

超铀元素化学

〔西德〕科·克勒尔

原子能出版社

超 铀 元 素 化 学

[西德] 科莱利乌斯·克勒尔

《超铀元素化学》编译组 译

原子能出版社

内 容 简 介

全书共分两部分。第一部分包括十章,分别介绍了超铀元素的各种合成方法,超铀元素的应用范围及其在自然界中的存在,阐述了锕系元素的电子结构、价态、离子半径和配位数。同时用了较大的篇幅来讲述锕系元素的固体化学、水溶液化学、金属有机化合物及锕系元素的分离。

第二部分包括十四章,分别对 93—105 号元素的同位素、核性质、固体化学、水溶液化学及其制备、分离和纯化等进行了较为详细的论述。对于钷、镱、镥等元素做了更为详细的讨论。

本书可供从事化学和原子能工作的有关技术人员及有关专业的师生参考。

The Chemistry of the Transuranium Elements

Cornelius Keller 著

超 铀 元 素 化 学

《超铀元素化学》编译组 译

☆

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $24 \frac{1}{4}$ · 字数 647 千字

1977 年 月北京第一版·1977 年一二月北京第一次印刷

统一书号: 15175·100

定 价: 2.90 元

原 书 序 言

超铀元素早已不再是科学上的新闻了。在其第一个成员——镅发现以来的约三十年中，超铀元素及其工程技术问题也已成为当今一个重要的经济成份，这在当时是未能预料到的。除了钚用作核反应堆的燃料以外(这是最重要的)，诸如 ^{238}Pu ， ^{244}Cm 和 ^{252}Cf 这些核素潜在的和已知的应用范围有从空间技术、气象学直到生物学和医学。

对科学工作者来说，超铀元素仍是吸引人们的研究对象。虽然某些超铀元素（主要是钚）的性质比许多稳定元素更为人们所熟悉，但由于超铀元素得到的量有限，所以仍然特别缺乏有关这些元素的资料。正因为得到的量有限，镅以后的元素只能用示踪量来研究。一旦正在建造中的重离子加速器为我们提供多种超重元素，则毫无疑问可以预言，将开辟一个很有价值的领域。研究这些元素的性质必将使我们获得关于原子和原子核结构与稳定性的新的和基本的知识。例如，它们的一个新特点是原子序数为120—140的元素将填满5g电子壳层。这些元素在迄今所知的元素周期系中没有相似的对应元素。目前，只能用高速计算机来预测这些g族元素的化学问题。

尽管对超铀元素在科学上感兴趣而且在经济上也很重要，但自从1957年出版了J. J. 卡茨(Katz)和G. T. 西博格(Seaborg)的名著《锕系元素化学》(The Chemistry of the Actinide Elements)以来，还未曾出版过有关整个超铀元素化学领域的综合性著作。其间曾出版了有关许多各个元素或它们的某类化合物的专论，但仍补救不了这方面的不足。本书试图弥补这种情况，它分为两部分。第一部分是在锕系元素这个广泛的范围内将整个超铀元素视为一个整体讨论其制备、应用和性质。着重于5f族元素行为的共同特点和差异，而不是细节。第二部分叙述各个超铀元素，着

重其性质和特点。这部分不仅讨论和评述了化学性质，也详细地阐明了物理和核物理性质。超铀元素的化学、物理和核物理确实比周期系中任何其它族元素都更为紧密地交织在一起。

鉴于本书属综合性论著以及书中收集了最新的数据，作者认为难免会有错误、遗漏或其它的不妥之处。虽则尽力避免这些缺点，但唯有将来读者的反映才能说明作者这样做是否成功。本书讨论的丰富资料有时分散在难于得到的期刊和报告中，因而不可避免某些重要的资料可能谈得不够详细或者可能无意地疏忽了。在这方面，如蒙读者能指出这些预料中的错误或疏忽以免在再版时传误，作者在这里事先向他的读者们表示感谢。

科莱利乌斯·克勒尔

(Cornelius Keller)

