

一种新的 $A+B_1+B_2$ 型铀(VI) 三元协萃体系

杜家声

(云南大学化学系, 昆明 650091)

研究了 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)(DBPMP)、磷酸三丁酯(TBP)及吡啶(Py)组成的三元体系从硝酸溶液中萃取铀(VI)的协同效应。用斜率法确定了三元协萃配合物的组成。计算了协萃反应的平衡常数。制备了固体三元协萃配合物,并对它作了元素分析、红外光谱(IR)及核磁共振($^1\text{H NMR}$)等分析测试。

关键词 三元协萃反应 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮) TBP Py 铀(VI)

文献[1]对 U(VI) 的各种三元协萃体系作了评述并予以分类,其中包括由我国学者所作的三种由螯合萃取剂与中性协萃剂组成的 $A+B_1+B_2$ 型的三元协萃体系,在这些体系中, U(VI) 的配位数都达到饱和值 8。文献[2-4]研究了用 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮) (以下简称 H_2A) 单独萃取 U(VI) 及由 $\text{H}_2\text{A}+\text{TBP}$ (或 TOPO) 组成的二元体系对 U(VI) 的协同萃取作用。在这些研究中,萃合物的组成分别确定为 UO_2A 、 $\text{UO}_2\text{A}\cdot\text{TBP}$ (或 $\text{UO}_2\text{A}\cdot\text{TOPO}$), 其中 U(VI) 的配位数分别只有 6 或 7,这可能与 H_2A 中庞大的烷基链构成的空间阻碍有关。如果选用适当的 B_2 , 克服 H_2A 的空间阻碍,有可能找到一种新的 $A+B_1+B_2$ 型萃取 U(VI) 的三元协萃体系。由于 Py 因子体积小,碱性大(在水中的 $\text{p}K_a$ 为 5.71^[6]),因而配位能力较强。所以,选用 Py 作 B_2 。本文研究由 $\text{H}_2\text{A}+\text{TBP}+\text{Py}-\text{C}_6\text{H}_6$ 组成的三元体系从 HNO_3 溶液中对 U(VI) 的协同萃取,用斜率法确定萃合物的组成,计算协萃反应平衡常数,制备固体协萃配合物,并用元素分析、IR 及 $^1\text{H NMR}$ 等方法对它作初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂

吡啶(Py), 二级, 上海化学试剂一厂产品; 其余试剂及处理同文献[4]。

1.2 仪器

Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, Alpa-Entnuri 付立叶红外分光光度计。

收稿日期: 1994-10-17 收到修改稿日期: 1995-03-20

HITACHI Model 100-40 光度计, Brüker AM-400 超导核磁共振仪。

1.3 实验方法

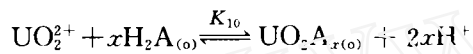
1.3.1 萃取实验 在具塞锥形瓶中,准确移取一定体积的 $c_{\text{UO}_2^{2+}}^0$ 为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、 c_{HNO_3} 为 0.05 mol/l 的 UO_2^{2+} 水溶液,然后分别准确移取一定体积的 H_2A 、TBP 及 Py 的苯溶液,并使 $V_{\text{水相}}/V_{\text{有机相}}=1$,于 20°C 下振荡 1h,分离两相,取水相,按文献[2]分析 U(VI) 浓度,根据文献[5],三元协萃的分配系数 $D_{123} = D_{\text{总}} - D_1 - D_{12} - D_{13}$ 。为此,在与上述实验条件相同情形下,还作了用 H_2A 、TBP、Py、 $\text{H}_2\text{A} + \text{TBP}$ 、 $\text{H}_2\text{A} + \text{Py}$ 及 $\text{TBP} + \text{Py}$ 等萃取 U(VI) 的实验,以得到 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_{12} 、 D_{13} 及 D_{23} 等上述各体系萃取时的分配系数。

