

1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4]与二安替吡啉甲烷协同萃取 Ln(III)的性能和机理

张安运, 杨子超

(陕西师范大学化学系, 陕西 西安 710062)

摘要:在硝酸介质中研究了1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4]与二安替吡啉甲烷的氯仿溶液协同萃取 Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 和 Dy) 的性能. 通过考察萃取剂浓度、溶液酸度和温度等因素对 Ln(III)萃取平衡的影响, 确定了萃取机理和萃合物组成, 求得了萃取反应平衡常数 $K_{s,e}$ 和有关热力学参数.

关键词:镧系元素; 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4]; 二安替吡啉甲烷; 协同萃取

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)03-0272-05

1 前言

4-酰代双吡唑酮是近年来出现的一类新型非环四齿酸性螯合剂^[1-3]. 其特点是以吡唑酮为端基, 脂肪族碳氢取代基联结而成, 螯合功能团比普通的4-酰代吡唑酮多一倍, 半萃取 $\text{pH}_{1/2}$ 值比 HTTA 和 HPMBP 都小^[4,5], 对金属离子具有很强的萃取能力, 其中对 Fe(III), Co(II), Ni(II) 的萃取分离以及稀土荧光配合物方面的研究已有报道^[6-9]. 为进一步探讨该类萃取剂的萃取性能, 在考察1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4](简称 H_2A) 萃取镧系 Ln(III) 的基础上^[10], 本文研究了 H_2A 与二安替吡啉甲烷(简称 DAM) 的氯仿溶液从硝酸介质中协同萃取镧系 Ln(III) 的行为. 通过考察萃取剂浓度、溶液酸度和温度等因素对 Ln(III) 萃取平衡的影响, 确定了萃取机理和萃合物组成, 求得了半萃取 $\text{pH}_{1/2}$ 值和有关萃取反应物化参数.

2 实验

2.1 试剂与溶液

Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 和 Dy) 和 Pr_6O_{11} 均为光谱纯, 使用时以浓 HNO_3 (G.R.) 溶解, 水浴上蒸发近干, 二次蒸馏水溶解并定容. 镧系离子含量以二甲酚橙为指示剂, EDTA 配位滴定法标定其浓度; 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4] 系本实验室合成. 各种浓度的 H_2A 和 DAM 氯仿溶液, 使用前均用相应浓度的 HNO_3 溶液平衡 2 次. 其它试剂均为 A.R. 或 G.R. 级.

2.2 主要仪器

PE Lambda-19 型光纤 UV-Vis-Nir 分光光度计, PE-2400 型元素分析仪, PE-5803 型红外光谱仪, pHs-10A 型数字酸度/离子计.

2.3 实验方法

将等体积的两相置于分液漏斗中(以 NaNO_3 溶液维持水相离子强度为 0.1 mol/L), 在恒温操作箱 $[(30 \pm 1)^\circ\text{C}]$ 中预热 60 min, 振荡 30 min, 静置分相后, 用偶氮胂 III 分光光度法分析水相 Ln(III)

收稿日期: 2000-06-21, 修回日期: 2000-08-04

作者简介: 张安运(1964-), 男, 陕西富平县人, 日本原子力研究所博士后, 副教授, 研究方向: 有机合成与溶剂萃取化学; 兰州大学杨汝栋教授给予指导.

浓度,差减法求得有机相 Ln(III)浓度,以此计算分配比.

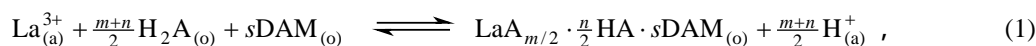
3 结果与讨论

3.1 H₂A 和 DAM 对 La³⁺的协同萃取

以 HAc-NaAc 为缓冲溶液,用 Job's 法研究了 H₂A 和 DAM 对 La³⁺的协同萃取(图 1),图中 X_{H₂A} 为 H₂A 在混合萃取剂中的摩尔分数, D 为分配比.结果表明:在本实验条件下, H₂A 和 DAM 对 La³⁺有非常明显的协同萃取效应,根据协萃系数公式,该体系协萃系数 R=6.1.

