

溶液中铀酰离子与硫氰酸根、硝酸根的络合反应

章开诚* 周治发** 李玉谦***

(中国科学院化学研究所)

本文用阳离子交换法研究了溶液中铀酰离子和硫氰酸根的络合反应。发现除了 UO_2SCN^+ , $\text{UO}_2(\text{SCN})_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-$ 等离子之外还有 $\text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}$ 离子生成, 其稳定常数分别为 4.7、5.5、21 和 43。研究了不同离子强度时硝酸铀酰络合物的组成, 并测定了其稳定常数。发现在离子强度(μ) 为 2 时仅生成 UO_2NO_3^+ , μ 为 5 时有 UO_2NO_3^+ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 生成, μ 为 7 时有 UO_2NO_3^+ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 生成。计算了不同配位体浓度下各种络合物的克分子百分率和平均配位数 \bar{n} 。

溶液中铀酰离子与硫氰酸根^[1-4]、硝酸根^[5-7]的络合反应已有人研究过。他们在不同的条件下, 用分光光度法、电位法、萃取法和离子交换法进行研究。认为铀酰离子与硫氰酸根有三种络合物 UO_2SCN^+ 、 $\text{UO}_2(\text{SCN})_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-$ 存在, 铀酰离子与硝酸根仅有 UO_2NO_3^+ 生成。在金属硝酸盐的作用下则有 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ 生成^[8]。络阴离子 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 在浓硝酸和有机溶剂中也被发现过^[9]。有人认为在浓硝酸中还有 $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ 存在^[10]。在 61.6—63.4% 的 HNO_3 中有固相 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ 析出^[11]。硝酸铀酰络阴离子的生成已被利用于铀和其他元素的分离^[12-13]。

固态络合物 $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NGS})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{UO}_2(\text{NGS})_5$ 和 $[\text{Co}(\text{En})_3]_2[\text{UO}_2(\text{NGS})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (En 为乙二胺) 曾被合成过^[14], $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (M 为碱金属) 的结构和红外光谱已有人研究过^[15]。有人用阳离子交换法研究过硝酸铀酰络合物^[3], 但他们只是在 $[\text{NO}_3^-]$ 小于 1 M 时进行的。

原 理

如果铀酰离子和配位体逐级生成单核络合物, 则

$$\text{UO}_2^{2+} + \text{A}^- = \text{UO}_2\text{A}^+, \quad \beta_1 = \frac{[\text{UO}_2\text{A}^+]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{A}^-]}, \quad (1)$$

$$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{A}^- = \text{UO}_2\text{A}_2, \quad \beta_2 = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{A}^-]^2}, \quad (2)$$

.....

$$\text{UO}_2^{2+} + n\text{A}^- = \text{UO}_2\text{A}_n^{-n+2}, \quad \beta_n = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_n^{-n+2}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{A}^-]^n}, \quad (3)$$

* 现在湖南大学; ** 现在广东省测试分析研究所; *** 中国科学技术大学 1964 年毕业生。

式中 $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ 是以浓度表示的各级络合物的积累稳定常数, A 为配位体。

$$\varphi = C_{\text{UO}_2^{2+R}} / C_{\text{UO}_2^{2+}}, \quad (4)$$

$$\varphi^0 = C_{\text{UO}_2^{2+R}} / [\text{UO}_2^{2+}], \quad (5)$$

φ 和 φ^0 分别表示溶液中有配位体和无配位体时铀酰离子在树脂和溶液中的分配系数。 $C_{\text{UO}_2^{2+R}}$ 和 $C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 分别表示树脂中和溶液中铀酰离子的总浓度, $[\text{UO}_2^{2+}]$ 表示未络合的铀酰离子浓度。

$$C_{\text{UO}_2^{2+}} = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{A}^+] + \dots + [\text{UO}_2\text{A}_n^{-n+2}]. \quad (6)$$

当 $C_{\text{UO}_2^{2+R}}$ 取一定值时, 从方程式(1)–(6)可得到:

$$\varphi^0 / \varphi = 1 + \beta_1[\text{A}^-] + \beta_2[\text{A}^-]^2 + \dots + \beta_n[\text{A}^-]^n = X, \quad (7)$$

$$X_j = (X_{j-1} - \beta_{j-1}) / [\text{A}^-]; \quad (X_0 = X; \beta_0 = 1). \quad (8)$$

