

放射化学和 核过程化学

第一册

A. H. 穆林等著
陶祖贻 赵爱民译

高等教育出版社

放射化学和核过程化学

第一册

A. H. 穆林等著
陶祖貽 赵爱民译

高等教育出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社(Госхимиздат)出版的穆林(А. Н. Мурин)、涅费多夫(В. Д. Нефедов)和什维多夫(В. П. Шведов)所编的“放射化学及核过程化学”(Радиохимия и химия ядерных процессов)一书1960年版译出。

本书论述了放射化学中最重要的问题,其中包括:放射性元素在低浓度状态下的行为;核过程化学;放射性物质的分离方法;放射性元素化学;放射性同位素的制备等。书中对核过程化学给予特别注意。

原著共二十章。中译本分四册出版,第一册包括原著一至五章;第二册包括六至十章;第三册包括十一至十四章;第四册包括十五至二十章。

本书可作为放射化学专业的大学生和研究生的教学参考书,也可供放射化学工作者及有关方面的科学工作者参考。

放射化学和核过程化学

第一册

А. Н. 穆林等著 陶祖貽 赵爱民译

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·1191 开本850×1168¹/₃₂ 印张7¹²/₁₆

字数178,000 印数0,001—2,000 定价(5)¥0.75

1965年9月第1版

1935年9月北京第1次印刷



前 言

放射化学創始于十九世紀末二十世紀初,在最近二十年中,得到了蓬勃的发展。

不論是在理論問題方面,还是在放射化学方法的实际应用方面,由于进行了很多的研究而积累了大量資料,这些資料需要加以总结和系統化。但是,有关放射化学的参考书的数量还是十分不够的,而且現有的参考书通常都只是闡述这门学科的一些个别部分。

本书试图在一定程度上弥补这方面的不足。

前五章是闡述放射化学的一般問題,即放射性元素的行为,特别是处于高度稀釋状态下的放射性元素在共結晶过程、吸附过程、同位素交换过程及其他一些过程中的行为。

在以后的各章中,將討論由核轉变和核輻射所引起的化学过程;放射化学中的吸附法和萃取法;沒有稳定同位素的元素的化学及錒系元素化学;核过程化学;制备放射性同位素的方法;放射化学方法在固体化学中的应用(射气分析及扩散分析)。

在本书中未涉及放射性的問題,因为这些問題在文献中已有广泛的論述。

书中的各章是由不同作者所撰写的,因此当然就不能不影响到叙述的文体和特点。

参与本书編写工作的人,主要是获得列宁勛章的、以日丹諾夫命名的国立列宁格勒大学放射化学教研室的成員及获得劳动紅旗勛章的、以列宁格勒苏維埃命名的列宁格勒工学院人工放射性物质工艺教研室的成員。

本书可以作为放射化学专业的大学生和研究生的教学参考

书。此外，它对于放射化学家以及一些与放射化学邻近的知识领域的科学工作者们也可能有所裨益。

作者清楚地意识到，虽然我们打算相当详细地阐述放射化学的各个部分，但是还不能认为本书是详尽无遗的。作者将以感激的心情接受读者所作的一切指正。

第一册目录

前言	v
----	---

緒論	1
----	---

第一章 物质在固体結晶相和液相間的分配

Л. Л. 馬卡罗夫, В. Л. 涅費多夫, Е. Н. 捷克斯捷尔

§ 1. 分配过程对放射化学的意义	6
§ 2. 高度稀釋状态物质的行为及共沉淀过程	7
§ 3. 同晶的和同二晶的共結晶过程	10
§ 4. 微量組分在固、液相間的均匀分配	16
§ 5. 电解质在固、液相間分配的热力学理論	25
§ 6. 影响組分在固、液相間分配的因素	28
§ 7. 結晶系数与被分配組分濃度的关系	42
§ 8. 研究同晶和同二晶組分在固、液相間分配的热力学的一些例子	43
§ 9. 微量組分在固、液相間的非均匀(不平衡)分配	50
§ 10. 微量組分在固相和熔体之間的分配	54
§ 11. 固、液相間体积分配的其他情形. 格利姆混晶	58
§ 12. 反常混晶	62
§ 13. 区分各种类型共結晶的方法	77
§ 14. 在放射化学研究中利用同晶共結晶的某些例子	80
参考文献	84

