

测量酸性磷萃取剂的二聚常数和两相电离常数的新方法

王文清 徐光宪

(北京大学)

二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)是一种重要萃取剂,其萃取机理及与中性磷酸酯的协萃机理已有很多研究。但在数据处理时,一般均假设它在有机相完全二聚,不考虑在水相中的分配,但这不是在任何溶剂中都符合实际。B. C. Ульинов等^[1]用磷钼兰法测定了HDEHP在正辛烷-0.1M NaClO₄-HClO₄体系中 $pK_a=1.4$, $\lg K_d=3.44$, $\lg K_2=4.47$ 。沈林海等^[2]用同法测定 HDEHP 在 CCl₄-0.1M NaClO₄-HClO₄体系中, $pK_a=3.7\pm 0.1$, $\lg K_d=2.4\pm 0.1$, $\lg K_2=1.67\pm 0.05$; 在 CHCl₃-0.1M NaClO₄-HClO₄ 体系中, $\lg K_2=1.37\pm 0.03$ 。王文清、唐守亮^[3]用改进的磷钼兰法测定了HDEHP苯溶液在 Na₂SO₄-H₂SO₄ 体系中 $pK_a=3.27$, $\lg K_d=2.16\pm 0.04$, $\lg K_2=3.72\pm 0.11$ 。Y. Marcus^[4]收集了HDEHP的二聚常数、电离常数及分配常数,但数据不完全也不一致。由于HDEHP在水相中溶解度小、分配比高,为了测准常数,分析方法必须能测出 10^{-7} M 的HDEHP。改进的磷钼兰法操作比较繁琐而灵敏度不够高;用³²P标记的HDEHP来测水相浓度,灵敏度高,但标记³²P的HDEHP有机合成比较困难。本文提出一种简单而又快速的两相pH滴定法来测定 HDEHP在两相平衡体系中二聚常数和两相电离常数,方法可适用于其它二聚酸性萃取剂。

实 验 部 分

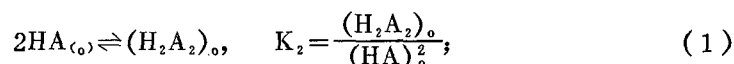
1. 试剂 HDEHP 上海有机所产品,用中和法^[5]和铜盐结晶法^[6]纯化,浅黄色液体,滴定含量>99%,折光率 $n_D^{25}=1.4420$ 。

2. 仪器 pH 测定用荷兰 Philips厂PR-9400型 pH 计,重复性 ± 0.01 pH。全部实验为了避免HDEHP对Na⁺的萃取,均未维持离子强度。

3. 实验操作 准确移取一定浓度的 HA溶液30毫升,二级水29毫升,混合后测定 pH,然后逐渐以滴定管准确滴加 NaOH 溶液,中和到一定程度剧烈搅拌,放置分相后测pH。平衡时间一般为搅拌2分钟。实验在 $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ 下进行。

两相pH滴定数据处理法

两相滴定法的原理与溶液络合物化学中pH法^[7]相类似,只是把两相作为统一的整体来考虑。当HDEHP在有机相和水相达平衡时,存在下列平衡:



1979年9月27日收到。本文曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

$$\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_o, \quad K_d = \frac{(\text{HA})_o}{(\text{HA})}, \quad (2)$$

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-, \quad K_a = \frac{[\text{H}][\text{A}]}{(\text{HA})}. \quad (3)$$

在两相滴定法中, 我们引入 K_{aE} , 它与 K_a 、 K_d 的关系为:

$$\begin{aligned} (\text{HA})_o &\rightleftharpoons (\text{HA}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-, \\ K_{aE} &= \frac{[\text{H}][\text{A}]}{(\text{HA})_o + (\text{HA})} = \frac{K_a}{1 + K_d}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (\text{H}_2\text{A}_2)_o &\rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{A}^-, \\ K_{2aE} &= \frac{[\text{H}]^2[\text{A}]^2}{(\text{H}_2\text{A}_2)_o} = \frac{K_a^2}{K_2}. \end{aligned} \quad (5)$$

