

袁良本 谈德清 编

核工业中的氦和氙

原子能出版社



借书证号

核工业中的氦和氙

袁良本 编
谈德清

原子能出版社

内 容 简 介

本书依据大量的文献资料,比较全面地论述了氦和氡的基本性质,氦-85在空气中的积累及其后果,氦和氡的回收和分离,氦-85的浓缩,氦-85的运输和贮存,氦-85和氡的应用,以及它们的监测和分析等。本书可供从事核工程环境保护和废气处理以及稀有气体制备和应用方面的教学、科研、设计和生产人员参考。

核工业中的氦和氡

袁良本 编
谈德清

责任编辑 韩国光

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787×1092¹/₁₆·印张23¹/₂·字数561千字·插页 2

1983年1月第一版·1983年1月第一次印刷

印数001—1200·统一书号: 15175·451

定价: 2.95元

前 言

随着核工业的发展，放射性的和稳定的惰性气体核素的生成量日益增多。有关放射性惰性气体（特别是氙-85）的排放已引起人们广泛的注意。世界各国的许多专门工作者相继对此发表了评论，并做了大量的实验研究工作。目前，许多核动力堆已采取一些措施来减少放射性惰性气体的排放量，一些国家的氙-85回收装置已经建成或即将建成。但是，有关这方面的文献资料，大都分散在国内外各种书刊、杂志和研究报告中，查找很不方便。同时，这些文献资料还相当零碎，大都只就一个或几个具体课题进行叙述和评论，使读者很难了解问题的全貌。本书编者为了解决读者的上述困难，广泛收集了国内外的有关文献资料，经过综合整理，编写成这本书。书中系统地、比较全面地论述了氙和氙的基本性质，氙-85在空气中的积累及其后果，氙和氙的回收和分离，氙-85的浓缩，氙-85的运输和贮存，氙-85和氙的应用，以及它们的监测和分析等。论述的重点是氙和氙的回收和分离及氙-85的浓缩。其中，活性炭吸附、低温蒸馏和氟利昂吸收等分离方法占的篇幅较多，因为这些方法或是已被广泛采用，或是正在大力进行研究，很有发展前途。

本书除第七章第三节和第十一章由谈德清同志编写外，其余由袁良本同志编写。另外，罗延棣同志为第七章第一节的编写提供了部分资料。全书由袁良本同志定稿。

本书原稿承龚道同志仔细审阅，提出了许多宝贵意见，为提高本书的质量付出了辛勤的劳动，谨致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有欠妥甚至谬误之处，希望读者批评指正。

编者

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 氦和氡的基本性质	(5)
第一节 化学性质	(5)
一、水合物	(5)
二、笼形化合物	(5)
三、离子型和共价键型化合物	(6)
第二节 物理性质	(6)
一、可压缩性	(6)
二、导热系数	(7)
三、粘度	(8)
四、扩散	(9)
五、热容	(10)
六、共存相密度	(10)
七、饱和蒸气压	(11)
八、蒸发热	(12)
第三节 放射学性质	(13)
第四节 生物学性质	(14)
第三章 氦-85的生成和释放	(16)
第一节 生成量计算	(16)
第二节 自然界的生成量	(17)
第三节 军用堆和核武器试验的生成量	(18)
第四节 和平利用核爆炸的生成量	(18)
第五节 核动力工业的生成量	(19)
第六节 以高浓缩铀为燃料的反应堆的生成量	(20)
第七节 氦-85的释放	(21)
第四章 排入大气的氦-85	(24)
第一节 氦-85的行踪	(24)
一、溶于海水	(24)
二、被雨水洗下	(24)
三、干沉降	(25)
四、吸附在微尘上的沉降	(25)
第二节 大气的稀释能力	(25)
一、计算公式	(25)
二、粗略估算	(26)
三、西德卡尔斯鲁厄核研究中心地区	(27)
第三节 氦-85在空气中的最大容许浓度	(27)

