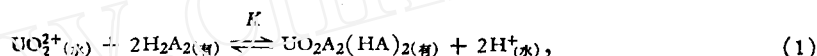


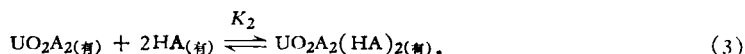
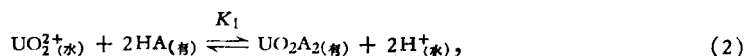
## 二-(2-乙基己基)磷酸在不同稀释剂 中与高氯酸铀酰的反应

张新培 钱文浙 唐雯霞 戴安邦  
(南京大学化学系)

本文研究了二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)的己烷、四氯化碳、氯仿、二异丙基酮及甲基异丁酮溶液与高氯酸铀酰的某些反应。在铀酰浓度为  $5 \times 10^{-4} M$  范围内的实验数据表明,己烷、四氯化碳、氯仿溶液中每个铀酰离子与二个 HDEHP 二聚分子 ( $H_2A_2$ ) 结合,生成  $UO_2A_2(HA)_2$  络合物,萃取反应方程式如下:



在  $25 \pm 1^\circ C$  下测得平衡常数  $\log K_{己烷} = 4.39 \pm 0.04$ ,  $\log K_{CCl_4} = 3.64 \pm 0.05$ ,  $\log K_{CHCl_3} = 2.85 \pm 0.04$ 。在甲异丁酮中,萃取依下列反应进行:



测得平衡常数  $\log K_1 = 2.05$ ,  $\log K_2 = 4.26$ 。

二异丙基酮与甲异丁酮的性质极相类似。

固定 HDEHP 在溶液中的浓度,增加铀酰的浓度时,  $[UO_2^{2+}]_{(有)}/[HA]_{(有)}$  趋近极限值 0.5, 这表明生成了 1:2 的络合物。

本工作还研究了酮类稀释剂对萃取络合物组成的影响。

二-(2-乙基己基)磷酸是含磷酸性萃取剂中溶解度较小、萃取效率较高的一种。佩帕德 (Pepperd)<sup>[1]</sup> 对各元素的萃取,裂变产物的分离进行了红外光谱的研究。培斯 (Baes)<sup>[2]</sup> 用等压法及粘度法研究了 HDEHP-己烷溶液与高氯酸铀酰的反应,最近提出了 HDEHP 用于萃取各种离子方面的文献总结<sup>[3]</sup>。在惰性溶剂中已证实它的萃取反应如式(1)。但对给电子性能很强的酮类稀释剂的研究,除了第尔森 (Dyrssen)<sup>[4]</sup> 曾测定了磷酸二丁酯的己酮溶液对铀酰的萃取作用外,很少见到报导。

本工作用萃取分配法对几种不同性质的稀释剂作了研究,并测定了络合常数。对由于稀释剂性质不同而形成的不同萃取络合物也作了讨论。

### 实 验 部 分

#### 1. 试剂

HDEHP 的纯制 取中国科学院有机化学研究所含量为 93% 的 HDEHP 制品 230 克,在 1000 毫升烧杯中,缓慢加入 460 毫升 2N 氢氧化钠溶液并不断搅拌,最后当 pH 超过 11 时,略待片刻,则有白色絮状沉淀析出。加入 20 克氯化钠饱和溶液作盐析剂,放在冰水或冰箱中冷却,使二酯钠盐沉淀完全。一酯钠盐则留在水中<sup>[5]</sup>。除去水相,用 0.5N 氢氧化钠洗涤二次,然后先用 400 毫升,继用 150 毫升苯萃取三次,洗至苯层不再呈黄色,以除去中性杂质<sup>[6]</sup>。此时二酯钠盐已成液状,用 200 毫升浓盐酸酸化,稍待(必须酸化完全,否则用水洗涤时损失很大)。

水洗后再用乙二醇 30 毫升分配二次,再用水洗。蒸去苯后按上述步骤重复三次,最后一次用水洗约七,八次至用  $\text{AgNO}_3$  检查只有极少  $\text{Cl}^-$  时为止。用无水硫酸钠干燥,水泵减压蒸去苯。在电热真空恒温箱中保持在 60 毫米汞柱、 $100^\circ\text{C}$  下恒温干燥四小时。将所得淡黄色产品溶解在 75% 乙醇的水混合溶液中,用 pH 计(Metrohm, 灵敏度  $\pm 0.01$ ) 以氢氧化钠滴定,测得二酯含量为 98.1%, 滴定曲线上没有出现第二个峰。

