



铀的物理和化学性质

〔美〕J·E·金德勒

UDEWULIHEHUAXUEXINGZHI

原子能出版社

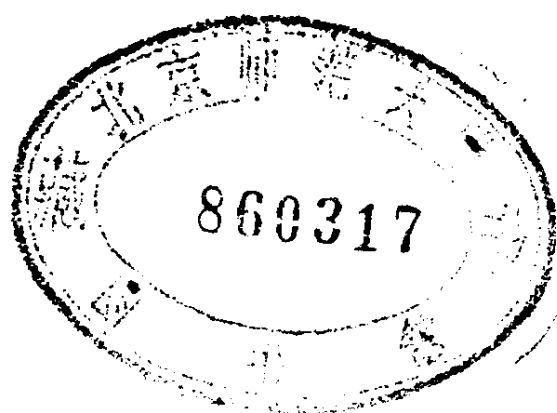
铀的物理和化学性质

[美]J. E. 金德勒

向家忠 译

刘有锡 校

J111906



原子能出版社

内 容 简 介

本书论述了铀的物理与化学性质，主要包括：原子铀的物理性质、金属铀、铀与其它非金属元素的化合物、铀盐、水合氧化物、铀酸盐、溶液中的铀等，还包括大量的铀的络合离子的数据、铀的分析化学参考文献。

本书可供从事铀化学、铀工艺、铀矿选冶和核物理学等方面的有关人员，以及大专院校有关专业师生参考。

Physical and Chemical Properties of Uranium

By

James E. Gindler

铀的物理和化学性质

[美] J. E. 金德勒著

向家忠 译

刘有锡 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

国防科委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 $1/32$ ·印张9 ·字数200千字

1982年3月第一版 ·1982年3月第一次印刷

印数001—2100 ·统一书号: 15175·316

定价: 1.10元

目 录

一、原子铀的物理性质	(1)
(一)核外性质	(1)
(二)核性质	(4)
1. 同位素	(4)
2. 核裂变	(4)
二、铀化学	(21)
(一)金属铀	(21)
(二)铀与非金属元素的化合物	(30)
1. 铀的氢化物	(30)
2. 铀与第Ⅲ类主族元素的化合物	(31)
3. 铀与第Ⅳ类主族元素的化合物	(32)
4. 铀与第Ⅴ类主族元素的化合物	(34)
5. 铀与第Ⅵ类主族元素的化合物	(36)
6. 铀与第Ⅶ类主族元素的化合物	(44)
(三)铀盐、水合氧化物、铀酸盐及过铀酸盐	(59)
1. 铀(Ⅳ)盐	(59)
2. 铀(Ⅵ)盐	(61)
3. 铀氧化物的水合物	(68)
4. 铀酸盐和过铀酸盐	(69)
(四)溶液中的铀	(71)
1. 水溶液	(71)
2. 生理体系	(171)
(五)铀的分析化学参考文献	(179)
参考文献	(182)
附录	(209)

表 1 铀的水解 (209)

表 2 铀(U^{4+})络合离子的生成 无机配位体 (211)

表 3 铀(UO_2^{2+})络合离子的生成 无机配位体 (214)

表 4 铀(U^{4+})络合离子的生成 有机配位体 (225)

表 5 铀(UO_2^{2+})络合离子的生成 有机配位体..... (230)

译者的话 (284)

一、原子铀的物理性质

(一)核 外 性 质

铀是周期系中第92号元素。铀原子基态以光谱符号表示为 $^5L_6^0$ ，它的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d 7s^2$ (Laun, 1966; Steinhaus 等人, 1966), $5f^3 6d 7s^2$ 壳层的电子为价电子。各层电子的结合能列于表 1 (Siegbahn 等人, 1967)。表中的结合能是以在费米能级 (Fermi level) 的零结合能给出的。因此, 总结合能大于的量等于功函数。新近测量的铀功函数及测量方法列于表 2。

Kurdin 和 Mazeev (1967) 考虑了电子的交换相互作用和关联, 根据统计模型计算了铀的前三个电离电势。这些电离电势是: $I_1 = 5.65$ 电子伏, $I_2 = 14.36$ 电子伏, $I_3 = 25.13$ 电子伏。单是 I_1 测量值有 6.25 ± 0.02 电子伏 (Werning, 1958), 6.08 ± 0.08 电子伏 (Bakulina 和 Ionov, 1959) 和 6.22 ± 0.06 电子伏 (Hertel, 1967)。

