

PMBP 的铀、钍、钆络合物与 TOPO 协萃体系的热化学

王文清 刘清亮

(北京大学技术物理系) (中国科学技术大学化学系)

M. S. Caceci G. R. Choppin

(美国佛罗里达州立大学化学系)

本文用量热滴定法直接测定 25℃ 时 PMBP 的铀、钍、钆络合物与滴定剂 TOPO 产生协萃反应过程中吸收或释放的热量。实验发现 TOPO 与铀、钍只生成一级协萃络合物: $UO_2(PMBP)_2 \cdot TOPO$ 和 $Th(PMBP)_4 \cdot TOPO$; 而与钆则生成二级协萃络合物: $Gd(PMBP)_3 \cdot TOPO$ 和 $Gd(PMBP)_3 \cdot (TOPO)_2$ 。实验中 TOPO 浓度及滴定体积为已知, 选择估计的 ΔH 和 β 值, 以 M. S. Caceci 提供的计算机程序, 运用最小二乘分析的反复运算技术, 使标准偏差达到指定要求。本法为协萃机理的研究, 提供了新的手段。

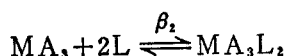
关键词 协萃体系, 热化学, $UO_2(PMBP)_2$, $Th(PMBP)_4$, $Gd(PMBP)_3$, TOPO。

对 PMBP 和 TOPO 与镧、铈的协萃平衡常数, W. Bacher 等^[1]和 O. Navratil^[2]以溶剂萃取法测定过。但对协萃体系的热化学研究, 如焓、吉氏自由能和熵值的改变, 过去主要采取萃取平衡法, 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), 求出焓变 ΔH 。由协萃平衡常数 $\log \beta$ 求得 ΔG , 从而得到 ΔS 。由于近代量热技术的成功, 为协萃机理的研究提供了新的手段。它以金属的一元 (或二元) 络合物为底液, 第二 (或第三) 配位体为滴定剂, 用量热滴定法 (Calorimetric Titration) 直接测定 25℃ 时二元 (或三元) 协萃反应过程中吸收或释放的热量。本文根据量热滴定曲线, 确定 TOPO 与铀、钍的 PMBP 络合物, 只生成一级二元协萃络合物 $UO_2(PMBP)_2 \cdot TOPO$ 和 $Th(PMBP)_4 \cdot TOPO$; 而与钆则生成二级二元协萃络合物 $Gd(PMBP)_3 \cdot TOPO$ 和 $Gd(PMBP)_3 \cdot (TOPO)_2$ 。实验可采用无水体系, 也可模拟萃取过程采用本文的半湿体系, 即金属络合物溶液与配位体溶液均与二次蒸馏水预平衡过。其方法原理如下^[3]:

以钆为例, 其二元协萃反应为:



1983年9月6日收到。



式中：M表示三价稀土离子 Gd^{3+} ；A表示 PMBP；L表示 TOPO。

该协萃反应的理論热效应为：

$$Q_c = \Delta H_1 \Delta n_1 + \Delta H_2 \Delta n_2 = \sum_{s=1}^2 \Delta H_s \Delta n_s$$

式中： Δn_1 和 Δn_2 为一级和二级二元协萃络合物生成摩尔数。 Δn 值为分步协萃平衡常数 β_1 和 β_2 的函数，它可从任一L浓度解出，从而可求得理论热效应 Q_c 。设对应于所有实验点 p 的热量为 $Q_{t,p}$ ，在量热滴定时，它是滴定剂L加入体积 V_t 的函数。故协萃反应热效应的实验值为：

$$Q_t = \{[\text{MA}_3\text{L}]\Delta H_1 + [\text{MA}_3\text{L}_2]\Delta H_2\}V_t$$