1.3.2 固体协萃配合物的制备 取适量 0.01 mol/l UO_2^{2+} 的水溶液与 0.02 mol/l H_2A 、 0.02 mol/l TBP 及 0.1 mol/l Py 的 CHCl_3 溶液混合,强烈振荡 1h,静置分相后,分离出有机相,自然蒸发 CHCl_3 后,即得鲜黄色粉末状萃合物。

2 结果和讨论

2.1 H_2A 萃取 UO_2^{2+}

设萃取反应为



$$D_1 = \frac{c_{(\text{UO}_2\text{A}_x)_\text{o}}}{c_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot Y}$$

$$K_{10} = \frac{D_1 \cdot Y \cdot c_{\text{H}^+}^{2x}}{c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}}^x}$$

$$\lg K_{10} = \lg D_1 + \lg Y + 2x \lg c_{\text{H}^+} - x \lg c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}}$$

$$Y \approx 1 + K_{10}c_{\text{NO}_3^-}, \text{取 } K_{10} = 0.3^{[5]}, \text{则}$$

$$Y \approx 1 + 0.3c_{\text{NO}_3^-}$$

H_2A 单独萃取 U(VI) 时的 $\lg D_1 - \lg c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}}$ 图示于图 1, 直线斜率 ~ 1.0 。由此可见,萃合物的组成为 UO_2A , 这与文献[2]的结果一致,由实验数据计算的 $\lg K_{10}$ 为 -0.44 。

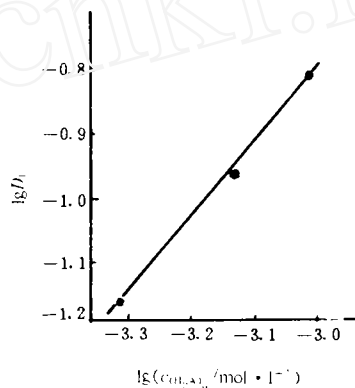
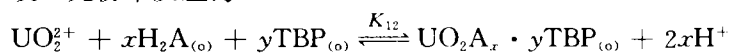


图 1 $\lg D_1$ 与 $\lg c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}}$ 关系图

2.2 $\text{H}_2\text{A} + \text{TBP} - \text{C}_6\text{H}_6$ 体系协同萃取 UO_2^{2+}

设二元协萃反应为



$$D_{12} = \frac{c_{(\text{UO}_2\text{A}_x \cdot y\text{TBP})_\text{o}}}{c_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot Y}$$

$$K_{12} = \frac{D_{12} \cdot Y \cdot c_{\text{H}^+}^{2x}}{c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}}^x \cdot c_{(\text{TBP})_\text{o}}^y}$$

$$\lg K_{12} = \lg D_{12} + \lg Y + 2x \lg c_{\text{H}^+} - x \lg c_{(\text{H}_2\text{A})_\text{o}} - y \lg c_{(\text{TBP})_\text{o}}$$

实验中, H_2A 初始浓度 $c_{\text{H}_2\text{A}}^0$ 的变化范围是 $(0.50 - 1.00) \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, TBP 初始浓度的变化是 $(1.00 - 4.00) \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 。实验表明, TBP 单独萃取 U(VI) 的分配系数 D_2 很小, 可忽略不计。所以, 平衡时有机相中 H_2A 及 TBP 的浓度可按文献[5]计算:

$$c_{(\text{H}_2\text{A})_0} = c_{\text{H}_2\text{A}}^0 - \frac{D_{12} + D_1}{RD_{\text{总}} + 1} \times c_{\text{UO}_2^{2+}}^0$$

$$c_{(\text{TBP})_0} = c_{\text{TBP}}^0 - \frac{D_{12}}{RD_{\text{总}} + 1} \times c_{\text{UO}_2^{2+}}^0$$

$\lg D_{12} - \lg c_{(\text{TBP})_0}$ 、 $\lg D_{12} - \lg c_{(\text{H}_2\text{A})_0}$ ，图示于图2及图3。图中直线斜率均 ~ 1.0 ，因而二元协萃物的组成应是 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{TBP}$ ，与文献[4]的结果一致，协萃平衡常数 $\lg K_{12}$ 的平均计算值为 3.43，和文献[4]中的结果 $\lg K_{\text{se}} = 3.11$ 相近。

