

溶剂萃取的协同效应 (III)

1-苯基, 3-甲基, 4-苯酰基吡唑酮-[5]与 中性磷萃取剂对钍的协同萃取

毛家骏 钱尧欣

(复旦大学)

1. 本文研究了 1-苯基, 3-甲基, 4-苯酰基吡唑酮-[5] 的苯溶液在 0.1N 硝酸介质中对钍的萃取, 有很高的萃取率, 测定了其组成为 ThX_4 , 平衡常数 $\beta_{40} = 1.6 \times 10^7$.

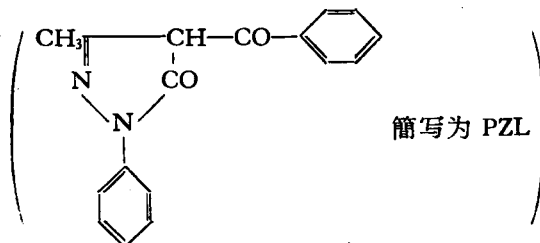
2. 1-苯基, 3-甲基, 4-苯酰基吡唑酮-[5] 与甲基磷酸二异戊酯的苯溶液对钍有较明显的协同效应, 测求了协萃络合物的组成为 ThX_4 和 $\text{ThX}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{DIAMP}$ 的混合物, 并求得它们的平衡常数 β_{40} 和 β_{31} .

3. 当以路易斯碱性更强的三丁基膦氧化物代替甲基磷酸二异戊酯时, 协萃系数可增大至 10^6 , 测求了协萃络合物组成为 ThX_4 , $\text{ThX}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBPO}$ 和 $\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}$ 的混合物, 求得了它们的平衡常数 β_{31} 和 β_{22} .

4. 对协萃效应的机理、中性磷萃取剂路易斯碱性的关系以及协萃络合物的可能结构进行了讨论。

有关混合萃取剂对钍的协同效应, 欧文 (Irving)^[1] 曾报导 TTA 与 TBP (或 TBPO) 的环己烷溶液从硝酸介质中对钍的萃取。海莱 (Healy)^[2] 研究过 TTA 与 TBP (或 TOPO, TPP) 的苯溶液从盐酸介质中对钍的协萃效应, 最近纽曼 (Newman)^[3] 发现, 螯合与离子缔合体系 (简称 AC 型)^①——TTA 与 TOA (三正辛胺) 的苯溶液在盐酸介质中萃取钍时亦有协同效应产生。此时协萃络合物组成为 $\text{Th}(\text{TTA})_4 \cdot \text{R}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 。

本文是研究了一种 β 二酮螯合剂——1-苯基, 3-甲基, 4-苯酰基吡唑酮-[5]



与甲基磷酸二异戊酯 (DIAMP), 三丁基膦氧化物 (TBPO) 的苯溶液从 0.1N 硝酸介质中对钍的协同萃取, 其中 PZL 与 DIAMP 对钍的最大协萃系数达 10^3 , 与 TBPO 则可达 10^6 。测求了协萃络合物的组成, 计算了它们的平衡常数。同时我们还发现此对萃取剂对钍酰离子、三价钍、二价碱土金属亦具有程度不同的协萃效应; 这将另行报告。

实验部分

1. TBPO 的制备与苯的纯化方法在 I, II 部分已报导过了^[4,5], PZL 由本校化学系希有元素教研组合成^[6], 在三氯甲烷与石油醚为 1:3 的溶液中进行二次复结晶, 熔点为 87—88°C。

①) 徐光宪教授的建議。

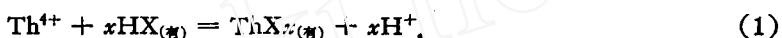
DIAMP 系由中国科学院有机化学研究所合成^[7], 使用时进一步经蒸馏纯化, 收集 130—132°C/7 毫米汞柱馏份, 经纸上点滴分析证实无酸性杂质存在。

2. $UX_1(Th^{234})$ 的制备采用乙醚萃取法^[8], 将所得的无载体 UX_1 的硝酸溶液置于小烧杯中, 反复蒸数次, 再用已配好酸度为 0.1N 的硝酸钍溶液稀释, 最后钍的浓度为 $1.0 \times 10^{-2} M$ 。

