

有机萃取剂的研究 (XV)

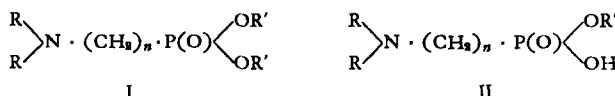
N,N-双取代氨基烷基磷酸酯类的萃取分离性能*

袁承业 徐元耀 施莉兰 蔡起秀 蒋锡琪 鄢振中

(中国科学院有机化学研究所)

一、引言

罗森堡姆(J. B. Rosenbaum)等人^[1]曾报导,应用仲胺或叔胺与一烷基磷酸或二烷基磷酸的混合物从组成复杂的体系中有效地分离铀与钷,当这两类萃取剂混合使用时,在胺类萃取过程中,氯离子的不利影响被削弱,酸性磷酸酯对三价铁及铝的萃取被抑制,从而提高了萃取分离效果。德普杜拉(C. Deptula)等^[2]曾指出,三辛胺与二丁基磷酸的混合物在硫酸体系中萃取铀时要较任一组成单独使用时远为有效。我们认为,如果将胺型萃取剂与磷型萃取剂的官能结构安置在同一分子中,并研究这类双官能团化合物的萃取分离性能是有意义的。格尔德尼奇(D. Grdenić)和雅戈迪奇(V. Jagodić)^[3]最近虽报导了 α -苯胺代苯基磷酸单辛酯的萃取性能,但这个化合物作为胺型与磷型萃取剂相结合的结构代表性不够,而它们所提出的N-烷基取代氨基烷基磷酸单酯由于分子的内铵盐结构不可能萃取金属离子的论断也是值得怀疑的。本文是报导某些N,N-双取代氨基烷基磷酸二烷基酯(I)和N,N-双取代氨基烷基磷酸一烷基酯(II)对铀的萃取性能。



式中:

当 $n = 1$ 时, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$.

当 $n = 2$ 时, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$.

为了探讨这些化合物分离与铀伴生杂质元素的效果,以它们作固定相,对有关元素的反相色层行为作了研究。

二、实验部分

1. 试剂和方法

(1) N,N-双取代氨基甲基磷酸二烷基酯及一烷基酯 均系本实验室合成^[4]。

(2) β -N,N-双取代氨基乙基磷酸二烷基酯 按下述典型方法合成。

(i) β -溴代乙基磷酸二烷基酯与仲胺的反应(方法 I) 将 24.5 克(0.1 克分子) β -溴代乙基磷酸二乙酯、74 克(0.3 克分子)二辛胺和 50 毫升水共置于圆底瓶内,搅拌回流 8 小时。冷却后,以 20% 氢氧化钠溶液碱化,有机层经食盐水洗涤后,以无水碳酸钾干燥。减压蒸馏,得 β -N,N-二辛代氨基乙基磷酸二乙酯 18 克(产率为 46%),沸点 201°C (1.3 毫米汞柱), $n_D^{20} =$

* 本文主要内容曾在 1963 年萃取化学会议上报告过。

1.4519, $d_4^{20} = 0.9155$, $[R]_D = 119.5$ (计算值为 118.6).

分析: $C_{22}H_{48}NO_3P$,

计算值: P 7.64%; N 3.45%.

实验值: P 7.58%, 7.70%; N 3.77%, 3.91%.

(ii) 乙烯基膦酸二烷基酯与仲胺的反应(方法 II) 将 29.4 克(0.122 克分子)二辛胺置圆底瓶内,加入 0.3 克(0.013 克原子)金属钠,在 160°C 下搅拌使金属钠溶解.冷却之,加入 10 克(0.061 克分子)乙烯基膦酸二乙酯,在 100°C 下搅拌反应 6 小时.冷却后,将反应物溶于苯,经水洗涤后,以无水碳酸钾干燥.蒸去溶剂,残余物减压蒸馏,得 β -N,N-二辛代银乙基膦酸二乙酯 11 克(产率为 44.5%).沸点 196—198°C (0.55 毫米汞柱), $n_D^{20} = 1.4526$, $d_4^{20} = 0.9163$, $[R]_D = 119.6$ (计算值为 118.6).

