

1, 10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1,10]对希土、钍和铀萃取行为的研究^{*}

林仲平 刘松愈 张天发
(云南大学化学系, 昆明)

本文研究了新型的双酰代吡唑酮类整合萃取剂 1, 10-双 (1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1,10](H₂A)的氯仿溶液从硝酸介质中对 11 个希土离子、钍和铀的萃取行为。测定了 pH_{1/2} 值, 用斜率法求得萃合物的组成, 确定了各自的萃取平衡反应, 计算了萃取平衡常数, 合成了希土固态萃合物, 并对其组成、UV、IR 及 TG-DTA 谱进行了研究。

关键词: 萃取 双酰代吡唑酮 希土 钍 铀

1, 10-双 (1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1,10](H₂A)为新近合成的一系列双酰代吡唑酮类整合萃取剂中的一种^[1]。分子中以两个吡唑酮为端基, 并由具有柔顺性的脂肪二酰基联接起来的一非环多齿 β 二酮类配体。比 PMBP 多一倍的整合功能团, 其 pK_{a1} 值 (3.38)^[2] 较 PMBP ($pK_a = 4.04$) 小, 因此, 期望它能在更高酸介质中萃取金属离子。本文研究了该整合萃取剂从硝酸介质中对 11 个希土、钍和铀的萃取行为。旨在探明此类双酰代吡唑酮对希土、钍和铀的萃取规律与配位作用。合成了希土元素的固态萃合物, 并对其组成、性质进行了研究。讨论了希土固态萃合物的可能结构。

实 验 部 分

一、仪器及试剂

pHS-2 型酸度计; 721-A 型分光光度计; PCT-1 差热分析天平; 751-G 型分光光度计; IR-450S 型红外分光光度计。

H₂A: 按文献[1]合成。熔点 133-134℃, 经元素分析, 结果为: 计算值 (测定值) %: C 69.96(70.50), H 6.61(6.89), N 10.88(10.58); 硝酸希土溶液: 用经灼烧后的光谱纯希土氧化物溶于硝酸制得; 硝酸钍溶液: 将分析纯硝酸钍溶于硝酸, 用重量法标定 Th(IV) 的含量; 硝酸铀溶液: 将分析纯硝酸铀酰溶于硝酸, 用重量法标定; 氯仿: 将分析纯氯仿用去离子水

本文于1987年9月21日收到。

* 本课题为国家自然科学基金资助项目。

洗涤两次, 用无水氯化钙干燥, 然后重蒸纯制。其他试剂均为分析纯。

二、实验步骤

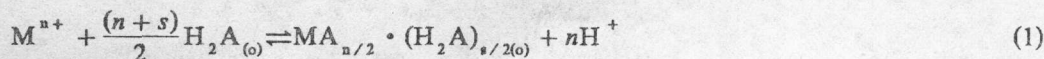
1. 萃取实验: 取等体积的金属离子溶液 (原始浓度为 $1.85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 用 NaNO_3 维持 $\mu=0.1$) 及 $\text{H}_2\text{A}-\text{CHCl}_3$ 溶液于 50ml 容量瓶中, 在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温箱中振荡 30min (达到平衡), 静置分层后, 过滤水相, 取一定体积的滤液以偶氮胂 III 为显色剂光度法测希土、钍和铀离子的含量 (分析方法的相对误差小于 $\pm 5\%$), 有机相中金属离子含量用差减法求得。

2. 希土固态萃合物的合成: 将 50.0ml $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{A}-\text{CHCl}_3$ 溶液与 50.0ml $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 溶液于分液漏斗中进行萃取, 控制平衡 pH 值为 5.2-3.8 (La 5.2, Eu 4.2, Y 4.0, Yb 3.8), 分层后弃去水相, 将有机相慢慢滴入 150ml 石油醚中 (氯仿:石油醚=1:3), 则析出白色沉淀, 过滤, 沉淀溶于少量微热氯仿, 过滤, 所得氯仿溶液滴入石油醚中, 重结晶三次, 最后, 用氯仿、石油醚洗涤沉淀数次, 抽滤, 所得沉淀于 60°C 下烘干。

