

协同萃取体系的研究

I. DMHMP和HEHEHP协同萃取钍的机理

钱和生 包伯荣 夏源贤

(中国科学院上海原子核研究所)

本文研究了甲基膦酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)和2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEHEHP)在硝酸介质中对钍的协同萃取。用斜率法测得协萃络合物的组成为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{DMHMP}$ 。在 20°C 时维持离子强度 $\mu=0.5$, 协萃反应平衡常数 $\log \beta_{12}=7.65$ 。并求得了该反应的热力学函数 ΔH , ΔZ 和 ΔS 分别为 $-7.14\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-10.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $10.6\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。依据锥角堆积模型讨论了协萃反应的机理。

关键词 DMHMP, HEHEHP, 协同萃取, 钍, 平衡常数。

一、引言

中性磷类萃取剂甲基膦酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)曾用于Zr-Nb, U-Th-Pa的分离^[1-2]。该萃取剂分子中甲基直接与磷原子相连, 甲基的推电子效应使P=O键上的电子云密度增大, 因而具有较高的络合能力, 然而在低酸度时萃取硝酸钍的分配比甚低。酸性萃取剂2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEHEHP)可在硝酸、盐酸和高氯酸介质中萃取钍^[3]。文献上曾报道用螯合萃取剂HTTA和各种中性磷类萃取剂协同萃取钍, 包括硝酸介质HTTA-TBP^[4]、高氯酸介质HTTA-TBP^[5]、HTTA-TOPO、TPPO、DBBP、TBTP(硫代磷酸三丁酯)协萃体系^[6]。迄今尚未报道过酸性萃取剂HEHEHP与中性磷类萃取剂DMHMP协同萃取钍。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

DMHMP, 上海有机化学研究所实验工厂产品, 减压蒸馏纯化, 折光率: 1.4380, 红外吸收光谱 $\nu_{\text{P=O}}$: 1250cm^{-1} 。HEHEHP, 上海试剂四厂产品, 用铜盐结晶法纯化, 得无色液体。硝酸钍, 上海跃龙化工厂产品, 配制成的水溶液用EDTA-2Na盐络合滴定法标定, 稀释成钍浓度为 $8.88 \times 10^{-4}\text{M}$, 硝酸浓度为 0.50M 的溶液。偶氮氯膦-mA, 华东师范大学产品。其余试剂均为分析纯。

SHZ-82型水浴恒温振荡器, 江苏省太仓县医疗器械厂产品。UV-240型自动记录分光光度计(日本岛津)。

1985年4月10日收到。

2. 实验步骤和分析方法

(1) **萃取研究方法** 用移液管准确移取两相置于萃尿管中, 相比为1:1, 于 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水浴中恒温平衡10min, 静置分层。离心后取样分析水相(或有机相)钍浓度, 另一相钍浓度系由原始水相钍浓度减去萃取后水相(或有机相)钍浓度求得。

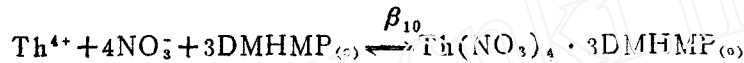
(2) **水相分析** 准确取样于10ml容量瓶中, 依次添加1N HNO_3 1ml, 0.02% 偶氮氯膦-mA 1.5ml, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。10min后用1cm比色皿, 在675nm处测定钍含量。

(3) **有机相分析** 准确取样于10ml容量瓶中, 依次添加10N HNO_3 0.5ml, 0.02% 偶氮氯膦-mA 1.5ml, 用乙二醇丁醚稀释至刻度, 摇匀。10min后用1cm比色皿, 于670nm处测定钍含量。

三、实验结果和讨论

1. DMHMP 单独萃取Th(IV)

文献[7]已报道过DMHMP萃取硝酸钍的机理, 萃取反应为



该反应的分配比 D_1 和平衡常数 β_{10} 分别为

$$D_1 = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{DMHMP}]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}]}$$

$$\beta_{10} = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{DMHMP}]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}][\text{NO}_3^-]^4[\text{DMHMP}]_{(o)}^3} = \frac{D_1 Y}{[\text{NO}_3^-]^4 [\text{DMHMP}]_{(o)}^3}$$

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, 1.3^[7]。低酸度下用低浓萃取剂时, 硝酸的分配比约为0.01^[8], 计算时可忽略硝酸浓度的变化。当 $[\text{NO}_3^-] = 0.50\text{M}$ 时, $Y = 6.48$ 。

