

# 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

陈耀焕 严金英 李永坤\* 李蓓莉 曾明英 罗家珍 袁群 盛怀禹

(中国科学院上海有机化学研究所)

文章讨论了苏丹 I-中性配位体协萃体系萃取分离锂同位素中螯合剂和协萃剂的结构效应。为了获得高的同位素分离效应，螯合剂必须是弱酸性的 ( $pK_a > 11$ )，具有强的分子内氢键及易于形成六元螯合环。协萃剂结构不仅要求无空间位阻，而且具有强的配位基。 $\alpha$  随配位基的碱性增大而相应提高。萃取络合物中螯合环的增多亦有利于体系  $\alpha$  的提高。此外本文还讨论了一些萃取体系的同位素富集方向和萃锂体系用于分离同位素的前景。

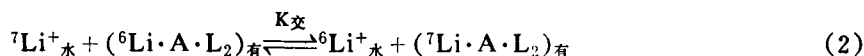
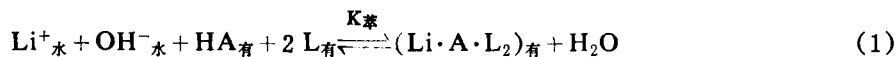
**关键词** 锂、锂同位素分离效应，协同萃取。

前文<sup>[1]</sup>我们报导了苏丹 I-中性配位体协同萃锂过程中的同位素分离效应，其中苏丹 I-TOPO-二甲苯-LiOH-LiCl 体系的分离系数 ( $\alpha$ ) 达  $1.009 \pm 0.001$ ，较 Lee<sup>[2]</sup>报导的  $\beta$ -双酮协萃体系的  $\alpha$  高二倍。从前文中可以看出，当用二十二种不同配位原子和不同结构的协萃剂与苏丹 I 协同萃锂时，同位素分离效应也有很大不同。因此进一步探讨这类体系在络合萃取-交换过程中的同位素分离效应的一般规律，对寻求具有更大分离效应的新体系颇有裨益。

## 结果和讨论

### 1. 关于同位素的富集方向

在溶剂萃取分离锂同位素过程中，同位素的富集方向随着体系不同而异。以苏丹 I (HA)-中性配位体 (L) 协萃体系为例，其萃取和交换反应可表述如下<sup>[3,4]</sup>。式中下标“水”和“有”指水相和有机相。



从式 (2) 可得

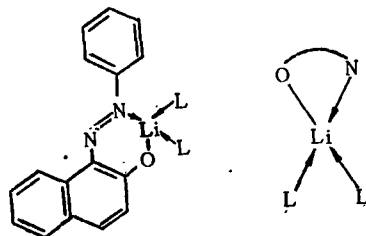
$$K_{交} = \frac{[{}^6Li^+]_{水} \cdot [{}^7Li \cdot A \cdot L_2]_{有}}{[{}^7Li^+]_{水} \cdot [{}^6Li \cdot A \cdot L_2]_{有}} = \frac{[{}^7Li \cdot A \cdot L_2]_{有} / [{}^7Li^+]_{水}}{[{}^6Li \cdot A \cdot L_2]_{有} / [{}^6Li^+]_{水}} = \frac{D_{7Li}}{D_{6Li}} = \alpha \quad (3)$$

\* 协作单位。

因此分离系数( $\alpha$ )就是式(2)交换反应平衡常数( $K_{\text{交}}$ ),亦即 ${}^7\text{Li}$ 分配比( $D_{7\text{Li}}$ )和 ${}^6\text{Li}$ 分配比( $D_{6\text{Li}}$ )之比。前文<sup>[1]</sup>测得的单级萃取体系 $\alpha$ 就是(1)和(2)反应的总效果。不同的体系有不同的萃取分配比( $D_{\text{Li}}$ )<sup>[5]</sup>和 $\alpha$ <sup>[1]</sup>。前者是锂的萃取过程,显然由于可萃络合物 $\text{LiAL}_2$ 在不同稀释剂中有不同的分配,因而有明显的稀释剂效应<sup>[5]</sup>。而后者是锂同位素交换过程,一般稀释剂不会直接影响可萃络合物的结构,如前文<sup>[1]</sup>结果表明,稀释剂不会导致 $\alpha$ 明显变化。本文主要讨论后一过程,即在交换过程中络合物结构与同位素分离效应的关系。但此两过程又是密切相关,特别在测定单级同位素分离系数时,此两过程是同时完成的,因而萃取过程的某些结果对讨论交换过程同位素效应亦是重要的参数。

