

冠醚萃取钍(IV)的化学平衡 及其萃合物的红外光谱

王文基 陈伯忠 王爱玲 余 敏 刘先年

(复旦大学物理二系)

本文研究了数种冠醚的1,2-二氯乙烷溶液从硝酸、盐酸和苦味酸等水溶液中萃取钍的行为。在硝酸介质中,钍与二环己基-18-冠-6(DC18C6)或二环己基-24-冠-8(DC24C8)形成了萃合物 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L} \cdot \text{HNO}_3$ (L为冠醚)。其相应的萃取平衡常数(25℃)经测定分别为: $K_{\text{DC18C6}}=3.98$ 和 $K_{\text{DC24C8}}=6.57$ 。

测定了萃合物 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC18C6} \cdot \text{HNO}_3$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC24C8} \cdot \text{HNO}_3$ 的红外光谱。差示光谱的特征吸收峰表明,金属离子和冠醚环上氧配位原子之间可能存在直接的键合,以及萃合物中 NO_3 根参与配位。

(关键词:冠醚、钍的萃取、红外光谱)

一、引言

冠状化合物作为一类新型的萃取剂已受到人们的重视。但是,以前的研究工作大多集中于碱金属和碱土金属^[1-8]。冠醚萃取镧系和锕系元素的工作是近期才得到重视和发展起来的^[9,10,14],有关冠醚萃取钍的研究尚未见报道。

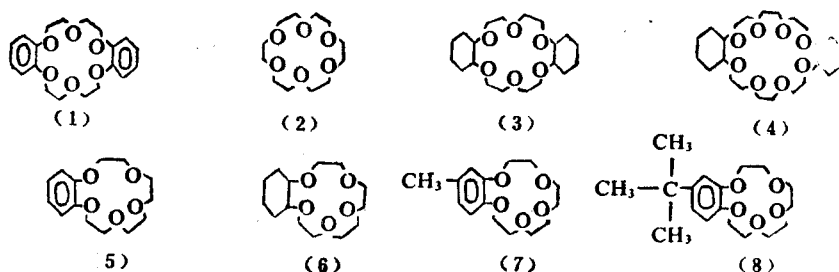


图1 几种冠醚的结构

1——二苯并-18-冠-6(DB18C6); 2——18-冠-6(18C6); 3——二环己基-18-冠-6(DC18C6);
4——二环己基-24-冠-8(DC24C8); 5——苯并-15-冠-5(B15C5); 6——环己基15-冠-5
(CH15C5); 7——4-甲基苯并-15-冠-5(4MB15C5); 8——4-叔丁基苯并-15-冠-5(4TB15C5)。

1982年1月28日收到。

在四价锆系金属离子中, 钍(IV)价态最为稳定, 而且水解倾向较小。因此, 本文以钍(IV)为例, 初步探讨冠醚对四价锆系元素萃取的规律。实验比较了数种冠醚(如图1所示)在苦味酸、硝酸、盐酸、硫酸和过氯酸等介质中对钍的萃取, 着重研究了二环己基18-冠-6和二环己基24-冠-8萃取钍的化学平衡和相应的萃合物的红外光谱。

二、实验部分

1. 试剂和仪器 4-甲基苯并-15-冠-5(熔点45—46.5℃)由中国科学院有机化学研究所和江苏泰县无线电厂提供。二环己基-18-冠-6(熔点48—58℃)和18-冠-6(熔点37—39℃)Fluks·AG, 瑞士进口。二环己基-24-冠-8(折光率 $n_D^{20}=1.4885$)、二苯并-18-冠-6(熔点162.5—163.5℃)、苯并-15-冠-5(熔点79.5—82.5℃)、4-叔丁基苯并-15-冠-5(熔点45—46.5℃)以及环己基-15-冠-5(折光率 $n_D^{20}=1.464$)均由上海试剂一厂供给。上述所有冠醚使用前都经过红外光谱测定。

