

用4-叔丁基苯并-15-冠-5 及4-溴苯并-15-冠-5萃取镧系元素

杨裕生 丁玉珍 王秋银

(西北核技术研究所)

姚钟麒 潘光明

(中国科学院兰州化学物理研究所)

本文研究了4-叔丁基苯并-15-冠-5 (t-BBC) 和4-溴苯并-15-冠-5 (BrBC) 的硝基苯溶液对七个镧系元素的萃取 (苦味酸根为伴随离子), 其萃取分配比次序为 $Ce < Nd < Sm > Eu > Tm > Yb > Lu$; 计算了平均分离因数。萃合物的组成可能是 $Ln(t-BBC)_2 \cdot Pi_2$ 。以氯仿作稀释剂时分配比很低。以 BrBC 代替 t-BBC 作萃取剂时分配比约低一倍。

前 言

在冠状化合物与镧系元素的固态络合物研究方面, Cassol等^[1]曾报道过苯并-15-冠-5 (BC) 及二苯并-18-冠-6 (DBC) 与镧系元素生成 $Ln(BC)_3$ 及 $Ln(DBC)_3$ 的络合物 (其中 X 代表 NO_3^- 及 CNS^-)。King等^[2]的研究结果则有差别, BC 与 La 至 Sm 生成 $Ln(NO_3)_3 \cdot BC$ 的络合物, 而与 Sm 至 Lu 生成 $Ln(NO_3)_3 \cdot BC \cdot 3H_2O \cdot (CH_3)_2CO$, 其中 Sm 能随结晶的条件不同而生成上述两种化合物。对于 DBC, 该作者仅得到 La 至 Nd 的 $Ln(NO_3)_3 \cdot DBC$ 的固定组成, Sm 至 Tb 只能形成 $Ln(NO_3)_3 \cdot xDBC$ ($x=0.4-0.8$) 络合物, Dy 至 Yb 则不能成络。最近, 王文基等^[3]报道了用 DBC 萃取 Ce^{3+} , 铈的分配比随平衡水相中苦味酸根浓度的一次方增长。

本文报道以苦味酸根作伴随离子, 用苯并-15-冠-5 的两种衍生物萃取铈、钆、钇、铈、铉和铊的研究结果。为了节省冠醚的用量, 我们将上述七种元素的放射性指示剂混和在一起进行萃取, 然后用 γ 谱仪 (纯锗作探测器) 测量水相中的剩余放射性, 以计算机解谱, 再与原始混合放射性能谱比较, 求出各种元素的分配比, 并可直接比较同一条件下镧系元素的萃取性能。

实 验

1. 冠醚的合成

(1) 4-叔丁基苯并-15-冠-5的合成 将 33.2 克 (0.2 克分子) 4-叔丁基邻苯二酚、800

1980年11月11日收到。

毫升正丁醇和 14 克氢氧化钾 (片状, 含量 80%, 0.2 克分子) 在惰性气氛和搅拌下回流 30 分钟。待氢氧化钾完全溶解后, 在回流和搅拌下, 由滴液漏斗加入 10 毫升含 24 克 (0.1 克分子) 1,11-二氯-3,6,9-三氧十一烷的正丁醇溶液, 共滴加 2 小时, 再回流 1 小时, 待温度降至 90℃, 加入另一份 14 克氢氧化钾, 回流 30 分钟; 再加另一份含 24 克 1,11-二氯-3,6,9-三氧十一烷的正丁醇溶液 10 毫升, 滴加 2 小时, 再回流 1 小时后滤去 KCl, 蒸尽正丁醇。用苯-乙醚 (1:1) 作冲洗剂, 经 Al_2O_3 (80—120 目) 柱上色层分离, 收集对三氯化铁-乙醇溶液呈负反应的冲洗液。蒸尽溶剂, 剩下茶色粘稠物用正庚烷溶解, 滤去不溶物, 滤液经深度冷冻 ($< -30^\circ C$) 后析出两种冠状化合物的白色结晶混合物, 然后于室温下放置, t-BBC 重新溶解, 而二叔丁基苯并-30-冠-10 不溶, 可以滤得。滤液重新冷冻, 将析出的 t-BBC 趁冷迅速过滤, 即得产品, 再用正庚烷重结晶, 产品的熔点为 42.5~43.5℃。元素分析结果如下: 计算值 (%): C 66.67; H 8.55; 实验值 (%): C 66.83; H 8.81。