根据质量作用定律：

$$\begin{aligned} C_{\text{MA}_3} &= [\text{MA}_3] + [\text{MA}_3\text{L}] + [\text{MA}_3\text{L}_2] \\ &= [\text{MA}_3](1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2) \\ C_L &= [\text{L}] + [\text{MA}_3\text{L}] + 2[\text{MA}_3\text{L}_2] \\ &= [\text{L}] + \beta_1[\text{MA}_3][\text{L}] + 2\beta_2[\text{MA}_3][\text{L}]^2 \\ &= \frac{[\text{L}] + \beta_1[\text{L}]^2 + \beta_2[\text{L}]^3 + \beta_1[\text{L}]C_{\text{MA}_3} + 2\beta_2[\text{L}]^2C_{\text{MA}_3}}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2} \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} Q_t &= (\beta_1[\text{MA}_3][\text{L}]\Delta H_1 + \beta_2[\text{MA}_3][\text{L}]^2\Delta H_2)V_t \\ &= \frac{C_{\text{MA}_3}V_t(\beta_1[\text{L}]\Delta H_1 + \beta_2[\text{L}]^2\Delta H_2)}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2} \end{aligned}$$

实验中 C_{MA_3} 、 C_L 、 V_t 均为已知，选择估计的 ΔH_1 、 β_1 、 ΔH_2 、 β_2 值，使用 M. S. Ca-
ceci 提供的计算机程序，用最小二乘分析的反复运算技术，进行 500 或 1000 次拟合，使误差平方和为最小。

$$U(\beta_s, \Delta H_s) = \sum_{p=1}^N (Q_{c,p} - Q_{t,p})^2$$

本实验 Q 值测定的标准偏差一般在 10^{-3} 左右。

实 验 部 分

1. 试剂 1-苯基3-甲基4-苯甲酰基吡唑啉酮-5 (PMBP)：由1-苯基3-甲基吡唑啉酮和氯化苯甲酰，用 Jensen^[4] 步骤合成，经甲醇-水重结晶，再用减压升华法得黄色晶体，熔点 90—91℃。

三辛基磷氧化物 (TOPO)：美国 Eastman Kodak 公司，分析纯产品。

2. 铀、钍、钆与 PMBP 络合物的制备 参考 W. R. Walker^[5] 制备铀的 TTA 络合物的方法，制得 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$ 的熔点为 202—203℃； $\text{Th}(\text{PMBP})_4$ 熔点 150—151℃； $\text{Gd}(\text{PMBP})_3$ 熔点 168—169℃。以上三种络合物的组成分析及红外、核磁共振谱、Karl Fisher 滴定测含水量参见文献[6]。

3. 仪器^[7]

(1)量热计主体 乃100毫升玻璃杯,杯外壁镀金并电镀一层铜,杯底用钎合金焊接一块可加热及冷却的“Peltier”装置,整个玻璃杯焊封在黄铜圆柱体内,中间有橡皮垫圈密封。杯的顶盖装配有240转/分的玻璃搅拌器、引入滴定剂的螺旋形玻管、热敏电阻(测温用)及标准电阻(加热用)。实验时顶盖与容器用三个螺帽密封,整个容器浸在第二级恒温水槽中。

(2)恒温系统 由两个水槽组成,一级恒温水槽容量1米³,温度 $295.2 \pm 0.1\text{K}$,二级恒温水槽容量0.1米³,恒温 $298.15^\circ \pm 0.01\text{K}$,利用 Tronac PTC 40 精密温度控制器控温。二级恒温槽利用一级恒温水作为冷却水。

(3)自动滴定管 系丹麦进口 ABU 80 自动滴定管,可由微型计算机控制,每次滴加0.1毫升或任意指定体积,也可手控。

(4)测温、控温装置 由一个155型 Null Detector 微伏计测定量热杯温度,及PTC 40型精密温度控制器测水槽温度,加热用2005型精密电源(直流,0—20伏,0—500毫安),连接杯内标准电阻。

(5)微型计算机及打印机。

4. 实验方法 考虑到量热滴定仪测定Q值的量程,要求铀、钍、钷的PMBP络合物在稀释剂中的溶解度为100—300mg/50ml。又考虑到上述络合物不溶于苯、正己烷、煤油,稍溶于氯仿,易溶于丙酮、二甲基亚砷及硝基苯,我们选择高极性的惰性溶剂硝基苯作为稀释剂。