苦味酸 E·Merck, 德国进口。其它化学药品均为国产 A·R·级试剂。钍的示踪剂 UX_1 由上海工业卫生研究所制备。

IFS-113V型红外光谱仪。FH-421型带有 β 探头的计数器用于测量 UX_1 放射性强度。

2. 分配比的测定 取水相和有机相体积之比为1:1, 溶液放入磨口离心试管中, 萃取平衡实验在恒温箱中进行, 温度控制在 $25\pm1^\circ\text{C}$ 。在机械振荡器上振荡接触15分钟。钍在两相的分配由相分离后测定水相和有机相中 UX_1 的放射性强度确定。硝酸在两相的分配由测定相分离后水相和有机相的酸度确定。水相酸度用中和法滴定; 有机相酸度系由移取0.2毫升有机相, 经20毫升蒸馏水反萃, 然后测量水相pH而定。

3. 红外光谱的测定 将萃取硝酸钍的有机相、纯冠醚有机溶液以及硝酸钍水溶液均匀涂布在压缩聚乙烯片或镀金镜片上, 经真空干燥去除溶剂。涂布在压缩聚乙烯片上的样品用以测定远红外光谱, 采用通常的透射吸收法。涂布在镀金镜片上的样品供测中红外光谱(亦可用于远红外光谱测定)。红外光透过样品在镜片上反射, 再次透过样品, 然后进入检测系统。所以此法亦可称为二次透射法, 它具有灵敏度高、本底干扰小和制样方便等优点。

三、结果与讨论

1. 几种体系中不同冠醚萃取钍的初步比较 预实验测定了苯并-15-冠-5(B15C5)、4-甲基苯并-15-冠-5(4MB15C5)、4-叔丁基苯并-15-冠-5(4TB15C5)、环己基-15-冠-5(CH15C5)、二苯并-18-冠-6(DB18C6)、18-冠-6(18C6)、二环己基-18-冠-6(DC18C6)和二环己基-24-冠-8(DC24C8)等八种冠醚对示踪量钍的萃取行为, 比较了冠醚从过氯酸、硝酸、盐酸、硫酸和苦味酸溶液中对钍的萃取率。结果表明, 在过氯酸和硫酸体系中, 冠醚对钍几乎不萃取, 在盐酸溶液中, 冠醚对钍的萃取率也很低。只是在硝酸和苦味酸溶液中, 可得到较高的萃取率。

在苦味酸体系, 以不同冠醚的1,2-二氯乙烷溶液从0.04M苦味酸溶液中萃取示踪量钍的实验结果列于图2。从图中可以看出无论18C6、4MB15C5或DB18C6, 分配比随有机相冠醚浓度的对数递变都呈线性关系, 而且斜率接近1.0。这表明钍与这些冠醚形成1:1的萃

合物。比较不同冠醚结构对钍的萃取率(见表1),得到下列次序:

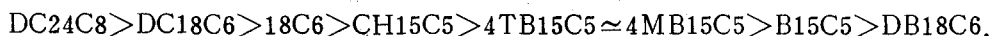


表1 苦味酸介质中几种冠醚对钍的萃取率

冠 醚	分 配 比 D		
	$0.1M^*$	$0.05M^*$	$0.02M^*$
苯并-15-冠-5	2.30	1.74	0.66
4-甲基苯并-15-冠-5	2.40	2.07	0.76
4-叔丁基苯并-15-冠-5	2.93	2.11	0.72
环己基-15-冠-5	3.25	2.31	1.17
18-冠-6	3.37	3.12	1.29
二苯并-18-冠-6	1.39	—	0.37
二环己基-18-冠-6	—	3.14	2.18
二环己基-24-冠-8	—	—	2.49