第四节 限制排放量	(28)
第五节 实际排放情况	(28)
第五章 空气中积累的氪-85及其对人类的影响	(34)
第一节 氪-85的毒理学	(34)
第二节 限制剂量	(34)
第三节 氪-85对人体的辐照	(35)
第四节 吸收剂量的生物学意义	(37)
一、遗传效应	(37)
二、总的致癌效应	(37)
三、对皮肤的致癌效应	(37)
四、电离辐射和紫外线辐射的协同效应	(37)
第五节 氪-85在空气中的积累和剂量负担	(38)
一、 ^{85}Kr 在空气中的积累	(38)
二、预计的 ^{85}Kr 浓度和剂量负担	(39)
第六节 回收氪-85的必要性	(40)
第六章 核工业中含氪-85的排气	(45)
第一节 反应堆的排气	(45)
一、排气的放射性	(45)
(一) 裂变产物	(45)
(二) 活化产物	(45)
二、 ^{85}Kr 在排气系统中的分布	(47)
(一) 沸水堆	(47)
(二) 压水堆	(48)
(三) 船用反应堆	(49)
(四) 重水堆	(49)
(五) 高温气冷堆	(50)
(六) 液态金属快中子增殖动力堆	(50)
第二节 核燃料后处理工厂的排气	(51)
第三节 氧化挥发法	(53)
第七章 从各种排气中分离惰性气体的方法	(60)
第一节 固体吸附	(60)
一、固体吸附的研究	(60)
(一) 实验研究装置	(60)
(二) 吸附理论	(64)
(三) 影响吸附容量的各种因素	(67)
(四) 吸附时的传质	(75)
(五) 滞留时间	(77)
(六) 氪的浓缩	(78)
二、固体吸附的应用	(87)
(一) 活性炭吸附法在反应堆上的应用	(87)
(二) 活性炭吸附法在核燃料后处理工厂的应用	(110)

(三) 用吸附法浓缩氮	(113)
(四) 活性炭吸附的安全问题	(119)
第二节 低温蒸馏	(121)
一、引言	(121)
二、各国发展概况	(123)
(一) 英国	(123)
(二) 美国	(124)
(三) 西德	(130)
(四) 日本	(139)
(五) 法国	(140)
(六) 比利时	(141)
(七) 小结	(141)
三、低温蒸馏前的预处理	(142)
(一) 除氮氧化物和氧	(142)
(二) 干燥	(148)
(三) 除碳氢化合物	(149)
四、低温蒸馏部分	(150)
(一) 基础研究	(150)
(二) 实验装置	(160)
(三) 低温蒸馏塔的计算	(163)
(四) 爱达荷工厂的惰性气体回收装置	(171)
(五) 操作条件的确定	(174)
五、安全问题	(176)
(一) 臭氧	(177)
(二) 碳氢化合物	(178)
第三节 溶剂选择性吸收	(179)
一、引言	(179)
二、吸收原理及过程设计	(179)
(一) 溶剂的选择	(179)
(二) 溶解度	(180)
(三) 一般过程的设计	(181)
三、四氯化碳吸收流程	(183)
四、煤油吸收流程	(186)
五、煤油-二氧化碳流程	(187)
六、一氧化二氮吸收流程	(189)
七、氟利昂吸收流程	(192)
(一) 布鲁克海文研究所的工作	(192)
(二) 中间试验装置	(196)
(三) 新的中间试验装置	(208)
(四) 氟利昂的辐解	(226)
(五) 专利介绍	(229)
(六) 发展动向	(231)

(七) 小结	(233)
八、液态二氧化碳吸收流程	(234)
(一) 一些气体在气态和液态 CO_2 间的分配	(235)
(二) KALC流程	(236)
(三) AKUT流程	(241)
(四) 一氧化碳的影响	(244)
(五) 碳-14的回收	(245)
第四节 隔膜法	(245)
一、硅橡胶无孔渗透膜	(245)
二、聚四氟乙烯多孔扩散膜	(248)
三、钯合金膜	(249)
四、双膜分离室	(251)
五、隔膜的辐射稳定性	(253)
第五节 其它方法	(253)
第六节 几种方法的比较	(253)
一、应用于反应堆系统的方法	(254)
二、应用于核燃料后处理工厂的方法	(256)
(一) 低温蒸馏	(256)
(二) 氟利昂吸收	(257)
第八章 氪-85的浓缩	(275)
第一节 热扩散法	(275)
第二节 其它方法	(279)
第九章 氪-85的贮存、运输与最终处置	(282)
第一节 氪-85的贮存	(282)
一、常压贮存	(283)
二、高压贮存	(283)
三、固定入固态物质	(286)
(一) 笼形化合物包容	(286)
(二) 其它方法	(287)
四、含 ^{85}Kr 的固体颗粒的固定	(296)
(一) 烧结金属基块	(297)
(二) 聚合物基块	(297)
(三) 均衡压实基块	(298)
(四) 多孔金属容器	(298)
五、几种贮存方法的比较	(298)
第二节 氪-85的运输	(299)
第三节 氪-85的最终处置	(301)
一、装瓶存放于地下室	(301)
二、装瓶埋入地下	(302)
三、装瓶存放于盐矿中	(302)
四、射入多孔的地下构造中	(302)

