

协同萃取规律的研究

VII. AAB 类三元体系 (TTA + PMBP + TOPO)

协萃硝酸铀酰研究

丁郁文 王文清 伊 敏

(北京大学技术物理系)

本文研究铀(VI)的三元协萃规律。AAB类是在研究了ABC类(PMBP+TBP+(C₆H₅)₄AsCl)^[1]、(TTA+DPSO+(C₆H₅)₄AsCl)^[2]、ABB类(PMBP+TBP+DPSO)^[3]、(HTTA+TEP+DPSO)^[4]分别从硫氰酸和硝酸底液萃取U(VI)基础上,新找到的三元协萃体系。本文报道α-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)与1-苯基3-甲基4-苯甲酰基吡啶酮-5(PMBP)、三辛基氧化膦(TOPO)的氯仿溶液,萃取硝酸铀酰的协萃效应。用斜率法确定了二元及三元协萃络合物的组成UO₂(TTA)₂·TOPO、UO₂(PMBP)₂·TOPO、UO₂(TTA)(PMBP)·TOPO,分别求得其协萃反应平衡常数的平均值为lgβ_{A₁B}=3.85(TTA+TOPO);lgβ_{A₂B}=5.29(PMBP+TOPO);lgβ_{A₁A₂B}=4.87(TTA+PMBP+TOPO)。并用锥角模型计算了配位体的立体角系数和,确定了协萃络合物的空间堆积程度。

关键词 三元协萃, UO₂(NO₃)₂, TTA, PMBP, TOPO。

一、前 言

早在60年代,徐光宪等^[5]在建议协萃体系分类法时,就预言了三元协萃体系的存在。三元体系是由三种萃取剂组成。一般是为了避免第三相或提高萃取效率,而在工艺中发现协萃效应的。它可分为ABC类——螯合、中性与离子三元协萃体系、AAB或ABB类——螯合、中性三元协萃体系、BBC或BCC类——中性、离子三元协萃体系。根据徐光宪的预测,在锕系金属离子中,配位数 $N > 2n$ 者如UO₂²⁺、PuO₂²⁺、NpO₂²⁺最容易有协同效应。本文选择两种螯合型萃取剂TTA和PMBP、一种中性含磷萃取剂TOPO,用三氯甲烷为稀释剂,混合萃取硝酸底液中的U(VI),实验发现存在三元协萃效应,证实了上述预言。并用斜率法证明了铀的混合型四元络合物UO₂(TTA)(PMBP)·TOPO的形成。文中根据王文清提出的计算方法^[3], $D_{总}=D_{A_1}+D_{A_2}+D_B+D_{A_1B}+D_{A_2B}+D_{A_1A_2}+D_{A_1A_2B}$,求得该体系三元协萃平衡常数的平均值lgβ_{A₁A₂B}=4.87。

1985年8月19日收到。

二、实验部分

1. 试 剂

α -噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA), 分析纯, 北京化工厂产品, 经减压升华法重结晶后使用; 1-苯基3-甲基4-苯甲酰吡唑啉酮-5 (PMBP) 由1-苯基3-甲基吡唑啉酮和氯化苯甲酰按Jensen^[6]步骤合成; 经甲醇-水重结晶后, 再用减压升华法制得黄色晶体, 熔点90—91°C 三辛基氧化膦 (TOPO) 为美国Eastman Kodak公司分析纯产品; 硝酸铀酰, 分析纯, 配制成铀浓度为 $4.37 \times 10^{-4} M$, pH=1.50, $\mu=1.0$ (1.0N NH_4NO_3) 的溶液。其它试剂均为分析纯。

2. 实验方法

准确移取水相及有机相各4ml于萃取管中, 在 $25 \pm 1^\circ C$ 空气恒温箱中振荡。根据预试验TTA单独萃取平衡需4小时, 二元及三元协萃平衡时间1.5小时。静置分相, 取样分析, 用分光光度法测定水相及有机相中铀浓度, 以确定物料平衡。二元、三元协萃后的有机相铀浓度系由原始铀浓度减去水相铀浓度得到。