分析: $C_{22}H_{48}NO_3P$,

计算值: P 7.64%; N 3.45%.

实验值: P 7.35%, 7.36%; N 3.58%, 3.79%.

(iii) 取代烷基氯与亚磷酸二烷基酯钠反应(方法 III) 先由二丁胺与环氧乙烷制产的 β -N,N-二丁代氨基乙醇与氯化亚砷在无水氯仿中反应,生成 β -N,N-二丁代氨基乙基氯,产率为 93.9%.在含有 45.9 克(0.15 克分子)亚磷酸二辛酯的无水二甲苯溶液(120 毫升)中,加入 3.45 克(0.15 克原子)金属钠,加热迴流至金属钠全部溶解,冷却后加入 33.4 克(0.15 克分子) β -N,N-二丁代氨基乙基氯,加热迴流 10 小时.冷却后以氢氧化钠溶液碱化,然后用水洗至中性,以无水碳酸钠干燥.蒸去溶剂,残余物减压蒸馏,得 β -N,N-二丁代氨基乙基膦酸二辛酯 32.5 克(产率为 47%),沸点 212—218°C (0.44 毫米汞柱), $n_D^{20} = 1.4492$, $d_4^{20} = 0.8984$, $[R]_D = 137.9$ (计算值为 137.1)

分析: $C_{26}H_{56}NO_3P$,

计算值: P 6.72%; N 3.04%.

实验值: P 6.42%, 7.16%; N 3.04%.

(3) β -N,N-双取代氨基乙基膦酸一烷基酯 系由相应的膦酸二酯经氢氧化钠醇溶液水解,再经二氧化碳处理而得.将 0.05 克分子 β -N,N-双取代氨基乙基膦酸二烷基酯与含等克分子数的氢氧化钾的 10% 氢氧化钾醇溶液共热迴流,迴流时间随分子量的增大而增加,一般为 36—50 小时.冷却至室温,通入干燥二氧化碳气体,滤去析出的碳酸钾沉淀,再通二氧化碳,如此重复数次,直至无沉淀产生为止.蒸去溶剂,冷却后有固体析出,以适当溶剂重结晶.

(4) 其他试剂 TOA, DBBP 及 DBPA 均按文献方法制备, DBPA 经纸上层析法鉴定,无 MBPA 存在. TBP 系市售商品,按文献方法纯化.中性磷化合物使用前均经纸上点滴试验,证明无酸性杂质.苯系分析纯,无噻吩,使用前蒸馏,沸程为 81—82°C.氯苯系化学纯,氯化钙干燥处理,重蒸馏取沸程 131—132°C.

2. 萃取铀的分配系数

(1) 有机相组成 萃取剂浓度均为 0.1M,用苯或氯苯稀释.

(2) 水相组成 硝酸铀酰溶液为每升含铀 1 克的 2M 硝酸溶液.硫酸铀酰溶液系由硝酸铀酰灼烧所得的铀的氧化物溶于硫酸溶液(0.18 M H_2SO_4 , 0.32 M Na_2SO_4)而得,每升含铀 1 克,总硫酸根浓度为 0.5M, pH = 1). 水相铀浓度以重铬酸钾容量法标定.

(3) 分配平衡及分配系数的测定 均参见文献[5].

