

冠醚溶剂萃取碱金属

周德海 王全基 陈明生 刘昌华 谢明贵*

(四川大学原子核科学技术研究所)

关键词 多醚, 分配比, 平衡浓度, 平衡常数, 苦味酸。

前 言

用大环多醚溶剂萃取碱金属和碱土金属阳离子已有不少报道^[1-9]。大环多醚与碱金属的阳离子能形成稳定的络合物。在这类络合物中, 金属阳离子处于多醚环孔穴的中心, 依靠离子-偶极静电作用相互结合。被络合的阳离子的直径和多醚环孔径的吻合程度是影响络合物稳定性的主要因素。通过多醚对碱金属和碱土金属萃取行为的研究, 得出萃取平衡常数与金属离子直径的相互关系。指出此类多醚化合物萃取碱金属离子具有离子对特征和较高的选择性。近来有人报道4-苦胺基苯并-15-冠-5对 K^+ 有选择性萃取作用^[10]。

本文研究了用二苯并-18-冠-6(DBC)、18-冠-6(18C6) 溶剂萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 时, 冠醚浓度、苦味酸浓度与分配比的相互关系。以 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 在两相中的分配比的对数值与 DBC、18C6 及苦味酸根的平衡浓度的对数值作图, 所得直线斜率近似为 1。因此, 络合物的组成形式是 1:1:1, 即 ML^+A^- 。从平衡常数的计算中, 得到冠醚对碱金属的亲合力依 $K^+ > Rb^+ > Cs^+$ 的顺序变化, 随金属阳离子半径的增加而减小。

实 验

DBC、18C6 用苯作稀释剂, 浓度范围分别为, 18C6: $1.0 \times 10^{-3} - 4.0 \times 10^{-2} M$; DBC: $1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2} M$; 水相苦味酸溶液用去离子水配制, 浓度范围: $4.0 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-2} M$ 。

取微量的放射性 ^{86}Rb 、 ^{134}Cs (约 $0.2 \mu Ci$), $20 \mu g$ 稳定性钾, 分别放入 10ml 萃取管中, 加入所用水相, 使总体积为 3ml。加入等体积的有机相, 在恒温干燥箱 ($25 \pm 2^\circ C$) 中振荡 30min, 取出离心 1min。

^{86}Rb 用 FJ-332 低本底测量仪测量两相的 β 放射性强度, ^{134}Cs 用 FJ-336NaI(Tl) 晶体 γ 闪烁探测器测量两相的 γ 放射性强度, 钾用 WYX-401 型原子吸收分光光度计测定。苦味酸的平衡浓度用 SP-8000 型紫外分光光度计测定。

* 四川大学化学系。

1981年4月12日收到。

结 果 和 讨 论

碱金属阳离子 (M^+) 与冠醚(L)和苦味酸根阴离子 (A^-) 形成络合物 (ML^+A^-), 在两相中的分配比 (D) 和平衡常数 (K_{ex}) 按下式计算:

$$D = \frac{\text{测得有机相中金属离子的浓度}}{\text{测得水相中金属离子的浓度}} \quad (1)$$

$$K_{ex} = D[A^-]_o^{-1}[L]_o^{-1} \quad (2)$$

式中: $[A^-]_o$ ——水相苦味酸根平衡浓度; $[L]_o$ ——有机相冠醚的平衡浓度。18-冠-6 的平衡浓度按文献[11] 方法计算, DBC 的平衡浓度近似于起始浓度。

1. 苦味酸起始浓度与萃取后水相苦味酸根浓度的关系 结果见图 1。苦味酸根浓度是从测得的水相苦味酸平衡浓度和苦味酸 25℃ 时的离解常数计算而得。

2. 有机相冠醚平衡浓度与萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 分配比的关系 结果如图 2 所示。

3. 水相苦味酸根浓度与萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 分配比的相互关系 结果如图 3 所示。