表1 DMHMP- C_6H_6 在硝酸介质中萃取钍的 D_1 及 $\lg\beta_{10}$ 值

水相: $[\text{Th}^{4+}] = 8.88 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HNO}_3] = 0.50\text{M}$; 有机相: DMHMP- C_6H_6 溶液。

$C_{\text{DMHMP}(o)} \times 10^2, \text{M}$	$[\text{DMHMP}]_{(o)}^\circ \times 10^2, \text{M}$	D_1	$\lg\beta_{10}$
5.00	4.99	0.0288	4.38
4.00	4.00	0.0162	4.42
3.00	3.00	0.00844	4.52
2.00	2.00	0.00276	4.55
平均值			4.47

$$[\text{DMHMP}]_{(o)}^\circ = C_{\text{DMHMP}(o)} - 3 \times \frac{D_1}{D_1 + 1} \times C_{\text{Th}}^\circ \times \frac{V_{(a)}}{V_{(o)}}$$

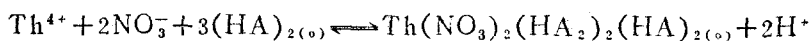
测定了萃取剂浓度为0.02—0.50M DMHMP-C₆H₆溶液时钍的分配比 (D_1)，实验结果列于表1。以 $\lg D_1$ 对 $\lg[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 作图(图1)，得到一条斜率为2.9的直线，该条件下斜率值与0.1M DMHMP-C₆H₆/HNO₃-HClO₄ ($\mu=2.0$) 体系一致^[7]。萃取反应的平衡常数 $\lg \beta_{10}=4.47$ 。

2. HEHEHP单独萃取Th(IV)

酸性磷酸酯HEHEHP在有机相中以二聚形态存在^[9]。Peppard等^[3]认为在硝酸介质中用HEHEHP萃取钍按下述机理：



或



作者设想HEHEHP萃取钍的反应为

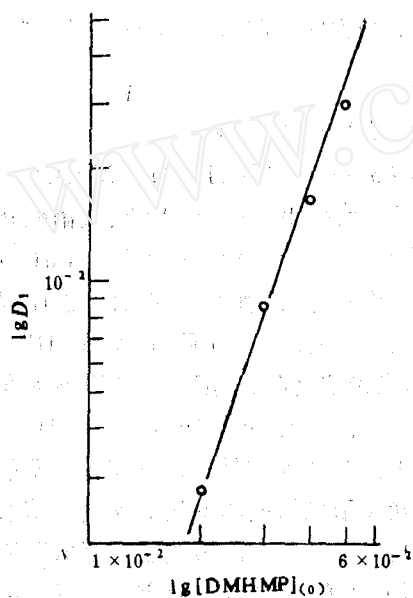
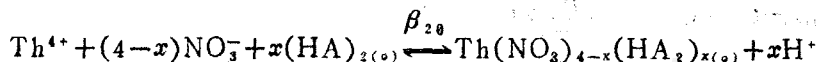


图1 DMHMP-C₆H₆萃取钍时 $\lg D_1$ - $\lg[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 图

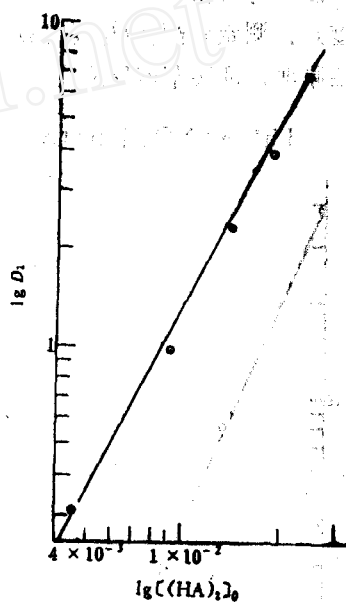


图2 HEHEHP-C₆H₆萃取钍时 $\lg D_2$ - $\lg[(\text{HA})_2]_{(o)}$ 图

萃取反应的分配比 D_2 和平衡常数 β_{20} 分别为

$$D_2 = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{HA}_2)_x]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}]}$$

$$\beta_{20} = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{HA}_2)_x]_{(o)}[\text{H}^+]^x}{[\text{Th}^{4+}][\text{NO}_3^-]^{4-x}[(\text{HA})_2]_{(o)}^x} = \frac{D_2 Y [\text{H}^+]^x}{[\text{NO}_3^-]^{4-x}[(\text{HA})_2]_{(o)}^x}$$