3. 纸上反相色层研究

(1) **固定相** 萃取剂浓度为 1M 的苯溶液。

(2) **展开剂** (1) 硫酸体系: 总 SO_4^{2-} 浓度为 0.5M (0.32 M Na_2SO_4 , 0.18 M H_2SO_4); (2) 硝酸体系: 2M 硝酸溶液。酸度是以碳酸钠标定的, 指示剂是甲基橙。

(3) **金属离子溶液** 溶液组成列于表 1。

表 1 金属离子溶液

金属元素	状 态	规 格	金属浓度, 毫克/毫升	溶 液
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C.Z.	5	0.1N HNO_3
Th	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A.R.	5	0.1N HNO_3
La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	S.P.	2	0.1N HNO_3
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A.R.	1	0.2N H_2SO_4
Zr	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	S.P.	1	1N HNO_3
Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	S.P.	2	0.1N HNO_3
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	G.R.	1	0.1N HNO_3
V	NH_4VO_3	A.R.	1	H_2O
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	A.R.	1	0.1N HNO_3

(4) **显色剂** 显色剂有 1% 亚铁氰化钾溶液, 1% 8-羟基喹啉的乙醇溶液和茜素红 S 的乙醇(90%)溶液。铀、铁离子以 1% 亚铁氰化钾溶液显色。铀、钍、钼、钒、铝离子以 1% 8-羟基喹啉的乙醇溶液显色, 并以氨熏。钍、镧、铈、钇、铝离子以茜素红 S 的乙醇(90%)溶液显色, 并以氨熏。

(5) **滤纸的制备** 用毛笔将固定相均匀地涂于长 24 厘米、宽 1.5 厘米的 Whatman 1 号滤纸上, 室温晾干以除尽过量溶剂。以称重法测得每平方厘米滤纸上萃取剂含约 1×10^{-3} 毫克分子。

(6) **操作方法** 以移液毛细管将一滴(3—4 微升)金属离子溶液施加于按上述方法制得的滤纸上距下端 3 厘米中央处, 用红外灯烘干或在室温晾干。置纸条于玻璃层析筒内(筒高 40 厘米, 直径 6.5 厘米, 配有挂纸条玻璃钩软木塞和相应展开剂), 以上行法展开, 在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温, 待溶液前沿上升 12—14 厘米时(约 1.5—2 小时), 取出滤纸, 于室温下稍为晾干后, 移至 60°C 烘箱加热处理半小时, 继用显色剂显色, 测算比移值。

三、结果与讨论

1. N,N-双取代氨基磷酸酯的制备

N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯(I, $n = 1$) 系由相应的亚磷酸二烷基酯、仲胺与多聚甲醛反应而成^[4]。这类磷酸二酯经氢氧化钾的醇溶液水解即可获得 N,N-双取代氨基磷酸一烷基酯(II, $n = 1$)。β-N,N-双取代氨基乙基磷酸二烷基酯(I, $n = 2$) 则可由 β-溴代乙基磷酸二烷基酯直接与仲胺反应或经乙烯基磷酸二烷基酯与仲胺在催化量的金属钠下加成而得。由仲胺与环氧乙烷虽可顺利地制得 β-双取代氨基乙醇, 经转化为卤代物后也能与亚磷酸二烷基酯钠作用, 生成所需的二酯, 但由于该法的合成步骤较多, 总产率不及前二法^[6](见表 2)。所获得的磷酸二酯可经相似方法水解为 β-N,N-双取代氨基乙基磷酸一烷基酯(II, $n = 2$)(见表 3)。

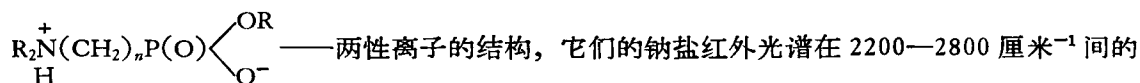
表 2 β -N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯(I, $n = 2$)

