

红外光谱法测定U(IV)、U(VI)-磷酸 三烃酯络合物的同位素位移 及平衡常数的计算

顾振芳 周志宏 黄延年 姜延林

(原子能研究所, 北京)

本文用红外光谱技术测定了 UCl_4 、 UO_2Cl_2 与三种磷酸三烃酯(TMP、TEP、TBP)固体络合物的同位素位移。据此, 计算了U(IV)-U(VI)电子交换反应的平衡常数。并讨论了配位体对同位素位移效应的影响。

关键词 TMP、TEP、TBP, 同位素位移, U(IV)-U(VI)电子交换反应, 简化配分函数比, 红外光谱, 平衡常数。

引言

垣花秀武^[1-2]等用实验方法测定了TBP体系的单级分离系数, 并由此计算出U(IV)-U(VI)电子交换反应的平衡常数。

理论上可根据红外光谱法提供的同位素位移数据来计算电子交换反应的平衡常数, 但用红外光谱技术精确地测准同位素位移数据, 有许多实际困难。迄今为止只有少数几篇根据同位素位移数据来计算平衡常数的报道^[3-5]。这种理论与实验结合的方法可有效地估计某些复杂体系的同位素效应, 这比纯实验方法要方便得多。

本文首先测定了三种磷酸三烃酯铀酰络合物的反对称伸缩振动频率的同位素位移值, 再借助红外数据站多次累加、平滑消除噪声的影响, 测定出铀(IV)络合物的同位素位移值。这比文献^[6]根据铀酰基的理论公式估算U(IV)的伸缩振动频率的同位素位移值要合理些。

由于配位体烃基链长短的不同, 初步探讨了结构对同位素效应的影响。这对进一步揭示化学交换法的实质是颇为有意义的尝试。

实验部分

1. 试剂和仪器

TMP(磷酸三甲酯)、TEP(磷酸三乙酯)化学纯; TBP(磷酸三丁酯)分析纯, 均经真空减压蒸馏纯化。

1984年6月16日收到。

U_3O_8 质谱分析, 贫化铀 $^{238}\text{U}/\text{总 U}=0.996$; 浓缩铀: $^{235}\text{U}/\text{总 U}=0.900$ 。

PE-580B 型红外光谱仪进行同位素效应的测定; CDS-3500型红外数据站进行吸收峰振动频率的累加、平滑; IFS-113V 型付里叶变换红外光谱仪对同位素位移值作进一步校核。

2. 铀酰及铀(IV)络合物的制备

(1) UO_2Cl_2 溶液的制备 将一定量的 U_3O_8 用浓 HNO_3 溶解, 蒸发至干。用浓 HCl 转型三次, 除尽 NO_3^- , 得到 UO_2Cl_2 的黄色固体。再用 1NHCl 溶解, 配成: $^{238}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 溶液 60.0mgU/ml ; $^{235}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 溶液 8.5mgU/ml 。

(2) $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TMP}$ 固体络合物的制备 取 $10\text{ml}^{238}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 溶液, 缓慢蒸发至干。按铀: $\text{TMP}=40\text{mg}:1\text{ml}$ 直接溶解 UO_2Cl_2 , 得到黄色的 $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TMP}$ 溶液。在 80°C 以下缓慢蒸发, 蒸发过程中逐步析出细的晶体颗粒。蒸干后再将晶体置于 P_2O_5 真空干燥器中干燥。用同样方法制备 $^{235}\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TMP}$ 固体络合物。

(3) $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$ 固体络合物的制备 制备方法与文献[7]类似, 其余步骤同(2)。

(4) $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TBP}$ 固体络合物的制备 取 $10\text{ml}^{238}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 溶液蒸发至干, 用 7NHCl 调制水相, 置于分液漏斗中。再加入 $5\text{ml} 100\%$ TBP 萃取 15min , 静置分层, 其余步骤同(2)。采用类似的方法制备 $^{235}\text{UCl}_4$ 及 $^{238}\text{UCl}_4$ 的相应固体络合物。