3. 分析方法

准确移取一定体积的溶液至10ml容量瓶中, 依次加入0.5ml二氨基环己烷四醋酸钠、氯化钠、磺基水相酸配成 pH为7.5的络合剂溶液, 再加入1.0ml三乙醇胺缓冲液, 2.0ml N,N-二甲基甲酰胺辅助显色剂及2.0ml的0.5% 5-Br-PADAP 乙醇溶液, 用95%乙醇稀释至刻度, 放置20min后, 以试剂空白作参比, 在波长579nm处, 用1cm液池在721型分光光度计上测定吸光度。

三、实验结果和数据处理

1. A_1B 类TTA+TOPO体系协萃硝酸底液中的U(VI)

设 A_1B 类二元协萃反应为:



$$\beta_{A_1B} = \frac{D_{A_1B} Y [H^+]^x}{[HTTA]^x [TOPO]^y [NO_3^-]^z} \quad (1)$$

其中 $[HTTA]_o$, $[TOPO]_o$ 为有机相中萃取剂的自由浓度。

$$D_{A_1B} = \frac{[UO_2(TTA)_x(NO_3^-)_z \cdot yTOPO]}{[UO_2^{2+}] Y}$$

实验中固定水相条件 $C_0^0 = 4.37 \times 10^{-4} M$, pH=1.5, $\mu=1.0$, 在温度 $T=25 \pm 1^\circ C$ 下, 固定四组HTTA浓度 (7.28×10^{-3} — $1.23 \times 10^{-2} M$), 变化TOPO浓度 (2.16×10^{-3} — 1.08

表1 (HTTA + TOPO) - CHCl₃ 体系协萃 U (VI)水相: $C_U^0 = 4.37 \times 10^{-4} M$, $pH = 1.50$, $\mu = 1.0$ (IN NH₄NO₃);有机相: (HTTA + TOPO) - CHCl₃ 溶液;萃取条件: $T = 25 \pm 1^\circ C$, $V_o/V_a = 4/1$, $t = 1.5h$, $Y = 1 + \beta_1(NO_3^-) = 1 + 0.21 \times 1 = 1.21$ [7]

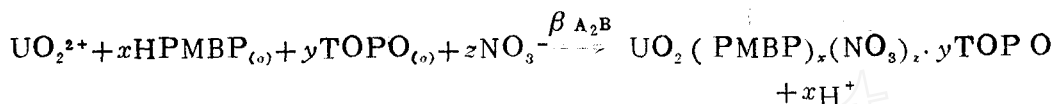
$C_{HTTA}^0 \times 10^{-3} M$	$C_{TOPO}^0 \times 10^{-3} M$	$[HTTA]_{e^{**}} \times 10^{-3} M$	$[TOPO]_{e^{**}} \times 10^{-3} M$	$\lg(HTTA)_0$	$\lg(TOPO)_0$	D	D_B	D_{A_1B}	$\lg D_{A_1B}$	$\lg \beta_{A_1B}$
7.28	2.16	7.00	1.96	-2.15	-2.71	0.651	0.109	0.542	-0.266	3.82
7.28	1.90	7.03	1.72	-2.15	-2.76	0.546	8.15×10^{-2}	0.465	-0.333	3.81
7.28	1.51	7.06	1.36	-2.15	-2.87	0.432	5.49×10^{-2}	0.377	-0.424	3.83
7.28	1.08	7.08	0.864	-2.15	-3.02	0.322	2.79×10^{-2}	0.294	-0.532	3.87
8.96	2.16	8.59	1.93	-2.07	-2.71	0.615	0.109	0.806	-0.0937	3.84
8.96	1.90	8.59	1.69	-2.07	-2.77	0.735	8.15×10^{-2}	0.713	-0.147	3.84
8.96	1.51	8.63	1.43	-2.06	-2.84	0.690	5.49×10^{-2}	0.635	-0.197	3.84
8.96	1.08	8.69	0.931	-2.06	-3.03	0.480	2.79×10^{-2}	0.452	-0.345	3.89
10.6	2.16	10.1	1.89	-2.00	-2.72	1.34	0.109	1.23	0.0899	3.89
10.6	1.90	10.2	1.65	-1.99	-2.78	1.12	3.15×10^{-2}	1.04	0.0170	3.86
10.6	1.51	10.2	1.29	-1.99	-3.89	0.857	5.49×10^{-2}	0.802	-0.0958	3.85
10.6	1.08	10.3	0.908	-1.99	-2.04	0.600	2.79×10^{-2}	0.572	-0.243	3.86
12.3	2.16	11.8	1.87	-1.93	-2.73	1.71	0.109	1.60	0.204	3.87
12.3	1.90	11.8	1.63	-1.93	-2.79	1.40	8.15×10^{-2}	1.32	0.120	3.85
12.3	1.51	11.9	1.27	-1.92	-2.90	1.05	5.49×10^{-2}	0.995	-0.002	3.82
12.3	1.08	11.9	0.883	-1.92	-3.05	0.775	2.79×10^{-2}	0.747	-0.127	3.84
平均值										3.85

