

结果讨论

P-215的萃取分配比和萃取容量都较P-204的低,但萃取分离系数则较P-204的稍高,根据已报导的数据,P-215和P-204的离解常数 K_a 十分相近^[2],因此,它们上述差别主要由烷基链上 α -碳上甲基的空间位阻效应大于 β -碳上乙基所致;这种位阻效应可能使生成非螯环的萃合物,由于非螯环萃合物分子中具有未成键的羟基,它们容易和磷酸基生成分子间的氢键,致使聚合物形成;因此,观察到P-215的萃取分配比和萃取容量下降。至于,分离系数差异的原因有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 袁承业等,原子能科学技术,1963,9,674.
- [2] 袁承业,科学通报,1977,11,473.
- [3] T. Harda et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33(1971), 1481.
- [4] Pierce et al., *Analyst*, 88(1963), 217.
- [5] M. Smutz et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27(1965), 1369.
- [6] M. Smutz et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28(1966), 1121.

II. 铈及铈萃合物组成及萃取常数的测定

杨燕生 李源英 余汉成 卢晚豪*
(化学系)

为了进一步了解P-215和P-204**萃取性能的差异,我们在第一报的基础上应用双对数法分别确定P-215和P-204对 La^{3+} 和 Ce^{3+} 的萃合物组成和萃取常数,并根据实验结果,对影响萃取分离系数的因素进行了探讨。

*余汉成、卢晚豪是化学系75届毕业生。

**P-215和P-204分别为二(1-甲基庚基)磷酸和二(2-乙基己基)磷酸的代号。

材 料 和 方 法

一、实验材料

1. 稀土溶液的纯化和配制：同第一报。
2. 萃取剂的纯化和配制：用铜盐结晶法纯化⁽¹⁾，其中二元酸含量小于0.1%，P-215折射率为1.4365(26.5℃)。
3. 试剂：正庚烷、NaCl、HCl、NaOH、指示剂、偶氮胂Ⅲ，均为分析纯试剂。

二、实验方法

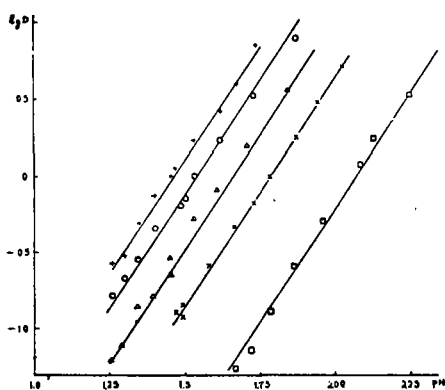
1. 萃取平衡：取10ml 7.5r/ml的 LnCl_3 溶液，加入适量HCl和NaCl，配制成离子强度为1的20ml水相，加入20ml有机相，两相在 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温箱中振荡平衡1小时，恒温静置4小时，分离水相，测定其酸度和稀土浓度。

