

U(VI)的三元协萃

I. U(VI)协萃体系分类、原理*

王文清

(北京大学技术物理系, 100871)

对 U(VI)不同类型的二元、三元协萃体系进行细致的分类研究和总结, 讨论了 U(VI)三元协萃络合物形成的原理, 对 U(VI)三元协萃体系进行剖析, 并介绍了铀协萃物结构的空间堆积模型理论计算。

关键词 U(VI), 三元协萃, 堆积模型。

三元协同萃取是指三种萃取剂在一定条件下, 与被萃金属离子形成四元混配络合物而被萃入有机相的现象。它与单元萃取、二元协萃相比, 反应的灵敏度高、选择性好、水溶性小、可萃取性能强, 这些特性对于铀系元素分离将是十分有益的。U(VI)是铀系金属酰基离子, 因 f 轨道参与成键, 其配位数为 8, 配位数 $N > 2n$, 最易有协同效应^[1,2]。铀在不同价态化学交换时, 具有明显的同位素富集效应, ^{235}U 在四价浓集, 经萃取, ^{235}U 与 ^{238}U 单级分离系数达 1.003—1.004^[3]。由于 U(IV) 属于 $N = 2n$ 配位饱和型离子, 一般无协同效应, 因此我们设想可利用三元协萃体系来分离 U(IV) 与 U(VI)。多年来, 我们对 U(VI) 的三元协萃体系进行系统研究, 探索了研究三元协萃的方法。例如用等摩尔系列法、斜率法确定协萃络合物组成, 用 Karl Fischer 滴定法测萃合物中水含量, 用萃取平衡法、滴定量热法测定协萃反应热力学函数, 提出了三元协萃分配比 D_{123} 有别于 D_{Σ} 及其计算方法等, 丰富了协萃理论及规律, 寻找高效分离 U(VI) 协萃体系, 探索铀同位素分离的可能性。

一、U(VI)的协萃体系

U(VI)协萃体系分类、协萃体系的平衡常数及萃合物组成分别列入表1和表2。

* 核工业部科技司基金资助项目
1991年5月8日收到, 1991年9月11日收到修改稿。

表1 U(VI)协萃体系分类

类 别	名 称	符 号	实 例	文 献
二 元 协 萃 体 系	螯合与中性络 合协萃体系	A+B	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left. \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{DBSO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[4]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{H}_2\text{SO}_4 \right \left. \begin{array}{l} \text{HDEHP} \\ \text{DBBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[5]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left. \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[6]
	螯合与离子缔 合协萃体系	A+C	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left. \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[7]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{H}_2\text{SO}_4 \right \left. \begin{array}{l} \text{HDEHP} \\ \text{TOA} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[8]
	中性络合与离 子缔合协萃体系	B+C	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left. \begin{array}{l} \text{TBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[7]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{array} \right \left. \begin{array}{l} \text{TOA} \\ 0.5\text{mol/l} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{正己烷}$	[9]
二元同 类协萃 体系	螯合协萃体系 中性络合协萃体系 离子缔合协萃体系	A_1+A_2 B_1+B_2 C_1+C_2	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left. \begin{array}{l} \text{TBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[10]
三 元 协 萃 体 系	螯合、中性与离 子缔合协萃体系	A+B+C	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left. \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{DBSO} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[11]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left. \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ \text{TBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[7]
	螯合与中性协 萃体系	A_1+A_2+B	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left. \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{PMBP} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[12]
		$A+B_1+B_2$	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left. \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{TBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[13]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left. \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ \text{TBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	[6]
			$\text{UO}_2^{2+} \left \text{H}_2\text{SO}_4 \right \left. \begin{array}{l} \text{HDEHP} \\ \text{TBP} \\ \text{TRPO} \end{array} \right\} \text{煤油}$	[14]