R	R'	制备方法	沸点, °C(毫米汞柱)	产率, %	n_D^{20}	d_4^{20}	[R] _D		P, %		N, %	
							计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	方法 I	146(2.9—3)	71	1.4455	0.9526	81.66	82.15	10.58	10.21 10.54	4.77	4.44 4.54
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	方法 III	167(0.3—0.4)	21	1.4469	0.9284	100.1	100.6	8.88	8.64 8.90	4.01	4.34 4.38
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	方法 III	212—218(0.44)	47	1.4492	0.8984	137.1	137.9	6.72	6.42 7.16	3.04	3.04
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	方法 I	201(1.3)	46	1.4519	0.9155	118.6	119.5	7.64	7.58 7.79	3.45	3.77 3.91
C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	方法 II	196—198(0.55)	44.5	1.4526	0.9163	118.6	119.6	7.64	7.35 7.36	3.45	3.58 3.79
C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	方法 III	208(0.22—0.28)	18.4	1.4520	0.9080	137.1	137.2	6.72	6.29	3.04	3.36
C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	方法 III	216—218(0.2—0.23)	12.8	1.4517	0.8900	174.0	174.1	5.41	5.62 5.95	2.44	2.50 2.60

表 3 β -N,N-双取代氨基磷酸一烷基酯(II, $n = 2$)

R	R'	水解条件		产率, %	熔点, °C	P, %		N, %	
		醇	迴流时间, 小时			计算值	实验值	计算值	实验值
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	乙醇	36	20.3	135—136	11.70	11.21 11.57	5.28	5.56
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	丁醇	45	18.3	131.5—132.5	10.58	10.12 10.15	4.78	4.70
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	丁醇	40	20.9	105—106	8.88	8.84 8.96	4.01	3.87 4.00
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	乙醇	40	32.4	99.5—100.5	8.22	8.07 8.61	3.72	3.91 4.09
C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	丁醇	50	7.4	113—114	7.64	7.23 7.54	3.75	3.76 3.86

上述化合物的红外光谱, 纸上层析和纸上电泳行为已被研究^[4,6]。它们的红外光谱特征频率是值得注意的。由于氮原子电负性的影响, N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯的红外光谱磷氧键特征频率($\nu_{P=O}$)大于相应的甲基磷酸二烷基酯。在 β -N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯分子中, 因为氮与磷相隔二个碳原子, 它们的 $\nu_{P=O}$ 值与相应的乙基磷酸二烷基酯比较, 无类似规律。N,N-双取代氨基磷酸一烷基酯在2200—2800 cm^{-1} 间都有宽广吸收, 吸收中心一般在2500 cm^{-1} 左右, 这类属于 N^+-H 键的特征频率的出现, 说明分子具有内铵盐



N^+-H 吸收完全消失, 而在1200—1225 cm^{-1} 及1060—1080 cm^{-1} 间仍分别显示 POO^- (不对称)及 POO^- (对称)吸收, 这有助于进一步证实N,N-双取代氨基磷酸一烷基酯的内铵盐结构。

