

三醋酸铀酰锂、钠、钾、铷和铯的合成及 物理化学性质的研究

王 毓 宾

(中国科学院成都有机化学研究所)

本文合成了三醋酸铀酰锂、钠、钾、铷和铯。铀络合物带两个结晶水,其余为无水络合物。测定了它们的比重、介电常数、折光率和水中的溶解度。计算了它们的克分子极化度、克分子折射度和离子化程度。研究了这些络合物极化度对溶解度的影响,它们的变化规律是按钠、钾、铷和铯络合物依次增加,带两个结晶水的铀络合物有较高的极化度,因此它的溶解度也较高。

一、前 言

碱金属三醋酸铀酰络合物应用于纯化铀的沉淀工艺流程和碱金属的分析化学。这些络合物的合成方法及其物理化学性质的测定已有文献报道。如用X光结构分析法研究锂、钠、钾和铷络合物的结晶结构、测定三醋酸铀酰钠的比重、折光率、溶解度和热稳定性^[1,2]及钠和钾络合物的克分子电导率^[3];文献[4]报道过钠和铯络合物的电子光谱;用电泳法^[5]、极谱法^[6,7]、离子交换法、pH法和分光光度法^[8,9]等研究醋酸铀酰络合离子逐级稳定常数。但文献上没有报道有关这些络合物极化性质的研究。

我们合成了锂、钠、钾、铷、铯的三醋酸铀酰络合物,并研究了它们的物理化学性质。

二、实 验 部 分

1. 试 剂

(1)醋酸锂($\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 把50毫升醋酸(98%)慢慢地加入到10克固体氢氧化锂中,待中和后在冰浴中冷却,得到无色透明结晶,经过滤,用乙醇乙醚各洗两次。然后在空气中干燥至恒重,得到20克 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。化学分析结果如下:

按 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算值(%)为C 23.55; H 4.94; 实验值(%)为C 23.33, 23.34; H 5.49, 5.33。

(2)醋酸铷(RbAc) 用阴离子交换树脂柱(Zero-Lite FF, OH型)把氯化铷溶液

1980年5月8日收到。

(2%)转化为氢氧化铷溶液。然后用醋酸中和并放在水浴上蒸干,得到醋酸铷白色沉淀。它极易吸潮,产品中还含有少量醋酸,由于醋酸对以后合成络合物无害,因此未重结晶提纯。

(3)醋酸铯(CsAc) 用阴离子交换树脂柱把硝酸铯溶液(2%)转化为氢氧化铯溶液,其余操作步骤和醋酸铷的制备方法相同。

2. 分析方法

(1)铀 用容量法测定,铜柱还原,钒酸铵滴定^[10]。

(2)醋酸根 把络合物和硫酸反应释放出来的醋酸减压蒸馏出来,使它和碘化钾及碘酸钾作用生成碘,再用硫代硫酸钠溶液滴定^[11]。

(3)锂 用过氧化氢沉淀铀,容量法测定滤液中锂的含量^[12]。

(4)钠 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 重量法测定^[13,14]。

(5)钾、铷和铯 四苯硼化钠重量法测定^[15]。

3. 络合物的合成

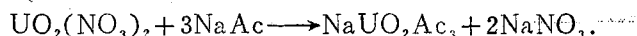
(1)三醋酸铀酰锂的合成 反应式如下:



取 9.485 克硝酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 20 毫升水和 4 毫升醋酸中,把 11.564 克醋酸锂(过量一倍)加入到 60℃ 的硝酸铀酰溶液中去。于 75℃ 左右蒸发浓缩,冷却后得到浅黄色结晶 $\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,产率为 91%。化学分析结果如下:

按 $\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算值(%): U 48.57; Ac 36.14; Li 1.416; 实验值(%): U 48.72, 48.42; Ac 36.28, 35.87; Li 1.397, 1.386。

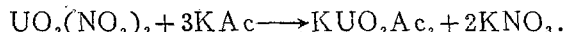
(2)三醋酸铀酰钠的合成 反应式如下:



把 42 克硝酸铀酰溶于 60 毫升水和少量醋酸中,加热至 50℃,再慢慢地加入 25 克醋酸钠(过量 20%),立刻得到浅黄绿色结晶 NaUO_2Ac_3 。在 40℃ 下加热半小时,冷却,过滤,用醋酸(50%)洗去硝酸根(用硝酸试剂检验 NO_3^-),产率为 90%。化学分析结果如下:

按 NaUO_2Ac_3 计算值(%): U 50.63; Ac 37.67; Na 4.89; 实验值(%): U 50.76, 50.70; Ac 37.28; Na 4.81, 4.75。