由于 UO_2A^+ 和树脂的交换能力比 UO_2^{2+} 小, 同时溶液中用来维持离子强度的 Na^+ 或 H^+ 的浓度比 $C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 大得多, 因此 UO_2A^+ 被树脂的交换可以略而不计。各级 β 值可由方程式(8)用 X_j 对 $[\text{A}^-]$ 画图外推到 $[\text{A}^-] \rightarrow 0$ 求得。在实验条件下配位体浓度比铀酰离子总浓度大得多, 自由配位体 $[\text{A}^-]$ 用配位体总浓度 C_A 表示。离子强度仍按德拜(J.W.F. Debye)-休格耳(E. Hückel)方程式 ($\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$) 计算。 φ^0 用外推法求得。 $C_{\text{UO}_2^{2+R}}$ 按下列方程式计算^[16,17]:

$$C_{\text{UO}_2^{2+R}} = v (C'_{\text{UO}_2^{2+}} - \delta C_{\text{UO}_2^{2+}}) / m, \quad (9)$$

式中 v 是溶液体积 (毫升), m 是树脂重量 (克), $C'_{\text{UO}_2^{2+}}$ 是铀酰离子和树脂平衡前的总浓度, δ 是树脂的膨胀因子。由于树脂和溶液接触后树脂膨胀引起的 $\delta = C'_A / C_A$ (C'_A 为配位体和树脂平衡前的总浓度)。

实 验 部 份

树脂: 国产聚苯乙烯磺酸树脂, 交联 12%, 直径 0.3—0.6 毫米和 Zerolit-225 钠型磺酸树脂, 0.3—0.8 毫米; 酸洗后于柱上转化为钠型, 室温凉干备用, 测定其交换容量分别为 3.2 和 3.8 毫克当量/克树脂, 水份分别为 23.6 和 16.1%。

高氯酸铀酰溶液: 称取一定量 U_3O_8 溶于硝酸, 用高氯酸赶走硝酸, 蒸去过量的高氯酸, 配成所需浓度。

高氯酸钠溶液: 用氢氧化钠 (一级试剂) 溶液和高氯酸 (一级试剂) 中和制得, 用离子交换法测定其浓度。

硝酸钠溶液: 用分析试剂配成, 用离子交换法测定其浓度。

硫氰酸钠溶液: 将硫氰酸钠 (分析试剂) 重结晶后溶于水中, 用硝酸银标准溶液测定其浓度。

其他试剂均为分析试剂; 水用二次蒸馏水。

实验方法: 取 10 毫升溶液 (含有一定浓度的高氯酸铀酰和配位体并维持一定酸度和离子强度), 加入 0.2 克树脂, 于 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的振荡器平衡 10 小时* (UO_2^{2+} -SGN⁻ 体系为 0.1

* 实验结果表明交换已达平衡。

表 1 离子强度为 1 时的各函数值
pH=1, t=24~25°C, δ=1.00, Zerolit-225 树脂。

[SCN ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻² 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻² 毫克分子/克}	φ, 毫升/克
0	1.045	—	40.1	2.090	—	35.9
0.0100	0.751	2.95	39.3	1.55	5.37	34.5
0.0300	0.771	2.78	36.1	1.58	5.04	32.0
0.0500	0.782	2.61	33.4	1.60	4.73	29.6
0.0800	0.805	2.38	29.6	1.63	4.32	26.5
0.120	0.837	2.10	25.1	1.67	3.81	22.8
0.200	0.890	1.61	18.1	1.79	2.95	16.5
0.300	0.929	1.13	12.2	1.86	2.08	11.2
0.400	0.950	0.80	8.37	1.93	1.43	7.42
0.400*	3.91	2.69	6.88			

[SCN ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻² 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂^{2+R}} =2.9 × 10 ⁻² 毫克分子/克				
				φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²	X ₃ , M ⁻³	X ₄ , M ⁻⁴
0	3.136	—	33.4	30.7	4.7	5.5	21	43
0.0100	2.37	7.66	32.3	29.0	4.47	—	—	—
0.0300	2.41	7.23	30.1	28.5	4.83	—	—	—
0.0500	2.45	6.79	26.1	22.6	4.96	—	—	—
0.0800	2.51	6.34	25.2	23.7	5.22	6.5	—	—
0.120	2.59	5.65	21.8	24.1	5.73	8.62	26	41.7
0.200	2.74	4.39	16.0	16.9	7.02	11.6	30.5	47.5
0.300	2.86	3.06	10.7	10.7	9.37	15.6	33.6	42.0
0.400*	2.91	2.04	7.01	6.54	13.1	20.9	38.5	43.7