结果及讨论

一. 萃合物的组成及萃取平衡常数

设 H_2A 对希土、钍和铀的萃取过程用下式表示:

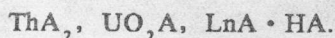


$$\text{萃取平衡常数 } K_{ex} = \frac{[\text{MA}_{n/2} \cdot (\text{H}_2\text{A})_{s/2(o)}][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(n+s)/2}} = D \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^{(n+s)/2}} \quad (2)$$

$$\text{则 } \lg D = \lg K_{ex} + n\text{pH} + \frac{(n+s)}{2} \lg [\text{H}_2\text{A}]_{(o)} \quad (3)$$

式中 D 为分配比。

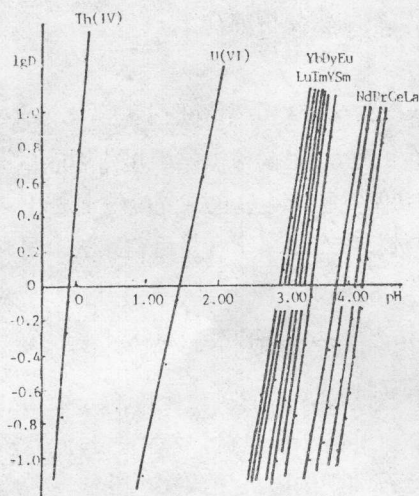
由(3)式可知, 固定 $[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}$, 以 $\lg D$ 对 pH 作图, 得直线斜率为 n ; 固定 pH, 以 $\lg D$ 对 $\lg [\text{H}_2\text{A}]_{(o)}$ 作图, 得直线斜率为 $(n+s)/2$ 。由此可求得 s 值。实验结果表明, 各元素的 n 值(图 1): Th(IV) 4, U(VI) 2, Ln(III) 3。各元素的 $(n+s)/2$ 值(图 2): Th(IV) 2, U(VI) 1, Ln(III) 2。此结果与用 Sharp PC-1500 电子计算机线性回归结果一致。求得 s 值分别为 Th(IV) 0, U(VI) 0, Ln(III) 1。测定了固定 $[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}$, 不同希土离子浓度时的 $\lg D$ -pH 关系(图 3)。实验表明, 不同金属离子浓度的实验点均落在同一条直线上, 说明分配比与希土离子浓度无关, 即萃合物在有机相中无聚合等其他反应发生。根据实验结果及电中性原理, 推得萃合物的组成分别为:



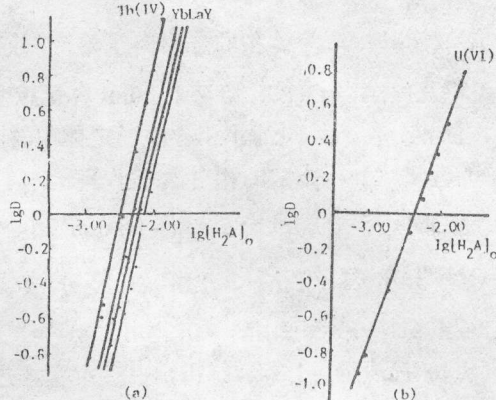
萃取反应及萃取平衡常数表示式可具体写为:



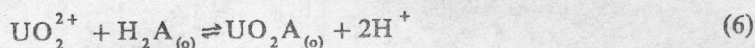
$$K_{ex} = \frac{[\text{ThA}_2]_{(o)}[\text{H}^+]^4}{[\text{Th}^{4+}][\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^2} = D \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{A}]_{(o)}^2} \quad (5)$$

图1 $\lg D$ -pH 的关系Fig.1 Effect of pH on $\lg D$

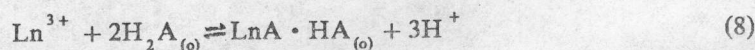
$\mu = 0.1(\text{NaNO}_3)$, $[M^{n+}] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{H}_2\text{A}]_{(0)} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

