第2卷 第2期 应 用 化 学 Vol. 2 No. 2
1985年6月 Chinese Journal of Applied Chemistry Jun. 1985

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEH[EHP])萃取稀土元素机理的研究

Ⅰ. 稀土元素(Ⅲ)在 HNO_3-H_2O-HEH〔EHP〕体系中的分配及温度和溶剂效应*

李德谦 张 杰 徐 敏**
(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了HEH〔EHP〕的正己烷溶液在不同浓度(0—11M)的硝酸介质中萃取稀土元素(Ⅲ)的平衡规律。借助IR、NMR测定和斜率法研究了不同硝酸浓度下的萃取平衡反应,计算了不同萃取机理的浓度平衡常数。研究了温度和溶剂对萃取平衡的影响,测定了不同硝酸浓度和温度下各相邻元素对的分离因数,计算了萃取平衡反应的焓变值ΔH、相对自由能变化值$\Delta Z_{\bar{x}}$以及相对熵变值$\Delta S_{\bar{x}}$,并考察了这些热力学函数随原子序数的递变规律。

自从 Peppard 等人[1-3]发表了2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(以下简称HEH〔EHP〕,以HL表示)从矿物酸溶液中萃取钽、铜、钍和铀的工作以来,用HEH〔EHP〕萃取稀土元素的研究和应用日益广泛。我们曾系统地研究了HEH〔EHP〕从矿物酸溶液中萃取稀土(Ⅲ)、铈(Ⅳ)和钍的化学,并指出它是分离单一稀土的有效萃取剂[4]。马恩新等[5]研究了HEH〔EHP〕从低浓度硝酸介质中萃取镧系元素,测定了它与镧、钕固体络合物的组成,并研究了萃取反应热力学函数以及它们与原子序数的递变规律。

本文较系统地研究了HEH〔EHP〕的正己烷溶液从硝酸溶液中萃取15个稀土元素的平衡规律。用IR、NMR和斜率法讨论了不同硝酸浓度区的萃取机理。研究了温度和溶剂对萃取平衡的影响,计算了萃取反应的焓变值(ΔH),还以镧或钕(在高浓度硝酸区)作对照,计算了各个稀土元素萃取平衡的相对自由能变化值($\Delta Z_{\bar{x}}$)以及相对熵变值($\Delta S_{\bar{x}}$),并考察了这些热力学函数随原子序数的递变规律。

实 验 部 分

(一) 试剂

HEH〔EHP〕(上海有机所合成)经铜盐纯化,含量>99%。稀土硝酸盐溶液由纯度

* 本文曾于1983年在杭州召开的第三次全国稀土萃取和化学学术讨论会上宣读。
** 武汉大学81年毕业生。

>99.9%的单一稀土氧化物制得。其它试剂均为分析纯。

（二）试验方法与仪器

将等体积的两相溶液置于平衡管中，恒温 30 分钟，除温度试验外，均在25±1℃下振荡15分钟。

试验用原始水相稀土浓度均为0.03*M*，在低酸度时，水相均用 (Na,H)NO_3 维持离子强度：$\mu_{La}=0.20M$，$\mu_{Ce}=0.80M$，$\mu_{Pr}=0.90M$，$\mu_{Nd-Tb}=1.00M$，$\mu_{Dy}=1.20M$，$\mu_{Ho-Lu_Y}=1.50M$。HEH〔EHP〕浓度为1.00F。水相和有机相（用 6*M* HNO_3 反萃）中的稀土浓度用EDTA络合滴定法测定。

红外光谱用 Perkin-Elmer599B 分光光度计测量。核磁共振谱用日本 JEOLFX-100 NMR仪测得。

结 果 与 讨 论

（一）稀土元素在不同酸度下的萃取平衡

图 1 为不同浓度HNO_3溶液中HEH〔EHP〕萃取稀土(Ⅲ)的分配曲线。可以看出，随着平衡水相〔H^+〕的增加，稀土(Ⅲ)（以 Ln^{3+} 表示）的分配比(*D*)迅速减小，达到一最小值。当〔H^+〕继续增大时，所有重稀土元素（包括钇）的*D* 值随〔H^+〕的增加而增大，但轻稀土（La—Gd）在试验条件下（2—11*M* HNO_3）基本不被萃取。

