

有机萃取剂的研究(IV)

某些中性磷型萃取剂的化学结构及其对 铀氧离子萃取性能的关系

袁承業 施莉兰 陸熙炎 叶伟貞 馬恩新 王国梁

(中国科学院有机化学研究所)

中性磷型萃取剂通常是指磷酸分子中的三个羟基全部为烷基酯化或为烷基置代的化合物,它们一般对铀具有较高的萃取选择性和一定的化学及辐照稳定性,因此这类萃取剂的研究已获得了广泛的重视。就目前已在铀的纯化及热铀处理工艺中普遍应用的磷酸三丁酯与甲基磷酸二异戊酯而言,还有一些显著的缺点,例如它们的使用范围仅限于硝酸体系,对外层电子结构相同元素的萃取选择性还较差,在长期使用过程中,由于化学与辐照的分解,还会导致纯化系数下降与工艺过程的复杂化。所以,深入地研究中性磷型萃取剂的萃取机理,对改进它们的使用条件及寻找新的高效萃取剂是有重要意义的。

文献上虽然已有不少研究中性磷类化合物对铀的萃取机理的报导,但多数工作偏重于分配平衡的研究,对化学结构与萃取性能关系的研究还不多。布累克(Blake)^[1],伯格(Burger)^[2]与肯尼迪(Kennedy)^[3]曾分别在1958年相继报导了四种不同类型的中性磷类化合物对铀的萃取性能。他们发现,在硝酸系统中,铀的分配系数是按三烷基氧化磷>二烷基磷酸烷基酯>烷基磷酸二烷基酯>磷酸三烷基酯的次序递减的,决定中性磷型萃取剂萃取效率的主要因素被认为是磷酰基氧原子的电荷密度,也就是这些化合物的路易斯碱性。伯格^[2]并证实铀与钍的分配系数是随着中性磷类化合物磷酰键的红外光谱特征频率的减小而增大的。嗣后,尼古拉耶夫(Николаев)也发现,这类化合物在萃取钍^[4]及铀裂变元素^[5]时也有相同的规律。根据不久前尤米泽沃(Umezawa)的报导^[6],在萃取钍时,分配系数是按二丁基磷酸丁酯>三丁基氧化磷>丁基磷酸二烷基酯>磷酸三烷基酯的次序递减的;由此可见,随着被萃取元素外层电子的结构不同,萃取性能也两样,萃取机理也可能不一致。

在同一类型的中性磷化合物中,萃取性能与取代烷基的结构有密切的关系,在磷酸三烷基酯方面已有不少报导。伯格^[2]、肯尼迪^[7]、锡德耳(Siddall)^[8]与诺默腊(Nomura)^[9]的研究说明,具有较大电负性或负诱导效应取代基的磷酸三烷基酯,由于磷酰基氧原子电荷密度的降低,对铀的萃取率均很小。锡德耳^[8,10-11]的研究虽还说明了在靠近烷氧基氧原子具有支链烷基的磷酸三烷基酯,除钍以外,对其他锕系金属元素均有较高的萃取率,但没有指出关键所在。最近,大岛(Oshima)^[12]认为,作为萃取剂的磷酸三烷基酯,由于溶解度的要求,其烷基碳原子的数目最好不低于5。文献上对烷基磷酸类的化学结构与萃取性能关系的研究,只有彼得洛夫(Петров)与谢夫钦科(Шевченко)的报导^[13,14]。他们曾根据一系列烷基磷酸二烷基酯对铀及钍的萃取性能的研究,认为甲基磷酸酯,特别是甲基磷酸二辛酯最有利于铀的萃取。这个事实可以用磷酰基氧原子的电荷密度及一定的溶解度要求来解释。由此可见,中性磷类化合物对铀的萃取性能是与磷酰基氧原子的电荷密度、结构空间效应及它们与铀所形成络合物的溶解度有关的。我们认为,进一步探讨不同类型中性磷化合物取代烷基的结构与萃取性能的关系,对阐明萃取机理、被萃取络合物的结构及研究新型高效萃取剂是有帮助的。本文是这方面工

作的一个初步报导。

我們合成了取代烷基为正庚基、甲庚基及异辛基(2-乙基己基)的磷酸三烷基酯,烷基磷酸二烷基酯,二烷基磷酸烷基酯及三烷基氧化磷。这些烷基虽有相近的碳原子数目(C_7-C_8),但具有不同的结构。正庚基是直链烷基;甲庚基是1位上具有甲基的叔碳烷基,有较显著的空间效应;而异辛基则是在2位上具有乙基的烷基,由它组成的化合物也有一定的空间效应。为了同时研究烷基碳原子数目的影响并与某些文献数据进行比较,我们还合成了具有丁基、戊基及己基的中性磷化合物,并测得了铀在上述各种磷型萃取剂与不同浓度硝酸中的分配系数,从而探讨化学结构与萃取性能的关系。此外,我们还研究了这些中性磷化合物磷酸盐的红外光谱特征频率与铀的分配系数的关系。

磷酸三烷基酯一般系按通常方法,由醇、氧氯化磷及吡啶(克分子比 3:1:3)在苯液中反应而得^[15]。但应用这类方法制备磷酸三(1-甲基庚基)酯的尝试未获成效,这可能是由于仲醇的反应活泼性较差之故。在专利文献^[16]中,虽曾有过以磷酸三甲酯与氯代1-甲基庚烷在碳酸钾的存在下加热反应制取这个化合物的记载,但缺乏实验步骤及产物的物理常数。锡德耳虽曾报导^[14]了直接由仲醇与氧氯化磷在吡啶存在下反应所制得的磷酸三烷基酯的萃取性能,但他们对所得化合物的纯度没有进行认真的鉴定。不久前,霍顿(Horton)与怀特(White)^[17]所记载的磷酸三(1-甲基庚基)酯,根据红外光谱数据,显然是一个含有酸性物质及醇类的混合物。我们参照另一类制备三烷基磷酸酯的通常方法^[18],由甲庚醇钠与氧氯化磷在苯液中的反应,得到了分析纯的磷酸三(1-甲基庚基)酯,这个化合物的红外光谱与霍顿和怀特^[17]所报导的有显著的区别。由于磷酸三烷基酯中经常会含有酸性磷酸酯(制备时的副产物或贮存时的分解产物),后者的存在将严重影响中性磷化合物的萃取性能,如铀的分配系数增大、反萃取困难、纯化系数降低、第三相的形成与乳化现象的产生等^[19]。因此,我们对所合成的磷酸三烷基酯皆以纸上点滴试验及红外光谱进行鉴定,证明无酸性物质及具 P—OH 基团化合物的存在。

烷基磷酸二烷基酯系由亚磷酸三烷基酯与相应的溴代烷经阿尔布佐夫(Арбузов)重排^[20]或由亚磷酸二烷基酯在金属钠的存在下与相应的溴代烷按米哈里斯(Michaelis)^[21]反应制得。亚磷酸三烷基酯或亚磷酸二烷基酯则由三氯化磷与醇在不同条件下作用而成。所合成的烷基磷酸二烷基酯经还原反应、纸上点滴试验及红外光谱鉴定,证明无三价磷化合物、酸性物质及具 P—OH 及 P—H 基团化合物的存在。

