

内 容 简 介

本书概述了铀化学及其在核工艺中应用的研究状况。全书共十四章,主要内容包括:金属铀、铀与其他金属的作用、铀的氧化物、铀离子及其反应、铀盐和卤化物等;还包括铀的提取冶金、铀化学在核工艺中的应用,以及铀的分析化学。

本书可供从事铀化学、铀工艺和核物理学方面的有关人员,以及大中医院校有关专业师生参考。

THE CHEMISTRY OF
URANIUM
INCLUDING ITS APPLICATIONS IN
NUCLEAR TECHNOLOGY
BY
E. H. P. CORDFUNKE
1969

铀 化 学

[荷] E. H. P. 科德芬克著

《核原料》编辑部《铀化学》翻译组译

杨承宗 校

原子能出版社出版

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售



开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $7^{5/8}$ ·字数 171 千字

1977 年 9 月北京第一版·1977 年 9 月北京第一次印刷

统一书号: 15175·084

定 价: 0.72 元

目 录

第一章 引言	(1)
一、历史	(1)
二、铀的核性质	(3)
第二章 铀的提取冶金学	(6)
一、铀矿石	(6)
二、铀矿石的富集和提取	(10)
三、铀化合物的生产	(15)
四、纯度规格	(17)
第三章 金属铀	(20)
一、引言	(20)
二、结晶学性质	(21)
三、热力学性质	(24)
四、铀的制备	(25)
五、铀的制造	(26)
六、化学性质	(28)
七、物理性质	(31)
八、机械性能	(32)
九、铀的辐照行为	(33)
第四章 铀与其他金属的相互作用	(38)
一、引言	(38)
二、铀和第 I 类金属	(38)
三、铀和第 II 类金属	(39)
四、铀和第 III 类金属	(40)
五、铀和第 IV 类金属	(44)

六、铀和第Ⅴ类金属	(46)
七、铀和第Ⅵ类金属	(47)
八、铀和第Ⅶ类金属	(48)
九、铀和第Ⅷ类金属	(49)
十、铀-钚体系	(50)
十一、铀及裂变产物合金	(51)
十二、核工艺中的铀合金	(51)
第五章 氢化铀	(57)
一、结晶学性质和磁学性质	(57)
二、制备	(57)
三、热力学性质和相图	(58)
四、化学性质	(59)
第六章 铀的氧化物	(61)
一、引言	(61)
二、相图	(61)
三、二氧化铀相	(65)
四、 UO_2 的制备和增密方法	(70)
五、 UO_2 的性质	(72)
六、 U_4O_9 相	(76)
七、 U_3O_7 相	(77)
八、氧化物 U_3O_8	(78)
九、 U_3O_8 - UO_3 体系	(80)
十、 UO_3 各种晶型的热力学性质;相图	(82)
十一、挥发性氧化铀	(85)
十二、二元固溶体和铀酸盐	(86)
第七章 铀离子及其反应	(96)
一、引言	(96)
二、水溶液中的氧化态	(97)
三、络合物的形成	(100)

四、水解作用·····	(102)
五、铀酰离子的一些典型反应·····	(105)
六、氢氧化铀酰-水合 UO_3 -铀酸盐·····	(108)
七、铀酰离子的配位·····	(111)
八、有机金属铀化合物;二茂铀·····	(111)
第八章 铀盐 ·····	(118)
一、引言·····	(118)
二、硝酸盐·····	(118)
三、硫酸盐·····	(123)
四、氟化铀酰·····	(126)
五、氯化铀酰·····	(127)
六、磷酸盐·····	(130)
七、碳酸盐·····	(131)
八、有机酸盐·····	(131)
第九章 铀的卤化物 ·····	(138)
一、引言·····	(138)
二、铀的氟化物·····	(139)
三、铀的氯化物·····	(149)
四、铀的溴化物和碘化物·····	(155)
五、铀的卤氧化物·····	(159)
第十章 铀与第 IV 类主族元素的化合物 ·····	(165)
一、引言·····	(165)
二、铀的碳化物·····	(165)
三、铀的硅化物·····	(178)
第十一章 铀与第 V 类主族元素的化合物 ·····	(185)
一、引言·····	(185)
二、铀的氮化物·····	(186)
三、铀的磷化物·····	(198)
四、铀的砷化物和锑化物·····	(201)