第二章 放射性元素在离子晶体上的吸附

В. Л. 涅費多夫

§ 1. 吸附規則和吸附現象的分类	87
§ 2. 一級电势形成吸附	96
§ 3. 一級交换吸附	99
§ 4. 二級交换吸附	104
§ 5. 內吸附	112
§ 6. 区分各种吸附类型的方法	117
§ 7. 研究放射性元素吸附的实验方法	119
§ 8. 在放射化学研究中应用吸附过程的某些例子	120
参考文献	123

第三章 放射性元素电化学

E. H. 捷克斯捷尔

§ 1. 放射性元素电化学的某些特点	125
§ 2. 测定放射性元素临界沉积电势的方法	126
§ 3. 关于能斯特方程式在高度稀释范围内的适用性	132
§ 4. 电极本性对放射性元素临界沉积电势的影响	138
§ 5. 放射性元素的电化学研究法是研究这些元素的化学和物理化学性质的工具	145
§ 6. 析出和分离放射性元素的电化学方法	149
参考文献	160

第四章 同位素交换

A. H. 穆林, B. Д. 涅费多夫, E. H. 辛诺托娃

§ 1. 同位素交换反应的某些基本概念及实例	161
§ 2. 进行同位素交换反应的原因和同位素均匀分配的原因	167
§ 3. 同位素交换反应的特点和同位素再分配过程的基本类型	171
§ 4. 均相体系中简单同位素交换反应的指数定律	176
§ 5. 同位素交换反应的基本动力学特性	182
§ 6. 均相同位素交换反应的机构	185
§ 7. 异相同位素交换反应	195
§ 8. 分离参加同位素交换反应的各化学状态的方法	202
§ 9. 影响同位素交换过程的某些因素	205
§ 10. 确定同位素交换的最适宜时间	208
§ 11. 在放射化学研究中应用同位素交换过程的某些例子	211
参考文献	213

第五章 放射性元素的胶体状态

B. Д. 涅费多夫

§ 1. 真放射性胶体和假放射性胶体	215
§ 2. 影响放射性胶体生成过程的因素	219
§ 3. 发现和研究放射性胶体的方法	222
§ 4. 在放射化学研究中利用胶体生成过程的某些例子	237
参考文献	239

緒 論

放射化学作为科学的一門学科而产生，是与放射性元素釷和鐳的发现及其性质的研究密切相关的。皮埃尔·居里和瑪丽亚·居里在这方面的卓越的研究工作，为出现在物理及化学边缘的这一新学科确定了最大的特征。

在相当长的时期内，放射化学研究的进一步发展，曾經是与原子的放射性衰变现象之本质的研究联系在一起的。

如果不預先将放射性物质以純物质形式离析出来，不預先确定它們的化学性质及它們之間存在的复杂的母子体关系，那么在当时要解决摆在研究者面前的大量而复杂的问题是是不可能的。这就使得当时必須去发展特殊的化学研究方法（广泛地利用了使所研究的放射性元素随各种载体共沉淀的过程；用测量个别相及釷分的放射性的方法来观察放射性元素的行为等等）。

在放射性科学的发展过程中，愈来愈清楚地开始出现两个独立的科学方向。其中之一是致力于純物理的目的——研究原子不穩定性的原因以及伴随放射性衰变发射的射綫的性质及特点。这个方面的发展导致了現代重要的知識領域——核物理的产生。另一方面是把放射性物质的化学性质及其轉变产物的化学性质的研究作为首要的任务，从而导致了另一重要的領域——放射化学的产生。“放射化学”这一术语是由卡米隆（Cameron）在1910年，即放射性发现約十五年以后，引入科学的。卡米隆写道“关于放射性的科学已經发展到了这样的程度，即已有基础且适宜于将其分成不同的領域”。

