

计：上海分析仪器厂；pHS-3 型酸度计；上海第二分析仪器厂。

3. 实验方法

准确移取一定量的水相与有机相溶液于萃取平衡管中，在一温度下振荡 35 分钟，达平衡后静置分层，取样分析水相与有机相铀浓度。

4. 分析方法

测定铀浓度采用偶氮砷 III 比色法。萃取平衡后，测得水相与有机相总铀浓度与原始水相铀浓度基本平衡，误差在 6% 以内。

实验结果与数据处理

1. N, N-二异丙基丁酰胺(DIPBA)对硝酸铀酰的萃取

(1) 硝酸浓度的变化对分配比的影响 实验中固定水相 $C_{\text{U}}^0 = 2.54 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ，有机相 $C_{\text{DIPBA}}^0 = 0.500 \text{ mol/l}$ ，相比 $R = 1$ ，萃取温度 $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ ，改变水相硝酸浓度，测得其系列分配比，数据列入表 1。

表 1 硝酸浓度的变化对分配比的影响

$C_{\text{HNO}_3}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.0400	0.500	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
D_1	0	0.101	0.266	0.875	1.45	1.61	1.57	1.45

由表 1 可见，分配比 D_1 随酸度上升而增加，当 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4 \sim 5 \text{ mol/l}$ 时， D_1 值最大。

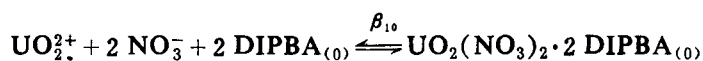
(2) 铀浓度对分配比的影响 固定 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4.00 \text{ mol/l}$ 和 $C_{\text{DIPBA}}^0 = 0.500 \text{ mol/l}$ 及其它萃取条件，改变铀浓度，得其铀分配比，结果列于表 2。

表 2 铀浓度对分配比的影响

$[\text{U}] / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	2.52×10^{-4}	9.95×10^{-4}	2.10×10^{-3}	4.00×10^{-3}
$\lg[\text{U}]$	-3.60	-3.00	-2.68	-2.40
D_1	1.70	1.69	1.63	1.70
$\lg D_1$	0.230	0.228	0.212	0.230

以 $\lg D_1$ 对 $\lg[\text{U}]$ 作图得一条水平线，即 $m - 1 = 0$ ， $m = 1$ ，说明在该实验浓度范围内，铀无聚合。

(3) N, N-二异丙基丁酰胺浓度对分配比影响 采用固定水相组成 $C_{\text{U}}^0 = 7.96 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ， $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4.00 \text{ mol/l}$ 和其它萃取条件，改变萃取剂浓度测得一系列 D_1 值，以 $\log D_1$ 对 $\log[\text{DIPBA}]$ 。作图 1，得一斜率近似为 2 的直线，其萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ DIPBA}$ 。萃取反应式为：



$$\beta_{10} = \frac{D_1 Y}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{DIPBA}]_0^2}$$

$\log \beta_{10} = \log D_1 + \log Y - 2 \log [\text{NO}_3^-] - 2 \log [\text{DIPBA}]_0$ 。因 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4.00 \text{ mol/l}$ ，则 $[\text{NO}_3^-] = 3.6 \text{ mol/l}^{[4]}$ ，络合度 $Y = 1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] = 1 + 0.21 \times 3.6 = 1.76^{[5]}$ ，经归一化处理得 $\log \beta_{10} = -0.27$ 。

(4) 温度效应 固定有机相 $C_{\text{DIPBA}}^0 = 1.00 \text{ mol/l}$ ，水相组成 $C_{\text{U}}^0 = 3.18 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 和 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4.00 \text{ mol/l}$ 及其它萃取条件，改变温度，结果列于表 3。

