

CN9101707

CNIC-00432

CSNAS-0034

# 中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

锕系元素性质的递变规律  
——纪念锕系元素完成 30 周年

SUCCESSIVE CHANGE REGULARITY OF ACTINIDE  
PROPERTIES WITH ATOMIC NUMBER  
——ON THE 30TH ANNIVERSARY OF THE COMPLETION  
OF ACTINIDES



(In Chinese)

原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC—00432

CSNAS—0034

# 铜系元素性质的递变规律

## ——纪念铜系元素完成 30 周年

杨 学 先

(中国农业科学院原子能利用研究所,北京)

### 摘 要

扼要总结了铜系元素化学的发展历程及其所取得的成就,展示了铜系元素性质递变的某些反常性、原子收容现象、 $f^n$  ( $n=0,1,2$ ) 轨道稳定态效应及氧化态的四分组效应等。讨论了铜系元素的价电子层的电子组态与元素性质的关系。所附的 31 幅图可直观地反映出铜系元素性质递变的特征。

**SUCCESSIVE CHANGE REGULARITY OF ACTINIDE  
PROPERTIES WITH ATOMIC NUMBER  
— ON THE 30TH ANNIVERSARY OF THE  
COMPLETION OF ACTINIDES**

*(In Chinese)*

Yang Xuexian

(INSTITUTE FOR APPLICATION OF ATOMIC ENERGY, CAAS, BEIJING)

**ABSTRACT**

The development and achievements on chemistry of actinide elements are summarised. The relations of properties of actinides to their electronic configurations of valence electronic shells are discussed. Some anomalies of solid properties, the radius contraction, the stable state effect of  $f^n$ -orbitals ( $n = 0, 1, 2$ ) and the tetrad effect of oxidation states, etc., with atomic number ( $Z$ ) are described. 31 figures appended show directly the successive change regularity of actinide properties with  $Z$ .

# 引言

1991年是镧系最后一个元素镱(Lr)发现30周年。为此,特撰文纪念。在现代的门捷列夫元素周期表中镧系元素的所有空位均已填满,从而构成一个完整的镧系系列元素。镧系元素化学的建立与发展使我们对镧系元素乃至整个周期系的认识愈来愈深刻,以至于我们今天有可能比较系统地当然也还是粗浅地总结一下镧系元素性质的递变规律与特点。

关于镧系元素及其已知的干态和湿态实验数据及理论分析资料已有许多专著论述,本文所列的数十篇参考文献仅仅是有关镧系的文献中的一部分。尽管有关镧系的资料很多,其中包括不少名著,但因时间上的局限,都是仅就当时已知的资料进行论述。至于对镧系元素性质的系统整理、比较则鲜见报道。为了弥补这一缺陷,本文在尽量补充最新资料的基础上,通过对镧系元素化学发展过程的简单回顾,以揭示镧系元素化学的最新成就及其对现代化学的影响,并力图用电子结构及价电子轨道能量模型来概括镧系元素性质的递变规律及特点。

## 1 历史回顾

1990年是第一个超铀元素镎(Np)发现50周年<sup>[1]</sup>,明年是最后一个镧系元素镱(Lr)发现30周年<sup>[2]</sup>,这是近代化学史上的重大事件。

镱的发现是“炼丹术”上的一次重大革命,其间人工核反应的实现又大大加速了镱后元素的问世,致使在其后不到30年的时间内便人工合成出十多个新元素,成为化学史上最富有创造性的发展之一。

美国学者 G. T. Seaborg 继 1944 年人工合成出镅(Am)、镦(Cm)之后,根据已得到的几个超铀元素的性质及周期系理论,并在总结前人理论工作的基础上,于 1945 年提出了著名的“镧系理论”<sup>[3]</sup>,他认为:5f 和 4f 电子层相同,它的填充是从镧后开始的,因此,钍是镧系元素的第一个成员,该系终止于 103 号,共计 14 个元素,从而构成第二个 f 内过渡系。然而,由于当时已知的镧系元素的性质与镧系相比具有多变性,使这一理论还不能完全被科学界所普遍接受,诸如对它在周期表中的位置、排布及分系归族等问题均有争议。直到 103 号元素(Lr)的问世,尤其关键的是 1964 年后 104 号、105 号元素等人工合成获得成功,镧系理论才在物理上和化学上得到最后确证,从而使镧系元素在周期表中的最终排布得以解决,使门捷列夫周期律达到了日臻完善的程度。

到 1991 年,103 号元素的发现已有整整 30 年的历史了。在这期间,镧系元素化学有哪些重要进展呢?首先,超镧系元素 104~109 号的合成特别是证明了 104 号、105 号元素分别是类铪(Hf)和类钽(Ta)之后<sup>[4,5]</sup>,从此奠定了镧系理论。同时重镧系及镱后元素的出现也被认为是周期系第七周期的重要补充。其次,在这期间发现了+7 价的 Np(VII)、Pu(VII)和 Am(VII)<sup>[6,7]</sup>,这是首次发现的本周期的最高价态。+7 价不是 5f 区元素的特征,这就意味着镧系和镧系元素化学性质的差异性拉开了更大的距离。其三,在超铀元素(TPE)的水溶液中发现了其他特异价态——Cm(VI)<sup>[8]</sup>、Cf(IV)<sup>[9]</sup>以及重镧系的+2 价态<sup>[10]</sup>,并已观察到+2 价态的稳定性由镧(Cf)至锘(No)逐渐增强,以至于 No<sup>2+</sup>成为镧在水溶液中的主价<sup>[11]</sup>。所有这些现象在重镧系元素中都是观察不到的。最后,可称量级的锿(Es)前元素的合成、长寿命重

铜系及超铜系元素的合成和“单原子化学”技术的日益成熟,进一步充实了重铜系元素的热化学、固体(干态)化学和水溶液化学的内容。Seaborg 最近在“原子能超研究国际学术讨论会”上的演讲<sup>[2]</sup>,列举了 96 号元素(Cm)至 105 号元素上述有关的最新研究资料。

在此期间,C. K. Jørgensen 和 L. J. Nugent<sup>[3,4]</sup>用量子化学的方法处理铜系元素的某些性质进行了初步尝试,并获得了一定的进展。

表 1 铜系元素价电子层基态电子组态( $R_n$  原子实)

