

冠醚萃取氯化铀酰的研究

曹文祺 罗文宗

(中国原子能科学研究院, 北京)

研究了五种冠醚的 1,2-二氯乙烷溶液从盐酸水溶液中萃取铀(VI)的行为。实验表明, 铀(VI)分配比与水相盐酸浓度、 $LiCl$ 浓度、有机相冠醚浓度有关。用斜率法和等摩尔系列法确定了 18-冠-6、二苯并-18-冠-6、二苯并-24-冠-8、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8 与铀(VI)配合物的组成比, 并求得它们的萃取平衡常数。

关键词 冠醚, 氯化铀酰, 萃取平衡常数。

冠状化合物作为一类新型萃取剂受到了人们的重视, 已经发表了许多专著和评论^[1-5]。早期的萃取工作主要集中在碱金属和碱土金属方面, 近年来才发展了用冠醚萃取锕系元素的研究^[6-8]。本文选择五种不同结构的冠醚, 研究它们在盐酸溶液中对铀(VI)的萃取行为。研究了水相盐酸浓度、有机相冠醚浓度等因素对萃取的影响, 确定了配合物组成。还研究了二环己基-18-冠-6对盐酸的萃取, 并且计算了五种冠醚与铀(VI)的萃取平衡常数。初步讨论了冠醚结构对铀(VI)萃取的影响。

实 验 部 分

1. 试 剂

五种冠醚 18-C-6、DB-18-C-6、DB-24-C-8、DCH-18-C-6、DCH-24-C-8 为上海试剂一厂和四川沱江化工厂产品。1,2-二氯乙烷为分析纯, 其它试剂均为分析纯。氯化铀酰由 U_3O_8 制备。

2. 实 验 方 法

萃取 取等体积的水相和有机相置于萃取管中。在室温下振荡 10 min, 分层后取水相测定铀浓度; 有机相用水反萃后, 测定有机相铀浓度, 计算铀分配比。

铀浓度测定 用偶氮胂 III 分光光度法测定。

酸度测定 以甲基红为指示剂, 用标准氢氧化钠溶液滴定。

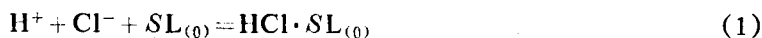
实验结果与讨论

1. 冠醚对盐酸的萃取

使用二环己基-18-冠-6, 研究 0.5—5.0 mol/l 盐酸浓度范围内冠醚对盐酸的萃取行

为。

(1) DCH 18 C 6 与 HCl 萃合物组成的确定 假定 DCH 18 C 6 萃取 HCl 的平衡可以表示为



萃取平衡常数
$$K = \frac{[\text{HCl} \cdot \text{SL}]_0}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{L}]_0^s} \quad (2)$$

对式(2)两边取对数

$$\lg D = \lg \frac{[\text{HCl} \cdot \text{SL}]_0}{[\text{H}^+]} = \lg K + \lg[\text{Cl}^-] + S \lg[\text{L}]. \quad (3)$$

在实验中固定水相盐酸浓度 1.85 mol/l, 变化有机相中冠醚浓度, 测定酸的分配比。以 $\lg D_{\text{HCl}}$ 对 $\lg[\text{L}]_0$ 作图, 可以得到斜率 $S=1.0$ 的一条直线, 结果示于图 1。这表明 HCl 与 DCH 18 C 6 在有机相中形成 1:1 的萃合物。

在萃取 HCl 的全部实验中, 针对 HCl 在水相和二氯乙烷之间的分配, 都使用相应酸度的水相与空白的二氯乙烷平衡, 获得不同酸度下 HCl 在两相间的分配数值, 以便在处理萃取数据时作为修正数值。