对于最重要的 KX 射线跃迁, 用 Siegbahn 符号表示如下:

$$K_{\alpha_1} = K - L \text{ II}$$

$$K_{\alpha_2} = K - L \text{ I}$$

$$K_{\beta_1} = K - M \text{ II}$$

$$K_{\beta_2} = K - N \text{ II}$$

$$K_{\beta_3} = K - M_{\text{I}}$$

$$K_{\beta_4} = K - N_{\text{I}}$$

$$K_{\beta_5} = K - M_{\text{IV}}$$

表 1 铀的电子结合能^①

壳	层	结合能, 电子伏	壳	层	结合能, 电子伏
$1s_{1/2}$	K	115606	$4d_{3/2}$	N _{IV}	780
$2s_{1/2}$	L _I	21758	$4d_{5/2}$	N _V	738
$2p_{1/2}$	L _I	20948	$4f_{5/2}$	N _{VI}	392
$2p_{3/2}$	L _{II}	17168	$4f_{7/2}$	N _{VII}	381
$3s_{1/2}$	M _I	5548	$5s_{1/2}$	O _I	324
$3p_{1/2}$	M _I	5181	$5p_{1/2}$	O _{II}	260
$3p_{3/2}$	M _{II}	4304	$5p_{3/2}$	O _{III}	195
$3d_{3/2}$	M _{IV}	3728	$5d_{3/2}$	O _{IV}	105
$3d_{5/2}$	M _V	3552	$5d_{5/2}$	O _V	96
$4s_{1/2}$	N _I	1442	$6s_{1/2}$	P _I	71
$4p_{1/2}$	N _{II}	1273	$6p_{1/2}$	P _{II}	43
$4p_{3/2}$	N _{III}	1045	$6p_{3/2}$	P _{III}	33
			$6d_{3/2}$	P _{IV}	4
			$6d_{5/2}$	P _V	

① Siegbahn 等人(1967)。

用M_V能级作参比能级。

表中的结合能是以在费米能级的零结合能给出的。

总结合能大于的量等于功函数(表 2)。

从表 1 的数据求适当壳层间的电子结合能之差, 就可得到铀的K X射线能量。例如, K_{α_1} X射线的能量是115606电子伏减去17168电子伏, 即为98438电子伏。未分辨的 $K_{\beta_1} + K_{\beta_3} + K_{\beta_5}$ 和 $[K_{\beta_2} + K_{\beta_4}]$ 的X射线可能以 $K_{\beta'_1}$ 和 $K_{\beta'_2}$ 跃迁出现。每发射1000个 K_{α_1} X射线, K_{α_2} 、 $K_{\beta'_1}$ 和 $K_{\beta'_2}$ 的X射线强度分别为 565 个、382 个和 138 个(Wapstra 等人, 1959)。

表2 最近测量的铀功函数

方法①	功函数, 电子伏	参 考 文 献
TE	3.47 ± 0.03	Rauh和Thorn(1959)
PE	$3.47 \pm 0.01(\alpha)$ ②	Fry和Cardwell(1962)
PE	$3.52 \pm 0.01(\beta)$ ②	Fry和Cardwell(1962)
PE	$3.39 \pm 0.01(\gamma)$ ②	Fry和Cardwell(1962)
KCPD	3.23 ± 0.013	Riviere(1962)
TE	2.97③	Haas和Jensen(1963)
KCPD	3.63 ± 0.01	Hopkins和Sargood(1967)
KCPD	$3.73 \pm 0.02(100)$ ④	Lea和Mee(1968)
KCPD	$3.90 \pm 0.03(110)$ ④	Lea和Mee(1968)
KCPD	$3.67 \pm 0.03(113)$ ④	Lea和Mee(1968)
PE	$3.73 \pm 0.02(100)$ ④	Lea和Mee(1968)
PE	$3.90 \pm 0.03(110)$ ④	Lea和Mee(1968)
PE	$3.66 \pm 0.03(113)$ ④	Lea和Mee(1968)
EBCPD	$3.78 \pm 0.03(100)$ ④	Lea和Mee(1968)
EBCPD	$4.00 \pm 0.04(110)$ ④	Lea和Mee(1968)
EBCPD	$3.73 \pm 0.04(113)$ ④	Lea和Mee(1968)

