

铀和钍的分析化学

G. 罗 登 J. 沃尔夫 等著

地 质 出 版 社

鈾和鈷的分析化学

G. 罗 登、J. 沃尔夫 等著

王大雄、程光琪、应丽君 合译

区祖鑑 校

462/02

地质出版社

100011 北京

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
УРАНА И ТОРИЯ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. хим. наук

В. М. КАЗАКОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

доктора хим. наук

П. Н. ПОЛЕЯ

издательство

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1956

本書系根据C. 罗登、J. 沃尔夫等所著“铀和钍的分析化学”
的俄译本翻译而成。俄译者是苏联化学候补博士 В. М. 卡查罗
夫。在校对过程中曾参照了英文原本。

本書可供化学分析工作者参考。

铀和钍的分析化学

著 者 C. 罗 登、J. 沃 尔 夫 等

译 者 王 大 雄、程 光 琪、应 丽 君

出 版 者 地 质 出 版 社

北京宣武门外永光寺西街3号

北京市书刊出版业营业许可新出字第060号

发 行 者 新 华 书 店

印 刷 者 地 质 出 版 社 印 刷 厂

北京安定门内大街六铺炕40号

印数(京) 1—9,000册 1959年5月北京第1版

开本787×1092¹/₂₅ 1959年5月第1次印刷

字数240 000 印张10⁴/₅

定价(10)1.40元

簡 介

本書概述了鈾和鈾的化學，詳細地研究了一些分離方法，其中包括這兩個元素的電化學分離法、金屬鈾及其化合物的溶解法、測定鈾和鈾的重量法、容量法、比色法、螢光法和專門化驗室的一些操作。單獨研究了一些電量分析法。本書適用於化學分析工作者。

原編者的話

現在我們選擇“曼哈旦計劃分析化學”一書中的几章介紹給苏联讀者，這本書是在曼哈旦計劃分析委員會前任主席羅登(Rodden)領導下集體創作而成的。

苏联讀者最感興趣的是該書的前二章，其中描述了測定鈾和鈾的分析法，這些方法中有一些材料以前在公開的文獻中尚未發表過。

作者估計到大部分分析礦物成分的複雜性，特別是礦石成分的複雜性，以及對鈾和鈾完全缺乏特殊反應，所以特別注意鈾和鈾與其他一些元素的分離法。此書亦詳細地探討了一些測定鈾和鈾的重量法、容量法、比色法和螢光法。

讀者將在附錄中獲得不少正文所未談到的東西，這就是以鈾的極譜法為主的電量分析法和一些主要以在汞陰極中將鈾與其他一些雜質分離為基礎的電化學分離法。羅登一書中的其他几章僅是簡略地敘述一些個別元素和一些方法，因此在譯文中從略。

在本書所刊載的几章中是由美國許多大學實驗室及工廠實驗室中研究結果所收集來的實際材料，這些材料對化學分析者們來說無疑是有用的。

目 录

原編者的話	5
鈾 C. 罗登、J. 沃尔夫	6
I 鈾及其化合物的化学	6
II 分离方法	17
III 測定方法	45
IV 經選擇的方法	131
参考文献	144
鈽 C. 罗登、J. 沃尔夫	159
I 鈽及其化合物的化学	159
II 溶解方法	162
III 分离方法	163
IV 測定方法	181
V 經選擇的方法	191
参考文献	202

附 录

电測量分析方法 N. 富尔曼、J. 瓦特尔斯	206
I 电位法	207
II 极譜法	217
III 电导法	240
参考文献	242
电解分离法 C. 卡斯托	246
I 汞阴极电解	246
II 使鈾电解沉积在固体金屬阴极上	256
参考文献	268

75.251
349

鈾和鈷的分析化学

G. 罗 登、J. 沃尔夫 等著

王大雄、程光琪、应丽君 合译

区祖鑑 校

462/02

地质出版社

1955年4月

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
УРАНА И ТОРИЯ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. хим. наук

