

# 溶剂萃取分离锂同位素中的阴离子结构效应\*

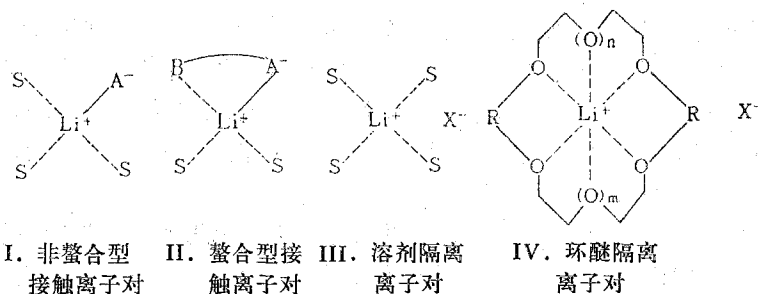
陈耀焕 盛怀禹

(中国科学院上海有机化学研究所)

本文结合四种锂的离子对萃取体系,从络合物结构探讨了与 $\text{Li}^+$ 对应阴离子结构对同位素分离效应的影响。其中螯合型接触离子对体系和环醚隔离离子对体系呈现明显的阴离子结构效应。前者随着螯合阴离子对 $\text{Li}^+$ 螯合键的增强,有机相富集 $^7\text{Li}$ 效应增大;后者随着阴离子电荷密度减少和软度增大,不仅有利于萃取分配,而且有利于 $^6\text{Li}$ 的富集。

**关键词** 锂同位素萃取分离、离子对萃取体系、阴离子结构效应、同位素效应。

在以化学交换分离锂同位素方法中,溶剂萃取法是颇受重视的一种。关于锂的溶剂萃取,萃取机理及其萃取过程中的同位素分离效应已有若干专论介绍<sup>[1-3]</sup>。由于锂离子的电子结构使它呈现出明显的离子化学的特征,如它有很大的水合自由能,与一般有机配位体的终合作用很弱,因此用通常的溶剂萃取体系对锂及其同位素萃取分离均难奏效。自六十年代初以来,离子对萃取(ion-pair extraction)理论的研究开拓了以离子对萃取体系萃取分离锂的新途径,使锂和其它碱金属萃取化学研究有很大进展。其中特别引人瞩目的是六十年代后期 Pedersen<sup>[4]</sup>和Lehn<sup>[5]</sup>分别研究开发了冠醚和穴醚类化合物,由于这些新型配位体与锂及其它碱金属阳离子有很强的络合作用而形成大阳离子,后者与合适阴离子缔合成为可萃络合物,从而开辟了一类新型离子对萃取体系。迄今见诸文献报导的锂萃取体系均属离子对萃取体系<sup>[2]</sup>,按离子对化学分类大致可分为如下四类:(式中 $\text{A}^-$ 表示酸性萃取剂阴离子;S为中性溶剂或配位体;B为其它配位基团;R为烃基; $\text{X}^-$ 为水相锂盐阴离子)。



锂萃取过程的同位素分离效应是由于平衡两相中锂物种状态差异所致<sup>[3]</sup>。在水相中,锂以水合离子, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 状态存在,在有机相中,锂处于上述可萃络合物状态。因此

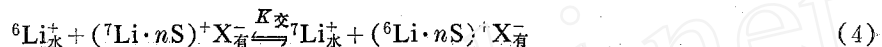
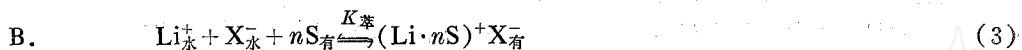
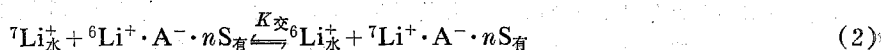
\* 本文曾在1983年第三届全国稳定同位素学术交流会上宣读。