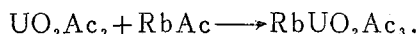
(3)三醋酸铀酰钾的合成 反应式如下:



称取 14.8 克硝酸铀酰溶于 20 毫升水和 2 毫升醋酸中,再把 5.6 克醋酸钾(过量 30%)加入到 40℃ 的硝酸铀酰溶液中,立刻得到浅黄绿色针状结晶 KUO_2Ac_3 。经过滤,用醋酸(50%)洗去硝酸根,产率为 97%。化学分析结果如下:

按 KUO_2Ac_3 计算值(%): U 48.95; Ac 36.43; K 8.04; 实验值(%): U 48.94, 48.90; Ac 36.50, 36.25; K 7.97, 7.94。

(4)三醋酸铀酰铷的合成 反应式如下:

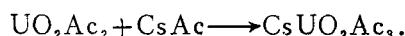


把 6 克醋酸铀酰($\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 35 毫升水和 4 毫升醋酸中。再把 2.6 克醋酸铷(过量 30%)慢慢地加入到 60℃ 的醋酸铀酰溶液中,立刻得到浅黄色针状结晶 RbUO_2Ac_3 。经

冷却, 过滤, 用乙醇乙醚各洗两次结晶, 产率为 91%。化学分析结果如下:

按 RbUO_2Ac_3 计算值(%): U 44.69; Ac 33.26; Rb 16.05; 实验值(%): U 44.79, 44.51; Ac 33.56; Rb 15.96, 15.23。

(5) 三醋酸铀酰铯的合成 反应式如下:

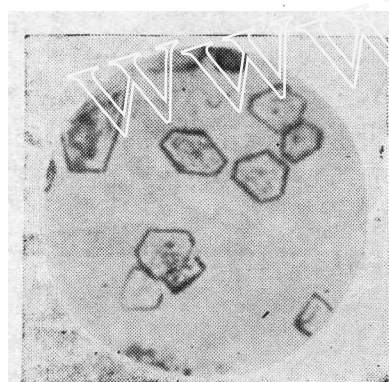


称取 7.7 克醋酸铀酰溶于 70 毫升水和 7 毫升醋酸中。再把 5.2 克醋酸铯 (即过量 50%) 慢慢地加入到 60℃ 的醋酸铀酰溶液中, 立刻得到黄色片状结晶 CsUO_2Ac_3 。经冷却, 过滤, 用乙醇乙醚洗结晶, 产率为 99%。化学分析结果如下:

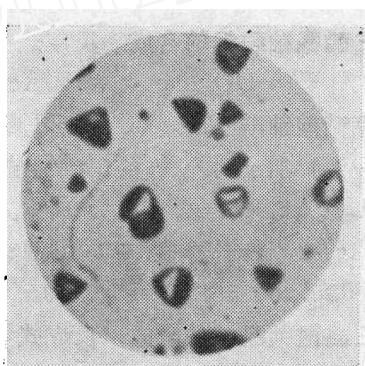
按 CsUO_2Ac_3 计算值(%): U 41.04; Ac 30.53; Cs 22.91; 实验值(%): U 40.78, 40.67; Ac 30.26, 30.50; Cs 22.99, 23.04。

4. 物理化学性质的测定

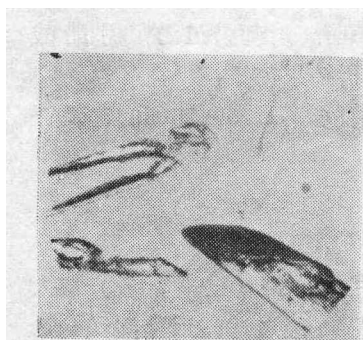
(1) 结晶形状 五种络合物的结晶显微照像示于图 1。



(a) $\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



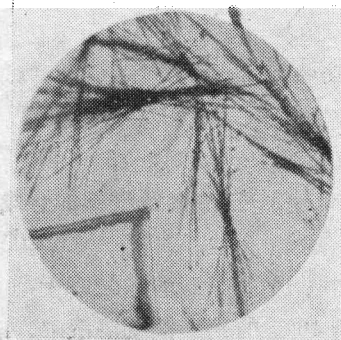
(b) NaUO_2Ac_3



(c) KUO_2Ac_3



(d) RbUO_2Ac_3



(e) CsUO_2Ac_3

图 1 五种络合物结晶显微照像 (80×)

