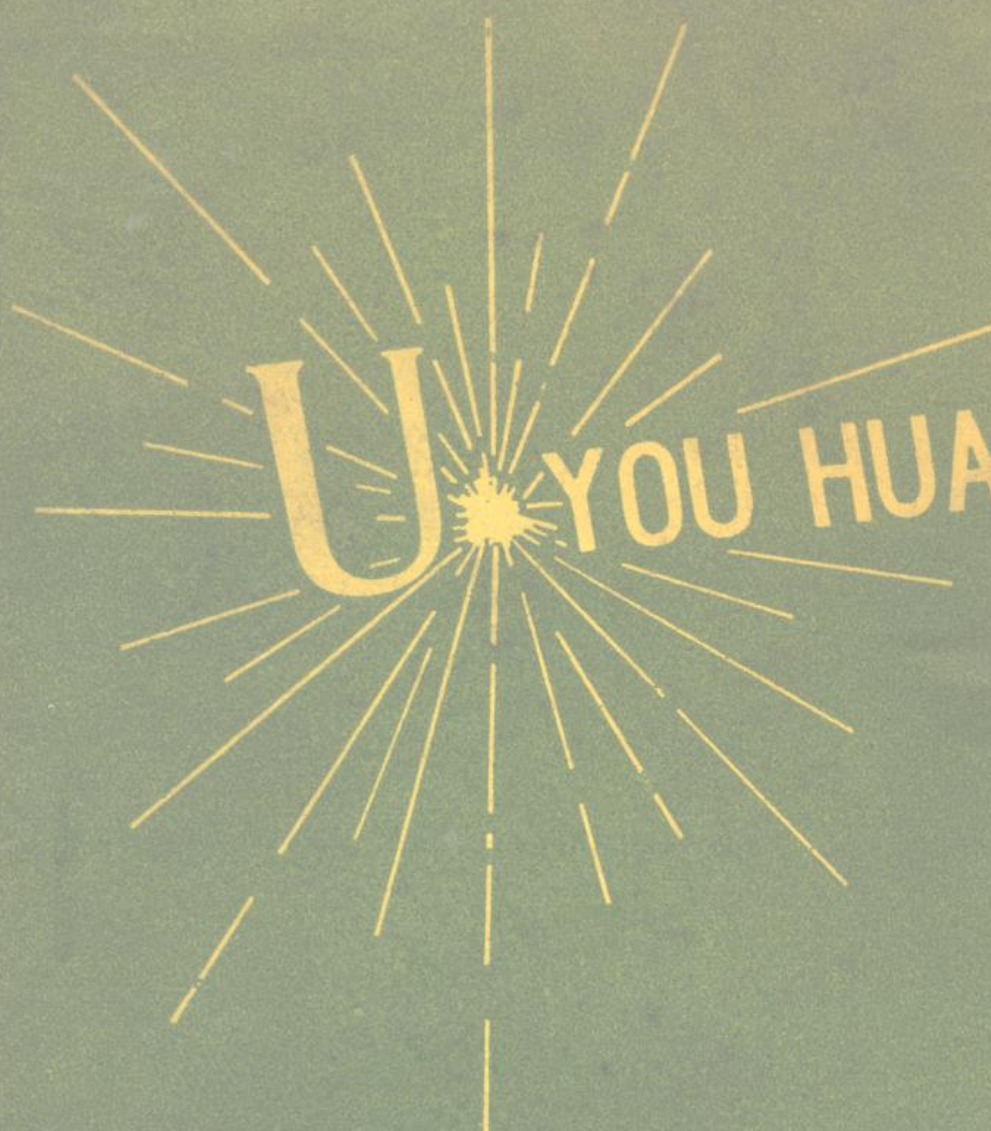




U-YOU HUAXUE

〔美〕約瑟夫·哲·卡茨和尤金·拉賓維奇 著

铀 化 学

卷 一

化学工业出版社

54.413
162
1=1

〔美〕 約瑟夫·哲·卡茨和尤金·拉賓諾維奇

鈾 化 學

卷 一

元素鈾

鈾的二元化合物

氧化鈾的水合物

鹵氧化鈾

伍麗素 范毅克 合譯

化學工業出版社

鈷 化 学

卷一

伍丽素 范毅克 合译

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街南口

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

开本: 787×1092毫米1/16 1960年8月第1版

印张: 24 $\frac{5}{16}$

1960年8月第1版第1次印刷

字数: 550千字

印数: 1—5,000

定价: (10)3.60元

书号: 15063·0621

030

54.413
162
1=1

[美] 約瑟夫·哲·卡茨和尤金·拉賓諾維奇

鈾 化 學

卷 一

元素鈾

鈾的二元化合物

氧化鈾的水合物

鹵氧化鈾

伍麗羣 范毅克 合譯

化學工業出版社

前 言

我們以非常兴奋的心情把此书献給大跃进年代里的各位讀者，作为我們向祖国跨进原子能时代的献礼。我們和全国人民一样，在党的领导下，在全民大跃进形势鼓舞下，在同志們的帮助下，决心鼓足干劲，力爭上游，全力以赴，終于在一年的期間里完成了此书的翻譯工作。

本书譯自苏联外文出版社之俄譯本(阿尔諾利道夫 B.B.編輯，1954年出版)，并参考了英文原著(Mc Graw-Hill Book Company, INC. 1951)。

譯者自愧学力疏浅，专业不熟，故在本书翻譯过程中遇到不少困难，承蒙有关同志积极帮助，热情支持，我們特于此致以衷心的謝忱！

最后，我們恳希讀者对本书譯文錯誤之处，給予批評和指正。

譯者 1959年9月于北京

目 錄

俄譯本編者的話	6
---------	---

第 I 部分

元 素 鈾

第一章 天然鈾同位素的組成和原子量	9
同位素的組成	9
原子量	12
參考文獻	13
第二章 鈾原子的性質	14
