

锂盐-冠醚络合物化学交换体系中的同位素效应*

姜延林 张心祥 钱建华 顾振芳 陆惠宝 傅淑纯

(中国原子能科学研究院, 北京)

对8种锂盐-冠醚络合物的两相体系进行化学交换并确定了平衡单级分离系数。证实了同位素效应与两相化合物种的键强差有很大关系, 揭示了影响分离系数的因素。找到了一种迄今尚未公开发表的4-甲基-苯并-15-冠-5体系, 其萃取分离锂同位素的单级分离系数达到了1.035—1.042。环己基-15-冠-5体系单级分离系数为1.035。

在没有价态变化的条件下进行 ^6Li 的浓集。所有情况, ^6Li 均浓集在有机相中。采用一种新的大有机阴离子——三氟乙酸根作为对离子进行萃取, 代替Jepson^[1]使用过的三氟乙酸(HTFA)。

研究了溶剂对分离系数的影响, 采用介电常数稍高的1,2-二氯乙烷为溶剂, 物化性能好, 两相比重适宜, 有利于同位素分离。

在实验的基础上, 探讨了结构与性能之间的内在联系。表明, 大环效应是显著的。展示了锂盐-冠醚络合物化学交换体系萃取分离锂同位素的前景是乐观的。进一步为发现新的体系, 探讨工艺应用可能性, 提供依据。

关键词 锂盐, 冠醚络合物, 化学交换体系, 同位素效应。

一、前 言

锂是最轻的金属, 它有两种同位素, ^6Li 和 ^7Li , 在自然界中发现 ^6Li 为7.4%, ^7Li 为92.6%。由于它在周期表中所处的特殊位置, 赋予了它许多独特的化学、物理性质。它在国防工业、国民经济各部门所起的作用, 日益明显。在热核反应中:



总共释放出22.4 MeV, 比起其它热核反应有意义得多, 是非常有前途的潜在能源。在核武器和核工业中占据非常重要的地位。

化学交换法分离锂同位素的研究一直受到科学工作者的重视。液-液萃取分离工艺, 美国从四十年代起便开始了研究。但在1978年以前, 国外在萃取法化学交换分离锂同位素方面还没有一个成熟的工艺体系, 迄今尚处在探索^[1-3]阶段。许多作者共同认为: 在所研究的许多水相-有机相体系中 Li^+ 水合离子一起进入有机相, 因此溶剂化锂离子在两相中的状态很相似, 不可能有较大的同位素分离效应及工业化前途^[2]。

实际上, 当前国内外用来生产 ^6Li 的主要方法是汞齐法。此法虽有较高的分离系

* 本工作完成于1982年。

数^[4],但由于应用大量的汞,不仅在化工设备及电解法倒相上存在特殊的要求,而且严重的汞毒导致对工人健康的损害和对环境的污染,加上电动力上的消耗,因此有必要权衡新的化学交换体系。

我国上海有机所盛怀禹等曾对多种萃取剂进行了筛选,得到一个不变价态、单级分离系数达到 1.02 的体系。

1979 年美国蒙德化学研究公司的 Jepson^[5] 在美国召开的能源利用方面的分离科学和分离工艺学的会议上报道了用穴醚 [2.2.1] 分离 ⁶Li, 单级分离系数达到 1.041 的结果。

本文的目的在于探讨用冠醚代替价格昂贵的穴醚进行化学交换分离锂同位素的现实可行性。报道了锂盐-冠醚络合物进行化学交换获得同位素效应的初步实验结果。

用量子力学的观点以同位素分子振动频率来估计同位素交换平衡常数的方法是美国 Urey^[6] (1937 年) 和 Biegleisen^[7] (1947 年) 很早就提出来的, 并从理论上加以解决, 提出了配分函数比的概念。此后, 日本的垣花秀武^[8] 就水合问题和苏联的 Розен^[9] 都作过深入的探讨。化学交换法进行同位素分离的大量实践到了该深入探讨同位素交换反应的机制和归纳总结的阶段了。

在任一液-液两相萃取平衡的化学交换体系中要能发展成为多级的逆流流程, 必须要满足下述四个条件:

1. 必须有显著的同位素效应。
2. 必须有合适的两相体系存在, 锂在两相中处于不同的化学状态。
3. 必须有方便的回流倒相方法。
4. 要求两相接触时, 同位素交换反应动力学必须迅速。