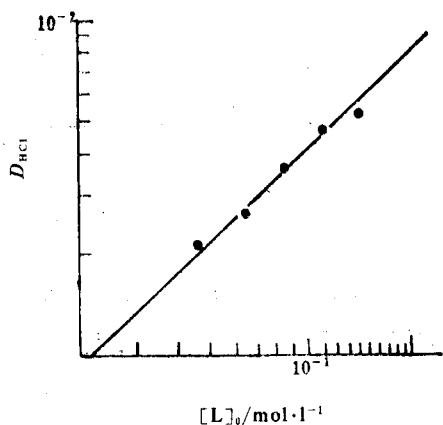


图 1 $\lg[\text{L}]_0$ 与 $\lg D_{\text{HCl}}$ 关系
斜率 1.07

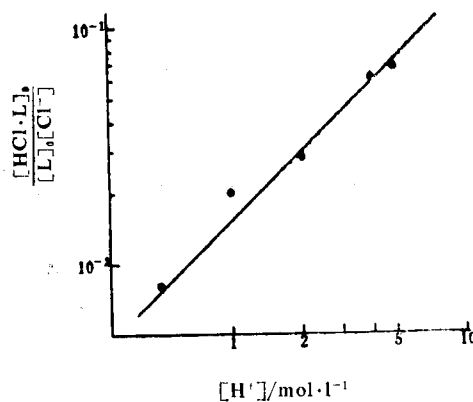


图 2 $\lg \frac{[\text{HCl} \cdot \text{L}]_0}{[\text{L}]_0[\text{Cl}^-]}$ 与 $\lg[\text{H}^+]$ 关系
斜率 1.03

(2) 水相 HCl 浓度对萃取 HCl 的影响 将式(3)改写为

$$\lg \frac{[\text{HCl} \cdot \text{L}]_0}{[\text{L}]_0[\text{Cl}^-]} = \lg K + \lg[\text{H}^+] \quad (4)$$

实验中固定有机相中 DCH 18 C 6 浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 用 HCl 和 NH_4 维持 Cl^- 离子浓度 5.0 mol/l 不变, 测定 HCl 的分配比。以 $\lg \frac{[\text{HCl} \cdot \text{L}]_0}{[\text{L}]_0[\text{Cl}^-]}$ 对 $\lg[\text{H}^+]$ 作图, 得到一条斜率为 1:0 的直线。这又一次证明了在 0.5—5.0 mol/l HCl 浓度范围内 DCH 18 C 6 与 HCl 形成 1:1 萃合物, 结果示于图 2。从图 2 中直线的截距可以得到萃取平衡常数 K 为 0.020。

($\mu = 5.0, 28^\circ\text{C}$)

2. 冠醚对 UO_2Cl_2 的萃取

(1) 水相铀浓度对萃取的影响 维持水相酸度 (2.0 mol/l) 和有机相中冠醚浓度 (0.01 mol/l) 不变, 只变化水相中铀的起始浓度, 测定铀的分配比。实验结果示于图 3。当水相铀浓度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时铀分配比基本上不变。

(2) 水相中 LiCl 浓度与铀分配比关系 实验中维持水相酸度 1.85 mol/l, 铀浓度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 有机相中 DCH 18 C 6 浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。改变水相中 LiCl 浓度, 测定铀分配比。结果示于图 4。从图 4 可以看到, 铀分配比随着水相中 LiCl 浓度的增加而增大。

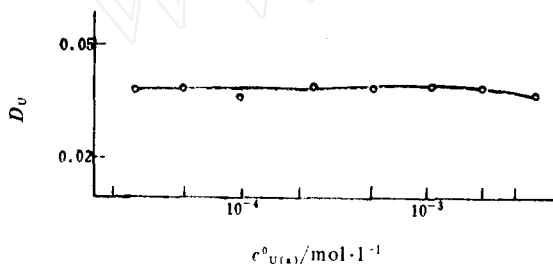


图 3 水相铀浓度与其分配比关系

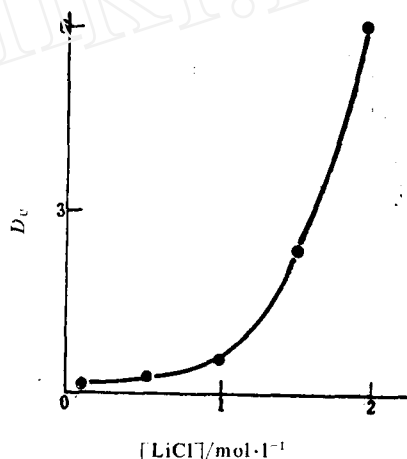


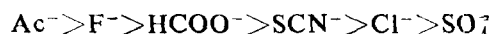
图 4 水相 LiCl 浓度与铀分配比关系

(3) 不同的阴离子对铀分配比的影响 选择六种含有不同阴离子的铵盐分别加入到水相中。为避免高酸度抑制由各种阴离子组成的弱酸的解离, 在 0.1 mol/l 酸度下进行实验。实验结果列于表 1。