二烷基磷酸烷基酯一般可由二烷基磷酸经酰氯化及酯化反应合成,但制备二烷基磷酸的过程较繁,须先由氧氯化磷与仲胺或叔胺反应,生成二烷基氨基磷酸二氯或相应复合物,再与格氏试剂作用后经水解而得^[22,23]。二烷基磷酸烷基酯也可先由醇类与氧氯化磷制成磷酸烷基酯二酰氯,后者参照亚磷酸烷基酯二酰氯的烷基化^[24]方法,继续与格氏试剂反应而得。所合成的二烷基磷酸烷基酯经纸上点滴试验及红外光谱鉴定,证明无酸性物质及具 P—OH 基团化合物的存在。

三烷基氧化磷均系由氧氯化磷与格氏试剂反应而得^[25]。所合成化合物的纯度也经还原反应、纸上点滴试验及红外光谱鉴定。

实验部分

一、中性磷型萃取剂的制备*

本文所研究的中性磷型萃取剂,均按照下述七种典型方法合成。实验部分所叙述的,除三

* 龙海燕、李鸿绪及周莉影等也参加部分实验工作。

辛基氧化膦外,皆系文献尚未有记载的化合物或合成方法。所用有机溶剂如苯、甲苯、石油醚、乙醚、吡啶和各种脂肪醇如正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、2-乙基己醇及1-甲基庚醇皆经脱水干燥处理,2-乙基己醇及1-甲基庚醇在干燥前还经氯化处理,以除去所含还原性物质^[25]。磷型萃取剂的制备方法及物理常数均详载于表1。

所合成的中性磷型萃取剂,在测定铀的分配系数前,皆经纸上点滴试验法鉴定,证明无酸性物质存在。鉴定方法如下:用毛细管将样品少数滴加在滤纸上,室温凉干后喷加新鲜配制的苯胺、木糖各1%的乙醇溶液显色,并将滤纸移置于110℃的烘箱中加热处理5分钟,如有酸性物质(4—5微克)存在时,在白色滤纸上会显现黄红色斑点。

红外光谱系用 Zeiss UR-10 型红外分光光度计测得。液体样品直接制成薄膜,固体样品以石蜡油为介质。

1. 醇与氯化磷在此条件下反应

磷酸三正庚酯 由104.4克正庚醇、77.1克吡啶及100毫升苯所配制的混合液,冰盐冷却至-5℃左右,在不断搅拌下,约于2小时内,逐渐滴加由46.05克氯化磷与40毫升苯所配制的溶液。然后徐徐加热,回流2小时,冷却至室温。加水100毫升以溶解析出之固体,分层,苯层以20%食盐水洗二次后再用清水洗一次,苯液以无水硫酸钠干燥过夜,过滤,蒸去苯后残余物减压蒸馏,收集沸程187—189℃(0.9毫米)部分,再蒸馏得52克(得率40%)。沸点190—192℃(1毫米), n_D^{20} 1.4360, d_4^{20} 0.9255, 分子折射率(MR):实验值110.91, 计算值111.17。纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱($\nu_{\text{高}}$ 厘米⁻¹)2960, 2920, 2860(CH伸展、变形), 1480, 1380(C—CH₃) 1280(P=O), 1020(P—O—C), 880, 750(未肯定)。

分析: C₂₁H₄₅O₄P

计算值(%): C 64.28; H 11.48; P 7.90

实验值(%): C 63.64; H 11.58; P 8.40

2. 醇钠与氯化磷的反应

磷酸三(1-甲基庚基)酯 在123克甲庚醇中,逐渐加入7克切碎的金属钠,在不断搅拌下,油浴徐徐加热至200℃,待得到透明溶液后,冷却至室温,然后加入100毫升苯稀释。于此溶液在冰盐冷却下,逐渐滴加由15.35克氯化磷与20毫升苯所配制的溶液,加毕后以油浴徐徐加热,并于110℃保持5小时,冷却至室温后得一混浊液体。加入水120毫升,振荡后待分层。水相弃去,有机相用水洗涤5次,每次约100毫升,直至洗液呈中性。苯液以无水硫酸钠干燥过夜。过滤,蒸去苯后的产物在温度不超过100℃时减压除去过量的甲庚醇,所得中性残余物减压分馏,在真空度为 5×10^{-4} 毫米汞柱时收集150—155℃部分,得22克(得率50%,以氯化磷计)。 n_D^{20} 1.4362, d_4^{20} 0.9098, 分子折射率(MR):实验值124.90, 计算值125.02。纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱($\nu_{\text{高}}$ 厘米⁻¹)2960, 2920, 2860(CH伸展、变形), 1480, 1382(C—CH₃), 1265(P=O), 1148(C—CH₃摇摆), 1130(CH振幅), 1010(P—O—C), 880, 820(未肯定)。霍顿与怀特^[17]所记载的磷酸三(1-甲基庚基)酯的红外光谱($\nu_{\text{高}}$ 厘米⁻¹)为3560(OH杂质的氢键), 2960, 2920(CH₃与CH₂伸展), 2700(P—OH), 2380(醇OH), 1465(CH₂裂开), 1380(CH弯曲), 1255(P=O缩合), 1160(C—O—P), 1140(CH₃摇摆), 1000(P—O—C), 970, 940(C—O—P)。

分析: C₂₄H₅₁O₄P

计算值(%): P 7.13

实验值(%): P 7.01; 7.36

3. 阿尔布佐夫重排反应

正庚基磷酸二正庚酯 先由正庚醇与三氯化磷在吡啶的存在下反应,制得亚磷酸三正庚酯^[27],沸点 158—164℃(0.4 毫米), n_D^{16} 1.4459。将 75.2 克亚磷酸三正庚酯与 37.5 克溴代正庚烷的混合物,在油浴中加热回流 10 小时,黄色反应产物直接减压蒸馏二次,收集沸程 174—180℃(0.4 毫米)部分,得无色液体 47 克(得率 62%)。 n_D^{20} 1.4406, d_4^{20} 0.9012,分子折射率(MR):实验值 109.85,计算值 110.05。所得产物与 0.2% 碘的四氯化碳溶液呈阴性反应;纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱(ν_{max} 厘米⁻¹) 3480(OH 杂质?), 2960, 2920, 2860(CH 伸展、变形), 1650(双键杂质?), 1480, 1382(C—CH₃), 1245(P=O), 1070(C—O—P), 1015(P—O—C), 908, 855, 830, 750(极弱,未肯定)。

分析: C₂₁H₄₅O₃P (376.57)

