

# 亚砷类化合物的合成及其萃取稀土 的结构-性能研究

袁承业 龙海燕 马恩新 陈武华 严小敏

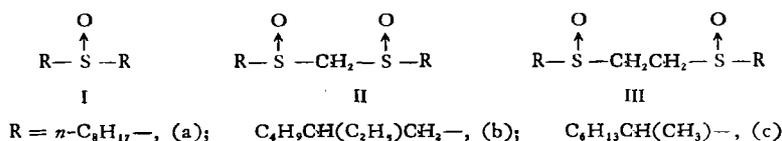
(中国科学院上海有机化学研究所)

## 摘 要

本文报道具不同结构辛烷基的三种类型亚砷的合成并研究了它们的化学结构与萃取稀土性能的关系。辛烷基的支链化程度对化合物的脂溶性有显著影响。具有两个亚砷基化合物萃取稀土的分配比较高,尤以其间有两个次甲基相隔者更显著。对硝酸及水分子的萃取和稀释剂影响也作了讨论。不同类型的亚砷与硝酸稀土形成不同组成的络合物,连续变法、固体络合物元素分析与差热分析结果均一致。红外光谱研究说明,亚砷基氧原子均参加配位,NO<sub>3</sub>呈双配体,铈的配位数可达10。

亚砷类化合物具有较高电荷密度的亚砷基(亚磺酰基)  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  氧原子,对金属离子有较强的配位能力。二烷基亚砷和石油亚砷萃取稀土元素的行为已有报道<sup>[1-4]</sup>。研究亚砷类化合物的化学结构和萃取稀土的关系尚未见记载。本文系报道不同结构类型亚砷的合成及其化学结构对萃取稀土性能影响的研究结果。

本文报道合成的亚砷类化合物可用下述通式表示:



化合物 I 为二烷基亚砷,作为稀土萃取已有记载,根据我们实验室以前的研究结果,邻近配位原子增加烷基支链,有助于提高萃取选择性及改善萃合物的油溶性。因此我们考察了二烷基亚砷的烷基空间位阻效应对离子半径有差别的稀土元素分离效果的影响。

化合物 II 与 III 为二(烷基亚磺酰)链烷,可视为在同一分子中有二个亚砷基的化合物,考察两个亚砷基之间的距离 (II 与 III),对氧原子配位能力及萃取稀土的成环效应是有意义的。双(正辛基亚磺酰)甲烷 (BOSM) 及双(正辛基亚磺酰)乙烷 (BOSE),即 IIa, IIIa 在反相纸层析中分离稀土的行为<sup>[5]</sup>及短碳链取代类似化合物与稀土过氯酸盐的络合物<sup>[6]</sup>已有记载,但有关萃取数据尚未见报道,我们研究了这类化合物的合成方法并制得纯度较高产品,除 Ia, Ic 与

IIa, IIIa 外, 其余五个亚砷化合物的合成与性能尚未见报道.

## 一、实验部分

### 1. 亚砷类化合物的合成

沸点温度均未校正. 红外光谱用 Specord 75 IR 型仪测定.  $^1\text{H}$  的核磁共振谱在 EM 360 核磁共振分光光度仪测得, TMS 内标, 除特别注明外均以  $\text{CCl}_4$  为溶剂, 质谱数据在 FINNIGAN 4021 质谱仪测得.

(1) 二(2-乙基己基)亚砷 (Ib), 方法 A 溴代异辛烷 (1 M) 与硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (0.74 M) 在乙醇 (200 ml) 中加热迴流 20 小时, 减压抽除乙醇, 残余物倾入冰水中, 分出有机层, 用 5% NaOH 溶液洗三次, 再用水洗至中性, 无水氯化钙干燥, 减压分馏, 收集  $125-126^\circ$  (2mm) 馏分, 再分馏一次, 得二(2-乙基己基)硫醚 92.2 g, 得率 71.3%

[分析]  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}$  计算值 C, 74.34; H, 13.26; S, 12.41

实验值 C, 74.06; H, 13.05; S, 12.46

将二(2-乙基己基)硫醚 (0.12 M) 溶于 150 ml 冰醋酸及 50 毫升丙酮的混合液中, 加入 30% 双氧水 (0.125 M) 室温搅拌 2 小时后放置 48 小时. 反应物倾入大量冰水中, 分出油状物, 用乙醚提取, 乙醚液用碳酸氢钠水溶液洗后再用水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 减压抽除乙醚后, 经分子蒸馏于  $100-110^\circ$  (0.1 mm) 除去低沸点物质, 即得 Ib, 无色透明粘稠液体, 氧化得率 92%. 红外, 核磁与质谱数据见表 1.