3. 红外光谱及同位素位移的测定

用氨气、茛对特征谱的波长精度进行校核, PE-580B 的波长精度为 $\pm 0.25\text{cm}^{-1}$ 。用 PE-580B 记录 $940\text{--}920\text{cm}^{-1}$ 间铀酰络合物 O--U--O 基团的反对称伸缩振动频率, 并将波长扩展 $10\text{--}20$ 倍, 反复精确地扫描 10 次, 以便测准同位素位移的大小。IFS-113V 作进一步校核。用 PE-580B 记录铀(IV)络合物的伸缩振动频率, 结合 CDS-3500型数据站微处理机系统进行多次累加、平滑处理, 波长精度可达 $\pm 0.1\text{cm}^{-1}$ 。

上述各种固体络合物均采用 CsI 压片法制备样品 ($\text{CsI}:\text{U}=300\text{mg}:500\mu\text{g}$)。

结果和讨论

1. 铀(IV)及铀酰离子反对称伸缩振动频率 ν_3 的同位素位移观测值与理论计算值的比较

结果示于图 1 和表 1 中。

以 $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$ 为例, 两种仪器对 $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$ 固体络合物获得的同位素位移值分别为 0.87 和 0.96cm^{-1} , 结果基本符合, 且与理论值 0.7cm^{-1} 较为接近。图 2 为 PE-580B 结合 CDS-3500 数据站多次累加测定 $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$ 的结果。

文献[8]业已证明铀酰离子呈线性三原子结构, 假定为谐振子时, 有三种振动形式: 对称伸缩振动, 反对称伸缩振动和弯曲振动。对于铀酰离子, 反对称伸缩振动频率 ν_3 的同位素位移理论值 $\Delta\nu$ 可按下式计算:

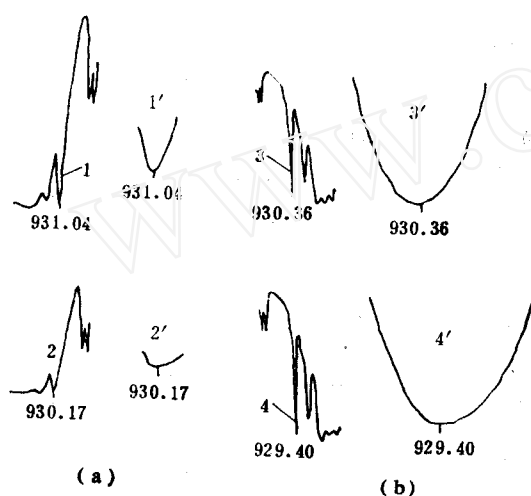
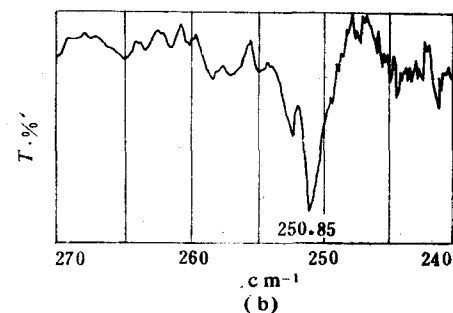
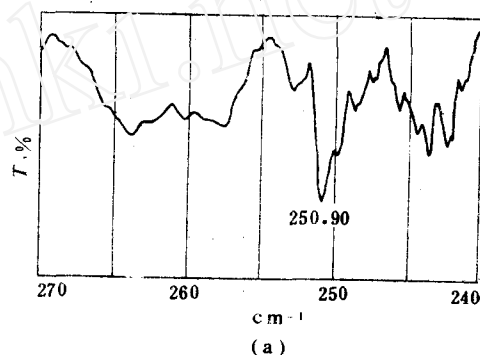
$$\Delta\nu = \nu_{235} - \nu_{238} = \nu_{238} \left[\sqrt{\frac{m_{238\text{U}}(m_{235\text{U}} + 2m_{16\text{O}})}{m_{235\text{U}}(m_{238\text{U}} + 2m_{16\text{O}})}} - 1 \right] \quad (1)$$