Bigeleisen<sup>[6]</sup>曾指出在化学交换法分离同位素中,按化学键观点一相中锂物种应当是强键即具有较高的振动频率和大的同位素频率位移;而另一相则应当是弱键即具有较低的振动频率和小的频率位移,两者差别愈大则体系的 $\alpha$ 愈大,而且重同位素富集在强键相。因而一种萃取体系的 $\alpha$ 主要取决于两相中锂物种的结构状态。Betts等<sup>[7]</sup>曾从理论上推导出: $K_{\text{交}} = 1 + k \cdot |\Delta F|$ ,  $\Delta F$ 即为两相中锂物种之锂键力常数的差值。本文水相系用 $\text{LiCl-LiOH}$ 水溶液,实际上在水相中两者均解离成离子状态,而且由于 $\text{Li}^+$ 离子很小(离子半径为 $0.60 \text{ \AA}$ ),是一个电荷密度很高的硬酸性阳离子,因而它不是以自由状态存在,而是以水合离子状态(水合解 $-\Delta G = 489.855 \text{ KJ/mol}$ ,  $-\Delta H = 506.602 \text{ KJ/mol}$ <sup>[8]</sup>)存在。此外从 $\text{Li}^+$ 电子结构来看,它的 $2s$ 和 $2p$ 轨道均无电子,以 $sp^3$ 空轨道杂化与给电子配位体如水( $\text{H}_2\text{O}$ )络合形成稳定的略呈扭曲的四面体配位结构,因而在水相中是以 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 结构状态存在。在我们研究之萃取体系中<sup>[1]</sup>,水相条件变化不大,基本可视为 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 络合状态。在萃取过程中,萃取剂必须有力地排代 $\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}^+$ 配位,形成油溶性可萃络合物 $\text{Li} \cdot \text{A} \cdot \text{L}_2$ 而转入到有机相,即发生式(1)所示的萃取反应。从热力学角度,发生萃取反应的充要条件是自由能变化,  $-\Delta G$ 越大则越易萃取。但萃取反应发生涉及两种不同的热力学过程( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ),一种主要是焓变贡献,即 $-\Delta H$ 大;而另一种主要是熵变贡献。呈从同位素分离而言,应当讨论交换反应[式(2)]的热力学过程,但正如上述,萃取反应还是与上述焓变和熵变密切相关,特别从萃取络合物结构与分离效应关系来看,萃取反应热力学参数同样能提供些间接的证据。一般而言,前一种热力学过程,由于有机配位体在萃取条件与 $\text{Li}^+$ 结键强于水的配位结键,即有机相为强键相,表现出萃取反应容易发生,萃取分配比大,有机相富集 ${}^7\text{Li}$ 。反之后一种热力学过程主要是 $\Delta S$ 效应,有机配位体与 $\text{Li}^+$ 结键相当于或稍弱于水配位结键,因而有机相是弱键相,表现出萃取反应一般不强,萃取分配较差,有机相富集 ${}^6\text{Li}$ 。

苏丹 I 协萃体系萃取反应按式(1)进行<sup>[3]</sup>,在碱性条件下,苏丹 I 螯合一个 $\text{Li}^+$ ,再由二个 Lewis 碱性强的配位体(L)配位形成如(I)所求的萃合物(若简单以配位原子表示则成(II), O N表示苏丹 I 分子;后同)。



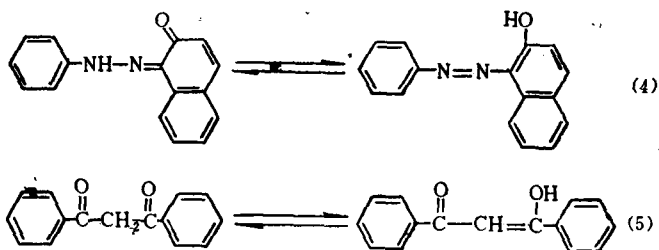
由于苏丹 I 与  $\text{Li}^+$  形成很强螯合键, 萃取反应主要贡献是焓效应, 而  $\Delta H$  则主要取决于苏丹 I 的螯合<sup>[3]</sup>,  $-\Delta H^2 \sim 46.054 \text{ KJ/mol}$ , 因而有机相是强键相。实验结果表明, 它不仅有很好的萃取分配性能, 而且二十二种协萃体系有机相均富集<sup>7</sup>Li, 与前面的分析吻合。近年来冠醚<sup>[9]</sup>和穴醚<sup>[10,11]</sup>萃锂体系出现较大的同位素分离效应, 有机相富集<sup>6</sup>Li, 这是另一种热力学过程的典型例子。但这类体系确如 ПозеН<sup>[12]</sup>所指出, 有机相萃取分配很差,  $\alpha$  提高与萃取分配相矛盾, 分离工艺中很难实现萃取段回流转相<sup>[13]</sup>。

