

二环己基-18-冠-6对镓(IV)的萃取

姜延林 续双城 顾振芳 张文青

(原子能研究所)

本文研究了硝酸体系中十种不同结构的冠醚在不同硝酸浓度下对镓(IV)的萃取, 实验结果表明, 镓(IV)的萃取与有机相中萃合物的形式、多醚环上取代基的结构以及水相硝酸浓度等因素有很大关系, 其中以二环己基-18-冠-6为最好。

研究了11种稀释剂并观察了分配比与介电常数之间的关系, 最后选择强极性溶剂1,2-二氯乙烷为稀释剂。在1,2-二氯乙烷-7.5M HNO₃条件下, 初步实验结果表明络合物的组成为1:1。同时测定了其它金属离子的分配比, 并计算了相应的分离系数。

一、前言

1975年 R.M.Costes 首先报道了18-冠-6与铀酰离子的第一个冠醚络合物^[1]。铀酰离子是否进入冠醚的孔穴中? 这对揭示金属离子与冠醚环成键的本质有重要的意义。此后又相继报道了其它冠醚以及穴醚-222等与锕系元素的络合物^[2-5]。有关冠醚络合物的Me—O键距也做了深入的研究, 在文献中还提供了冠醚与O—U—O键的红外光谱数据^[3]。有可能进入孔穴中的铀(II)、铀(IV)离子的冠醚络合物也已制备出来^[6,7]。

冠醚化合物在同位素分离上也显示了很大的潜力^[8-11]。文献中报道了冠醚在分离Li、Na、Ca等同位素方面获得的结果, 如能取代汞齐法, 则可避免汞毒问题^[12]。此外, 动力学性质也良好^[13-14], 因而使用冠状化合物的化学交换体系有很大的优越性。研究有关锕系元素的萃取化学对于探索并找到分离系数高、交换速度大的化学交换体系, 选择各种各样的大环多醚显然是十分有意义的课题。

不久前, В.В.Якшин 等人^[15]报道了冠醚从硝酸溶液中萃取铀和其它锕系元素的萃取常数数据。本工作选择镓(IV)作为锕系元素的代表, 研究了硝酸体系中十种不同结构的冠醚在不同硝酸浓度下对镓(IV)的萃取。其中二环己基-18-冠-6(DCH)对镓(IV)有较好的萃取性能, 在纯HNO₃中能有效地萃取镓(IV)。

研究了11种稀释剂对镓(IV)萃取的影响, 观察了 $\log D-1/\epsilon$ 之间的关系。以介电常数数值较大的强极性溶剂: 二氯乙烷、硝基苯测得的分配比比较大。在二环己基-18-冠-6的二氯乙烷-硝酸体系中研究了萃取酸度、冠醚浓度、盐析效应(NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺)等影响因素。

为了扩大应用范围, 在确定的萃取条件下, 对下述核素¹³⁴Cs, ¹⁴⁴Ce(IV), ²²Na, ¹⁴⁰Ba,

1981年4月7日收到。

^{152}Eu , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{45}Ca , ^{90}Sr - ^{90}Y , $^{233}\text{U}(\text{VI})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$, $^{237}\text{Np}(\text{V})$ 的分配比进行了测定, 并计算了 $\text{Np}(\text{V})$ 与相应核素的分离系数。

工作中还研究了冠醚与镱(IV)络合物的红外光谱、紫外吸收谱, 为我们进一步提供了冠醚的化学键结构与性能之间的有用资料。

上述体系的确立对研究冠醚萃取锕系元素的化学, 寻找选择性高的冠醚体系, 展示了新的前景。

实 验 部 分

1. 试 剂 和 仪 器

本文采用的十种结构的大环化合物, 购自美国 Parish Co., 结构式见表 1。得到的试剂均经红外光谱鉴定后使用。所用稀释剂皆为分析纯。

采用的各种放射性核素由原子能研究所提供。

镱-237 经恒流库仑法测定浓度并配成 330 微克镱/毫升的 5M HNO_3 溶液, 备用。使用前在大于 0.2M N_2H_4 -5M HNO_3 条件下, 于沸水浴上加热 1 小时, 以保证转化为镱(IV)。