[分析]  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{OS}$  计算值 C, 70.01; H, 12.48; S, 11.68

实验值 C, 70.33; H, 12.20; S, 11.59

按同法合成 Ia, 熔点  $72-73^\circ\text{C}$ ; Ic, 无色液体, 元素分析符合.

(2) 二(2-乙基己基亚磺酰)甲烷 (IIb), 方法 B 将 2-乙基己基硫醇 (0.54 M) 与二碘甲烷 (0.39 M) 在氢氧化钾醇溶液中迴流反应 7 小时, 分出有机层, 用乙醚稀释, 再用稀氢氧化钠水溶液洗去未反应的硫醇, 水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 减压抽除乙醚后减压分馏, 收集  $120-121^\circ$  (0.1 mm) 馏分, 得率 73% 为二(2-乙基己基硫代)甲烷.

[分析]  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{S}_2$  计算值 C, 67.11; H, 11.84; S, 21.05

实验值 C, 66.36; H, 11.71; S, 20.64

红外光谱 ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $1200(-\text{CH}_2-\text{S}-)$

二(2-乙基己基硫代)甲烷的冰醋酸溶液以 30% 双氧水氧化 (滴加温度  $<30^\circ$ ) 于  $25^\circ$  反应 8 小时, 倾入水中, 有机层用乙醚提取, 碳酸氢钠水溶液洗后再用水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 减压抽除乙醚, 再在  $30^\circ$  (1 mm) 干燥 4 小时, 得无色透明粘稠液体 (IIb), 氧化得率 88%. 红外, 核磁与质谱数据见表 1.

[分析]  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$  计算值 C, 60.71; H, 10.71; S, 19.04

实验值 C, 60.62; H, 10.43; S, 18.66

按同法合成 IIa, 熔点  $111-114^\circ\text{C}$ , IIc, 淡黄色粘稠液, 元素分析符合.

(3) 二(1-甲基庚基亚磺酰)乙烷 (IIIc), 方法 C 由甲庚基硫醇与 1, 2-二溴乙烷在氢氧化钾醇溶液中进行反应, 得二(1-甲基庚基硫代)乙烷, 收集沸点  $137-139^\circ$  (0.1 mm) 的馏分, 得率 77%.

[分析]  $C_{18}H_{38}S_2$  计算值 C, 67.83; H, 12.02; S, 20.14

实验值 C, 67.72; H, 11.80; S, 20.03

红外光谱 ( $cm^{-1}$ ): 1200( $-CH_2-S-$ )

二(1-甲基庚基硫代)乙烷的冰醋酸溶液以 30% 双氧水氧化得二(1-甲基庚基亚磺酰)乙烷(IIIc), 在  $50^\circ(1mm)$  干燥 5 小时, 得率 96%。红外, 核磁, 质谱数据见表 1。

[分析]  $C_{18}H_{38}O_2S_2$  计算值 C, 61.64; H, 10.93; S, 18.29

实验值 C, 61.50; H, 11.00; S, 18.22

按同法合成 IIIa, 熔点  $132-134^\circ C$ ; IIIb 低熔点固体, 元素分析符合。

## 2. 稀土萃取性能及络合物的制备和性能研究

(1) 溶液配制 称取一定量萃取剂, 分别配成 0.5 M 和 0.2 M 浓度的二甲苯和氯仿溶液。水相稀土硝酸盐溶液系将稀土氧化物转化成硝酸盐后(铈采用硝酸铈)用水溶解, 然后定量吸取稀土硝酸盐溶液和硝酸溶液, 并称取一定量的硝酸锂或硝酸铵, 用水溶解, 稀释至一定体积, 使稀土硝酸盐浓度为 0.05 M, 硝酸浓度为 0.28 M, 硝酸锂或硝酸铵的浓度为 6 M。所用试剂均为分析纯, 稀土氧化物的纯度大于 99.9%。