2. N,N-双取代氨基(乙)基磷酸二烷基酯的萃取分离性能

我们测定了一系列N,N-双取代氨基(乙)基磷酸二烷基酯(表3序号1—15的化合物)在硫酸及硝酸体系中萃取铀的分配系数, 结果列于表4。

表4 N,N-双取代氨基烷基磷酸酯 $[R_2N(CH_2)_nP(O)(OR')_2]$ 萃取铀的分配系数

序号	R	n	R'	分子量	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-C}	E_{2U}^{235}	
							H ₂ SO ₄ 体系	HNO ₃ 体系
1	C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	223	1230 1260	1035	0.12	0.09
2	C ₂ H ₅	1	C ₄ H ₉	279	1230 1260	1030	0.04	0.32
3	C ₂ H ₅	1	C ₈ H ₁₇	391	1230 1260	1020	6.44	0.43
4	C ₄ H ₉	1	C ₂ H ₅	279	1250	1030	0.13	0.09
5	C ₄ H ₉	1	C ₄ H ₉	335	1255	1025	0.37	0.11
6	C ₄ H ₉	1	C ₈ H ₁₇	447	1265	1020	5.95	0.90
7	C ₈ H ₁₇	1	C ₂ H ₅	391	1260	1050	1.35	0.21
8	C ₈ H ₁₇	1	C ₄ H ₉	447	1260	1030	3.97	0.84
9	C ₈ H ₁₇	1	C ₈ H ₁₇	559	1260	1020	37.7	12.1
10	C ₄ H ₉	2	C ₂ H ₅	293	1255	1045	0.05	0.05
11	C ₄ H ₉	2	C ₄ H ₉	349	1250	1030	1.67	1.29
12	C ₄ H ₉	2	C ₈ H ₁₇	461	1253	1025	114	3.75
13	C ₈ H ₁₇	2	C ₂ H ₅	405	1255	1040	210	0.80
14	C ₈ H ₁₇	2	C ₄ H ₉	461	1253	1030	269	1.59
15	C ₈ H ₁₇	2	C ₈ H ₁₇	573	1253	1025	49.5	18.6
16	(C ₈ H ₁₇) ₂ N						>1000	0.09
17	(C ₄ H ₉ O) ₂ PO						<0.05	0.87
18	C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂						<0.05	17.0
19	(C ₈ H ₁₇) ₂ N + (C ₄ H ₉ O) ₂ PO						>1000	0.86
20	(C ₈ H ₁₇) ₂ N + C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂						>1000	13.5

不论在硫酸或硝酸体系中, N,N-双取代氨基烷基磷酸二烷基酯萃取铀的分配系数均低于相应的 β -N,N-双取代氨基烷基磷酸二烷基酯。这可用分子的电负性及基团间的电子效应来解释。由于分子内基团间的相互影响,在 N,N-双取代氨基烷基磷酸二烷基酯的分子中,决定萃取的官能基团的磷酰的氧原子和叔胺的氮原子,其电荷密度或路易斯碱性均较低。相应的取代氨基烷基磷酸二烷基酯由于磷、氮原子间相隔两个碳原子,这类的相互影响削弱了,故萃取效率稍高。 β -N,N-双取代氨基烷基磷酸酯红外光谱的磷氧键特征频率均稍低于取代氨基烷基磷酸酯,这一事实也有助于说明分子内基团的相互影响。此外,这类化合物在硫酸体系中萃取铀的效率比在硝酸体系中要高;而在硫酸体系中, β -N,N-双取代氨基烷基磷酸酯与相应的氨基烷基磷酸酯萃取铀的分配系数差距亦显著增大,这可能是由于铀在这两个体系中的萃取机理不同。N-取代烷基及酯烷基的碳原子数目对萃取效率均有影响,后者随碳原子数目的增加而增大,但酯烷基的结构效应要大于取代烷基。当取代烷基相同时,化合物的萃取效率随分子量的增加而增高,但在相同酯烷基时这类分子量影响的效果并不显著。

就萃取铀的分配系数而言,上述两系列化合物虽均不及 TOA 与 TBP 或 DBBP 混合使用时的效果好,但进一步探讨这类化合物分子结构中磷、氮原子的间距对萃取性能的影响,对阐明萃取过程中萃取剂结构的影响是有意义的。

为了研究 N,N-双取代氨基(乙)基磷酸二烷基酯对铀同若干伴生元素(钍、钼、钨、铁、钒、铝)及稀土元素(镧、钇)的分离效果,我们分别以这些磷酸酯为固定相,以硫酸或硝酸为展开剂,测得了上述元素的比移值。为了进行对照,对 TBP, DBBP, TOA 和 TOA 与 TBP 或 DBBP 的混合物的分离效果也作了测定(见表 5 和表 6)。

表 5 N,N-双取代氨基烷基膦酸酯 $[R_2N(CH_2)_nP(O)(OR')_2]$ 的纸上反相层行为(硫酸体系)

