

# 伯胺 N1923 和三苯基氧化膦萃取金(III)的动力学

## II. 二元萃取剂体系萃取 $\text{AuCl}_4^-$

孙思修\* 高自立 沈静兰

(山东大学化学系, 济南, 250100)

柴金岭

(山东师范大学化学系, 济南, 250014)

用恒界面池法研究了伯胺 N1923 和三苯基氧化膦(TPPO)二元萃取剂体系从盐酸介质中萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的动力学, 提出了界面化学反应控制机理. 认为在界面区域内同时进行着 N1923、TPPO 以及二者的缔合物萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的三个平行反应. 三者的共同作用使  $\text{Au(III)}$  向有机相的传质较 N1923 或 TPPO 的一元萃取剂体系明显加速. 文中对这种动力学加速现象和动力学协同效应以及它们与热力学协同萃取的关系进行了讨论.

**关键词:** 萃取动力学, 协同作用, 金, 三苯基氧化膦, 伯胺 N1923.

溶剂萃取动力学研究中, 大量文献报道了一元萃取剂体系萃取金属的动力学结果. 近年的一些文献<sup>[1-3]</sup>开始注意二元萃取剂体系的动力学现象, 获得了某些萃取动力学加速的信息. 本文在考察伯胺 N1923 和三苯基氧化膦(TPPO)分别萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的动力学基础上, 进一步考察由二者构成的二元萃取剂体系对  $\text{AuCl}_4^-$  的萃取. 企望通过比较一元萃取剂体系与二元萃取剂体系动力学机理的异同与萃取速率的变化, 探讨研究二元萃取剂体系萃取动力学的途径, 寻求产生动力学加速现象和动力学协同作用的原因及这些现象与热力学协同萃取的关系.

## 实验结果及讨论

实验方法及数据处理依据同前文<sup>[4]</sup>, 结果见表 1 及图 1.

**N1923-TPPO 萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的机理** 比较 N1923-TPPO 萃取  $\text{AuCl}_4^-$  和 N1923、TPPO 单独萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的速率系数(图 1)可以看出: N1923-TPPO 二元萃取剂体系的正向反应速率系数较 N1923 或 TPPO 一元萃取剂体系明显增加; 逆向速率系数则显著降低.

从体系的界面性质<sup>[5]</sup>看, N1923-TPPO 二元萃取剂体系的界面饱和吸附量  $\Gamma_\infty$  ( $5.61 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 较  $\Gamma_{\text{N1923}}$  ( $\Gamma_\infty = 3.68 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 和  $\Gamma_{\text{TPPO}}$  ( $\Gamma_\infty = 1.75 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 饱和吸附量之和还略有超出 ( $0.18 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 说明在界面区内存在着二者的相互作用. 根据这一信息, 并考虑到 N1923 与 TPPO 在有机相的缔合<sup>[6]</sup>



假定萃取过程包括界面区域内下述三个平行反应:

表1 NI923-TPPO 体系实验数据及处理结果

(温度: 298 K;  $c_{\text{AuCl}_4^-} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $c_{\text{HCl}} = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$C_{\text{NI923}}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_{\text{TPPO}}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_{t,T}$	$[\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}]_{(o)}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{RNH}_3\text{Cl}]_{(o)}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{TPPO}]_{(o)}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_{t,N}$	$k_{t,P}$	$k_{t,SN}$	$k_{t,SP}$	$k_{t,S}$
0.0125	0.00250	0.0316	0.000041	0.0125	0.00242	0.0315	0.000837	0.0207	0.000261	0.0107
0.0125	0.00500	0.0417	0.000155	0.0124	0.00469	0.0314	0.00159	0.0206	0.000495	0.0206
0.0125	0.0126	0.0501	0.000805	0.0117	0.0110	0.0307	0.00351	0.0201	0.00109	0.0389
0.0125	0.0250	0.0631	0.00237	0.0101	0.0203	0.0288	0.00595	0.0189	0.00186	0.0423
0.0125	0.0500	0.0631	0.00573	0.00677	0.0385	0.0236	0.00981	0.0154	0.00305	0.0446
0.0125	0.0630	0.0562	0.00718	0.00532	0.0486	0.0205	0.0115	0.0134	0.00359	0.0392
0.0125	0.0750	0.0631	0.00826	0.00424	0.0585	0.0177	0.0130	0.0116	0.00405	0.0474
0.0125	0.126	0.0513	0.0108	0.00173	0.105	0.00904	0.0179	0.00593	0.00559	0.0398
0.000500	0.0500	0.0316	0.000291	0.000209	0.0494	0.00129	0.0116	0.000846	0.00363	0.0271
0.000940	0.0500	0.0363	0.000542	0.000398	0.0489	0.00239	0.0116	0.00157	0.00361	0.0311
0.00126	0.0500	0.0372	0.000722	0.000538	0.0486	0.00319	0.0115	0.00209	0.00359	0.0315
0.00250	0.0500	0.0513	0.00140	0.00110	0.0472	0.00539	0.0113	0.00373	0.00352	0.0440
0.00500	0.0500	0.0550	0.00266	0.00234	0.0447	0.0115	0.0109	0.00756	0.00339	0.0440
0.00760	0.0500	0.0603	0.00384	0.00376	0.0423	0.0163	0.0105	0.0107	0.00327	0.0463
0.0126	0.0500	0.0631	0.00577	0.00684	0.0385	0.0237	0.00979	0.0155	0.00306	0.0445
0.0250	0.0500	0.0603	0.00912	0.0159	0.0318	0.0345	0.00850	0.0223	0.00265	0.0348
0.0370	0.0500	0.0575	0.0112	0.0258	0.0276	0.0397	0.00764	0.0260	0.00238	0.0291
0.0500	0.0500	0.0603	0.0127	0.0373	0.0245	0.0429	0.00678	0.0281	0.00211	0.0300
0.0625	0.0500	0.0603	0.0139	0.0487	0.0223	0.0448	0.00644	0.0294	0.00201	0.0288
0.0750	0.0500	0.0550	0.0147	0.0603	0.0207	0.0461	0.00605	0.0303	0.00189	0.0229

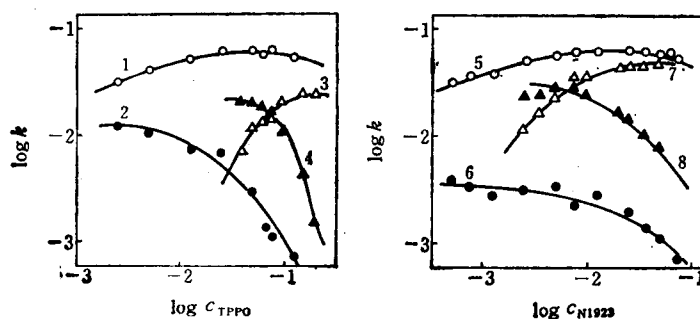
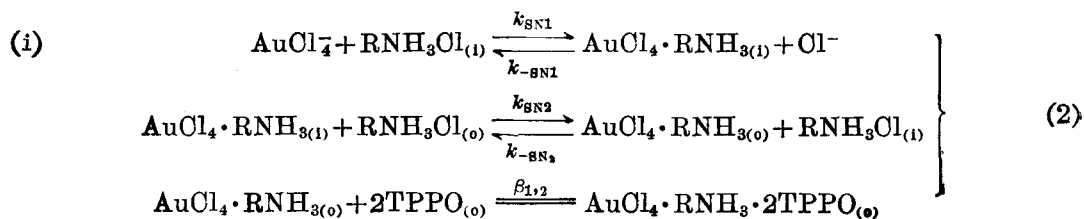
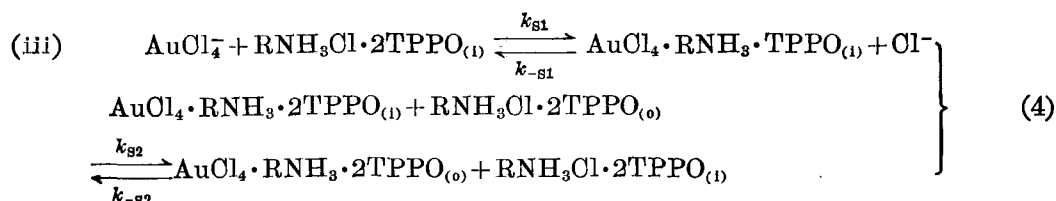
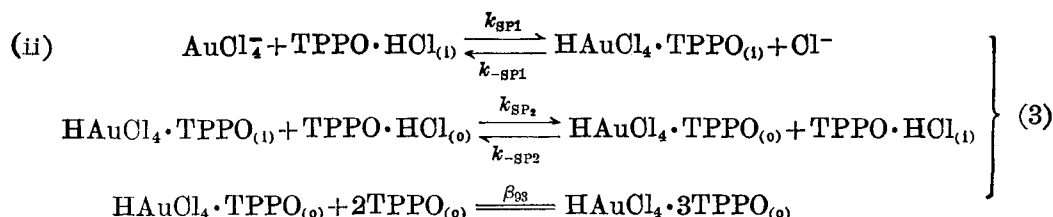


