

滴定量热法研究协萃反应热力学^①

王文清 杨 桦

(北京大学)

摘 要

微量量热技术结合计算机自动控制及数据处理程序,为研究多元络合反应及协同萃取机理提供了新的精确、快速方法。滴定量热法通过测量反应计算反应的热力学函数。本文用量热滴定比较了中性配体 TBP、TOPO、N503 与铀、钍的 TTA 络合物在甲苯溶液中协萃能力大小;同种配体与铀、钍不同的 β 二酮 TTA 与 PMBP 配合物的反应能力;并将铀、钍、钽、钷在 PMBP-TOPO 体系的萃取平衡数据与滴定量热结果作了比较和讨论

关键词: 滴定量热 协萃反应 热力学函数

用螯合萃取剂 TTA、PMBP 及中性萃取剂 TBP、TOPO 和 N503 萃取铀系 U(VI)、Th(IV) 和镧系 Nd(III)、Y(III) 的金属离子时,协萃效应显著。其协萃机理究竟是配位体分子取代金属络合物中的水分子(中心离子配位数不变),引起结构熵 ΔS 的增大? 还是中心离子配位空间扩大,导致结构熵 ΔS 为负值? 有待进一步研究证实。故本文力图通过量热滴定测出反应热、算出相应的 ΔH 、 ΔG 、 ΔS , 从而阐明产生协同萃取的内在原因及机理。

1 实验

1.1 仪器

实验中所用量热仪为美国 TRONAC 公司生产的 Model 1250 微机控制滴定量热仪,该量热仪包括等温和绝热两部分。在输入了实验所需的控制参量后,等温和绝热条件下的滴定量热实验都能在计算机程序控制下,实现全盘自动化。

本文只使用该量热仪的绝热量热系统,它

主要由以下几部分组成。

1.1.1 恒温系统

它由 0.095 m³ 的水浴、电动搅拌器和致冷、加热组件构成,以美国 TRONAC 公司生产的 Model PTC-41 精密温度控制器控温。采用适当的恒温介质和测温探头时,浴温(实验温度)可在 268~423 K 范围内选择设定,控制精度为 $\pm 10^{-4}$ °C。本实验是在 298 K 条件下进行的。

1.1.2 自动滴定管

使用 TRONAC Gilmont 精密滴定管,体积误差为 $\pm 10^{-4}$ mL。滴定管马达的转速为 1 r/min,也可换用其他转速的马达,以改变滴加流速。滴定管马达的开关状态由计算机程序控制,根据滴定流速和指定马达开启时间,每个滴定点可以加入任意体积的滴定剂。

1.1.3 量热计

实验时以 25 mL 杜瓦瓶做反应器,以实现绝热量热操作。反应器搅拌马达以 400 r/min 带动玻璃搅拌器对反应器中溶液进行搅拌。在搅拌器上方装有测温热电阻、电标定

^①本课题属核工业部科技司基金资助项目;本文于 1992 年 8 月 18 日收到

加热电阻及滴加滴定剂的聚四氟乙烯毛细管。实验时将已装溶液的反应器配置密封圈后, 固定在玻璃搅拌器上方的夹具上, 连同自动滴定管、毛细管一起浸入恒温水浴中, 以使滴定剂和反应器处于同一温度环境中。

反应器中溶液的变化由惠斯顿电桥测出, 经电路放大、整形后, 送入记录仪绘出滴定曲线, 再经模/数转换电路送入数字电压表, 以微伏显示溶液的温度变化, 并送入计算机对量热数据进行收集和处理。

1.1.4 微型计算机和打印机

微型计算机为美国 North Star 计算机公司生产的 Model 930 微型计算机, 用于实验操作的自动控制、实验数据采集和处理。打印机为美国 Texas 仪器公司生产的 Silent 700 Data Terminal。

使用时先对整个量热系统进行化学标定^[1], 结果如下:



$\Delta H = 47.49 \pm 0.10 \text{ kJ/mol}$, 与文献值:

(1) $47.44 \pm 0.05 \text{ kJ/mol}$ ^[2]; (2) $47.48 \pm 0.14 \text{ kJ/mol}$ ^[3]一致。