(2) 萃取平衡试验 将等体积(各 1.7ml)的有机相与水相在磨口试管中, 置于康氏振荡器上振荡平衡 30 分钟, 静置分层, 根据分配比的高低, 吸取有机相或水相进行稀土浓度的分析(分析采用 EDTA 容量法)。有机相中的水含量采用卡尔-费歇法测定, 水相进行酸度分析。有机相在萃取稀土前, 用等体积的硝酸, 浓度为 0.28 M, 硝酸锂或硝酸铵浓度为 6 M 的水相平衡三次, 以便有机相在萃取稀土时, 平衡酸度比较接近。所有实验数据均至少为二次平行实验的平均值。

(3) 二(2-乙基己基亚磺酰)乙烷(IIIb), 二(1-甲基庚基亚磺酰)乙烷(IIIc)与稀土硝酸盐络合物的制备与性能<sup>1)</sup> 二(2-乙基己基亚磺酰)乙烷(IIIb)- $La(NO_3)_3$ ,  $Pr(NO_3)_3$  及  $Nd(NO_3)_3$  络合物: 将 0.5 M IIIb 的二甲苯溶液与 0.05 M 硝酸镧, 镨溶液萃取平衡时出现的絮状物过滤抽干, 用苯洗涤, 并在减压下用  $P_2O_5$  干燥。将 1 份硝酸铵与 4 份 IIIb 在苯中搅拌反应, 滤出浅紫色粉末, 苯洗涤数次后干燥。

二(1-甲基庚基亚磺酰)乙烷(IIIc)- $La(NO_3)_3$  络合物: 将 0.5 M IIIc 的苯溶液与 1.0 M  $La(NO_3)_3$  溶液连续平衡, 直至有机相饱和。用苯洗去过量萃取剂, 减压抽滤, 并用  $P_2O_5$  干燥。作为对照, 按照相同方法制得二正辛基亚砷(Ia)与硝酸铵的络合物。

