{5d}{4} \frac{4f}{6} \frac{4f^+}{8} \frac{5d^+}{6} \frac{6p}{2} \frac{6p^+}{4} \quad \text{和}$$

$$\frac{8s}{2} \frac{8p}{2} \frac{5g}{8} \frac{5g^+}{10} \frac{6f}{6} \frac{6f^+}{8} \frac{7d}{4} \frac{7d^+}{6} \frac{9s}{2} \frac{9p}{2} \frac{8p^+}{4}$$

相差 4 的偶数整数的递降次序现已消失。对系数 a、b 和 c 作某些修正可以使之与实验值和理论值相一致。然而, 还没有对这参数作进一步的研究。

由电子计算机的计算引起我们所重视的是希望把它放在更严格的物理角度并用更现代的观点来研究 jj-耦合。表 5 的数据综合了 Mann 和 Fricke 以及 Waber⁽⁸⁾ 的研究结果。

表 5 超重元素的基态排列 (根据Fricke和Waber)

原子序数		原子序数		原子序数	
103	7p	127	5g ³ 6f ²	151	(6f ⁺)7d ⁴
104	6d7p	128	5g ⁴ 6f ²	152	(6f ⁺) ³ 7d ³
105	6d ³	129	5g ⁵ 6f ²	153	(6f ⁺) ⁴ 7d ³
106	6d ⁴	136	5g ⁶ 6f ²	154	(6f ⁺) ⁵ 7d ³
107	(6d ⁺)	131	5g ⁷ 6f ²	155	(6f ⁺) ⁷ 7d ²
108	(6d ⁰) ²	132	5g ⁸ 6f ²	156	(6f ⁺) ⁸ 7d ²
109	(6d ⁺) ³	133	6f ³	157	7d ³
110	(6d ⁺) ⁴	174	6f ⁴	158	7d ⁴
111	(6d ⁺) ⁵	135	(5g ⁺)6f ⁴	159	9S
112	(6d ⁺) ⁶	136	(5g ⁺) ² 6f ⁴	160	(7d ⁺)9S
113	7p	137	(5g ⁺) ³ 6f ⁴	161	(7d ⁺) ³
114	7p ²	138	(5g ⁺) ⁴ 6f ³ 7d	162	(7d ⁺) ⁴
115	(7p ⁺)	139	(5g ⁺) ⁵ 6f ³ 7d	163	(7d ⁺) ⁵
116	(7p ⁺) ²	140	(5g ⁺) ⁶ 6f ³ 7d	164	(7d ⁺) ⁶
117	(7p ⁺) ³	141	(5g ⁺) ⁷ 6f ³ 7d	165	9s
118	(7p ⁺) ⁴	142	(5g ⁺)6f ² 7d ²	166	9s ²
119	8s	143	(5g ⁺) ⁹ 6f ² 7d ²	167	9p
120	8s ²	144	(5g ⁺) ¹⁰ 6f ¹ 7d ³	168	9p ²
121	8p	145	6f ³ 7d ³	169	(8p ⁺)
122	7d 8p	146	6f ⁴ 7d ²	170	(8p ⁺) ²
123	6f 7d 8p	147	6f ⁵ 7d ²	171	(8p ⁺) ³
124	6f ³ 8p	148	6f ⁵ 7d ³	172	(8p ⁺) ⁴
125	6f ³ 8p	149	6f ⁶ 7d ³		
126	5g ² 6f ² 8p ²	150	7d ⁴	184	6g ⁵ 7f ⁴ 8d ³

国际协作

现在结束这个讲话的全部内容,我想谈谈外层空间的探索。几年后当联盟号-阿波罗号空间站对接并进入轨道时,将可完成一项非常重要的国际协作计划。它将是探索外层空间新纪元的开始,而门捷列夫教授早在1883年就已经开始了。