计算值(%): P 8.23

实验值(%): P 8.61

所得正庚基磷酸二正庚酯经浓盐酸水解并以正己烷重结晶二次后,即可得到熔点为 103—104℃ 的白色结晶,与文献[28]报导的正庚基磷酸的熔点相符。

4. 米哈里斯反应

1-甲基庚基磷酸二(1-甲基庚基)酯 先由甲庚醇与三氯化磷在四氯化碳溶液中进行反应,制得亚磷酸二(1-甲基庚基)酯^[29,30],沸点 130—134℃(1 毫米), n_D^{18} 1.4368。于 200 毫升甲苯和 2.3 克切碎的金属钠悬浮液中,在不断搅拌下,逐渐滴加 31 克亚磷酸二(1-甲基庚基)酯。加热回流,直至金属钠全部溶解。稍待冷却,再徐徐滴加 2-溴代辛烷 30 克。反应物继续搅拌回流 20 小时,冷却后离心分离,除去白色无机盐。滤液减压蒸去溶剂,残余物减压蒸馏,收集沸程 173—176℃(0.3 毫米)部分,得无色液体 16 克(得率 39%)。 n_D^{18} 1.4397, d_4^{18} 0.9024,分子折射率(MR):实验值 122.05,计算值 123.90。所得产物与 0.2% 碘的四氯化碳溶液呈阴性反应;纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱(ν_{max} 厘米⁻¹) 2960, 2920, 2860(CH 伸展、变形), 1475, 1380(C—CH₃), 1260(P=O), 1000(P—O—C)。

分析: C₂₄H₅₁O₃P

计算值(%): P 7.40

实验值(%): P 6.89

5. 二烷基磷酸的酯化

二正庚基磷酸正庚酯 先仿照二丁基磷酸的合成法^[23]制备二正庚基磷酸。于 77 克氯化磷的乙醚(250 毫升)溶液中,在剧烈搅拌及冷却下,先滴入吡啶 40 克。然后在继续冷却下,在 1 小时内,逐渐滴加由 24 克镁、179 克溴代正庚烷在 400 毫升乙醚中按常法所制得的格氏试剂。加毕后在冰水中搅拌 2 小时,放置过夜。次日将反应物倾入 320 毫升冰水中,小心分去水层,滤出从乙醚中析出之结晶,用小量冰水洗滌,干燥后以 70% 乙醇重结晶二次,得无色结晶 55 克(得率 42%),熔点 77—79℃。分析 C₁₄H₃₁O₂P: 计算值(%), P 11.45; 实验值(%), P 11.66。酰氯化:将上述二正庚基磷酸 26.2 克与 36 克氯化亚砷及 20 毫升苯的溶液,先在 60℃ 反应,待无气体逸出后加热回流一小时,冷却至室温,减压除去苯及过量氯化亚砷。剩余物中再加入 30 毫升苯,继续减压抽除,如此重复二次,残余物减压蒸馏,收集沸点 160—162℃(0.1 毫米)部分,得浅黄色液体 24 克(得率 86%)。酯化:将上述二正庚基磷酸酰氯(24 克)的苯(20 毫升)溶液,在剧烈搅拌及冷却下,徐徐滴加到由 50 毫升正庚醇、2.24 克金属钠及 40 毫升苯所配制的正庚醇钠溶液中。加热回流三小时,放置过夜。加入 100 毫升水,使分层。弃去水层,有机相先以 0.1N 盐酸(80 毫升)洗一次,再以水洗四次(每次 80 毫升),直至洗液呈中性。有机相用无水硫酸钠干燥过夜,过滤,滤液先减压抽除苯,再在 <110℃ 时减压除去醇。残余物

减压蒸馏,所得二正庚基磷酸正庚基酯的沸点为 174—178℃ (0.4 毫米), $n_D^{25}1.4488$, $d_{25}^{20}0.8928$, 分子折射率(MR):实验值 108.38, 计算值 108.92. 得量 24.5 克或为理论量的 68%. 纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱($\nu_{\text{高波}}$ 厘米⁻¹) 3450 (OH 杂质?), 2960, 2920, 2860 (CH 伸展、变形), 1650 (双键杂质?), 1480, 1410, 1380 (C—CH₃), 1215 (P=O), 1020 (P—O—C), 985, 900, 826, 720 (未肯定).

分析: C₂₁H₄₅O₂P

计算值(%): P 8.61

实验值(%): P 8.87

二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯 将以布累克^[31]所报导方法合成的二(2-乙基己基)磷酸 50 克与氯化亚砷 25 克及苯 40 毫升的混合液,按照上述二正庚基磷酸的酰氯化法处理,得二(2-乙基己基)磷酸二氯 21 克,沸点 155—160℃ (1 毫米). 再将所得产物的苯(20 毫升)溶液,滴加到由 30 毫升 2-乙基己醇、1.6 克金属钠及 50 毫升苯所制成的醇钠溶液中. 加热回流三小时后,按二正庚基磷酸二氯的酯化法处理,得二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯 11.2 克. 沸点 157—159℃ (1 毫米), $n_D^{25}1.4531$, $d_{25}^{20}0.8859$, 分子折射率(MR):实验值 122.77, 计算值 122.78. 纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱($\nu_{\text{高波}}$ 厘米⁻¹) 3450 (OH 杂质?), 2960, 2920, 2860 (CH 伸展、变形), 1650 (双键杂质?), 1480, 1410, 1382 (C—CH₃), 1230 (P=O), 1030 (P—O—C), 978, 860, 820 (未肯定), 715 (P—C).

分析: C₂₄H₅₁O₂P

计算值(%): P 7.71

实验值(%): P 8.14; 8.03

所得二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯以 6N 盐酸水解后(80℃, 20 小时),经纸上层析鉴定(溶剂系统:正丁醇:氨水:水 = 6:2:2;显色剂:木糖、苯胺各 1% 的乙醇溶液, 105℃ 加热 5 分钟),证明水解产物中只有一种酸存在,根据比移值(R_f)推测,为一元酸.

6. 磷酸烷基酯二酰氯的烷基化

二正丁基磷酸正丁酯 先由氧氯化磷与丁醇制得正丁氧基磷酸二氯^[32], 沸点 90℃ (17 毫米). 于 138.5 克磷酸丁酯二酰氯的乙醚(125 毫升)溶液中,在剧烈搅拌及冰盐冷却下,徐徐滴加由 39.5 克镁、206 克溴代正丁烷在 125 毫升乙醚中按常法所制得的格氏试剂. 加毕后在室温下搅拌 2 小时,放置过夜,次日将反应物倾入少量的冰块中,静待分层. 水层弃去,乙醚层用无水硫酸钠干燥. 乙醚抽除后,残余物减压蒸馏,收集沸程 125—127℃ (1 毫米)部分,得 34.8 克(得率 20.7%). $n_D^{25}1.4444$ [文献[33]记载二正丁基磷酸正丁酯的沸点为 125—126℃ (1 毫米), $n_D^{25}1.4445$]; 纸上点滴试验证明无酸性物质;红外光谱($\nu_{\text{高波}}$ 厘米⁻¹) 3450 (OH 杂质?), 2960, 2920, 2860 (CH 伸展、变形), 1650 (双键杂质?), 1469, 1410, 1382 (C—CH₃), 1240 (P=O), 1195 (P=O 缔合), 1065 (伯醇), 1030 (P—O—C), 980, 812 (未肯定), 760, 725 (P—C).