В. М. КАЗАКОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

доктора хим. наук

П. Н. ПОЛЕЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1956

本書系根据C. 罗登、J. 沃尔夫等所著“铀和钍的分析化学”的俄译本翻译而成。俄译者是苏联化学候补博士 В. М. 卡查罗夫。在校对过程中曾参照了英文原本。

本書可供化学分析工作者参考。

铀和钍的分析化学

著 者 C. 罗 登、J. 沃 尔 夫 等

译 者 王大雄、程光琪、应丽君

出 版 者 地 质 出 版 社

北京宣武门外永光寺西街3号

北京市书刊出版业营业许可部出字第060号

发 行 者 新 华 书 店

印 刷 者 地 质 出 版 社 印 刷 厂

北京安定门内大街六铺炕40号

印数(京) 1—9,000册 1959年5月北京第1版

开本787×1092¹/₂₅ 1959年5月第1次印刷

字数240 000 印张10⁴/₅

定价(10)1.40元

目 录

原編者的話	5
鈾 C. 罗登、J. 沃尔夫	6
I 鈾及其化合物的化学	6
II 分离方法	17
III 測定方法	45
IV 經選擇的方法	131
参考文献	144
鈽 C. 罗登、J. 沃尔夫	159
I 鈽及其化合物的化学	159
II 溶解方法	162
III 分离方法	163
IV 測定方法	181
V 經選擇的方法	191
参考文献	202

附 录

电測量分析方法 N. 富尔曼、J. 瓦特尔斯	206
I 电位法	207
II 极譜法	217
III 电导法	240
参考文献	242
电解分离法 C. 卡斯托	246
I 汞阴极电解	246
II 使鈾电解沉积在固体金屬阴极上	256
参考文献	268

簡 介

本書概述了鈾和鈾的化學，詳細地研究了一些分離方法，其中包括這兩個元素的電化學分離法、金屬鈾及其化合物的溶解法、測定鈾和鈾的重量法、容量法、比色法、螢光法和專門化驗室的一些操作。單獨研究了一些電量分析法。本書適用於化學分析工作者。

原編者的話

現在我們選擇“曼哈旦計劃分析化學”一書中的几章介紹給苏联讀者，這本書是在曼哈旦計劃分析委員會前任主席羅登(Rodden)領導下集體創作而成的。

苏联讀者最感興趣的是該書的前二章，其中描述了測定鈾和鈾的分析法，這些方法中有一些材料以前在公開的文獻中尚未發表過。

作者估計到大部分分析礦物成分的複雜性，特別是礦石成分的複雜性，以及對鈾和鈾完全缺乏特殊反應，所以特別注意鈾和鈾與其他一些元素的分離法。此書亦詳細地探討了一些測定鈾和鈾的重量法、容量法、比色法和螢光法。

讀者將在附錄中獲得不少正文所未談到的東西，這就是以鈾的極譜法為主的電量分析法和一些主要以在汞陰極中將鈾與其他一些雜質分離為基礎的電化學分離法。羅登一書中的其他几章僅是簡略地敘述一些個別元素和一些方法，因此在譯文中從略。

在本書所刊載的几章中是由美國許多大學實驗室及工廠實驗室中研究結果所收集來的實際材料，這些材料對化學分析者們來說無疑是有用的。

鈾

G. 罗登、J. 沃尔夫

在本文中討論鈾的分离法和测定法，并闡明如何进行这些工作。因为鈾及其化合物非常重要，所以有一节專門叙述該元素的基本化学性質。討論了金属鈾和鈾化物的溶解方法，并列举一些分离法。

本文的絕大部分是詳細討論重量法、容量法、比色法和螢光法的测定和一些專門實驗室操作手續。

I. 鈾及其化合物的化学

1. 緒 言

很多种类的矿物和矿石中都含有鈾，这些矿物和矿石在地理上分布很廣。土狀瀝青鈾矿（鈾瀝青）和鉀鈾矿是鈾的最重要的来源。鈾瀝青 U_3O_8 出自火成岩，含有多寡不一的其他元素，而鉀鈾矿是沉积矿物，含有鉀、鈾和鈾，它們的含量近似于 $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ 。式中所示的比例，鉀鈾矿通常是在砂岩中。

金属鈾的熔点在 1130° 左右，密度为18.95。它能經受切削加工，錘煉和熱軋。它的表面可以擦得光亮，但在空气中便漸漸失去光泽。

鈾能与大部分的金属，包括鉄、鉛和汞形成金属互化物（интерметаллические соединения）。鈾在电化次序中的位置接近于鋁和鋅，因而是强还原剂；它能与許多元素結合成二元化合物。已为人所共知的乾燥状态的各种鈾化物，其中鈾的原子价为+3、+4、+5或+6。但在水溶液中五价鈾分化成四价鈾和六价鈾，而本来是强还原剂的三价鈾，在水溶液中很快就被溶解氧所氧化，又漸漸地將水还原而放出游离氢。在水溶液中最为稳定的六价鈾，通常存在于酸性溶液或中性溶液中，并且从这些溶液中或氧 鈾离子（ UO_2 ） $^{2+}$ 而析出。六价鈾往往以重鈾酸鹽（ U_2O_7 ） $^{2-}$ 的形态如（ NH_4 ） $_2U_2O_7$ 从碱性溶液中