表1 UCl_4 、 UO_2Cl_2 与三种磷酸三羟酯络合物的同位素位移

络合物名称	$\nu'_{235\text{U}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{238\text{U}}, \text{cm}^{-1}$	实 验 值 $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	理论计算值 $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TMP}$	934.46 ± 0.23	933.56 ± 0.19	0.90 ± 0.30	0.71
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TMP}$	210.16*	210.00*	0.16*	
	250.84	250.66	0.18	
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$	931.04 ± 0.21	930.17 ± 0.14	0.87 ± 0.25	0.70
	930.36**	929.40**	0.96**	
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$	210.16*	210.00*	0.16*	
	250.90	250.85	0.05	
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TBP}$	935.21 ± 0.19	934.03 ± 0.14	1.18 ± 0.24	0.71
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$	210.16*	210.00*	0.16*	
	250.75	250.68	0.07	

* 引自文献[6] 铀酰基弯曲振动频率的数据。

** 据复旦大学 IFS-113V 型付里叶变换红外光谱仪, 400次累加测定的平均结果。

图1 PE-580B 和 IFS-113V 测得的 $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$ 光谱同位素位移(a) PE-580B (分辨率 0.4 cm^{-1}):1— $^{235}\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$; 1'——波长扩展5倍;2— $^{238}\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$; 2'——波长扩展5倍; $\Delta\nu = \nu_{235} - \nu_{238} = 931.04 - 930.17 = 0.87 \text{ cm}^{-1}$ 。(b) IFS-113V (分辨率 0.24 cm^{-1}):3— $^{235}\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$; 3'——波长扩展50倍;4— $^{238}\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$; 4'——波长扩展50倍; $\Delta\nu = \nu_{235} - \nu_{238} = 930.36 - 929.40 = 0.96 \text{ cm}^{-1}$ 。图2 PE-580B 型红外光谱仪结合 CDS-3500 型数据站多次累加测得的 $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$ 光谱同位素位移(a) $^{235}\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$; (b) $^{238}\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$ 。

式中 m 为氧、 ^{235}U 和 ^{238}U 的质量。公式主要考虑了核质量的差异对同位素位移的贡献, 这是因为占优势的影响因素是核质量, 而核电荷半径 (即核体积) 的变化对同位素位移的贡献常小于 10%。至于配位体的影响则完全忽略了, 除了仪器带来的测量误差外, 这也是测量

值略高于理论值的原因。

按公式(1)计算出的铀酰离子弯曲振动及反对称伸缩振动频率同位素位移的理论值,亦列于表1中以便比较。

2. 简化配分函数比与平衡常数的关系

若有关的“同位素交换对”的同位素位移值已知时,就有可能计算出平衡常数。Bigeleisen 和 Mayer^[9]曾给出了这种近似的计算方法。他们采用坐标分析法以及根据分子的红外光谱数据来估计不同分子同位素的振动频率的位移,并计算出双原子、三原子和八面体分子的简化配分函数比。典型的交换反应可以写成:

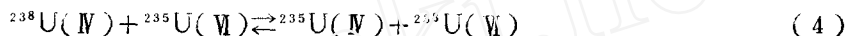


式中A和B是元素的不同同位素,而X和Y则代表配位体,因而该反应的平衡常数可用

$$K = \left(\frac{Q_{BX}}{Q_{AX}} \right) / \left(\frac{Q'_{BY}}{Q'_{AY}} \right) = f_X / f_Y \quad (3)$$

表示,式中Q是分子的配分函数,而f则是配分函数比。

在水溶液中,若铀(IV)以离子形式存在,则U(IV)-U(VI)间的电子交换反应的平衡可表示成:



对于铀酰络合物可以用文献[9]确定的简化配分函数比来计算:

$$(S/S')f = (S/S')(Q/Q')_{\text{经典}} / (Q/Q')_{\text{经典}} \quad (5)$$

式中,S、S'是对称数,Q_{经典}、Q'_{经典}分别为重同位素和轻同位素的经典振动配分函数。

文献[9]给出了除氢同位素外,对一切有较小同位素位移Δu的同位素均适用的振动简化配分函数比:

$$(S/S')f = 1 + \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i-1}} \right) \Delta u_i \quad (6)$$

式中 $u_i = hc\nu_i/kT$,C为光速常数, ν_i 为第i个谐振振动频率,h为普朗克常数,k为玻尔兹曼常数,T为绝对温度。

利用观测O—U—O键的反对称伸缩振动频率的同位素位移和U—Cl键的伸缩振动频率的同位素位移值来计算简化配分函数比。垣花秀武^[10]用O—U—O键的弯曲振动频率的计算值210.00cm⁻¹作为U—Cl键的振动频率,这一数值低于Sutton^[11]用拉曼光谱以及Day和Venanzi^[12]所报道的在270cm⁻¹附近的数值。我们最近实测的结果为250cm⁻¹附近。因此真实的简化配分函数比要比文献上计算的结果稍大一些。

3. 配位体的改变对铀酰基光谱同位素位移的影响

从所研究的络合物类型UO₂Cl₂·2A(A=TMP,TEP,TBP)看来,A的变化将引起铀酰基 ν_3 的一些变化,但并不呈规律性,TMP($\nu_3=933\text{cm}^{-1}$),TEP($\nu_3=930\text{cm}^{-1}$),TBP($\nu_3=934\text{cm}^{-1}$)。表明TEP的排斥力常数最小,而TBP最大。

实验测得的同位素位移值也是TBP最大,看来,这种微弱的差异可以归结为配位体的影响。然而,在有价态变化体系中的这种影响与价态变化本身的贡献相比较则是次要的。

在探索分离金属同位素有实用价值的化学交换体系中,为了获取显著的同位素效应,价

态的变化在获取一个大的同位素效应的可能性中是最为重要的因素。

表2 UCl_4 、 UO_2Cl_2 与三种磷酸三烃酯固体络合物的热力学振动简化配分函数比

络合物名称	$u_{235\text{U}}$	$u_{238\text{U}}$	Δu_1	Δu_2	G_1	G_2	简化配分函数比 $\frac{1+G_1\Delta u_1+2G_2\Delta u_2}{1+G_1\Delta u_1+2G_2\Delta u_2}$
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TMP}$	4.5865	4.5820	0.0045		0.2920		1.00145*
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TMP}$	1.0315*	1.0307*		0.0008*		0.0844*	
	1.2312	1.2303		0.0009		0.1000	1.00149
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TEP}$	4.5697	4.5654	0.0043		0.2915		1.00139*
	4.5663**	4.5616**	0.0047**		0.2913**		1.00150***
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TEP}$	1.0315*	1.0307*		0.0008*		0.0844*	1.00141**
	1.2314	1.2312		0.0002		0.0991	1.00129
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TBP}$	4.5901	4.5843	0.0058		0.2922		1.00180*
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$	1.0315*	1.0307*		0.0008*		0.0844*	
	1.2307	1.2304		0.0003		0.1000	1.00176

$$\Delta u_1 = u_{235\text{U}(\text{VI})} - u_{238\text{U}(\text{VI})}; \quad \Delta u_2 = u_{235\text{U}(\text{IV})} - u_{238\text{U}(\text{IV})}; \quad G = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_1} + \frac{1}{e^{u_1-1}} \quad T: 293.15 \text{ K}; C: 2.9979$$

