

叔碳酸Versatic10对稀土的萃取

I. Versatic10在有机溶剂中聚合度的研究

李沅英 张迈生 杨燕生
(化学系)

摘 要

本文应用气相渗透法测定Versatic10在正己烷、环己烷、苯和乙醇中的数均分子量,并通过表观数均分子量和分子式分子量之比,计算得到Versatic 10在上述四种溶剂的聚合度分别为:2、1、1和1(当 $[Versatic10]=0.03M$),及2、2、2和1(当 $[Versatic10]=0.4-0.5M$)。

叔碳酸指羧酸中 α -碳原子为叔碳原子的一元羧酸,结构式为

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R-C-C \begin{array}{l} // O \\ \backslash OH \end{array} \\ | \\ R_2 \end{array}$$

由于它的 α -碳原子是带烷基支链的结构,在Sr/Ba萃取分离时,其选择性优于二(2-乙基己基)磷酸和环烷酸^[1]。近年来,美、英等国均报导过用Versatic911或10提纯氧化钪^[2-4],苏联曾合成一系列叔碳酸并研究过它们的物理化学性能和萃取稀土的机理^[5-9]。

萃取剂在有机溶剂中的状态将影响萃取反应机理的确定。本文通过测定Versatic 10在正己烷、环己烷、苯和乙醇中的数均分子量,计算其表观数均分子量和分子式分子量之比,从而确定它在有机溶剂中的缔合状态。

测定羧酸分子量的方法有多种,如沸点上升法、冰点下降法、光散射法和气相渗透法等。其中气相渗透法具有样品用量少、速度快、可连续测定等优点。

一. 试剂、仪器和工作条件

QX-08型气相渗透仪 抚顺出品。

Versatic10 英国壳牌化学股份有限公司出品。

标准试剂 偶氮苯 德国制 分子量182.2

其它试剂均为国产二级试剂。

仪器工作常数标定和试样分子量测定,均按以下条件进行:

汽化室温度 $35^{\circ}C \pm 0.1$ 恒温4小时以上。

电桥电压 0.56V.

匹配电阻刻度盘指示值 4630.

标准试剂和试样均按重量浓度单位配制.

$$C(g/kg) = \frac{W_2 - W_1}{W_3 - W_2} \times 1000$$

W_1 为容量瓶的重量(克)

W_2 为容量瓶加样品的重量(克)

W_3 为容量瓶加样品加溶剂的重量(克)

二. 结果和讨论

1. 仪器工作常数的标定

以偶氮苯为标样, 根据它的分子量标定它在正己烷、环己烷、苯和乙醇中的仪器工作常数.

根据测量结果, 用最小二乘法求各体系中 C_i 对 $\Delta G_i/C_i$ 关系直线的截矩 b , 然后由 $K = M_s \cdot b$ (M_s 为偶氮苯的分子量) 得到仪器在该体系的工作常数, 结果如表一:

2. Versatic10在正己烷、环己烷、苯和乙醇中表现数均分子量的测定和聚合度的确定

根据测量结果, 用最小二乘法分别求各体系中 C_i 对 $\frac{\Delta G_i}{C_i}$ 关系直线的截矩 b , 然后, 按 $M_e = \frac{K}{b}$ 的关系 (M_e 为试样分子量), 得到Versatic10在该体系中的表现数均分子量. 若按 $C_9H_{19}COOH$ 分子式计算其理论分子量 $M_0 = 172.3$, 按 $P = \frac{M_e}{M_0}$ 的关系, 得到试样在此条件下的聚合度. 结果如表二:

Hoerr等^[10]曾用沸点上升法和冰点下降法测定过正己酸(0.5M)在苯中的表现分子量与分子式分子量之比为2, 月桂酸(0.3M)在苯中的表现分子量与分子式分子量之比为2.

本文实验结果表明: 当Versatic10在有机溶剂中的浓度比较低时, (如0.02—0.03M) 它在正己烷中的聚合度(P值)为2左右, 它在环己烷、苯和乙醇中P值为1左右, 当Versatic10在有机溶剂中的浓度比较高时(如0.3M), 它在环己烷和苯中的P值均为2左右, 然而, 它在乙醇中仍然是1. 因此, 可以认为Versatic10在正己烷中无论浓度高低都是以二聚分子形式存在, 在乙醇中则无论浓度高低都是以单分子形式存在, 而在环己烷和苯中的存在形式随浓度而改变.

由此可见, 羧酸的聚合倾向, 一方面与羧酸的分子结构有关, α -叔碳酸的二聚倾向比同碳原子数的脂肪酸的二聚倾向要少^[6,7], 另一方面与溶剂的介电常数和羧酸的浓度有着密切关系, 在溶剂介电常数相同的条件下, 若羧酸浓度较低, 它的二聚倾向比较少, 若羧酸浓度比较高, 溶剂介电常数比较小, 它的二聚倾向就比较大.

表一 仪器工作常数 (偶氮苯为标样)

