

有机萃取剂的研究 (XII)

稀释剂的性质对中性磷化合物萃取硝酸铀酰的影响

袁承业 许庆仁 施莉兰 马恒励

(中国科学院有机化学研究所)

在液-液萃取过程中,为了改进相分离及提高选择性,萃取剂经常与另一种“惰性”有机溶剂(稀释剂)混合使用。由于稀释剂的使用量较大,它的性质对萃取效果又有显著影响,而这类影响又与萃取平衡反应相联系,所以稀释剂的研究对阐明萃取机理及促进液-液萃取技术的发展是有帮助的。

文献上对稀释剂的性质在萃取过程中的影响虽有记载^[1-13],但系统研究稀释剂影响的报导还不多。迪兹达(Dizdar)^[14]等在以磷酸三丁酯(TBP)萃取硝酸铀酰时,观察到铀的分配系数是随稀释剂介电常数的增大而降低的。谢夫钦柯(Шевченко)等^[15-17]的研究说明,在 TBP 从硝酸系统中萃取铀(VI)、钇(IV)、锆(IV)及钍(III)时,稀释剂对萃取的影响不仅决定于它们本身的极性,还与被萃取络合物(萃合物)的极性有关,如不含水的萃合物的分配系数随稀释剂介电常数及克分子极化度的增大而下降,但当萃合物含水分子时,稀释剂极性效应的规律则相反。陶伯(Taube)^[18,19]也从极性角度探讨了不同稀释剂对 TBP 及其他典型萃取剂从硝酸体系中萃取铀(VI)、钇(IV)及镱(IV)(VI)的影响。陶伯认为这类影响一方面取决于萃合物与稀释剂的永久的或诱导的偶极间的相互作用,另一方面也是与基于稀释剂分子间相互作用的有机相空穴形成有关,因而萃合物的体积也是决定萃取效率的一个因素。普什列恩科夫(Пушленков)等^[20]在研究 TBP 的卤化烷烃溶液萃取硝酸铀酰时,并没有发现分配系数与稀释剂的介电常数、偶极矩或折光率的联系,他们认为稀释剂的影响是由它们同萃取剂及萃合物的相互作用的特点所决定的, TBP 的氯仿溶液萃取效率特低的事实,可以用萃取剂与稀释剂相互作用的氢键效应来解释,并用红外光谱证实了他们的观点。继后,普什列恩科夫等计算了 TBP 与氯仿及二氯乙烷的络合常数^[21]。最近,他们又从萃取剂和萃合物在不同稀释剂中的活度系数方面进行了较系统的研究^[22-24]。不久前,西基尔斯基(Siekierski)等^[25,26]在分析萃取平衡方程式的基础上指出,稀释剂对分配系数的影响可认为是有机相中萃取剂活度的 n 次方(n 为萃合物中的萃取剂分子数)与萃合物活度系数比值的影响。这类关系适用于 TBP 从硝酸溶液中萃取 Eu(III) 及 Th(IV)^[25] 与叔胺从盐酸溶液中萃取 Fe(III)^[26]。纳莫德鲁克(Немодрук)等^[27]研究了惰性稀释剂对 TBP 萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 的影响,得到了与迪兹达等相似的结果,但根据稀释过程中热效应的测定,他们从 TBP 分子间偶极键的破坏或增强来解释分配系数随稀释剂极性的增加而降低的事实。

克里斯(Крисс)^[28]从测定铈的二丁基磷酸盐 $[Nd(DBP)_3]$ 在二丁基磷酸与各种稀释剂的混合物中的溶解度来研究稀释剂的影响,发现溶解度随着稀释剂同二丁基磷酸相互作用的增强而下降。贝斯(Baes)^[29]在研究二烷基磷酸萃取过程中稀释剂的影响时认为,二烷基磷酸在不同稀释剂中的二聚体的溶剂化作用(即有效萃取剂浓度)是决定萃取效率的一个重要因素。佐洛托夫(Золотов)等^[30,31]研究了稀释剂性质对螯合物萃取的影响,指出对于配位不饱和的螯合物,活泼的含氧溶剂如醇由于能取代螯合物中的水分子,从而使萃取效率提高,而在碘氟化合

