

铀的离子交换反应

IV. 盐酸介质中铀(VI)在强碱性阴离子交换树脂上的化学状态

陶祖贻 赵爱民 佟文功 周炎如 侯文乐

(兰州大学现代物理系)

(甘肃省测试中心)

用当量计算、分配比的测定以及红外光谱等三种实验方法,证明从盐酸介质中吸附到强碱性阴离子交换树脂上的铀酰,主要是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 存在。

关键词 铀酰, 阴离子交换树脂, 当量计算法, 红外光谱, 分配比, 盐酸。

恒花秀武^[1]曾经指出,用阴离子交换树脂富集铀同位素,比用阳离子交换树脂更为优越。关于在盐酸介质中用阴离子交换树脂的氧化还原色层法富集铀同位素的研究结果,已有不少报道^[2,3]。但是,对于考虑同位素效应和计算分离因数必不可少的在该介质中铀(VI)在树脂上的化学状态的问题,却众说纷纭。

Marcus等^[4]引用Ryan^[5]的实验结果,即以氯离子为配体的铀酰的络合阴离子被吸附到阴离子交换树脂上时,在负载曲线上相应于每当量树脂的负载为0.5摩铀酰附近有一拐点,认为该络合阴离子带两个负电荷。但是,拐点的精确位置难以确定。Sarpal等^[6]认为,在10—12M HCl溶液中,吸附到阴离子交换树脂Dowex 1×4上的铀(VI)的化学状态就是 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$,并以此作为其研究工作的出发点。不过,他们作出这一结论的依据也是Ryan^[5]的研究工作。奇怪的是Ryan^[5]本人却并未作出这一肯定结论,而他认为从盐酸中吸附到阴离子交换树脂上的铀(VI)可能是以氢键联结的多聚体 $[\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{UO}_2\text{Cl}_4)_2]^{2-}$ 存在,只是在以乙醇为溶剂时,才是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 存在。后来,Heitner-Wirguin和Gantz^[7]研究了从盐酸和中性氯化物的水溶液中吸附了铀(VI)的阴离子交换树脂的吸收光谱,发现从这两种溶液中所得树脂的光谱没有差别,因此认为未必有这种氢键联结的多聚体存在。他们还根据从3—12M HCl或LiCl溶液中所含铀(VI)的阴离子交换树脂的可见光谱系由 $\Delta\nu$ 恒定的两系列吸收峰所组成这一事实,认为树脂上有 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ 和 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 两种化学状态存在。而且在3—12M这样宽的浓度范围内,这两种化学状态的含量之比几乎不变。根据从2M HCl或LiCl溶液中得到的含铀(VI)树脂的可见吸收光谱,认为这时树脂上主要是 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$,而 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 的量很少。总之,关于在盐酸介质中,铀(VI)在强碱性阴离子交换树脂上的化学状态的问题,至今还是莫衷一是。

1982年6月21日收到。

鉴于此, 本文通过当量计算^[10]、铀(VI)在树脂相和水相之间分配比的测定^[9]以及红外光谱^[10]等方法, 对这一问题作了进一步的深入研究。

一、当量计算^[8,11]

在本文中, 当量计算法所依据的是以下关系式

$$Q = (X - 2)\bar{m}_{\text{UO}_2} + \bar{m}_{\text{RCl}} \quad (1)$$

$$\bar{m}_{\Sigma\text{Cl}} = X\bar{m}_{\text{UO}_2} + \bar{m}_{\text{RCl}} + \bar{m}_{\text{HCl}} \quad (2)$$

式中 Q 是阴离子交换树脂的交换容量, $\bar{m}_{\text{UO}_2}$ 是每克树脂上铀酰的毫摩数, $\bar{m}_{\text{RCl}}$ 是每克树脂上不与铀酰结合而占据交换位置的自由氯的毫摩数, $\bar{m}_{\Sigma\text{Cl}}$ 是每克树脂上氯的总毫摩数, $\bar{m}_{\text{HCl}}$ 是每克树脂非交换吸入的 HCl 的量^[12]。(1)和(2)式是在以下假设下得到的: 阴离子交换树脂上只有 $(\text{UO}_2\text{Cl}_X)^{2-X}$ ($X=3$ 或 4) 和 Cl^- 占交换位置, 而不存在铀酰络合阴离子的多聚体, 铀酰化合物的非交换吸入可以忽略。为了进行当量计算, 我们分别作了静态实验和动态实验。

