

甲酸双氧铀的红外多光子离解

王守文 古正 刘维铭 马洪

(四川大学化学系)

本文研究了固相甲酸双氧铀 $[\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 在TEA CO_2 激光作用下的红外多光子离解。测得其中间产物为碱式甲酸双氧铀 $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，最终的固体产物主要是八氧化三铀 $[\text{U}_3\text{O}_8]$ ；并提出了该反应模型。

关键词：激光 甲酸盐 双氧铀(根)

关于甲酸双氧铀的热分解，在不同的文献中有不同的数据和结论^[1]。我们用TEA CO_2 激光研究了甲酸双氧铀的固相红外多光子离解。

实验部分

1. 原料：硝酸双氧铀(化学纯)，吡啶(99%，分析纯)，甲酸(85%，化学纯)。

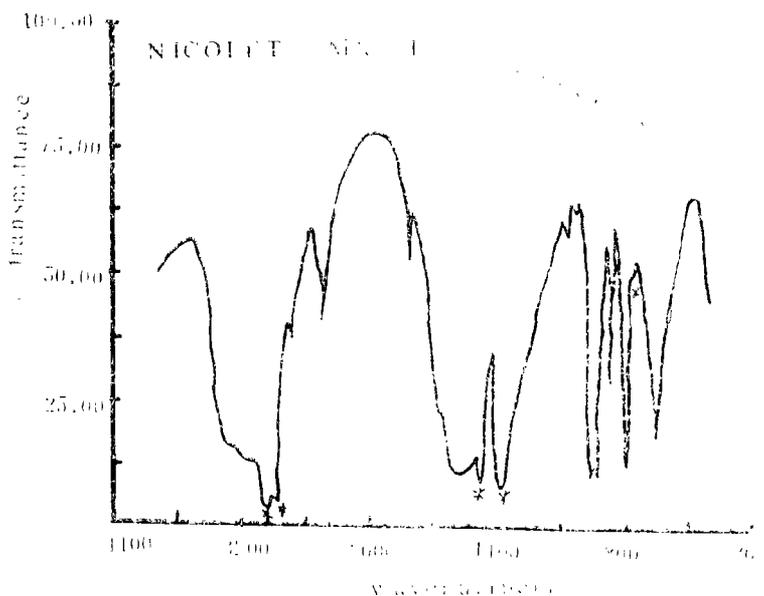


图1 $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外图谱

Fig. 1 IR spectrum of $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2. 激光源：TEA CO₂ 脉冲激光器(Lumonics 203)，输出能量：1 焦耳，光斑面积：约 1 厘米²，重复频率：~40 次/分，脉宽：200 毫微秒。

3. 制样：以吡啶为沉淀剂使硝酸双氧铀水解得氢氧化双氧铀，再用甲酸中和得甲酸双氧铀。产物为黄色固体粉末，其 X 射线衍射数据与 ASTM 卡片 27—934 相同，红外图谱(见图 1) 与文献[2]相符。图中带*号者为石蜡峰。

以滤纸为模圈，将所得 UO₂(HCOO)₂·H₂O 在 10 吨/厘米² 的压力下压成直径为 1 厘米的样片。

4. 实验与结果：激光被调频到 P(30) 支(934.88 cm⁻¹)。观察到在该频率的激光照射下有明显的反应，光照处涌起黑色粉尘，并有黄色的发光现象，气体吸收器内粉红色的钠石灰很快变色。随着激光脉冲次数的增加，反应池壁和样片上均蒙上一层黑色粉末。

对光照后的体系的混合物进行红外分析的结果表明，除未反应的 UO₂(HCOO)₂·H₂O 外，主要含有 UO₂(OH)(HCOO)·H₂O 和 U₃O₈。其红外图谱如图 2 所示，前者相应的峰位与文献[2]相同。

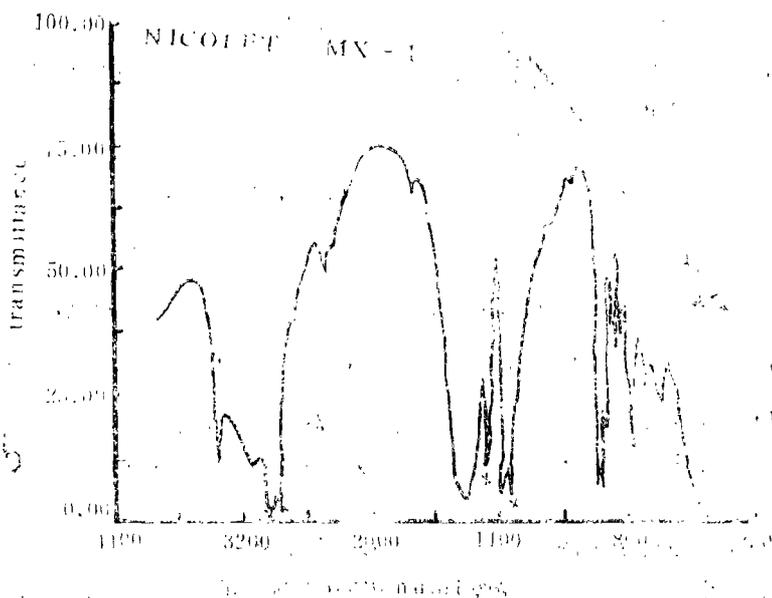


图 2 激光照射后体系的红外图谱

Fig. 2 IR spectrum of the system after irradiation by laser

在该混合物中加入 0.1N 的盐酸，使未反应的甲酸双氧铀及反应中生成的碱式甲酸双氧铀溶解，滤出黑色沉淀，将此沉淀用 0.1N 的盐酸洗涤后，再用蒸馏水洗至无 Cl⁻。其红外图谱如图 3，与文献[3]第 367 图相符，为 U₃O₈。