**高氯酸铀酰** 将大同化工厂 C. P. 级  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 在  $350-400^\circ\text{C}$  下灼烧成  $\text{UO}_3$ , 然后用桃浦化工厂 G. R. 级高氯酸溶解, 蒸干。重复操作到用  $\text{FeSO}_4$  检查没有  $\text{NO}_3^-$  存在为止。加略高于与铀等当量的高氯酸, 滤去沉淀。用碱滴定过量的高氯酸, 用伏尔科夫法标定铀浓度。

**氯仿** 上海试剂厂, A. R. 级试剂。

**四氯化碳** 天津市化学试剂厂, A. R. 级试剂。

**正己烷** 上海化学试剂公司纯级试剂。用 58% 浓硫酸, 25% 浓硝酸和 17% 水的混合液振荡 8 小时, 分离出正己烷。再用浓硫酸洗, 最后用水洗。加少许氢氧化钠, 然后蒸馏, 收集馏份  $78^\circ-79^\circ\text{C}$  [7]。

**二异丙基酮** 美国爱斯基·科达克 (Eastman Kodak) 公司出品, 纯级。

**甲异丁酮** 英国 BDH 公司出品, 实验试剂。

## 2. 实验方法

**萃取实验** 有机相与水相体积相等。用康氏振荡器在恒温箱内振荡 1 小时, 温度保持在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。平衡后将水溶液取出, 离心分离。

**铀的分析** 铀浓度在  $4 \times 10^{-3}\text{M}$  以上时, 用  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  容量法测定; 在  $2 \times 10^{-6}\text{M}$  至  $4 \times 10^{-4}\text{M}$  之间, 用铀试剂 I 比色法测定(仪器用 72 型分光光度计, 波长 610 毫微米)。在研究 pH 对萃取影响的实验中, 当水相 pH 在 1.5 至 2.5 时平衡后其中铀浓度低达  $10^{-4}-10^{-7}\text{M}$ , 水相铀含量用自制的固体荧光计分析(助熔剂为  $\text{NaF}-\text{LiF}$  混合物, 分析范围  $10^{-7}-10^{-9}$  克/0.05 毫升, 误差 10%)。分配比

$$D = \frac{(C_U - [U]_{(水)})}{[U]_{(有)}}$$

式中  $[U]_{(有)}$ ,  $[U]_{(水)}$  分别表示平衡后有机相和水相铀浓度,  $C_U$  为初始水相铀浓度。平衡 HDEHP 浓度按下式计算:

$$[\text{H}_2\text{A}_2]_{(有)} = \frac{(C_A - 4[U]_{(有)})}{2},$$

实验数据均系两次平行实验的平均值。

## 结果和讨论

**1. 低铀浓度** 培斯 [2] 用等蒸汽压测定, 正己烷溶液中  $C_{\text{HDEHP}}$  为 0.005, 0.01, 0.02M 时铀酰络合物的络合常数  $\log K$  依次为 4.45, 4.42, 4.36。我们将经过提纯的 HDEHP 用分配法测得的结果(表 1) 与培斯的结果比较, 甚为一致。

改变 HDEHP 浓度, 测定分配比  $D$ 。以  $\log D$  对  $\log [\text{H}_2\text{A}_2][\text{H}^+]^{-1}$  作图, 得图 1 和图 2, 图内各直线的斜率皆为 2。

这证明 HDEHP 的四氯化碳或氯仿溶液与己烷一样, 对铀的萃取反应也如式 (1) 所表示, 故

$$K = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{A}_2]}, \quad D = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

表 1 HDEHP-己烷溶液对高氯酸铀的萃取\*

$C_A, M$	$[U]_{(水)}, \times 10^{-6}$	$[U]_{(有)}, \times 10^{-4}$	$\log D$	$\log K$
0.0240	2.0	5.28	2.422	4.34
0.0150	6.0	5.24	1.941	4.32
0.0120	8.0	5.22	1.815	4.41
0.0090	16.0	5.14	1.507	4.42
0.0075	25.0	5.05	1.305	4.44
0.0045	86.3	4.44	0.711	4.43
0.0030	166.0	3.64	0.341	4.50

\* 介质为 0.1M $HClO_4$ -0.9M $NaClO_4$ ,  $C_U = 5.3 \times 10^{-4}M$ .

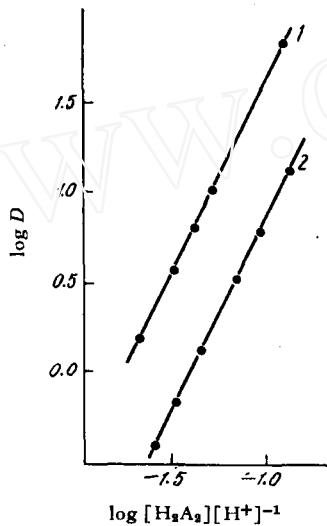


图 1 介质为 0.1 M $HClO_4$ , 0.9 M $NaClO_4$  时的  $\log D - \log [H_2A_2][H^+]^{-1}$  曲线  
1— $CCl_4$ ; 2— $CHCl_3$ .

