

第二部分

从溶液中纯化和回收铀

第七章 铀的水溶液化学和化合物

在矿石的浸出过程中，矿石中的铀和其它可溶解的元素一起进入浸出液，从矿石浸出液中纯化和回收铀是铀矿加工工艺的最终目的。

从水溶液（或矿浆）中提取铀，需要了解铀在水溶液中的状态，也需要了解水溶液中铀的化学反应过程和特点，制备可以作为产品的铀化合物。

7.1 铀在元素周期表中的位置

铀是一种软的银白色金属，原子量为 $238.0289^{[7.1]}$ ，原子序号为 92，处于元素周期表的第七周期，是锕系元素的成员。

确立铀在元素周期表中的位置经历了一个较长的历史过程，虽然早在 1926 年，就有人预计在元素周期表的第七周期存在一个类似稀土元素的族，但是在发现超铀元素之前没有被人们接受。

在发现超铀元素之前，由于对铀的原子结构缺乏了解，仅以铀与元素铬、钼和钨在化学性质方面的某些相似性为依据，认为铀属于元素周期表的 VI B 族，即铬分族。虽然可以部分解释铀与铬分族元素在化学性质方面的某些相似性，但是不能解释铀与铬分族元素在化学性质方面的差异，例如：铬分族元素的碳化物都很稳定，而铀的碳化物与稀土元素的碳化物相似，并不稳定，水解后能形成碳氢化合物；在自然界，钼和钨常以硫化物形式存在，而铀常以氧化物形式存在，并且可以与稀土元素共存。因此，在化学性质方面，铀与稀土元素（属于元素周期表的 III B 族）有一定程度的相似性。

1940 年以后，镎和钚等超铀元素相继发现，如果按照铀属于 VI B 族的排法，镎和钚应分别属于 VII B 族和 VIII B 族，但是无论是镎与 VII B 族的镱之间，还是钚与 VIII B 族的镱之间都缺乏化学相似性；而镎和钚的化学性质与铀很相似。因此，1945 年 G. T. Seaborg 明确提出了他的假设：锕和超锕元素组成一个族，在这个族里 5f 电子层逐渐被填满，就像镧系元素的 4f 电子层一样。这就是著名的锕系理论。

随着锕系元素研究的深入，这一理论被越来越多的事实所证明。首先，锕系元素磁化率的测定结果表明，锕系离子在溶液中磁化率数值的变化规律与相应的镧系元素一样；另外，在 20℃ 时，溶液中 Pu (III) 和 Pu (IV) 离子的摩尔磁化率分别为 370×10^{-6} 和 1610×10^{-6} ，只有认为 Pu (III) 离子的核外价电子构型为 $5f^6$ 和 Pu (IV) 离子的核外价电子构型为 $5f^4$ 才能解释。其次，在 290 nm ~ 649 nm 的波长范围内对钚进行光谱学研究和用原子共振法研究 ^{239}Pu 的超精细结构都证明， ^{239}Pu 的核自旋为 1/2，这证明钚的基态核外价电子构型为 $5f^6 7s^2$ 。三价锕系元素的离子交换行为与三价镧系元素极其相似。电子自旋共振法

的研究成果也对锕系元素属于 5f 系列的假设提供了有力的证据。

7.1.1 铀的电子结构和氧化态

元素铀原子在基态时的核外价电子构型为 $5f^3 6d^1 7s^2$ 。光谱化学研究结果表明，一次电离的 U^+ 具有 $5f^3 7s^2$ 的外层电子结构，即 6d 层电子先离解。磁化学和自旋共振法的研究确定， U^{3+} 、 U^{4+} 、 U^{5+} 的 5f 层电子构型为 $5f^3$ 、 $5f^2$ 、 $5f^1$ ，间接表明在 6d 层电子离解后，接着是 7s 层电子离解，最后才是 5f 层电子离解。

铀原子的核外价电子构型和它的化学性质有十分密切的关系，由于铀原子的核外价电子的离解有先后之分，就形成了铀的多种氧化态。铀的各种氧化态的价电子结构和离子半径见表 7-1^[7.2]。

表 7-1 铀的各种氧化态的价电子结构和离子半径

氧化态	价电子结构	离子半径 / nm
U^0	$5f^3 6d^1 7s^2$	0.142
U^{3+}	$5f^3$	0.121
U^{4+}	$5f^2$	0.105
U^{5+}	$5f^1$	0.091
U^{6+}	$5f^0$	0.079

从表 7-1 可见，随着价电子的丢失，铀离子的半径减小，相应在水溶液中呈现的酸性增加。但是，六价铀在水溶液中一般以铀酰离子 (UO_2^{2+}) 形式存在， UO_2^{2+} 离子的半径比 U^{6+} 大，呈现的酸性较弱。由于铀的各种氧化态离子的半径都相对较大，因此除了六氟化铀以外，铀的大多数化合物都是不挥发的。

失去全部价电子的 U^{6+} ，核外电子构型与氦相同，这种惰性气体构型的离子所形成的氧化物在热力学上是最稳定的。因此，在水溶液中，以 UO_2^{2+} 形式存在的六价铀，是铀的最稳定的氧化态。

7.1.2 铀的核性质

铀是当代主要的核燃料，自然界存在的铀是由三种同位素 (^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U) 组成的混合物，它们的丰度见表 7-2^[7.2]。

表 7-2 天然铀中同位素的相对丰度

铀同位素	丰度 / %
^{234}U	0.0057 ± 0.0002
^{235}U	0.7204 ± 0.0007
^{238}U	99.2739 ± 0.0007
$^{238}U / ^{234}U$	17325 ± 555
$^{238}U / ^{235}U$	137.80 ± 0.14

^{238}U (即: U I) 是天然存在的铀-镭放射衰变系 (即: $4n + 2$ 系) 的母体，自发蜕变

的半衰期为 4.468×10^9 年^[7.3]，具有 α 放射性，是天然铀中丰度最大的同位素。

^{238}U 在慢中子作用下，不发生裂变。在快中子作用下，可以发生以下核反应：



生成的 ^{239}U 很不稳定，经过两次 β^- 衰变生成 ^{239}Pu ：



^{239}Pu 能在慢中子作用下发生裂变。因此， ^{238}U 也是一种核燃料。

^{235}U （即：Ac U）是天然存在的铀-镭放射衰变系（即： $4n + 3$ 系）的母体，自发蜕变的半衰期为 7.038×10^8 年^[7.3]，具有 α 放射性。

^{235}U 在慢中子作用下发生裂变，并伴随放出大量能量：



式中：FP 表示裂变产物，

E 为裂变所释放的能量。

反应（7-3）产生的中子又可以引发其它 ^{235}U 原子的裂变，形成链式反应，释放出巨大的能量，1 kg ^{235}U 完全裂变的“热能当量”为 7.93×10^{13} J。在释放能量的同时，产生许多放射性的裂变产物。

^{235}U 也可以在快中子作用下发生裂变，但是 ^{235}U 的快中子裂变截面远小于慢中子的裂变截面。

^{234}U 是 ^{238}U 的衰变子体，又称为：U II，自发蜕变的半衰期为 2.45×10^5 年^[7.3]，具有 α 放射性，它在天然铀中含量极少，不具有实际意义。

铀还有原子量从 227 到 240 的 11 个人工同位素，其中较重要的是 ^{233}U ，它是由 ^{232}Th 和中子反应后，经过两次 β^- 衰变的产物。

7.2 铀的水溶液化学

铀在水溶液中存在四种氧化态：U（III）、U（IV）、U（V）和 U（VI），以离子形式存在的四种氧化态在水溶液中的氧化-还原反应、水解作用和配位反应对铀的纯化有十分重要的意义。

在水溶液中不同价态的铀离子有不同的颜色，见表 7-3^[7.4]。五价铀在水溶液中很不稳定，因此确定 UO_2^+ 的颜色比较困难。溶液中铀的各种氧化态都有特征的吸收光谱^[7.4]，很容易鉴别。

表 7-3 水溶液中铀离子的颜色和热力学数据

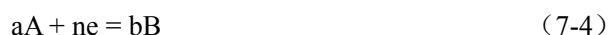
氧化态	溶液中 离子形式	溶液中 离子颜色	热 力 学 数 据		
			$\Delta H^0/(\text{千卡} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta F^0/(\text{千卡} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{卡} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{度}^{-1})$
U（III）	U^{3+}	玫瑰紫色	-123.0	-123.3	-34
U（IV）	U^{4+}	深绿色	-146.7	-137.8	-80
U（V）	UO_2^+		-253.5	-237.9	-7
U（VI）	UO_2^{2+}	亮黄色	-250.4	-236.4	-17

* 1 千卡/mol = 4.1868 kJ/mol; 1 卡/mol · 度 = 4.1868 J/mol · 度

7.2.1 铀在水溶液中的氧化-还原反应

7.2.1.1 铀离子的氧化-还原电位

一般元素（分子或离子）的氧化-还原反应方程式为：



式中：A 为元素的氧化态，B 为元素的还原态，

n 为电子迁移数。

氧化-还原反应（7-4）的电位 E 可以由 Nernst 方程式表示：

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a}{a_B^b} = E^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \\ &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} = E^0 - \frac{\theta}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \end{aligned} \quad (7-5)$$

式中： a_A 为溶液中氧化态 A 的活度，(mol/L)

a_B 为溶液中还原态 B 的活度，(mol/L)

E^0 为标准氧化-还原电位，也称为：式电位，它是溶液中氧化态 A 与还原态 B 的活度相等时的电位，(V)

R 为气体常数，(R = 8.31441 J/ K · mol)

F 为法拉第常数，(F = 9.648456 C/mol)

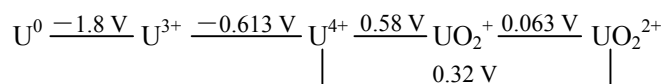
T 为绝对温度，(K)

$\theta = 2.303RT/F$ ，它与摄氏温度 t 的关系见表 7-4^[7.5]。

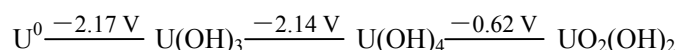
表 7-4 不同摄氏温度 t 时的 θ 值

t / °C	$\theta / (V \cdot \text{mol}^{-1})$	t / °C	$\theta / (V \cdot \text{mol}^{-1})$	t / °C	$\theta / (V \cdot \text{mol}^{-1})$	t / °C	$\theta / (V \cdot \text{mol}^{-1})$
0	0.05418	25	0.05914	55	0.06509	85	0.07104
5	0.05517	30	0.06013	60	0.06608	90	0.07203
10	0.05616	35	0.06112	65	0.06707	95	0.07302
15	0.05715	40	0.06211	70	0.06806	100	0.07401
18	0.05775	45	0.06310	75	0.06906		
20	0.05815	50	0.06410	80	0.07005		

在 25°C 时，在 1 mol/L HClO₄ 溶液中，各种铀离子的标准氧化-还原电位 E^0 的测定结果为^[7.2]：



在碱性介质中，各种铀离子的标准氧化-还原电位 E^0 为^[7.2]：



应当指出，溶液中实际氧化-还原电位 E，主要取决于参与氧化-还原反应的氧化态和还原态在溶液中的活度（或浓度）。当溶液中存在能与氧化态或还原态配位的配位体时，由于配位的结果会改变氧化态或还原态的浓度，因此 E 与溶液中存在的配位体和它的浓度有

关；如果氧化-还原反应有溶液中的 H^+ 离子参与，E 还与溶液的 pH 值有关。虽然氧化-还原反应能否进行，取决于溶液中实际氧化-还原电位 E，但是标准氧化-还原电位 E^0 ，仍然可以作为判断离子的氧化-还原性质的依据。

7.2.1.2 铀的各种氧化态离子的氧化-还原性质

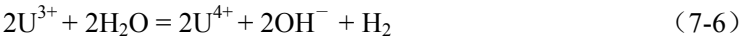
在铀矿加工工艺中涉及的一些氧化-还原反应，在 25℃ 时，在 1 mol/L $HClO_4$ 溶液中测定的标准氧化-还原电位见表 7-5^[7.5]。

表 7-5 一些氧化-还原反应的标准氧化-还原电位

电对（氧化态 / 还原态）	氧化-还原反应	标准氧化-还原电位 E^0 / V
H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.770
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.510
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.330
O_2 / H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1.229
NO_2^- / NO	$NO_2^- + 2H^+ + e = NO + H_2O$	0.990
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
UO_2^+ / U^{4+}	$UO_2^+ + 4H^+ + e = U^{4+} + 2H_2O$	0.580
UO_2^{2+} / U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0.320
UO_2^{2+} / UO_2^+	$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0.063
H^+ / H_2	$2H^+ + 2e = H_2$	0.000
U^{4+} / U^{3+}	$U^{4+} + e = U^{3+}$	-0.631
U^{3+} / U	$U^{3+} + 3e = U$	-1.800

在酸性溶液中，金属铀是一个强还原剂，很容易被氧化为四价或六价。

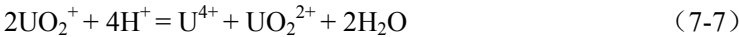
U^{4+} / U^{3+} 的 E^0 值较负，因此溶液中的 U^{3+} 也是一个强还原剂，不仅可以使酸性溶液中的氢离子还原而放出氢气，甚至可以与纯水反应置换出氢气。



虽然在酸性溶液中 U^{3+} 还原氢离子的反应速度比较缓慢，但是由于 U^{3+} 的强还原剂性质，溶液中的溶解氧或其它氧化剂就能使溶液中的 U^{3+} 迅速被氧化，因此在溶液中 U^{3+} 非常不稳定。

由于 UO_2^+ / U^{4+} 的 E^0 值高于 UO_2^{2+} / UO_2^+ 的 E^0 值，因此 UO_2^+ 离子能进行自氧化-还原，或者称为：歧化。