HEH〔EHP〕在低酸度时萃取稀土(Ⅲ)按阳离子交换机理进行[4]。对大多数稀土离子（特别是重稀土离子）来说，其萃取平衡反应可表示为：

$$Ln^{3+}+3(HL)_{2\,(o)}\overset{K_1}{\rightleftharpoons}Ln(HL_2)_{3\,(o)}+3H^+ \qquad (1)$$

（下角(o)代表有机相，无角标均表示水相，下同）随着HNO_3浓度的增加，HEH〔EHP〕萃取 HNO_3 的能力增大，其二聚分子逐渐被破坏。在高酸度下 HEH〔EHP〕萃取稀土离子按溶剂化机理进行：

$$Ln^{3+}+3NO_3^-+2(HL)_{2\,(o)}\overset{K_2}{\rightleftharpoons}Ln(NO_3)_3\cdot 4HL_{(o)} \qquad (2)$$

与此同时，HEH〔EHP〕又萃取HNO_3[6]：

$$H^++NO_3^-+H_2O+\frac{1}{2}(HL)_{2\,(o)}\overset{K_H}{\rightleftharpoons}HNO_3\cdot(H_2O)\cdot HL_{(o)} \qquad (3)$$

阳离子交换和溶剂化两种机理是逐渐过渡的，有机相中存在着 HEH〔EHP〕的二聚分子和单体分子，可以认为溶剂化物的生成是逐渐产生的。萃取反应可用以下通式表示：

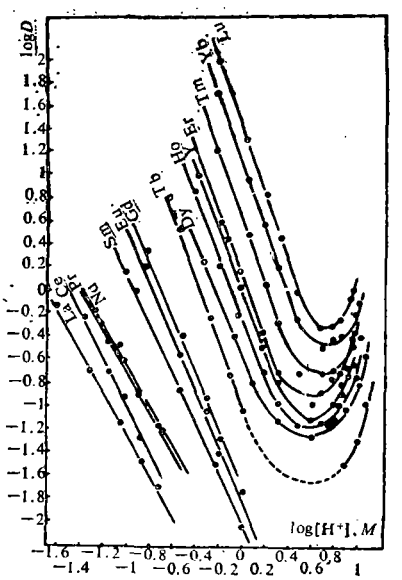


图 1 平衡水相酸度对HEH〔EHP〕萃取稀土离子(Ⅲ)的影响

$$Ln^{3+} + iNO_3^- + (3 - \frac{1}{3}i)(HL)_{2(o)} \overset{K}{\rightleftharpoons}$$

$$Ln(NO_3)i(HL_2)_{3-i}\frac{4}{3}i(HL)_{(o)} + (3-i)H^+ \qquad (4)$$

其中$i = 0,2,3$，当$i = 0$时就是反应式(1)；随着HNO_3浓度增加，i逐渐增大，当$i = 3$时就是反应式(2)。

一些稀土离子（如La^{3+}、Ce^{3+}等）在低酸度时的K_1值在10^{-4}—10^{-3}数量级，而Ln^{3+}与NO_3^-所形成的$Ln(NO_3)^{2+}$络合物，对轻稀土(Ⅲ)来说其β_1在1—2之间，重稀土(Ⅲ)的$\beta_1 < 1$[7-9]。因此，轻稀土离子较易于形成$Ln(NO_3)^{2+}$。在图1曲线中，低酸度时轻稀土(Ⅲ)的斜率在－3到－2之间，而重稀土(Ⅲ)的斜率基本上为－3。这说明用HEH〔EHP〕从低浓度的HNO_3溶液中萃取轻稀土离子时有一定量的NO_3^-参与了萃取反应。