续表1

类 别	名 称	符 号	实 例	文 献
三元 协 萃 体 系	螯合与离子缔合协萃体系	$A_1 + A_2 + C$	$\left. \begin{array}{c} \text{UO}_2^{2+} \\ \text{HClO}_4 \\ \text{TTA} \\ \text{PMBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	[11]
		$A + C_1 + C_2$		
	中性与离子缔合协萃体系	$B_1 + B_2 + C$		
		$B + C_1 + C_2$		

表2 协萃体系的平衡常数及萃合物组成

类 别	协萃体系组成	平衡常数	萃合物组成	文 献
AB 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{SCN}^- \\ \text{TTA} \\ \text{DBSO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{AB} = 2.06$	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBSO}$	[4]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{SCN}^- \\ \text{PMBP} \\ \text{TBP} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	4.25	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TBP}$	[7]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{SCN}^- \\ \text{TTA} \\ \text{DBBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	4.53	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBBP}$	[16]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{PMBP} \\ \text{TBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	7.38	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{DBBP})_2$	
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{PMBP} \\ \text{TBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	3.58	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TBP}$	[6]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{PMBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	3.61	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{DPSO}$	
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{TTA} \\ \text{TBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	2.99	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP}$	[13]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{TTA} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	1.92	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{DPSO}$	
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{TTA} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	3.85	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TOPO}$	[12]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{HNO}_3 \\ \text{PMBP} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	5.29	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TOPO}$	
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HDEHP} \\ \text{DBBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	5.78	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2 \cdot \text{DBBP}$	[5]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HDEHP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	4.93	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2 \cdot \text{DPSO}$	[15]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HDEHP} \\ \text{TBP} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	4.83	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2 \cdot \text{TBP}$	
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 0.5\text{mol/l}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \\ \text{DBP} \\ \text{TBPO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	6.89	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2 \cdot \text{TBPO}$	[17]

续表2

类 别	协萃体系组成	平衡常数	萃合物组成	文 献
AC 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left\{ \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{\text{AC}} = 5.49$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsUO}_2(\text{NCS})\text{A}_2$	[7]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{H}_2\text{SO}_4 \right \left\{ \begin{array}{l} \text{HDEHP} \\ \text{TOA} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	8.71	$(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HA}_2)_2$	[8]
BC 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{\text{BC}} = 4.94$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsUO}_2(\text{NCS})_3\text{TBP}$	[7]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 0.5\text{mol/l}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{array} \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TOA} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{正己烷}$	12.46	$(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{TOPO}$	[9]
ABC 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left\{ \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ \text{TBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{\text{ABC}} = 7.23$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ $[\text{UO}_2(\text{NCS})\text{A}_2\text{TBP}]^-$	[7]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{SCN}^- \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{DBSO} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	5.08	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ $[\text{UO}_2(\text{NCS})(\text{TTA})_2\text{DBSO}]^-$	[4]
AAB 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{PMBP} \\ \text{TOPO} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{\text{A}_1\text{A}_2\text{B}} = 4.37$	$\text{UO}_2(\text{TTA})(\text{PMBP})\cdot\text{TOPO}$	[12]
ABB 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left\{ \begin{array}{l} \text{PMBP} \\ \text{TBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	$\lg \beta_{\text{AB}_1\text{B}_2} = 5.58$	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\cdot\text{TBP}\cdot\text{DPSO}$	[6]
	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HNO}_3 \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{TBP} \\ \text{DPSO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_6$	4.24	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\cdot\text{TBP}\cdot\text{DPSO}$	[13]
AAC 类	$\text{UO}_2^{2+} \left \text{HClO}_4 \right \left\{ \begin{array}{l} \text{TTA} \\ \text{PMBP} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \end{array} \right\} \text{CHCl}_3$	$\lg \beta_{\text{A}_1\text{A}_2\text{C}} = 5.52$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ $[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})(\text{PMBP})]^-$	[11]