### 2. 各种萃锂体系同位素分离效应的比较

按萃锂机理分类, 迄今主要有四类溶剂萃取体系<sup>[4,8,13]</sup>, 其中有些已研究过它的同位素分离效应<sup>[13]</sup>。现择部分代表性体系列于表 1。结果表明 I, II 类萃取体系不可能有较大的同位素分离效应。尽管苏联学者曾有富集<sup>6</sup>Li 分离效应的报道<sup>[12,18]</sup>, 但经我们验证均未发现有显著同位素分离效应, 即使 DEHPA - TBP 煤油体系(12)亦只有 1.003 的分离效应, 而且富集方向与他们报道的结果相反。因而只有 III 和 IV 两类(均能与  $\text{Li}^+$  形成螯合结构的)体系才有较大分离效应出现, 前者富集<sup>7</sup>Li, 后者富集<sup>6</sup>Li。显然从结构效应看, 形成螯合结构的可萃络合物是出现较大分离效应必要条件, 前者是通过弱酸性双配位螯合剂如  $\beta$ -双酮和苏丹 I 对锂螯合, 形成具有  $\text{Li}-\text{O}$  主键的强键相, 因而富集<sup>7</sup>Li; 后者通过中性多配位醚键对锂螯合, 形成冠状或笼状的  $>\text{O}:\rightarrow\text{Li}$  配键结构的弱键相, 因而富集<sup>6</sup>Li。我们发现的苏丹 I - TOPO 协萃体系是迄今见诸文献中较有效富集<sup>7</sup>Li 的萃取体系, 因此深入探讨这类络合物结构与分离效应的关系是颇有意义的。

### 3. 螯合剂和协萃剂结构与同位素分离效应的关系

(1) 螯合剂 上面各类萃取体系比较和前文<sup>[1]</sup>结果表明, 在 III 类体系萃取分离锂同位素效应中, 螯合剂结构起主要作用。如苏丹 I 和二苯甲酰甲烷与 TOPO 组成的协萃体系(即(17)和(15))它们的  $\alpha$  相差较大, 其本质就在于螯合剂的不同。现将两者若干结构参数列于表 2。苏丹 I 和二苯甲酰甲烷均是具有很强分子内氢键的弱酸性螯合剂。它们羟基的 <sup>1</sup>H-NMR 分别为 15.64 和 17.11 ppm, 但从  $pK_a$  值比较则苏丹 I 酸性更弱。此两螯合剂在有机溶剂中均存在互变异构平衡, 在碱性条件下, 分别互变为羟基-偶氮式(4)和烯醇式(5), 能与  $\text{Li}^+$  形成六元螯合环配位结构(III 和 IV), 但两者配位原子不同以及主体结构不同导致与  $\text{Li}^+$  配位键方向和强弱存在差异, 因而出现不同的同位素效应。虽由 <sup>1</sup>H-NMR 测定两



者内氢键强度和用 HMO 法计算配位原子的电荷密度比较来看, 二苯甲酰甲烷似应较苏丹 I 有更大的效应, 但实验结果相反, 这显然是由于不可忽视的立体结构因素所致。虽然在探讨同一结构类型螯合剂中, 螯合剂内氢键强度与  $\alpha$  之间呈较密切的关系, 但在不同类型

