

对甲苯氧基联苯桥联双苯并-15-冠-5 分离锂同位素的能力

方胜强 傅立安

高志昌

(兰州大学现代物理系, 兰州, 730000)

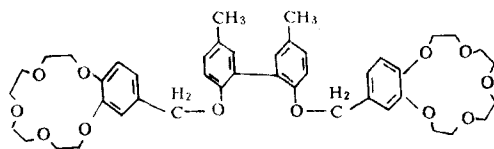
(中科院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

测定对甲苯氧基联苯桥联双苯并-15-冠-5(简称双冠 L)的氯仿溶液萃取硫氰酸锂过程中对锂的同位素分离能力。确定其25℃时的 ϵ_r 为 1.74×10^{-2} 。此值比相应的苯并-15-冠-5在相同条件下的 ϵ_r 值 (2.2×10^{-2}) 小。由此可见, 当单环冠醚组成多元物后, 它的锂同位素分离能力将下降。

关键词 冠醚, 锂同位素, 同位素分离能力, 液-液萃取。

一、前 言

由单环冠醚组成的双冠醚对金属离子络合力通常比相应单环冠醚本身在相同条件下的络合力强, 因而具有更大的萃取能力; 但其分离锂同位素的相对能力至今未见报道。以前利用经验式 $\epsilon_r = (\alpha - 1) / [1 + 0.46(1 - P)]$, 由测得的锂同位素分离系数 α 及有机相中冠醚络合金属离子的百分数 P , 求出体系的特征同位素分离能力 ϵ_r , 确定了6种因素对分离锂同位素有关参数的影响^[1]。本文以同样方法考察在锂同位素分离能力方面, 双冠 L 与其相应单冠醚苯并-15-冠-5(B15C5) 的差异。双冠 L 的结构为:



二、实 验

双冠 L, 自己合成, 经元素分析、质谱、红外、紫外、核磁等鉴定^[2]。氯仿, 分析纯, 经水洗、水饱和以及离心分离游离水。硫氰酸锂, 英国进口的实验试剂。

于 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 相比 1:1, 进行萃取。振荡 2h, 离心分相。以 10 倍于有机相体积的蒸馏水分 5-7 次反萃有机相的 LiSCN。用钽试剂 1 显色分光光度法测锂总量。用同位素质谱计测锂同位素丰

1990年8月3日收到, 1990年8月22日收到修改稿。

度。质谱计的精度 $\leq \pm 0.3\%$ 。

三、结果与讨论

双冠 L-CHCl₃ 溶液萃取 LiSCN 的 ϵ_p 值小于相应单环冠醚 B15C5 在相同条件下的 ϵ_p 值(表 1)。此差异明显地大于质谱计测量的误差范围。此结果的起因可为:双冠 L 的两个醚环通过不太长而又不那么软的“桥”连接起来,很容易与金属离子形成“夹心”结构。虽然在单冠醚 B15C5 体系中 Li⁺ 离子与它不形成“夹心”物,但因双冠 L 已有的“夹心骨架”具有一定的“夹心力”。根据静电作用能原理^[4],此“夹心力”使 Li⁺ 离子与双冠 L 络合的总键能比与单冠 B15C5 络合的总键能有所增加。根据统计热力学,同位素交换反应的平衡常数可由两相约化配分函数比的比值求得,即双冠 L 和单冠 B15C5 两体系对应的同位素交换平衡常数以配分函数表示,分别为:

$$K_L = [Q_7/Q_6]/[Q_{7,L}/Q_{6,L}] \quad (1)$$

$$K_{B15C5} = [Q_7/Q_6]/[Q_{7,(B15C5)}/Q_{6,(B15C5)}] \quad (2)$$

表1 单、双冠醚的氯仿溶液萃取 LiSCN 的结果

冠 醚	醚的单元浓度/mol·l ⁻¹	LiSCN 浓度/mol·l ⁻¹	分配比 D	P	α	β^*	ϵ_p	引用文献
双冠 L	0.2	1.87	1.86×10^{-2}	1.71×10^{-1}		1.024	1.74×10^{-2}	本文
双冠 L	0.372	1.87	3.43×10^{-2}	1.67×10^{-1}	1.024		1.74×10^{-2}	本文
4-三苯基硅氧苯并-15C5	0.63	3.35	1.2×10^{-1}	5.7×10^{-1}	1.026 ± 0.003		2.2×10^{-2}	[5]
B15C5	0.186	2.0	5.40×10^{-3}	5.8×10^{-2}	1.032 ± 0.002		2.2×10^{-2}	[3]

