

# 叔碳酸Versatic 10对稀土的萃取

## II. 斜率法研究Versatic 10对钇和铈的萃取反应

杨燕生 梁协池 黄伟民\* 黄新娣\*

(化学系)

### 摘 要

在萃取剂(HA)浓度为0.1—0.8M,  $Ln^{3+}$ 浓度为0.001—0.02M范围内, 测定了 $Ln^{3+}$ 的分配比, 并根据 $\lg D$ 与pH、[HA]、及 $[Ln^{3+}]$ 关系, 应用Fletcher的数据处理方法, 求得萃合物组成为 $LnA_3 \cdot 4HA$ , 气相色谱法测定钇萃合物的水化数为1, 提出了表示Versatic 10萃取钇的化学平衡的方程式,

数冈幸治等<sup>[1,2]</sup>曾研究过在硝酸体系中Versatic 911萃取铈、铈、铈和钇的机理, 我们曾研究过叔碳酸 $C_{13}$ 萃取铈的机理<sup>[3]</sup>, 本文是研究在盐酸介质中Versatic 10萃取钇及铈的平衡体系, 按Fletcher的数据处理方法<sup>[4]</sup>, 确定萃合物中钇及铈的有效离子价数 $n$ 、萃合物的溶剂化数 $(m-n)$ 、以及萃合物的聚合度 $p$ , 同时测定该萃取反应的表观萃取平衡常数 $K_{ex}$ , 用气相色谱法测定钇萃合物中水化数 $q$ .

### 一、试剂、仪器和方法:

氯化钇和氯化铈溶液: 用99.9%纯度的氧气钇及氧化铈加A.R. 盐酸溶解配成.

Versatic 10: 英国壳牌化学股份有限公司出品, 用正己烷稀释至所需浓度.

萃取平衡: 根据实验要求, 配制各种浓度的叔碳酸己烷溶液10ml 和稀土氯化物溶液, 在氯化钇氯化铈溶液中, 分别加入NaCl维持离子强度为0.5( $YCl_3$ )和1.0( $ErCl_3$ ), 加入NaOH溶液(Y)或氨水(Er)调节pH, 并使其总体积亦为10.0ml, 在60ml分液漏斗中, 在 $30 \pm 2^\circ C$ 恒温箱内振荡30分钟, 静置半小时以上, 再振荡30分钟, 然后静置两小时以上, 分离水相, 测定平衡水相中稀土离子浓度和pH值, 用减差法求得相应有机相中稀土离子的浓度.

分析方法:

稀土离子: 水相在pH5—6间, 用二甲酚橙为指示剂, 用EDTA标准溶液滴定.

Versatic 10: 在乙醇介质中, 以酚酞为指示剂, 用NaOH标准溶液滴定,  $[H_2A_2]$ 浓度按所标定浓度的 $\frac{1}{2}$ 计算.

• 化学系76级学生

pH值: 用国产雷磁25型酸度计测定。

萃合物水合数: 用气相色谱法测定。

## 二、结果与讨论

### 1. lgD与pH关系。

为了测定lgD随pH的变化, 在不同条件下进行铈的萃取平衡实验, 所得数据列于表一和表二。

表一 不同 $[Er^{3+}]$ 条件下 lgD对pH的关系  
 $[H_2A_2] = 0.7800\mu = 1 \quad O/A = 1 \quad 30^\circ \pm 0.2^\circ C$

金属离子 原始浓度 $M \times 10^3$	平衡水相 pH值	平衡时金属离子浓度		分配比 D	lgD
		$[Er^{3+}]_{水} \times 10^3$	$[Er^{3+}]_{有} \times 10^3$		
18.91	4.57	5.351	13.56	1.5341	0.404
	4.46	8.380	10.53	1.2566	0.099
	4.42	10.70	8.210	0.7673	-0.115
	4.38	11.93	6.980	0.5851	-0.233
3.318	4.64	0.6073	2.711	4.4635	0.650
	4.50	1.318	2.000	1.5175	0.181
	4.40	1.868	1.450	0.7762	-0.110
	4.29	2.203	1.115	0.5061	-0.296
1.043	4.50	0.4191	0.6239	1.4887	0.173
	4.43	0.5473	0.4957	0.9057	-0.043
	4.30	0.7608	0.2822	0.3709	-0.043

表二 不同叔碳酸浓度下lgD与pH的关系  
 $[Er^{3+}] = 3.324 \times 10^{-3}$  及  $3.318 \times 10^{-3}$ ,  $\mu = 1 \quad O/A = 1 \quad 30^\circ \pm 0.2^\circ C$

叔碳酸浓度 M	平衡水相 pH值	平衡时金属离子浓度M		分配比 D	lgD
		$[Er^{3+}]_{水} \times 10^3$	$[Er^{3+}]_{有} \times 10^3$		
0.7653	4.38	1.300	2.024	1.5569	0.192
	4.28	1.722	1.602	0.9303	-0.031
	4.27	1.860	1.414	0.7871	-0.104
	4.25	1.877	1.447	0.7709	-0.113
	4.21	2.107	1.217	0.5776	-0.238
0.6184	4.57	9.309	2.385	2.5565	0.408
	4.57	1.008	2.310	2.2917	0.360
	4.57	1.378	1.940	1.4078	0.149
	4.48	2.004	1.314	0.6558	-0.183
	4.29	2.201	1.117	0.5057	-0.295