所得固体络合物进行元素分析, IR 采用 Specord 75 分光光度计。差热分析用 4.1 型示差热天平测定。

## 二、结果与讨论

### 1. 亚砷类化合物的合成

应用烷基溴与硫化钠反应是制备亚砷主要中间体二烷基硫醚的简捷方法。含结晶水的硫化钠( $Na_2S \cdot 9H_2O$ )也可使用。

辛基硫醇能与二碘甲烷或 1, 2-二溴乙烷在氢氧化钾醇溶液存在下可顺利反应, 生成相应

1) IIIb 与硝酸铵的络合物由王三益制备。

表 1 不同结构亚砷的红外,核磁与质谱数据

化合物	分子式	制备法 (得率%)*	红外光谱 (CHCl <sub>3</sub> ,cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H 核磁共振谱 (CCl <sub>4</sub> )δppm	质 谱 (m/e)
Ia	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> OS	A(71.3)	1030—1040(SO)	0.86(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.30(2H, s, —CH <sub>2</sub> —) 2.47(2H, t, —CH <sub>2</sub> SO—)	275(M + 1, 3.21) 257(100), 145(94.83) 71(43.63), 57(83.96)
Ib	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> OS	A(64.3)	1025(SO)	0.85(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.33(2H, m, —CH <sub>2</sub> —) 2.46(2H, m, —CH <sub>2</sub> SO—)	275(M + 1, 100) 257(27.72) 145(37.63) 71(39.19), 57(58.73)
Ic	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> OS	A(78.4)	1020(SO)	0.86(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.32(2H, m, —CH <sub>2</sub> —) 2.39(H, m, >CH—SO—)	275(M + 1, 100) 257(3.08) 145(49.30) 71(60.90) 57(64.81)
IIa	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	B(62.2)	1030(SO) 1125(SO <sub>2</sub> ) (杂质)	0.87(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.32(2H, s, —CH <sub>2</sub> —) 2.85(2H, t, —CH <sub>2</sub> SO—) 3.16(2H, m, —SOCH <sub>2</sub> SO—)	337(M + 1, 8.14) 237(25.35) 189(62.30) 161(45.43) 145(22.85), 71(59.85) 57(100)
IIb	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	B(64.2)	1030(SO)	0.90(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.38(2H, s, —CH <sub>2</sub> —) 2.86(2H, t, —CH <sub>2</sub> SO—) 4.20(2H, s, —SOCH <sub>2</sub> SO—)	337(M + 1, 86.83) 159(86.10) 145(100.00) 71(58.29), 57(59.94) 43(75.61)
IIc	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	B(73.9)	1032(SO)	0.86(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.32(2H, m, —CH <sub>2</sub> —) 2.60(H, m, >CH—SO—)	337(M + 1, 97.36) 291(38.16) 175(44.19) 161(15.49) 145(68.57) 71(98.06), 57(89.90) 43(94.84)
IIIa	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C(54)	1030(SO) 1125(SO <sub>2</sub> ) (杂质)	0.87(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.32(2H, s, —CH <sub>2</sub> —) 2.85(2H, t, —CH <sub>2</sub> SO—) (CHCl <sub>3</sub> )	351(M + 1, 8.14) 237(25.35) 189(62.30) 161(45.43) 145(22.85) 71(59.85), 57(100)
IIIb	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C(66.5)	1020(SO)	0.93(3H, t, —CH <sub>3</sub> ) 1.30(2H, m, —CH <sub>2</sub> —) 2.60(2H, t, —CH <sub>2</sub> SO—) 3.03(4H, m, —SO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO—)	351(M + 1, 34.26) 237(21.39) 189(71.08) 161(34.94) 145(24.17) 71(78.31), 57(100)
IIIc	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C(73.9)	1020—1030(SO)	0.88(3H, m, —CH <sub>3</sub> ) 1.33(2H, m, —CH <sub>2</sub> —) 2.92(H, m, >CHSO—)	351(M + 1, 100.00) 237(5.92) 189(33.08) 71(26.77), 57(41.95)

\* 系硫醚与亚砷二步总得率。

二(辛基硫代)甲(乙)烷。红外光谱在  $1200\text{cm}^{-1}$  处有属  $-\text{CH}_2-\text{S}-$  的特征吸收。

二烷基硫醚可用计算量过氧化氢氧化成二烷基亚砷, 二烷基硫醚的结构与纯度对氧化产物亚砷的质量直接有关, 在相同条件下, 直链烷基亚砷如 IIa 与 IIIa 均含少量砷类杂质 ( $\nu = \text{SO}_2, 1125\text{cm}^{-1}$ ), 而在具支链烷基亚砷 Ib, c; IIb, c; IIIb, c 的红外光谱只有在  $1020-1030\text{cm}^{-1}$  处属  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  的特征吸收, 这可能是与支链存在阻止进一步氧化有关。为防止氧化剂过量, 除双氧水需滴定时精确计量外, 二烷基硫醚应于蒸馏, 纯化后再使用。

所合成的亚砷类化合物及其中间体硫醚多为未知化合物, 纯度均经元素分析鉴定, 它们的红外光谱, 核磁共振谱及质谱数据见表 1。

## 2. 亚砷类化合物的化学结构与萃取性能

(1) 亚砷类化合物在有机溶剂中的溶解性能 所试验的三个正辛基亚砷 Ia, IIa 与 IIIa 均难溶于脂肪烃溶剂 ( $<1\%$ )。Ia 在室温可配制  $0.5-0.7\text{M}$  的苯, 二甲苯和四氯化碳溶液, 而 IIa 与 IIIa 在芳香烃、四氯化碳、氯苯、三氯苯、硝基苯、环己酮等溶剂中的溶解度均小于  $1\%$ , 仅在氯仿中可配  $10\%$  的溶液。

具有支链烷基的亚砷在有机溶剂中的溶解度得到改善。以异辛基为取代基的亚砷 Ib 易溶于正十二烷与苯等有机溶剂, IIb 在苯中的溶解度大于  $20\%$ , 在正十二烷中约为  $8\%$ , 而 IIIb 在苯中的溶解度与 IIb 相似, 但在正十二烷中仍然难于溶解。以仲辛基为取代基的亚砷不论 Ic, IIc 或 IIIc 在苯和正十二烷中均有较大的溶解度。由此可见, 烷基的支链化改善了亚砷类化合物在有机溶剂中的溶解性能。

