

甲基膦酸二-(1-)-甲庚酯萃取硝酸锆的机理

刘本耀 钱和生 李燕飞

(上海原子核研究所)

中性磷型萃取剂甲基膦酸二-(1-)-甲庚酯(简称DMHMP)在硝酸溶液中萃取硝酸锆生成三种形式萃合物: $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP \cdot 2HNO_3$ 和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP \cdot 3HNO_3$ 。用对数函数外推和优选计算相结合的方法,求得萃取反应平衡常数: $K_{020} = 1.09 \times 10^3$, $K_{022} = 6.25 \times 10^4$, $K_{023} = 1.50 \times 10^4$,求得 $Zr(NO_3)_4^{4+}$ 的各级积累稳定常数 $\beta_1 = 2.13$, $\beta_2 = 2.62$, $\beta_3 = 3.39$, $\beta_4 = 6.18$ 。

关键词 萃取, 硝酸锆, DMHMP, 萃取反应平衡常数, 络合离子稳定常数。

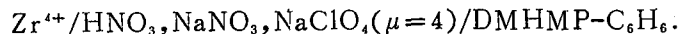
一、引言

TBP对Zr的萃取研究,前人已作了大量的工作^[1-7]。关于溶剂化物的组成,除A. C. Соловкин^[1]认为形成单溶剂化物外,绝大多数作者都认为形成双溶剂化物。Г. Ф. Егоров^[3]提出,在自由TBP浓度低时,生成单溶剂化物,而浓度高时生成双溶剂化物。关于 Zr^{4+} 与 NO_3^- 的络合物稳定常数,仅有下述两个报道: A. C. Соловкин用TBP萃取法测得 $\beta_1 = 2.2$, $\beta_2 = 1.3$, $\beta_3 = 0.55$, $\beta_4 = 0.15$,他用的Фомин法^[6]包含图解微分和图解积分两道手续,引进很大误差;高宏成等^[7]用TBP重新研究了这一体系,测得 $\beta_1 = 2.8$, $\beta_2 = 5.4$, $\beta_3 = 11$, $\beta_4 = 8.7$,他们用的对数函数值外推法有了很大的改进,但因连续外推多次,误差逐级增大,很难得到准确结果。

我们首次进行了DMHMP- $Zr(NO_3)_4$ 体系中的萃取研究,发现在绝大多数情况下形成双溶剂化物,当DMHMP浓度很低时,因配位不足出现与Г. Ф. Егоров所报道的类似现象。测得的 $\beta_1 = 2.13$, $\beta_2 = 2.62$, $\beta_3 = 3.39$, $\beta_4 = 6.18$,所得 β_1 和TBP萃取研究的结果是一致的,但 β_2 、 β_3 、 β_4 相差甚大。我们采用对数函数外推和优选计算相结合的方法,所得结果比较准确、可靠。

二、溶液中的平衡

实验中使用示踪量⁹⁵Zr,可以忽略Zr的聚合,使用NaNO₃调节[NO₃⁻],使用NaClO₄维持水相离子强度。萃取体系为:



1982年7月5日收到。

1. 重要的物理量、符号及相互关系

C^* 、 C^0 分别表示平衡水相、有机相硝酸总浓度； $[\text{HNO}_3]$ 表示平衡水相未解离硝酸分子浓度；

$$[\text{NO}_3^-] = C_{\text{NaNO}_3} + C^a - [\text{HNO}_3]; \quad C^a = [\text{H}^+] + [\text{HNO}_3];$$

C_p 、 $(C_p)_0$ 分别表示平衡有机相总的和自由的 DMHMP 浓度； C_p^* 表示有机相 DMHMP 原始浓度；

$$C_p = C_p^* V_{\text{有}} / (V_{\text{有}} + \Delta V_{\text{有}}), \quad C_p = (C_p)_0 \{1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{HNO}_3] + \beta_2^{\text{H}}[\text{HNO}_3]^2\}.$$

2. 四大主要平衡及相应平衡常数

水相硝酸解离平衡(常数 K_a), $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

DMHMP 萃取硝酸平衡(常数 β_i^{H}), $\text{DMHMP}_{(o)} + i\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{DMHMP} \cdot i\text{HNO}_{3(o)}$

Zr⁴⁺ 与 NO₃⁻ 的络合平衡(常数 β_i), $\text{Zr}^{4+} + i\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{NO}_3)_i^{4-i}$