倫琴射綫光譜	14
光譜	23
參考文獻	50
第三章 自然界中的鈾	53
概論	53
含鈾礦物的分布和組成	56
鈾礦的工業產地	69
參考文獻	75

第 II 部分

金 屬 鈾

第四章 礦石中鈾的提煉和金屬鈾的制取	81
礦石中鈾的提煉	81
金屬鈾的制取	87
參考文獻	92
第五章 金屬鈾的物理性質	95
固態鈾的結構和機械性能	95
鈾的機械性能	97
鈾的熱力學性質	101
鈾的電子性質	107
參考文獻	111
第六章 金屬鈾的化學性質	114
鈾與非金屬的反應	114
鈾與非金屬化合物的反應	115
鈾與酸的水溶液的反應	116
鈾與鹼的水溶液的反應	117

鈾与重金属盐溶液的反应·····	118
其它反应·····	118
参考文献·····	119
第七章 鈾的金属互化物及其合金 ·····	120
合金与金属互化物的制取·····	120
鈾与各种金属的相互溶解度·····	120
金属互化物·····	122
参考文献·····	123

第 III 部分

鈾的二元化合物

(卤化物除外)

第八章 鈾—氢系 ·····	127
氢在固态及液态金属鈾中的溶度·····	127
鈾的氢化物·····	129
鈾的氘化物·····	141
参考文献·····	142
第九章 鈾的硼化物、碳化物及硅化物 ·····	145
鈾—硼系·····	145
鈾—碳系·····	145
鈾—硅系·····	152
参考文献·····	155
第十章 鈾与 Va 族元素的化合物 ·····	156
鈾的氮化物·····	156
鈾的磷化物·····	161
鈾的砷化物及锑化物·····	162
参考文献·····	162
第十一章 鈾的氧化物、硫化物、硒化物及碲化物 ·····	164
A. 鈾的氧化物及氢氧化物 ·····	164
鈾—氧系中的相律关系·····	165
无水氧化鈾的物理性质·····	174
氧化鈾的水合物·····	187
鈾与鈾的氧化物的氧化和还原·····	196
鈾的其它化合物转化为氧化物·····	209
氧化物转变为鈾的其它化合物·····	213
B. 鈾的硫化物 ·····	218
鈾—硫系·····	218
鈾的硒化物和鈾的碲化物·····	222
参考文献·····	222