Z	元素	中性气态原子 <sup>[5,6]</sup>		基 态		高 子 态 <sup>[7,8]</sup>							
		电子组态	谱项	Bohrsen <sup>[9]</sup>	Pruecher <sup>[10]</sup>	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+2 谱项	+3 谱项
89	Ac	6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	$d^1$	$d^1$	$d^1$	$d^1$	-	-	-	-	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	$f^0$ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>
90	Tb	6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$d^1$	$(f^7)d^1$	$d^1$	$f^1$	$d^1$	-	-	-	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
91	Pu	5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>4</sup> K <sub>11/2</sub>	$f^6d^1$	$(f^7)d^1$	$f^6$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	-	-	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> H <sub>5</sub>
92	U	5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> L <sub>6</sub>	$f^4d^1$	$(f^4)d^1$	$f^4$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	-	<sup>2</sup> L <sub>6</sub>	$f^1$ <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>
93	Np	5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> L <sub>11/2</sub>	$f^6d^1$	$(f^6)d^1$	$f^6$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> I <sub>6</sub>
94	Pu	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>
95	Am	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> F <sub>6</sub>
96	Cm	5f <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	$f^6d^2$	$(f^6)d^2$	$f^6$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> F <sub>6</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>
97	Bk	5f <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup>	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	$f^6d^2$	$(f^6)d^2$	$f^6$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> F <sub>6</sub>
98	Cf	5f <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup>	-	$f^6d^2$	$(f^6)d^2$	$f^6$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> I <sub>6</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>
99	Es	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> I <sub>11/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> I <sub>6</sub>
100	Fm	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> I <sub>11/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> H <sub>6</sub>	$f^1$ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>
101	Md	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> H <sub>6</sub>
102	No	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	$f^7d^1$	$(f^7)d^1$	$f^7$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	$f^1$	<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	$f^1$ <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
103	Lr	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	$f^{14}d^1$	$(f^{14})d^1$	$f^{14}$	$f^1$						$f^1$ <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>

• 晶体结构分别为:Ac~Pu,bcc(体心立方);Am~Cf,hcp(双六面密堆积);Es~Lr,hcp(六面密堆积)。  
•• 金属价态一般取整数,圆括弧内为非成键f电子数。

最近,苏联学者 H. B. Махков<sup>[15,16]</sup>对铜系元素与碱金属、碱土金属及 d 区过渡元素(Sc~Zn)的性质进行了详细比较,发现铜系元素的不同氧化态与周期表其他区元素的性质具有某种内在联系。高周期元素因其价电子层能级差很小,轨道相互重叠,导致原子性质多变,并呈现出错综复杂的格局,某些性质会与低周期元素相似。

## 2 铜系元素的电子结构

铜系元素和铜系元素一样,是一个 f 亚层电子逐渐充满的内过渡系元素,它们的原子实

是氩(Rn),而其价电子层则为 $5f6d7s(7p)$ 。镧系元素不同状态的基态电子组态列于表1。

中性气态原子的电子组态和凝聚态的相比尚无明确的关系,后者与原子所处的状态(晶体结构)有关。对于轻镧系原子,它们的价电子激发能比较低,因此很容易发生跃迁。表1中所列的是某种状态的可能的电子组态或价带杂化轨道的电子组态。

由表1看出,镧系元素的电子结构和锕系元素的<sup>[26]</sup>相比较要复杂得多,也显得十分不规则,这就造成了镧系元素性质的多变性及某些反常性。

### 3 镧系元素性质的递变规律

一般地说,原子的性质是原子结构的反映。在讨论镧系元素的下述性质时,尽可能地挖掘与之相关的内在因素,进而揭示其质的变化规律。

#### 3.1 金属及共价化合物性质

镧系元素电子结构的不规则性导致其性质递变的反常性,这种现象集中反映在它们的干态性质上。

根据凝聚态的电子组态(表1中Brewer数据),很容易理解金属态的密度<sup>[26]</sup>、金属键半径<sup>[26,29]</sup>、金属摩尔体积<sup>[27]</sup>以及与贵金属<sup>[28,29]</sup>、硫分族及氮分族<sup>[27,30]</sup>等元素形成的半金属键或共价键化合物的晶格常数等的变化规律,见图1~5。由Ac至Np,电子依次填入亚层的 $d$ 轨道或 $f$ 轨道,导致金属键半径收缩及与之对应的密度增加;从Pu开始电子不是填入 $d$ 轨道而是填入最外层的 $7p$ 轨道,因此使原子半径陡然上升。在Am,Cm之后,电子又逐个填入 $f$ 轨道,便又复现类似的收缩现象。半径的变化实际上反映了键能、键长或晶格常数的变化。在轻镧系中由于 $f-d$ 或 $s-d$ 轨道杂化,多形成共价化合物,其性质接近于 $d$ 区元素。

按照形成金属键的能带理论,相对于晶格中的金属价态<sup>[31]</sup>(图6),金属原子对于形成能带所提供的不成对电子越多,金属键或共价键就越强,键长则越短。

当用中性气态原子或Brewer的凝聚态电子组态来说明金属的升华热(内聚能)<sup>[28]</sup>、熔点<sup>[28]</sup>及沸点<sup>[28,29]</sup>等(图7~9)时就难了,在这里,金属的熔点与半径(见图2)的变化出现“同步”现象,这与 $d$ 区元素恰相反。

为了诠释上述反常现象,曾有两种不同的假说:Matthias<sup>[32]</sup>等认为,中镧系元素反常的低熔现象是因其价键中有 $f$ 电子存在;Hill和Kmetko<sup>[33]</sup>则认为 $f$ 电子参与杂化成键只能增加原子间的结合力(如金属半径收缩等)而与熔融过程无关。嗣后,Freeman<sup>[34]</sup>等用非相对论扩大平面波(APW)或价电子能带结构理论合理地解释了镧系元素若干干态的理化性质。

为了避开理论上的羁绊,现采用Fournier<sup>[35]</sup>的唯象模型来融合上述Matthias及Hill等人的观点。为了直观而定量地说明 $7p7s6d5f$ 各层电子对镧系金属的熔点及成键究竟各有多大贡献,Fournier根据前几周期元素的实验资料,采用外推法计算出了上述各价电子对熔融及成键的贡献值(见表2),并由此导出了镧系元素金属态的价带电子组态(见表1 Fournier数据),据此,将 $5f$ 、 $6d$ 价带电子数分别对原子序数( $Z$ )作图(见图10)。从中不难看出 $6d$ 电子数与熔点变化和 $5f$ 电子数与键能(反映密度等)变化趋势多么一致。

