

U, Th, Nd, Y-PMBP-TOPO体系协萃机理

—量热法、萃取法、Karl Fischer法

与锥角模型对协萃规律的探讨

王文清 丁郁文 伊 敏 陈定芳

(北京大学技术物理系)

李醒夫 冯锡璋

孙鹏年

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

(中国科学技术大学, 合肥)

本文提出可以综合利用微量量热滴定法、萃取平衡法、Karl Fischer法研究协萃反应机理。各方法间可相互补充阐明机理。其中结合计算机程序的量热滴定法能在极短期间得到一系列热力学函数, 便于筛选萃取剂, 探索分离条件, 对研究铀系、钍系全系列元素及裂变产物的萃取行为, 尤为快速、简便。

关键词 U, Th, Nd, Y, PMBP, TOPO, 协萃机理, 量热滴定法, Karl Fischer法。

一、引 言

本文在利用微量量热滴定仪测定U, Th和Ln系13个元素(除Ce及Pm外)的PMBP络合物与TOPO协萃反应的热力学函数(ΔH , ΔG , ΔS , $\lg\beta$)的基础上^[1, 2], 利用萃取平衡法, 测定U, Th, Nd, Y-PMBP-TOPO体系在不同温度下(293—323K)的协萃常数。由Van't Hoff方程求出反应焓变(ΔH), 由协萃平衡常数求得 ΔG 及 ΔS , 两法所得结果合理吻合。G.R.Choppin^[3]认为可以根据协萃反应熵变(ΔS)值的大小及正负, 来判断协萃反应的机理。因为当配位体分子取代了络合物中的溶剂化水分子时, 会引起结构熵变的增大。实验发现取代一个或二个水分子, ΔS 的变化有定量规律^[2]。为了进一步证实这一点, 我们用Karl Fischer试剂滴定与水平衡过的体系的含水量。如果内界没有能被配位体分子TOPO取代的水分子而仅是中心离子配位空间扩大, 则导致结构熵变很小, 甚至出现负值。赵井泉等^[4]对稀土化合物电子结构的电荷及组态自洽方法的计算表明, 稀土元素的5d轨道对成键起主要作用, 6s轨道的贡献较小, 4f轨道不参与成键, 故用杂化轨道理论解释稀土络合物的配位数是不合理的。三价稀土的配位数是可变的(本文中表现为七或八), 生成固体络合物 $\text{Ln}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及协萃络合物 $\text{Ln}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TOPO}$ 和 $\text{Ln}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{TOPO}$ 。铀系离子U的最大配位数为八。徐光宪^[5]根据唐敖庆、戴树珊的研究, 提出在 UO_2^{2+} 中U原子采用 $f^2d^3sp^2$ 不等性杂化轨道, 生成相互垂直的两组轨道(两个

1985年1月11日收到。

直线型轨道成一组, 六个成平面六角形的轨道为一组)。在本文中铀的配位数为七, 生成络合物 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 协萃物 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 \cdot \text{TOPO}$ 。铀原子的电子构型为 $7s^2 6d^2 5f^0$, 由于轨道能级交错, 次外层电子不是填充在 $5f$ 轨道上而填充在 $6d$ 轨道。本文中铀的配位数表现为八或九, 生成络合物 $\text{Th}(\text{PMBP})_4$ 及 $\text{Th}(\text{PMBP})_4 \cdot \text{TOPO}$ 。K. W. Bagnall 和李醒夫^[6, 7] 的锥角模型认为: 由于 f 电子组元素的配位场作用很弱, 配位体之间相斥作用的重要性相对增强。从几何角度出发, 研究配位体对于中心离子的空间堆积程度和几何构型, 发现了“配位体立体角系数之和”稳定规律。利用该规律预测的萃合物的结构类型与本实验结果一致。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

(1) **试剂** 氧化钼、氧化钍, 光谱纯, 上海试剂厂产品; 三辛基氧化膦(TOPO), 析纯, 美国Eastman Kodak公司产品; 1-苯基3-甲基4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP), 分析纯, 北京化工厂产品, 用1:3氯仿-石油醚纯化, 得浅黄色晶体, 熔点 $90-91^\circ\text{C}$; 其它试剂均为北京化工厂分析纯产品。

(2) **仪器** Karl Fischer滴定仪, SYP1009-1微量水份测定器, 第四石油机械厂产品; 721分光光度计, 上海分析仪器厂产品; pHs-3型酸度计, 上海第二分析仪器厂产品。