探讨有机相锂络合物内, 与  $\text{Li}^+$  配对的不同结构性质的对应阴离子(Counteranion)会对体系的同位素分离效应产生怎样的影响则是颇感兴趣的问题, 显然对认识萃取分离同位素的本质亦是很有意义的。本文例举若干典型体系, 从我们研究获得的一些结果<sup>[6-10]</sup>, 结合文献资料, 初步探讨一下这种阴离子结构效应的一些规律。

## 结果与讨论

### 1. 同位素萃取分离及阴离子效应

萃取过程中锂同位素分离效应来自平衡两相中锂物种之间同位素交换平衡反应。上述四类离子对萃取体系可用下面两组萃取-交换平衡反应简单表述(下标指水相和有机相):



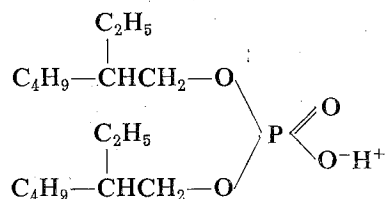
显而易见 A 组代表 I, II 类体系萃取-交换反应, B 组则属 III, IV 类体系的萃取-交换反应。从(1)和(3)可见, 有机相锂络合物中, 对应阴离子来自不同的途径。A 组中来自有机相中酸性萃取剂(或螯合剂)的阴离子, 原水相中锂盐阴离子并不进入有机相构成萃合物的一个组成部分; 而 B 组中则直接来自水相中锂盐阴离子, 萃取过程中它进入有机相构成离子对萃取络合物。Betts 等曾从理论上研究指出<sup>[3,11]</sup>, 一般同位素萃取-交换平衡反应[(2)和(4)]的  $K_{\text{交}}$ (即体系的分离系数  $\alpha$ )可近似用下式表示:

$$K_{\text{交}} = 1 + PKT^{-2}\Delta F \left( \frac{m' - m}{m' m} \right) \quad (5)$$

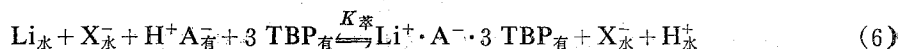
式中  $P$  为金属离子配位数( $\text{Li}^+$  为 4);  $K = (h/2\pi k)^2/24$ ;  $T$  为绝对温度;  $m'$  和  $m$  分别为重和轻同位素质量;  $\Delta F$  为两相中锂物种内金属-配位体键的力常数之差(单位为  $\text{md}/\text{\AA}$ )。因而在特定温度下, 对  $\text{Li}^+$  而言, 可简化为  $K_{\text{交}} = 1 + \text{常数}|\Delta F|$ 。此式清楚表明萃取平衡过程中锂同位素分离效应大小取决于两相锂物种之间锂键力常数之差( $\Delta F$ ), 同位素分离理论指出, 重同位素如  ${}^7\text{Li}$  必定富集于锂键强的一相。从式(1)-(4)和离子对结构图(I)-(IV)可以看出阴离子效应的基本情况。首先在 A 组中, 水相中锂盐阴离子  $\text{X}^-$  不参与萃取络合, 它只能影响  $K_{\text{萃}}$ , 而不会对  $K_{\text{交}}$  产生影响。在这类离子对体系中, 决定  $\alpha_{\text{Li}}$  大小是有机相中酸性萃取剂的  $\text{A}^-$  阴离子性质。相反在 B 组中, 由于水相中锂盐阴离子  $\text{X}^-$  进入有机相构成锂萃合物组成部分, 因而  $\text{X}^-$  阴离子不仅影响萃取平衡, 而且对同位素分离产生效应。其次, 在 I, II 结构中,  $\text{A}^-$  与  $\text{Li}^+$  直接接触成键, 因此  $\text{A}^-$  的结构性质会对  $\alpha_{\text{Li}}$  产生直接的影响。而在 III, IV 中,  $\text{X}^-$  与  $\text{Li}^+$  仅形成隔离离子对, 与  $\text{Li}^+$  直接成键是中性萃取剂的配位原子之间的配位键。因此阴离子  $\text{X}^-$  对同位素分离效应的影响是通过静电作用导致锂配位键的力常数变化而引起的, 它是间接作用的结果。按同位素分离理论估计, 这种间接作用的阴离子( $\text{X}^-$ )的结构性质变化一般不会导致很大的同位素分离效应, 决定这类体系  $\alpha_{\text{Li}}$  大小主要是与  $\text{Li}^+$  直接络合成键的中性萃取剂的结构性质。这就是本文所要探讨的两种阴离子效应。

