

# 超铀元素分析化学的最新成就

И. А. Лебедев, Б. Ф. Мясоедов

研究了由Np到Lr超铀元素分析化学的现状。给出了重要同位素的基本特性数据,讨论了金属和氧化物的性质。特别注意了溶液中非一般氧化态超Pu元素的性质变化、制备方法、稳定程度以及这些元素的现代分离方法。最后讨论了超铀元素和其中杂质的主要测定方法。

## 引言

近年来,超铀元素的研究在世界上很多国家迅速发展。这是由于这些元素具有大的科学价值,它们的化学、物理性质研究得还不够透彻,加上原子能事业蓬勃发展的要求。

超铀元素的制备是和反应堆中照射的含U、Pu或更重元素的高放材料的处理紧密相联的。因此需要寻找在各种样品包括天然样品中测定超铀元素的可靠、简便、高灵敏和选择性的方法。超铀元素分析化学的问题,在以前发表的专著和评论[1-6]中曾作了系统总结,特殊问题在不同的著作[7-9]中作了阐述。

本文对超铀元素的最近成就,特别是标志某些超铀元素在高或低价氧化态下存在的研究成就作了简要地总结。

## 超铀元素的一般特点

**同位素及其性质** 从93—103号元素中,当前已知的约220个核,它们都是放射性的,半衰期从几个毫秒到 $10^8$ 年[10, 11]。表一列出了具有实用价值的某些核的核物理性

质。表一中列举的绝大多数核,都发射能量4.6—7.2MeV的 $\alpha$ 粒子,因此测量它们的 $\alpha$ 活性(积分计数或 $\alpha$ 谱)是定量测定超铀元素的主要方法。仅有少数核( $^{238}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Np}$ )不发射 $\alpha$ 粒子或具有很小的 $\alpha$ 衰变几率( $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{249}\text{Bk}$ ),对它们的定量测定要用 $\beta$ 计数法。约有一半的核具有自裂变性,对这些核可用测中子或裂变碎片的办法测定它们。根据这些核衰变时发射的 $\gamma$ 量子(x射线或“新原子核”)可以检测它们,同时也可对它们进行定性和定量测定。

近年来,不少国家都作了测定U, Pu, Am, Cm, Bk和Cf的重要同位素的半衰期的工作。由于测量设备和纯化方法的改进,使半衰期的测量误差不超过百分之几。

**金属和氧化物** 已制得由Np到Es的金属单质。它们都是亮银色、易溶于酸的金属[2]。超铀元素金属的主要物理性质列于表二。

超铀元素金属的热力学性质的详细数据见工作[16]。

超Pu元素可生成两种基本类型的氧化物: $\text{MO}_2$ 和 $\text{M}_2\text{O}_3$ 。二氧化物在低温时是稳定的,可用在空气中灼烧超Pu元素的化合物的方法而制得,例如草酸盐。它们是在加热的情况下也难溶于酸的黑色粉末。

对于Cf,在空气中灼烧 $\text{Cf}_2\text{O}_3$ 会生成 $\text{Cf}_7\text{O}_{12}$ 氧化物(与 $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ 结构不同)[31]。当用氢气还原二氧化物时或在强热下可生成轻微有色的易溶于酸又熔融不分解的倍半氧化物( $\text{Cm}_2\text{O}_3$ 熔点2260,  $\text{Bk}_2\text{O}_3$ 1920,  $\text{Cf}_2\text{O}_3$ 1750 $^\circ\text{C}$ )[32]。