(2) 比重 用比重瓶法在苯介质中, 测定这些络合物在 25℃ 时的比重 d , 数据列于表 1。

(3) 介电常数和克分子极化度 用浸入法测定这些络合物的电容。所用高频共振介电常数测定仪和测定池由中国科学院北京化学研究所试制。采用甲苯 (介电常数 ϵ 为 2.37) 和氯代苯 (ϵ 为 5.41) 混合液为参比液体。共振频率每秒 2 兆周。测得这些络合物的电容 C 后,

计算这些络合物的介电常数^[16,17]。

由测得的比重 d 和介电常数 ϵ , 用 Clausius-Mossotti 公式 $P = \frac{M}{d} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ 计算出这些络合物的克分子极化度 P , 式中 M 为分子量。克分子极化度 P 表示络合物的总极化度, 即电子位移极化、原子位移极化和分子转向极化之和。数据列于表 1。

表 1 各络合物的比重、介电常数及克分子极化度

络 合 物	分 子 量 M	比 重 d	介 电 常 数 ϵ	克分子极化度 P
$\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	490.10	2.336	5.522	126.13
NaUO_2Ac_3	470.15	2.510	3.691	85.53
KUO_2Ac_3	486.26	2.393	3.713	96.50
RbUO_2Ac_3	532.63	2.641	3.879	98.76
CsUO_2Ac_3	590.07	2.924	4.197	102.34

表 2 各络合物的折光率及克分子折射度

络 合 物	晶 型	折 光 率		克分子折射度 R	P/R^*
		测 定 值	n^2		
$\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	一 轴 晶	n_g 1.4945	2.2086	60.250	2.093
		n_p 1.4778			
NaUO_2Ac_3	等 轴 晶	n 1.5014	2.2422	54.848	1.614
KUO_2Ac_3	一 轴 晶	n_g 1.4862	2.1993	58.033	1.663
		n_p 1.4798			
RbUO_2Ac_3	一 轴 晶	n_g 1.4978	2.2153	58.146	1.699
		n_p 1.4799			
CsUO_2Ac_3	二 轴 晶	n_g 1.5425	2.2960	59.847	1.710
		n_m 1.5201			
		n_p 1.4436			

* P/R 表示络合物的离子化程度。

(4) 折光率和克分子折射度 用油浸法测定这些络合物的折光率。在偏光显微镜 (德国制 E. Leitz Wetzlar) 上测折光率。光源是钠光灯, 波长 $5893 \text{ \AA}$ 。浸油的折光率用上海光学仪器厂生产的 WZS-1 型阿贝折光仪检定。还测定了这些络合物的晶型^[18,19]。由测得的比重 d 和折光率 n 按 Lorenz-Lorentz 公式 $R = \frac{M}{d} \cdot \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2}$ 计算克分子折射度 R , 式中 $\bar{n}$ 为折光率平均值, 折光率平均值 $\bar{n}^2$ 的计算方法如下: 等轴晶 $\bar{n}^2 = n^2$; 一轴晶 $\bar{n}^2 = n_g n_p$; 二轴晶 $\bar{n}^2 = (n_g n_m n_p)^{2/3}$ 。克分子折射度 R 表示电子位移极化。测定数据列于表 2。

(5) 溶解度 测定了这五个络合物在 0°C , 25°C 和 50°C 水中的溶解度。使用自制的玻璃平衡管在超级恒温槽中进行试验。测定饱和溶液中铀的含量。计算络合物的溶解度 S 。数据列于表 3。

从表中可见, 这些络合物的溶解度都是随着温度的增加而增加。三醋酸铀酰锂的溶解度

最大, 而三醋酸铀酰钠的溶解度最小。

表3 各络合物在不同温度下的溶解度

络 合 物	溶 解 度 S , 克 分 子/升		
	0℃	25℃	50℃
$\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.7503	1.1000	1.6080
NaUO_2Ac_3	0.0849	0.1064	0.1474
KUO_2Ac_3	0.1185	0.1609	0.2190
RdUO_2Ac_3	0.1872	0.2700	0.3452
CsUO_2Ac_3	0.1884	0.3163	0.4727

三、结 果 讨 论

合成三醋酸铀酰铷(或铯)必需用醋酸铷(或铯)和醋酸铀酰反应。若用硝酸铷(或铯), 则不能得到相应的络合物。也不能用硝酸铀酰代替醋酸铀酰。因为硝酸铷(或铯)的溶解度较小, 难于得到纯净的络合物。而在合成三醋酸铀酰锂(钠或钾)时, 可以用硝酸铀酰和醋酸锂(钠或钾)反应。因为反应产物之一硝酸锂(钠或钾)的溶解度较大, 用50%醋酸洗去硝酸盐, 就可以得到纯净的络合物。文献上报导了三醋酸铀酰锂是含五个或三个结晶水^[1]。而我们合成的三醋酸铀酰锂是含两个结晶水, 其原因是络合反应时温度影响结晶水的含量, 在15℃以下合成的络合物带五个结晶水, 在15—60℃得到三个结晶水络合物, 我们是在60—70℃合成了带二个结晶水的三醋酸铀酰锂。

