

图4 $\lg D_2$ 与 $\lg [HA]_0$ 的关系
 $\mu = [H^+] = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[DBBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$;
 2— $[TBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$ 。

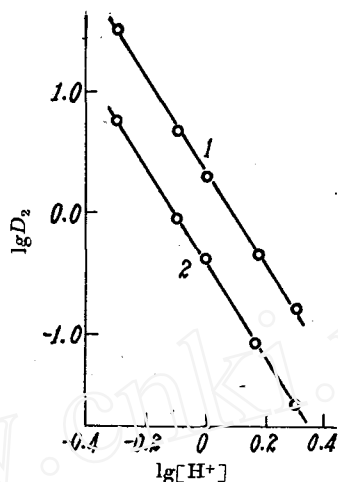


图5 $\lg D_2$ 与 $\lg [H^+]_0$ 的关系
 $[HA]_0 = 9.5 \times 10^{-3} M$;
 $\mu = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[DBBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$;
 2— $[TBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$ 。

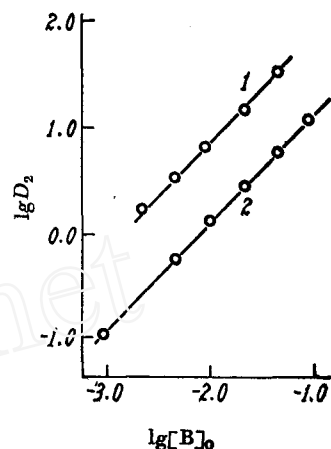


图6 $\lg D_2$ 与 $\lg [B]_0$ 的关系
 $[HA]_0 = 2.45 \times 10^{-2} M$;
 $\mu = [H^+] = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[B]_0 = [DBBP]_0$;
 2— $[B]_0 = [TBP]_0$ 。

参 考 文 献

- [1] T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 322(1961).
 [2] H. Irving et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 321(1961).
 [3] 毛家骏, 原子能科学技术, **6**, 724(1964).
 [4] Г. Т. Сиборг, Химия Активных Элементов, М.Атомиздат, 1960, стр. 64.
 [5] 彭春霖等, 分析化学, **1**(3), 226(1973).
 [6] W. Bacher et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2945(1973).

硫 国 羧 基 三 氟 丙 酮 与 中 性 磷 试 剂 对 铀(IV)的 协 同 萃 取

陈金榜 张茂良 王绵绍

(北 京 大 学)

单种萃取剂萃取铀(IV)的机理研究, 文献上尚有数篇报道^[1-3]。多种萃取剂协同萃取铀(IV)的机理研究, 文献上未见报道。布克^[4]曾试图制备铀(IV)与一些 β -双酮螯合剂和中性磷试剂的协萃物, 但未得成功。本文研究硫国羧基三氟丙酮(TTA)与丁基磷酸二丁酯(DBBP)或磷酸三丁酯(TBP)的苯溶液从盐酸介质中对铀(IV)的协同萃取, 旨在探明TTA与中性磷试剂对铀(IV)协同萃取的机理。

实 验 部 分

1. 试剂 DBBP的折射率 $n_D^{25} = 1.4285$, TBP的折射率 $n_D^{25} = 1.4220$, 经木糖苯胺检定, 证明两者都不含酸性杂质。TTA是德国进口试剂, 用苯重结晶一次, 经过试验, 重结

晶前，萃取力没有变化。其它所用试剂均为分析纯。

2. 实验方法 萃取平衡实验在 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 及一系列具有磨口玻璃塞的平衡管中进行，管中充以氮气，以防止铀(IV)氧化。萃取平衡后，用铀试剂Ⅲ比色法分别测定两相中铀(IV)的含量。每一点的数据均重复两次或两次以上。

实验结果、数据处理和讨论

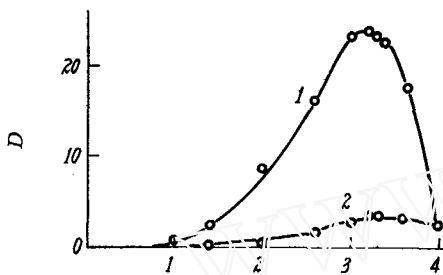
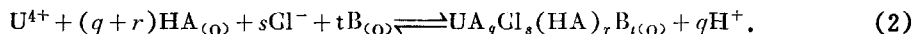
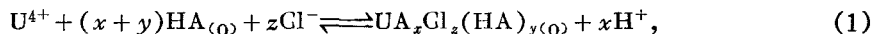