(2) 4-溴苯并-15-冠-5 的合成 按 Ungaro 等^[1]的方法由苯并-15-冠-5 的溴化而制得。用正庚烷重结晶, 析出白色鳞片状固体, 收率为 85.9%, 熔点 66.5~67.5℃。C₁₄H₁₉O₅Br 的元素分析结果如下: 计算值 (%): C 48.43; H 5.52; Br 23.05; 实验值 (%): C 48.64; H 5.45; Br 23.03。计算所得分子量为 347, 冰点法测得的分子量为 350。用 EI 源在 75eV 轰击下的质谱数据: M⁺ = 346 (⁷⁹Br), 348 (⁸¹Br); 碎片 m/e: 216 (⁸¹Br), 214 (⁷⁹Br), 201 (⁸¹Br), 199 (⁷⁹Br) 及 45。

C₁₄H₁₉O₅Br 的文献值: 收率为 57%, 熔点 66~68℃; 元素分析结果: C 48.46%; H 5.37%。

2. 其他试剂

苦味酸及氢氧化锂标准溶液均用分析纯试剂配成, 以标准盐酸溶液 (北京化工三厂出品的 1.000±0.0002 N HCl 稀释至 0.0500 N) 为基准进行标定, pH 计指示终点。

放射性指示剂: 将原子能研究所反应堆照射过的七种稀土元素氧化物溶解于稀硝酸, 分别吸取适量, 混合、蒸干, 再将硝酸盐溶于蒸馏水, 所得溶液存放于长颈尖口塑料称量瓶中备用。以分析天平称取 500 毫克的溶液若干份, 两份作标准, 其余的用作萃取试验。

3. 分配平衡

准确称取冠醚并溶于 1.00 毫升稀释剂中, 作为有机相。水相包含 500 毫克放射性溶液以及一定量的苦味酸溶液和水, 总体积在 1.50—4.50 毫升之间。然后将两相溶液放入带磨口塞的 5 毫升萃取管中, 在 25±2℃ 下振荡达平衡, 分相后取水相 1.00 毫升 (或 2.00 毫升) 于有机玻璃测量管中进行测量, 然后与稀释到相当体积的标准样品进行比较。

4. 放射性测量

所采用的探头为平板型纯锗探测器, 面积为 2000 平方毫米, 厚 16 毫米, 配以 4096 道分析器。该谱仪对 ⁵⁷Co 的 122keV 峰的半宽度 (FWHM) 为 0.718keV。探测器用 10 厘米厚的铅房屏蔽。用 PDP-11/34 电子计算机处理峰面积, 所用程序为 "GAMMAS"; 计算用的放射性核素强度分别选取如下能量的峰: 145.4keV (铈-141), 91.03keV (钆-147), 103.2keV (钐-153), 121.8keV (铈-152/154), 84.3keV (铟-170), 109.8keV (铯-169)

及 208.4keV (镭-177)。

结果和讨论

1. 萃取体系的一般现象 t-BBC 和 BrBC 在硝基苯和氯仿中均有较好的溶解性能, 25℃时 t-BBC 在硝基苯中的溶解度大于 250毫克/毫升。随着 t-BBC 的浓度增加, 溶液的黄色加深, 体积有明显增加, 例如 50 毫克 t-BBC 溶于 1.00 毫升硝基苯, 溶液体积达 1.05 毫升。

以硝酸根为伴随离子时, 镧系元素的萃取率均极低; 水相中引入苦味酸后, 分配比显著增加。室温下萃取平衡可在一分钟内建立, 分相迅速。

2. 苦味酸浓度对镧系元素萃取的影响 有机相中的 t-BBC 浓度固定为 0.147M, 测定了不同的苦味酸浓度下镧系元素的分配比。苦味酸除在水相中部分解离外, 还能被硝基苯萃取, 且萃取率随浓度而异, 故平衡水相中苦味酸浓度与原始浓度不同。为简明起见, 以水相原始苦味酸浓度与分配比 D 作图 (图 1)。从图 1 可见, 稀土的分配比约按苦味酸原始浓度的

三次方增长。按元素的原子序数排列的分配比次序表示于图 2。由图 2 可看出, 钐的分配比最高, 各元素的分配比的次序是: 钐 < 铈 < 钕 > 镨 > 铽 > 镱 > 镱 其中镨略高于铽。