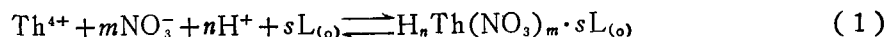
* 有机相冠醚初始浓度; 水相苦味酸浓度为 $0.04M$ 。

在硝酸体系中,也得到类似的次序。这种次序是不能由冠醚环孔大小和金属离子的匹配性来解释的。它恰好表明冠醚边环上的取代基团及配位体氧的数目对萃取有重要的影响。二环己基18-冠-6和二环己基24-冠-8两种冠醚对钍具有较佳的萃取性能。

2. DC18C6和DC24C8在硝酸介质中萃取钍的化学平衡 不同浓度的DC18C6和DC24C8的1,2-二氯乙烷溶液从 $4.8M\text{HNO}_3$ 水溶液中萃取示踪量的钍,所得萃取平衡数据列于图3。以钍在两相的分配比 D 与有机相冠醚起始浓度 $[L]$ 的对数递变作图,在萃取剂浓度为 $0.01\text{--}0.10M$ 范围内,无论是DC18C6或DC24C8都可得斜率近似为2的直线。当有机相冠醚浓度保持恒定($0.10M$),改变水相硝酸浓度,所得萃取平衡数据列于图4。图4所表示的酸浓度关系曲线,对DC18C6和DC24C8

两种冠醚也极为相似。钍的分配比开始随硝酸浓度的增加而增加,在硝酸浓度为 $5.0\text{--}6.0M$ 时,得到极大值,然后,随硝酸浓度的增加,分配比反而下降。

为讨论上述实验结果,将DC18C6和DC24C8萃取钍的反应平衡以下述通式表示:



式中 m 、 n 和 s 分别表示参加反应的硝酸根、氢离子和冠醚的化学计量数。反应的浓度平衡常数

$$K = \frac{[\text{H}_n\text{Th}(\text{NO}_3)_m \cdot s\text{L}]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}][\text{NO}_3^-]^m[\text{H}^+]^n[\text{L}]_{(o)}^s} \quad (2)$$

或

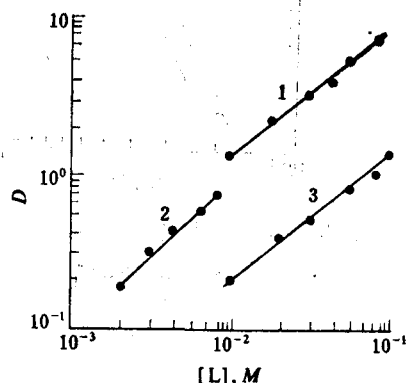


图2 有机相冠醚浓度 $[L]$ 对钍分配比 D 的影响

水相为 $0.04M$ 苦味酸, 25°C ;
1—18C6; 2—4MB15C5; 3—DB18C6。

$$K = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot s\text{L} \cdot n\text{HNO}_3]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}][\text{NO}_3^-]^m[\text{H}^+]^n[\text{L}]_{(o)}^s} \quad (3)$$

其中, $m=4+n$ 。

$$\text{分配比} \quad D = [\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot s\text{L} \cdot n\text{HNO}_3]_{(o)} / Y[\text{Th}^{4+}] \quad (4)$$

$$\text{这里} \quad Y = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [\text{NO}_3^-]^j \quad (5)$$

