

1,9-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)壬二酮-[1,9]与TOPO协同萃取钍(IV)机理的研究*

袁黎明 宋文骏

(云南大学化学系, 昆明)

关键词 1,9-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)壬二酮-[1,9], 三辛基氧膦, 钍, 协同萃取, 平衡常数。

一、前言

1,9-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)壬二酮-[1,9] (简称 H_2A)为新近合成的一种双- β 二酮螯合剂,它较HPMBP类试剂多一倍螯合功能团,不但能与钍(IV)形成较稳定的可萃络合物,而且还能与某些中性萃取剂产生协萃作用。本文以氯仿为溶剂研究了它对钍(IV)的单独萃取及它与三辛基氧膦(TOPO)协同萃取钍的作用,测得了萃合物的组成为 $ThA_2 \cdot TOPO$ 。求得单独萃取和协同萃取反应的平衡常数分别为 $\beta_{2,0}=1.03 \times 10^9$ 和 $\beta_{2,1}=1.18 \times 10^9$ 。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

H_2A , 根据文献[1]合成,用1:2的氯仿-石油醚重结晶三次,熔点122—123°C,配成一定浓度的氯仿溶液;硝酸钍标准溶液,用分析纯试剂溶于含有一定量 HNO_3 的去离子水中,用EDTA标定;氯仿,分析纯试剂经去离子水洗涤两次后用无水氯化钙干燥,再重蒸纯制;2,4,6-三溴偶氮氯膦(武汉大学化学系试剂合成室产品),0.02%水溶液;TOPO,分析纯试剂;其它试剂均为分析试剂。

721A型分光光度计,康氏振荡器。

2. 实验方法

准确量取10.0ml含有一定量 HNO_3 和Th(IV)离子的,离子强度为2.3(Na^+ , H^+) NO_3^- 的水溶液及等体积的 $H_2A-CHCl_3$ 于容量瓶中,在 $25 \pm 0.5^\circ C$ 恒温箱中用康氏振荡器振荡30min(试验表明振荡15min即达平衡),并在上述温度静置半小时。分离后,水相用滤纸过滤(除去可能混入的少量有机相),弃去过滤后的初始部分。用标准NaOH滴定其酸

*本工作为中国科学院科学基金资助项目。

1988年11月26日收到,1989年3月21日收到修改稿。

度,并用2,4,6-三溴偶氮氯膦光度法测定Th(IV)浓度。有机相中Th(IV)的浓度由水相中的起始浓度和最后浓度之差求得或用4.0mol/l的HCl反萃出来后再行测定。两种方法的结果相符,大部分实验数据均重复了2次。

3. 分析方法

(1) 水相分析 取萃取后的水相2.00ml于25ml比色管中,加8mol/l HCl 5ml, 2, 4, 6-三溴偶氮氯膦2.00ml,用水稀释至刻度,在548nm处用1cm比色皿测定钍的含量。

(2) 有机相分析 准确量取萃取后的有机相于容量瓶中,加入准确体积的4.0mol/l HCl,于25±0.5℃振荡半小时,静置半小时,弃去有机相,水相用滤纸过滤,弃去初始部分,以下步骤同水相分析。

三、结果与讨论

1. 用H₂A的氯仿溶液从0.1mol/l HNO₃介质中萃取Th(IV)的反应
假设萃取按下述反应式进行



令

$$D_1 = \frac{[\text{ThA}_{n/2} \cdot \frac{s}{2} \text{H}_2\text{A}]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)}}$$

$$\beta_{20} = \frac{[\text{ThA}_{n/2} \cdot \frac{s}{2} \text{H}_2\text{A}]_{(o)} [\text{H}^+]_{(a)}^n}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)} [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(n+s)/2}} = \frac{D_1 [\text{H}^+]_{(a)}^n Y}{[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(n+s)/2}}$$

取对数即得

$$\lg D_1 = \lg \beta_{20} + \frac{n+s}{2} \lg [\text{H}_2\text{A}]_{(o)} - n \lg [\text{H}^+]_{(a)} - \lg Y$$