HEH〔EHP〕萃取稀土离子的浓度平衡常数K_1和K_2（表2）可由式(1),(2),(3)算得。

由式(1)：
$$K_1 = \frac{〔Ln(HL_2)_3〕_{(o)}〔H^+〕^3}{〔Ln^{3+}〕〔(HL)_2〕^3_{(o)}} = D\cdot\frac{(1+\sum_1^n\beta_n〔NO_3^-〕^n)〔H^+〕^3}{(S/2-3〔Ln^{3+}〕_{(o)})^3} \qquad (5)$$

其中$〔HL〕_{2(o)} = (S/2 - 3〔Ln^{3+}〕_{(o)})$，$S$为HEH〔EHP〕的初始分析浓度，计算$K_1$值时取$n = 1$，各稀土离子的$\beta_1$值取自文献[7—9]。

由式(2)和(3)：
$$K_2 = \frac{〔Ln(NO_3)_3\cdot 4HL〕_{(o)}}{〔Ln^{3+}〕〔NO_3^-〕^3〔(HL)_2〕^3_{(o)}} = \frac{D}{〔NO_3^-〕^3〔(HL)_2〕^3_{(o)}}$$

$$= D\cdot\frac{4(1+K_H〔H^+〕^2\cdot a_{H_2O})^2}{〔NO_3^-〕^3(S-4〔Ln^{3+}〕_{(o)})^2} \qquad (6)$$

其中$〔(HL)_2〕_{(o)} = (S - 〔H^+〕_{(o)} - 4〔Ln^{3+}〕_{(o)})/2 = \frac{S-4〔Ln^{3+}〕_{(o)}}{2(1+K_H〔H^+〕^2\cdot a_{H_2O})}$，$a_{H_2O}$为$H_2O$的活度，$K_H = 4.1\times10^{-3}$[6]。

（二）温度对萃取平衡的影响和热力学函数的测定

测定了不同酸度下温度（10—50℃）对HEH〔EHP〕萃取稀土离子的影响。结果表明，除La，Sm，Eu和Gd温度对其影响不明显外，Ce，Pr和Nd的K_1随温度升高略有增加。其余稀土离子的K_1和K_2均随温度升高有明显的下降（见图2）。

按热力学方程式$(\Delta\lg K/\Delta)(1/T) = -\Delta H°/2.303R$，由最小二乘法求得萃取平衡反应的焓变值$\Delta H$（见表2）。

又因
$$\Delta Z° = \Delta H° - T\Delta S°, \quad \Delta Z° = -RT\ln K$$

所以萃取时各稀土离子间的相对自由能变化$\Delta(\Delta Z°) = \Delta Zr° = -RT\ln K_x/K'_x = -RT\ln\beta$，由此可求出各个稀土离子相对于镧的自由能变化$\Delta Z_{a1}$及相对于铽的自由能变化$\Delta Z_{r2}$，再与$\Delta H$关联，又可求得相对熵变值$\Delta S_{r1}$和$\Delta S_{a2}$（见表2）。