表 1 各种萃锂体系的同位素分离效应比较

体系类型	序号	萃取体系	$\beta_{Li/Na}$	$\alpha$	有机相富集	国家	日期	文献
I. 中性 溶剂溶剂化 萃取	1	异戊醇/LiBr 水溶液	/	0	/	美	1937	[14]
	2	异己酮/LiI-I <sub>2</sub> 水溶液	/	0	/	美	1951	[15]
	3	TBP-煤油/LiX 水溶液	/	0	/	英	1959	[16]
	4	乙醚/LiNO <sub>3</sub> -HNO <sub>3</sub>	/	0	/	苏	1962	[17]
	5	异戊醇/LiCl 水溶液	/	1.010	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[18]
	6	异戊醇/LiBr 水溶液	/	1.006	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[18]
	7	异戊醇/LiI 水溶液	/	1.004	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[18]
	8	异戊醇/EtCl 水溶液	2-8 <sup>[5]</sup>	1.001	/	中	1973	*
II. 离子 交换萃取	9	DEHPA-TBP-煤油/ LiCl 水溶液	/	1.010	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[12]
	10	DEHPA-DAMP-煤油/ LiCl 水溶液	/	1.008	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[12]
	11	DEHPA-TOPO-煤油/ LiCl 水溶液	/	1.005	<sup>6</sup> Li	苏	1970	[12]
	12	DEHPA-TBP-煤油/ LiCl-LiOH 水溶液	/	1.003	<sup>7</sup> Li	中	1968	*
	13	TBP-N <sub>602</sub> ** 煤油/ Li <sup>+</sup> FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> -HCl 水溶液	~200	/	/	中	1979	[19]
III. 螯合- 中性配位环 协同萃取	14	二特戊基甲烷-乙醚/ LiOH 水溶液	/	1.003	<sup>7</sup> Li	美	1950	[20]
	15	二苯甲酰甲烷-TOPO-+ 二烷/LiOH 水溶液	570	1.003	<sup>7</sup> Li	美	1968	[2]
	16	HFDMOD***-TOPO-苯 /LiCl 水溶液	1300	/	/	美	1976	[21]
	17	苏丹 I-TOPO-二甲苯/ LiOH-LiCl 水溶液	2500 <sup>[5]</sup>	1.009	<sup>7</sup> Li	中	1973	[1]
IV. 冠冠, 穴醚萃取	18	穴醚[2,2,1]-氟仿/CF <sub>3</sub> - COOLi 水溶液	/	1.041	<sup>6</sup> Li	美	1980	[10]
	19	冠醚15C5-硝基苯/CF <sub>3</sub> - COOLi 水溶液	/	1.025	<sup>6</sup> Li	中	1981	[9]
	20	开键多醚-硝基苯/CF <sub>3</sub> - COOLi 水溶液	/	1.012	<sup>6</sup> Li	中	1981	[9]

\* 本实验室研究结果。

\*\* N<sub>602</sub>: N,N-二仲辛基乙酰胺, CH<sub>3</sub>CON(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>\*\*\* HFDMOD: 1,1,1,2,2,3,3-三氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 表 2 苏丹 I 和二苯甲酰甲烷若干结构参考萃取性能与体系  $\alpha$  值比较

螯合剂	pK <sub>a</sub> (50% EtOH)	'H-NMR		配位原子电荷密度和配位结构			萃取性能		$\alpha$	
		$\delta_{\text{OH}}$	$\Delta\delta_{\text{OH}}$	配位原子	$q_{\text{O}=\text{N}}$	$q_{\text{O}=\text{H}}$	结构	$\log K_{\text{ex}}$		$\beta_{\text{Li/Na}}$
苏丹 I	12.90	15.64	11.25 <sup>[24]</sup>	O, N	1.1256 <sup>[24]</sup>	1.9265 <sup>[24]</sup>	六元螯合环	3.95 <sup>[5]</sup>	2500 <sup>[5]</sup>	1.009 <sup>[1]</sup>
二苯甲酰甲烷	10.60	17.11	13.11	O, O	1.6800 <sup>[26]</sup>	1.9065 <sup>[26]</sup>	六元螯合环	/	570 <sup>[26]</sup>	1.003 <sup>[2]</sup>

螯合剂的结构效应讨论中,尚须考虑立体因素。从表2中数据关联来看,  $pK_a$  值和  $\beta_{Li/Na}$  值则有较好的相应关系。 $pK_a$  值是表征酸解离程度,是一个热力学宏观参数,  $pK_a$  值越大即酸解离越弱,亦可认为螯合剂内氢键越强及成键的共价性越大。我们研究证明,  $pK_a$  大的螯合剂具有大的同位素分离效应,苏丹I较二苯甲酰甲烷高二个单位之多,前者  $\alpha$  相应大于后者。无疑随着弱酸性螯合剂的  $pK_a$  增大必然会导致萃取能力下降或萃取平衡碱度增高,不利于萃取转相。此外萃取同族元素的分离系数( $\beta_{Li/Na}$ )与  $\alpha$  亦有一定内在联系,  $\beta_{Li/Na}$  值越大则体系的  $\alpha$  亦大。表2结果与Роэеп等推论<sup>[12]</sup>相吻合,但应当指出  $\beta_{Li/Na}$  值随测定条件不同变化很大。在相同条件下测得值才有较好定量上比较。因此从我们研究结果探讨,对有利于同位素分离的螯合剂结构效应有如下几点初步结论:

i. 一种萃取体系要有较大同位素分离效应则其萃取络合物必须具有螯合结构,即系一种螯合萃取体系,如表1中III, IV二类。

ii. 形成螯合环的螯合剂必须是一种弱酸性即  $pK_a$  值大的螯合剂,一般  $pK_a$  值在10以上才呈现出一定(可测出)的同位素效应,并随  $pK_a$  值提高,体系  $\alpha$  值有上升趋势。

iii. 形成螯合环的配位原子(O或N),不仅要具有高的电荷密度即大的配位成键能力,而且立体结构上要满足  $Li^+$  的四面体配位的空间要求。

iv. 这样一类具有共价性  $G-Li$  主键和配键的螯合结构,相对于水相中的水合离子  $[Li(H_2O)_4]^+A^-$  结构而言,不仅是强键相,必然富集  $^7Li$  同位素,而且当两者差异越大则  $\alpha$  越高。

(2) 协萃剂 在苏丹I螯合协同萃取体系中,由于中性协萃剂亦直接配位于  $Li^+$  构成萃合物的一部分,因而协萃剂的结构效应亦是十分明显的。现将本文研究的一些磷型协萃剂结构参数,萃取性能和同位素分离效应列于表3。其中  $\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$ ,  $q_{o(p=0)}$  和  $\Sigma X$  (取代基电负性总值)等参数都是从不同角度表征  $p=0$  配位基的给电子性,这些参数与体系  $\alpha$

表3 协萃剂结构参数萃取性能与  $\alpha$  的关系

协萃剂	I. R.		配位原子电荷密度及键序 <sup>[28]</sup>			$\Sigma X$	萃取性能萃取反应热力学函数 <sup>[3]</sup>					$\alpha$
	$\nu_{p=0}^{[3]}$ $cm^{-1}$	$\Delta\nu_{OH}^{[6]}$ $cm^{-1}$	$q_o^*$ ( $p=0$ )	$q_p^*$	$P_{o=0}^*$		$\log K_{ex}^{[3]}$	$\beta_{Li/Na}^{[5]}$	$\Delta G^{**}$ (kJ/mol)	$\Delta H$ kJ/mol	$\Delta S^{**}$ (J/mol·°C)	
TBP	1280	228	1.8484	0.4194	0.4856	8.48	1.81	43	-10.34	-48.99	-128.9	1.004 <sup>5</sup>
DBBP	1253	238	1.9243	0.9040	0.2877	7.41	2.15	116	-12.27	-45.64	-112.2	1.006
BDBP	1241	268	1.9377	0.9778	0.2523	6.60	3.06	434	-	-	-	1.007
TOPO	1179	289	1.9458	1.0169	0.2318	5.12	4.16	2516	-18.05	-43.12	-84.15	1.009

\* TBP— $(C_6H_5O)_3PO$ ; DBBP— $(C_6H_5O)_2(C_2H_5)PO$ ; BDBP— $(C_6H_5O)(C_2H_5)_2PO$ ; TOPO— $(C_6H_{17})_3PO$ 。配位原子电荷密度均以烷基为甲基横型计算值参见<sup>[28]</sup>; \*\* 298。

值作图均呈一定的线性关系(见图1和2),均表明  $\alpha$  随  $p=0$  给电子性,即 Lewis 碱性增大而提高。从萃取体系相应的  $\log K_{ex}$  和  $\beta_{Li/Na}$  的结果同样反映出与各体系的  $\alpha$  值有内在的联系,它们之间作图亦呈现线性关系,  $\alpha$  均随此两参数增大而提高(见各3和4)。此外萃取反应热力学函数呈不同于同位素交换反应热力学函数,但它们毕竟反映了形成络合物反应的情况,与络合物结构和键状态相关。从  $\Delta G$  和  $\Delta S$  与  $\alpha$  对应数据比较来看,似乎亦存在一定的联系,  $\alpha$  随着  $-\Delta G$  和  $\Delta S$  的增大而提高。从 TBP 到 Topo 体系  $\alpha$  的提高与萃取反应中熵效应贡献有关。