* β 为料液的⁷Li/⁶Li 与富集相的⁷Li/⁶Li 的比值。

由于两体系的水相均为 LiSCN 溶液,其它条件也相同,故可认为两体系的 $[Q_7/Q_6]$ 相同。由(1),(2)两式可得:

$$K_L/K_{B15C5} = [Q_{7,(B15C5)}/Q_{6,(B15C5)}]/[Q_{7,L}/Q_{6,L}] \quad (3)$$

已知:在其它条件不变时,配分函数 $Q = \sum g_i e^{-E_i/RT}$, 是随分子总键能 E_i 的增加而降低的;在同种分子状态中,较重同位素⁷Li 的内能较小,倾向于形成更大振动函数的键,而较轻同位素⁶Li 则与较小振动函数的键相连接,即 $Q_7 > Q_6, Q_{7,L} > Q_{6,L}, Q_{7,(B15C5)} > Q_{6,(B15C5)}$ 。在不同分子状态中,这种倾向的差距将随键能的增加而加大。所以,将络合形成中分子总键能较大的 L 络合的场合与较小的 B15C5 络合的场合相比时,可得: $[Q_{7,L} - Q_{6,L}] > [Q_{7,B15C5} - Q_{6,B15C5}]$ 或 $[Q_{7,B15C5}/Q_{6,B15C5}] < [Q_{7,L}/Q_{6,L}]$ 。将上述不等式代入(3)式得:

$$K_L/K_{B15C5} < 1 \quad (4)$$

从文献[6]可知双冠 L 和单冠 B15C5 萃取 LiSCN 时,萃合物的 Li 与冠醚单元之比均是 1:1,故其锂同位素交换平衡常数等于锂同位素分离系数,即

$$K_L = \alpha_L, \quad K_{B15C5} = \alpha_{B15C5} \quad (5)$$

引入经验式 $\varepsilon_p = (\alpha - 1) / [1 + 0.46(1 - P)]$, 得

$$\alpha_L / \alpha_{B15C5} = \frac{1 + \varepsilon_{p,L} [1 + 0.46(1 - P)]}{1 + \varepsilon_{p,B15C5} [1 + 0.46(1 - P)]} < 1 \quad (6)$$

整理后得:

$$\varepsilon_{p,L} < \varepsilon_{p,B15C5} \quad (7)$$

$\varepsilon_{p,L}$ 和 $\varepsilon_{p,B15C5}$ 分别为双冠 L 和 B15C5 的特征分离能力。(7)式说明, 锂同位素分离能力, 在双冠 L 体系比在单冠 B15C5 体系小。

由此概念推论, 单冠醚组成的多冠醚, 与多环冠醚(如[2,2,1])不同, 其锂同位素分离能力通常不会比相应的单冠醚的分离能力更大。

本工作的锂同位素分析数据承国营202厂核对, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1]傅立安, 方胜强, 姚钟麒等. 核化学与放射化学, 1989, 11 (3):142.
 [2]高志昌, 化物报导, 1984, 4 (1):37.
 [3]Nishizawa, K et al. J Nucl Sci Technol, 1984, 21 (9):694.
 [4]刘伯里等. 第三次全国王冠化合物学术论文集(三), 太仓:1984.
 [5]方胜强等. 化物报导, 1983, 3 (1):94.
 [6]方胜强等. (在排印中).

SEPARATIVE ABILITY OF *p*-METHYLPHENOXY LINKED BISCROWN ETHER TO LITHIUM ISOTOPES

FANG SHENGQIANG FU LIAN

Gao Zhichang

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730000)

(Lanzhou Institute of Chemistry and Physics, Academia Sinica, 730000)

ABSTRACT

The lithium isotope separation ability in extractive process of LiSCN with CHCl_3 solution of *p*-methylphenoxy linked biscrown ether is determined. The characteristic separative ability ε_p is 1.74×10^{-2} for this system at 25°C , and smaller than that of B15C5 under the same conditions. Thus it can be seen that the lithium isotope separation ability of monocyclic crown ether will decrease as polybasic product is formed from the monomers.

Key words Crown ether, Lithium isotopes, Isotopic separative ability, Liquid-liquid extraction.