物和它的卤代物中萃取效率很差;对于配位饱和的螯合物則可以被各种溶剂萃取。

綜上所述, 稀释剂在萃取过程中的影响虽已从极性效应及相互作用两个方面进行了一些研究, 但就所研究的萃取剂而言, 多数工作仅局限于 TBP。我們认为进一步探討不同类型中性磷化合物萃取过程中的稀释剂的影响是有意义的。本文是报导不同性质的稀释剂(正己烷、正十二烷、煤油、环己烷、苯、甲苯、邻二甲苯、硝基苯、氯仿、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、正丁醚、乙酸丁酯和正辛醇)对 TBP、丁基膦酸二丁酯(DBBP)、二丁基膦酸丁酯(BDBP)及氧化三丁基膦(TBPO)从硝酸体系中萃取鈾(VI)的影响。

实 驗 部 分*

中性磷化合物 所用的中性磷化合物, 除 TBP 系 C.P. 规格商品按文献[32]方法純化者外, 其余均系本实验室合成的^[33,34], 使用前皆經紙上点滴試驗法鉴定, 証明无酸性物质存在。

稀释剂 苯、甲苯、氯仿、四氯化碳与乙酸丁酯系国产 A.R. 試剂。1,2-二氯乙烷与硝基苯系国产 C.P. 試剂。环己烷、正丁醚系国产 L.R. 試剂。正己烷及正十二烷、邻二甲苯系瑞士弗路卡(Fluka)出品, L.R. 試剂。正辛醇系英国莱特(Light)出品。上述溶剂使用前皆按文献[35]的方法純化, 所得产品的比重和折光率与手册上的常数相符。煤油先經分馏, 取沸程 170—250℃部分, 再用浓硫酸(煤油:硫酸=5:1)洗三次, 用10%碳酸鈉溶液(煤油:碱液=5:1)洗一次, 并用蒸餾水洗至中性, 用氯化鈣干燥后过滤即得。

有机相組成 有机相为 0.1M 中性磷化合物在各种稀释剂中的溶液。

水相組成 水相为含鈾 1 克/升, 硝酸浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0, 11.0M 的溶液。配制及鈾的标定方法参看文献[33]。

分配平衡 取有机相与水相各 5 毫升于体积約为 30 毫升的平衡管中, 在恆温(25±0.5℃)水浴內振盪半小时后, 經 3000 轉/分离离心机处理二分钟, 取出水相进行分析。

鈾的分析 苯余水相鈾浓度在 5—500 微克/毫升范围内时, 采用鈾試剂 I 分光光度法測定, 最大誤差小于 5%, 鈾浓度低于 5 微克/毫升时, 用目測固体螢光法測定, 最大誤差小于 25%, 鈾浓度高于 500 微克/毫升时, 用沙哈洛夫法測定^[36], 最大誤差小于 1%。

相体积改变的測量 在取出平衡水相后, 用 10 毫升刻度移液管仔細量取平衡有机相的体积, 平衡水相体积系用差減法求得, 即以总体积(10 毫升)減去平衡有机相而得。对于易揮发的溶剂, 为了防止在离心过程中的損耗, 套上盖子后进行离心。

分配系数的計算 在以正己烷、正十二烷、煤油、环己烷、苯、甲苯、邻二甲苯、四氯化碳、氯仿、1,2-二氯乙烷作稀释剂时, 相体积改变极微, 可以忽略不計, 鈾分配系数按文献[33]的方法計算。

在以正丁醚、乙酸丁酯, 正辛醇或硝基苯作稀释剂时, 平衡后有机相的体积稍有增加, 尤以水相硝酸浓度較高(大于 7M)时为甚, 这可能是由于这些稀释剂萃取了硝酸所致。在相体积有改变的情况下, 鈾分配系数可按下式求得

$$E = \frac{[U]_o}{[U]_a} = \frac{5[U]_a' - V_a[U]_a}{V_o[U]_a}$$

其中 V_a 与 V_o 分别表示平衡时水相及有机相的体积; $[U]_a$ 及 $[U]_a'$ 分别表示平衡时及原始水相鈾浓度, 而 $[U]_o$ 为平衡时的有机相鈾浓度, 在相体积有改变的情况下

$$[U]_o = \frac{5[U]_a' - V_a[U]_a}{V_o}$$

* 楊秀林也参加部分实验工作。

由于正丁醚、乙酸丁酯、正辛醇和硝基苯在硝酸体系中对铀 (VI) 均有不同程度的萃取, 所以当它们作稀释剂时, 所测得的铀分配系数尚需减除这些稀释剂在相应条件下的铀分配系数。