固定水相组成，改变萃取剂浓度(0.005—0.025M)，测得分配比 D_2 (表2)。以 $\lg D_2$ 对 $\lg[(\text{HA})_2]_{(o)}$ 作图(图2)，得直线斜率为2.0；证实萃合物中含有两个萃取剂的阴离子

$\text{Th}(\text{NO}_3)_2(\text{HA}_2)_2$ 萃取反应的平衡常数 $\lg \beta_{20} = 4.90$,

表2 HEHEHP- C_6H_5 在硝酸介质中萃取钍的 D_2 及 $\lg \beta_{20}$ 值

$C_{(\text{HA})_2(\text{O})} \times 10^2, \text{M}$	$[(\text{HA})_2]_{(\text{O})}^{\circ} \times 10^2, \text{M}$	D_2	$\lg \beta_{20}$
2.50	2.35	6.87	4.91
2.00	1.86	3.90	4.86
1.50	1.38	2.32	4.90
1.00	0.913	0.955	4.87
0.500	0.458	0.313	4.99
平 均 值			4.90

$$[(\text{HA})_2]_{(\text{O})}^{\circ} = C_{\text{CHA}_2(\text{O})} - 2 \times \frac{D_2}{D_2 + 1} \times C_{\text{Th}}^{\circ} \times \frac{V_{(\text{O})}}{V_{(\text{A})}}$$

同理, 固定有机相中HEHEHP浓度 (0.01M), 改变水相中氢离子浓度 (用 NaNO_3 恒定离子强度), 测定分配比 D_2 (表4)。以 $\lg D_2$ 对 $\lg [\text{H}^+]$ 作图 (图3), 得直线斜率为 2.2。依据电中性原理, 证实萃取反应为

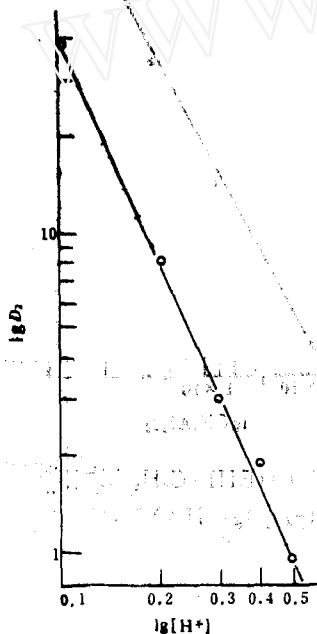
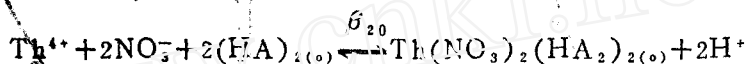


图3 HEHEHP- C_6H_5 萃取钍时
 $\lg D_2 - \lg [\text{H}^+]$ 图

3、DMHMP-HEHEHP- C_6H_5 体系在硝酸介质中协同萃取Th(IV)

在实验中, 恒定水相组成及HEHEHP浓度, 改变DMHMP浓度 (0.01—0.05M), 得到一系列 $D_{\text{总}}$ 值。同理, 固定水相组成及DMHMP浓度, 改变HEHEHP浓度 (0.005—

Peppard用HEHEHP- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 萃取Th(IV)时, 采用示踪剂 ^{230}Th , 从硝酸介质中萃取Th(IV), 萃合物中钍可能为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 两种形式, 两种组份比例受酸度变化的影响。另一方面, HEHEHP为0.01—0.1当量浓度时, 分配比与萃取剂浓度的三次方成正比。值得一提的是, 当HEHEHP从盐酸介质中萃取钍时, 分配比与萃取剂的关系随萃取剂浓度的变化而改变, 萃取剂浓度较高时, 其为三次方关系, 萃取剂浓度降低, 则成平方关系。本文研究条件属于萃取剂HEHEHP浓度较低范围(0.005—0.025M), 且萃取剂浓度与钍浓度比值可能较文献[3]上的值低。实验数据表明, 分配比与萃取剂成二次方关系, 因此, 萃合物组成为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2(\text{HA}_2)_2$ 。