(2) 亚砷类化合物在硝酸体系萃取稀土元素的规律性 采用萃取剂浓度为  $0.5\text{M}$  的二甲苯溶液, 测定了不同结构的亚砷在硝酸体系萃取稀土元素的分配比, 水相稀土硝酸盐浓度为  $0.05\text{M}$ , 硝酸锂浓度为  $6\text{M}$ , 硝酸浓度为  $0.280\text{M}$ 。由于有机相在萃取稀土前预先用不含稀土的硝酸锂的酸溶液平衡三次, 故平衡水相酸度一般在  $0.28 \pm 0.05\text{M}$  变化范围内。所测得的分配比列于图 1。同时还测定了六个双亚砷的氯仿溶液对硝酸铈的萃取分配比(见表 2)。

表 2 亚砷类化合物对硝酸铈的萃取分配比 ( $25^\circ\text{C}$ )

有机相:  $0.2\text{M}$  萃取剂-氯仿

水相:  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3] 0.06\text{M}$ ,  $[\text{NH}_4\text{NO}_3] 6\text{M}$ ,  $[\text{HNO}_3] 0.3\text{M}$

IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIb	IIIc
0.0073	0.0050	0.0042	0.0445	0.0159	0.0155

在以二甲苯作稀释剂时, IIIb 和 IIIc 在萃取稀土时, 有机相产生浑浊的沉淀。IIIb 萃取后的两相分层较慢, 放置过夜两相分层, 水相清晰, 有机相上层清晰, 中间有絮状沉淀物。IIIc 萃取后, 两相迅速分层, 水相清晰, 有机相上层清晰, 中间有絮状沉淀, 有机相中析出的沉淀量, 似乎随原子序数增加而增多。IIIc 萃取镧, 则无沉淀析出。

### i 不同类型亚砷对萃取稀土的影响

由表 1 和图 1 的结果表明, 在相同条件下萃取, 不同类型的亚砷对稀土元素的萃取能力与萃取规律性有显著影响。单亚砷的萃取能力最差, 具有一个次甲基相隔的双亚砷居中, 具有二

个次甲基相隔的双亚砷最好,但后者所形成的萃合物在有机溶剂中的溶解度较差. 单亚砷萃取稀土的规律性呈明显的四分组效应,与中性磷(膦)酸酯相似. 具有一个次甲基相隔的双亚砷也呈四分组效应,但轻稀土元素间的变化不如单亚砷那样是上升型的,而是凸型的,致使镧的萃取稍大于铈. 具有二个次甲基相隔的双亚砷,由于中稀土后的萃取显著上升,四分组效应不明显.

单亚砷对轻稀土具有较高的分离因数,而双亚砷则对中、重稀土具有较好的分离性能. 双亚砷与单亚砷萃取性能有这样显著的差异,可能是与两个 S=O 基配位的成环效应有关,也可能萃合物是一个多聚合物. 这样的差异与萃取过程中的熵效应有密切的关系.

钇在单亚砷的萃取中,分配比与铈、镨接近;在 IIb, IIc 和 IIIc 的萃取中,低于除镨,镱外的稀土元素,与镨相近.

ii 不同取代基亚砷对萃取稀土的影响

取代基支链化的程度不仅对溶解度,而且对萃取稀土的能力也有明显的影响. 不论单亚砷与双亚砷,随着烷基支链化程度的增加,萃取能力降低,其次序为正辛基 > 异辛基 > 仲辛基. 这与中性磷酸酯所得的规律一致. 同时,在轻稀土的分离中,以  $\beta Pr/La$  为例,不同取代基的单亚砷次序为: Ib > Ic > Ia, 以异辛基为最佳,这也与中性磷酸酯所取得的规律相吻合<sup>[7]</sup>.

iii 稀释剂对亚砷萃取稀土的影响

由表 1, 2 的数据可看出,当水相条件相同,均为高盐析剂低硝酸浓度的稀土硝酸盐溶液,稀释剂为氯仿时,亚砷的萃取能力要大大低于二甲苯作稀释剂时的萃取,相差两个数量级,这是由于氯仿的氢键效应,降低萃取剂的有效浓度,使萃取能力骤降,因此氯仿虽对亚砷有较好的溶解性能,但不宜作稀释剂.