第 IV 部分

鈾的卤化物、氧卤化物、硼氢化物及羰基化物

第十二章 不挥发的鈾的氟化物	231
三氟化鈾.....	231
四氟化鈾.....	234
五氟化鈾及中間氟化物 U_2F_9 和 U_4F_{17}	250
参考文献.....	256
第十三章 六氟化鈾	259
六氟化鈾的制取.....	259
六氟化鈾的物理性質.....	263
六氟化鈾的化学性質.....	284
参考文献.....	288
第十四章 鈾与氯的化合物	290
三氯化鈾.....	290
四氯化鈾.....	297
五氯化鈾.....	313
六氯化鈾.....	319
参考文献.....	324
第十五章 鈾的溴化物、碘化物及假卤化物	329
三溴化鈾.....	329
四溴化鈾.....	333
三碘化鈾和四碘化鈾.....	340
三价鈾和四价鈾的混合卤化物.....	344
硼氢化鈾(IV) $U(BH_4)_4$	351
制取羰基鈾的試驗.....	355
参考文献.....	357
第十六章 鈾的氧卤化物	360
氟化鈾酰 UO_2F_2	360
氟化氧鈾(IV) UOF_4	369
氯化鈾酰 UO_2Cl_2	369
氯化氧鈾(IV) $UOCl_4$	375
溴化鈾酰 UO_2Br_2	377
溴化氧鈾(IV) $UOBr_4$	379
碘化鈾酰 UO_2I_2	380
参考文献.....	381
索引.....	383

俄譯本編者的話

卡茨(Joseph J. Katz)和拉賓諾維奇(Eugene Rabinowitch)的著作“鈾化学”于1951年在美国出版。該书是作者所写这部书(两卷輯)中的第一卷,同时亦是一部以外国研究人員在十八世紀末到1950年期內所完成的工作为主的文献綜述。

本书共分四部分。

第一部分系簡述鈾的天然同位素和人工同位素,以及有关測量波长的伦琴射綫的研究結果,这些波长相当于不同价态鈾的基本吸收界限的;这部分中还述及了該元素发射特性的伦琴射綫譜及其光电效应。同时,亦引証了光譜研究的数据、鈾的电弧与电火花光譜中最重要波长的測定結果、核的光譜效应和电场与磁场对光譜影响的数据,以及有关的热学分析(其符号及数值列于各表內)。此外,这部分还略述了鈾矿矿床的地理状况和地质状况。

本书的第二部分是叙述金属鈾的提炼和研究工作——鈾矿加工方法、金属鈾的制取,——及探討晶体的結構、原子的大小、密度、热膨胀、硬度、彈性变形与非彈性变形、机械实验結果、热容、热电动势、磁化系数、光发射系数和其它的物理性質。也援引了金属鈾的化学性質——它与非金属、无机酸、有机酸、碱的水溶液和某些盐的水溶液的关系。

本书的第三部分討論了鈾的氢化物、氰化物、硼化物、碳化物、硅化物、氮化物、磷化物、砷化物、銻化物,以及其氧化物、硫化物、硒化物、碲化物等的制取方法和性質。

第四部分則研究了鈾的卤化物、氧卤化物、硼氢化物和羰基化合物。

本书每部分都給出了鈾化合物物理性質的研究結果(晶体結構、热力学数据等等)。

本书之重要意义在于其搜集了大量的实际材料,同时,不仅从已发表的文献中引証了数据,而且部分地报导了按著名于美国“曼赫坦計劃”(Manhattan Project)所进行的研究工作結果。

本书对从事鈾化学方面工作的化学工作者与物理学工作者无疑是有益的。

对苏联讀者无关重要部分的材料,在翻譯版本中已对原文做了小量縮減。

第 工 部 分

元 素 鈾

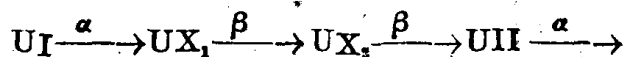
第一章

天然铀同位素的组成和原子量

本章将对天然铀同位素的组成问题作扼要的叙述。对所有天然同位素和人工同位素原子核性能的详细研究，不属于本书的主题范围(关于这个问题，见[1])。这里所讨论的仅是铀同位素的组成、原子量以及在自然界中常见的三种铀同位素之间相互联系的某些主要数据。