按照卡米隆的意見，研究放射性元素及其衰变产物的化学性

质和屬性乃是放射化学的任务。

稍晚一些，索地(F. Soddy)在其“放射性元素化学”一书中将放射化学定义为：“主要是研究放射性轉变产物的性质，它們的分离和鉴定”的科学。

这些几乎相同的定义，是从以研究的对象和目的为根据的正确科学分类原則出发而得到的；这在放射化学发展的初期，毫无疑问是完全适合于它的对象的。

較晚一些时候出現这样一种傾向，即只按其特有的研究方法来定义放射化学：“放射化学是根据物质的核輻射来研究物质的一門化学”——潘聶特(F. Paneth)。据我們看来，这种傾向并没有充分的理由。

目前，国外大多数有关放射化学的教科书中，并没有将放射化学作为一門学科而定义。这在很大程度上是由于最近几十年中，放射化学的发展是如此迅速，而且牽涉面很广，以致很难給这門学科下一个严格的定义。

在当时很长一段时間里，放射性物质是很难获得的，所以为了研究它們的物理化学性质，通常所用的量都是极少的。根据这种情况，許多研究者就以为研究低濃状态或高度稀釋状态的物质就是放射化学的基本內容。根据这种观点，那么像微量化学这样一門独立的成熟的学科也就得归入放射化学了。

现代放射化学必須解决与处理相当大量放射性物质有关的一些問題，这些放射性物质的放射性往往达几万、几十万甚至几百万居里。

但是，放射性輻射对健康是有害的，这就使人們希望，在有可能用小量的放射性物质进行研究时，就用小量来进行。

目前可以将放射化学定义为：放射性物质(放射性元素、放射性同位素及其化合物)的化学及核轉变过程的化学。放射化学有

其区别于所有其他化学学科的标志,即放射性,以及因此而特有的研究对象和所采用的特殊研究方法。

現代放射化学的发展是和核物理的发展紧密地交織在一起的。核物理的方法在化学研究中获得了广泛的应用。

現在,我們來簡短地討論一下放射化学发展的几个主要阶段。

皮埃尔·居里和瑪丽亚·居里于1898年的研究工作标志着第一阶段的开始,居里夫妇的研究引起了以后大量的研究工作,这些研究工作主要是致力于发现天然放射性元素和同位素、研究它們的性质、确定它們在周期表中的位置及母子体关系。在这一时期发现了約四十种天然放射性同位素和五种新的放射性元素(釷、錒、鐳、錒、鐳)。还确定了具有很大意义的、著名的索地-法揚斯位移規則。在这个时期中发现并研究过的放射性物质有鈾、鉛、鋋、釷、錒、鐳、釷、釷和鈾的同位素。

法揚斯(K. Fajans)、潘聶特及其同事在1913年所完成的关于极少量天然放射性元素及其同位素在共沉淀过程中一般規律的研究工作,可以认为是第二阶段的开始。根据这些研究的結果,得出了共沉淀規則及法揚斯-潘聶特吸附規則。在同一时期,海維賽(G. Havesy)和潘聶特深入研究了放射性指示剂方法,并运用該方法研究了自扩散过程和在鉛化合物中的同位素交換。稍晚一些时候,俄罗斯放射化学家斯皮秦(В. И. Спицин)就在化学研究中广泛利用了这种方法。鉛和鋋的某些放射性同位素胶体状态的发现,以及在放射性元素电化学方面最初进行的工作,是这一发展阶段极为重要的方面。

由定性的研究放射性元素在共沉淀过程中的行为轉向建立基本的定量規律是放射化学发展第三阶段的特征。这一时期的开始是与苏联放射化学的奠基人赫洛宾(В. Г. Хлопин)及德国学者哈恩(O. Hahn)的研究工作相联系的。由于这些研究工作的結果,得