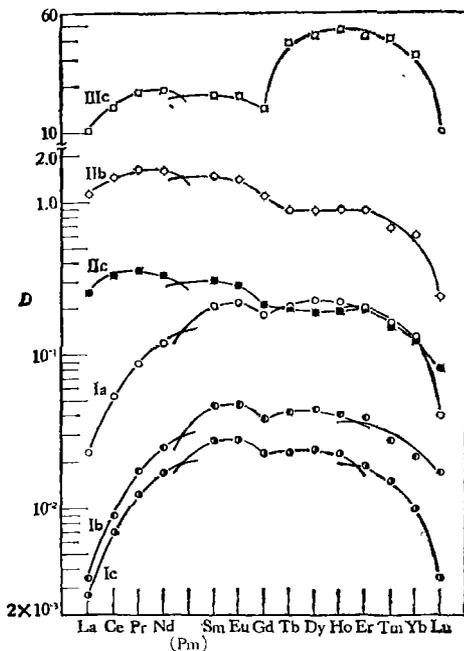


图 1 亚砷类化合物对稀土元素的萃取(25°C)  
 (有机相: 0.5 M 萃取剂-二甲苯;  
 水相:  $[Ln(NO_3)_3] 0.5 M, [HNO_3] 0.280 M,$   
 $[LiNO_3] 6 M$ )

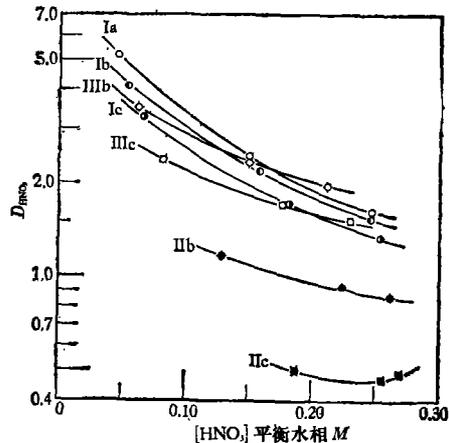


图 2 亚砷类化合物对硝酸的萃取  
 (有机相: 0.5 M 萃取剂-二甲苯;  
 水相:  $[HNO_3] 0.280 N,$   
 $[LiNO_3] 6 M$ )

## iv 亚砷类化合物对硝酸和水的萃取

图 2 列出了在水相含有 6 M LiNO<sub>3</sub> 时亚砷萃取硝酸的分配比。与萃取稀土的次序略有不同, 单亚砷萃取硝酸的能力最强, 具有一个次甲基的双亚砷最差, 具有二个次甲基的双亚砷居中。在同一类型的亚砷中, 支链化强的取代基也明显抑制了对硝酸的萃取。双亚砷并没有提高对硝酸的萃取, 可能由于硝酸的萃取机理仍属简单的络合萃取, 其萃取能力与 S→O 的电子密度有直接的关系。由于场效应, 在双亚砷中, S→O 的电荷密度反而降低。

应用 Karl-Fischer 法测得 Ia, Ib, Ic 与 IIb, IIc 萃取稀土时有机相的水含量。各个稀土元素对水含量有一定影响, 但未得出明显的规律, 其平均水含量为 Ia (0.103 M) > Ib (0.0977 M) > Ic (0.0740 M); IIb (0.398 M) > IIc (0.132 M)。结果表明有机相的水含量与萃取稀土的能力成对应关系, 有机相中的水含量随稀土含量的增多而提高。有机相中的水分子可与萃取剂的活性基团相缔合, 但也可跟随金属离子的水合分子进入有机相。

## 3. 双亚砷与硝酸镧、硝酸铈络合物的组成及其物化性能的研究

## (1) 连续变量法的研究

在不同相体积比的条件下进行萃取 ( $O/A = 5, 4, 3, 2, 1, 1/3, 1/5$ )。在整个两相体系中, 金属与配位基的克分子浓度之和保持不变, 但相对克分子之比依次变化为  $L/M = 1/5, 1/3, 1, 2, 3, 4, 5$ 。测定有机相中亚砷类化合物萃取硝酸镧的络合物浓度, 可算得金属络合物在两相体系中的平均克分子浓度之比(表 3)。