五、铀-铍体系·····	(202)
第十二章 铀的硫族化合物·····	(208)
一、铀的硫化物·····	(208)
二、铀的硒化物·····	(216)
三、铀的碲化物·····	(217)
第十三章 铀化学在核工艺中的若干应用·····	(221)
一、引言·····	(221)
二、金属燃料还是陶瓷燃料·····	(221)
三、半金属的铀燃料·····	(223)
四、三元固溶体·····	(228)
五、后处理·····	(229)
第十四章 铀的分析化学概况·····	(234)
一、铀的定性鉴定·····	(234)
二、铀的定量测定·····	(234)

第一章 引言

一、历史

铀是在1789年由克拉普罗特从沥青铀矿中发现的^[1]。

当时,人们试图对乔基姆斯塞尔(Joachimsthal)及约翰乔治城(Johanngeorgenstadt)两地的沥青铀矿进行分类已有相当长的时间,铀是在其最后阶段发现的^[2]。克拉普罗特用硝酸处理沥青铀矿,得到黄色溶液,当溶液中加入“钾碱”时,便析出黄色沉淀。他认为该沉淀是一种新元素的氧化物,而且,将该氧化物与碳一起在高温下加热时,他也确实获得了一种表观象金属的物质。克拉普罗特认为这就是金属铀。现在我们知道,事实上这是铀的一种氧化物。

1789年9月24日,克拉普罗特在普鲁士皇家学院所作的一次学术报告中叙述了自己的发现,报告的题目是:“乌拉尼特(Uranit)——一种新的半金属”^[3]。他将新元素命名为“乌拉尼特”,是因几年前(1781年)发现的行星被命名为天王星——“乌拉奴斯”(Uranus)之故。一年后,克拉普罗特将新元素改称为铀(Uranium):“我根据类推法将该新金属的名称乌拉尼特改名为铀”^[4]。

早在1789年,克拉普罗特就已制得铀的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐和甲酸盐,以及铀酸钾和铀酸钠。他在许多刊物上叙述了这些化合物的制备方法和性质。但是,一直到他死(1817年),他仍然确信他已经分离出铀元素。

在沥青铀矿中发现铀和制得某些铀盐,确实引起了轰动。1790年,伦哈德曾建议把该新元素命名为“克拉普罗特”(Kl-

apothium), 而里克特在 1791 年于波兰布雷斯劳出版的《论化学中的新物质》一书中也提到了铀的性质和铀的一些化合物。

伯齐利厄斯在克拉普罗特发现“乌拉尼特”后不久就研究了这种物质, 怀疑它并不是铀元素。但是, 他用钾也未能使它进一步还原。在克拉普罗特的发现过了半个多世纪之后, 法国化学家佩里果特确证“乌拉尼特”并不是铀元素本身, 而是铀的一种氧化物。他做了下述实验: 将“乌拉尼特”同碳一起加热, 并通氯气, 除生成了氯化铀之外, 还有 CO 和 CO_2 的混合物。佩里果特也是最先制得金属铀的人。1841 年, 他把升华出来的无水四氯化铀同钾一起在白金坩埚中加热; 产物冷却后, 用水将氯化钾浸出。黑色的残渣中含有银白色的铀块。当时他没有测定金属铀的密度。