序号	R	n	R'	不同元素的 R_F 值								
				U	Th	La	Mo	Zr	Y	Fe	V	Al
1	C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	—	0.95	—	0.43	0.31	—	—	0.05	—
2	C ₂ H ₅	1	C ₄ H ₉	—	—	—	0.66	—	—	—	0.66	—
3	C ₂ H ₅	1	C ₈ H ₁₇	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	C ₄ H ₉	1	C ₂ H ₅	0.77	0.93	0.92	0.33	0.35	0.90	0.75	0.06	0.95
5	C ₄ H ₉	1	C ₄ H ₉	0.78	0.92	0.93	0.45	0.33	0.94	—	0.05	0.93
6	C ₄ H ₉	1	C ₈ H ₁₇	0.79	0.62	0.83	0.66	0.29	0.85	0.74	0.66	0.97
7	C ₈ H ₁₇	1	C ₂ H ₅	0.41	0.76	0.85	0.04	0.25	0.84	0.69	0.60	0.72
8	C ₈ H ₁₇	1	C ₄ H ₉	0.29	0.65	0.81	0	0.28	0.81	0.74	0	0.70
9	C ₈ H ₁₇	1	C ₈ H ₁₇	0.20	0.70	0.81	0.05	0.26	0.81	0.76	0.70	0.75
10	C ₄ H ₉	2	C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	C ₄ H ₉	2	C ₄ H ₉	0.77	0.68	0.90	0.56	0.40	0.89	0.74	0.39	0.82
12	C ₄ H ₉	2	C ₈ H ₁₇	0.30	0.66	0.83	0.06	0.30	0.85	0.74	0.61	0.73
13	C ₈ H ₁₇	2	C ₂ H ₅	0.28	0.64	0.89	0	0.30	0.82	0.75	0.66	0.67
14	C ₈ H ₁₇	2	C ₄ H ₉	0.20	0.62	0.89	0.04	0.32	0.82	0.78	0.57	0.73
15	C ₈ H ₁₇	2	C ₈ H ₁₇	0.08	0.64	0.82	0.04	0.31	0.80	0.72	0.58	0.67
16	(C ₈ H ₁₇) ₃ N			0.09	0.74	0.77	0	0.12	0.73	0.66	0.46	0.68
17	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO			0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.98	0.99
18	C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂			0.97	0.99	0.96	0.98	0.95	0.97	0.99	0.83	0.99
19	(C ₈ H ₁₇) ₃ N + (C ₄ H ₉ O) ₃ PO			0.32	0.55	0.82	0	0.22	0.85	0.74	0.61	0.72
20	(C ₈ H ₁₇) ₃ N + C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂			0.30	0.31	0.80	0	0.36	0.84	0.74	0.63	0.72

表 6 N,N-双取代氨基烷基膦酸酯 $[R_2N(CH_2)_nP(O)(OR')_2]$ 的纸上反相层行为(硝酸体系)