* C_{UO₂²⁺}=4.181 × 10⁻³ M。

表 2 离子强度为 2 时各函数值
δ=0.995, [H⁺]=0.500 M。

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克
0	1.706	—	—	3.411	—	—
0.500	1.43	14.1	9.86	2.85	28.8	10.12
1.00	1.46	12.8	8.78	2.90	26.4	9.12
1.50	1.48	11.8	7.99	2.94	24.1	8.19
2.00	1.50	10.5	6.99	2.98	22.0	7.37

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂^{2+R}} =30 × 10 ⁻³ 毫克分子/克		C _{UO₂^{2+R}} =50 × 10 ⁻³ 毫克分子/克	
				φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹
0	6.821	—	—	11.4	0.25	12.0	0.25
0.500	5.62	60.8	10.8	10.2	0.256	10.6	0.254
1.00	5.73	55.8	9.73	9.20	0.239	9.60	0.250
1.50	5.86	49.7	8.49	8.30	0.249	8.63	0.260
2.00	5.92	46.5	7.86	7.52	0.258	7.93	0.256

表 3 离子强度为 5 时各函数值

$\delta = 0.995, [H^+] = 0.500 M。$

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂^{2+R}} = 40 × 10 ⁻³ 毫克分子/克		
							φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²
0	6.821	—	—	1.706	—	—	34.6	0.32	0.073
1.00	4.63	111	24.0	1.14	28.8	25.2	24.9	0.390	0.070
2.00	5.05	90.0	17.8	1.26	22.4	17.7	17.8	0.472	0.076
3.00	5.38	73.5	13.6	1.36	17.3	12.7	13.1	0.547	0.076
4.00	5.66	59.4	10.5	1.44	13.4	9.27	10.0	0.615	0.074
5.00	5.88	48.7	8.28	1.51	10.4	6.90	7.90	0.674	0.071

表 4 离子强度为 7 时各函数值

$\delta = 0.995, [H^+] = 0.500 M。$

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克
0	1.706	—	—	3.411	—	—	6.140	—	—
0.500	0.708	50.0	70.6	1.45	98.4	67.9	2.70	173	64.1
1.50	0.798	45.6	57.1	1.63	89.4	54.8	2.98	159	53.3
2.50	0.887	41.2	46.4	1.78	82.0	46.1	3.29	143	43.6
3.50	0.993	35.8	36.1	2.00	71.0	35.5	3.64	126	34.6
4.50	1.093	30.9	28.3	2.19	61.6	28.1	3.97	110	27.6
5.50	1.192	26.0	21.8	2.38	52.2	21.9	4.31	92.8	21.5
7.00	1.315	19.9	15.1	2.60	41.2	15.8	4.68	74.2	15.8

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂^{2+R}} = 50 × 10 ⁻³ 毫克分子/克				C _{UO₂^{2+R}} = 100 × 10 ⁻³ 毫克分子/克			
	φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²	X ₃ , M ⁻³	φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²	X ₃ , M ⁻³
0	78.0	0.200	0.022	0.0044	75.0	0.200	0.022	0.004
0.500	70.5	0.212	0.024	0.0040	67.7	0.215	—	—
1.50	57.1	0.244	0.029	0.0047	55.4	0.236	0.024	—
2.50	45.7	0.283	0.033	0.0044	44.4	0.276	0.030	0.0044
3.50	36.2	0.330	0.037	0.0043	35.2	0.323	0.035	0.0037
4.50	28.2	0.392	0.043	0.0047	27.6	0.382	0.040	0.0040
5.50	22.0	0.463	0.048	0.0047	21.6	0.449	0.045	0.0042
7.00	15.9	0.558	0.051	0.0041	15.7	0.540	0.049	0.0038