1. 静态实验 配制 UO_2Cl_2 浓度为 $0.056M$ 而 HCl 浓度分别为 1.0 、 2.1 、 4.1 、 6.8 、 $10M$ 的各混合溶液 100ml , 分别向各混合溶液中加入 25°C 下在饱和 NaCl 水溶液上长期贮存并达恒重的 3.50gCl^- 式 201×7 树脂, 在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 下不断振荡至达到平衡, 分出树脂。用离心法除去树脂表面粘附的溶液, 然后用硝酸钠水溶液洗脱树脂。分别测定洗脱液中氯的总量、非交换吸入的 HCl 的量以及铀酰的量。从所测总的氯含量中, 扣除非交换吸入的 HCl 的量, 得到以自由氯离子和以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_X)^{2-X}$ ($X=3$ 或 4) 状态存在的氯的含量之和, 即 $X\bar{m}_{\text{UO}_2} + \bar{m}_{\text{RCl}}$ 。从实验所测之 $\bar{m}_{\text{UO}_2}$ 可得 $X\bar{m}_{\text{UO}_2}$, 从而求出 $\bar{m}_{\text{RCl}}$ 。令 $[(X-2)\bar{m}_{\text{UO}_2} + \bar{m}_{\text{RCl}}]/Q = \eta$ 。如果树脂上确为 $(\text{UO}_2\text{Cl}_X)^{2-X}$ 和 Cl^- 占据交换位置, 则 η 应等于 1。静态法所得实验结果列于表 1。

表 1 静态法的实验条件和结果

C_{HCl}^0, M	1.0	2.1	4.1	6.8	10
$C_{\text{UO}_2}^0, M$	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
$\bar{m}_{\text{UO}_2}, mM$	0.184	0.790	2.34	3.67	4.10
$\bar{m}_{\Sigma\text{Cl}}, \text{meq}$	11.2	14.4	20.4	26.1	30.3
$\bar{m}_{\text{HCl}}, \text{meq}$	1.31	3.28	5.82	8.12	11.7
$\bar{m}_{\Sigma\text{Cl}} - \bar{m}_{\text{HCl}}$	9.9	11.1	14.6	18.0	18.6
η	1.02	1.02	1.05	1.13	1.11

表中 C_{HCl}^0 ——发生交换反应前溶液的 HCl 浓度;

$C_{\text{UO}_2}^0$ ——发生交换反应前溶液的 UO_2^{2+} 浓度;

$\bar{m}_{\text{UO}_2}$ ——达到交换反应平衡后树脂上 U(VI) 的毫摩数;

$\bar{m}_{\Sigma\text{Cl}}$ ——达到交换反应平衡后树脂上总 Cl 的毫摩数;

$\bar{m}_{\text{HCl}}$ ——达到交换反应平衡后树脂上非交换吸入的 HCl 的毫摩数。

由表 1 数据可见, 在酸浓度较低时, η 很接近于 1。这表明树脂上的铀(VI)几乎全部以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_x)^{2-x}$ 的状态存在。在酸浓度较高时, η 略大于 1。从随着酸浓度的增加, η 与 1 偏离增大这一结果看, 可能是由于少部分铀(VI)以多聚体存在, 也可能是由于用离心的方法未能将树脂表面粘附的溶液完全除尽。

由上所述, 用静态实验的方法虽然不能确定树脂上的铀(VI)究竟是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ 还是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 存在, 但可以估计多聚体的存在与否及其含量的多少。

2. 动态实验 将一定量的 Cl^- 式强碱性阴离子交换树脂 201×7 装在柱内, 不断流过含 UO_2Cl_2 的高浓度盐酸溶液, 直至流入液和流出液的组成相同为止。用与静态法实验中相同的步骤处理树脂和分析测定。如果认为在这种条件下, 树脂上的全部交换位置被 $(\text{UO}_2\text{Cl}_x)^{2-x}$ 所占据, 即 $\bar{m}_{\text{RCl}}=0$, 则由式(1)可见, 将所用树脂的 Q 除以 $\bar{m}_{\text{UO}_2}$, 得 $X-2=Z$, Z 是络合阴离子的电荷数。同样, 由式(2)可见, 将 $(\bar{m}_{\text{RCl}}-\bar{m}_{\text{HCl}})$ 除以 $\bar{m}_{\text{UO}_2}$ 得 X , 此值为每个铀酰的配体氯离子的数目。实验条件及结果列于表 2。