3.2 萃合物组成的确定

假设 H₂A 和 DAM 对 La³⁺的协萃反应为



则表观萃取平衡常数 K_{s.e.}为

$$K_{s.e.} = \frac{[\text{LaA}_{m/2} \cdot \frac{n}{2} \text{HA} \cdot s\text{DAM}]_{(o)} [\text{H}^+]_{(a)}^{(m+n)/2}}{[\text{La}]_{(a)} [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(m+n)/2} [\text{DAM}]_{(o)}^s} = D \frac{[\text{H}^+]_{(a)}^{(m+n)/2}}{[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(m+n)/2} [\text{DAM}]_{(o)}^s}. \quad (2)$$

由式(2)得 K_{s.e.}与分配比 D 的关系为

$$\lg D = \frac{m+n}{2} \lg[\text{H}_2\text{A}]_{(o)} + s \lg[\text{DAM}]_{(o)} + \frac{m+n}{2} \lg[\text{H}^+]_{(a)} + \lg K_{s.e.}. \quad (3)$$

根据式(3),实验中维持水相组成和有机相 DAM 浓度不变,单独改变有机相 H₂A 浓度,研究 H₂A 浓度变化对 La(III)萃取平衡的影响,结果见图 2.

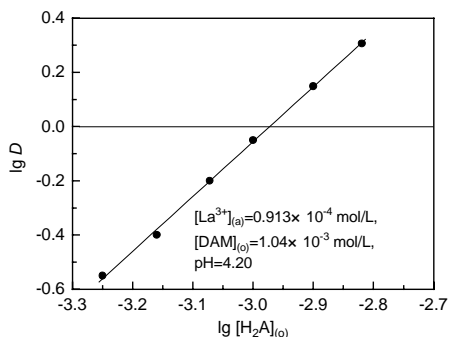


图 2 lgD 与 lg[H₂A]_(o)的关系

Fig.2 The relationship between lg D and lg[H₂A]_(o)

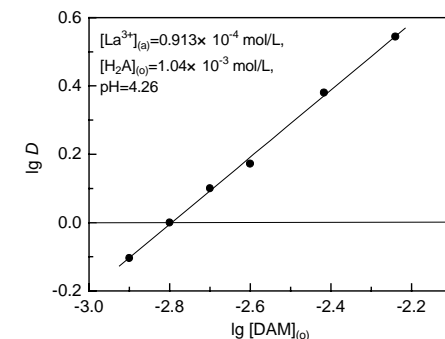


图 3 lgD 与 lg[DAM]_(o)的关系

Fig.3 The relationship between lg D and lg[DAM]_(o)

图 2 表明 lgD 与 lg[H₂A]_(o)之间有良好的线性关系,所得直线斜率为 2.03,即(m+n)/2=2;同理,维持有机相 H₂A 浓度和水相组成不变,单独改变有机相 DAM 浓度,研究 DAM 浓度变化对 La(III)萃取平衡的影响,结果见图 3. 所得直线斜率为 0.97,即 s=1. 故萃合物组成为 LaA·HA·DAM,萃取反应为