在探索可以应用于分离锂同位素的交换体系中, 第一条是最重要也是最难突破的。

本文根据 Biegleisen 的观点, 一个具有高振动频率和大同位素位移的化合物和另一个具有低振动频率和小同位素位移的化合物平衡时, 就会产生较大的同位素效应。着重探讨了影响两相化合物种的键强差异的因素, 即根据两相化合物种力常数的不同导致键强产生差别, 键强差愈大愈好的原则。确认, 在所有情况下, ⁶Li 均浓缩在有机相中。所以, 冠醚一方为弱键相。这种冠醚络合物的配价键只能通过实验手段在远程红外区找到依据。从影响特征谱带的频率和强度的主要因素及锂离子水合情况综合考虑提高分离系数的途径。

鉴于上述思想, 文中着重研究了冠醚结构、有机阴离子和溶剂对锂同位素效应的影响, 目的在于寻找类似汞齐体系量级的同位素效应。采用冠醚体系, 从配位体、溶剂和对离子的选择上都具有相当大的灵活性, 并且有可能取得突破, 成为工业上被选用的方法。

二、实验部分

1. 试剂

本文采用的 8 种结构的大环多醚大部分由美国 Parish 公司进口, 所用冠醚均经红外光谱鉴定后使用。其它有机溶剂都为分析纯。三氯乙酸锂由三氯乙酸与优级纯碳酸锂反应制备。所得产物中的游离酸经酸碱法滴定为 0.018N, 水相锂盐的浓度配成 2N, 经质谱分析丰度比为 12.37。

2. 实验方法

测定分离系数的基本条件是：水相锂盐浓度为 2N；有机相为 0.1M 相应冠醚的有机溶液；相比为 1:1，萃取平衡时间为 20 min，温度维持在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$ 。平衡后，很快将两相分离。为了除尽痕量有机物对质谱分析的沾污，有机相和水相均经破坏($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{浓 HNO}_3$)五次，然后转成硝酸盐（锂盐浓度在 0.1—1 mg/ml 左右），再进行质谱分析和锂浓度分析。有机相经反萃取后破坏与直接取有机相再经破坏的分析结果一致。

3. 仪器

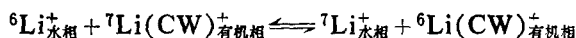
质谱分析采用西德 MAT-260 型质谱计，用双带法重复测定硝酸锂标准样品，精度优于 $\pm 0.5\%$ 。锂总量分析采用硝酸锂形式在日立-518 型原子吸收分光光度计上进行。光谱通带用 3.2 Å。发射光源为充氦气的锂空心阴极灯。灯电流为 8 mA。采用空气-乙炔火焰。空气流量 10 l/min；乙炔流量 1.2 l/min；三缝水冷燃烧器。分析线 6708 Å。红外光谱在 PE-580 B 型红外光谱仪上，采用 KBr 压片法确定二种同位素的锂盐及冠醚络合物的同位素位移。

三、实验结果和讨论

1. 冠醚分离锂同位素的潜力

Biegleisen 等人提出用化学统计力学方法计算来预测分离系数，提出了简化配分函数比的概念。

对于冠醚体系进行同位素化学交换并达到热力学平衡时，两种化合物中锂同位素就有不等几率分布，可用下述反应表述这个同位素交换反应的过程：



则平衡常数

$$K = \frac{[{}^7\text{Li}^+]_{\text{水相}} [\text{Li}(\text{CW})^+]_{\text{有机相}}}{[{}^7\text{Li}(\text{CW})^+]_{\text{有机相}} [{}^6\text{Li}^+]_{\text{水相}}} = \alpha$$

按统计力学配分函数比与平衡常数之间有：

$$K = (s/s') f[{}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+]_{\text{水相}} / (s/s') f[{}^7\text{Li}(\text{CW})^+ / {}^6\text{Li}(\text{CW})^+]_{\text{有机相}}$$

配分函数有许多简化形式，下式较为有用：

$$(s/s') f = 1 + \frac{\Delta M \cdot m}{24 M^2} U^{2 \cdot n}$$

此式适合较重的同位素，对锂也适合。式中 M 为同位素质量数，另一个同位素质量数为 $M + \Delta M$ ， m 为配位体原子的质量（对于冠醚应为氧原子的质量）， n 为配位数。

$$U = \frac{hC\bar{\omega}}{KT}$$

h 为普朗克常数， C 为光速常数， K 为波尔兹曼常数。

为了测定同位素效应，D. A. Lee^[10] 等人测定了氯化锂和阳离子交换树脂上的氯化锂络合物的红外光谱。我们制备了三氯乙酸锂及冠醚-锂盐的两种同位素的络合物并测定了相应化合物的红外对称伸缩振动频率及同位素位移，并按简化配分函数比的公式初步计