表 2 动态法的实验条件和结果

流入液的 HCl 浓度, M	10	10	10	7.5	6.0
流入液的 UO_2Cl_2 浓度, M	0.026	0.040	0.056	0.064	0.082
$\bar{m}_{\text{UO}_2}$, mM	2.88	3.23	3.28	3.04	2.74
Q , meq	5.70	5.96	6.04	5.96	5.96
$Z=Q/\bar{m}_{\text{UO}_2}$	2.0	1.8	1.8	2.0	2.2
$\bar{m}_{\text{RCl}}$, meq	21.3	20.8	19.6	18.6	17.0
$\bar{m}_{\text{HCl}}$, meq	8.58	7.68	6.43	6.04	5.12
$\bar{m}_{\text{RCl}}-\bar{m}_{\text{HCl}}$	12.7	13.1	13.2	12.6	11.8
$X=\frac{\bar{m}_{\text{RCl}}-\bar{m}_{\text{HCl}}}{\bar{m}_{\text{UO}_2}}$	4.4	4.1	4.0	4.1	4.3

由表 2 可见, Z 等于 2 或在 2 附近; X 等于 4 或略大于 4。因此, 可以认为, 在高浓度盐酸中, 树脂上铀酰主要是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 存在。如果以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ 存在, 则 Z 应等于 1, X 等于 3; 如果以 $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{UO}_2\text{Cl}_4)_2]^{3-}$ 存在, Z 等于 1.5。而所以会偏离 4 或 2, 除了由于实验误差这一原因外, 可能还由于树脂上的少部分交换位置未被 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 所占, 即 $\bar{m}_{\text{RCl}} \neq 0$, 以及由于存在少量多聚体所致。当然, 完全忽略铀酰的化合物的非交换吸入也会造成一定的偏差。

必须指出, 如果树脂上的 $\bar{m}_{\text{RCl}}$ 不等于零, 且 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ 和 Cl^- 以等比例存在, 则所得之 X 和 Z 也是 4 和 2。然而, 在不同的实验条件下, 使 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ 和 Cl^- 均保持等比例存在, 则显然是不可能的。

二、分配比的测定^[9]

假定水溶液中没有多聚体, 铀(VI)除以 UO_2^{2+} 外只是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_i)^{-(i-2)}$ 存在, i 是 1, 2, 3, 4^[13]。在水溶液中的各级络合物生成反应平衡常数 K_i 可表示如下:

$$K_i = \frac{[\text{UO}_2\text{Cl}_i]}{[\text{UO}_2][\text{Cl}]^i} \cdot \frac{\gamma_{\text{UO}_2\text{Cl}_i}}{\gamma_{\text{UO}_2}\gamma_{\text{Cl}}^i} \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (3)$$

又假定在树脂相中铀(VI)只以一种络合阴离子状态 $(\text{UO}_2\text{Cl}_X)^{2-X}$ ($X=3$ 或 4)存在,则在树脂相中生成反应平衡常数

$$K = \frac{[\text{UO}_2\text{Cl}_X]}{[\text{UO}_2][\text{Cl}]^X} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{\text{UO}_2\text{Cl}_X}}{\bar{\gamma}_{\text{UO}_2}\bar{\gamma}_{\text{Cl}}^X} \quad (4)$$

仿照文献[9],可以推导出:

$$D = \frac{K[\text{Cl}]^2\gamma_{\text{UO}_2}\gamma_{\text{Cl}}^2\bar{\gamma}_{\text{Cl}}^{X-2}}{\bar{\gamma}_{\text{UO}_2\text{Cl}_X} \left(1 + \gamma_{\text{UO}_2} \sum_{i=1}^4 K_i [\text{Cl}]^i \gamma_{\text{Cl}}^i / \gamma_{\text{UO}_2\text{Cl}_i} \right)} \cdot [\text{Cl}]^{X-2} \quad (5)$$

当盐酸浓度比铀酰浓度大很多倍时,则在仅仅改变铀酰浓度而盐酸浓度保持不变的情况下,可以认为 $[\text{Cl}]$ 保持不变,活度系数也保持不变。从而在这种条件下所得之 $D/[\text{Cl}]^{X-2}$ 值应保持不变。即当 $X=3$ 时, $D/[\text{Cl}]$ 值不变;当 $X=4$ 时, $D/[\text{Cl}]^2$ 值不变。如果实验结果表明是前者不变,则铀(VI)在树脂上的化学状态应为 $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$;是后者不变,则应为 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$;若两者均不能保持不变,则表明导出式(5)时所作之假定不能成立。