结果与讨论

我们所研究的十四种稀释剂按其性质可分为七类: 脂族烃 (正己烷、正十二烷和煤油)、脂环烃 (环己烷)、芳族烃 (苯、甲苯、邻二甲苯、硝基苯)、脂族卤化物 (氯仿、1,2-二氯乙烷、四氯化碳)、醚类 (正丁醚)、酯类 (乙酸丁酯) 和醇类 (正辛醇)。

我们分别测得了 TBP、DBBP、EIDBP 及 TBPO 在上述稀释剂中的铀分配系数, 并将这四种类型中性磷化合物的铀分配系数的对数与水相硝酸浓度作图 (图 1—4)。

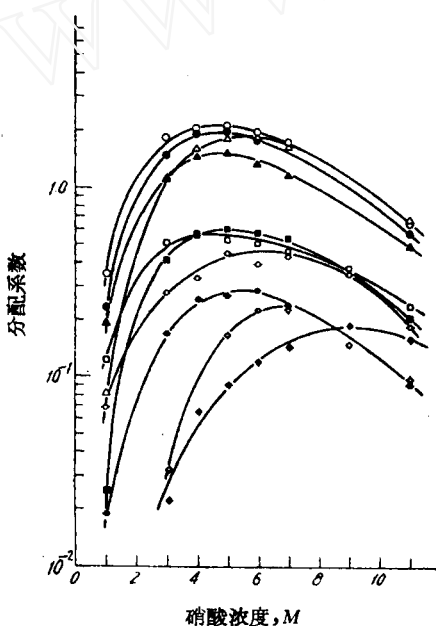


图 1 磷酸三丁酯在各种稀释剂中的溶液对铀的萃取性能

- 环己烷; ●—苯;
- ▲—正十二烷; △—四氯化碳;
- 硝基苯; □—正丁醚;
- ◇—乙酸丁酯; ◆—1,2-二氯乙烷;
- ⊕—氯仿; ⊙—正辛醇。

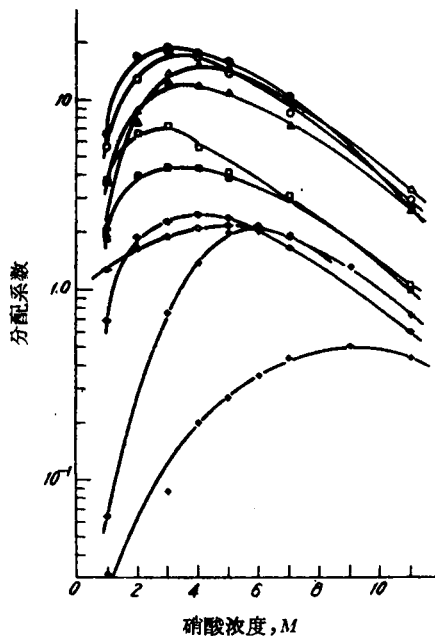


图 2 丁基磷酸二丁酯在各种稀释剂中的溶液时铀的萃取性能

- 苯; ○—环己烷;
- △—四氯化碳; ▲—正十二烷;
- 正丁醚; ■—硝基苯;
- ◆—1,2-二氯乙烷; ⊙—乙酸丁酯;
- ⊕—氯仿; ⊙—正辛醇。

实验结果说明, 稀释剂的性质对不同中性磷化合物萃取铀的影响规律是相似的, 即它们在供质子溶剂 (如正辛醇及氯仿) 中的萃取效率最差, 在受质子溶剂中次之, 而在惰性溶剂 (脂族烃、脂环烃及芳族烃) 中的萃取效率最好。显而易见, 中性磷型萃取剂在供质子稀释剂中铀分配系数特低的事实可以用稀释剂与萃取剂相互作用的氢键效应来解释。