**超铀元素在水溶液中的性质** 大量的事实说明,5f组元素的氧化态相似于4f组的La

表一

超铀元素某些同位素的核物理性质

核	原子量 <sup>(1)</sup>	半衰期 <sup>(2)</sup>	比活度 贝可勒耳 (BK)/mg	发射粒子及能量, MeV(产额%) <sup>(3)</sup>	主要γ射线能量·KeV, (产额%) <sup>(4)</sup>	中子活度 个/秒, mg <sup>(5)</sup>
<sup>237</sup> Np	237.048	2.14·10 <sup>6</sup> 年	2.607·10 <sup>4</sup>	α; 4.769	29.6(13); 86.6(13)	—
<sup>238</sup> Np	238.051	2.117天	9.537·10 <sup>12</sup>	β <sup>-</sup> ; 1.26(45)	984(24); 1028(17.4)	—
<sup>239</sup> Np	239.033	2.35天	8.60·10 <sup>12</sup>	β <sup>-</sup> ; 0.33(42); 0.44 (35)	106(27.8); 278(14.5)	—
<sup>236</sup> Pu	236.046	2.851年	1.965·10 <sup>10</sup>	α; 5.755	47.6(0.03); 109(0.012)	33.8
<sup>237</sup> Pu	237.048	45.4天	4.489·10 <sup>11</sup>	α; 5.36+5.65 (0.0033)	59.6(5)	—
<sup>238</sup> Pu	238.050	87.63年	6.341·10 <sup>8</sup>	α; 5.487	43.5(0.04); 99.9(0.007)	2.675
<sup>239</sup> Pu	239.052	24108年	2.295·10 <sup>6</sup>	α; 5.148	51.6(0.02); 38.7(0.006)	2.2·10 <sup>-5</sup>
<sup>240</sup> Pu	240.054	6537年	8.429·10 <sup>6</sup>	α; 5.157	45.2(0.045); 104(0.007)	0.897
<sup>241</sup> Pu	241.057	14.41年	3.808·10 <sup>9</sup>	β <sup>-</sup> ; 0.0208; α; 4.89 (2.3·10 <sup>-3</sup> )	148(0.022); 103.5(0.01)	—
<sup>242</sup> Pu	242.059	3.755·10 <sup>5</sup> 年	1.455·10 <sup>5</sup>	α; 4.889	44.9(0.033); 103.5(0.007)	1.71
<sup>244</sup> Pu	244.064	8.26·10 <sup>7</sup> 年	6.561·10 <sup>2</sup>	α; 4.580	44(0.015)	1.878
<sup>241</sup> Am	241.057	432.6年	1.268·10 <sup>8</sup>	α; 5.480	59.54(35.9); 101(0.054)	1.2·10 <sup>-3</sup>
<sup>242m</sup> Am	242.060	141年	3.88·10 <sup>8</sup>	α; 5.20+5.37(0.45)	49.3(0.2); 86.7(0.038)	0.15
<sup>243</sup> Am	243.061	7369年	7.385·10 <sup>6</sup>	α; 5.270	74.7(66); 43.5(5.5)	4.3·10 <sup>-3</sup>
<sup>242</sup> Cm	242.059	162.8天	1.226·10 <sup>11</sup>	α; 6.089	44.1(0.03); 101.9(0.004)	2.09·10 <sup>4</sup>
<sup>243</sup> Cm	243.061	28.5年	1.909·10 <sup>9</sup>	α; 5.779(87); 6.03 (13)	277.7(14); 228.2(10.6)	—
<sup>244</sup> Cm	244.063	18.11年	2.992·10 <sup>9</sup>	α; 5.795	42.8(0.02); 99(0.0013)	1.08·10 <sup>4</sup>
<sup>245</sup> Cm	245.065	8532年	6.326·10 <sup>6</sup>	α; 5.355	174(14); 133(13.7)	—
<sup>246</sup> Cm	246.067	4730年	1.136·10 <sup>7</sup>	α; 5.376	44.5(0.024)	3.72·10 <sup>3</sup>
<sup>247</sup> Cm	247.070	1.56·10 <sup>7</sup> 年	3.43·10 <sup>3</sup>	α; 4.866(79); 5.24 (21)	402.4(72); 84(23)	—
<sup>248</sup> Cm	248.072	3.39·10 <sup>5</sup> 年	1.57·10 <sup>5</sup>	α; 5.070(91.74)	45(0.02)	4.09·10 <sup>4</sup>
<sup>249</sup> Bk	249.075	327天	5.93·10 <sup>10</sup>	β <sup>-</sup> ; 0.124; α; 5.41 (1.45·10 <sup>-3</sup> )	327(0.000024)	94.6
<sup>249</sup> Cf	249.075	351年	1.513·10 <sup>8</sup>	α; 5.82(96); 6.19(4)	388.3(66); 333.4(14.4)	2.675
<sup>250</sup> Cf	250.076	13.08年	4.044·10 <sup>9</sup>	α; 6.024	42.9(0.016)	1.09·10 <sup>7</sup>
<sup>251</sup> Cf	251.079	900年	5.853·10 <sup>7</sup>	α; 5.916(50); 5.68 (50)	177(19); 225(7.4)	—
<sup>252</sup> Cf	252.082	2.631年	1.994·10 <sup>10</sup>	α; 6.111(96.9)	43.4(0.015); 100.2(0.013)	2.30·10 <sup>9</sup>
<sup>253</sup> Es	253.085	20.47天	9.326·10 <sup>11</sup>	α; 6.627	42(0.038); 388(0.05)	3.2·10 <sup>5</sup>
<sup>254</sup> Es	254.088	276天	6.89·10 <sup>10</sup>	α; 6.427	63(2)	—
<sup>255</sup> Es	255.090	39.8天	4.76·10 <sup>11</sup>	β <sup>-</sup> ; 0.38(91.5); α; 6.3(8.5)	—	7.1·10 <sup>7</sup>
<sup>254</sup> Fm	254.087	3.24小时	1.41·10 <sup>14</sup>	α; 7.185	41(0.2)	3.3·10 <sup>11</sup>
<sup>255</sup> Fm	255.090	20.07小时	2.26·10 <sup>13</sup>	α; 7.02	81.3(1.1); 58.4(0.78)	2.2·10 <sup>7</sup>
<sup>256</sup> Fm	256.092	2.63小时	1.72·10 <sup>14</sup>	α; 6.905(8.1)	—	5.9·10 <sup>14</sup>
<sup>257</sup> Fm	257.095	160.5天	1.87·10 <sup>11</sup>	α; 6.517(96); 6.70(3.8)	242(10); 180(8.5)	1.5·10 <sup>9</sup>