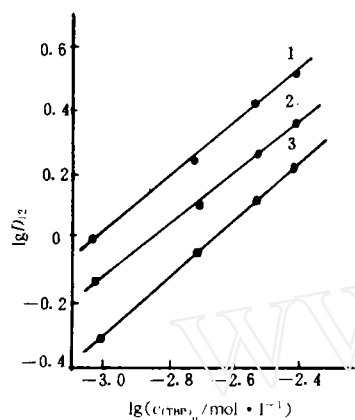


图2 $\lg D_{12}$ 与 $\lg c_{(\text{TBP})_0}$ 关系图

相比 R 为 1；

$c_{\text{H}_2\text{A}}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1— 1.00×10^{-3} ,

2— 7.50×10^{-4} ,

3— 5.00×10^{-4} 。

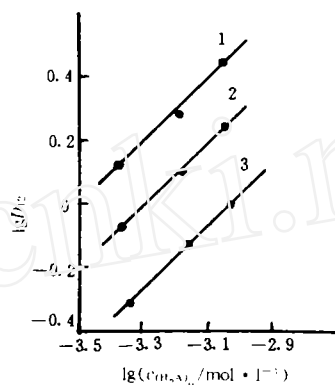


图3 $\lg D_{12}$ 与 $\lg c_{(\text{H}_2\text{A})_0}$ 关系图

相比 R 为 1；

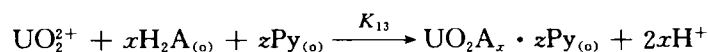
$c_{\text{TBP}}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1— 3.00×10^{-3} ,

2— 2.00×10^{-3} ,

3— 1.00×10^{-3} 。

2.3 $\text{H}_2\text{A} + \text{Py} - \text{C}_6\text{H}_6$ 体系协同萃取 UO_2^{2+}

假设 $\text{H}_2\text{A} + \text{Py}$ 二元体系对 UO_2^{2+} 的协萃反应与上述 $\text{H}_2\text{A} + \text{TBP}$ 体系类似，即有



$$D_{13} = \frac{c_{(\text{UO}_2\text{A}_x \cdot z\text{Py})_0}}{c_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot Y}$$

$$K_{13} = \frac{D_{13} \cdot Y \cdot c_{\text{H}^+}^{2x}}{c_{(\text{H}_2\text{A})_0}^x c_{(\text{Py})_0}^z}$$

$$\lg K_{13} = \lg D_{13} + \lg Y + 2x \lg c_{\text{H}^+} - x \lg c_{(\text{H}_2\text{A})_0} - z \lg c_{(\text{Py})_0}$$

实验中， $c_{\text{H}_2\text{A}}^0$ 的变化同前， c_{Py}^0 的变化范围为 $(0.50 - 2.00) \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。实验证明， Py 单独萃取时的分配系数相对于 D_1 可忽略不计，平衡时 $c_{(\text{H}_2\text{A})_0}$ 及 $c_{(\text{Py})_0}$ 分别按下式计算：

$$c_{(\text{H}_2\text{A})_0} = c_{\text{H}_2\text{A}}^0 - \frac{D_{13} + D_1}{RD_{\text{总}} + 1} \times c_{\text{UO}_2^{2+}}^0$$

$$c_{(Py)_o} = c_{Py}^o - \frac{D_{13}}{RD_{总} + 1} \times c_{UO_2^{2+}}^o$$

lgD₁₃-lgc_{(Py)_o}、lgD₁₃-lgc_{(H₂A)_o} 图示于图4及图5,图中直线斜率均~1.0,故二元协萃配合物的组成为 UO₂A·Py, lgK₁₃ 的平均计算值为1.59。