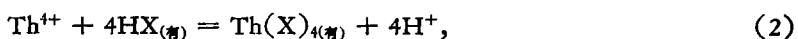
3. 萃取平衡实验在 $25 \pm 2^\circ C$ 的恒温室中进行, 相体积为 1 毫升/1 毫升, 溶液放入磨口离心管中, 在机械振荡器上振荡 2 小时(实验证明 1 小时左右已达平衡, 相体积变化极小可以不予考虑)。离心分离, 有机相与水相分别盛于不锈钢测量盘中, 水相于红外灯下烘干, 在薄窗计数管下测量, 每一点的数据均重复三次或三次以上。

结果和讨论

1. PZL 的苯溶液从 0.1N 硝酸溶液中萃取钍 我们假定这一萃取体系 $Th^{4+}/0.1N HNO_3/PZL-C_6H_6$ 的反应按下式进行:



在本实验条件下水相中 Th^{4+} 的第一级水解常数为 $10^{-4.3}$ ^[9], 因此 Th^{4+} 的水解因素可以不予考虑, 故被萃取络合物中只有 ThX_x 一种。根据(1)式恒定溶液 pH, 以 $\lg D$ 对 $\lg [HX]$ 作图得到了一直线, 直线的斜率 $x = 4.0$ (见图 1)。所有实验点除 $[HX] = 1.0 \times 10^{-2} M$ 外均能很好地落在一直线上, 当 HX 浓度较高时可能形成了部分水溶性络合物而不被有机溶剂所萃取。故我们在以下的协同萃取实验中所采用的 HX 浓度均小于 $10^{-2} M$ 。由于求得的直线斜率为 4.0, 所以(1)式可写为



其平衡常数为

$$\beta_{40} = \frac{[ThX_4]_{(有)}[H^+]^4}{[Th^{4+}][HX]_{(有)}^4} = \frac{D[H^+]^4}{[HX]_{(有)}^4} \quad (3)$$

从实验所得的数据代入(3)式可以求得平衡常数 β_{40} 的平均值为 1.6×10^7 , 很明显 PZL 对 Th^{4+} 的萃取能力远比 TTA 高得多。

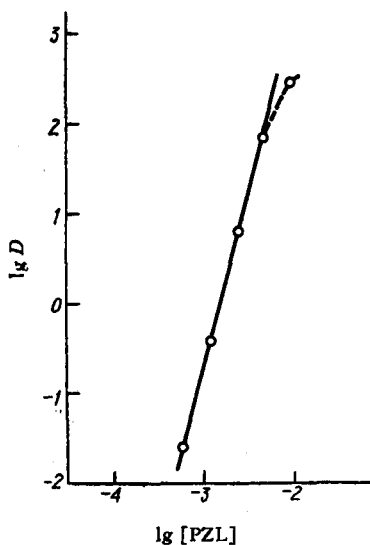


图 1 PZL 从 0.1M 硝酸溶液中萃取钍

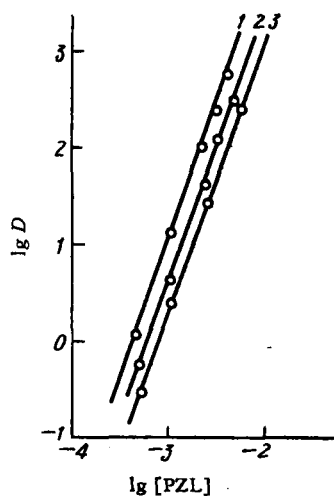


图 2 保持 DIAMP 浓度不变, 改变 PZL 浓度时钍分配系数的变化
1—[DIAMP] = 0.02M;
2—[DIAMP] = 0.005M;
3—[DIAMP] = 0.002M.

2. PZL 与 DIAMP 对钍的协同萃取 保持 DIAMP 浓度分别为 0.02, 0.005 和 0.002M, 改变 PZL 浓度, 从 0.1N 硝酸溶液中对 Th^{4+} 的萃取结果见图 2. 三条直线的斜率均为 3.0; 同样, 我们保持 DIAMP 浓度为 $5 \times 10^{-2}M$, PZL 浓度为 $5 \times 10^{-4}M$, 改变溶液的 pH, 由 $\lg D$ 对 $\lg [H^+]$ 作图求得的直线斜率为 3.0, 如图 3 所示. 这说明被萃取络合物中有三个 PZL 分子参加. 当保持 PZL 浓度不变, 改变 DIAMP 浓度时, 由 $\lg D$ 对 $\lg [DIAMP]$ 作图(图 4)可得到三条曲线, 曲线的斜率是随 DIAMP 浓度增加而从 0.5 变化至 1.1 的. 当 $[DIAMP] < [PZL]$ 时, 直线斜率 < 1 , 此时主要的协萃络合物为 ThX_4 . 当 $[DIAMP] > [PZL]$ 时, 直线斜率 ≈ 1 , 则协萃络合物主要为 $\text{ThX}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{DIAMP}$.