在滴定过程中, 因两相体积不一定相等, 所以均换算为水相体积为标准, 有机相浓度均乘以相比 α 。在实验中已知HDEHP的起始浓度 C_{HA} 和相比 α , 可算出 C_{HA} 被中和的分数 a , pH可直接测定, 即可求出每一个中和点 a 时的氢离子对 A 的平均配位数 $\bar{n}_H$ 。

$$\bar{n}_H = \frac{C_H - [\text{H}]}{C_A} = \frac{\alpha C_{HA}(1-a) + (\text{OH}) - [\text{H}]}{\alpha C_{HA}} = (1-a) + \frac{1}{\alpha C_{HA}} \{(\text{OH}) - [\text{H}]\}. \quad (6)$$

实验发现, HDEHP 在溶剂苯中大部分以二聚分子状态存在, 它在水相中溶解度很小, 即 $K_d \gg 1$ 。在数据处理时可忽略掉水相溶解的 HA。

根据 $\bar{n}_H$ 的定义:

$$\begin{aligned} \bar{n}_H &= \frac{\alpha(\text{HA})_o + (\text{HA}) + 2\alpha(\text{H}_2\text{A}_2)_o}{\alpha(\text{HA})_o + (\text{HA}) + (\text{A}) + 2\alpha(\text{H}_2\text{A}_2)_o} = \frac{1 + \frac{1}{\alpha K_d} + 2K_2(\text{HA})_o}{1 + \frac{1}{\alpha K_d} + \frac{1}{\alpha K_d} \frac{K_a}{[\text{H}]} + 2K_2(\text{HA})_o} \\ &\approx \frac{1 + 2K_2(\text{HA})_o}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{K_{aE}}{[\text{H}]} + 2K_2(\text{HA})_o} \quad (K_d \gg 1), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\alpha \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right) \approx - \frac{\frac{K_{aE}}{[\text{H}]}}{1 + 2K_2(\text{HA})_o}. \quad (8)$$

将(8)式取对数得:

$$\text{pH} - \lg \alpha \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right) \approx \text{p}K_{aE} + \lg [1 + 2K_2(\text{HA})_o].$$

我们令 $\text{p}K'_{aE} = \text{p}K_{aE} + \lg [1 + 2K_2(\text{HA})_o] \approx \text{pH} - \lg \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right) \alpha. \quad (9)$

根据电荷和物料平衡的(6)式, 实验中可求出每一中和点 a 时的 $\text{p}K'_{aE}$ 。

此外, 我们又设函数 $\bar{n}'_H$, 令其定义为HDEHP的二聚作用可忽略时, 氢离子对 A 的平均配位数:

$$\bar{n}'_H = \frac{\alpha(\text{HA})_o + (\text{HA})}{\alpha(\text{HA})_o + (\text{HA}) + (\text{A})} \quad (10)$$

$$\approx \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{K_{aE}}{[\text{H}]}}. \quad (11)$$

由(11)式取对数得:

$$pK_{aE} \approx pH - \lg\left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1\right) \alpha, \quad (12)$$

$$\Delta pK_{aE} = pK'_{aE} - pK_{aE} = \lg\left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1\right) - \lg\left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1\right) = \lg[1 + 2K_2(HA)_0].$$

为简化, 令 $y = 2K_2(HA)_0$, 则

$$\Delta pK_{aE} = \lg(1 + y). \quad (13)$$

由于 K_2 和 $(HA)_0$ 都是未知数, 为了获得这些常数的解, 我们对 HDEHP 两相滴定体系的曲线作了理论计算:

$$\begin{aligned} C_{HA} &= (HA)_0 + \frac{1}{\alpha}(HA) + \frac{1}{\alpha}(A) + 2K_2(HA)_0^2 = (HA)_0 \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha K_d} + \frac{1}{\alpha K_d} \frac{K_a}{[H]} \right\} + 2K_2(HA)_0^2 \\ &\approx (HA)_0 \left\{ 1 + \frac{K_{aE}}{\alpha [H]} \right\} + 2K_2(HA)_0^2. \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{为简化, 令 } b = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{K_{aE}}{\alpha [H]} \right\}, \quad (15)$$

$$\text{代入(14)式得} \quad 2K_2(HA)_0^2 + 2b(HA)_0 - C_{HA} = 0,$$

$$(HA)_0 = \frac{b}{2K_2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2K_2 C_{HA}}{b^2}} - 1 \right\}. \quad (16)$$

$$y = 2K_2(HA)_0 = b \left\{ \sqrt{1 + \frac{2K_2 C_{HA}}{b^2}} - 1 \right\}. \quad (17)$$

