

理學博士 柴田雄次 監修

無機化學全書

XVII(放射性元素)-1

U

理學博士 柴田雄次 監修

無機化學全書

XVII (放射性元素) -1

U

無機化學全書 XVII-1. ¥900.00
(地方賣價
¥950.00)

昭和 28 年 5 月 5 日 印 刷
昭和 28 年 5 月 10 日 發 行

著作権所有



著作権者 柴田 雄次
發行者 丸善株式會社 代表者 司忠
東京都中央區日本橋通り 2 丁目 6 番地
印刷者 鞍智雄章
西松市上池川町 88 番地

發行所

東京都中央區日本橋通り 2 丁目 6 番地
丸善株式會社

印刷・株式會社 開明堂
製本・株式會社 松岳社

54.4082
499
17-1.

ウラン

執筆者

立教大学教授

理学博士

奥野久輝

学習院大学助教授

木越邦彦

お茶の水大学教授

理学博士

中西正城

編集者

工業技術院東京工業試験所技官

理学博士

中井敏夫

(2k610/28)

1953

丸善株式會社

無機化学全書

全18巻

柴田雄次監修

わが国で出版されている化学書中最高水準をゆく全書で、英の Mellor, 独の Gmelin に優るとも劣らぬ豊富な内容と権威を誇るものである。

化学と関係をもつ研究者及び研究機関には欠くことのできない文献である。

各巻の構成（各元素毎に次の9章に分れている）歴史・地球化学及存在・分析化学・製法・物理的性質・化学的性質・化合物・合金・用途・索引

全18巻 約45冊

(各冊B5判本クロース装 300~600頁)

- | | | | |
|------------------|------------|--------------------|-----------|
| I 水素及び稀ガス元素 | 野口喜三雄 | XI チタン族及びバナジウム族 | 全2冊 |
| II 酸素族(全3冊) | 菅原健・山崎一雄 |木村健二郎・鶴田竜太郎 | |
| III ハロゲン | 柴田雄次・山崎一雄 | XII 炭素族(全4冊) | 岩崎岩次 |
| IV 硝素族(全7冊) | 千谷利三 | XIII クロム族(全2冊) | 太秦康光 |
| V アルカリ金属(全2冊) | 南英一 | XIV マンガン族及び鉄(全4冊) | 奥野久輝 |
| VI 銅・銀・金(全3冊) | 道野鶴松 | XV コバルト, ニッケル(全3冊) | 植村琢 |
| VII アルカリ土金属(全3冊) | 斎藤信房 | XVI 白金族 | 柴田雄次・山崎一雄 |
| VIII ベリリウム族(全2冊) | 松浦新之助 | XVII 放射性元素(全3冊) | |
| IX 稀土類元素(全2冊) | 木村健二郎 |中井敏夫・黒田和夫 | |
| X 硼素族(全2冊) | 中塚佑一・鶴田竜太郎 | XVIII 索引 | |

既刊

菅原 健・山崎一雄編

II-1-1 酸素 B5・272頁
650円
酸素・オゾン・過酸化水素

内海誓一郎著

IV-3 硫素 B5・436頁
850円

柴田雄次・山崎一雄編

III ハロゲン B5・384頁
650円

内海誓一郎著

IV-5 蒼鉛 B5・436頁
900円

千谷利三著

IV-1-1 硝素 B5・390頁
550円

木村健二郎編

IX-1 稀土類元素 B5・502頁
800円

千谷利三著

IV-1-2 硝素化合物 B5・374頁
900円

木村健二郎編

IX-2 稀土類元素化合物 B5・610頁
800円

元素週期表

周期	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	H								
1									
2	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru Rh Pd
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Xe	Cs	Ba	57-71 稀土類 元素	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U		

ランタニド元素

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

アクチニド元素

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf
-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