算了交换反应平衡常数, 这些计算值与实验测得的分离系数值基本相符, 结果列于表 1。

表 1 ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}^+$ 同位素交换反应平衡常数的计算值与实验值的对照

交换体系	水相化合物 (${}^7\text{Li}^+$)		树脂相或有机相 (${}^6\text{Li}^+$) 盐络合物			简化配分 函数比	分离系数实验值 α
	$\bar{\omega}_a, \text{cm}^{-1}$	n_a	$\bar{\omega}_b, \text{cm}^{-1}$	n_b	$n_{a,b}$		
${}^6\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+ / \text{R}^- - \text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 阳离子交换树脂	200	4	180	3	3	1.0034	1.0038
$\text{Cl}_3\text{CCOOLi} / \text{Cl}_3\text{CCOOLi} \cdot \text{CW}$ 冠醚锂盐络合物	753(17)	4	524(11)	7.4	1.4	1.046	1.042—1.035

* ——引自文献: D. A. Lee^[10]的数据; () 号系同位素位移值; $n_{a,b}$ 为水合数。

2. 几种大环化合物化学交换体系的分离系数的测定

锂离子在水中与水结合而成水合离子, 呈略微扭曲的四面体 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 形式存在。因此, 同位素交换势必包含着一个排代 Li^+ 周围四个水分子的过程。对于阳离子离子交换体系, 带有水合的锂离子进入树脂相前后水合数变化不大, 两相化合物的对称伸缩振动频率变化也不大, 所以难于提高分离系数(见表 1 阳离子交换树脂体系)。

显然, 环形或球形的大环多醚的结构对屏蔽水化层十分有利, 可全部或大部分排除与锂离子强烈缔合的水分子, 两相化合物的对称伸缩振动频率变化也较大(见表 1, 锂盐-冠醚络合物), 将对分离系数有明显的贡献。这符合一个具有高振动频率和大同位素位移的化合物和另一个具有低振动频率和小同位素位移的化合物平衡时, 就会产生较大的同位素效应的观点。

表 2 中列举了 8 种大环多醚获得的单级分离系数, 最好的是 4 甲基-苯并-15-冠-5。环己基系统也是环己基-15-冠-5 最好。在苯环上引入给电子取代基如: 甲基, 或将之氢化成环己基势必引起吸收峰稍许红移, 如果把有机相浓集 ${}^6\text{Li}$ 作为弱键相一方, 从总体上考虑键强、键弱的效应则抓住了问题的本质。

表 2 大环多醚化学交换体系的同位素比和单级分离系数

大环化合物	体系	有机相中同位素 锂 7/6	水相中同位素 锂 7/6	分离系数 α (置信度为 95%)
苯并-12-冠-4	$\text{CHCl}_3 - \text{Cl}_3\text{CCOOLi}$	12.10	12.27	1.014
4 甲基-苯并-15-冠-5	$\text{CHCl}_3 - \text{Cl}_3\text{CCOOLi}$	11.95	12.37	1.036 ± 0.0023
环己基-15-冠-5	1.1.1-三氯乙烷 Cl_3CCOOLi	12.01	12.43	1.035
苯并 15-冠-5	1.1.1-三氯乙烷 Cl_3CCOOLi	12.01	12.41	1.033
15-冠-5	1.1.1-三氯乙烷 Cl_3CCOOLi	12.08	12.41	1.027
二环己基-24-冠-8	$\text{CHCl}_3 - \text{Cl}_3\text{CCOOLi}$	12.26	12.41	1.012 ± 0.005
二环己基-30-冠-10	$\text{CHCl}_3 - \text{Cl}_3\text{CCOOLi}$	12.24	12.37	1.011 ± 0.005
穴醚-222	$\text{CHCl}_3 - \text{Cl}_3\text{CCOOLi}$	12.04	12.37	1.027 ± 0.005

如何理解半径匹配效应与同位素效应间的关系? 若单从孔穴大小尽可能与被识别的锂离子大小相匹配角度考虑, 则应选择苯并-12-冠-4, 而同位素分离效应的实际结果是苯并-15-冠-5 衍生物最好。根据 Sadakane 的数据^[11], 苯并-15-冠-5 体系屏蔽水化层最为有利, 与之相结合的水合数最少。若把不同结构冠醚络合之水合锂离子的实际大小考虑在内, 则苯并-15-冠-5 衍生物匹配的更好。实际上, 同位素效应也最大, 结果列于表 3。