表 5 酸度为 2M 时各函数值
 $\delta=0.992_0$

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂^{2+R}=30 × 10⁻³ 毫克分子/克}		C _{UO₂^{2+R}=50 × 10⁻³ 毫克分子/克}	
							φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹
0	3.00	—	—	6.00	—	—	13.2	0.30	14.7	0.30
0.400	2.46	28.0	11.4	4.71	66.4	14.1	11.80	0.298	13.1	0.305
0.800	2.49	26.5	10.6	4.84	60.2	12.4	10.65	0.299	11.8	0.308
1.20	2.53	24.5	9.68	5.00	52.0	10.4	9.70	0.301	10.8	0.301
1.60	2.58	22.0	8.53	5.03	50.8	10.1	8.92	0.300	9.92	0.306
2.00	2.61	20.6	7.89	5.12	45.8	8.94	8.30	0.295	9.12	0.306

表 6 酸度为 5M 时各函数值
 $\delta=0.992_0$

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂^{2+R}=40 × 10⁻³ 毫克分子/克}			
							[NO ₃ ⁻], M	φ, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²
0	3.00	—	—	6.00	—	—	0	33.5	0.476	0.085
0.320	1.91	54.1	28.0	3.73	115	30.8	0.500	26.6	0.518	0.084
0.640	2.02	44.6	22.0	3.89	107	27.5	1.00	21.2	0.580	0.104
1.28	2.17	42.2	19.4	4.23	90.2	21.3	2.00	14.9	0.624	0.074
1.92	2.32	34.7	14.9	4.50	76.8	17.0	3.00	10.6	0.720	0.081
2.56	2.45	28.6	11.7	4.77	63.4	13.3	4.00	7.95	0.804	0.082
3.84	2.60	20.8	7.98	5.10	47.0	9.22	5.00	6.12	0.895	0.084
5.00	2.69	16.4	6.09	5.53	25.1	4.54				

表 7 酸度为 7M 时各函数值
 $\delta=1.00_0$

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克
0	1.688	—	—	3.376	—	—
0.500	0.478	60.5	127	0.938	122	130
1.50	0.656	50.9	77.9	1.29	104	81.4
2.50	0.978	35.5	36.4	1.86	76.0	40.9
3.50	1.20	24.5	20.4	2.36	50.6	21.4
4.50	1.36	16.7	12.3	2.69	34.4	12.8
5.50	1.46	11.2	7.65	2.89	24.2	8.37
7.00	1.54	7.25	4.70	3.06	15.9	5.20

[NO ₃ ⁻], M	C _{UO₂²⁺, × 10⁻³M}	C _{UO₂^{2+R}, × 10⁻³ 毫克分子/克}	φ, 毫升/克	$\bar{\varphi}^*$, 毫升/克	X ₁ , M ⁻¹	X ₂ , M ⁻²	X ₃ , M ⁻³
0	6.077	—	—	156	0.400	0.120	0.073
0.500	1.75	217	124	127	0.456	—	—
1.50	2.38	184	77.4	77.7	0.672	0.181	—
2.50	3.35	136	40.6	40.7	1.133	0.293	0.069
3.50	4.27	90.4	21.2	21.3	1.807	0.402	0.080
4.50	4.84	62.0	12.8	12.6	2.529	0.473	0.078
5.50	5.19	44.2	8.51	8.44	3.178	0.505	0.070
7.00	5.57	25.4	4.56	4.63	4.670	0.610	0.070

* $\bar{\varphi}$ 值系取三个不同 C_{UO₂²⁺ 时 φ 值的平均值。}

克树脂于室温振动平衡 12 小时), 取出 1—2 毫升溶液, 用硫氰酸比色法^[18]在 Unicam SP 500 型分光光度计上, 于 3800 埃处测定铀酰离子的浓度。

结果和讨论

实验是在 $C'_{\text{UO}_2^{2+}}$ 为 $(1-6.8) \times 10^{-3} M$ 进行的, 各函数值见表 1—7, 硫氰酸根相应结果见图 1—3。结果表明在所研究的条件下 UO_2^{2+} 与 SCN^- 逐级生成 UO_2SCN^+ 、 $\text{UO}_2(\text{SCN})_2$ 、