同位素的组成

天然铀有三种同位素： U^{238} (U I)、 U^{235} (U II)和 U^{238} (铀 AcU)。一些寿命较短的同位素，可以用人工方法——通过各种不同的原子核反应获得。曾采用钍、钍、镤或铀的长寿命同位素作为核反应的原料。铀的天然同位素和人工同位素的放射性常数列于表1内。同位素 U^{238} (U I)和 U^{235} (U II)均为同一放射系，即所谓 $(4n+2)$ 系中的成分：



因此，凡是在放射性达到平衡的铀矿内，这些同位素存在的量有一个固定的比率，即与它们的半衰期比相等。

根据质谱照象分析的数据，同位素 U^{238} 和 U^{235} 的平衡比值等于141.5[3]。根据测定，

铀的天然同位素和人工同位素的放射性常数 [2]

表 1

質 量 数	放 射 线			天然铀中的含量，%
	特 性	能量，百万电子伏	半 衰 期	
天 然 同 位 素				
234(U II)	α	4.76	2.35×10^5 年	0.005
235(AcU)	α	4.52	8.91×10^7 年	0.71
			7.07×10^8 年	
			8.52×10^8 年	
238(U I)	α	4.21	4.51×10^9 年	99.28
人 工 同 位 素				
228	α (80%) K (20%)	6.72	9.3 分	
229	α (約20%)	6.42	58 分	
	K (約80%)			
230	α	5.85	20.8 昼夜	
231	K		4.2 昼夜	
232	α	5.3	70 年	
233	α, γ, e^-	4.8	1.6×10^5 年	
237	β, γ, e^-		6.8 昼夜	
239	β, γ, e^-		23.5分	

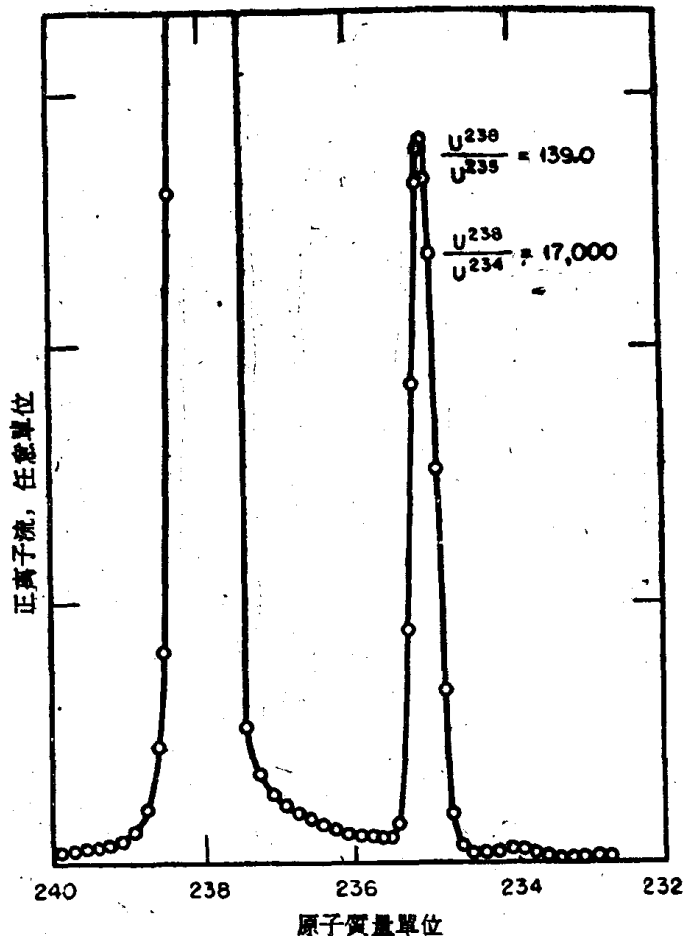


图 1 鈾的同位素
小圓圈系表示以实验方法确定的点。

$U^{238} : U^{235}$ 的比值为 138.0 [4]。从上述两值求得 $U^{238} : U^{234}$ 的比值为 19530, 該值所相当的含量为 0.0051% U^{234} 。