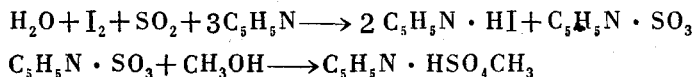
三、实验结果

1. Karl Fischer法滴定络合物及协萃物的水含量

(1) $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$ 、 $\text{Th}(\text{PMBP})_4$ 和 $\text{Ln}(\text{PMBP})_3$ 络合物的制备 准确称取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 各0.01mol, 分别溶解于浓盐酸中, 用氨水调节 $\text{pH} \sim 5$, 另按式量称取 PMBP 固体, 溶于甲醇中。将两溶液混合, 适量加入蒸馏水, 即可得血红色 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$ 、黄色无定形 $\text{Th}(\text{PMBP})_4$ 、浅绿色 $\text{Nd}(\text{PMBP})_3$ 、 $\text{Y}(\text{PMBP})_3$ 沉淀。沉淀经洗涤, 真空干燥备用。

(2) $\text{Ln}(\text{PMBP})_3$ 络合物的 C, H, N 元素分析 结果列入表1。

(3) **Karl Fischer试剂滴定水含量** Karl Fischer法基于下面反应:



为了证明协萃反应时, 配位体 TOPO 分子是否取代了络合物的溶剂化水分子, 我们做了 Karl Fischer 滴定。该方法^[8]是准确称取固体样品溶于 5 ml 硝基苯中, 与酸化水平衡, 离心分离后移取 2 ml 溶液, 进行 Karl Fischer 滴定。根据所耗试剂体积及滴定度, 计算出络合物所含溶剂化水, 结果见表 2。

表1 C, H, N, 元素分析结果

固体络合物	计 算 值 , %			分 析 值 , %		
	C	H	N	C	H	N
Y(PMBP) ₃	66.52	4.25	9.13	65.37	4.27	9.57
				66.19	4.33	9.61
Nd(PMBP) ₃	62.75	4.63	8.61	62.49	4.04	8.68
				62.15	4.28	8.35

注: 1. 数据由中国科学院化学所分析室测定; U、Th数据未做。

2. 固体络合物在105°C下烘3h, Karl Fischer试剂滴定其硝基苯溶液, H₂O, M/样品, M~0.3。

表2 H₂O/M/PMBP/TOPO/C₆H₅NO₂体系Karl Fischer滴定水含量数据

样 品	水含量, M	H ₂ O, M/样品, M	有 机 相 络 合 物 组 成
0.05 M TOPO	0.052	1.04	TOPO · H ₂ O
0.10 M UO ₂ (PMBP) ₂	0.106	1.0	UO ₂ (PMBP) ₂ · H ₂ O
0.05 M Th(PMBP) ₄	0.007	~0	Th(PMBP) ₄
0.07 M Y(PMBP) ₃	0.063	0.9	Y(PMBP) ₃ · H ₂ O
0.07 M Nd(PMBP) ₃	0.066	0.94	Nd(PMBP) ₃ · H ₂ O
0.20 M PMBP+0.10 M TOPO	0.167	~1	UO ₂ (PMBP) ₂ · H ₂ O+TOPO
0.10 M UO ₂ (PMBP) ₂ +0.10 M TOPO	0.050		→UO ₂ (PMBP) ₂ · TOPO
0.20 M PMBP+0.05 M TOPO	0.043	~0	Th(PMBP) ₄ +TOPO
0.05 M Th(PMBP) ₄ +0.05 M TOPO	0.024		→Th(PMBP) ₄ · TOPO
0.20 M PMBP+0.07 M TOPO	0.153	~1	Y(PMBP) ₃ · H ₂ O+TOPO
0.07 M Y(PMBP) ₃ +0.07 M TOPO	0.085		→Y(PMBP) ₃ · TOPO
0.20 M PMBP+0.14 M TOPO	0.189	~1	Nd(PMBP) ₃ · H ₂ O+TOPO
0.07 M Nd(PMBP) ₃ +0.14 M TOPO	0.121		→Nd(PMBP) ₃ · TOPO
0.20 M PMBP+0.14 M TOPO	0.189	~2	Gd(PMBP) ₃ · 2H ₂ O+TOPO
0.07 M Gd(PMBP) ₃ +0.14 M TOPO	0.045		→Gd(PMBP) ₃ · 2TOPO

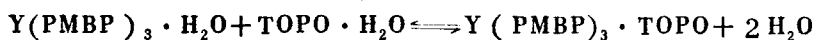
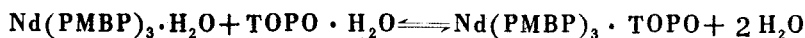
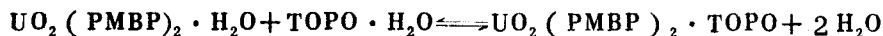
2. 量热滴定法测定PMBP的铀、钍、钷、钇络合物与TOPO—C₆H₅NO₂溶液络合滴定的热化学