五、装瓶投入深海·····	(302)
六、几种处置方法的比较·····	(303)
第十章 氦-85和氡的应用·····	(308)
第一节 引言·····	(308)
第二节 氦-85作自发光源·····	(311)
第三节 氦-85作气体示踪剂·····	(312)
一、用作研究大气的输送与扩散的示踪剂·····	(312)
二、在石油工业中的应用·····	(313)
三、测气体的流速·····	(313)
(一) 测通风速率·····	(313)
(二) 测气体流速·····	(314)
四、测剩余燃料·····	(314)
五、探漏·····	(314)
第四节 氦-85在化学分析和材料研究方面的应用·····	(316)
一、笼形化合物·····	(316)
(一) 臭氧分析器·····	(316)
(二) 二氧化硫分析器·····	(317)
(三) 其它应用·····	(317)
二、氦化物·····	(317)
(一) 用于化学分析·····	(318)
(二) 用于物理化学方面的研究·····	(319)
(三) 在材料研究方面的应用·····	(320)
第五节 氦-85在仪表工业中的应用·····	(320)
第六节 用作辐射源·····	(321)
一、在促进化学反应上的应用·····	(321)
二、在废物处理中的应用·····	(321)
三、用于去静电荷和无损探伤·····	(322)
第七节 氦-85在医学上的应用·····	(322)
第八节 氦-85在热电直接转换上的应用·····	(323)
第九节 氦-85在动态能量转换上的应用·····	(324)
第十节 氡的应用·····	(324)
一、在电光源方面的应用·····	(324)
(一) 管形氡灯·····	(325)
(二) 球形氡灯·····	(326)
(三) 脉冲氡灯·····	(326)
二、在激光领域中的应用·····	(327)
三、在医学上的应用·····	(327)
四、在聚合反应上的应用·····	(327)
五、在基础学科和探测器中的应用·····	(327)
第十一章 监测和分析·····	(335)
第一节 引言·····	(335)

第二节 烟囱监测.....	(336)
一、采样.....	(336)
二、测量.....	(337)
第三节 环境监测.....	(342)
一、测总 γ	(342)
二、测 ^{85}Kr	(342)
(一) 直接测量.....	(342)
(二) 先浓集后测量.....	(343)
第四节 氪-85的研究和实用装置的监测.....	(347)
一、 γ 计数.....	(347)
二、 β 计数.....	(348)
(一) 在线监测.....	(348)
(二) 采样.....	(351)
(三) ^{85}Kr 的分析.....	(354)
三、非放射性组分的测量.....	(360)
(一) 质谱法.....	(360)
(二) 气相色谱法.....	(364)
(三) 红外光谱及其它方法.....	(364)

第一章 绪 论

自本世纪五十年代中期,世界第一座核电站投入运行以来,核动力工业有了相当大的发展。到1977年底,全世界已有22个国家和地区拥有核电站,正在运行的动力堆达208座,近一亿千瓦^[1]。在1978年,又有22座动力堆(近两千万千瓦)首次达临界^[2]。这样,1978年的年增长率接近20%。目前,不论采用轻水堆、重水堆或石墨气冷堆,核电站的基建投资虽都较同容量的火电站大一些,但是,由于核电站的燃料费用低,所以核动力的成本已普遍低于火电站(表1-1)^[3]。有鉴于此,以及其它一些原因,许多国家都在大力发展核动力工业。目前,一些工业发达的国家的原子能发电量已占到各自国家总发电量的10%以上。美国有关单位预计^[4],在满足国家对电力的需要方面,核能将起主要作用。法国曾宣布,今后将集中力量建造核电站。预计到1985年,法国的原子能发电量将占全国总发电量的20%以上(表1-2)^[5]。发展中国家也在积极发展核电站:印度、阿根廷和巴基斯坦等国早已拥有核电站;巴西、墨西哥、埃及、伊朗和南斯拉夫等10多个国家正在建设或计划建设核电站。