这与我们在实验室应用红外光谱来研究中性磷化合物的溶剂效应的结果是相符的^[37], 因为这些磷化合物的磷氧键红外光谱频率波数在供质子溶剂中显著降低, 又如 TBP 的磷氧特征吸收在一般溶剂中为双峰, 而在氯仿及正辛醇中则为单峰 (参看文献 [37] 中的表 3)。受质子溶剂 (醚、酯类) 对中性磷化合物萃取过程中的影响可能与这类稀释剂萃取硝酸的行为有关。

图 1—4 的数据还说明, 稀释剂对铀分配系数的影响程度是随萃取剂的类型而异的。例如 TBP 在苯中的铀分配系数最大值仅为正辛醇中的 10 倍, 而 TBPO 在苯中的铀分配系数最大

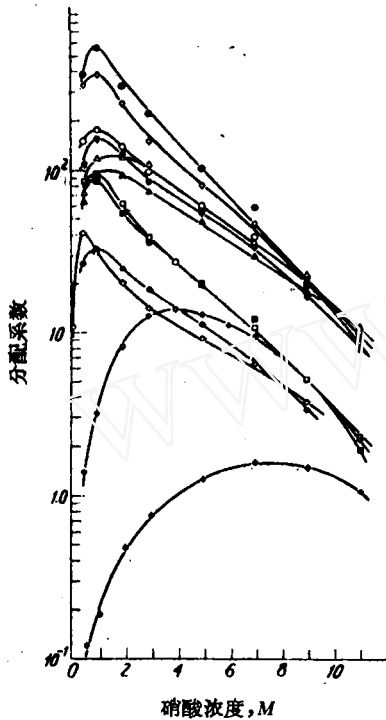


图3 二丁基膦酸丁酯在各种稀释剂中的溶液对铀的萃取性能

- 苯; ○—环己烷;
- △—四氯化碳; ▲—正十二烷;
- 正丁醚; ■—硝基苯;
- ◇—乙酸丁酯; ●—1,2-二氯乙烷;
- ⊕—氯仿; ⊕—正辛醇;
- 甲苯; ●—正己环。

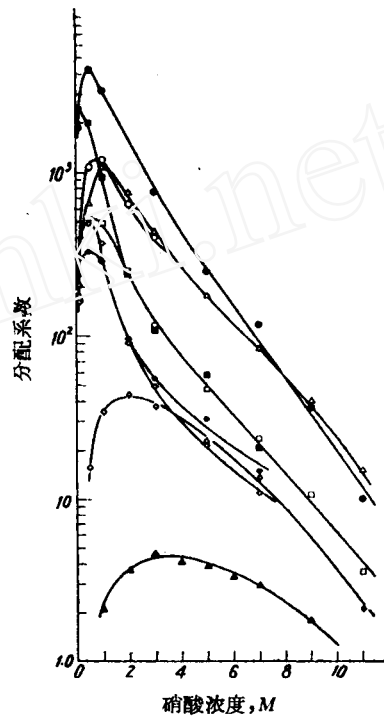


图4 氧化三丁基膦在各种稀释剂中的溶液对铀的萃取性能

- 苯; ○—环己烷;
- △—四氯化碳; ▲—正辛醇;
- 正丁醚; ■—硝基苯;
- ◇—乙酸丁酯; ●—1,2-二氯乙烷;
- ⊕—氯仿。

值则为正辛醇中的1000倍, DBBP与BDBP居中,分别为50倍与400倍。这个现象是能以中性磷化合物磷氧键的不同电荷密度,或不同的路易斯碱性来解释的。就路易斯碱性而言,它们是按TBP<DBBP<BDBP<TBPO的次序递增的。随着碱性的增高,化合物接受质子的能力亦增大,在供质子的溶剂中它们的有效浓度就愈低,故铀分配系数顺次下降。