后来, 于 1856 年, 佩里果特在隔绝空气的情况下, 将 UCl_4 与钠一起置于瓷质容器中熔融, 制得了较纯的产品, 其密度为 18.4。该值与目前公认的纯金属铀的密度 19.05 比较接近。他也描述过铀的某些较重要的性质。例如, 铀能迅速氧化, 尤其在较高温度下更是如此。他也测定过铀的原子量, 求得的值为 120。可是, 1869 年门捷列夫无法接受这一数值, 因为根据该值, 铀在周期表中将排在银(108)和碘(127)之间。他认为这一位置与铀的性质是不相符的; 因此, 他将 120 加倍。这样, 他在铀和相似元素钨、钼、铬的性质方面得到了良好的周期性。但正如他所说的: “由于对铀原子量作了修改, 就有可能从另外一个角度来考察铀化合物的性质, 并要求重新研究铀与铬、钼、钙的相似程度。”^[5]

确实, 在此后的若干年内曾对铀的性质作过各种研究, 特别是齐默尔曼的工作^[6]证实了铀的原子量应为 240 左右。

按照维克托迈耶法测定 UCl_4 和 UBr_4 的蒸气密度, 得出的铀原子量为 242.2。当时, 对铀性质的研究是纯理论的, 铀化合物的经济价值不大, 而且用量很小, 主要为玻璃和陶瓷着色用。在十九世纪末, 曾尝试把金属铀作为军用工具钢中钨的代用品^[4]。但是, 这些应用都不需要大量的铀。因此, 开采乔基姆斯塞尔的铀矿床主要是为了满足当时对钚的需要。

这种状况一直延续到贝克勒耳在 1896 年发现放射性, 及以后在 1898 年发现铀矿石中存在镭为止。当镭的需要急剧增长时, 乔基姆斯塞尔以及扎伊尔和加拿大的铀矿床都为其中含有镭而开采。但直到 1942 年尚无一矿为生产铀而采掘。

核裂变的发现(1938—1939年)又重新引起人们对铀元素和铀化合物的重视。从那时起, 对它们的兴趣迅速增长。

在第二次世界大战期间和战后, 作为曼哈顿计划的一部分, 美国曾搜掠铀化学方面的许多新资料。仅在 1955 年日内瓦举行第一次“和平利用原子能国际会议”之后, 一般才有可能获得其中的许多资料。现在, 核反应堆实际上已成为当今铀化学研究的焦点, 而本书涉及的内容也正在于此。

二、铀的核性质

天然铀是三种同位素 (U^{238} , U^{235} 和 U^{234}) 的混合物(表 1)。其他的短寿命铀同位素通过核反应制得。

表 1 天然铀同位素

同位素质量数	原子百分数 ^[7]	半衰期(年)	文 献
238	99.276 ± 0.0005	4.51×10^9	[8]
235	0.718 ± 0.0005	7.09×10^8	[9]
234	0.0056 ± 0.0001	2.35×10^5	[8]

1935年,登普斯特^[10]首先用质谱法确定 U^{235} 的存在;他估计天然铀中 U^{235} 含量小于 1%。后来,尼尔测得丰度比 $U^{238}/U^{235}=139\pm 1$ 。尔后,哥伦比亚大学对不同来源的铀矿石进行测定,得到丰度比 $U^{238}/U^{235}=138.0\pm 0.3$ ^[10]。格林等^[11]证实了这一数值,得到的值为 $U^{238}/U^{235}=137.96\pm 1.4$ 。

铀原子量在该元素的历史上有过几次修订。1928年,国际原子量委员会采用 238.14。该值无疑是过高了。1936年,霍尼格施米特和威特纳重新测定为 238.07^[12]。1962年对原子量又进行了修订,此次以 C^{12} 作基准,得出铀原子量为 238.03,这是目前(1969年)国际公认值^[13]。