在酸性溶液中， UO_2^+ 离子发生歧化反应^[7.5]：



该歧化反应的平衡常数 $K = 5.6 \times 10^8$ ^[7.5]。

溶液中的 UO_2^+ 离子只在溶液的 pH 值为 2~2.5 的范围内是稳定的，溶液的 pH 值降低时，酸度增加，就会发生歧化反应；提高溶液的 pH 值，会导致歧化反应产物 (U^{4+} 和 UO_2^{2+}) 的水解。总而言之，溶液中的 UO_2^+ 离子是不稳定的。

由于 U^{4+} / U^{3+} 的 E^0 值比 UO_2^+ / U^{4+} 或 UO_2^{2+} / U^{4+} 的 E^0 值低很多，因此 U^{4+} 不可能发

生歧化反应。

溶液中的 U^{4+} 被空气中的氧氧化的反应方程式为：



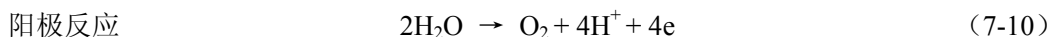
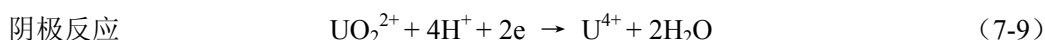
由于反应速度受 U^{4+} 的水解产物,尤其是 $U(OH)^{3+}$ 离子浓度的控制,空气中的氧氧化 U^{4+} 的速度比较慢。当溶液中含 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} 时,氧化速度明显加快^[7.2]。因此,选用适当的氧化剂,是加快 U^{4+} 氧化的主要方法。

六价是铀的最高氧化态,由于电荷很高, U^{6+} 在水溶液中是不稳定的,按照铀元素亲氧的性质,在水溶液中 U^{6+} 很容易与两个 O^{2-} 结合,形成稳定的 UO_2^{2+} 离子。 UO_2^{2+} 离子的 $U-O$ 键为共价键,两个 $U-O$ 键形成的 $O-U-O$ 为一直线,垂直于铀的另外六个配位位置形成的六角形平面。 O 原子与 U 原子的距离为 $0.17\text{ nm} \sim 0.2\text{ nm}$,比另外六个配位体与 U 原子的距离 ($0.22\text{ nm} \sim 0.3\text{ nm}$) 近^[7.6]。

可以用各种方法把溶液中的六价铀还原为四价铀,这些方法包括:电解还原、化学还原和光化还原。

(1) 电解还原

在酸性溶液中,可以用电解的方法把溶液中的 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$,在电解过程中:



阳极反应产生的氧,大部分从溶液中逸出,只有少部分消耗于氧化生成的 U^{4+} 。为了避免溶液中的 U^{4+} 被阳极产生的氧所氧化,需要用阴离子交换膜把电解槽的阴极区与阳极区隔开,使阴极区产生的 U^{4+} 不能进入阳极区。

当阴极的电位值比 U^{4+}/U^{3+} 的电位值更负时,在阴极上既有可能发生 U^{4+} 还原到 U^{3+} 的反应,也有可能发生 H^+ 还原为 H_2 的反应,究竟哪一个反应首先在阴极上发生,不仅与溶液中实际的 U^{4+}/U^{3+} 电位值有关,而且与氢在阴极上的超电位有关:

如果采用铂阴极进行电解,则优先进行 H^+ 还原为 H_2 的反应。

如果采用汞阴极进行电解,由于氢在汞阴极上的超电位很大,则优先进行 U^{4+} 还原到 U^{3+} 的反应。此时,溶液中电位低于锰以下的金属,例如:锌、铬、铁、镉、铊、钴、镍、钼、铟、镓、铅、锡、铋、铜、铟、银、汞、铂、金等都在汞阴极上定量析出,只有铀保留在溶液中,可以得到较纯的铀溶液。

由于溶液中的 U^{3+} 极易被氧化,因此只需要在空气中搅拌溶液,就可以把电解过程产生的 U^{3+} 氧化为 U^{4+} 。

由矿石浸出液直接制备四氟化铀的工艺流程,一般都采用电解还原的方法把溶液(没有氧化剂存在)中的 UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} 。

(2) 化学还原

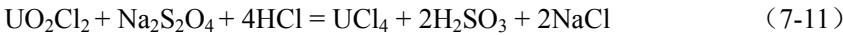
化学还原方法在分析化学中应用很广,但是在工业上应用很少。

在分析化学中,金属锌、铅、镉、铋、汞以及它们的汞齐和 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 等都是常用的还原 UO_2^{2+} 为 U^{4+} 的还原剂。

由于溶液的 pH 值对溶液中 UO_2^{2+}/U^{4+} 的实际氧化-还原电位 E 有影响,因此采用化学

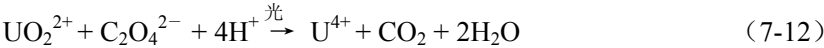
还原方法还原 UO_2^{2+} 制备 U^{4+} 时，要注意溶液的 pH 值，而且应当不存在配位体。

在工业上，曾应用锌粉或 Fe^{2+} 把含少量铀的磷酸溶液中的 UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} ，而使铀被去除。在 0.35 mol/L HCl 中，可以采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原 UO_2^{2+} ^[7.2]：



(3) 光化还原

在硫酸溶液中，当有乙醇、乙醚或草酸存在时， UO_2^{2+} 能在光的作用下还原为 U^{4+} ：



光化还原的反应速度极慢，消耗能量大，虽然进行了许多试验研究工作，但是没有工业应用。

应当指出， UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} 的过程应当在非氧化性的酸性介质中进行，例如：硫酸或盐酸。如果在具有氧化性的硝酸中进行电解还原，不但溶液中生成的 U^{4+} 会被 NO_3^- 或 HNO_2 氧化，而且电极材料会受到强烈腐蚀^[7.5]。总之， UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} 的过程，需要避免氧化剂的存在。

7.2.2 铀离子的水解反应

金属离子的水解，也就是 OH^- 离子与金属离子的配位作用，是水溶液中最重要反应之一。由于铀离子的配位不饱和，而 OH^- 离子又是强配位体，因此铀离子的水解很容易发生。

铀离子的水解行为很复杂，除了产生单核水解产物以外，也会产生多核水解产物。水解推动力的大小与离子电荷 Z 和离子半径 r 有关。可以用离子势 $\phi = Z/r$ 来衡量水解推动力的大小，离子的 ϕ 值越大，则水解推动力越大，越容易水解。

应当注意，水解与水合不同，水解过程中释放出的 H^+ 使溶液呈酸性反应，同时形成 U—OH 键，这是水解的特征。

水溶液中铀离子的水解推动力的大小次序为： $\text{U}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{U}^{3+} > \text{UO}_2^+$ 。由于 U^{3+} 和 UO_2^+ 不稳定，它们的水解行为研究较少。因此，在水溶液中主要考虑 U(IV) 和 U(VI) 的水解行为。

7.2.2.1 U(IV) 的水解行为

在酸性溶液中， U(IV) 以 U^{4+} 形式存在，它的第一步水解反应为：



在 25℃ 和溶液的 pH = 2 时，水解反应的平衡常数 $K = 2.9 \times 10^{-2}$ 。

随着溶液 pH 值的增加， U(OH)^{3+} 与 U^{4+} 形成聚合体，逐渐与 U(OH)^{3+} 和 U^{4+} 达到平衡；然后进一步聚合形成多核离子 $\text{U}[(\text{OH})_3\text{U}]_n^{(4+n)+}$ 和聚合物 $[\text{U(OH)}_4]_n$ 。这些高分子量的水解产物具有胶体性质，一般难溶于酸。

水解反应 (7-13) 的平衡常数 K 与温度和溶液的离子强度有关，见表 7-6^[7.2]。

表 7-6 U^{4+} 水解反应的平衡常数 K

项目	温度 / °C			25℃时，溶液的离子强度		
	10	25	43	2.5	0.19	0.00
K	0.075	0.25	0.66	0.021	0.05	0.21 ± 0.02

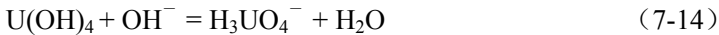
由表 7-6 可见, 平衡常数 K 随温度的增加而增加, 随溶液的离子强度减小 (活度增加) 而增加。由 K 与温度的关系可以推算 U^{4+} 水解的一些热力学常数, 见表 7-7^[7.2]。

表 7-7 U^{4+} 水解的热力学常数

水 解 反 应	$\Delta H^0/(\text{千卡} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{千卡} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{卡} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{度}^{-1})$
$U^{4+} + H_2O = U(OH)^{3+} + H^+$	11.0	0.9	33
$H^+ + OH^- = H_2O$	-13.5	-19.1	-19
$U^{4+} + OH^- = U(OH)^{3+}$	-2.5	-18.2	52

* 1 千卡/mol = 4.1868 kJ/mol; 1 卡/mol·度 = 4.1868 J/mol·度

$U(IV)$ 的氢氧化物可以被过量碱溶解:



平衡常数 $K = 1.7 \times 10^{-4}$ ^[7.7]。

7.2.2.2 $U(VI)$ 的水解行为

溶液中 $U(VI)$ 的稳定形式是 UO_2^{2+} , UO_2^{2+} 离子的配位不饱和, 它的有效电荷比一般二价金属阳离子高, 因此 UO_2^{2+} 比一般二价金属阳离子的水解倾向强烈。

溶液中 UO_2^{2+} 离子水解析出氢氧化物, 开始析出氢氧化物的 pH 值与溶液中铀浓度的关系见表 7-8^[7.2]。

表 7-8 不同铀浓度时水解析出氢氧化物的溶液 pH 值

溶液中 UO_2^{2+} 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	3×10^{-5}	1×10^{-5}
开始析出氢氧化物的溶液 pH 值	4.47	5.27	5.90	6.62	6.80	7.22

溶液中 UO_2^{2+} 离子的水解是极其复杂的过程, 存在一系列水解反应, 并伴随反应产物的聚合, 形成一系列水解产物。不同作者所得的研究成果不完全一致, 表 7-9 列出其中的一组研究成果^[7.2]。

表 7-9 UO_2^{2+} 离子的水解平衡常数

水 解 反 应	水 解 平 衡 常 数 K
$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2(OH)^+ + H^+$	2×10^{-6} *
$2UO_2^{2+} + 2H_2O = (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	1.2×10^{-6} *
$3UO_2^{2+} + 5H_2O = (UO_2)_3(OH)_5^{3+} + 5H^+$	6×10^{-17} *
$UO_2(OH)^+ + H_2O = UO_2(OH)_2 + H^+$	4.6×10^{-4}
$3UO_2^{2+} + 4H_2O = (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	4.7×10^{-13} **
$2UO_2^{2+} + H_2O = U_2O_5^{2+} + 2H^+$	1.1×10^{-6}
$U_2O_5^{2+} + UO_2^{2+} + H_2O = U_3O_8^{2+} + 2H^+$	5×10^{-9}
$U_3O_8^{2+} + H_2O = U_3O_8(OH)^+ + H^+$	2.8×10^{-4}

* 在 25℃ 时, 高氯酸溶液中测定

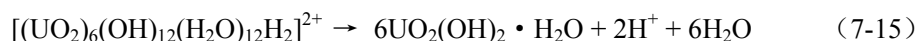
** 在 25℃ 时, 1 mol/L Cl^- 离子的 HCl 溶液中测定

一般说来,当溶液的 $\text{pH} > 3$, UO_2^{2+} 离子就开始水解,形成一系列水解产物: $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^+$ 和 $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ 等。

在稀溶液(铀浓度为 $0.001 \text{ mol/L} \sim 0.005 \text{ mol/L}$)中还能形成 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$ 等水解产物,当溶液的 $\text{pH} > 4$, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 进一步水解为 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$,并导致产生多核聚合离子。

UO_2^{2+} 离子水解的最终产物是铀酸、多铀酸和氢氧化物沉淀。从动力学观点, UO_2^{2+} 离子的第一步水解反应速度很快,但是进一步的水解聚合反应速度却非常缓慢,很难达到真正的平衡状态。

六聚配位阳离子 $[(\text{UO}_2)_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{H}_2]^{2+}$ 是 UO_2^{2+} 离子水解过程的中间产物,它是以 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 为单元组成的闭环六聚物,它按以下反应缓慢生成氢氧化铀酰的胶体^[7,6]:



因此, UO_2^{2+} 离子水解过程的最终产物为 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,随着 UO_2^{2+} 离子的缓慢水解,溶液的 pH 值逐渐下降。

氢氧化铀酰 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一种黄色物质,分子式也可以写成 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,或 $\text{H}_2\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (水合铀酸)。

氢氧化铀酰具有两性性质,在酸性介质中可以形成 UO_2^{2+} 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 和 $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ 等离子;在碱性介质中可以形成 UO_4^{2-} (铀酸根)和 $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ (重铀酸根)等离子。

7.2.3 铀离子的配位化学

7.2.3.1 配位化合物及其成键理论

根据 A. Werner 的配位理论,由一定数量的阴离子或分子——配位体,通过配位键紧密结合在中心金属阳离子(或原子)的四周而形成的物质就称为:配位化合物,简称:配合物。能够与中心金属阳离子(或原子)紧密结合的阴离子或分子的总数,称为该金属的“配位数”。如果中心金属阳离子的电荷与配位阴离子的总电荷相等,则配位化合物为中性分子;如果中心金属阳离子的电荷与配位阴离子的总电荷不相等,则配位化合物为配合离子(阳离子或阴离子)。

配合物的中心金属阳离子与配位体之间是通过配位键紧密结合的。由于金属阳离子具有空的外层电子轨道,可以接受配位体的独对电子;而配位体则是具有独对电子的离子(或分子)。当两者结合时,配位体的独对电子进入中心金属阳离子的外层空电子轨道,形成配位键。