2. 分析方法：取15ml平衡后水相于50ml容量瓶中，用NaOH标准溶液滴定其酸度，再以偶氮胂Ⅲ比色测定其中稀土浓度，有机相稀土浓度用减差法求得。

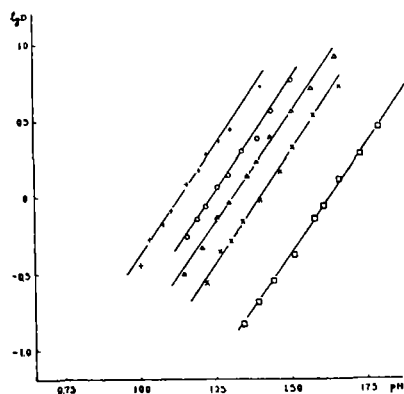
实 验 结 果

一、分配比与平衡水相酸度的关系

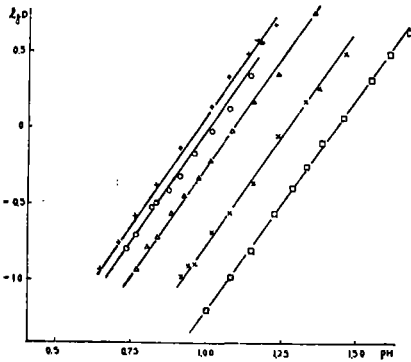
图1—4是根据五种不同浓度的P-215或P-204自HCl溶液萃取 Ce^{3+} 或 La^{3+} 的平衡数据所做的 $\lg D$ —pH平衡关系曲线图，由图可见 $\lg D$ —pH关系都是直线，且直线的斜率都是3，它和前人实验结果一致⁽²⁾。



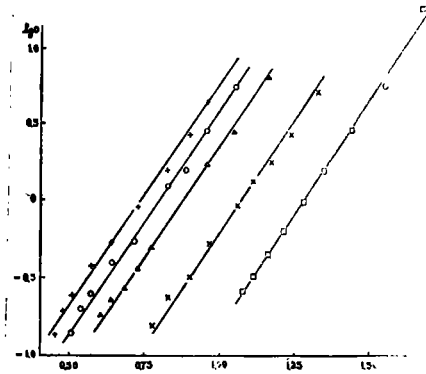
图一 P-215萃取 LaCl_3 , $\lg D$ 与 P-215 浓度和pH关系



图二 P-215萃取 CeCl_3 , $\lg D$ 与P-215 浓度和pH关系



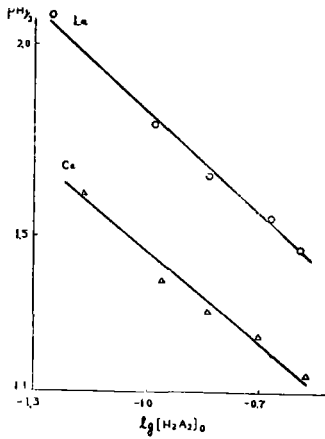
图三 P-204萃取LaCl₃ lgD与P-204浓度和pH关系



图四 P-204萃取CeCl₃ lgD与P-204浓度和pH关系

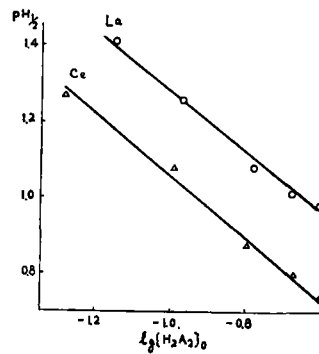
二、pH_{1/2}与lg[H₂A₂]₀的关系

从图1—4可以得到各种不同浓度的P-215或P-204所对应的pH_{1/2}值,再用最小二乘法求得pH_{1/2}-lg[H₂A₂]₀的直线方程,如图5、图6所示。



图五 P-215萃取La、Ce的pH_{1/2}-lg[H₂A₂]₀关系

La线的截距=0.992,
斜率=-0.907;
Ce线的截距=0.667,
斜率=-0.800。



图六 P-240萃取La、Ce的pH_{1/2}-lg[H₂A₂]₀关系

La线的截距=0.482,
斜率=-0.811;
Ce线的截距=0.265,
斜率=-0.801。

三、m值及K_萃的计算

若萃取反应可表示为：
$$Ln^{n+} + \frac{m}{2}H_2A_2 \rightleftharpoons LnA_n(m-n)HA + nH^+$$

$$\text{则} K_{\text{萃}} \text{的定量关系公式为: } K_{\text{萃}} = \frac{[\text{LnA}_n(\text{m}-\text{n})\text{HA}]_0 [\text{H}^+]^n}{[\text{Ln}^{n+}] [\text{H}_2\text{A}_2]_0^{\frac{\text{m}}{2}}} = D \frac{[\text{H}]^n}{[\text{H}_2\text{A}_2]_0^{\frac{\text{m}}{2}}}$$