## 2. 接触离子对体系中的阴离子效应

(1) 非螯合型接触离子对体系 在萃取分离锂同位素的文献中<sup>[3]</sup>, 此类体系的典型代表是磷酸二异辛酯-S-煤油/LiX 萃取体系。此酸性磷酸酯具有液态阳离子交换剂性质, 结构见(V)。通常为改善对 Li<sup>+</sup> 的萃取分配, 还添加中性磷酸酯如 TBP (即 S) 作协萃剂协同萃取, 萃取反应如下:

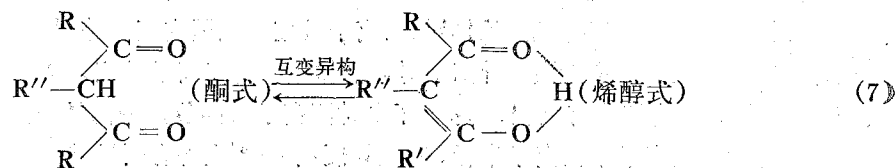


V. H<sup>+</sup>A<sup>-</sup> (即 DEHPA)

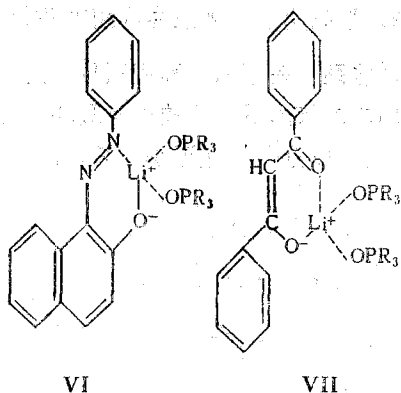


苏联学者<sup>[12]</sup>曾研究过此体系的同位素分离效应, 获得  $\alpha_{\text{Li}}$  为 1.010 和富集 <sup>6</sup>Li 的结果, 并指出随中性协萃剂配位能力增大  $\alpha_{\text{Li}}$  降低。如 TOPO 协萃时,  $\alpha_{\text{Li}}$  降至 1.004 左右。我们曾在六十年代后期较深入研究过多种酸性磷(膦)酸酯及多种水相络合剂对同位素分离的结构效应<sup>[6]</sup>, 其中 DEHPA-TBP 煤油/LiCl-LiOH 体系的  $\alpha_{\text{Li}}$  仅达 1.003, 且 <sup>7</sup>Li 富集于有机相。这类体系不同酸性磷(膦)酸酯的阴离子结构效应并不明显, 这与我们对萃合物和水合离子结构状态比较, 两者差别并不大的推测相吻合, 相当于用离子交换树脂分离的结果。此外从萃合物结构(参见 I)分析, 它不仅形成 Li<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>接触离子型主键, 且协萃剂的磷酰基(P=O)碱性强于水中氧原子而具有更大配位能力, 因而两相比较, 有机相系锂键强的一相, 它有利 <sup>7</sup>Li 的富集。

(2) 螯合型接触离子对体系 此类体系特点在于 A<sup>-</sup> 阴离子中尚存在一个能与 Li<sup>+</sup> 配位的基团, 能形成如(II)所示具有一个稳定螯合环的接触离子对。五十年代起, 美国一些学者<sup>[13-15]</sup>研究的用  $\beta$ -双酮类螯合剂萃取分离锂就是这类体系的代表。其中 Lee<sup>[13]</sup>用 HDBM-TOPO-十二烷/LiOH 体系的萃取色谱研究证明,  $\alpha_{\text{Li}}=1.003$ , <sup>7</sup>Li 富集在有机相。我们在七十年代初, 除证实此结果外, 深入比较了廿余种不同结构  $\beta$ -双酮的同位素分离效应<sup>[7]</sup>, 结果表明  $\beta$ -双酮中由于 R, R', R'' 不同, 不仅影响它们的互变异构(见式(7)<sup>[16]</sup>, 而且在萃取分配和同位素分离效应上均有差别, 特别是 R'' 的不同。我们还研究发现偶氮