序号	R	n	R'	不同元素的 R_F 值								
				U	Th	La	Mo	Zr	Y	Fe	V	Al
1	C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	—	—	—	0.67	0.69	—	—	0.87	—
2	C ₂ H ₅	1	C ₄ H ₉	—	0.92	—	0.67	0.33	—	—	0.88	—
3	C ₂ H ₅	1	C ₈ H ₁₇	—	—	—	0.71	0.33	—	—	—	—
4	C ₄ H ₉	1	C ₂ H ₅	0.88	0.93	—	0.62	0.31	—	—	—	—
5	C ₄ H ₉	1	C ₄ H ₉	0.83	0.58	0.90	0.67	0.40	0.91	0.89	0.80	0.91
6	C ₄ H ₉	1	C ₈ H ₁₇	0.72	0.38	0.94	0.67	0.29	0.94	0.91	0.81	0.93
7	C ₈ H ₁₇	1	C ₂ H ₅	0.76	0.41	0.90	0.64	0.37	0.89	0.90	0.85	0.92
8	C ₈ H ₁₇	1	C ₄ H ₉	0.67	0.31	0.97	0.64	0.39	0.90	0.92	0.87	0.93
9	C ₈ H ₁₇	1	C ₈ H ₁₇	0.45	0.32	0.90	0.66	0.22	0.91	0.91	0.87	0.92
10	C ₄ H ₉	2	C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	C ₄ H ₉	2	C ₄ H ₉	0.70	0.39	0.93	0.68	0.37	0.93	0.95	0.87	0.95
12	C ₄ H ₉	2	C ₈ H ₁₇	0.25	0.09	0.96	0.63	0.12	0.96	0.92	0.86	0.87
13	C ₈ H ₁₇	2	C ₂ H ₅	0.66	0.28	0.97	0.67	0.37	0.91	0.92	0.85	0.92
14	C ₈ H ₁₇	2	C ₄ H ₉	0.49	0.12	0.92	0.66	0.38	0.91	0.92	0.87	0.93
15	C ₈ H ₁₇	2	C ₈ H ₁₇	0.28	0.20	0.89	0.68	0.36	0.89	0.91	0.87	0.89
16	(C ₈ H ₁₇) ₃ N			0.70	0.06	0.83	0.88	0	0.83	0.99	0.69	0.96
17	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO			0.42	0.70	0.91	0.92	0.79	0.89	0.98	0.69	0.98
18	C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂			0.10	0.13	0.89	0.91	0.61	0.85	0.94	0.68	0.98
19	(C ₈ H ₁₇) ₃ N + (C ₄ H ₉ O) ₃ PO			0.46	0.09	0.86	0.80	0.42	0.81	0.88	0.69	0.90
20	(C ₈ H ₁₇) ₃ N + C ₄ H ₉ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂			0.15	0.08	0.90	0.84	0.42	0.97	0.89	0.67	0.91

表5和表6的数据说明,在以N,N-二乙基氨基磷酸二丁酯(序号1—3的化合物或 β -N,N-二丁基氨基乙基磷酸二丁酯(序号10的化合物)作固定相时,层析斑点严重扩散,纸上反相色层分离无法进行,这可能是由于这些化合物及其与金属元素的络合物水溶性较大之故。

以N,N-二丁基氨基磷酸二烷基酯(序号4—6的化合物)为固定相时,无论以硫酸或硝酸作展开剂,铀与其他金属离子的 R_F 值均较以TOA与TBP或DBBP为固定相时有所增高,这表明它们对铀及其他元素的分离效果均逊于胺类与中性磷类的混合体系。

以N,N-二辛基氨基磷酸二烷基酯(序号7—9的化合物)为固定相时,以硫酸作展开剂时,除钍以外,其余离子的层析行为同以TOA与TBP或DBBP的混合物为固定相时的结果相同;在以硝酸为展开剂时,铀与钍的 R_F 均增高;这说明它们的分离效果并不优于胺类与中性磷类的混合体系。

从表5和表6的结果还可看出,以 β -N,N-取代氨基乙基磷酸二烷基酯(序号11—15的化合物)作固定相,不论以硫酸或硝酸作展开剂,对铀及其他元素的分离效果同TOA与TBP混合体系虽无显著区别,但仍不及TOA与DBBP混合体系。

3. N,N-双取代氨基甲(乙)基磷酸一烷基酯萃取铀的分配系数

N,N-双取代氨基甲(乙)基磷酸一烷基酯(序号21—34的化合物)萃取铀的行为是值得注意的(见表7),分子量大于300的化合物,无论在硫酸或硝酸体系中萃取,铀的分配系数均很高,萃取效率超过TOA与DBPA混合体系甚多,这说明将胺型萃取剂与酸性磷型萃取剂的结构安置在同一分子中,其萃取效率远高于单一组成,从而否定了格尔德尼奇等人^[3]所提出的N-烷基取代氨基磷酸单酯由于分子的内铵盐结构不可能萃取金属离子的论断。