表 3 亚砷萃取硝酸镧的连续变量法中的金属浓度变化

萃 取 剂	1/5	1/3	1	2	3	4	5
DOSO(Ia)	$6.02 \times 10^{-3}$	$9.16 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-2}$	$2.12 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^{-2}$	$2.36 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^{-2}$
DiOSO(Ib)	$1.60 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	$4.80 \times 10^{-3}$	$6.26 \times 10^{-3}$	$6.66 \times 10^{-3}$	$6.51 \times 10^{-3}$	—
BiOSM(IIb)	$5.19 \times 10^{-3}$	$7.69 \times 10^{-3}$	$1.43 \times 10^{-2}$	$1.72 \times 10^{-2}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$1.62 \times 10^{-2}$	$1.55 \times 10^{-2}$
BsOSM(IIc)	$3.65 \times 10^{-3}$	$5.70 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.31 \times 10^{-2}$	$1.37 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-2}$	$1.31 \times 10^{-2}$
BsOSM*(IIc)	$6.85 \times 10^{-3}$	$9.61 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-2}$	$2.16 \times 10^{-2}$	$2.17 \times 10^{-2}$	$2.10 \times 10^{-2}$	$2.02 \times 10^{-2}$
BsOSE(IIIc)	$6.79 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$2.15 \times 10^{-2}$	$2.45 \times 10^{-2}$	$2.24 \times 10^{-2}$	$1.93 \times 10^{-2}$	$1.74 \times 10^{-2}$

\* BsOSM为萃取 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的数据。

结果表明单亚砷 (Ia, Ib) 和双亚砷 IIIc, 当两相体系中  $[L]/[La]$  分别为 3.0 和 2.0 时萃取能力最大, 可以认为它们的萃合物组成分别为  $La(NO_3)_3 \cdot 3L$  和  $La(NO_3)_3 \cdot 2L$ 。IIb 和 IIc 的连续变量曲线无明显的尖峰, 最高萃取在  $L/M = 2-3$  之间。

## (2) 双亚砷与稀土硝酸盐络合物的元素分析、IR 光谱及热分析

所制得的 IIIb, IIIc 与硝酸镧及硝酸铈的固体络合物元素分析结果与按  $L/M = 2.0$  的计算值(括弧内)基本相符(见表 4)。而 Ia 与硝酸铈则形成  $Nd(NO_3)_3 \cdot 3Ia$  络合物, 与连续变量法

表 4 亚砷与硝酸镧、铈固体络合物的元素分析

络 合 物	C	H	N	S	Ln
$La(NO_3)_3 \cdot 2IIIb$	41.22(42.13)	7.45(7.47)	4.45(4.09)	12.50(12.32)	12.92(13.50)
$Nd(NO_3)_3 \cdot 2IIIb$	40.25(41.92)	7.11(7.43)	4.43(4.07)	11.54(12.43)	13.98(15.22)
$La(NO_3)_3 \cdot 2IIIc$	41.71(42.13)	7.50(7.47)	4.26(4.09)	12.45(12.32)	12.70(13.50)
$Nd(NO_3)_3 \cdot 3Ia$	51.37(49.97)	9.12(8.91)	3.36(3.64)	8.49(8.34)	13.40(12.50)