7. 氧氯化磷的烷基化

三正辛基氧化磷 系按怀特所记载的方法^[34]及布朗(Brown)等的改良法^[35]合成. 于 18.4 克氧氯化磷的乙醚(100 毫升)溶液中,在剧烈搅拌及冰盐冷却下,徐徐滴加由 14.6 克镁、116 克溴代正辛烷在 200 毫升乙醚中按常法所制得的格氏试剂. 加毕后在室温下搅拌一小时,然后再加热回流一小时,稍待冷却,加入 40 毫升水以分解未起反应的格氏试剂,静置待分层. 水层弃去,乙醚层先用 5% 盐酸洗后再用水洗,抽除乙醚. 反应产物中先加入 100 毫升浓硫酸及高锰酸钾处理过的石油醚,再加入 160 毫升 1M 高锰酸钾溶液. 在室温下振荡半小时. 过量高锰酸钾以草酸分解. 有机相先用 5% 盐酸洗,再用水洗. 石油醚溶液以无水硫酸钠干燥

后用 0.01N 氢氧化钠滴定酸含量, 根据每克酸含量 (以二正辛基磷酸计) 加入 1.5 克碱性氧化铝处理。然后以 2% 氢氧化钠洗一次, 再用水洗, 直至洗液呈中性。有机相以无水硫酸钠干燥后, 抽除石油醚, 残余物放置冰箱后得结晶。以石油醚重结晶二次, 得三正辛基氧化磷 23.2 克, 熔点 53—54°C, 得率 50%。还原反应阴性; 纸上点滴试验证明无酸性物质; 红外光谱 (ν_{max} 厘米⁻¹) 2960, 2920, 2860 (CH 伸展, 变形), 1480, 1415, 1380 (C—CH₃), 1150 (P=O), 780 (P—C), 824, 760, 728 (CH 振幅, 摇摆)。

表 1 中性磷化合物的物理常数

编号	化合物名称	结构式	制备方法	得率 %	沸点, °C (毫米)	折光率 n_D^{25}	比重 d_{25}^{25}	文献
1	磷酸三正丁酯	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P(O)}$	1	74	143—144(8)	1.4210	0.9753	[18]
2	磷酸三正庚酯	$(n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{O})_3\text{P(O)}$	1	40	190—192(1)	1.4360	0.9255	
3	磷酸三(2-乙基己基)酯	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{P(O)}$	1	55	180—185(0.5)	1.4403	0.9216	[36]
4	磷酸三(1-甲基庚基)酯	$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{P(O)}$	2	50	150—155(5×10^{-4})	1.4362	0.9098	
5	甲基磷酸二异戊酯	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-iso})_2$	3, 4	90	102—104(1)	1.4258	0.9559	[37]
6	正丁基磷酸二正丁酯	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	3	70	114—116(1)	1.4250	0.9504	[38]
7	正戊基磷酸二正戊酯	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{PO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$	3	60	138—140(1)	1.4310	0.9354	[39]
8	正己基磷酸二正己酯	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$	3	55	166—168(1)	1.4364	0.9228	[40]
9	正庚基磷酸二正庚酯	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{PO}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_2$	3, 4	62	174—180(0.4)	1.4406	0.9012	
10	2-乙基己基磷酸二(2-乙基己基)酯	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2)\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	3	80	180—186(0.5)	1.4456	0.9064	[41]
11	1-甲基庚基磷酸二(1-甲基庚基)酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH})\text{PO}(\text{OCHC}_6\text{H}_{13})_2 \end{array}$	4	39	173—176(0.3)	1.4397	0.9024	
12	二正丁基磷酸正丁酯	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)$	6	21	125—126(1)	1.4370	0.9187	[42]
13	二正庚基磷酸正庚酯	$(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2\text{PO}(\text{OC}_7\text{H}_{15})$	5	58	174—178(0.4)	1.4488	0.8928	
14	二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2)_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5) \end{array}$	5	17	157—159(1)	1.4531	0.8859	
15	三正庚基氧化磷	$(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_3\text{P(O)}$	7	46	40—42(熔点)	—	—	[43]
16	三正辛基氧化磷	$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{P(O)}$	7	50	53—54(熔点)	—	—	[34] [35]
17	三(2-乙基己基)氧化磷	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]_3\text{P(O)}$	7	33	190—192(1)	1.4548	0.8975	[49]

二、铀的分配系数的测定

硝酸铀酰溶液 置 10.55 克 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (捷克 Chemapol C. P. 分装) 于蒸发皿中, 微火逐渐加热, 直至无棕色气体逸出为止, 所得到的桔红色残渣为铀的氧化物。以标定过浓度的硝酸溶解之 (硝酸浓度为 0.10, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0, 11.0N, 以氢氧化钠溶液标定), 移至 1000 毫升容量瓶中, 并以相同浓度的硝酸稀释至刻度, 所得溶液即为一定硝酸浓度的、每升含铀 5 克的硝酸铀酰溶液。铀的浓度再以氧化还原容量法标定, 锌汞齐作还原剂, 重铬酸钾溶液作滴定液^[44]。

有机相组成 中性磷型萃取剂浓度 0.5 克分子/升, 稀释剂为苯; 苯系分析纯规格, 无噻

吩,重新蒸餾,取沸程 80—81°C 部分。

分配 取有机相及硝酸鈾酰溶液各 10 毫升于 60 毫升分液漏斗中,在 25±0.5°C 恆温室內放置半小时后,机械振盪 10 分钟,靜置分层。取出水相,水相經 3000 轉/分离离心机离心二分钟,用吸管吸取下层水相,进行分析。

分析 萃余水相鈾浓度大于 10 微克/毫升时,系用鈾試剂 I 分光光度法測定^[43],采用国产 72 型分光光度計,波长 610 毫微米,0.5 厘米及 2 厘米液槽;萃余水相鈾浓度小于 10 微克/毫升时,系用目測固体螢光法測定^[44]。

分配系数的計算 鈾的分配系数(E) 系分配后有机相中的鈾浓度与萃余水相中的鈾浓度之比:

$$E = \frac{[U]_o}{[U]_a} = \frac{[U]_o - [U]_a}{[U]_a}$$

其中 $[U]_o$ 系分配后有机相中的鈾浓度,在本实验中系由原始水相鈾浓度 $[U]_o$ 与萃余水相鈾浓度 $[U]_a$ 相減而得。

分配系数小于 500 时,萃余水相鈾浓度系以鈾試剂 I 分光光度法測得,由分析方法給分配系数带来的誤差在 ±0.5—2.5% 之間;分配系数大于 500 时,萃余水相鈾浓度系以目測固体螢光法測得,由分析方法給分配系数带来的誤差在 ±2.5—7.0% 之間。

