

二苯并-18-冠-6从盐酸溶液中 萃取铀(IV)和铀(VI)

金建南 许盛昌 刘明章

(四川大学原子核科学技术研究所)

二苯并-18-冠-6-硝基苯, 从高浓度的盐酸或氯化物溶液中, 能有效地萃取铀(IV)和铀(VI)。不同碱金属阳离子对萃取的影响, 符合冠醚与阳离子络合作用的顺序: $K^+ > Na^+ > Li^+$, 少量钾离子的引入能显著提高对铀的萃取效果。通过对有机相中铀性质的研究和固体萃合物的成份分析, 指出在被萃取的离子对中铀(IV)和铀(VI)是以氯络阴离子 $[UCl_4]^{2-}$ 、 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 的形式存在。采用饱和萃取法和等克分子系列法, 确定了在盐酸体系中萃合物的组成为: $H_2UCl_4 \cdot 2DBC$ 、 $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ 。当有与冠醚络合作用强的阳离子存在时, 萃合物中的氢将被该阳离子所取代。

(关键词: 二苯并-18-冠-6、萃取、铀、 $H_2UCl_4 \cdot 2DBC$ 、 $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$)

前言

冠醚萃取碱金属和碱土金属的报道^[1-5]指出, 冠醚是以离子对的形式萃取金属离子。一些有关铀与冠醚络合物的研究^[6-7], 则认为铀与冠醚不是直接相连, 而是通过氢键结合起来的。冠醚对锕系元素的萃取研究报道^[8-10]甚少。B. B. Якшин^[9]研究了六种冠醚从硝酸溶液中对铀和其他锕系元素的萃取, 指出它们对铀(VI)的萃取能力都十分小, 冠醚空穴大小对萃取影响不大, 而萃取能力主要决定于冠醚环上取代基的性质。近来, 文献[10]报道了苯并-15-冠-5 能从高浓度的氯化铯溶液中萃取铀。但从上述报告中还不能深入了解冠醚萃取铀的机理。为此, 本文选择二苯并-18-冠-6 (简称DBC)-硝基苯作萃取剂, 于盐酸和氯化物溶液中萃取铀(IV)和铀(VI)。研究表明, DBC 能有效地萃取铀。为了阐明 DBC 对铀的萃取作用, 进而研究了影响萃取的一些因素、有机萃取相的特性和固体萃合物的合成, 指出了DBC萃取铀的机理, 测出了有机相萃合物的组成。

实验部分

1. 试剂

萃取剂: 二苯并-18-冠-6(DBC), 分析纯。稀释剂: 硝基苯, 分析纯。其他试剂均为分析纯。

1981年10月28日收到。

氯化铀酰溶液：用八氧化三铀配制而成。锌-汞齐还原，重铬酸钾容量法标定浓度。

四氯化铀溶液：用八氧化三铀配制成一定浓度的 $2N$ 盐酸氯化铀酰溶液，将此溶液置于特制的双层玻璃砂隔离电解池中进行汞阴极电解还原。经示波极谱检验，铀(IV)达99%以上时即得所需四氯化铀溶液，再用重铬酸钾容量法标定浓度。在 $2N$ 盐酸溶液中，四氯化铀溶液可保存半个月以上，不致发生氧化。

盐酸浓度用标准氢氧化钠标定。各氯化物溶液的氯离子浓度用银量法标定。

2. 实验方法

萃取平衡：将等体积（3毫升）的有机相 DBC-硝基苯和水相铀溶液，移入10毫升磨口萃取管中，在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下，于振荡器上振荡30分钟。离心分相，取适量水相测定铀(IV)和铀(VI)浓度。有机相铀浓度用差减法算出，然后计算铀的分配比 D （有机相铀浓度/水相铀浓度）。有时用 $\text{pH} \sim 2$ 的水相反萃取铀(VI)，用 $3N$ 盐酸反萃取铀(IV)，直接测出有机相铀浓度。实验表明两种方法测定结果一致。对铀(IV)的萃取未采取任何保护措施，未曾发现铀(IV)被氧化。