近年来,由于技术上的困难,发电成本的增加和安全要求的提高等原因,一些国家计划建造的动力堆数目有所削减。但是,如上所述,世界核动力的发展速度目前仍是很高的。从总的发展趋势来看,在近几十年内,在整个能源中,核能将起越来越大的作用(表1-3)^[6]。预计^[7],到2000年,全世界核电站的装机容量可能达45亿千瓦,较1977年增长44倍。

表1-1 各类电站的发电成本比较表

	单位	每度电的成本			年份
		核 电	煤 电	油 电	
美国	美厘	15	23	40	1978
法国	生丁	10.4	12.6	14.1	1978
英国	便士	0.69	1.07	1.27	1977
加拿大	加厘	10.9	19.37	—	1979
意大利	美厘	22.7	—	28.2	1976

表1-2 法国的能源消耗

	消耗量, 百万吨石油当量		
	1973年	1985年	1973—1985的变化
煤	30.5	25	-5.5
石油	116.3	98	-18.3
天然气	14.9	37	+22.1
核能	3.1	55	+51.9
水电	10.6	14	+3.4
新能源	—	3	+3.0
合计	175.4	232	+56.6

表1-3 一些国家1976—1985年的
电力增长率(%)

	美国	日本 ^①	法国	西德	意大利	西班牙	英国
核电	16.2	27.6	34.3	23.1	35.6	23.2	6.9
水电	2.9	0.3	3.6	2.9	2.6	6.6	7.3
火电	4.5	6.2	-4	1.2	5.9	1.1	2.8

①到1980年的数据。

目前,以及不远的将来,动力堆的核燃料仍为易裂变的物质(主要是铀-235)。以这些物质为基体组成的燃料元件在反应堆内“燃烧”时,产生大量的放射性裂变产物。在这些裂变产物中,虽有一些是气体和挥发性物质(表1-4),但是,只要燃料元件的包壳不破损,这

些气体和挥发性物质一般是不会外逸的。不过，不管燃料元件的制造和质量检查怎样严格，在反应堆的运行过程中，总会有或多或少的气体裂变产物从燃料元件中释放出来。另外，燃料元件的外表面也可能粘附铀燃料，它们受中子作用，也会产生放射性裂变产物。再者，反应堆的活性区及其周围的一些物质经中子等活化，也能产生一些放射性物质。例如，空气中的氩-40俘获中子后即转变为放射性的氩-41。表1-5列出1973年美国核动力堆排入环境的放射性^[12]。

核燃料元件在反应堆“燃烧”一段时间后，由于其中易裂变物质含量的减少和中子毒物的增加，必须从堆中卸出。从反应堆中卸出的燃料元件，除含有大量的放射性裂变产物外，还含有剩余的和新生的核燃料。为了回收和分离这些可裂变的物质，一般将辐照过的燃料元件送往核燃料后处理工厂去处理。在后处理工厂，尽管已采取一些措施，把绝大部分放射性限制起来。但是，在目前的技术条件下，仍有一些放射性物质随废气和废水排入环境。表1-6列出处理1000兆瓦

(电)的模式轻水堆燃料，从后处理工厂排入环境的放射性^[18]。从表1-5和1-6可以看出，不论是在反应堆，还是在核燃料后处理工厂，排出的放射性物质大部分在气体流出物中，而在气体流出物中，又以惰性气体为最多。据报道^[14]，前美国原子能委员会的生产基地向环境排放的放射性物质绝大部分是惰性气体和氦（它们占排入环境的总放射性的99%以上）。其中，氩-41占10%，氦占25%，氡和氡占65%。从表1-6还可以看出，在核燃料后处理工厂的排气中，氡-85又占

绝大部分。在反应堆的排气中，虽然绝大部分放射性不是来自氡-85，但是其它的放射性惰性气体核素的寿命都很短，容易衰变掉，而具有长期影响的也只有氡-85。所以，有关氡-85的排放问题引起了人们很大的注意。同时，氡-85在国民经济的许多部门都是有用的，因此，不少国家早已从事氡-85的回收和应用方面的研究工作，一些回收氡-85的装置已经或即将建成。图1-1示出氡-85废物管理的主要环节。为了减少释放到大气的放射性氡和氡，前些时多采用让反应堆装置的排气通过室温活性炭吸附床，使其中所含的放射性氡和氡被活性炭吸附而滞留在床上。结果，通过吸附器排入大气的放射性大大减少。近来，由于强调了氡-85的回收，一些吸附器改在低温下运行。这样，通过吸附-解吸循环，可以回收高浓度的放射性