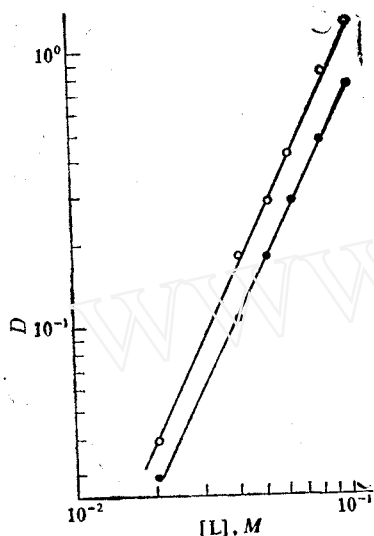


图3 冠醚浓度对钍分配比 D 的影响
4.8M HNO_3 水溶液, 25℃;
○—DC24C8; ●—DC18C6。

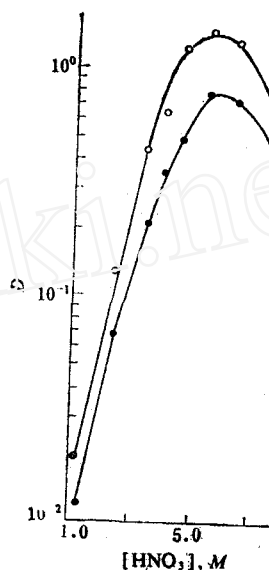


图4 水相硝酸浓度对钍分配比 D 的影响
有机相冠醚浓度0.10M, 25℃;
○—DC24C8; ●—DC18C6。

浓度平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L} \cdot \text{HNO}_3]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]^2[\text{L}]_{(o)}^2}$$

25℃时, 求得 DC18C6 和 DC24C8 萃取钍的浓度平衡常数分别为: $K_{\text{DC18C6}} = 3.98$; $K_{\text{DC24C8}} = 6.30$ 。式(5)中 β_j 为 Th^{4+} 与 NO_3^- 络合的逐级络合常数*, 于是,

$$K = DY / [\text{NO}_3^-]^m [\text{H}^+]^n [\text{L}]_{(o)}^s \quad (6)$$

或

$$\log D = \log \frac{K[\text{NO}_3^-]^m [\text{H}^+]^n}{Y} + s \log [\text{L}]_{(o)}$$

从 $\log D \sim \log [\text{L}]$ 图斜率 (见图3), 得到 $s=2.0$ 。令

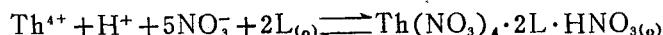
$$D' = DY / [\text{L}]_{(o)}^2$$

* 查见文献[11], 所缺部分由经验式计算^[13]。

则

$$\log D' = \log K + (2n+4) \log [\text{NO}_3^-]$$

根据表2所列数据,以 $\log D'$ 与 $\log [\text{NO}_3^-]$ 作图 (见图5),在硝酸浓度小于 $4.8M$ 时,可得斜率近似为5的直线,与最小二乘法多项式拟合计算机运算的结果是一致的。因此,DC18C6和DC24C8的1,2-二氯乙烷溶液在硝酸介质中萃取钍的化学平衡可用下述反应式表示:



值得指出,在上述两种萃合物中都含有一个 HNO_3 分子。这与冠醚本身具有萃取 HNO_3 的能力不无关系。当水相为 $1.0M\text{HNO}_3$ 时,有机相为不同浓度的冠醚-1,2-二氯乙烷溶液,测得冠醚萃取硝酸的平衡数据列于图6。

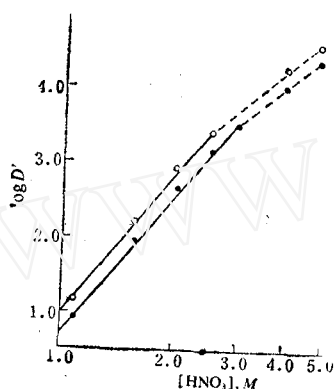


图5 $\log D'$ 与硝酸浓度的关系

○—DC24C8; ●—DC18C6, 25℃。

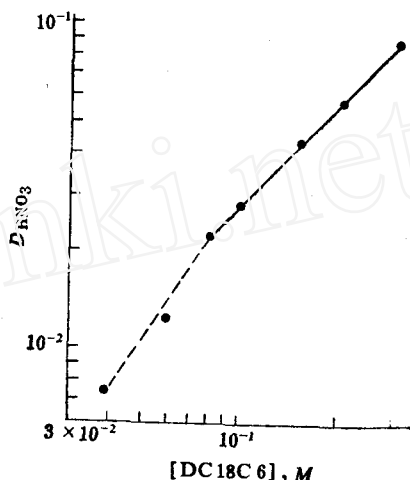


图6 硝酸分配比 D 与有机相DC18C6浓度的关系 (25℃)