DMHMP 萃取 Zr⁴⁺ 的平衡(常数 K_{ixy}), $\text{Zr}(\text{NO}_3)_i^{4-i} + (4-i)\text{NO}_3^- + x\text{DMHMP}_{(o)} + y\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_{3(o)}$

3. Zr在两相的分配比 D

由络合物化学理论, Zr⁴⁺ 为中心离子, NO₃⁻ 为配位体时, Fronaeus 函数 $\Phi = C_{\text{Zr}} / [\text{Zr}^{4+}] = 1 + \beta_1[\text{NO}_3^-] + \beta_2[\text{NO}_3^-]^2 + \beta_3[\text{NO}_3^-]^3 + \beta_4[\text{NO}_3^-]^4$, 于是分配比

$$D = \frac{C_{\text{Zr}(o)}}{C_{\text{Zr}}} = \frac{\sum_x \sum_y [\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_{3(o)}]}{\Phi[\text{Zr}^{4+}]}$$

$$= \frac{[\text{NO}_3^-]^4}{\Phi} \sum_x \sum_y \{K_{0xy} [\text{HNO}_3]^y (C_p)^x\}$$

4. 未解离硝酸分子浓度 [HNO₃]

在不外加 NO₃⁻ 的纯硝酸体系中, 采用 A. A. Krawetz^[9] 用拉曼光谱法研究硝酸溶液所得数据。本实验 α 值的测定属于这种情况。光谱研究指出, K_a 并非常数, $[\text{HNO}_3]$ 与表观浓度关系见表 1。

表 1 $[\text{HNO}_3]$ 与表观浓度关系

C_{HNO_3}, N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$[\text{HNO}_3], N$	0.0185	0.088	0.218	0.52	0.92	1.42	2.08	2.87	3.80	4.86	6.14

在含有外加 NO₃⁻ 的硝酸溶液中, 可以从硝酸对 DMHMP 的平均配位数 \bar{n}_p 来计算 $[\text{HNO}_3]$:

$$\bar{n}_p = \frac{C^0 - [\text{HNO}_3]_{(o)}}{C_p} = \frac{\beta_1^{\text{H}}[\text{HNO}_3] + 2\beta_2^{\text{H}}[\text{HNO}_3]^2}{1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{HNO}_3] + \beta_2^{\text{H}}[\text{HNO}_3]^2} \approx \frac{C^0}{C_p}$$

钱和生等^[9]用对应溶液法研究了DMHMP萃取硝酸的平衡,测得苯溶液中 $\beta_1^H=10.0$, $\beta_2^H=0.13(15^\circ\text{C})$,从而

$$[\text{HNO}_3]=\frac{(1-\bar{n}_p)\beta_1^H-\sqrt{(1-\bar{n}_p)(\beta_1^H)^2+4\beta_2^H\bar{n}_p(2-\bar{n}_p)}}{-2\beta_2^H(2-\bar{n}_p)}$$

$$=\frac{10(1-\bar{n}_p)-\sqrt{100(1-\bar{n}_p)+0.52\bar{n}_p(2-\bar{n}_p)}}{-0.26(2-\bar{n}_p)}$$

(只取二次方程负根,正根不适合,弃去)。

三、实验方法

1. 放射性同位素⁹⁵Zr的制备

把⁹⁵Zr-⁹⁵Nb混合指示剂从草酸体系仔细转变为硝酸体系,然后以硅胶吸附分离⁹⁵Zr-⁹⁵Nb^[10]。用100~150目微球型硅胶,经浓盐酸多次处理,洗至中性,烘干备用。装成 $\phi 8 \times 100\text{mm}$ 的柱,流速控制为每分钟0.2ml左右,被分离料液配制成4N HNO₃溶液上柱,淋洗液分别为4N HNO₃、浓HNO₃、10% H₂O₂溶液各20ml,分别收集穿透⁹⁵Nb、⁹⁵Zr、吸附的⁹⁵Nb,每次分离约需6小时,得到的⁹⁵Zr立即使用。分离后的⁹⁵Zr,经Ge(Li)探测器鉴定,含⁹⁵Nb量1%,符合实验要求。