以 $\log \beta_{10} - 1/T$ 作图，见图 2。得一直线，斜率为 0.884×10^3 。

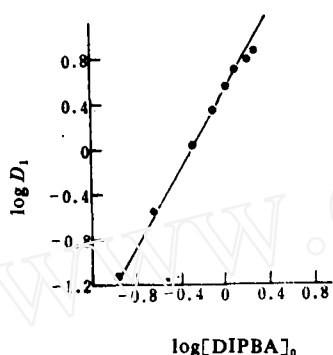


图 1 $\log D_1$ 对 $\log [\text{DIPBA}]_0$ 的关系图

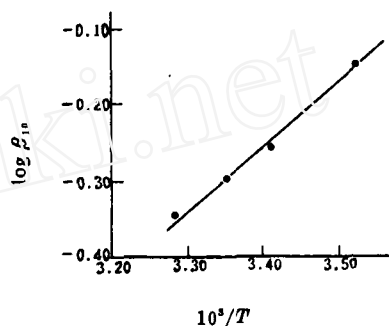


图 2 $\log \beta_{10} - 1/T$ 关系

表 3 分配比随温度变化

$t/^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T}/10^3\text{K}^{-1}$	D_1	$\log D_1$	$\log \beta_{10}$
11.0	3.52	4.41	0.644	-0.151
20.0	3.41	3.41	0.533	-0.262
25.0	3.35	3.11	0.493	-0.302
31.5	3.28	2.81	0.449	-0.346

由 Van't Hoff 方程 $\log \beta = -\frac{\Delta H}{2.303 RT} + \text{常数}$ ，得 $\Delta H_{10} = -16.2 \text{ kJ/mol}$ ； $\Delta G_{10}^0 = -2.303 RT \log \beta_{10} = -1.72 \text{ kJ/mol}$ ； $\Delta S_{10}^0 = (\Delta H_0 - \Delta G_{10}^0)/T = -60.1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。

2. “DIPBA + HPMBP”- C_6H_6 协萃硝酸铀酰

(1) 水相酸度对协萃 U(VI) 的影响 在水相酸度为 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4.00 \text{ mol/l}$ 和 $\text{pH} = 1.68$ 下测定其协萃系数，结果如下：

由此可知，在高酸度下，DIPBA + HPMBP 无协同效应，而在低酸度下，当 $\text{pH} = 1.68$ 时，DIPBA + HPMBP 的协萃系数 $S = D_{\text{协}}/D_{\text{加合}} = 33$ 。这是由于高酸度下 HPMBP 不易解离，对 U(VI) 的萃取弱，而 DIPBA 的萃取能力强，形成的萃合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{DIPBA}$ 中 U(VI) 的配位数已饱和，故不发生正协同效应，而在低酸度下，HPMBP 萃取能力强，形成萃合物 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$ 中尚有 H_2O 分子存在，加入 DIPBA 可将萃合物中的 H_2O 分子

$C_U^0/\times 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$C_{\text{HNO}_3}^0$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	C_{DIPBA}^0 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	C_{HPMBP}^0 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	相 比 $R=V_o/V_{aq}$	D_1	D_2	$D_{\text{总}}$	协萃系数 S
3.36	4.00	1.00	0.0100	2:2	3.41	0.115	1.49	0.42
3.36	4.00	1.00	0.100	2:2	3.41	1.64	3.08	0.61
4.20	0.0250	0.500	0.0100	2:4	0.235	0.0620	9.93	33

取代，产生正协同效应。

(2) 萃取剂浓度变化对分配比影响 实验固定 $C_U^0=9.31\times 10^{-4}\text{ mol/l}$, $\text{pH}=1.35$ 和其它萃取条件，改变萃取剂浓度得一系列分配比，数据示于表 4。

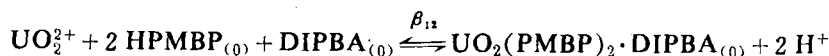
表 4 DIPBA+HPMBP 协同萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

$C_{\text{DIPBA}}^0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.250	0.250	0.250	0.50	0.100	0.400
$[\text{DIPBA}]_o/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.250	0.249	0.249	0.248	0.0991	0.399
$\log[\text{DIPBA}]_o$	-0.603	-0.603	-0.603	-0.604	-1.00	-0.399
$C_{\text{HPMBP}}^0/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.00125	0.00250	0.00375	0.00500	0.00500	0.00500
$[\text{HPMBP}]_o/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	5.06×10^{-4}	1.11×10^{-3}	2.68×10^{-3}	3.21×10^{-3}	3.30×10^{-3}	3.18×10^{-3}
$\log[\text{HPMBP}]_o$	-3.30	-2.95	-2.68	-2.49	-2.48	-2.49
$D_{\text{总}}$	0.665	2.94	8.65	25.4	10.7	39.7
D_2	0.0158	0.0490	0.110	0.172	0.172	0.172
D_{12}	0.649	2.89	8.52	25.2	10.5	39.5
$\log D_{12}$	-0.188	0.461	0.930	1.40	1.02	1.60
$\log \beta_{12}$	4.56	4.51	4.44	4.52	4.52	4.52

