

# 铀矿物和 含铀矿物的热分析

〔苏联〕И.И.安巴尔楚緬等 著



中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑  
中国工业出版社出版

本书阐述了铀矿物和含铀矿物的物理-化学性质的研究成果，并列出了这些矿物的标准差热曲线和脱水曲线。同时还援引了说明所研究的矿物物理性质和化学性质随加热温度而变化的晶体光学分析、X射线分析、荧光分析和化学分析的数据。

Ц.Л.Амбарцумян Г.И.Басалова  
С.А.Горжевская Н.Г.Назаренко Р.П.Ходжаева  
**ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНОВЫХ  
И УРАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**  
ГОСАТОМИЗДАТ МОСКВА 1961

\* \* \*  
**铀矿物和含铀矿物的热分析**  
蔡长金 贺大印 译 彭志忠 校

\*  
中国科学院原子核科学委员会编委会编辑  
中国工业出版社出版(北京东黄城根西10号)  
北京市书刊出版业营业许可证出字第110号  
中国工业出版社第一印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*  
开本787×1092 1/32·印张57/8·字数115,000  
1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷  
印数0001—2,160·定价(科六)0.75元

\*  
统一书号: 15165·3810(核委-38)

## 前 言

近年来，热分析在矿物研究方面得到了广泛的应用。目前有大量文献论述了热分析方法，并列出了很多矿物的差热曲线。

对铀矿物和含铀矿物进行热分析的结果，积累了大量的实际资料，本书对这些资料进行了综合与归纳。书中列举的标准差热曲线和脱水曲线基本上是作者们自己作的，同时也利用了其他研究者的资料。矿物描述是以别捷赫琴(А.Г.Бетехтин)的分类为依据的。首先描述的是铀矿物，然后是含铀矿物。对各种矿物的矿物学描述的详细程度是不一样的。譬如，对研究得很清楚的矿物的物理和化学性质就描述得比较简单，而对研究得很差的矿物就描述得比较详细。同时特别详细地描述了钛钽铌酸盐中的含铀矿物。在大多数情况下，都是用预先作过详细矿物学研究的试样来作出标准差热曲线的。在不能分离出足够数量的单矿物时，则不用天然矿物作标准差热曲线，而是用人工合成的同种矿物作差热曲线。

钛钽铌酸盐类的热分析部分是由戈尔热夫斯卡娅(С.А.Горжевская)编写的，其余部分是由安巴尔楚缅(Ц.Л.Амбарцумян)、巴萨洛娃(Г.И.Басалова)、纳扎连科(Н.Г.Назаренко)和霍扎耶娃(Р.И.Ходжаева)编写的。

07937

# 目 录

## 前 言

I、工作方法 .....	1
I、铀矿物和含铀矿物的热分析 .....	3
1. 铀矿物 .....	3
铀的无水氧化物 .....	3
非晶质铀矿和晶质铀矿 .....	5
铀的简单氢氧化物 .....	10
水非晶质铀矿 ( $U^{4+}_x U^{6+}_y$ ) $O_{2+x} \cdot nH_2O$ .....	12
水铀矿 $UO_3 \cdot nH_2O$ .....	14
七水铀矿 $2UO_2 \cdot 7H_2O$ ( $UO_2 \cdot 5UO_3 \cdot 10.56H_2O$ ) .....	18
柱铀矿 $4UO_3 \cdot 9H_2O$ .....	18
深黄铀矿 $7UO_3 \cdot 11H_2O$ .....	21
钙深黄铀矿 $CaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ .....	24
铀的复杂氢氧化物 .....	25
铀和铅的氢氧化物 .....	25
红铀矿 $PbO \cdot 4UO_3 \cdot 5H_2O$ .....	32
水铀钡矿 $BaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8H_2O(Ba \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O)$ .....	32
纈铀铋矿 $2UO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$ .....	33
铀的碳酸盐和铀的硫酸-碳酸盐 .....	38
板菱铀矿 $Na, Ca_3(UO_2)[CO_3]_3[SO_4] \cdot F \cdot 10H_2O$ .....	38
纈铀碳酸钙石 $Ca_2(UO_2)[CO_3]_3 \cdot 8-11H_2O$ .....	43
多水碳酸铀矿 $UO_2 \cdot 6UO_3 \cdot 2CO_2 \cdot 3CaO \cdot 12-14H_2O$ .....	45
纈碳酸铀矿 $UO_2CO_3$ .....	47