- ① TE=热离子发射; PE=光电子发射; KCPD=开耳文(Kelvin)接触电势差; EBCPD=电子束接触电势差。②铀的晶体结构: α =斜方晶系, β =四方晶系, γ =体心立方晶系。③计算出的300°K时的有效功函数。④括号内为铀所沉积的钨的晶面。

$K\beta'_1$ 跃迁的能量是 111×10^3 电子伏, 而 $K\beta'_2$ 跃迁的能量是 114.5×10^3 电子伏(Lederer 等人, 1967)。铀的K层和L层的荧光产额 ω_K 和 ω_L 分别是0.963(Wapstra 等人, 1959)和0.450(Martin和Blichert-Toft, 1970)。这些产额表示相应壳层的空位所造成发射X射线的几率。由铀的一个K层空位造成L层空位的数目 n_{KL} 是0.78(Martin和Blichert-Toft, 1970)。

(二)核 性 质

1. 同 位 素

质量数 A 为 227—240 的铀同位素的衰变特性已有过报道。其中，仅 ^{235}U 及 ^{238}U 具有足够长的半衰期，因此，可在自然界发现它们的原生物质。天然存在的 ^{234}U 是 ^{238}U 的一种衰变产物。 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U 的相对丰度分别是 0.0055%、0.720% 和 99.2741% (Ellis, 1970)。以 ^{12}C 作基准，天然铀的原子量是 238.03 原子质量单位。

铀同位素的核性质的有关数据摘要列于表 3。

2. 核 裂 变

当一个核受到足够能量的激发而越过所谓的裂变势垒时，该核存在一定的核裂变几率；核裂变几率取决于核的性质及它的激发能。入射粒子提供了这种激发能。曾用光子、电子、介子、中子或带电荷的粒子如质子、氘核等轰击各种核而使其裂变。有时，核不一定是越过裂变势垒发生裂变而是穿透裂变势垒发生裂变，这种过程称之为自发裂变。

裂变时，一个核通常分裂成两块大碎片，其大小约为裂变核的一半。裂变时可能发射出中子，较少的情况下发射轻质量的带电粒子如 α 粒子或氦核，在极少情况下还可能裂变成三、四块大碎片。裂变碎片是运动得很快的高受激核。它们具有约为 70—100 兆电子伏的动能，受激核回到基态之前还可能发射几个中子和光子。甚至在这种情况下，这些核一般都还具有放射性，它们通过发射出 β 粒子、 γ 射线、X 射

表3 铀同位素的核性质①

质量数	中子数	$\Delta^{\text{②}}$, 兆电子伏	产生方式	半衰期	基态 $I\pi$	$Q^{\text{③}}$, 兆电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度 $^{\text{④}}$
227	135	29	$^{232}\text{Th}(\alpha, 9n)$	1.3 ± 0.3 分		$\alpha = (7.1)$	α	$\alpha: 6.8 \pm 0.1$
			$^{231}\text{Pa}(\text{p}, 5n)^{\text{⑤}}$	1.1 ± 0.1 分 $^{\text{⑥}}$		$\text{EC} = (2.2)$		$\alpha^{\text{⑤}}: 6.87 \pm 0.02$
228	136	29.23	$^{232}\text{Th}(\alpha, 8n)$	9.2分	0^+	$\alpha = 6.803$	$\alpha \geq 95\%$	$\alpha: 6.684(70\text{R}),$ $6.59(29\text{R})$
			$^{231}\text{Pa}(\text{p}, 4n)^{\text{⑤}}$			$\text{EC} = 0.361$	$\text{EC} \leq 5\%$	$\gamma: \text{ThX射线}, 0.152(0.2\%),$ $0.187(0.3\%),$ $0.246(0.4\%)$
229	137	31.20	$^{232}\text{Th}(\alpha, 7n)$	58分	$(3/2^+)$	$\text{EC} = 1.32$	$\text{EC} \simeq 80\%$	^{224}Th 的子体辐射等 $\gamma: \text{PaX射线}$
			$^{231}\text{Pa}(\text{p}, 3n)^{\text{⑤}}$			$\alpha = 6.473$	$\alpha \simeq 20\%$	$\alpha: 6.362(64\text{R}),$ $6.334(20\text{R}),$ $6.229(11\text{R}),$ ^{225}Th 的子体辐射等
230	138	31.60	^{230}Pa 的子体	20.8天	0^+	$\alpha = 5.991$	α	$\alpha: 5.887(67.5\%),$ $5.816(31.9\%)$ $\gamma: \text{ThLX射线}, 0.0721$ (0.54%)