$$\text{表中 } [\text{HPMBP}]_o = C_{\text{HPMBP}}^0 - 2 \frac{D_2 + D_{12}}{D_{\text{总}} + 1} C_U^0$$

$$[\text{DIPBA}]_o = C_{\text{DIPBA}}^0 - \frac{D_{12}}{D_{\text{总}} + 1} C_U^0$$

由实验得 $\text{pH}=1.35$ 时，DIPBA 对 UO_2^{2+} 的萃取分配比极小，故 $D_1 \approx 0$ 。以 $\log D_{12}$ 分别对 $\log[\text{HPMBP}]_o$ 和 $\log[\text{DIPBA}]_o$ 作图，见图 3 和图 4。直线斜率分别为 2 和 1。其萃取反应式为：



$$\beta_{12} = \frac{D_{12} Y [\text{H}^+]^2}{[\text{HPMBP}]_o^2 [\text{DIPBA}]_o}$$

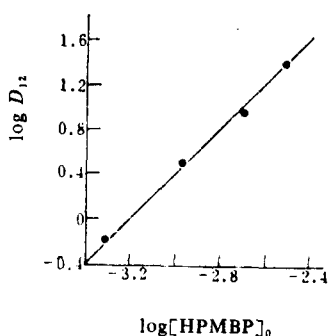


图 3 $\log D_{12}-\log[\text{HPMBA}]_o$ 关系

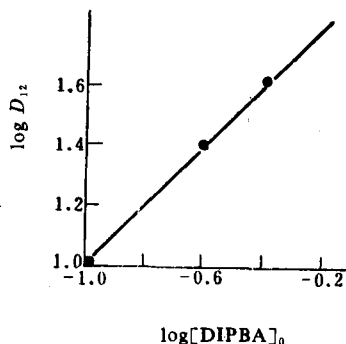


图 4 $\log D_{12}-\log[\text{DIPBA}]_o$ 关系

$$\log \beta_{12} = \log D_{12} + \log Y - 2 \log [\text{HPMBP}]_0 - \log [\text{DIPBA}]_0 - 2 \text{pH} = 4.51$$

萃合物组成 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{DIPBA}$, 按堆积模型^[7]计算, 得立体角系数和 $\text{SAS} = 0.90$, 处于堆积稳定区。

(3) 温度效应 在 $C_{\text{U}}^0 = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 1.35$ 和 $C_{\text{DIPBA}}^0 = 0.250 \text{ mol/l}$, $C_{\text{HPMBP}}^0 = 0.00500 \text{ mol/l}$, 相比 $R = V_0/V_{\text{aq}} = 2/5$ 下, 改变温度, 测得分配比列于表 5。

表 5 分配比随温度变化

$t/^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \times 10^3 \text{K}^{-1}$	$D_{\text{总}}$	D_1	D_{12}	$\log D_{12}$	$[\text{DIPBA}]_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log [\text{DIPBA}]_0$	$[\text{HPMBP}]_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log [\text{HPMBP}]_0$	$\log \beta_{12}$
20.6	3.40	35.2	0.172	35.0	1.54	0.249	-0.603	3.60×10^{-3}	-2.44	4.57
25.5	3.35	28.8	0.145	28.7	1.46	0.249	-0.603	3.62×10^{-3}	-2.44	4.49
31.0	3.29	23.0	0.050	22.9	1.36	0.249	-0.603	3.65×10^{-3}	-2.44	4.39
35.0	3.24	18.7	0.0180	18.7	1.27	0.249	-0.603	3.68×10^{-3}	-2.43	4.29

$$\text{表中 } [\text{HPMBP}]_0 = C_{\text{HPMBP}}^0 - 2 \frac{D_2 + D_{12}}{D_{12} R + 1} C_{\text{U}}^0$$

$$[\text{DIPBA}]_0 = C_{\text{DIPBA}}^0 - \frac{2 D_1 + D_{12}}{D_{12} R + 1} C_{\text{U}}^0$$