从图1—4还可看出,在不同稀释剂中随着铀分配系数的降低,萃取曲线的高峰一般相应地向硝酸浓度较高的方向转移,这可以用在不同稀释剂中硝酸与铀的竞争萃取效果来说明的。因为在铀分配系数较低的情况下,硝酸的萃取一般也相应降低,例如在氯仿中, TBP萃取硝酸的分配系数要比在其他稀释剂中低一个数量级^[25],因而硝酸与铀的竞争萃取要在较高硝酸浓度时才显著。

从图1—4还可看出,稀释剂对铀分配系数的影响是随着水相硝酸浓度的改变而异的。我们将接近高峰时的水相硝酸浓度为基准,将铀分配系数与稀释剂的介电常数(ϵ)和克分子极化度(p)作了比较(表1),并将分配系数的对数与介电常数的倒数($1/\epsilon$)作图(图5)。由于我们所采用的萃取剂浓度较低,铀分配系数最大值时的酸度也并不高,所以纯稀释剂的介电常数一般可用于参照对比的。

从表1和图5可以看出,在所研究的四类磷化合物中,除氯仿、正辛醇及芳族烃外,它们的铀分配系数一般是随稀释剂的介电常数及克分子极化度的增加而降低的,分配系数的对数与

表 1 稀释剂极性与铀分配系数的关系*

稀 释 剂	正己烷	正十二烷	煤油	环己烷	四氯化碳	苯	甲苯	邻二甲苯	正丁醚	氯仿	乙酸丁酯	正辛醇	1,2-二氯乙烷	硝基苯
ϵ	1.89	2.01	—	2.02	2.24	2.28	2.38	2.57	3.06	4.81	5.01	10.3	10.4	34.8
ρ	29.9	57.1	—	27.4	28.3	26.6	33.5	41.2	68.9	45.0	75.2	119.2	59.9	93.9
铀分配系数	TBP ([HNO ₃] _水 = 4N)	1.64	1.45	1.77	2.10	1.58	1.89	1.74	1.56	0.55	0.10	0.36	0.06	0.25
	DBBP ([HNO ₃] _水 = 3N)	14.0	11.4	15.4	17.9	13.0	18.0	17.5	14.7	6.70	0.72	1.90	0.12	2.25
	BDBP ([HNO ₃] _水 = 1N)	152	93.3	133	173	116	549	384	331	95.9	3.15	31.2	0.19	32.1
	TBPO ([HNO ₃] _水 = 1N)	三相	三相	三相	1193	1070	3170	2200	2200	497	34.7	368	2.10	284

* 表中的 ϵ 值取自文献 [38], ρ 值系由 $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ 计算而得。

介电常数的倒数之间存在近似的直线关系。由此可见, 稀释剂的极性对中性磷型萃取剂的铀分配系数有显著的影响, 它们之间还存在近似的定量关系。值得指出的是, 稀释剂介电常数对 TBP 及 DBBP 的铀分配系数影响要大于对 BDBP 及 TBPO。这可能是因为这些体系的萃合物 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2S$ 中不含水分子, 极性较小, 因而它们与稀释剂的相互作用也较弱。在这种情况下, 随着稀释剂极性的增大, 稀释剂分子之间的相互作用也就增强。因此, 不利于萃合物进入有机相, 这与陶伯^[19]所提出的有机相中空穴形成的能量关系是相符的, 于是铀分配系数随稀释剂极性的增加而降低。此外, 由于中性磷化合物本身的极性是按 $TBP < DBBP < BDBP < TBPO$ 的次序递增的, 因此, 由它们所组成的萃合物的极性也可能依次递增, 萃合物与稀释剂的相互作用也有所增强, 所以稀释剂极性对 BDBP 及 TBPO 的影响不及对 TBP 与 DBBP 的现象, 也是容易理解的。

表 1 和图 5 的数据中, 氯仿与正辛醇的例外可以用它们与萃取剂相互作用的氢键效应来解释。而芳族烃的偏离规律则可认为是由于增强了萃合物与稀释剂的相互作用所致。因为芳族烃分子具有共轭体系, 价电子易被极化; 而萃合物有一定的偶极矩, 它们能使芳族烃稀释剂极化而产生诱导偶极, 从而增强了萃合物与稀释剂的相互作用。这将有利于萃合物进入有机相, 故以芳族烃为稀释剂时铀的分配系数均较高。它不受一般极性效应的支配。此外, 由于萃合物的极性