铀-233 用 201 $\times$ 7 国产强碱性阴离子交换树脂(上海树脂厂)处理, 纯化后经 α 能谱鉴定为核纯。铀用偶氮胂-K 分光光度法测定。

γ 放射性用 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 单道 γ 谱仪进行测定; 铀-233 的 α 放射性用 FJ-367 通用 ZnS 闪烁探头 FH-408 型自动定标器测定; β 放射性用钟罩型 β 计数管 FH-408 型自动定标器测定。

络合物的紫外光谱用日本岛津 UV-210、红外光谱用美国 PE-580B 型进行测定。

2. 实 验 方 法

为了节省冠醚(CW)的用量, 一般条件试验均采用 0.01M 的试剂浓度, 水相酸度维持在 5.0M HNO_3 (硝基苯) 和 7.5M HNO_3 (二氯乙烷), 相比为 1:1, 用康氏振荡器振荡 10 分钟(预先的实验表明在 10 分钟内已达到平衡), 温度维持在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$, 离心分层后, 用取样器分别取等体积的有机相和水相进行放射性计数测定或分光光度测定。分配比按下式计算:

$$D = \frac{[\text{Me}]_{\text{有}}}{[\text{Me}]_{\text{水}}} = \frac{\text{平衡有机相中放射性强度}}{\text{平衡水相中放射性强度}},$$

或

$$D = \frac{\text{初始水相 Me 浓度} - \text{平衡水相中 Me 浓度}}{\text{平衡水相中 Me 浓度}}$$

式中 Me 表示金属离子; 实验数据是两次平行实验的平均值。

平衡有机相和平衡水相酸度以甲基橙为指示剂用标准碱直接滴定。

实 验 结 果 和 讨 论

1. 不同结构的大环多醚对镱(IV)萃取的影响 表 1 列举了所用大环多醚的名称, 结

构式和孔穴大小^[16-19]。

表 1 所用大环多醚的结构

序 号	名 称	结 构 式	孔穴直径, Å
1	八甲基四氢呋喃四聚体		—
2	苯并-15-冠-5		1.7~2.2
3	4-叔丁基-苯并-15-冠-5		1.7~2.2
4	16-螯-5		—
5	18-冠-6		2.6~3.
6	二苯并-18-冠-6		2.6~3.2
7	二环己基-18-冠-6*		2.6—3.2
8	二苯并-24-冠-8*		4.5—5.0
9	二苯并-30-冠-10*		>6
10	穴醚-222		2.8

* 系校正后的孔穴直径, 低值根据 Corey-Pauling-Koltun、高值根据 Fisher-Hirschfelder-Taylor 分子模型确定。

由于冠醚是极性试剂, 应优先溶于强极性溶剂中, 所以先以介电常数较大的硝基苯和

二氯乙烷为稀释剂分别在1.0, 5.0, 10M HNO₃和1.0, 7.5, 10M HNO₃条件下进行萃取, 不同结构的大环多醚在不同 HNO₃ 浓度下对 Np(IV) 萃取的影响, 结果列于表 2 中。

实验结果表明, 用二环己基-18-冠-6 在 7.5M HNO₃-二氯乙烷和 5.0M HNO₃-硝基苯条件下测得的分配比最大。络合物在强酸介质中显示出特有的稳定性, 主要与多醚环上取代基的结构有关。苯环氢化的二环己基-18-冠-6 在很广泛的酸度范围内都比二苯并系统的冠醚的 *D* 值高, 显示了较好的性能。对于二苯并系统, 如二苯并-24-冠-8, *D* 值有略高的趋势。然而, 这在锕系元素的萃取中显得并不重要。