表2 D 和 D' 与硝酸浓度的关系

HNO_3 , M	Y	D		D'	
		DC18C6	DC24C8	DC18C6	DC24C8
1.11	7.37	0.012	0.019	8.84	14.2
1.57	13.8	0.069	0.129	95.0	178
2.03	24.4	0.205	0.420	501	1.03×10^3
2.49	41.2	0.359	0.626	1.48×10^3	2.58×10^3
2.95	66.3	0.486	—	3.22×10^3	—
3.88	154	0.707	1.21	1.12×10^4	1.86×10^4
4.80	311	0.794	1.38	2.47×10^4	4.30×10^4

3. 萃合物的红外光谱 将萃取平衡的有机相涂布在镀金镜片上,在去除溶剂之后,由二次透射法所得红外光谱 (见图7-c, 7-d) 实际上是萃合物与游离冠醚两组分混合物的光谱。为得到纯萃合物的光谱,采用了吸光度减法处理。设上述混合物光谱 I_m 为萃合物光谱 I_1 和游离冠醚光谱 I_2 之和,即

$$I_m = I_1 + I_2$$

按同一方法所得到的纯冠醚光谱为 I'_2 (见图7-a, 7-b)。若给 I'_2 乘一常数 c , 并使

$$cI'_2 = I_2$$

则从混合物光谱 I_m 中减去 cI'_2 , 即

$$I_m - cI'_2 = I_1$$

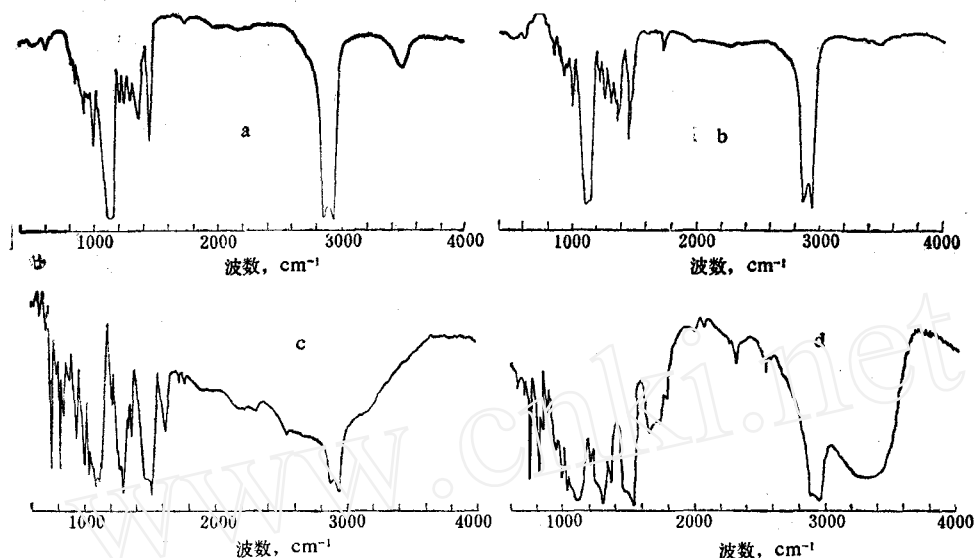


图7 冠醚与萃合物的红外光谱图

a—DC18C6; b—DC24C8; c— $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC18C6} \cdot \text{HNO}_3 + \text{DC18C6}$;
d— $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC24C8} \cdot \text{HNO}_3 + \text{DC24C8}$ 。