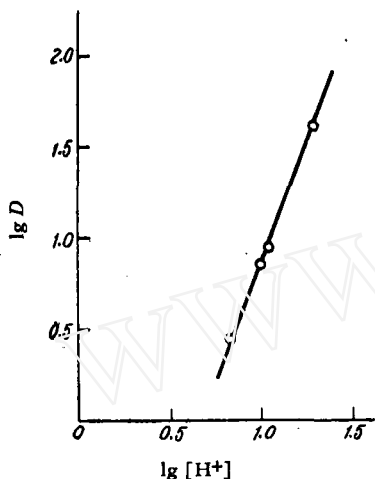


图3 保持 PZL-DIAMP 浓度不变, 改变水相氢离子浓度时钍分配系数变化
 $[PZL] = 5 \times 10^{-4}M$;
 $[DIAMP] = 5 \times 10^{-2}M$.

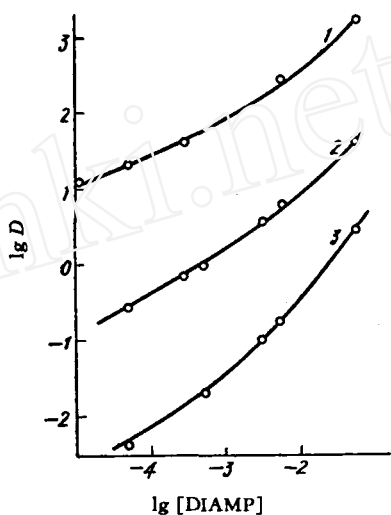
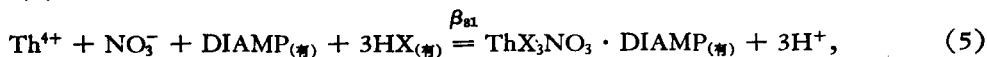


图4 保持 PZL 浓度不变, 改变 DIAMP 浓度时钍的分配系数的变化
 1— $[PZL] = 3 \times 10^{-3}M$;
 2— $[PZL] = 1 \times 10^{-3}M$;
 3— $[PZL] = 5 \times 10^{-4}M$.

因此在此协萃体系 $\text{Th}^{4+}/0.1N \text{HNO}_3/\left\{\frac{PZL}{DIAMP}\right\}-\text{C}_6\text{H}_6$ 中, 除发生(2)式所示反应外, 由于 DIAMP 的加入可置换出一个 X^- 离子, 而实验是在硝酸体系中进行的, 为了满足电中性原理, 故可产生下列置换反应:



合并(2)和(4)式可得总的反应式为



平衡常数

$$\beta_{31} = \frac{[\text{ThX}_3 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{DIAMP}]_{(\text{有})} [\text{H}^+]^3}{[\text{Th}^{4+}] [\text{NO}_3^-] [\text{DIAMP}]_{(\text{有})} [\text{HX}]_{(\text{有})}^3} \quad (6)$$

令 D 为协萃体系萃取 Th^{4+} 的分配比, 它由三部分组成:

$$D = D_1 + D_2 + D_{12} \quad (7)$$

其中 D_1 为 PZL 单独萃取钍的分配比, D_2 为 DIAMP 单独萃取钍的分配比, D_{12} 为 PZL 及 DIAMP 协萃钍的分配比. 在本实验条件下 D_2 可以忽略不计, 故

$$D = D_1 + D_{12} = \frac{[\text{ThX}_4] + [\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{DIAMP}]}{[\text{Th}^{4+}]} \quad (8)$$

$$D = \beta_{40} \frac{[\text{HX}]^4}{[\text{H}^+]^4} + \beta_{31} \frac{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{DIAMP}] [\text{HX}]^3}{[\text{H}^+]^4}, \quad (9)$$