分配比随酸度增高而增加, 显然与相应酸度条件下水溶液中镎(IV)离子存在的形式以及被萃离子的价态有关。文献[20]中已对镎(IV)的硝酸盐络合物形式做了深入的研究。在 5.0—7.5M HNO₃ 范围内, 主要的形式为 Np(NO₃)₄ 和 Np(NO₃)₅⁻, 萃入有机相中萃合物的形式主要为 Np(NO₃)₄, 部分的 HNO₃ 也被萃入有机相。而在低酸条件下镎(IV)容易被反萃。

表 2 不同 HNO₃ 浓度下, 结构不同的大环多醚对镎(IV) 萃取的影响

大 环 多 醚 名 称	分配比 <i>D</i>					
	二氯乙烷-HNO ₃ 体系			硝基苯-HNO ₃ 体系		
	1.0M	7.5M	10M	1.0M	5.0M	10M
八甲基四氢呋喃四聚体	0.004	0.005	0.010	0.001	0.008	0.037
苯并-15-冠-5	0.002	0.005	0.007	0.002	0.013	0.025
4-叔丁基-苯并-15-冠-5	0.002	0.005	0.010	0.002	0.004	0.025
16-蟹-5	0.003	0.002	0.008	0.002	0.005	0.028
18-冠-6	0.002	0.022	0.007	0.034	0.112	0.041
二苯并-18-冠-6	0.003	0.004	0.005	0.002	0.023	0.042
二环己基-18-冠-6	0.011	0.261	0.145	0.074	0.232	0.044
二苯并-24-冠-8	0.011	0.031	0.098	0.010	0.162	0.044
二苯并-30-冠-10	0.007	0.023	0.007	0.025	0.155	0.043
穴醚-222	0.003	0.006	0.005	0.002	0.052	0.092

2. 稀释剂的影响 有关大环多醚稀释剂影响的系统报道还不多, 稀释剂对大环多醚萃取的影响不仅与它们本身的极性而且还与萃合物的极性有关。因此稀释剂的影响本质上是由它们同萃取剂及萃合物的相互作用的特点所决定。

所用稀释剂的性质不同往往会引起核素的分配比有很大的变化。表 3 和图 1 中以 0.01M 二环己基-18-冠-6 为代表, 在 10 种不同的稀释剂条件下, 研究了镎(IV) 分配比变化的规律性。对于极性较强的溶剂, 分配比随溶剂介电常数增加而增加, 溶解度参数(δ)^[21] 的影响则不明显。对于介电常数较小的非极性溶剂, 环烷烃及直链脂肪烃中测得的分配比则特别小, 分配比特别低的原因是多方面的, 其中与萃合物难溶于非极性溶剂有关。

实验表明, 选择氯代烷烃中的 1,2-二氯乙烷和强极性溶剂硝基苯较好, 以下实验均采用这两种溶剂。

3. 硝酸浓度对镎(IV) 分配比的影响 以 0.01M 二环己基-18-冠-6 为萃取剂分别在二氯乙烷及硝基苯为稀释剂的情况下, 对镎(IV) 测定了 $\log D - \log \text{HNO}_3$ 之间的关系, 镎分配比 *D* 对水相起始硝酸浓度的曲线示于图 2 中, 由图 2 可以看出, 随着水相硝酸浓度的增加, *D* 值增加, 并呈线性关系(斜率分别为 1.8 及 0.22) 分别在 7.5M 及 5.0M 有一极大值, 以后 *D*

值下降。在此硝酸浓度范围内主要以 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 形式存在, 大于 $7.5M$ 以上, 在水相中可能形成 $\text{Np}(\text{NO}_3)_5^-$ 和 $\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, 不利于铈(IV)的萃取, 此外在有机相中会同时生成 $\text{CW} \cdot \text{HNO}_3$ 而使自由的冠醚浓度减少, 这样就导致分配比下降, 因此在萃取曲线上呈现最大值。