图1 速率系数与萃取剂浓度的关系

( $T: 298 \text{ K}$ ;  $c_{\text{HCl}}: 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $c_{\text{AuCl}_4^-}: 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 1, 2 为含  $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NI923 时的  $k_{t,T}, k_{b,T}$ ; 5, 6 为含  $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  TPPO 时的  $k_{t,T}, k_{b,T}$ ; 3, 4 为  $k_{t,P}, k_{b,P}$ ; 7, 8 为  $k_{t,N}, k_{b,N}$ . 均取自前文<sup>[4]</sup>





反应(i)、(ii)的第三步均为有机相中的快步骤,  $\beta_{1,2}$ ,  $\beta_{0,3}$  为相应步骤的平衡常数。除此外, 体相中可能还存在  $\text{AuCl}_4^-$  与  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  或(和)TPPO 组成的其他物种, 有关反应未一一列出。

各反应相应速率系数按前文<sup>[4]</sup>方法导出:

$$\left. \begin{aligned}
 k_{f,SN} &= \frac{k_{SN1} k_{SN2} b'_1 [\text{RNH}_3\text{Cl}]_{(o)}}{k_{-SN1} [\text{Cl}^-] + k_{SN2} [\text{RNH}_3\text{Cl}]_{(o)}} \\
 k_{b,SN} &= \frac{k_{-SN1} k_{-SN} b'_1 [\text{Cl}^-]}{\{k_{-SN1} [\text{Cl}^-] + k_{SN2} [\text{RNH}_3\text{Cl}]_{(o)}\} (1 + \beta_{1,2} [\text{TPPO}]_{(o)}^2)}
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned}
 k_{f,SP} &= \frac{k_{SP1} k_{SP2} c'_1 [\text{TPPO} \cdot \text{HCl}]_{(o)}}{k_{-SP1} [\text{Cl}^-] + k_{SP2} [\text{TPPO} \cdot \text{HCl}]_{(o)}} \\
 k_{b,SP} &= \frac{k_{-SP1} k_{-SP2} c'_1 [\text{Cl}^-]}{\{k_{-SP1} [\text{Cl}^-] + k_{SP2} [\text{TPPO} \cdot \text{HCl}]_{(o)}\} (1 + \beta_{0,3} [\text{TPPO}]_{(o)}^2)}
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned}
 k_{f,S} &= \frac{k_{S1} k_{S2} s_1 [\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}]_{(o)}}{k_{-S1} [\text{Cl}^-] + k_{S2} [\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}]_{(o)}} \\
 k_{b,S} &= \frac{k_{-S1} k_{-S2} s_1 [\text{Cl}^-]}{k_{-S1} [\text{Cl}^-] + k_{S2} [\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}]_{(o)}}
 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

上述各式中,  $k_{f,SN}$ ,  $k_{f,SP}$ ,  $k_{f,S}$  分别表示二元萃取剂体系中 N1923、TPPO 和  $\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}$  萃取  $\text{AuCl}_4^-$  的正向反应速率系数;  $k_{b,SN}$ ,  $k_{b,SP}$ ,  $k_{b,S}$  分别表示相应逆反应速率系数;  $b'_1$ ,  $c'_1$  和  $s_1$  分别表示二元萃取剂体系中 N1923、TPPO 和  $\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}$  的饱和界面浓度。

据平行反应的概念<sup>[7]</sup>,  $\text{Au(III)}$  在两相的净传质为上述三平行反应对传质贡献之和。因萃取反应对  $\text{AuCl}_4^-$  为一级<sup>[4]</sup>, 在初始阶段, 逆过程可忽略。由萃取速率定义<sup>[4]</sup>, 萃取过程正向总速率系数  $k_{f,T}$  为平行反应正向速率系数之和, 即