鈾的硫酸盐	47
水硫鈾矿 $6\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	47
水鈾矾 $2\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51
鈾銅矾 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53
鈾的磷酸盐	54
鈣鈾云母 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8-10\text{H}_2\text{O}$	54
氢鈾云母 $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	59
正銅鈾云母 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	61
鋇鈾云母 $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	64
鉄鈾云母 $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	71
鋁鈾云母 $\text{Al}(\text{UO}_2)_4[\text{PO}_4]_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	74
銨鈾云母 $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	77
鈾的砷酸盐	81
砷銅鈾矿 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	81
砷鈾矿 $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	86
鈣砷鈾云母 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	89
鈉鈣砷鈾云母 $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{UO}_2)_2[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	92
鈾的钒酸盐	93
鈣鈾云母 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	93
鉀鈾云母 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	96
鈾的硅酸盐	100
硅鈾鉛矿 $\text{Pb}(\text{UO}_2)\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
硅鈣鈾矿和 $\beta$ -斜硅鈣鈾矿 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	104
硅銅鈾矿 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	109
硅鈾鈣鎂矿 $(\text{U}^{4+}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Th})\text{U}^{6+}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Pb})$ $[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	113
2. 含鈾矿物	117
立方晶系的鈾鋇錳酸盐	121
烧綠石构造类型	121

斜方晶系的鈦鉬鉍酸盐 .....	140
易解石构造类型 .....	141
鉍易解石构造类型 .....	147
黑稀金矿构造类型 .....	152
鉍鉍矿构造类型 .....	156
褐鉍鈷矿构造类型 .....	163
結 論 .....	168
参考文献 .....	173
中俄矿物名詞 .....	176
俄中矿物名詞 .....	178

# I 工作方法

在研究鈾礦物和含鈾礦物的物理-化學性質的過程中，採用了研究礦物原料的一般方法。為研究而準備的礦物，是在雙目顯微鏡下仔細挑選的，儘可能分出純淨的單礦物顆粒。為鑑定起見，對選出的純礦物進行了顯微化學分析，X射線分析，結晶光學分析和螢光分析。

然後記錄出所研究礦物的差熱曲線和脫水曲線。為了解釋所獲得的差熱曲線，對在給定溫度下加熱過的礦物粉末進行了詳細的研究。礦物的差熱曲線是用ПА-1型極譜儀按照伊凡諾娃（В.П. Иванова）和賓杜利（Ф.Я. Биндуль）於1955年提出和描述的方法記錄的。

鈦鉬鉍酸鹽類的差熱曲線是雷巴科娃（Л.И. Рыбакова）用西羅明尼科夫（Ф.В. Сыромятников）型高溫記錄儀（пи-рограф）攝影的。差熱電偶是用直徑為0.3毫米的鉑和鉑鎢絲作成的。利用電爐加熱，此電爐借助於ЛАТР-1型實驗室自耦變壓器來保證溫度均勻的增加。加熱速率每分鐘為75~100°C。被研究的試樣重量為50~100毫克。用在1100°C預先焙燒過的三氧化二鋁作為中性體。

脫水曲線是根據熱重差測量（熱天平分析，茨維特科夫，1951）和飽和蒸汽壓分析（西羅明尼科夫，1955）的數據作出的。鈦鉬鉍酸鹽類的熱重差測量的脫水作用是在CO<sub>2</sub>的氣流中進行的，這樣可以清除兩價鐵的氧化作用。

X射線照片是納扎連科在УРС-55型X光機上，用直徑為

57.3 毫米照相机摄制的。摄照条件：不用滤波片的 Fe-射线； $U=24$  千伏， $I=12$  毫安。在 X 射线照片上线条的相对强度是按照十级制估量的。