铀的分析：在铀浓度较高时，铀(IV)直接用重铬酸钾法滴定。铀(VI)先用锌-汞齐还原成铀(IV)后，再用重铬酸钾法滴定。铀浓度较低时，铀(IV)和铀(VI)都直接用铀试剂Ⅲ比色测定，使用国产72型分光光度计，铀(IV)于665nm处、铀(VI)于655nm处测量。铀(IV)和铀(VI)同时测定时，先测铀(IV)浓度，然后用锌粉将铀(VI)还原成铀(IV)来测量，差减法算出铀(VI)含量。

有机相盐酸的测定：取与盐酸萃取平衡过的有机相5毫升，加15毫升丙酮，用 $0.0100N$ 的氢氧化钠标准液滴定。

固体萃合物的制备：向萃有铀的有机相中加入四倍体积的苯，固体萃合物就慢慢析出，用苯洗涤数次，将萃合物放入干燥器内干燥。

实验结果与讨论

1. DBC-硝基苯对盐酸的萃取

为了研究 DBC 在盐酸溶液中对铀的萃取，应了解 DBC 对盐酸的萃取行为。DBC 在

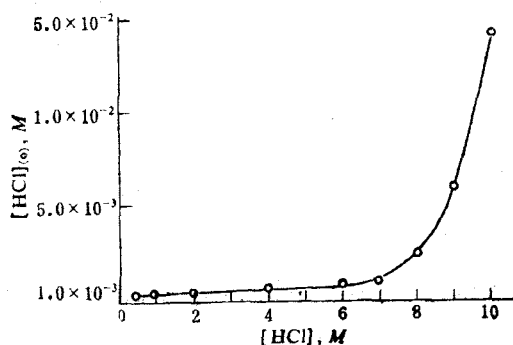
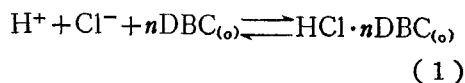


图1 DBC对盐酸的萃取
有机相DBC浓度： $2 \times 10^{-2}M$ 。

$0.5M-10M$ 盐酸溶液中对盐酸的萃取结果见图1，图1表明，DBC能明显地从水溶液中萃取盐酸。假定萃取反应式为：



式中下角(o)表示有机相，不标下角者则为水相（下文同）。在实验条件下假定活度系数近似不变，则可用浓度 $[\]$ 表示平衡常数 K_{H} ，

$$K_H = \frac{[HCl \cdot nDBC]_{(o)}}{[H^+][Cl^-][DBC]_{(o)}} \quad (2)$$

式中

$$[HCl \cdot nDBC]_{(o)} = [H^+]_{(o)}$$

$$[H^+] = [Cl^-]$$

则

$$\log [H^+]_{(o)} = \log K_H + 2 \log [H^+] + n \log [DBC]_{(o)} \quad (3)$$

当维持水相盐酸浓度不变(8M), 变化有机相 DBC 浓度, 测定有机相酸浓度 $[H^+]_{(o)}$, 以 $\log [H^+]_{(o)}$ 对 $\log [DBC]_{(o)}$ 作图, 得一条斜率为 0.9 的直线(见图 2)。这表明 DBC 的分子数 $n=1$, 即有机相中冠醚与盐酸生成 1:1 的络合物 $HCl \cdot DBC$ 。

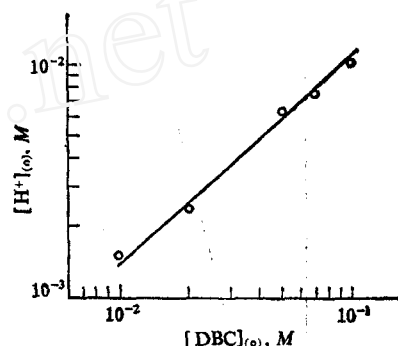


图 2 有机相酸度与有机相 DBC 浓度关系
水相盐酸浓度: 8M。

2. DBC-硝基苯从盐酸和氯化物溶液中萃取铀

在盐酸和氯化锂溶液中, 盐酸和氯化锂浓度变化对铀的萃取影响结果见图 3。从图 3 可以看出 DBC 对铀的萃取需在高浓度的盐酸或氯化锂溶液中才能进行, 与铀(VI)相比, 铀(IV)的萃取需要更高的起始盐酸浓度。