注1: 线性回归分析得斜率 $x = 1.96$. ($r = 0.995$), $y = 0.92$ ($r = 0.997$); 注2: C^0 : 有机相萃取剂原始浓度;注3: HTTA, TOPO 单独萃取 U (VI) 时络合物组成分别为 $UO_2(TTA)_2 \cdot 2TOPO$; 注4: 文献 [7] 系 $\mu = 2$ 时, $\beta_1 = 0.21$, 因无 $\mu = 1.0$ 的 β_1 实验值;
 $^*(HTTA)_0 = C_{HTTA}^0 - 2(D_{A_1} + D_{A_1B}) C_U^0/D + 1$; $^{**} [TOPO]_0 = C_{TOPO}^0 - (D_{A_1B} + 2D_B) C_U^0/D + 1$.

$\times 10^{-3}M$), 测得一系列分配比 D , 根据 $D = D_{A_1} + D_B + D_{A_1B}$, 在本实验条件下 $D_{A_1} \approx 0$, $D_{A_1B} = D - D_B$ 算得一系列 A_1B 二元协萃分配比。通过 $\lg D_{A_1B} \sim \lg[HTTA]$ 及 $\lg D_{A_1B} \sim \lg[TOPO]$ 。作图, 可从直线斜率中求得 $x=2$ 、 $y=1$, 根据电中性原理得 $z=0$, 则 A_1B 二元协萃物组成为 $UO_2(TTA)_2 \cdot TOPO$ 。将 x, y 代入(1)式算出一系列协萃平衡常数, 数据见表1, 其平均值 $\lg \beta_{A_1B} = 3.85$ 。

2. A_2B 类HPMBP + TOPO体系协萃硝酸底液中U(VI)

其二元协萃反应与HTTA + TOPO体系类似为:



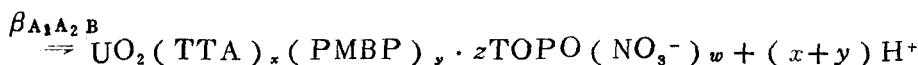
$$\beta_{A_2B} = \frac{D_{A_2B} Y [H^+]^x}{[HPMBP]^x [TOPO]^y [NO_3^-]^z} \quad (2)$$

$$D_{A_2B} = \frac{[UO_2(PMBP)_x(NO_3)_z \cdot yTOPO]}{[UO_2^{2+}]^Y}$$

实验中固定水相条件及四组HPMBP浓度 $(5.20-8.45) \times 10^{-3}M$, 改变TOPO浓度 $(2.16-1.08) \times 10^{-3}M$, 测得一系列 D' , 同时测得 D_{A_2} 。根据 $D' = D_{A_2} + D_B + D_{A_2B}$ 算出一系列 A_2B 二元协萃分配比 D_{A_2B} , 通过 $\lg D_{A_2B} \sim \lg[HPMBP]$ 及 $\lg D_{A_2B} \sim \lg[TOPO]$ 。作图, 由直线斜率中求得 $x \approx 2$, $y \approx 1$, 同样根据电中性原理 $z=0$, 故 A_2B 类协萃物组成为 $UO_2(PMBP)_2 \cdot TOPO$, 将 x, y 值代入(2)式, 计算得一系列二元协萃平衡常数, 数据见表2, 其平均值 $\lg \beta_{A_2B} = 5.29$ 。

3. A_1A_2B 类HTTA + HPMBP + TOPO体系协萃硝酸底液中的U(VI)

设 A_1A_2B 类三元协萃反应为:



其平衡常数的表达式为:

$$\beta_{A_1A_2B} = \frac{D_{A_1A_2B} Y [H^+]^{x+y}}{[HTTA]^x [HPMBP]^y [TOPO]^z [NO_3^-]^w} \quad (3)$$

实验时首先固定两种萃取剂浓度, 变化另一种萃取剂浓度, 测得一系列分配比 $D_{总}$ 。在本实验条件下, D_{A_1} 、 $D_{A_1A_2}$ 均为0, 根据 $D_{总} = D_{A_2} + D_B + D_{A_1B} + D_{A_2B} + D_{A_1A_2B}$ 算出一系列三元协萃分配比 $D_{A_1A_2B}$, 分别作 $\lg D_{A_1A_2B} \sim \lg[HTTA]$ 、 $\lg D_{A_1A_2B} \sim \lg[TOPO]$ 、 $\lg D_{A_1A_2B} \sim \lg[HPMBP]$ 。图, 从图中斜率得 $x=y=z=1$, 再由电中性原理 $w=0$, 因此 A_1A_2B 三元协萃物的组成为 $UO_2(TTA)(PMBP) \cdot TOPO$ 。将 x, y, z 代入(3)式算得一系列三元协萃反应平衡常数 $\lg \beta_{A_1A_2B}$, 数据见表3, 其平均值为4.87。

表2 (HPMBP + TOPO - CHCl₃) 体系协萃 U(VI)
水相组成、萃取条件同表1; HPMBP 单独萃取 U(VI) 时
络合物组成为 UO₂(PMBP)₂.

$C_{\text{HPMBP}}^0 \times 10^{-3} M$	$C_{\text{TOPO}}^0 \times 10^{-3} M$	$[HPMBP]_{\text{水}} \times 10^{-3} M$	$[TOPO]_{\text{水}} \times 10^{-3} M$	$\lg(HPMBP)_0$	$\lg(TOPO)_0$	D'	$DA_2' \times 10^{-2}$	$D_B \times 10^{-2}$	DA_2B	$\lg \beta_{A_2B}$
5.20	2.16	4.47	1.78	-2.35	-2.75	5.94	3.99	10.9	5.79	5.29
5.20	1.90	4.48	1.53	-2.35	-2.82	5.14	3.99	8.15	5.02	5.30
5.20	1.51	4.52	1.16	-2.34	-2.94	3.87	3.99	5.49	3.78	5.30
5.20	1.08	4.57	0.765	-2.34	-3.12	2.62	3.99	2.79	2.55	5.29
6.50	2.16	5.71	1.76	-2.24	-2.75	9.50	6.40	10.9	9.33	5.28
6.50	1.90	5.73	1.51	-2.24	-2.82	7.90	6.40	8.15	7.75	5.27
6.50	1.51	5.75	1.13	-2.24	-2.95	6.14	6.40	5.49	6.02	5.29
6.50	1.08	5.81	0.735	-2.24	-3.13	3.25	6.40	2.79	3.86	5.28
7.80	2.16	7.00	1.75	-2.15	-2.76	14.0	8.98	10.9	13.8	5.28
7.80	1.90	7.00	1.50	-2.15	-2.82	12.1	8.98	8.15	11.9	5.28
7.80	1.51	7.01	1.12	-2.15	-2.95	8.84	8.98	5.49	8.70	5.27
7.80	1.08	7.06	0.711	-2.15	-3.15	5.86	8.98	2.79	5.74	5.29
8.45	2.16	7.64	1.75	-2.12	-2.76	16.8	10.7	10.9	16.6	5.30
8.45	1.90	7.64	1.49	-2.12	-2.83	13.9	10.7	8.15	13.7	5.29
8.45	1.51	7.65	1.11	-2.12	-2.95	10.2	10.7	5.49	10.0	5.27
8.45	1.08	7.69	0.703	-2.11	-3.15	6.88	10.7	2.79	6.75	5.28
平均值										5.29

注1: 线性回归分析得斜率 $\pi = 1.92$ ($r = 0.998$), $\gamma = 0.99$ ($r = 0.998$);

• $[HPMBP]_{\text{水}} = C_{\text{HPMBP}}^0 \cdot (DA_2 + DA_2B) C_{\text{U}}^0 / D' + 1$; • $[TOPO]_{\text{水}} = C_{\text{TOPO}}^0 \cdot (DA_2B + 2DB) C_{\text{U}}^0 / D' + 1$.