結果与討論

中性磷化合物的純度对其萃取性能有显著的影响。这类化合物中最常見的杂质是相应的烷基磷(膦)酸,它們是制备过程中副反应或貯藏过程中化学分解的产物。例如当磷酸三丁酯含有微量(0.01%)二丁基膦酸时,这个萃取剂的分离系数就会显著降低^[17],鈾的分配系数也会改变。因此,在中性磷型萃取剂中,即使含有极微量的酸性磷(膦)酸酯时,就不可能获得有意义的萃取数据。紅外光譜 (ν_{P-OH} , 2700—2560 厘米⁻¹)及紙上点滴試驗是检查中性磷化合物中酸性杂质的可靠方法。所含酸性物质一般可經碱溶液洗滌除去。亚磷酸烷基酯及二烷基亚膦酸是另一类可能存在的杂质,它們可以分別用碘溶液还原及紅外光譜 (ν_{P-H} , 2440—2350 厘米⁻¹)来鉴定。由于它們能与金属鈉形成不被蒸餾的化合物,所以在与金属鈉蒸餾时即可除去,但这样的純化法損耗較大。我們所合成的某些中性磷化合物的紅外光譜,在 3480—3450 厘米⁻¹处显示有較寬的属于 OH 氫鍵的特征頻率,这可能是由于样品中含有醇类杂质所致。但我們所进行的除去这类杂质的尝试(无水硫酸鎂干燥,与金属鈉蒸餾等)皆未获成效,而文献上所报导的絕大多数中性磷化合物的紅外光譜在这个区域也都有类似的吸收,这类杂质的存在显然会影响 P=O 的特征頻率。应当指出,当中性磷化合物的紅外光譜在 3480—3450 厘米⁻¹处具有較寬吸收时,在 1650 厘米⁻¹处几乎同时出現属于双鍵的特征頻率,这类杂质皆未經鉴定。

根据紅外光譜数据,我們所合成的磷酸三(1-甲基庚基)酯純度較高。文献[17]所报导的这个化合物的紅外光譜 (ν_{OH} 厘米⁻¹) 还具有很多杂质的吸收峰: 3560 (OH 杂质氫鍵), 2700 (P—OH), 2380 (醇 OH); 而 P=O 的吸收峰則为 1255, 与我們的結果($\nu_{P=O}$ 1265 厘米⁻¹)相比較,显然是由于 P=O 与 OH 杂质氫鍵締合所致。

我們將所合成的十七种中性磷化合物的 0.5M 苯溶液与硝酸浓度范围在 0.10—11.1M 之間、鈾浓度为每升 5 克的水相进行分配,并測得了在不同浓度硝酸中鈾的分配系数(表 2)。

表 2 的数据說明,水相硝酸浓度对鈾的分配系数有显著影响,每个中性磷型萃取剂在一定硝酸浓度时均具有鈾分配系数的最大值。这个最大值的硝酸浓度是随萃取剂的类型而异,它

表 2 中性磷化合物在不同硝酸浓度中对铀的萃取性能

编号	化 合 物	在不同硝酸浓度(M)中铀的分配系数										
		0.10	0.50	1.0	2.0	3.0	4.1	5.0	6.0	7.0	9.1	11.1
1	$(n-C_4H_9O)_3PO$			3.36		17.5	23.1	24.3	23.8	20.1	11.9	6.89
2	$(n-C_7H_{15}O)_3PO$			7.09		26.6	33.4	33.9	30.7	25.8	15.1	7.95
3	$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_3PO$			4.44		20.2	30.9	31.8	29.8		13.9	
4	$[C_6H_{13}CH(CH_3)O]_3PO$					33.1		34.0		23.7		
5	$CH_3PO(OC_8H_{17-iso})_2$			103	222	298	271	262	235	183	110	46.4
6	$n-C_4H_9PO(OC_4H_9)_2$			112	218	222	239	206		142	75.3	39.4
7	$n-C_8H_{17}PO(OC_8H_{17})_2$		32.8	56.6	124	143	155	141		98.6	51.0	24.5
8	$n-C_8H_{17}PO(OC_8H_{17})_2$		19.7	124	235	272	258	232		161	93.5	42.2
9	$n-C_7H_{15}PO(OC_7H_{15})_2$			88.7	168	187	198	191		137	64.5	60.9
10	$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2]_2PO[OCH_2(C_7H_{15})CHC_4H_9]_2$			82.1	190	214	226	197			71.9	
11	$[C_6H_{13}CH(CH_3)]_2PO[OCH(CH_3)C_6H_{13}]_2$			47.1	101	106	107	100			35.6	
12	$(n-C_4H_9)_2PO(OC_4H_9)$		3300	4500	4500	3300	1540	1560		580	254	101
13	$(n-C_7H_{15})_2PO(OC_7H_{15})$		2080	4200	3500	2600	1180	956		946		127
14	$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2]_2PO[OCH_2(C_2H_5)CHC_4H_9]$		526	1140	1620	750		489		298		68.3
15	$(n-C_7H_{15})_2PO$	12000	>50000	29000		7400				550		
16	$(n-C_8H_{17})_2PO$	16000	>50000	42000	12000	5000		1390		600	370	117
17	$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2]_2PO$	59.8	620	1200		850				372		

們是按三烷基氧化膦(0.5M), 二烷基磷酸烷基酯(1—2M), 烷基磷酸二烷基酯(3—4M), 磷酸三烷基酯(5M)的次序递增的, 在同一类型萃取剂中出现铀分配系数最大值的硝酸浓度是比较接近的(图 1, 2, 3, 4)。中性磷化合物在硝酸系统中萃取铀时, 铀分配系数最大值的出现, 可以用萃取过程中硝酸根浓度的影响来说明。根据这类萃取剂(S)的萃取平衡反应:

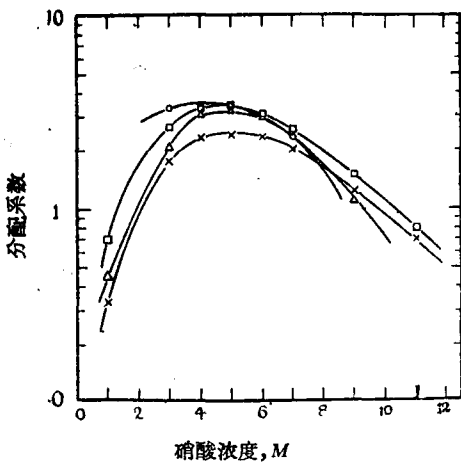


图 1 磷酸三烷基酯对铀的萃取性能

- 磷酸三(1-甲基庚基)酯;
- 磷酸三正庚酯;
- △—磷酸三(2-乙基己基)酯;
- ×—磷酸三正丁酯;

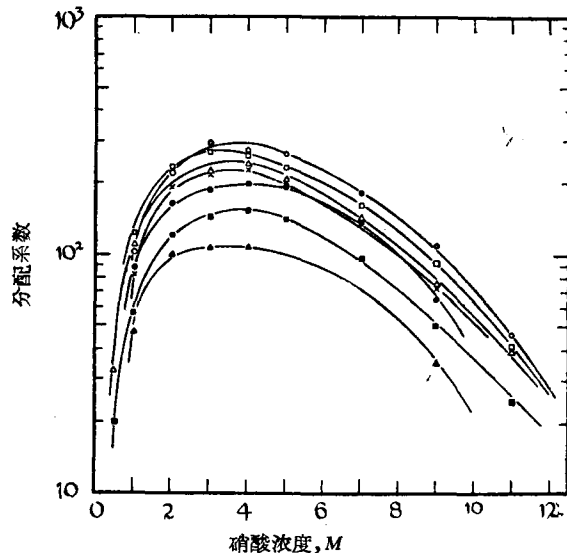
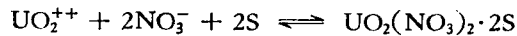