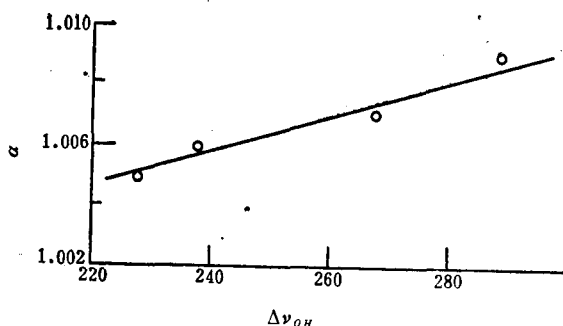


图 1  $\Delta \nu_{OH}$ 和体系  $\alpha$  之间的关系

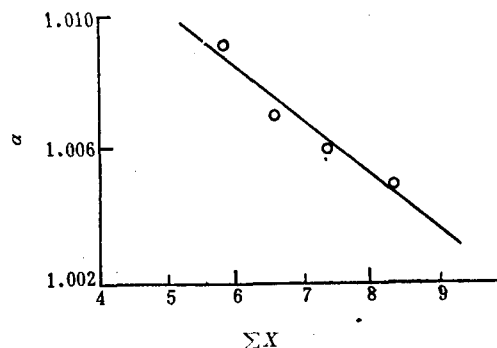


图 2  $\Sigma X$ 和体系  $\alpha$  之间的关系

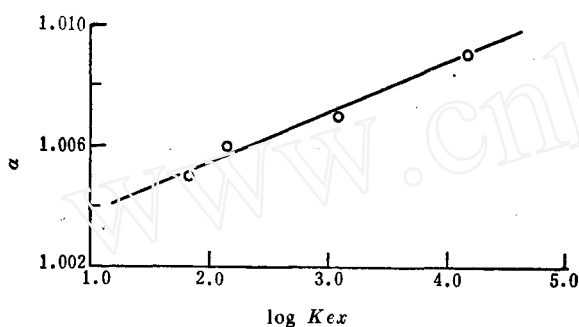


图 3  $\log K_{ex}$ 和体系  $\alpha$  之间的关系

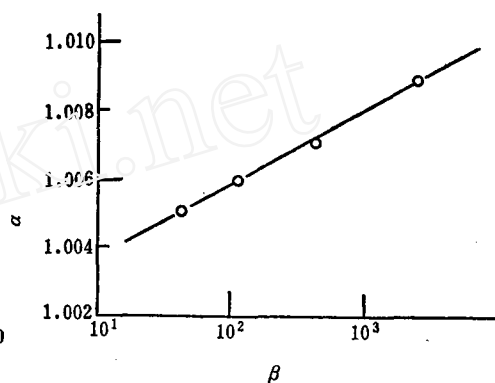


图 4  $\beta_{Li/Ns}$ 和体系  $\alpha$  之间的关系

除磷类协萃剂外，在我们研究的三辛基氧化膦(TOPO)，三辛基氧化胺(TONO)，二辛基亚砷(DOSO)及二异丁酮(DIBK)系列中，即  $p=0, N=0, s=0, c=0$  配位基系列中亦具有相同的趋势，即分离系数( $\alpha$ )随着配位基的碱性降低而变小<sup>[1]</sup>。

综上所述，对协萃剂的结构效应可得出如下几点初步结论：

i. 由于协萃剂直接配位于  $Li^+$  构成萃取络合物，因此它的结构对同位素分离效应贡献虽次于螯合剂，但亦有相当大的影响。

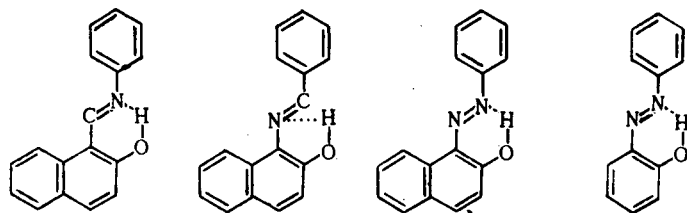
ii. 立体结构因素是重要的。当空间障碍小，则配位基配位能力强的协萃剂有利于  $\alpha$  的提高。若空间位阻大，尽管配位基的 Lewis 碱性很大，但这样结构的协萃剂由于不利于配位（如三辛胺），因而无益于萃取和  $\alpha$  的提高。

iii. 不同协萃剂，特别是同类结构的协萃剂，它们配位基的碱性如用  $\Delta \nu_{OH}$  或  $\Sigma X$  表征，由它们组成的协萃体系的萃取性能如  $\log K_{ex}$  和  $\beta_{Li/Ns}$  及其有关萃取反应热力学函数为  $\Delta G$  和  $\Delta S$  等均与  $\alpha$  值呈现一定的线性关系。