图2 $\lg D$ - $\lg[\text{H}_2\text{A}]_{(0)}$ 图Fig.2 Effect of $\lg[\text{H}_2\text{A}]_{(0)}$ on $\lg D$

$[M^{n+}] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, pH: Th 0.05;
 U(VI) 1.77; Yb 3.18; La 4.40; Y 3.60



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}]_{(0)} [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}_2\text{A}]_{(0)}} = D \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]_{(0)}} \quad (7)$$



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{LnA} \cdot \text{HA}]_{(0)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{H}_2\text{A}]_{(0)}^2} = D \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}_2\text{A}]_{(0)}^2} \quad (9)$$

作萃取率 $E\%$ -pH 曲线, 得一簇 S 形状曲线, 其 $\text{pH}_{1/2}$ 值列于表 1 中, 并与 PMBP 的 $\text{pH}_{1/2}$ 值比较。

图3 $[\text{L}^{3+}]$ 不同时的 $\lg D$ -pH 图Fig.3 Effect of pH on $\lg D$ for different $[\text{La}^{3+}]$ conc.

$[\text{H}_2\text{A}]_{(0)} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 $3.70 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 $1.85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 $9.23 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

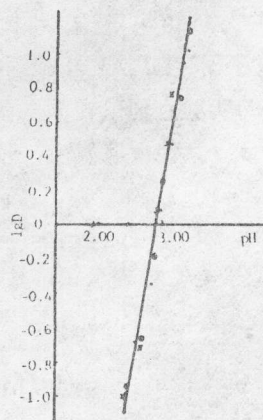


表1 H_2A 与PMBP对希土、钪和铀萃取 $pH_{1/2}$ 的比较Table 1 Comparison of $pH_{1/2}$ between Extraction of R.E., Th(IV) and U(VI) with H_2A and with PMBP

metal ion		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Tm	Yb	Lu	Y	Th(IV)	U(VI)
$pH_{1/2}$	0.01 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ H_2A	4.14	4.03	3.88	3.78	3.40	3.30	3.14	3.05	2.98	2.90	3.24	-0.009	1.48
	0.01 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PMBP	4.40	4.19	3.94	3.89	3.67		3.44		3.30		3.50	0.19	1.92

* The value of $pH_{1/2}$ was drawn from ref.[3]

可见, H_2A 在同一条件下对同一金属离子的萃取 $pH_{1/2}$ 均较PMBP低。这说明 H_2A 比PMBP萃取能力更强, 可以从更高的酸介质中萃取希土, 钪和铀。实验表明, 通过控制pH可将Th(IV)与U(VI)、Th(IV)与Ln(III)、U(VI)与Ln(III)相互分离, 而相邻希土元素分离的可能性较小。

将有关实验数据代入各萃取平衡常数表达式中, 求得萃取平衡常数列于表2。

表2 H_2A 对希土、钪和铀的萃取平衡常数(25℃, $\mu=0.1$)

Table 2 Extraction Equilibrium Constants of R.E., Th(IV) and U(VI)

element	Th(IV)	U(VI)	Lu	Yb	Tm	Dy	Y	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La
$\lg K_{ex}$	4.04	-0.96	-4.70	-4.94	-5.15	-5.42	-5.72	-5.90	-6.20	-7.34	-7.64	-8.09	-8.42

由表2可知, 除Y外 $\lg K_{ex}$ 值随希土原子序数Z增大而变大, 这可能是由于随着希土的原子序数增大, 其相应的离子半径减小, 离子势 Z/r 增大, 导致希土离子与配体之间的作用力增强, 因此, 希土元素的萃取能力随原子序数增大而增强。 H_2A 对上述元素萃取能力大小顺序为: Th(IV) > U(VI) > Ln(III)。这与一般报道结果一致。