二、U(VI)三元协萃络合物形成的原理

协同萃取反应之所以能发生,是因为这些反应遵循了某些原理或规律,经过三十多年研究,我们总结并丰富了下列原理。

1. 配位饱和原理 因为协萃物主要以金属离子被萃取剂络合的形式而被溶剂萃取,所以形成稳定的协萃物要求配位数尽可能饱和,如果形成的二元协萃物配位不饱和,那么在其它配体存在、且此配体也能与该金属离子形成二元协萃物,则该配体就极易加入,形成更稳定的配位饱和的三元协萃物。

2. 堆积饱和和规律 配位饱和可以有两种解释,一种是配位数的饱和,另一种是配位空间的饱和。如果中心离子与配位体的轨道相互作用很强,那么这种金属离子所形成的配合物的结构,其表观配位数应集中于某一数值附近而形成所谓“电子数规律”,如18电子规律,与配位空间的利用率无关。反之,如果在中心离子周围,配体的堆积达到一定程度时,配体间的相斥作用与成键作用达成了平衡。尽管从轨道作用的角度来讲,配位数还没有达到饱和,但新的配体进入配位层时,由于成键作用所造成的能量降低不足以抵消因配位体相斥增大而带来的能量升高。配位体的相斥作用阻止更多配位体进入配位层,两种效应将导致存在一种平衡态,表现为配位体的“堆积程度”有一稳定范围。根据堆积模型,配位体的空间堆积参数可用配位体的立体角系数(SAF)和扇面角(FA)来定量描述,而金属离子周围配位体堆积程度可用立体角系数之总和(SAS)表达。

配位数饱和原理只考虑配位电子数而忽略了配体的空间因素,这一原理在f电子组(铜系、镧系)元素的应用中受到了限制,“饱和配位数”对于镧系本身就没有严格定义,在已测结构中,镧系配合物配位数自3变化至12。因此对于铜系如U(VI),配位体对中心离子的空间堆积遵循堆积饱和和规律^[18]。

3. 电中性原理 这主要是根据溶剂的性质及相似相溶原理提出的,在溶剂萃取中,无论是中性萃取剂或螯合萃取剂,萃合物必须以中性分子形式进入有机相,金属离子如以络离子形式,则必需与配体形成离子缔合对,电性中和后才能萃入有机相。例如PMBP-TBP-(C₆H₅)₄AsCl三元协萃硫氰酸铀酰时,形成[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(NCS)₂TBP]⁻;TTA-PMBP-(C₆H₅)₄AsCl三元协萃高氯酸铀酰时,形成[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(ClO₄)(TTA)(PMBP)]⁻进入有机相。

4. 丧失亲水性原理 水合金属离子水化能力强,不易进入有机相,萃取剂与其络合,一方面取代了部分或全部水分子,另一方面即使还有水分子存在,由于萃取剂特别是螯合剂的分子较大,在金属离子周围形成一层有机层把水分子包在里面,丧失了它的亲水性,即增强了进入有机相的能力。例如用Karl Fischer试剂可测出固体络合物UO₂(PMBP)₂·H₂O中的一份结晶水,萃取时TOPO的加入,取代了内层结晶水,形成更丧失亲水性的UO₂(PMBP)₂·TOPO萃合物,使萃取平衡常数大大增加。

5. 最小电荷密度原理 在离子缔合萃取时,离子价数越低、半径越大,大离子外缘表面上的电荷密度就越小,对萃取越有利。因为萃取过程中能量变化和克服水化能及溶剂化能有关。无机离子从水相萃入有机相必须提供的能量为:

$$\Delta E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{水}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{有}}} \right)$$

ΔE 为萃取能,是将无机离子从水相萃入有机相所需提供的能量。为了提供最小的萃取能 ΔE ,要求(1)有机溶剂介电常数 $\epsilon_{\text{有}}$ 要大,故常选择氯仿来代替苯或煤油。(2) R 为离子对半径, $R = r_1 + r_2$,故生成大的络阳(阴)离子对萃取有利。如表2中的[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(NCS)(PMBP)₂TBP]⁻,[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(NCS)(TTA)₂·DBSO]⁻,[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(ClO₄)(TTA)(PMBP)]⁻等。(3)离子所带电荷 Z_1 和 Z_2 小,对萃取有利。以上条件被称为最小电荷密度原理,这在离子缔合萃取中是必须遵循的一条原理。