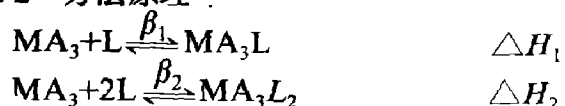
1.2 实验方法

以 RE(PMBP)_3 和 TOPO 协萃体系为例, 用 0.05 mol/L 的 TOPO 硝基苯溶液为滴定剂, 以 $3 \times 10^3 \text{ mol/L}$ 的 RE(PMBP)_3 硝基苯溶液为底液, 进行均相滴定量热实验。为了与萃取数据比较实验采用干(无水)、湿两种体系, 在湿体系中由于与有机相平衡的水量极微, 滴定时仍按均相反应处理。通过干、湿体系滴定量热数据比较, 可以清楚看出反应体系中水分子的作用。

1.2.1 滴定运算过程

每次滴加 TOPO 硝基苯溶液 0.1 mL , 共滴加 $40 \sim 60$ 次。对各体系重复滴定三次。实验结束后, 根据滴定曲线的形状, 选择相应程序拟合数据, 计算出反应的热力学函数值。

1.2.2 方法原理



设协萃反应的理论热效应为

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

式中 Δn_1 和 Δn_2 分别为一级和二极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, 可由任一配体浓度解出, 从而可求出理论热效应 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, 有

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

故

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

实验中 C_{MA_3} 、 C_{L} 、 V_t 均为已知, 选

择 HY2 程序^[1]使 $\sum_{p=1}^N (Q_{c,p} - Q_{t,p})^2$ 为最小,

同时解出 ΔH_1 、 β_1 、 ΔH_2 、 β_2 , 样品浓度 C_{MA_3} 和溶剂稀释热, 其中 C_{MA_3} 可用来确定 MA_3 的分子量。

2 结果和讨论

2.1 滴定量热法研究不同配体(N503、TBP、TOPO)与 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ 在甲苯中的协萃反应能力

用 Karl Fischer 试剂滴定 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ 固体配合物及 TOPO, 证明为 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{TOPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。lg β 值说明配位能力 $\text{TOPO} > \text{TBP} > \text{N503}$, N503 与 TBP 配位能

力相当(表1)。 ΔS 均为正值说明,当配体分子取代了配合物中的水分子时,引起结构熵变的增大,从而可推测存在如下反应。

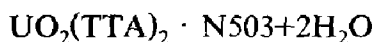
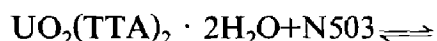
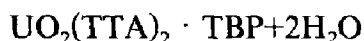
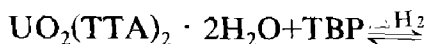
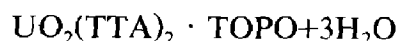
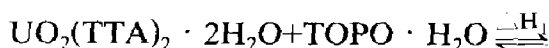


表1 湿体系 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{L} + (n+2)\text{H}_2\text{O}$ 的热力学函数(298 K)

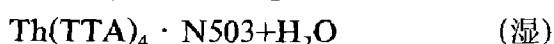
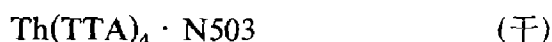
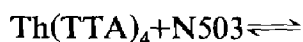
L	log β	$\Delta H /$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta G /$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta S /$ J · (mol · K) ⁻¹
N503	5.02 ± 0.26	-12.7 ± 1.1	-28.7 ± 1.5	54 ± 9
TBP	5.10 ± 0.20	-9.3 ± 0.3	-29.1 ± 1.2	67 ± 4
TOPO	7.05 ± 0.30	-19.4 ± 0.4	-40.2 ± 1.7	70 ± 5