二. 希土固态萃合物的性质研究 为了进一步考察 Ln^{3+} 与 H_2A 的配位情况, 合成了几个希土固态萃合物, 其元素分析结果见表3。

结果表明, 元素分析结果与计算值吻合, 与斜率法求得结果一致。

1. 固态萃合物的紫外光谱: 在氯仿溶液中, 测定了配体及萃合物的紫外光谱, 结果列于表4。

配体和萃合物都有两个最大吸收峰, 虽然形成萃合物后最大吸收峰红移量很小, 且峰形相似, 但 $\epsilon_{\max}$ 值增加很多倍, 在二甲亚砜中定性测定也得类似结果, 配体及配合物UV的变化是配合物形成的证据之一^[4]。

2. 固态萃合物的热分析: 用PCT-1差热天平进行TG-DTA测定(气氛: 静态空气; 加热速度: 10℃/分钟)结果如图4。

表 3 LnA · HA 固态萃合物的元素分析结果

Table 3 Elemental Analysis of Solid Complexes LnA · HA

complex	C%		H%		N%		Ln% *	
	calculated value	analytical value	calculated value	analytical value	calculated value	analytical value	calculated value	analytical value
LaA · HA	61.85	59.61	5.62	5.65	9.62	9.19	11.92	11.95
EuA · HA	61.17	59.97	5.56	5.71	9.51	9.13	12.90	12.62
YA · HA	64.63	64.05	5.87	5.72	10.05	9.56	7.97	8.05
YbA · HA	60.09	58.81	5.46	5.35	9.34	8.99	14.43	14.22

* Ln% was obtained by heating the solid complexes at 850℃ and weighting Ln_2O_3

表 4 配体及萃合物的紫外光谱

Table 4 UV Spectra of Complexes and Ligand

compound	conc. $\times 10^6$ (mol $\cdot$ l $^{-1}$)	λ_{max_1} (nm)	$\epsilon_{\text{max}_1} \times 10^{-4}$ (mol $^{-1} \cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$)	λ_{max_2} (nm)	$\epsilon_{\text{max}_2} \times 10^{-4}$ (mol $^{-1} \cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$)
H ₂ A	8.0445	247	2.79	270	4.11
EuA · HA	8.1480	249	36.1	271	40.5
YA · HA	7.1441	248	36.2	272	41.6

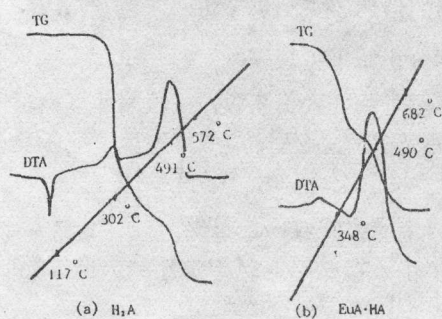


图 4 配体及配合物的热分析曲线

Fig.4 Curve of TG-DTA

配体与配合物的热谱有较大的差异。配体在 $\sim 117^\circ\text{C}$ 有一吸热效应,对应的TG曲线上无失重,是配体的熔点。而配合物在 186°C 以前无失重,DTA曲线也无明显的热效应。故配合物中不含结晶水,从TG-DTA曲线可知萃合物为非晶态物质,无熔点。

3. 固态萃合物的红外光谱: 以KBr压片法测得固态萃合物及配体的红外谱图(图5)。已知和 $\text{C}=\text{O}$ 形成分子内氢键的振动频率在 $3200\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 范围内,图5(a)中 2600cm^{-1} 附近宽带为 H_2A 中 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键所产生,表明配体和其他 β 二酮类萃取剂相似,以酮式和烯醇式互变异构体存在。形成萃合物后 2600cm^{-1} 处宽带的OH振动几乎消失;图5(a)中 1625cm^{-1} 为 H_2A 中的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,配位后,移至 1607cm^{-1} ,大约降低 18cm^{-1} 。表明 $\text{LnA}\cdot\text{HA}$ 中 HA^- 以酮式配位, Ln^{3+} 通过取代羟基上的氢再与羰基配位形成化合物。苯环 1592cm^{-1} 以及 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ 1550cm^{-1} ,在配合物谱图中明显叠加,同时出现 1490cm^{-1} 附近的强带, $1607, 1490\text{cm}^{-1}$ 附近的两个带可以认为是配合物中 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$)和对称($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$)伸缩振动^[5]。吡唑酮的一些环振动在图5(b)中受到阻碍,一些谱带消失。在 $\sim 400\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收带可以认为是 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的伸展振动^[6]。希土萃合物 $\text{LaA}\cdot\text{HA}$, $\text{EuA}\cdot\text{HA}$, $\text{YA}\cdot\text{HA}$, $\text{YbA}\cdot\text{HA}$ 的振动光谱相似,表明它们的空间构型相仿。