根据(15)式, 可求得 b 值与 pH 的关系; 根据(17)式可算出 y 值与 $2K_2 C_{HA}$ 的关系; 由(13)式可求得 ΔpK_{aE} 与 $2K_2 C_{HA}$ 的关系; 由上述数据表我们可作出 HDEHP 两相滴定体系的 ΔpK_{aE} 与 ΔpH 的理论曲线图。由于实验中我们选择 HDEHP 的起始浓度范围 $C_{HA} = 1.00 \times 10^{-3}$, 2.00×10^{-3} , $5.00 \times 10^{-3} M$, 参考由磷钼兰法测得的 $\lg K_2 = 3.72$ 的大小, 我们估计 $2K_2 C_{HA}$ 值在 1 至 100 区间, 然后作 $2K_2 C_{HA}$ 由 1 至 100 的 ΔpK_{aE} 与 ΔpH 的理论曲线图。

HDEHP-H O-C₆H₆ 体系 K_2 , pK_{aE} 值的测定

实验时分别移取 $C_{HA} = 1.00 \times 10^{-3} M$; $2.00 \times 10^{-3} M$; $5.00 \times 10^{-3} M$ 苯溶液 30 毫升, 二级水 27~29 毫升 (视 NaOH 溶液浓度而定), 分别用 0.01 或 0.05 N NaOH 溶液滴定。当 $a = 0.1$, 0.2 , 0.3 , 0.4 , 0.5 , 0.6 , 0.7 , 0.8 , 0.9 时, 测定其 pH , 实验数据见表 1。

我们设 $K_2 = 7 \times 10^3$, $pK_{aE} = 6.0$, 由 ΔpK_{aE} 对 ΔpH 的理论曲线图, 在 $2K_2 C_{HA} = 14$ 曲线上查得 ΔpK_{aE} 值, 再根据 pK_{aE} (计算) $= pK'_{aE}$ (实验) $- \Delta pK_{aE}$, 如计算值与假定值一致, 且三种不同的起始 HDEHP 浓度都得相同的 pK_{aE} , 该值即为结果, 数据见表 2。

根据以上对三种浓度的 HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系实验, 用图解逼近方法得到 $K_2 = 7 \times 10^3$, $pK_{aE} = 6.0$; $pK_{2aE} = 2pK_{aE} + \lg K_2 = 15.8$ 。

鉴于这种图解逼近方法 K_2 及 pK_{aE} 均属事先假定, 互相调整逼近上有一定的范围, 我们将 HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系数据作下列数学处理。

在两相滴定中, $\bar{n}_H$ 可从实验数据由 (6) 式得到。

表 1

HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系两相滴定的 pH 值 $C_{HA}=1.00 \times 10^{-3} M$ 苯溶液; $C_{NaOH}=1.00 \times 10^{-2} N$ 。

NaOH, 毫升	相 比 α	中和分数 a	$\bar{n}_H$ $\simeq 1-a$	$\lg \alpha \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right)$	pH (实验平均值)	*pK' _{aE} (实验值)
0.30	1.02	0.1	0.9	1.05	5.70	6.65
0.60	1.01	0.2	0.8	1.40	6.02	6.62
0.90	1.00	0.3	0.7	1.63	6.22	6.59
1.20	0.99	0.4	0.6	1.83	6.37	6.54
1.50	0.98	0.5	0.5	1.99	6.52	6.53
1.80	0.98	0.6	0.4	0.17	6.66	6.49
2.10	0.97	0.7	0.3	0.35	6.79	6.44
2.40	0.96	0.8	0.2	0.58	6.97	6.39
2.70	0.95	0.9	0.1	0.93	7.21	6.28

$$* pK'_{aE} \simeq pH - \lg \alpha \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right)。$$

表 2

HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系 pK_{aE} 值验算表设 $K_2=7 \times 10^3$, $pK_{aE}=6.0$ (假定值)