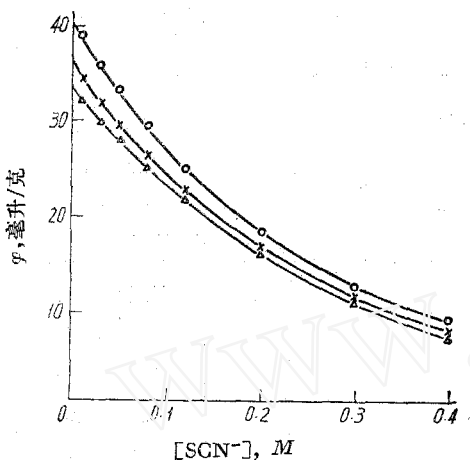


图 1 分配系数与配位体浓度的关系曲线
 ○— $C'_{\text{UO}_2^{2+}}=1.045 \times 10^{-3} M$; ×— $C'_{\text{UO}_2^{2+}}=2.090 \times 10^{-3} M$; △— $C'_{\text{UO}_2^{2+}}=3.136 \times 10^{-3} M$ 。

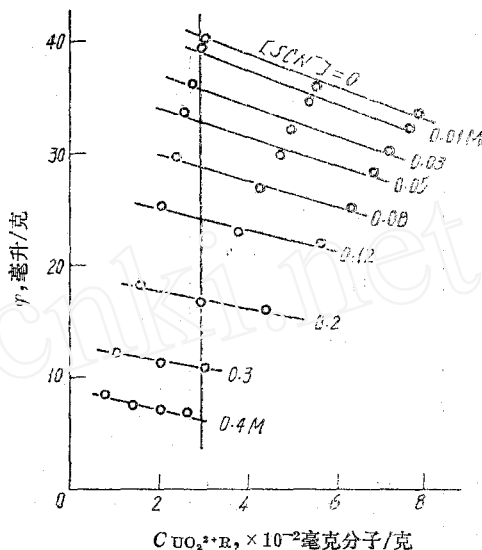


图 2 在一定的 $[\text{SCN}^-]$ 下, φ 与 $C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 的关系图

$\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}$ 四种络合物。 UO_2^{2+} 与 NO_3^- 在离子强度为 2 时, 仅生成 UO_2NO_3^+ , 离子强度为 5 时, 生成 UO_2NO_3^+ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 两种络合物; 离子强度为 7 时, 生成 UO_2NO_3^+ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 三种络合物。所得结果和前人结果的比较列于表 8。计算了不同配位体浓度时的平均配位数 \bar{n} 和各种络合物的克分子百分率, 见表 9—10。我们所得结果与巴纳吉亚 (D. Banerjea)^[3] 等人的结果不同。

本文中自由配位体浓度 $[\text{A}^-]$ 用 C_{A^-} 表示, 当 $C_{\text{A}^-} \gg C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 时偏差不大。当 C_{A^-} 比 $C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 只大几倍时 (如 UO_2^{2+} - SCN^- 体系在 SCN^- 浓度较低时) 会引起多大的偏差? 我们做了如下近似的计算:

$$C_{\text{UO}_2^{2+}}=3.0 \times 10^{-3} M, C_{\text{SCN}^-}=0.0100 M,$$

$$[\text{SCN}^-]=C_{\text{SCN}^-}-[\text{UO}_2\text{SCN}^+]-2[\text{UO}_2(\text{SCN})_2]$$

$$-3[\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-]-4[\text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}].$$