表1-4 ^{235}U 热中子裂变的放射性气体裂变产物^①

核素	质量数	半衰期 ^[8]	裂变产额 ^[9] , %
氢	3	12.33年	1.3×10^{-12} ^②
溴	82	35.5小时	3.8×10^{-5}
	83	2.4小时	0.48
	84	31.8分	1.1
	84m	6分	
	85	2.87分	1.5
氪	83m	1.86小时	0.52 ^③
	85m	4.48小时	1.30
	85	10.73年	0.293
	87	1.3小时	2.53
	88	2.8小时	3.56
	89	3.2分	4.6
碘	129	1.57×10^7 年	1.0
	131	8.04天	2.9
	132	2.28小时	4.4
	133	21小时	6.5
	134m	3.8分	
	134	53.2分	7.6
	135	6.7小时	5.9
	136A	1.4分	
氙	131m	11.9天	0.017 ^③
	133m	2.19天	0.16
	133	5.29天	6.62
	135m	15分	1.80
	135	9.17小时	6.3
	137	3.83分	6.0
	138	17.0分	5.9

①半衰期不到1分钟的未列入；

② ^{235}U 的三分裂^[10]；

③氡和氡的所有放射性核素的裂变产额都引自参考文献^[11]。

氮-氙气，送去贮存。最近，低温蒸馏技术也开始在反应堆排气系统中得到了应用，它可以回收浓度较高的放射性氮-氙产品。对于氟利昂吸收流程，通过中间试验装置的多年研究，已经证实它可以应用于反应堆的排气系统。另外，美国和日本还研究了用隔膜法来回收放射性氮-氙。

表1-6 与电功率为 1000 兆瓦的模式轻水堆配套的核燃料后处理工厂排出的放射性^①

表1-5 1973 年美国动力堆排入环境的放射性^[12]

	沸水堆	压水堆
产生的能量, 10 ⁹ 千瓦小时(热)	123.64	129.44
从气体排出的放射性:		
惰性气体, 居里	6332000	32021
卤族核素和微粒, 居里	28.27	4.07
从液体排出的放射性:		
氚, 居里	329.4	11344.9
裂变产物和活化产物, 居里	176.8	53.9

核 素	居里/年	核 素	居里/年
从气体排出的:		超铀元素	0.004
⁸⁵ Kr	350000	从液体排出的:	
³ H	16700	³ H	2500
¹²⁹ I	0.0024	¹⁰⁶ Ru	0.15
¹³¹ I	0.024	¹³⁷ Cs	0.075
其它裂变产物	1.0	⁹⁰ Sr	0.004

①燃料的燃耗按 33000 兆瓦日/吨铀计，反应堆的卸料量按 35 吨/年计。

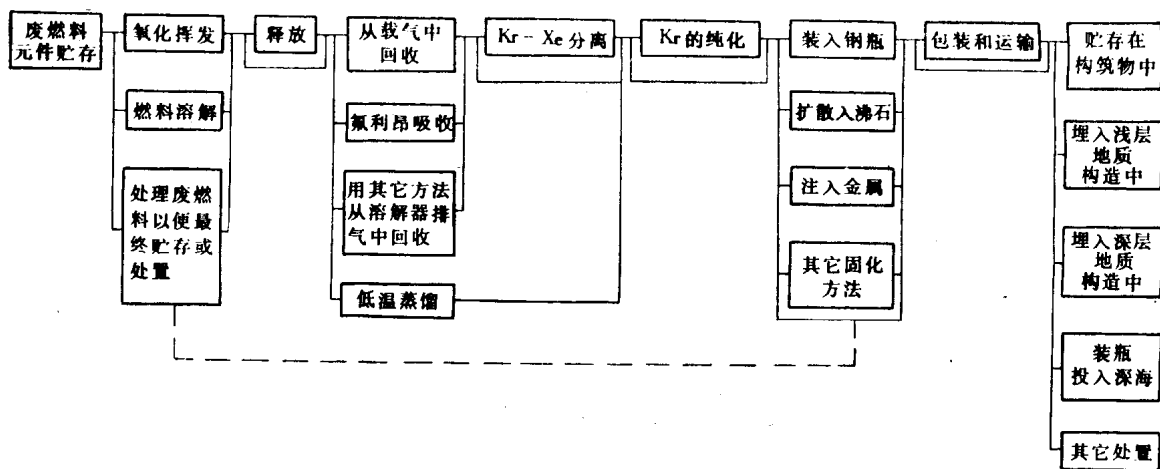


图1-1 氮-85 废物管理的主要环节^[15]