一九七一年四月二十一日于卡尔斯鲁厄

目 录

第 一 部 分

第一章 超铀元素的生产和在自然界中的存在	3
1.1 用俘获中子过程来合成超铀元素	5
1.1.1 在稳定中子通量下(核反应堆)生产超铀元素	5
1.1.1.1 生产原理和重元素的产额	5
1.1.1.2 高通量同位素反应堆	11
1.1.1.3 超铀元素的分离	12
1.1.2 脉冲中子源(热核爆炸)合成超铀元素	13
1.1.2.1 原理、产额和限度	13
1.1.2.2 超铀元素的回收	18
1.1.3 在星体的核生成过程中重元素的合成	19
1.2 带电粒子核反应合成超铀元素	20
1.2.1 轻离子核反应	23
1.2.2 重离子核反应	24
1.2.2.1 高能重离子的产生	24
1.2.2.2 反应和产额	24
1.2.2.3 入射粒子与靶核的最佳组合	25
1.3 合成新元素的可能性	28
1.4 超铀元素在自然界的存在	40
1.5 超重元素在自然界的存在	43
第二章 重核稳定性	50
2.1 自发裂变	50
2.1.1 自发裂变几率与核的原子序数和质量数之间的关系	51
2.1.2 自发裂变的产物	54
2.1.3 自发裂变同质异能态	60
2.2 α 衰变	67
第三章 超铀元素的应用	72
3.1 核燃料	7

3.2	能源	74
3.3	辐射源	77
第四章	铜系元素的电子结构	82
4.1	概论	82
4.2	铜系元素的磁化学	86
4.3	电子自旋共振法研究	99
4.4	铜系元素的光谱化学	102
4.4.1	铜系元素的火花光谱	102
4.4.2	光学光谱	109
第五章	铜系元素的价态, 离子半径和配位数	130
5.1	价态	130
5.2	离子半径和配位数	139
第六章	铜系元素金属	146
第七章	铜系元素的固体化学	157
7.1	铜系元素氢化物	157
7.2	铜系元素氧化物	161
7.2.1	制备方法及存在的范围	161
7.2.2	热力学关系	170
7.2.3	铜系元素氧化物的反应	172
7.3	铜系元素卤化物	181
7.3.1	制备方法	181
7.3.2	结构关系	188
7.3.3	热力学关系	190
7.3.4	铜系元素卤化物的反应	191
7.4	铜系元素的碳化物和氮化物	194
7.4.1	碳化物	195
7.4.2	氮化物	204
第八章	铜系元素的金属有机化合物	214
8.1	制备方法	214
8.2	化学性质和物理性质	217
第九章	铜系元素的水溶液化学	223
9.1	各种价态的稳定性	223

9.2 络合物化学	225
9.3 水解反应	239
9.4 氧化还原电位	244
第十章 铜系元素的分离	248
10.1 沉淀法	248
10.2 挥发法	249
10.3 纸上色层和电泳	250
10.4 离子交换法	250
10.4.1 阳离子交换	250
10.4.2 阴离子交换	255
10.5 萃取法	261
10.5.1 溶剂络合物萃取	262
10.5.2 金属螯合物萃取	267
10.5.3 金属盐萃取	273
10.6 萃取色层	281

第二部分

第一章 镱	289
1.1 镱的发现	289
1.2 镱的同位素与核性质	290
1.3 镱的最重要同位素的分离与纯化	294
1.3.1 ^{287}Np 的生产	294
1.3.2 ^{288}Np 的生产	299
1.3.3 ^{289}Np 的生产	300
1.4 金属镱及其合金	301
1.5 镱的固体化学	306
1.5.1 镱的氢化物	306
1.5.2 镱的卤化物	306
1.5.2.1 镱的氟化物	306
1.5.2.2 镱的氯化物、溴化物和碘化物	309
1.5.3 镱的氧化物	312
1.5.3.1 镱的二元氧化物	312

