

# 阳离子交换法研究溶液中钍与 卤离子的成络作用

许 绍 权

广西冶金研究所

本文应用 S. Fronaeus 及 J. Schubert 的阳离子交换法研究了在高氯酸的酸性介质、于 25°C 下离子强度  $\mu=4$  时, 钍与  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  的成络作用。

所得稳定常数: 氟离子体系为  $\beta_1=1.3$ ,  $\beta_2=0.6$  及  $\beta_3=0.1$ ; 溴离子体系为  $\beta_1=0.4$  及  $\beta_2=0.3$ ; 以及碘离子体系为  $\beta_1=0.3$ 。这些数据表明钍属于 S. Ahrland 的 A 类接受体原子, 即其络合物的稳定常数的递降顺序是:  $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。

溶液中钍与氟、氯离子的成络作用文献中已有较多报道<sup>[1-7]</sup>, 但所得钍氟络离子的稳定常数数值有显著偏异。Th(IV)- $\text{Br}^-$  体系仅见用溶剂萃取法的研究<sup>[8]</sup>, 而 Th(IV)- $\text{I}^-$  体系的数据则尚未见记载, 故我们尝试用阳离子交换法研究 Th(IV)-HCl、Th(IV)-HBr 和 Th(IV)-HI 三体系的成络作用。实验于恒定离子强度及酸度的介质中完成, 介质的总酸度用高氯酸调节, 使高氯酸和氢卤酸的总酸度保持为 4.00M, 实验数据用经格伦瑟(I. Grenthe) 和诺伦(B. Norren) 扩充后的弗罗纳厄斯(S. Fronaeus)法<sup>[9,10]</sup>和舒伯特(J. Schubert)法<sup>[11,12]</sup> 进行处理。

## 一、实 验 部 份

### 1. 试剂及仪器

高氯酸钍系由分析纯硝酸钍用氢氧化铵转化为氢氧化钍后用高氯酸溶解配制而成, 其浓度以草酸钍重量法测定。高氯酸为保证试剂经减压重蒸馏而得。盐酸、氢溴酸和氢碘酸均为分析纯, 氢碘酸在使用前用红磷重蒸馏处理。偶氮胂Ⅲ系北京化工厂出品, 经重结晶精制。其他试剂均为分析纯或保证纯, 全部实验用去离子水。

阳离子交换树脂(Zerolit 225氢型, 25—80筛孔) 的处理: 用 1:1 HCl 将商品树脂浸渍 8 小时, 并不断搅拌, 然后用 2 M HCl 淋洗至其完全转变为氢型, 最后用去离子水淋洗到洗出液呈中性并且不含  $\text{Cl}^-$ , 树脂于 90°C 以下干燥后密封保存备用, 此时树脂的含水量为 21.8%, 交换容量为 4.60 毫克当量/克。实验使用同一批处理好的树脂。

钍的比色测定用 72 型分光光度计于 650 毫微米进行, 液槽厚度为 2 厘米。

### 2. 原始溶液的配制及分配系数的测定

(1) 称取 1.00 克树脂分别与 30 毫升 4 M  $\text{HClO}_4$  和 4 M HCl 一起摇匀, 根据  $\text{H}^+$  浓度的

1979年8月7日收到。

变化, 两种情况下都测得膨胀因素  $\delta$  为 0.952。

(2) 准确配制 V 毫升(HCl 体系 V = 50 毫升, HBr 和 HI 体系 V = 30 毫升) 如下组成的溶液:

$$C_{\text{HClO}_4} = 4 - [A^-]M (A = \text{Cl}, \text{Br} \text{ 和 } \text{I});$$

$$C_{\text{HA}} = [A^-]M;$$

$$C_{\text{Th}(\text{IV})} = C'_{\text{Th}} M (C'_{\text{Th}} = 0.8 \times 10^{-4} \text{M}, 1.6 \times 10^{-4} \text{M} \text{ 及 } 2.4 \times 10^{-4} \text{M}).$$

树脂 m 克(HCl 体系 m = 1.00 克, HBr 和 HI 体系 m = 0.300 克), 将所得的一系列溶液置于密封的聚乙烯瓶中 (HI 体系则置于特制的玻璃瓶中, 使体系始终在脱氧处理后的氮气氮保护之下, 以避免 HI 的氧化), 于  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  振荡 20 小时 (振荡次数为 270 次/分), 实验证明, 经此时间体系已达到平衡, 于恒温箱中滤出平衡溶液, 弃去最初滤出部分。对于碘化氢体系, 平衡溶液滤出后立即用淀粉和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定, 均未发现有 HI 的氧化现象发生。根据钍量的不同, 吸取 1—10 毫升平衡溶液于 25 毫升容量瓶中 (碘化氢体系的平衡溶液先用高氯酸两次蒸发至近干以除去 HI), 加入浓盐酸 (使酸度为 4M) 及 2 毫升 0.05% 偶氮胂 III 试剂并稀释至刻度, 于分光光度计进行光密度测量。工作曲线的制作条件均与各相应体系一致。