表 3 (HTTA + HPMBP + TOPO) - CHCl₃体系三元协萃U (VI)

$C^{\circ}_{HTTA} \times 10^{-3} M$	$C^{\circ}_{HPMBP} \times 10^{-3} M$	$C^{\circ}_{TOPO} \times 10^{-3} M$	$[HTTA]_{e, \dots} \times 10^{-3} M$	$[HPMBP]_{e, \dots} \times 10^{-3} M$	$[TOPO]_{e, \dots} \times 10^{-3} M$	$D_{总}$	$D_{A_1} \times 10^{-2}$	$D_B \times 10^{-2}$	$D_{A_1 B}$	$D_{A_2 B}$	$D_{A_1 A_2 B}$	$lg \beta_{A_1 A_2 B}$
12.3	5.20	2.16	12.0	4.67	1.75	13.9	2.98	10.9	1.60	5.79	6.36	4.89
12.3	5.20	1.90	12.0	4.67	1.50	11.6	3.99	8.15	1.32	5.02	5.14	4.87
12.3	5.20	1.51	12.1	4.68	1.12	8.80	3.99	5.49	0.995	3.78	3.93	4.86
12.3	5.20	1.08	12.1	4.71	0.706	5.93	5.99	2.79	0.747	2.55	2.57	4.89
12.3	6.50	2.16	12.1	5.92	1.74	18.1	6.40	10.9	1.60	9.33	8.00	4.89
12.3	6.50	1.90	12.1	5.93	1.50	16.0	6.40	8.15	1.32	7.75	6.78	4.89
12.3	6.50	1.51	12.1	5.93	1.10	12.0	6.40	5.49	0.995	6.02	4.87	4.87
12.3	6.50	1.08	12.1	5.96	0.693	7.93	6.40	2.79	0.747	3.86	3.23	4.89
12.3	7.80	2.16	12.1	7.18	1.74	25.3	8.98	10.9	1.60	13.8	9.70	4.89
12.3	7.80	1.90	12.1	7.18	1.48	21.7	8.98	8.15	1.32	11.9	8.31	4.89
12.3	7.80	1.51	12.1	7.19	1.10	16.0	8.98	5.49	0.995	8.70	6.16	4.89
12.3	7.80	1.08	12.1	7.21	0.684	10.2	8.98	2.79	0.747	5.74	3.60	4.86
12.3	8.45	2.16	12.1	7.82	1.74	29.3	10.7	10.9	1.0	16.6	10.9	4.89
12.3	8.45	1.90	12.1	7.82	1.48	24.4	10.7	8.15	1.32	13.7	9.19	4.90
12.3	8.45	1.51	12.1	7.83	1.10	17.8	10.7	5.49	0.995	10.0	6.64	4.89
12.3	8.45	1.08	12.1	7.83	0.681	21.4	10.7	2.79	0.747	6.75	3.77	4.86
10.6	5.20	2.16	10.3	4.65	1.75	12.6	3.99	10.9	1.23	5.79	5.43	4.89
10.6	5.20	1.90	10.4	4.65	1.50	10.7	3.99	8.15	1.04	5.02	4.52	4.88
10.6	5.20	1.51	10.4	4.70	1.12	8.06	3.99	5.49	0.802	3.78	3.38	4.88
10.6	5.20	1.08	10.4	4.70	0.713	5.41	3.99	2.79	0.572	2.55	2.22	4.89
10.6	6.50	2.16	10.4	5.90	1.75	17.5	6.40	10.9	1.23	9.33	6.77	4.88
10.6	6.50	1.90	10.4	5.90	1.50	14.1	6.40	8.15	1.04	7.75	5.16	4.83
10.6	6.50	1.51	10.4	5.90	1.11	10.9	6.40	5.49	0.802	6.02	3.96	4.85
10.6	6.50	1.08	10.4	5.94	0.698	7.21	6.40	2.79	0.572	3.86	2.69	4.88
10.6	7.80	2.16	10.4	7.16	1.74	23.5	8.98	10.9	1.23	13.8	8.27	4.89