图3是不同酸度下温度对分离因数（β）的影响。

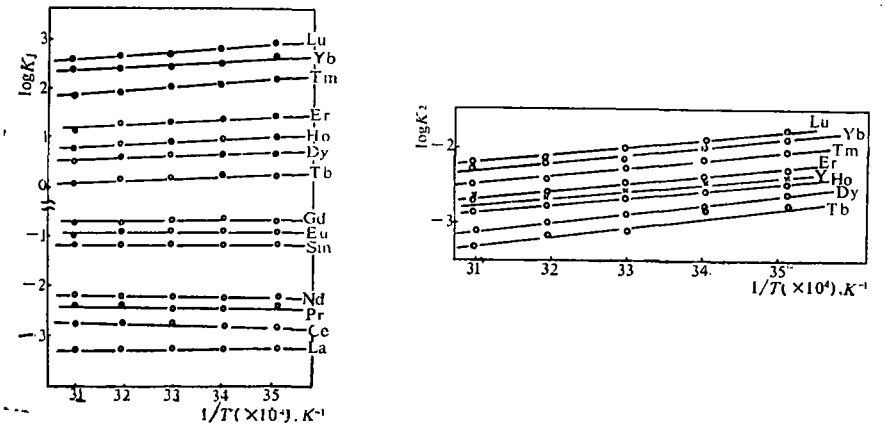


图 2 温度对K的影响

(1) $\lg K_1 - 1/T$, (2) $\lg K_2 - 1/T$

表 2 HEH[EHP]-正己烷萃取稀土(Ⅲ)的相对自由能变化，焓变，相对熵变和浓度平衡常数

Ln(Ⅲ)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
K_1	2.5×10^{-4}	5.5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.5×10^{-2}	1.1×10^{-1}	1.8×10^{-1}	
ΔH_1 (kcal/mol))		0.131	0.654	0.458				
ΔZ_1 (kcal/mol)		−0.467	−1.06	−1.20	−2.73	−3.61	−3.90	
ΔSr_1 (e.u.)		2.00	5.75	5.60	9.27	12.09	13.07	
Ln(Ⅲ)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
K_1	1.3	3.1	6.5	17.3	87.3	297	602	16
K_2	8.0×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}	6.3×10^{-3}	9.0×10^{-3}	2.3×10^{-3}
ΔH_1 (kcal/mol)	−1.11	−1.11	−1.80	−1.52	−2.62	−1.96	−3.27	−1.63
ΔH_2 (kcal/mol)	−4.51	−3.91	−3.26	−3.47	−3.37	−3.51	−3.11	−3.47
ΔZr_1 (kcal/mol)	−5.07	−5.59	−6.03	−6.69	−7.59	−8.32	−8.75	−6.57
ΔZr_2 (kcal/mol)		−0.240	−0.446	−0.742	−0.938	−1.22	−1.43	−0.625
ΔSr_1 (e.u.)	13.28	15.02	14.19	17.17	16.69	21.35	18.80	
ΔSr_2 (e.u.)		4.97	5.67	6.00	6.99	7.46	9.51	5.61

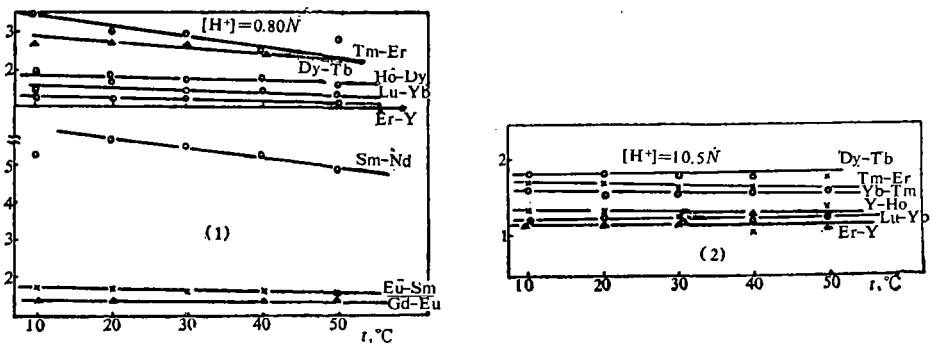


图 3 不同酸度下温度对β的影响

(1) 低酸度β-t 图, (2) 高酸度β-t 图

（三）萃取平衡常数和热力学函数随原子序数的递变规律

将所测得的K，$\Delta Z_{\text{配}}$和$\Delta S_{\text{配}}$与稀土元素的原子序数作图（图 4）可以看出，无论低酸度还是高酸度其K，$-\Delta Z_{\text{配}}$和$\Delta S_{\text{配}}$都随原子序数递增，并且具有明显的“四分组”效应。