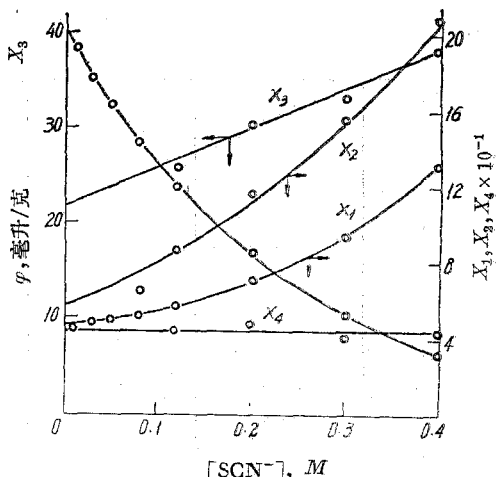


图 3 $\mu=1$ 、 $\text{pH}=1$ 时, φ 、 X_i 与 $[\text{SCN}^-]$ 的关系

表 8 本文结果和前人结果的比较

配位体	作者	温度, °C	离子强度	方法	β_1	β_2	β_3	β_4	
SCN ⁻	Ahrland ^[1]	20	1	光度法	5.7	5.5	15	—	
	Davies ^[2]	25	0.077	光度法	8.5	—	—	—	
	官宜文 ^[4]	室温	1	光度法	7.3	20	120	—	
	Banerjea ^[3]	32	1	离子交换法	0.05	11.20	12.00	—	
	本文	室温	1	离子交换法	4.7	5.5	21	43	
NO ₃ ⁻	Betts ^[5]	25	5.38~7.05	光度法	0.21	—	—	—	
	Ahrland ^[6]	20	1	电位法、光度法	0.50	—	—	—	
	Day ^[7]	10	2	萃取法	0.30	—	—	—	
		25	2	萃取法	0.24	—	—	—	
		40	2	萃取法	0.17	—	—	—	
		22	1	离子交换法	0.04	0.04	0.32	—	
	Banerjea ^[3]	本文	25	2(H ⁺ =0.5 M)	离子交换法	0.25	—	—	—
			25	2(H ⁺ =2 M)	离子交换法	0.30	—	—	—
			25	5(H ⁺ =0.5 M)	离子交换法	0.32	0.073	—	—
			25	5(H ⁺ =5 M)	离子交换法	0.48	0.085	—	—
			25	7(H ⁺ =0.5 M)	离子交换法	0.20	0.022	0.0042	—
25	7(H ⁺ =7 M)	离子交换法	0.40	0.12	0.073	—			

表 9 硫氰酸铀酰各种络合物的克分子百分率和平均配位数 \bar{n}

[SCN ⁻], M	UO ₂ ²⁺ , %	UO ₂ SCN ⁺ , %	UO ₂ (SCN) ₂ , %	UO ₂ (SCN) ₃ ⁻ , %	UO ₂ (SCN) ₄ ²⁻ , %	\bar{n}
0.010	95.5	4.49	0.0525	—	—	0.045
0.030	87.2	12.3	0.432	0.0576	—	0.133
0.050	79.9	18.8	1.10	0.210	0.0215	0.216
0.080	70.2	26.4	2.47	0.755	0.124	0.341
0.12	59.2	33.4	4.69	2.15	0.528	0.514
0.20	41.7	39.2	9.18	7.01	2.87	0.901
0.30	26.2	36.9	13.0	14.8	9.12	1.34
0.40	16.1	30.3	14.2	21.7	17.7	1.95

表 10 硝酸铀酰各种络合物的克分子百分率和平均配位数 \bar{n}

离子强度	$[\text{NO}_3^-]$, M	UO_2^{2+} , %	UO_2NO_3^+ , %	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$, %	\bar{n}
7	1.0	81.6	16.3	1.79	0.342	0.209
	2.0	65.7	26.3	5.78	2.21	0.445
	3.0	52.3	31.4	10.4	5.93	0.699
	4.0	41.3	33.0	14.5	11.1	0.954
	5.0	32.5	32.5	17.9	17.1	1.20
	6.0	26.2	31.4	20.8	21.6	1.38
	7.0	20.3	28.5	21.9	29.3	1.60
5	1.0	71.9	23.0	5.25	—	0.335
	2.0	51.8	33.2	15.1	—	0.634
	3.0	38.2	36.6	25.1	—	0.868
	4.0	29.0	37.1	33.9	—	1.05
	5.0	22.6	36.2	41.2	—	1.19
2	0.5	88.9	11.1	—	—	0.111
	1.0	80.0	20.0	—	—	0.200
	1.5	72.7	27.3	—	—	0.273
	2.0	66.7	33.3	—	—	0.333
7 ($\text{H}^+=7M$)	1.0	62.9	25.2	7.55	4.59	0.540
	2.0	35.0	28.0	16.8	20.3	1.22
	3.0	19.0	22.8	20.6	37.5	1.76
	4.0	10.9	17.4	20.9	50.8	2.12
	5.0	6.61	13.2	19.8	60.3	2.34
	6.0	4.45	10.7	19.2	70.1	2.59
	7.0	2.96	8.30	17.4	74.2	2.66
5 ($\text{H}^+=5M$)	1.0	64.1	30.8	5.45	—	0.417
	2.0	43.5	41.7	14.8	—	0.713
	3.0	31.2	45.0	23.9	—	0.928
	4.0	23.4	44.9	31.8	—	1.08
	5.0	18.1	43.5	38.4	—	1.20
2 ($\text{H}^+=2M$)	0.4	89.3	10.7	—	—	0.107
	0.8	80.6	19.4	—	—	0.194
	1.2	73.5	26.5	—	—	0.265
	1.6	67.6	32.4	—	—	0.324
	2.0	62.5	37.5	—	—	0.375