序

戦時中より戦後に亘り、ウランは原子爆弾に関する研究並びに原子力の平和産業への利用に関する研究等に関連して、一躍時代の脚光を浴びるに至つた。従つて諸外国に於てもこれに関する幾多の文献参考書が上梓せられて居り、我国に於てもこの研究の総合的内容を有する研究書の出版を要望せられて來た。此度幸い長年に亘り、ウラン研究の第一線に立つて活躍せられて居る中西正城、木越邦彦両氏にそれぞれの専門分野について執筆して頂き、又化学史の研究に於ては我国の第一人者たる奥野久輝博士に歴史の章を御担当頂くことを得、戦後の文献を網羅した膨大な内容を有する本書が刊行せられる運びとなつた事は喜びに堪えない。爰に執筆者各位の御努力に対し衷心より敬意を表すると共に、編集者の不慣れの為種々不行届の点が多い事をお詫び申上げる次第である。尚ネプツニウム以下の超ウラン元素に関しては、他の人工放射性元素と共に一巻に纏めて発行する予定であるのでこの巻に於てはこれにふれていない。

尚、監修者柴田雄次先生の御指導並びに丸善出版株式会社の御好意に対して厚く御礼申上げる。

昭和28年春

編集者 中井敏夫

序　　言

無機化学全書の刊行は戦時並びに戦後の苦難時代に実行に入り、その企画も本邦の科学書として恐らく最大なるものの一つであるが為め、世情が漸く落着きを見せて來た今日と雖も猶その進行は決して順調であるとは言えない。これは第一に執筆諸学者が皆研究に教育に日常極めて多忙の身で、執筆は實にその寸暇を犠牲としての仕事であり、又参考とすべき外国文献の入手も今日尙容易の事ではなく、更に世界学界の進歩は愈々日に新たな感深きが為めに執筆者の内には一度編集者に手渡した原稿を再び手元に取り寄せて加筆改訂せられる場合もあり等して自ら出版の遅延を來たしたこともある。しかしこれも偏に内容を最善のものたらしめんとする編集者執筆者諸君の良心の現われとして読者の寛恕を乞う次第である。

さて今回本全書の第九冊目としてウランの巻を世に送り得る運びとなつたことは監修者として私の喜びに堪えない所である。本巻は放射性元素の化学に造詣の深い中井敏夫博士の責任編集により奥野久輝博士、中西正城博士及び木越邦彦学士の苦心の執筆に成つたものである。原子力時代と言われる今日、ウランは正に現代の花形元素でその名は万人の口の端にも上る程平俗のものとなつたが、さてその眞の知識は専門家と雖もこれを知悉することの容易でないことは本巻がこれを記載して400頁に亘る大冊を成したことでもわかるのである。適時に適書を上梓し得た喜びを讀者と共にし、編集者及び執筆者の努力に対し深い感謝の意を表して序文に代える。

1953年新春

監修者識

目 次

第1章 歴 史

I. ウラン元素の發見	1
II. 金屬ウラン	1
III. ウランの原子量	3
IV. ウランの放射能の發見	3
V. ウランの放射線	6
VI. ウランの壞變生成物	7
VII. ウランの同位元素	9

第2章 地球化學及び存在

I. 總 論	12
II. 各 論	14
1. 天體に於ける存在	14
2. 地球上に於ける存在	14
III. ウラン礦物	20
1. 酸 化 物	21
2. ウラン酸鹽及び珪酸鹽	25
3. 炭 酸 鹽	28
4. 硫 酸 鹽	29
5. 燐 酸 鹽	31
6. 硼 酸 鹽	35
7. パナジン酸鹽	36

第3章 分析化學

I. 總 論	39
II. 定性分析	41
1. 主要なる沈澱及び呈色反應	41
2. 點滴分析	44

3. 鏡検分析	46
4. 乾式分析	47
5. 融光分析	48
III. 定量分析	51
1. 他元素よりの分離	51
2. 4價及び6價ウランの分離定量	57
3. 容量分析	59
4. 重量分析	69
5. 放射能分析	77
6. 定量螢光分析	81
7. 比色定量	83
IV. 分光分析	88
V. X線分光分析	90
VI. 電解定量法	91
VII. ポーラログラフ法	92
1. 中等度酸性溶液に於けるポーラログラフィー	92
2. 接触作用を利用するポーラログラフィー	94
VIII. 分析例	95
1. 岩石又は礦物中のウランの定量	95
2. 礦泉又は海水中のウランの定量	98
3. 合金中のウランの定量	98