表 2 各价带电子层对熔点及成键的贡献值<sup>[20]</sup>

电子层	一个电子对熔点的贡献, °C	一个电子对成键能的贡献, eV
7s	100	0.65
7p	600	1.73
6d	760	2.17
5f	200(Th~Pu)	2.38(Th~Pu)
	100(Am~Bk)	1.52(Am~Bk)
	0(Cm以后)	0(Cm以后)

最近,作者在研究文献的基础上,详细分析了锕系金属的成键及熔融过程,认为锕系金属晶格中  $f$  轨道仅部分重叠,这样有限的成键  $f$  电子和晶格中原子的高配位数不相匹配,从而导致晶格中价键的不等价性。金属在熔融时,弱键首先断裂,即呈现低熔现象<sup>[20]</sup>。

### 3.2 锕系收缩及 $f^n$ ( $n=0,1,2$ ) 轨道稳定态效应

在水溶液及离子型化合物中,锕系离子的电子组态均为  $f^n$  结构。由于  $f$  内层电子的不断填充而它又不能完全屏蔽有效核电荷的增加,因而引起锕系离子的半径收缩,在离子型化合物中表现为键长或晶格常数的缩小。如离子半径<sup>[21,22]</sup>、卤化物键长<sup>[23]</sup>、 $\text{MO}_2$  键长<sup>[24]</sup>、卤化物<sup>[25]</sup>及氧化物<sup>[26]</sup>晶格常数等均随  $Z$  而缩小,见图 11~14。

离子半径的收缩导致同价离子的离子势随原子序数的升高而增大。这样,当形成离子型配位化合物时,其稳定性也随  $Z$  而增加,水合作用也依次增强。如三价锕系离子的 EDTA 配合物的  $K_1$  值<sup>[27]</sup>、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  配合物的稳定常数<sup>[28]</sup>、离子水化焓及水化热<sup>[29]</sup>等均随  $Z$  而增大,见图 15,16。

具有  $f^0, f^1$  和  $f^n$  ( $f^n, n=0,1,2$ ) 结构的锕系离子表现出十分稳定的个性,据认为这样的电子结构其总的角度分布呈球形对称性<sup>[30]</sup>。这就是说,在该系的 14 个元素中,其稳定性呈现出两个小周期变化,以 +3 价的离子为例,  $\text{Ac}^{3+}(f^0)$ ,  $\text{Cm}^{3+}(f^7)$  和  $\text{Lr}^{3+}(f^{14})$  为该系中相对“惰性”的离子; +2 价的  $\text{Am}^{2+}(f^7)$  和  $\text{No}^{2+}(f^{14})$ , +4 价的  $\text{Th}^{4+}(f^0)$  和  $\text{Bk}^{4+}(f^7)$  都是相对稳定的离子。受其影响,  $f^n$  左右邻的元素也都有形成  $f^n$  的倾向,由此使其形成变价元素。 $\text{MO}_2$  的键长收缩(见图 13)、离子生成吉布斯能<sup>[31]</sup>、离子生成焓<sup>[32]</sup>、离子生成热<sup>[33]</sup>、 $M^{3+}/M^{2+}$  标准电极电位<sup>[34]</sup>等都呈现出这种  $f^n$  轨道的稳定态效应,见图 17~20。

### 3.3 锕系元素的氧化态及四分组效应

锕系元素的氧化态和镧系元素的显著差别在于前者的多变性及重锕系元素低价态的稳定性。这些特点是由其原子结构及价电子轨道能级差决定的,量子化学的计算表明,  $7s, 6d, 5f$  彼此间的相对能级差和较低主量子数的相应轨道的能级差相比要小得多。因此,这些轨道的电子很容易相互穿插(即跃迁),它们都具有几乎相等的逃逸几率。这样,在轻锕系中,作为价电子的不仅是  $6d, 7s$ , 且  $5f$  电子也可以作为价电子参与成键,从而导致轻锕系的价态纷呈多变。 $5f, 6d$  轨道的结合能<sup>[35]</sup>、 $f-d$  轨道能级差<sup>[36]</sup>等直观地说明了价电子层能级上的相对关系,见图 21,22。

在  $f$  区元素中,  $5f$  受外层电子(如  $p$  层)的屏蔽较  $4f$  要小,因此  $5f$  轨道的伸展较强,参与成键的倾向也大,所形成的配位化合物较  $4f$  的就稳定得多。然而,由于镧系收缩的结果,使得轻镧系元素的  $5f$  电子受核的束缚相对于重镧系要松弛些,即轻镧系的  $5f$  电子是高域的。随着原子序数的增加,  $5f$  与  $6d$  的能级差渐次拉开,  $f$  轨道逐渐趋于稳定。从  $\text{Am}$  开始,  $f$  电子便被定域化,从而使重镧系元素呈现出稳定的低价特征。原子轨道能(电离能与状态能之差)<sup>[61]</sup>、 $5f$  轨道本征值<sup>[62]</sup>、 $\text{M}^{2+}$  的  $5f$  电子结合能<sup>[63]</sup>等定量地表达了价电子轨道的能量关系,见图 23~25。镧系元素的各级电离势<sup>[64]</sup>(见图 26)可近似地反映它们各价态的相对稳定性。

Murphy<sup>[14,16]</sup>及 Bjoernmo<sup>[65]</sup>比较了  $5f$  和  $d$  区元素的性质,认为轻镧系元素不仅在价态方面而且还在水解行为及配合物形成等方面都接近于  $d$  区而不像  $4f$  区。图 27 比较了  $d$ 、 $f$  区元素的价态变化,反映了它们之间的异同关系。

根据某些氧化还原电位的实验值及对光谱数据的分析,在量子化学的基础上 Jørgensen 发展了电子自旋-配对能理论,Nugent 由此出发导出了计算离子对电位值的经验方程式<sup>[66]</sup>,由该式计算出的镧系元素的标准电极电位值绘于图 28<sup>[66]</sup>。