2. 试剂与仪器

DMHMP为上海有机化学研究所实验工厂产品,经减压蒸馏纯化后使用,在1mmHg柱真空度下,收集135℃~140℃馏分,产品为浅黄色粘稠液体,折射率为 $n_D^{25}=1.4380$ 。NaNO₃、NaClO₄为C.P.级试剂;KHC₈H₄O₄为G.R.级试剂;C₆H₆、HNO₃、NaOH为A.R.级试剂。ZD-2型自动电位滴定仪;康氏振荡器;800型离心分离机;原子核研究所自制单道 γ 谱仪;空气恒温箱。移液管和萃取磨口平衡管均以三氯乙基硅烷处理内壁,尽量减少管壁之吸附。

3. 实验方法与条件

实验证明,⁹⁵Zr与⁹⁵Nb有可萃与不可萃部分之分。为此,我们定义:正向萃取分配比 D_F 为初始放射性指示剂在水相中测得的 D ,反向萃取分配比 D_S 为初始放射性指示剂在有机相中测得的 D 。我们认为,在分离研究中应采用 D_F (见文献[11]),在机理研究中为避免不可萃部分的影响应采用 D_S ,这是一个重要的原则。本实验中,都是先将⁹⁵Zr萃入一定浓度的DMHMP,仔细测定有机相体积变化,再将有机相分别与各种浓度的水相平衡,测定分配比 D_S ,这样不可萃部分便留在初始水溶液中而被弃去。实验测得,⁹⁵Zr的 D_F 与 D_S 无数量级差别,说明不可萃⁹⁵Zr不多,但对⁹⁵Nb, $D_F=0.05\sim 0.06$, $D_S=3\sim 9$,相差达100倍,说明不可萃⁹⁵Nb很多。国内一些文章研究萃取机理,有的体系不采用 D_S 是不正确的,国外文献上也测定过 D_S ,见文献[2]。

实验确定,平衡温度为 $25.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ 时10分钟已达到平衡,为谨慎起见,平衡时间一律

为半小时。两相平衡体积为 4ml/4ml, 为节约 DMHMP, 在测定 x 值时用 2ml/2ml。两相分别用两根移液管吸取, 在不加指示剂、恒定 $[\text{NO}_3^-]$ 或 C^a 的“冷试验”中测定相体积变化。

两相各取 1ml 测 γ 放射性, 实验证明自吸收影响极小, 可不予校正。放射性测量误差为 1%, 计数率为: 水相 $R^a > 3000$ 计数/10 分, 有机相 $R^o > 9000$ 计数/分。每个实验点均重复两次以上, 以确证其可靠性。两相酸度用标准碱液在自动电位仪中滴定, 基准试剂为邻苯二甲酸氢钾。

四、实验结果

1. DMHMP 浓度对分配比的影响—— x 值的测定

除 8.4N 酸度时 $\mu = 5.2$ 外, 维持水相离子强度 $\mu = 4$, 分别测定水相酸度为 8.4N、5.2N、4.2N、2.1N、1.0N、0.5N 时不同 DMHMP 浓度下 Zr 的分配比。在每一种固定的水相酸度下, $[\text{NO}_3^-]$ 、 K 、 $[\text{HNO}_3]$ 均为常数, 则

$$D = \sum_x k(C_P)^x$$

当 x 取单一值时, 以 $\lg D$ 对 $\lg(C_P)$ 作图, 应得一条直线, 其斜率为 x ; 若 x 取两个或两个以上值时, 则得一曲线。

实验结果见图 1、图 2。结论为: 在绝大部分情况下, $x = 2$, 仅当 $(C_P)_o$ 很低时, DMHMP 配位不足, 出现 $x = 1$ 或介于 1 和 2 之间的状态。

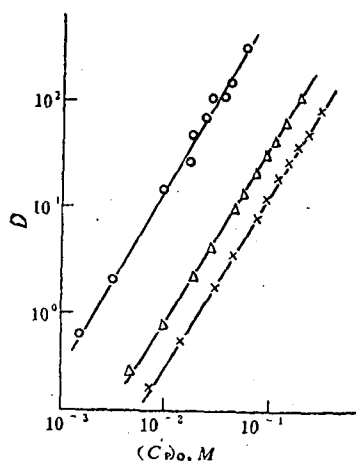


图1 分配比与DMHMP浓度的关系

○— $C^a = 8.4N$, $\mu = 5.15$, $k = 1.75$;
△— $C^a = 5.2N$, $\mu = 4.1$, $k = 1.70$;
×— $C^a = 4.2N$, $\mu = 3.5$, $k = 1.70$ 。