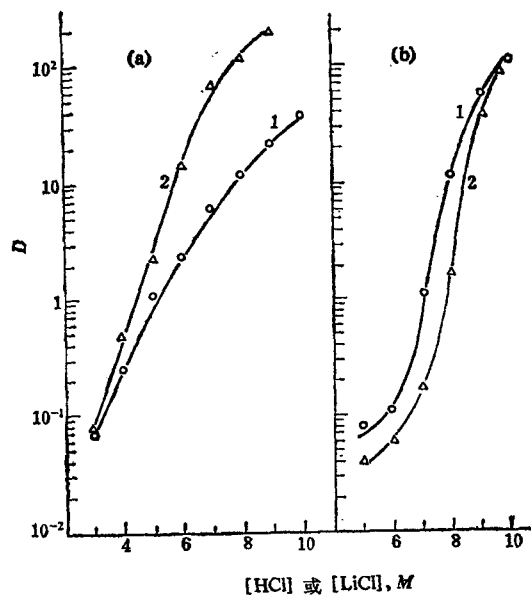


图 3 盐酸或氯化锂浓度对铀分配比的影响

(a) 铀(VI): 水相铀浓度 $3.0 \times 10^{-4} M$; DBC 浓度 $3.0 \times 10^{-2} M$ 。
(b) 铀(IV): 水相铀浓度 $1.5 \times 10^{-4} M$; DBC 浓度 $2.0 \times 10^{-2} M$ 。
1——HCl 体系; 2——LiCl + 0.2M HCl 体系。

其他碱金属氯化物的作用是否和氯化锂相同呢? 为此研究了几种碱金属氯化物的浓度变化对铀(VI)萃取的影响(图 4)。图 4 表明 DBC 在几种氯化物溶液中都能萃取铀, 其萃取作用的顺序是: $KCl > NaCl > NH_4Cl > LiCl > HCl$ 。显然, 这与一般盐析作用的顺序相矛盾, 说明氯化物对 DBC 萃取铀的影响, 一方面是氯离子的作用, 另一方面阳离子的影响也是显著的, 但主要不是盐析作用。

为了进一步了解阳离子的作用, 分别于盐酸溶液中加入 0.1M 的 KCl, NaCl 和 LiCl, 铀的萃取结果如图 5。图 5 表明阳离子的作用顺序为 $K^+ > Na^+ > Li^+ \approx H^+$, 与上述结果一致, 符合 DBC 与碱金属络合作用的顺序。少量钾离子的引入能非常显著地提高铀的萃取。将有机相作了钾离子的分析, 证明钾离子存在于有机萃取相中, 且浓度变化规律和铀浓度变化一致。

钾离子浓度变化对铀分配比的影响结果见图6, $\log D \sim \log [K^+]$ 图是呈线性关系。我们推测, 这可能是钾离子与铀生成了新的可萃络合物。由于它与 DBC 的强络合作用而使其对铀的萃取显著提高。

