

4-酰代双吡唑啉酮与 1,10-二氮杂菲对铀的协同萃取

刘建民 杨汝栋 皮向东

(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

研究了1,10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1,10](BPMPDD, 简作 H_2A)与1,10-二氮杂菲(Phen)从盐酸溶液中对铀的协同萃取行为。经斜率法测定萃合物的组成为 $UO_2A \cdot Phen$, 协萃平衡常数 (K_{sc}) 为59.31。用萃取法制得了固态配合物, 对其溶解性、摩尔电导、热稳定性及 UV、IR、 1H NMR 谱进行了研究。讨论了协萃机理及萃合物的可能结构。

关键词 4-酰代双吡唑啉酮, 铀, 二氮杂菲, 协同萃取。

一、引言

β -二酮类螯合剂是一类常用的萃取剂, 其中1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-[5](HPMBP)已被广泛用于镧系元素、锕系元素及碱土金属等的萃取^[1]。尽管如此, 人们仍在继续寻求新的萃取剂, 其中4-酰代双吡唑啉酮类螯合剂已引起了人们的兴趣^[2,3]。该类螯合剂具有四个可配位的氧原子, 比 HPMBP 的多一倍, 作为萃取剂, 其 $pH_{1/2}$ 比 HPMBP 的低0.6, pK_a 值也较 HPMBP ($pK_a = 4.04$) 的小, 因此, 期望这类螯合剂能在更低 pH 时萃取金属离子。1,10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1,10]对铀(VI)的萃取已有报道^[4], 但它与含氮中性配体 Phen 对铀(VI)的协同萃取及固态配合物的制备、性质研究尚未见报道。本文研究了 BPMPDD 与 Phen 对铀(VI)的协同萃取, 协萃合物的组成及其性质。

二、实验部分

1. 分析方法及仪器

UO_2^{2+} 以偶氮胂 III 为显色剂用分光光度法测定。碳、氢、氮含量用1106型元素分析仪, 按常规法测定。紫外光谱以氯仿为溶剂, 用730紫外-可见分光光度计测定。红外光谱以 KBr 压片用 170-SX-Nicolet 红外光谱仪测定。核磁共振谱以 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标, 用 FT-80A 核磁共

1991年7月19日收到, 1992年1月7日收到修改稿。

振仪测定。热谱是在静态空气中用 PCT-2型热天平测定。熔点用 Yanaco 微量熔点仪测定。

2. H₂A 的合成

H₂A 按文献[2]所述的方法合成,粗产品以3:2的氯仿-石油醚重结晶两次,得无色针状结晶。134—135℃熔化,256℃开始分解并氧化。C₃₀H₃₄N₄O₄组成分析,计算值(括号内为实测值)/%:C 70.02 (70.08);H 6.66 (6.60);N 10.88(10.79)。UV(CHCl₃):271,241nm(表明 H₂A 主要以烯醇式存在。酮式异构体在204,263nm 附近有较强吸收)。IR(KBr):1625cm⁻¹(ν_{C=O}), 1552cm⁻¹(ν_{C-OH})。¹HNMR(CDCl₃) δ 值:9.71×10⁻⁶(s,br,2H,C—OH),7.40×10⁻⁶,7.78×10⁻⁶(m,10H ph-H),2.74×10⁻⁶(t,4H,2X=C(OH)CH₂—),2.47×10⁻⁶(s,sh,6H,CH₃),1.40×10⁻⁶,1.65×10⁻⁶(m,12H,(CH₂)₆)。

3. 萃取实验

将10ml UO₂Cl₂溶液(1×10⁻⁴mol/l, μ=0.1,NaCl)与等体积的 H₂A 氯仿溶液(0.01mol/l)或 Phen 氯仿溶液(0.01mol/l)或 H₂A 和 Phen 的氯仿溶液置于分液漏斗中,在25±0.5℃的恒温箱中振荡30min(经试验已达平衡),静置分层,分出水相,测 pH 及铀含量。有机相中铀含量用差减法求得(实验表明与有机相用酸反萃后测定结果一致)。