将图 28 中的某些曲线与图 22 加以比较便不难看出它们之间的必然联系(镧系元素的其他价电子轨道能级差图形与图 22 形状相似,参见[50,55])。氧化势的变化近似地反映了轨道电子能级差的变化,它对化学键的影响由化合物的稳定常数(或键长)表征。应指出的是离子对的电极电位包含有溶剂化的作用因素,因此原子性质和溶剂化的离子性质是不能等同的。在有机溶剂中的分配比<sup>[67-69]</sup>(图 29)、分离因子<sup>[69]</sup>(图 30)、二元化合物的晶格常数(图 4,5)及电离势(图 26)等图形上都可以观察到一个时隐时现的特征,即在由  $\text{Ac}$  至  $\text{Lr}$  的过渡中其性质发生着有规则的波浪式的变化,大约每 4 个元素形成 1 个波,恰好共 4 个波,也就是说该系元素性质递变过程中出现了 4 个小周期循环,这就是所谓的“四分组”效应。

Nugent<sup>[13,14]</sup>等用量子化学方法处理所观察到的四分组效应时,认为  $5f$  轨道上  $n$  个电子间的量子力学排斥能是引起四分组效应的主要原因,并描绘出电子间相互排斥的拉卡(Racah)参数( $B^1, B^2$ )及其与轨道量子数  $L, S$  的依赖关系。与此同时,他们用成键电子轨道的能级差直观地揭示了四分组效应的内在原因<sup>[66]</sup>。同样地,  $f$  轨道上的电子数( $n$ )及轨道量子数  $L, S$  还可导致有效磁矩的周期性变化,见图 31<sup>[61]</sup>。Sinha<sup>[44,45]</sup>在研究镧系元素某些性质的变化规律时,提出了“斜 W 效应”,并指出  $f$  系列相邻两元素(离子)的总角动量子数之差( $\Delta L$ )恰好和四分组相对应。这些都是用量子化学或原子的微观结构来处理镧系元素某些性质的初步尝试。

在镧系元素的性质递变过程中还可以观察到其他一些类似于镧系元素的特征<sup>[23]</sup>,如“双峰效应”等,本文就不予以讨论了。

在镧系元素化学中固体化学是一个比较活跃的分支,在其溶液化学中镧系离子的反应性及热力学性质也颇引人注目。镧系元素性质递变中的“四分组效应”及“斜 W 效应”等是感性认识向理性认识深化的重要阶梯,是值得继续深入研究的课题。

价电子轨道模型可部分地说明镧系元素性质的递变规律。预期在继续完善和充实实验的或观测的资料基础上,进一步更深刻地揭示该系元素性质递变的内在因素,对预测超镧系元素的性质及发展周期系理论将有深远意义。



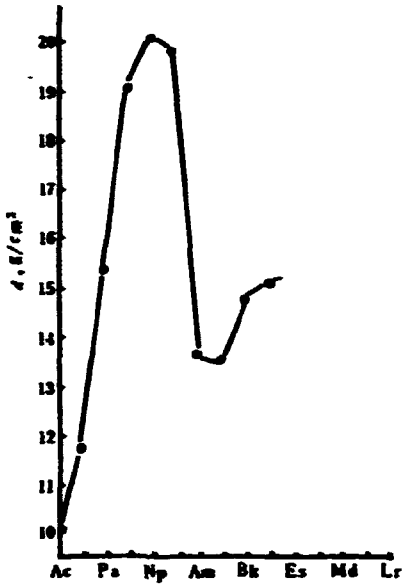


图1 原子金属密度

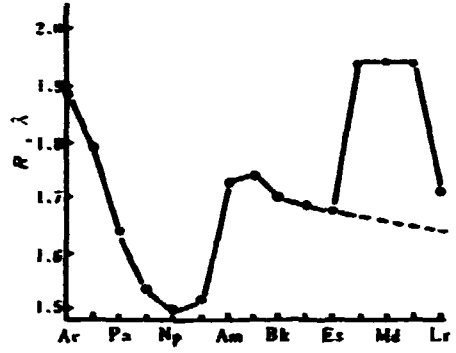


图2 原子金属半径

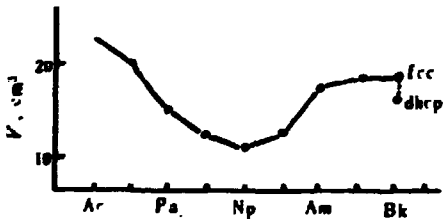


图3 摩尔体积

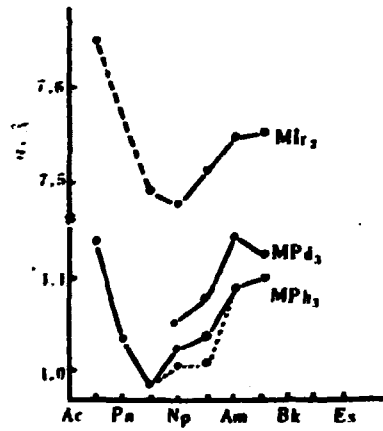


图4 晶体场分裂参数

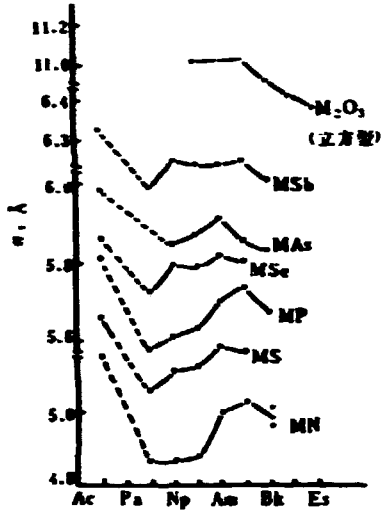


图5 晶场分裂能

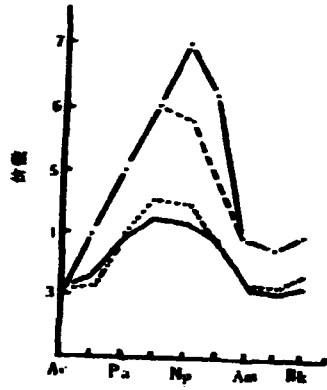


图6  $\Delta_{cr}$  金属价态(不同作者)