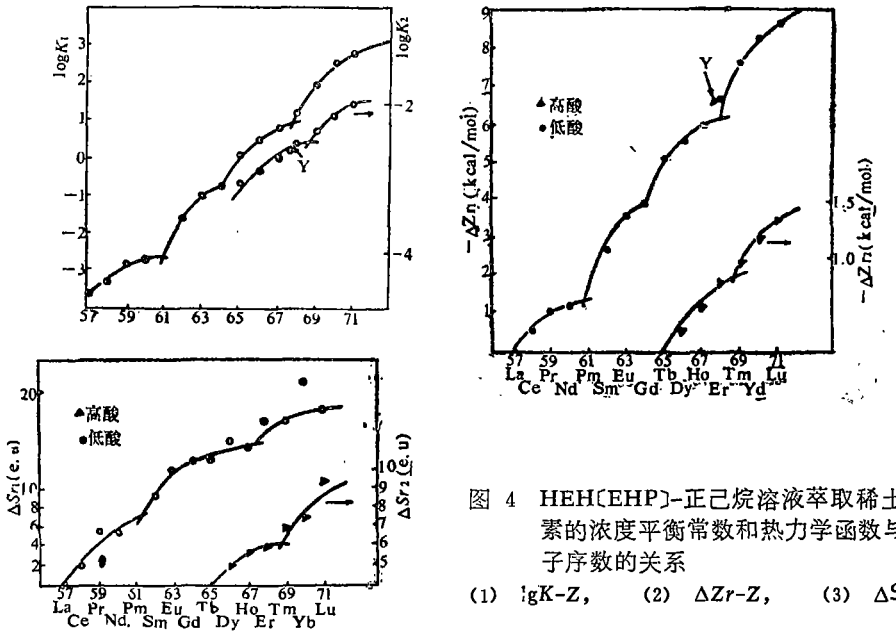


图 4　HEH〔EHP〕-正己烷溶液萃取稀土元素的浓度平衡常数和热力学函数与原子序数的关系

(1) $\lg K$-Z，　(2) ΔZr-Z，　(3) ΔSr-Z

（四）溶剂对 HEH〔EHP〕萃取Yb(Ⅲ)的影响

为了提高HEH〔EHP〕的萃取容量和选择性，观测溶剂对 HEH〔EHP〕萃取稀土元素的影响具有实际意义。从图 5 和表 3 的结果表明，溶剂对HEH〔EHP〕萃取 Yb(Ⅲ) 的影响是较大的。由于高低酸度下的萃取机理不同，其影响也有差异。但对于煤油和正己烷，两种机理下的 K 值都是最大，对于氯仿，K 值都最小，这可能是由于氯仿与 HEH〔EHP〕形成了较为稳定的氢键，导致 HEH〔EHP〕的活度减

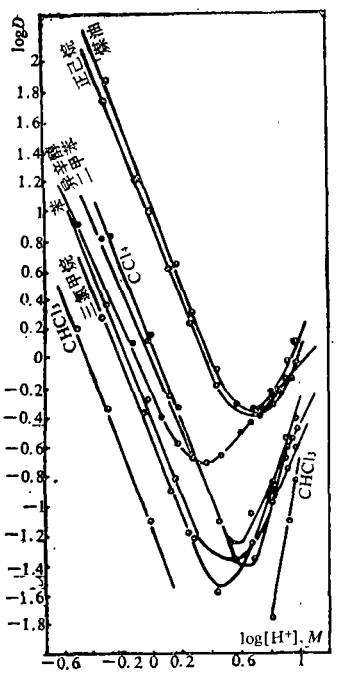


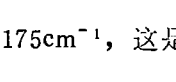
图 5　溶剂对HEH〔EHP〕萃取Yb(Ⅲ)的影响

表 3　不同溶剂下HEH〔EHP〕萃取 Yb(Ⅲ)的浓度平衡常数

溶剂 \ K (介电常数)	K_1	K_2
煤　油	405	8.5×10^{-2}
正 己 烷 (1.89)	300	6.3×10^{-3}
四氯化碳 (2.24)	27.5	2.8×10^{-3}
二 甲 苯 (2.4)	22.6	2.6×10^{-3}
异 辛 醇	10.4	6.6×10^{-3}
苯 (2.28)	7.0	1.8×10^{-3}
二氯甲烷 (9.1)	5.0	2.5×10^{-3}
氯　仿 (4.8)	0.93	1.5×10^{-3}