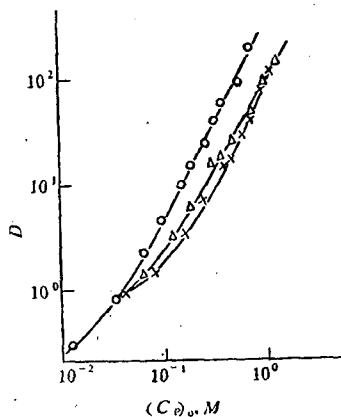


图2 分配比与DMHMP浓度的关系

○— $C^a = 2.1N$, $\mu = 4.0$, $(C_P)_o > 0.1$ 时 $k = 1.98$,
 $(C_P)_o < 0.05$ 时, k 下降明显; △— $C^a = 1.0N$,
 $\mu = 4.0$, $k = 1.64$; ×— $C^a = 0.5N$, $\mu = 4.0$,
 $(C_P)_o > 0.3$ 时, $k = 1.92$, $(C_P)_o < 0.15$ 时, $k = 1$ 。

2. 硝酸分子浓度对分配比的影响—— y 值的测定

维持 $[\text{NO}_3^-] = 4.0M$, 改变 $[\text{HNO}_3]$, 测定分配比, 所得数据列于表 2。此时:

$$D = \frac{[\text{NO}_3^-]^4 (C_P)_0^2}{\Phi} \sum_y K_{02y} [\text{HNO}_3]^y$$

以 $\lg \frac{D}{(C_P)_0^2}$ 对 $\lg [\text{HNO}_3]$ 作图, 得一曲线见图 3。分析曲线的形状, 便可决定 y 值的分布。

这条曲线有两条渐近线, 其斜率分别为 0 和 3。可以证明, 最终生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3$ 形式络合物时, 曲线的渐近线斜率为 y 。因此, 可以断定,

表2 硝酸分子浓度对分配比的影响

$[\text{NO}_3^-], M$	C^a, M	C^0, M	\bar{n}_F	$(C_F)_0, M$	$[\text{HNO}_3], M$	D	$D/(C_P)_0^2$
4.006	0.4017	0.4395	0.4428	0.5531	0.07924	94.4	309
3.994	0.4937	0.4811	0.4847	0.5115	0.09373	67.0	256
3.980	0.6195	0.5305	0.5345	0.4621	0.1143	47.3	221
4.026	0.7841	0.5876	0.5920	0.4050	0.1442	45.8	279
3.997	1.035	0.6476	0.6525	0.3450	0.1860	35.8	300
4.017	1.200	0.6776	0.6827	0.3150	0.2127	31.9	321
4.018	1.350	0.7067	0.7120	0.2859	0.2437	31.9	390
3.989	1.606	0.7415	0.7471	0.2511	0.2900	28.1	446
4.026	1.889	0.7521	0.7533	0.2463	0.2995	26.2	432
4.030	2.277	0.7884	0.7897	0.2100	0.3655	25.5	577
3.885	2.763	0.8197	0.8210	0.1787	0.4419	23.0	720
3.966	3.332	0.8368	0.8381	0.1616	0.4948	22.3	853
3.890	3.746	0.8650	0.8664	0.1334	0.6078	24.9	1397
3.831	4.134	0.8822	0.8836	0.1162	0.6983	26.6	1973
3.912	4.582	0.8933	0.8947	0.1051	0.7690	26.5	2397
3.901	4.698	0.8973	0.8987	0.1011	0.7973	28.6	2795

$C_P^* = 0.9677M$; $V_{有} = V_{水} = 4.00\text{ml}$; $\Delta V_{有} = -0.10\text{ml}$; $\Delta V_{水} = +0.04\text{ml}$; $t = (25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

随着 $[\text{HNO}_3]$ 的增大, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}$ 将逐渐结合 HNO_3 , 最终生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 3\text{HNO}_3$ 。为了证实 $\sum_y K_{02y} [\text{HNO}_3]^y$ 究竟有几项, 我们作出标准曲线 $\lg y = \lg(1+x+x^2+x^3)$ 、 $\lg y = \lg(1+x^2+x^3)$ 、 $\lg y = \lg(1+x+x^3)$ 、 $\lg y = \lg(1+x^3)$, 见图 4, 并将实验曲线与标准曲线比较, 发现与 $\lg y = \lg(1+x^2+x^3)$ 符合甚好。这说明生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 2\text{HNO}_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 3\text{HNO}_3$ 三种萃合物, 中间 $y=1$ 只是过渡状态而已。由此定出,

$$D = \frac{[\text{NO}_3^-]^4 (C_P)_0^2}{\Phi} \{ K_{020} + K_{022} [\text{HNO}_3]^2 + K_{023} [\text{HNO}_3]^3 \}$$