$C_{HA}=1.00 \times 10^{-3} M$ $2K_2C_{HA}=14$					$C_{HA}=2.00 \times 10^{-3} M$ $2K_2C_{HA}=28$					$C_{HA}=5.00 \times 10^{-3} M$ $2K_2C_{HA}=70$				
pH	pK' _{aE}	ΔpH	ΔpK_{aE}	pK _{aE}	pH	pK' _{aE}	ΔpH	ΔpK_{aE}	pK _{aE}	pH	pK' _{aE}	ΔpH	ΔpK_{aE}	pK _{aE}
5.70	6.65	-0.30	0.61	6.04	5.75	6.67	-0.25	0.74	5.93	5.87	6.82	-0.13	0.92	5.90
6.02	6.62	-0.02	0.59	6.03	6.11	6.69	0.11	0.71	5.98	6.25	6.85	0.25	0.90	5.95
6.22	6.59	0.22	0.56	6.03	6.33	6.68	0.33	0.68	6.00	6.47	6.84	0.47	0.86	5.98
6.37	6.54	0.37	0.54	6.00	6.49	6.66	0.49	0.66	6.00	6.64	6.81	0.64	0.83	5.98
6.52	6.53	0.52	0.50	6.03	6.64	6.64	0.64	0.62	6.02	6.78	6.79	0.78	0.80	5.99
6.66	6.49	0.66	0.47	6.02	6.76	6.59	0.76	0.59	6.00	6.91	6.74	0.91	0.76	5.98
6.79	6.44	0.79	0.41	6.03	6.89	6.56	0.89	0.54	6.02	7.05	6.70	1.05	0.72	5.98
6.97	6.39	0.97	0.34	6.05	7.05	6.47	1.05	0.47	6.00	7.20	6.62	1.20	0.66	5.96
7.21	6.28	1.21	0.25	6.03	7.26	6.34	1.26	0.35	5.99	7.39	6.46	1.39	0.54	5.92

注 $\Delta pH = pH - pK_{aE}$ (假定值); ΔpK_{aE} 由理论曲线图查到值; $pK_{aE} = pK'_{aE} - \Delta pK_{aE}$ 。

由(8)式并令

$$A \equiv \alpha \left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1 \right) \simeq \frac{\frac{K_{aE}}{[H]}}{1 + 2K_2(HA)_0}。$$

由(17)式已知

$$y = 2K_2(HA)_0 = b \left\{ \sqrt{1 + \frac{2K_2C_{HA}}{b^2}} - 1 \right\},$$

则

$$\frac{K_{aE}}{A[H]} = 1 + 2K_2(HA)_0 = 1 + \sqrt{b^2 + 2K_2C_{HA}} - b。$$

即

$$\left(\frac{K_{aE}}{A[H]} + b - 1 \right)^2 = b^2 + 2K_2C_{HA}。$$

将(15)式 $2b=1+\frac{K_{aE}}{\alpha[H]}$ 代入,并整理得到: $\frac{K_{aE}}{[H]} \left(\frac{A+\alpha}{A\alpha} \right) \left\{ \frac{K_{aE}}{A[H]} - 1 \right\} = 2K_2C_{HA}$. (18)

令 $X \equiv \frac{A\alpha[H]}{A+\alpha}$, $Y \equiv \frac{1}{A[H]}$, $C \equiv \frac{2K_2C_{HA}}{K_{aE}}$,

则(18)式成为直线方程:

$$Y = \frac{C}{K_{aE}} X + \frac{1}{K_{aE}} = C' X + \frac{1}{K_{aE}}. \quad (19)$$

以 $\frac{A\alpha[H]}{A+\alpha}$ 为 X 轴, $\frac{1}{A[H]}$ 为 Y 轴, 联结实验点得到一条直线, 其斜率 $C' \equiv \frac{2K_2C_{HA}}{K_{aE}^2}$, 截距为 $\frac{1}{K_{aE}}$. 实验数据作图见图 1. 图中 A 值系根据(9)式

$$pK'_{aE} \approx pH - \lg \alpha \left(\frac{1}{\alpha_H} - 1 \right) \approx pH - \lg A,$$

由 $\lg A = pH - pK'_{aE}$ 取反对数得到 A.