表 1 不同阴离子对铀分配比的影响

加入的阴离子	Ac^-	F^-	HCOO^-	SCN^-	Cl^-	SO_4^{2-}
铀分配比	2.0	0.73	0.23	0.20	0.077	0.042

这些阴离子使铀(VI)分配比增加的顺序为:



(4) 水相盐酸浓度对萃取的影响 当水溶液中有较高浓度的氯离子存在时, 铀(VI)的存在状态可能有下列几种^[9]: UO_2^{2+} , UO_2Cl^+ , UO_2Cl_2 , UO_2Cl_3^- , 因此水相中盐酸浓度的变化可能对这几种络合离子的络合平衡产生影响, 从而影响铀的萃取。维持有机相中冠醚浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 铀浓度为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 改变水相中盐酸浓度, 测定铀的分配比, 结果示于图 5。

从实验结果可以看出, 这些冠醚萃取 UO_2Cl_2 时, 铀的分配比都是随着水相盐酸浓度

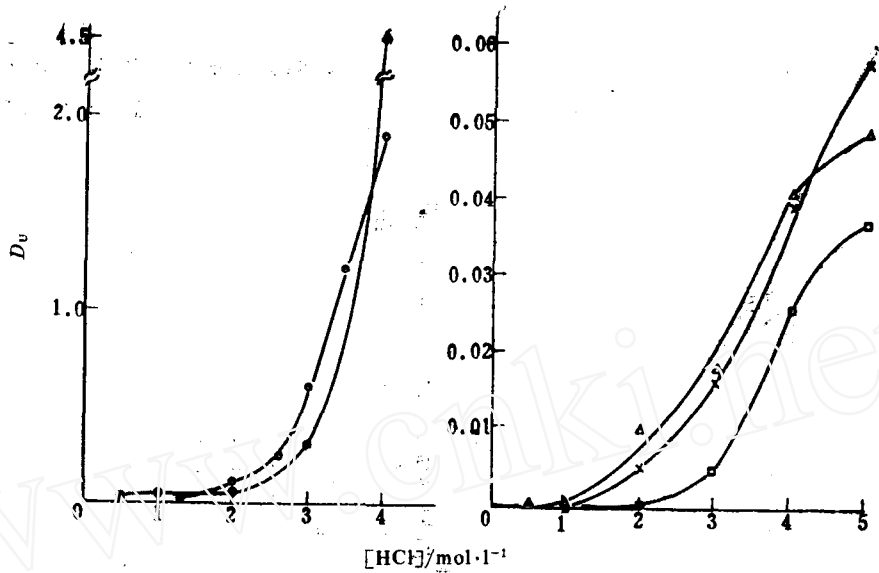


图 5 水相盐酸浓度与铀分配比关系

●—DCH 24 C 8; ○—DCH 18 C 6; △—18 C 6; ×—DB 24 C 8; □—DB 18 C 6.

的增加而增大的。

3. 萃合物组成比的确定

(1) 斜率法 维持水相酸度 4.0 mol/l ，铀浓度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ，改变有机相中冠醚浓度，测定铀分配比。以 $\lg D_u$ 对 $\lg [L]$ 作图，可以得到一条直线，其斜率即为萃合物中冠醚与 UO_2Cl_2 的摩尔数之比，结果示于图 6。

从图 6 可知，DCH 18 C 6、DCH 24 C 8 分别与铀(VI)形成 2:1 萃合物，而 18 C 6，DB 18 C 6，DB 24 C 8 与铀形成 1:1 萃合物。