就可得到纯萃合物的光谱。在 IFS-113V 型红外光谱仪上, 把自动求 c 的程序和对一光谱乘 c , 并使两种光谱相减的程序组合起来, 数据系统就可实现吸光度自动减的操作。所得差示光谱如图 8 所示。在远红外范围, 差示光谱图 9 是由有机相混合物的光谱与纯硝酸钍光谱经上述吸光度减法处理得到。因为纯冠醚在所测定的远红外区域并无特征吸收峰存在, 所以不予考虑。而硝酸钍本身在该区域却有明显的特征吸收, 在吸光度减法处理中则是不可忽视的, 其萃取机理较类似于中性磷类萃取剂对硝酸钍的萃取。否则很难观察萃合物可能存在的新的吸收光谱。

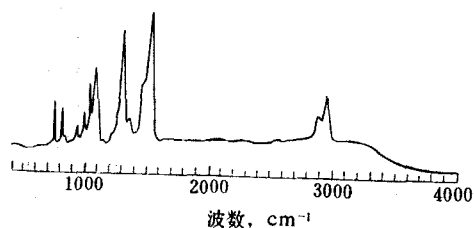


图8 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC18C6} \cdot \text{HNO}_3$ 红外吸光度差示光谱

的, 其萃取机理较类似于中性磷类萃取剂对硝酸钍的萃取。否则很难观察萃合物可能存在的新的吸收光谱。

分析和比较各红外谱图, 可以得出:

(1) 无论从有机相混合物的光谱 (如图 7-c 和 7-d) 所示或萃合物差示光谱 (如图 8 所示) 都可以看出, 在 743、810、1030、1278 和 1522 cm^{-1} 等处出现清晰的较强的吸收峰。它们都属于配位 NO_3 根的特征频率^[12,15]。这充分证明在该萃合物中的 NO_3 根是以配位型的形式存在。

(2) 就 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{DC18C6}$ 体系来看, 图 8 差示光谱中 1082 cm^{-1} 处的吸收峰应归属于该萃合物中醚氧键的特征吸收。而在纯冠醚 DC18C6 中, 这个吸收峰却出现在 1112—1128 cm^{-1} 处, 可见产生了较大的红移 ($>30 \text{cm}^{-1}$)。这表明, 萃合物中金属离子与醚氧之间存在显著的

键合作用,从而导致醚氧键特征吸收频率出现较大的位移。

(3) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-DC18C6}$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-DC24C8}$ 两种体系的萃合物远红外光谱,在减去 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 本底之后,所得到的差示光谱(见图9),两者分别在 220cm^{-1} 和 219cm^{-1} 处呈现强的新的吸收峰。这显示萃合物中钍离子与冠醚环上配位原子之间存在直接的键合作用。

上述结果清楚地表明,在所讨论的萃取过程中,硝酸钍与冠醚之间形成了稳定的中性配位化合物而萃入有机相。

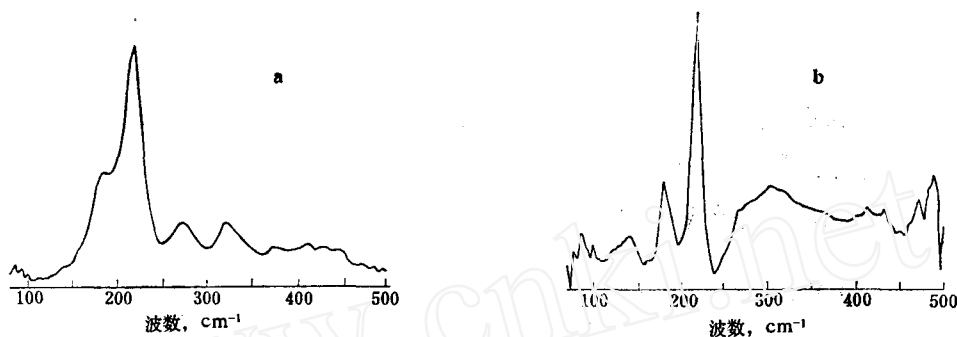


图9 萃合物远红外吸光度差示光谱

a— $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{DC18C6}\cdot \text{HNO}_3$; b— $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{DC24C8}\cdot \text{HNO}_3$ 。