配位键既不同于由静电吸引形成的离子键,也不同于成键原子分别提供一个共有电子的共价键,而是一种介于离子键和共价键之间的半极性键,其键能大于离子键而小于共价键。接近离子键的配位键称为:电价配键,接近共价键的配位键称为:共价配键,电价配键的键能小于共价配键的键能,因此电价配键形成的配位化合物的稳定性比共价配键形成的配位化合物的稳定性差。

可以用价键理论,通过中心金属阳离子与配位体成键时形成的各种杂化轨道,说明配位化合物的空间构型。近代的分子轨道理论和配位场理论,对阐明配位键的本质具有重要意义。

按照简单的静电作用模型,金属离子的电荷越多、离子半径越小,金属离子与配位体

之间的静电引力越大，形成的配合物越稳定。如果金属离子的电荷为 Z ，金属离子的半径为 r ，可以用 Z^2/r 来比较金属离子形成配合物的稳定性。金属离子的 Z^2/r 越大，配合物的稳定常数 K 值越大，形成的配合物越稳定，见表 7-10^[7.2]。

表 7-10 金属离子半径和电荷对配合物稳定性的影响（配位体为 EDTA）

金属离子	Na^+	Li^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	UO_2^{2+}	Ce^{3+}	Th^{4+}	U^{4+}
离子半径 / nm	0.95	0.59	1.53	1.32	1.18	0.80	1.02	1.02	0.97
Z^2/r 值	1.05	1.69	2.60	3.00	3.40	5.00	8.80	15.70	16.50
Log K	1.66	2.79	7.76	8.63	10.68	10.40	15.40	23.20	25.60

实际上，阳离子与阴离子及偶极分子作用时，除了简单的静电吸引作用以外，还有极化作用。极化作用的结果使相互作用的离子发生变形，中心离子的半径变小，电子云重叠增加，使离子键逐步向共价键过渡，见图 7-1^[7.7]。

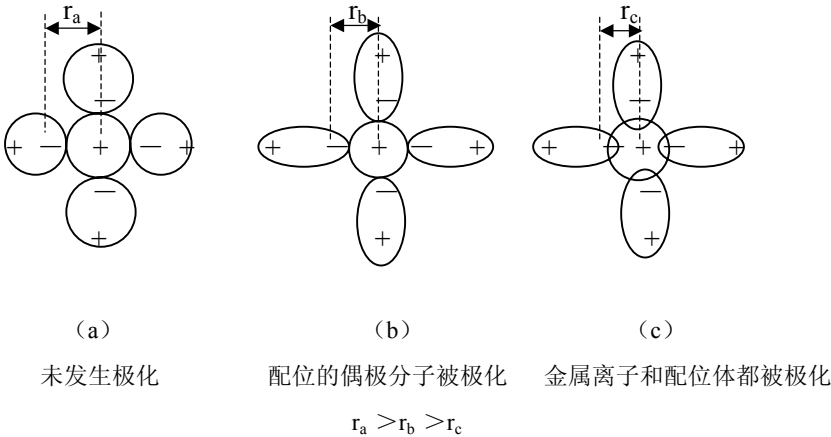


图 7-1 金属离子和配位体的极化作用

在形成配合物时，由于极化作用使电价配键逐步向共价配键过渡，离子之间的极化作用越强，形成的配合物越稳定。极化作用的大小与金属离子的 Z^2/r 和核外电子构型都有关系， Z^2/r 对极化作用的影响体现为静电作用， Z^2/r 越大，极化作用越强；核外电子构型对极化作用的影响规律是：非惰性元素电子构型的离子比惰性元素电子构型的离子具有更强的极化作用。

配位体（分子或离子）是在配位过程形成配位键的电子对的给予体，因此配位体属于路易斯碱，配位体给出电子的倾向越大，也就是它的碱性越强，必然接受 H^+ 或金属阳离子的能力也越强，形成的配合物越稳定。

配位体（分子或离子）中配位原子的电负性是指它吸引电子能力的大小，吸引电子的能力越大，原子的电负性就越大。配位原子的电负性大，容易形成电价配键；配位原子的电负性小，容易形成共价配键。因此，配位原子的电负性小，形成的配合物比较稳定。但是，配位键是金属离子与配位原子共同作用的结果，研究配合物的稳定性，必须综合考察金属离子与配位原子，同时考虑配位体的碱性强弱和金属离子的极化作用。

当配位体是有机化合物时，由于配位体基团所占空间位置较大，会由于空间位阻影响配位键的形成，使配合物的稳定性下降。一般来说，直链烷基胺比烷基叔胺所形成的配合物稳定。但是，带支链的烷基配位体也会由于支链的推电子效应，增加配位体的碱性，从而抵消空间位阻。因此，需要综合考虑。

有两个以上配位原子的配位体，由于与金属离子形成环状配合物（称为：螯合物或内配合物），可以增加配合物的稳定性。螯合物一般以五原子环或六原子环最稳定，小于四个原子的环和大于七个原子的环稳定性较差。

7.2.3.2 配位化合物的稳定常数

配位化合物的稳定常数是从热力学角度衡量配位化合物稳定性的标志。

在水溶液中，金属离子通常以水合离子的形式存在（即：水分子为配位体），当该金属离子在水溶液中与其它配位体发生配合反应时，金属离子四周的水分子被其它配位体逐步取代。

如果用 M^{n+} 代表配位数为 m 的金属离子， L^{z-} 代表配位体，则第一步配合反应：



为了方便，把式（7-16）改写为：



假设活度系数为 1，则可以用浓度代替活度计算式（7-17）的平衡常数 K_1 ，

$$K_1 = [ML] / [M][L] \quad (7-18)$$

随着水分子逐步被取代，相应的配合反应和平衡常数分别为：



$$K_2 = [ML_2] / [ML][L] \quad (7-20)$$



$$K_3 = [ML_3] / [ML_2][L] \quad (7-22)$$



$$K_4 = [ML_4] / [ML_3][L] \quad (7-24)$$

平衡常数 K （例如： $K_1 \sim K_4$ ），可以表示各级配合物的稳定性， K 值越大，生成的配合物越稳定，因此 K 又称为配合物的分步稳定常数。

配合物的生成反应也可以写成总的反应方程式：



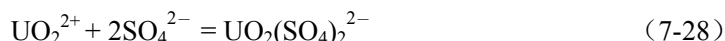
平衡常数 $\beta_4 = [ML_4] / [M][L]^4 = K_1 K_2 K_3 K_4$ ， β 称为配合物的累积稳定常数。配合物的累积稳定常数 β_n 等于分步稳定常数 $K_1 \sim K_n$ 的连乘积。累积稳定常数不仅可以判断配合物的稳定性，而且可以推算溶液中各级配合物（分子或离子）形态的存在量。

7.2.3.2.1 硫酸溶液中铀酰的配合物

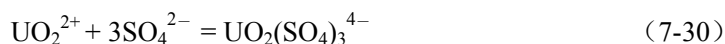
在硫酸铀酰溶液中， UO_2^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子存在以下配合物的生成反应：



$$\beta_1 = [UO_2SO_4] / [UO_2^{2+}][SO_4^{2-}] = K_1 \quad (7-27)$$



$$\beta_2 = [UO_2(SO_4)_2^{2-}] / [UO_2^{2+}][SO_4^{2-}]^2 = K_1 K_2 \quad (7-29)$$



$$\beta_3 = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}] / [\text{UO}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^3 = K_1 K_2 K_3 \quad (7-31)$$

通过推导，可以得到硫酸铀酰溶液中 UO_2^{2+} 、 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 等（省略了水合水）配合物含量的百分率^[7.7]：

$$\text{UO}_2^{2+} \text{ 含量的百分率} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{SO}_4^{2-}]^3} \times 100\% \quad (7-32)$$

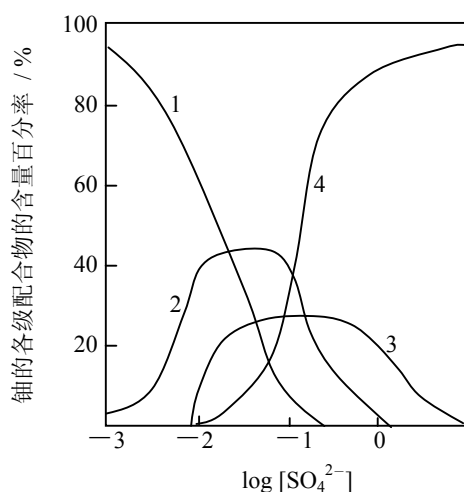
$$\text{UO}_2\text{SO}_4 \text{ 含量的百分率} = \frac{\beta_1[\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{SO}_4^{2-}]^3} \times 100\% \quad (7-33)$$

$$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-} \text{ 含量的百分率} = \frac{\beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2}{1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{SO}_4^{2-}]^3} \times 100\% \quad (7-34)$$

$$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-} \text{ 含量的百分率} = \frac{\beta_3[\text{SO}_4^{2-}]^3}{1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{SO}_4^{2-}]^3} \times 100\% \quad (7-35)$$

由上述分析可见， UO_2^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子的各级配合物的量是溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度的函数，当改变溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度时，铀的各级配合物的量就会发生变化。

按 $\beta_1 = 50$ ， $\beta_2 = 350$ 和 $\beta_3 = 2500$ 计算的硫酸溶液中 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 的各级配合物含量百分率与溶液中游离 SO_4^{2-} 浓度的关系，见图 7-2^[7.2]。



1 UO_2^{2+} , 2 UO_2SO_4 , 3 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, 4 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$

图 7-2 硫酸溶液中 UO_2^{2+} 离子的各级配合物含量百分率与溶液中游离 SO_4^{2-} 浓度的关系

在水溶液中， H_2SO_4 按两步解离：



式 (7-37) 的平衡常数 $K_H = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-]$ 。

在硫酸铀酰溶液中， SO_4^{2-} 的总浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{总}}$ 为：

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{总}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{UO}_2\text{SO}_4] + 2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] + 3[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}] \quad (7-38)$$

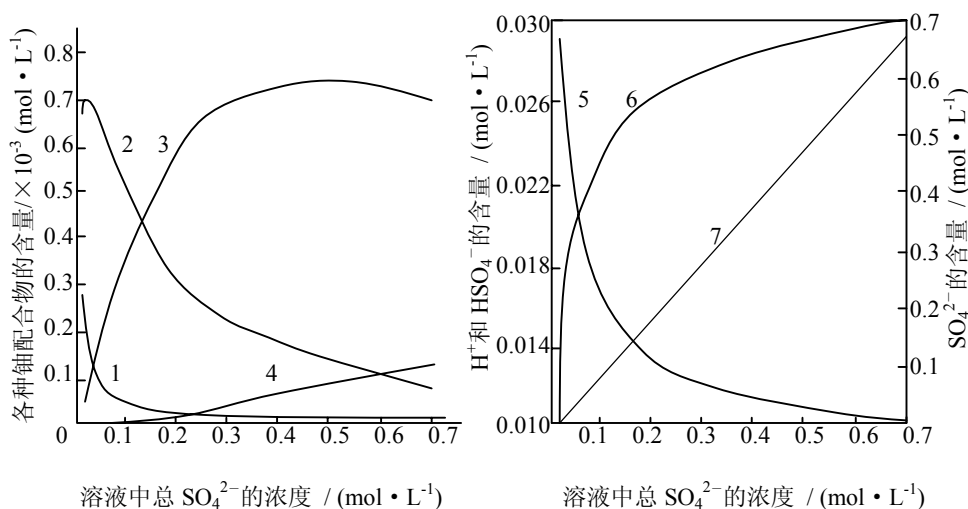
溶液中铀的总浓度 $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{总}}$ 为:

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{总}} = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{SO}_4] + 2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] + 3[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}] \quad (7-39)$$

当溶液中 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{总}}$ 远大于 $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{总}}$ 时, 式 (7-38) 可以简化为:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{总}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / K_{\text{H}} \quad (7-40)$$

在含 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ UO_2SO_4 , 0.02 mol/L H_2SO_4 的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 按照离子强度等于零时, $K_{\text{H}} = 0.0102$, 以及 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 各级配合物的累积稳定常数 $\beta_1 = 900$, $\beta_2 = 7700$ 和 $\beta_3 = 100$, 计算溶液中 UO_2^{2+} 各级配合物及 H^+ 、 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 的含量与溶液中 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{总}}$ 的关系, 结果见图 7-3^[7,8]。



1 UO_2^{2+} , 2 UO_2SO_4 , 3 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, 4 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, 5 H^+ , 6 HSO_4^- , 7 SO_4^{2-} ,

图 7-3 溶液中 UO_2^{2+} 各级配合物及 H^+ 、 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 的含量
与溶液中 SO_4^{2-} 总浓度的关系

由图 7-3 可见, 当硫酸溶液中 SO_4^{2-} 总浓度很小时, 铀主要以 UO_2^{2+} 和 UO_2SO_4 形式存在, 溶液中 SO_4^{2-} 总浓度增加到 0.2 mol/L 时, UO_2^{2+} 形式的含量减到很少; 随溶液中 SO_4^{2-} 总浓度的增加, 溶液中 UO_2SO_4 的含量逐渐增加, 当溶液中 SO_4^{2-} 总浓度达到约 0.04 mol/L 时, UO_2SO_4 含量达到最大, 然后逐渐减少; 继续增加溶液中 SO_4^{2-} 总浓度, 溶液中 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 含量逐渐增加, SO_4^{2-} 的总浓度达到约 0.55 mol/L , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 含量达到最大, 直到溶液中 SO_4^{2-} 总浓度达到 0.7 mol/L , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 含量只有极微小的减少; 随着溶液中 SO_4^{2-} 总浓度的增加, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 离子含量的增加非常缓慢, 当溶液中 SO_4^{2-} 总浓度增加到 0.5 mol/L 时, 溶液中 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 离子的含量仍不到 10 %, 因此一般都认为 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 离子在硫酸铀酰溶液中含量较低, 在硫酸铀酰溶液中常见的铀酰阴离子是 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ ^[7,6]。