到了哈恩共沉淀規則和赫洛賓定律(1924年)。在同一時期,拉特涅爾(A. П. Ратнер)深入地研究了物質在固體結晶和溶液間分配的热力學理論,并闡述了放射性元素在極性晶體上的吸附理論。哈恩和斯特拉斯曼(F. Strassmann)對早為瑪麗亞·居里、柯洛符拉特-契爾文斯基(A. С. Коловрат-Червинский)及其他研究者開始研究的射氣過程,繼續進行了詳細的研究。

放射化學異常蓬勃發展的第四階段始于1934年約里奧·居里夫婦發現人工放射性。這一時期,確定了人工製備幾乎所有已知穩定元素的放射性同位素的可能性,發現了對製備放射性同位素以及合成包括超鈾元素在內的新元素來說,具有非常重要意義的核反應。

羅金斯基(С. З. Рогинский)、波列辛茨基(А. Е. Полесницкий)、格林貝爾格(A. Greenberg)及他們的同事用人工放射性同位素完成了同位素交換過程及反應機構的最初研究。

在1939年放射化學家們(哈恩、斯特拉斯曼等)發現并仔細研究了在核動力工程發展中具有決定意義的鈾核裂變過程。

赫洛賓最優秀的學生之一尼基金(Б. А. Никитин)在化學中創立了一個完全新的方向,即射氣和其他惰性氣體的分子化合物化學。

在1934年齊拉(L. Szilard)和查爾麥茲(T. Chalmers)發現在原子核俘獲慢中子的過程中,產生一種獨特的化學效應。後來在同質異能轉換、 β -衰變和 K -俘獲中,都發現了這種效應。

在這方面研究工作的廣闊開展,導致了在放射化學中一些新的方向的創立。例如“熱”原子化學和多次電離原子化學。

放射化學現狀是以裂變過程化學、碎片產物化學以及核燃料化學及工藝的蓬勃發展為特征的。由美國的西博克(G. Seaborg)開始的,而為維諾格拉多夫(А. П. Виноградов)和其他蘇聯人成功地

发展了的,以高能粒子进行核转变[散裂反应(реакция глубокого расщепления)]的研究得到了广泛的发展。同时,在超铀元素区域,周期系一直扩展到了102号元素^①。应用放射化学,即在所有化学领域中放射性同位素的应用也获得了非常蓬勃的发展。

放射化学可以分为理論放射化学和应用放射化学。

理論放射化学研究:

- 1) 確立在共結晶、吸附、膠體形成、同位素交換等過程中，放射性物質行為的普遍的物理化學規律；
- 2) 研究天然和人工放射性元素(鐳、鉅、釷、鐳、氡、釷、鐳、釷、釷、釷及錒系元素)，及其化合物的物理化學性質；
- 3) 分離各種類型的核轉變產物並研究其性質；
- 4) 研究由核過程所引起的化學變化(“熱原子”化學和多次電離原子化學)。

属于应用放射化学的是:

- 1) 天然的和人工的放射性元素、同位素及其化合物的获得;
- 2) 放射性同位素在化学研究的各领域中应用。

辐射化学(研究辐射对物质的作用)以及标记化合物在科学、技术、医学、农业各领域中的应用都与放射化学有密切的联系,但并不是放射化学的研究对象。

核燃料工艺問題虽然被作为独立的工艺領域而分出，但其基本理論却完全是以放射化学的原理为依据，并在一系列情况下和放射化学紧密地交織在一起。

① 现已合成并鉴定了103号元素,命名为鏷(Lawrencium),符号为Lw。——

第一章 物质在固体結晶相和液相間的分配

§ 1. 分配过程对放射化学的意义

在放射化学的研究中，通常不得不与很小量的物质打交道。在这种条件下，由于放射性元素在溶液中的濃度很小，不論它的任何一种化合物都达不到溶度积，因此不能形成独立的固相。如果我们想要研究微量組分(处于高度稀釋状态的物质)在化学反应中的行为，則必須在溶液中引入载体，即引入这样一种物质，使得在反应中，被研究的放射性元素将随着該物质同时发生反应。