实验结果表明,只有按照占据树脂交换位置的是 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$,即按 X 等于4来计算,在盐酸浓度为2.1、4.1、6.8和10M的溶液中所得之 $D/[\text{Cl}]^2$ 才能在实验误差范围内保持不变。实验结果示于图1。 D 用每克干树脂中铀酰的毫摩数 $[\bar{\text{U}}]$ 和每毫升水溶液中铀酰的毫摩数 $[\text{U}]$ 之比表示。由图1可见,随着 $[\bar{\text{U}}]$ 的增加, $\lg D$ 值不断下降。由图2可见,以 $\lg D/[\text{Cl}]^2$ 对 $[\bar{\text{U}}]$ 作图,得一平行于横轴的直线。由此进一步证明,在201×7强碱性阴离子交换树脂上,铀(VI)主要是以 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 存在。实验均是在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行的。实验中所用 Cl^- 式树脂均为3.50g,溶液体积均为100ml。

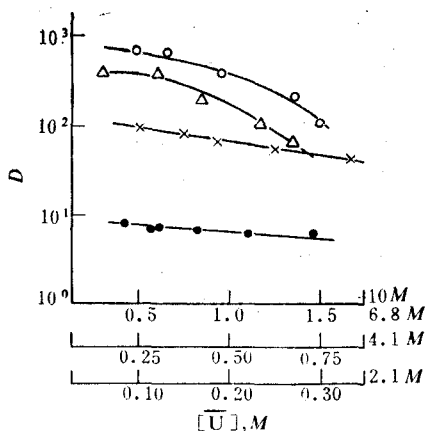


图1 $D-[\bar{\text{U}}]$ 图

○—10M; △—6.8M; ×—4.1M; ●—2.1M。

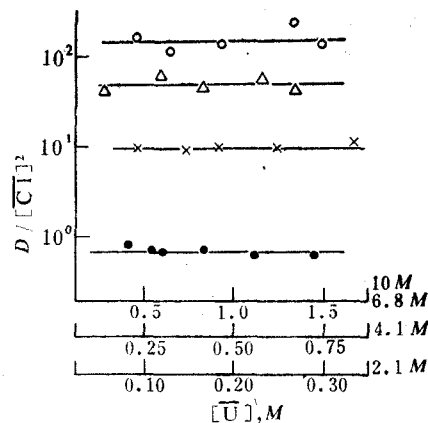


图2 $D/[\text{Cl}]^2-[\bar{\text{U}}]$ 图

○—10M; △—6.8M; ×—4.1M; ●—2.1M。

三、红外光谱^[10]

铀(VI)与两个氧相结合生成线性铀酰离子($\text{O}-\text{U}-\text{O}$)²⁺($\text{D}_{\infty\text{h}}$),它具有三种特征频率:对称伸缩频率 $\nu_1(\sum_g^+)$ 在 $780-900\text{cm}^{-1}$ 之间;非对称伸缩频率 $\nu_3(\sum_g^-)$ 在 $800-1000\text{cm}^{-1}$ 之间;弯曲振动频率 $\nu_2(\Pi_u)$ 在 200cm^{-1} 附近^[4]。 ν_1 和 ν_3 之所以在很广的范围内变动,是由于在与 $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 轴相垂直的赤道平面上或其附近有配体与铀形成配位键。我们曾测量过从浓度很低的 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 水溶液中吸附有 UO_2^{2+} 的国产001×7阳离子交换树脂的红外光谱,并将 945.3 或 949.2cm^{-1} 归属于 UO_2^{2+} 的 ν_3 ,将 902.9cm^{-1} 归属于 $(\text{UO}_2\text{Cl})^+$ 的 $\nu_3^{[1]}$ 。关于在阴离子交换树脂上以氯离子为配体的铀酰的络合阴离子的红外光谱尚未见到详细报道。

从 UO_2Cl_2 浓度均为 0.056M ,而 HCl 浓度分别为 $1.0, 2.1, 4.1, 6.8, 9, 10, 11\text{M}$ 的各溶液中制备吸附有铀(VI)的络合阴离子的阴离子交换树脂,用DIGILAB FTS-15C型傅里叶变换红外光谱仪测量其红外光谱,测量范围为 $4000\text{cm}^{-1}-400\text{cm}^{-1}$ 。树脂的处理方法同前文^[11]。由于树脂本身在 $700-900\text{cm}^{-1}$ 区间有复杂的吸收光谱,且 ν_1 虽可因配位作用而成为红外活性的,但一般都很弱,所以本文只讨论 ν_3 。结果表明,从 $1.0, 2.1, 4.1, 6.8\text{M}$ HCl 溶液中制得的吸附有铀酰络合离子的树脂上的铀酰的 ν_3 ,均为 918.1cm^{-1} ,且酸度增加,吸收也随着增强。在 $9, 10, 11\text{M}$ 更高浓度的溶液中, ν_3 则移至 914.3cm^{-1} 。但这位移很小,比吸收峰的半宽度小得多。我们认为,这可能是由于树脂样品是在不同浓度酸中制备的缘故,而不能归因于络合物的不同^[15]。因此,从所测之 ν_3 可以肯定,从 $1-11\text{M}$ 的不同浓度 HCl 溶液中吸附到强碱性阴离子交换树脂上的是同一种络合阴离子。