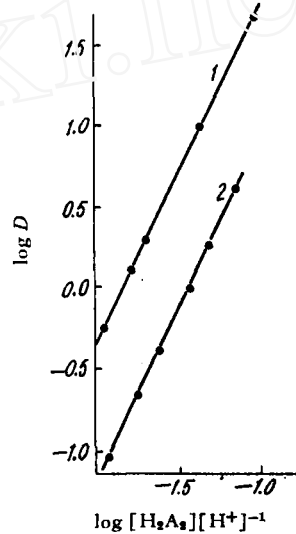


图 2 介质为 0.2 M $HClO_4$ , 0.8 M $NaClO_4$  时的  $\log D - \log [H_2A_2][H^+]^{-1}$  曲线  
1— $CCl_4$ ; 2— $CHCl_3$ .

$$\log D = \log K + 2 \log [H_2A_2][H^+]^{-1}$$

当  $C_A$  在 0.005 至 0.03 M 范围内时,求得  $\log K_{CCl_4} = 3.65 \pm 0.04$ ,  $\log K_{CHCl_3} = 2.86 \pm 0.04$ . 这表明在惰性溶剂中一个铀酰离子与二个二聚的 HDEHP 络合而生成  $[UO_2A_2(HA)_2]$  的络合物.

在稀释剂为具有较强给电子性能基团的甲异丁酮或二异丙基酮时,以  $\log D$  对  $\log [H_2A_2][H^+]^{-1}$  作图得不出斜率为 2 的直线,因此不能用上述反应解释. 佩帕德<sup>[8]</sup> 认为二酯在含氧溶剂(如乙酸、乙二醇)中,由于二酯与溶剂形成氢键而以单聚状态存在. 第尔逊<sup>[3]</sup> 也证实了二丁酯在萃取铀酰时在己酮中有  $UO_2A_2$  存在. 考虑到甲异丁酮的给电子能力比酸、醇更强,可以假定体系中存在上列平衡反应(2)和(3),故分配比

$$D = \frac{[UO_2A_2] + [UO_2A_2(HA)_2]}{[UO_2^{2+}]}$$

整理成双参数方程式形式<sup>[9,10]</sup>:

$$\frac{[H^+]^2}{K_1} D [HA]^{-2} = K_2 [HA]^2 + 1.$$

用  $\log D[HA]^{-2}$  对  $\log [HA]^2$  作图得图 3。

由图 3 可以看出,当 HA 的浓度在 0.014 以下时实验值与标准曲线能很好符合。上式中分配比与氢离子浓度的平方成反比的关系亦可由图 4 得到证实。这说明了上述反应的提出是正确的。当 HA 浓度高于 0.014M 时,实验点偏离标准曲线,我们认为这是由于 HA 的浓度增高时,有一部分二聚体分子参与了萃取反应所致,反应变得更为复杂。

对二条极限线的方程式

$$\frac{[H^+]^2}{K_1} D[HA]^{-2} = K_2[HA]^2, \quad \frac{[H^+]^2}{K_1} D[HA]^{-2} = 1$$

取对数,展开,联立解,并将二坐标值代入,对甲异丁酮得  $\log K_1 = 2.05$ ,  $\log K_2 = 4.26$ 。

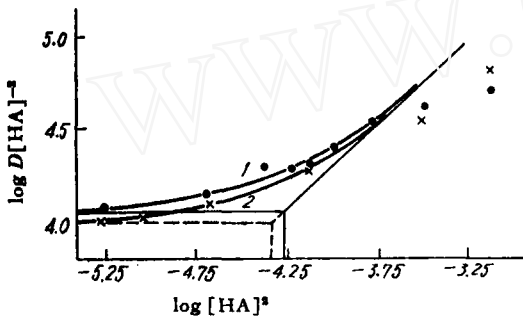


图 3 介质为 0.1M HClO<sub>4</sub>, 0.9M NaClO<sub>4</sub> 时  $\log D[HA] - \log [HA]^2$  曲线  
1——甲基异丁酮; 2——二异丙基酮。