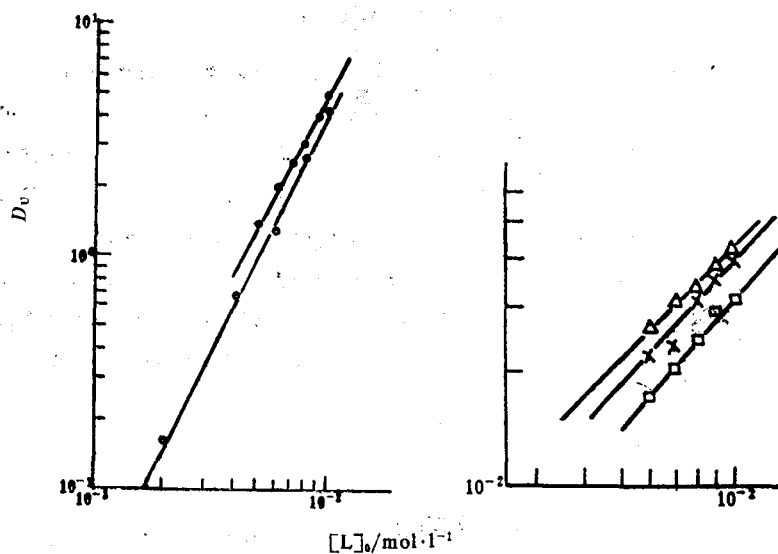
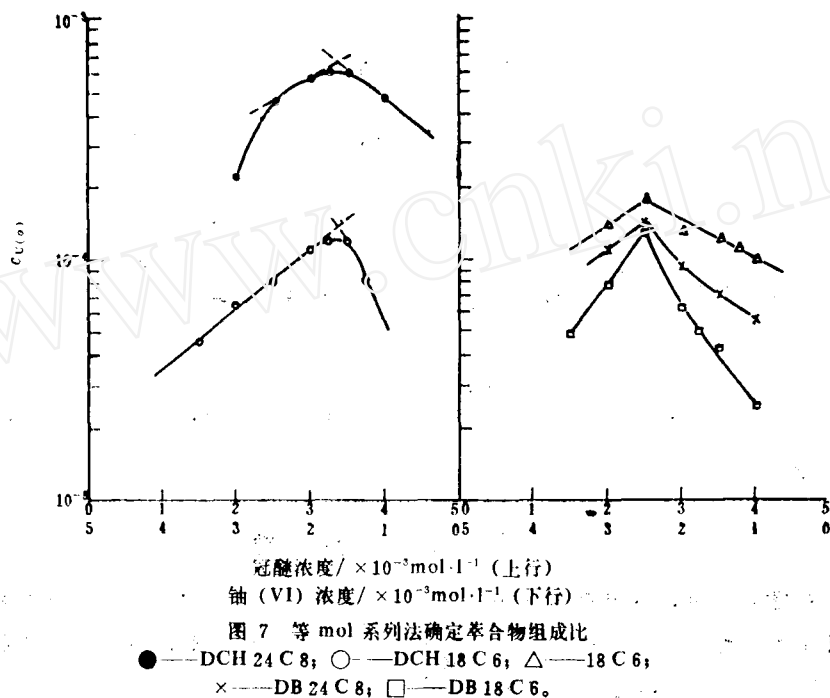


图 6 $\lg [L]_o$ 与 $\lg D_u$ 关系

●—DCH 24 C 8, 斜率 1.9; ○—DCH 18 C 6, 斜率 2.0; △—18 C 6, 斜率 1.0;
×—DB 24 C 8, 斜率 1.0; □—DB 18 C 6, 斜率 1.0.

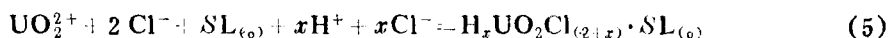
(2) 等摩尔系列法 用萃入有机相的铀浓度 $c_{U(O)}$ 对冠醚和铀浓度比作图, 由 $c_{U(O)}$ 的极大点即可得到萃合物组成比, 结果示于图 7。从图 7 可以看到等摩尔系列法的结果与斜率法结果是一致的。



4. 萃取平衡常数的计算

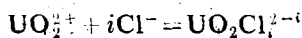
实验中测定了冠醚萃取 UO_2Cl_2 有机相的电导率。当有机相中铀浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 电导率为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 用室温下二氯乙烷的粘度 $8.961 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 近似地代替有机相的粘度, 根据经验公式 $\alpha = 1.6 \times 10^{-5} A\eta^{10}$, 可以计算出有机相中萃合物的电离度小于 0.3%, 因此可以认为冠醚与 UO_2Cl_2 萃合物 99% 以上是不解离的。

