第2卷 第4期 应 用 化 学 Vol.2 No.4
1985年12月 Chinese Journal of Applied Chemistry Dec.1985

研究简报

两相滴定法研究 RE(Ⅲ)-HTTA-TBPO协萃体系

李声崇* 戴冈夫** 邹忠杰*** 徐光宪

(北京大学化学系)

HTTA与中性膦类萃取剂协同萃取稀土元素的报导多数采用分配比法。用两相滴定法研究HTTA-TBPO协同萃取稀土元素，尚未见报导。本文用pH计测出滴定过程平衡水相的pH值，根据文献〔1〕的计算原理，求出HTTA的两相电离常数 K_{a_E} 及HTTA-TBPO在有机相中的缔合常数 K，并确定有机相中稀土萃合物的组成及其稳定常数。两相滴定法省去了测定两相中稀土离子平衡浓度的繁杂手续，仪器和试剂简单，不仅节约时间，还可得到与分配法同样可靠的结果，是研究协萃体系的一种简便方法。

实 验 部 分

仪器：801型数字式pH计，精度0.02pH单位。

试剂：稀土氧化物纯度在99.9%以上，TBPO为试剂纯，硝酸铈(Ⅲ)与其它试剂为分析纯。

1．缔合常数的测定　等体积0.01*M*HTTA-CCl_4 与0.1*M*$NaClO_4$ 混合，隔绝空气下用已知浓度的NaOH调节到近中性，搅拌后测平衡水相pH值。然后逐次滴加TBPO，搅拌达平衡后测水相pH值。

2．萃合物组成及稳定常数的测定　等体积0.01*M*HTTA-CCl_4 与0.001*M*RE^{+3}(含0.1*M*$NaClO_4$) 混匀后逐次滴加TBPO，搅拌达平衡后测水相pH值。

以上实验均在25±0.3℃下进行。Ce^{3+}的实验用N_2保护。萃取和静置测pH的时间，都由条件实验确定。实验数据有两次以上平行结果。

结 果 和 讨 论

(一) K_{a_E}和K值

按文献〔1〕中(14)式

* 通讯联系人，** 中央民族学院化学组。*** 北京大学83年毕业生。

$$pK'_{a\,E} = \mathrm{pH} - \lg\alpha - \lg\frac{C_A - C_H + (H)}{C_H - (H)} = pK_{a\,E} + \lg\{1 + K(B)_o\}$$

式中$pK'_{a\,E}$中性萃取剂存在下 HTTA 的两相电离常数。在两相体系中滴加已知量 B (代表TBPO)，可求出与不同 (B)。相对应的$K'_{a\,E}$值，列于表 1。

表 1 25℃时$pK'_{a\,E}$值与TBPO浓度的关系

TBPO浓度 ($10^{-3}M$)	平衡水相pH值	$pK'_{a\,E}$值
0.0802	7.01	7.67
0.266	7.06	7.62
0.659	7.04	7.60
1.17	7.04	7.59
1.91	7.06	7.61
2.86	7.08	7.62

自表 1 看出 $pK'_{a\,E}$ 几乎不随TBPO浓度(B)。的改变而发生变化，这时$pK'_{a\,E} = pK_{a\,E}$，$K = 0$即HTTA与TBPO在溶剂CCl_4中无缔合作用，HTTA在CCl_4和0.1M $NaClO_4$中的两相电离常数的负对数$pK_{a\,E} = pK'_{a\,E} = 7.62$。本文所得$pK_{a\,E}$值与文献值[2-3]相近。

(二) 萃合物的组成及稳定常数

HTTA-TBPO协同萃取稀土时，在有机相中形成如下萃合物。(HA 代表 HTTA，A^-代表TTA^-)

$$RE^{3+} + nA^- + jHA_{(O)} + kB_{(O)} \rightleftharpoons REA_nHA_jB_{k\,(O)}$$

按文献[1]中 (31) 式，记

$$Y = \sum_{j=0}^{J}\sum_{k=0}^{K}\beta_{n\,j\,k}(HA)_o^j(B)_o^k$$

第一步近似处理，A对RE的平均配位数$\bar{n}$可由$\bar{n}'$代替；$\bar{n}' = \dfrac{n\alpha Y(A)^n}{1+\alpha Y(A)^n}$ 将$n = 3$[4]代入，则得

$$\bar{n} = \bar{n}' \simeq \frac{3\alpha Y(A)^3}{1+\alpha Y(A)^3} \qquad Y = \frac{\bar{n}}{(3-\bar{n})\alpha(A)^3}$$