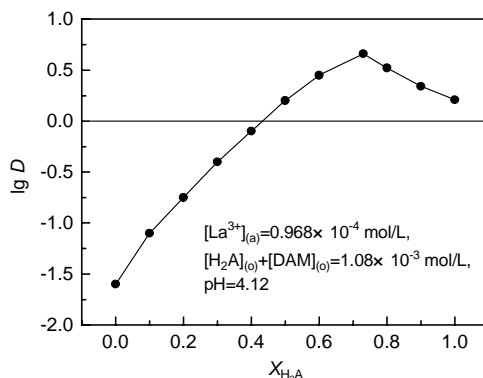


图 1 H₂A 和 DAM 对 La³⁺的协同萃取

Fig.1 Synergistic extraction of La³⁺ with H₂A and DAM

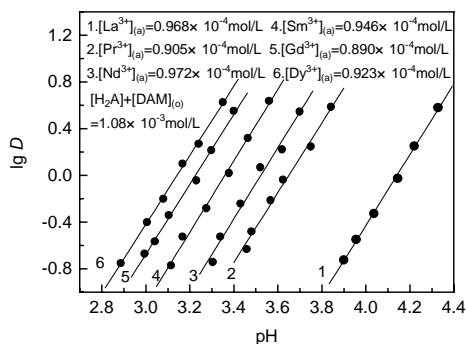


图4 lgD 与 pH 值的关系

Fig.4 The relationship between lgD and pH

从表 1 可见：从 La^{3+} 到 Gd^{3+} ， $\text{pH}_{1/2}$ 值相差 0.92，意味着该体系有可能用于稀土元素分组。

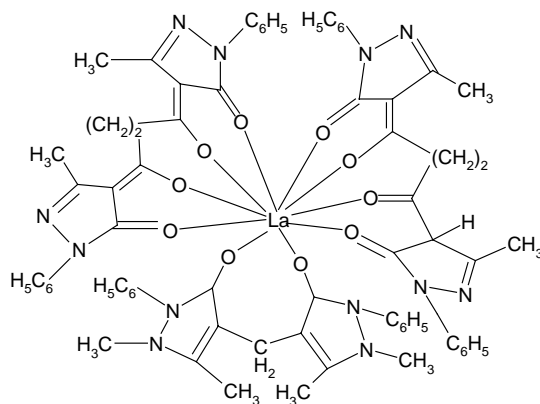
3.4 萃合物组成的确定

3.4.1 萃合物的元素分析

在氯仿介质中以饱和法合成了 $\text{La}^{3+}\text{-H}_2\text{A-DAM}$ 三元萃合物。经石油醚-氯仿(3:1)溶液重结晶，得土红色固态粉末。萃合物 $\text{La}(\text{C}_{71}\text{H}_{65}\text{N}_{12}\text{O}_{10})$ 元素分析结果为(括号内为理论值)：C 61.60(61.56)，H 4.86(4.73)，N 12.20(12.13)。理论值与实验值基本吻合，表明萃合物组成为 $\text{LaA}\cdot\text{HA}\cdot\text{DAM}$ ，与斜率法所得萃合物组成结果一致。

3.4.2 萃合物的红外光谱

以 KBr 压片法测定了 $\text{LaA}\cdot\text{HA}\cdot\text{DAM}$ 的红外光谱，结果表明：(1) H_2A 分子结构中位于 1618 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{OH}}$ 振动吸收峰在形成萃合物后分别红移至 1609 cm^{-1} 和 1528 cm^{-1} 处，且 1528 cm^{-1} 处吸收峰的强度明显减弱，说明 H_2A 结构中羰基氧原子与 La^{3+} 发生了配位，且在 H_2A 分子内发生了酮式向烯醇式的转化；同时萃合物还在 $407\sim 420\text{ cm}^{-1}$ 以及 $380\sim 387\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了新的归属为 $\nu_{\text{La}-\text{O}}$ 的振动吸收峰，表明烯醇式结构中的氧原子与 La^{3+} 发生了配位。(2) DAM 分子结构中位于 1660 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动吸收峰在形成萃合物后亦红移至 1636 cm^{-1} ，表明 DAM 中的羰基氧原子与 La^{3+} 发生了配位。而 H_2A 与 DAM 分子结构中位于 1590 cm^{-1} 附近的苯环骨架振动吸收峰和位于 760 cm^{-1} 附近的苯环碳氢键振动吸收峰均未发生变化。据此，结合文献所报道的配位数为 10 的协萃配合物结构^[4,11]，推测 $\text{LaA}\cdot\text{HA}\cdot\text{DAM}$ 可能的结构式为