表3 不同稀释剂对二环己基-18-冠-6萃取铈(IV)的影响

萃取条件: 水相—— $5M \text{HNO}_3$, $4 \times 10^{-5}M \text{Np(IV)}$, 有机相—— $0.01M$ 二环己基-18-冠-6;
相比1:1; 萃取时间10分钟; 温度 $18 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

稀 释 剂	介电常数 ϵ	$1/\epsilon$	溶介度参数 δ	分配比 D
苯	2.284	0.437	9.2	0.031
甲 苯	2.379	0.420	8.9	0.013
邻二甲苯	2.568	0.390	9.0	0.013
1,3,5-三甲基苯	—	—	8.8	0.005
硝 基 苯	34.8	0.029	10.0	0.238
己 烷	1.89	0.53	7.3	≤ 0.003
环 己 烷	2.02	0.495	8.2	0.003
煤 油	—	—	—	0.013
三氯甲烷	4.806	0.208	9.2	0.094
四氯化碳	2.235	0.446	8.6	0.078
1,2-二氯乙烷	10.4	0.096	9.9	0.160

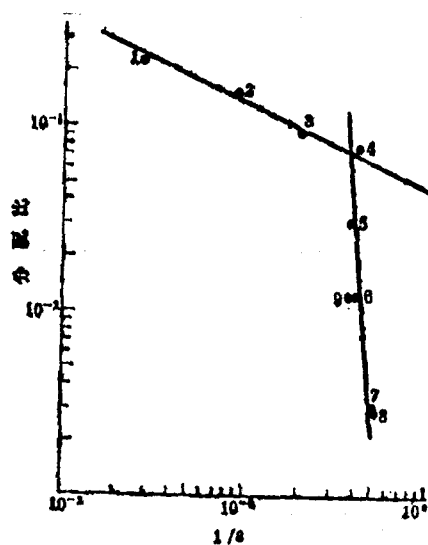


图1 二环己基-18-冠-6萃取 Np(IV) 时, 分配比与稀释剂介电常数的倒数之间的关系

- 1——硝基苯; 2——二氯乙烷;
3——三氯甲烷; 4——四氯化碳;
5——苯; 6——甲苯;
7——环己烷; 8——己烷;
9——邻二甲苯。

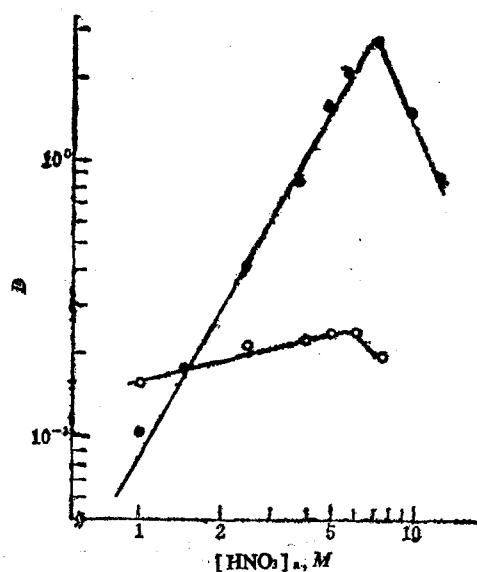


图2 水相硝酸浓度对铈(IV)分配比的影响

$[\text{DCH}] = 0.01M$; ○——硝基苯, 斜率为0.22;
●——1,2-二氯乙烷, 斜率为1.8。

4. 二环己基-18-冠-6浓度对镎(IV)分配比的影响

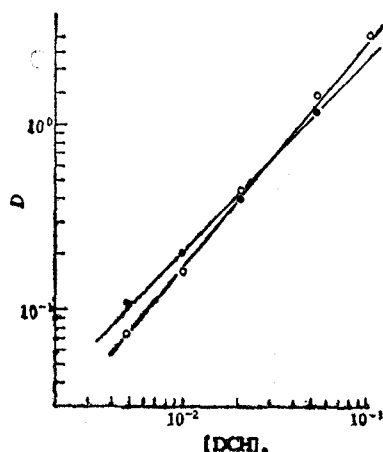


图3 DCH浓度的变化对镎(IV)分配比的影响

*——1,2-二氯乙烷, 7.5M HNO₃,
斜率为1.04;
○——硝基苯, 5.0M HNO₃,
斜率为1.19。

在二氯乙烷体系中维持硝酸浓度为7.5M, 硝基苯体系维持硝酸浓度为5.0M时, 研究了二环己基-18-冠-6浓度与镎(IV)分配比之间的关系, 以 $\log D - \log [DCH]$ 作图得一直线, 斜率很接近于1.0; 由于镎(IV)浓度远小于冠醚的浓度, 在此条件下, 镎(IV)和冠醚是以1:1的络合物形式萃入有机相的。结果如图3所示。由图3可知, 萃取剂浓度增加时, 分配比很快上升, 因此提高萃取剂浓度可有效地提高分配比。