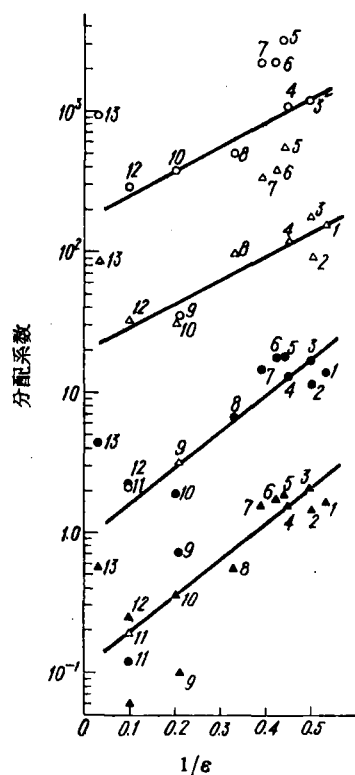


图 5 铀分配系数与稀释剂介电常数的关系

○—TBPO; △—BDBP;
●—DBBP; ▲—TBP;

1—正己烷; 2—正十二烷; 3—环己烷;
4—四氯化碳; 5—苯; 6—甲苯; 7—
邻二甲苯; 8—正丁醚; 9—氯仿; 10—
乙酸丁酯; 11—正辛醇; 12—1,2-二氯乙
烷; 13—硝基苯。

也是按 TBP < DBBP < BDBP < TBPO 的次序增强的, 所以诱导偶极作用也相应加强, 铀分配系数的提高程度也随着显著。

从图 5 还看到, 受质子溶剂(醚和酯)虽属非惰性稀释剂, 但是在我們所选择的条件下, 仍然服从分配系数随稀释剂介电常数增加而下降的规律, 因而对萃取效率的影响而言, 它们的物理性质仍然是起主要作用的。在图 1—4 中它们的曲线的形状以及高峯的位置同惰性稀释剂相比有所差别则可能是由它们的“非惰性”所引起的。

从上述结果我們可以看出, 稀释剂的性质对中性磷化合物萃取硝酸铀酰的影响是极显著的, 随着中性磷化合物类型的不同, 稀释剂影响的程度也有区别。根据本文实验结果, 我們认为稀释剂对萃取过程的影响, 首先决定于稀释剂与萃取剂的相互作用, 因为在萃取剂的有效浓度(活度)有显著改变的情况下, 其他影响因素就降为次要(例如中性磷化合物在供质子稀释剂中的行为)。稀释剂分子间的相互作用也很重要, 因为在一般情况下, 铀的分配系数是随稀释剂的介电常数及克分子极化度的增加而下降的。此外, 稀释剂与萃合物之间的相互作用也不可忽视。在萃取过程中稀释剂本身的萃取行为也应适当加以考虑。

小 结

1. 研究了十四种稀释剂对四类中性磷化合物(磷酸三丁酯、丁基磷酸二丁酯、二丁基磷酸丁酯及氧化三丁基磷)从不同浓度的硝酸中萃取铀的影响。稀释剂的性质对这四类化合物萃取性能的影响规律是相似的, 但影响程度随着萃取剂的类型不同而异。

2. 中性磷化合物在供质子稀释剂中对铀的萃取效率特低, 影响程度是按磷酸三丁酯 < 丁基磷酸二丁酯 < 二丁基磷酸丁酯 < 氧化三丁基磷的次序递增的, 这是因为萃取剂与稀释剂的相互作用, 萃取剂的有效浓度(活度)由于氢键效应而降低的缘故。

3. 在一般情况下, 中性磷化合物萃取铀的分配系数是随着稀释剂介电常数或克分子极化度的增加而降低的。稀释剂的极性对磷酸三丁酯及丁基磷酸二丁酯的铀分配系数影响要大于对二丁基磷酸丁酯及氧化三丁基磷, 这可用稀释剂分子间相互作用及稀释剂与萃合物的作用来解释。

