

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯萃取稀土元素机理的研究

II. HEH(EHP)从硫酸溶液中萃取 Er(III)的平衡反应

李德谦* 王忠怀 陈志夫

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯 [HEH(EHP), HL] 是萃取分离稀土元素的有效萃取剂^[1]。HEH(EHP)从矿物酸溶液中萃取 Ho(III)-Er(III)两组分元素时, 其分离系数 β_{Er}^{Ho} 在 H_2SO_4 体系中最大^[2], 因此, 研究 HEH(EHP)从硫酸介质中萃取 Er(III)的平衡反应具有实际意义。作者^[3]和马恩新^[4]等研究了低浓度稀土元素在 HNO_3 -HEH(EHP) 体系中的分配平衡, 但 HEH(EHP)从硫酸溶液中萃取稀土元素(III)的平衡反应未见报道。本文研究了 HEH(EHP)的正辛烷溶液从硫酸介质中萃取 Er(III)的平衡规律, 用 IR、NMR 和斜率法、饱和法等讨论了不同硫酸浓度区的萃取平衡反应。

实 验

仪器 红外光谱用 Nicolet 型 Fourier 变换分光光度计, 样品涂在 KRS-5 晶体盐板上或 KBr 压片。核磁共振谱用 JEOL FX-100 型核磁共振谱仪, CCl_4 作溶剂, 六甲基二硅烷作内标。

试剂 HEH(EHP)同文献[3]。硫酸铒溶液由纯度 >99.9% 的 Er_2O_3 配制。其它试剂均为分析纯。

实验方法 除萃取平衡时间为 70 min 外, 其它均同文献[3]。水相和有机相(用 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 反萃)中 Er(III)浓度用 EDTA 配位滴定法测定。固体配合物中磷含量用硫酸-硝酸混合液将有机磷分解为磷酸, 以磷钼蓝的形式比色测定磷。

固体配合物的制备 将 1.0 F HEH(EHP)-正辛烷与等体积的 $Er_2(SO_4)_3(0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{pH}3)$ 平衡三次即得固体配合物。减压抽滤, 用水和丙酮反复洗涤多次, 真空干燥器中抽干至恒重, 得粉红色片状固体。用 1:1 苯-环己烷溶解, $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 反萃分析 Er(III)含量。固体配合物的元素分析结果列于表 1。

表 1 Er(III)-HEH(EHP)固体配合物的元素分析

元 素	Er	P	C	H	S	P/Er*
按 $ErL_3 \cdot H_2O$ 计算值(%)	15.2	8.45	52.4	9.45	0	3.00
实测值(%)	14.8	8.32	52.1	9.46	未检出	3.03
按 ErL_3 计算值(%)	15.4	8.60	53.2	9.43	0	3.00

* 原子比。

结果与讨论

Er(III)在不同酸度下的萃取平衡 图1是1.5FHEH(EHP)-正辛烷从H₂SO₄溶液中萃取Er(III)(0.028 mol·dm⁻³)的分配曲线。从图1的曲线1可以看出,随着平衡水相H₂SO₄浓度增加,Er(III)的分配比(D)迅速下降,约在[H₂SO₄]=5 mol·dm⁻³处有最小值,然后又随[H₂SO₄]继续增加而增大。这种分配曲线反映出Er(III)可能存在不同的萃取反应,其它矿物酸介质也有类似的结果^[3]。曲线1左段直线([H₂SO₄] < 0.5 mol·dm⁻³)的斜率约为-3,但按H₂SO₄解离图^[5]校正后,得到曲线2, (lgD - lg[H⁺])的斜率为-3.0。这说明在低浓度H₂SO₄时,HEH(EHP)萃取Er(III)的反应过程放出3个H⁺。

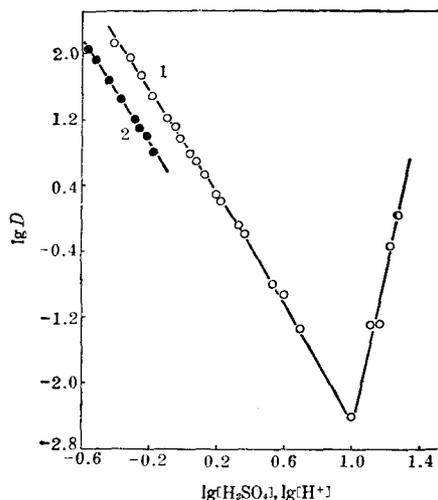
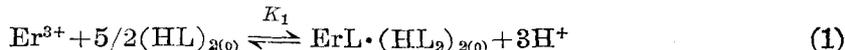


图1 平衡水相酸度对 HEH(EHP) 萃取 Er(III) 的影响
1: lgD - lg[H₂SO₄]; 2: -lgD - lg[H⁺]

HEH(EHP)浓度对Er(III)萃取平衡的影响 研究了不同酸度下HEH(EHP)浓度对萃取Er(III)的影响,结果表明,在低酸度下,lgD - lg[(HL)₂]_(o) (o代表有机相)关系曲线的斜率为2.5。因此,HEH(EHP)萃取Er(III)的反应可表示为:

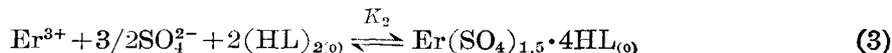


这与HEH(EHP)从HNO₃介质中萃取稀土元素(III)的反应不同^[3]。按反应式(1),同时考虑水相中Er(III)与SO₄²⁻的配位作用,得到:

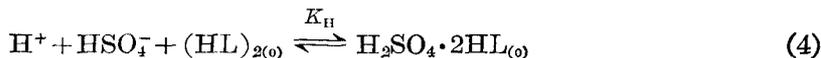
$$K_1 = D \left(1 + \sum_1^j \beta_j [\text{SO}_4^{2-}]^j \right) [\text{H}^+]^3 / [(\text{HL})_2]_{(o)}^{2.5} \quad (2)$$