5. 盐析剂的影响

在水相酸度恒定为5M HNO₃时, 分别加入了不同浓度的盐析剂, 由于盐析作用引起分配比依如下次序 $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+} > NH_4^{+}$ 增加, 这反映了随着阳离子的电荷增高、半径减小, 盐析作用也增加的趋势。同时注意到阴离子 NO_3^{-} 的影响, 由于 NO_3^{-} 离子浓度的增加会导致自由冠醚浓度减少, 同时使萃合物的形式改变为 $Np(NO_3)_5$ 、 $Np(NO_3)_6^{-}$, 当 NO_3^{-} 总浓度超过7.5

M时分配比降低, 因此, 对于分配比的影响主要应归结为: 盐析效应和 NO_3^{-} 总浓度的影响。结果示于表4。

表4 盐析剂浓度对分配比的影响

萃取条件: 水相——5M HNO₃ 加入不同浓度的盐析剂; 有机相——0.01M 二环己基-18-冠-6;
二氯乙烷为稀释剂; 相比1:1; 萃取时间10分钟; 温度18±1℃。

盐析剂	NH ₄ ⁺			Na ⁺			Ca ²⁺			Al ³⁺	
浓度, M	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
分配比D	0.190	0.219	0.246	0.198	0.313	0.371	0.314	0.406	0.396	0.643	0.568

6. 镎(IV)的反萃取性能 研究了以二环己基-18-冠-6为萃取剂、1,2-二氯乙烷作稀释剂时, 在HNO₃中Np(IV)被萃取后的反萃取性能。分别用H₂O, 0.05、0.1M稀HNO₃作为反萃取剂。0.1M HNO₃一次反萃取率即可达到100%; 0.05M时两次反萃取的累积反萃取率始达到100% (结果示于表5)。考虑到镎(IV)可能水解, 选择0.1M HNO₃作反萃取剂是适宜的。

表5 二环己基-18-冠-6为萃取剂时, Np(IV)的反萃取性能

萃取条件: 有机相0.01M 二环己基-18-冠-6; 相比1:1; 萃取时间10分钟;
温度18±1℃; 水相7.5M HNO₃。
反萃取条件: 相比1:1; 反萃取10分钟。

反萃取剂	反萃取率, %	
	反萃一次	反萃两次
H ₂ O	97.6	~100
0.05M HNO ₃	98.9	~100
0.10M HNO ₃	~100	100

7. 二环己基-18-冠-6 对其它金属离子的萃取分离性能 为了扩大二环己基-18-冠-6 的应用范围, 在萃取镭(N)的条件下, 观察了其它金属离子的萃取行为, 结果示于表6中。