第4章 製 法

I. 元素の實驗室に於ける製法	100
1. アルカリ金属による還元	100
2. カルシウム及びカルシウム水素化物による還元	101
3. マグネシウム及びその他の金属による還元	101
4. アルミニ熾熱法による還元	102
5. 炭素による還元	102
6. 電解による還元	102
7. ハロゲン化物の熱分解による方法	103
II. 工業的製法	103

1. 鑛物よりの抽出	104
2. 精 製 法	105
3. 化合物より單體の分離	106
4. 純度及び不純物	106

第5章 物理的性質

I. 原 子	108
1. 原子番號	108
2. 原子價及び週期表に於ける位置	108
3. 原子量	110
4. 原子半徑	111
5. イオン半徑	111
6. 同位元素	111
7. 質量缺損	112
8. 放射能	112
9. 原子の破壊	115
II. 同素體	120
III. 結晶學的性質	121
1. α -ウラン	121
2. β -ウラン	122
3. γ -ウラン	122
IV. 力學的性質	122
1. 密 度	122
2. 硬度及び展性	122
3. 弾性定數	122
4. 热膨脹係數	123
V. 热學的性質	123
1. 融解及び昇華	123
2. 比熱及びエンタルピー	123
3. エントロピー	124
VI. 光學的性質	124
1. 色及び輻射能	124

2. スペクトル	124
3. X線スペクトル	125
VII. 磁氣的性質	127
VIII. 電氣的性質	128
1. 電氣傳導度	128
2. 热起電力	128
3. 热電子及び光電子	129

第6章 化學的性質

I. 電氣化學的性質	130
1. 標準單極電位差	130
2. 電 池	130
3. 不動態	130
II. 化學的性質	130
1. 元素に對する作用	130
2. 化合物に對する作用	131

第7章 化 合 物

I. ウランと水素の化合物	155
II. ウランと酸素の化合物	156
III. ウランと炭素の化合物	178
IV. ウランと硫黃の化合物	195
V. ウランとセレンの化合物	210
VI. ウランとテルルの化合物	212
VII. ウランと弗素の化合物	213
VIII. ウランと鹽素の化合物	221
IX. ウランと臭素の化合物	235
X. ウランと沃素の化合物	237
XI. ウランと窒素の化合物	241
XII. ウランと磷の化合物	261
XIII. ウランと砒素の化合物	267
XIV. ウランとアンチモンの化合物	268

XV.	ウランと蒼鉛の化合物	269
XVI.	ウランとリチウムの化合物	269
XVII.	ウランとナトリウムの化合物	271
XVIII.	ウランとカリウムの化合物	279
XIX.	ウランとルビジウムの化合物	294
XX.	ウランとセシウムの化合物	295
XXI.	ウラントアンモニウムの化合物及びアンモニア和物	296
XXII.	ウランと銅の化合物	308
XXIII.	ウランと銀の化合物	309
XXIV.	ウランとカルシウムの化合物	309
XXV.	ウランとストロンチウムの化合物	311
XXVI.	ウランとバリウムの化合物	313
XXVII.	ウランとベリリウムの化合物	316
XXVIII.	ウランとマグネシウムの化合物	316
XXIX.	ウランと亜鉛の化合物	317
XXX.	ウランとカドミウムの化合物	317
XXXI.	ウランと稀土類元素の化合物	318
XXXII.	ウランと硼素の化合物	318
XXXIII.	ウランとアルミニウムの化合物	319
XXXIV.	ウランとインジウムの化合物	319
XXXV.	ウランとタリウムの化合物	320
XXXVI.	ウランとジルコニウムの化合物	320
XXXVII.	ウランとバナジウムの化合物	321
XXXVIII.	ウランとニオブの化合物	321
XXXIX.	ウランと珪素の化合物	322
XL.	ウランと鉛の化合物	322
XLI.	ウランとクロムの化合物	324
XLII.	ウランとモリブデンの化合物	325
XLIII.	ウランとタンクステンの化合物	326
XLIV.	ウランとマンガンの化合物	327
XLV.	ウランと鐵の化合物	328
XLVI.	ウランとコバルトの化合物	328