小。在低酸度下各种溶剂的 $\lg D - \lg[H^+]$ 关系曲线的斜率基本为-3，随着$[H^+]$的增加，D迅速下降至一最小值，但每种溶剂达到最小值的$[H^+]$是不同的。

（五）萃合物的红外光谱与核磁共振谱

图6是不同酸度下HEH[EHP]萃取Yb(Ⅲ)饱和有机相的红外光谱。HEH[EHP]形成氢键的膦酰基伸展振动 $\nu_{P=O}$ 在 1200cm^{-1} 出现，而且谱带较宽。P—OH的缔合OH在2500—2700cm^{-1} 和 2000—2400cm^{-1}，其弯曲振动区在 1600—1750cm^{-1}。在低酸度下HEH[EHP]被Yb(Ⅲ)饱和后，其缔合OH吸收均消失，这是由于Yb(Ⅲ)取代了OH基上的氢。另外，P=O 的振动带移至 1175cm^{-1}，这是由于形成了  弱的化学键，说明低酸度时饱和萃取的反应可能是：

$$Ln^{3+} + \frac{3}{2}(HL)_{2(o)} \rightleftharpoons LnL_{3(o)} + 3H^+ \qquad (7)$$

随着HNO_3浓度增加，HEH[EHP]的缔合OH吸收宽带的强度增大，在1500cm^{-1}和1300cm^{-1}出现了NO_3^-的特征吸收带，并且逐渐增强。表明萃取反应随着HNO_3浓度增加逐渐向溶剂化机理过渡。