在可能的情况下，用該元素的稳定同位素或稳定同位素的混合物作为载体。因为按化学性质而言，同位素之間几乎没有什么差别，因此可以根据非放射性同位素(载体)的行为来判断被研究的放射性元素的化学性质。应用同位素载体的主要目的是确定在各种核过程中所得到的产物的化学性质及产額。

如果某元素沒有稳定同位素，則可引入其化学类似物作为载体，然后观察在载体所参与的化学变化过程中被研究元素的行为。在这种情况下，被研究元素的化学性质与类似物载体的化学性质不完全相同，而只是相似。应用类似物载体(专有的非同位素载体)的主要目的是：确定在高度稀釋溶液中被研究的放射性元素的化学状态。下面将要討論的共結晶过程是应用这类载体的基础。

應該指出，在放射化学研究中，还广泛地应用着另一种形式的载体，即所謂非专有的非同位素载体，用作这类载体的元素的化合物的性质与被研究元素相应化合物的性质是显著不同的。二級吸附現象就是这类载体作用的基础。它們多半应用于放射性同位素

的析出上。

§ 2. 高度稀釋状态物质的行为及共沉淀过程

在高度稀釋溶液中，支配物质行为的規律在很大程度上取决于所研究的体系是真溶液还是胶体溶液。

放射性胶体溶液的特征是形成的质点具有很高的分散度，因此它們容易穿透滤紙，并很难与溶剂分开。在一系列因素影响下，胶体可能改变其稳定性(凝結)，由于生成容易丢失的凝結体，結果放射性元素就常常逃脫了实验者的控制。所以了解质点的本质，即就是了解放射性元素在高度稀釋溶液中存在的形式是很重要的。

我們將根据被分散物质在溶液中是处于离子分散状态或分子分散状态的假定，来討論微量物质在不同相間的分配。

微量組分从溶液进入固相的轉移过程乃是放射化学中最重要的問題。这一过程称为共沉淀。

共沉淀是由于微量組分在溶液及沉淀間的体积分配(同晶及同二晶共結晶，生成反常混晶及格利姆晶体等)和表面-体积分配(一級吸附、二級吸附和內吸附)的結果。

从含有放射性元素或任何其他处于高度稀釋状态元素的溶液中，析出固体結晶相时，应该区分两种情况：

- 1) 固相以生成很好的、表面很不发达的晶体而析出。
- 2) 固相虽然具有晶体結構，但晶体很小，且其表面很发达。

在第一种情况下，只有当微量組分能参加常量組分晶格的結構，即与常量組分的关系是同晶或同二晶化合物的情况下，微量組分才以显著的量从溶液轉入固体結晶相。

著名的哈恩共沉淀規律[1]概述如下：痕迹量的放射性元素(微量組分)和固相阴离子生成的化合物与相应的常量組分化合物

是以同晶或同二晶结晶的话,那么它将从溶液中转入固体结晶相。

哈恩规律的正确性可以根据赫洛宾及其同事所观察到的例子[2]来加以判断。

1) 在 4°C 下,从含有氯化锶及氯化镭的溶液中进行六水氯化锶结晶,当析出 $71\%\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,只有约 2% 的与其非同晶的氯化镭进入了固相。

2) 在 34°C 及 4°C 下,从含有硝酸锶及硝酸镭的溶液中进行硝酸锶结晶。在第一种情况下,当析出 $60\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 时,有 76% 与其同晶的硝酸镭进入了固相;在第二种情况下,当析出 $55\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 时,只有 3% 左右与其非同晶的硝酸镭进入了固相^①。

如果在 0°C 进行硝酸锶结晶,则由于生成了(与锶类似)在单独状态下不稳定,而可以与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 得到同晶混合物的四水硝酸镭,析出的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 又重新开始俘获镭。这是同二晶共结晶的典型例子。