表 3 冠醚结构与孔径直径 (D_c)、锂离子直径 (D_l)、协萃水合锂离子直径 ($D_{a,l}$)及同位素效应间的关系

冠 醚 结 构	孔径直径, Å	$D_c - D_l$, Å	与锂离子+协萃之水合数, $n_{a,l}$	$D_c - D_{a,l}$ *, Å	分离系数 α
苯并-12-冠-4	1.0—1.3	-0.2—+0.1	2.9	-1.7—-1.4	1.014
15冠-5	1.7—2.2	+0.5—+1.0	2.0	-0.6—-0.1	1.027
苯并15-冠-5			1.4	-0.28—+0.22	1.033
4甲基苯并-15-冠-5					1.036
DCH-24-冠-8	40	+2.8	2.4	+1.5	1.012
DCH-30-冠-10	>4.0	>2.8			1.010

† $n_{a,l}$ 取自 Sadakane 的数据;

* $D_{a,l}$ 取自 К. Б. Яцимирский^[12], Термохимия Комплексных Соединений, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1951.

环的尺寸过大,对屏蔽水化层不利,如二环己基-24-冠-8;二环己基-30-冠-10,均导致分离系数的降低。

3. 冠醚萃取体系中阴离子的性质及其对同位素效应的影响

在冠醚萃取体系中,萃合物以离子对形式 $(MCW)^+A^-$ 进入有机相。阴离子的性质对 $(MCW)^+A^-$ 离子对在有机相中的溶解度有很大影响。一般无机酸阴离子所形成的离子对其溶解度很小,对分离系数的贡献也小。所以阴离子 A^- 必须是一个大有机阴离子,冠醚环的可曲挠程度和阴离子的性质有关。由于金属离子与冠醚之间的键是金属离子与冠醚环中氧原子之间的离子-偶极的弱相互作用,阴离子的存在,位置和形状对最终形成弱键相是有影响的。水溶液中阴离子不同时,所生成络合物中包含的水分子情况也不尽相同;有机离子的存在降低了对离子的亲水性,有可能生成不含水的络合物。表 4 列举了不同阴离子对锂同位素效应的影响。

从表 4 的数据可见,有机阴离子的作用是十分明显的,较无机离子有效得多。三氟乙酸根与三氯乙酸根对分离系数的影响差别不大,唯三氯乙酸根其价格要比前者低约 40 倍。在有机相中,有机阴离子作为对抗衡离子进一步削弱了冠醚环中 Me—O 键的键强,使两相化合物的键强差拉大,对同位素分离显然是有利的。

表 4 不同阴离子对锂同位素效应的影响

冠 醚	阴 离 子	分离系数 α
4甲基-苯并-15-冠-5	三氟乙酸根(TFA ⁻)-CHCl ₃	1.041
	三氯乙酸根(TClA ⁻)-1.1.1-Cl ₃ CCH ₃	1.041—1.042
	三氯乙酸根(TClA ⁻)-CHCl ₃	1.037
	Cl ⁻	1.005

4. 不同稀释剂对锂同位素效应的影响

溶剂是在选择一个萃取体系时,所需考虑的一个重要因素。对于在有机相形成强键相的体系,应采用非极性惰性溶剂,这种情况下,不同惰性稀释剂对分离系数不致影响,但对锂的分配性能是有影响的,采用强极性溶剂反而不利。

对于冠醚萃取体系, 锂盐-冠醚络合物是属于弱键相一方。而冠醚本身是极性的, 无疑应采用介电常数(ϵ)稍高的极性溶剂。把溶剂作为外部环境因素来考虑, 从溶剂分子对溶质的吸收光谱的影响角度来看, 溶剂分子趋向于冠醚分子的极性功能基, 能引起溶剂与冠醚的缔合, 稍许改变冠醚的吸收谱带的频率和强度。在极性溶剂中, 冠醚的极性功能基的伸缩振动频率会随溶剂的极性的增加而降低。冠醚环 Me-O 键的键强势必会随之减弱, 总合起来的效果是有利的。溶剂对锂同位素效应的影响列于表 5。