$\times 10^{10} \text{ cm/s}_0$

* 按文献 [3] 用 O—U—O 弯曲振动 210.00 cm^{-1} 的位移计算。

** 根据 IFS-113V 型仪器上所测的计算结果。

结 语

用红外光谱技术测定了 UO_2Cl_2 、 UCl_4 的三种磷酸三烃酯 (TMP、TEP、TBP) 体系的同位素位移值。 UO_2Cl_2 络合物的同位素位移值为 $0.87\text{—}1.18 \text{ cm}^{-1}$ ，理论计算值为 0.70 cm^{-1} 。 UCl_4 络合物的同位素位移值为 $0.05\text{—}0.18 \text{ cm}^{-1}$ ，计算值为 0.16 cm^{-1} 。

根据红外光谱测定出的所有振动频率利用简化配分函数比计算出 $\text{U}(\text{IV})\text{—U}(\text{VI})$ 电子交换体系的平衡常数。证实了在此体系中，平衡常数可能达到 $1.0013\text{—}1.0018$ 的水平。

诚挚地感谢复旦大学红外光谱组为我们测定了部分络合物的同位素位移值。

参 考 文 献

- [1] Kakihana, H. et al., *At. Energy Soc. Japan*, **5**, 990 (1963).
- [2] Gonda, K. et al., *At. Energy Soc. Japan*, **9**, 376 (1967).
- [3] Gonda, K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2997 (1971).
- [4] Lee, D. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2332 (1959).
- [5] Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **15**, 562 (1947).
- [6] Kakihana, H. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 236 (1968).
- [7] Bullock, J. I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2257 (1967).
- [8] McGlynn, S. P. et al., *J. Chem. Phys.*, **35**, 105 (1961).
- [9] Bigeleisen, J. et al., *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- [10] Kakihana, H., *Nippon Kagaku Zasshi*, **89** (8), 734 (1968).
- [11] Sutton, J., *Nature*, **169**, 235 (1952).
- [12] Day, J. P. et al., *J. Chem. Soc. (A)*, No. 7—12, 1363 (1966).

CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM CONSTANTS OF U(IV)-U(VI) ELECTRON EXCHANGE REACTIONS FROM ISOTOPE SHIFTS OF TRI-ALKYL PHOSPHATE SOLID CHLORO COMPLEXES MEASURED BY I. R. SPECTRA

GU ZHENGFANG ZHOU ZHIHONG HUANG YANNIAN JIANG YANLIN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The isotope frequency shifts of the uranous and uranyl chloro solid complexes with three kind of trialkyl phosphate (TMP, TEP, TBP) are measured by I. R. spectrometry. The isotope shifts of uranyl chloro solid complexes are $0.87\text{--}1.18\text{ cm}^{-1}$ and the value from theoretical calculation is 0.70 cm^{-1} . The isotope shifts of uranous complexes are $0.05\text{--}0.18\text{ cm}^{-1}$, and the calculated value is 0.15 cm^{-1} .

From the above data the equilibrium constants of the U(IV)-U(VI) electron exchange reactions are obtained in the range of $1.0013\text{--}1.0018$ for these systems.

The influence of the donor ligands on the effect of isotope shift is discussed.

Key Words TMP, TEP, TBP, Isotope shifts, U(IV)-U(VI) electron exchange reactions, Reduced partition function ratio, I. R. spectra, Equilibrium constants.

国际会议消息

美国核学会同位素和辐射分会与美国化学会核化学和工艺分会将于1987年4月5至10日在夏威夷 Kona 城联合召开“International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry”。会议内容包括：仪器与放射化学活化分析；核径迹技术；放射化学分离技术；放射性示踪方法；铀钚分析；在线与自动化非破坏性分析； γ 射线与X射线光谱；以及与环境、生物医学和能源有关问题方面的应用。会议目的是促进美国与太平洋地区在此领域中的科学家之间的学术交流。本刊将在今后继续报道有关这个国际会议的消息。