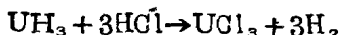
析出。它也可能成鈾酸鹽形态如 Na_2UO_4 而析出。在这类沉淀中还可能有多或少的氢氧化物。

通常的氧鈾鹽类以及它的溶液都是鮮黄色的。四价鈾鹽类和它的溶液在反射光綫下呈深綠色。虽然三价鈾的固体結晶可能随晶体的大小不同而显出橄欖綠色、紅棕色或黑色，但它們的溶液却是紫紅色的。 $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$ 体系显示出別克列尔效应（эффект Беккереля），其电极电位随着照射光强度而增大。借助于有机化合物使氧鈾离子成为四价鈾离子的光化还原作用曾是重要的研究对象。

氧鈾离子放出綠黄色的螢光，这种螢光在溶液中弱，而在結晶状态时强。

鈾的重要二元化合物有氢化物、碳化物、氮化物、氧化物和卤化物。

氢化物是一种深灰色的能自燃的粉末，它是在 250° 时由于在大气压力的作用下氢对金属鈾作用而形成的。氢化鈾是用来制备許多化合物的原材料。例如，氯化氢作用于氢化物时就形成三氯化鈾。



由于氢化物的分解在特別反应状态时便会得到細碎的金属鈾。氢化物能形成各种不同成分的“汞齐”，而且其中有些是半液体的。

UC 、 U_2C_3 和 UC_2 三种碳化鈾是帶有金属光泽的难熔結晶体。

氮化鈾 UN 和其他一些其組成介于 $\text{UN}_{1.0}$ 和 $\text{UN}_{1.5}$ 之間（随温度的高低而定）的氮化物都是化性不活潑的暗色粉末。把 UN 放在惰性坩堝中于低压力下加热至 2500° 也不会分解。

普通鈾的氧化物有三种： UO_2 ，是深棕色的粉末，称为“棕色氧化物”； U_3O_8 ，一般是黑色的粉末，但有时也会是橄欖綠色，称为“黑色氧化物”^①； UO_3 ，其顏色随着晶型的不同而变，由紅色变成黃色。在微酸性溶液中，用过氧化氢可以把黃色的过氧化鈾 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀下来。它能溶解于硷，形成过鈾酸鹽。氧鈾的氢氧化物 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易溶于各种酸中，而氧鈾的无水氧化物（ UO_3 ）和正亞混合氧化物（ U_3O_8 ）則能溶解于硝酸中。

① 在俄文文献里称为“正亞混合氧化物”“закись-окись”——俄譯本編者注。

已知有五种铀的氟化物： UF_3 是黑色的鹽类； UF_4 是难溶性化合物，通常称为“綠色鹽”； U_2F_6 是黑色的鹽类； UF_5 是白色的物質； UF_6 是透明且易于揮发的化合物（沸点为 56.4° ）。四氟化铀和六氟化铀是铀的重要化合物。后者容易被水水解而形成氟化氢铀。四氟化铀通常是在 $500-600^\circ$ 的溫度下从氧化亞铀和无水氟化氢中制取。

铀能形成四种氯化物： UCl_3 ——橄欖綠色的化合物， UCl_4 和 UCl_5 都是綠色，而 UCl_6 則是黃色。三氯化铀在水中形成酒紅色的不稳定的溶液，而四氯化铀則形成綠色的澄清溶液。五氯化铀溶解于水中时就分化成四价铀或六价铀，这时六价铀水解成 UO_2Cl_2 。二种高价氯化铀都是容易揮发且不稳定的；四氯化铀在 $550-600^\circ$ 时便昇华。已經知道的卤化物有三溴化铀和四溴化铀。三碘化铀和四碘化铀以及铀的混合卤化物。

最普通的铀鹽类即：硝酸氧铀、硫酸氧铀、氯化氧铀、醋酸氧铀和过氧酸氧铀，都是帶黃色的可溶性鹽类。重铀酸鹽，如 $(NH_4)_2U_2O_7$ 和 $Na_2U_2O_7$ 是不溶性的。象硫酸亞铀、氯化亞铀、溴化亞铀和草酸亞铀等四价铀鹽都很容易制备。大多数的氧铀鹽和四价铀鹽能形成几种水化物。