四、小 结

1. 比较了数种冠醚从苦味酸、硝酸、盐酸、硫酸和过氯酸等介质中对钍(IV)的萃取,得出只有在硝酸与苦味酸介质中可以得到较高的萃取率。从比较数种冠醚在硝酸和苦味酸体系中对钍的萃取率发现,冠醚环上氧配位体的数目以及边环上的取代基团对萃取有重要的影响。二环己基-18-冠-6和二环己基-24-冠-8对钍有较佳的萃取性能。

2. 二环己基-18-冠-6和二环己基-24-冠-8从硝酸介质中萃取钍的浓度平衡常数在 25°C 时分别为, $K_{\text{DC18C6}}=3.98$ 和 $K_{\text{DC24C8}}=6.30$ 。

3. 红外光谱数据表明,二环己基-18-冠-6和二环己基-24-冠-8与硝酸钍形成的萃合物中, NO_3 根是以配位型的形式存在,这与通常冠醚萃取碱金属时,对阴离子存在的形式有本质的区别。此外,远红外差示光谱表明,钍离子和冠醚环上配位氧原子之间可能存在直接的键合。

对戴自国和金凤娣同志在计算机数据处理和红外光谱测量方面给予的协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
- [2] P. R. Ramesi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (6), 1479 (1975).
- [3] Rais, *J. Proc. Int. Solv. Extra. Conf.*, Lyon, 1705, 1974.
- [4] Akira Sadakane, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48** (1), 60 (1974).
- [5] M. Jawwaid, *Talanta*, **25**, 91 (1978).
- [6] Tatsuya Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **51** (2), 645 (1978).

- [7] Reyes M. Jimenez et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1365 (1979).
- [8] 王文基等, 核化学与放射化学, **2** (3), 153 (1980).
- [9] В. В. Якшин и др., *Доклады Академии Наук СССР*, **241** (1), 159 (1978).
- [10] 王文基等, 高等学校化学学报 **2** (4), 431 (1981).
- [11] E. Martell and Robert M. Smith, *Critical Stability Constants*, N. Y., Plenum Press, 1974.
- [12] N. F. Curtis et al., *Inorg. Chem.*, **4** (6), 804 (1965).
- [13] C. L. van Panthaleon van Eck, *Rev. Trav. Chim.*, **72**, 592 (1953).
- [14] 杨裕生等, 核化学与放射化学 **4** (1), 21 (1982).
- [15] Bryan M. Gatehouse et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 75 (1958).

THE EXTRACTION EQUILIBRIUM OF THORIUM(IV) WITH CROWN ETHERS AND THE INFRARED SPECTRA OF EXTRACTED COMPLEXES

WANG WENJI CHEN BOZHONG WANG AILING
YU MING LIU XIANNIAN

(Department of Nuclear Science, Fudan University)

ABSTRACT

The extraction behaviour of thorium (IV) with some crown ethers in 1,2-dichloroethane from nitric acid, hydrochloric acid and picric acid aqueous solutions has been studied. In nitric acid media, thorium (IV) forms $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L} \cdot \text{HNO}_3$ (L—crown ether) extracted complex with Dicyclohexyl-18-crown-6 (DC18C6) or Dicyclohexyl-24-crown-8 (DC24C8). The extraction equilibrium constants (K) determined at 25°C are: $K_{\text{DC18C6}} = 3.98$ and $K_{\text{DC24C8}} = 6.30$.

The infrared spectra of the extracted complexes $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC18C6} \cdot \text{HNO}_3$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DC24C8} \cdot \text{HNO}_3$ have been examined. The specific absorption bands appeared in differential spectra, indicating that direct bonding probably exists between the extracted metal ion and the oxygen donor in the ring of these crown ethers, and the nitrate group acts as a dentate in these extracted complexes.

(Key words: Crown ether, Extraction of thorium, Infrared spectra)