精确称取铀、钍、钷络合物100—300毫克,溶于硝基苯中,并稀释至50毫升;加入20微升水,剧烈振摇10分钟或放置过夜。另配制0.05M TOPO 硝基苯溶液,并滴加水剧烈振摇,使达饱和,作为滴定剂。实验时,为使络合物溶液被水饱和,在杯底预加2滴水,然后注入溶液,并移取5(或10)毫升硝基苯淋洗容量瓶,合并注入量杯内,使总体积为55(或60)毫升。密封量热杯后,将其浸入二级恒温水槽内,使其平衡温度达到298.15K,微型计算机按指定程序操作。自动滴定管按指令每次滴加0.1毫升,共100点,打印机在每次滴加后,自动打出实验结果:100个Q值,并自动作图。

实 验 结 果

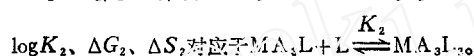
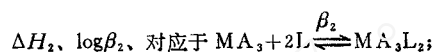
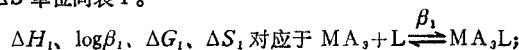
表1 铀、钍 PMBP 络合物与 TOPO 硝基苯溶液在 25℃ 时协萃反应的热化学数据

类 别	$\Delta H,$ kJ/mol	$\log\beta$	$\Delta G,$ kJ/mol	$\Delta S,$ J/mol·K	标准偏差 (对应于Q值)
UO ₂ (PMBP) ₂ +TOPO	-9.12	5.02	-28.6	66	3.72×10^{-3}
	-9.46	5.09	-29.0	66	5.17×10^{-3}
Th(PMBP) ₄ +TOPO	-23.6	5.23	-29.8	21	1.20×10^{-2}
	-24.6	5.79	-33.0	28	2.50×10^{-2}

表2 钆的 PMBP 络合物与 TOPO 硝基苯溶液在 25℃ 时协萃反应的热化学数据

类别	ΔH_1	$\log\beta_1$	ΔG_1	ΔS_1	ΔH_2	$\log\beta_2$	$\log K_2$	ΔG_2	ΔS_2	标准偏差 (对应于 Q 值)
Gd(PMBP) ₃ +TOPO	10.8	5.17	-29.5	135	-4.10	8.27	3.10	-17.7	9	5.58×10^{-3}
	11.9	4.93	-28.1	134	-2.87	7.84	2.91	-16.6	6	2.94×10^{-3}

注: 表中 ΔH 、 ΔG 、 ΔS 单位同表 1。



量热滴定实验曲线, 以 Q 为纵轴、滴定剂体积 V 为横轴, 由计算机自动打出, 参见图 1 和 2。

结果及讨论

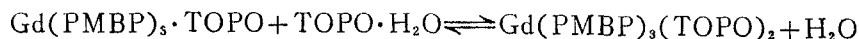
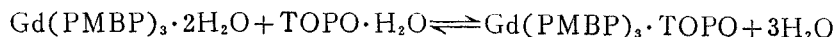
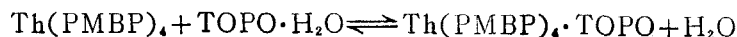
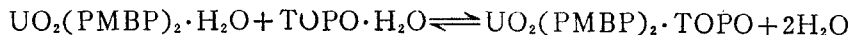
量热滴定法直接测定 25℃ 时 PMBP 的铀、钍、钆络合物与滴定剂 TOPO 产生协萃反应过程中吸收或释放的热量, 是研究协萃机理的一种新的手段。实验得到如下结果*:

UO₂(PMBP)₂-TOPO-C₆H₅NO₂ 体系: $\Delta H = -9.23 \pm 0.14 \text{ kJ/mol}$; $\log\beta = 5.04 \pm 0.03$; $\Delta G = -28.8 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S = 66 \pm 1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。

Th(PMBP)₄-TOPO-C₆H₅NO₂ 体系: $\Delta H = -23.8 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$; $\log\beta = 5.33 \pm 0.22$; $\Delta S = 22 \pm 3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $\Delta G = -30.4 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$ 。