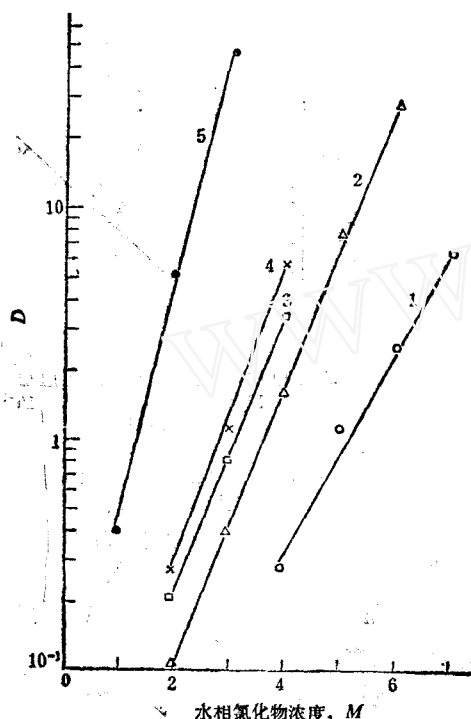


图4 几种氯化物浓度对铀(VI)分配比的影响

水相铀浓度 $3.0 \times 10^{-4} M$; 盐酸浓度 $1.0 M$;
DBC 浓度 $3.0 \times 10^{-2} M$ 。

1 — HCl ; 2 — $LiCl$; 3 — NH_4Cl ;
4 — $NaCl$; 5 — KCl 。

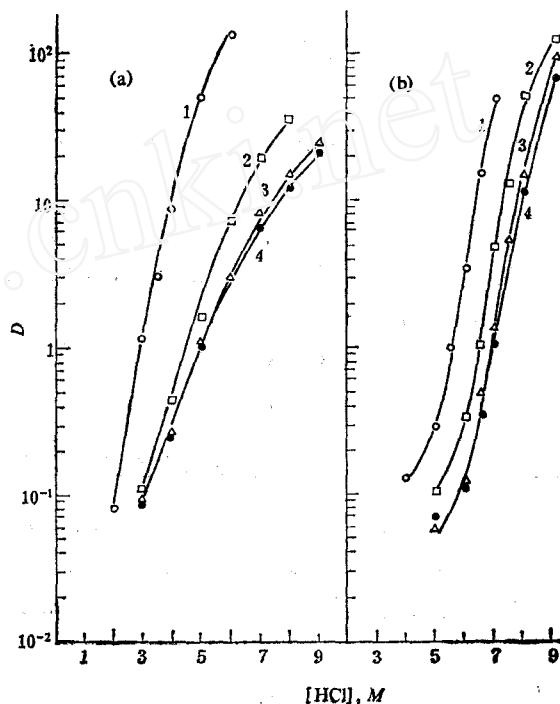


图5 几种阳离子引入盐酸溶液对铀分配比的影响

(a) 铀(VI): 水相铀浓度 $3.0 \times 10^{-4} M$, DBC 浓度
 $3.0 \times 10^{-2} M$;

(b) 铀(V): 水相铀浓度 $1.5 \times 10^{-4} M$, DBC 浓度
 $2.0 \times 10^{-2} M$;

1 — $0.1 M KCl$; 2 — $0.1 M NaCl$;
3 — $0.1 M LiCl$; 4 — 纯 HCl 。

3. 水相铀浓度的影响

在盐酸体系中, 维持其他条件不变, 改变起始水相铀浓度 C_U 时, 测得铀的分配比 D , 以 $\log D$ 对 $\log C_U$ 作图, 结果见图7。从图7看出铀浓度小于 $1 \times 10^{-3} M$ 范围时, 分配比下降缓慢, 而铀浓度大于 $1 \times 10^{-3} M$ 时, 则分配比下降得快。对盐酸- $0.1 M$ 氯化钾和氯化锂萃取体系, 也得到类似的结果。

4. 萃取机理探讨

(1) 铀在有机相中存在状态的确定 冠醚是以离子对的形式萃取金属离子, 在极性溶剂中, 离子对将有一部分发生解离。本工作采用极性高的硝基苯作溶剂, 当有机相铀浓度在 $1 \times 10^{-4} M - 5 \times 10^{-3} M$ 范围时, 实验测得其克分子电导约为 $32 - 25 \Omega^{-1} \cdot M^{-1}$, 证明离子对确实发生解离, 因而可以通过实验来鉴定铀在有机相中存在的状态。我们用经过萃取平衡的