硝酸氧铀特別重要，虽然它很容易离解，但可用有机溶剂如醚將它从濃硝酸鹽溶液中提取出来。在分离或淨化铀时常利用这种特点。

2. 原子价

铀的主价化合物即：三价铀、四价铀和六价铀以及过渡性五价铀的化合物，它們的氧化电位在本書的“电化学方法”一章中研討。由于铀 U^{VI}/U^{IV} 体系的蒸气氧化电位比較低，因此可以随意把这元素定量地轉变成这些原子价化合物中之一。两种原子价状态的先后利用就可以有許多分离方法，其它方法不行。銅鉄試剂与四价铀形成可抽提的沉淀就是一个重要的应用。首先用銅鉄試剂在已氧化的溶液中沉淀出其他元素，然后將溶液还原后再以同样試剂把四价铀单独沉出。这种原理有时也应用在以草酸进行的沉淀操作上。四价铀草酸鹽是不溶的，然而氧铀离子則能与草酸形成可溶的絡合物。作各种容量測定

时通常都是先将铀还原成四价，然后进行氧化反应的滴定，使成为六价的铀。三价铀不稳定，所以不能应用于定量分析。

氧铀盐的酸性溶液很容易被许多金属或其汞齐所还原，这些金属有锌、铝、镁、镉、铋、银和铜等。在多数情况下还原产物是三价铀和四价铀的混合物；而前者的含量占铀总含量的40%〔2〕。用银来还原氧铀的盐酸性溶液只能得到四价的化合物。电解法也可将氧铀溶液还原成三价铀和四价铀的混合物。在一定条件下也可以用二价的氯化亚锡、三价的钛盐和次硫酸钠来还原氧铀盐。

三价的铀离子是强还原剂；它暴露在空气中几分钟后就定量地被氧化成四价铀。四价铀的溶液在当有空气存在下是比较稳定的。若使受热至60—80°或加以摇盪时则它们会被氧化得快些。大多数常用的氧化剂都可以将溶液中的四价铀氧化成为六价铀。

有关铀及其化合物的性质在“铀的化学”〔1〕一书中有详细的叙述。

3. 铀及其化合物的溶解①

对于金属铀、铀合金及其化合物溶解方法的选择，决定于试样性质、所要测定的化学成分和分析的方法。常用的是硝酸，因为它能将所有的或几乎所有的铀化合物和铀合金溶解。可是在许多情况下，例如当用锌还原铀后，进行容量测定时是不容许有硝酸盐存在的。现将能用的溶解方法综合如下。矿石与岩石的溶解法在本文的第四节中叙述。

(1) 铀及其合金 纯金属铀以缓和的速度溶解于硝酸中形成硝酸氧铀。铀铀屑，烧结或压制过的铀粉，或具有很大大面积的其它形状的铀，都会被硝酸猛烈氧化而爆炸。因此如要溶解大量铀时，应该分成小份（3—6克）逐次加入酸中。溶解时如果硝酸不足就会生成少量的联氨或其他的中間物〔3〕，这些物质能被重铬酸盐及高锰酸盐所氧化而分解〔4〕。

铀与12N的盐酸反应极为迅速，在6N酸中反应仍是很快，但2N酸

① 根据本节内容以及英文原著用词 (SaIution) 的含义，最好将“溶液”改为“溶解”——中譯本校者注。

对金属铀作用得很慢。反应开始不久之后即可看见三氯化铀的紅紫颜色，但这颜色很快就被呈黑色的在溶液中保持悬浮状态的沉淀所掩盖。成为不溶性沉淀的铀，其数量在0.1%至2.0%之間，依酸的濃度、金属与酸量的比例、反应延續的时间 and 温度等而变[5, 6]。溶解后所得到的黑色沉淀和三氯化铀、四氯化铀的混合物可用硝酸、过氧化氢、溴水或过氯酸氧化或澄清的氧铀溶液。含过氯酸的溶液应煮沸至冒烟。含有痕量氟矽酸的鹽酸能溶解铀而没有黑色沉淀生成，并且得到綠色的四氯化铀溶液[7]。

稀硫酸对铀的作用甚微弱。加入象过氧化氢这类的氧化剂会引起緩慢的反应，在硫酸溶液中以1.5a（安培）的起緩慢的反应的电压来进行阳极电解可將金属铀变为溶液[8]。稀过氧酸对铀的作用也和硫酸相仿，除非有氧化剂，如过氧化物或过氯酸鹽存在，否則就只能勉强地認得出它的作用。当过氯酸和铀一起煮沸至冒出过氯酸的蒸气时会发生非常猛烈且危險的反应而发火爆炸。