同位素分析结果[5]列于图 1。 U^{234} 的最大值位置很低, 以致仅能近似地求出 $U^{238} : U^{234}$ 的比值。通过一系列的实验, 得到的一些比值介于 13.0×10^3 和 20.8×10^3 之間, 平均为 $17000 \pm 10\%$, 这正和上面所引証的数字相符。

鈾 U^{235} 不是 $(4n+2)$ 系的成員。它存在于天然鈾內的原因尚不十分清楚。实验表明, 天然鈾中 U^{235} 的浓度非常固定。

存在于天然鈾內 U^{235} , 是利用质谱照相分析法首先发现的[6], 于此得知 U^{235} 的浓度小于 1%。后来, 对不同的鈾矿物进行了精确的测定[5], 测定结果列于表 2 中。該测定中 $U^{238} : U^{235}$ 比值的平均数等于 139 ± 1 。从表 2 的数据中可以看出, 矿物的年龄对 $U^{238} : U^{235}$ 的比值没有显著的影响。

同 位 素 $U^{238} : U^{235}$ 的 比 值

表 2

矿 物	年 龄	$U^{238} : U^{235}$ 的 比 值①	
		比 值 的 上 下 限	平 均 值
似磷矿物(瑞典).....	4×18^9	137.5~140.7	139.0
沥青鈾矿(昂大略Ontario).....	1.0×10^9	135.3~140.8	138.9
硫鈾鈉鈣石.....	1×10^3	136.6~141.3	138.8

① 利用四氯化鈾及四溴化鈾作为离子源。

哥伦比亚大学的科学工作者对这个比值作了第二次测定[4]。他們利用 UF_4 中的离子 UF_4^+ 和 UF_3^+ (标准源) 以及离子 U^+ (表面电离源)。测定结果列于表 3 內。将两种非洲矿石, 一种加拿大矿石和一种柯罗拉多(Colorado)鉀鈾鈉石进行比较的结果得出, $U^{238} : U^{235}$ 的比值差未超过 0.03%。

用这两种离子源所求得值, 在統計誤差范围内完全相符合, 在該实验工作中采用了哥伦比亚大学[4]所求得值 (138.0 ± 0.3)。原来的值 (139 ± 1) [5] 在統計范围内也与此值相符合。利用不同源所求得各值之差, 很可能是由于同位素的挥发度不同而导致混合物中一种

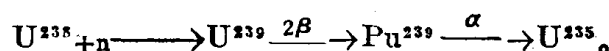
用两种不同的源所测定的 $U^{238} : U^{235}$ 的比值

表 3

源	$U^{238} : U^{235}$ 的 比 值	
	比 值 上 下 限	平 均 值
标准的·····	135.0~138.6	137.0 ± 0.7
表面的·····	137.9~139.0	138.0 ± 0.3

同位素浓度的相对提高。

U^{235} 的含量在不同年龄的天然铀矿内固定不变, 对于这个问题有两种解释: 一种假说认为, 在地壳形成时期天然同位素混合物中 U^{235} 的含量要比目前多得多; 因之它现在的浓度只是最初时期的剩余浓度。另一种假说认为, U^{235} 是由 U^{238} 形成的(可能现在也还是由 U^{238} 形成), 例如, 通过下面核反应:



前一种假说是通过测定不同年龄铀矿内的铀铅 Pb^{206} (RaG) 和铜铅 Pb^{207} (AcD) 的比值来检验。这个比值较现在所有的 $U^{238} : U^{235}$ 的比值都小得多 (与 $0.7\% U^{235}$ 相比, Pb^{207} 为 $5 \sim 10\%$), 并随着矿物的年龄而增加。对年龄在 2×10^8 到 13×10^8 年 [7] 的矿物进行测定的结果, 正好和理论曲线相符合, 该理论曲线是以 Ac 系和 U 系的现代放射性比值 0.046, 和 U^{238} 与 U^{235} 的浓度比值 139 为基础而绘制的。根据这两个常数, 曾求出过去各地质时期的 $U^{238} : U^{235}$ 应有的比值 (表 4)。

表 4 内最右一栏的值, 比过去根据 $U^{238} : U^{235}$ 的较大比值和铜系较小的对应放射性所计算出的值要小。因此, 铜系在地球热量史中的作用, 并不象以前所想象的那样大。