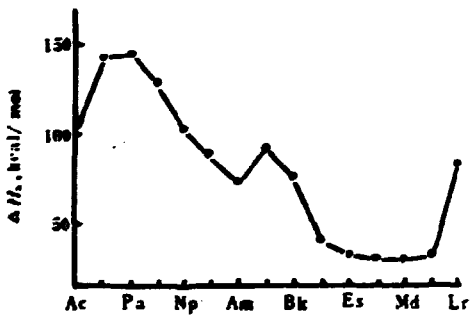


图7 升华热

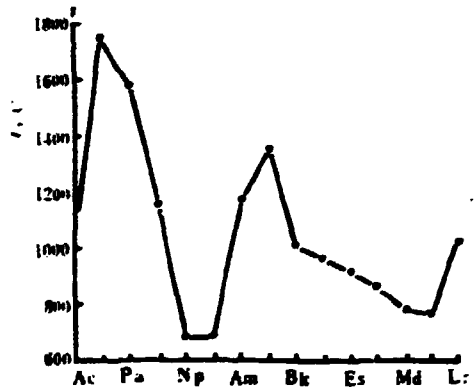


图8 熔点

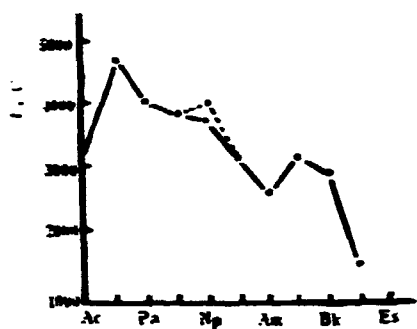


图9 沸点

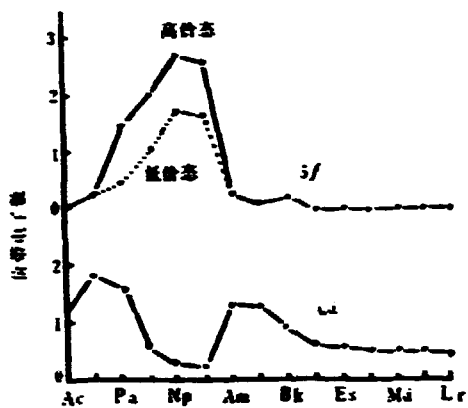


图10 价带电子数

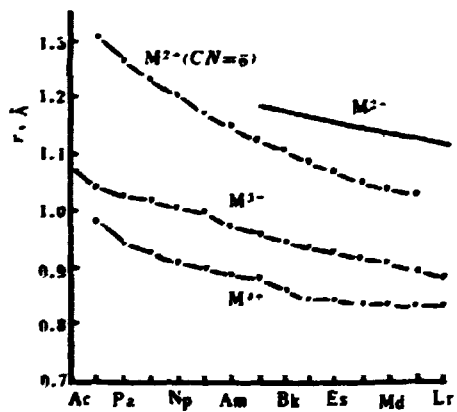


图11 离子半径

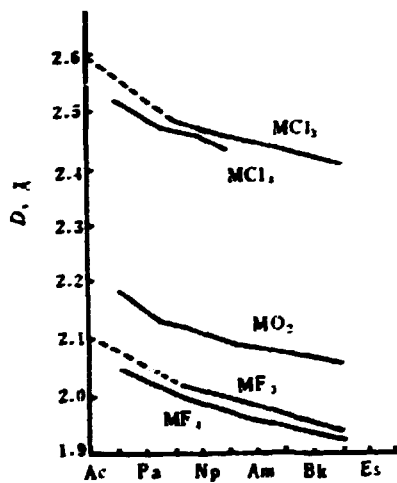


图12 键长

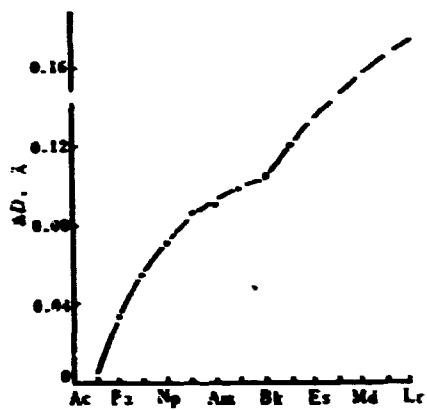


图13  $\text{MnO}_2$  的键长收缩

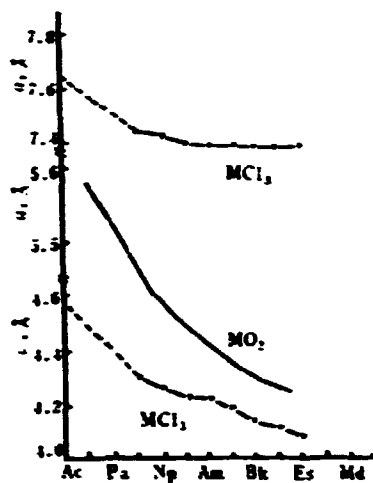


图14 晶体场分裂能

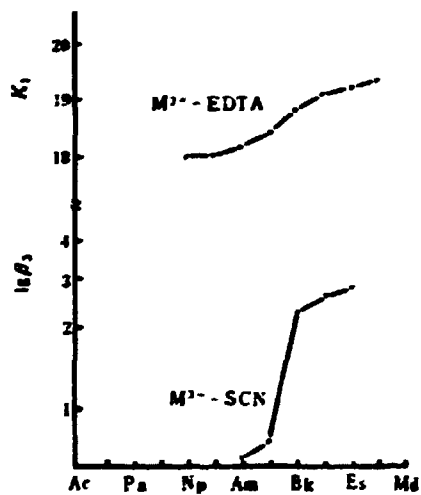