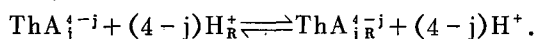
## 二、结果和讨论

在  $\text{HClO}_4$  浓度大于 0.08M 的溶液中, 钍即以简单的 (水合) 四价离子存在<sup>[6]</sup>, 由于本实验是在强酸性溶液 (4M) 中进行, 故钍离子实际上不会发生水解和聚合, 本实验测得的  $L_0$  值并不随 V/m (溶液体积与树脂重量之比) 变化而改变亦证明此点。如果溶液中只生成逐级单核络合物, 即有:

$$\begin{aligned} \text{Th}^{4+} + j\text{A}^- &= \text{ThA}_j^{(4-j)}, \\ \beta_j &= \frac{[\text{ThA}_j^{(4-j)}]}{[\text{Th}^{4+}][\text{A}^-]^j}. \end{aligned} \quad (1)$$

根据本实验结果 j 从 1 到最大为 3, 为了求得各级络合物的积累稳定常数  $\beta_j$ , 我们采用: ① 经格伦瑟和诺伦扩充到同时考虑前三级络阳离子均被树脂吸附的弗罗纳乌斯法<sup>[9,10]</sup>, ② 不考虑络阳离子与树脂交换的舒伯特法<sup>[11,12]</sup>。对于 HBr 和 HI 体系则由于生成的络合物稳定常数很小, 故只用舒伯特法处理。

每一络离子  $\text{ThA}_j^{(4-j)}$  ( $j \leq 3$ ) 在树脂上与  $\text{H}^+$  的交换平衡可表示为:



根据质量作用定律可得下式:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{ThA}_j^{\text{R}^j}]_R}{[\text{ThA}_j^{(4-j)}]} &= \frac{K_j [\text{H}^+]_R^{4-j}}{[\text{H}^+]^{4-j}} = L_j, \\ (j &= 0, 1, 2, 3) \end{aligned}$$

式中“R”表示树脂相。

分配系数的定义为:

$$\varphi = \frac{C_{\text{ThR}}}{C_{\text{Th}}}. \quad (2)$$

式中  $C_{\text{ThR}}$  为每克树脂所吸附钍的克离子数;  $C_{\text{Th}}$  为平衡后溶液中钍的总浓度。  $C_{\text{ThR}}$  可由

下式求得:

$$C_{ThR} = V/m(C_{Th} - C_{Th} \cdot \delta). \quad (3)$$

(2) 式经换算后可得:

$$\varphi = L_0 \frac{1 + L'_1[A^-] + L'_2[A^-]^2 + L'_3[A^-]^3}{X} \quad (4)$$

式中  $X = 1 + \beta_1[A^-] + \beta_2[A^-]^2 + \beta_3[A^-]^3$ ;  $L'_j = L_j \beta_j L_0^{-1} (j = 1, 2, 3)$ ;  $L_0 = [Th^{4+}]_R / [Th^{4+}] = \lim_{[A^-] \rightarrow 0} \varphi$ .

实验及数据处理的基本步骤为测定钍的总浓度( $C'_{Th}$ )各为  $0.8 \times 10^{-4}M$ ,  $1.6 \times 10^{-4}M$  和  $2.4 \times 10^{-4}M$  的三系列平衡体系中  $C_A$  和  $\varphi$  值间的函数关系, 再用内插法求得  $C_{ThR}$  为一定值( $10^{-5}$  克离子/克)时  $\varphi$  和  $C_A$  间的关系<sup>[9]</sup>(见表 1 和图 1)。实验测定  $\varphi$  与  $C_{ThR}$  值时, 均由两个平衡容器中取出平衡液, 测定结果后取其平均值, 平行试验相对误差不超过 5%。

在 (4) 式中, 当钍离子的浓度比卤离子的浓度低很多时, 可以假定  $[A^-]$  等于  $C_{A^-}$ , 同时可以认为在这种条件下随着络阳离子而进入树脂相的配位体很少, 因此  $C_{A^-} \approx C'_A$ , 于是用  $\varphi$  对  $[A^-]$  作图并外推到  $[A^-]$  为零时,  $\varphi$  的极限值即  $L_0$ 。在本工作中, 此值与实验值符合 (见图 1)。