而

$$(A) = \frac{C_A - \bar{n}C_M}{1+\alpha\dfrac{[H^+]}{K'_{a\,E}}}$$

通过逐点测得的pH值，可计算$\bar{n}$、(A)及Y值。

为确定 j 值，在其它条件相同时，用不同浓度 HTTA-TBPO 对一种稀土元素进行萃取滴定，可求出与各 (B)。相 对 应的 Y值。作 lgY − lg(B)。对画于图 1。由图 1 看出对于一种稀土元素，用0.01M与0.02M两种不同的 HTTA萃取时，所得lgY-lg(B)。关系的直线完全重合。表明lgY与lg(B)。的函数关系与HTTA浓度无关，故萃合物中无 HTTA

分子参加配位，即j = 0。

表 2　萃合物组成及其稳定常数

RE(Ⅲ)	萃合物组成	$\log\beta_{302}$	$\log\beta_{303}$	$\log\beta_{304}$
La	$La(TTA)_3(TBPO)_3$		28.52	
	$La(TTA)_3(TBPO)_4$			30.65
Ce	$Ce(TTA)_3(TBPO)_3$		28.96	
	$Ce(TTA)_3(TBPO)_4$			31.85
Pr	$Pr(TTA)_3(TBPO)_3$		28.99	
	$Pr(TTA)_3(TBPO)_4$			32.17
Nd	$Nd(TTA)_3(TBPO)_3$		29.04	
	$Nd(TTA)_3(TBPO)_4$			32.26
Sm	$Sm(TTA)_3(TBPO)_2$	25.67		
	$Sm(TTA)_3(TBPO)_3$		29.07	
	$Sm(TTA)_3(TBPO)_4$			32.46
Eu	$Eu(TTA)_3(TBPO)_2$	25.88		
	$Eu(TTA)_3(TBPO)_3$		29.17	
	$Eu(TTA)_3(TBPO)_4$			32.93
Gd	$Gd(TTA)_3(TBPO)_2$	25.72		
	$Gd(TTA)_3(TBPO)_3$		29.03	
	$Gd(TTA)_3(TBPO)_4$			32.88
Tb	$Tb(TTA)_3(TBPO)_2$	26.16		
	$Tb(TTA)_3(TBPO)_3$		29.50	
	$Tb(TTA)_3(TBPO)_4$			32.73
Dy	$Dy(TTA)_3(TBPO)_2$	26.03		
	$Dy(TTA)_3(TBPO)_3$		29.67	
	$Dy(TTA)_3(TBPO)_4$			32.74
Ho	$Ho(TTA)_3(TBPO)_2$	25.77		
	$Ho(TTA)_3(TBPO)_3$		29.72	
	$Ho(TTA)_3(TBPO)_4$			32.53
Er	$Er(TTA)_3(TBPO)_2$	26.17		
	$Er(TTA)_3(TBPO)_3$		29.91	
Tm	$Tm(TTA)_3(TBPO)_2$	26.20		
	$Tm(TTA)_3(TBPO)_3$		30.18	
Yb	$Yb(TTA)_3(TBPO)_2$	26.26		
	$Yb(TTA)_3(TBPO)_3$		30.40	
Lu	$Lu(TTA)_3(TBPO)_2$	26.72		
	$Lu(TTA)_3(TBPO)_3$		30.34	
Y	$Y(TTA)_3(TBPO)_2$	25.95		
	$Y(TTA)_3(TBPO)_3$		29.74	