0.025M)。得到一系列 $D_{总}$ 值, 实验结果列于表3。

表3 DMHMP-HEHEHP- C_6H_6 体系协同萃取钍的 D 及 $\lg\beta_{12}$ 值

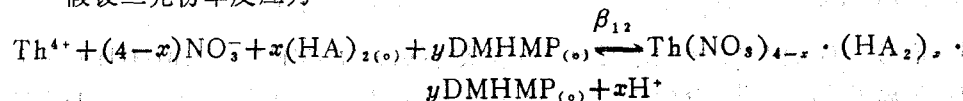
水相: $[Th^{4+}] = 3.88 \times 10^{-4} M$, $[HNO_3] = 0.50 M$; 有机相: DMHMP-HEHEHP- C_6H_6 。

$C_{(HA)_2(O)}$ $\times 10^2$, M	$C_{DMHMP(O)}$ $\times 10^2$, M	$[(HA)_2]_{(O)}$ $\times 10^2$, M	$[DMHMP]_{(O)}$ $\times 10^2$, M	$D_{总}$	D_1	D_2	D_{12}	$\lg\beta_{12}$
2.50	4.00	2.32	3.92	157.7	0.0162	6.87	150.9	7.66
1.50	4.00	1.33	3.92	46.9	0.0162	2.32	44.5	7.62
1.00	4.00	0.831	3.92	22.0	0.0162	0.955	21.1	7.70
0.50	4.00	0.348	3.93	6.10	0.0162	0.313	5.77	7.90
2.50	3.00	2.32	2.92	124.4	0.00844	6.87	117.2	7.68
2.00	3.00	1.83	2.92	67.3	0.00844	3.90	63.4	7.62
1.50	3.00	1.33	2.92	40.0	0.00844	2.32	37.7	7.68
1.00	3.00	0.831	2.92	19.7	0.00844	0.955	18.7	7.78
0.50	3.00	0.356	2.93	4.27	0.00844	0.313	3.95	7.84
2.50	2.00	2.33	1.92	64.2	0.00276	6.87	57.3	7.55
2.00	2.00	1.83	1.92	40.3	0.00276	3.90	36.7	7.57
1.50	2.00	1.33	1.92	21.2	0.00276	2.32	18.8	7.56
1.00	2.00	0.840	1.93	9.03	0.00276	0.955	8.08	7.59
0.50	2.00	0.374	1.94	2.47	0.00276	0.313	2.16	7.71
2.50	1.00	2.33	0.930	37.0	0.00040	6.87	30.2	7.59
2.00	1.00	1.83	0.930	21.9	0.00040	3.90	18.0	7.57
1.50	1.00	1.34	0.935	11.2	0.00040	2.32	8.92	7.54
1.00	1.00	0.852	0.941	4.92	0.00040	0.955	3.96	7.58
0.50	1.00	0.397	0.961	1.37	0.00040	0.313	1.05	7.65
平 均 值								7.65

$$[(HA)_2]_{(O)} = C_{(HA)_2(O)} - 2 \times \frac{D_{12} + D_2}{D_{总} + 1} \times C_{Th^{4+}} \times \frac{V_{(O)}}{V_{(A)}}$$

$$[DMHMP]_{(O)} = C_{DMHMP(O)} - \frac{D_{12}}{D_{总} + 1} \times C_{Th^{4+}} \times \frac{V_{(O)}}{V_{(A)}}$$

假设二元协萃反应为



协萃反应的分配比 D_{12} 与平衡常数 β_{12} 分别为

$$D_{12} = D_{总} - D_1 - D_2$$

$$D_{总} = \frac{[Th(NO_3)_{4-x} \cdot (HA_2)_x \cdot yDMHMP]_{(O)}}{[Th^{4+}]}$$

$$\beta_{12} = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_{4-x} \cdot (\text{HA}_2)_y \cdot y \text{DMHMP}]_{(o)} [\text{H}^+]}{[\text{Th}^{4+}] [\text{NO}_3^-]^{4-x} [(\text{HA}_2)_2]_{(o)}^y [\text{DMHMP}]_{(o)}^y}$$

$$= \frac{D_{12} Y [\text{H}^+]}{[\text{NO}_3^-]^{4-x} [(\text{HA}_2)_2]_{(o)}^y [\text{DMHMP}]_{(o)}^y}$$

以 $\lg D_{12}$ 对 $\lg [\text{DMHMP}]_{(o)}$, $\lg [(\text{HA}_2)_2]_{(o)}$ 作图, 分别得图4和图5, 图中直线的斜率分别为 $x \approx 2$, $y \approx 1$, 协萃络合物的组成为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{DMHMP}$ 。协萃反应则为