图15 配合物稳定常数

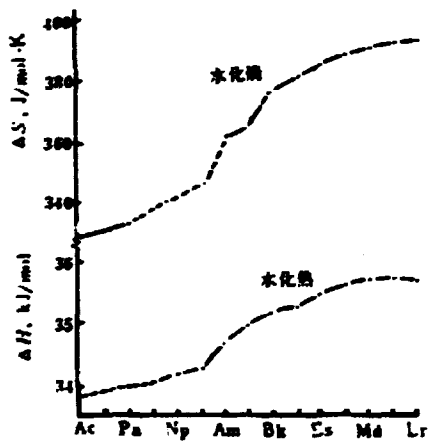


图16 离子水化焓及水化熵

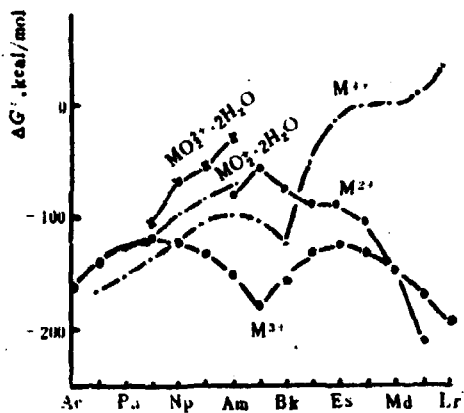


图17 生成水合氧化物

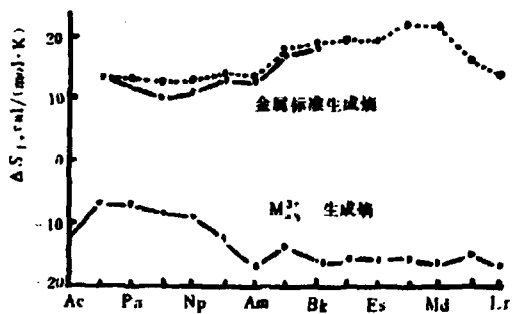


图18 生成焓

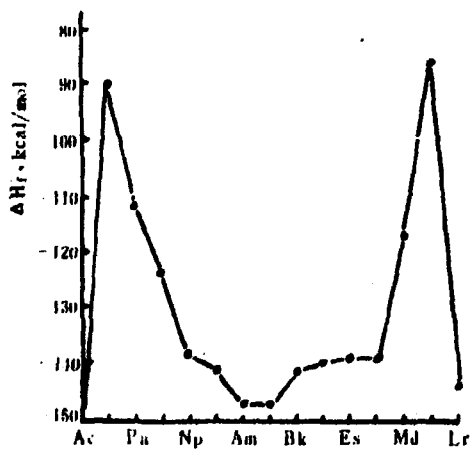


图19  $M^{3+}$  标准生成焓

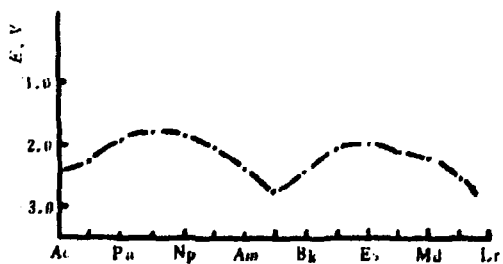


图20  $M^{3+}$  标准电极电位

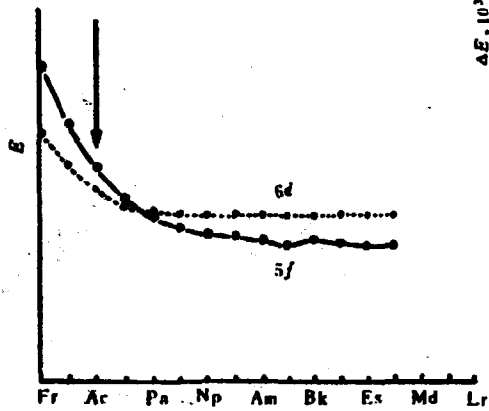


图21 电子结合能定性描述

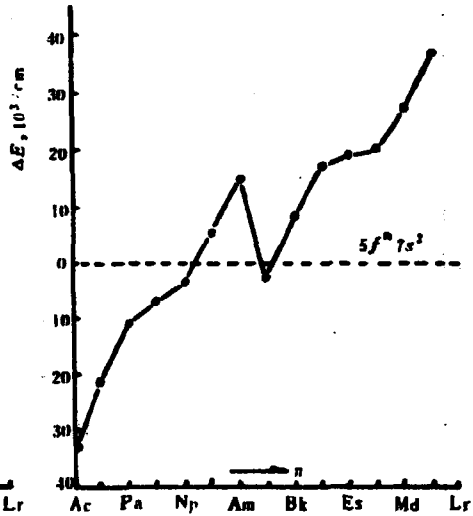


图22  $f^{-1}d^2$  与  $f^2s^2$  能级差

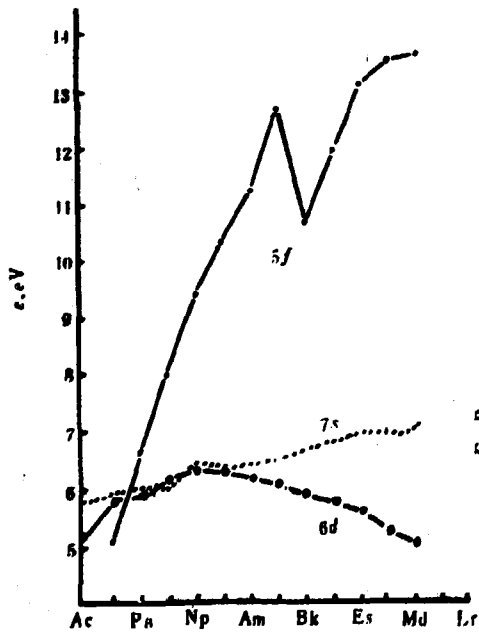