1.5.3.2 铊的三元及多元氧化物	314
1.5.4 铊的碳化物、硅化物、氮化物、磷化物和硫化物	317
1.5.5 铊的硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐和草酸盐	318
1.6 铊的金属有机化合物和炔氧化物	319
1.7 铊的水溶液化学	320
1.7.1 阳离子络合物	322
1.7.2 铊与无机配位体的络合物	324
1.7.2.1 Np(III)	324
1.7.2.2 Np(IV)	324
1.7.2.3 Np(V)	327
1.7.2.4 Np(VI)	327
1.7.2.5 Np(VII)	328
1.7.3 铊的水解	328
1.7.4 铊与有机配位体的络合物	329
1.7.5 铊的吸收光谱	335
1.7.6 铊的氧化还原电位	338
1.7.7 铊的氧化还原反应	340
1.7.7.1 V(III)与Np(VI)或Np(V)的反应	344
1.7.7.2 Cr(II)与Np(VI)、Np(V)或Np(IV)的反应	348
1.7.7.3 Np(VI)和Np(IV)或Np(V)的反应	349
1.7.7.4 酸性溶液中 Np(VII)对水的氧化作用	350
1.7.8 铊的歧化	350
1.8 铊的萃取和离子交换行为	352
1.8.1 铊的离子交换	352
1.8.2 铊的萃取	352
1.9 铊的分析化学	354
1.10 ^{287}Np 的穆斯鲍尔光谱	359
1.10.1 原理	359
1.10.2 结果	363
1.10.2.1 化学移(同质异能移)	363
1.10.2.2 α 衰变后的电荷状态	367
1.10.2.3 磁分裂和四极矩分裂	369
1.10.2.4 核极化	370

第二章 钚	381
2.1 钚的发现	381
2.2 钚的同位素及核性质	382
2.3 辐照核燃料的处理及钚的分离	389
2.3.1 水法处理	390
2.3.1.1 沉淀法(磷酸铋流程)	390
2.3.1.2 溶剂萃取	391
2.3.1.3 离子交换	396
2.3.2 干法处理	396
2.3.2.1 氟化物蒸馏法	396
2.3.2.2 高温化学流程	397
2.3.3 ^{238}Pu 的生产	399
2.4 金属钚	401
2.4.1 金属钚的制备	401
2.4.2 钚的同素异形体	403
2.4.3 钚的物理性质	405
2.4.4 钚的化学性质	409
2.4.5 钚的合金行为及金属间化合物	409
2.4.5.1 钚-铍体系	410
2.4.5.2 钚-铀体系	411
2.4.5.3 钚-镅体系	412
2.4.5.4 钚-铈体系	412
2.4.5.5 钚-铝体系	413
2.5 钚的固体化学	416
2.5.1 钚的氢化物	416
2.5.2 钚的卤化物	418
2.5.2.1 钚的二元氟化物	418
2.5.2.2 钚的三元氟化物	425
2.5.2.3 钚的氯化物	429
2.5.2.4 钚的溴化物	435
2.5.2.5 钚的碘化物和碘酸盐	436
2.5.3 钚的氧化物	436
2.5.3.1 钚的二元氧化物	437

2.5.3.2 钚的三元氧化物及氧化物相	444
2.5.3.2.1 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{(-O}_2\text{)}$ 体系	447
2.5.4 钚的碳化物	451
2.5.5 钚的氮化物	456
2.5.6 钚的硫化物、硒化物、磷化物、砷化物和碲化物	457
2.5.7 钚的硼化物和硅化物	460
2.5.8 钚的碳酸盐和草酸盐	462
2.5.9 钚的硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐	465
2.5.10 钚的硫酸盐	468
2.6 钚的金属有机化合物和醇盐	468
2.7 钚的水溶液化学	469
2.7.1 钚与无机配位体的络合物	471
2.7.1.1 Pu(III)	471
2.7.1.2 Pu(IV)	474
2.7.1.3 Pu(V)	479
2.7.1.4 Pu(VI)	480
2.7.2 钚的水解	483
2.7.3 钚与有机配位体的络合物	487
2.7.4 钚的吸收光谱	491
2.7.5 钚的氧化还原电位	497
2.7.6 钚的氧化还原反应	500
2.7.7 钚酰基团的交换反应	511
2.7.8 钚的歧化	512
2.7.8.1 Pu(IV)的歧化	512
2.7.8.2 Pu(V)的歧化	515
2.7.9 钚溶液中的辐射效应	517
2.8 钚的萃取和离子交换行为	519
2.8.1 有机溶剂对钚的萃取	519
2.8.1.1 有机磷化物萃取剂	519
2.8.1.2 酮类和醚类萃取剂	524
2.8.1.3 有机氮化物萃取剂	526
2.8.2 熔盐和熔融金属萃取	531
2.8.3 钚的离子交换行为	533