为了进一步了解 HCl 参加萃取平衡的情况, 在做酸度实验时, 水相中加入 NH_4Cl 以保持 Cl^- 离子总浓度不变而改变 H^+ 离子浓度, 测定铀分配比。所用有机相均经过预平衡。实验结果表明, 在水相 Cl^- 离子浓度恒定情况下, 铀的分配比仍然是随着酸度的增加而增大。这表明 HCl 是参与萃取化学平衡的。所以, 冠醚萃取氯化铀酰的平衡可以表示如下:



萃取平衡常数
$$K = \frac{[\text{H}_x \text{UO}_2 \text{Cl}_{(2+x)} \cdot \text{SL}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^{(2+x)} [\text{L}]_o^x [\text{H}^+]^x} \quad (6)$$

在水溶液中, UO_2^{2+} 与 Cl^- 之间有下列平衡存在^[7,9]:



$$\beta_i = \frac{[\text{UO}_2\text{Cl}_i^{2-i}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^i} \quad (7)$$

$$\beta_1 = 0.82, \beta_2 = 0.20, \beta_3 = 0.004,$$

络合度

$$Y_0 = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{Cl}^-]^i \quad (8)$$

铀分配比

$$D_U = \frac{c_{U(a)}}{c_{U(o)}} = \frac{[\text{H}_x\text{UO}_2\text{Cl}_{(2+x)} \cdot \text{SL}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_o Y_0} \quad (9)$$

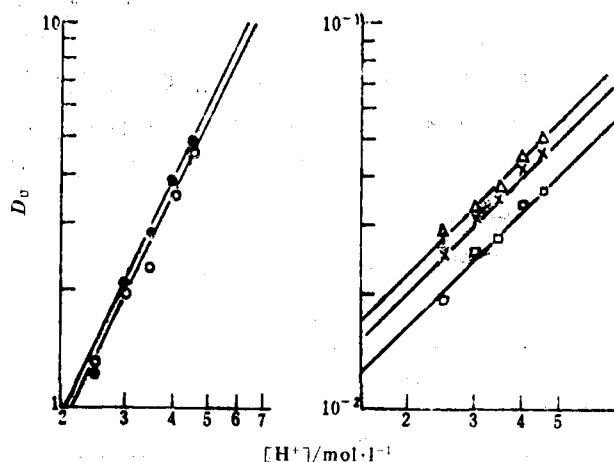
将式(9)代入式(6)中

$$K = \frac{D_U Y_0}{[\text{Cl}^-]^{2+x} [\text{L}]_o^s [\text{H}^+]^x} \quad (10)$$

两边取对数

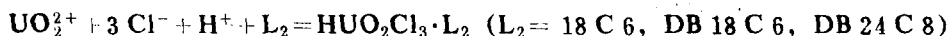
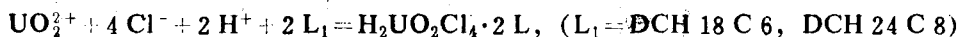
$$\lg D_U = \lg K + \lg \frac{[\text{Cl}^-]^{2+x} [\text{L}]_o^s}{Y_0} + x \lg [\text{H}^+] \quad (11)$$

式中 $[\text{L}]_o$ 、 s 、 $[\text{Cl}^-]_o$ 、 K 都是常数，以 $\lg D_U$ 对 $\lg [\text{H}^+]$ 作图，可以得到一直线，其斜率 x 即为参加萃取平衡的 H^+ 离子的数目。实验结果示于图8。

图8 $\lg D_U$ 与 $\lg [\text{H}^+]$ 关系

●—DCH 24 C 8, 斜率 2.0; ○—DCH 18 C 6, 斜率 2.0; △—18 C 6, 斜率 0.99;
×—DB 24 C 8, 斜率 0.99; □—DB 18 C 6, 0.99。