表 1 Th(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-HA-H<sub>2</sub>O 体系  $\varphi$  与  $C_A$  的关系  
 $C_{ThR} = 10^{-5}$  克离子/克, HA = HCl, HBr, HI,

HCl 体系			HBr 体系			HI 体系		
$C_{Cl^-}, M$	$\varphi$ , 升/克	$C_{Th} \cdot 10^6, M$	$C_{Br^-}, M$	$\varphi$ , 升/克	$C_{Th} \cdot 10^6, M$	$C_{I^-}, M$	$\varphi$ , 升/克	$C_{Th} \cdot 10^6, M$
0	4.06	2.46	0	4.06	2.46	0	4.06	2.46
0.0749	3.64	2.75	0.382	3.46	2.89	0.219	3.74	2.67
0.0999	3.52	2.84	0.510	3.12	3.21	0.438	3.30	3.03
0.125	3.40	2.94	0.637	2.82	3.55	0.657	2.92	3.43
0.250	3.02	3.31	0.764	2.58	3.88	0.876	2.61	3.83
0.375	2.68	3.73	0.892	2.28	4.39	1.10	2.27	4.37
0.500	2.38	4.20	1.02	2.10	4.76	1.31	2.02	4.95
0.625	2.11	4.74	1.15	1.94	5.16	1.75	1.66	6.02
0.749	1.98	5.05	1.27	1.80	5.56	2.19	1.39	7.19
0.874	1.75	5.71	1.40	1.58	6.33	2.63	1.21	8.26
0.999	1.58	6.33	1.66	1.37	7.30	3.07	1.06	9.43
1.12	1.43	6.99	1.91	1.14	8.77	3.50	0.996	1.00
1.25	1.23	8.13	2.17	0.982	10.2			
1.37	1.11	9.01	2.42	0.860	11.6			
1.62	0.890	11.2	2.68	0.770	13.0			
1.87	0.730	13.7	2.93	0.700	14.3			
2.12	0.595	16.8	3.19	0.620	16.1			
2.37	0.510	19.6						
2.62	0.420	23.8						
2.87	0.361	27.7						
3.12	0.310	32.3						

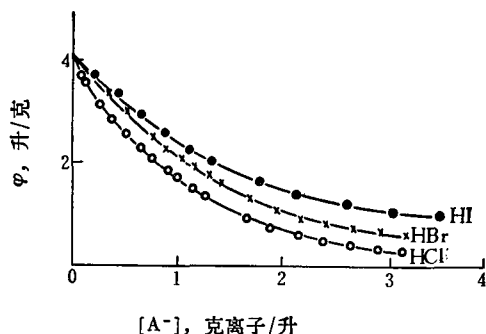


图1  $\varphi$  与  $[A^-]$  的关系

$A^- = Cl^-, Br^-, I^-$ ;  $C_{ThR} = 10^{-5}$  克离子/克;  
 $L_0 = 4.06$ 。

现将处理结果列在下面:

HCl 体系:  $\beta_1 = 1.3, \beta_2 = 0.6, \beta_3 = 0.1$  (弗罗纳乌斯法);  $\beta_1 = 1.2, \beta_2 = 0.4, \beta_3 = 0.1$  (舒伯特法)。

HBr 体系:  $\beta_1 = 0.4, \beta_2 = 0.3$  (舒伯特法)。

HI 体系:  $\beta_1 = 0.3$  (舒伯特法)。

对于 HCl 体系, 有可能从求得的  $\beta$  值代入 (4) 式计算其分配系数。结果发现与实验值基本上相近。此外, 从有关数据得到  $L_0 = 4.06$  升/克,  $L_1 = 0.44$  升/克,  $L_2 = 0.019$  升/克,  $L_3 \approx 0$ , 这说明络阳离子与树脂有一定程度的交换, 但是要比树脂对  $Th^{4+}$  的吸附小得

由相应的  $\varphi$  和  $[A^-]$  值, 从 (4) 式出发, 经过数学处理即可求得络离子的稳定常数

值。  
 以上是弗罗纳乌斯法, 如用舒伯特法则  
 不考虑络阳离子与树脂的交换。(4) 式中的  
 $L'_1, L'_2$  和  $L'_3$  均为零, 于是 (4) 式就  
 简化为:

$$\varphi = \frac{L_0}{1 + \beta_1[A^-] + \beta_2[A^-]^2 + \beta_3[A^-]^3} \quad (5)$$