图 2 烷基磷酸二烷基酯对铀的萃取性能

- 甲基磷酸二异戊酯;
- 正己基磷酸二正己酯;
- △—正丁基磷酸二正丁酯;
- ×—2-乙基己基磷酸二(2-乙基己基)酯;
- 正庚基磷酸二正庚酯;
- 正戊基磷酸二正戊酯;
- ▲—1-甲基庚基二(1-甲基庚基)酯。



$$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{S}] = K[\text{UO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{S}]^2$$

$$E = K[\text{NO}_3^-]^2[\text{S}]^2$$

分配系数(E)是随水相硝酸根浓度的提高而增大的,此时,硝酸可视为供给硝酸根的盐析剂;但当硝酸浓度提高到一定程度时,硝酸也能被中性磷型萃取剂所萃取:

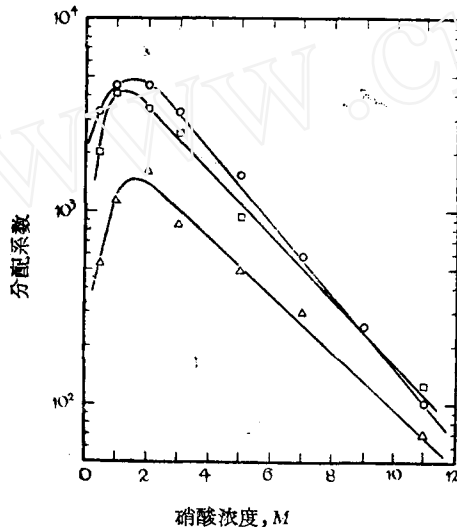
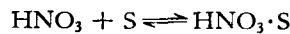


图3 二烷基磷酸烷基酯对铀的萃取性能

- 二正丁基磷酸正丁酯;
- 二正庚基磷酸正庚酯;
- △——二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯。

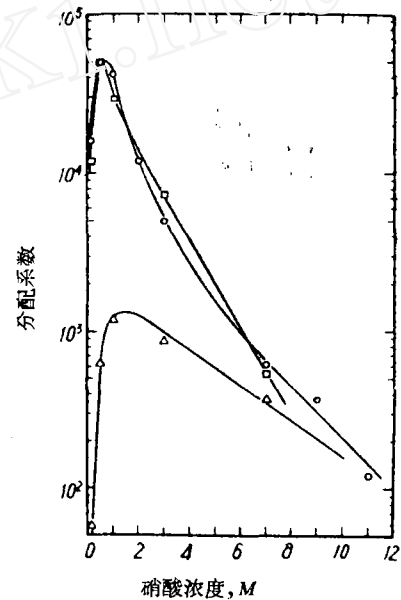


图4 三烷基氧化磷对铀的萃取性能

- 三正辛基氧化磷;
- 三正庚基氧化磷;
- △——三(2-乙基己基)氧化磷。

这样,随着硝酸浓度的提高,中性磷化合物的消耗量就增大,这也就是降低了萃取剂的有效浓度,因此,铀的分配系数反而下降。

不同类型中性磷型萃取剂在不同硝酸浓度时出现铀分配系数最大值的事实,可以用中性磷化合物萃取硝酸与萃取铀的竞争风险来解释。萃取剂的路易斯碱性,被认为是决定萃取效率的主要因素,它是按三烷基氧化磷>二烷基磷酸烷基酯>烷基磷酸二烷基酯>磷酸三烷基酯的次序递减的^[48]。因此,萃取硝酸能力强的萃取剂,由于被硝酸所消耗的影响较大,铀分配系数最大值出现于硝酸浓度较低的范围內是容易理解的。

中性磷化合物的结构类型,对铀的萃取性能有显著的影响(表3)。就对铀的分配系数而言,在同一类型化合物中,它们的数值均在相同的数量级范围;在不同类型化合物中,它们是按磷酸三烷基酯<烷基磷酸二烷基酯<二烷基磷酸烷基酯<三烷基氧化磷的次序递增的。递增程度有一定的规律性,邻近类型化合物的分配系数均相差一个数量级。这个现象在取代烷基结构相同的磷类化合物中尤为显著,如图5的结果说明铀的分配系数是按磷酸三正庚酯<正庚基磷酸二正庚酯<二正庚基磷酸正庚酯<三正庚基氧化磷的次序递增的,这也就是化合物中电负性氧原子数目递减或路易斯碱性递增的次序,这与文献所报导的以正丁基为取代烷基的各类磷化合物对铀的萃取性能很相似^[1-3]。

表3 中性磷型萃取剂的化学结构与萃取性能的关系

类型	名称	R基结构	分子量	铀分配系数		红外光谱特征频率	
				最大值	硝酸浓度, M	$\nu_{P=O}$ 厘米 ⁻¹	ν_{P-O-C} 厘米 ⁻¹
$\begin{matrix} RO \\ RO \\ RO \end{matrix} \rightarrow P=O$	磷酸三(1-甲基庚基)酯	$C_6H_{13}CH(CH_3)-$	434.6	34.0	5	1265	1010
	磷酸三正庚酯	$nC_7H_{15}-$	392.6	33.9	5	1280	1020
	磷酸三(2-乙基己基)酯	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$	434.6	31.8	5	1280	1025
	磷酸三正丁酯	nC_4H_9-	266.3	24.3	5	1230	1030
$\begin{matrix} R \\ RO \\ RO \end{matrix} \rightarrow P=O$	甲基磷酸二异戊酯	$CH_3-, iso-C_5H_{11}-$	236.3	298	3	1240	1010
	正己基磷酸二正己酯	$nC_6H_{13}-$	334.4	272	3	1250	1010
	正丁基磷酸二正丁酯	nC_4H_9-	250.3	239	4	1248	1030
	2-乙基己基磷酸二(2-乙基己基)酯	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$	418.6	226	4	1250	1020
	正庚基磷酸二正庚酯	$nC_7H_{15}-$	376.6	198	4	1245	1015
	正戊基磷酸二正戊酯	$nC_5H_{11}-$	292.4	155	4	1245	1024
	1-甲基庚基磷酸二(1-甲基庚基)酯	$C_6H_{13}CH(CH_3)-$	418.6	107	4	1260	1000
$\begin{matrix} R \\ R \\ RO \end{matrix} \rightarrow P=O$	二正丁基磷酸正丁酯	nC_4H_9-	234.3	4500	1	1240	1030
	二正庚基磷酸正庚酯	$nC_7H_{15}-$	360.6	4200	1	1215	1020
	二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$	402.6	1620	2	1230	1030
$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} \rightarrow P=O$	三正庚基氧化磷	$nC_7H_{15}-$	344.6	>50000	0.5	1155	—
	三正辛基氧化磷	$nC_8H_{17}-$	386.6	>50000	0.5	1150	—
	三(2-乙基己基)氧化磷	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$	386.6	1200	1	1230	—