含铀有机相作电泳实验,表明铀均在偏向阳极部分的位置显示出来。进而还做了萃取平衡有机相的离子交换实验,实验表明阳离子交换树脂对有机相中的铀(Ⅳ)和铀(Ⅵ)几乎不吸附,而阴离子交换树脂则非常强烈地吸附铀(Ⅳ)和铀(Ⅵ),吸附率均在95%以上,这证明铀在有机相中呈阴离子状态。

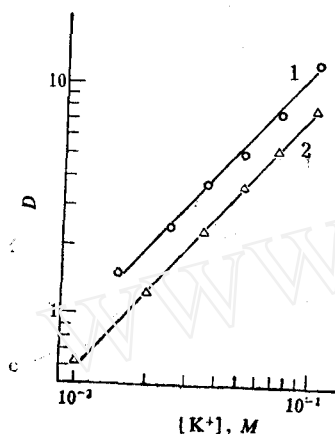


图6 钾离子浓度与铀分配比的关系

1——铀(Ⅳ):水相铀浓度 $1.5 \times 10^{-4} M$,
DBC浓度 $2.0 \times 10^{-2} M$,盐酸浓度 $6.5 M$;
2——铀(Ⅵ):水相铀浓度 $3.0 \times 10^{-4} M$,
DBC浓度 $3.0 \times 10^{-2} M$,盐酸浓度 $4.0 M$ 。

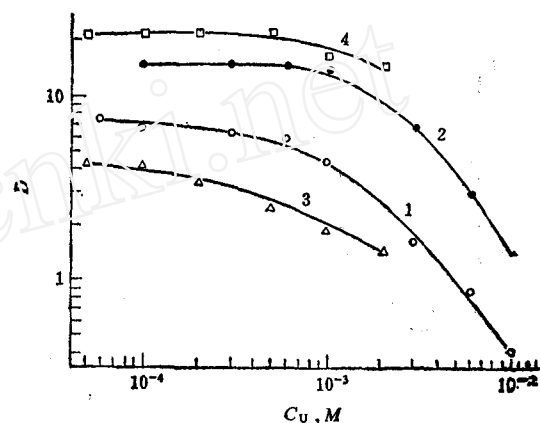


图7 水相起始铀浓度与铀分配比的关系

铀(Ⅵ):盐酸浓度 $8.0 M$,
1——DBC浓度 $2.0 \times 10^{-2} M$,
2——DBC浓度 $5.0 \times 10^{-2} M$,
铀(Ⅳ):盐酸浓度 $7.5 M$,
3——DBC浓度 $2.0 \times 10^{-2} M$,
4——DBC浓度 $0.1 M$ 。

(2) 铀的被萃取形式 前述实验指出, DBC对铀的萃取需在高浓度的盐酸或氯离子溶液中才能进行, 因为在该条件下铀(Ⅳ)和铀(Ⅵ)可形成氯络阴离子。虽然钍(Ⅳ)和铀(Ⅳ)的离子半径相近, 但实验表明, 在同样条件下钍不被 DBC 萃取, 这是因为钍和氯离子不能生成络合阴离子。据此可以认为, 在离子对中铀是以氯络阴离子的形式被 DBC 所萃取。当萃取体系中引入能与 DBC 络合的阳离子时, 该阳离子便能和铀的氯络阴离子形成离子对被萃取, 因此萃取规律符合阳离子与 DBC 络合作用的规律。特别是钾离子与 DBC 的络合作用很强, 因而它的引入能显著提高铀的萃取。