同位素 U^{238} 和 U^{234} 属于同一放射性衰变系,即 $(4n+2)$ 系; U^{238} 为该系的母体, U^{234} 是它经 α 衰变及 β 衰变而生成的。因此,这两种同位素原子百分数之比为一常数,即等于它们的半衰期之比。铀矿石的放射性大部分来自逸出的 Rn^{222} (氡-222) 及其短寿命衰变产物。 Rn^{222} 的半衰期为 3.82 天,除去氡也就去掉了铀矿石的大部分 α 和 γ 放射性。但除去氡只能维持一个短时间,经过大约十个半衰期长的时间后,氡的浓度又恢复到原来的平衡值,氡的许多子体也将再现。 Rn^{222} 的母体是半衰期为 1.62×10^3 年的 Ra^{226} , 故除去镭就能有效地防止 Rn^{222} 的生成,从而消除了大部分 α 和 γ 放射性。通常,镭在矿石浸出阶段与铀相分离。由于镭的强放射性,以及能积聚在人体骨骼中,因而在铀矿石处理过程中,镭能对人体健康造成危害。

铀矿石的 β 放射性主要由半衰期为 1.14 分钟的 Pa^{234} 产生的。该同位素在铀的纯化过程中也和它的母体 Th^{234} (半衰期=24.1 天)一起除掉,但它生长得相当快。纯化过的铀,其 β 放射性在一年内就恢复到原来的值。

纯化过的铀，其 α 放射性由该元素的几个天然同位素产生。

参 考 文 献

- [1] G. E. DANN, *Martin Heinrich Klaproth*, Berlin (1958).
- [2] F. KIRCHHEIMER, *Das Uran und seine Geschichte*, Stuttgart (1963).
- [3] M. H. KLAPROTH, *Chem. Ann.* (1789), Bd. 2, 387. The original text of the lecture appeared in 1792 in French in: *Mém. Acad. Roy. Sci. Berlin* (1792), p. 160—174.
- [4] M. H. KLAPROTH, *Chem. Ann.* (1790), Bd. 1, 292.
- [5] D. MENDELEEV, *Ann. Chem. u. Pharm.* VII, Supplementbd., 2. Heft (1872), 182.
- [6] C. ZIMMERMANN, *Ann. Chem.*, 232 (1886) 299.
- [7] F. A. WHITE, T. L. COLLINS AND F. M. ROURKE, *Phys. Rev.*, 101 (1956) 1786.
- [8] E. H. FLEMING JR., A. GHIORSO AND B. CUNNINGHAM, *Phys. Rev.*, 88 (1952) 642.
- [9] Ph. O. BANKS AND L. T. SILVER, *J. Geophys. Res.*, 71 (1966) 4037.
- [10] J. J. KATZ AND E. RABINOWITCH, *The Chemistry of Uranium*, Part I. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1951).
- [11] R. E. GREENE, C. A. KIENBERGER AND A. B. MESERVEY, K-1201 (1955).
- [12] O. HÖNIGSCHMID AND F. WITTNER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 226 (1936) 289.
- [13] A. E. CAMERON AND E. WICERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4195.

第二章 铀的提取冶金学

一、铀 矿 石

铀广泛分布在地球的地壳和水圈中。海水中的铀浓度(3.34 微克/升)显得非常恒定^[1]。地壳中的铀含量约为0.0004%，比金、银、汞的含量高，与锡的含量大致相等。

从未发现以元素状态自然存在的铀。铀总是与其他元素化合成矿物，已知的铀矿物有150种左右^[2]。这些矿物以分散的颗粒或者以矿脉形式存在于不同类型岩石中。目前，其中只有几种矿物具有工业价值。铀矿石，即可以作为经济上有利的铀资源而加以开采和处理的那些铀矿物，铀的含量一般达0.1%^[3]。铀通常存在于含硅高的酸性岩(如花岗岩)中，而基性岩(如玄武岩)中含铀百分数比地壳平均值显著的低。通常，沉积岩含铀极微，然而也有例外，如美国科罗拉多州的含钒钾铀矿的砂岩等。

铀矿物按其产状大致可分成两类：原生矿物和次生矿物^[4]。除沥青铀矿外，原生矿物均存在于伟晶岩中，大概在酸性岩浆浸入体凝固的后期形成。这些原生矿物由于风化和热液作用易于转变成种种次生矿物。这种转变导致铀的氧化，故大多数次生矿物，如铀的磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐等均有鲜明的颜色。例如，在美国犹他州和科罗拉多州发现的钒钾铀矿($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$)呈鲜黄色。