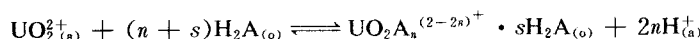
4. 固态配合物的合成

取 pH2.2,浓度为0.02mol/l 的 UO₂Cl₂溶液各30ml 于两个分液漏斗中并分别加入60ml 0.01mol/l 的 H₂A-CHCl₃和30ml 0.02mol/l H₂A-CHCl₃及30ml 0.02mol/l Phen-CHCl₃。于25±0.5℃振荡30min,静置分层,分出有机相,并用30ml 水洗涤,弃去水洗液。将有机相蒸发至原体积的1/2后滴加石油醚,至沉淀完全析出为止。抽滤并用石油醚洗涤两次,产品重结晶一次,抽滤、真空干燥,得二元配合物(非协萃)为黄色,混配配合物为深黄色。

三、结果与讨论

1. H₂A 萃取 UO₂²⁺

按文献[5]方法对 UO₂²⁺(1×10⁻⁴mol/l)/HCl,NaCl, μ=0.1/H₂A-CHCl₃体系进行了研究。设萃取反应如下:



$$\text{萃取平衡常数} \quad K_{\text{ex}} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_n^{(2-2n)+} \cdot s\text{H}_2\text{A}(\text{org})] \cdot [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^{2n}}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{A}]_{(\text{org})}^{n+s}} = D \frac{[\text{H}^+]_{(\text{aq})}^{2n}}{[\text{H}_2\text{A}]_{(\text{org})}^{n+s}}$$

$$\text{则} \quad \lg D = \lg K_{\text{ex}} + (n+s) \lg [\text{H}_2\text{A}] + 2n\text{pH}$$

由表1和表2的数据可知,固定[H₂A]改变平衡水相的 pH,作 lgD-pH 图,由直线斜率求得 n=1。固定 pH 改变[H₂A]作 lgD-lg[H₂A] 图,由直线斜率求得 n+s=1, s=0, 因此萃取过程应为:



所得结果与文献[4]一致。作萃取率(E)与 pH 图,可得该萃取体系的 pH_{1/2}为1.27,计算得萃取平衡常数 K_{ex}=1.2×10⁻¹。

表1 平衡水相 pH 与分配比 D 的关系

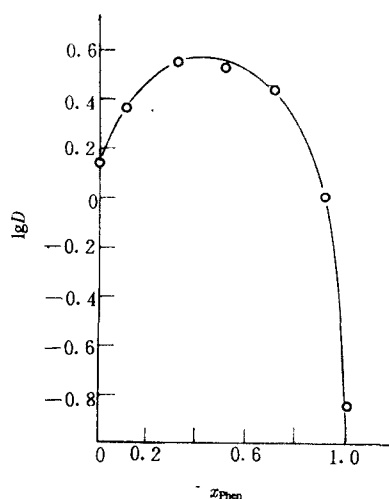
编号	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	0.64	0.68	0.84	1.06	1.19	1.50	1.76	1.81
$E/\%$	8.1	9.6	16.5	29.7	43.8	70.0	83.7	91.0
D	0.088	0.106	0.198	0.422	0.779	2.330	5.13	10.1
$\lg D$	-1.055	-0.974	-0.704	-0.374	-0.108	0.368	0.711	1.00

表2 萃取剂浓度与分配比 D 的关系

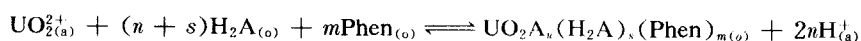
编 号	1	2	3	4	5
$[\text{H}_2\text{A}]/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.004	0.008	0.012	0.016	0.02
$\lg[\text{H}_2\text{A}]$	-2.398	-2.097	-1.921	-1.796	-1.699
$E/\%$	21.6	32.7	40.9	51.6	60.2
D	0.275	0.486	0.692	1.066	1.512
$\lg D$	-0.560	-0.314	-0.160	0.028	0.179

2. H_2A 与 Phen 协同萃取 UO_2^{2+}

(1) 用等摩尔系列法研究协萃体系的协萃效应 固定温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $c_{\text{UO}_2^{2+}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 1.24$, $\mu = 0.1 (\text{NaCl})$, $c^0 = c_{\text{H}_2\text{A}}^0 + c_{\text{Phen}}^0$, 改变 Phen 的摩尔分数 (x_{Phen}), 测定分配比 (D) 值。按文献[6]方法求得协萃系数 (R) 及酸性协萃系数 ($R_{\text{H}_2\text{A}}$) 分别为 3.60 和 2.63。表明上述体系对 UO_2^{2+} 的协萃效应显著。协萃图示于图1。