续

质量数	中子数	$\Delta^{\text{②}}$,兆 电子伏	产生方式	半衰期	基态 $I\pi$	$Q^{\text{③}}$,兆 电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度④
231	139	33.8	$^{230}\text{Th}(\alpha, 3n)$	4.3天	$(5/2^-)$	$EC=0.36$	$EC>99\%$	0.1543(0.21%), 0.1585 (0.13%) 0.2304(0.18%) e^- : 0.054, 0.068 ^{226}Th 的子体辐射等
								γ : PaX射线, 0.0256(12%), 0.0842(7%), 0.220(1%)
								$\alpha=5.55$
								$\alpha=0.0055\%$
232	140	34.60	$^{231}\text{Pa}(d, 2n)$	72年	0^+	$\alpha=5.414$	α	α : 5.46
			$^{232}\text{Th}(\alpha, 5n)$					α : 5.320(68%), 5.263 (31.7%)
			^{232}Pa 的子体					γ : ThLX射线, 0.0575 (0.21%), 0.1291(0.082%), 0.270(0.0038%), 0.3275 (0.0034%)
			$^{232}\text{Th}(\alpha, 4n)$					e^- : 0.040, 0.054 ^{226}Th 的子体辐射等

续

质量数	中子数	$\Delta^{\text{②}}$:兆 电子伏	产生方式	半衰期	基态 $I\pi$	$Q^{\text{③}}$:兆 电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度 $^{\text{④}}$
233	141	36.94	$^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Th}$	1.62×10^5 年	$5/2^+$	$\alpha=4.909$	α	$\alpha^{\text{⑤}}$: 4.824(84.4%), 4.783(13.23%), 4.729(1.61%)
			$(\beta^-)^{233}\text{Pa}(\beta^-)$	(1.6210 $\pm$ 0.0032) $\times$ 10 5 年 $^{\text{⑥}}$				γ : Th X射线, 0.0290 (60R), 0.042(310R), 0.0546(68R), 0.097 (100R), 等等
				(1.540 $\pm$ 0.001) $\times$ 10 5 年 $^{\text{⑦}}$				e^- : 0.023, 0.038, ^{233}Th 的子体辐射等
				(1.553 $\pm$ 0.010) $\times$ 10 5 年 $^{\text{⑧}}$				
				(1.583 $\pm$ 0.007) $\times$ 10 5 年 $^{\text{⑨}}$				
234	142	38.16	^{238}Pu 的子体	2.48×10^5 年	0^+	$\alpha=4.856$	α	α : 4.773(73%), 4.723 (27.5%), 4.603(0.3%)

续

质量数	中子数	$\Delta^{\text{②}}$,兆 电子伏	产生方式	半衰期	基态 $I\pi$	$Q^{\text{③}}$,兆 电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度 $^{\text{④}}$
^{234}Pa 的子体								
235	143	40.93	自然界中存在	7.1 $\times 10^8$ 年 (7.038 $\pm$ 0.005) $\times$ 10 8 年 $^{\text{⑩}}$	7/2 $^-$	$\alpha=4.681$	α	γ : Th L X 射线, 0.0531 (100R), 0.121(34R), 0.456, 0.508, 0.585 (1.2 $\times 10^{-5}\%$)
								^{230}Th 的子体辐射等 α : 4.597(4.6%), 4.556 (3.7%), 4.502(1.2%), 4.415(4%), 4.396(57%), 4.366(18%), 4.323(3%), 4.216(5.7%), 等
								γ : Th X 射线, 0.110(2.5%), 0.143(11%), 0.163(5%), 0.185(54%), 0.204(5%)
								^{231}Th 的子体辐射等 e^- : <0.00008 α : 4.493(74%), 4.443 (26%), 4.331(0.26%)
235m	143	40.93	^{239}Pu 的子体	26分 $^{\text{⑨}}$	1/2 $^+$		IT	
236	144	42.46	$^{235}\text{U}(n, \gamma)$	2.40 $\times 10^7$ 年	0 $^+$	$\alpha=4.572$	α	