表6 二环己基-18-冠-6对其它金属离子的萃取分离性能

萃取条件: 水相7.5M HNO₃; 有机相0.01M 二环己基-18-冠-6;
1,2-二氯乙烷作稀释剂; 相比1:1; 温度为18±1℃。

放射性核素	半衰期	分配比D	分离系数β
²² Na	2.6y	0.0004	653
¹³⁴ Cs	2.19y	0.0006	435
⁴⁵ Ca	164d	0.0006	435
⁹⁰ Sr*	28y	0.0979	2.7
¹⁴⁰ Ba	128d	0.0209	1.3
¹⁵² Eu	13y	0.0017	154
¹⁴⁴ Ce	285d	0.0019	137
⁹⁵ Zr*	65d	0.0057	45.8
¹⁰⁶ Ru	10y	0.0013	201
²³³ U(Ⅳ)	1.62×10 ⁵ y	0.1570	1.7
²³² Th(Ⅳ)	1.4×10 ¹⁰ y	0.0003	370
²³⁷ Np(Ⅳ)	2.14×10 ⁶ y	0.2610	

* 对其子体⁹⁰Y, ⁹⁵Nb未预分离, 故给出之D值结果偏高。

从表6可以看出, 二环己基-18-冠-6对一般常见元素的分离系数, 在镭(N)的分离条件下均在10²数量级。锕系元素之间的分离、分析也可以进行。

8. 大环多醚及其络合物的光谱特征

a. 紫外光谱 饱和碳氢化合物只含有σ键电子, σ键电子不易激发, 吸收光谱在远紫外区(220nm以下), 所以对于脂环族冠醚的二环己基-18-冠-6以及脂肪族冠醚18-冠-6这种非共轭系统, 在紫外区无明显吸收。对于二苯并系统, 由于存在表征苯环精细结构的B带, 这种芳香族冠醚均在278nm附近, 呈现最大吸收峰(见表7)。克分子消光系数(E)在250—3000之间。二苯并衍生物的E值一般比一苯并体系的E值高一倍。大环多醚环上氧原子的未共享电子对与金属离子配位以后, 引起吸收峰很小的红移。二环己基-18-冠-6在二氯乙烷中, 本身无吸收峰, 但在7.5M HNO₃中与Np(Ⅳ)生成络合物后, 最大吸收峰在272nm处。二环己基-18-冠-6与HNO₃亦能生成络合物, 该络合物在278~284nm之间。

表7 大环多醚及其络合物的紫外吸收光谱

大环多醚名称	大环多醚 λ _{max}	镭(Ⅳ)络合物λ _{max}
八甲基四氢呋喃四聚体	281	
苯并-15-冠-5	277	
4-叔丁基-苯并-15-冠-5	278	
16-蟹-5	261	
18-冠-6	—	
二苯并-18-冠-6	276	
二环己基-18-冠-6	—	272
二苯并-24-冠-8	277	
二苯并-30-冠-10	277	
穴醚-222	261	

b. 红外吸收光谱 1105cm^{-1} 是二环己基-18-冠-6 的主要基团 $\text{C}_{\text{脂}}-\text{O}-\text{C}_{\text{脂}}$ 键的吸收峰, 红外光谱图中未曾发现结晶水的存在, 这与铂酰离子与二苯并系统的冠醚成键有本质上的不同。

$2958, 2875\text{cm}^{-1}$ 表明 CH_2 伸缩振动, 当二环己基-18-冠-6 与镓(Ⅳ)生成络合物后, $\text{C}_{\text{脂}}-\text{O}-\text{C}_{\text{脂}}$ 键从 1105cm^{-1} 明显地向低波数位移至 1080cm^{-1} , 约移动了 25cm^{-1} , 这可能归属为 $\text{C}_{\text{脂}}-\text{O}-\text{C}_{\text{脂}}$ 成络后的伸缩振动的变化 (见图 4)。