表一 (续)

核	原子量 <sup>(1)</sup>	半衰期 <sup>(2)</sup>	比活性 贝克勒耳 (BK)/mg	发射粒子及能量, MeV (产额%) <sup>(3)</sup>	主要γ射线能量, keV (产额%) <sup>(4)</sup>	中子活性 个/秒· mg <sup>(5)</sup>
<sup>256</sup> Md	256.093	1.25小时	3.62·10 <sup>14</sup>	α: 7.19 (9)及其他	400(10)	—
<sup>257</sup> Md	257.095	5.0小时	9.0·10 <sup>13</sup>	α: 7.064(10)		—
<sup>258</sup> Md	258.098	56天	3.3·10 <sup>11</sup>	α: 6.74		—
<sup>255</sup> No	255.093	3.1分	8.8·10 <sup>15</sup>	α: 8.11(36); 7.94 (14)	187.2(5.5)	—
<sup>256</sup> Lr	256.098	27秒	6.0·10 <sup>16</sup>	α: 8.44		—

1. 用质量亏损计算<sup>(2)</sup>。
2. 数据取自(10—12)。(238—242)Pu, (241—243)Am, (249)Bk和(252)Cf的半衰期的新数据, 取自1976—1982年发表的工作并加以平均。
3. 取自文献(10)。将半导体探测器测出的没分离的α谱中α粒子组的能量进行平均。如果不另指出, 产额值按100%。
4. 取自文献(10, 13)。
5. 自裂变产额取自(11, 12)。裂变的平均中子数取自文献(14, 15)。

表二 超铀元素金属的物理性质

元素	室温时密度 g/cm <sup>3</sup>	熔点, °C	沸点, °C	金属半径 mμ	价态
Np	20.45 <sup>(6)</sup>	639 <sup>(16)</sup>	4032 <sup>(16)</sup>		+4, 5 <sup>(2)</sup>
Pu	19.737 <sup>(6)</sup>	640 <sup>(16)</sup>	3455 <sup>(16)</sup>		+4 <sup>(2)</sup>
Am	13.78 <sup>(17)</sup>	1177 <sup>(16)</sup>	2011 <sup>(25)</sup>	0.173 <sup>(27)</sup>	+3 <sup>(29)</sup>
Cm	13.71 <sup>(18)</sup>	1358 <sup>(21)</sup>	3110 <sup>(21)</sup>	0.174 <sup>(28)</sup>	+3 <sup>(29)</sup>
Bk	14.80 <sup>(19)</sup>	1050 <sup>(22)</sup>	2587 <sup>(22)</sup>	0.170 <sup>(28)</sup>	+3 <sup>(29)</sup>
Cf	15.12 <sup>(20)</sup>	900 <sup>(23)</sup>	1472 <sup>(26)</sup>	0.169 <sup>(28)</sup>	+3 <sup>(29)</sup>
Es		860 <sup>(24)</sup>			+2 <sup>(30)</sup>