(3) 萃合物的组成 我们采用萃取平衡法、饱和萃取法和等克分子系列法来确定萃合物中 DBC 的分子数。同时合成固体萃合物, 作成份分析来判断铀的氯络阴离子形式。

①有机相 DBC 浓度对铀分配比的影响 当维持水相组成不变时, 铀的分配比 D 随着有机相 DBC 浓度 $[DBC]_{(o)}$ 增加而增加, 以 $\log D$ 对 $\log [DBC]_{(o)}$ 作图, 结果见图 8。在盐酸体系中, 对铀(Ⅳ)和铀(Ⅵ)都得到斜率为 1.5 的直线。由于斜率偏离整数, 难于确定萃合物中 DBC 的分子数。

②饱和萃取法 固定水相盐酸浓度, 在一定的 DBC 浓度下, 达到饱和萃取后, 测定有机相铀浓度, 实验结果列于表 1。从表 1 可看出饱和萃取后, 有机相中 DBC 与铀的克分子数比接近 2:1, 因而认为有机相中铀与 DBC 生成了 1:2 的络合物。

③等克分子系列法 固定水相盐酸浓度, 保持有机相 DBC 和水相起始铀的总克分子数

恒定, 改变两者的克分子数比, 测定有机相铀浓度, 结果列于表 2, 以有机相铀浓度对

DBC 与铀的克分子数比作图示于图 9。图 9 表明当 DBC 与铀的克分子数比为 2:1 时, 有机相铀浓度最大, 这与饱和萃取法的结果一致, 由此可以确定在有机相中铀与 DBC 生成了 1:2 的络合物。

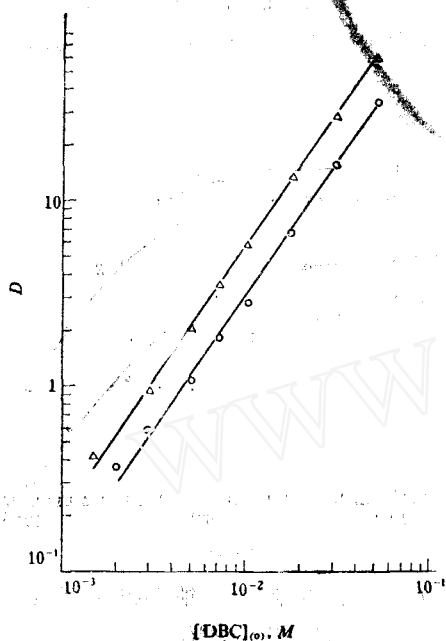


图 8 DBC 浓度与铀分配比的关系

○—铀(VI): 水相铀浓度 $6.0 \times 10^{-4} M$, 盐酸浓度 $8.0 M$;
△—铀(V): 水相铀浓度 $3.0 \times 10^{-4} M$, 盐酸浓度 $8.5 M$ 。

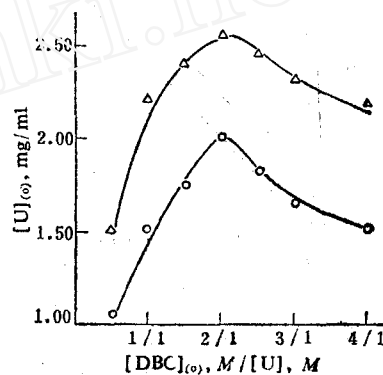


图 9 有机相铀浓度与 DBC 及铀的克分子比的关系

○—铀(VI): 水相盐酸浓度 $8.0 M$;
△—铀(V): 水相盐酸浓度 $8.5 M$ 。

表 1 饱和萃取法结果

铀(VI): 盐酸浓度 $8.0 M$; 铀(V): 盐酸浓度 $8.5 M$ 。

[DBC] _(o) , mM	[U] _(o) , mM		[DBC] _(o) /[U] _(o)	
	U(VI)	U(V)	U(VI)	U(V)
10	5.25	5.31	1.92	1.89
20	9.83	9.48	2.04	2.11
30	14.2	15.8	2.11	1.90
50	27.3	25.0	1.83	2.00
100	51.3	43.5	1.95	2.30