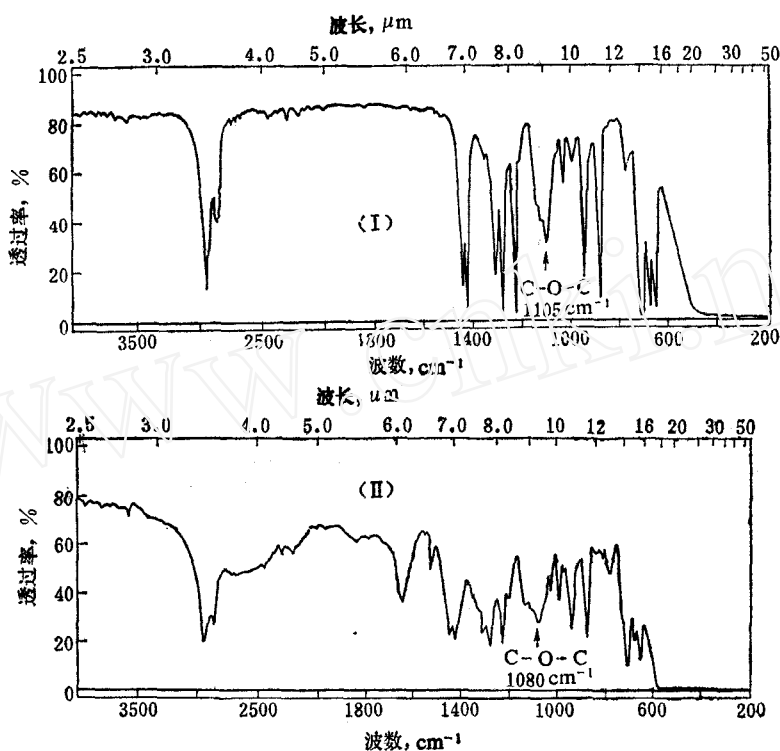


图 4 1,2-二氯乙烷中DCH与镓络合物的红外光谱
I——DCH的红外光谱; II——DCH与镓络合物的红外光谱。

结 束 语

1. 研究了硝酸介质中十种不同结构的大环多醚对镓(Ⅳ)萃取的性能, 表明镓(Ⅳ)的萃取与有机相中萃合物的形式、多醚环上取代基的结构以及水相硝酸浓度等因素有很大关系, 其中二环己基-18-冠-6对镓(Ⅳ)有较好的萃取性能。

2. 以二环己基-18-冠-6为萃取剂, 研究了11种稀释剂对镓(Ⅳ)分配比的影响, 观察了 $\log D-1/e$ 之间的关系, 选择强极性溶剂 1,2-二氯乙烷为稀释剂。测得了这个大环多醚在 1,2-二氯乙烷-7.5M HNO_3 条件下, 其它金属离子的分配比, 并计算了相应的分离系数。结果表明该化合物的选择性能是优良的。

3. 分别在1,2-二氯乙烷及硝基苯为稀释剂的条件下, 研究了水相酸度、冠醚浓度与分

配比之间关系, 以对数作图得斜率为 1 的直线, 初步表明萃合物的组成 $\text{Np(IV)} : \text{DCH}$ 为 1:1。

4. 紫外和红外光谱的研究结果, 证实了络合物的生成, 进一步说明在强酸介质中该络合物是十分稳定的。络合物在稀酸条件下则易于反萃解络。

张心祥参加了部分实验工作, 乔盛忠为铀-233 纯度作了 α -能谱鉴定工作, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] R. M. Costes et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 469 (1975).
- [2] P. Charpin, R. M. Costes et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 341 (1977).
- [3] D. L. Williams and L. E. Deacon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (6), 1079 (1977).
- [4] R. M. Costes et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 13(1976).
- [5] R. M. Costes et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 491 (1976).
- [6] D. C. Moody et al., *Inorg. Chem.*, **18**, 208 (1979).
- [7] G. Bombieri et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1889 (1978); *Chem. Commun.*, p. 90 (1978).
- [8] B. E. Jepson et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1175 (1976).
- [9] W. H. Delphin et al., *Anal. Chem.*, **50**, 843 (1978).
- [10] B. E. Jepson, U. S. Patent, 3914, 373 (1975).
- [11] B. E. Jepson et al., MLM-2622 (1979).
- [12] G. D. Klinskii et al., *J. Phys. Chem.*, **48**, 890 (1974).
- [13] E. Sachori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3842 (1973).
- [14] M. Skporer et al., *ibid.*, **97**, 2805 (1975).
- [15] В. В. Якшин и др., *Докл. АН СССР*, **241**, 159 (1978).
- [16] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [17] *Ibid.*, **92**, 386 (1970).
- [18] J. J. Christensen et al., *Science*, **174**, 459 (1971).
- [19] N. S. Poonia, *J. Sci. Ind. Res.*, **37**, 202 (1978).
- [20] В. П. Шалов и др., *Радиохимия*, **8**, 514 (1966).
- [21] 木羽敏泰, *ぶんせき*, **8**, 492 (1979).