Gd(PMBP)₃-TOPO-C₆H₅NO₂ 体系: $\Delta H_1 = 11.7 \pm 0.45 \text{ kJ/mol}$; $\log\beta_1 = 4.99 \pm 0.10$; $\Delta G_1 = -28.5 \pm 0.57 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S_1 = 134 \pm 2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $\Delta H_2 = -3.14 \pm 0.51 \text{ kJ/mol}$; $\log\beta_2 = 7.93 \pm 0.18$; $\log K_2 = 2.94 \pm 0.20$; $\Delta G_2 = -16.8 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S_2 = 6.7 \pm 1.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。

根据我们对铀、钍、钆络合物组成分析及卡尔-费休尔试剂测定水含量的结果^[6], 铀、钍、钆络合物组成为 UO₂(PMBP)₂·H₂O、Th(PMBP)₄、Gd(PMBP)₃·2H₂O。由于本文采用半湿体系, 络合物与配位体 TOPO 溶液均预先与水平衡过, 故其二元协萃反应分别为:



G. R. Choppin, 认为^[8], 从 ΔS 值的大小及符号的正、负, 可用来判断协萃过程中, 究竟配位体分子是取代了络合物中的溶剂化分子, 中心离子配位数不变, 引起了

* 数据计算乃按下式得到:

$$\text{权重 } W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad \sigma_i \text{ 为标准偏差。} \quad \Delta H_{\text{最佳值}} = \frac{\sum_i \Delta H_i W_i}{\sum_i W_i} \quad \Delta H_{\text{误差}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta H_i - \Delta H_{\text{最佳值}})^2 W_i}{(N-1) \sum_i W_i}}$$

结构熵 ΔS 的增大, 还是中心离子配位空间的扩大, 导致结构熵 ΔS 为负值。从生成一级协萃络合物的 ΔS 数据比较, 可以看出: $\Delta S_{Gd^{3+}} > \Delta S_{UO_2^{2+}} > \Delta S_{Tb^{4+}}$, 与配位体 TOPO 分子取代了络合物内界水分子多少顺序一致。由钷的 ΔS_1 与 ΔS_2 值比较, 我们认为第一个 TOPO 分子取代了 $Gd(PMBP)_3$ 的配位水, 产生 ΔS_1 的大的正值, 而第二个 TOPO 分子的络合, 则仅是 Gd^{3+} 配位空间的扩大。在络合反应中, 由于 TOPO 释放出的一个水分子, 对 ΔS 有额外的正贡献, 其值为 $25-30 J/mol \cdot K^{[3]}$ 。

本工作在美国佛罗里达州立大学化学系 G. R. Choppin 实验室完成。

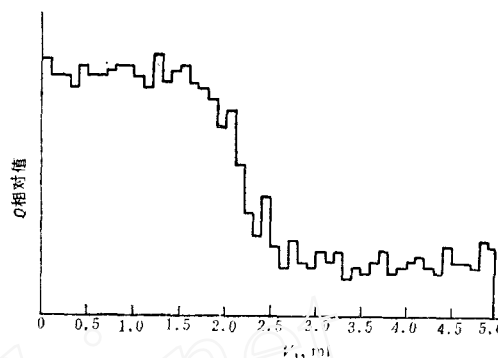


图1 $UO_2(PMBP)_2 + TOPO$ 量热滴定曲线 (生成一级络合物)

底液: $100 mg UO_2(PMBP)_2$ 溶于 $60 ml C_6H_5NO_2$; 滴定剂: $0.05 M TOPO-C_6H_5NO_2$ 。

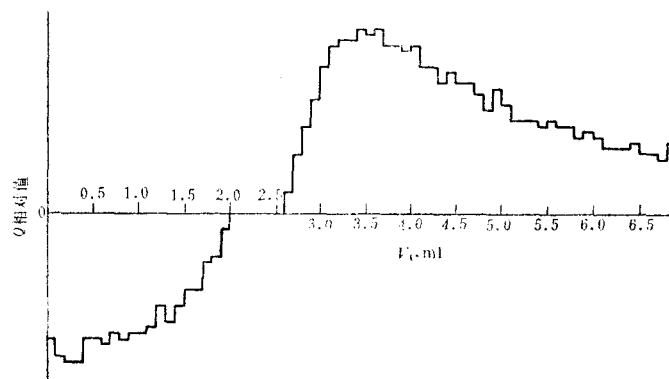


图2 $Gd(PMBP)_3 + TOPO$ 量热滴定曲线 (生成二级络合物)