类酸性螯合剂具有优异的萃锂性能, 其中 1-苯基偶氮-2-萘酚与 TOPO 协萃体系不仅呈现选择性萃锂极好的碱金属分离性能<sup>[17,18]</sup>, 而且出现较  $\beta$ -双酮更大的同位素分离效应<sup>[8,9]</sup>,  $\alpha_{\text{Li}}$  达 1.009, 较 HDBM 大二倍, 从比较它们萃合物结构(前者为 VI, 后者为 VII), 显然是由于这两种螯合阴离子结构性质差异而产生的效应。由于萃合物中锂键大大强于水合离子, 这类体系有机相均富集 <sup>7</sup>Li。这种明显的阴离子效应是螯合型接触离子对体系的一个特点, 因此深入研究这类阴离子的结构效应是颇有意义的课题。



VI

VII

### 3. 隔离离子对体系中的阴离子效应

(1) 溶剂隔离离子对体系 这类体系中最代表性的是异戊醇/LiX 萃取体系<sup>[3]</sup>。如前所述[式(3)], 苯合物中之对应阴离子直接来自水相中锂盐阴离子。苏联学者先后发表多篇有关文章<sup>[3]</sup>, 且结果悬殊, 直至 1970 年 Розен 等<sup>[19]</sup>又报道了此体系的分离结果。由于水相中 LiX 的卤阴离子不同,  $\alpha_{Li}$  出现明显的差别, 从 LiCl 的 1.010 降到 LiI 的 1.004。他们应用水合-溶剂化原理解释, 并根据异戊醇的偶极矩比水小, 离子-偶极相互作用弱而导致有机相富集  ${}^6Li$ 。我们曾研究过同样的体系, 实验结果表明异戊醇去水化能力很差, 因而萃取分配很小。尤其是异戊醇与水彼此互溶, 萃取平衡前后相体积变化极大, 因此多次实验并无可测出的  $\alpha_{Li}$  值出现 (用晶体密度法测定  $\alpha_{Li}$ ), 与早期美国学者结果一致<sup>[3, 20]</sup>。Розен 等结果及其探讨的阴离子效应还值得进一步验证, 但从苯合物结构剖析, 即使是  $(Li \cdot H_2O \cdot 3ROH)^+ Cl^-$ , 似不可能有较大  $\alpha_{Li}$  的效应。

#### (2) 环醚隔离离子对体系

1967 年 pedersen<sup>[4]</sup>和 Simon<sup>[21]</sup>等发表了环状多醚类化合物合成与碱金属络合作用引起人们极大的兴趣。继后 Lehn 等<sup>[5, 22]</sup>又开发了具有三维空间配位结构的穴醚类化合物, 并呈现更为优异的对碱金属络合作用和选择性。合适孔穴尺寸的冠醚或穴醚均能与  $Li^+$  络合形成大阳离子, 后者与  $X^-$  构成环醚隔离离子对被萃入有机相。1976 年 Jepson 等首次将冠醚应用于钙同位素分离<sup>[23]</sup>, 不久又报导了穴醚分离锂同位素结果<sup>[24]</sup>。其中, 穴醚[2, 2, 1]-氯仿/ $CF_3COOLi$  的  $\alpha_{Li}$  高达 1.035,  ${}^6Li$  富集在有机相。并观察到水相从  $CF_3COOLi$  变为  $LiBr$  时,  $\alpha_{Li}$  降至 1.026, 呈现明显的阴离子效应。我国支克正等<sup>[25, 26]</sup>的研究同样证实了这种效应的存在。为了认识这种离子对萃取体系中的阴离子效应, 我们选用苯并 15 冠 5 (B15C5) 的氯仿溶液为有机相, 考查了多种阴离子对同位素分离效应的影响<sup>[10]</sup>。结果见表 1。此七种阴离子不仅离子半径, 而且软硬度<sup>[27, 28]</sup>上均有明显差别。从我们的实验结果表明,  $\alpha_{Li}$  似与阴离子这两性质有关, 软度较大阴离子不仅有利于萃取分配, 而且有利于  ${}^6Li$  在有机相中富集。