## II 鈾礦物和含鈾礦物的熱分析

### 1. 鈾 礦 物

#### 鈾的無水氧化物

在鈾的天然和人工無水的氧化物中，已知有氧化系數等於 2 ~ 3 的化合物 ( $\text{UO}_2$ — $\text{UO}_3$ )。在  $\text{UO}_2$  和  $\text{UO}_3$  之間有很多中間相 ( $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_5\text{O}_8$  等)，關於它們的穩定界限的文獻資料是很矛盾的。我們不詳細分析有關這個問題的許多文獻資料，而只對鈾的合成和天然氧化物在加熱過程中相變的最通行觀點作一些簡單闡述。合成的  $\text{UO}_2$  在加熱過程中的相變取決於加熱條件。 $\text{UO}_2$  在真空或在惰性氣體流的條件下，加熱到  $1200^\circ\text{C}$  時不引起它的相成分的变化。在氧自由通入的條件下， $\text{UO}_2$  在  $250^\circ\text{C}$  以內是穩定的。在  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  的溫度範圍內見到鈾氧化到  $\text{UO}_{2.5}$ 。在  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  的溫度範圍內成分為  $\text{U}_{2.5-2.67}$  ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 的相是穩定的。查哈里阿晉 (Zachariasen, 1944) 確定， $\text{U}_3\text{O}_8$  的構造是斜方晶系的，其參數  $a = 6.7 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ， $b = 3.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ， $c = 4.14 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 。格林沃爾特 (Gronvold, 1948) 計算出斜方晶胞的下列參數  $a = 6.70 \text{ \AA}$ ， $b = 3.969 \text{ \AA}$ ， $c = 4.136 \text{ \AA}$ 。米恩 (Milne, 1951) 在高溫下獲得  $\text{U}_3\text{O}_8$  的晶體之後，根據華盛堡圖證明，在它的構造中存在著與  $c$  軸方向相符合的兩種六方晶胞 ( $a_1 = 3.93 \text{ \AA}$ ， $a_2 = 3.86 \text{ \AA}$ ， $c = 4.14 \text{ \AA}$ )。安德爾遜 (Andersen, 1958) 根據中子衍射研究確定， $\text{U}_3\text{O}_8$  的構

造为斜方晶系。根据他的意见，这种化合物具有  $U_2^{5+}U^{6+}O_8$  的化学式（不同于通常的  $U^{4+}U^{6+}O_8$  ①），这时可以假定，在  $U_3O_8$  的成分中，与六价铀同时存在的是  $U^{5+}$ ，而不是  $U^{4+}$ 。

在铀的天然氧化物中，对非晶质铀矿和晶质铀矿研究得最充分；铀黑研究得差一些。晶质铀矿和非晶质铀矿的一般的化学式是  $l(U, Th)O_2 \cdot mUO_3 \cdot nPbO$  或者  $(U_{1-x}^{4+}U_x^{6+})O_{2+x}$ 。

在形态和成因特征方面，晶质铀矿和非晶质铀矿不同。在化学反应和 X 射线分析资料方面它们几乎相同。不久以前，对上述氧化物的构造见解还是一致的。都认为晶质铀矿和非晶质铀矿具有与  $CaF_2$  的立方面心格子相当的  $UO_2$  构造。可是在马卡罗夫 (E. C. Макаров, 1960) 的著作中却引用了另一些资料。作者用中子衍射分析方法研究晶质铀矿和非晶质铀矿的构造时，确定它们有原始的格子，而不是立方面心格子。根据他的意见，在晶质铀矿和非晶质铀矿中，六价铀原子处于铀酰  $UO_2^{2+}$  的状态。在他的著作中列出晶质铀矿和非晶质铀矿的一般化学式为：

$(U_{x_1}^{4+}, U_{x_2}^{6+}, Th_{x_3}, Pb_{x_4}, Ca_{x_5})O_{1.00-2.50}$ ，式中，原子部分的总数  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1$ 。作者指出，晶质铀矿和非晶质铀矿的氧化系数，在正确计算的试样中，看来不超过 2.5。马卡罗夫所获得的资料是新颖的，但是应该认为只是初步的，有待今后加以证实。特别值得注意的是，关于六价铀在天然氧化物中以铀酰形式存在的结论。这种假设与现有的关于铀酰性质的一切概念（鲜艳的颜色，易溶性，高度的活泼性，发光性质等等）是相矛盾的。

① 从  $U_3O_8$  看来，此处应为  $U^4U_2^6O_8$ 。原文为  $U^{4+}U^{6+}O_8$ ，可能有误——译者。

很多苏联的和国外的专家都对非晶质铀矿在加热过程中的物理-化学性质的变化进行过研究。譬如，在海斯特克 (Heystek, 1953) 和克尔 (Kerr, 1949~1950) 的著作中，都引用了好几个矿床的非晶质铀矿和晶质铀矿的差热曲线 (没有解释)。柯尼波尔和费尔戈逊 (Conybeare, Ferguson, 1950) 研究了各种不同氧化程度的非晶质铀矿试样时指出，对非晶质铀矿粉末在密闭管中加热前后进行X射线的研究，可判断出它的氧化程度。对没有氧化的非晶质铀矿试样在加热前后都得到 $UO_2$ 的德拜图。部分氧化的非晶质铀矿在加热前具有 $UO_2$ 的构造，而在加热后具有两个相 ( $UO_2$  和  $U_3O_8$ ) 的构造。强烈氧化的非晶质铀矿在加热前具有 $UO_2$ 的构造，而在加热后具有 $U_3O_8$ 的构造。