参考Fletcher^[8]的数据处理方法, 可以从图5、图6的斜率和截距计算反应方程式中的m值及K_萃, 表1是四组实验的结果。

表1 P-215、P-204-正庚烷对La³⁺、Ce³⁺萃取的n、m及K_萃值

体系	n	m	lgK _萃	K _萃
P-215-La	3	5.44	-2.79	1.63 × 10 ⁻³
P-215-Ce	3	4.80	-2.001	9.98 × 10 ⁻³
P-204-La	3	4.87	-1.445	3.59 × 10 ⁻²
P-204-Ce	3	4.81	-0.795	1.60 × 10 ⁻¹

表中数据说明: P-204对La³⁺和Ce³⁺萃取反应的m值差别不大, 而P-215的则差别较大; 同时P-204对La³⁺和Ce³⁺的K_萃均大于P-215对La³⁺和Ce³⁺的K_萃, 而且P-204和P-215对Ce的K_萃均大于它们对La³⁺的K_萃. 这些结果和以前工作的结果一致^[4]。

讨 论

一、m值变化的原因

本实验在相同的萃取剂浓度下进行, 结果P-215对La³⁺和Ce³⁺萃合物的m值不同, 而P-204对La³⁺和Ce³⁺的m值则十分接近。但它们都不是整数, 我们认为这是因为有机相存在不同组成的萃合物, 所测得的m值, 是混合组成萃合物的平均值。

二、K_萃值的确定

要得到能及时反映实际情况的K_萃值, 首先要建立确切的反应方程式。Marcus手册^[5]引用甲苯为稀释剂时, P-204萃取La³⁺的反应方程式来计算己烷为稀释剂时的K_萃^[6,7], 其结果是不符合实际的。我们认为应根据烷烃为稀释剂的萃取反应(即m=4.87, 而≠6), 则计算得到lgK_萃(P-204-La)=-1.44。

三、萃取剂结构对β_{La^{Ce}}的影响

$$\text{因为 } \lg\beta_{\text{La}^{\text{Ce}}} = \lg K_{\text{萃Ce}} - \lg K_{\text{萃La}} + \frac{1}{2} (m_{\text{Ce}} - m_{\text{La}}) \lg[\text{H}_2\text{A}_2]_0 + (n_{\text{Ce}} - n_{\text{La}}) \text{pH},$$

所以β_{La^{Ce}}值还与各萃合物m值有关, 对P-204来说, La和Ce萃合物的m值十分接

近, 它们 β 值就只由 $K_{萃}$ 比值所决定; 而P-215的La和Ce萃合物 m 值不同, 它们的差值增大了由 $K_{萃}$ 比值所决定的 β 值部份, 也就是说, 萃取过程熵的变化也是提高 β 值的一个因素。

参 考 文 献

- [1] J. A. Partridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31(1969), 2587.
- [2] T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35(1973), 1003.
- [3] A. W. Fletcher, *J. Appl. Chem.*, 6(1966), 250.
- [4] 袁承业, 科学通报, 1977, 11, 1.
- [5] Marcus Y., *Equil. Const. Lig-Lig. Dist. Reactn.*, part I, 112.
- [6] D. F. Peppard et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5(1957), 141.
- [7] C. J. Hardy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21(1961), 358.

Ⅲ. 中、重稀土分离系数的测定

杨燕生 朱家芹 何新民 陈土养*

(化学系)

为了进一步了解二(1-甲基庚基)磷酸(代号P-215)的萃取性能^(1,2), 本文测定在P-215—200*汽油和盐酸介质中中稀土(钐、铈、钇)和重稀土(铽、镱、铕)萃取的分配比, 并计算相邻两元素的萃取分离系数。

材 料 和 方 法

一、试剂的纯化和配制:

1. 稀土溶液配制: 同第一报。
2. P-215的纯化和配制: 同第一报。
3. 分析试剂: 均为分析纯。

二、实验方法:

1. 萃取平衡: 同第一报。
2. 分析方法: 稀土总浓度用EDTA滴定; 铈的测定用铈汞齐还原和 Fe^{3+} 直接滴

*何新民、陈土养是化学系75届毕业生。