为了使已得到的数字有可能接近不同年龄的矿物中 $Pb^{207} : Pb^{206}$ 的比值, 曾选定上述之值 0.046 作为铜系和铀系的现代放射性比值 (图 2)。根据 $U^{238} : U^{235}$ 的浓度比 1:139 和 U^{238} 的半衰期 4.51×10^9 年, 求出了 U^{235} 的

不同地质时期内 $U^{238} : U^{235}$ 的比值 表 4

矿物年龄 年 $\times 10^{-8}$	$U^{238} : U^{235}$	铜系和铀系的 放射性比值
0	139.0	0.046
4	100.2	0.065
8	72.2	0.089
12	52.1	0.123
16	37.5	0.171
20	26.9	0.238

半衰期为 7×10^8 年。另一方面, 直接测出的上述两系放射性的比值为 0.040, 由此求得的 U^{235} 的半衰期为 8.1×10^8 年。由图 2 可以看出, 所观察的 $Pb^{207} : Pb^{206}$ 的比值约比从放射性比值中所算出之 0.040 大 20%。这种差异的原因, 或是因为 Pb^{207} 过多, 或是因为 Pb^{206} 过少, 至今尚未最后弄清。一种假定认为, 这是由于放射性的实验比值过低的缘故 [7]。但是, 在最近一些文献中指出 [8], U^{238} 的半衰期大约等于 8.9×10^8 年, 由此可见, 放射性的比值甚至还应该比 0.040 低。

一般说来, 铀和铅的质谱照相分析结果是符合于关于地壳内最初就含 U^{235} 的假说的; 而关于地球存在的整个时期内, 后来又形成多少 U^{235} 的问题已经不是一个秘密了。当 U^{238} 的原子每次受到地球上经常存在的中子作用时, 都能产生 U^{235} 原子, 而这些中子是在吸收宇宙线、核的自然裂变和在进行 (α, n) 反应时产生的。然而现在还没有任何理由能解释中子轰击 U^{238} 所产生的 U^{235} 数量对不同铀矿床都是相同的。因此, 与其用一切矿物中 $U^{238} : U^{235}$ 之比

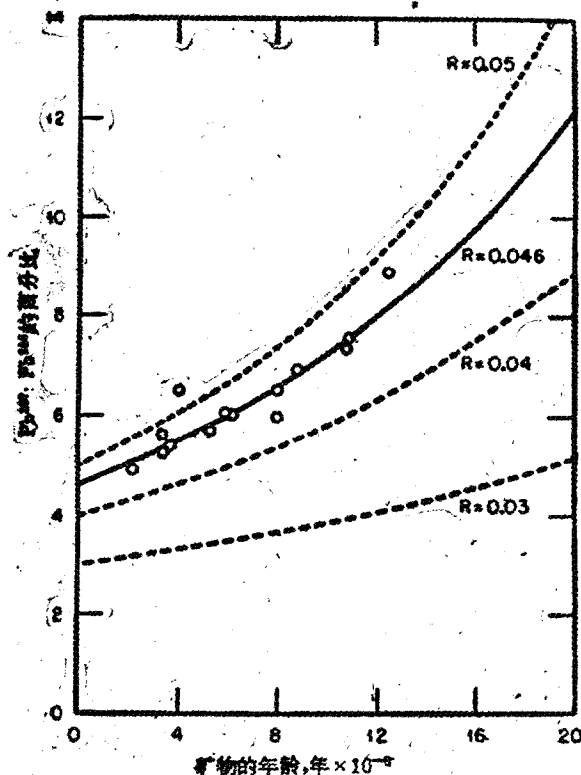


图 2 作为提取铅的矿物年龄函数的 Pb^{207}, Pb^{206} 的百分比
(包括铅的普通混合物的校正系数)

根据公式:

$$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}} = \frac{1}{139} \cdot \frac{e^{139R\lambda_{UI}t} - 1}{e^{\lambda_{UI}t} - 1}$$

得出不同R值的(铀系和钍系的放射性比)曲线。小圆圈表示实验测定点[7]。

值近似相等(U^{235} 的含量约为0.7%)的事实来说明 U^{235} 是在地壳硬化后由 U^{238} 生成的, 不如用不同矿物中 U^{235} 的含量与其不变量存在有少量误差予以证明。