如前所述，反应堆内产生的氮-85绝大部分随核燃料进入后处理工厂。在后处理工厂，核燃料中的氮-85绝大部分在切割-溶解时进入排气系统。对于这些氮-85的回收，一般认为低温蒸馏技术是可行的。美国爱达荷核燃料后处理工厂的惰性气体回收装置已运行多年，回收了一些氮-85供科研和生产部门使用。美国橡树岭气体扩散工厂研究了氟利昂吸收流程。通过十多年的实验室研究和中间试验装置的长期考验，证明技术基本是可用的。

氮-85的应用范围是十分广泛的。但是，由于目前的回收量不大，价格较贵，所以使用量受到了很大的限制。不过，随着核动力工业的发展，氮-85的生成量将大大增加，从保护环境出发，必须将氮-85加以回收。所以，氮-85的价格可望大幅度下降。由于回收的数量太大，看来绝大部分还需临时贮存或最终处置。由于一个贮存点可能积累上千万居里的氮-85，所以减少贮存时事故释放可能性的研究是很需要的^[16-19]。目前，各国正在对多种贮存技术进行广泛的研究。

本书论述的重点是氮-85的有关问题，由于氙的性质和氮的极为相似，它们经常伴随在一

起, 很难分离, 因此, 在讨论氙-85的回收和浓缩时, 不能不同时考虑氙。在空气中, 氙较氙多, 但在核燃料的裂变产物中, 却是氙比氙多好几倍。因此, 在处理辐照过的核燃料过程中可以回收大量的氙, 供工业使用。

最后, 还必须指出, 从反应堆和核燃料后处理工厂的烟囱排出的放射性物质不只是氙-85, 还有氙、碘的一些放射性同位素和放射性气溶胶等。虽然后者的排放量较少, 但因它们一般可为人体组织吸收, 所以在空气中的容许浓度较低。因此, 对这些放射性物质的排放也必须严加注意。不过, 对它们的讨论超出了本书的范围。

参 考 文 献

- [1] *Atomwirtschaft/Atomtechnik*, 23. Jahrgang 3—4, s.138, 1978.
- [2] *Atomwirtschaft/Atomtechnik*, 24. Jahrgang 2, s.84, 1979.
- [3] 王淦昌等, 红旗, 第21期, 第42页, 1980年。
- [4] U.S.Environmental Protection Agency, EPA 520/4-76-016, Vol.1, p.1, 1976.
- [5] M.Boiteux, IAEA-CN-36/217, Vol.1, p.111, 1977.
- [6] *Nuclear Engineering International*, Vol.23, No.275, p.5, 1978.
- [7] J.P.Nichols et al., US AEC Report ORNL-TM-3515, 1971.
- [8] 核素图表编写组, 核素常用数据表, 原子能出版社, 1977年。
- [9] L.Silverman, Disposal of Radioactive Wastes, Vol.1, p.139, IAEA, Austria, 1960.
- [10] N.D.Dudey, US AEC Report ANL-7434, 1968.
- [11] F.Hibert, KFK Bericht KFK-2035, 1974.
- [12] Nuclear Safety Staff, *Nuclear Safety*, Vol.18, No.1, p.79, 1977.
- [13] US AEC Report WASH-1248, 1974.
- [14] C.G.Welty, Jr, et al., IAEA-SN-172/36, p.150, 1973.
- [15] D.A.Knecht et al., *Trans.ANS*, Vol.33, p.431, 1979.
- [16] R.D.Klett, US DOE Report SAND-78-1667, 1979.
- [17] R.D.Klett, US DOE Report SAND-79-0398, 1979.
- [18] P.J.Macbeth et al., *Trans.ANS*, Vol.34, p.408, 1980.
- [19] P.J.Mellinger et al., US DOE Report PNL-3176, 1980.