续表

C_{HTA}° $\times 10^{-3} M$	C_{HPMBP}° $\times 10^{-3} M$	C_{TOPO}° $\times 10^{-3} M$	$(HTA)^{\circ}$ $\times 10^{-3} M$	$(HPMBP)^{\circ}$ $\times 10^{-3} M$	$(TOPO)^{\circ}$ $\times 10^{-3} M$	D	D_{A_1} $\times 10^{-2}$	D_B $\times 10^{-2}$	D_{A_1B}	D_{A_2B}	$D_{A_1A_2B}$	$16\beta_{A_1A_2B}$
10.6	7.80	1.90	10.4	7.15	1.49	19.5	8.58	8.15	1.04	11.9	6.39	4.84
10.6	7.80	1.51	10.4	7.17	1.10	14.5	2.98	5.49	0.802	8.70	4.85	4.86
10.6	7.80	1.08	10.4	7.19	0.687	9.70	8.93	2.79	0.572	5.74	3.27	4.89
10.6	8.45	2.16	10.4	7.79	1.74	27.0	10.7	10.9	1.23	15.6	8.95	4.89
10.6	8.45	1.90	10.4	7.80	1.48	22.5	10.7	8.15	1.04	13.7	7.57	4.88
10.6	8.45	1.51	10.4	7.80	1.10	16.2	10.7	5.49	0.802	10.0	5.24	4.85
10.6	8.45	1.08	10.4	7.80	0.682	11.0	10.7	2.79	0.572	6.75	3.54	4.89
8.96	5.20	2.16	8.73	4.62	1.76	11.4	3.99	10.9	0.806	5.79	4.65	4.90
8.96	5.20	1.90	8.81	4.62	1.50	9.36	3.99	9.15	0.713	5.02	3.50	4.84
8.96	5.20	1.51	8.75	4.65	1.12	7.48	3.99	5.49	0.631	3.76	2.99	4.90
8.96	5.20	1.08	8.77	4.68	0.719	4.80	3.99	2.79	0.452	2.55	1.73	4.85
8.96	6.50	2.16	8.77	5.87	1.75	15.9	6.40	10.9	0.806	9.33	5.69	4.88
8.96	6.50	1.90	8.75	5.87	1.49	13.5	6.40	8.15	0.713	7.75	4.89	4.89
8.96	6.50	1.51	8.77	5.89	1.11	10.1	6.40	5.49	0.631	6.02	3.33	4.85
8.96	6.50	1.08	8.79	5.91	0.703	6.55	6.40	2.79	0.452	3.86	2.15	4.85
8.96	7.80	2.16	8.79	7.13	1.74	21.7	8.98	10.9	0.806	13.8	6.89	4.88
8.96	7.80	1.90	8.81	7.13	1.48	18.6	8.98	8.15	0.713	11.9	5.81	4.88
8.96	7.80	1.51	8.81	7.14	1.10	13.5	8.98	5.49	0.631	8.69	4.03	4.85
8.96	7.80	1.08	8.81	7.16	0.690	8.75	8.98	2.79	0.452	5.74	2.44	4.83
8.96	8.45	2.16	8.81	7.76	1.74	25.0	10.7	10.9	0.806	16.6	7.38	4.88
8.96	8.45	1.90	8.81	7.78	1.48	21.2	10.7	8.15	0.713	13.7	6.60	4.89
8.36	8.45	1.51	8.81	7.78	1.10	15.3	10.7	5.49	0.631	10.0	4.51	4.86
8.96	8.45	1.08	8.81	7.82	0.684	10.4	10.7	2.79	0.452	6.75	3.06	4.89
7.28	5.20	2.16	7.09	4.60	1.76	10.2	3.99	10.9	0.542	5.79	3.72	4.90
7.28	5.20	1.90	7.09	4.60	1.51	8.29	3.99	8.15	0.465	5.02	2.68	4.82
7.28	5.20	1.51	7.11	4.62	1.13	6.28	3.99	5.49	0.377	3.78	2.03	4.82