XLVII. ウランとニッケルの化合物	329
XLVIII. ウランとロジウムの化合物	329
XLIV. ウランとトリウムの化合物	329

第8章 合 金

I. U-Al 合金	331
II. 金属間化合物	331
1. 二ウラン三アルミニウム化物 U_2Al_3	331
2. 一ウラン三アルミニウム化物 UAl_3	331
3. Al-U-Si 化合物	331

第9章 用 途

I. エネルギー源としての用途	333
II. 金属としての用途	333
III. 窯業に対する用途	334
IV. 開拓としての用途	334
V. その他の用途	334

第1章 歴 史

I. ウラン元素の發見

Bohemia の Joachimsthal および Saxony の Johanngeorgenstadt から産する黒色の礦物ピッチャードは古くから知られ、いろいろの名で呼ばれていたが、その組成は明らかでなかつた。あるいは亞鉛の礦物、鐵の礦物といわれ、あるいはタンクステンを含むともいわれていた。

1786～89年、Martin Heinrich Klaproth^{1)*}(1743～1817) はこのものを王水に溶かし、得た液を苛性カリで中和するとき黄色の沈澱が生成するのを認めた。この沈澱は苛性カリの過剰に溶け、また硫酸を加えれば淡黄色の硫酸鹽をつくり、硝酸で處理すれば綠色の硝酸鹽となつた。鹽酸によつて黃綠色の鹽化物、醋酸によつて黄色醋酸鹽の結晶、磷酸によつて無定形黃白色の磷酸鹽を生成した。Klaproth は上記の沈澱が、鐵、亞鉛、あるいはタンクステン等、既知のいかなる金屬とも異なる新らしい獨自の未知金屬成分をふくむことを結論し、原礦物には Uranite なる名を、新發見の元素にはウランなる名をあたえた。金屬に對して遊星に因んだ名をあたえる古來の習慣に基きたまたまこの金屬元素の發見が、新遊星天王星 (Uranus) の發見 (1811年) と時を同じうしたこと記念して、かく名付けたのであつた。

Klaproth はまた、當時 torbernite あるいは chalcolite と呼ばれていた銅の礦石がウランを主成分として含むことをも認めた。

Klaproth のウラン發見は、間もなく他の化學者によつても承認された。1791 年には J. B. Richter がこの新元素に關する論文を發表、1805 年には C. Buchholz もこの物質について研究を行つた。そのほか A. Schönberg (1813, 1815), L. R. Lecanu および M. Serbot (1824) 等の研究もある。

1809 年 J. G. Leonhardi は、P. J. Macquer の “Chemische Wörterbuch” の翻譯に際し、ウランに對して “Klaprothium” なる名をあたえることを提唱した²⁾。しかしこの提案は一般に採用されるに至らず、最初からのウランという名がそのまま用いられている。

II. 金 屬 ウ ラ ン

Klaproth は金屬ウランを得ようとして黄色の酸化物を亞麻仁油とねりペースト状として、炭素

1) Klaproth: *Mém. Acad. Berlin*, (1789), 273; *Crell's Ann.*, (1789), 387; "Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper," Berlin, (1797). 2) J. G. Leonhardi: Macquer, "Chemische Wörterbuch," Leipzig, (1809).