为确定 K_{022} 与 K_{023} , 我们将标准曲线 $\lg y = \lg(1+x^2+x^3)$ 作一平行移动, 得到标准曲线 $\lg y = \lg(1+5.7333x^2+13.728x^3)$, 见图 5, 该曲线在相同的横坐标下与实验曲线符合甚好, 由此可得 K_{020} 、 K_{022} 、 K_{023} 之间的相互关系:

$$K_{022} = 5.7333K_{020}, \quad K_{023} = 13.728K_{020}$$

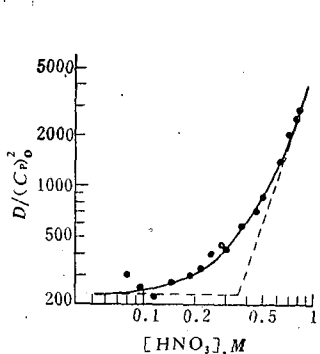


图3 硝酸分子浓度对分配比的影响

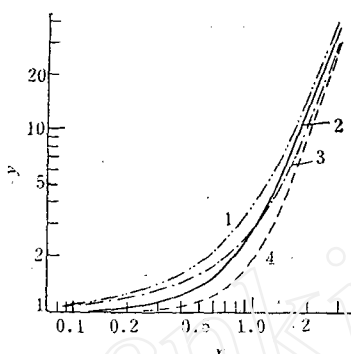


图4 四条标准曲线

- 1— $\lg y = \lg(1+x+x^2+x^3)$;
- 2— $\lg y = \lg(1+x^2+x^3)$;
- 3— $\lg y = \lg(1+x+x^3)$;
- 4— $\lg y = \lg(1+x^3)$ 。

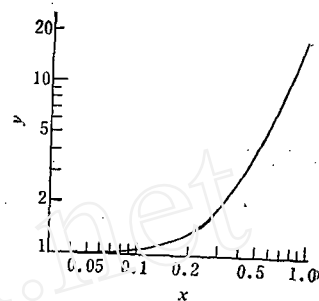


图5 平行移动后的标准曲线

曲线方程为： $\lg y = \lg(1 + 5.7333x^2 + 13.728x^3)$ 。

3. 硝酸根浓度对分配比的影响——K及各级β_i的测定

以NaClO₄维持水相离子强度μ=4.0, 以0.5094N硝酸溶液维持水相酸度C^a=0.52N, 测量不同[NO₃⁻]时的分配比, 所得数据列于表3。此时:

$$\frac{\Phi}{K_{020}} = \frac{[\text{NO}_3^-]^4 (C_P)^2}{D} \left\{ 1 + 5.7333[\text{HNO}_3]^2 + 13.728[\text{HNO}_3]^3 \right\}$$

$$= \frac{1}{K_{020}} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NO}_3^-]^i \right\}$$

Фомин^[6]在用TBP萃取法测定Th(NO₃)₄⁺离子的稳定常数时, 采用图解微分与图解积分法以及函数值外推法, 误差很大。后来徐光宪提出了对数函数值外推法, 线性有了很大改善。但作图法对高价离子逐级求β_i时, 误差越来越大, 难以得到准确结果。我们采用作图外推与优选计算相结合的方法, 逐个找到β_i的最佳点, 外推过程见图6、图7、图8。这样处理实验数据, 结果较为准确可靠。