1. <sup>243</sup>Am

2. <sup>244</sup>Cm

表三 超铀元素的氧化态

	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+1									±		
+2			±	±	±	±	±	±	+	+	
+3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+4	+	+	+	±	+	±	±				
+5	+	+	+			±					
+6	+	+	+	±							
+7	±	±	±								

符号说明: ±: 在水溶液中最稳定的氧化态; +: 水溶液中相对稳定的氧化态, 可用于分析; ±: 不稳定的氧化态, 仅在特殊条件下存在, 或用专门方法制备, 或仅存于固体化合物中。

系元素(表三)。关于水溶液中各种氧化态的Np和Pu的稳定性的详细资料见评论[6]和专著[33], 这两份资料都是讨论七价态的Np和Pu的。至于超Pu元素, 在酸性水溶液

中和没有氧化或还原剂存在时, 大多数元素都呈+3价氧化态, 但是Am, Cm, Bk, Cf可存在高价氧化态, 而Md很易还原成Md<sup>2+</sup>。No在水溶液中最稳定的氧化态是+2。近年

来还证实了在不同条件下Am<sup>(VI)</sup>[33], Cm<sup>(VI)</sup>[34], Cf<sup>(VI)</sup>[35]和Cf<sup>(VII)</sup>[36], Es<sup>(VI)</sup>[37], Md<sup>(VI)</sup>[38, 39]的存在。

分离超Pu元素的多数萃取和吸附方法, 是以这些元素的正三价态离子性质上的微小差别为依据的, 况且在生成络合物时上述差别一般会增大。关于生成络合物的资料参见专著[40]。基于不同氧化态的分离方法可保证较有效地分离超Pu元素。(见下面所述)。

酸性水溶液中的Am可以Am<sup>(III)</sup>, Am<sup>(IV)</sup>, Am<sup>(V)</sup>, 和Am<sup>(VI)</sup>的价态存在。在强碱溶液中得到Am<sup>(VI)</sup>[33], 在非水溶液中(乙

睛)[41]和熔化的氯化物中[12]Am以Am<sup>(II)</sup>的形式存在。工作[43-45], 在含有丁烷的高氯酸盐水溶液中发生射解时, 发现了短寿命Am<sup>(II)</sup>的生成。将金属Am或其氧化物溶于酸, 在其他氧化态的还原或自我还原(自辐射作用)下生成的Am<sup>(II)</sup>是最稳定的氧化态。把Am<sup>(II)</sup>氧化成高价态的可能性可由表4中的氧化电位值进行估计。由于瞬时歧化作用[2], 在强酸溶液中Am<sup>(VI)</sup>实际上是不存在的, 但是在强络合剂存在下它是稳定的。近年来又在8—15M/升的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液和Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>[72—76]混合物中, 用电化技

表 4 水溶液中超Pu元素可移电对的氧化电位(伏)(括号内为溶液的浓度, 温度20—25℃)

介质	Am		Cm		Bk	Cf
	IV/III	V/IV	VI/V	VII/VI	V/IV	VI/V
HClO <sub>4</sub>	/	1.60(1M/升) <sup>[52]</sup>	/	/	1.59—1.74 (1—9M/升) [46, 47]	/
HNO <sub>3</sub>	/	/	/	/	1.54—1.60 (1—16M/升) [46, 48—51]	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	/	/	/	/	1.43—1.33 (0.05—10M/升) [48, 52—54]	-1.9 (0.001M/升) [55]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.79—1.75 (10—15M/升) [56, 57]	1.58—1.45 (1—5M/升) [56, 58]	/	/	1.12 (7.5M/升)[49]	/
K <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub>	1.65—1.40 (6—13M/升) pH = 0—6. [59, 60]	1.52 (0.016M/升) pH = 0.7 [61]	/	2.1—2.3 [60]	0.85—0.64 (6M/升 pH = 0—6) [60]	/
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.86(1M/升) [62]	0.97—0.77 (0.1—2.7M/升) [63, 64]	/	1.6(1M/升) [62]	0.26(2M/升) [49]	/
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.92(2M/升) [65]	0.90 (0.2—2.1M/升) [64]	/	/	/	/
NaOH	0.25—0.18 (1—10M/升) [66]	0.68—0.63 (1—10M/升) [66, 67]	1.05 (1M/升) [68, 69]	/	/	/
NaAc	1.9—2.0 [70]	/	/	/	/	/