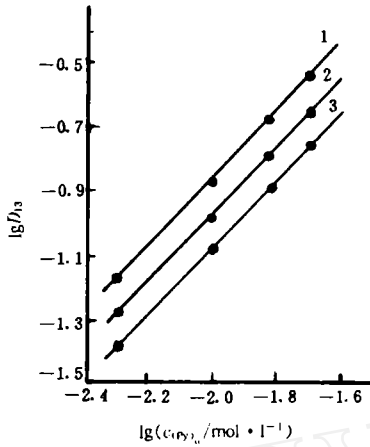


图4 lgD₁₃ 与 lgc_{(Py)_o} 关系图

相比 R 为 1;
c_{H₂A}^o/mol · l⁻¹; 1—1.00 × 10⁻³,
2—7.50 × 10⁻⁴,
3—5.00 × 10⁻⁴.

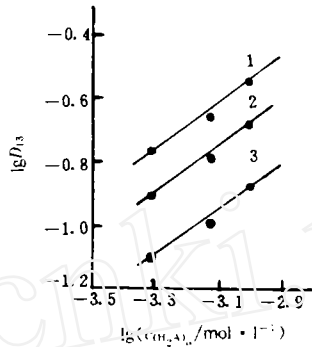
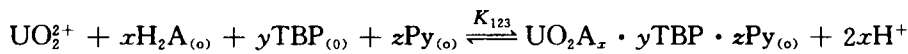


图5 lgD₁₃ 与 lgc_{(H₂A)_o} 关系图

相比 R 为 1;
c_{Py}^o/mol · l⁻¹; 1—2.00 × 10⁻²,
2—1.50 × 10⁻²,
3—1.00 × 10⁻².

2.4 H₂A+TBP+Py-C₆H₆体系协同萃取 UO₂²⁺

设三元协萃反应为:



$$D_{123} = \frac{c_{(UO_2A_x \cdot yTBP \cdot zPy)_o}}{c_{UO_2^{2+}} \cdot Y}$$

$$K_{123} = \frac{D_{123} \cdot Y \cdot c_{H^+}^{2x}}{c_{(H_2A)_o}^x \cdot c_{(TBP)_o}^y \cdot c_{(Py)_o}^z}$$

$$\lg K_{123} = \lg D_{123} + \lg Y + 2x \lg c_{H^+} - x \lg c_{(H_2A)_o} - y \lg c_{(TBP)_o} - z \lg c_{(Py)_o}$$

实验证明, TBP 及 Py 单独或由它们组成的二元体系对 UO₂²⁺ 萃取的分配系数 D₂、D₃ 及 D₂₃ 相对于 D₁ 很小, 可忽略不计。根据文献[5], D₁₂₃ = D_总 - D₁ - D₁₂ - D₁₃, 平衡时有机相各萃取剂浓度用下列各式计算:

$$c_{(H_2A)_o} = c_{H_2A}^o - \frac{D_1 + D_{12} + D_{13} + D_{123}}{RD_{总} + 1} \times c_{UO_2^{2+}}^o$$

$$c_{(TBP)_o} = c_{TBP}^o - \frac{D_{12} + D_{123}}{RD_{总} + 1} \times c_{UO_2^{2+}}^o$$

$$c_{(\text{Py})_0} = c_{\text{Py}}^0 - \frac{D_{13} + D_{123}}{RD_{\text{B}} + 1} \times c_{\text{UO}_2^{2-}}^0$$

$\lg D_{123}$ 与 $\lg c_{(\text{TBP})_0}$ 、 $\lg c_{(\text{Py})_0}$ 及 $\lg c_{(\text{H}_2\text{A})_0}$ 关系示于图 6-8。由图 6-8 求得直线斜率 x, y, z 均 ~ 1.0 , 故三元协萃配合物的组成应为 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{TBP} \cdot \text{Py}$, 协萃平衡常数 $\lg K_{123} = 5.20$, 比 $\text{H}_2\text{A} + \text{TBP}$ 二元体系的平衡常数 $\lg K_{12} = 3.43$ 大了很多。