6. 配位取代作用 根据Lewis酸碱理论,配位体配位能力的强弱和配位体的碱性强弱成正比,配位能力强的配体可以取代配位能力弱的配体。从表1 TTA-PMBP-(C₆H₅)₄AsCl萃取高氯酸铀酰体系中可以看出,TTA-(C₆H₅)₄AsCl二元协萃U(VI),生成[(C₆H₅)₄As]⁺[UO₂(ClO₄)

$(\text{TTA})_2]^-$, 协萃平衡常数 $\lg\beta_{\text{AC}} = 3.97$, 当加入 PMBP 后, 由于配位取代作用, 形成三元协萃物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})(\text{PMBP})]^-$, $\lg\beta_{\text{AAC}} = 5.52$ 。

7. 稀释剂效应 由于稀释剂的介电常数各不相同, 对萃取能 ΔE 有一定影响, 因而在不同的稀释剂中协同萃取分配比不同, 在我们研究的 U(VI)三元协萃体系中常用极性强的氯仿作稀释剂。

综上所述, 协同萃取是有规可循的, 同时还要看到这些原理间是互相关联、依赖、渗透, 甚至互相制约的, 协萃反应并不要求同时满足每条原理才能发生。

三、U(VI)三元协萃体系的剖析

1. 整合、中性与离子缔合(ABC)协萃体系—— $(\text{HTTA} + \text{DBSO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}) - \text{CHCl}_3$ 协萃硫酸铀酰 实验中用等摩尔系列法及斜率法确定了三元协萃物的组成为 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+[\text{UO}_2(\text{NCS})(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBSO}]^-$, 可以看出该协萃络合物同时满足配位数饱和、电中性、丧失亲水性及最小电荷密度原理, 并且由于四苯基砷阳离子和铀酰的络阴离子是以离子键的形式结合的, 不受空间阻碍的影响, 所以该体系协萃反应能发生, 协萃物也得以稳定存在。

2. 整合与离子缔合(AAC)三元协萃体系—— $(\text{HTTA} + \text{HPMBP} + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}) - \text{CHCl}_3$ 协萃高氯酸底液中的 UO_2^{2+} AAC 体系与 ABC 体系不同, 它遵循配位取代原则。配位能力强的 HPMBP 取代了 HTTA。从 HTTA 分子结构看, 和 $\text{C}=\text{O}$ 相连的是 CF_3 基团, 有很强的拉电子能力, 使 HTTA 的 Lewis 碱性大大削弱, 而在 HPMBP 的分子结构中, 和 $\text{C}=\text{O}$ 相连的是 C_6H_5 基团, 由于共轭作用, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 上氧原子的电子云密度增大, 所以它的 Lewis 碱性较 HTTA 强, 能取代 HTTA 分子。同时由于 HPMBP 与 HTTA 分子结构的差别, 使两种分子同时与中心离子结合时形成的络离子比单独一种萃取剂分子与中心离子结合时形成的络离子具有更大的不对称度, 造成络阴离子半径增加, 产生显著的三元协萃效应。

3. 整合与中性络合(AAB)三元协萃体系—— $(\text{HTTA} + \text{HPMBP} + \text{TOPO}) - \text{CHCl}_3$ 体系协萃硝酸底液中的 UO_2^{2+} AAB 体系与 ABC, AAC 体系的区别在于前者不必满足最小电荷密度原理, 后者不必满足配位数饱和原理, 从空间结构上看, 二元协萃物 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TOPO}$ 及 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TOPO}$ 和三元协萃物 $\text{UO}_2(\text{TTA})(\text{PMBP}) \cdot \text{TOPO}$ 主体效应差不多, 协萃能力较弱, 络合常数介乎上述两者之间。

四、协萃物结构的堆积模型理论计算

由于 UO_2^{2+} 上的两个氧原子以直线形式与 U 相连, 而 HPMBP 上的氧原子以双啮形式和 U 相连成六元环, TOPO 上的氧原子虽然直接与 U 相连, 但配位在 U 的第二组(六个)杂化轨道上, 这三种氧原子在 U 原子表面的空间堆积形式不同, 所以计算它们的立体角系数时, 必须分别加以考虑。

空间堆积模型中立体角系数 $SAF = (\text{配位原子对于中心原子核心所张的立体角})/4\pi$

1. 单啮配位体的 SAF 计算

$$\theta = \arcsin\left(\frac{r_L}{r_L + r_M}\right)$$

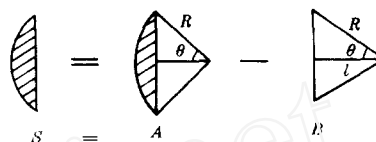
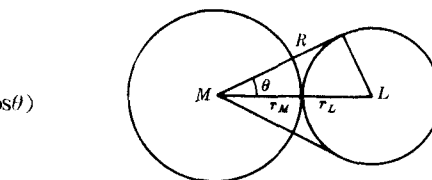
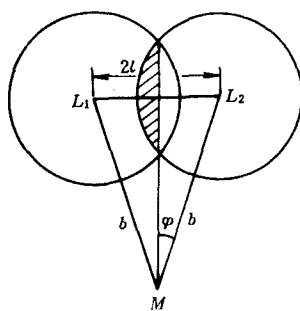
$$R = (r_M + r_L)\cos\theta = \sqrt{(r_M + r_L)^2 - r_L^2}$$

$$= \sqrt{r_M(r_M + 2r_L)}$$

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta) \quad SAF = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta)$$

式中, r_M 为金属离子半径; r_L 为配位原子半径。

2. 双啮配位体的 SAF 计算

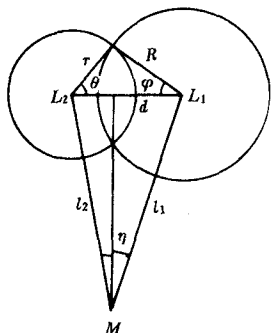


$$SAF = SAF_{(1)} + SAF_{(2)} - 2(\backslash SAF)$$

$$\Delta SAF = \frac{A - B}{4\pi(b\cos\phi)^2} = \frac{\pi R^2 \cdot \frac{\theta}{180} \times 2 - 2Rl\sin\theta}{4\pi b^2 \cos^2\phi} = \frac{\pi R^2 \frac{\theta}{180} - Rl\sin\theta}{2\pi b^2 \cos^2\phi}$$

式中, R 为配位原子的范德华半径; b 为键长; $2l$ 为配位原子间的距离。

3. 当双啮配体的两个配位原子为不同元素时, ΔSAF 的计算



$$\backslash SAF = \frac{\pi R^2 \frac{\phi}{180} + \pi r^2 \frac{\theta}{180} - R^2 \sin\phi \cos\phi - r^2 \sin\theta \cos\theta}{4\pi[l_1^2 + R^2 \cos^2\phi - \frac{R\cos\phi(l_1^2 + d^2 - l_2^2)}{d}]}$$

式中, R 为大原子的范德华半径; r 为小原子的范德华半径; l_1 为大原子到中心金属离子的距离(键长); l_2 为小原子到中心金属离子的距离(键长); η 为键角 L_1-M-L_2 ; d 为配位原子 L_1 和 L_2 之间的距离, $d = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 - 2l_1l_2\cos\eta}$; $\phi = \cos^{-1}[(R^2 + d^2 - l_1^2)/2Rd]$; $\theta = \cos^{-1}[(r^2 + d^2 - R^2)/2Rd]$ 。