图1 H_2A -Phen 对 UO_2^{2+} 的协萃图

(2) 用斜率法测定协萃配合物的组成 设协萃反应为:



$$K_{sc} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_n(\text{H}_2\text{A})_s(\text{Phen})_m]_{(o)} \cdot [\text{H}^+]_{(a)}^{2n}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} \cdot [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{n+s} \cdot [\text{Phen}]_{(o)}^m}$$

定义

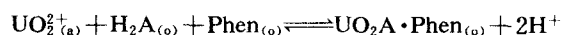
$$D_{sc} = [\text{UO}_2\text{A}_n(\text{H}_2\text{A})_s(\text{Phen})_m]_{(o)} / [\text{UO}_2^{2+}]_{(a)}$$

则

$$D_{sc} = K_{sc} [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{n+s} \cdot [\text{Phen}]_{(o)}^m \cdot [\text{H}^+]_{(a)}^{-2n}$$

$$\lg D_{sc} = \lg K_{sc} + (n+s) \lg [\text{H}_2\text{A}]_{(o)} + m \lg [\text{Phen}]_{(o)} + 2n \text{pH}$$

由上式可知,当(i)固定 pH 及 $[\text{H}_2\text{A}]$ 改变 $[\text{Phen}]$; (ii) 固定 pH 及 $[\text{Phen}]$, 改变 $[\text{H}_2\text{A}]$; (iii) 固定 $[\text{H}_2\text{A}]$ 及 $[\text{Phen}]$ 改变 pH 作一系列实验, 然后作 $\lg D_{sc} - \lg [\text{Phen}]$; $\lg D_{sc} - \lg [\text{H}_2\text{A}]$ 及 $\lg D_{sc} - \text{pH}$ 关系曲线, 得三条直线, 其斜率分别是 $m = 1$; $n + s = 1$; $2n = 2$ 。因此 $s = 0$ 。考虑到电中性原则, 可认为协萃反应按下式进行:



$$K_{sc} = \frac{[\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}]_{(o)} \cdot [\text{H}^+]_{(a)}^2}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)} \cdot [\text{H}_2\text{A}]_{(o)} \cdot [\text{Phen}]_{(o)}} = D_{sc} \frac{[\text{H}^+]_{(a)}^2}{[\text{H}_2\text{A}]_{(o)} \cdot [\text{Phen}]_{(o)}}$$

由实验数据算得 $K_{sc} = 59.31$ 。

3. 固态配合物的组成及其某些性质

(1) **固态萃合物的组成分析** 萃合物中铀含量的测定是将样品用 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3(1:1, V/V)$ 分解, 然后用分光光度法测定。C、H、N 的分析用前述方法进行。分析结果为: UO_2A 黄色, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6\text{U}$ 计算值(括号内为实测值)/%; U 30.43(31.07), C 46.04(46.71), H 4.09(4.40), N 7.16(6.89); $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$ 深黄色, $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{U}$ 计算值(括号内为实测值)/%; U 24.74(25.08), C 52.39(52.89), H 4.61(4.97), N 8.73(8.30)。这也证明固态协萃配合物的组成为 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$, 非协萃配合物的组成为 UO_2A , 与斜率法所得结果一致。

(2) **固态配合物的紫外光谱** 以氯仿为溶剂测定了浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 的 H_2A 、 Phen 和固态配合物 UO_2A (I) 及 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$ (II) 的 UV。 H_2A 在 241nm 和 271nm 处的吸收峰, 在配合物 (I) 和 (II) 中发生了红移, 且 ϵ_{max} 比 H_2A 的大。这些变化是萃取配合物形成的证据之一^[6,7]。

(3) **固态配合物的红外光谱** 与自由 H_2A 相比, 配合物 (I) 和 (II) 的 $\nu_{\text{C-OH}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 分别红移至 1533cm^{-1} 和 1612cm^{-1} , 说明 C=O 和 C-OH 的氧已与 UO_2^{2+} 配位^[7]。配合物 (II) 在 728cm^{-1} 处出现了 Phen 环上 C-H 的特征振动峰, 说明 Phen 参与了配位^[8], 另外在配合物 (I) 和 (II) 的 IR 谱中还出现了 450、407、364 cm^{-1} 三个新的吸收峰, 被认为是 O-UO_2 键的伸缩振动。