图23 原子轨道能

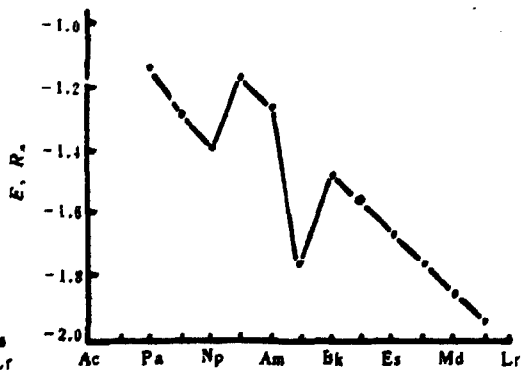


图24 5f本征值

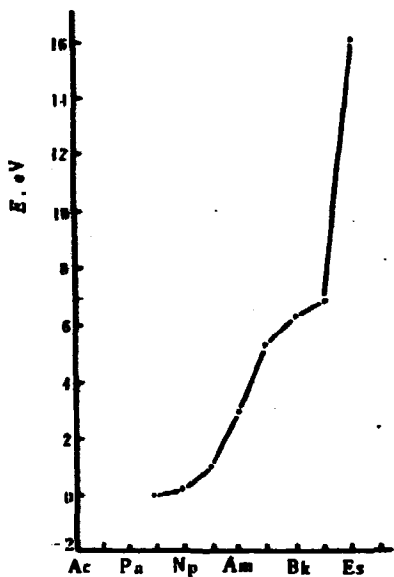


图25  $M^{4+}5f$  电子结合能

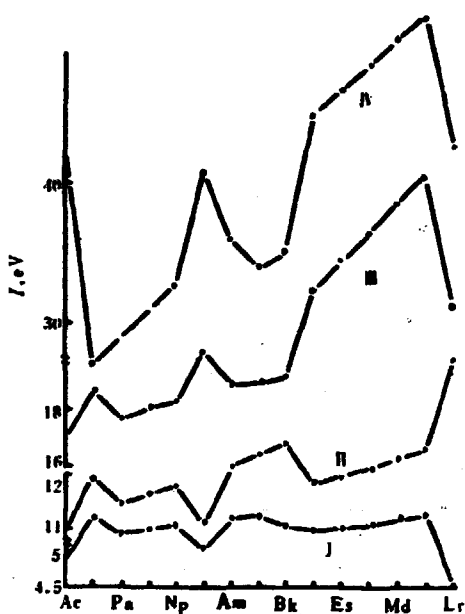


图26 各级电离势

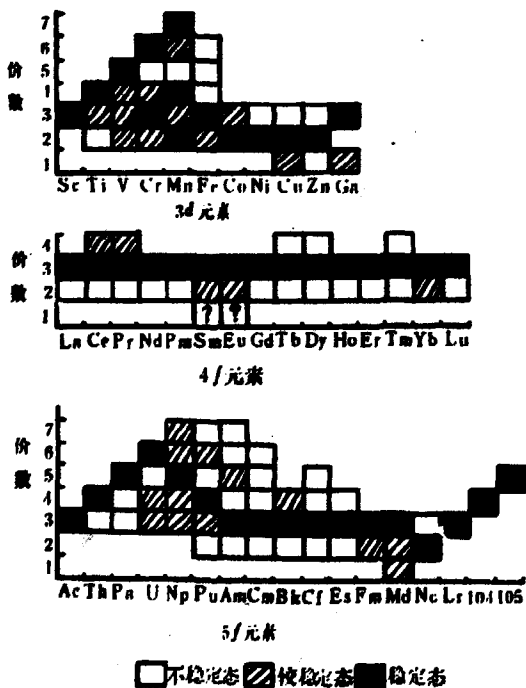


图27 氧化态

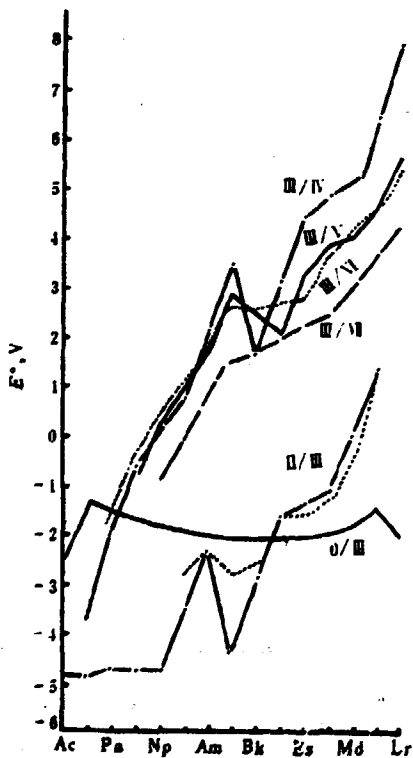


图28 标准电极电位

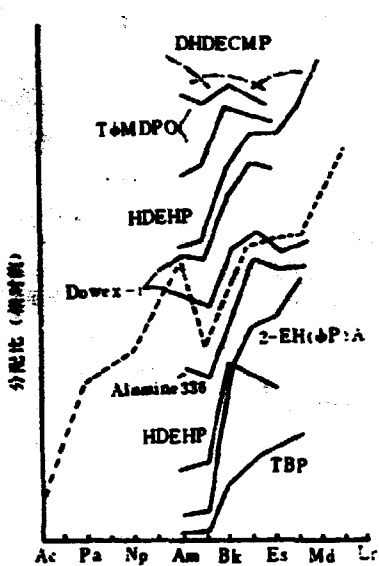


图29 在不同萃取(交换)剂中的分配比  
(虚线是图22的叠影)

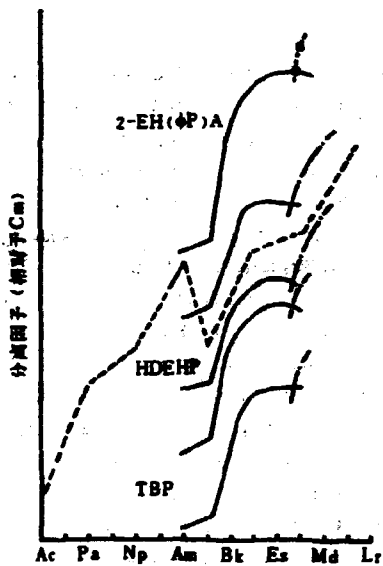


图30 在不同萃取体系中的分离因子(相对于铀)  
(虚线是图22的叠影)