续表

$C_{HTTA}^{\circ} \times 10^{-3} M$	$C_{HPMBP}^{\circ} \times 10^{-3} M$	$C_{TOPO}^{\circ} \times 10^{-3} M$	$[HTTA]^{\circ} \times 10^{-3} M$	$[HPMBP]^{\circ} \times 10^{-3} M$	$[TOPO]^{\circ} \times 10^{-3} M$	D	$D_{A_2}^{\circ} \times 10^{-2}$	$D_B \times 10^{-2}$	D_{A_1B}	D_{A_2B}	$D_{A_1A_2B}$	$lg\beta_{A_1A_2B}$
7.28	5.20	1.08	7.11	4.65	0.726	4.26	3.93	2.74	0.294	2.55	1.35	4.83
7.28	6.50	2.16	7.12	5.85	1.75	14.7	5.40	10.9	0.542	9.33	4.65	4.89
7.28	6.50	1.90	7.12	5.86	1.50	12.1	6.40	8.15	0.465	7.75	3.74	4.86
7.28	6.50	1.51	7.14	5.86	1.12	9.04	5.40	5.49	0.377	6.02	2.52	4.82
7.28	6.50	1.08	7.14	5.90	0.709	5.88	5.40	2.79	0.294	3.86	1.63	4.82
7.28	7.80	2.16	7.14	7.11	1.74	20.3	8.98	10.9	0.542	13.8	5.76	4.90
7.28	7.80	1.90	7.15	7.11	1.49	16.8	8.98	8.15	0.465	11.9	4.26	4.83
7.28	7.80	1.51	7.15	7.12	1.11	12.3	8.98	5.49	0.377	8.70	3.08	4.82
7.28	7.80	1.08	7.15	7.15	0.693	8.25	8.98	2.79	0.294	5.74	2.10	4.86
7.28	8.45	2.16	7.15	7.75	1.74	23.6	10.7	10.9	0.542	16.6	6.24	4.89
7.28	8.45	1.90	7.15	7.75	1.49	19.2	10.7	8.15	0.465	13.7	4.85	4.85
7.28	8.45	1.51	7.16	7.76	1.10	14.1	10.7	5.49	0.377	10.0	3.53	4.85
7.28	8.45	1.08	7.16	7.79	0.687	9.64	10.7	2.79	0.294	6.75	2.46	4.89

平均值

4.87

$$* [HTTA]_0 = C_{HTTA}^{\circ} - \frac{2D_{A_1} + 2D_{A_1B} + D_{A_1A_2B} C_U}{D_{总} + 1} \quad ** [HPMBP]_0 = C_{HPMBP}^{\circ} - \frac{2D_{A_1} + 2D_{A_2B} + D_{A_1A_2B} C_U}{D_{总} + 1}$$

$$*** [TOPO]_0 = C_{TOPO}^{\circ} - \frac{2D_B + D_{A_1B} + D_{A_2B} + D_{A_1A_2B} C_U}{D_{总} + 1} \quad (条件: R=1);$$

注1: 线性回归斜率 $x=1.01$ ($r=0.998$), $y=1.02$ ($r=0.999$), $z=1.01$ ($r=0.999$).

结 果 讨 论

本文研究的协萃体系属于徐光宪预言的AAB类三元协萃体系,也符合他提出的协萃反应规律——电中性原理、丧失亲水性原理和配位取代原理。由于协萃物是以中性络合物形式进入有机相的,所以最小电荷密度原理在该体系中不起作用。本体系铀的表观配位数为7,未满足配位饱和原理乃由于空间阻碍作用。根据Bagnall与李醒夫^[8]提出的“配位体立体角系数和”稳定规律,对于 UO_2^{2+} ,包括二个氧原子在内的立体角系数和为 $SAS=0.90\pm 0.10$ 。本文二元协萃物 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\cdot\text{TOPO}$ 、 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\cdot\text{TOPO}$ 及三元协萃物 $\text{UO}_2(\text{TTA})(\text{PMBP})\cdot\text{TOPO}$ 的立体角系数和

$$\begin{aligned} SAS &= 2SAF_{(\text{U-O})} + 2SAF_{\text{TTA}} + SAF_{(\text{TOPO})} \\ &\quad \text{或PMBP} \\ &= 2 \times 0.21 + 2 \times 0.19 + 0.10 = 0.90^{[9]} \end{aligned}$$