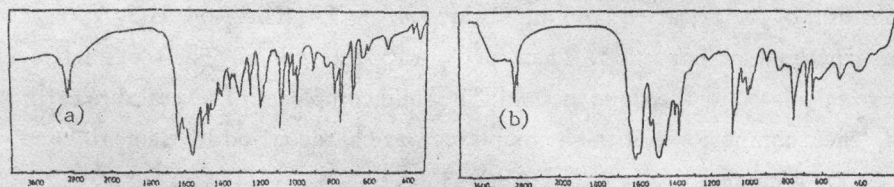


图5 配体及萃合物的红外谱图

Fig.5 IR spectra of H_2A and complex

(a) IR spectra of H_2A (b) IR spectra of $\text{YbA}\cdot\text{HA}$

综上所述,并参考文献[7,8]推测希土萃合物的可能结构为:

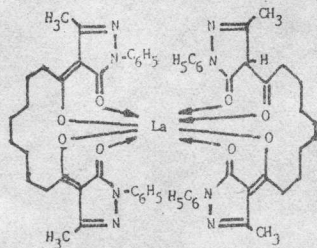


图6 $\text{LnA}\cdot\text{HA}$ 的可能结构

Fig.6 Possible structure of $\text{LnA}\cdot\text{HA}$

参 考 文 献

- [1] 董学畅、刘复初、赵雁来, 化学学报, 9, 848, (1983).
- [2] 杜家声、李自弘、段玉云, 云南大学学报, 9(1), 41 (1987).
- [3] 彭春霖等, 分析化学, 1(3), 229 (1973).
- [4] Cassol, A., Seminara, A., De Paoli, G., Inorg. Nucl. Chem., Letters, 9, 1163 (1973).

- [5] 梁映秋、赵永年、傅兴吉、陈滇、李声崇, 科学通报, 29(4), 210(1984).
[6] Roy, A., Nag, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 1535(1978).
[7] 陈滇、李声崇、吴瑾光、黎乐民、徐光亮, 应用化学, 1(1), 15(1983).
[8] 安兴民、贾殿赠、李勇, 无机化学学报, 2(3), 108(1986).

**STUDY OF THE EXTRACTION BEHAVIOUR OF
1,10-BIS(1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-
OXOPYRAZOLE-4'-YL)DECANENONE-[1,10] (H_2A)
WITH RARE EARTHS, THORIUM(IV) AND URANIUM(VI)**

Lin Zhongping Liu Songyu Zhang Tianfa

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

H_2A is one of a series of bis acyl pyrazolone chelate extractants synthesized recently. In this paper, the complexation and the extraction behaviour of H_2A with eleven rare earth ions, thorium(IV) and uranium(VI) have been studied in nitric acid. Experimental results showed that the composition of the extracted compounds are $LnA \cdot HA$, ThA_2 and UO_2A , respectively, in the same experimental condition. Their $pH_{1/2}$ was determined. Their extractive constants $\log K_{ex}$ were calculated by the slope method. The solid complexes of several rare earth ions were produced. Their composition of these complexes was characterized by elemental analysis, UV, IR and TG-DTA studies.

Keywords: extraction bis acyl pyrazolone rare earth thorium uranium