方法参见文献 [1], 实验数据列入表3。

表3 铀、钍、钕、钇络合物与TOPO硝基苯溶液在298K时量热滴定数据[1,2]

类 别	ΔH , kJ/mol	$\lg\beta$	ΔG , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	标准偏差 (对应于Q值)
$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{-TOPO}$	-9.12	5.02	-28.6	65	3.72×10^{-3}
	-9.46	5.09	-29.0	66	5.17×10^{-3}
$\text{Th}(\text{PMBP})_4\text{-TOPO}$	-23.6	5.23	-29.3	21	1.20×10^{-2}
	-24.6	5.79	-33.0	28	2.50×10^{-2}
$\text{Nd}(\text{PMBP})_3\text{-TOPO}$	6.58	4.76	-27.0	113	3.50×10^{-3}
	6.00	5.37	-30.6	123	2.39×10^{-3}
	5.13	5.24	-29.9	118	2.06×10^{-3}
$\text{Y}(\text{PMBP})_3\text{-TOPO}$	8.74	5.90	-33.7	142	2.29×10^{-3}
	8.33	6.28	-35.8	148	2.51×10^{-3}

表2、表3数据所代表的络合反应如下:

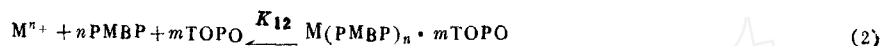


3. 萃取平衡法测定 UO_2^{2+} , Th^{4+} , Nd^{3+} , Y^{3+} -PMBP-TOPO- CHCl_3 协萃体系的热力学函数

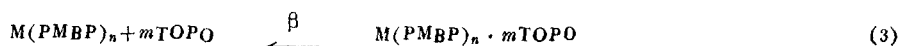
溶剂萃取法研究协萃体系的热化学主要采用方法是测出不同温度下的协萃平衡常数, 用Van't Hoff方程(并假定 ΔH 不随温度而改变)求出 ΔH , 由协萃平衡常数 $\lg\beta(298\text{K})$ 求得 ΔG_{298} , 从而得到 ΔS_{298} 。为了与量热滴定法测得的数据比较, 进行了PMBP与PMBP-TOPO体系在不同温度(293—323K)下, 对 UO_2^{2+} , Th^{4+} , Nd^{3+} , Y^{3+} 萃取平衡, 实验数据见表4。

表4 UO_2^{2+} , Th^{4+} , Nd^{3+} , Y^{3+} -PMBP-TOPO- CHCl_3 协萃反应热力学函数

$\text{M}^{n+} + n\text{PMBP} \xrightleftharpoons{K_1} \text{M}(\text{PMBP})_n + n\text{H}^+ \quad (1)$				
离 子	H_1 , kJ/mol	$\lg k_1$	ΔG_1 , kJ/mol	ΔS_1 , J/mol·K
UO_2^{2+}	-26.0	0.526	-3.00	-77
Th^{4+}	-16.0	6.22	-35.7	66
Nd^{3+}	-6.62	-5.76	32.9	-133
Y^{3+}	-7.99	-5.35	30.5	-129



离子	ΔH_{12} , kJ/mol	$\lg K_{12}$	ΔG_{12} , kJ/mol	ΔS_{12} , J/mol · K
UO_2^{2+}	-35.2	5.56	-31.4	-12.7
Th^{4+}	-23.5	10.29	-59.0	102
Nd^{3+}	-1.26	-1.27	7.25	-28
Y^{3+}	6.00	-2.22	12.7	-22



离子	ΔH , kJ/mol	$\lg \beta$	ΔG , kJ/mol	ΔS , J/mol · K
UO_2^{2+}	-9.20	4.98	-28.4	64
Th^{4+}	-12.5	4.08	-23.3	36
Nd^{3+}	5.36	4.49	-25.6	104
Y^{3+}	14.0	3.11	-17.7	106

注：由于硝基苯毒性大，改用 CHCl_3 为溶剂。

由表3 及表4 数据可见，溶剂不同时两法测得 ΔS 仍合理吻合，结合Karl Fischer滴定结果，可得出如下结论：在PMBP-TOPO AB类协萃 UO_2^{2+} ， Nd^{3+} ， Y^{3+} 反应中，配位体TOPO分子取代了溶剂化水分子， ΔS 增大。而对 Th^{4+} 反应可能仅是配位空间扩大。

4. Bagnall-李醒夫锥角模型对萃合物组成的预测^[6,7]

由Bagnall-李醒夫锥角模型发展出来的Ac系、La系元素配位化学中的“堆积饱和规律，”对本文研究的协萃体系中的萃合物组成预测，结果见表5。

堆积饱和原理认为：对于Ac系和La系元素的稳定萃合物，其有关配位体的立体角系数之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。对于六价萃合物 $SAS=0.90 \pm 0.10$ ；四价萃合物 $SAS=0.81 \pm 0.10$ ；三价La系萃合物稳定区间 $SAS=0.76 \pm 0.10$ 。根据这一规律预测的萃合物结构与本文实验结果一致。