4. 中性磷化合物在芳烃类稀释剂中萃取铀的分配系数均较高, 随着萃取剂路易斯碱性的提高, 分配系数也相应增大的现象, 可借稀释剂与萃合物的作用来说明。

5. 中性磷化合物在受质子溶剂中萃取硝酸铀酰的效果较差, 虽也可从这类溶剂较大的介电常数来解释, 但也可能与这类稀释剂萃取硝酸的行为有关, 因此, 稀释剂本身的萃取行为亦应予以考虑。

参 考 文 献

- [1] В. Б. Шевченко и др., ЖХХ, 3, 225 (1958).
- [2] В. Б. Шевченко и др., ЖХХ, 3, 2108 (1958).
- [3] C. A. Blake Jr., C. F. Baes Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman, J. C. White, PUAЕ, 1958, Vol. 28, p. 289, p/1550.
- [4] C. J. Hardy, JINC, 21, 348 (1961).
- [5] C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore, K. A. Allen, PUAЕ, 1958, Vol. 28, p. 278, p/510.
- [6] A. G. Goble, A. G. Maddock, JINC, 7, 94 (1958).
- [7] A. G. Goble and A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc., 55, 591 (1959).
- [8] A. T. Casey and A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc., 58, 918 (1962).
- [9] H. Irving and D. E. Lewis, Proc. Chem. Soc., 222 (1960).
- [10] 徐光宪, 原子能科学技术, 第 2 期, 65 (1961).
- [11] G. H. Morrison, H. Freiser, Solvent extraction in analytical Chemistry, N. Y., 1957.

- [12] В. В. Фомин, Химия экстракционных процесс, Атомиздат, Москва, 1960.
- [13] А. М. Розен, *Экстракция*, выпуск 1, Москва 1962.
- [14] Z. I. Dizdar et al., *Bull. Inst. Nucl. Sci. (Boris Kidrich)* **8**, 59 (1958).
- [15] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин и др., *Радиохимия*, **1**, 25 (1959).
- [16] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин и др., *Радиохимия*, **2**, 281 (1960).
- [17] В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин и др., *Радиохимия*, **3**, 303 (1961).
- [18] M. Taube, *JINC*, **12**, 174 (1959).
- [19] M. Taube, *JINC*, **15**, 171 (1960).
- [20] М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров, *Радиохимия*, **2**, 537 (1960).
- [21] М. Ф. Пушленков и др., *Радиохимия*, **4**, 543 (1962).
- [22] М. Ф. Пушленков и О. Н. Шувалов, *Радиохимия*, **5**, 526 (1963).
- [23] М. Ф. Пушленков и О. Н. Шувалов, *Радиохимия*, **5**, 543 (1963).
- [24] М. Ф. Пушленков и О. Н. Шувалов, *Радиохимия*, **5**, 551 (1963).
- [25] S. Sikierski, *JINC*, **24**, 205 (1962).
- [26] W. Smulek, S. Sikierski, *JINC*, **24**, 1651 (1962).
- [27] А. А. Немодрук, Л. П. Глухова, *ЖНХ*, **8**, 2618 (1963).
- [28] Е. Е. Крисс, *ЖНХ*, **8**, 1512 (1963).
- [29] C. F. Vaes Jr., *JINC*, **24**, 707 (1962).
- [30] Ю. А. Золотов и И. П. Алимарин, *Радиохимия*, **4**, 276 (1962).
- [31] E. P. Alimarin et al., *Talanta*, **9**, 891 (1962).
- [32] K. Alcock, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 39 (1956).
- [33] 袁承业、施莉兰等, 原子能科学技术, 第 1 期, 27 (1963).
- [34] 张荣余、洪伟达, 氧化三丁基磷的制备(有机化学研究所资料), 1963.
- [35] A. I. Vogel, *A Text-Book of practical organic chemistry*.
- [36] В. К. Марков, Уран методы его определения, стр. 147, 163, Атомиздат, 1960.
- [37] 袁承业、盛志初, 有机萃取剂的研究 (X), 某些中性磷化合物萃取铀的红外光谱研究, 见本期 686 页。
- [38] A. Weissberger, *Technique of organic chemistry*, Vol. VII. Organic solvent, Second edition, p. 270.