从表3的数据可以看出中性磷型萃取剂磷酰键红外光谱的特征频率与萃取性能的关系。同一种类型的磷化合物,它们的磷酰键特征频率均在相近的范围,随着磷化合物磷酰键特征频率波数的增大,铀的分配系数逐渐下降,几乎成一直线关系(图6),这说明中性磷型萃取剂对铀的萃取效率是随着它们的磷酰氧原子电荷密度的减小而削弱的。因此,磷酰键红外光谱特征频率的测定,对估计中性磷化合物的萃取性能是有重要参考意义的。从表3的数据还可以看出,中性磷(膦)酸酯 P—O—C 键红外光谱特征频率与萃取性能几乎没有关系,这说明中性磷化合物在硝酸系统对铀的萃取,是它们的磷酰氧原子,而不是酯氧原子与铀化合物的络合过程。这类化合物与铀络合后红外光谱的变化尚待继续研究。

在相同类型的磷化合物中,铀的分配系数虽都在同一数量级范围,但由于取代烷基结构的差异,对铀的萃取效力也有区别。例如磷酸三(1-甲基庚基)酯的铀分配系数是磷酸三正丁酯的1.4倍;甲基磷酸二异戊酯几乎是1-甲基庚基磷酸二(1-甲基庚基)酯的三倍;二正丁基磷酸正丁酯也接近二(2-乙基己基)磷酸-2-乙基己酯的三倍;三正庚基氧化磷对铀的萃取效力要较三(2-乙基己基)氧化磷高得更多。这类取代烷基的结构影响,我们认为,可以从磷酰氧原子的电荷密度、结构空间效应及溶解度的影响来解释^[19]。

磷酸三烷基酯类萃取剂的烷基碳原子数目对萃取效力的影响较大,而烷基的结构效应并不显著。这是因为碳原子数目是与萃取剂及其与铀所形成络合物的溶解度有关,而烷基的结构效应则由于与磷酰基相隔了一个电负性较大的氧原子而被削弱之故。锡德耳^[11]所认为的、靠近酯氧原子具有支链烷基的磷酸三烷基酯对铀具有较高分配系数的结论,在我们的工作中没有得到足够的反映,磷酸三(1-甲基庚基)酯的分配系数虽较大,但与磷酸三正庚基及磷酸三(2-乙基己基)酯相差并不显著,有的还在分析误差范围以内。诺默腊^[9]与尤米泽沃^[6]最近所提出的、具有支链烷基的磷酸三烷基酯的萃取效力均要高于相应直链化合物的规律,似乎也没有普遍性,例如磷酸三正庚酯的萃取率要略大于具有支链烷基的磷酸三(2-乙基己基)酯。这方

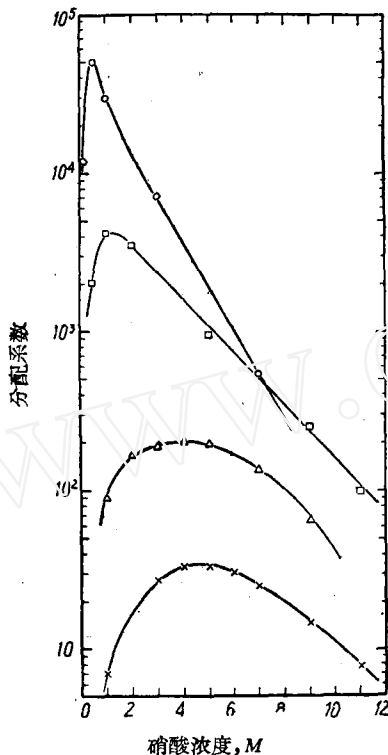


图 5 不同类型磷化合物对铀的萃取性能
 ○——三正庚基氧化磷;
 □——二正庚基磷酸正庚酯;
 △——正庚基磷酸二正庚酯;
 ×——磷酸三正庚酯。

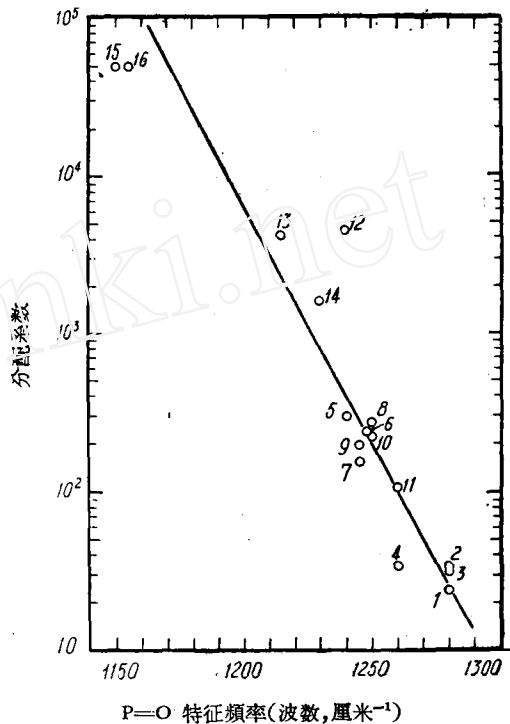


图 6 中性磷化合物磷酰键的特征频率
 与萃取性能的关系
 (中性磷化合物的编号见表 1)

面规律的探索,尚须进一步累积实验数据。

在烷基磷酸二烷基酯类化合物中,甲基磷酸二异戊酯的萃取效率要大于一般具有二个碳原子以上的直链烷基磷酸酯的事实,可以用甲基磷酸二烷基酯的磷酰氧原子有较大的电荷密度来解释。彼得洛夫与谢夫钦科^[13,14]所报导的一系列甲基磷酸二烷基酯对铀及钍的较高萃取效率,是一个有力的佐证。2-乙基己基磷酸二(2-乙基己基)酯的铀分配系数较低,1-甲基庚基磷酸二(1-甲基庚基)酯的萃取效率更差的现象,是能够用这两个化合物的位阻影响来说明的。在我们所研究的一些直链烷基磷酸二烷基酯中,还发现烷基碳原子数目为偶数时的铀分配系数要高于奇数碳原子烷基的化合物。

二烷基磷酸酯与三烷基氧化磷的萃取性能与取代烷基结构的关系更密切,这是因为随着这些化合物碳磷键的增加,烷基的性质对磷酰键的影响及结构空间效应都比较显著之故。例如由2-乙基己基所组成的二烷基磷酸酯与三烷基氧化磷,由于结构空间位阻较大,不容易与铀形成稳定常数较高的络合物,所以萃取率均很低,尤以三(2-乙基己基)氧化磷为甚。应当指出,我们按文献[49]的方法所合成的三(2-乙基己基)氧化磷,它的物理常数虽与文献记载相符,但其红外光谱 P=O 键特征频率及对铀的萃取性能皆异于一般三烷基氧化磷,这是由于化合物的特殊结构或由于它的纯度影响尚待进一步肯定。由1-甲基庚基所组成的这类化合物,由于空间阻碍更大,不易合成,我们应用一般方法制备这类化合物的尝试皆未获成效。