85%冷磷酸对铀作用得很緩慢，但当酸經過煮沸而濃縮后就会发生相当快的反应。有过量的酸存在时会形成一种綠色的磷酸铀（IV）溶液，將这溶液稀釋就产生凝膠狀的沉淀。如果溶液煮沸得太久，就会形成一种很难再溶解的玻璃狀物質。应用硝酸或过氧化物等氧化剂或借阳极氧化都能加速铀在磷酸中溶解。

当沒有能起催化剂作用的氯化氢存在，各种有机酸照例不会对铀起作用。此如，若通入氯化氢或加入少量鹽酸[9]，冰醋酸会与铀起作用形成醋酸铀[IV]。

过氧化物的碱性溶液能溶解铀和許多铀化物，形成过铀酸鹽[10]。

1882年齐姆尔曼（Циммерман）发现铀使重金属鹽类如硝酸汞、硝酸銀、氯化亞錫和氯化鉑等水溶液还原的作用[11]。硫酸銀和金属铀相互作用得很慢。过氯酸銀与铀起剧烈反应而生成銀、氯化銀和过氯酸氧铀[12, 13]。醋酸銅鉍复鹽或氯化銅鉍（II）复鹽能溶解铀，且不生成銅的沉淀[14, 15]。

铀的合金通常也跟金属铀一样很容易溶解，而其中有几种更易溶解，例如铀鉛合金或铀鉍合金都与水起作用。铀銅合金、铀鋅合金及

其他金属的铀合金也都易溶解于硝酸中，但铀和锡所成的合金于作用后留下偏锡酸沉淀。铀和铌、钽和锡所成的合金需要作特殊处理。溶解合金的方法要按组成合金的金属的性质而定，在这问题上很少有困难。

(2) 铀的氧化物、铀酸盐、硝酸能把所有普通的氧化物，即氧化亚铀、铀的正亚混合氧化物和氧化铀溶解而形成硝酸氧铀。过氧化铀 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 易溶于还原剂的酸性溶液中；当它在盐酸中溶解时生成氯化氧铀和氯气。铀酸盐、重铀酸盐和氧化铀都能溶于一般的酸中。无论氧化亚铀或铀的正亚混合氧化物，实际上都不溶解于稀盐酸或稀硫酸[16, 17]。这两种氧化物中的任何一种与硫酸长时间加热时会慢慢被氧化而形成硫酸氧铀。铀的氧化物与过氯酸一起蒸发冒烟便容易溶解，形成过氯酸氧铀。以碱金属过氧化物处理铀的氧化物时形成可溶的过铀酸盐[10, 18]。

(3) 铀的氟化物 氟化氧铀和六氟化铀均能溶解于水。后者水解得很剧烈，并形成氟化氢铀和氟氢酸。五氟化铀在水中分化并水解形成氟氢酸、可溶的氟化氢铀和不能溶解的四氟化铀。

四价铀和三价铀的氟化物均不溶于水。

铀的氟化物往往在溶解之前先转化为铀的正亚氧化物。这种转化可借与热蒸气[19]起水解作用的方法或是与硼酸[20]、草酸铵[21]、或焦硫酸钾[22]共熔融的方法。把四氟化铀在空气中灼烧或将它与碳酸铵一起加热，很容易使变成为铀的正亚氧化物，然后再按上面所述的办法就可将它溶解。四氟化铀易溶于经硫酸、过氧酸或盐酸酸化过的硼酸溶液中，形成各种对应的四价铀盐。如果采用硼酸和硝酸的混合液，就会形成硝酸氧铀和硼氟酸。三价铁离子能将四氟化铀氧化成氧铀化合物，并与氟离子形成络合物，氯化铝借与氟离子形成络合物而把四氟化铀溶解[24]。由于四价铀的草酸盐络合物在中性介质中很稳定，因而四氟化铀会溶解于中性的草酸溶液中。硫酸铀的强酸性溶液将四氟化铀氧化成氟化氧铀。碱金属的过氧化物将 UF_4 溶解而形成过铀酸盐。四氟化铀易溶于发烟的过氯酸中，形成过氯酸氧铀并析出氟氢酸。四氟化铀与硝酸一起煮沸得过久会使它难于溶解，若与磷酸一起