2.5 对固体萃合物的研究

2.5.1 元素分析 按组成 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{TBP} \cdot \text{Py}$ 计算的元素含量 (%) 及实测值 (括号内) 如下: C, 50.04 (48.53); H, 5.71 (5.67); N, 6.21 (6.07); U, 21.10 (20.77), 这一结果与斜率法的研究相符。

2.5.2 红外光谱 协萃配合物中游离 H_2A 原在 1623cm^{-1} 的羰基峰向低波数位移 $\sim 20\text{cm}^{-1}$, $\text{U}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动出现在 928cm^{-1} , TBP 的 $\text{P}-\text{O}$ 强吸收峰位于 1212cm^{-1} , 而游离 TBP 的相应吸收峰应在 1285cm^{-1} 、 1269cm^{-1} [1], 游离 Py 的面内及面外弯曲振动位于 602 及 404cm^{-1} [2]。在萃合物中, 这些谱带向高波数方向移至 614 及 415cm^{-1} , 以上情形都说明 H_2A 、 TBP 及 Py 已与 $\text{U}(\text{VI})$ 发生了配位作用。

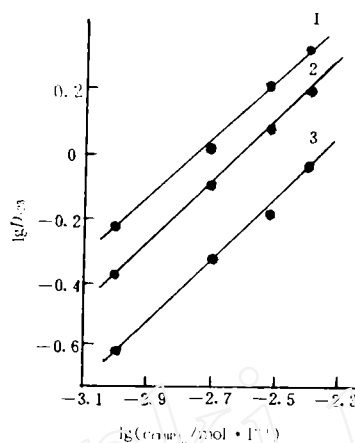


图 6 $\lg D_{123}$ 与 $\lg c_{(\text{TBP})_0}$ 关系图

相比 R 为 1; $c_{\text{Py}}^0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{mol/l}$;
 $c_{\text{H}_2\text{A}}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1— 1.00×10^{-3} ,
 2— 7.50×10^{-4} ,
 3— 5.00×10^{-4} 。

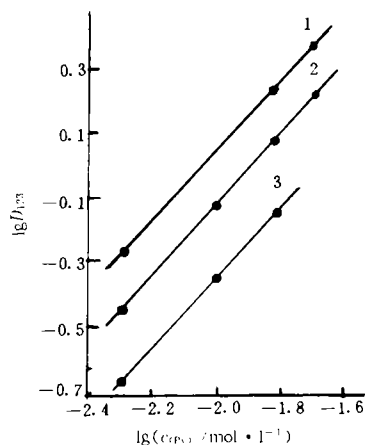


图 7 $\lg D_{123}$ 与 $\lg c_{(\text{Py})_0}$ 关系图

相比 R 为 1; $c_{\text{TBP}}^0 = 2.00 \times 10^{-3} \text{mol/l}$;
 $c_{\text{H}_2\text{A}}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1— 1.00×10^{-3} ,
 2— 7.50×10^{-4} ,
 3— 5.00×10^{-4} 。

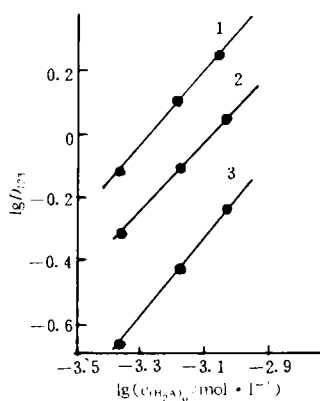


图 8 $\lg D_{123}$ 与 $\lg c_{(\text{H}_2\text{A})_0}$ 关系图

相比 R 为 1; $c_{\text{TBP}}^0 = 2.00 \times 10^{-3} \text{mol/l}$;
 $c_{\text{Py}}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1— 1.50×10^{-2} ,
 2— 1.00×10^{-2} ,
 3— 5.00×10^{-3} 。