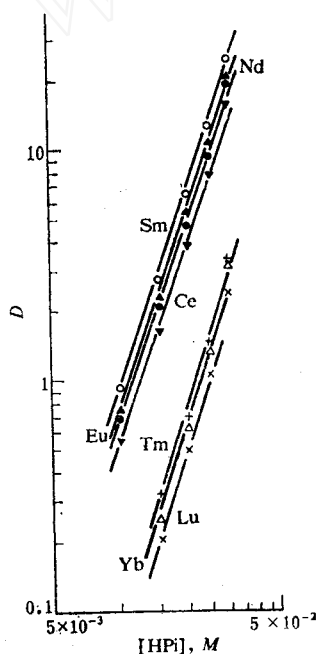


图 1 水相原始 $[HPi]$ 对镧系元素分配比的影响
温度: 25℃; $[t-BBC]_0$: 0.147M。

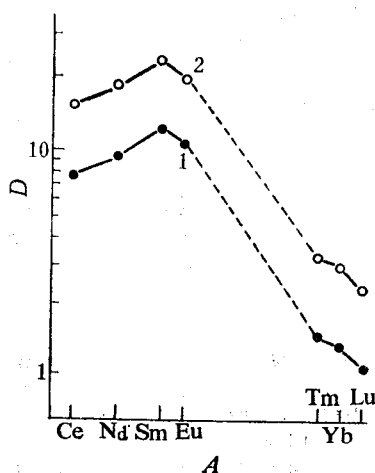


图 2 镧系元素分配比的次序
1—— $[HPi]$ 的原始浓度 0.025M;
2—— $[HPi]$ 的原始浓度 0.030M。

镧系元素之间的分离因数可由图 1 各直线间的距离进行计算, 钐与钕之间的平均分离因数为 1.14, 钕与镨之间为 1.32 (或以其倒数 0.76 表示之); 显然, 这在镧系元素的许多萃取分离方法中是不算高的。但是, 钕与镨之间的“倒序”现象可加以利用, 使与水溶性络合剂 α -羟基异丁酸之类相结合而提高分离因数 (见第 7 节)。

3. t-BBC 浓度对镧系元素分配比的影响 当水相成份恒定而改变硝基苯中 t-BBC 的

浓度时, 测出镧系元素的分配比, 如以 $\log D$ 对 $\log [t\text{-BBC}]$ 作图, 则可得一组斜率为 2 的直线 (见图 3), 表明在该萃取条件下萃合物中 Ln 与 t-BBC 的比为 1:2。此结果与 Cassol^[1]

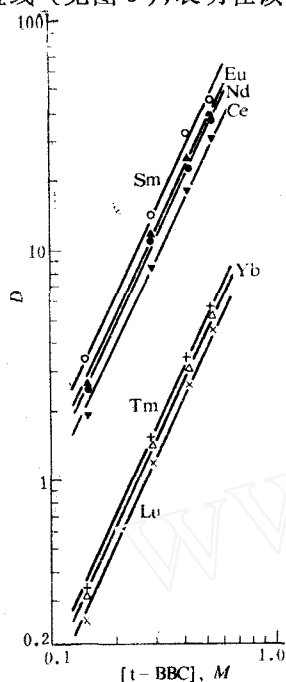


图 3 $[t\text{-BBC}]$ 对镧系分配比的影响

温度: 25℃; 水相: 原始 $[HPi]$ 为 0.0196M, pH2.3。

及 King^[2] 等报道的苯并-15-冠-5 与镧系元素的固态络合物的组成不同, 他们得到的相应比值为 1:1。差别产生的原因可能是冠醚与金属离子相对浓度不同。

Ln^{3+} 与 t-BBC 能够呈 1:2 之比, 可以认为金属离子未能完全进入冠醚孔穴而形成夹心式的“三明治”结构。Sadakane^[5] 在萃取铷、铯时亦曾作过类似的推断。

已知镧及铈的离子直径分别为 2.122 Å 及 1.696 Å, 而苯并-15-冠-5 的孔径通常认为在 1.7~2.2 Å 之间。因此如欲合理地将“三明治”结构与铈的分配比最高这两现象统一起来, 则可能的解释应该是: 镧至铈以 Ln^{3+} 的形式络合, 镧系收缩允许金属离子依次更加深入冠醚的孔穴, 使萃取率不断提高; 铈后元素以水化离子的形式萃取, 水化能力依次增强, 促使分配比不断下降。King 等^[2] 的研究已经证实, 铈至铈的苯并-15-冠-5 固体络合物中含有三个分子结晶水, 而铈前稀土的络合物则不含, 这一点可以作为这种解释的佐证。此外, 还可推论苯并-15-冠-5 的孔径应小于 Sm^{3+} 的直径 1.728 Å。