### 4. 阴离子效应进一步探讨

从前述四种离子对体系现有的分离结果表明, 有较大  $\alpha_{Li}$  和阴离子效应较为明显的只有螯合型接触离子对体系和环醚隔离离子对体系两类。它们是有机相分别富集  ${}^7Li$  和  ${}^6Li$  的典

表 1 不同阴离子对  $\alpha_{Li}$  的影响

阴离子 (硬碱)	$Cl^-$	$ClO_4^-$	$CCl_3COO^-$	$CF_3COO^-$
$\alpha_{Li}$	$1.014 \pm 0.002$	$1.016 \pm 0.003$	$1.016 \pm 0.002$	$1.018 \pm 0.002$
阴离子 (软碱)	$SCN^-$	$Br^-$	$I^-$	
$\alpha_{Li}$	$1.020 \pm 0.003$	$1.023 \pm 0.003$	$1.023 \pm 0.003$	

型体系。从阴离子角度来看,前者阴离子来自有机相,后者来自水相;前者阴离子( $A^-$ )与  $Li^+$  接触,产生直接的影响,后者阴离子( $X^-$ )与  $Li^+$  则被冠(穴)醚所隔离,是间接作用的结果。下面着重对此两类体系中的阴离子效应进一步作些讨论。

(1) 水相中的阴离子效应 萃取平衡两相锂物种状态差异决定体系的同位素分离效应,现先考察一下水相中锂物种状态及阴离子效应。水相中锂盐通常均解离为离子,并均以高度溶剂化即水合离子状态存在。对  $Li^+$  而言,由于半径小,电荷密度大,配位数为 4,因此水合锂离子具有为四分子水配位的紧密内壳层结构,外层通过偶极作用还疏松结合着更多水分子。水相中阳、阴离子形成溶剂(水)隔离离子对而不互相直接接触,水合阴离子不会对  $[Li \cdot (H_2O)_4]^+$  的络合结构产生影响或影响甚微小而可忽略不计。因此水相中锂盐阴离子不会产生明显的同位素效应,而导致体系富集方向不同和  $\alpha_{Li}$  大小主要取决于有机相中锂络合物状态。

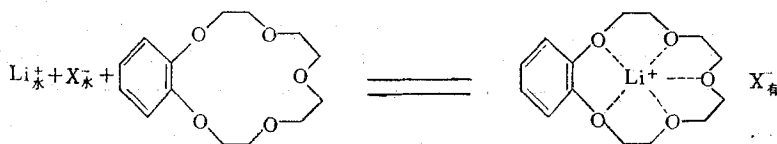
(2) 有机相中的阴离子效应 在讨论有机相阴离子效应中,无疑会对与  $Li^+$  配对构成络合物的阴离子是怎样起作用的以及选择怎样阴离子会产生较高的同位素分离效应这两方面感到兴趣。这是涉及许多因素的复杂问题。

i. 螯合阴离子的结构效应 螯合型接触离子对体系是萃取平衡有机相富集  $^7Li$  一类典型体系。由于  $Li^+$  配位数为 4,并要求以四面体结构配位,显然若一种螯合阴离子能与  $Li^+$  形成愈强和愈稳定螯合环络合物结构,必然导致与水合锂离子状态更大差异,因而愈有利于  $^7Li$  的富集和  $\alpha_{Li}$  的增大。从结构 VI 和 VII 比较,它们不仅配位原子不同,VI 为氧-氮, VII 为氧-氧,而更主要前者螯合剂是一种更弱的酸 ( $pK_a$  为 12.9)<sup>[9]</sup>,这种具有极强内氢键的螯合剂与  $Li^+$  形成更强螯合环结构,因此 VI 的  $\alpha_{Li}$  更大<sup>[8,9]</sup>。我们研究表明,螯合阴离子必须具备下述基本结构条件才会使体系出现较大同位素分离效应:(i) 它必须是能形成六员螯合环的阴离子,除能形成强的  $Li-O$  主键外,而且另一配位基具有大的配位能力,并满足  $Li^+$  四面体配位的空间要求;(ii) 为此,酸性螯合剂必须是一种具有很强内氢键,酸性弱的即  $pK_a$  大的结构,一般  $pK_a > 10$  者才能出现一定分离效应;(iii) 若能形成多螯合环的阴离子则有利于  $\alpha_{Li}$  的提高。