2.2 从干、湿体系对比观察 H_2O 分子的作用

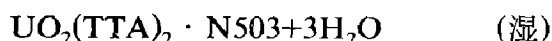
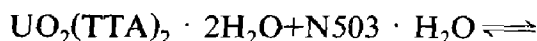
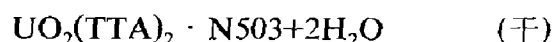
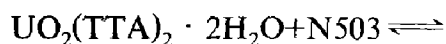
根据金属配合物红外光谱有无水峰,以及 Karl Fischer 试剂的含水量,判定反应物组成为 $\text{Th}(\text{TTA})_4$ 和 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[4]}$ (表2)。 $\text{Th}(\text{TTA})_4 + \text{N503}$ 干体系的 ΔS 为 $-52 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$,说明该体系反应后分子数净减, $\text{Th}(\text{TTA})_4 \cdot \text{N503}$ 旋转熵减少和 Th^{4+} 配位空间扩大^[5,6],反应体系有序性增加造成 ΔS 为负值。与其对比的湿体系,由于在反应中放出 H_2O 分子, ΔS 为小的正值,且要消耗部分能量打开水的配键,湿体系反应放出的热较干体系小。

表2 $\text{M}(\text{TTA})_n + \text{N503} \rightleftharpoons \text{M}(\text{TTA})_n \cdot \text{N503}$
反应的热力学函数(298 K)

$\text{M}(\text{TTA})_n$	log β	$\Delta H /$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta G /$ kJ · mol ⁻¹	$-\Delta S /$ J · (mol · K) ⁻¹	条件
$\text{Th}(\text{TTA})_4$	5.01 ± 0.22	-44.0 ± 4.1	-28.6 ± 1.2	-52 ± 10	干
	4.45 ± 0.01	-20.4 ± 0.5	-25.4 ± 0.01	17 ± 2	湿
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2$	5.26 ± 0.16	-18.1 ± 1.8	-30.3 ± 0.9	40 ± 3	干
$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.02 ± 0.26	-12.7 ± 1.1	-28.7 ± 1.5	54 ± 9	湿



对于 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{N503}$ 体系,在干和湿两种条件下,起始配合物均为 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 N503,反应时放出 H_2O 分子,故 ΔS 均为正值。湿体系中分子数净减大于干体系, ΔS 分别为 $54 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})$ (湿)和 $40 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})$ (干)。



从量热数据还可看出, N503 与 Th^{4+} 的偶极相互作用大于 UO_2^{2+} ,致使前者放出的热量 ΔH 大于后者。

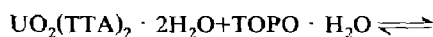
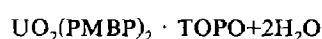
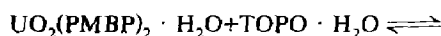
2.3 金属离子(UO_2^{2+} 、 Th^{4+})和不同的 β 二酮(TTA 与 PMBP)形成的配合物,与相同配体 TOPO 协萃反应能力的比较

由于 1-苯基 3-甲基 4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)与铀、钍的固体配合物不溶于甲苯,只溶于极性溶剂硝基苯,两体系是在不同溶剂中进行反应(表3)。从热力学函数值进行比较,这两种 β 二酮的配位性能十分相似。

表3 298 K 下反应热力学函数*

体系	溶剂	log β	$\Delta H /$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta G /$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta S /$ J · (mol · K) ⁻¹
$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2 + \text{TOPO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5.02	-9.12	-28.6	66
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 + \text{TOPO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	7.05	-19.4	-40.2	70
$\text{UO}_2(\text{TTA})_4 + \text{TOPO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5.23	-23.6	-29.8	21
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2 + \text{TOPO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	4.45	-20.4	-25.4	17

* 与本表对应的协萃反应为:



2.4 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} -PMBP-TOPO- CHCl_3 协萃体系热力学函数,萃取平衡法与滴定量热法数据对比

根据 Karl Fischer 试剂滴定固体配合物含水量及 TOPO 含水量,以及表4和表5数据,协萃机理如下:

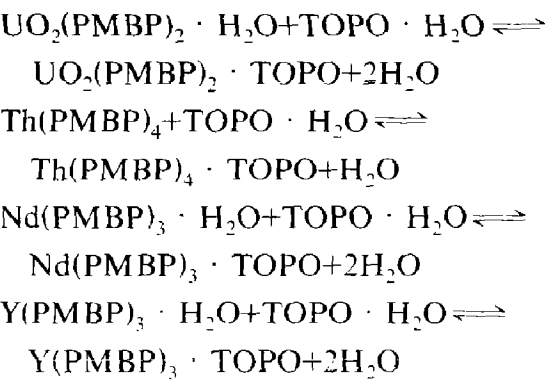


表4 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} -PMBP-
TOPO-CHCl₃ 协萃反应热力学函数 (298 K)

$\text{M}^{n+} + n\text{PMBP} \xrightleftharpoons{K_1} \text{M}(\text{PMBP})_n + n\text{H}^+$				
金属离子	$\lg K_1$	H kJ·mol ⁻¹	$-G$ kJ·mol ⁻¹	$-S$ J·(mol·K) ⁻¹
U(VI)	0.526	-26.0	-3.00	-77
Th(IV)	6.22	-16.0	-35.7	66
Nd(III)	-5.76	-6.62	32.9	-133
Y(III)	-5.35	-7.90	30.5	-129

$\text{M}^{n+} + n\text{PMBP} + m\text{TOPO} \xrightleftharpoons{K_{12}} \text{M}(\text{PMBP})_n \cdot m\text{TOPO}$				
金属离子	$\lg K_{12}$	H_{12} kJ·mol ⁻¹	$-G_{12}$ kJ·mol ⁻¹	$-S_{12}$ J·(mol·K) ⁻¹
U(VI)	5.50	-35.2	-33.4	-12.7
Th(IV)	10.30	-28.5	-59.0	102
Nd(III)	-1.27	-1.26	7.25	-28
Y(III)	-2.22	0.00	12.7	-22

$\text{M}(\text{PMBP})_n + m\text{TOPO} \xrightleftharpoons{\beta} \text{M}(\text{PMBP})_n \cdot m\text{TOPO}$				
金属离子	$\lg \beta$	H_{12} kJ·mol ⁻¹	$-G_{12}$ kJ·mol ⁻¹	$-S_{12}$ J·(mol·K) ⁻¹
U(VI)	4.98	-9.20	-28.4	64
Th(IV)	4.08	-12.5	-23.5	36
Nd(III)	4.49	5.36	-25.6	104
Y(III)	3.11	14.0	-17.7	106

表5 Nd(PMBP)₃、Y(PMBP)₃-TOPO-C₆H₅NO₂
体系在 298 K 量热滴定数据

体系	$\lg K_{12}$	$-H_{12}$ kJ·mol ⁻¹	G_{12} kJ·mol ⁻¹	$-S_{12}$ J·(mol·K) ⁻¹
Nd(PMBP) ₃	4.76	6.58	-27.0	113
+TOPO	5.37	6.00	-30.6	123
Y(PMBP) ₃	5.90	8.74	-33.7	142
+TOPO	6.28	8.33	-35.8	148

由以上数据可见，溶剂不同时，两法测得的 ΔS 仍合理吻合。说明在 PMBP-TOPO 协萃 UO_2^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 反应中，配体 TOPO 分子取代了溶剂化水分子， ΔS 增大；而对 Th^{4+} 协萃机理则是配位空间扩大。

以上工作说明微量量热滴定法结合计算机程序，能快速得到一系列热力学数值，这对于筛选萃取剂、探索分离条件，研究铜系、镧系元素及裂变产物的萃取行为具有重要意义。缺点是只能在均相中测定，受金属配合物溶解度限制，溶剂有选择性。

参考文献

1 杨 桦，王文清. 计算机与应用化学学报. 1989, 6(1): 41.

2 Grenthe I. Acta Chem Scand. 1970, 24: 1067.

3 Caceci M S *et al.* Computer and Chemistry. 1982, 6(4): 161.

4 Caceci M S *et al.* Solvent Extr Ion Exch. 1985, 3(5): 605.

5 Kertes A S. Inorganic Chemistry. 1972, 11: 2108.

6 Choppin G R. Separation Science and Technology. 1981, 16(9): 1113.