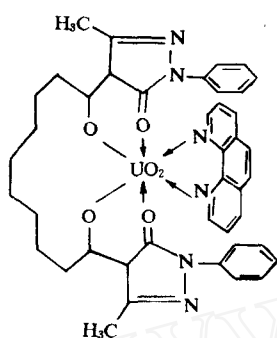
(4) **固态配合物的热谱** H_2A 的 DTA 曲线在上在 134°C 有一尖锐的吸热峰, 对应的 TG 曲线上无失重, 显然这是 H_2A 的熔化温度, 这与在熔点仪上测得的结果一致。DTA 曲线上 256°C 处有一较大的放热峰, TG 曲线上伴有失重, 说明 H_2A 分解氧化。配合物 (I) 和 (II) 的 DTA 曲线上在 380°C (I)、 366°C (II) 和 424°C (I)、 436°C (II) 处分别各有两个吸热峰, 在 453°C (I)、 445°C (II) 处各有一放热峰, 对应的 TG 曲线上伴有失重, 被认为是配合物的分解氧化。配合物均无熔点, 也不含结晶水, 热稳定性较好。

(5) **固态萃合物的 ^1H NMR 谱** 配合物 (I) 和 (II) 的 ^1H NMR 数据列入表 3。由表 3 可见, 与 H_2A 相比, 配合物 (I) 和 (II) 中所有质子峰都向低场移动。 H_2A 在 9.71×10^{-6} 处出现 OH 的信号, 而在配合物 (I)、(II) 中 OH 信号消失, 表明在配合物 (I)、(II) 中 A^{2-} 以烯醇式配位于 UO_2^{2+} , 在 7.70×10^{-6} — 8.20×10^{-6} 处出现 Phen 环上的质子峰, 这是 Phen 配位的又一证据。

表3 UO_2A 和 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$ 的 ^1H NMR ($\delta/10^{-6}$) 值¹⁾

	Ph-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}-\text{CH}_2-$ O	$-\text{C}(\text{CH}_2)_6-$	Phen 环质子
UO_2A	7.21—7.6 (6H,m) 8.14—8.26 (4H,m)	2.50 (6H,s)	3.5—3.9 (4H,t)	1.15—2.20 (12H,m)	
$\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$	7.30—7.60 (6H,m) 8.30—8.70 (4H,m)	2.61 (6H,s)	2.8—3.5 (4H,t)	1.0—2.30 (12H,m)	7.70—8.80 (8H,m)

注: 1) H_2A 的 ^1H NMR 见二, 2. 配合物(I)和(II)分别以 DMF-d_7 和 DCCl_3 为溶剂。

图2 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$ 的可能结构

(6) 固态配合物的溶解性及摩尔电导 常温下配合物(I)易溶于四氢呋喃、二甲基甲酰胺; 微溶于乙醚、苯、氯仿; 难溶于丙酮、乙醇、二甲基亚砷。配合物(II)易溶于四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、氯仿; 微溶于乙醇、丙酮、乙醚、苯。25℃时配合物(I)和(II)的氯仿溶液($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$)的摩尔电导值均为0, 根据文献[9]可知在氯仿溶液中为非电解质。

综合以上实验结果, 推得 $\text{UO}_2\text{A} \cdot \text{Phen}$ 的可能结构如图2。其中 H_2A 的四个氧原子与 Phen 的两个氮原子及 UO_2^{2+} 上的两个氧原子形成六角双锥配位多面体。

参 考 文 献

- [1] 秦启宗等. 化学分离法. 北京: 原子能出版社, 1984. 30.
- [2] 董学畅等. 化学学报, 1983, 41(9): 848.
- [3] 杨鲁勤等. 兰州大学学报(自然科学), 1988, 24(3): 134.
- [4] 杜家声. 核化学与放射化学, 1985, 7(3): 182.
- [5] 兰州大学化学系稀土专业. 科学通报, 1977, 22(4—5): 210.
- [6] 徐光宪等. 原子能科学技术, 1963, (7): 487.
- [7] Roy A, Nag K. Bull Chem Soc Japan, 1978, 51: 1525.
- [8] Grawford, N P, Nelson, G A. J Chem Soc, 1969, A. 427.
- [9] Geary W J. Coord Chem Rev, 1971, 7: 81.

SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANIUM(VI) WITH 1,10-BIS(1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-OXOPYRAZOLE-4'-YL) DECANEDIONE-1,10 AND 1,10-PHENANTHROLINE

LIU JIANMIN YANG RUDONG PI XIANGDONG

ABSTRACT

Synergistic extraction of UO_2^{2+} with 1,10-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-oxopyrazole-4'-yl)decane-dione-1,10 and 1,10-phenanthroline has been investigated. The composition of the extractive and equilibrium constant of the synergistic extraction have been determined. The solubility, molar conductance, thermal stability, UV, IR, and ^1H NMR spectra of the solid extractive have been discussed. The synergistic extraction mechanism and the possible structure of the complex have been suggested.

Key words 4-acetyl-bispyrazolone, Uranium, Phenanthroline, Synergistic extraction.

会议消息

中国核学会核化工分会第三届理事会换届暨学术交流会在京举行

中国核学会核化工分会第三届理事会换届暨学术交流会于1992年10月22日—25日在清华大学核能技术研究院隆重召开。中国核学会理事长、中国核学会核化工分会第二届理事会理事长、学部委员汪德熙教授,核化工分会德高望重的老领导、老前辈柯友之研究员、学部委员汪家鼎教授,胡鸿宝总工程师,清华大学核研院院长王大中教授,以及中国核学会孙建华同志,出席了开幕式。核工业总公司科技局、燃料局、计划司等部分领导也出席了开幕式。参加这次会议的除新任理事外,还有来自核工业系统的研究院、设计院、工厂以及与核工业协作了几十年的大专院校:清华大学、天津大学、复旦大学等共20个单位的62名代表。

第二届理监事会副秘书长陈德生同志作了上届理事会总结报告。首先为核化工分会的倡导者、第一任理事长曹本熹教授默哀,缅怀他对学会和核事业所做出的重大贡献。还回顾了核化工分会自1980年9月成立迄今12年来走过的历程,肯定了成绩、总结了经验、提出了今后工作方向。

汪德熙教授和孙建华同志代表中国核学会宣布了分会第三届理事会名单并向大会致贺词,对大会的召开表示热烈的祝贺,并指出:“核化工是我国核科学技术事业的一个重要组成部分,过去在老一辈科学家的带领下,走我国独立自主、自力更生的道路,克服了许多困难,在科研、设计和生产中取得了辉煌的成就,为我国核事业的发展,做出了重要贡献”,“今天,随着我国核电事业和民用核事业的发展,核化工领域又将面临新的任务和挑战。动力堆乏燃料后处理中间工厂已开始兴建。核废物的处理、处置也将进行大量科研开发工作,它关系到环境安全,关系到子孙后代。在这个领域中还有许多科学技术上的难题需要我们去克服,去解决”,“希望在新一届理事会领导下,核化工分会团结、带领广大核科技工作者同心同德为我国的核事业、核化工事业做出更大贡献”。

第三届理事会经中国核学会批准,共有44个理事。理事长何建玉、副理事长严叔衡、张天祥、王显德、朱永贻;秘书长章泽甫,副秘书长王晓黎、焦荣洲、陈东红。分会还建立了核燃料循环和放射性三废处理和处置两个专业委员会。

会议期间,召开了全体理事会,会上就如何把核化工分会办成核化工科技人员学术交流园地,如何发挥专业委员会作用,开展哪些学术活动等问题展开了热烈的讨论,与会理事发表了许多宝贵的建设性意见。举行了学术报告会,共有26篇论文参加了交流,其内容包括:乏燃料后处理技术、铀转换过程、核化工设备,放射性三废处理和处置,核素迁移等,并编印了会议文集。组织了小型讨论会,就酝酿组建“铀转换专业委员会”具体事项展开了讨论。全体与会代表参观了清华大学核研院的低温堆和核化工基地。

与会代表反映这次会议开得很成功。达到了预期目的。对新一届理事会充满了信心,希望在他们的领导下,在促进学术交流和作好参谋作用等方面作出新的贡献。