表3 Zr(NO₃)₄⁺络合物稳定常数测定数据表

C _{NaNO₃} , M	C _{NaClO₄} , M	μ	[NO ₃ ⁻], M	[HNO ₃], M	C ^o , M	C ^a , M	(C _P) _o , M	D	D _{计算}
0	3.4568	3.94	0.4863	0.03638	0.2667	0.5227	0.7320	9.04	9.70
0.1037	3.3580	3.95	0.5884	0.03802	0.2754	0.5227	0.7233	17.0	15.0
0.1926	3.2593	3.93	0.6746	0.03981	0.2846	0.5218	0.7141	17.4	19.5
0.2693	3.1605	3.93	0.7711	0.04211	0.2962	0.5169	0.7025	23.5	24.2
0.4889	2.9630	3.92	0.9614	0.04438	0.3073	0.5169	0.6914	29.1	32.7
0.5926	2.8642	3.93	1.067	0.04581	0.3141	0.5198	0.6846	35.3	36.4
0.7852	2.6667	3.91	1.246	0.04853	0.3267	0.5092	0.6720	46.3	41.2
0.9185	2.5679	3.94	1.376	0.05168	0.3407	0.5092	0.6580	43.4	43.1
0.9926	2.4691	3.92	1.453	0.05147	0.3398	0.5121	0.6589	44.8	45.1
1.4815	1.9753	3.91	1.934	0.05942	0.3727	0.5121	0.6260	54.4	48.5
1.9704	1.4815	3.90	2.418	0.06580	0.3969	0.5131	0.6018	55.9	49.4
2.4741	0.9877	3.90	2.915	0.07042	0.4133	0.5111	0.5854	46.7	49.8
2.9630	0.4938	3.90	3.407	0.07681	0.4346	0.5208	0.5641	44.4	48.3

C_P^{*}=0.9988M; V_有=V_水=4.00ml; ΔV_有=-0.10ml; ΔV_水=+0.05ml; t=(25±0.5)°C。

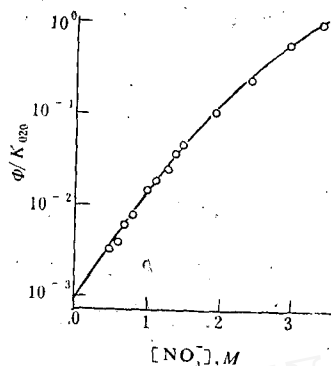


图6 DMHMP-Zr(NO₃)₄萃取体系的 Φ/K_{020} 与 $[NO_3^-]$ 关系曲线

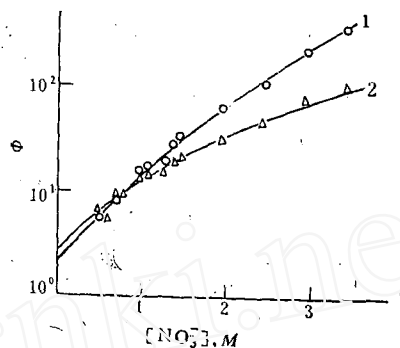


图7 DMHMP-Zr(NO₃)₄萃取体系的 Φ 与 $[NO_3^-]$ 关系曲线
1— Φ_1 与 $[NO_3^-]$ 关系曲线;
2— Φ_2 与 $[NO_3^-]$ 关系曲线。
校后注:纵座标 Φ 应为 Φ_1, Φ_2 。

我们的方法如下。先将 $\lg \Phi/K_{020}$ 值对 $[NO_3^-]$ 作图并外推,由图可见九点线性较好,用线性拟合法求出 $K_{020}=1.09 \times 10^3$,即 $1/K_{020}=0.000919$ 。再将 $\lg(\Phi-1)/[NO_3^-]$ 对 $[NO_3^-]$ 作图并外推,也用九点线性拟合法求得 $\beta_1=2.13$ 。以后因外推误差增大,采用优选计算法。计算原理为,共有五个正的常数 $K_{020}, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$,固定其中三个 β ,变动另一个 β ,按公式计算出不同配位体浓度 $x=[NO_3^-]$ 时的萃取平衡常数 K_{020} 值,对每一组 β 值选出 K_{020} 的最大值 $\max K_{020}$ 与最小值 $\min K_{020}$,令 $\Delta=\max K_{020}-\min K_{020}$,随着某一 β 值的变动,将有一最小的 Δ 值与之对应。换言之,随着某一 β 值的变动, Δ 值呈现出一个“马鞍形”。选取最小 Δ 值所对应的变动 β 值为该 β 的最佳值。逐个地变动不同的 β 值,可以得到各个 β 的最佳值。我们进行了多轮的计算,开始所用的固定 β 值是从作图外推得到的,后来逐步用最佳值代替外推值。计算过程中,各级 β_i 值可精确到六位有效数字,但我们的结论只取三位有效数字,这是因为实验精度只能达到此程度。对每一个 K_{020} 值,计算公式为:

$$K_{020} = (1 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4) / \frac{\Phi}{K_{020}}$$