$$k_{f,T} = k_{f,SN} + k_{f,SP} + k_{f,S} \quad (8)$$

求得  $k_{f,S}$  和  $[\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}]_{(o)}$  对于确定反应(iii)和了解萃取过程的机理是重要的。由于  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{TPPO} \cdot \text{HCl}$  和  $\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot 2\text{TPPO}$  的空间结构彼此有很大差异, 尚无足够的信息对它们在界面上(或界面区域内)的情况作出确切描述。因此, 想要准确说出在与  $\text{AuCl}_4^-$  反应时, 何者存在更多的机会是困难的。于是, 近似假定: 某界面物种与  $\text{AuCl}_4^-$  反应的几率与其在界面的饱和吸附量份额成正比, 并且该份额可由一元萃取剂体系的饱和吸附量与二元萃取剂体系饱和吸附量之比求得。据文献<sup>[5]</sup>数据,

$$k_{f,SN} = \frac{3.68 \times 10^{-11}}{5.61 \times 10^{-11}} k_{f,N} = 0.656 k_{f,N} \quad (9)$$

$$k_{t,SP} = \frac{1.75 \times 10^{-11}}{5.61 \times 10^{-11}} k_{t,P} = 0.312 k_{t,P} \quad (10)$$

利用式(1), 从 N1923, TPPO 的初始浓度  $c_{N1923}$ ,  $c_{TPPO}$  可计算出体系中  $[RNH_3Cl]_{(o)}$ ,  $[TPPO]_{(o)}$  和  $[RNH_3Cl \cdot 2TPPO]_{(o)}$  的值(表 1 第 4, 5, 6 栏). 并用下式<sup>[4]</sup>

$$\left. \begin{aligned} k_{t,N} &= \frac{0.0525 [RNH_3Cl]_{(o)}}{0.00832 + [RNH_3Cl]_{(o)}} \\ k_{b,N} &= \frac{4.37 \times 10^{-4}}{0.00832 + [RNH_3Cl]_{(o)}} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} k_{t,P} &= \frac{0.0347 [TPPO]_{(o)}}{0.0977 + [TPPO]_{(o)}} \\ k_{b,P} &= \frac{0.00246}{0.0977 + 0.316 [TPPO]_{(o)} + 2.24 [TPPO]_{(o)}^2 + 20.9 [TPPO]_{(o)}^\infty} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

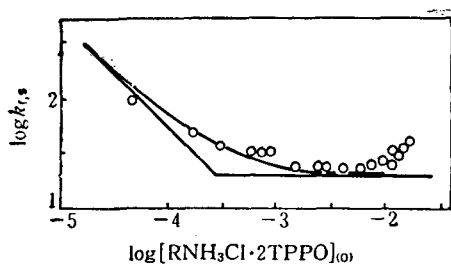


图 2  $\log k_{t,s} - \log [RNH_3Cl \cdot 2TPPO]_{(o)}$  数据的曲线拟合

计算出相应  $[RNH_3Cl]_{(o)}$ 、 $[TPPO]_{(o)}$  值下的  $k_{t,N}$ 、 $k_{t,P}$ ; 进而按式(9)、(10)求得  $k_{t,SN}$ 、 $k_{t,SP}$  (表 1 第 9、10 栏), 然后据式(8)计算出  $k_{t,s}$  (表 1 第 11 栏).

依式(7), 将  $\log (1/k_{t,s}) - \log [RNH_3Cl \cdot 2TPPO]_{(o)}$  数据与标准曲线

$$Y = \log (1 + V), \quad X = \log V$$

作拟合处理<sup>[8]</sup>(图 2), 得

$$k_{s1}s_1 = 5.00 \times 10^{-2}, \quad k_{-s1}/k_{s2} = 2.57 \times 10^{-14}.$$

图中, N1923 浓度较高时实验点与标准曲线偏离, 这可能与高浓度时  $RNH_3Cl$  分子间的缔合加剧有关. 缔合作用加强时,  $k_{t,N}$  的实验值小于按式(11)求得的计算值. 按式(8)求  $k_{t,s}$  时会产生负偏差, 导致  $\log (1/k_{t,s})$  增大.

$k_{b,SN}$  和  $k_{b,SP}$  (式(6), (7)) 中分别含一未知副反应系数, 无法求得其值,  $k_{b,s}$  也就无从算起, 逆向过程便难以定量处理.

**动力学加速与热力学协萃** 已如上述, 三平行反应对传质的贡献使 N1923-TPPO 萃取  $AuCl_4^-$  的过程获得动力学加速. 因此, 对于界面化学反应控制型的萃取过程来说, 若与被萃取物 ( $AuCl_4^-$ ) 发生化学反应的那些萃取物种之界面总浓度增加, 则可导致正向加速. 其中, 若过程中除了各单一萃取剂对速率的贡献外, 尚存在它们的缔合物(一种或几种, 如  $RNH_3Cl \cdot 2TPPO$ ) 进入界面(区域)、并对速率有贡献时, 可称之为动力学协同效应. 不难设想, 若体系中含有与被萃取物不发生化学反应的萃取剂物种(单一萃取剂或缔合物), 它们在界面(区域)的出现将降低正向萃取速率.