**(3) 萃取络合物中螯合环效应** 如前所述，锂萃取络合物中螯合环的存在是产生较大  $\alpha$  的必要条件，表 1 中 III 和 IV 类体系  $\alpha$  结果已证明这一点。但我们的研究进一步表明不仅螯合环的室间结构如五元或六元螯合环及环的键结状态对同位素分离效应产生极大影响，而且螯合环的多寡亦会导致明显的同位素效应。从下述两项结果中对螯合环效应获得证明：

i. 螯合环的结构和键结状态

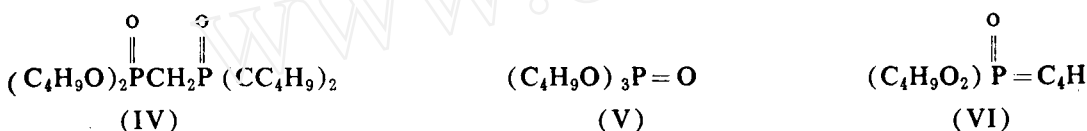
我们曾研究过螯合剂(V)和(VI)及(VIV)和(VIII)的结构效应。结果表明弱酸性席夫



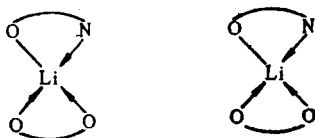
碱类螯合剂(V)可形成六元螯合环, 而(VI)只能形成五元螯合环, 因而不仅在萃取性能上, 而且在同位素分离效应上相差悬殊, 前者和苏丹 I (VII)相近, 后者则很差<sup>[29]</sup>。(VII)和(VIII)呈同属偶氮类螯合剂, 都能形成六元螯合环, 但(VII)分子内氢键强于(VIII), (VII)酸性弱于(VII)以及形成配位键的氮原子上电荷密度(VII)大于(VIII)<sup>[24]</sup>, 因而(VII)的同位素分离效应较(VIII)大很多。(VIII)与 TOPO 的协萃体系  $\alpha$  值仅 1.002 左右<sup>[30]</sup>。

ii. 螯合环的多寡

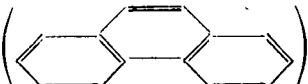
螯合环多寡的结构效应从比较单配位和双配位协萃剂的同位素分离效应获得证明<sup>[1]</sup>。例如甲撑四丁基双磷酸酯(IX)与 TBP(X)或 DBBP(IV)与苏丹 I 协萃体系同位素分离效应的比较就是一个很好的例证。我们分别用等克分子系列法和饱和容量法证明(IV)在与苏



丹 I 协同萃锂中具有双配位的作用<sup>[31]</sup>, 可能形成如(XII)所示双螯合环结构萃合物, 而(X)和(XI)仅可形成(XIII)那样的络合物。(IV)协萃体系  $\alpha$  值达 1.010, 为(V)和(VI)的协萃体系  $\alpha$  的二倍左右。我们测得苏丹 I-(IV)协萃体系萃取反应热力学函数:  $\Delta G_{298\text{K}} = -8.1224$



焦耳/摩尔,  $\Delta H = -36.2874$ 焦耳/摩尔,  $\Delta S_{298\text{K}} = -94.54$ 焦耳/度摩尔, 与表 3 有关数据比较可见, 虽 P=O 上氧的电荷密度与(VI)相近, 但(IX)体系由于形成两个螯合环致使熵变值与 TOPO 协萃体系相当。螯合环增多导致熵效应增大, 相应使  $\alpha$  提高。值得指出并不是所有双配位协萃剂均能呈现这样的效应, 如我们亦曾研究过甲撑四正辛基双氧化磷

$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$  的结构效应, 并未获得预想的结果,  $\alpha$  与单配位协萃剂 TOPO 相当。用菲咯啉()协萃  $\alpha$  亦仅达 1.005。从我们这些初步研究结果

表明, 针对  $\text{Li}^+$  离子尺寸很小, 且要满足四面体配位的空间要求, 因此只有具备空间位阻小, 配位原子碱性大, 并能与锂形成六元螯合环的双配位协萃剂才会出现螯合环效应, 使体系  $\alpha$  提高。

#### 4. 小结

综上所述,就本文研究的螯合-中性配位体协萃体系而言,我们认为具有较大同位素分离效应的萃取体系是:

i. 螯合剂(因它的结构是决定体系 $\alpha$ 的主要因素)必须是足够弱的( $pK_a > 11$ )酸性螯合剂,不但具有强的分子内氢键,而且立体结构上有利于与 $Li^+$ 形成六元螯合环。

ii. 协萃剂必须具有配位碱性大,空间位阻小的特点。

iii. 符合空间要求的多配位螯合剂和协萃剂均有利于体系 $\alpha$ 的提高。

iv. 稀释剂主要满足萃取分配上的要求,同时具有对螯合剂和协萃剂溶解度大的特点。因它在我们研究的体系中并不涉及萃取络合物结构或影响它键强度,因而稀释剂不会导致明显的同位素效应。