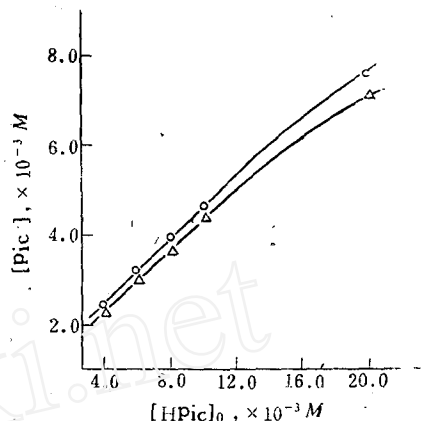


图 1 苦味酸起始浓度与萃取后水相苦味酸根浓度的关系曲线
○——18C6- C_6H_6 萃取苦味酸;
△——DBC- C_6H_6 萃取苦味酸。

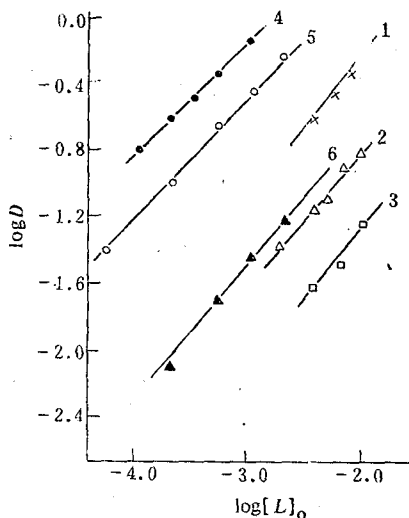


图 2 冠醚平衡浓度与萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 分配比的对数关系曲线

1——DBC- K^+ ; 2——DBC- Rb^+ ; 3——DBC- Cs^+ ;
4——18C6- K^+ ; 5——18C6- Rb^+ ; 6——18C6- Cs^+ 。

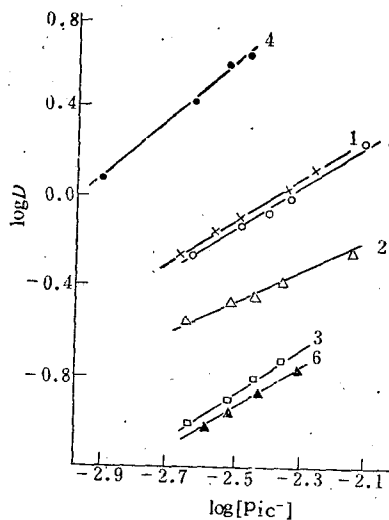


图 3 水相苦味酸根与萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 分配比的对数关系曲线

1——DBC- K^+ ; 2——DBC- Rb^+ ; 3——DBC- Cs^+ ;
4——18C6- K^+ ; 5——18C6- Rb^+ ; 6——18C6- Cs^+ 。

4. 苦味酸体系中冠醚萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的平衡常数 结果如表 1 所示。平衡常数由公式(2)和实验结果计算得到。

表1 冠醚-苯在苦味酸体系中与 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 形成络合物的平衡常数

阳离子	离子直径, Å	冠 醚	$\log K_{ex}$ (文献值)	$\log K_{ex}$ (本文)
K^+	2.66	DBC	4.65	4.55
Rb^+	2.94		3.75	3.88
Cs^+	3.34		3.07	3.38
K^+		18C6	6.00	5.67
Rb^+			5.43	5.33
Cs^+			4.28	4.40

从上面几项实验结果看出, 苦味酸能被 DBC、18C6 苯溶液从水相中萃取, 分配比在 0.7—1.8 左右。

DBC 和 18C6 及苦味酸根浓度的对数值对分配比的对数值作图, K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 直线的斜率近似为 1。由此得到络合物的组成是 1:1:1, 即是 ML^+A^- 的形式。

DBC、18C6 萃取 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的平衡常数 K_{ex} 随冠醚对碱金属的亲合力而改变, 顺序是 $K^+ > Rb^+ > Cs^+$, 随碱金属离子的半径的增大而减小。

周继荫同志参加了部分工作。苦味酸在两相中的分配由四川大学李泽贵、刘盛聪同志协助测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967).
- [2] *Idem.*, **92**, 391 (1970).
- [3] C. J. Pedersen, *Fed. Proc.*, **27** (6), 1305 (1968).
- [4] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4685 (1971).
- [5] C. J. Pedersen et al., *Angew. Chem.*, **11**, 16 (1972).
- [6] J. Rais et al., *Proceeding of Intern. Solvent Extraction Conf. (Lyon)*, **12**, 1705 (1974).
- [7] P. R. Densi et al., *ibid.*, **12**, 1761 (1974).
- [8] P. R. Densi et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1479 (1975).
- [9] A. Sadakane et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48**, 69 (1975).
- [10] M. Takagi et al., *Anal. Lett.*, **10** (13), 1115 (1977).
- [11] A. Sadakane et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **51**, (2), 629 (1978).

SOLVENT EXTRACTION OF ALKALI METAL WITH CYCLIC POLYETHERS

ZHOU DEHAI WANG QUANGJI CHEN MINGSHENG LIU CHANGHUA

(Institute of Nuclear Science and Technology of Sichuan University)

XIE MINGGUI

(Chemical Department of Sichuan University)

ABSTRACT

The distribution ratio of picric acid between organic and aqueous phases in the solvent extraction of alkali metal with DBC, 18C6 is determined and the effect of polyether equilibrium concentration and picric acid concentration of aqueous phases on the distribution ratio studied. The plots of the distribution ratio of K^+ , Rb^+ , Cs^+ between organic and aqueous phases against equilibrium concentration of DBC-18C6 and picric acid give slope values of approximately 1. The polyether cation complex is found to be 1:1:1 in stoichiometry. The extractability of complex cation-picric acid ion pairs decreases in this sequence: $K^+ > Rb^+ > Cs^+$. The values of the equilibrium constants of the complex formation decrease as the sizes of the alkali metal cations increase.

Key words Polyethers, Distribution ratio, Equilibrium concentration, Equilibrium constant, Picric acid.

铜离子选择电极间接测定微量钍

欧阳荣添 袁传明 李全仁

(原子能研究所)

关键词 间接测定, 钍, Cu^{2+} -EDTA, 置换反应, 离子选择电极。

具有实用意义的钍离子选择电极, 至今未见报道。1974年, 有人利用 Th^{4+} 与 F^- 生成稳定络合物, 用氟离子选择电极测出与 Th^{4+} 络合的 F^- 量, 间接知道 Th^{4+} 量。分析下限为 $2 \times 10^{-6} M$, 相对误差为 2%^[1]。

1982年8月20日收到。