由图 7-3 可见, 在硫酸溶液中, 随溶液中 SO_4^{2-} 的总浓度增加, H^+ 离子的含量迅速减少, 而 HSO_4^- 的含量迅速增长, 溶液中游离的 SO_4^{2-} 的含量几乎呈直线增加。

虽然图 7-3 的计算结果与所取的常数值有关，但是可以反映硫酸铀酰溶液中各种组份的基本情况。

硫酸溶液中， UO_2^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子各级配合物的分步稳定常数 K 的实验测定结果见表 7-11^[7,8]。

表 7-11 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 各级配合物的分步稳定常数 K

研究者	研究年份	测定方法	温度 / °C	介质及浓度 / (mol · L ⁻¹)	log K ₁	log K ₂	log K ₃
Ahrland	1951	电位滴定法 分光光度法	20	NaClO ₄ 1	1.70 1.75	0.84 0.90	0.86
Day	1954	萃取法	10 25	NaClO ₄ 2	1.80 1.88	0.96 0.97	
Kraus	1955	阴离子交换法	25	0	2.72	1.48	
Davies	1957	分光光度法	25	0	2.96	~1	
Allen	1958	萃取法	25	离子强度为 1 0	1.53 2.76	0.78 0.78	< -0.21 < -1.44
Lietzke	1960	溶解度法	25	0	2.72	1.48	
Matuso	1960	分光光度法	25	NaClO ₄ 1	1.81	0.48	
Banerjea	1961	阴离子交换法	32	NaClO ₄ 1	1.63	2.15	
Пожарский	1963	电位滴定法	25	UO ₂ SO ₄ 浓度变化	3.85		
邱陵	1965	阳离子交换法	25	离子强度为 0.1 离子强度为 0.3	2.36 2.00	1.22 1.20	1.15 0.95
Wallace	1967	阳离子交换膜	25	0	3.14	1.07	
Carpentier	1969	电迁移法	25	不恒定	1.7	0.85	
Majchrzak	1973	阴离子交换法		0	3.93	0.47	-1.0
Сергеева	1974		25	0	3.0	1.13	-0.73

由表 7-11 可见，不同实验方法测定的分步稳定常数 K 值有一些差异。总体来看， $K_1 > K_2 > K_3$ ；随溶液离子强度的增加， K 值减少；表中 K_3 的测定值较少，测定值之间差异也较大，表明 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 在硫酸铀酰溶液中确实含量少而且不稳定，因此使 K_3 值难以准确测定。

温度对硫酸铀酰配合物分步稳定常数 K 值的影响见表 7-12^[7,8]。

表 7-12 温度对硫酸铀酰配合物稳定常数的影响

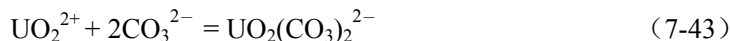
温度 / °C	Lietzke (1960)		Николаева (1971)	Сергеева (1974)	
	log K ₁	Log K ₂	log K ₁	log K ₁	log K ₂
25	2.72	1.48	-	3.00	1.13
50	2.83	2.40	3.20	3.37	1.19
100	4.39	2.51	4.37	4.39	1.30
150	6.54	2.63	5.63	5.68	1.42
200	9.25	-	-	7.15	1.48

7.2.3.2.2 碳酸盐溶液中铀酰的配合物

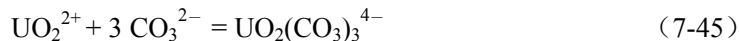
溶液中的碳酸盐 (CO_3^{2-} 或 HCO_3^-) 与铀酰离子具有强烈的配位作用, 生成不溶的 UO_2CO_3 , 并迅速转变成可溶的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 离子:



$$\beta_1 = [\text{UO}_2\text{CO}_3] / [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1/K_0 \quad (7-42)$$



$$\beta_2 = [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] / [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (7-44)$$



$$\beta_3 = [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] / [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3 \quad (7-46)$$

式中: K_0 为 UO_2CO_3 的溶度积,

β_1 、 β_2 、 β_3 为相应配合物的累积稳定常数。

不同的研究人员用不同方法测定的 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成的各级配合物的稳定常数见表 7-13^[7.8]。温度对各级配合物稳定常数的影响见表 7-14^[7.9]。

表 7-13 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的各级配合物的稳定常数

研究者	研究年份	测定方法	温度 / °C	介质及浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
McClaine	1955	热力学计算	25	离子强度为 0		14.6	18.3
Парамонова	1955	阴离子交换法		离子强度变化			7.0
Blake	1956	分光光度法	26	离子强度 ~ 2			3.5
Клыгин	1959	溶解度法	25	NH_4Cl 1			22.8
Бабка	1960	溶解度法	室温	NH_4NO_3 0.2		15.57	20.7
Парамонова	1962	玻璃电极法	18~20	离子强度变化			5.5
Парамонова	1962	阴离子交换法	室温	NaNO_3 0.5		~ 16	~ 23
Tsymbal	1969	玻璃电极法	25	NaClO_4 0.1		16.16	21.57
Сергеева	1972	溶解度法	25	离子强度为 0	9.87	16.70	21.40
Scanlan	1977	萃取法 分光光度法	20	离子强度为 0.1		16.22	21.70

表 7-14 温度对 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的各级配合物稳定常数的影响

温度 / °C	25	50	100	150	200	250	300
$\log \beta_1$	9.87	10.0	10.55	11.38	12.39	13.54	14.79
$\log \beta_2$	16.70	16.82	17.26	17.90	18.67	19.53	20.64
$\log \beta_3$	21.40	20.72	19.10	18.90	18.20	18.80	17.90

用 CO_2 饱和含铀的 NaHCO_3 溶液, 可以形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子, 如果该溶液失去 CO_2 时, 部分 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 转化为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ^[7.10]。

在纯水中 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 离子有某种程度的水解, 如果把含 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的纯水溶液稀释到约 0.001 mol/L 时, 会有铀酸盐沉淀从溶液中析出。当有过量的 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 存在

时，溶液中的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子能定量转化为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ，并能稳定存在^[7.11]。

在碳酸盐溶液中，铀的存在形态与溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{总}} / [\text{UO}_2^{2+}]$ 的比值有关，如果溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{总}} / [\text{UO}_2^{2+}] < 3$ ，铀酰发生水解；如果溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{总}} / [\text{UO}_2^{2+}] \geq 3$ ，铀在溶液中基本上是 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 离子的质子化产物 $[\text{H}_n\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{n-4}$ ， $n = 0 \sim 3$ ，与溶液的 pH 值有关^[7.8]。

7.2.3.3 溶液中配合物的生成对氧化-还原电位的影响

当溶液中存在可以与金属离子 M 形成配合物的配位体时，溶液中 M 的氧化态或还原态可以与配位体 L 分别形成不同的各级配合物。

由化学分析方法得到的溶液中氧化态 M_{ox} 或还原态 M_{red} 的浓度分别代表它们的总浓度，即：它们的各级配合物浓度的总和，例如：

$$\begin{aligned} [M_{\text{ox}}]_{\text{总}} &= [M_{\text{ox}}] + [M_{\text{ox}}L] + [M_{\text{ox}}L_2] + [M_{\text{ox}}L_3] + \dots + [M_{\text{ox}}L_n] \\ &= [M_{\text{ox}}](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \end{aligned} \quad (7-47)$$

式中： β_i 为 M_{ox} 的第 i 级配合物的累积稳定常数，

n 为 M_{ox} 的最大配位数。

$$[M_{\text{ox}}] = [M_{\text{ox}}]_{\text{总}} / (1 + \sum \beta_i [L]^i) \quad (7-48)$$

按照式 (7-5)，氧化-还原反应的电位 E 可以表示为：

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_{\text{ox}}] \gamma_{\text{ox}}}{[M_{\text{red}}] \gamma_{\text{red}}} = E^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{ox}}] \gamma_{\text{ox}}}{[M_{\text{red}}] \gamma_{\text{red}}} \\ &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_{\text{red}}] \gamma_{\text{red}}}{[M_{\text{ox}}] \gamma_{\text{ox}}} = E^0 - \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{red}}] \gamma_{\text{red}}}{[M_{\text{ox}}] \gamma_{\text{ox}}} \end{aligned} \quad (7-49)$$

式中： $[M_{\text{ox}}]$ 和 $[M_{\text{red}}]$ 分别为溶液中游离的 M_{ox} 和 M_{red} 的浓度，(mol/L)

γ_{ox} 和 γ_{red} 分别为 M_{ox} 和 M_{red} 的活度系数。

设：金属配合性函数 $\phi = [M]_{\text{总}} / [M] = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$ ，则式 (7-49) 为：

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{ox}}]_{\text{总}} \gamma_{\text{ox}} \phi_{\text{red}}}{[M_{\text{red}}]_{\text{总}} \gamma_{\text{red}} \phi_{\text{ox}}} = E^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{\phi_{\text{red}}}{\phi_{\text{ox}}} + \frac{\theta}{n} \log \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} + \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{ox}}]_{\text{总}}}{[M_{\text{red}}]_{\text{总}}} \\ &= E^0 - \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{red}}] \gamma_{\text{red}} \phi_{\text{ox}}}{[M_{\text{ox}}] \gamma_{\text{ox}} \phi_{\text{red}}} = E^0 - \frac{\theta}{n} \log \frac{\phi_{\text{ox}}}{\phi_{\text{red}}} - \frac{\theta}{n} \log \frac{\gamma_{\text{red}}}{\gamma_{\text{ox}}} - \frac{\theta}{n} \log \frac{[M_{\text{red}}]_{\text{总}}}{[M_{\text{ox}}]_{\text{总}}} \end{aligned} \quad (7-50)$$

式中： ϕ_{ox} 和 ϕ_{red} 分别为 M_{ox} 和 M_{red} 的金属配合性函数。

$[M_{\text{ox}}]_{\text{总}}$ 和 $[M_{\text{red}}]_{\text{总}}$ 分别为分析所得溶液中 M_{ox} 和 M_{red} 的总浓度，(mol/L)

因此，当 M_{ox} 和 M_{red} 在溶液中分别与配位体 L 形成配合物以后，溶液中 $M_{\text{ox}} / M_{\text{red}}$ 电对实际的表观氧化-还原电位 E' 为：

$$E' = E^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{\phi_{\text{red}}}{\phi_{\text{ox}}} = E^0 - \frac{\theta}{n} \log \frac{\phi_{\text{ox}}}{\phi_{\text{red}}} \quad (7-51)$$

溶液中 $M_{\text{ox}} / M_{\text{red}}$ 电对进行氧化-还原反应的实际能力应当由 E' 决定。

由式 (7-51) 可见，溶液中存在配位体 L 时，只有当 $\phi_{\text{ox}} = \phi_{\text{red}}$ 时， $E' = E^0$ 。当氧化态 M_{ox} 的配合物比还原态 M_{red} 的配合物更稳定时，即 $\phi_{\text{ox}} > \phi_{\text{red}}$ ，则表观氧化-还原电位 $E' < E^0$ ；当还原态 M_{red} 的配合物比氧化态 M_{ox} 的配合物更稳定时，即 $\phi_{\text{ox}} < \phi_{\text{red}}$ ，则表观氧化-还原电位 $E' > E^0$ 。

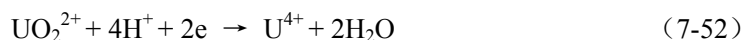
对于 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$ 这些简单离子来说，由于它们的氧化态具有较大的 Z/r 值

(Z 为电荷数, r 为离子半径), 因此氧化态具有较大的配位和水解能力, 氧化态的配合物比还原态的配合物更稳定。采用比较强的配位体, 会降低表观氧化-还原电位。

例如: 在碱性介质中, Au^+/Au 的标准氧化-还原电位 $E^0 = 1.88 \text{ V}$, 高于 O_2/OH^- 的标准氧化-还原电位 E^0 (0.40 V), 用 O_2 不可能把 Au^0 氧化为 Au^+ 。但是, 用 NaCN 浸出金矿时, 溶液中有能与氧化态 Au^+ 配位的 CN^- 离子存在, 形成的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 配合物的累积稳定常数为 $\beta_2 = 9.1 \times 10^{40}$, 结果使 Au^+/Au 的表观氧化-还原电位 E' 降到 -0.54 V 。因此, 在用 NaCN 浸出金矿时, 可以用 O_2 或其他氧化剂在溶液中把 Au^0 氧化为 Au^+ , 从而实现金的浸出^[7.12]。

对于氧化态比还原态电荷少、离子半径大的复杂离子对, 例如: $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$, 由于氧化态具有较小的 Z/r 值, 因此氧化态具有较小的配位和水解能力, 还原态的配合物比氧化态的配合物更稳定。采用比较强的配位体, 会提高表观氧化-还原电位。

由于 UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} 的反应有溶液中 H^+ 参与:



在其他变量恒定的条件下, 表观氧化-还原电位 E' 与溶液 pH 值的关系为:

$$E' = A - \frac{m}{n} \text{pH} \quad (7-53)$$

式中: A 为其他变量恒定的条件下的常数,

m 为半反应式 (7-52) 中的 H^+ 离子数,

n 为半反应式 (7-52) 中的电子数。

一般都是氧化态比还原态具有较强的生成含氧离子的倾向, 因此在半反应式中 H^+ 总是出现在氧化态这边, m 值总是大于 n 值。对于半反应式 (7-52), 在离子强度不变的高氯酸介质中, 溶液的 pH 值提高一个单位 (相当于 H^+ 浓度降低为原来的 $1/10$), 会使氧化-还原电位减少 $2 \theta \text{ V}$ (即: 在 25°C 时, 减少 0.118 V)^[7.5]。

7.2.3.4 铀的配合物化学

7.2.3.4.1 UO_2^{2+} 离子的配合物

在水溶液中, UO_2^{2+} 离子是六价铀 U^{6+} 的水解产物:



在固体氧化物或含氧酸盐中, UO_2^{2+} 的结构单元也仍然存在。

根据铀原子的核外电子构型, 对 UO_2^{2+} 离子来说, 存在着 $5f$ 、 $6d$ 、 $7s$ 和 $7p$ 共 16 个空轨道, 因此最高配位数为 16^[7.2]。但是, 实际上 UO_2^{2+} 常见的配位数为 8 或 6 和 7, 配位数超过 8 的很少见。

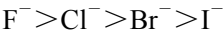
对于配位数为 8 的 UO_2^{2+} 离子, 其中两个已形成 $\text{U}-\text{O}$ 共价键, $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 垂直于其它六个配位体形成的六边形平面, 由于铀的极化作用, 六个配位键都为共价配键。这种六边形双棱锥配位, 在铀盐和铀酸盐中常见。

配位数为 7 的 UO_2^{2+} 离子, 五个配位体形成一个有规则的平面五边形, 比较少见, 只在 $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_3$ 、 $\alpha-\text{U}_3\text{O}_8$ 和高压状态的 UO_3 中存在。

配位数为 6 的 UO_2^{2+} 离子, 形成八面体结构, 在许多铀酸盐中常见, 例如: $\beta-\text{SrUO}_4$ 、 BaUO_4 、 BaU_2O_7 和 $\beta-\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 等。

卤素阴离子可以与 UO_2^{2+} 离子配位形成一系列配合物, 卤素阴离子与 UO_2^{2+} 离子配位

能力的大小顺序为：



F^- 由于离子半径最小，因此与 UO_2^{2+} 离子的配位能力最强； F^- 、 Cl^- 和 Br^- 可以形成 UO_2X^+ 、 UO_2X_2 、 UO_2X_3^- 和 $\text{UO}_2\text{X}_4^{2-}$ 类型的配合物； I^- 与 UO_2^{2+} 离子难以配位。

应当指出，由于空间位阻的原因，有时在 UO_2^{2+} 离子的周围不能安置六个配位体，例如： Cl^- 与 UO_2^{2+} 离子的配位，由于空间位阻，很难形成五氯或六氯的铀酰配合物。

各种阴离子与 UO_2^{2+} 离子形成的配合物稳定常数见表 7-15^[7.7]。

表 7-15 各种阴离子与 UO_2^{2+} 离子形成的配合物稳定常数

配 位 体		介 质	温度 / °C	配 合 物 稳 定 常 数			
配 位 离 子	pK _a			K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
NO_3^-		2 mol/L NaClO ₄	10 25 40	0.30 0.24 0.17			
		8 mol/L NaClO ₄	20	2.93	0.010		
Cl^-		2 mol/L NaClO ₄	10	0.57			
		1 mol/L NaClO ₄	25	0.87			
		1 mol/L NaClO ₄	40	1.1			
F^-		1 mol/L NaClO ₄	20	3.5×10^4	2.2×10^3	3.7×10^2	22
Br^-		1 mol/L NaClO ₄	20	0.5			
SO_4^{2-}	1.08	1 mol/L NaClO ₄	20	50	7.0	7.1	
CO_3^{2-}	6.35 10.26	-	25		$\beta_2 = 4 \times 10^{14}$	5.0×10^3	
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.37 3.81	0.1 mol/L KCl	25	3.7×10^6	2.3×10^5		
H_2PO_4^-	2.0	-	20	1.0×10^3	270	80	
HCOO^-	3.56	1 mol/L NaClO ₄	20	68	20	2.4	
CH_3COO^-	4.59	1 mol/L NaClO ₄	20	240	96	96	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{COO}^-$	4.69	1 mol/L NaClO ₄	20	380	140	160	
$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	2.66	1 mol/L NaClO ₄	20	24	6.3	3.2	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	3.92	1 mol/L NaClO ₄	20	110	32	27	
$\text{CH}_2(\text{COO}^-)_2$	2.85 5.66	1 mol/L KNO ₃	25	4.6×10^5	1.0×10^4		
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$	4.07 5.28	0.1 mol/L NaClO ₄	31	3.0×10^4			
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO}^-)_2$	4.21 5.06	0.1 mol/L NaClO ₄	31	5.0×10^3	4.9×10^2		
CNS^-	0.85	1 mol/L NaClO ₄	20	5.7	0.93	2.3	

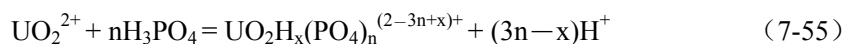
pK_a 为电解质电离常数 K_a 倒数的对数值，pK_a = log K_a⁻¹

NO_3^- 与 UO_2^{2+} 离子可以形成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 等配合物， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 需要溶液中有较高的 NO_3^- 浓度或在浓硝酸条件下才能存在，当溶液中 $[\text{NO}_3^-] \leq 4 \text{ mol/L}$ 时， NO_3^- 与 UO_2^{2+} 离子的配合物主要以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ 形式存在。

SO_4^{2-} 与 UO_2^{2+} 离子可以形成 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 。只有当溶液的 pH 值小于 2.5 时, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 才能稳定存在, 当溶液的 pH 值超过 2.5 时, 水解形成 $\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3^{4-}$ [7.2]。

CO_3^{2-} 与 UO_2^{2+} 离子除了形成 UO_2CO_3 沉淀以外, 可以形成可溶性的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 它们的累积稳定常数分别为 4×10^{14} 和 2×10^{18} 。因此, 在含铀的碳酸盐溶液中, UO_2^{2+} 离子的主要形式为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 必须加入浓 NaOH 或在酸性溶液中才能破坏 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 。当溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 过量时, 可以形成 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 结晶。

磷酸与 UO_2^{2+} 离子的配位平衡为:



式中: $n=1、2、3$; $x=0、1、2、\dots$ 。

已有实验证明, 在含铀的磷酸体系中存在 $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$ 、 $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ 等配合物, 当磷酸浓度较高时, 可以生成阴离子配合物。

H_2O_2 的 OO^{2-} 离子具有双配位基, OO^{2-} 离子与 UO_2^{2+} 离子形成 $\text{UO}_2(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_4$, 即 $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它在水中的溶解度为 8 mg/L; 在溶液中还可以形成 $(\text{UO}_2)_2(\text{OO})_3(\text{H}_2\text{O})_6^{2-}$ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OO})(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 。

溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子与 UO_2^{2+} 离子形成 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 溶解度约为 5 g/L; 增加溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度, 由于形成 $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 沉淀被溶解。

各种脂肪酸、烷基胺、烷基磷酸和烷基磷酸酯可以与 UO_2^{2+} 离子或 UO_2^{2+} 离子的配合物(阴、阳离子或中性分子)生成一系列配位化合物, 一系列的有机螯合剂也能与 UO_2^{2+} 离子形成稳定的螯合物, 从而形成了铀酰离子的萃取化学, 这将在第九章中详细讨论。

7.2.3.4.2 U^{4+} 离子的配合物

U^{4+} 离子与 UO_2^{2+} 离子相比, 电荷高、半径小, 因此 U^{4+} 离子比 UO_2^{2+} 离子的配位和水解的能力更强, 形成的配合物更稳定。

U^{4+} 离子的配位数一般为 8, 形成的配合物具有立方体结构, U^{4+} 离子占据立方体的中心, 八个配位体占据立方体的八个顶点。

U^{4+} 离子与 UO_2^{2+} 离子一样, 可以与水直接配位, 在高氯酸溶液中, U^{4+} 离子与 6~8 个水分子结合, 形成 $\text{U}(\text{H}_2\text{O})_{6-8}^{4+}$ 的配合物。

由卤素阴离子与 UO_2^{2+} 离子的配合物稳定常数和溶液中 $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ 离子对的平衡, 可以计算卤素阴离子与 U^{4+} 离子的配合物稳定常数。当溶液的酸度足够高, U^{4+} 离子不发生水解和溶液的离子强度为 1 时, Cl^- 和 Br^- 只能与 U^{4+} 形成 UCl^{3+} 和 UBr^{3+} 。

CNS^- 与卤素阴离子一样, 在同样条件下只能与 U^{4+} 形成 UCNS^{3+} , 但是 $\text{U}(\text{CNS})_2^{2+}$ 和 $\text{U}(\text{CNS})_3^+$ 也是存在的。

SO_4^{2-} 与 U^{4+} 离子至少存在两种配合物: $\text{U}(\text{SO}_4)^{2+}$ 和 $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, 在稀硫酸溶液中它们形成水合物 $\text{U}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 当溶液中 SO_4^{2-} 浓度足够高时, 还可以生成 $\text{U}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ 和 $\text{U}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ 。

U^{4+} 离子可以与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 HPO_4^{2-} 形成稳定的配合物, 在配合物 $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ 中, 每个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 都具有两个配位基, 形成稠环螯合物。

各种阴离子与 U^{4+} 离子形成的配合物稳定常数见表 7-16 [7.7]。

表 7-16 各种阴离子与 U^{4+} 离子形成的配合物稳定常数

配位离子	离子强度	温度 / °C	配合物稳定常数			
			K_1	K_2	K_3	K_4
F^-	2	25	1.3×10^7	6.8×10^5	4.0×10^4	
Cl^-	2	10	3.3			
		25	1.21	0.91		
		40	0.91	0.88		
Cl^-	1	20	2.0			
Br^-	1	20	1.5			
SO_4^{2-}	2	10	4.8×10^3			
		25	3.7×10^3			
		40	2.7×10^3			
CNS^-	2	10	6.0	3.3		
		25	3.1	4.2		
		40	2.0	4.7		
CNS^-	1	20	3.1	2.9	1.7	
NO_3^-	2		1.6	1.48	0.96	0.35
	3		1.9	2.03	1.48	0.71
$C_2O_4^{2-}$	1		4.1×10^8	2.0×10^8	6.3×10^5	3.2×10^4
HPO_4^{2-}	0.35		1.0×10^{12}	1.0×10^{10}	4.0×10^8	1.0×10^8
$HCOO^-$	1		2.50	4.0		

综合起来，各种配位离子对铀的配位能力具有以下规律^[7,2]：

对于一价配位离子：

$OH^- > \text{氨基酚类（例如：8-羟基喹啉）} > 1, 3\text{-二酮类} > \alpha\text{-羟基羧酸类} > \text{乙酸}$
 $> \text{硫代羧酸类} > H_2PO_4^- > CNS^- > NO_3^- > Cl^- > Br^- > I^-$

对于二价配位离子：

$\text{亚氨二羧酸类} > CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > HPO_4^{2-} > \alpha\text{-羟基二羧酸类} > \text{二羧酸类} > SO_4^{2-}$

7.3 铀的化合物

7.3.1 氧化物

无论从铀矿中铀矿物的存在形式，还是从铀作为应用于反应堆的核燃料来看，铀的氧化物具有特别重要的意义。

铀-氧体系，不仅存在大量氧化物相，而且这些氧化物偏离化学计量十分普遍，是最复杂的二元体系之一。在铀-氧体系至少存在四个热力学稳定的氧化物相，即： UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 和 UO_3 ；还有几个亚稳相，例如： U_3O_7 和 U_2O_5 ^[7,6]。其中具有工艺意义的铀氧化物主要是 UO_2 、 UO_3 、 U_3O_8 和 $UO_4 \cdot 2H_2O$ 。

7.3.1.1 二氧化铀

在原生铀矿中，铀的存在形式主要是 UO_2 ；反应堆的核燃料元件广泛使用 UO_2 。由此可见， UO_2 是铀工艺中最重要的铀化合物。

二氧化铀是一种粉末状化合物，二氧化铀的颜色与制备用的原料和制备方法有关，可以是深褐色或黑色； UO_2 具有面心立方的晶体构造，其晶格常数 $a = 0.547 \text{ nm}$ ，理论密度为

10.96 g/cm³；UO₂ 的熔点 2860℃±45℃，在很高的温度下也不挥发^[7.13]。

从实用的观点，二氧化铀的氧化反应十分重要。在空气中，即使在室温条件下，二氧化铀也会慢慢氧化。从铀-氧体系的相图来看，二氧化铀与 1 大气压的 O₂ 相平衡的稳定化合物，在 500℃ 以下为 UO₃；在 500℃ 以上为 U₃O₈。

UO₂ 的氧化特性与它的粒度有关，粒度为 1 μm 的 UO₂ 在室温条件下的空气中放置一个月，氧化并不明显；在同样条件下粒度小于 0.1 μm 的 UO₂，可以氧化为 UO_{2.25}；粒度更细，比表面大于 10 m²/g 的 UO₂ 粉末，在空气中迅速氧化，甚至于自燃。

在很低的温度条件下，UO₂ 就能吸附氧；到 50℃ 时，UO₂ 的表面产生氧化，随着时间的延长，O/U 值达到极限值 2.33；温度超过 60℃，UO₂ 开始整体氧化，氧化速度受氧离子穿过表面层的扩散速度所控制，生成 U₃O₇；温度超过 200℃，UO₂ 的氧化速度受晶核形成和长大过程的控制，生成 U₃O₈。

铀氧化物的晶体结构和热力学性质见表 7-17^[7.6]。

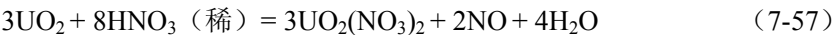
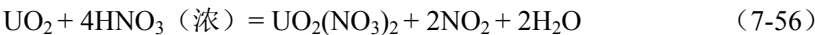
表 7-17 铀氧化物的晶体结构和热力学性质

铀氧化物	晶 体 结 构	ΔH_{298}^0 /(千卡·mol ⁻¹)	S_{298}^0 /(卡·mol ⁻¹ ·度 ⁻¹)
UO ₂	立方, a = 0.547 nm	-259.2	18.41
α-U ₄ O ₉	立方, a = 2.177 nm	-1078	83.53
α-U ₃ O ₇	正方, a = 0.546 nm, c/a = 0.99 或 1.01	-818.4	51.09
β-U ₃ O ₇	正方, a = 0.537 nm, c/a = 1.03		51.51
α-U ₃ O ₈	斜方, a = 0.672 nm, b = 1.196 nm, c = 0.415 nm	-854.1	67.5
γ-UO ₃	单斜, 假正方, a = b = 0.689 nm, c = 1.994 nm, γ = 90.34°	-293.5	23.6