以 $\log \beta_{12}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图 5, 得直线斜率为 1.56×10^3 , 同理求

$$\text{得 } \Delta H_{12} = -29.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{12}^0 = -25.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{12}^0 = -14.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

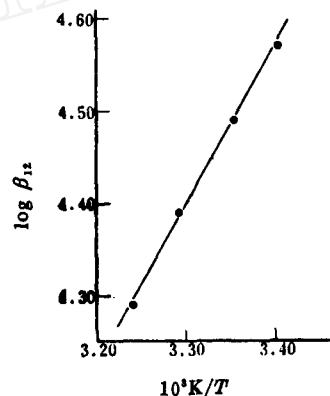


图 5 $\log \beta_{12} - 1/T$ 关系

结 论

N, N-二异丙基丁酰胺(DIPBA)在高硝酸浓度时, 对铀(VI)的萃取机理与TBP相似^[3], 在 $C_{\text{HNO}_3}^0 = 4 \sim 5 \text{ mol/l}$ 时, 其分配比最高, 萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{DIPBA}$, 平衡常数 $\log \beta_{10} = -0.27$, $\Delta S_{10}^0 = -60 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。在低酸 $\text{pH} = 1.5$ 左右, DIPBA-HPMBP有明显的正协同效应, 协萃系数 $S = 33.4$, 萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{DIPBA}$, 萃取平衡常数 $\log \beta_{12} = 4.51$, $\Delta S_{12}^0 = -14.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。根据 Bagnall 与李醒夫^[6,7]提出的“配位体立体角系数和稳定规律”计算了二元协萃物的立体角系数和 $\text{SAS} = 0.90$, 正落在 f 电子组 UO_2^{2+} 离子空间堆积稳定区间 0.90 ± 0.10 内。

陈定芳、牟西茹同志参加了部分实验工作; 王文清教授给予了有益的讨论, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Siddall, T. H., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1863(1960).
- [2] Gasparini, G. M. et al., *Separation Science and Technology*, **15**, 825(1980).
- [3] Miroslav, M. K. et al., *ISEC*, **83**, 266(1983).
- [4] Krawetz, A. A., The structure of Electrolytic Solution, Thesis University of Chicago (1957), Cf. W. J. Hamer, p 41, 1959.
- [5] Sykes, K. W., Stability constants part II, Inorganic Ligands, 55(1958).
- [6] Bagnall, K. W. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1365(1982).
- [7] 李醒夫等, 化学学报, **43**, (6) 597-600(1985).

(编辑部收到日期, 1985年12月3日)

SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANYL NITRATE BY THE BINARY SYSTEM OF N,N DI-ISOPROPYL BUTYLAMIDE AND HPMBP

YI MIN · WANG LIYA

(Department of Technical Physics, Peking University.)

ABSTRACT

N, N Dialkyl substituted alkyl amide has been used as a extractant recently. Cheeper cost, stability, better decontamination of uranium from some fission products, higher separative coefficient of uranium-thorium and less-deleterious degradation products make it more usefull in some extraction systems.

In this work, at higher nitrate ion concentration, the extraction of uranium and at lower nitrate ion concentration the binary synergistic extraction of uranium by using DIPBA and DIPBA-HPMBP respectively were investigated.

At higher nitrate ion concentration, the extractive equilibrium constant of N, N-DIPBM was determined to be $\text{Log}\beta_{10} = -0.27$. By determining the effect of temperature on the distribution ratio, ΔG° , ΔH and ΔS° of the individual reaction were evaluated as follows: $\Delta G^\circ = -1.72 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H = -16.2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = -60 \text{ J/K mol}$. At pH=1.5, DIPBA and PMBP have synergistic effect. The formation of binary extracted complex, $\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$, DIPBA, was confirmed by the usual slope method. The equilibrium constant $\text{Log}\beta_{12} = 4.51$, and the effect of temperature $\Delta S^\circ_{12} = -14.4 \text{ J/Kmol}$ were determined.

Key words Uranyl nitrate, DIPBA, HPMBP, Synergistic extraction.