符合上述诸点的螯合剂,协萃剂和稀释剂组成有机相当与 $LiOH$ 水溶液萃取平衡后,必定会产生较大 $\alpha$ 值,而且有机相作为强键相,亦必定是富集 $^7Li$ 。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈耀焕等,原子能科学技术,(4),111(1987)。
- [2] Lee, D. A., *Advances in Chemistry Series*, Washington D. C., **89**, 57(1969)。
- [3] 陈耀焕等,有机化学,(4),283(1982)。
- [4] 陈耀焕等,盛怀禹,原子能科学技术,(5),595(1985)。
- [5] 严金荣等,有机化学,(1),28(1981)。
- [6] Bigeleisen, J. et al., *J. Chem. Phys.*, **15**, 261(1947)。
- [7] Betts, R. H. and Bron, J., *Separation Science*, **12**, 635(1977)。
- [8] 袁群,有机化学,(1),90(1979)。
- [9] 支克正等,原子能科学技术,(3),347(1983)。
- [10] Jepson, B. E. and Cairns, G. A., MIM-2622, UC-22(1979)。
- [11] 支克正等,原子能科学技术,(6),686(1982)。
- [12] Розен, А. М. и др., *ЖФХ*, **44**, 1742(1970)。
- [13] 陈耀焕,稀有金属,(4),79(1983)。
- [14] Taylor, T. V. and Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **5**, 597(1937)。
- [15] Drury, J. S., Y-785,(1951)。
- [16] Martin, F. S. and Holt, R. J. W., *Quart. Rev.*, **13**, 327(1959)。
- [17] Колотыркин, В. М. и др., *ЖФХ*, **36**, 2540(1962)。
- [18] Розен, А. М. и др., *ЖФХ*, **44**, 1737(1970)。
- [19] 许庆仁,有机化学,(1),13(1979)。
- [20] Begun, G. M., ORNL-1874, 10(1950)。
- [21] Seely, F. G. and Baldwin, W. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1049(1976)。
- [22] 姚介兴等,磷类萃取剂结构对锂同位素的分离效应,本实验室资料,1969。
- [23] 李蓓莉等,若干酸性螯合剂的 $pK_a$ 测定,本实验室资料,1973。
- [24] 李树森等,化学学报,40,577(1982)。
- [25] 李树森等,螯合萃取中的同位素效应 III,锂同位素效应的 HMO 研究,本实验室资料,1979。
- [26] 袁承业,周澄明,陈孔常,化学学报,39,699(1981)。
- [27] Lee, D. A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2807(1968)。
- [28] 袁承业,有机化学,(1),43(1979)。
- [29] 袁群等,席夫碱性螯合剂的结构对萃取分离锂同位素的影响,本实验室资料,1973。
- [30] 盛怀禹等,偶氮螯合剂结构对萃取分离锂同位素的影响,本实验室资料,1978。
- [31] 陈耀焕等,甲撑四丁基双膦酸酯与苏丹工协同萃取锂研究,本实验室资料,1974。

(编辑部收到日期:1985年2月24日)



**STUDIES ON SEPARATION OF LITHIUM ISOTOPES  
BY SOLVENT EXTRACTION II. STUDY ON THE  
SEPARATION EFFECTS OF LITHIUM ISOTOPES  
BY SUDAN I-NEUTRAL LIGAND SYNERGETIC  
EXTRACTION SYSTEMS**

CHEN YAOHUAN    YAN JINYING    LI YONGKUN    LI BEILI  
ZENG MINGING    LUO JIAZHEN    YUAN QUN    SHENG HUAIYU

*(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)*

**ABSTRACT**

The effect of the structure of chelating agent and synergic agent on the extraction separation of lithium isotopes by Sudan I-neutral ligand synergic extraction systems were discussed in this paper. In order to obtain higher isotopic effect, the chelating agent must possess weaker acidity ( $pK_a > 11$ ), stronger intramolecular hydrogen bonding and a greater tendency to form a six-membered chelating ring. In the synergic agent, there must be a functional group possessing strong coordination ability without steric hindrance. The separation effect ( $\alpha$ ) increased with the increase in the basicity of the coordinating group. The increase of the number of chelating rings in the extractable complex was of benefit to the enhancement of  $\alpha$ . Further discussions are also made on the enrichment direction of extraction systems and the prospects of different systems to be used for isotope separation.

**Key words** Lithium-6, Isotope separation, Synergic extraction.