* 1 千卡/mol = 4.1868 kJ/mol; 1 卡/mol·度 = 4.1868 J/mol·度

二氧化铀在水中的溶解度很小，也不与水发生化学反应。

二氧化铀是强碱性氧化物，它在硫酸或盐酸中溶解的速度，取决于它的粒度和酸的浓度，室温条件下溶解速度不快。二氧化铀易溶于硝酸：

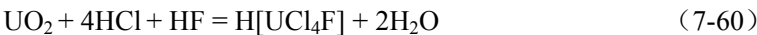


在较高温度下（大于 300℃），UO₂ 能与无水氟化氢反应生成 UF₄：



但是，气态氯化氢在高温下不与 UO₂ 发生作用。

二氧化铀难溶于稀硫酸、稀盐酸或氢氟酸。但是，在氢氟酸存在条件下，UO₂ 能与稀硫酸或稀盐酸形成配合物而溶解：



在氧化剂（例如：MnO₂）存在时，UO₂ 溶解于硫酸，得到硫酸铀酰溶液，但是溶解的速度很慢。当引入 Fe²⁺ 离子后，由于 MnO₂ 把 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺，溶液中 Fe³⁺ 能迅速氧化 UO₂，使 UO₂ 的溶解速度加快，这就是铀矿浸出的基本过程。

二氧化铀与碱或碳酸盐不能发生作用，在加压条件下，向碳酸盐的热溶液中通入氧气或空气，铀可以形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 而溶解。

制备二氧化铀粉末，可以在 450°C 条件下，煅烧硝酸铀酰或重铀酸铵，得到 UO_3 ，继而在 $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 进行还原，得到二氧化铀。由于 UO_2 粉末与空气中的氧接触会立即被氧化，因此生产的二氧化铀粉末 $\text{O/U} = 2.05 \sim 2.12$ ，比表面积为 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

二氧化铀作为反应堆的核燃料应用时，要求二氧化铀必须是接近化学计量值的高密度物质。可以在氮气或氢气气氛中，在加温加压（温度 $1400^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ ，压力 274.6 MPa ）条件下，烧结成符合要求的核燃料芯块。

7.3.1.2 三氧化铀

几乎所有的铀酰盐、铀酰铵复盐或铀酸铵盐在空气中煅烧都可以生成三氧化铀，工业上制备 UO_3 最有意义的方法是：在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的条件下热分解三碳酸铀酰铵、硝酸铀酰、重铀酸铵或铀的水合过氧化物。由于生成条件不同，三氧化铀至少有六种不同的结晶形态和一种无定形态，见表 7-18^{[7.6][7.13]}。

表 7-18 三氧化铀的晶体结构和热力学性质

晶 形	颜色	晶 体 结 构	密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ΔH_{298}^0 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S_{298}^0 /($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$)
α - UO_3	褐色	斜方, $a = 0.3913 \text{ nm}$, $b = 0.6936 \text{ nm}$, $c = 0.4167 \text{ nm}$	8.4 (X 射线) 7.2 (实验)	-1221	99.41
β - UO_3	橙色	单斜, $a = 1.034 \text{ nm}$, $b = 1.433 \text{ nm}$, $c = 0.391 \text{ nm}$, $\beta = 99.03^\circ$	8.25	-1224	96.32
γ - UO_3	黄色	单斜, 假正方, $a = b = 0.689 \text{ nm}$, $c = 1.994 \text{ nm}$, $\gamma = 90.34^\circ$	8.01	-1228	96.11
δ - UO_3	红色	立方, $a = 0.415 \text{ nm}$	-	-1213	-
ϵ - UO_3	砖红色	三斜, $a = 0.4002 \text{ nm}$, $b = 0.3841 \text{ nm}$, $c = 0.4165 \text{ nm}$, $\alpha = 98^\circ 17'$, $\beta = 90^\circ 33'$, $\gamma = 120^\circ 28'$	8.73	-1221	-
η - UO_3	-	斜方, $a = 0.7511 \text{ nm}$, $b = 0.5466 \text{ nm}$, $c = 0.5224 \text{ nm}$	8.85	-	-

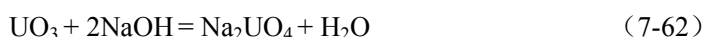
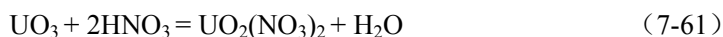
无定形 UO_3 实际上是一种微晶体，每个小晶体都由数以千计或万计的晶胞组成。无定形 UO_3 和 γ - UO_3 是最常见的两种形态， γ - UO_3 是最稳定的 UO_3 晶体，在氧存在下加压煅烧时，其它形态的 UO_3 都会转化为 γ - UO_3 。

无定形 UO_3 在加热条件下，从 400°C 开始失氧；其它形态的 UO_3 在 $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 煅烧失氧，最终产物是 U_3O_8 。 UO_3 还原产生的 U_3O_8 也可以被氧化成 UO_3 ，但是这种逆反应速度相当慢，反应的结果生成 γ - UO_3 。

UO_3 与水可以形成一系列不同晶形的水合物，包括： $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （或 H_2UO_4 ）、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （或 H_4UO_5 ）、 $\text{UO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ （或 $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ）和 $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 。在不同温度下脱水，可以生成不同晶形的 UO_3 。

在高温下， UO_3 容易被氢气、氨气、碳、碱金属或碱土金属还原为二氧化铀，比 U_3O_8 的类似还原反应更容易进行。

UO_3 是一种两性氧化物，它既能与酸反应生成可溶的铀酰盐，又能与碱反应生成铀酸盐或重铀酸盐沉淀：



但是， UO_3 在碳酸盐溶液中生成可溶性的配合物：



如果溶液的 pH 值高于 10.5，由于配合物分解，析出重铀酸盐沉淀。

不含还原剂的气态 HF 或 HCl 与 UO_3 反应，可以得到氟化铀酰或氯化铀酰。还原性的卤化物（例如：氟化铵、氟里昂和光气等）与 UO_3 反应，可得到四氟化铀或四氯化铀。 UO_3 与氟气反应，能生成六氟化铀。

7.3.1.3 八氧化三铀

八氧化三铀至少有三种结晶形态： α - U_3O_8 、 β - U_3O_8 和 γ - U_3O_8 。其中，最常见的也是最稳定的是 α - U_3O_8 ， α - U_3O_8 的晶体结构和热力学性质见表 7-17。

温度在 800°C 以下时， α - U_3O_8 保持近于 U_3O_8 的组成，在分析上作为计量基准。温度高于 800°C 时，它失去部分氧，成为 U_3O_{8-x} ，x 的值取决于温度和氧的分压。 U_3O_{8-x} 在氧气中冷却，能迅速与氧作用，重新变为 U_3O_8 。

以前人们认为， U_3O_8 是 U (IV) 和 U (VI) 的氧化物的混合物。但是，在隔绝空气条件下用浓硫酸溶解 U_3O_8 时，却产生 U (V) 的歧化反应；摩尔磁距的测定结果，表明 U_3O_8 的化学结构应当是 $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ ，即在 U_3O_8 中含 U (V)，而不是 U (IV) [7.2]。

工业制备 U_3O_8 的方法有三种：（1）在空气中灼烧金属铀，（2）在 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧铀的各种氧化物，（3）在 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧分解铀盐。由于制备方法不同，得到的 U_3O_8 的颜色也不同，在较低温度下得到的 U_3O_8 为暗绿色，在高温下得到的 U_3O_8 为墨绿色或黑色。由 X 射线分析数据计算的 U_3O_8 密度为 8.39 g/cm^3 。

不同温度下生成的 U_3O_8 在酸中的溶解度也不同。煅烧过的 U_3O_8 几乎不与稀硫酸或稀盐酸反应，即使加热， U_3O_8 在稀盐酸中的溶解也较慢； U_3O_8 在浓盐酸中的溶解较快，在有氧化剂存在时， U_3O_8 在盐酸中很快溶解，生成氯化铀酰；浓硫酸溶解 U_3O_8 ，生成 U (IV) 和 U (VI) 的硫酸盐混合物：

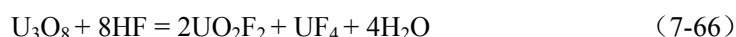


因此，用硫酸浸出以 U_3O_8 形式存在的铀矿物时，必须有氧化剂参与才行。

硝酸能迅速溶解 U_3O_8 ：



在高温下， U_3O_8 与氟化氢反应：



在高温下， U_3O_8 与氟气反应，生成 UF_6 ：



U_3O_8 与还原性气体（例如： H_2 、 NH_3 、 CO ）接触时，可以在高温的条件下，还原为 UO_2 ：



在加压的氧气气氛中， U_3O_8 可以在低于 600°C 的温度下氧化为 UO_3 ：



7.3.1.4 过氧化铀

在强烈搅拌下，用过量的双氧水（ H_2O_2 ）加入铀酰溶液，可以制备过氧化铀：



由于 $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在加热脱水的同时，也脱掉一个氧，成为 UO_3 ，因此不存在无水过氧化铀。

$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为淡黄色沉淀，在 100°C 的条件下干燥，可以得到最稳定的水合物 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有假六方形的单斜结构，晶格常数为 $a = 1.186 \text{ nm}$ ， $b = 0.678 \text{ nm}$ ， $c = 0.4245 \text{ nm}$ ， $\beta = 93^\circ 28'$ [7.6]。

$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为斜方结构，晶格常数为 $a = 0.650 \text{ nm}$ ， $b = 0.4211 \text{ nm}$ ， $c = 0.878 \text{ nm}$ [7.6]。

过氧化氢沉淀法在铀矿加工工艺中曾用于铀浓缩物的精制，由于沉淀过程对铀的选择性高，适当控制沉淀条件可以得到结晶状易过滤的产品，因此过氧化铀在铀矿加工工艺中具有一定的意义。

7.3.2 铀酸盐

铀酸盐是单铀酸盐和多铀酸盐的总称。

UO_3 或 U_3O_8 与碱金属氧化物（ M_2O ）加热反应可以得到 M_2UO_4 形式的单铀酸盐，其中铀为六价，这是用焙烧方法对铀矿石进行预处理的基础。

多铀酸盐的主要化合物是重铀酸盐，是铀酰溶液与碱反应的产物，其中具有代表意义的是重铀酸铵（ADU），铀酰溶液与氨反应形成黄橙色的重铀酸铵沉淀，过滤后称为“黄饼”，它是铀矿加工工艺流程的主要产品。

重铀酸盐的组成很复杂，与沉淀的条件（例如：溶液的 pH 值）有关。

过去一直认为，重铀酸铵的分子式为： $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ，但是沉淀物的分析表明，在沉淀物中 $\text{NH}_4/\text{U} = 0.5$ ，而不是分子式表示的 $\text{NH}_4/\text{U} = 1$ 。

通过对 $\text{UO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的研究，了解在该体系中存在着四种组成不同的化合物：（I） $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，（II） $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，（III） $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，以及（IV） $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。X 射线分析表明，这些化合物结晶都是六方形次晶胞或假六方形次晶胞，含有组成为 $\text{UO}_2(\text{O}_2)$ 的一些层，层间可以加入氧原子和氮原子，在结晶学上为同一系列，它们可以用通式 $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$ 表示 [7.6]。

四种组成不同的化合物，在水溶液中只有（I）和（II）是稳定的，而化合物（III）和（IV）只能在浓氨水中制取。

用滴定方法向硝酸铀酰溶液加入氨水：在最初阶段生成的沉淀物与溶液不平衡，由式（7-15）可见，由于铀酰离子的缓慢水解，溶液 pH 值逐渐下降；当溶液 $\text{pH} = 3.5$ 时，生成的沉淀物与溶液达到平衡时，沉淀物的组成为 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （化合物 I）；当溶液的 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 时，生成的沉淀物为 $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （化合物 II）；当溶液的 pH 值大于 7 时，生成 $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （化合物 II）和 $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （化合物 III）的混合物。

在溶液 pH 值小于 7 的条件下，从硝酸铀酰溶液生成的沉淀物，通常体积庞大而难以过滤，而且沉淀物还吸附不定量的 NO_3^- ，如果洗涤去除 NO_3^- ，会使沉淀物组成变化。因

此，制备重铀酸铵产品，溶液的 pH 值必须大于 7。

7.3.3 铀盐

铀作为金属，在各种无机酸溶液中形成各种无机酸盐，溶液中的铀可以是六价，也可以是四价。铀的无机酸盐对于铀矿加工工艺有重要的意义。

7.3.3.1 硝酸盐

7.3.3.1.1 硝酸铀酰

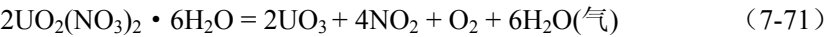
在硝酸溶液中，铀酰离子 (UO_2^{2+}) 主要以三种水合物的形式存在： $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。采用二水合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与氧化氮作用后，经过长时间的真空升温脱水，可以得到无水的硝酸铀酰。一水合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的存在，也已经得到实验证明。

硝酸铀酰溶液经过蒸发、浓缩、冷却、结晶，就可以得到亮黄色的六水合硝酸铀酰晶体， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体具有斜方结构，晶格常数为 $a = 1.3197 \text{ nm}$ ， $b = 0.8035 \text{ nm}$ ， $c = 1.1467 \text{ nm}$ ^[7.6]。

三水合硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 只能在浓硝酸中存在。把 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 放在以浓硫酸为干燥剂的真空干燥器中，可以得到二水合硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体具有单斜结构，晶格常数为 $a = 1.052 \text{ nm}$ ， $b = 0.593 \text{ nm}$ ， $c = 0.695 \text{ nm}$ ， $\beta = 72^\circ$ ^[7.6]。