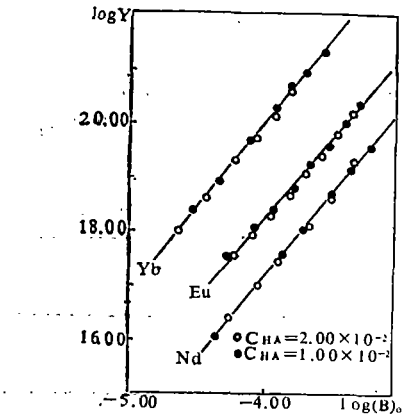


图 1 HTTA起始浓度不同时的 lgY-lg(B)。图

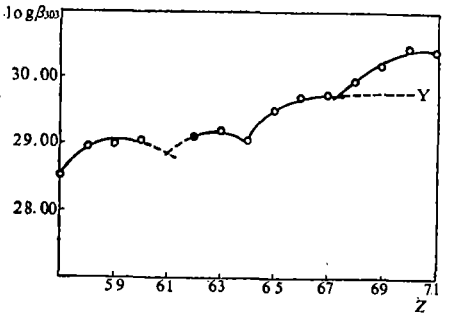


图 2 $lg\beta_{303}$随原子序数的变化关系

本体系采取 $j=0$后，上式简化为

$$Y=\sum_{k=0}^{K}\beta_{30k}(B)_{o}^{k}$$

按此式用最小二乘法求出各种稀土萃合物的组成及相应的稳定常数列于表2。从表2知HTTA-TBPO 与稀土元素在有机相中形成的萃合物通式为 $RE(TTA)_3(TBPO)_k$，($k=2,3,4$)。随稀土元素原子序数的增加，k趋向于减小，符合轻稀土倾向高配位，重稀土倾向低配位的一般规律。萃合物稳定常数β_{30k}随原子序数增加而逐渐增大，即萃合物稳定性随稀土离子半径减小而增强，表明萃合物的价键有电价成分。

(三) $lg\beta_{303}$与稀土元素原子序数的关系

图 2 示出 $lg\beta_{303}$ 与原子序数Z的对画，其图形呈明显四分组效应，在原子序数60--61，64，67—68附近有三个较低点。这与 Pepperd[5] 所指出的规律及 Nugent[6] 的解释相一致。

Y的位置在 Ho 和Er 之间，与其原子半径大小的位置相符合。

参 考 文 献

[1] 黎乐民，徐光宪，高等学校化学学报，2,12(1981)。

[2] T.Sekine,Y.Hasegawa and N.Ihara,*J.Inorg.Nucl.Chem.*,35,3968(1973).

[3] 李声崇，吴圆云，徐光宪，北京大学学报，(自然科学版)，1,17 (1985)。

[4] J.Alstad,J.H.Augustson and L.Farbu,*J.Inorg.Nucl.Chem.*,36,899(1974).

[5] D.F.Peppard,C.A.A.Bloomquist,E.P.Horwitz,S.Lewey and G.W. Mason,*J. Inorg. Nucl.Chem.*,32,339(1970).

[6] L.J.Nugent,*J.Inorg.Nucl.Chem.*,32,3485(1970).

(收稿：1984年11月15日，修改稿：1985年 3 月 9 日)

致谢：本文数据处理过程中曾得到黎乐民同志热情帮助，在此致谢。

STUDY ON THE SYNERGIC EXTRACTION OF RE(Ⅲ) IONS WITH HTTA-TBPO BY THE METHOD OF TWO-PHASE TITRATION

Li Shengchong, Dai Gangfu, Zou Zhongjie and Xu Guangxian

(Department of Chemistry, Beijing University)

Abstract

The extraction system of RE(Ⅲ)(except Pm,including Y) with thenoyltriflouroacetone (HTTA) and tributylphosphine oxide (TBPO) was studied by two-phase titration method.The results showed that: (1) There is no association between HTTA and TBPO under experimental conditions. (2) The mixed ligand complexes of types RE $(TTA)_3$ $(TBPO)_2$,RE$(TTA)_3$ $(TBPO)_3$,RE $(TTA)_3$ $(TBPO)_4$ were formed in the organic phase and their stability constants were determined. (3) The stability constants β_{30k} of RE $(TTA)_3(TBPO)_k$ increase with the atomic number of the lanthanide. $\log\beta_{303}$ shows a clear tetrad effect.The position of $\log\beta_{303}$ for Y is between that for Ho and Er.