3.3 半萃取 $\text{pH}_{1/2}$ 值的测定

维持有机相组成不变，研究水相酸度对协萃平衡的影响，所得直线斜率为 3，进一步说明萃合物组成为 $\text{LaA}\cdot\text{HA}\cdot\text{DAM}$ (图 4)。根据式(3)，代入各自对应的 $[\text{H}_2\text{A}]_0$ 、 $[\text{DAM}]_0$ 和 pH 值，经线性回归，可得本实验条件下 Ln(III) 的 $\text{pH}_{1/2}$ 值。结果见表 1。

表 1 H_2A 和 DAM 对 Ln^{3+} 的协萃参数
Table 1 Synergistic extraction parameters of Ln^{3+} with H_2A and DAM

	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}
$\text{pH}_{1/2}$	4.15	3.64	3.53	3.37	3.23	3.14
$\lg K_{s.e.}$	-3.50	-1.97	-1.64	-1.16	-0.741	-0.471

3.5 温度对萃取反应的影响

维持水相和有机相组成不变, 研究温度变化对萃取平衡的影响. 根据 $\lg K_{s.e.} = -\Delta H_m^\ominus / 2.303RT + \Delta S_m^\ominus / 2.303R$, 可分别求得 Ln^{3+} 离子萃取反应的焓变 (ΔH_m^\ominus) 和熵变 (ΔS_m^\ominus), 结果见表 2.

表 2 H_2A 和 DAM 协同萃取 Ln^{3+} 的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of Ln^{3+} extraction with H_2A and DAM

Ln^{3+}	$\lg K_{s.e.}$				ΔH_m^\ominus (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_m^\ominus [J/(mol·K)]
	298 K	303 K	308 K	314 K		
La^{3+}	-3.41	-3.50	-3.59	-3.67	-29.3	-163
Pr^{3+}	-1.82	-1.97	-2.05	-2.13	-34.1	-149
Nd^{3+}	-1.51	-1.64	-1.73	-1.86	-38.5	-158
Sm^{3+}	-1.01	-1.16	-1.28	-1.39	-42.5	-162
Gd^{3+}	-0.569	-0.741	-0.823	-0.988	-45.3	-163
Dy^{3+}	-0.311	-0.471	-0.626	-0.735	-48.1	-167

由表 2 可知: Ln^{3+} 离子的焓变均为负值, 表明该协萃过程为放热反应, 升高温度不利于萃取反应的进行. 由于镧系离子四分组效应, 萃取过程中的熵变与原子序数不呈线性关系, 这与溶液中形成萃合物时熵变规律相似^[12].

4 结论

(1) 在硝酸溶液中研究了 H_2A 与 DAM 的氯仿溶液协同萃取 Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 和 Dy) 的性能. 结果表明: H_2A 和 DAM 对 Ln^{3+} 有非常明显的协同萃取效应, 其中 H_2A 和 DAM 对 La^{3+} 的协萃系数 $R=6.1$.

(2) 通过考察萃取剂浓度和溶液酸度对萃取平衡的影响, 以斜率法确定了 H_2A 和 DAM 对 La^{3+} 的萃取机理. 其萃取反应为



求得了 H_2A 和 DAM 对 Ln^{3+} 的 $\text{pH}_{1/2}$ 值, 分别为 4.15(La^{3+}), 3.64(Pr^{3+}), 3.53(Nd^{3+}), 3.37(Sm^{3+}), 3.23(Gd^{3+}) 和 3.14(Dy^{3+}). 该值表明, H_2A 和 DAM 萃取体系有可能用于稀土元素分组.

(3) 在 25~41°C 范围内研究了温度对萃取平衡的影响, 求得了有关萃取热力学参数.