在 UO_3 的生产方法中，六水合硝酸铀酰的热分解具有重要意义：



六水合硝酸铀酰极易溶于水，也易溶于多种有机溶剂中。20℃时， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在有机溶剂中的溶解度见表 7-19^[7.2]。

表 7-19 20℃时， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在有机溶剂中的溶解度*

有机溶剂	溶解度/(g · g ⁻¹)	有机溶剂	溶解度/(g · g ⁻¹)	有机溶剂	溶解度/(g · g ⁻¹)
甲醇	0.675**	2-乙基-1-己醇	0.235***	硝基甲烷	0.140**
乙醇	0.615**	环己醇	0.403***	1-硝基丙烷	0.011**
丙醇	0.529**	丙酮	0.617**	二乙醚	0.491***
异丙醇	0.549**	甲基乙酮	0.547**	呋喃	0.003**
丁醇	0.462**	甲基丙酮	0.484***	四氢呋喃	0.464***
正-戊醇	0.387***	甲基正-丁酮	0.425***	二氧杂环己烷	0.291**
正-己醇	0.341***	甲基异-丁酮	0.428***	二乙醚	0.017**
正-庚醇	0.310***	甲基 3-丁酮	0.415***	硝基乙烷	0.051**
正-辛醇	0.280***	甲基戊酮	0.382***	水	0.540
2-辛醇	0.271***	苯乙酮	0.312***		

* 溶解度指每 g 溶剂溶解固体 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 g 数

** 单一有机溶剂与固体平衡

*** 有机溶剂与溶解固体时形成的水溶液平衡

应当注意，许多有机溶剂在溶解固体 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，会同时形成水相和有机相

两相，而铀在两相间分配，因此表 7-19 所列数据，不是简单的溶解，而是萃取过程。对硝酸铀酰选择性最好的有机溶剂是磷酸的衍生物，例如：TBP。

7.3.3.1.2 硝酸铀

由于 U^{4+} 在硝酸溶液中极易被氧化， U^{4+} 不能在硝酸溶液中稳定存在，因此硝酸铀的研究工作很少。

在核燃料后处理的 Purex 过程中，为了在 TBP-煤油-硝酸萃取体系中达到铀-钚分离的目的，可以在硝酸体系中用 U (IV) 作为 Pu (IV) 的还原剂，替代以前使用的化学还原剂（氨基磺酸亚铁）。因此，国内外都进行了在硝酸体系中电解还原 U (VI)，制备 U (IV) 的研究工作。由于 U (IV) 的不稳定，使 U (IV) 的实际用量大大超过计算量^[7.14]，隔膜电解和加胍可以增加 U (IV) 的稳定性^[7.15]。

7.3.3.2 硫酸盐

7.3.3.2.1 硫酸铀酰

1789 年，M. H. Klaproth 首次制备了硫酸铀酰及其水合物，由此发现了铀^[7.6]。硫酸铀酰在铀矿加工工业中是应用最普遍的铀化合物，具有极重要的意义。

在水溶液中，硫酸铀酰的化合物都带结晶水。三氧化铀溶于硫酸，溶液经过蒸发、结晶，生成三水合硫酸铀酰 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 。但是，E. H. P. Cordfunke 认为，该化合物的正确组成应为 $UO_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ ^[7.6]。它可以用铀或氧化铀溶解在 2 mol/L H_2SO_4 中，蒸发溶液至开始结晶而得到，冷却到室温后， $UO_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ 晶体从粘性溶液中析出，可以用水重结晶，在 50℃ 的空气中干燥。

$UO_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ 加热超过 100℃，逐渐分解，通过一种无定形的中间化合物转为无水硫酸铀酰。任何一种水合硫酸铀酰加热到 450℃，都可以制得无水硫酸铀酰^[7.2]。无水硫酸铀酰加热到 755℃，才会发生互变性相变，最后分解生成 U_3O_8 。利用 UO_2SO_4 的高温稳定性，可以采用拌酸熟化的方法进行铀的浸出，由于在高温下（500℃ ~ 600℃ 以上），矿石中铁、铝、钙、镁等杂质的硫酸盐被分解，而 UO_2SO_4 仍保持容易浸出的状态，有利于铀与杂质的分离^[7.2]。

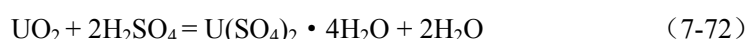
在密闭的石英管中，把化学计量的 $UO_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ 和无水硫酸铀酰 UO_2SO_4 一起在 210℃ 加热 36 h，可以制得一水合硫酸铀酰 $UO_2SO_4 \cdot H_2O$ 。在室温下， $UO_2SO_4 \cdot H_2O$ 不稳定^[7.6]。

有多种硫酸铀酰的酸式盐和碱式盐，例如： $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $2UO_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $2UO_2SO_4 \cdot UO_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 。在研究 UO_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O 三元体系时，人们还发现有 $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ 存在。

硫酸铀酰与碱金属或碱土金属硫酸盐可以形成复盐，例如： $(NH_4)_2[UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ 和 $K_2[UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ ；以及 $K_2(UO_2)_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $K_4UO_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ 和 $(NH_4)_2(UO_2)_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 等也都被人们研究过^[7.2]。

7.3.3.2.2 硫酸铀

硫酸铀是绿色结晶。用硫酸直接溶解二氧化铀，可以制备硫酸铀：



UO_2 的粉末加入温度为 70℃ ~ 100℃ 的浓硫酸中，生成四水合硫酸铀 $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

的糊状混合物。由于反应放热，温度迅速升高，保持温度在 170℃，则有 75 % 的 UO_2 粉末转化为 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，转化率及所需时间取决于 UO_2 的分散度。

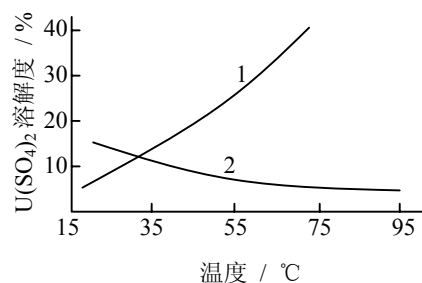
硫酸铀酰溶液电解还原，也可以制备硫酸铀。由于硫酸铀的溶解度不高，如果硫酸铀酰溶液铀浓度较高，在电解还原时会析出硫酸铀结晶：在浓酸介质中析出四水合硫酸铀 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，在稀酸介质中析出八水合硫酸铀 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，在中性溶液中由以下水解反应生成最难溶解的碱式盐 $\text{UOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：



当酸浓度超过 0.05 mol/L，水解反应 (7-73) 不明显^[7.2]。

在加热时，八水合硫酸铀 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 随温度提高会逐步失去结晶水。例如：加热到 68℃ 时，成为 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；加热到 100℃，成为 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；加热到 200℃，成为 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ；加热到 300℃，成为无水 $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 。

硫酸铀水合物的溶解度，很大程度上和温度有关，见图 7-4^[7.2]。



1 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 7-4 硫酸铀水合物的溶解度与温度的关系

U^{4+} 在稀硫酸溶液中是稳定的，在空气中稍有氧化，氧化的速度与溶液中氢离子浓度的平方成反比。

在硫酸溶液中， U^{4+} 可以形成一些不同组成的配合物，例如： $2\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2[\text{U}_2(\text{SO}_4)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2[\text{U}(\text{SO}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。在硫酸铀酰电解还原时，为了避免硫酸铀结晶，可以加入适量氢氟酸，形成可溶性的 $\text{H}[\text{U}(\text{SO}_4)_2\text{F}]$ 。

7.3.3.3 碳酸盐

由于在常温常压条件下 UO_2 难于与碳酸盐反应，因此四价铀的碳酸盐很少研究，铀的碳酸体系已经研究过的主要化合物是碳酸铀酰及其配合物。无论是铀矿的碱法（碳酸盐）浸出，还是三碳酸铀酰铵（AUC），对于铀矿加工工艺都具有重要的意义。

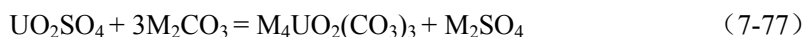
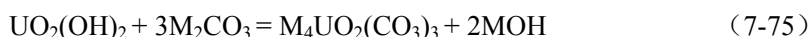
在加压条件下， CO_2 与 UO_3 或铀酸铵作用，可以制备无水碳酸铀酰 UO_2CO_3 ；三碳酸铀酰铵的水溶液加热到 100℃，迅速分解产生 UO_2CO_3 ：



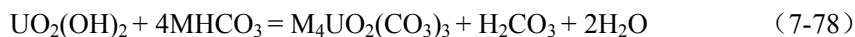
由于碳酸铀酰容易水解，碳酸铀酰-水体系难以析出固相，最后形成不溶于水的铀酸铵或重铀酸铵。

无机酸可以分解 UO_2CO_3 ，而碱与 UO_2CO_3 作用生成重铀酸铵。

碱金属或铵（M）的碳酸盐与氢氧化铀酰、重铀酸盐或溶解的铀酰盐作用，可以生成碱金属或铵的三碳酸铀酰盐：



碳酸氢盐也有类似的反应：



三碳酸铀酰盐配合物的生成常数接近 2×10^{18} ，其中三碳酸铀酰钠最稳定，在水溶液中会部分水解，当溶液稀释到 0.001 mol/L 时，有明显量的铀以铀酸盐沉淀析出。

三碳酸铀酰钠为黄色无结晶水的化合物，在溶液 pH 值大于 13 的强碱性介质中分解生成重铀酸钠；酸能破坏 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ，生成 UO_2^{2+} 离子的溶液。

三碳酸铀酰钠加热到 400°C ，分解为铀酸钠和碳酸铀酰。三碳酸铀酰钠在溶液中是稳定的，加热三碳酸铀酰钠溶液时，在加热之初水解很快，以后由于生成碳酸钠使水解反应终止：



当溶液中 Na_2CO_3 浓度达到 $3\% \sim 5\%$ 时，室温下可以生成过饱和的三碳酸铀酰钠溶液。

用碳酸饱和铀酰溶液时，可以得到二碳酸铀酰的水合物 $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，该水合物在 18°C 时的溶解度为 $1415 \text{ g/L}^{[7.2]}$ 。

与三碳酸铀酰钠的生成条件相似，在碱性介质中只要有过剩的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 存在，就会形成三碳酸铀酰铵（AUC）结晶析出。AUC 的化学性质与三碳酸铀酰钠一致。

三碳酸铀酰铵 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 是黄色晶体，密度为 $2.77 \text{ g/cm}^3^{[7.16]}$ ，AUC 具有单斜晶体结构，晶体的大小、形状和颜色与结晶的方法和条件有关。

三碳酸铀酰铵易溶于水，溶解度随温度升高而增加，但是温度超过 40°C ，由于三碳酸铀酰铵分解，溶解度反而下降。随溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的增加，三碳酸铀酰铵在溶液中的溶解度明显下降，见表 7-20^[7.2]。

表 7-20 碳酸铵浓度对三碳酸铀酰铵溶解度的影响

碳酸铵浓度 / %	三碳酸铀酰铵的溶解度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	40°C	50°C
0	104.6	119.3
1	80.3	94.7
3	53.2	65.7
7	22.6	30.5
15	5.8	8.2
25	1.7	2.7
35	0.4	0.5

向六价铀的溶液中加入过量的 CO_2 和 NH_3 ，就可以从溶液中析出三碳酸铀酰铵。形成结晶的化学反应为：



一般来说，控制溶液的铀浓度为 $200 \text{ g/L} \sim 300 \text{ g/L}$ ，三碳酸铀酰铵晶体约在溶液的 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 的范围内形成，通常控制溶液的 $\text{pH} = 7.8 \sim 8.6$ ，此时可以得到组成符合 AUC 化学计算量，颗粒质量好，易于过滤的产品。

母液中的铀浓度与 CO_2/U （摩尔比）和 NH_3/U （摩尔比）有关，见图 7-5^[7.17]。当 CO_2/U （摩尔比）大于 13 和 NH_3/U （摩尔比）大于 15 时，母液中的铀浓度可以降低到 $100 \text{ mg/L} \sim 150 \text{ mg/L}$ ，使铀的损失低于 0.05% ^[7.17]。

三碳酸铀酰铵（AUC）在室温下就能缓慢分解，超过 60°C 时分解速度加快，但是在 120°C 以下从总体上看分解速率不大。因此，沉淀 AUC 的温度不能太高，较好的沉淀温度为 $50^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ ^[7.17]。

AUC 显著分解的温度为 $150^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ ，在 340°C 左右分解完全，分解产物为无定形 UO_3 ，在 $340^\circ\text{C} \sim 370^\circ\text{C}$ 时 UO_3 重结晶， 410°C 时开始生成 U_3O_8 ，温度超过 580°C 全部转化为 U_3O_8 。

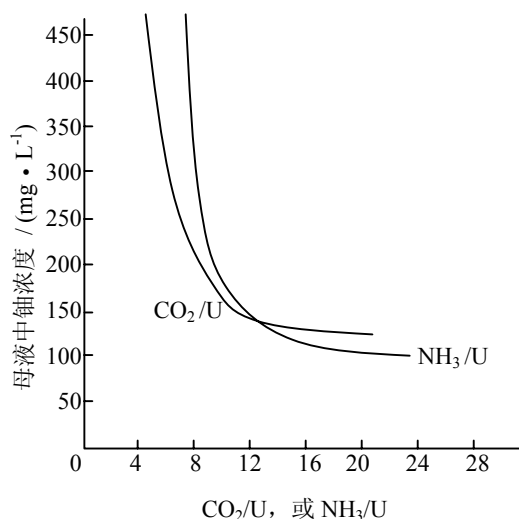
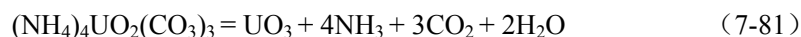