应用 (5) 式用图解外推法即可求得各  $\beta_i$  值。

表2  $Th^{4+}$  的 卤素 络 离 子 的 稳 定 常 数

络 离 子	温 度, °C	离 子 强 度 $\mu$	测 定 方 法	$\beta$	文 献
$ThF_3^{3+}$	25	0.5	电 位 法	$4.5 \times 10^7$	[1-3]
$ThF_2^{2+}$	25	0.5	电 位 法	$2.9 \times 10^{13}$	[1-3]
$ThF_3^+$	25	0.5	电 位 法	$9.1 \times 10^{15}$	[1-3]
$ThCl_3^{3+}$	25	4.0	萃 取 法	1.30	[3, 5, 6]
$ThCl_3^{3+}$	25	4.0	离 子 交 换 法	1.3	本 文
$ThCl_2^{2+}$	25	4.0	萃 取 法	0.125	[3, 5, 6]
$ThCl_2^{2+}$	25	4.0	离 子 交 换 法	0.6	本 文
$ThCl_3^+$	25	4.0	萃 取 法	$\sim 0.037$	[3, 5, 6]
$ThCl_3^+$	25	4.0	离 子 交 换 法	0.1	本 文
$ThCl_4$	25	4.0	萃 取 法	$\sim 0.014$	[3, 5, 6]
$ThBr_3^{3+}$	25	4.0	离 子 交 换 法	0.4	本 文
$ThBr_3^{3+}$	25	2.0	萃 取 法	$\begin{cases} 0.74 \pm 0.04 \\ 0.81 \pm 0.03 \end{cases}$	[8]
$ThBr_2^{2+}$	25	4.0	离 子 交 换 法	0.3	本 文
$ThBr_2^{2+}$	25	2.0	萃 取 法	$\begin{cases} 0.27 \pm 0.04 \\ 0.20 \pm 0.04 \end{cases}$	[8]
$ThI_3^{3+}$	25	4.0	离 子 交 换 法	0.3	本 文

多。

本实验中结果的误差来源有：钍的比色测定误差（相对误差小于5%）； $[A^-]=C'_A-$ 的假定和数据处理方法本身。由于图解外推法的误差有累加性，因而后者的误差往往难于精确估计，一般约为10—20%。

表2列出了 $\text{Th}^{4+}$ 的卤素络离子的稳定常数，可以看出， $\text{Th}^{4+}$ 的卤素络离子的稳定性有如下顺序： $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。这说明钍离子不与碘、溴和氯离子形成稳定的 $\pi$ 键络合物。

### 三、结 论

用阳离子交换法研究了25°C及 $\mu=4.0$ 时钍与氯、溴、碘离子的成络作用，结果发现在 $\text{Th(IV)-HCl}$ 体系中有 $\text{ThCl}^{3+}$ 、 $\text{ThCl}_2^{2+}$ 、 $\text{ThCl}^+$ 三种络离子存在；在 $\text{Th(IV)-HBr}$ 体系中形成 $\text{ThBr}^{3+}$ 和 $\text{ThBr}_2^{2+}$ 两种络离子；在 $\text{Th(IV)-HI}$ 体系中也可能有 $\text{ThI}^{3+}$ 和 $\text{ThI}_2^{2+}$ 两种络离子存在，但仅测得前者的稳定常数。

求得各体系络离子的浓度总稳定常数如下：

$\text{Th(IV)-HCl}$ 体系： $\beta_1=1.3$ ； $\beta_2=0.6$ ； $\beta_3=0.1$ ； $\text{Th(IV)-HBr}$ 体系： $\beta_1=0.4$ ； $\beta_2=0.3$ ； $\text{Th(IV)-HI}$ 体系： $\beta_1=0.3$ 。

这些稳定常数比相应的氟化钍络离子的稳定常数<sup>[1-3]</sup>小得多，说明钍离子不与碘、溴、氯离子形成稳定的 $\pi$ 键络合物，钍是属于阿兰德<sup>[13]</sup>分类中的A类接受体原子，即其卤素络合物稳定性的顺序为： $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。

致谢：作者感谢陆兆达同志具体而热情的指导。

### 参 考 文 献

- [1] H. W. Dodgen et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 2600 (1949).
- [2] J. A. Schufle et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 960 (1954).
- [3] R. A. Day et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 5662 (1950).
- [4] И. В. Тананаев, 陆兆达, ЖХХ, 4, 2122 (1959).
- [5] E. L. Zebroski et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5646 (1951).
- [6] W. C. Waggener et al., J. Phys. Chem., 56, 1 (1952).
- [7] S. K. Patil et al., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 421 (1975).
- [8] R. Radha et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1540 (1975).
- [9] S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 5, 859 (1951).
- [10] I. Grenthe et al., Acta Chem. Scand., 14, 2216 (1960).
- [11] J. Schubert, J. Phys. Chem., 52, 340 (1948).
- [12] 章开诚, 化学通报, 4, 25 (1962).
- [13] S. Ahrland, Acta Chem. Scand., 10, 723 (1956).