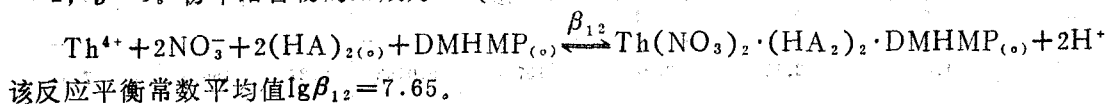


图4 DMHMP-HEHEHP- C_6H_6 在硝酸介质中协萃钍时 $\lg D_{12}$ - $\lg [\text{DMHMP}]_{(o)}$ 图
直线1—5分别表示 $[(\text{HA}_2)_2]_{(o)}$ 为 0.0250, 0.0200, 0.0150, 0.0100 和 0.0050M, 其斜率分别为 1.0, 1.0, 1.1, 1.1 和 1.1。

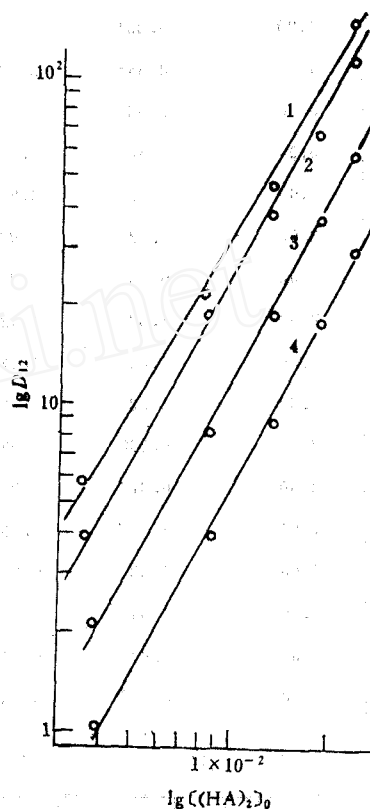


图5 DMHMP-HEHEHP- C_6H_6 在硝酸介质中协萃钍时 $\lg D_{12}$ - $\lg [(\text{HA}_2)_2]_{(o)}$ 图
直线1—4分别表示 $[\text{DMHMP}]_{(o)}$ 为 0.0400, 0.0300, 0.0200 和 0.0100M, 其斜率均为 1.9。

协同萃取时, 亦可固定有机相中两种萃取剂浓度 (0.01M DMHMP, 0.01M HEHEHP), 改变水相中氢离子浓度, 测定分配比 $D_{\text{总}}$, 再计算出 D_{12} 值 (表4)。以 $\lg D_{12}$ 对 $\lg [\text{H}^+]$ 作图 (图6), 得到直线斜率为 2.2。无论改变有机相中萃取剂浓度还是水相中氢离子浓度, 均证实协萃络合物组成为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{DMHMP}$ 。

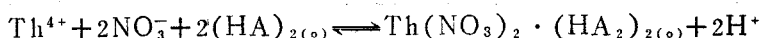
Blake^[10]认为酸性磷类萃取剂 D_2EHPA 和中性磷类萃取剂 B 协同萃取 $\text{U}(\text{VI})$ 时, 萃合物 $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot (\text{HA})_2$ 与萃取剂通过氢键结合, 而 Kennedy^[11] 则认为取代作用。作者认为, 酸性

表4 水相酸度对HEHEHP与HEHEHP-DMHMP萃取钍的影响

水相: $[\text{Th}^{4+}] = 0.603 \times 10^{-3} \text{ M}$;有机相: $0.01 \text{ M HEHEHP} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (单独萃取), $0.01 \text{ M DMHMP} - 0.01 \text{ M HEHEHP} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (协同萃取)。

$[\text{HNO}_3]_a, \text{ M}$	D_2	$D_{\text{总}}$	D_{12}
0.506	0.955	4.92	3.96
0.407	1.39	8.04	6.65
0.303	3.04	16.4	13.4
0.208	7.99	35.3	27.3
0.104	38.0	186	148

磷类萃取剂HEHEHP与中性磷类萃取剂DMHMP萃取 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 时, $\text{Th}(\text{NO}_3)_2(\text{HA}_2)_2$ 与DMHMP发生加合作用,通过氢键结合。其萃取机理为