表 5 不同稀释剂对锂同位素效应的影响

稀 释 剂	冠醚体系	物 化 性 能*				分离系数, α	分配比 K_d	备 注	
		ϵ	d	γ	η				
三氯甲烷	4-甲基苯并-15-冠-5- F_3C_4OOLi	4.806 (20°C)	1.4798 (25°C)	27.16 (20°C)	0.596 (15°C)	1.042			
三氯甲烷		4.806 (20°C)	1.4798 (25°C)	27.16 (20°C)	0.596 (15°C)	1.037	0.022		
1.1.1-三氯乙烷	4-甲基苯并-15-冠-5- Cl_2C_4OOLi	7.53 (20°C)	1.3376 (20°C)	25.56 (25°C)	0.795 (25°C)	1.041—1.042	0.002	有机相澄清	
1.1.2-三氯乙烷		7.12 (20°C)	1.4416 (20°C)	33.57 (20°C)	1.20 (20°C)	1.036	0.032		
1.2-二氯乙烷		10.36 (25°C)	1.2531 (20°C)	32.23 (20°C)	0.887 (15°C)	1.038	0.133		
甲基叔丁基酮						1.035	0.010		
甲基异丁基酮			13.11 (20°C)	0.8006 (20°C)	23.64 (20°C)	0.585 (20°C)	1.041	0.027	相体积变化较大, 界面不清
正十二烷			2.002 (30°C)	0.7488 (20°C)	25.48 (20°C)	1.492 (20°C)	—	0.0002	

* 取自 J. A. Riddick and W. B. Bunger 著 Organic Solvents, Vol. II, 1970.

稀释剂的选择除了主要考虑对锂的分离系数、分配比和萃取性能的影响外, 同时还要考虑到体系的物化性质, 如比重(d)、粘度(η)和表面张力(γ)等。总起来考虑, 重相稀释剂应选择 1.2-二氯乙烷; 轻相稀释剂中的甲基异丁基酮的物化性能不如 1.2-二氯乙烷。

四、结 语

测定了 8 种锂盐-冠醚络合物化学交换体系的单极平衡分离系数。锂盐与 4-甲基-苯并-15-冠-5 的化学交换体系获得的单级分离系数为 1.035—1.042。环己基 15-冠-5 体系单级分离系数为 1.035。

证实了同位素效应与两相化合物种的键强差有很大关系, 尤其是一个具有高振动频率大同位素位移和另一个具有低振动频率和小同位素位移的化合物平衡时, 就会产生较大的同位素效应。

在没有价态变化的条件下进行 6Li 的浓集。所有情况 6Li 均浓集在有机相中。采用三氯乙酸根作为对离子进行萃取, 预计成本会大大降低。

研究了溶剂对分离系数的影响, 采用介电常数稍高的 1.2-二氯乙烷作溶剂, 物化性能好, 有利于同位素分离。

本文得到原子能研究院汪德熙教授的指导、支持和罗文宗副研究员的帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Drury, G. S., Y-785, 229(1951).
[2] 盛怀禹, 萃取剂化学结构与锂同位素分离效应, 上海有机所内部资料, 1978年7月.
[3] Розен, А. М., Ж. Ф. Х., 44(7), 1/42(1970).
[4] Palko, A. A., *J. Chem. Phys.*, 64, 1828(1976).
[5] Jepson, B. E. et al., MLM-2622, uc-22(1979).
[6] Urey, H. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 321(1935).
[7] Biegleisen, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 15, 261(1947).
[8] 垣花秀武, 日化, 89, 734(1968).
[9] Розен, А. М. и др., ДАН СССР, 148, 1354(1963).
[10] Lee, D. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2332(1959).
[11] Sadakane, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 51(2), 629(1978).
[12] Яцимирский, К. Б., Термохимия Комплексных Соединений, Издат. АН СССР, Москва, 1951.

(编辑部收到日期: 1994年9月18日)

ISOTOPIC EFFECT OF A CHEMICAL EXCHANGE SYSTEM FEATURING Li-CROWN ETHER COMPLEX

JIANG YANLIN ZHANG XINXIANG QIAN JIANHUA
GU ZHENGFANG LU HUEIBAO FU SHUCHUN

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

ABSTRACT

Single stage separation factors are determined for 8 different chemical exchange systems consisting of aqueous and organic phases containing complexes of Li salt with crown ethers. The isotopic effect is found to be dependent strongly on the bond strength of the chemical species in the two phases, and a system containing 4 methyl-benzo 15-crown-5 is found to yield a single stage separation factor of 1.035—1.042, very high for a system involving no valence change of Li. With cyclohexyl 15-crown-5 as the complexing agent, a separation factor of 1.035 is found.

⁶Li is concentrated in the organic phase for all the systems studied. Trichloroacetate is used as the counter anion instead of the more expensive trifluoroacetate. Based on the study of the effect of solvent properties on isotopic effect, 1, 2 dichloro-ethane is recommended as the solvent to be used for the separation of Li isotopes with crown ether as the complexing agent.

Key words Isotopic effect, Chemical exchange system, Crown ethers, Li-isotopes, Li salts, Complexes.