术研究了把Am<sup>(III)</sup>氧化成Am<sup>(IV)</sup>的简便方法,详细地研究了Am<sup>(IV)</sup>在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中的稳定性[72—74, 76, 77]。氧化Am<sup>(III)</sup>成Am<sup>(IV)</sup>,还可在热的不饱和的杂多酸盐K<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>或K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>溶液中用过硫酸盐[78—80]或电化法[80]进行。在这样的条件下,有氧化剂存在时Am<sup>(IV)</sup>可稳定几个昼夜[78],而没有氧化剂时,它就会以每小时约1%的速度被还原[81,82],其原因可能是由产物和水的射解[82]。同时也发现,用AgNO<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>的混合物,在含有过量4倍的(与Am相比)K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>的0.1—6M/升HNO<sub>3</sub>溶液中(不加热),也能把Am<sup>(III)</sup>氧化成Am<sup>(IV)</sup>[83];当HNO<sub>3</sub>的浓度<3M/升时,Am<sup>(IV)</sup>可稳定存在5—7昼夜。无疑地看出,在杂钨酸盐溶液中制得的稳定Am<sup>(IV)</sup>可满足分析化学的要求。文献[65]也指出,在碳酸盐溶液中用电化学法也能将Am<sup>(III)</sup>氧化成Am<sup>(IV)</sup>。在γ射线和脉冲电子作用下,用含有N<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>和XeO<sub>3</sub>的Am(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>稀溶液也能产生Am<sup>(IV)</sup>,但是很快(~10<sup>-3</sup>秒)又转变成Am<sup>(V)</sup>和Am<sup>(VI)</sup>[43, 45, 84—86]。

以前曾报导过把Am<sup>(III)</sup>氧化成Am<sup>(V)</sup>和Am<sup>(VI)</sup>用于Am的分离和测定[3]。最近又拟定了制备Am<sup>(IV)</sup>的新方法,包括在HNO<sub>3</sub>溶液中用铋酸钠氧化法[87];在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中的电化法[71, 72]; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>混合物氧化法[72, 75, 88];在HClO<sub>4</sub>溶液中(加少量H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)的电化法[89];在含有K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>的HNO<sub>3</sub>溶液用AgNO<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>氧化法[83]。在不同组成的水溶液中对Am<sup>(IV)</sup>稳定性的研究表明,多数情况下它由于受到自身α辐射的影响会渐渐地被还原成Am<sup>(V)</sup>。在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中Am<sup>(IV)</sup>最稳定[96],在有K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>存在的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中,Am<sup>(IV)</sup>实际上几昼夜都不被还原。在稀HClO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[89]溶液中,用电化还原Am<sup>(IV)</sup>制备Am<sup>(V)</sup>的简便方法也已出现。在弱酸水溶液中Am<sup>(V)</sup>比Am<sup>(IV)</sup>稳定[90—93, 97],但是随着酸度的增大,由于歧化速度的

加快Am<sup>(V)</sup>的稳定性在降低,这个效应在增大PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子的浓度时也发现了[98]。当CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在时[97],指示量的Am<sup>(V)</sup>很快被还原。在大量Am<sup>(V)</sup>的酸溶液中,Am<sup>(IV)</sup>会瞬间氧化成Am<sup>(VI)</sup>[99],但是在K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>溶液中,这个反应不能进行到底,所以可同时发现四种氧化态的Am——III, IV, V, 和VI[61, 94]。在5M的NaOH溶液中,用电化法可将Am<sup>(III)</sup>完全氧化成Am<sup>(V)</sup>(阳极电位1伏)进而到Am<sup>(VI)</sup>[66]。在1MNaOH溶液中,当Am<sup>(IV)</sup>和Am<sup>(V)</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用时,会生成不稳定的Am<sup>(V)</sup>的过氧化物,然后亦转变成不溶解的Am<sup>(VI)</sup>的过氧化物[100]。金属Al在1MNaOH溶液中能还原Am<sup>(VI)</sup>成Am<sup>(III)</sup>[101]。

在热的碳酸盐溶液中,用过硫酸根离子氧化Am<sup>(III)</sup>可得到Am<sup>(V)</sup>和Am<sup>(VI)</sup>,这个过程的动力学[102]已作了详细研究。在1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中,用电化法(电位1伏)氧化Am<sup>(III)</sup>可得到Am<sup>(VI)</sup>,Am<sup>(VI)</sup>在0.9伏时用电化法又可还原到Am<sup>(V)</sup>[63]。在强α射线下于3—5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中可同时看到Am<sup>(III)</sup>部分氧化成Am<sup>(V)</sup>和Am<sup>(VI)</sup>[103]。