在溶液中生成表面很发达的沉淀时,则放射性元素转入固相,既可能是由于体积分配过程,也可能是由于表面-体积分配过程。但是当不存在同晶时,放射性元素转入固相就只可能是由于表面-体积分配,并且服从法扬斯-哈恩联合规则[3]。此规则叙述为:从含有放射性元素的溶液中,生成具有表面很发达的结晶沉淀而又不存在同晶时,如果放射性元素和该固相阴离子能生成难溶化合物,而且放射性元素离子的电荷和固相表面的电荷符号相反,则放射性元素将进入固相。

下面我们引用赫洛宾得到的,镭随着二水硝酸钙而沉淀的资料[2]为例来说明这一规则。

① $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体的一部分放射性强度是由于吸附了少量的母液所致。

赫洛宾曾經从含有氯化鈣及氯化鐳的水-乙醇溶液中进行硫酸鈣的部分沉淀。在第一組实验中，沉淀是在存在过量的硫酸根离子下进行的，因而沉淀带負电；在另一組实验中，沉淀是在存在过量的鈣离子下进行的，因而沉淀带正电。实验数据列在表 1-1 中。

表 1-1 过剩沉淀剂对鐳随 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀的影响

沉淀剂	沉淀剂过剩(%)	进入沉淀的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量(%)	进入沉淀的鐳量(%)
H_2SO_4	10	70	30.1
	100	85	65.0
	200	95	92.0
CaCl_2	10	40	5.2
	50	70	2

研究鉛的同位素随 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀获得了类似的结果(表 2-1)。

表 2-1 过剩沉淀剂对 ThB 随 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀的影响

沉淀剂	沉淀剂过剩(%)	进入沉淀的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量(%)	进入沉淀的 ThB 量(%)
H_2SO_4	5	91.4	88.0
	10	93.0	92.0
	1000	100.0	98.5
CaCl_2	10	85.0	5.1
	700	100	1.5

在所研究的例子中，鐳和鉛的分配只发生在固相表面和溶液間。

必須指出，法揚斯-哈恩联合規則帶有定性的特点，并且包括了机构不同的一級和二級吸附过程。

蒙布劳尔(R. Mumbrauer)[4]对法揚斯-哈恩規則的經常性的

偏离进行了研究。他证明以阳离子形式存在的放射性同位素也能被带有正电荷的沉淀所吸附。在硫酸銀上吸附鐳和鉛的同位素时,这种偏离表现得特別明显。

§ 3. 同晶的和同二晶的共結晶过程

以銀盐和鐳盐生成真正混晶作为例子来研究同晶共結晶过程是很方便的。

首先必須指出,真正混晶生成的可能性取决于微量組分化合物和常量組分化合物間存在同晶或同二晶現象。

在共結晶現象的研究中,米歇利希(E. Mitscherlich)所发现的同晶規則曾起过很大的作用。按照这一規則,“化学性质相似的元素若其化合物的組成相同,則这些化合物具有同样的或很近似的晶形”[5]。而化学性质相似元素的化合物若組成相同,則同时也就意味着化学构型相同,即在晶格中具有相同的結構单位,如离子。

要生成真正混晶,應該滿足下列条件: 1)生成真正混晶的物质應該是同类元素或在一定价态下結構相似的元素; 2)生成真正混晶的物质應該具有相同的晶体結構及近似的晶格参数。任何一对相同的銀盐和鐳盐,譬如 BaCl_2 — RaCl_2 , BaBr_2 — RaBr_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ 都完全符合这些要求。

但是,以后的研究证明,米歇利希規則的最初表述方式在有些方面是不严格的。有些在化学上并不相似的物质却具有近似的,有时甚至是完全相同的晶形,例如以立方晶系結晶的 NaCl 与 CaF_2 和以斜方晶系結晶的 KMnO_4 与 BaSO_4 就是屬於这种情况。上述这些事实,使米歇利希把能够生成混晶或同晶混合物,換句話說,把能够以各种含量不同的兩組分都共結晶为均匀的晶体这一十分重要的准則,归入同晶的概念中。