为了证明被萃取络合物是以 ThX_4 和 $\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{DIAMP}$ 的混合物共萃取, 我们将 (9) 式进行数学处理^[10], 使它变成 $y = 1 + X$ 直线方程形式:

$$\frac{D[\text{H}^+]^4}{\beta_{40}[\text{HX}]^4} = 1 + \frac{\beta_{31}}{\beta_{40}} \frac{[\text{DIAMP}][\text{NO}_3^-]^2}{[\text{HX}]}. \quad (10)$$

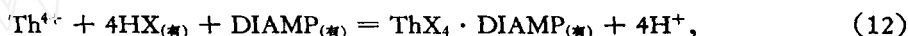
以 $\lg \frac{D[\text{H}^+]^4}{\beta_{40}[\text{HX}]^4}$ 对 $\lg \frac{[\text{DIAMP}][\text{NO}_3^-]^2}{[\text{HX}]}$ 作图, 将有关的实验数据代入上式, 得图 5. 在 $X \rightarrow -\infty$ 时, 可得到 $\lg \beta_{40} = 7.2$, 而两直线方程的交点为 $\lg X = \lg \beta_{40} - \lg \beta_{31} = 2.7$, 所以 $\lg \beta_{31} = 9.9$.

为了验证上述方法所求得的平衡常数 β_{40} , β_{31} 之正确性, 我们采用了最小二乘法进行计算, 为此将 (9) 式化为 $y = a + bx$ 形式:

$$\frac{D[\text{H}^+]^4}{[\text{HX}]^4} = \beta_{40} + \frac{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{DIAMP}]}{[\text{HX}]} \beta_{31}. \quad (11)$$

计算结果为: $\lg \beta_{40} = 7.3$, $\lg \beta_{31} = 9.8$, 两种方法处理得到的常数值是颇为接近的.

海莱以 TTA-TBP (或 TBPO)-苯溶液从盐酸体系中萃取钍时, 求得协萃络合物组成是为一加成物 $\text{ThX}_4 \cdot \text{TBP}$ (或 $\text{ThX}_4 \cdot \text{TBPO}$), 此时可能由于氯离子与 Th^{4+} 的络合能力不大, 故未发现取代机构络合物存在. 但在本实验条件下, 是否有可能以 ThX_4 和加成物 $\text{ThX}_4 \cdot \text{DIAMP}$ 的混合物被共萃取呢? 我们亦同样进行了数学处理, 此时应假定存在以下形式的协萃反应:



平衡常数

$$\beta_{41} = \frac{[\text{ThX}_4 \cdot \text{DIAMP}]_{(\text{有})} [\text{H}^+]^4}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HX}]_{(\text{有})}^4 [\text{DIAMP}]_{(\text{有})}}. \quad (13)$$

此时协萃体系钍的分配比

$$D = \frac{[\text{ThX}_4] + [\text{ThX}_4 \cdot \text{DIAMP}]}{[\text{Th}^{4+}]} = \frac{[\text{HX}]^4 [\beta_{40} + \beta_{41} [\text{DIAMP}]]}{[\text{H}^+]^4}. \quad (14)$$

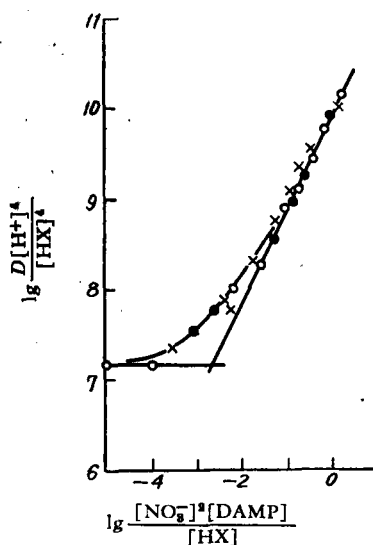


图 5 PZL-DIAMP-苯萃取钍按 ThX_4 和 $\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{DIAMP}$ 混合物共萃取时处理结果