在铀矿物中，据说晶质铀矿分布最广。它是一种原生矿物，只存在于伟晶岩中，呈暗黑色。晶质铀矿的主要组成为二氧化铀(UO_2)，虽然铀常发生一些进一步氧化的反应；氧化的

程度取决于当地的地质条件。另一种氧化物矿物是沥青铀矿，其主要组成为 U_3O_8 ，系微晶质的非伟晶岩矿物。它常被误认为晶质铀矿的一种变体，而将晶质铀矿(Uraninite)和沥青铀矿(Pitchblende)当作同义词；这显然是不正确的，因为它们在组成上和性质上均有不同。沥青铀矿与晶质铀矿不同，它存在于热液矿床的矿脉之中，一般不含钍而只含痕量的稀土。

另有一些原生铀矿物由复杂的氧化物组成^[5]，其中最重要的是铀铀矿和铀铀磁铁矿(表2)。澳大利亚镭山的铀铀磁铁矿是具有高温矿床特性的铀矿石。在加拿大的布林德河(Blind River)地区，铀铀矿的储量一般超过晶质铀矿。

次生矿物中，在法国发现的钙铀云母(即水合磷酸铀酰

表2 一些重要的铀矿物及其组成

铀 矿 物	组 成	铀含量 (%)	典 型 产 地
晶 质 铀 矿 (Uraninite)	$UO_2 \cdot x$	45—85	布 林 德 河 (加拿大)
铀 铀 矿 (Brennerite)	$(U, Ca, Fe, Th, Y)_2Ti_2O_{10}$	40	布 林 德 河 (加拿大)
铀 铀 磁 铁 矿 (Davidite)	$(U, Fe, Ce)(Ti, Fe, V, Cr)_3(O, OH)_7$	~10	鲁 姆 江 格 尔 (澳大利亚)
钙 铀 云 母 (Autunite)	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8-12 H_2O$	50	法 国
钒 钾 铀 矿 (Carnotite)	$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$		科 罗 拉 多 州 及 犹 他 州 (美 国)
硅 钙 铀 矿 (Uranophane)	$Ca(UO_4)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$	57	扎 伊 尔
水 硅 铀 矿 (Coffinite)	$U(SiO_4)_{1-x}OH_{4x}$		科 罗 拉 多 州

钙)为最常见的铀矿物之一。其他还有钒钾铀矿和碳铀钍矿(Thucholite^①)。

发现原子能以前,在加拿大的大熊湖、扎伊尔的欣科洛布韦(Shinkolobwe)等地,铀为提取镭时不受重视的副产品。当时实际上只分离出少量铀,铀化合物主要用于玻璃和陶瓷的着色。但原子能计划改变了所有这一切,1946年后的若干年来,铀成了竭力勘探的项目。然而未能找到许多高品位的大矿体,现在已知,高品位矿体很稀少。因此世界上大部分铀是从铀含量为0.1%以下的低品位矿石中提取的。阿扎尼亚从更低品位的矿石(铀含量为0.02%)中提取铀,则是一个例外,该矿中的铀与金共生,铀作为提金工业的副产品来生产。目前,大量的铀,约有40%,来自加拿大布林德河地区低品位而大型的矿床和阿扎尼亚的威特沃特斯兰德(Witwatersrand)的含金矿石。

到目前为止,可用的最大铀矿床是1953年在加拿大布林德河地区发现的。这个矿床的主要含铀矿物为晶质铀矿和钛铀矿,平均品位为0.12% U_3O_8 ;除晶质铀矿外,布林德河地区的砾岩还含0.05% ThO_2 及0.025% 稀土氧化物。近几年来,钍作为此矿床作业的副产品,已经生产相当数量。