## THORIUM HALIDE COMPLEX FORMATION STUDIED BY CATION EXCHANGE METHOD

XU SHAOQUAN

(Kwangxi Institute of Metallurgy)

## ABSTRACT

The chloride, bromide and iodide complexes of  $\text{Th}^{4+}$  were studied in an acidic perchlorate medium of ionic strength  $\mu=4$  at  $25^\circ\text{C}$ , using the cation-exchange methods of S. Fronaeus and of J. Schubert.

The stability constants obtained were  $\beta_1=1.3$ ,  $\beta_2=0.6$  and  $\beta_3=0.1$  for the chloride system;  $\beta_1=0.4$  and  $\beta_2=0.3$  for the bromide system; and  $\beta_1=0.3$  for the iodide system. From these results it is indicated that thorium belongs to S. Ahrland's A-type acceptor atoms, since the stability constant of the complex species decreases in the order:  $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ .

核放消息 1 美国蒙德 (Mound) 实验室的 B. E. Jepson 用大环聚醚研究了锂同位素在有机相-水相间的化学交换, 发现 Cryptand(2,2,1) 即穴醚 (2,2,1)-LiTFA (HTFA) [HTFA 为三氟乙酸] 体系的单级分离因素  $\alpha$  为  $1.041 \pm 0.006$ 。这个数字虽稍低于锂汞齐-锂溶液体系的单级分离系数, 但比一般锂有机相-水溶液的交换体系的分离系数高出不少。Jepson 还发表了其它体系的单级分离系数如下:

穴醚 (2,2,1)-LiTFA	$\alpha = 1.035 \pm 0.003$ ;
穴醚 (2,2,1)-LiBr	$\alpha = 1.026 \pm 0.006$ ;
叔丁基环己基15-冠-5-LiBr	$\alpha = 1.020 \pm 0.012$ ;
穴醚 (2,2,2)-LiEr	$\alpha = 1.3106 \pm 0.0011$ ;
二环己基18-冠-6-LiBr	$\alpha = 1.0086 \pm 0.0023$ 。

[MLM-2622, UC-22(1979)]

核放消息 2 在1978年爱达荷国家工程实验室发表的一篇报告 (ICP-1145) 中讨论了微波能在高放废物固化过程中的可能应用。微波是波长较短的电磁辐射, 目前, 2450 兆赫的微波动力源很容易做到50千瓦, 其波长为12厘米。用适当的微波施放器设计, 可以得到接近均匀的空间动力分布。

有两种微波加热应用法: 干燥丸片状废物和煅烧物与玻璃料混合物的玻璃固化。它们具有下述优点: 这种方法可以用简单可靠的设备快速均匀地干燥丸片废物; 用微波法固化煅烧物和玻璃料的混合物比用焦耳加热熔器总工艺加热用能要来得多, 但是微波固化法能提供均匀的空间加热, 不依赖于玻璃的比阻, 不需要用电极, 并可直接用于熔化器的起加热。

该工作介绍了可在实验室规模进行的丸片废物的微波干燥和煅烧废物与玻璃料混合物的微波固化试验, 并讨论了微波场与高放废物辐射场相互作用的一些问题。

核放消息 3 1979年美国阿贡国家实验室的一篇报告 (报告号 ANL-79-74) 提供了从 TBP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  废洗涤液中回收铀系元素的一个流程。用2-乙基-1-己醇 (2-EHOH) 从酸化过的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  洗涤废液中萃取 TBP 的降解产物 (HDBP 和  $\text{H}_2\text{MBP}$ ), 此时铀系元素留在水相。DBP 和 MBP 与 2-EHOH 分子间呈氢键结合, 这就减弱了 DBP 和 MBP 与铀系元素的结合, 从而使铀系元素留在萃余液中。再用稀 NaOH 溶液反萃取 DBP 和 MBP, 2-EHOH 可反复使用。用 2-EHOH 将酸化碳酸盐废液进行萃取后, 即可用 DHDECMP 等双官能团萃取剂萃取三价铀系元素, 或者用 TBP 萃取四价或六价铀系元素。这一 ARALEX 过程还可用于其它类型的铀系废液, 其中若含有相当量的极性有机化合物 (例如洗涤剂) 时, 则对铀系元素的普通离子交换和液液萃取分离程序有所干扰。这一方法的发展是根据以分批萃取数据为基础的实验室规模逆流萃取实验而做出的。

[INIS Atomindex 514555]