

研究简报

萃取剂 HDEHP 在不同稀释剂中的聚合性质

孙国新 杨永会 鲍 猛* 崔 玉** 孙思修*

(山东大学 化学学院, 济南 250100)

(* 山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

关键词: 二(2-乙基己基)磷酸 二聚常数 稀释剂

HDEHP 在惰性稀释剂中由于分子间氢键作用易形成二聚体^[1], 其二聚常数已有报道^[2], 但很不一致。由于萃取动力学、液-液界面性质都与萃取剂在有机相中的存在状态密切相关, 本文研究了不同稀释剂中 HDEHP 的聚合性质, 并实现了二聚常数与稀释剂物理常数间的定量关联。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

HDEHP, 工业品, 经提纯纯度大于99%; 氯仿、苯、甲苯、环己烷、四氯化碳、甲基异丁基酮, 均为分析纯; 正辛烷, 化学纯。TOA pH 计, 日本岛津; KS 恒温振荡器, 山东大学化学学院金工室改装; FTS 165 红外光谱仪, 美国 Bio-Rad 公司。

二. 实验方法

准确移取一定浓度的 HDEHP 溶液及相等体积的三次水于比色管中, 分别滴加不同量的已知浓度的 NaOH 溶液, 振荡达平衡, 静置分相测 pH, 实验温度控制在 25 ± 1 下进行。

结 果 与 讨 论

一. 数据处理与实验结果

参照文献^[3]数据处理方法, 利用计算机逐步逼近求得不同稀释剂中二聚常数 K_2 、两相电离常数 K_{aE} ^[3] 值列于表1。

二. 红外光谱研究

将溶液装入 0.025 mm KBr 液池, 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波数测其红外光谱吸收。HDEHP-正辛烷溶液的红外光谱中没有观察到游离的 -OH 基吸收峰^[5], 在 $2500 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 出现特征的

* 收稿日期: 1995-06-12。

* 通讯联系人。

第一作者: 孙国新, 男, 27岁, 博士生; 研究方向: 放射化学。

表1 不同稀释剂中 HDEHP 的 K_2 和 K_{aE} 值Table 1 Values of K_2 and K_{aE} of HDEHP in Different Diluents

diluent	$\lg K_2^a$	pK_{aE}	$\lg K_2^b$	pK_{aE}^b
CHCl ₃	2.76	6.76	2.70 ^[4]	
ClCH ₂ CH ₂ Cl	3.91	6.03		
C ₆ H ₆	3.94	6.40	3.85 ^[3]	6.00
C ₆ H ₁₂	4.61	5.50		
C ₆ H ₅ CH ₃	4.47	5.90		
C ₈ H ₁₈	5.29	4.90	4.71 ^[2]	
CCl ₄	4.47	5.83	1.67 ^[2]	
MIBK	1.00	6.53	1.12 ^[2]	

a present work, b reference

氢键吸收峰,表明在正辛烷中 HDEHP 几乎全部以聚合形式存在。HDEHP-四氯化碳溶液的红外光谱中,随着萃取剂浓度的增大,2500~2700 cm⁻¹间的宽的吸收峰更为明显,表明在较低浓度(1.00 × 10⁻³ mol·dm⁻³)时,HDEHP 已大部聚合。HDEHP-氯仿溶液的红外光谱中,HDEHP 的吸收峰都发生了移动,表明 HDEHP 与氯仿的作用比较强,3600 cm⁻¹附近也出现了一尖峰,似乎为游离的羟基吸收,表明氯仿与 HDEHP 的作用较复杂,使得 HDEHP 自身聚合程度降低。

三. 稀释剂对二聚常数的影响

由表1可见,HDEHP 在各种稀释剂中的聚合程度为正辛烷> 环己烷> 四氯化碳~ 甲苯> 苯~ 1,2-二氯乙烷> 氯仿> 甲基异丁基酮。

随稀释剂不同,二聚常数变化很大,这是稀释剂与萃取剂分子间相互作用的结果。

本文试图用各种稀释剂的物理参数与 HDEHP 的二聚常数进行关联,以寻求一种合适的关系来预测各种稀释剂中 HDEHP 的聚合程度。各种稀释剂的物理常数和经验参数取自文献[6~9],发现 HDEHP 的二聚常数与溶剂的任一物理常数间如 $D_p^{[9]}$ 、 $E_T^{[6]}$ 、 $\delta^{[8]}$ 等没有简单的关系,即没有单一的宏观物理常数能够描述溶质和稀释剂相互作用的大小。因此,应用一种参数预言体系的平衡是很不充分的。Koppel^[6]主张为全面地描述所有溶质和溶剂的相互作用,须用四参数方程:

$$A = A_0 + y \cdot Y + p \cdot P + e \cdot E + b \cdot B \quad (1)$$

Y 和 P 为非专一性参数,根据经典的介电理论,分别衡量溶剂的极化作用和极化度; E 和 B 为专一性参数,分别衡量溶剂的路易斯酸性和路易斯碱性。介电常数 ϵ 是 Y 的基本量,并采用 Kirkwood 函数 $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ 的形式;极化度参数 P ,采用折射率 n_D 的函数。为了简化处理过程,本文采用 α 和 β 两个参数来表征氢键相互作用, α 表示接受电子能力, β 表示给出电子能力,各稀释剂的参数值参照文献[6~9]。利用多元线性最小二乘法得到拟合关系

$$\lg K_2 = 6.459 - 4.464(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 1.965(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 1) - 3.199\alpha - 5.66\beta \quad (2)$$

相关系数 $R = 0.982$ 。

这表明考虑多种因素的影响,可较好地说明氯仿和甲基异丁基酮等这类有专一性相互作用的稀释剂对萃取物理化学性质的影响。

参 考 文 献

- [1] Peppard, D.F., Ferraro, J.R., Mason, G.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 231(1958).
- [2] Б.Б. 马蒂诺夫著, 萃取手册, 第三卷, 原子能出版社, (1978).
- [3] 王文清、徐光宪, 核化学与放射化学, **2**(4), 248(1980).
- [4] 马荣骏, 溶剂萃取在湿法冶金中的应用, 冶金工业出版社, (1979).
- [5] Sato, T., Kawamura, T., Ueda, M., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 85(1978).
- [6] C. 赖卡特, 有机化学中的溶剂效应, 化学工业出版社, (1987).
- [7] Kamlet, M.J., Alboud, J. L. M., Abraham, M. H., Taft, R. W., *J. Org. Chem.*, **48**, 2877(1983).
- [8] 沈报恩、金松寿, 化学通报, **2**, 54(1980).
- [9] Wakabayashi, T., Oki, S., Omori, T., Suzuki, N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2255(1964).

DIMERIC PROPERTY OF HDEHP IN DIFFERENT DILUENTS

Sun Guoxin Yang Yonghui Bao Meng* * Cui Yu* * Sun Sixiu

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

(* * Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials, Jinan 250022)

The dimeric property of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) in different diluents has been studied. The experimental results show that the dimeric degree of HDEHP increases with the decrease of the polarity of diluents. This kind of effect has been discussed from the point of view of intermolecular interactions between the extractant molecules and the diluent ones. The dimeric constants were related to the physical constants and experiential parameters of the diluents. The following expression has been obtained $\lg K_2 = 6.459 - 4.464(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1) - 1.965(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 1) - 3.199\alpha - 5.66\beta$.

Keywords: bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid dimeric constant diluent