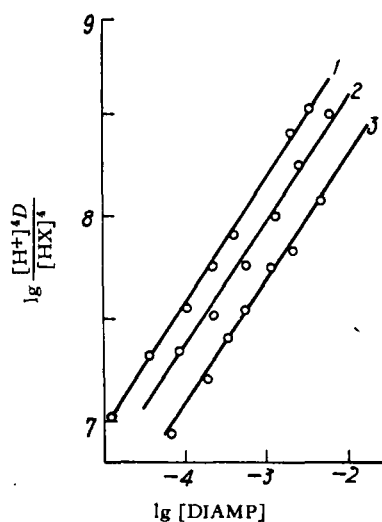


图 6 PZL-DIAMP-苯萃取钍按 ThX_4 和 $\text{ThX}_4 \cdot \text{DIAMP}$ 混合物共萃取时处理结果

經整理后得

$$\frac{D[\text{H}^+]^4}{[\text{HX}]^4\beta_{40}} = 1 + \frac{\beta_{41}}{\beta_{40}} [\text{DIAMP}]. \quad (15)$$

以 $\lg \frac{D[\text{H}^+]^4}{[\text{HX}]^4}$ 对 $\lg [\text{DIAMP}]$ 作图, 所得結果为三条平行的直綫, 如图 6 所示. 因此可以得出結論, 在本实验条件下生成加成物 $\text{ThX}_4 \cdot \text{DIAMP}$ 是不可能的.

3. PZL 与 TBPO 对鈷的协同萃取 $\text{Th}^{4+}/0.1N \text{HNO}_3 / \left\{ \begin{array}{l} \text{PZL} \\ \text{TBPO} \end{array} \right\} - \text{C}_6\text{H}_6$ 改变中性磷型萃取剂, 用配位能力更强的三丁基膦氧化物 (TBPO) 代替 DIAMP 时, 则协萃系数可增大至 10^6 . 图 7 是在三种 TBPO 浓度下, 改变 PZL 浓度得到的 $\lg D - \lg [\text{PZL}]$ 关系曲綫, 三条直綫的斜率均为 2.6. 图 8 则是在三种 PZL 浓度下, 改变 TBPO 浓度得到的 $\lg D - \lg [\text{TBPO}]$ 关系

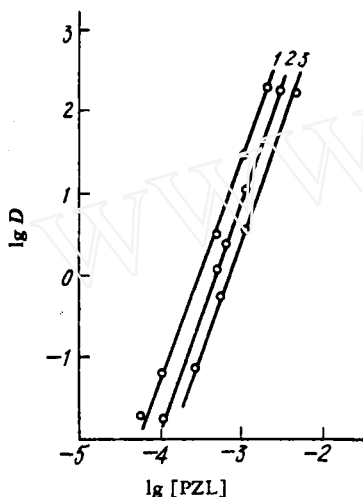


图 7 保持 TBPO 浓度不变, 改变 PZL 浓度时鈷分配比的变化
1— $[\text{TBPO}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{M}$;
2— $[\text{TBPO}] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$;
3— $[\text{TBPO}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$.

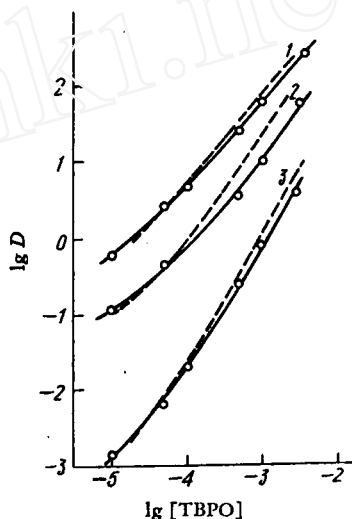
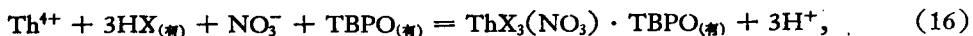


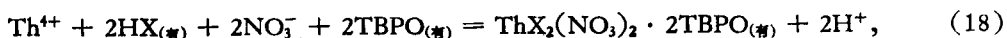
图 8 保持 PZL 浓度不变, 改变 TBPO 浓度时鈷分配比的变化
1— $[\text{PZL}] = 8 \times 10^{-4} \text{M}$;
2— $[\text{PZL}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$;
3— $[\text{PZL}] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$.