正三价的Cm在水溶液中非常稳定,在氧化Am<sup>(III)</sup>的绝大多数情况下它都不被氧化。这是由于Cm<sup>(IV)</sup>/Cm<sup>(III)</sup>电对的氧化电位值高—约0.7—0.8(与Am<sup>(IV)</sup>/Am<sup>(III)</sup>相比,见表1)。这种情况广泛地用于Cm同Am的分离,Bk和较轻锕系元素的分离。但是在K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>的盐液中,用热的过硫酸钾可将Cm<sup>(III)</sup>氧化成Cm<sup>(IV)</sup>[78, 89],然而这时Cm<sup>(IV)</sup>的稳定性不大,在1.5—3小时内可完全被还原。用电子照射N<sub>2</sub>O饱和的高氯酸铜溶液时,也发现了极短寿命的(~10<sup>-5</sup>秒)Cm<sup>(IV)</sup>的出现[43]。当(叔)丁醇(作为氧化剂的基)存在时,用电子照射Cm<sup>(III)</sup>溶液,会生成更短寿命的Cm<sup>(I)</sup>(~10<sup>-6</sup>秒)[43]。

Cm<sup>(IV)</sup>/Cm<sup>(III)</sup>电对的标准氧化电位不很高(+1.5伏),和理论计算值[104]相符,而

$\text{Cm}^{(IV)}$ 可存在于水溶液中。可是由于 $\text{Cm}^{(IV)}/\text{Cm}^{(III)}$ 电对的氧化电位高,所以用氧化 $\text{Cm}^{(III)}$ 直接制 $\text{Cm}^{(IV)}$ 是困难的。工作[34]的研究指出,在固态的 $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$ 中, $^{242}\text{AmO}_2+\beta$ 衰变时可以 $\text{CmO}_2^{2+}$ 形式生成 $\text{Cm}^{(IV)}$ ,把碳酸镅溶解后, $\text{Cm}^{(IV)}$ 可存于0.1M/升的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液中。

溶液中的Bk类似于Ce,用不同的氧化剂较易氧化成 $\text{Bk}^{(IV)}$ [3]。最近提出了氧化 $\text{Bk}^{(III)}$ 的新方法,并对大量Bk的氧化进行了研究。在 $\text{HNO}_3$ 溶液中[50, 105, 106], $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液中[105]和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中[107],Bk可被臭氧氧化,在加热的和不加热的 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 溶液中用溴酸钾氧化不完全[50, 108, 109],在 $\text{HNO}_3$ [76, 110—112]和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ [113]溶液中,用 $\text{AgO}$ 或 $\text{AgNO}_2+(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,在 $\text{HNO}_3$ 溶液中[109, 112]加热 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaBrO}_3$ 和 $\text{PbO}_2$ 时用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,在 $\text{HNO}_3$ [46, 49, 51, 106]、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ [49]、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ [54]和 $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ [60]溶液中用电化法都可将Bk氧化。在有氧化剂的( $\text{KBrO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{O}_3$ )的酸液中 $\text{Bk}^{(IV)}$ 可稳定几昼夜[106, 108, 110],而在纯 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中由于 $\text{Bk}^{(IV)}$ 与射解产物和水的相互作用, $\text{Bk}^{(IV)}$ 会以15—20%/小时速度被还原[54, 106, 114]。在存有 $\text{AgNO}_3+(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 $\text{HNO}_3$ 溶液中,如果升高温度 $\text{Bk}^{(IV)}$ 的稳定性迅速下降[76]。在 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液中 $\text{Bk}^{(IV)}/\text{Bk}^{(III)}$ 电对的氧化电位最低(表4),可看到由 $\text{Bk}^{(III)}$ 到 $\text{Bk}^{(IV)}$ 的射解氧化[49]。

要还原 $\text{Bk}^{(IV)}$ 到 $\text{Bk}^{(III)}$ 可用下述还原剂: $\text{H}_2\text{O}_2$ [50, 109],羟胺,含抗坏血酸的 $\text{HNO}_3$ 溶液,联胺基硝酸盐[115](为从二-2乙基己基磷酸中反萃 $\text{Bk}^{(IV)}$ )。也研究了 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ [54]溶液中[51, 106]电化学还原 $\text{Bk}^{(IV)}$ 的方法。