比较表 1 第 9、10、11 栏数据,  $k_{t,s}$  在  $k_{t,T}$  (第 3 栏数据) 中占较大比重, 即协同萃取作用对萃取加速有着较大贡献. 比较三反应的速率常数

$$\begin{cases} k_{N1}b_1 = 0.0525^{[4]} \\ k_{-N1}/k_{N2} = 8.32 \times 10^{-3} \\ k_{P1}c_1 = 0.0347^{[4]} \\ k_{-P1}/k'_{P2} = 0.0977 \\ k_{s1}s_1 = 0.0500 \\ k_{-s1}/k_{s2} = 2.57 \times 10^{-14} \end{cases}$$

可知, 三组数据中, 各第一列数据较大和第二列数据较小都意味着萃取速率较快. 可见, 二元

萃取剂体系中, 动力学协同反应(iii)有着较一元萃取剂体系更高的速率常数(尤其  $k_{s1}/k_{s2}$  较其他小得多)是它对传质速率有较大贡献的原因。

观察图 1, 在很宽的浓度范围内, 二元萃取剂体系的  $\log k_{t,T}$  对萃取剂浓度关系曲线的斜率变化平缓, 表明萃取过程不只取决于一个反应; 同时, 约在  $\log c_{N192s}$  (或  $\log c_{TPPO}$ ) 为  $-1.60$  处, 曲线有极大值。此时, 本体有机相内  $[TPPO]_{(o)}:[RNH_3Cl]_{(o)}=2:1$  (表 1 第 4 及第 16 列数据), 证明协同反应(iii)的存在与作用。此外, 二元萃取剂体系中, 当一种萃取剂的浓度无穷增大时, 其  $\log k_{t,T}$ ,  $\log k_{b,T}$  曲线将渐向该剂单独使用时的正、逆向速率系数曲线逼近, 协同萃取体系实际上变为一元萃取剂体系。这些现象与动力学机理分析完全符合。

自上述知, 由于反应(iii)是以协萃配合物的形式增加了  $Au(III)$  从水相向有机相传质的, 所以, 这种动力学协同作用必然导致热力学协萃结果, 即动力学协同萃取(决非只是加速)体系必然是热力学协萃体系; 反之, 热力学协萃体系是否就具有动力学协同效应, 则须进一步探讨。

### 参 考 文 献

- [1] 高宏成, 北京大学学报, 1989, 25, 199.
- [2] 於静芬, 滕 藤, 郁 强, 有色金属(冶炼部分), 1981, 6, 28; 1988 年全国冶金物理化学学术会议论文集, 沈阳, 1988, p. 466.
- [3] Daoud, J. A.; Khalifa, S. M.; Aly, H. F., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1991, 9, 137.
- [4] 孙思修, 高自立, 沈静兰, 柴金岭, 化学学报, 1992, 50, 989.
- [5] 柴金岭, 孙思修, 高自立, 沈静兰, 无机化学学报, 1990, 6, 360.
- [6] 王伯勇, 未发表.
- [7] 胡 英, 陈学让, 吴树森, “物理化学(中册)”, 高等教育出版社, 北京, 1983, 第 184 页.
- [8] 沈静兰, 高自立, 孙思修, 化学通报, 1984, 1, 37.

## The Extraction Kinetics of Gold (III) by Primaryamine N1923 and Triphenylphosphine Oxide

### II. The Extraction of $\text{AuCl}_4^-$ in a System of Binary-extractant

Sun, Si-Xiu\* Gao, Zi-Li Shen, Jing-Lan

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Ohai, Jin-Ling

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan, 250014)

#### Abstract

The extraction kinetics of gold (III) by the binary-extractant system of primary amine N1923 and tri-phenylphosphine oxide (TPPO) in chloroform from hydrochloric acid has been studied using stirred Lewis' cell at 298K. The mechanism was reported that there are three parallel reactions at the interface, i.e. extraction of gold(III) by N1923, TPPO and their associated molecule respectively, which accelerate the mass transfer of gold(III) from aqueous into organic phase obviously. A deterministic concept of kinetic synergism was presented and the relation between kinetic and thermodynamic synergism was discussed.