图 7-5 母液中铀浓度与 CO_2/U （摩尔比）或 NH_3/U （摩尔比）的关系

AUC 加热分解为 UO_3 的反应速率很快，在 500°C 时达到 99% 的分解率只需要 20 s 左右。在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ，AUC 的热分解反应为：



在隔绝空气的条件下，AUC 的分解温度略微上移，在 170°C 左右开始分解，在 $240^\circ\text{C} \sim 385^\circ\text{C}$ 全部分解为 UO_3 ，在 $385^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$ 时 UO_3 重结晶，并生成接近 U_3O_8 的氧化物，温度超过 620°C 全部转化为 UO_2 。

在隔绝空气的条件下，AUC 在 620°C 热分解的总反应式为：



在碳酸铀酰溶液中，加入金属锌、亚硫酸氢钠等还原剂，可以使溶液中的六价铀还原为四价铀，形成四价铀的碳酸盐配合物或水合二氧化铀^[7.2]。

7.3.4 卤化物

铀的卤化物也是铀的重要化合物，六卤化物目前了解只有 UF₆ 和 UCl₆ 存在，四卤化物的稳定性则随卤素原子序数的增加而明显降低。

7.3.4.1 氟化物

在铀-氟体系中，已知的氟化物有：UF₃、UF₄、U₄F₁₇、U₂F₉、UF₅ 和 UF₆，其中最重要的是 UF₄ 和 UF₆。

7.3.4.1.1 四氟化铀

四氟化铀为绿色固体，因此又称为“绿盐”。可以采用湿法冶金的方法，从铀的矿石浸出液制备四氟化铀。

无水四氟化铀有两种晶型，温度在 838℃ 以下，UF₄ 具有单斜结构，晶格常数为 a = 1.273 nm，b = 1.075 nm，c = 0.843 nm，β = 126° 20′。晶胞中含 12 个 UF₄ 分子，每个铀原子被八个氟原子包围，密度为 6.70 g/cm³，熔点 960℃^[7.2]；温度超过 838℃ 时，UF₄ 转变为熔点 1036℃ 的 β 型^[7.6]。

四氟化铀是难溶化合物，它在水和无机酸中的溶解度见表 7-21^[7.17]。非氧化性酸在室温时几乎不与 UF₄ 作用，增加酸的浓度，只增加 UF₄ 的溶解度。

表 7-21 四氟化铀在水和无机酸中的溶解度

溶 剂	温度 / °C	四氟化铀的溶解度 / (g · L ⁻¹)
H ₂ O	0	0.0071
	25	0.0238
	60	0.0952
30 % HF	25	0.230
1 mol/L HCl	室温	1.4
6 mol/L HCl		9.2
12 mol/L HCl		32.5
0.05 mol/L H ₂ SO ₄	18	0.04
0.25 mol/L H ₂ SO ₄		0.35
0.5 mol/L H ₂ SO ₄		1.77
1.0 mol/L H ₂ SO ₄		4.05
1.5 mol/L H ₂ SO ₄		5.90
2.0 mol/L H ₂ SO ₄		7.00

四氟化铀是一种稳定的化合物，在温度超过 800℃ 时才能与氧气反应：



可以利用这个反应，在不用氟气的条件下制备 UF₆；由于 UF₆ 的挥发性，因此在空气中煅烧 UF₄，要注意铀的损失。

当温度为 250℃ ~ 400℃ 时, UF₄ 可以与 F₂ 反应, 生成 UF₆:



当温度高于 100℃ 时, 水蒸汽能与 UF₄ 发生水解反应:



生成的 UO₂ 能被水蒸汽氧化为 UO₃, UO₃ 进一步与 HF 反应, 最终生成 UO₂F₂。如果水蒸汽中有氧, UF₄ 在水解的同时生成 UO₂F₂。

在湿法制备四氟化铀时, 沉淀条件不同则生成不同的水合物。在室温条件下, 沉淀得到具有菱形晶格的 UF₄ · 2.5H₂O; 在 40℃ ~ 60℃ 的范围内, 得到 UF₄ · 1.5H₂O 沉淀, 为立方心晶格, 晶格常数 a = 0.568 nm; 在较高温度 (95℃ ~ 100℃) 时, 得到的沉淀为 UF₄ · 0.75H₂O, 这种沉淀物呈暗绿色, 很稳定^[7.21]。

四氟化铀的水合物在加热时脱水, 在真空条件下温度 25℃ 时, UF₄ · 2.5H₂O 是稳定的, 加热到 95℃ ~ 100℃, 脱水得到 UF₄ · (0.4 ~ 0.5)H₂O。固体中剩下的 0.4 ~ 0.5 个水分子, 需要温度高达 400℃ 才能除去。脱水必须在干燥的氟化氢气氛下进行, 以避免由于氧化或水解形成 UO₂F₂。

四氟化铀在浓硫酸或盐酸中溶解度很小, 加入金属铀屑、UO₂ 或氧化剂 H₂O₂、MnO₂ 才能使 UF₄ 全部溶解。由于 Al³⁺ 能与 F⁻ 形成稳定的配合物 AlF₂⁺ 或 AlF₆³⁻, 因此加入铝盐, 也能使 UF₄ 全部溶解。

四氟化铀易溶于氧化性酸, 因此发烟高氯酸是 UF₄ 最好的溶剂。四氟化铀与硝酸反应较慢, 加入硼酸或二氧化硅时, 能加速 UF₄ 的溶解。

加热时, 碱、氨或碳酸钠的水溶液可以使 UF₄ 转化为氢氧化铀, U(OH)₄ 在水中的溶解度为 10⁻⁴ mg/L^[7.17]。

四氟化铀在高温下, 能被金属钙、镁等还原剂还原为金属铀:



这是工业上制备金属铀的主要方法。

由于四氟化铀中 U⁴⁺ 的配位不饱和, 因此它能生成各种配合物, 其中最稳定的是四氟化铀与碱金属或碱土金属氟化物的复盐。用碱金属或碱土金属氟化物, 从含 U⁴⁺ 的溶液中沉淀, 或用碱金属或碱土金属氟化物与四氟化铀一起熔融, 都可以得到这种复盐。从水溶液得到的 NH₄UF₅ 是无结晶水的, 在 150℃ ~ 180℃ 开始分解, 需要加热到 450℃ ~ 606℃ 才能得到纯的四氟化铀, 产品堆密度大, 氧化物的含量小于 0.5 %。从水溶液中得到 NaUF₅ 和 KUF₅, 但是它们在加热时不分解。

7.3.4.1.2 六氟化铀

1909 年, O. Ruff 和 A. Heinzelmann 在用氟与金属铀或碳化铀反应时, 首次发现六氟化铀^[7.6]。由于 UF₆ 是最易挥发的铀化合物, 而且氟没有其它同位素, 因此 UF₆ 被用于气体扩散分离铀同位素。

在室温条件下, UF₆ 为白色固体, 蒸气压为 14.9 kPa, 具有斜方晶体结构, 晶格常数为 a = 0.9900 nm, b = 0.8962 nm, c = 0.5207 nm, 每个晶胞中含四个 UF₆ 分子, 20.7℃ 时 X 射线测量的密度为 5.09 g/cm³, 25℃ 时为 5.06 g/cm³^[7.17]。在常压条件下, 把固体 UF₆ 加热

到 56.4℃，不经熔化而直接升华为气体；在加压条件下，UF₆ 可熔化为易流动的无色透明液体。

六氟化铀与水发生剧烈的水解反应，生成氟化铀酰和氟化氢，并放出大量的热：



利用 UF₆ 与空气中的水汽相互作用而冒白烟的现象，可以检查 UF₆ 生产系统的密闭性。

在一般条件下，UF₆ 不与氧、氮、氯、二氧化碳等气体反应。在 225℃ ~ 250℃，UF₆ 开始与氢气反应，但是到 600℃ 反应仍很缓慢。

六氟化铀溶于氢氧化钠溶液时，生成重铀酸钠，而不是氟化铀酰：



六氟化铀与碱金属氟化物可以形成复盐，这些复盐在温度超过 100℃ 时分解。

六氟化铀是一种强氧化剂和氟化剂，它被氢、四氯化碳、氯化氢、氯、溴化氢、氨或三氯乙稀等还原剂还原为 UF₄。六氟化铀也能被无定形碳以及元素硅、硫、磷或砷还原为 UF₄。

六氟化铀可以在某些有机溶剂（例如：三氯甲烷、五氯乙烷、四氯乙烷）中生成理想溶液，在室温下稳定存在几个星期。但是，六氟化铀在室温条件下能与乙醇、乙醚或苯反应，生成 UF₄ 或 UO₂F₂。

六氟化铀与金属的作用和氟相似，大多数金属都能被 UF₆ 腐蚀。只有铜、铝、镍及它们的合金（蒙乃尔、因科镍），因为在表面生成一层细密的氟化膜，能够阻止 UF₆ 的进一步腐蚀。玻璃和石英虽然对于干燥的 UF₆ 是稳定的，但是只要有痕量的水就可以发生反应生成氟化氢，使玻璃和石英受到严重腐蚀。

7.3.4.2 氯化物

7.3.4.2.1 氯化铀酰

1842 年，E. Peligot 在干燥的氯气中加热 UO₂，首次制得氯化铀酰 UO₂Cl₂^[7.6]。

无水氯化铀酰呈亮黄色，收湿性很强，在潮湿的空气中依此生成水合物 UO₂Cl₂ · H₂O 和 UO₂Cl₂ · 3H₂O。水合氯化铀酰带浅绿色，呈荧光性，极易溶于水，18℃ 时 UO₂Cl₂ · 3H₂O 在 100 g 水中的溶解度为 746 g，并随温度升高而增加。

氯化铀酰在真空中 400℃ 时开始分解，在 HCl 和 Cl₂ 的混合气体中超过 600℃ 才开始分解，在所有情况下都生成 U₃O₈，而不是 UO₂。

六价铀在盐酸溶液中以氯化铀酰水合物形式存在，在铀工艺中具有一定的意义。

7.3.4.2.2 氯化铀

四价铀的氯化物在工艺上有代表性的是四氯化铀，采用高温氯化法处理含铀复合矿物时会涉及四氯化铀。

四氯化铀是暗绿色的固体，熔点为 590℃，具有四方晶体结构，晶格常数为 a = 0.8298 nm，c = 0.7486 nm，每个晶胞中含四个 UCl₄ 分子，X 射线测量的密度为 4.87 g/cm³^[7.2]。

四氯化铀极易与水蒸汽反应，很快水解成二氯氧铀 UOCl₂：

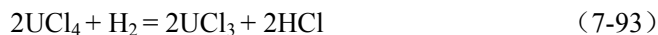


温度达 600℃ 时，水蒸汽会使 UCl₄ 转化为 U₃O₈。UCl₄ 溶于水时放热，由于水解形成的 U⁴⁺ 离子使溶液呈绿色，从 UCl₄ 的饱和溶液中可以析出 UCl₄ · 9H₂O 结晶。

四氯化铀容易氧化，在 300℃ ~ 350℃干燥氧气中，氧化分两步进行，首先氧化为 UO_2Cl_2 ，最终得到 U_3O_8 ：



在 500℃ ~ 550℃，氢气可以把 UCl_4 还原为 UCl_3 ：



四氯化铀易溶于极性溶剂，例如：丙酮；不溶于非极性溶剂，例如：苯。

四氯化铀由于 U^{4+} 的配位特性，可以形成一系列配合物，例如： $\text{UCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ 。也可以与碱金属或碱土金属形成复盐，例如： $(\text{NH}_4)_2\text{UCl}_6$ 、 Na_2UCl_6 、 K_2UCl_6 等。

参考文献

- [7.1]北京大学化学学院. 元素周期表. 北京：科学出版社, 1998.
- [7.2]王德义，谌竟清，赵淑良，姜志新. 铀的提取与精制工艺学. 北京：原子能出版社, 1982. 7~49.
- [7.3]卢希庭，陈志才，陈进贵. 核素数据手册. 北京：原子能出版社, 1981. 374~376.
- [7.4]Вдовенко ВМ. Химия Урана и Трансурановых Элементов. Москва: Издательство Академии Наук СССР, 1960. 180~197.
- [7.5]鲍林 Л Л，卡列林 А И. 锕系元素氧化还原热力学. 北京：原子能出版社, 1980. 1~83.
- [7.6]科德芬克 Е Н Р. 铀化学. 北京：原子能出版社, 1977. 61~164.
- [7.7]复旦大学放射化学专业. 铀钍工艺过程化学. 上海：上海人民出版社, 1976. 35~47.
- [7.8]张镛，许根福. 离子交换及铀的提取. 北京：原子能出版社, 1991. 146~177.
- [7.9]Наумов Г Б. Основы Физико-Химической Модели Уранового Рудообразования. Москва: Атомиздат, 1978. 90~95.
- [7.10]马克拉英 L A. 核燃料化学（上册）. 北京：化学工业出版社, 1958. 44.
- [7.11]Scanlan J P. Equilibria in Uranyl Carbonate Systems ---II. J.Inorg.Nucl.Chem., 1977, 39(4): 635~639.
- [7.12]马斯列尼茨基 И Н，等. 贵金属冶金学. 北京：原子能出版社, 1992. 57~61.
- [7.13]沈朝纯，沈天荣. 铀及其化合物的化学与工艺学. 北京：原子能出版社, 1991. 12~17.
- [7.14]于恩江，刘黎明，费洪澄，等. U（IV）用作 Purex 过程中 Pu（IV）还原剂的研究. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 207~214.
- [7.15]何阿弟，叶明吕，周祖铭，等. 隔膜电解还原法制备四价铀的研究. 核技术, 1997, 20(7): 413~417.
- [7.16]加尔金 Н П，等. 铀氟化物的化学和工艺学. 北京：中国工业出版社, 1965. 67.
- [7.17]沈朝纯，沈天荣. 铀及其化合物的化学与工艺学. 北京：原子能出版社, 1991. 55~306.