式中Y为络合度

$$Y = 1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2 + \beta_3 [\text{NO}_3^-]^3 + \beta_4 [\text{NO}_3^-]^4$$

其中 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ 分别为8.0, 5.2, 0.8, 1.2^[2], 当 $[\text{NO}_3^-] = 2.3 \text{ mol/l}$ 时, $Y = 93.6$ 。

首先,固定水相的组成而改变萃取剂的浓度进行测定,所得实验结果列入表1。以 $\lg D_1$ 对 $\lg [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}$ 作图得到一条斜率为2的直线。

同理,固定有机相中 $C^0_{\text{H}_2\text{A}(o)} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,改变水相中氢离子的浓度,测定分配比 D_1 ,结果列入表2。在计算 $[\text{H}^+]$ 时,考虑了硝酸电离度随浓度的变化^[3]及 $[\text{NO}_3^-]$ 的同离子效应。以 $\lg D_1$ 对 $\lg [\text{H}^+]_{(a)}$ 作图得到斜率为4的直线。

根据上列数据可知,用H₂A-CHCl₃从硝酸溶液 $[\mu = 2.3(\text{Na}, \text{H}^+)\text{NO}_3^-]$ 中萃取Th(IV)时萃合物组成为ThA₂,萃取反应式为



萃取平衡常数 $\beta_{20} = 1.03 \times 10^6$ 。

表1 $\text{H}_2\text{A}-\text{CHCl}_3$ 在硝酸介质中萃取钍的 D_1 及 $\lg\beta_{2,1}$ 值**

$$C_{\text{Th}^{4+}}^0 = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}; \quad [\text{H}^+]_{(\text{aq})} = 0.3379 \text{ mol/l}.$$

$C_{\text{H}_2\text{A}_{(\text{aq})}}^0 \times 10^4$	$[\text{H}_2\text{A}]_{(\text{aq})} \times 10^4$	$\lg [\text{H}_2\text{A}]_{(\text{aq})}$	D_1	$\lg D_1$	$\lg \beta_{2,1}$
1.50	1.50	-3.824	0.020	-1.693	6.04
3.00	3.00	-3.523	0.064	-1.194	5.94
4.80	4.79	-3.320	0.190	-0.721	6.01
9.00	8.98	-3.049	0.572	-0.243	5.94
12.00	11.97	-2.922	1.214	0.084	6.02
15.60	15.57	-2.808	2.249	0.352	6.06
18.00	17.96	-2.746	2.618	0.418	6.00
24.00	23.96	-2.621	4.849	0.686	6.02
平均值					6.00

$$[\text{H}_2\text{A}]_{(\text{aq})} = C_{\text{H}_2\text{A}_{(\text{aq})}}^0 - 2 \times \frac{D_1}{D_1 + 1} \times C_{\text{Th}^{4+}}^0$$

• • 表中所列浓度以mol/l为单位。

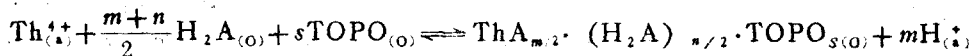
表2 水相酸度对萃取的影响*

$[\text{HNO}_3]_{(\text{aq})}$	$[\text{H}^+]_{(\text{aq})}$	$\lg [\text{H}^+]_{(\text{aq})}$	D_1	$\lg D_1$	$\lg \beta_{2,1}$
0.5887	0.5508	-0.259	4.592	0.662	6.04
0.7141	0.6714	-0.173	2.113	0.325	6.05
0.7977	0.7525	-0.123	1.318	0.120	6.04
0.9231	0.8753	-0.058	0.634	-0.198	5.99
1.0485	0.9981	-0.001	0.366	-0.437	5.98
1.2157	1.1488	0.060	0.240	-0.620	6.04
平均值					6.02