ii. 环醚隔离离子对体系中阴离子的结构效应 首先值得指出,这类体系之  $\alpha_{Li}$  大小主要取决于与  $Li^+$  直接成键的环醚结构不同,这不仅反映在冠醚和穴醚之间  $\alpha_{Li}$  有很大差异,即使是穴醚如穴醚[2,11]、[2,21]、[2,22],当均是三氟醋酸锂水相即相同的阴离子时, $\alpha_{Li}$  亦出现很大差别就是佐证。但这类体系如前所述阴离子效应亦是不可忽略。现择 B15C5 为例说明之。

冠醚是一种具有柔性醚键结构的多配位中性配位体,在萃取平衡中,  $Li^+$  可被冠醚络

合(或包接)在孔穴中形成各种构型的络合阳离子,与 $X^-$ 缔合成冠醚隔离离子对被萃入有机相, B15C5 萃取反应如下:



显然,  $X^-$ 有两种作用:首先是 $X^-$ 的静电作用影响络合阳离子的结构状态;其次是阴离子与络合阳离子缔合亲和力随 $X^-$ 的软硬性质不同而异。前一种作用导致络合阳离子中 Li—O 配键状态产生变化<sup>[29,30]</sup>。不难理介,阴离子电荷密度越大则对 $Li^+$ 的引力亦大,使 Li—O 配键的状态变化影响亦大,这是不同阴离子导致体系 $\alpha_{Li}$ 变化的主要原因。后一种作用主要涉及体系的萃取分配的不同,按软硬酸碱定,则锂络合阳离子属软酸,因此软碱阴离子配对有利于萃取分配的提高。从我们研究结果表明,似随着阴离子电荷密度降低和软度增大既有利于萃取分配,亦有利于 $\alpha_{Li}$ 的提高。毫无疑问,一个体系的 $\alpha_{Li}$ 是各种结构因素综合结果,即使对此处讨论的阴离子效应而言,除上述两点外还必须考虑阴离子的立体效应等因素,因此深入研究它们的结构化学和量子化学则会更深刻揭示这种效应的真谛。

## 结 束 语

萃取过程同位素分离效应涉及许多因素,本文仅从定性角度特别对其中两类离子对体系的阴离子效应作些初步探讨。迄今有关锂同位素萃取分离的公开报导并不多,尤其从结构化学和量子化学方面研究为数更少,因而值得今后深入研究,以期发现具有更大 $\alpha_{Li}$ 值,且满足同位素分离化工工艺要求的新体系。