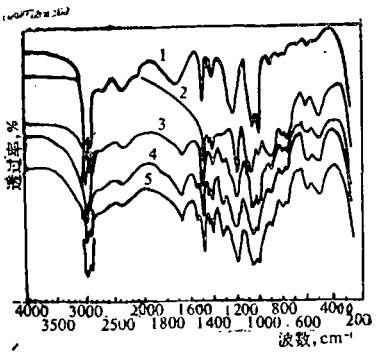


图 6 HEH[EHP]萃取Yb(Ⅲ)饱和有机相的红外光谱

1—纯HEH[EHP]； 2—Yb(Ⅲ)-0.5M HNO_3；3—Yb(Ⅲ)-3.0 M HNO_3； 4—Yb(Ⅲ)-6.0 M HNO_3； 5—Yb(Ⅲ)-10.0M HNO_3

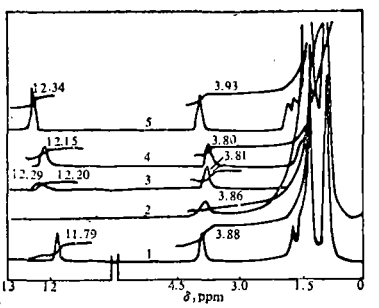


图 7 HEH[EHP]萃取Yb(Ⅲ)和HNO_3饱和有机相的核磁共振谱

1—纯HEH[EHP]； 2—Yb(Ⅲ)-0.15$M$$HNO_3$；3—Yb(Ⅲ)-5.0 M HNO_3； 4—Yb(Ⅲ)-9.7 M HNO_3； 5—11.6M HNO_3

图7是 HEH[EHP]-CCl_4 萃取 Yb(Ⅲ) 和 HNO_3 饱和有机相的核磁共振谱。HEH[EHP]的缔合羟基氢的化学位移在 11.79ppm 处。低酸度时原有的缔合羟基氢由于被Yb(Ⅲ)置换而消失，谱线增宽。中等酸度时在 12.20ppm 和 12.29ppm 处有新峰，羟基氢向低场移动，按积分曲线估算，除了部分Yb(Ⅲ)以阳离子交换形式置换出少量氢以外，很大程度上是溶剂化物形成所致。高酸度时羟基氢由于HEH[EHP]萃取HNO_3而向低场移动（12.15ppm），可以认为主要是溶剂化萃取反应。萃取HNO_3时，由于 HEH[EHP]被HNO_3饱和，使得原有HEH[EHP]上的羟基氢大大加强，并向低场移动(12.34 ppm)，根据计算，证明 HEH[EHP]与 HNO_3 的萃合物组成是HNO_3·HL。这与我们以前的结果相吻合[6]。

致谢：孝延文同志摄制核磁共振谱，特此致谢。

参 考 文 献

[1] D.F.Peppard, G.W.Mason and I.Hucher *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 245 (1961).
[2] D.F.Peppard, M.N.Namboodiri and G.W.Mason *ibid.*, 24, 979 (1962).
[3] D.F.Peppard, G.W.Mason, I.Hucher and F.A.J.A.Brandao *ibid.*, 24,1387 (1962).
[4] Li Deqian, Wan Xiong, Lin Daozhi, Xie Yanfeng, Lin Su Xian, Wang Zhonghuai, Li Han and Ji Enyui Proceedings International Solvent Extraction Conference, Liege, Belgium; Paper, No.80—202, Sep.6, 1980.
[5] 马恩新，严小敏，王三益，龙海燕，袁承业，中国科学，5，565 (1981)。
[6] 李德谦，王忠怀，长春应用化学研究所集刊，第十七集，122页 (1981)。
[7] D.F.Peppard, G.W.Mason and I.Hucher *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 881 (1962).
[8] Z.Kolarik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 32 (1), 435 (1967).
[9] А.Ц.Михайличенко и N.E.Курдн *Радиохимия*, 11, 356 (1969).

(收稿：1984年6月9日，修改稿：1984年10月27日)

STUDIES OF EXTRACTION MECHANISM OF RARE EARTH COMPOUNDS WITH MONO (2-ETHYL HEXYL) 2-ETHYL HEXYL PHOSPHONATE (HEH〔EHP〕)

I. THE DISTRIBUTION OF RARE EARTH COMPOUNDS IN THE SYSTEM HNO_3-H_2O-HEH〔EHP〕AND THE EFFECT OF TEMPERATURES AND SOLVENTS

Li Deqian, Zhang Jie and Xu Min
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

The extraction behaviour of rare earth elements(Ⅲ) from nitric acid solution by HEH〔EHP〕-hexane has been systematically investigated. The mechanism of extraction carried out in different acidities is discussed in terms of slope, IR and NMR data obtained. It is concluded that at low aqueous acidity, rare earths(Ⅲ) are extracted by a cation-exchange reaction with hydrogen liberation:

$$Ln^{3+} + 3(HL)_{2\,(o)} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Ln(HL_2)_{3\,(o)} + 3H^+ \qquad (1)$$

and at high aqueous acidity the extraction is accompanied by a solvation reaction similar to that for TBP,

$$Ln^{3+} + 3NO_3^- + 2(HL)_{2\,(o)} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Ln(NO_3)_3 \cdot 4HL_{(o)} \qquad (2)$$

The influences of temperature and solvent upon the extraction equilibrium under different conditions were discussed in detail. The equilibrium constants (K_1 anb K_2) and the thermodynamic functions (ΔH, $\Delta Z_{\bar{x}}$ and $\Delta S_{\bar{x}}$)of extraction reaction were calculated. The dependency of K,$\Delta Z_{\bar{x}}$ and $\Delta S_{\bar{x}}$ on the atomic number of rare earth elements were also discussed.