续

质量数	中子数	$\Delta^{\text{②}}$,兆 电子伏	产生方式	半衰期	基态 $I\pi$	$Q^{\text{③}}$,兆 电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度 $^{\text{④}}$
				(2.342 $\pm$ 0.002) $\times$ 10 ⁷ 年 $^{\text{⑤}}$				γ : [Th L X射线] e^- : 0.032, 0.045
237	145	45.41	$^{238}\text{U}(n, 2n)$ $^{238}\text{U}(n, \gamma)$	6.75天	1/2 ⁺	$\beta^- = 0.517$ $\alpha = 4.228$	β^-	β^- : 0.248最大 γ : 0.02635(2.4%), 0.0594(36%), 0.1646 (2.0%), 0.208(23%), 0.2675(0.76%), 0.3324 (1.3%), 以及其它 e^- : 0.008, 0.011, 0.038, 0.089, 0.186
			^{241}Pu 的子体					
238	146	47.33	自然界中存 在	4.49 $\times 10^9$ 年	0 ⁺	$\alpha = 4.267$	α	α : 4.195(77%), ≈ 4.145 (23%), γ : [Th L X射线] e^- : 0.030, 0.043 $^{234}\text{Th}, ^{234\text{m}}\text{Pa}$ 的子体辐射

续

质量数	中子数	$\Delta^{\textcircled{2}}$, 兆电子伏	产生方式	半衰期	基态 I^{π}	$Q^{\textcircled{3}}$, 兆电子伏	衰变类型	主要辐射: 近似的能量 (兆电子伏) 强度 $^{\textcircled{4}}$
239	147	50.60	$^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)$	23.54分	$(5/2^+)$	$\beta^- = 1.28$	β^-	$\beta^-: 1.29(20\%), 1.21(80\%)$ $\gamma: \text{Np L X射线}, 0.0435$ ($\approx 1.2\%$), $0.0747(62\%)$, 还有其它等 $^{\textcircled{5}}$ $e^-: 0.011, 0.023, 0.052$, 0.069 ^{230}Np 的子体辐射 $\beta^-: 0.36$ 最大 $\gamma: \text{Np L X射线}, 0.0441$ (1.69%)
240	148	52.74	$^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)$ $^{239}\text{U}(\text{n}, \gamma)$	14.1小时	0^+	$\beta^- = 0.52$ $\alpha = (4)$	β^-	$e^-: 0.022, 0.038$ $^{240\text{m}}\text{Np}$ 的子体辐射

① 表中的数据取自于《同位素表》(Lederer等人, 1967)和(或)《核数据表》(Wapstra和 Gove, 1966; Ellis, 1970; Schmorak, 1970), 除另行列出专门资料以外, 一般系较新的工作结果。② $\Delta = (\text{质量}) - (\text{质量数}) = M - A$ 。1 兆电子伏 $= 1.07356 \times 10^{-3}$ 原子质量单位。③ 无论 α 衰变、负电子(β^-)衰变, 或轨道电子俘获(EC), Q 均是母体基态与子体系统基态之间的总衰变能量。括号中的值系由 α 或 β 分类系统的理论考虑估算出来的。④ 用百分数表示的辐射强度系为总衰变的百分数。带 R 的数表示与同一类型的其它辐射相比的相对强度。⑤ Hahn 等人 (1969)。⑥ Ihle 等人 (1967)。⑦ Oetting (1968)。⑧ Keith (1968)。⑨ Durham (1969)。⑩ Baranov 等人 (1967)。⑪ Jaffey 等人 (1971a)。⑫ 半衰期的测定受到样品外界条件的影响。Mazaki 和 Shimizu (1966); Neve de Mevergnies (1970)。⑬ Jaffey 等人 (1971b)。⑭ Mackenzie 和 Connor (1968)。