曲綫. 从图 8 可以看出, 它与前一协萃体系中 $\lg D - \lg [\text{DIAMP}]$ 图的形式相似, 曲綫斜率同样随 TBPO 浓度的增加从 0.8 变化到 1.8. 当 $[\text{TBPO}] > [\text{PZL}]$ 时, 斜率 > 1 , 这表明协萃絡合物主要是由一个或二个 TBPO 分子参加配位的混合物. 当 $[\text{TBPO}] < [\text{PZL}]$ 时, PZL 单独萃取鈷的絡合物 ThX_4 是主要的. 很明显, 由于 TBPO 配位能力大大增强, 它可以取代出二个甚致更多的 X^- 离子. 因此, 此体系的协萃絡合物将更加复杂, 主要的形式是 ThX_4 , $\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{TBPO}$ 及 $\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}$ 的三元混合物. 所以除发生 (2) 式反应外, 尚有下列二个反应:



平衡常数

$$\beta_{31} = \frac{[\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{TBPO}]_{(\text{H})} [\text{H}^+]^3}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HX}]_{(\text{H})}^3 [\text{NO}_3^-] [\text{TBPO}]_{(\text{H})}}; \quad (17)$$



平衡常数

$$\beta_{22} = \frac{[\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}]_{(\text{萃})} [\text{H}^+]^2}{[\text{Th}^{4+}] [\text{NO}_3^-]^2 [\text{HX}]_{(\text{萃})}^2 [\text{TBPO}]_{(\text{萃})}^2} \quad (19)$$

此时协萃体系钍的分配比为

$$\begin{aligned} D &= \frac{[\text{ThX}_4] + [\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{TBPO}] + [\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}]}{[\text{Th}^{4+}]} \\ &= \beta_{40} \frac{[\text{HX}]^4}{[\text{H}^+]^4} + \beta_{31} \frac{[\text{HX}]^3 [\text{NO}_3^-]^2 [\text{TBPO}]}{[\text{H}^+]^4} + \\ &\quad + \beta_{22} \frac{[\text{HX}]^2 [\text{NO}_3^-]^4 [\text{TBPO}]^2}{[\text{H}^+]^4} \end{aligned} \quad (20)$$

我們用上节所述处理方法同样将上式化为 $y = 1 + X$ 的形式:

$$\frac{D[\text{H}^+]^4 - \beta_{40}[\text{HX}]^4}{\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{TBPO}]}{[\text{HX}]}} \beta_{31} = 1 + \frac{\beta_{22} [\text{NO}_3^-]^4 [\text{TBPO}]}{\beta_{31} [\text{HX}]}, \quad (21)$$

以 $\lg \frac{D[\text{H}^+]^4 - \beta_{40}[\text{HX}]^4}{[\text{HX}]^4} / \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{TBPO}]}{[\text{HX}]}$ 对 $\lg \frac{[\text{NO}_3^-]^4 [\text{TBPO}]}{[\text{HX}]}$ 作图, 可得出如图 9 的形式, 求得的 $\lg \beta_{31} = 11.9$, $\lg \beta_{22} = 13.1$. 采用最小二乘法计算得到 $\lg \beta_{31} = 11.9$, $\lg \beta_{22} = 13.0$.

为了验证用作图法所求得的 β_{31} , β_{22} 数值之正确性, 我們将此常数代入(20)式来计算 D 值. 计算得到的理论值 D 繪在图 8 中, 以虚线形式表示. 可以看出, 只有当 TBPO 浓度增大时, 理论与实验值才偏离较大, 我們认为此时协萃络合物可能更趋复杂(亦許尚有 $\text{ThX}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBPO}$ 络合物存在). 尽管如此, 上述我們所假定的至少有三种混合物被共萃取的結論是可信的.

我們將上述二个协萃体系所求得的协萃络合物的平衡常数总结于下表.

	$\lg \beta_{40}$	$\lg \beta_{31}$	$\lg K_{31}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg K_{22}$
PZL-DIAMP 钍	7.2	9.9	2.7		
PZL-TBPO 钍	7.2	11.9	4.7	13.1	1.2

四价钍的配位数为 8, 属于配位饱和类型, 但在本实验中由于加入了配位能力较强的中性磷酸酯, 故可部分取代 X^- 离子, 同时与水相中存在的阴离子 NO_3^- 络合, 以满足电中性原理, 生成上述的各种协萃络合物. 由于 TBPO 的路易斯碱性更强, 且又受到周围 PZL 分子的空间位阻效应的影响, 故可置换出 2 个或更多个 X^- 离子. 此时钍的配位数均为 8. 但欧文以 TTA-TBPO-环己烷溶液从 0.1N 硝酸中萃取钍得到协萃络合物组成为 $\text{ThX}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{TBPO}^{[1]}$, 此时钍的配位数则为 6, 他们认为这是反常现象, 不能很好予以解释. 海莱在从盐酸体系中协同萃取钍时求得的协萃络合物组成为 $\text{ThX}_4 \cdot \text{TBP}$ (或 $\text{ThX}_4 \cdot \text{TOPO}$). 他们认为此时中性酯的加入强行打开了 TTA 分子的一个螯合环, 故仍能满足配位数^[1]为 8 的要求. 我們认为在本实验条件下所