布鲁克尔和卢斐尔特 (Brooker, Nuffield, 1952) 研究了各种不同氧化程度的非晶质铀矿在真空中和氧自由通入的加热条件下的性状。结果发现含有 $UO_2$ 达40% (占铀总含量的) 的试样，在真空中加热到 $600\sim 700^\circ C$ 时仍保留着二氧化铀立方晶系的构造，但伴有中间氧化物X的弱线。而在通入空气的情况下焙烧这些试样，则得到了 $U_3O_8$ 的X射线照片。 $UO_2$ 含量低于40%的非晶质铀矿，加热到 $600\sim 700^\circ C$ 时，无论在真空条件下或有空气通入的情况下都转变为 $U_3O_8$ 。研究结果证明，布鲁克尔和卢斐尔特的资料是完全正确的。

#### 非晶质铀矿和晶质铀矿 (Настуран, Уранинит)

对由各个矿床取来的很多非晶质铀矿和晶质铀矿的试样以及合成的 $UO_2$ 都进行了热分析。合成的 $UO_2$ 的差热曲线

(图 1, I) 具有两个連續性的放热峰, 峰值分别在 350°C 和 430°C, 这两个放热峰与四价铀的氧化相符合。当继续加热到 1000°C 时, 再沒有新的热效应出现, 虽然在 600~700°C 时形成了新相—— $U_3O_8$ 。

所研究的伟晶岩矿床中的晶质铀矿形成了具有瀝青光泽黑色的粗大晶体 (2~3 毫米) (立方晶系构造, 晶格参数  $a = 5.47 \text{ \AA}$ )。化学分析 (表 1) 表明, 在晶质铀矿中含有 19.95% 的  $PbO$ , 并且有相当多的稀土元素, S, Si, Al。用显微镜观察证明, 方铅矿是以細乳油浸染状的形式存在于晶质铀矿中的。

表 1 晶质铀矿和非晶质铀矿的化学成分 (重量, %)

試 样	晶 质 铀 矿	非晶质铀矿	非晶质铀矿
$U_3O_8$	73.59	81.79	73.0
CaO	0.25	4.50	3.28
MgO	—	0.87	1.68
PbO	19.95	7.51	1.73
$SiO_2$	1.05	0.72	8.24
$Fe_2O_3$	0.56	0.50	4.10
$TiO_2$	—	—	0.87
$Al_2O_3$	0.85	1.10	1.73
TR + Th	1.75	—	—
S 总計	0.88	0.15	—
MnO	—	0.56	—
$K_2O + Na_2O$	0.12	0.42	—
$V_2O_5$	—	0.52	—
$H_2O$	—	0.15	—
烧失量	0.191	—	—
总 計	99.91	98.79	94.63