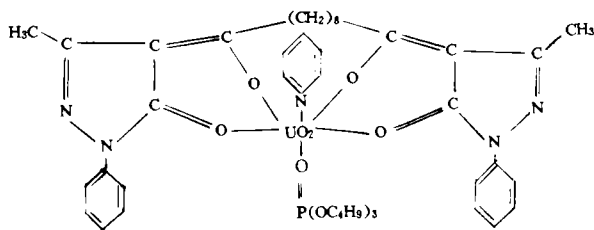
2.5.3 ¹H NMR 固体萃合物的质子核磁共振数据列入附表。由附表可见,在萃合物中,游离 H₂A 在 9.71×10^{-6} 的 -OH 信号消失,表明它已以脱质子烯醇方式与 U(VI) 配位, H₂A 中其它质子信号都向低场有所移动^[9]。配合物在 8.23×10^{-6} 处出现了吡啶环的质子峰,并在 $(1.10 - 2.30) \times 10^{-6}$ 出现 TBP 中烷基链的质子信号。在 0.78×10^{-6} 处的三重峰是 TBP 的烷基链末端的甲基质子与相邻亚甲基质子自旋耦合的结果。¹H NMR 谱中这些信号的出现,也证明 TBP 与 Py 与 U(VI) 发生了配位作用。

附表 固体萃合物的¹H NMR 数据* (δ)10⁻⁶

	Py-H	Py-H	-O-CH ₂ - (TBP)	=C-CH ₂ - O- (H ₂ A)	-CH ₃ (H ₂ A)	-C(CH ₂) ₆ - (H ₂ A) 3[-CH ₂ -CH ₂ -] (TBP)	3(-CH ₃) (TBP)
UO ₂ A·TBP·Py	8.23 (5H, m)	7.47 (6H, m) 7.24 (4H, m)	4.07 (6H, m)	3.20 (4H, m)	3.58 (6H, s)	1.10-2.31 (24H, m)	0.78 (9H, t)

注:溶剂为 DCCl₃。

综合以上实验结果可知,主要由于配位饱和原理,促使了三元协萃反应的进行,萃合物应有如下8配位多面体结构。



参 考 文 献

- 1 王文清. U(VI)的三元协萃. 核化学与放射化学, 1992, 14(2): 101.
- 2 杜家声. 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)对铀(VI)的萃取作用. 核化学与放射化学, 1985, 7(3): 182.
- 3 杜家声. 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)和 TBP 对铀(VI)的协同萃取. 核化学与放射化学, 1991, 13(2): 115.
- 4 杜家声. 4,4'-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)和中性磷萃取剂对铀(VI)的协同萃取. 化学研究与应用, 1992, 4(1): 65.
- 5 伊敏, 王文清. 协同萃取规律的研究(Ⅲ). 核化学与放射化学, 1982, 4(4): 193.
- 6 Dean JA. Lange's Handbook of Chemistry. Thirteenth Edition. McGraw-Hill Book Company, 1985. 5-55.
- 7 Rao GN, Arora HC. Solvent Extraction of Uranium(VI) With 4-Acyl 2,4-Dihydro 5-Methyl 2-Phenyl 3H-

- Pyrazol 3-Ones. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39: 2057.
- 8 David AT. Metal Complexes of Pyridine; Infrared and Raman Spectra With Particular Reference to Isotopic Labelling Studies. *Coord Chem Rev*. 1990, 104(2): 251.
- 9 董学杨, 刘复初, 赵雁来. 几种新的 4-酰基吡唑啉酮类螯合剂的合成. *化学学报*, 1983, 41(9): 848.

A NEW TERNARY SYNERGISTIC EXTRACTION SYSTEM FOR URANIUM(VI)

DU JIASHENG

(*Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091*)

ABSTRACT

The synergistic extraction for U(VI) from nitric acid solution is studied using 4,4'-decane-diyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) as chelate extractant, TBP and Pyridine as the first and second neutral synergistic extractants. The constituent of the extracted complex is confirmed to be $UO_2A \cdot TBP \cdot Py$ by the usual slope method. The equilibrium constant of this ternary synergistic extraction reaction is evaluated. Elemental analyses, IR and 1H NMR are made for the solid extracted compound isolated.

Key words Ternary synergistic extraction 4,4'-decane-diyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) TBP Pyridine Uranium(VI)