图 1 协萃图
 $[\text{H}^+] = 0.500 \text{ M}$, $\mu = [\text{Cl}^-] = 2.00 \text{ M}$,
 1— $C_{\text{TTA}(\text{O})} + C_{\text{DBBP}(\text{O})} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 2— $C_{\text{TTA}(\text{O})} + C_{\text{TBP}(\text{O})} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

1. 绘制协萃图 首先我们用摩尔系列法测定 TTA 与 DBBP(或 TBP)在盐酸介质中对铀(IV)萃取的一般情况，并绘制出协萃图(见图 1)。实验结果表明：在盐酸介质中，DBBP 与 TBP 不单独萃取铀(IV)；TTA 可单独萃取铀(IV)；TTA 与 DBBP(或 TBP)对铀(IV)有显著的协同萃取。当体系中 TTA 与 DBBP(或 TBP)的摩尔比为 4:1 时，协同萃取的分配比最大，说明在协萃物的组成中， $(\text{HA} + \text{A}) : \text{B} = 4:1$ ，(HA 表示 TTA 的电中性分子，A 表示 TTA 的阴离子，B 表示中性磷试剂分子， $C_{\text{TTA}(\text{O})}$ 、 $C_{\text{DBBP}(\text{O})}$

$C_{\text{TBP}(\text{O})}$ 分别表示起始有机相中 TTA、DBBP 及 TBP 的浓度)。

2. 测定萃合物的组成及计算萃取平衡常数 在 $\text{U}^{4+} (< 10^{-3} \text{ M}) / \text{HCl}, \text{NaCl} (\mu = 2.0) / \text{TTA-B-C}_6\text{H}_6$ 体系中，同时存在着下列两个萃取平衡反应：



萃取平衡常数

$$K_1 = \frac{[\text{UA}_x\text{Cl}_z(\text{HA})_y]_{\text{O}} [\text{H}^+]^x}{[\text{U}^{4+}] [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{Cl}^-]^z}, \quad K_2 = \frac{[\text{UA}_q\text{Cl}_s(\text{HA})_r\text{B}_t]_{\text{O}} [\text{H}^+]^q}{[\text{U}^{4+}] [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{Cl}^-]^s [\text{B}]_{\text{O}}^t}$$

铀(IV)的分配比 $D = D_1 + D_2$

$$D_1 = \frac{[\text{UA}_x\text{Cl}_z(\text{HA})_y]_{\text{O}}}{\sum_{i=0}^i [\text{UCl}_i^{4-i}]} = \frac{K_1 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{Cl}^-]^z [\text{H}^+]^{-x}}{\sum_{i=0}^i \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = \frac{K_1 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{H}^+]^{-x}}{Y}$$

$$D_2 = \frac{[\text{UA}_q\text{Cl}_s(\text{HA})_r\text{B}_t]_{\text{O}}}{\sum_{i=0}^i [\text{UCl}_i^{4-i}]} = \frac{K_2 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{Cl}^-]^s [\text{B}]_{\text{O}}^t [\text{H}^+]^{-q}}{\sum_{i=0}^i \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = \frac{K_2 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{B}]_{\text{O}}^t [\text{H}^+]^{-q}}{Y'}$$

式中脚注(O)表示有机相， $[\]_{\text{O}}$ 及 $[\]$ 分别表示有机相及水相的平衡浓度，

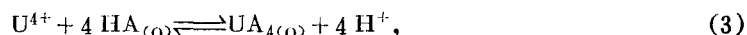
$$\beta_i = \frac{[\text{UCl}_i^{4-i}]}{[\text{U}^{4+}] [\text{Cl}^-]^i}, \quad Y = \frac{\sum_{i=0}^i \beta_i [\text{Cl}^-]^i}{[\text{Cl}^-]^z}, \quad Y' = \frac{\sum_{i=0}^i \beta_i [\text{Cl}^-]^i}{[\text{Cl}^-]^s}$$

$$\lg D_1 = \lg \frac{K_1}{Y} + (x + y) \lg [\text{HA}]_{\text{O}} - x \lg [\text{H}^+],$$

$$\lg D_2 = \lg \frac{K_2}{Y'} + (q + r) \lg [\text{HA}]_{\text{O}} + t \lg [\text{B}]_{\text{O}} - q \lg [\text{H}^+].$$