2.8.3.1 阳离子交换	533
2.8.3.2 阴离子交换	534
2.8.3.3 无机离子交换剂	538
2.8.4 钷的萃取色层	538
2.9 钷的分析化学	539
第三章 镅	565
3.1 镅的发现	565
3.2 镅的同位素及其核性质	565
3.3 镅的最重要同位素的分离与纯化	567
3.3.1 ^{241}Am 的生产	567
3.3.2 ^{243}Am 的生产	569
3.4 金属镅	571
3.5 镅的固体化学	573
3.5.1 镅的氢化物	573
3.5.2 镅的卤化物	574
3.5.2.1 镅的氟化物	574
3.5.2.2 镅的氯化物、溴化物和碘化物	576
3.5.3 镅的氧化物	578
3.5.4 镅的碳化物、氮化物和硫化物	584
3.5.5 镅的硫酸盐、碳酸盐和草酸盐	585
3.6 镅的金属有机化合物	586
3.7 镅的水溶液化学	586
3.7.1 镅与无机配位体的络合物	589
3.7.2 镅与有机配位体的络合物	591
3.7.3 镅的吸收光谱	601
3.7.4 镅的氧化还原电位	601
3.7.5 镅的歧化	604
3.7.5.1 $\text{Am}(\text{IV})$	604
3.7.5.2 $\text{Am}(\text{V})$	605
3.7.5.3 $\text{Am}(\text{VI})$	607
3.7.6 镅的辐射-化学作用	607
3.8 镅的分析化学	608
3.9 ^{243}Am 的穆斯鲍尔光谱	610

第四章 钬	616
4.1 钬的发现	616
4.2 钬的同位素及核性质	616
4.3 钬的最重要同位素的分离和纯化	620
4.3.1 ^{242}Cm 的生产	620
4.3.2 ^{244}Cm 的生产	621
4.4 金属钬	623
4.5 钬的固体化学	625
4.5.1 钬的氢化物	625
4.5.2 钬的卤化物	625
4.5.3 钬的氧化物	627
4.6 钬的金属有机化合物	632
4.7 钬的水溶液化学	633
4.7.1 钬与无机配位体的络合物	634
4.7.2 钬与有机配位体的络合物	640
第五章 铍	645
5.1 铍的发现	645
5.2 铍的同位素及其核性质	645
5.3 ^{249}Bk 的分离和纯化	647
5.3.1 铍与其它超铀元素的分离	648
5.3.2 铍与铍的分离	650
5.4 铍的固体化学	651
5.5 铍的金属有机化合物	654
5.6 铍的水溶液化学	654
5.6.1 铍的络合物化学	655
5.6.2 铍的吸收光谱	656
5.6.3 $\text{Bk(III)}-\text{Bk(IV)}$ 的氧化还原电位	659
第六章 镧	662
6.1 镧的发现	662
6.2 镧的同位素及核性质	662
6.3 镧的生产和纯化	666
6.4 镧的固体化学	669
6.5 镧的金属有机化合物	672

6.6 铷的水溶液化学	672
6.6.1 铷的络合物化学	673
6.6.2 水溶液中铷的吸收光谱	675
第七章 铈	679
7.1 铈的发现	679
7.2 铈的同位素及核性质	679
7.3 铈的纯化	683
7.4 铈化学	683
第八章 镧	687
8.1 镧的发现	687
8.2 镧的同位素和核性质	687
8.3 镧的纯化	689
8.4 镧化学	689
第九章 钷 (Md)	692
9.1 钷的发现	692
9.2 钷的同位素及核性质	693
9.3 钷的分离和纯化	694
9.4 钷化学	696
第十章 铈 (No)	699
10.1 铈的发现	699
10.2 铈的同位素及核性质	701
10.3 铈化学	703
第十一章 镧	707
第十二章 铈(钷)	711
第十三章 105 号元素(铈)	717
第十四章 超重元素化学	721

附 录

附录 1. $A \geq 218$ 的核质量 M	731
附录 2. 轨道上电子的结合能	743
附录 3. 铀系核素的比放射性	745
附录 4. α 能量标准	748

附录 5. 最大允许浓度	749
附录 6. 元素原子量	751
附录 7. 钢系元素电离势(eV)的计算值	753

第 一 部 分