原 子 量

黑尼格士米德(Hönigschmid)和他的同事[9], 对铀的原子量作过精确的测定。这些测定是在计算 $UX_4:Ag$ 和 $UX_4:4AgX$ (X 是Br或Cl)的比值的基础上进行的。在早期的测量中[10—12], 得知铀的原子量为238.13到238.18。1928年, 国际原子量委员会采用238.14作为最大几率值, 然而, 如果将该值与单独测量求出的铀原子量相比较, 它就显得太大了。实际上, 黑尼格士米德和威特涅尔(Witner)后来的研究结果[9]证明上述数值有错误。利用混浊滴定法曾对 $UO_4:4Ag$ 的比值作了18次测定, 对 $UBr_4:4Ag$ 的比值作过20次测定, 结果求得铀原子量的两个平均值为238.073和238.076, 所以在1936年决定采用238.07。

因为天然铀内 U^{235} 铀含量为0.7%, 所以根据平均值238.075求得同位素 U^{235} 的原子量等于238.09。为了计算铀集率, 这个“化学”原子量(以天然氧原子量16.0000为准)应乘上1.000272, 以便换算成“物理”原子量(以 O^{16} 的16.0000为准)由此得出 $U^{235}_{物理} = 238.16$, 而铀集率为:

$$P_U = \frac{0.16}{238} = 0.00067$$

甸普思特尔(Dempster)[13]根据已知的放射性衰变能量, 繪出了大原子量范围内的斂集率曲线图, 同时 Pb^{208} 的斂集率被定为 0.00023。根据这个曲线得出 U^{238} 的值为 0.0005 (图 3)

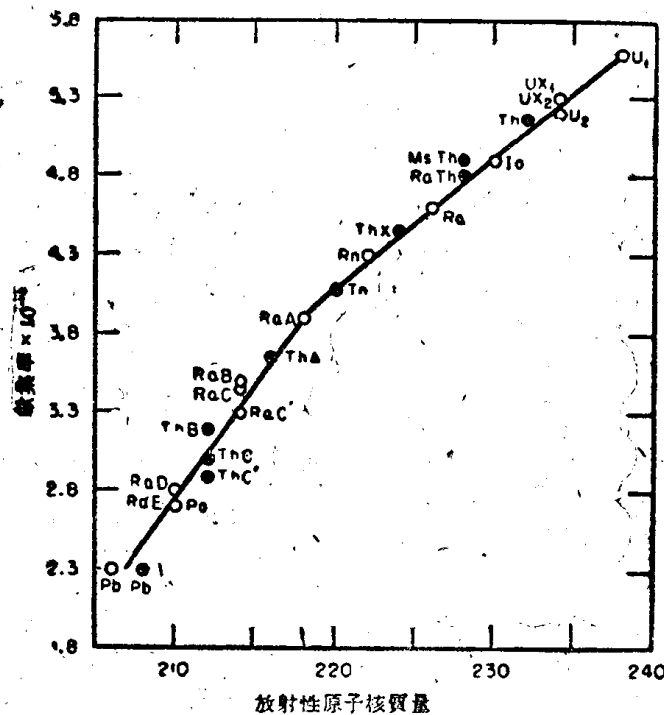


图 3 放射性元素斂集率的理論曲线。該理論曲线是在假定氮的质量等于 4.0039 和鉛的斂集率为 2.3×10^{-4} [13] 的基础上根据衰变能而得出的,

○—鈾的衰变产物; ●—釷的衰变产物。

把这个值同实验所得的值 (0.00067) 相比较, 发现上述原子量可能过大。因为 Ra^{226} 的斂集率的实验值与按甸普思特尔曲线所测出的值完全相符合, 所以即使与 Ra^{226} 的原子量相比, U^{238} 的实验原子量也显得大了一些。黑尼格士米德在确定 Ra 原子量的最近几次试验中, 得出 Ra^{226} 的值为 226.05。在 U^{238} 转变成 Ra^{226} 时, 因辐射而消耗的大量能量的附加额对 U^{238} 化学为 238.07。相应的斂集率为:

$$P_U = \frac{238.07 \times 1.00027 - 238}{238} = \frac{0.135}{238} = 0.00057$$

参 考 文 献

1. National Nuclear Energy Series, Div. IV, vol. 17A.
2. Seaborg G. T., Perlman I., Revs. Modern Phys., 20, 585—667 (1948).
3. Chamberlain O., Williams D., Yuster P., Phys. Rev., 70, 580 (1946).
4. Fox M., Rustad B., Report A-3828, Jan. 16, 1946 (SAM Columbia I).
5. Nier A. O., Phys. Rev., 55, 150—153 (1939).
6. Dempster A. J., Nature, 136, 180 (1935).
7. Nier A. O., Phys. Rev., 55, 153—163 (1939).
8. Clark F. L., Spencer-Palmer H. J., Woodward R. N., Report BR 521, Oct., 1944 (British I).
9. Hönigschmid O. et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 226, 289 (1936).
10. Hönigschmid O. et al., Monatsh., 36, 51 (1915).
11. Hönigschmid O. et al., Monatsh., 37, 185 (1916).
12. Hönigschmid O. et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 170, 145 (1928).
13. Dempster A. J., Phys. Rev., 53, 869—874 (1938).

第二章

铀原子的性质

伦琴射线光谱

铀是最重的元素之一，它具有很复杂的伦琴射线光谱。铀的中性原子在最低的动力状态下有着极完善的电子壳层K(2个电子)、L(8个电子)、M(18个电子)、N(32个电子)和部份充满的电子壳层O(21个电子)、P(9个电子)和Q(两个电子)。按 $5f(O_{VI}-V)$ 、 $6d(P_{IV}-V)$ 和 $7s(Q_I)$ 组的六个外层电子的分布，可能与 f^3ds^2 的构型相符合(见43页)。这六个电子是铀的价电子；由于它们激发的结果而产生光谱。其余的86个电子是“内电子”，它们的激发现象产生伦琴射线光谱，因此该光谱应由K、L、M、N、O和P系组成，但属于最后两个“超软”系的直线，到目前为止尚未发现。

伦琴射线吸收光谱 表5中列有最近经实验得出的相当于铀主要吸收边界的波长的某些数值。波长的测量是用部份金属铀和部份二氧化铀作为吸收物质来进行的。化学化合物的生成及其性质对主要吸收L-边界位置的影响，用数据表示于表6中[1]。除根据这些测定所得出的数据外，其他研究工作者[2—11]也进行了相当于主要吸收边界的波长的测量。

铀的吸收边界

表 5

符 号	边 界 位 置		宽, 倫琴单位	文 献	符 号	边 界 位 置		宽, 倫琴单位	文 献
	倫琴单位	ν/R				倫琴单位	ν/R		
K_I	106.58	8550	—	15	M_{II}	2873	317.18	—	20
L_I	568.0	1604.3	4.5	16		2877	316.7	—	21
	568.2	1603.7	—	13	M_{IV}	3326	273.99	—	22
L_{II}	591.3	1541.0	4.3	16		3327	273.9	—	21
	590.7	1539.5	—	13	M_V	3326	273.99	9①	14
L_{III}	720.8	1264.2	4.2	16		3491	261.03	—	20
	720.7	1264.3	—	13		3491	261.03	—	21
M_I	2228	408.9	—	} 17, 18, 19		3491	261.03	13②	14
M_n	2385	382.1	—						

① 从3322到3331伦琴单位。

② 从3487到3500伦琴单位。

吸收边界的精细结构与铀的化学状态有关，其研究结果可用于晶体内部价电子键的分析。最初在 L_{II} -边界上发现有[12]“白线”，后来在金属铀的吸收 L_I -边界上也发现了类似的白线（其波长分别为720.4和590.4伦琴单位）；而在 L_I -边界上还没有这一发现[13]。在二氧化铀的 M_{IV} -和 M_V -吸收边界上未观察到精细结构[14]。

马涅斯柯(Manescu)首次进行了铀的吸收边界 L_I 和 L_{II} 精细结构的详细研究[1]。从表6可以看出，在短波方面，这些吸收边界先有最小值（白线），而后有 α 、 β 和 γ 的最大值