文献[20]报道锂、钠、钾、铷和铯离子半径为0.60 Å、0.98 Å、1.33 Å、1.49 Å和1.69 Å。随着碱金属阳离子半径的增加, 络合物的极化度和折射度应依次增加。我们实验结果也是三醋酸铀酰钠、钾、铷和铯的极化度和折射度依次增加。而三醋酸铀酰锂带两个结晶水, 由于水有较高的极化度, 故锂络合物有较高的极化度和折射度。从我们研究这些络合物的极化度和溶解度的关系得出: 在极性介质中极化度大的络合物(如三醋酸铀酰锂), 它的溶解度也大。极化度小的络合物(如三醋酸铀酰钠), 它的溶解度也小。

本工作曾得到中国科学院环境化学研究所刘静宜教授多方面的支持和帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] И.И. Черняев, Комплексные Соединения Урана, Издат. «Наука», Москва, 1964.
- [2] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstrasse, 1935, p.55; 193.
- [3] В.А. Головня и др., ЖНХ., 8, 1116 (1963).
- [4] R.G.Denning et al., Mol. Phys., 37(4), 1089 (1979).
- [5] G.H. Tishkoff, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, New York-London, M. C. Graw, Hill Book Company, 1949.
- [6] V.T. Athavale et al., Indian J. Chem., 5(7), 313; 5 (9), 424 (1967).
- [7] Sipos Laszlo, Galus Z., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (3), 299(1971).
- [8] S. Ahrlund, Acta Chem. Scand., 5, 199(1951).
- [9] Б.П. Никольский, В.И. Парамонова, Радиохимия, 3, 330 (1960); 5, 582(1961).
- [10] В.К. Марков и др., Уран, Методы его Определения, Издат. Государст. Комитета Совета Министров СССР по Использованию Атомной Энергии, Москва, 1960.
- [11] AL. Steyermark, Quantitative Organic Microanalysis, New York, 1961, p.444.
- [12] Lockharr B. Rogers et al., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 15, 209 (1943).

- [13] R. Fresenius et al., *Handbuch der Analytischen Chemie*, Berlin, Verlag von Julius Springer, T. II, 1940, p.25.
 [14] 中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 1973年.
 [15] Н.Д. Левина и др., *Зав. Лаб.*, 23, 285(1957).
 [16] 王毓宾, 化学通报, 2, 121 (1964).
 [17] 王毓宾等, 化学学报, 31 (4), 343 (1965).
 [18] А.В. Бабаева, 王毓宾等, *ЖНХ*, Т. VII, Вып. 7, 1526(1961).
 [19] С.С. Бацанов, *Структурная Рефрактометрия*, Издат. Московского Университета, Москва, 1959.
 [20] R.S. Heslop et al., *Inorganic Chemistry, A Guide to Advanced Study*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976.

PREPARATION OF Li, Na, K, Rb, Cs SALTS OF URANYL TRIACETATES AND DETERMINATION OF THEIR PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES

WANG YUBIN

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

The complexes $\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaUO_2Ac_3 , KUO_2Ac_3 , RbUO_2Ac_3 , CsUO_2Ac_3 were prepared. Their crystal forms, densities(d), dielectric constants(ϵ), refraction indices(n), solubilities(s) have been determined and their molar polarizations(P) and molar refractivities(R) have been calculated. Their molar polarizations, molar refractivities and solubilities increase with the ionic radius of alkali metals, except $\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which is the most polar, refractive and soluble of the five complexes, because of its two water molecules.

Physical-Chemical Properties of these Complexes

	$\text{LiUO}_2\text{Ac}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaUO_2Ac_3	KUO_2Ac_3	RbUO_2Ac_3	CsUO_2Ac_3
d	2.336	2.510	2.393	2.641	2.924
ϵ	5.522	3.691	3.713	3.879	4.197
p	126.13	88.53	96.50	98.76	102.34
n	$n_g 1.4945$ $n_p 1.4778$	$n 1.5014$	$n_g 1.4862$ $n_p 1.4798$	$n_g 1.4978$ $n_p 1.4799$	$n_g 1.5425$ $n_m 1.5201$ $n_p 1.4836$
R	60.250	54.848	58.033	58.146	59.847
P/R	2.093	1.614	1.663	1.699	1.710
$S(25^\circ\text{C})$	1.1000	0.1064	0.1609	0.2700	0.3163