* Klaproth は當時ベルリンに薬局を經營していた化學者、またベルリン科學學士院の會員でもあつた。のち 1809 年ベルリン大學創設にあたつて、その化學教授となつた。18 世紀末期から 19 世紀初頭へかけてのドイツにおける代表的化學者。ドイツにおいて最初に Lavoisier の反フロギストン説に賛成した人である。その研究は極めて廣範囲にわたつてゐるが、特に分析化學、礦物化學の發展に對する貢獻は大きい。Berzelius はかれを “ヨーロッパ最大の分析化學者” と賞讃している。ウランの發見は、ジルコニウム、ストロンチウム、チタン、タロム、テルル、ベリリウム、セリウム等かの數多い元素の發見研究のもつとも初期のものである。

ルツボ内で強熱、還元した。するとピッチブレンドの金屬酸化物は重い塊状となり、指の間で磨れば金屬光澤ある暗褐色の粉末となつた。Klaproth はこれを求める金屬と信じた。また一般からもこの黒色粉末は金屬ウランとして容認された。

1822~24年スエーデンの化學者 J. A. Arfvedson (1792~1841) がウランに關する研究を發表³⁾、水素還元法によつて綠色の酸化ウランから褐色粉末を得て、それを金屬ウランだとした。彼はまたウランとカリウムの複鹽化物を熱して、これに水素をおくり鹽化水素を追い出して、のちに鹽化カリウムを洗い去り、金屬光澤ある結晶性粉末をつくつた。このものは熱すれば綠色の酸化物に變じた。Arfvedson も Berzelius (1823~25) も、これらの粉末を金屬と信じたが、Klaproth の場合とおなじく、これまた金屬まで還元されていない低級酸化物 (UO_2) であつた。

1841 年にいたつてパリの化學者 Eugène Melchior Peligot³⁾ (1811~1890) が、いわゆる“金屬ウラン”を炭素と混じて鹽素氣流中で熱したところ、CO および CO_2 が發生し、綠色の結晶性物質の生成するのが認められた。すなわち、試料の黒色粉末はなお酸素をふくむものであり、“金屬ウラン”と考えられていたものは眞の金屬ではなかつたことを示す。こゝに Peligot の得た物質は無水鹽化ウラン (UCl_4) であるが、かれはこのものをナトリウムで還元して、はじめて金屬ウランをつくることに成功した。ルツボ内にナトリウムを入れ、鹽化ウランを加え、その上を鹽化カリウムで蔽つて熱したのである。

1882 年 Zimmermann⁴⁾ も同様の方法(鹽化カリウムの代りに鹽化ナトリウムを使用)によつて金屬ウランをつくつた。

1893 年 H. Moissan⁵⁾ (1852~1907) は硝酸ウランを灼いて酸化物とし、これを炭素と混じて炭素ルツボに入れ、電氣爐を用いて水素氣圏内で還元した。この場合得られたウランは金屬光澤を有し、硬度大で、播り碎くと破片の燃焼によつて火花を生じた。しかしこのものは 5~13.5% の炭素をふくみ、金屬としてなお純度の低いものであつた。ついで 1896 年にも炭化ウランおよび金屬ウランの製造研究をおこなつた。金屬ウランの製法として、ウランとナトリウムの複鹽化物 $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ を鐵の管のなかで金屬ナトリウムと熱する方法、おなじ化合物を炭素電極を用い水素氣圏内で電氣分解する方法、酸化ウランを砂糖炭とともに電氣爐内で熱する方法等を擧げている。電氣爐法によつて得られたウランは結晶性で、銀白色、鐵に似た性質を有し、粉末状態では冷時水を徐々に分解する。窒素に對する親和力大なるため、製造中とくに窒素の遮断に留意しなければ、得られる金屬はつねに窒素をふくむ、と⁶⁾。Moissan のつくつた金屬ウランは、放射能研究の初期において放射能測定の標準に用いられた。

20 世紀に入つて、J. Aloy⁷⁾ はテルミット還元法によつて金屬ウランを得た。また J. Féree⁸⁾

3) Peligot: *Compt. Rend.*, 12 (1841), 735; 22 (1846), 487; *Ann. chim. phys.*, 5 (1842); 20 (1847), 329; *Recherches sur l'urane*, (1841). 4) J. L. C. Zimmermann: *Liebig's Ann.*, 213 (1882), 285; 216 (1883), 22. 5) H. Moissan: *Compt. Rend.*, 116 (1893), 347. 6) H. Moissan: *Compt. Rend.*, 122 (1896), 274, 1088. 7) J. Aloy: *Bull. Soc. chim.*, 23 (1900), 368; 25 (1901), 153, 344. 8) J. Féree: *Bull. Soc. chim.*, 25 (1901), 623.