EXTRACTION OF NEPTUNIUM (IV) WITH DICYCLOHEXYL-18-CROWN-6

JIANG YANLIN XU SHUANGCHENG GU ZHENFANG ZHANG WENQING

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica, P.O.Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The extraction of Neptunium (IV) by ten crown ethers with various substituting groups from nitric acid solution have been investigated. The ten crown ethers studied are: Octamethylperhydrocycloctetrafurfurylene, Benzo-15-crown-5, 4-t-butyl-benzo-15-crown-5, 16-crown-5, 18-crown-6, Dibenzo-18-crown-6, Dicyclohexo-18-crown-6, Dibenzo-24-crown-8, Dibenzo-30-crown-10 and Cryptand-222.

Experimental results show that there exists some relation between extraction of Neptunium (IV) with the structure of corresponding complexes in the organic phase, structure

of various substituting groups on the rings of macro cyclic polyethers and the concentration of nitric acid in aqueous phase.

Among the ten crown ethers, Dicyclohexyl-18-crown-6 has excellent performance. Effects of several solvents were also studied: Benzene, Toluene, o-Xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, Nitrobenzene, n-Hexane, Kerosene, Cyclohexane, Chloroform, 1,2-Dichloroethane and Carbon tetrachloride. It is noted that good extraction of Neptunium (IV) with crown ethers may be effected by using the solvent of high dielectric constant as diluent, such as 1,2-Dichloroethane and Nitrobenzene. The distribution coefficient of Neptunium (IV) by Dicyclohexyl-18-crown-6/1,2-dichloroethane from nitric acid system were studied as a function of the diluent, concentration of crown ethers, acidity in aqueous phase, effects of salting-out agent (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) and so on.

The distribution coefficients of 14 radionuclides [^{144}Ce (IV), ^{134}Cs , ^{22}Na , ^{140}Ba , ^{152}Eu , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{45}Ca , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{233}U (VI), ^{232}Th (IV), ^{237}Np (IV)] have also been determined at $18 \pm 1^\circ\text{C}$, and the separation coefficients of Neptunium (IV) and corresponding radionuclides have been calculated.

It seems that Dicyclohexyl-18-crown-6 could be a useful reagent for separating Neptunium (IV) from other radionuclides in the liquid-liquid extraction method.

核放消息 《放射分析化学》国际杂志1981年第66卷第1和第2期发表了十三个国家的放射分析化学国家文献目录, 包括委内瑞拉、巴基斯坦、美国、希腊、比利时、挪威、印度、伊朗、波兰、丹麦、奥地利、新西兰、芬兰等国1936—1977年间活化分析和其它放射分析化学领域的全部文献目录; 还准备出其它国家的放射分析化学文献目录专集。最早的一篇是G. 赫维西 (Hevesy) 和H. 利瓦伊 (Levi) 在丹麦发表的“中子对稀土元素的作用”一文; 1938年G.T. 西博格 (Seaborg) 和J.J. 利文古德 (Livingood) 在美国发表的“用人工放射性进行元素微量示踪试验”的文章也是较早的一篇。根据丹麦二百多篇文献的统计分析, 放射分析化学文献倍增期差不多是5年, 而全世界活化分析文献的倍增期差不多是3年(七十年代以前)。