或

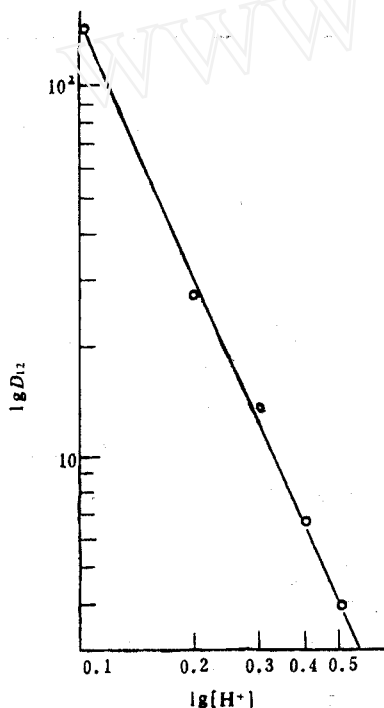


图6 DMHMP-HEHEHP- C_6H_6 协同萃取钍时 $\lg D_{12} - \lg [\text{H}^+]$ 图

剂DMHMP,就产生了协同效应,萃合物中的水分子为DMHMP所取代,萃合物的配位体为9, SAS 值区于稳定区域内。

Bagnall^[12]研究钢系元素与硫氰酸盐络合物时以堆积饱和原理解释其结构式。李醒夫^[13]依据“配位体立体角系数和稳定规律”成功地解释了萃合物的结构。钢系元素的f电子配位场作用很弱,配位体之间堆积相斥作用重要性增强,两种效应达成了平衡态,就使得配位数达到饱和。中心离子(如本文的 Th^{4+})周围的立体角系数和(SAS)描述金属离子周围配位体的堆积程度, SAS 值呈现一稳定区间。四价钍萃合物的 SAS 值为 0.81 ± 0.10 。对于萃合物组成为 $\text{MA}_x\text{B}_m\text{C}_p$ 的 SAS 值计算式为

$$SAS = nSAF_A + mSAF_B + pSAF_C + \dots + \Delta i$$

Δi 为空间堆积计算中离子半径校正(相对于 U^{4+})。 Th^{4+} 的离子半径为 1.02 \AA ,其 Δi 为 -0.032 。配位体 $\text{O}=\text{P} \leftarrow$ 的 SAF 值为 0.10 ,以双齿成键方式的配位原子 NO_3^- 的 SAF 值为 0.155 。由此计算出 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{DMHMP}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{DMHMP}$ 的 SAS 值分别为 0.89 , 0.68 和 0.78 。 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2$ 的 SAS 值低于稳定区域,属于空间堆积不足,因此该萃合物中可能含一水分子即为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

HEHEHP- C_6H_6 溶液萃取钍时,加入一中性萃取

4. HEHEHP萃取和DMHMP-HEHEHP协同萃取 的热力学函数 ΔH , ΔZ 和 ΔS 的测定

分别测定温度为8, 20, 30和40°C时用0.03MHEHEHP-C₆H₆溶液萃取钍的分配比, 其 $\lg\beta_{20}$ 列于表5。以 $\lg\beta_{20}$ 对 $1/T$ 作图(图7), 由图求得斜率为 0.73×10^3 。HEHEHP单独萃取Th(IV)时的热力学函数为

$$\frac{\Delta \lg\beta_{20}}{\Delta(1/T)} = -\frac{\Delta H}{2.303R} = 0.73 \times 10^3$$

$$\Delta H = -3.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta Z = -RT \ln\beta_{20} = -6.57 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta Z}{T} = 10.8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

表5 HEHEHP萃取常数 β_{20} 与温度的关系

T, K	$\frac{1}{T} \times 10^3, \text{K}^{-1}$	D_2	$\lg\beta_{20}$
281	3.56	2.74	4.97
293	3.41	2.32	4.90
303	3.30	1.79	4.78
313	3.19	1.52	4.71