在矿物的热譜上 (见图 1, I), 在 200~850°C 的溫度

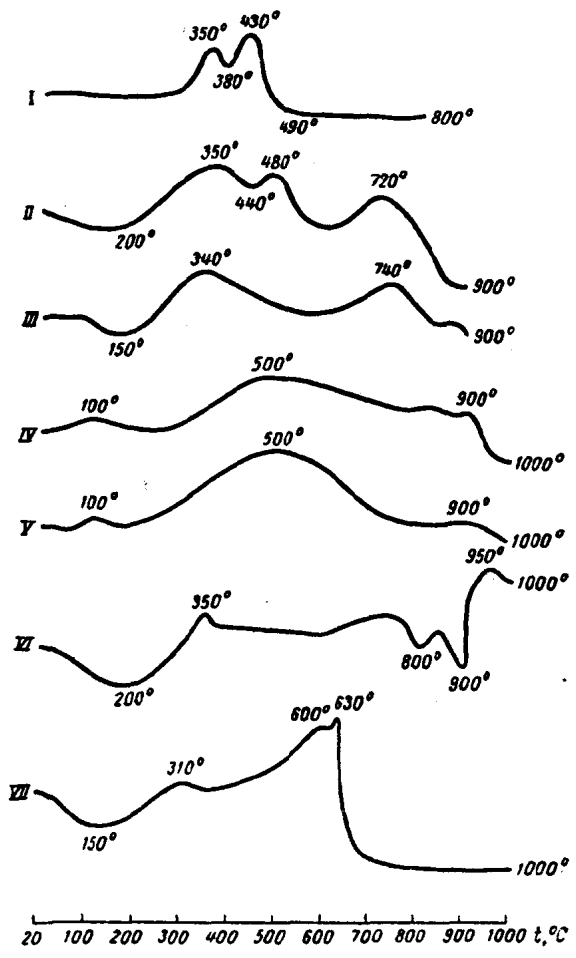


图 1 铈的氧化物的差热曲线

I—合成的二氧化铈；II—晶质铈矿；III~VI—非晶质铈矿

范围内记录有放热峰，峰值分别在 $350^{\circ}\text{C}$ 、 $580^{\circ}\text{C}$ ●和 $720^{\circ}\text{C}$ 。这些放热峰是由铀（ $350^{\circ}\text{C}$ 和 $480^{\circ}\text{C}$ ）以及基本上以方铅矿的形式参加到晶质铀矿中的硫（ $720^{\circ}\text{C}$ ）引起的。晶质铀矿的差热曲线（见图1，I）与合成 $\text{UO}_2$ 的热谱不同点是：在 $720^{\circ}\text{C}$ 出现放热峰，这是由于杂质（硫化铅）的存在而引起的。对于含铁和其它金属的硫化物与砷化物杂质以及含有有机物质的晶质铀矿来说，热谱的特点是很强烈的放热效应，这些放热效应与硫化物中的硫以及有机质碳的燃烧有关。各种矿床中的非晶质铀矿的热谱（见图1，II~VI）虽然彼此大体上相似，但是在效应的强度方面却大大不同。这一方面是取决于氧化物中四价铀和六价铀的比值，另一方面是取决于几乎经常伴随非晶质铀矿而分离不开的机械杂质的存在。这些杂质，象硫化物（见图1，VII）、有机物质（见图1，VIII）和碳酸盐（见图1，IX），对铀的氧化物的热谱的特征影响最大。在热学上它们全都是很活泼的，即使有少量的这些杂质存在也严重地影响到热效应的强度。尤其值得指出的是，与硫化物、有机物质和二氧化铀的氧化有关的放热效应的温度范围实际上相同。在氧化物的差热曲线上，效应的强度同样取决于获得热谱的实验条件，而首先是取决于氧的通入情况（有限制的或者是自由的）。

为了确定铀的氧化物的相变，研究了在不同温度下加热两个小时的矿物粉末（表2和表3）。由表2可看出，在有氧自由通入的加热条件下，晶质铀矿和非晶质铀矿的相成分的变化大体上相同。区别在于，加热晶质铀矿时，所有焙烧到 $1100^{\circ}\text{C}$ 的产物中都保留一些 $\text{UO}_2$ 。显然，要使 $\text{UO}_2$ 完全氧

● 原文为 $580^{\circ}\text{C}$ ，根据图1，I和下文看来应为 $480^{\circ}\text{C}$ ——译者。

表 2 铀的氧化物的相成分变化与加热温度的关系  
(在氧自由通入的条件下)

矿	物	温 度 °C							
		未加热的	100, 200	300	400	600	700	800	900~1100
晶质铀矿	晶质铀矿	立方晶系 $a=5.47\text{Å}$	立方晶系 $a=5.47\text{Å}$	立方晶系 $a=5.47\text{Å}$	立方晶系 $a=5.47\text{Å}$	立方晶系 $a=5.47\text{Å}$ 立方晶系 $a=5.47\text{Å}$ 的 $U_3O_8$ 的 扩散线条	$UO_2$ +弱的 $U_3O_8$ 线条	$U_3O_8$ +弱的 $UO_2$ 线条	$U_3O_8+UO_2$ 的线条
	非晶质铀矿	立方晶系 $a=5.42\text{Å}$	立方晶系 $a=5.42\text{Å}$	立方晶系 $a=5.41\text{Å}$	立方晶系 $a=5.40\text{Å}$	立方晶系 $a=5.40\text{Å}$	立方晶系 $a=5.39\text{Å}$ + $U_3O_8$ 线条	立方晶系 $a=5.39\text{Å}$	$U_3O_8$