得到的最佳值如下:

$$K_{020} = 1.09 \times 10^3, K_{022} = 6.25 \times 10^3, K_{023} = 1.50 \times 10^4$$

$$\beta_1 = 2.13, \beta_2 = 2.62, \beta_3 = 3.39, \beta_4 = 6.18.$$

五、结 论

甲基磷酸二(1-甲庚酯)在硝酸溶液中萃取锆生成三种形式萃合物: $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP \cdot 2HNO_3$ 和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 2DMHMP \cdot 3HNO_3$ 。测得萃取反应平衡常数:

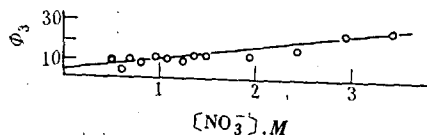


图8 DMHMP-Zr(NO₃)₄萃取体系的 Φ 与 $[NO_3^-]$ 关系

$$K_{020} = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}]_{(0)}}{[\text{Zr}^{4+}][\text{NO}_3^-]^4(\text{C}_P)_0^2} = 1.09 \times 10^3,$$

$$K_{022} = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 2\text{HNO}_3]_{(0)}}{[\text{Zr}^{4+}][\text{NO}_3^-]^4(\text{C}_P)_0^2[\text{HNO}_3]^2} = 6.25 \times 10^3,$$

$$K_{023} = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 3\text{HNO}_3]_{(0)}}{[\text{Zr}^{4+}][\text{NO}_3^-]^4(\text{C}_P)_0^2[\text{HNO}_3]^3} = 1.50 \times 10^4.$$

求得 Zr^{4+} 与 $[\text{NO}_3^-]$ 络合离子的逐级积累稳定常数 $\beta_1 = 2.13$, $\beta_2 = 2.62$, $\beta_3 = 3.39$, $\beta_4 = 6.18$ 。本文提出的优选计算结合对数函数外推处理实验数据的方法, 同样适用于其他类似的萃取体系, 尤其对高价离子显示出优越性。

衷心感谢中国科学技术大学杨承宗教授、中国科学院上海原子核研究所成源棣副研究员两位导师的指导。

参 考 文 献

- [1] A. C. Соловкин, *ЖНХ*, 2, 611 (1957).
- [2] K. Alcock et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 100 (1957).
- [3] Г. Ф. Егоров и др., *ЖНХ*, 5, 1044 (1960).
- [4] E. Hesford et al., *Trans. Far. Soc.*, 54, 573 (1958).
- [5] T. V. Healy et al., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 75, 730 (1956).
- [6] В. В. Фомян и др., *ЖНХ*, 8, 1703 (1956).
- [7] 高宏成等, 化学学报, 95 (1981 增刊).
- [8] A. A. Krawetz, Thesis, University of Chicago, 1955. Cf. W. J. Hamer, *The Structure of Electrolytic Solution*, p. 41, 1959.
- [9] 钱和生等, 核化学与放射化学, 4 (2), 115 (1982).
- [10] 林灿生等, 科技, 4, 383 (1977).
- [11] 刘本耀, 李燕飞, DMHMP 萃取分离无载体 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb , 待发表。

THE MECHANISM OF EXTRACTION OF Zr(NO₃)₄ WITH DMHMP

LIU BENYAO QIAN HESHENG LI YANFEI

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

Zirconium nitrate can be extracted by Di (i-) methylheptyl methyl phosphonate (DMHMP), a neutral organophosphorus extractant, in nitric acid solutions. Three kinds of extraction complexes are found in the organic phase: Zr(NO₃)₄·2DMHMP, Zr(NO₃)₄·2DMHMP·2HNO₃ and Zr(NO₃)₄·2DMHMP·3HNO₃. Using the log-function extrapolation combined with the optimum computing method, the equilibrium constants of the extracting reactions are determined: $K_{020} = 1.09 \times 10^3$, $K_{022} = 6.25 \times 10^3$, $K_{023} = 1.50 \times 10^4$. Stability constants of the complex ions Zr(NO₃)_iⁱ⁻ are evaluated successively: $\beta_1 = 2.13$, $\beta_2 = 2.62$, $\beta_3 = 3.39$, $\beta_4 = 6.18$.

Key words Extraction, Zirconium nitrate, DMHMP, Equilibrium constants of the extracting reactions, Stability constants of the complex ions.