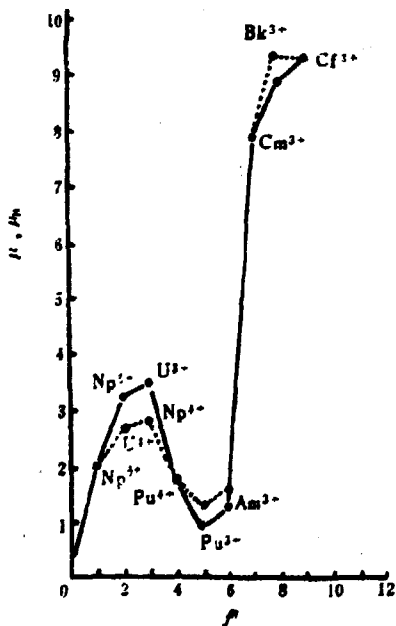


图31 室温下的离子有效价数



## 参 考 文 献

- [1] E. H. F. 科德芳科, 铀化学, 第1页, 原子能出版社, 北京, 1977.
- [2] A. Ghiorso et al., *Phys. Rev. Letters*, 6(9), 473, 1961.
- [3] G. T. Seaborg, *Chem. Eng. News*, 23, 2190, 1945.
- [4] Н. Эмра и др., *Атомная Энергия*, 21(2), 83, 1966.
- [5] *Ibid.*, JINR-P6-8740, 1975.
- [6] Н. Н. Кудя и др., *ДАН СССР (Совский том)*, 177(1), 124, 1967.
- [7] *Тех. Жэ*, 217(3), 589, 1974.
- [8] В. Ф. Перетрухин и др., *ДАН СССР (Совский том)*, 242(6), 1359, 1978.
- [9] В. Н. Каскина и др., *Радиохи́м.*, 19(1), 82, 1977.
- [10] E. K. Hulst et al., *Science*, 158, 468, 1967.
- [11] Н. Б. Мискина и др., *ДАН СССР (Совский том)*, 246(5), 622, 1979.
- [12] G. T. Seaborg, *日本原子力学会志*, 31(7), 805, 1989.
- [13] L. J. Nugent et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(11), 3485, 1970.
- [14] *Ibid.*, 33(8), 2503, 1971.
- [15] Н. Б. Мискина, *Радиохи́м.*, 30(3), 297, 1988.
- [16] N. B. Miskin, *Naturwissenschaften*, 76(3), 107, 1989.
- [17] J. Moeller, *J. Chem. Ed.*, 47, 417, 1970.
- [18] L. Brewer, *J. Less-Common Metals*, 133(1), 15, 1987.
- [19] *Ibid.*, LBL-3720, 1975.
- [20] J. M. Foucault, *J. Phys. Chem. Solids*, 37(2), 235, 1976.
- [21] С. 克勒尔, 超铀元素化学, 原子能出版社, 北京, 1971.
- [22] В. М. Вдовинко(изд.), *Современная радиохимия*, 386, Москва, 1969.
- [23] 魏元祺等, *科学通报*, 22(10), 417, 1977.
- [24] А. Г. Саломеев и др., *Радиохи́м.*, 22(5), 628, 1980.
- [25] H. L. Skriver et al., *Phys. Rev. Letters*, 41(1), 42, 1972.
- [26] P. David et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40(1), 69, 1978.
- [27] D. A. Demian et al., *J. Phys. Colloq.*, 40 C4, 84, 95, 233, 1979.
- [28] B. Erdmann, *KFK-1444*, 1971.
- [29] B. Johansson et al., *J. Less-Common Metals*, 133(1), 25, 1987.
- [30] W. A. Harrison et al., *Phys. Rev.*, B. Condens. Matter, 36(5), 2695, 1987.
- [31] F. Weigel et al., *Radiochim. Acta*, 10(1/2), 78, 1968.
- [32] R. C. Weast, Ph. D. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. ed., B-1, CRC Press, 1978.
- [33] J. A. Dean (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th ed., 3-2, McGRAW-HILL Book Company, N. Y., 1979.
- [34] B. T. Mathias et al., *Phys. Rev. Letters*, 18, 781, 1967.
- [35] W. N. Miner (Ed.), *Plutonium-1970 and Other Actinides*, Part 1, *Nucl. Metall.*, 17, p2, p233, 1970.
- [36] A. J. Freeman et al. (Eds.), *The Actinides, Electronic Structure and Related Properties*, Vol. 1-2, N. Y., 1974.
- [37] 高季先, 轻碱金属的价键特征及其熔点递变反常现象, 原子与分子物理学报, 待发表.
- [38] G. R. Choppin et al. (Eds.), *Nuclear Chemistry (Theory and Application)*, p257, Pergamon, 1980.
- [39] W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Met.*, 62(1/2), 1, 1978.
- [40] *Ibid.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35(10), 3487, 1973.
- [41] D. K. Fujita et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5(4), 307, 1969.
- [42] J. C. Bailar et al. (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1 ed., Vol. 5, Oxford, 1972.
- [43] E. Kenneth Hulst, LBL-7701, 1978.

- [44] S. P. Sinha, *Helvetica Chim. Acta*, 58(7), 1978, 1975.
- [45] 熊慧龄, 化学通报, (5)307, 1980.
- [46] 江凡 鲍林等, 镧系元素氧化还原热力学, 原子能出版社, 北京, 1980.
- [47] F. L. Outing et al. (Eds.), *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 1: The Actinide Elements*, IAEA, Vienna, 1976.
- [48] W. Müller et al. (Eds.), *Heavy Element Properties*, N. Y., 1976.
- [49] J. J. Katz et al. (Eds.), *The Chemistry of the Actinide Elements*, London, 1957.
- [50] K. L. Vander Schar et al., *Phys. Rev.*, A, 6(2), 86, 1972.
- [51] J. B. Mann, *At. Data Nucl. Data Tables*, 12(1), 1, 1973.
- [52] F. B. Henson *sup.*, *Papersonat.*, 23(1), 6, 1981.
- [53] T. A. Carlson et al., *ORNL-4562*, 1970.
- [54] K. W. Bagnell(Ed.), *Lanthanides and Actinides, Inorganic Chemistry Series Two, Vol. 7*, p195, London, 1975.
- [55] J. Sagar, *J. Chem. phys.*, 59(2), 788, 1973.
- [56] E. P. Horwitz et al., *Sep. Sci. Technol.*, 16(4), 417, 1981.
- [57] R. D. Baybarz et al., *Nucl. Sci. Eng.*, 17(3), 456, 463, 1977.
- [58] J. Starý, *Talanta*, 13(3), 421, 1966.
- [59] D. F. Peppard et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(1), 359, 1970.
- [60] L. J. Nugent et al., *J. Opt. Soc. Am.*, 61(8), 1112, 1971.
- [61] K. W. Bagnell(Ed.), *The Actinide Elements*, P52, Amsterdam, 1972.
- [62] S. P. Sinha, *Physica B+C*, 102(1/3), 25, 1980.

**铀系元素性质的递变规律**

**原子能出版社出版**

**(北京2108信箱)**

**原子能出版社激光照排中心排版**

**北京市海淀区三环快速印刷厂印刷**

☆

开本787×1092 1/16 ·印张1· 字数15千字  
1990年8月北京第一版·1990年8月北京第一次印刷

**ISBN7-5022-0313-3**

**TL·134**

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



ISBN7-5022-0313-3  
TL•134

P.O.Box 2103  
Beijing, China

**China Nuclear Information Centre**