第二章 氮和氙的基本性质

第一节 化学性质^[1, 2]

氮和氙都是无色无味的气体，它们由单原子的分子组成。由于原子外电层的电子数是饱和的，所以它们的化学性质不活泼。但是，已经发现，它们不但能形成水合物，笼形化合物 (clathrate)，而且能与非常活泼的元素，例如氟和氧，形成离子型或共价键型化合物。

一、水合物

惰性气体在水中的溶解度列在表2-1中^[3, 4]。惰性气体在水中有一定的溶解度，说明惰性气体原子与水分子之间存在范德瓦耳斯 (Van der Waals) 力。1896年，维拉德 (Villard) 加压氙和水的混合物制得了 $\text{Ar} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 。1925年，德福克兰德 (De Forcrand) 制得了氮和氙的单晶水合物。表2-2列出了氮和氙的水合物的一些性质^[4]。

表2-1 惰性气体在水中的溶解度^① (标准厘米³/升)

温度, °C	氮	氦	氙	氩	氙	温度, °C	氮	氦	氙	氩	氙
0	9.78	14.0	52.4	99.1	203.2	50	8.60	9.42	22.5	36.4	57.9
10	9.04	11.5	41.1	75.1	145.3	60	8.95	9.48	20.8	32.8	50.0
20	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	70	9.44	9.71	19.5	30.2	44.0
30	8.42	9.89	28.5	48.8	85.4	80	10.10	10.1	18.1	28.5	40.3
40	8.46	9.54	24.9	41.5	69.0						

①气体的压力为760毫米汞柱。

表2-2 氮和氙的水合物的一些性质

	H_2O				D_2O
	1大气压下的分解温度, °C	0°C时的离解压力, 大气压	形成热, 大卡/克分子	晶格常数 A	1大气压下的分解温度, °C
氮	-27.8	14.5	13.9	—	-25.1
氙	-3.4	1.5	16.7	11.97	-3.2

二、笼形化合物

惰性气体与某些物质可形成笼形化合物。所谓笼形化合物是指这样一类化合物，其中称为“寄客”物质的原子或分子依靠范德瓦耳斯力使被称为“寄主”的第二物质的分子保留在晶体笼中。1950年，鲍威尔 (Powell)^[5]制得了氮的二氢酞笼形化合物。在⁸⁶Kr的应用和贮存方面，笼形化合物有较大的作用，详情在后面的有关部分叙述。

三、离子型和共价键型化合物

惰性气体的离子型或共价键型化合物到1962年才由巴特利特 (Bartlett)^[8] 首先制得。巴特利特认为, 由于氙的第一电离电位 (12.129电子伏) 与氧的 (12.2电子伏) 极为接近, 氙和 PtF_6 反应应能形成与 $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ 相似的化合物。在室温下, 他将氙和等体积的气态 PtF_6 混合, 果然生成了橙黄色的 $\text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$:



这是惰性气体化学的一大突破。之后, 有关氙的氟化物的制备得到了很大发展, 几周之内就制得了 XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 和 XeOF_4 。在九个月后举行的第一次惰性气体化学会议上, 共发表了有关论文五十多篇^[7]。

表2-3列出惰性气体的原子半径和第一电离电位^[8]。从表2-3列出的数据可知, 氦的第一电离电位较氙的大许多, 因此氦的氧化也较氙难。涉及氦的化学反应的第一篇论文是格罗斯 (Grosse) 等^[9] 在1963年提出的。实验使用体积比为1:2的氦/氟混合物, 并于 -187°C 和 7—12毫米汞柱下进行。他们说, 通过高压放电制得了无色结晶固体 KrF_4 。然而, 后来的工作指出, 格罗斯等制得的不是 KrF_4 , 而是 KrF_2 ^[10]。

表2-3 惰性气体的原子半径和第一电离电位

	氦	氖	氩	氪	氙	氡
原子半径, 埃	1.3	1.6	1.92	1.98	2.18	—
第一电离电位, 电子伏	24.586	21.563	15.759	13.999	12.129	10.747

氦的氟化物的热稳定性较差, 在 -30 至 -40°C 即急速升华。在 20°C , 1小时可分解10%, 但在干冰温度 (-78°C) 下可以保存几星期, 而不会有明显的损失。 $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ 络合物的稳定性要好一些, 到 25°C 才慢慢分解^[11]。