线，偶然也发射出中子进行衰变。一个铀核在裂变时放出的总能量约为200兆电子伏。

下面较详细地阐述上述铀同位素裂变的有关情况。Hyde(1964)、Fraser和Milton(1966), Gindler和Huizenga(1968)所写的评论文章都对裂变过程作了较完整的阐述。

(1) 裂变几率

由核的总半衰期与该核自发裂变的半衰期之比可确定该核自发裂变的几率。铀同位素的自发裂变半衰期列于表4。将这些半衰期与表3所列的总半衰期予以比较表明，自发裂变不是铀同位素的一种很可几的衰变方式。

表4 铀同位素的自发裂变半衰期^①

质量数	自发裂变半衰期, T_{sf}	参 考 文 献
232	$(8 \pm 6) \times 10^{13}$ 年	
233	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{17}$ 年	Aleksandrov等人(1966)
234	$(2 \pm 1) \times 10^{16}$ 年	
235	$(3.5 \pm 0.9) \times 10^{17}$ 年	Aleksandrov等人(1966)
235	$(1.9 \pm 1.0) \times 10^{17}$ 年	Segre(1952)
236	2×10^{16} 年	
238	$(9.86 \pm 0.15) \times 10^{15}$ 年	
238	$(7.191 \pm 0.036) \times 10^{15}$ 年	Ishimori等人(1967)
238	$(9.50 \pm 0.21) \times 10^{15}$ 年	Leme等人(1971)

① 未列参考文献的半衰期数据取自《核数据表》(Ellis, 1970; Schmorak, 1970)。从该表可查到原始文献。

诱发裂变的几率与它的裂变截面相关。由于中子诱发裂变截面，特别是²³³U、²³⁵U和²³⁸U的裂变和吸收截面在反应堆工艺中的重要性，因此中子诱发裂变截面成了广泛研究的课题。各种铀同位素与热中子的(n, γ)反应的截面，以及不

同能量的中子的裂变截面列于表 5。

表5 中子诱发铀同位素的裂变截面及活化截面
(以靶为单位)①

质量数	热 中 子		中 子 的 能 量		
	σ_v	σ_f	1 兆电子伏 σ_f	3 兆电子伏 σ_f	14兆电子伏 σ_F
230		25 ± 10			
231		400 ± 300			
232	78 ± 4	77 ± 10			
233	49 ± 6	524.5 ± 1.9	1.95	1.93	2.12
233	$47.0 \pm 0.9^{\text{②}}$	$530.6 \pm 1.9^{\text{②}}$			
233	$44.6 \pm 0.9^{\text{③}}$	$537.9 \pm 1.9^{\text{③}}$			
234	95 ± 7	—	1.12	1.52	
235	101 ± 2	577.1 ± 0.9	1.25	1.30	2.20
235	$98.3 \pm 1.1^{\text{②}}$	$580.2 \pm 1.8^{\text{②}}$			
235	$97.3 \pm 1.1^{\text{③}}$	$585.7 \pm 1.8^{\text{③}}$			
236	6 ± 1	—	0.36	0.93	
238	2.73 ± 0.04	—	0.017	0.54	1.13
239	$22 \pm 5^{\text{④}}$	$14 \pm 3^{\text{④}}$			

① 除非另外指明，数据都取自 Hughes 和 Schwartz (1958)与 Stehn 等人 (1965)编纂的《中子截面》报告中。②Hanna 等人(1969)。③de Volpi (1971)。④反应堆中子。

(2) 裂变放出的能量

裂变放出的能量等于下列能量的总和：(1)裂变碎片在发射中子后的总动能 E_K ，(2)碎片所发射的中子的能量 E_{np} ，(3)碎片去激发时所发射的光子的能量 $E_{\gamma p}$ ，和裂变产物放射性衰变时发射的(4) β 粒子的能量 E_β ，(5)光子的能量 $E_{\gamma d}$ ，(6)反中微子的能量 $E_{\bar{\nu}}$ ，(7)缓发中子的能量 E_{nd} 。按很多次裂变统计，每次裂变放出的平均总能量 Q_f 是上述各种能量之和：