4. 镧系元素的反萃取 用 0.5N 硝酸可将已萃入 t-BBC-硝基苯溶液中的镧系元素定量地反萃。

5. 以氯仿为稀释剂的萃取结果 以氯仿代替硝基苯作稀释剂, t-BBC 对镧系元素的萃取结果列于表 1。

表 1 t-BBC-氯仿溶液对镧系元素的萃取

有机相: t-BBC-氯仿, 0.147M;

水相: 苦味酸原始浓度 0.0147—0.0293M。

元素	不同苦味酸浓度下的 D 值*			
	0.0147M	0.0196M	0.0245M	0.0293M
Ce	0.10(±17%)	0.19(±12%)	0.37(±8%)	0.60(±7%)
Nd	0.11(±20%)	0.28(±10%)	0.55(±8%)	0.67(±9%)
Sm	0.18(±15%)	0.34(±11%)	0.49(±10%)	1.17(±7%)
Eu	0.17(±16%)	0.28(±13%)	0.42(±12%)	0.89(±9%)
Tm	0.04(±66%)	0.09(±38%)	0.11(±42%)	0.14(±47%)
Yb	0.05(±47%)	0.03(±95%)	0.07(±54%)	0.15(±40%)
Lu	9×10^{-3} (±210%)	0.04(±55%)	0.04(±80%)	0.12(±39%)

* 由于 D 值很小, 水相放射性与标准样品相差不大; 减得的有机相放射性强度误差较大; 故此表中一并列出各 D 值的误差, 以供参考。

与图 1 相比较, 可知氯仿作稀释剂时镧系元素的分配比要低得多 (约低 20 倍), 但分配比的次序仍为 $Ce < Nd < Sm > Eu > Tm > Yb > Lu$ 。分配比值仍基本按原始苦味酸浓度的三次方而上升。

6. 用4-溴苯并-15-冠-5萃取镧系元素 1.00 毫升硝基苯中溶解50毫克BrBC(0.137 M), 仍以苦味酸根为伴随离子, 结果列于表 2。

表 2 BrBC-硝基苯溶液对镧系元素的萃取

有机相: BrBC-硝基苯0.137M;

水相: 苦味酸原始浓度0.0098—0.0293M。

元 素	不同苦味酸浓度下的 D 值				
	0.0098M	0.0147M	0.0196M	0.0245M	0.0293M
Ce	0.25	0.71	1.73	3.96	8.05
Nd	0.34	0.92	2.23	5.23	10.24
Sm	0.44	1.22	2.92	7.13	13.99
Eu	0.33	0.96	2.40	5.56	10.75
Tm	0.02	0.11	0.29	0.72	1.43
Yb	0.03	0.10	0.25	0.63	1.19
Lu	0.001	0.02	0.17	0.48	0.90

由表 2 的数据可见, BrBC 萃取镧系元素分配比的次序与 t-BBC 完全相同, 元素间的平均分离因数也一致, 差别是分配比的数值较 t-BBC 作萃取剂时系统地降低, 仅约为后者的一半。以上结果说明, 苯环上相同位置上不同性质的取代基对聚醚大环的孔穴直径无甚影响, 但苯环上叔丁基的推电子作用却能增进冠醚环对镧系元素的萃取性能。

7. 水相中引入 α -羟基异丁酸改善分离因数 从钐至镨之间分配比呈倒序, 可与水相中呈正序稳定性的络合剂组成所谓“推拉体系”, 从而提高分离因数。试验了不同浓度 α -羟基异丁酸(α -HIB)对镧系元素萃取的影响, 结果列于表 3。表 3 的结果指出, 随水相中 α -HIB 浓度的增加, 镧系元素的分配比普遍下降; 但由于原子序数愈高, 与 α -HIB 的络合愈强, 故原子序数高的元素分配比下降得更快, 以致 0.067M 的 α -HIB 能使 Yb 和 Lu 基本上不被萃取。与此同时, 镧系元素间的分离因数也随之发生变化: 钐至钐之间的“正”分离因数($SF > 1$) 逐渐为 α -HIB 所抵消, 镨至镨之间的“倒”分离因数($SF < 1$) 则进一步减小, 平均至 0.6 左右, 明显改善了分离。

表 3 用 α -HIB 提高镧系元素的分离因数

有机相: t-BBC-硝基苯, 0.147M;