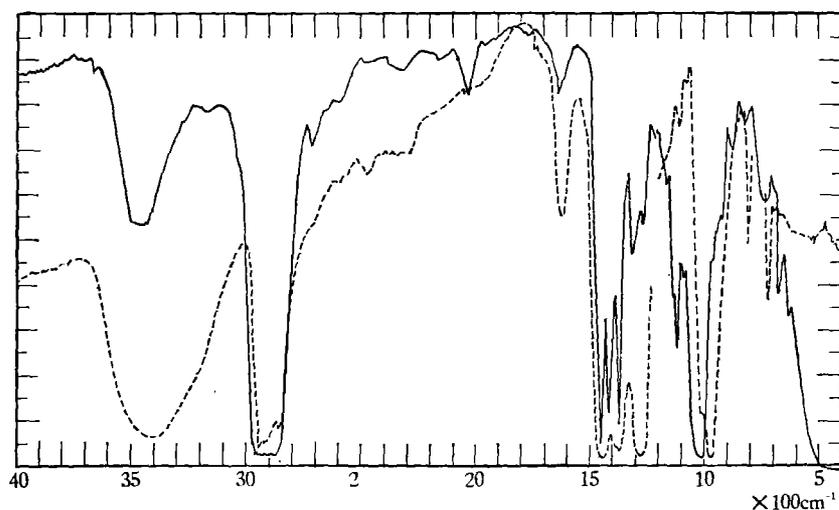


图3 二(2-乙基己基亚磺酰)乙烷(实线)及其与硝酸镧络合物(虚线)的红外光谱

测得的络合物组成结果一致。

将所得 IIIb 与硝酸镧络合物用 CsI 压片,测定 IR 光谱,与原有化合物对照,可以看出(图 3)原有的  $\nu_{S=O}$  峰  $1020\text{cm}^{-1}$  消失,移向  $980\text{cm}^{-1}$ ,说明  $S=O$  与金属的缔合,虽然  $980\text{cm}^{-1}$  处有一肩峰,但很弱,因此仍可认为络合物中  $S=O$  均参加了配位。络合物光谱在  $1280-1500\text{cm}^{-1}$  间出现了双配位  $C_{2v}$  对称的  $\text{NO}_3$  吸收峰,  $1280\text{cm}^{-1}$  与  $1460\text{cm}^{-1}$  (与 CH 峰重迭)。原有的  $3400\text{cm}^{-1}$  处水吸收峰增强,并在  $2300-2600\text{cm}^{-1}$  间增加了宽吸收,故可认为络合物中有配位的水分子存在。IIIb 和 IIIc 与硝酸镧络合物的红外光谱也有类似的结果。

IIIc 与硝酸镧络合物的差热分析(图 4)表明络合物从  $207^\circ\text{C}$  开始分解失重,将近  $500^\circ\text{C}$  时分解失重结束,残重为  $32.0\%$ ,与络合物组成比按  $L/M = 2.0$  计算所得  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的残重为  $31.7\%$  相符。所得残渣进一步加热分解,在  $745^\circ\text{C}$  所得残渣为  $14\%$ ,与  $\text{La}_2\text{O}_3$  计算值  $15.7\%$  接近。由差热分析的结果,结合连续变量法与络合物的元素分析,可以证明具有两个亚磺酰基

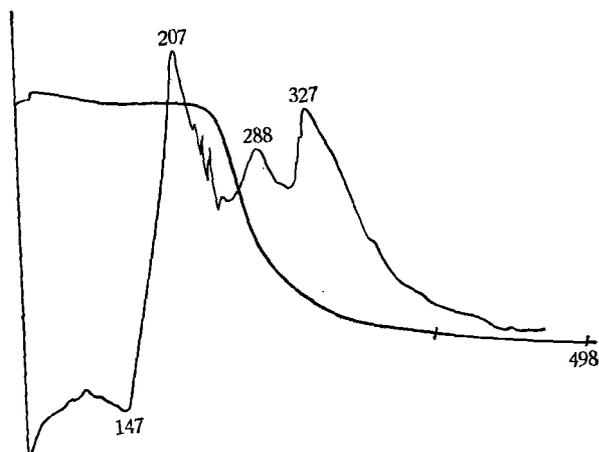


图4 二(1-甲基庚基亚磺酰)乙烷(IIIc)与硝酸镧络合物 TG 和 DTA 图

的双亚砷与硝酸镧的络合物其组成比  $L/M = 2.0$ 。IR 光谱则表明  $S=O$  均参加了配位。  $NO_3$  呈双配位型, 因此 La 的配位数将达到 10。两个亚磺酰基可能是与镧系金属离子成环配位, 也有可能桥合成聚合物, 其结构尚待进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Mikhailichenko, A. I., *Proceedings of International Solvent Extraction Conference*, 2 (1974), 16.
- [2] Никити, Ю. Е., *Успехи химии*, 12 (1976), 2233.
- [3] Ласкорин, В. Н., *ДАН СССР, Сер. Хим.*, 241 (1978), 107.
- [4] Ramakrishna, V. V., *J. Radiochem. Chem.*, 47 (1978), 57.
- [5] Kennedy, D. C., *USAEC, IS-T-293* (1969); *Talanta*, 17 (1970), 823.
- [6] Lakatos Osorlo, V. K., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980), 930.
- [7] Yuan Chengye, et al., *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, Vol. 3, *Proceedings of 15th Rare Earth Research Conference* (Ed. McCarthy, G. J.), Plenum Publishing Co. New York, N. Y., 1982, 499—503.