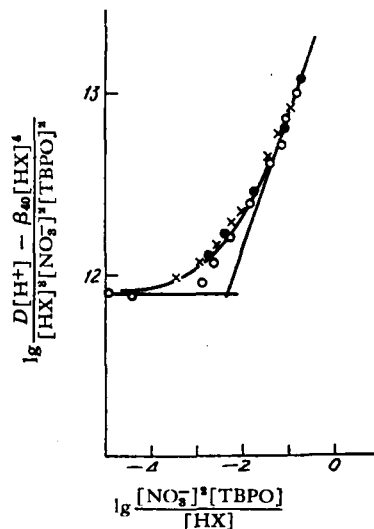
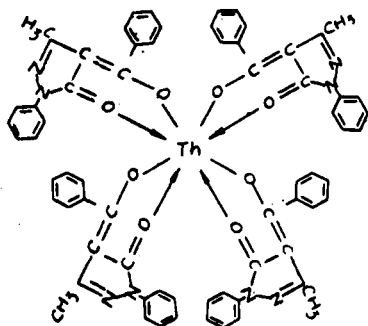
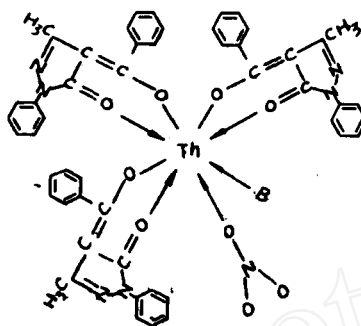
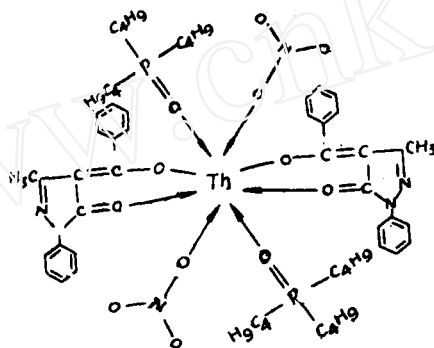


图 9 PZL-TBPO-苯萃取钍按 ThX_4 , $\text{ThX}_3\text{NO}_3 \cdot \text{TBPO}$ 和 $\text{ThX}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBPO}$ 混合物共萃取时的处理结果

得到的各种协萃络合物并不需要打开一个 PZL 分子的整合环,且又能很好地满足配位数为 8 的要求。它们的结构式可能如下:

ThX₄ThX₄(NO₃)₂ · B [B = DIAMP (或 TBPO)]ThX₄(NO₃)₂ · 2TBPO

本工作承顾翼东教授的启发与关怀, DIAMP 由中国科学院有机化学研究所合成, PZL 由宋沅、酆珏能同志合成, 作者对它们的帮助致以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] H. Irving and D. N. Edgington, *JINC*, **20**, 321 (1961).
- [2] T. V. Healy, *JINC*, **19**, 314, 328 (1961).
- [3] L. Newman and P. Klotz, *J. phy. chem.*, **67**, No. 2, 205 (1963).
- [4] 毛家駿、庄勉之, 原子能科学技术, 第 5 期, 380 (1963).
- [5] 毛家駿、郑永凤、徐莱丽, 溶剂萃取的协同效应 II 硫酮羰基三氟丙酮与中性磷萃取剂对铈(III)、铈的协同萃取, 见本期 715 页。
- [6] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- [7] 袁承业、叶伟贞, 原子能科学技术, 第 3 期, 179 (1963).
- [8] 渠荣鑫、秦启宗, 原子能科学技术, 第 1 期, 57 (1963).
- [9] Chem. Soc. Special publ., Stability Constants, Part II, 1958, p. 6.
- [10] D. Dyrssen, and L. Kuča, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1945 (1960).
- [11] J. R. Ferraro, and T. V. Healy, *JINC*, **24**, 1463 (1962).