为了确定 x, y, z 值，我们先用 TTA 单独萃取铀(IV)，用斜率法求得 $x + y = 4$ (即图 2

中直线的斜率)及 $x=4$ (由图 3 中直线的斜率求得), 故 $y=0$ 。再根据电中性原理, $x+z=4$, 则 $z=0$, $Y = \sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i$ 。 $\text{UA}_x\text{Cl}_z(\text{HA})_y$ 萃合物的具体组成应为 UA_4 。萃取反应式(1)可具体写为:



其萃取平衡常数:

$$K_{4,0} = \frac{[\text{UA}_4]_0 [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}] [\text{HA}]_0^4} = \frac{D_1 Y [\text{H}^+]^4}{[\text{HA}]_0^4} \quad (4)$$

由文献[5]查得 $\beta_1=1.21$, $\beta_2=1.14$, 算出 $Y=7.98$, 然后把有关数据代入(4)式, 求得 $K_{4,0}=1.7 \times 10^5$ (平均值)。

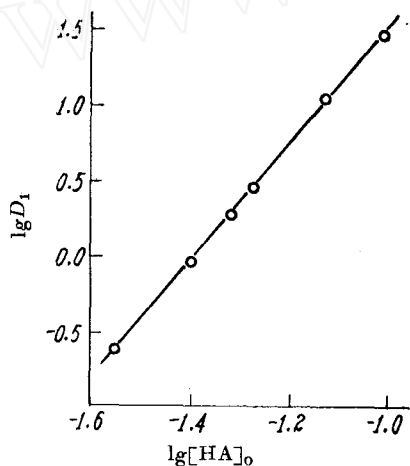


图 2 $\lg D_1$ 与 $\lg [\text{HA}]_0$ 的关系
 $[\text{H}^+] = 0.498 \text{ M}$, $\mu = [\text{Cl}^-] = 2.00 \text{ M}$ 。

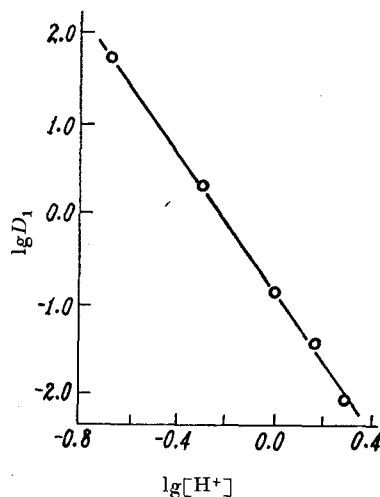
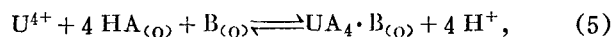


图 3 $\lg D_1$ 与 $\lg [\text{H}^+]_0$ 的关系
 $[\text{HA}]_0 = 4.97 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 $\mu = [\text{Cl}^-] = 2.00 \text{ M}$ 。

要确定 q, r, s, t 值, 我们用 TTA 与 DBBP (或 TBP) 协同萃取铀 (IV), 用斜率法求得 $q+r=4$ (即图 4 所得直线的斜率)及 $q=4$ (由图 5 中所得直线的斜率求得), 故 $r=0$ 。根据电中性原理, $q+s=4$, 则 $s=0$, $Y' = \sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i = Y = 7.98$ 。又由图 6 中所得直线的斜率求得 $t=1$ 。所以协萃物的具体组成应为 $\text{UA}_4 \cdot \text{B}$ 。协萃反应式(2)可具体写为:



其协萃平衡常数

$$K_{4,1} = \frac{[\text{UA}_4 \cdot \text{B}]_0 [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}] [\text{HA}]_0^4 [\text{B}]_0} = \frac{D_2 Y [\text{H}^+]^4}{[\text{HA}]_0^4 [\text{B}]_0} \quad (6)$$

把有关实验数据代入(6)式, 求得 $K_{4,1}=1.9 \times 10^8$ ($\text{UA}_4 \cdot \text{DBBP}$)及 2.1×10^8 ($\text{UA}_4 \cdot \text{TBP}$)。说明当中性磷试剂空间结构相同时, 随着它们的路易斯碱性增强, 协同效应增大。