在 $\text{NdCl}_2+\text{NdCl}_3+\text{SrCl}_2$ 熔体内,Bk与 $\text{Nd}^{3+}$ 的共结晶作用随着 $\text{Nd}^{(III)}/\text{Nd}^{(II)}$ 比例的增大而减小,这说明能把Bk还原成 $\text{Bk}^{(II)}$

[42]。

水溶液中正三价的Cf、Es、Fm一般是稳定的,这相似于Cm。但是在酸—水—乙醇溶液中(1—8M/升水,0.2—7M/升 $\text{HCl}$ ),这些元素都能被金属镁还原到二价态[116, 116]。正二价态的稳定性随着超Pu元素原子序数的增大而提高, $\text{Fm}^{(II)}/\text{Fm}^{(III)}$ 电对的氧化电位与 $\text{Yb}^{(II)}/\text{Yb}^{(III)}$ 的相同[118]。文献[119]指出,在汞阴极上的电化法可将 $\text{Fm}^{(III)}$ 还原成 $\text{Fm}^{(II)}$ 。

另一方面,在加热的 $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 溶液中[35, 80],用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能把 $\text{Cf}^{(III)}$ 氧化成 $\text{Cf}^{(IV)}$ ,但是与像 $\text{Cm}^{(IV)}$ 一样, $\text{Cf}^{(IV)}$ 不稳定,在2—3小时内又完全被还原[80]。

用制备 $\text{Cm}^{(IV)}$ 的相似方法,证明了由 $^{249}\text{Bk}$   $\beta$ 衰变[36]生成的 $\text{Cf}^{(IV)}$ 的存在。用热色谱作的超Pu元素气态氟化物的实验表明,Es和Pu, Am, Cm, Bk, Cf的四氟化物相似,可想而知,Es也处在正四价氧化态[37]。

Md和前边的超Pu元素一样,水溶液中最稳定的氧化态是正三价,但在 $\text{HCl}$ 溶液中,很多强还原剂( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ )能把它还原到 $\text{Md}^{2+}$ [2]。当醋酸盐或柠檬酸盐离子存在时,在汞阴极上用电化法也能还原 $\text{Md}^{(III)}$ 成 $\text{Md}^{(II)}$ ,而后再进一步还原成金属[120]。在酒精的 $\text{HCl}$ 溶液中,以 $\text{Mg}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Yb}^{2+}$ [38, 39, 121]能把 $\text{Md}^{(III)}$ 还原成 $\text{Md}^{(II)}$ 是Md的最有意义的性质。 $\text{Md}^{(II)}$ 的离子半径=0.117 $\mu\text{m}$ ,与 $\text{Cl}^-$ 离子和微溶的氯化物离子不生成稳定的络合物,也就是说与碱金属的阳离子是相似的[39, 122]。曾试图用铋酸钠氧化 $\text{Md}^{(II)}$ 成 $\text{Md}^{(IV)}$ ,但没有成功[123]。

No,处于5f电子层的末尾,正二价的No在水溶液中最稳定(5f<sup>14</sup>电子构型的离子)。通常的强氧化剂( $\text{Ag}^+$ 存在下的过硫酸盐,溴酸盐等)能把 $\text{No}^{(II)}$ 氧化成 $\text{No}^{(III)}$ [2]。文献[124]用研究它的萃取和离子交换

(下转16页)

(上接36页)

性质的方法〔124〕,证实了水溶液中 $\text{No}^{(1)}$ 的存在。并由这些数据估计了 $\text{No}^{2+}$ 的离子半径(0.10—0.11 $\mu$ )。这个结果以及 $\text{No}^{(1)}$ 和柠檬酸盐、草酸盐离子〔125〕生成络合物的研究表明, $\text{No}^{(1)}$ 离子的性质接近 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}$ 。

Lr (Lw),是镧系的最后一个元素,理论上在水溶液中只有 $\text{Lr}^{3+}$ 。Lr的化学几乎没有研究,从酸溶液中的萃取实验证实了 $\text{Lr}^{3+}$

的存在〔2〕。用理论计算证明,Lr原子的主要氧化态的电子构型不是 $5f^{14}7s^26d$ (类Lu),而是 $5f^{14}7s^27p$ 。

(超铀元素的分离方法,测定方法,参考文献均略)

(马家玉译自“Радиохимия” ТОМ

ХХIV, вып. 6, Стр.

700—707 (1982))