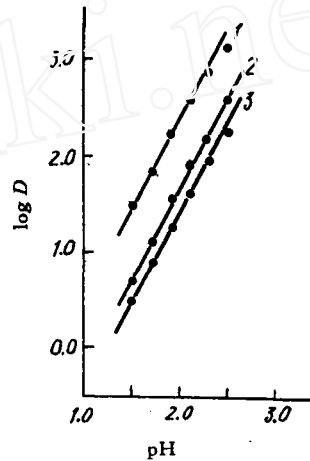


图 4 介质为 1M ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HA = 0.006M 时分配比与氢离子浓度的关系  
1——CCl<sub>4</sub>; 2——甲基异丁酮; 3——CHCl<sub>3</sub>。

**2. 高铀酰浓度** 为了研究当铀酰浓度增高时多核络合物的生成,我们固定 HDEHP 和氢离子浓度,连续增高铀酰浓度,所得数据列于图 5, 6。

由图 5, 6 可以看出,当  $[U]_{(有)}/C_A$  值增高时,其极限值为 0.5; 当稀释剂为 CCl<sub>4</sub>, 铀酰浓度在  $6 \times 10^{-4}M$  以上时,实验曲线与形成  $UO_2A_2(HA)_2$  的理论曲线有偏离。

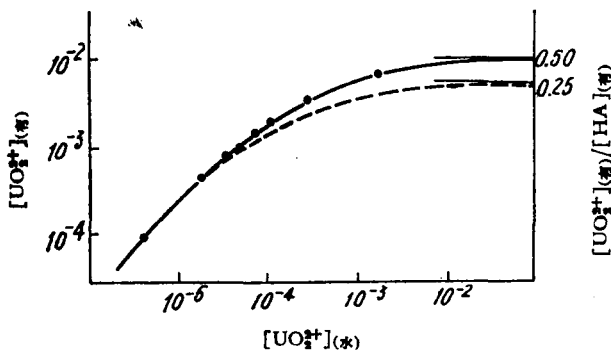


图 5 介质为 0.1 M HClO<sub>4</sub>, HA = 0.02M 时的  $[UO_2^{2+}]_{(有)} - [UO_2^{2+}]_{(水)}$  和  $[UO_2^{2+}]_{(有)}/[HA]_{(有)} - [UO_2^{2+}]_{(水)}$  曲线

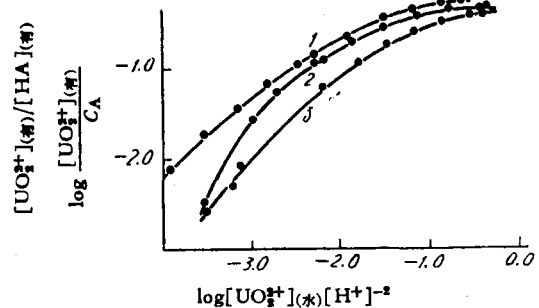
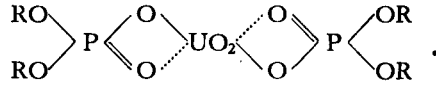


图 6 介质为 1M HClO<sub>4</sub>, HA = 0.04M 时  $\log \frac{[UO_2^{2+}]_{(有)}}{C_A} - \log [UO_2^{2+}]_{(水)}[H^+]^{-2}$  曲线  
1——CCl<sub>4</sub>; 2——二异丙基酮; 3——CHCl<sub>3</sub>。

## 结 论

HDEHP 在惰性稀释剂中, 铀浓度低时, 萃取络合物是  $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$ 。在给电子的酮类溶剂中, 铀酰与 HDEHP 生成 1:2 络合物, 其可能形式为



在这络合物中, 铀的八配位值未得满足, 而酮类羰基的氧具有未公用电子对, 这就不难理解甲异丁酮及二异丙基酮可以进入萃取络合物。

在铀浓度增高到  $6 \times 10^{-4} \text{M}$  时, 开始有多核络合物生成。在  $[\text{U}]_{(\text{总})}/C_A$  比值增高到 0.5 时为一极限值, 此时将形成铀酰与 HDEHP 的比值为 1:2 的长链型络合物。

## 参 考 文 献

- [1] D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier & W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 334 (1957).
- [2] C. F. Baes, R. A. Zingaro Jr. & C. F. Calomari, *J. Phys. Chem.*, **62**, 129 (1958).
- [3] C. F. Baes Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 737 (1962).
- [4] D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 561 (1959).
- [5] Brit. 746534, Mar. 14, 1956; *C. A.*, **50**, 10123 (1956).
- [6] 袁承业等, 原子能科学技术, 第 1 期, 1 (1962).
- [7] Weissberger, *Technique of organic chemistry*, p. 306.
- [8] D. F. Peppard, J. R. Ferrero & G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 231 (1958).
- [9] D. Dyrssen, L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 633 (1953).
- [10] L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 186 (1956).
- [11] J. Rydberg, *Rec. Trav. chim.*, **75**, 737 (1956).