加拿大的矿床属三种类型:砾岩型,脉型和伟晶岩型。加拿大的大部分铀钍储量是在安大略省埃利奥特湖(Elliot Lake)附近的砾岩型矿石中,它们占总储量的93%,平均品位为0.12% U_3O_8 和0.05% ThO_2 。其次是萨斯喀彻温省比弗洛季湖地区的含沥青铀矿的脉型矿床,储量占加拿大总储量的6%^[6]。远在实际采掘之前就能探明脉型矿床的铀储量是比

① 原文为 Tucholite, 疑误。——译者注

较困难的。安大略省班克洛夫特(Bancroft)的伟晶岩矿床储量最少,约占总储量的1%。

在美国,虽然形成铀矿床的地质条件有很大不同,然而铀矿床基本上限于科罗拉多高原型矿床;脉型矿床较少。约有95%的铀储量(0.23% U_3O_8) 在科罗拉多高原发现。

在欧洲,目前已知最重要的铀储量是在法国。那里大部分铀存在于花岗岩的脉型矿床中,平均品位为0.15% U_3O_8 。

核能的发展在很大程度上取决于能否以合理费用获取适量的铀。这就意味着,必须有足够大的铀储量,并且矿石的铀含量不能太低。铀资源曾分成三种价格级别:5—10美元/磅 U_3O_8 , 10—15美元/磅 U_3O_8 和 15—30美元/磅 U_3O_8 。目前有经济价值的只是5—10美元/磅 U_3O_8 级别的铀资源,而且如前所述,矿石平均铀含量一般为0.1%。现有的铀工厂还不能经济地加工更低品位的矿石以回收铀;而且,在目前的经济条件下,建立新工厂加工这些低品位矿石并不合算。

铀矿常在范围有限的不连续的矿床中发现。世界上潜在的铀矿床,只能根据已知铀浓度异常地区(矿体)存在形状的地质知识,以及在其他地方发现相似矿体的机会,加以估计。由于在地质学上仅对一小部分的地壳表面了解得比较具体,因而任何估计必然是试测性的。目前已知的最大矿区是加拿大,美国和澳大利亚。在1955—1959年,加拿大产量奇增, U_3O_8 的年产量从1000短吨增加到15900短吨,但在1959年以后产量不断下降,至1966年降到年产 U_3O_8 3900短吨的水平,此产率将保持到1970年^[8]。

根据各种类型反应堆所需燃料量,可以推算出未来核动力需要的铀量。需要的铀量随堆型的不同而不同。可是,要确切预计今后二十年内建立的各种堆型的比例又是不可能

的。据 1966 年美国原子能委员会推测,资本主义国家每年对铀的需要量将从 1970 年的 12000 短吨 U_3O_8 增加到 1980 年的 65000 短吨 U_3O_8 。尽管这类预测需要经常修正,但在 1975—1980 年间铀的需要量显然要增加,因而必须寻找新的铀资源。为满足长期需要,不仅必须寻找新的矿床,而且也必须寻找全新的产区。目前勘探工作很活跃,特别在美国和加拿大,可望找到大的矿源。此外,今日勘探力量所依据的铀地质知识要比 1950 年丰富得多。

自 1966 年以来,加拿大的勘探工作又活跃起来;大部分工作集中在安大略省的埃利奥特湖地区和萨斯喀彻温省的比弗洛季地区。许多公司正在购买地权,制订近期勘探规划。至少在安大略省的阿格纽湖(Agnew Lake)附近已发现一个新矿区,铀储量足够大,值得井下开采。

种种迹象表明,铀的地质工作将继承其他工业矿物的地质经验,应市场需要而不断努力进行勘探,不断增加铀储量。另一重要问题是要采用更经济的采矿和矿石加工方法,以降低在现有低品位矿石中回收铀的成本,从而有可能在较低价格级别中扩大铀资源。在这方面有意义的是,海洋中存在的铀量可观。近来对从海水中提铀方法的可行性作了较为深入的探讨^[9]。