表 3 在真空条件下铀的氧化物的相成分变化与加热温度的关系

矿	物	温 度 °C							
		未加热的	100, 200	300	400	600	700	800	900~1100
晶质铀矿	$UO_2$ 的构造 $a=5.47\text{Å}$	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	非晶质铀矿 $UO_2$ 的构造 $a=5.42\text{Å}$	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	$UO_2$ 的构造+弱的 $U_3O_8$ 线条	$UO_2+U_3O_8$	$UO_2+U_3O_8$

化必須加熱兩小時以上。由表 2 同樣看出，焙燒過的非晶質鈾礦和晶質鈾礦粉末直到轉變為  $U_3O_8$  之前，都保留着自己的立方構造。同時，在粉末加熱到  $400^\circ\text{C}$  以前，晶質鈾礦的晶格參數（ $a = 5.47 \text{ \AA}$ ）保持不變；然而對非晶質鈾礦來說，晶格參數從  $300^\circ\text{C}$  開始減小。

對各種礦床的鈾黑樣品所作的熱譜表明，熱效应的特征主要地是與鈾黑中通常大量存在的雜質有關。曾試圖分離出足夠數量的鈾黑的單礦物顆粒，但未能成功。

在綜合我們和其他作者所獲得的實驗研究結果時，必須指出，在研究鈾的氧化物時，綜合運用礦物學分析和物理-化學分析是唯一正確的方法，並能夠可靠地確定氧化物在加熱過程中的轉變。所獲得的鈾氧化物的單礦物樣品的熱譜，可用於鑑定它們或確定鈾在被研究樣品中的相對氧化程度。可是由於在鈾的天然氧化物中存在着不可分離的雜質，因而在大多數情況下，就降低了熱分析作為鑑定和確定該氧化物本身的相成分手段的作用，但卻有可能極準確地鑑定出雜質的礦物組成。

### 鈾的簡單氫氧化物

鈾的簡單氫氧化物可看成是  $UO_2-UO_3-H_2O$  體系的礦物，但含有少量放射生成的鉛。在絕大多數情況下，鈾的簡單氫氧化物是由  $UO_3$  和  $H_2O$  組成的，其中水的分子數變動於 1 到 2.5~3 之間。對很多合成的和各種礦床中天然的鈾的氫氧化物樣品都作了熱分析。在文獻中關於鈾的天然氫氧化物的熱分析很少報導，可是關於人工氫氧化物在蘇聯和國外的文獻中都有相當廣泛地闡述。

卡茨（Каз）和拉畢諾維奇（Рабинович, 1954）在描述



鈾的合成氢氧化物时指出，已經知道下列三种固态的三氧化鈾的水合物：

1. 鈾的半水合物 ( $\text{UO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) 結晶成单斜晶系針狀的橙色晶体；用三氧化鈾的二水合物在水中加热到  $310 \sim 315^\circ\text{C}$ ，以及橙黄色的三氧化鈾在  $350 \sim 380^\circ\text{C}$  的条件下水化都可获得它。单水合物在加热到  $500 \sim 550^\circ\text{C}$  时，完全脱水，同时形成紅色的三氧化鈾，此三氧化鈾在  $700^\circ\text{C}$  时轉变成  $\text{U}_3\text{O}_8$ ；

2. 鈾的单水合物 ( $\text{UO}_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ ) 生成黄色和橙黄色的晶体，具有四种結晶变体和一种非晶质相。单水合物是在鈾的二水合物加热到  $100^\circ\text{C}$  的条件下形成的。实验确定，单水合物所有四种結晶变体在低温下都很稳定；这些化合物的脱水作用从  $125^\circ\text{C}$  开始，而在  $450^\circ\text{C}$  时結束；

3. 三氧化鈾的二水合物 ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 有两种变体—— $\alpha$  和  $\beta$ 。 $\beta$ -型单水合物和  $\beta$ -型二水合物的晶胞参数的区别小于  $0.5\%$ ，据此可推測第二个水分子是沸石水。二水合物与单水合物一样，在室温下稳定。卡茨和拉毕諾維奇(1954)还指出，三氧化物的直接水化导致含有达  $2.5$  个水分子的产物的形成。达烏逊 (Dawson, 1956) 研究  $\text{UO}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系时指出，在水作用于三氧化鈾时，可获得具有下列組成的氢氧化物： $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{UO}_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{UO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

归納已有的关于六价鈾的合成氢氧化物的文献資料时，可看出下列事实：

1) 无水三氧化鈾与水接触时，容易水化形成成分为  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的水合物；

2) 水的含量变动于  $0.5$  到  $2.5$  个水分子之間 (对  $n$  来