N,N-二乙基氨基磷酸单乙酯萃取时铀的分配系数无法测出,是与这个化合物的较大水溶性有关。分子量小于300的化合物萃取铀的分配系数较低的事实,有助于说明溶解度在

表7 N,N-双取代氨基磷酸单酯 $\left[R_2N(CH_2)_nP(O) \begin{matrix} OR' \\ OH \end{matrix} \right]$ 萃取时铀的分配系数*

序号	R	n	R'	分子量	E_{2u}^0	
					硫酸体系	硝酸体系
21	C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	195	—	—
22	C ₂ H ₅	1	C ₄ H ₉	223	0.06	0.07
23	C ₂ H ₅	1	C ₈ H ₁₇	279	0.09	0.14
24	C ₄ H ₉	1	C ₂ H ₅	251	0.05	4.61
25	C ₄ H ₉	1	C ₄ H ₉	279	28.3	>1000
26	C ₄ H ₉	1	C ₈ H ₁₇	335	>1000	>1000
27	C ₈ H ₁₇	1	C ₂ H ₅	363	>1000	>1000
28	C ₈ H ₁₇	1	C ₄ H ₉	391	>1000	>1000
29	C ₈ H ₁₇	1	C ₈ H ₁₇	447	>1000	>1000
30	C ₄ H ₉	2	C ₂ H ₅	265	0.05	3.87
31	C ₄ H ₉	2	C ₄ H ₉	293	3.50	490
32	C ₄ H ₉	2	C ₈ H ₁₇	349	>1000	>1000
33	C ₈ H ₁₇	2	C ₂ H ₅	377	>1000	>1000
34	C ₈ H ₁₇	2	C ₄ H ₉	405	>1000	>1000
35	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)OH				58.5	2.82
36	(C ₈ H ₁₇) ₂ N + (C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)OH				330	660

* β -N,N-双取代氨基乙基磷酸一烷基酯萃取铀的分配系数系以氯苯为稀释剂时测得。

萃取过程中的重要影响。

四、小 结

1. 研究了 N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯, β -N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯及相应一烷基酯在硫酸体系和硝酸体系中萃取铀的性能, 并应用纸上反相层析技术, 探讨了这类中性磷酸酯对铀与其伴生元素及稀土元素的分离效果。

2. 由于氮原子电负性的影响, N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯的磷酰氧原子电荷密度要小于 β -N,N-双取代氨基磷酸二烷基酯, 前者萃取铀的分配系数小于后者。红外光谱结果亦有助于说明这类结构效应。这些化合物的取代烷基结构的影响不及酯烷基结构的影响。它们在硫酸体系和硝酸体系中的不同萃取行为与不同底液时的萃取机理差别有关。

3. N,N-双取代氨基(乙)基磷酸二烷基酯对铀及其伴生元素的萃取分离效果均不及三辛胺与磷酸三丁酯或二丁基磷酸二丁酯的混合物。

4. 具有内铵盐结构的 N,N-双取代氨基(乙)基磷酸一烷基酯, 在硫酸体系和硝酸体系中对铀均具有很高的萃取效率, 比三辛胺与二丁基磷酸的混合物远为有效。这说明具有胺类及酸性磷类萃取剂的双官能团化合物是一类新型的高效萃取剂, 而格尔德尼奇的论断是缺乏根据的。

参 考 文 献

- [1] J. B. Rosenbaum et al., Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 3, p. 505.
- [2] C. Deptula and S. Mine, Polish Report PAN-209/IV (Dec. 1960); *Reactor Fuel Processing*, 5, No. 3, 12 (1962).
- [3] D. Grdenić and V. Jagadić, NSA, Abstr. No. 13157 (1962); *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 26, 1103 (1964).
- [4] 徐元耀、蒋锡琪、袁承业, 化学学报, 30, 526 (1964).
- [5] 袁承业等, 原子能科学技术, 第1期, 27 (1963).
- [6] 徐元耀、蒋锡琪, β -(N,N-双取代氨基)乙基磷酸酯及其衍生物, 未发表。

(编辑部收稿日期 1965 年 6 月 22 日)