0.5050	4.62	1.059	2.259	2.1331	0.329
	4.54	1.543	1.775	1.1503	0.061
	4.49	1.774	1.544	0.8703	-0.060
	4.44	2.027	1.291	0.6369	-0.196
	4.41	2.123	1.195	0.5629	-0.250
0.3846	4.76	1.173	2.145	1.8286	0.262
	4.67	1.575	1.743	1.1067	0.044
	4.61	1.902	1.416	0.7445	-0.128
	4.56	2.173	1.145	0.5269	-0.278
	4.52	2.300	1.018	0.4426	-0.354

图 1、图 2 是根据表一、表二数据得到的  $l_g D$ -pH 关系图。

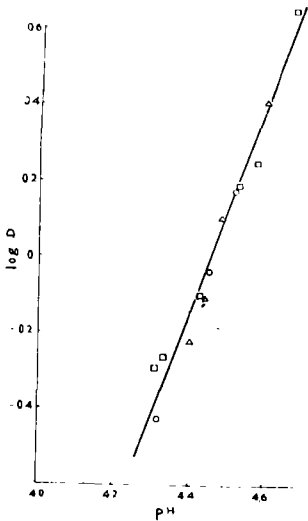


图 1

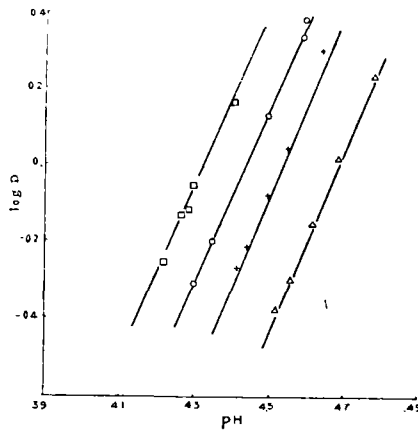


图 2

按照同样的数据处理方法，在  $[H_2A_2] = 0.7595M$ 、 $[Y^{3+}]$  分别为 0.01148, 0.004592, 0.002296M 条件下，及  $[Y^{3+}] = 0.004592M$ ， $[H_2A_2]$  分别为 0.7595, 0.5124, 0.2524 和 0.1022M 条件下，测得萃取平衡数据，并作  $l_g D$ -pH 图，如图三所示。

图一、图二和图三中， $l_g D$  对 pH 关系均为线性，斜率均接近 3，与  $Y^{3+}$  和  $Er^{3+}$  的离子电荷相符，即  $n = 3$ ，

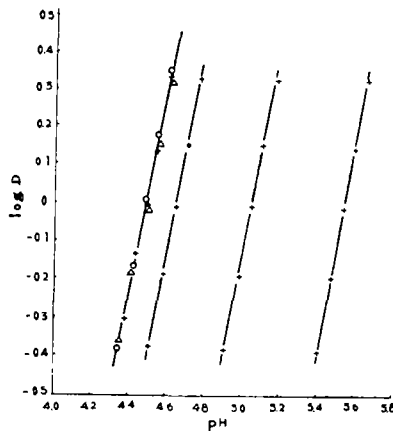


图 3

2.  $I_D$ 对叔碳酸浓度的关系

从图二, 及图三都可看到, 当 $[M^{3+}]$ 相同时, 随着 $[H_2A_2]$ 升高, 半萃取的 $pH_{0.5}$ 数值减小. 表三和表四是从图二和图三得到的 $pH_{0.5}$ 值及计算得到的对应的 $[H_2A_2]$ 平衡, 以 $pH_{0.5}$ 对 $I_D[H_2A_2]$ 平衡作图, 对钇和铈分别得到图四线a和b. 根据图四中所得两直线斜率, 求得:

$$\text{对 } Y^{3+}, -\frac{m}{2n} = -1.14, \quad \text{故 } m = 6.84$$

$$\text{对 } Er^{3+}, -\frac{m}{2n} = 1.17, \quad m = 7.03$$

表三  $pH_{0.5}(Y^{3+})$ 对叔碳酸浓度的关系

$[H_2A_2]$ 起始	$[Y^{3+}]_{(n^{1:0.5})}$	$[H_2A_2]$ 平衡	$lg[H_2A_2]$ 平衡	$pH_{0.5}$
0.7595M	$2.296 \times 10^{-3}M$	0.7434M	-0.1288	4.48
0.5124M	$2.296 \times 10^{-3}M$	0.4963M	-0.3042	4.64
0.2523M	$2.296 \times 10^{-3}M$	0.2362M	-0.6267	5.05
0.1022M	$2.296 \times 10^{-3}M$	0.0861M	-1.065	5.54