取β₁=10^{3.59}^[6],则lgK₁=2.11。

在高酸度下,lgD - lg[(HL)₂]_(o)关系曲线的斜率为2.0。因此,HEH(EHP)从高酸度下萃取Er(III)的反应可认为是:



与此同时,HEH(EHP)萃取H₂SO₄^[7]:



由反应式(3)、(4)可得:

$$K_2 = D \left(1 + \sum_1^j \beta_j [\text{SO}_4^{2-}]^j \right) (1 + K_H [\text{H}^+] [\text{HSO}_4^-])^2 / [\text{SO}_4^{2-}]^{1.5} [(\text{HL})_2]_{(o)}^2 \quad (5)$$

式(5)中取β₁=10^{3.59}, [H⁺], [HSO₄⁻], [SO₄²⁻]按文献[5]求得, K_H=2.0 × 10⁻⁸^[7]。结果表明, K₂随[H⁺]增加而增大,但基本上与HEH(EHP)浓度无关。如在9.0 mol·dm⁻³ H₂SO₄下, lgK₂=4.08。

摩尔系列法及饱和法确定萃合物组成 图2为低酸度下等摩尔系列法求得的“组成-萃取量”关系图。结果表明,两条曲线都在[Er(III)]/[HL]_(o)=1:3处有极大值。这说明在饱和条件下,萃合物的组成可能为ErL₃·mH₂O。表1和IR的结果表明,固体配合物的组成为

$\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$, 其中 $m \leq 1$, 这与图 2 的结果一致。电子显微镜衍射照相图表明 $\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$

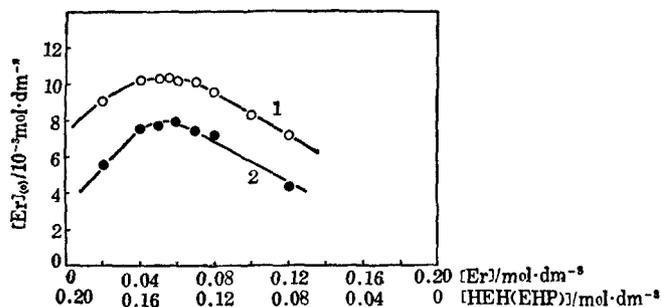
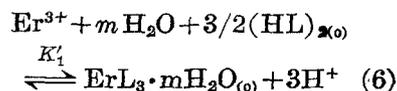


图 2 “组成-萃取量”关系曲线

1—0.14 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 2—0.20 mol·dm⁻³ H₂SO₄

为粉红色片状多晶体, 它几乎不溶于水及无机酸, 微溶于氯仿、苯等, 在乙醇和丙酮中基本不溶, 可溶于 1:1 苯-环己烷中, 但溶解时间较长, 有一个泡胀过程。以上说明在低酸度下, 饱和萃取反应为:



配合物 $\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ 的 IR 和 NMR 谱

IR 谱 在 $\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ 的 IR 谱图中, HEH(EHP)原有的缔合 OH 基吸收宽带 (2500—2700, 2000—2400 和 1600—1750 cm^{-1}) 消失, 这是由于 Er(III)取代了 OH 基中的氢。此外, 还可清楚地看到, HEH(EHP)原有的 P=O(1200 cm^{-1}) 和 P—O—C(1045 cm^{-1}) 消失, 出现了 O—P—O 的不对称吸收(1150 cm^{-1}) 和对称吸收(1090 cm^{-1}), 而且谱带加宽。在整个 IR 谱区未明显观测到配合物中有结晶水存在。

NMR 谱 在 $\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ 的 NMR 谱图中, 原有 HEH(EHP)缔合 OH 基氢的化学位移(12.23 ppm)消失了, 这说明 OH 基氢被 Er(III)全部置换, 与 IR 谱的结果一致。

参 考 文 献

[1] Li De-Qian; Wan Xiong; Lin Dao-Zhi; Xie Yan-Feng; Lin Su-Xian; Wang Zhong-Huai; Li Han; Ji Eng-Rui, ISEC'80, Liege, Belgium, No. 80—202.
 [2] Li De-Qian; Wang Zhong-Huai; Xie Yan-Feng; Shen Chun-Lei; Zhang Chang-Ping; Le Shao-Ming, *Proceedings of the International Conference on Rare Earth Development and Applications*, Beijing, China, Vol. 1, 1985, p. 463.
 [3] 李德谦, 张 杰, 徐 敏, *应用化学*, 1985, 2(2), 17.
 [4] 马恩新, 严小敏, 王三益, 龙海燕, 袁承业, *中国科学*, 1981, 565.
 [5] Харнед, Г.; Оуэк, Б., *Физическая химия растворов электролитов*, Москва ИЛ, 1952, 576.
 [6] 中山大学金属系编, “稀土物理化学常数”, 冶金工业出版社, 北京, 1978, 第 381 页。
 [7] 李德谦, 王忠怀, 曾广赋, 薛志莹, *中国稀土学报*, 1984, 2(2), 9.

Studies of Extraction Mechanism of Rare Earth Elements with 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester

II. Equilibrium Reaction for Extraction of Erbium (III) from Sulphuric Acid Solution by HEH (EHP)

Li De-Qian* Wang Zhong-Huai Chen Zhi-Fu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The partition equilibria of erbium(III) between sulphuric acid and HEH(EHP) in octane were investigated. Extraction reactions of erbium(III) were obtained at different acidities. The solid complex of $\text{ErL}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ species has been obtained. The IR and NMR spectra of the extracted complex were studied.