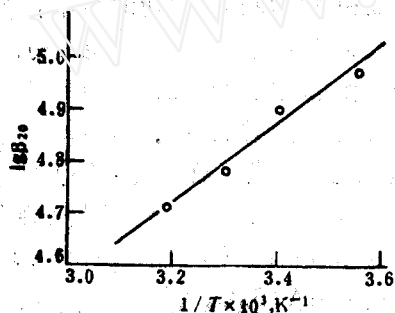


图7 $\lg\beta_{20} \sim 1/T$ 图

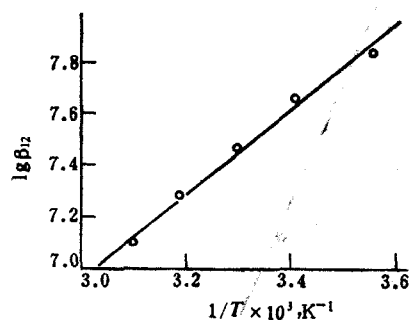


图8 $\lg\beta_{12} \sim 1/T$ 图

同理, 测定8—50°C时DMHMP-HEHEHP-C₆H₆溶液萃取钍的分配比, 结果列于表6。以 $\lg\beta_{12}$ 对 $1/T$ 作图(图8), 求得斜率。热力学函数经计算分别为 $\Delta H = -7.14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta Z = -10.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S = 10.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

表6 DMHMP-HEHEHP萃取常数 β_{12} 与温度的关系

T, K	$\frac{1}{T} \times 10^3, \text{K}^{-1}$	$D_{\text{总}}$	D_{12}	$\lg\beta_{12}$
281	3.56	56.6	53.8	7.83
293	3.41	33.1	30.8	7.65
303	3.30	25.3	23.5	7.47
313	3.19	16.9	15.4	7.29
323	3.10	11.3	10.0	7.10

参 考 文 献

- [1] 刘本耀等, 科技, 5, 626 (1983)。
 [2] 陈洛娜等, 核化学与放射化学, 6, 240 (1984)。
 [3] Peppard, D. F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 979 (1962)。
 [4] Genov, L. et al., *Monotsh. Chem.*, 100, 594 (1969)。
 [5] Patil, S. K. et al., *J. Radioanal. Chem.*, 54, 159 (1979)。
 [6] Patil, S. K. et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 44, 239 (1980)。
 [7] 夏源贤等, 核化学与放射化学, 7, 147 (1985)。
 [8] 钱和生等, 核化学与放射化学, 4, 115 (1982)。
 [9] Peppard, D. F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231 (1958)。
 [10] Blake, C. A. et al., *PUAE*, 28, 289 (1958)。
 [11] Kennedy, J., AERE C/M-369, Harwell, 1958。
 [12] Bagnall, K.W. et al., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1365 (1982)。
 [13] 李醒夫等, 堆积饱和原理——铜系元素萃取化学规律研究, 放射化学分离学术讨论会论文集, 承德, 1984年9月。

INVESTIGATION OF SYNERGISTIC EXTRACTION

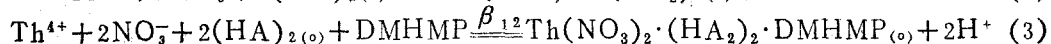
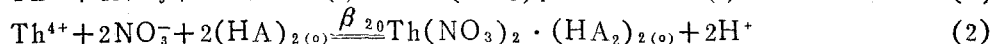
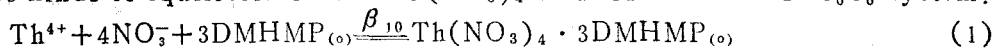
I. SYNERGISTIC EXTRACTION OF THORIUM BY DMHMP AND HEHEHP

QIAN HESHENG BAO BORONG XIA YUANXIAN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper single and synergistic extraction by di-(1-methyl heptyl) methyl phosphonate(DMHMP) and 2-ethyl hexyl hydrogen 2-ethyl hexyl phosphonic acid (HEHEHP) for thorium has been investigated respectively. There are three kinds of equilibria in the $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -DMHMP-HEHEHP- C_6C_6 system:



The equilibrium constants are determined by the usual slope method and found to be $\lg \beta_{10} = 4.47$, $\lg \beta_{20} = 4.90$, $\lg \beta_{12} = 7.65$ (20°C).

By determining the effects of temperature on the distribution ratio, ΔH , ΔZ and ΔS of reaction (2) and (3) are evaluated as follows:

$$\Delta H = -3.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta Z = -6.57 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S = -11.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ for the second reaction.}$$

$$\Delta H = -7.14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta Z = -10.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S = -10.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ for the third reaction.}$$

In term of cone packing model a possible structure of the synergic extracting complex is proposed.

Key words DMHMP, HEHEHP, Synergistic extraction, Th, Equilibrium constants,