水相: 苦味酸原始浓度0.0393M, 加入不同浓度的 α -HIB。

元素	无 α -HIB		0.022M α -HIB		0.044M α -HIB		0.067M α -HIB	
	D	SF	D	SF	D	SF	D	SF
Ce	14.89	1.26	10.82	1.15	7.39	1.11	4.21	0.94
Nd	18.82	1.40	12.47	1.44	8.21	1.08	3.96	0.98
Sm	25.9	0.78	17.95	0.67	8.74	0.77	3.87	0.69
Eu	20.2	0.146	11.98	0.096	6.72	0.057	2.66	0.024
Tm	2.96	0.91	1.15	0.70	0.38	0.53	0.06	—
Yb	2.70	0.75	0.81	0.69	0.20	0.46	—	—
Lu	2.03		0.56		0.091		—	—

结 论

1. 用苯并-15-冠-5的两种衍生物萃取镧系元素, 分配比的次序为 $Ce < Nd < Sm > Eu > Tm > Yb > Lu$, 在钐处表现出极大; 钐至镱的平均分离因数为 1.32。

2. 萃合物中金属与冠醚的组成比为 1:2, 与文献记载的固体络合物组成不同。

3. 用高纯锗作探测器的 γ 谱仪配以电子计算机, 可以同时测量多个镧系放射性核素的混合物, 从而允许多个元素在同一个体系中萃取, 节省了冠醚的用量, 提高了工作效率。

兰州化学物理研究所 302 及 304 组的同志参加本实验的合成工作。该所金道森研究员对本工作热情支持并提出宝贵意见, 特此致谢。

参 献 文 献

- [1] A. Cassol et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1973).
- [2] B. B. King et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
- [3] 王文基等, 核化学与放射化学, **2** (3), 153 (1980).
- [4] R. Ungaro et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5199 (1976).
- [5] A. Sadayappan et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 60 (1975).

THE EXTRACTION OF LANTHANIDES WITH 4-TERT-BUTYLBENZO-15-CROWN-5 AND 4-BROMOBENZO-15-CROWN-5

YANG YUSHENG DING YUZHEN WANG QIUYIN

(North-Western Institute of Nuclear Technology)

YAO ZHONGQI PAN GUANGMING

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

ABSTRACT

The extraction of lanthanide picrate complexes with two derivatives of benzo-15-crown-5 into nitrobenzene and chloroform has been investigated. The determination of distribution ratios of seven lanthanides was carried out using their γ -radioactive isotopes as tracers and their γ -spectra were determined by high purity Ge-detector and a multichannel analyser.

The extractability of the seven 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 (t-BBC) complexes follows the following sequence: $Ce < Nd < Sm > Eu > Tm > Yb > Lu$ with a maximum at Sm. The polyether-cationic complexes were found to be of a 2:1 stoichiometry and the formation of a "sandwich" structure with a probable composition of $Ln (t-BBC)_2 Pi_3$ seems indicated.

The average value of separation factor is 1.14 for Ce and Sm, and 0.76 for Sm and Lu.

The distribution ratio of lanthanides with t-BBC were twice as that with 4-bromo-

benzo-15-crown-5. If chloroform is used as the diluent instead of nitrobenzene, the distribution ratio will decrease 20-fold.

The addition of α -hydroxy-isobutyric acid into the aqueous phase can increase the separation factors for the heavy mass lanthanides.

下期内容预告

1982年第4卷第2期本刊将刊登下列正文:

- (1) 镉(II)、铜(II)的 α -羟基- α -甲基丁酸络合物的稳定常数(陆兆达等);
- (2) "TBP+(C₆H₅)₂SO"二元中性络合物协萃体系萃取UO₂(NO₃)₂机理及其辐照稳定性(伊敏等);
- (3) 二环己基-18-冠-6对铀(VI)的萃取(姜延林等);
- (4) 用NH₄CNS作淋洗剂阴离子交换色层法从酸性强放废液中分离、纯化⁹⁹Tc(沈德恒等);
- (5) 用电化学方法分离和纯化²¹⁰Po的研究(孙树正等);
- (6) 无载体¹⁸F的制备及快速标记(刘伯里等),内容提要:研究了以苯并-12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、二苯并-24-冠-8的锂络合物为靶子,在反应堆内照射,通过⁶Li(n,t)⁴He、¹⁶O(t,n)¹⁸F二次核反应,制备无载体¹⁸F,并以靶子物冠醚为溶剂直接进行了¹⁸F的快速标记。由于¹⁸F⁻的“裸露”离子效应,加速了¹⁸F与CH₂Br(CH₂)₁₄CH₃化合物中Br⁻之间的交换,标记率>95%,产额80±5%。本方法把¹⁸F的制备、分离和标记统一起来,操作时间较短,适合于短半衰期¹⁸F快速标记的需要。