此时, 双啮配体的 SAF 按下式计算:

$$SAF = SAF_{L_1} + SAF_{L_2} - \backslash SAF$$

以 $UO_2A_mB_nC_p$ 为例, 式中, A, B, C 是三种不同的配体, m, n, p 分别是它们的个数, 则

$$SAS_{\text{总}} = mSAF_A + nSAF_B + pSAF_C + 2SAF_O$$

堆积饱和原理可表述为: 对于锕系元素的稳定萃合物, 其有关配位体的立体角系数和稳定在一个与氧化态有关的相应区间内, 增加或减少配位体会引起堆积过度或不足而导致不稳定。堆积模型误差是, 一个配体, 一般是 0.10。对于 UO_2^{2+} 配合物, 吕敬慈^[19]统计了 177 种已知结构的铀酰配合物(包括配位数为 6, 7, 8), 其 SAS 统计平均值为 0.89 ± 0.10 , U^{4+} 配合物的 SAS 为

0.80 ± 0.10 , Th^{4+} 配合物的 SAS 为 0.80 ± 0.10 。铀萃取物的立体角系数和的数据列入表3, 配位体空间堆积参数列入表4。

表3 铀萃取物的立体角系数和 (SAS)

萃取物组成	配位数	SAS
$\text{U}(\text{TTA})_4$	8	0.76
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2$	6	0.78
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBSO}$	7	0.89
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	0.98
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TOPO}$	7	0.89
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TOPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	0.98
$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TOPO}$	7	0.89
$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TOPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	0.98
$\text{UO}_2(\text{PMBP})(\text{TTA}) \cdot \text{TOPO}$	7	0.89
$\text{UO}_2(\text{PMBP})(\text{TTA}) \cdot \text{TOPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	0.98
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{NCS})(\text{TTA})_2$	7	0.89
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{NCS})(\text{TTA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	0.98
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBSO}$	7	0.83
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{NCS})(\text{TTA})_2 \cdot \text{DBSO}$	8	0.99
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})_2$	7	0.89
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})_2$	8	0.94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{PMBP})_2$	7	0.89
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{PMBP})_2$	8	0.94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})(\text{PMBP})$	7	0.89
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \text{UO}_2(\text{ClO}_4)(\text{TTA})(\text{PMBP})$	8	0.94
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	8	0.91
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{TBP}$	6	0.86
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{TBP}$	7	0.96
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{TBP}$	8	0.90
$\text{UO}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{DBBP}$	6	0.82

表4 配位体空间堆积参数

配位体	成键方式	键长/ 10^{-8}cm	立体角系数 SAP	
			第一级	第二级
Cl^-	σ	2.66	0.13	
F^-	σ	2.33	0.095	
Br^-	σ	2.81	0.14	
NCS^-	π	2.44	0.11	

续表4

配位体		成键方式	键长/ 10^{-10}cm	立体角系数 SAF	
				第一级	第二级
		σ	2.30	0.10	0.10
		σ	2.30	0.10	0.10
(酰胺)		σ	2.30	0.10	0.10
(酮)		σ	2.50	0.085	0.085
OH^-		σ	2.30	0.10	
(醚)		σ	2.40	0.09	
二 啉 四 元 螯 合	NO_3^-	单啉	2.45	0.09	
		双啉	2.51	0.155	
	SO_4^{2-}	单啉	2.36	0.10	
		双啉	2.42	0.165	
	CO_3^{2-}	双啉	2.43	0.18	
	ClO_4^-	单啉	2.36	0.10	
		双啉	2.54	0.15	
二啉六 元螯合	PMBP	双啉	2.38	0.19	0.19
	TTA	双啉	2.38	0.19	0.19