表 5 锥角模型对萃合物组成的分析*

萃 合 物	表 观 配 位 数	立 体 角 系 数 之 和 (SAS)	稳 定 区 间
UO ₂ (PMBP) ₂ · H ₂ O	7	0.88	0.90 ± 0.10
UO ₂ (PMBP) ₂ · TOPO	7	0.88	
Th(PMBP) ₄	8	0.73	0.81 ± 0.10
Th(PMBP) ₄ · TOPO	9	0.83	
Y(PMBP) ₃ · H ₂ O	7	0.70	0.76 ± 0.10
Y(PMBP) ₃ · TOPO	7	0.70	
Nd(PMBP) ₃ · H ₂ O	7	0.645	
Nd(PMBP) ₃ · TOPO	7	0.645	
Nd(PMBP) ₃ · 2TOPO	8	0.745	
Gd(PMBP) ₃ · 2H ₂ O	8	0.73	
Gd(PMBP) ₃ · TOPO	7	0.68	
Gd(PMBP) ₃ · 2TOPO	8	0.78	

*计算方法见文献 [6, 7] .

参 考 文 献

- [1] 王文清等, 核化学与放射化学, 6(3), 137(1984).
- [2] 王文清等, 中国稀土学报, 2(2), 1(1984).
- [3] Choppin, G.R., *Separation Science and Technology*, 16(9), 1113(1981).
- [4] 赵井泉等, 北京大学研究生硕士论文摘要汇编, 理科版, 1983年, 95页
- [5] 徐光宪, 物质结构, 高等教育出版社, 北京, 1959年, 332页.
- [6] Li Xingfu, PhD Thesis, University of Manchester, 1982.
- [7] Bagnall, K. W. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1365 (1982).
- [8] Ferraro, J. R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1467(1962).

SYNERGISTIC EXTRACTION OF U, Th, Nd, Y BY THE BINARY SYSTEM OF AB SPECIES COMPO- SED OF PMBP-TOPO—A STUDY USING TITRA- TION CALORIMETRY, KARL FISCHER TITRATION AND SOLVENT EXTRACTION

WANG WENQING DIN YUWEN YI MIN CHEN DINGFONG

(Department of Technical Physics, Beijing University)

LI XINGFU FENG XIZHANG

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

SUN PENGJIAN

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The present study is a detailed investigation of the synergistic extraction of uranium, thorium, neodymium and yttrium with binary system of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (PMBP) and triethyl-phosphine oxide (TOPO) by using a direct calorimetric titration method, together with Karl Fischer titration and solvent extraction.

Calorimetric titration and temperature dependence studies of extraction method allow calculation of the enthalpy and entropy changes associated with the synergic reaction. From the magnitude and signs of the ΔS values, it is possible to decide whether synergism is associated with replacement of solvate water by adduct molecule TOPO with no change in coordination number or an expansion of the coordination sphere upon addition of adduct molecule but no replacement of water. Uranium, thorium, neodymium and yttrium have been shown to form $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2(\text{TOPO})$, $\text{Th}(\text{PMBP})_4(\text{TOPO})$, $\text{Nd}(\text{PMBP})_3(\text{TOPO})$ and $\text{Y}(\text{PMBP})_3(\text{TOPO})$ respectively. Water analysis is made by Karl Fischer titration. The equilibrium constants, enthalpy, entropy and free energy changes for the addition reaction are determined. The data indicate that the main driving force of the synergistic effect is the substitution of coordinated water molecule by TOPO.

Key words U, Th, Nd, Y, PMBP, TOPO, Synergistic extraction, Calorimetric titration method, Karl Fischer titration.

~~~~~  
(上接第55页, continued from p.55)

INVESTIGATION ON THE STABILITY OF  $\text{U}_3\text{O}_8$ 

FENG GUONING CHEN HONGBO

*(Uranium Mining Research Institute, Hengyang)*

## ABSTRACT

The source of increase in weight of  $\text{U}_3\text{O}_8$  during storage is investigated. The main source comes from the absorption of water in atmosphere. Probably  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  are formed. The increase in weight is related to methods of preparation, storage period and conditions during storage. It is shown that the process of water absorption is irreversible. Therefore it is advisable to store the  $\text{U}_3\text{O}_8$  in ampoule, or to ignite  $\text{U}_3\text{O}_8$  at  $850^\circ\text{C}$  in muffle furnace for two hours before use.

**Key words**  $\text{U}_3\text{O}_8$ , Stability, Structural water, Ignition.