由图1的线1 (见图注; $C_{HA}=5.00 \times 10^{-3}M$) 得斜率为 6.53×10^{13} , $K_2 = \frac{6.53 \times 10^{13} K_{aE}^2}{2C_{HA}} = 6.53 \times 10^3$, $\lg K_2 = 3.82$; 由线2 ($C_{HA}=2.00 \times 10^{-3}M$) 斜率为 2.86×10^{13} , $K_2 = 7.15 \times 10^3$, $\lg K_2 = 3.85$; 由线3 ($C_{HA}=1.00 \times 10^{-3}M$) 斜率为 1.54×10^{13} , $K_2 = 7.71 \times 10^3$, $\lg K_2 = 3.89$. 三种不同浓度的 HDEHP 得到 $\lg K_2$ 的平均值为 3.85, K_2 为 7.1×10^3 , $pK_{aE} = 6.0$. 说明用计算方法与图解逼近法所得结果是一致的. 这说明对于 HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系, 我们所作的基本假定——忽略掉水相溶解的 HA 是正确的. 与用改进的磷钼兰法测定结果比较也基本吻合. 因此本文提出一种十分简单而又快速的两相滴定法, 来测定二-(2-乙基己基) 磷酸在有机溶剂苯与水相间的二聚常数 K_2 和两相电离常数 pK_{2aE} 及 pK_{aE} . 值得注意的是当改变有机溶剂时, 由于 K_2 和 K_{aE} 的变化, 数学的基本假定 (指 HDEHP 在水相和有机相存在的形式) 必须符合实际.

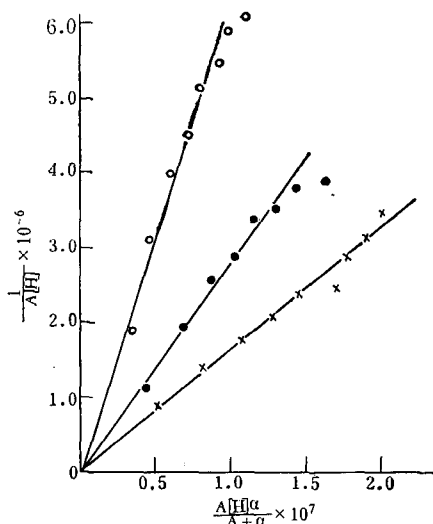


图 1 HDEHP-H₂O-C₆H₆ 体系 $\frac{1}{A[H]}$ 与 $\frac{A[H]\alpha}{A+\alpha}$ 关系图

○——线 1, $C_{HA}=5.00 \times 10^{-3}M$; ●——线 2, $C_{HA}=2.00 \times 10^{-3}M$; X——线 3, $C_{HA}=1.00 \times 10^{-3}M$.

参 考 文 献

- [1] В. С. Ульянов и др. Радиохимия, 4, 419 (1963).
- [2] 沈林海等, 1963年无机化学学校际学术讨论会论文摘要汇编。
- [3] 王文清、唐守亮. 二-(2-乙基己基)磷酸在苯和 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中 K_2, K_d 和 K_a 的测定, 北京大学 1965 年毕业论文。
- [4] Y. Marcus et al., Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution reactions, London, Butterworths, Part 1, 1974, p. 101.
- [5] 袁承业等, 科技, 1, 1(1962).
- [6] 龙海燕等, 科技, 6, 742(1964).
- [7] 黎乐民等, 化学学报, 4, 239(1978).

A NEW METHOD FOR THE DETERMINATION OF $\text{pK}_{2\text{aE}}$, pK_{aE} AND K_2 OF DI-2-ETHYL-HEXYLPHOSPHORIC ACID BETWEEN BENZENE AND WATER

WANG WENQING XU GUANGXIAN

(Beijing University)

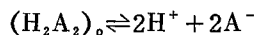
ABSTRACT

A simple and rapid method has been proposed for the determination of the $\text{pK}_{2\text{aE}}$, pK_{aE} and K_2 of Di-2-ethyl-hexylphosphoric acid between water and benzene by the two phase titration method. The principle of this method is similar to that of the pH method used in coordination chemistry. The special feature in our treatment is that we will consider the entire equilibrium existing in the two phases.

The relation between K_a , K_d and K_{aE} is expressed by



$$\text{where } K_{\text{aE}} = \frac{[\text{H}](\text{A})}{(\text{HA})_0 + (\text{HA})} = \frac{K_a}{1 + K_d}.$$



$$K_{2\text{aE}} = \frac{[\text{H}]^2(\text{A})^2}{(\text{H}_2\text{A}_2)_0} = \frac{K_{\text{aE}}^2}{K_2}.$$

When HDEHP is soluble in benzene, the main form is a dimer of the formula $(\text{H}_2\text{A}_2)_0$, therefore the form HA existing in aqueous phase can be neglected. The data obtained by the method of the graphic curve fitting agree with those obtained by means of mathematical analysis. From this it is clear that the assumption used is correct. The results are as follows: $\log K_2 = 3.85$, $\text{pK}_{\text{aE}} = 6.0$ and $\text{pK}_{2\text{aE}} = 15.8$ ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$).