根据实验结果，各个萃取化学平衡可表示如下：



按照式(10)可以计算出各个萃取平衡常数分别为：

$$K_{\text{DCH24C8}} = 39.7; K_{\text{DCH18C6}} = 37.1; K_{18\text{C6}} = 0.093;$$

$$K_{\text{DB24C8}} = 0.086; K_{\text{DB18C6}} = 0.069.$$

5. 讨 论

UO_2Cl_2 与这些冠醚形成了不同结构的萃合物； UO_2Cl_2 与18-C-6, DB-24-C-8, DB-18-C-6形成1:1型萃合物；与DCH-24-C-8, DCH-18-C-6形成1:2型萃合物。这种1:2型“夹

心面包”式的萃合物的外缘全部是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团,与1:1型萃合物相比较,有效地增强了萃合物的脂溶性。一般认为在1:2萃合物中,金属离子占据中心位置,与两个冠醚的全部氧原子相互作用,这种结构有效地提高了络合物的稳定性。因此,形成脂溶性好,稳定性高的1:2型萃合物,使得冠醚萃取金属离子的能力提高很多。此外,由于在冠醚环上引入了不同的取代基团,如引入苯环或环己烷基团以后,冠醚的溶解性质,大环的可挠性以及部分氧原子上电子云密度都发生了变化,从而使它们与铀(VI)萃合物的稳定性、萃合物结构等都表现出明显差异,所以对铀(VI)的萃取能力也有很大的不同。

结 论

1. 在盐酸体系中,铀(VI)分配比随着有机相中冠醚浓度、水相中盐酸浓度、LiCl浓度的增加而增大。

2. 五种冠醚分别与 UO_2Cl_2 形成不同结构的萃合物:18C6, DB24C8, DB18C6,与 UO_2Cl_2 形成1:1萃合物;DCH24C8, DCH18C6与它形成2:1萃合物。DCH18C6与HCl形成1:1萃合物。根据萃取平衡计算得它们的萃取平衡常数。

3. 在较低酸度下,不同阴离子使铀(VI)分配比增加的顺序: $\text{Ac}^- > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。水相中加入醋酸盐,可以有效地提高冠醚萃取铀(VI)的效率。

本工作曾得张文青、姜延林、周金中等同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] *Ind. End. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19(3), 364(1980).
- [2] Cram, D. J., Cram, J. M., *Science*, 183, (4127), 803(1974).
- [3] 杨燕生,朱家芹,化学试剂,(5),39(1981).
- [4] 裘梅君等,原子能科学技术,(2),210(1980).
- [5] 平岡道夫,ケラウン化合物—その特性と应用講談社サイエンライニク,1978年.
- [6] Якшин, В. В., *ДАН СССР*, 241, (1), 159(1979); 247, (6), 1398(1978).
- [7] 祝霖等,四川大学学报,(1)13,25,(1980).
- [8] a. 全国王冠化合物学术讨论会论文集,1980年,兰州.
b. 化学分离学术交流会选编,原子能院内部资料,1981年.
- [9] a. Sillen, L. G. Martell, A. E. ed, *Stability constants of metal ion complexes*, 2nd ed London, 1964.
b. Москвин, А. И. *Координационная Химия Актиноидов*, М. Атомиздат, 1975, стр.. 37.
- [10] 萃取原理基础,北京大学讲义,1972年.

(编辑部收到日期:1985年11月6日)

STUDY ON THE EXTRACTION OF URANYL CHLORIDE WITH CROWN ETHERS

Cao Wenqi Luo Wenzong

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

ABSTRACT

The extraction behaviour of uranium(VI) with five crown ethers in 1,2-dichloroethane from hydrochloric acid aqueous solution is studied. The experimental results indicate that the distribution ratio of uranium(VI) is related with the concentration of hydrochloric acid, lithium chloride in aqueous phase, and the concentration of crown ethers in organic phase. Using slope method and equimolar series method, the extractive compounds are identified. The extraction equilibrium constants (K) are:

$$\begin{aligned} K_{18C6} &= 0.093, & K_{DB18C6} &= 0.069 \\ K_{DB24C8} &= 0.086, & K_{DCH18C6} &= 37.1, \\ K_{DCH24C8} &= 39.7 \quad (\mu = 5.0, 15^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Key words Crown ether, Extraction equilibrium constant, Uranyl chloride.