参考文献:

- [1] 董学畅, 刘复初, 赵雁来. 几种新的 4-酰基吡唑啉酮类螯合剂的合成 [J]. 化学学报, 1983, 41(9): 848-852.
- [2] 杨鲁勤, 杨汝栋. 稀土配合物的研究: 新螯合剂 4-酰基双吡唑啉酮 BPMPBD 及 BPMPD 的合成和性质研究 [J]. 兰州大学学报, 1988, 23(3): 134-136.
- [3] 张安运, 钱博, 何辉. 双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)乙二酮的合成及表征 [J]. 化学通报, 1996, (9): 42-45.
- [4] 刘建民, 杨汝栋, 刘易人, 等. BPMOPP 与 1,10-二氮杂菲对钪的协同萃取 [J]. 科学通报, 1993, 38(6): 528-530.
- [5] 卢文, 董学畅, 任孝芬, 等. 1,10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)萘二酮-[1,10]对铁(III)、钴(II)和镍(II)的萃取行为 [J]. 应用化学, 1991, 8(6): 92-95.
- [6] 刘建民, 杨汝栋, 皮向东. BPMPD 对盐酸体系钪、镁、锰和铁的萃取分离 [J]. 稀土, 1992, 13(1): 22-23.
- [7] 刘建民, 杨汝栋, 彭万通, 等. BPMOPP 和 1,10-菲咯啉对钪的协同萃取 [J]. 应用化学, 1994, 11(1): 1-6.
- [8] LI Xiao-jing, YAN Lan, WANYAN Hui, et al. Chelate Complexes of 1,3-Bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4'-yl)-1,3-Propanedione and 1,10-phenanthroline with Lanthanide [J]. Polyhedron, 1993, 12(16): 2021-2025.
- [9] 邢雅成, 李小静, 闫兰, 等. 1,3-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丙二酮-[1,3]及其稀土配合物的合成和性质 [J]. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 381-383.
- [10] 韩维和, 张安运, 钱博, 等. 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)丁二酮-[1,4]萃取稀土的研究 [J]. 陕西师范大学学报, 1996, 24(2): 55-59.

- [11] 刘建民, 杨汝栋, 王向阳. 4-酰代双吡唑啉酮 BPMPPD 与 1,10-二氮杂菲对钕的协同萃取 [J]. 兰州大学学报, 1993, 29(2): 80-84.
- [12] Baganll K W. Inorganic Chemistry (Series one, Volume 7)—Lanthanides and Actinides [M]. London: Butterworths Press, 1972. 287-301.

Synergistic Extraction of Lanthanide Ions with 1,4-Bis (1'-Phenyl-3'-Methyl-5'-Pyrazolone-4'-yl)-Butanedione-[1,4] and Diantipyryl Methane

ZHANG An-yun, YANG Zi-chao

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

Abstract: The synergistic extraction of lanthanide ions Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr , Nd , Sm , Gd , Y and Dy) in nitric acid solution at $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ with 1,4-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4'-yl)-butanedione-[1,4](H_2A) and dianipyryl methane(DAM) has been studied. The results show that there is a notable synergistic effect on La^{3+} for the $\text{H}_2\text{A}+\text{DAM}$ system, and the synergistic extraction coefficient of La^{3+} is calculated to be 6.1. By investigating the influence of concentrations of H_2A and DAM on the extraction of La^{3+} , the composition of extracted compound is determined as $\text{LaA}\cdot\text{HA}\cdot\text{DAM}$. The $\text{pH}_{1/2}$ values of La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} and Dy^{3+} are 4.15, 3.64, 3.53, 3.37, 3.23 and 3.14, respectively. Meanwhile, the extraction equilibrium constants and thermodynamic parameters are also calculated.

Key words: lanthanide ion; synergistic extraction; 1,4-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4'-yl)-butanedione-[1,4]; dianipyryl methane