表 2 等克分子系列法结果

铀(VI): 盐酸浓度 $8.0 M$; 铀(V): 盐酸浓度 $8.5 M$ 。

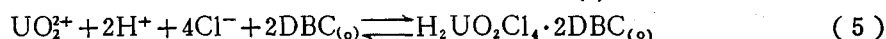
[DBC] _(o) /[U]	0.5/1	1/1	1.5/1	2/1	2.5/1	3/1	4/1
[U(VI)] _(o) , mg/ml	1.05	1.51	1.75	2.01	1.81	1.66	1.52
[U(V)] _(o) , mg/ml	1.51	2.20	2.43	2.56	2.47	2.32	2.18

④ 固体萃合物的成份分析 我们用 0.1MDBC 从 8 M 盐酸中萃取 铀(IV)和 铀(VI), 将制得的固体萃合物作成份分析, 从而确定铀的氯络阴离子形式, 分析结果列于表 3。当萃合物组成按 $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$, $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ 计算时, 其测得值与理论值一致。表明铀(IV)是以 $[UCl_6]^{2-}$ 、铀(VI)是以 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 氯络阴离子的形式存在。

表 3 固体萃合物的成份分析结果

固体萃合物	U, %		Cl, %		H, %		Cl, %	
	测得值	理论值	测得值	理论值	测得值	理论值	测得值	理论值
$H_2UCl_6 \cdot 2DBC$	19.93	20.28	39.05	40.92	4.69	4.26	17.99	18.15
$H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$	21.20	20.98	40.63	42.32	4.75	4.41	12.95	12.52

综上所述, 在盐酸体系中, 有机相萃合物的组成应为 $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$ 和 $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ 。DBC 对铀的萃取反应式为:



当有与 DBC 络合作用强的阳离子存在时, 则萃合物中的氢将被该阳离子所取代, 而提高对铀的萃取效果。

5. 在盐酸溶液中 DBC-硝基苯对铀(VI)和铀(IV)同时存在时的萃取

在铀(IV)和铀(VI)同时存在时, 研究了 DBC 从盐酸溶液中对铀(IV)和铀(VI)的萃取, 结果列于表 4。可以看出, 当盐酸浓度为 6 M 时, 铀(IV)和铀(VI)有较好的分离效果。可以利用 DBC 萃取来达到铀(IV)-铀(VI)的分离。

表 4 在盐酸溶液中 DBC 对铀(IV)和铀(VI)同时存在时的萃取分配比
水相铀浓度: $C_{U(IV)} = 1.5 \times 10^{-4} M$; $C_{U(VI)} = 2.0 \times 10^{-4} M$; 有机相 DBC 浓度: $2.0 \times 10^{-2} M$ 。

盐酸浓度, M	分 配 比 D		分 离 系 数 $D_{U(IV)}/D_{U(VI)}$
	$D_{U(IV)}$	$D_{U(VI)}$	
5.0	0.15	0.40	0.37
6.0	0.18	1.00	0.18
7.0	0.80	2.20	0.36
8.0	6.70	5.65	1.18
9.0	45.0	13.3	3.38
10.0	137.0	20.5	6.68

结 论

1. DBC-硝基苯从高浓度的盐酸或氯化物溶液中, 能有效地萃取铀(IV)和铀(VI)。
2. 不同碱金属阳离子对铀的萃取影响, 符合阳离子与 DBC 络合作用的顺序: $K^+ > Na^+ > Li^+$ 。少量钾离子的引入能显著提高萃取铀的效果。

3. 研究了 DBC 萃取铀的机理。在盐酸或氯化物溶液体系中, 铀(IV)以 $[UCl_6]^{2-}$ 、铀(VI)以 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 的形式存在于被萃取的离子对中。在盐酸体系, 萃合物组成为: $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$ 和 $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ 。DBC 对铀的萃取反应式为:



当有与 DBC 络合作用强的阳离子存在时, 则萃合物中的氢将被该阳离子所取代, 并提高对铀的萃取效果。

4. 可以利用 DBC 在盐酸体系中萃取分离铀(IV)-铀(VI)。

参 考 文 献

- [1] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
- [2] J. Rais et al., *Proc. Int. Solv. Extra. Conf. (Lyon)*, London, Society of Chem. Industry, 1705 (1974).
- [3] P. R. Danesi et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1479 (1975).
- [4] A. Sadakane et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48**, 60 (1975).
- [5] Y. Marcus et al., *J. Phys. Chem.*, **82**, 1246 (1978).
- [6] P. G. Eller et al., *Inorg. Chem.*, **15**, 2439 (1976).
- [7] P. Charpin et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 341 (1977).
- [8] W. J. McDowell et al., *CONF-770907-4* (1977).
- [9] В. В. Якшин и др., *ДАН СССР*, Том **241**, № 1, 159 (1978).
- [10] 祝霖等, *四川大学学报(自然科学)* **1**, 13 (1980).

EXTRACTION OF TETRA-AND HEXAVALENT URANIUM FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY DIBENZO-18-CROWN-6

JIN JIANNAN XU SHENGCHANG LIU MINGZHANG

(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT

Satisfactory results were obtained for the extraction of tetra- and hexavalent uranium from hydrochloric acid solutions by dibenzo-18-crown-6-nitrobenzene.

In order to elucidate the extraction mechanism of uranium with crown ether, the characteristics of uranium entering into organic phase and the composition of solid complexes extracted were studied. The results indicate that tetra- and hexavalent uranium are extracted from hydrochloric acid by dibenzo-18-crown-6 as complex anionic species:

(下转第138页, Continued on p.138)

STRUCTURAL ANALYSIS OF TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE AND ITS EXTRACTION PROPERTIES FOR NEPTUNIUM AND PLUTONIUM

LIANG JUNFU ZHANG WEI JIAO RONGZHOU ZHU YONGJUN

(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

The composition and structure of trialkylphosphine oxide (TRPO) was studied by infrared spectrometry and NMR method. Our experimental results indicate that the extraction is effected by coordination of the lone pair electron of the oxygen atom of $\geq P=O$, forming an extractable coordination compound. The equilibrium constants for the extraction of water and nitric acid with TRPO and the structure of their complexes are reported.

The extraction and back-extraction behavior of neptunium and plutonium in different valence states in the system TRPO-kerosene- HNO_3 were also studied. The TRPO is found to be a good extractant for neptunium and plutonium.

(Key words: Structural analysis, Trialkylphosphine oxide, Extraction, Neptunium, Plutonium)

(上接第154页, Continued from P.154)

$(UCl_6)^{2-}$ and $(UO_2Cl_4)^{2-}$ respectively. Using the saturated extraction method and the method of isomolar series, the species extracted were identified as $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$ and $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ respectively. The effects of alkali metal on the extraction of uranium are in accord with the sequence of the complexation between the cations and crown ether: $K^+ > Na^+ > Li^+$. When a small amount of potassium is added to hydrochloric acid, the extraction of uranium could be greatly increased.

(Key words: Dibenzo-18-crown-6, Extraction, Uranium, $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$, $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$)

核放消息 1 美国橡树岭实验室的科研人员在热室中对轻水堆燃料后处理工艺中的首端处理进行了研究,发现 UO_2 的氧化挥发处理 (voloxidation) 大大有利于铀的移除,其原因是在这处理过程中 UO_2 变为 U_3O_8 ,发生了相变和体积上的变化。他们的具体作法是在热室中把烧过的 UO_2 燃料切成长短2.5厘米的块,在空气或氧中把它们加热至480—550℃共4小时,这时燃料中的铀有99.9%以上可以释放到气体中去,但是对锆合金包壳中的铀则无效。这方法的缺点是有0.1%的 ^{106}Ru 会转移到气体排放系统的表面上去;另外,生成的 U_3O_8 溶于 HNO_3 后产生的残渣,从原来的约0.2%增加到0.6% (皆以原始氧化物为基准)。[ANS Transactions 40, 127 (1982)]