底液: $150 mg Gd(PMBP)_3$ 溶于 $60 ml C_6H_5NO_2$; 滴定剂: $0.05 M TOPO-C_6H_5NO_2$ 。

参 考 文 献

- [1] Bacher, W. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2945 (1973).
- [2] Navratil, O. et al., *Proc. Int. Conf. Solv. Extr.*, Vol. 3, p. 2585, London, 1974; *Soc. Chem. Ind.*, Vol. III, p. 2585, London, 1974.
- [3] Kertes, A. S., *Inorganic Chemistry*, **11**, 2108 (1972).
- [4] Jensen, B. S., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- [5] Walker, W. R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 411 (1965).
- [6] 王文清等, 铀、钷、钷、希土与 PMBP 络合物的制备与组成分析, 待发表.
- [7] Caceci, M. S. et al., *Computers and Chemistry*, **6**, 161 (1982).
- [8] Choppin, G. R., *Separation Science and Technology*, **16** (9), 1113 (1981).

THERMOCHEMISTRY OF U, Th, Gd COMPLEXES IN THE PMBP-TOPO SYNERGISTIC SYSTEM

WANG WENQING

LIU QINGLIANG

*(Beijing University)**(University of Science and Technology of China)*

M. S. CACECI

G. R. CHOPPIN

(Florida State University)

ABSTRACT

A direct calorimetric investigation of the system consisting of U, Th and Gd complexes with 1-phenyl 3-methyl 4-benzoyl pyrazolone-5 (PMBP) and trioctylphosphine oxide (TOPO) in nitrobenzene was studied. In determining the heat of reaction, 55–60 ml of freshly prepared nitrobenzene solution of 150–300 mg metallic complex is introduced into the reaction vessel. When thermal equilibrium is obtained, a 0.05 M TOPO solution in nitrobenzene is delivered from the autoburette. The data points and the figures of titration curve were recorded by the computer automatically.

From the experiment data, the addition of TOPO (L) to a nitrobenzene solution of UO_2 (PMBP)₂ and Th (PMBP)₄ will form one binary synergic adducts MA_2L and MA_1L respectively. Gd (PMBP)₃ will lead to the formation of two mixed-ligand adducts according to the equilibria



with β_1 and β_2 as the overall equilibrium constants and the corresponding enthalpy changes are ΔH_1 and ΔH_2 . An iterative technique of least-square analysis was used, minimizing the error square sum by a computer program provided by Dr. M. S. Caceci.

Experimental results were shown as follows:

UO_2 (PMBP)₂-TOPO- $C_6H_5NO_2$ system

$\Delta H = -9.23 \pm 0.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log \beta = 5.04 \pm 0.03$, $\Delta G = -28.8 \pm 0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 66 \pm 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

Th(PMBP)₄-TOPO- $C_6H_5NO_2$ system

$\Delta H = -23.8 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log \beta = 5.33 \pm 0.22$, $\Delta G = -30.4 \pm 1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 22 \pm 3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

Gd (PMBP)₃-TOPO- $C_6H_5NO_2$ system

$\Delta H_1 = 11.7 \pm 0.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log \beta_1 = 4.99 \pm 0.10$, $\Delta G_1 = -28.5 \pm 0.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Delta S_1 = 34 \pm 2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta H_2 = -3.14 \pm 0.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log \beta_2 = 7.93 \pm 0.18$, $\log K_2 = 2.94 \pm 0.20$
 $\Delta G_2 = -16.8 \pm 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_2 = 6.7 \pm 1.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 where $\log K_2$, ΔG_2 and ΔS_2 correspond to the equilibria



Key words Synergistic system, Thermochemistry, UO_2 (PMBP)₂, Th(PMBP)₄, Gd(PMBP)₃, TOPO.