第二节 物理性质

氦和氩以及其它一些气体的基本物理性质列在表2-4中^[12]。下面着重讨论一些重要的物理特性。

一、可压缩性^[4, 13]

图2-1示出惰性气体在 21°C 时的可压缩性特征。其中, $P_0 V_0$ 为标准条件下压力和比体积的乘积, P 为气体压力, V 为在压力 P 下的比体积。从图2-1可以看出, 与理想气体比较, 氦和氖的可压缩性较小 ($\frac{PV}{P_0 V_0} > 1$), 而

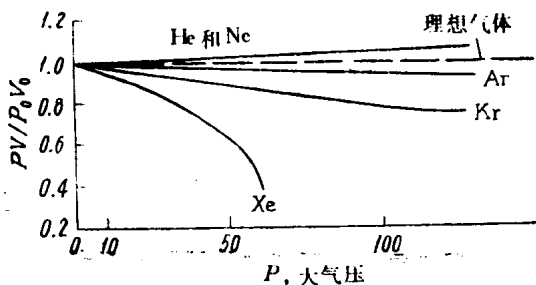


图2-1 惰性气体的可压缩性

氩、氦和氙的可压缩性较大 $\left(\frac{PV}{P_0V_0} < 1\right)$ 。

表2-4 氩、氦和其它一些气体的物理性质

	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂
原子序数	18	36	54	7	8
平均原子量 (或分子量)	39.948	83.80	131.3	28.02	32.00
原子直径, 埃	3.42	3.60	4.05	3.681	3.433
密度 (在760毫米汞柱和0℃下), 公斤/米 ³	1.78403	3.7493	5.8971	1.2505	1.42895
临界参数:					
温度, K	150.85	209.35	289.74	126.20	154.4
压力, 大气压	48.3	54.3	57.64	33.5	49.7
密度, 公斤/米 ³	0.536	0.908	1.100	0.313	0.4301
沸点 (760毫米汞柱下), K	87.29	119.75	165.03	77.33	90.188
熔点, K	84	116.2	161.65	63.29	54.75
三相点:					
温度, K	83.81	115.78	161.36	63.18	54.36
压力, 毫米汞柱	516.86	548.7	613.1	94.24	1.14
蒸发潜热 (沸点下), 卡/克分子	1557.5	2258.0	3020.0	1325.3	1628.8

二、导热系数

对于单原子气体, 导热系数与温度的关系式如下:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (2-2)$$

式中 λ ——温度 T (K) 下的导热系数;
 λ_0 ——温度为 273.16K 下的导热系数;
 n ——与气体性质有关的常数。

表2-5 惰性气体的 λ_0 和 n 值

	λ_0 , 卡/厘米·秒·度	n
He	34.33×10^{-5}	0.73
Ne	11.17×10^{-5}	0.71
Ar	3.93×10^{-5}	0.80
Kr	2.13×10^{-5}	0.86
Xe	1.23×10^{-5}	0.93

表2-5列出惰性气体的 λ_0 和 n 值^[18]。从表

2-5可以看出, 随着原子量的增加, 惰性气体的导热系数减小。表2-6列出氩和氙在各种温度下的导热系数, 而液化后的惰性气体的导热系数载于表2-7。

表2-6 在压力为1大气压下氩和氙的导热系数 (卡/厘米·秒·度)

温度, °C	导热系数 λ		温度, °C	导热系数 λ	
	Kr	Xe		Kr	Xe
-10	2.03×10^{-5}	1.22×10^{-5}	60	2.47×10^{-5}	1.51×10^{-5}
0	2.08×10^{-5}	1.26×10^{-5}	70	2.54×10^{-5}	1.55×10^{-5}
10	2.15×10^{-5}	1.30×10^{-5}	80	2.60×10^{-5}	1.59×10^{-5}
20	2.22×10^{-5}	1.34×10^{-5}	90	2.66×10^{-5}	1.63×10^{-5}
30	2.28×10^{-5}	1.38×10^{-5}	100	2.72×10^{-5}	1.67×10^{-5}
40	2.35×10^{-5}	1.43×10^{-5}	110	2.78×10^{-5}	1.71×10^{-5}
50	2.41×10^{-5}	1.47×10^{-5}	120	2.84×10^{-5}	1.75×10^{-5}