• 表中所列浓度均以mol/l为单位。

2. 用斜率法测定协萃物的组成及平衡常数的计算

假设二元协萃反应为



$$\text{则} \quad D_{1,2} = \frac{[\text{ThA}_{m/2} \cdot (\text{H}_2\text{A})_{n/2} \cdot \text{TOPO}_s]_{(\text{O})}}{[\text{Th}^{4+}]_{(\text{aq})}}$$

$$\beta_{2,1} = \frac{D_{1,2} [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^m \cdot Y}{[\text{H}_2\text{A}]_{(\text{aq})}^{(m+n)/2} \cdot [\text{TOPO}]_{(\text{O})}^s}$$

其中 $D_{1,2} = D_{\text{总}} - D_1 - D_2$

由于在此条件下TOPO对钍的单独萃取能力很小, D_2 可以忽略, 故 $D_{1,2} \approx D_{\text{总}} - D_1$

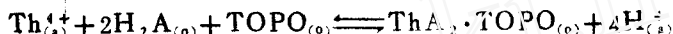
$$\lg \beta_{2,1} = \lg D_{1,2} + m \lg [\text{H}^+] + \lg Y - \frac{m+n}{2} \lg [\text{H}_2\text{A}]_{(\text{aq})} - s \lg [\text{TOPO}]_{(\text{O})}$$

表3 H_2A -TOPO- $CHCl_3$ 体系萃取 Th^{4+} 的实验数据 $C_{T.A}^0 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $\mu = 2.3$.

$C_{H_2A} \times 10^4$	$[H_2A]_{(o)} \times 10^4$	$\lg [H_2A]_{(o)}$	$C_{TOPO} \times 10^4$	$[TOPO]_{(o)} \times 10^4$	$\lg [TOPO]_{(o)}$	$C_{HNO_3(a)}$	$[H^+]_{(a)}$	$\lg [H^+]_{(a)}$	D_a	D_1	D_{12}	$\lg D_{12}$	$\beta_{11} \times 10^{-9}$	$\lg \beta_{11}$
1.50	1.47	-3.833	20.00	19.99	-2.699	0.3489	0.3379	-0.471	0.076	0.020	0.059	-1.310	1.387	9.142
3.00	2.92	-3.535	20.00	19.97	-2.700	0.3489	0.3379	-0.471	0.265	0.064	0.201	-0.697	1.445	9.160
4.80	4.63	-3.384	20.00	19.94	-2.700	0.3489	0.3379	-0.471	0.727	0.190	0.537	-0.270	1.531	9.185
9.00	8.73	-3.059	20.00	19.90	-2.701	0.3489	0.3379	-0.471	2.193	0.572	1.621	0.210	1.306	9.116
12.00	11.68	-2.934	20.00	19.89	-2.701	0.3489	0.3379	-0.471	4.184	1.214	2.970	0.473	1.346	9.129
15.60	15.25	-2.817	20.00	19.88	-2.702	0.3489	0.3379	-0.471	6.809	2.249	4.560	0.659	1.208	9.082
18.00	17.64	-2.754	20.00	19.87	-2.702	0.3489	0.3379	-0.471	9.361	2.618	5.743	0.829	1.337	9.126
40.00	39.62	-2.402	1.80	1.77	-3.752	0.3489	0.3379	-0.471	15.330	13.280	2.050	0.312	0.902	8.955
40.00	39.62	-2.402	3.60	3.54	-3.451	0.3489	0.3379	-0.471	18.790	13.230	5.510	0.741	1.211	9.083
40.00	39.62	-2.402	6.00	5.93	-3.227	0.3489	0.3379	-0.471	20.834	13.280	7.554	0.878	0.991	8.996
40.00	39.62	-2.402	8.40	8.32	-3.080	0.3489	0.3379	-0.471	23.743	13.280	10.453	1.020	0.979	8.991
40.00	39.62	-2.402	10.80	10.71	-2.970	0.3489	0.3379	-0.471	25.306	13.280	12.026	1.080	0.873	8.941
40.00	39.61	-2.402	14.40	14.29	-2.845	0.3489	0.3379	-0.471	31.393	13.280	18.112	1.258	0.986	8.994
40.00	39.60	-2.402	18.00	17.88	-2.748	0.3489	0.3379	-0.471	36.932	13.280	23.652	1.374	1.030	9.013
40.00	39.67	-2.402	20.00	19.90	-2.701	0.5887	0.5508	-0.259	4.911	1.887	3.024	0.561	1.002	9.001
40.00	39.72	-2.401	20.00	19.91	-2.701	0.7141	0.6714	-0.173	2.525	0.848	1.677	0.225	1.016	9.007
40.00	39.76	-2.401	20.00	19.92	-2.701	0.7977	0.7523	-0.123	1.617	0.493	1.124	0.051	1.079	9.033
40.00	39.81	-2.400	20.00	19.93	-2.701	0.9231	0.8753	-0.058	0.954	0.277	0.677	-0.157	1.211	9.083
40.00	39.85	-2.400	20.00	19.94	-2.700	1.0485	0.9988	-0.001	0.643	0.173	0.470	-0.328	1.377	9.139
40.00	39.88	-2.399	20.00	19.94	-2.700	1.2157	1.1488	0.060	0.460	0.129	0.331	-0.480	1.694	9.229
平 均 值														9.070