在氮气保护下的实验也测得有 CO₂ 气体产生，它是反应的直接产物。

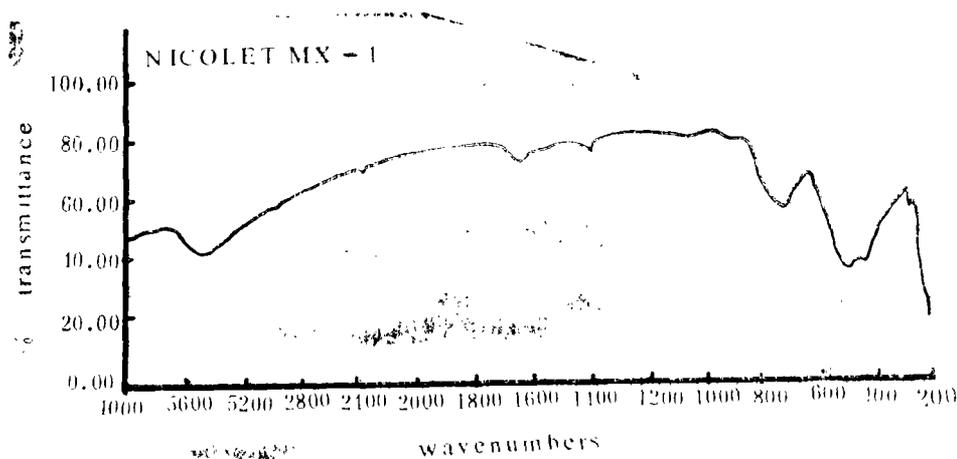
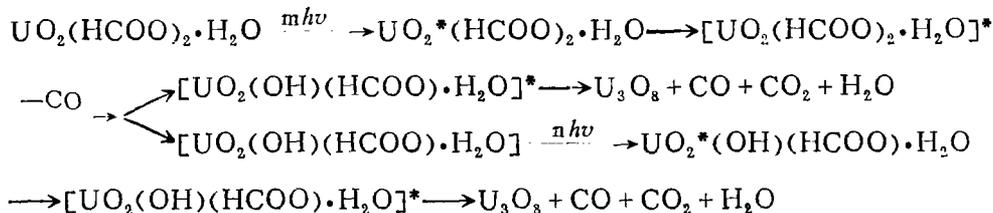


图3 黑色固体产物的红外图谱

Fig. 3 IR spectrum of the black solid product

讨 论

由文献[1]和[4]报导的 $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水和 $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ 的分解活化能可以判断, $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在本实验条件下显然是发生了多光子吸收而离解。由反应产物的性质, 我们推测反应机理如下:



由于激光作用是脉冲式的, 反应中形成的非激发态和低激发态 $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在光压的振动下离开反应区后就不再进行反应, 故在光照后的体系中有 $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在。

$\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与所用激光频率相应的吸收峰在 932cm^{-1} 处, 它是由双氧铀基 UO_2^{2+} 的反对称伸缩振动产生的。可见, 该激光诱导反应中所断裂的键并非是直接与激光作用的键, 该反应至少是在所吸收的能量在分子内各振模间达到平衡后才发生的。但是, 在甲酸双氧铀晶体中很难区分单个的分子, 所以有理由认为, 该反应是在热平衡条件下进行的激光热解过程。

由于红外多光子热化学反应与普通热化学反应有相似性, 我们认为甲酸双氧铀的热分解也可能经历相似的过程。

参 考 文 献

- [1] Дудровин, А.В., Жиров, А. И., ДУНАЕВА, К. М., АЛЕКСАНДРОВ, В.В., Морозов, В. Т., АТАФОНОВ, В.Н., ВОЛДЫНРЕВ, В. В., СПИЦЫН, В.И., Ж. НЕОРТАН. ХИМЦИ, 23, 3072 (1973).
- [2] Navarro, A., *Ann. Chim.*, 6, 349 (1971).
- [3] Nyquist, R.A. and Kagel, R.O., *Infrared spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York and London, 233(1971)
- [4] Russel, E.R., Hyder, M.L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 247(1976).

INFRARED MULTIPHOTON DECOMPOSITION
OF URANYL FORMATE MONOHYDRATE

Wang Shouwen Gu Zheng Liu Weiming Ma Hong

(*Department of Chemistry, Sichuan University, Chendu*)

We have investigated the infrared multiphoton decomposition of solid-state uranyl formate monohydrate, $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, induced by TEA CO_2 laser. The intermediate obtained is basic uranyl formate monohydrate, $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, and the final solid product is uranous-uranyl oxide, U_3O_8 . We have suggested the mechanism of the reaction.

Keywords laser formate uranyl