参 考 文 献

- [1]徐光宪,王文清,吴瑾光等. 原子能科学技术, 1963, (7): 487.
- [2]徐光宪,王文清,吴瑾光等著. 萃取化学原理. 上海: 上海科技出版社, 1984: 142.
- [3]Deluallé, P. Fr. Demande 2282928. 1976.
- [4]丁郁文,王文清,伊敏. 核科学与工程, 1986, 6(2): 141.
- [5]王文清,钱和生. 核科学与工程, 1982, 2(2): 165.
- [6]伊敏,王文清. 核化学与放射化学, 1982, 4(4): 193.
- [7]伊敏,陈定芳,牟西茹等. 高等学校化学学报, 1984, 5(3): 292.
- [8]陈定芳,伊敏,牟西茹等. 铀矿冶, 1985, 4(2): 24.
- [9]陈建海,王文清. 铀矿冶, 1984, 3(4): 30.
- [10]伊敏,陈定芳,王文清. 核化学与放射化学, 1982, 4(2): 73.
- [11]王文清,丁郁文,伊敏. 化学学报, 1987, 45: 848.
- [12]丁郁文,王文清,伊敏. 核化学与放射化学, 1986, 8(2): 65.
- [13]彭立娥,彭启秀,符基萌. 化学试剂, 1983, 5(6): 342.
- [14]杨应松. 中国核学会铀矿冶学会论文, 北京: 1984, 10.
- [15]张茂良,牟西茹,王文清. 铀矿冶, 1982, 1(2): 23.
- [16]施蒲,陈虹,常青. 铀矿冶, 1987, 6(2): 17.
- [17]伊敏,张燕妮,陈定芳等. 金属学报, 1987, 23(2): B108.
- [18]李醒夫等. 化学学报, 1984, 42: 1214.
- [19]吕敬慈. 铀酰配合物和稀土配合物的合成与结构研究[博士论文]. 北京: 中国科学院高能物理研究所应用部, 1989.

TERNARY SYNERGISM OF URANIUM(VI)

I. CLASSIFICATION OF URANIUM SYNERGIC SYSTEMS AND THE PRINCIPLES OF SYNERGIC EXTRACTION

WANG WENQING

(Department of Technical Physics, Peking University, 100871)

ABSTRACT

It is the purpose of this paper to review new developments on the binary and ternary synergism of uranium (VI) which have been studied by us since 1982. We adopt Xu Guangxian's classification proposed in 1963 of the various synergic systems, namely: (1) ABC type—Acidic plus neutral and cationic extractants. (2) AAB type—Two acidic plus neutral extractants. (3) ABB type—Acidic plus two neutral extractants. (4) AAC type—Two acidic plus cationic extractants. (5) ACC type—Acidic plus two cationic extractants. (6) BBC type—Two neutral plus cationic extractants. (7) BCC type—Neutral plus two cationic extractants.

The stoichiometry of the synergic extraction adducts deduced by slope analysis, equal molar series method, Karl Fischer titration of the water content and calorimetric techniques are discussed.

The mechanism of synergic extraction derived from a variety of principles is described with special emphasis on uranium (VI) which has been thoroughly investigated. According to our opinion, the synergic effect of chelate, ion association and neutral extractants in ternary system arises from satisfying the electricity neutrality principle, loss-of-hydrophilic principle, minimum charge density principle, coordination saturation principle, packing saturation principle and coordinate substitution principle. Among these principles the minimum charge density principle may play a dominant role in AAC and ABC systems; the coordination saturation principle in AAB type and coordinate substitution principle in ABB type reaction mechanism etc.

“Coordinate saturation” is widely used in extraction mechanism, but it is a critical problem with actinide compounds considering the weak ligand field interactions of f-electron. It is suggested in the recently developed ligand packing model that on certain stage of packing, more ligands would be prevented to approach the coordination sphere, because the weak energy decrease due to crystal field stabilization is unable to compensate the energy increase due to ligand repulsion. An equilibrium should exist between bonding and steric repulsion. The cone packing model applied in synergic extraction of uranium (VI) is introduced in this paper.

Key words Uranium (VI), Ternary synergic extraction, Packing model.