正落在稳定区,也说明上述萃合物形式是稳定的。我们认为导致该体系发生三元协萃反应的关键是配位取代原理。当 $\text{HTTA} + \text{TOPO}$ 萃取 UO_2^{2+} 时,形成 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2\cdot\text{TOPO}$,而当体系中加入HPMBP即有 $\text{UO}_2(\text{TTA})(\text{PMBP})\cdot\text{TOPO}$ 形成。PMBP分子之所以能取代TTA分子,是由于其配位能力较TTA强。从分子结构看出,TTA分子中与 $-\text{C}=\text{O}$ 相连的是 $-\text{CF}_3$ 基团,有很强拉电子能力,使TTA路易斯碱性削弱,而PMBP分子中与 $-\text{C}=\text{O}$ 相接的是 C_6H_5 -基团,其共轭作用使 $-\text{C}=\text{O}$ 的氧原子的电子云密度增大,造成PMBP分子路易斯碱性比TTA强、配位能力大。继续加入HPMBP,同时有 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\cdot\text{TOPO}$ 生成。由表3可见 D_{A_2B} 随HPMBP浓度增加而变大。 $\lg\beta_{A_2B} > \lg\beta_{A_1A_2B} > \lg\beta_{A_1B}$ 的顺序也说明了配位能力的强弱。

从本文大量实验数据处理证明,我们在文献[3]中提出不能用 D 来代替 $D_{A_1A_2B}$, $D_{A_1A_2B} = D_{\text{总}} - D_{A_1} - D_{A_2} - D_B - D_{A_1B} - D_{A_2B} - D_{A_1A_2} \approx D_{\text{总}} - D_{A_2} - D_B - D_{A_1B} - D_{A_2B}$ (本文实验条件下),明确指出三元协萃络合物不是孤立的、唯一的,而是同时有一元、二元萃合物存在的论断是正确的。也证明了三元协萃反应机理的假设和平衡常数 $\lg\beta_{A_1A_2B}$ 求算方法是正确的。

参 考 文 献

- [1] 伊敏等, 高等学校化学学报, 5(3), 292(1984).
- [2] 丁郁文等, 核化学与工程, 6(2), 149(1986).
- [3] 伊敏等, 核化学与放射化学, 4(4), 593(1982).
- [4] 彭立娥等, 化学试剂, 5(6), 342(1983).
- [5] 徐光宪, 王文清等, 萃取化学原理, 上海科学技术出版社, 上海, 141页, 164页(1984); 原子能科学技术, 7, 487(1963).
- [6] Jensen, B. S., *Acta Chem. Scand.*, 13, 1668(1959).
- [7] Димирский, К. Б., Константы Нестойкости комплексных Соединений, Издат. Академия Наук СССР, Москва, стр. 101(1959).
- [8] Bagnall, K. W. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1365(1982).
- [9] 李醒夫等, 堆积饱和原理——铀系元素萃取化学规律研究, 待发表。

INVESTIGATION OF THE REGULARITY OF SYNERGISTIC EXTRACTION

VII. SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANYL NITRATE BY THE TERNARY SYSTEM OF AAB SPECIES COMPOSED OF TTA-PMBP-TOPO

DING YUWEN WANG WENQING YI MIN

(Department of Technical Physics, Beijing University.)

ABSTRACT

The synergistic extraction of uranyl nitrate with binary system of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone (PMBP) with tricetyl phosphine oxide (TOPO) and ternary system of TTA-PMBP-TOPO in chloroform solution are studied.

The binary synergistic equilibrium constants are determined to be $\lg \beta_{A_1B} = 3.85$ (TTA+TOPO system) and $\lg \beta_{A_2B} = 5.29$ (PMBP+TOPO system) respectively.

The purpose of this study is to investigate the ternary synergistic extracting mechanism of AAB species. It is found that synergic effect occurred during the extraction of uranyl nitrate with the chloroform solution of TTA+PMBP+TOPO. The formation of a ternary extracted complex $UO_2(TTA)(PMBP)TOPO$ is confirmed by the usual slope method. According to the solid angle sum rule, the ternary synergic complex $UO_2(TTA)(PMBP)TOPO$ is predicted to be stable. A method proposed by Wang Wenqing^[3] is used for the calculation of the ternary synergistic equilibrium constant which is evaluated to be $\lg \beta_{A_1A_2B} = 4.87$.

Key words Ternary synergistic extraction, $UO_2(NO_3)_2$, TTA, PMBP, TOPO.