• 表中所有浓度均以mol/l为单位; $[H_2A]_{(o)} = C_{H_2A}^0 - 2 \times \frac{D_{12} + D_1}{RD_{12} + 1} \times C_{T.A}^0$; $[TOPO]_{(o)} = C_{TOPO}^0 - \frac{D_{12}}{RD_{12} + 1} \times C_{T.A}^0$; $R = \frac{V_{(o)}}{V_{(a)}}$.

根据上式, 首先恒定水相组成及 H_2A 的浓度, 改变TOPO的浓度而测得一系列 $D_{总}$ 值; 其次恒定水相组成及TOPO的浓度, 改变 H_2A 的浓度又测得一系列 $D_{总}$ 值; 再其次恒定 H_2A 和TOPO的浓度, 改变水相 $[H^+]$ 再测得一系列 $D_{总}$ 值。全部实验数据及有关计算值列入表3。以 $\lg D_{总}$ 分别对 $\lg[H_2A]_{(o)}$, $\lg[TOPO]_{(o)}$ 和 $\lg[H^+]_{(a)}$ 作图, 得到的三条直线的斜率分别为2, 1和4。因此, 协萃络合物的组成应为 $ThA_2 \cdot TOPO$, 协萃反应式应为



协萃平衡常数平均值为 $\beta_{2,1} = 1.18 \times 10^9$ 。

由此可见, H_2A 不仅能单独萃取钍, 而且与TOPO有较强的协同萃取钍的作用, 是萃取分离钍的优良试剂之一。

参 考 文 献

- [1] 董学畅等, 化学学报, (9), 848(1983).
- [2] 钱和生等, 核化学与放射化学, 4 (4), 115 (1982).
- [3] Harned, H.S. et al., The Physical Chemistry of Electrolytic Solution, 3rd Edition New York, 1958.

THE INVESTIGATION OF SYNERGISTIC EXTRACTION OF THORIUM WITH 1,9-BIS- (1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-OXOPYRAZOLE- 4'-YL) NONANEDIONE-(1,9) (H_2A) AND TRIOCTYLPHOSPHINE OXIDE (TOPO)

YUAN LIMING SONG WENJUN

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

ABSTRACT

In this paper, the extraction of thorium in nitric acid with H_2A -CHCl₃ solution and synergistic extraction of thorium in nitric acid by H_2A and TOPO have been investigated. Experimental results show that the composition of the extracted complexes are ThA_2 and $ThA_2 \cdot TOPO$, and the extraction equilibrium constants are 1.03×10^6 and 1.18×10^9 respectively.

Key words 1,9-Bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-oxopyrazole-4'-yl) nonanedione-(1,9), Trioctylphosphine oxide, Thorium, Synergistic extraction, Equilibrium constant.