从表 9 可查到硫氰酸根浓度 $[\text{SCN}^-]$ 为 0.010 M 时 UO_2SCN^+ 的百分率为 0.045, 则

$$[\text{UO}_2\text{SCN}^+] = 0.045 \times 3.0 \times 10^{-3} = 1.35 \times 10^{-4} \text{M},$$

此时 $[\text{UO}_2(\text{SCN})_2]$ 、 $[\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-]$ 和 $[\text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}]$ 的浓度很小, 可以略而不计, 于是

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-] &\simeq C_{\text{SCN}^-} - [\text{UO}_2\text{SCN}^+] = 0.010 - 1.35 \times 10^{-4} \\ &= 9.865 \times 10^{-3} \text{M}. \end{aligned}$$

与 0.010 M 仅差 1.5%。因此自由硫氰酸根浓度 $[\text{SCN}^-]$ 用硫氰酸根总浓度表示不会引起很大偏差。

我们用 X_3 对 $[\text{A}^-]$ 作图的方法所求得的 β 值与用 $\Delta f / \Delta[\text{A}^-]$ 对 $\Delta \varphi_1 / \Delta[\text{A}^-]$ 作图的方法^[16]所求得的 β 值相同。这说明 UO_2A^+ 在实验条件下被树脂的交换可以略而不计^[16,17], 数据不赘列。

从表 2—7 可看到分配系数随离子强度增加而增加, 可能是由于 Na^+ 或 H^+ 增加而降低了 UO_2^{2+} 的水合度使 UO_2^{2+} 更易进入树脂相。 UO_2^{2+} 的水合度降低使 UO_2^{2+} 更易和硝酸根生成络合物, 因此随着离子强度增加, 络合物中硝酸根的数目也增加。同时可以看到在相同的离子强度下用 H^+ 维持离子强度比 Na^+ 维持离子强度所测出的 β 值均较大, 可能是由于 H^+ 的水合能力比 Na^+ 的水合能力大而使 UO_2^{2+} 更易和 NO_3^- 生成络合物之故。

作者感谢付研究员刘静宜的指导和徐光宪教授的宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] S. Ahrland, *Acta chem. Scand.*, **3**, 1067 (1949).
- [2] E.W. Davies et al., *Tran. Faraday Soc.*, **53**, 442 (1957).
- [3] D. Banerjee et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 199 (1961).
- [4] 官宜文, 徐光宪, *化学学报*, **29**, 1, 37 (1963).
- [5] R.H. Betts et al., *J. Chem. Soc.*, **S**, 286 (1949).
- [6] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1271 (1951).
- [7] R.A. Day Jr, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3895 (1954).
- [8] С. Минц и др., *Радиохимия*, **3**, 137 (1961).
- [9] L. Kaplan et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 153 (1956).
- [10] J.K. Foreman et al., *J. Chem. Soc.*, 738 (1959).
- [11] М.А. Якимов и др., *Радиохимия*, **6**, (4) 454 (1964).
- [12] J.K. Foreman, *Analyst*, **82**, 592 (1957).
- [13] J. Korkisch et al., *Mikrochim. Acta*, 485 (1957).
- [14] В.П. Марков и др., *Ж. Неорганич. Химия*, **6**, 1244 (1961); **9**, 550 (1964).
- [15] C. Saville, *J. Raman Spectrosc.*, **4** (4) 395—400, 1976.
- [16] S. Fronaeus, *Acta chem. Scand.*, **6**, 1200 (1952).
- [17] 章开诚, *化学通报*, **4**, 25 (1962).
- [18] S. Ahrland, *Svensk Kem. Tidskr.*, **72**, 757 (1960).