## 参 考 文 献

- [1] 袁群, 有机化学, (1), 90(1979).
- [2] 盛怀禹, 稀有金属 (对外版), (1), 60(1983).
- [3] 陈耀焕, 稀有金属, (4), 79(1983).
- [4] Pedersen, C. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967).
- [5] Dietrich, B. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2885; 2889(1969).
- [6] 盛怀禹等, 磷类萃取剂的结构对锂同位素分离的效应, 待发表.
- [7] 盛怀禹等,  $\beta$ -双酮萃锂体系研究 I.  $\beta$ -双酮类萃取体系的锂同位素分离效应, 待发表.
- [8] 陈耀焕等, 溶剂萃取分离锂同位素研究 I. 苏丹 I-中性配位体协萃体系的锂同位素分离效应, 待发表.
- [9] 陈耀焕等, 溶剂萃取分离锂同位素研究 II. 苏丹 I-中性配位体协萃体系萃取分离锂同位素效应探讨, 待发表.
- [10] 盛怀禹等, 有机化学 (3), 217(1984).
- [11] Betts, R. H. and Bron, *J. Separation Science*, **12**, 635(1977).
- [12] Розен, А. М. и др., *Ж. Ф. Х.*, **44**, 1742(1970)
- [13] Lee, D. A., *Isotope Effects in Chemical Processes, Advances in Chemistry, Series 89*, 57(1969)
- [14] Begun, G. M., ORNL-1874 (1950), p. 10.
- [15] Lee, D. A., ORNL-4164 (1967), p. 24.
- [16] 朱自基等, 化学学报, **38**(4), 351(1980).
- [17] 严金英等, 有机化学, (1)28(1981).
- [18] 陈耀焕等, 有机化学, (4)257(1982).
- [19] Розен, А. М. и др., *Ж. Ф. Х.*, **44**, 1737(1970).
- [20] Taylor, T. V. and Urey, H. C. *J. Chem. Phys.*, **5**, 597(1937).
- [21] Simon, W. et al., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 377(1968).

(下转第 550 页)

表 5 紫铜在不同电导率、pH 去离子水中腐蚀率

水面与空气接触时间, 小 时	电 导 率, 1/欧姆·厘米	pH	平均腐蚀率, 克/米 <sup>2</sup> ·小时
0	$0.32 \times 10^{-6}$	8.56	$1.85 \times 10^{-3}$
24	$0.78 \times 10^{-6}$	6.57	$2.17 \times 10^{-3}$
48	$0.95 \times 10^{-6}$	6.50	$3.09 \times 10^{-3}$

### 三、结 论

1.2 m 迴旋加速器内循环冷却水对铜管腐蚀的主要原因是去离子水含氧量高和 pH 值低。另一个原因是工业水漏入。建议加速器采用密闭的内冷却水系统,控制循环水质,使氧含量小于 0.2 ppm、电阻率大于  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

致谢:本工作承许维钧、沈行方指导,杨志仁、贾祥、徐厉学协助现场试验,在此感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 久松敬弘, 仲铜技术研究会志, (19), 1(1980).
- [2] Malvern, F., *Obrecht Corrosion*, 18,189(1962).
- [3] 春山志郎, 仲铜技术研究会志, (19),5(1980).
- [4] Ralphow, Ross, J. R., *Materials Performance*, 14(9),27(1975).
- [5] Havrey, J. H., *The Microwave Journal*, 9(3),103(1966).
- [6] Barry, C. S., *Corrosion*, 33,257(1977).
- [7] 第十研究院编,《纯水制备》,国防工业出版社,1972年。
- [8] Friend, W. Z., *Corrosion*, 13,81(1957).
- [9] 石油部编,《给水排水设计手册 5》,中国建筑工业出版社,1974年。
- [10] 丰田环吉(日)著,吴自迈译,《工业用水及其水质管理》,中国建筑工业出版社(修订版),1978年10月。

(编辑部收到日期:1983年10月3日)

(上接第 600 页)

- [22] Lehn, J. M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92,2916(1970).
- [23] Jepson, B. E. and Dewitt, R., *J. I. N. O.*, 38,1175(1976).
- [24] Jepson B. E. and Cairns, G. A., MLM-2622 (1979); C. A. 92,65612(1980).
- [25] 支克正等, 原子能科学技术, (6),686(1982).
- [26] 支克正等, 同上, (3),347(1983).
- [27] 盛怀禹, 有机化学, (1),1(1974).
- [28] Pearson, R. G., *Hard and Soft Acid and Base*, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. (1973), p. 72; *J. Chem. Edu.*, 45,581,643(1968).
- [29] Izatt, R. M. and Christensen, J. J., *Progress in Macrocyclic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, vol I (1979), p 126-132.
- [30] 周金中, 原子能科学技术, (4),438(1983).

(编辑部收到日期:1984年1月30日)