溶 剂	序 号	C_i	\bar{G}_i	G_s	ΔG_i	$\frac{\Delta G_i}{C_i}$	b	K
正己烷	1	0.57	-25.8	-60.0	34.2	60.0	65.87	12001.5
	2	0.79	-16.0	-60.0	44.0	55.7		
	3	0.99	-4.3	-59.0	54.7	55.3		
环己烷	1	0.190	-54.8	-60.0	5.2	27.4	24.20	4409.2
	2	0.697	-34.2	-60.0	25.8	37.0		
	3	0.800	-29.5	-60.0	30.5	38.1		
	4	0.945	-21.6	-60.0	38.4	40.6		
环己烷	1	10.24	-52.0	-60.0	80*	7.81	8.41	1532.3
	2	14.84	-48.6	-60.0	114*	7.68		
	3	22.26	-43.0	-60.0	170*	7.64		
	4	33.39	-38.0	-60.0	220*	6.59		
	5	44.52	-31.5	-60.0	285*	6.40		
苯	1	0.6746	-36.2	-60.0	23.8	35.3	32.73	5963.4
	2	1.0113	-22.4	-60.0	37.6	37.2		
	3	2.017	-22.6	-60.0	82.6	41.0		
苯	1	13.48	-47.5	-59.0	115*	8.53	8.90	1621.6
	2	22.47	-40.4	-59.0	186*	8.28		
	3	33.70	-32.8	-59.0	262*	7.77		
	4	50.55	-21.0	-59.0	380*	7.52		
	5	67.40	-12.5	-59.0	465*	6.90		
乙醇	1	2.2447	-16.7	-60.0	43.3	19.3	19.01	3463.6
	2	2.4104	-10.8	-60.0	49.2	20.4		
	3	3.6243	13.3	-60.0	73.3	20.2		
乙醇	1	12.19	-55.3	-60.0	47*	3.90	3.70	674.1
	2	20.32	-52.4	-60.0	76*	3.74		
	3	30.48	-49.0	-60.0	110*	3.61		
	4	45.71	-43.6	-60.0	164*	3.59		
	5	60.95	-39.0	-60.0	210*	3.45		

• $\Delta G \times 10$

表二 Versatic10的表现数均分子量和聚合度

溶剂	序号	C_i	\bar{G}_i	G_0	ΔG_i	$\frac{\Delta G_i}{G_i}$	b	M_i	P
正己烷	1	1.231	-12.7	-59.0	46.3	37.6	37.70	318.3	1.85
	2	2.972	32.5	-60.0	92.5	31.1			
	3	3.902	70.0	-60.0	130.0	33.3			
	4	4.370	89.0	-60.0	149.0	34.1			
环己烷	1	1.094	-34.4	-60.0	25.6	23.4	23.20	190.1	1.10
	2	1.707	-20.3	-60.0	39.7	23.3			
	3	2.526	-1.50	-60.0	58.5	23.2			
	4	3.764	28.9	-60.0	88.9	23.6			
环己烷	1	17.39	-52.0	-60.0	80*	4.60	4.73	324.0	1.88
	2	28.98	-47.2	-60.0	128*	4.42			
	3	43.48	-41.4	-60.0	186*	4.28			
	4	65.21	-33.3	-60.0	267*	4.09			
	5	86.95	-26.1	-60.0	339*	3.90			
苯	1	0.9226	-29.5	-60.0	30.5	33.1	34.20	174.4	1.01
	2	1.233	-21.0	-60.0	39.0	31.6			
	3	2.490	13.6	-60.0	73.6	29.6			
	4	3.7709	44.9	-60.0	104.9	27.8			
苯	1	14.04	-53.4	-60.0	66*	4.70	4.79	338.5	1.96
	2	23.39	-49.5	-60.0	105*	4.49			
	3	35.09	-44.2	-60.0	158*	4.51			
	4	52.64	-37.4	-60.0	226*	4.29			
	5	70.18	-31.0	-60.0	290*	4.13			
乙醇	1	1.5568	-28.3	-60.0	31.7	20.4	18.92	188.4	1.09
	2	2.0736	-22.5	-60.0	37.5	18.1			
	3	3.1040	-3.8	-60.0	56.2	18.1			
	4	4.1307	24.0	-60.0	84.0	20.3			
乙醇	1	15.56	-53.5	-60.0	65*	4.18	4.13	163.2	0.95
	2	25.94	-50.0	-60.0	100*	3.90			
	3	38.91	-45.0	-60.0	150*	3.86			
	4	58.37	-37.5	-60.0	225*	3.85			
	5	77.82	-30.5	-60.0	295*	3.79			

* $\Delta G \times 10$

参 考 文 献

- [1] Н. П. Прохорова, Г. В. Корпусов и др, Радиохимия 19 (1977), 1, 46.
- [2] L. G. Sherrington et al., *British Patent*, 1180921 (1970); *U. S. Patent*, 3514267 (1970); *Fr. Patent*, 1514428.
- [3] J. L. Drobnick, et al., *British Patent*, 1300305; *U. S. Patent*, 3575687 (1971); *Fr. Patent*, 2062397.
- [4] Minagawa, Yukinori; Канеко, Tsugio Jpn. Kokai Tokky Koho, 79-61,016 (1979).
- [5] A. J. Mikhailichenko, et al., *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 74*, vol. 2, 1109.
- [6] Н. А. Данилов, и др., Ж. Физ. Хим, 48 (1974), 8, 1975.
- [7] А. Н. Михайличенко. др, Радиохимия, 18 (1976), 3, 393.
- [8] Н. А. Данилов и др., Изв. ВУЗ. Цветная Металлургия. (1974) 5,1033,
- [9] Н. А. Данилов и др. Ж. Неорг. Хим., 19 (1974), 1, 194.
- [10] W. Hoerr et al., *J. Org. Chem.*, 9 (1944), 329.

Studies on the Solvent Extraction of Rare Earth with Versatic 10

I. A Study on the Association of Versatic 10 in Organic Solvents
Li Yuanying, Chang Maisheng, Yang Yensheng

Abstract

The apparent molecular weights of versatic 10 in the solvents of n-hexane, cyclohexane, benzene and ethyl alcohol were determined by vapour pressure osmometry (VPO). The association numbers of versatic 10 in these solvents calculated from the ratio of $M_{a,v}/M_{1,heo}$ are 2. 1. 1. 1 (as $[versatic\ 10]=0.03M$) and 2. 2. 2. 1 (as $[versatic\ 10]=0.4\text{--}0.5M$) respectively.