二、铀矿石的富集和提取

各种不同品位不同组成的铀矿石加工方法,已有适当的论述^[10,11],此处只讨论加工过程的一般原理。

1. 选矿

矿石加工中,在使铀浸出而转入溶液之前,第一步是磨矿以减少矿石的粒度。为了尽可能减少昂贵的浸出过程的处理

量,对选矿作了许多努力。在加工低品位矿石时,选矿特别重要^[8]。以澳大利亚的镭山铀厂为例,该厂用物理富集方法将铀钍磁铁矿的铀品位从0.6%提高到3%左右。

工业上,根据相关的矿化特性,采用许多不同的选矿方法。

放射分选法是一种较新的已经迅速推广的方法。它基于少量矿石或小矿石块的放射性。这种设备既测量落下矿石块的放射性,又测量其重量。再通过机械方法将有关矿石块分开,例如弃去 U_3O_8 含量小于0.1%的矿石块,从而将矿石分成精矿和尾矿两部分。

重选富集法并非广泛适用的方法。它主要用于矿石的预处理,将矿石初步分成不同矿物组成的各个部分。而浮选法的应用已获成功,例如可将矿石分选成富碳酸盐及富硅酸盐两部分,以分别进行碱浸和酸浸。在澳大利亚的镭山,浮选法用以净化由重介质分选法得到的铀钍磁铁矿精矿。在可用的表面活性剂中,油酸钠的效果最好。例如,原矿品位每吨含 U_3O_8 7.2磅,而精矿的品位则为每吨含 U_3O_8 18.3磅,回收率为85%。

2. 浸出

矿石经选矿后进行浸出,使铀转入溶液。浸出可用硫酸或用碳酸钠-碳酸氢钠溶液进行。碱浸只用以处理耗酸大的物料如碳酸盐等,主要优点是所用溶液的腐蚀性较小,且与铀一起溶解的杂质也少。浸出时,几乎普遍用空气作氧化剂,还必须提高浸出温度。碳酸盐浸出法最早用以加工科罗拉多高原的钒钾铀矿,当时主要目的是回收钒。以后当其中的铀成为最有价值的成分时,对原有设备及加工方法作了改装和改进,以适应回收铀的需要。

化钠反应, 随后将溶剂蒸出, 蒸干的残渣在真空中加热而制得^[85]。所得产物为一红色升华物, 产率低, 对热不稳定。

一个类似的反应用 UCl_4 开始, 反应残留物在真空中加热到 245°C , 几乎可定量地得到暗红色升华物 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ 。此化合物的性质表明: 氯原子以离子键结合, 与它的分子式三(π 茂基) 氯化铀(IV)相符, 其中三个 C_5H_5 环以“夹心面包型”的共价键与金属原子相结合。此化合物及四茂基铀的光谱数据已有报道^[86]。

近来发现这类铀化合物的一个很值得注意的例子^[87]。它是双(环辛四烯基)铀 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$, 具有夹心面包结构, 象二茂铁, 由此称为“二茂铀”。此物质独特的性质是铀的 f 轨道为环辛四烯双阴离子的十个 π 电子作共享。它的夹心面包结构的证据, 最初从质谱图上得到。在此化合物中心的铀原子上面及下面, 各有一个以 D_{8d} 或 D_{8h} 方式排列的八元平面环。此化合物的制备方法为: 用环辛四烯及钾在 -30°C 下, 于干燥的无氧四氢呋喃中反应; 然后将溶解在四氢呋喃中的 UCl_4 加入 0°C 的上述呈黄色的溶液中。搅拌过夜, 加入水, 即可得此化合物的绿色结晶。产率高(80%)。此晶体微溶于有机溶剂中。

化合物 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ 在可见光区有一吸收光谱。暴露在空气中能燃烧, 但与水、醋酸或氢氧化钠水溶液不起反应。它对温度稳定, 在 180°C (0.03毫米汞柱)时升华。

参 考 文 献

- [1] S. P. McGLYNN AND J. K. SMITH, *J. Molec. Spectroscopy*, 6 (1961) 164.
- [2] M. J. REISFELD AND G. A. CROSBY, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 65.