Вдовенко^[16]等测量了比例不等的 $\text{R}_4\text{N}[\text{UO}_2\text{Cl}_3] + \text{R}_4\text{NCl}$ ($\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$)混合溶液的红外光谱,将 912cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 。Ken Ohwada^[17]测量了 $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ 和 $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ 的红外光谱,测得非对称伸缩频率 ν_3 分别为 903cm^{-1} 和 915cm^{-1} 。根据这些文献的数据以及本文的光谱数据,可以认为在强碱性阴离子交换树脂上铀(VI)的络合阴离子是 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}(\text{D}_{4\text{h}})$ 。

由以上三种不同方法的结果可以肯定,从不同浓度 HCl 溶液中吸附到强碱性阴离子交换树脂上的铀酰的络合阴离子,主要是 $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ 。因此,在用强碱性阴离子交换树脂和以盐酸为介质富集铀同位素时,可以根据树脂上的这种化学状态来讨论同位素效应和计算分离因数。

参 考 文 献

- [1] 垣花秀武, 藤井请彦, 原子力工業, 23, 31 (1977).
- [2] Б. Н. Ласкорин и др., Успехи Химии, 44, 761 (1975).
- [3] Maomi Seko, Tetsuya Miyake et al., Nucl. Technol., 50, 178 (1980).
- [4] Y. Marcus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, London, 1969, p.366.
- [5] J. R. Ryan, Inorg. Chem., 2, 348 (1963).
- [6] S. K. Sarpal, A. R. Gupta, Indian J. Chem., 15A, 4 (1977).
- [7] C. Heitner-Wirguin, M. Gantz, Isr. J. Chem., 12, 723 (1974).
- [8] Y. Marcus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-

- Interscience, London, 1969, p. 323.
- [9] Hirokiko Waki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 829 (1961).
- [10] C. Heitner-Wirguin, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, New York, Vol. 7, 1977, pp. 116—152.
- [11] 陶祖貽等, 核化学与放射化学, **5** (1), 18 (1983).
- [12] 赵爱民等, 科学通报, **29**(4), 214(1984).
- [13] В. К. Марков и др., *Уран, Методы его Определения*, Атомиздат., Москва, 1964, стр. 14.
- [14] S. P. McGlynn et al., *J. Chem. Phys.*, **35**, 105 (1961).
- [15] Ю. Я. Харинтонов и др., *ЖФХ*, **44**, 577 (1970).
- [16] В. М. Вдовенко и др., *Радиохимия*, **8**, 651 (1966).
- [17] Ken Ohwada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1601 (1977).

ION EXCHANGE OF URANIUM

IV. URANYL SPECIES SORBED ON ANION EXCHANGER FROM HYDROCHLORIC ACID

TAO ZUYI ZHAO AIMIN TONG WENGONG

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ZHOU YANRU HOU WENLE

(Testing Centre of Gansu)

ABSTRACT

In this paper, uranyl species sorbed on anion exchanger from HCl solution are thoroughly studied by equivalent accounting, determination of distribution ratio and IR spectra. The equivalent accounting method is applied under flow conditions for the anion exchange resin loaded solely with anion chloride species of uranyl by means of column chromatography, and also under batch conditions for resin loaded with anion chloride species of uranyl as well as chloride ion. It is experimentally found that the charge of the species is approximately equal to 2 and the ligand number of UO_2^{2+} is approximately equal to 4.

The results of the determination of the sorption equilibria of uranyl show that the dependence of distribution ratio of uranyl on the concentrations of uranyl in anion resin supports the assumption that uranyl species sorbed on anion resin is $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$. The IR spectra are recorded with DIGILAB FTS-15C infrared spectrometer in the region from 4000 cm^{-1} down to 400 cm^{-1} . The asymmetric stretch, ν_3 of the uranyl group is infrared active. The band at 914.3 or 918.1 cm^{-1} is assigned to the anion $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ sorbed on anion exchange resin from solutions of various concentrations of HCl.

In conclusion, the predominant species sorbed on anion exchange resin is $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ from solutions of various concentrations of HCl.

Key words Uranyl, Anion exchange resin, Hydrochloric acid, Equivalent accounting method, Distribution ratio, IR spectra.