* すでにリチウムを發見した後である。

はウラン塩化物溶液を電解、陰極に水銀を用いてウランをアマルガムとなし、のち真空中で蒸溜して水銀を除き、金屬ウランを製つた。この金屬ウランは、炭素還元その他の方法で得られたものに比し、はるかに純度高く、きわめて微粉で發火性のつよいものであつた。⁹⁾

その後もウランの製造研究は行われているが、ウランは非常に還元困難であり、高純度金屬と稱するものも、酸化物その他の不純物をふくむことが多い。第2次大戦に際して米國で高純度ウランが大量につくられるにいたるまで、注目すべき研究としては、Lely-Hamburger¹⁰⁾ および Moore¹¹⁾ による四塩化ウランのナトリウム還元法、Driggs-Lilliendahl¹²⁾ の電解法、あるいは W. Kroll¹³⁾ の酸化ウランーカルシウム還元法等がある。

III. ウランの原子量

はじめて金屬ウランを単離した Peligot は、ウランの酸化物の組成を UO と考え、ウランの原子量として 120 なる値をあたえた。この誤りを指摘したのは週期律の發見者 Mendeleef である(1872)。Mendeleef は週期表上、原子量 120 なるウランの入るべき場所のないことを示し、クロム、モリブデン、およびタンクス滕との性質の類推から、ウランは第6族に属すべきことを強調、原子量としては 120 の 2 倍の値を探るべしとした。Mendeleef はさらに、當時なお明確でなかつたウランの酸化物の性質を豫言、ウラノ酸化物を UO_2 、ウラノ・ウラニル酸化物を U_3O_8 (または $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) とし、ウランは 4 倍または 6 倍をとるものとした。

ウランの原子量として確實な値は、20世紀になつてから得られるようになつた。1902年 T. W. Richards および B. S. Merigold¹⁴⁾ は臭化ウラン (UBr_4) を分析、臭素を臭化銀として定量した。得られた結果は 238.53 である。その後、P. Lebeau、とくに O. Hönigschmid とその協同研究者により精密な研究がおこなわれている。

IV. ウランの放射能の發見

放射能の現象は、レントゲン線の發見にみちびかれて、ウランについて初めてみとめられた。1895年 Würzburg 大學の物理學教授 W. K. Röntgen (1845~1923) がX線を發見した當時の管球は、まだ金屬製對陰極をもたず、X線は陰極線が衝突する真空放電管のガラス壁から放射されるものであつた。ところがこのガラス壁は同時につよい螢光をも發していたため、X線の放射と螢光の發生の關係が問題になり、H. Poincaré の“充分つよい螢光を發する物質はすべて、同時に X 線をも發散しているのではないか”というような意見もうまれた。そしてこの見解を裏書きするごとく、C. Henry, M. Niewenglowski, M. Troost などの實驗が報告された。

當時パリの École Polytechnique の教授であつた Henri Becquerel¹⁵⁾ (1852~1905) もまた、

9) Mellor: "Comprehensive Treatise on Inorg. & Theor. Chemistry," Vol. XII, I, 11~13. 10) Lely, Hamburger: *Z. anorg. Chem.*, 87 (1914), 220. 11) R. W. Moore: *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 43 (1923), 317. 12) Driggs, Lilliendahl: *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 518. 13) W. Kroll: *Z. Metallkunde*, 28 (1936), 30. 14) T. W. Richards, B. S. Merigold: *Zeit. anorg. allgem. Chem.*, 31 (1902), 235; *Proc. Amer. Acad. Arts & Sci.*, (1920). 15) Becquerel の傳記については、たとえば 松原行一 “行子雜誌” 等参照。