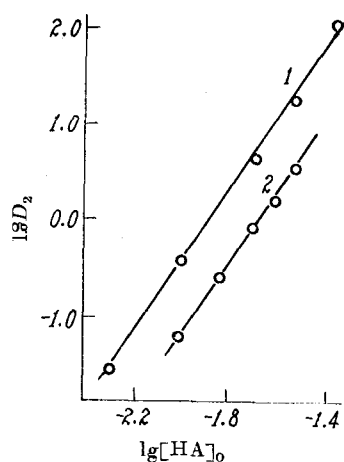


图 4 $\lg D_2$ 与 $\lg [\text{HA}]_0$ 的关系
 $[\text{H}^+] = 0.498 \text{ M}$, $\mu = [\text{Cl}^-] = 2.00 \text{ M}$,
 1— $[\text{DBBP}]_0 = 9.95 \times 10^{-3} \text{ M}$,
 2— $[\text{TBP}]_0 = 1.20 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。

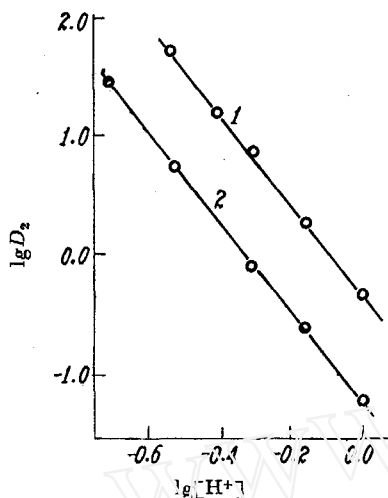


图 5 $\lg D_2$ 与 $\lg [H^+]$ 的关系
 $[HA]_0 = 2.48 \times 10^{-2} M, \mu = [Cl^-] = 2.00 M,$
 1— $[DBBP]_0 = 4.94 \times 10^{-3} M,$
 2— $[TBP]_0 = 4.89 \times 10^{-3} M.$

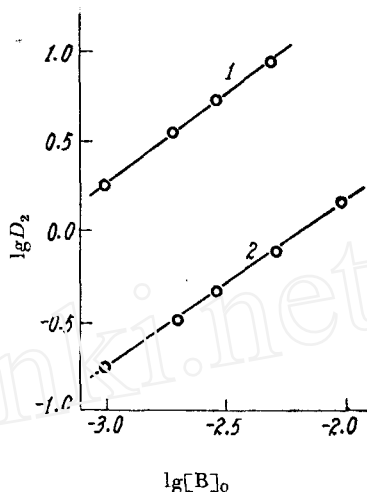
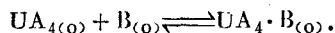


图 6 $\lg D_2$ 与 $\lg [B]_0$ 的关系
 $[H^+] = 0.498 M, [HA]_0 = 2.48 \times 10^{-2} M,$
 $\mu = [Cl^-] = 2.00 M,$
 1— $[B]_0 = [DBBP]_0,$
 2— $[B]_0 = [TBP]_0.$

3. 讨论 协萃物 $UA_4 \cdot B$ 可以看做是由简单的 UA_4 分子与 B 分子通过加成反应而形成的:



所以这类协同萃取的机理是加成反应。它与 TTA 和中性磷试剂从盐酸介质中协萃铀(IV)的机理相似^[6]。铀(IV)的最大配位数是 8, TTA 的阴离子是二配位基的配位体。

参 考 文 献

- [1] R. H. Betts et al., *Can. J. Research*, **28B**, 1514(1950).
- [2] T. Rydberg et al., *Arkiv Kemi*, **Bd.9**, 81(1956).
- [3] 秦启宗等, 原子能科学技术, **6**, 700(1964).
- [4] Bok L. D. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **Bd.404**(1), 76(1974).
- [5] Г. Т. Сиборг, *Химия Активных Элементов*, М. Атомиздат, 1960, стр. 201.
- [6] T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 322(1961).

丁基膦酸二丁酯萃取硫氰酸和 硫氰酸铀酰的研究

施 鼎 高宏成 陈振金 徐光宪

(北 京 大 学)

本文研究丁基膦酸二丁酯(DBBP)萃取硫氰酸和硫氰酸铀酰的机理。

DBBP 萃取 HCN_s 的反应为