由此可见,中性磷型萃取剂的化学结构与它对铀氧离子的萃取性能有密切的关系。这类关系可以归纳为三个方面:1. 磷酰氧原子电荷密度的影响。中性磷化合物的结构类型是决定

这种影响的主要因素。取代烷基的性质也有一定的影响。2. 结构空间效应(包括位阻效应及遮蔽效应)是决定萃取剂是否能与铀形成稳定性较高络合物的重要因素,这个因素受形成稳定络合物的热力学要求所支配。3. 溶解度的影响。萃取剂及其与铀所形成的络合物,必须满足一定的溶解度要求。这三类因素虽然都很重要,但起主要作用的还是化合物磷酸氧原子的电荷密度。深入地研究萃取剂的化学结构及其性能的关系,对阐明萃取机理、探讨被萃取络合物的组成及结构和研究新型高效萃取剂都是有重要意义的。

小 结

1. 应用国产原料合成了四种不同类型的十七个中性磷型萃取剂,测得了它们在不同硝酸浓度时铀的分配系数,并在此基础上对中性磷型萃取剂的化学结构及其对铀氧离子萃取性能的规律,进行了讨论,对所制备化合物的纯度进行了详尽的鉴定,并与某些文献数据作了比较。

2. 不同类型中性磷型萃取剂在不同的硝酸浓度出现铀分配系数最大值,是可以用中性磷类化合物对硝酸及对铀的萃取竞争来解释的。

3. 中性磷化合物的结构类型对铀的萃取性能有显著的影响。相同类型萃取剂的铀分配系数均在同一数量级范围,邻近类型萃取剂的铀分配系数相差都是一个数量级。中性磷化合物的路易斯碱性是决定萃取效率的主要因素。

4. 随着中性磷化合物磷酸键红外光谱特征频率波数的增大,铀的分配系数逐渐下降,几成直线关系。中性磷型萃取剂对铀的萃取效率是随着它们的磷酸氧原子电荷密度的减小而削弱的。

5. 在同一类型的中性磷型萃取剂中,取代烷基的结构对萃取性能也有密切关系。本文从磷酸氧原子电荷密度、结构空间效应及溶解度影响等三方面进行了讨论,并且指出,相同结构的取代烷基在不同类型磷化合物中所表现的影响并不是一样的。

6. 本文提出了中性磷型萃取剂的化学结构与萃取性能关系方面的若干主要问题,为进一步深入地开展这方面的研究提供了条件。

参 考 文 献

- [1] C. A. Blake, C. F. Baes, K. V. Brown, C. F. Coleman, *PUAE*, **28** (1958), 289.
- [2] L. L. Burger, *J. Phys. Chem.*, **62** 590, (1958).
- [3] J., Kennedy, *Chem. and Ind.*, 1958, 950.
- [4] A. B., Николаев, Н. М., Сивницын, *ДАН, СССР*, **127** (1959), 117.
- [5] A. B. Николаев, С. М. Шубина, Н. М. Сивницын, *Радиохимия*, **2** (1960), 1.
- [6] H. Umezawa, R. Hara, *Anal. Chim. Acta*, **25** (1961), 360.
- [7] T. V. Healy, J. Kennedy, *JINC*, **10** (1959), 128.
- [8] T. H. Siddall, *IEC*, **51** (1959), 41.
- [9] S. Nomura, R. Hara, *Anal. Chim. Acta*, **25** (1961), 212.
- [10] T. H. Siddall, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 4176, (1959).
- [11] T. H. Siddall, *JINC*, **13** (1960), 151.
- [12] K. Oshima, 日本原子力学会志, **4** (1962), 166.
- [13] К. А. Петров, В. Б. Шевченко, *ЖНХ*, **5** (1960), 498.
- [14] В. Г. Тимошев, К. А. Петров, В. Б. Шевченко, *Радиохимия*, **2** (1960), 414.
- [15] G. R. Dutton and C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 424; *Org. Syn. Coll.*, Vol. II, p. 109, John Wiley & Sons, 1943.
- [16] U. S. 2,612,514 (Sept. 30, 1952); C. A., **47** (1953), 7534.
- [17] C. A. Horton and J. C. White, *Talanta*, **7** (1961), 215.
- [18] A. I. Vogel and D. M. Cowan, *J. Chem. Soc.*, 1943, 16.
- [19] 袁承业, 原子能科学技术, 1962, 第 12 期, 908.
- [20] Б. А. Арбузов, Перегруппировка Арбузова, Реакции и Методы Исследования Органических Соеди-

- нений, том 3, стр. 7, Москва, 1954.
- [21] A. Michaelis and Th. Becker, *Ber.*, **30** (1897), 1003.
- [22] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), 369.
- [23] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), 5508.
- [24] М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, *ДАН СССР*, **135** (1960), 323.
- [25] F. Challenger, J. F. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 2675.
- [26] 袁承业, 陆熙炎等, 原子能科学技术, 1962, 第1期, 1.
- [27] W. P. Boyer and J. R. Mangham, U. S. 2,678,940 (May 18, 1954); C. A. **49** (1955), 4704.
- [28] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 1180.
- [29] A. H. J. Houssa and H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1932, 108.
- [30] W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1944, 85.
- [31] C. A. Blake, USAEC ORNL-1480.
- [32] W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1464.
- [33] G. M. Kosolapoff and J. F. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 5392.
- [34] J. C. White, USAER ORNL-2161 (1956).
- [35] K. B. Brown, C. E. Coleman, USAER ORNL-2399 (1957).
- [36] T. F. Caruthers, U. S. 2,406,802 (Sept. 3, 1946); C. A., **41** (1947), 477.
- [37] Г. X. Камай, Труды Казанского Химико-технологического Института, **10** (1946), 29; C. A., **51** 6503, (1957).
- [38] A. Arbuzov and I. Arbuzova, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **62** (1930), 1533; C. A., **25** (1931), 2414.
- [39] M. K. Saikina, Uchenye Zapiski Kazan: Gosudarst. Univ. im. V. I. Ul'yanova-Lenina, *Obshekeuniv, Sbornik*, **116** (1956), (5) 121; C. A., **52**, 296 (1958).
- [40] Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1952, 882.
- [41] F. J. Watson, R. E. Morris and J. L. Van Winkle, U. S. 2,753,368 (July 3, 1956).
- [42] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 5392.
- [43] I. K. Jackson, W. C. Davies and W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2109.
- [44] 袁治华, 原子能科学技术, 1961, 第1期, 41.
- [45] S. Shibata and T. Mateumaе, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** (1959), 279.
- [46] 施莉兰等, 铀的固体荧光分析法 (工作报告), 1961年.
- [47] F. R. Bruce, The Behaviour of Fission Products in Solvent Extraction Process, *Progress in Nuclear Energy*, Series III, Process Chemistry, Vol. 1, p. 130, Pergamon, 1956.
- [48] А. В. Николаев, С. М. Шубина, Н. М. Синицын, *ДАН СССР*, **127** (1959), 578.
- [49] R. E. Feathers and W. J. Ross, USAEC, ORNL-2453.

(编辑部收稿日期 1962年10月13日)