

二(1-甲基庚基)磷酸对稀土元素的萃取

I. 轻稀土分离系数及萃取容量的测定

杨燕生 郑臣謀 林家坚 刘志光 张木伙 向建成*
(化学系)

用蓖麻油裂解产物1-甲庚醇合成的萃取剂——二(1-甲基庚基)磷酸(代号P-215)⁽¹⁾是二(2-乙基己基)磷酸(代号P-204)的异构体。上海有机所曾测定了它对镧、铈、钇、铽的分配比⁽²⁾。为了进一步了解P-215的萃取性能,本文测定了各轻稀土元素的半萃取pH值,研究了相邻轻稀土对在P-215-200*汽油与盐酸中的分配,并计算了各稀土对的分离系数,还观察了十数种添加剂对P-215萃取容量的影响。

材 料 和 方 法

一、实 验 材 料

1. 试剂: P-215(上海有机所提供)溶于200*溶剂汽油中,用碱洗法纯化,处理后的有机相中,二元酸和一元酸的克分子浓度比小于0.1%。
2. 稀土溶液配制: 取纯度为99—99.9%的稀土氧化物(珠江冶炼厂产品)溶于盐酸,配制成稀土氯化物溶液,为了防止铈的氧化,加入适量盐酸羟胺。

二、实 验 方 法

1. 萃取平衡: 按试验要求配制各种水相和有机相,以相比O/A=1振荡平衡,澄清、分相后,两相分别测定其平衡酸度及稀土离子浓度。
2. 分析方法: P-215浓度用NaOH标定,平衡水相酸度和稀土总浓度采用NaOH和EDTA连续滴定⁽³⁾,用EDTA滴定反萃液来测定,有机相稀土总浓度铈用亚铁滴定,镨、钆、钇用可见吸收光谱分析(英Sp1800型分光光度计),镧用减差法计算。

*林家坚、刘志光、张木伙、向建成是化学系74届毕业生。

实验结果

一、盐酸浓度对单一稀土萃取的影响

在不同浓度下,以1M P-215汽油溶液对 La^{3+} - Gd^{3+} 七个轻稀土元素进行萃取,以所测得的分配比对数对相应pH值作图,七个元素分别得到斜率为3的直线,由图求得各轻稀土半萃取pH值为: La^{3+} 1.29、 Ce^{3+} 1.01、 Pr^{3+} 0.95、 Nd^{3+} 0.89、 Sm^{3+} 0.56、 Eu^{3+} 0.45、 Gd^{3+} 0.42,它们的分配比均较P-204的相应值低。

二、盐酸浓度对相邻稀土元素分离系数 β_2^{2+1} 的影响

在有机相为1.008M P-215-200*溶剂汽油,料液稀土离子总浓度0.300M,金属离子浓度比值为1,相比 $O/A = 1$, $[\text{H}^+] = 0.09-0.64\text{M}$ 的实验条件下,测得 $\beta_{\text{La}}^{\text{Ce}} = 5.15-8.60$, $\beta_{\text{Ce}}^{\text{Pr}} = 1.29-1.80$, $\beta_{\text{Pr}}^{\text{Nd}} = 1.49-1.57$, $\beta_{\text{Nd}}^{\text{Sm}} = 5.27-8.89$,与P-204比较^[4-8],各值均略高,而且 $\beta_{\text{La}}^{\text{Ce}}$ 高约两倍。

三、p-215的萃取容量

1. 稀释剂影响:以 Nd^{3+} 为代表,测定了在不同稀释剂中,有机相刚出现乳化时,P-215与 Nd^{3+} 的克分子浓度比(乳化临界点),结果见表一。

表一 稀释剂对萃取容量的影响

P-215纯化方法	碱洗	碱洗	铜鹽	铜鹽	P-204
稀 释 剂	汽油	二甲苯	汽油	庚烷	汽油
乳化点(P-215:Nd)	18:1	15.2:1	14.5:1	17.3:1	7.6:1

它表明:不同稀释剂的萃取容量差别不大,且都远比P-204的小。

2. 有机相乳化物的溶解性能和性质:P-215-Nd的白色乳化有机相能溶于过量的汽油或二甲苯,生成高粘度的透明胶体,但难溶于丙酮;经苏丹Ⅲ和甲基兰染色法鉴定,乳化物为油包水型。

3. 添加剂的影响:在P-215汽油溶液中加入各种酸性(环烷酸、苯酚、苯甲酸、琥珀酸),中性(P-350、仲辛醇、MIBK、TBP、酰胺)和碱性(三辛胺、三辛基甲基季胺、吡啶、十一碳伯胺、十六碳伯胺)的添加剂,结果各类添加剂均使P-215的萃取容量下降,且除苯酚外,所有添加剂浓度升高均使P-215的萃取容量更加下降。

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。