表四  $pH_{0.5}(Er^{3+})$ 对叔碳酸浓度的关系

$[H_2A_2]$ 起始	$[Er^{3+}]_{(pH_{0.5})}$	$[H_2A_2]$ 平衡	$lg[H_2A_2]$ 平衡	$pH_{0.5}$
0.7653M	$1.662 \times 10^{-3}M$	0.7596M	-0.119	4.30
0.6184M	$1.659 \times 10^{-3}M$	0.6126M	-0.213	4.41
0.5050M	$1.659 \times 10^{-3}M$	0.4992M	-0.302	4.51
0.3846M	$1.659 \times 10^{-3}M$	0.3788M	-0.422	4.66

3.  $lgD$ 对金属离子总浓度的关系

由图 1 及图 3 数据, 以 $pH_{0.5}$ 对 $lg \frac{[M^{3+}]_{总}}{2}$ 作图, 得到图五中a, b 两直线, 其斜率均为零, 即

$$\frac{1-p}{np} = 0, \quad \text{故 } p = 1.$$

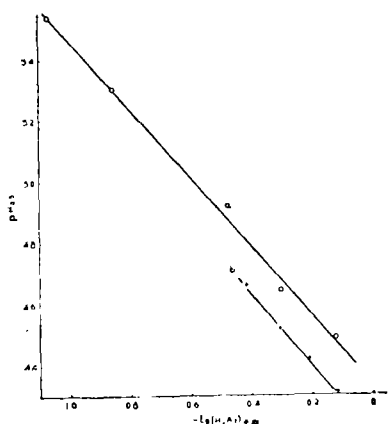


图 4

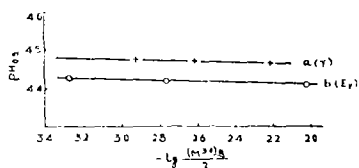


图 5

根据上述实验结果得到  $n=3$ ,  $m \approx 7$ ,  $p=1$ , 因此, 钇和铈具有相同的萃合物组成, 且均以单体存在于有机相, 其化学式为:  $LnA_3 \cdot 4HA$ .

从以上实验结果可以计算得到萃取反应的表现萃取平衡常数:

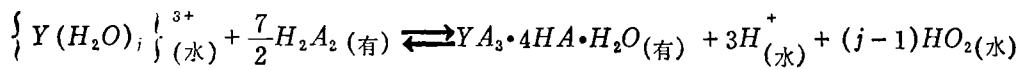
$$\text{对 } Y^{3+}, \quad K_{ex} = 1.208 \times 10^{-13}.$$

$$\text{对 } Er^{3+}, \quad K_{ex} = 2.931 \times 10^{-13}.$$

#### 4. 钇萃合物水合数的测定

本文用国产SP-2305型程序控制气相色谱仪, 装填GDX-104载体, 钢柱长约3米, 热导池温度为210℃, 电流150mA, 柱温180℃, 汽化室温度160℃, 载气流速1m20/分, 采用外标法, 并以样品和空白(指与不含金属离子, 其它条件均相同的水相平衡后的有机相)对照测定萃合物含水量, 结果如表七所示。得到萃合物中相当于每克分子钇的水克分子数为1.0~1.3, 与用卡尔—费休试剂作电量法滴定结果相一致<sup>[1]</sup>。

根据以上实验结果, 我们认为钇萃合物的组成为  $YA_3 \cdot 4HA \cdot H_2O$ , 与数冈幸治<sup>[1]</sup>用Versatic 11萃取  $Ce^{+3}$ 、 $Tb^{3+}$ 和  $Y^{3+}$ 的结果一致。因此建议用下列方程式表示叔碳酸Versatic 10萃取钇的化学平衡:



#### 参 考 文 献

- [1] 数冈幸治等, 日本金属学会志, 39 (1975), 7, 767.
- [2] 重松达彦等, 日本金属学会志, 36(1972), 5, 445.
- [3] 梁远明、杨燕生等, 华南师范学院学报, (1980), 2, 35.
- [4] A. W. Flefcher et al., *J. Appl. Chem.*, 14 (1964), 250.

表七 萃合物中微量水  
与钇的克分子比

№	$[H_2O]/[Y]_{有}$	平均
1	1.11	1.09
2	1.14	
3	1.02	

## Studies on the Solvent Extraction of Rare Earth with Versatic 10

### I. The Reaction for the Solvent Extraction of Yttrium and Erbium by Versatic 10

*Yang Yansheng    Liang Xiechi    Wang Weimin    Wang Xindi*

#### Abstract

The distribution ratios of  $\text{Ln}^{3+}$  between the hexane solution and the aqueous solution were determined under  $[\text{Versatic acid}] = 0.1 - 0.8\text{M}$  and  $[\text{Ln}^{3+}] = 0.001 - 0.02\text{M}$ . The composition of the extracted species, derived by Fletcher-treatment, is  $\text{LnA}_3 \cdot 4\text{HA}$ . The hydration number of the extracted species determined by gas-chromatographic analysis for yttrium is 1.

Thus, the chemical equation for the extraction of Y by Versatic 10 can be represented as:

