

烷基膦酸单烷基酯萃取钪的机理研究

赵云岭 李德谦

(中国科学院长春应用化学研究所稀上化学与物理开放实验室, 长春, 130022)

叶伟贞

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

研究了仲辛基膦酸单异辛基酯(PT-19)、异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛基酯(PT-2)和2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(P_{507})等烷基膦酸单烷基酯的正庚烷溶液从盐酸介质中萃取钪的机理。讨论了平衡水相酸度、萃取剂浓度、温度对萃取平衡的影响, 计算了反应的浓度平衡常数和热力学函数, 考察了萃合物的 IR 与 NMR 谱。

关键词 钪, 烷基膦酸单烷基酯, 萃取。

一、前 言

钪是典型的稀散元素, 很少形成单独的矿物, 大多是分散伴生于其它矿物中, 钪的主要来源是从其它矿石的副产品中回收得到。由于钪及其化合物所具有的优异的物理化学性能, 使它成为现代高科技发展急需的主要材料, 因而研究钪的回收和纯化具有重要意义。在钪的回收提纯中, 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)主要用于从含钪量低的溶液中初步富集钪^[1,2]; TBP 则用于提纯钪和处理富钪精矿^[3,4], 但都存在萃取酸度高, 反萃取困难等问题。为了提高萃取选择性, 降低萃取酸度和改善反萃取条件, 作者研究了仲辛基膦酸单异辛基酯(PT-19)、异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛基酯(PT-2)及2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(P_{507})等烷基膦酸单烷基酯(以 HL 表示)的正庚烷溶液从 HCl 介质中萃取 Sc(III)的机理, 确定了萃合物组成, 讨论了水相酸度、萃取剂浓度、温度等对萃取平衡的影响, 计算了萃取平衡常数和热力学函数, 研究了萃合物的 IR 和 NMR 谱。这些系统的研究结果尚未见报道。

二、实验部分

1. 试剂

PT-19, PT-2由上海有机化学研究所提供, 其分子量分别为306和348, 含量>99%。 P_{507} 为上

* 国家自然科学基金资助项目
1991年1月16收到, 1991年12月14日收到修改稿。

海有机化学研究所实验厂产品,经铜盐结晶纯化。

Sc(Ⅲ)贮备液 光谱纯 Sc_2O_3 溶于 HCl ,配成所需 pH 值的溶液,正庚烷及其它试剂均为分析纯。

2. 实验方法及仪器

萃取平衡 将等体积的水相和有机相置于磨口平衡管中,除温度试验外,均在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 或 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 下恒温 30min,然后振荡 30min,离心分相后,取样分析水相中 Sc(Ⅲ)浓度,用差减法求得有机相中 Sc(Ⅲ)浓度,从而求得分配比 D 。

烷基磷酸单烷基酯浓度是在无水乙醇介质中,以酚酞为指示剂,用标准 NaOH 溶液标定。Sc(Ⅲ)是以 6,8-萘二磺酸偶氮氯磷为显色剂,分光光度法测定^[5]。用 pHS-3C 型酸度计测定 pH 值;用 PE-580 型红外光谱仪,在 KBr 晶体盐板上涂膜或压片测定 IR 谱;以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标在 FX-100 型核磁共振波谱仪上测定 NMR 谱。

三、结果与讨论

1. 水相酸度对萃取平衡的影响

图1为平衡水相 pH 与 PT-19,PT-2, P_{507} 萃取 Sc(Ⅲ)的分配比 D 的关系。从图1可见,随着平衡水相酸度增大, D 减小。由最小二乘法求得 $\lg D$ -pH 关系曲线的斜率为 3。结果表明,烷基磷酸

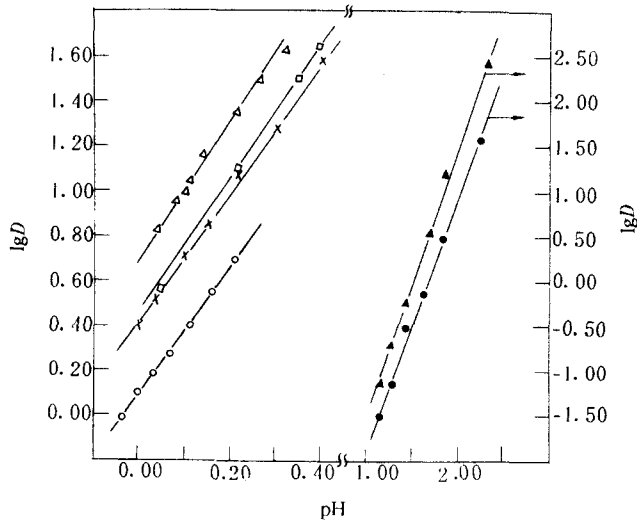


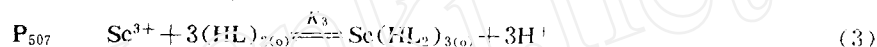
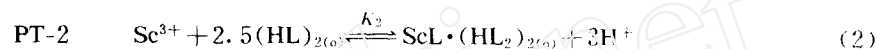
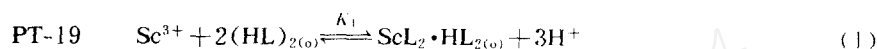
图1 平衡水相 pH 和 $\lg D$ 的关系

△——PT-19浓度 $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (单体浓度,下同), $[\text{Sc}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; □——PT-19浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Sc}^{3+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; ×—— P_{507} 浓度为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; ○—— P_{507} 浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{Sc}^{3+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[(\text{H},\text{Na})\text{Cl}] = 1.0 \text{ mol/l}$, $t = 30^\circ\text{C}$ 。▲——PT-2浓度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; ●——PT-2浓度为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{Sc}^{3+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[(\text{H},\text{Na})\text{Cl}] = 1.0 \text{ mol/l}$; $t = 25^\circ\text{C}$ 。

单烷基酯萃取Sc(Ⅲ)的能力为:PT-19>P₅₀₇>PT-2;对于镧系离子和钇的萃取,我们也观察到同样的萃取次序。在所研究的3种烷基磷酸单烷基酯中,PT-2的空间位阻效应大于PT-19和P₅₀₇,因此萃取稀土离子的能力较低,而PT-19和P₅₀₇结构类型相同,分子量相等,但PT-19分子中与磷原子直接相连的仲辛基(1-甲基庚基)比P₅₀₇有较大的空间位阻效应,而实验结果是PT-19萃取稀土离子的能力大于P₅₀₇,这可能与磷(膦)酰氧原子电荷密度等其它结构效应有关。

2. 萃取剂浓度对萃取平衡的影响

萃取剂浓度对萃取平衡的影响示于图2。结果表明, D 随自由萃取剂浓度 $[(HL)_2]_{(o)}$ 增加而增大,由最小二乘法求得PT-19,PT-2和P₅₀₇的 $\lg D \sim \lg[(HL)_2]_{(o)}$ 关系曲线的斜率分别为2.2、5和3。由图1和图2可认为PT-19,PT-2及P₅₀₇萃取Sc³⁺均属阳离子交换机理,萃取反应可表示为



萃取反应平衡常数表达式为

$$K_1 = \frac{[\text{ScL}_2 \cdot \text{HL}_2]_{(o)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Sc}^{3+}] [(HL)_2]_{(o)}^2}$$

$$\lg K_1 = \lg D - 3\text{pH} - 2\lg[(HL)_2]_{(o)} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ScL} \cdot (\text{HL}_2)_2]_{(o)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Sc}^{3+}] [(HL)_2]_{(o)}^{2.5}}$$

$$\lg K_2 = \lg D - 3\text{pH} - 2.5\lg[(HL)_2]_{(o)} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Sc}(\text{HL}_2)_3]_{(o)} [\text{H}^+]^3}{[\text{Sc}^{3+}] [(HL)_2]_{(o)}^3}$$

$$\lg K_3 = \lg D - 3\text{pH} - 3\lg[(HL)_2]_{(o)} \quad (6)$$

PT-19萃取Sc(Ⅲ)的机理与苯基磷酸辛基酯的相似^[6]。P₅₀₇萃取Sc(Ⅲ)的机理与其它稀土离子相似^[7],并且与苯基磷酸己基酯萃取Sc(Ⅲ)的机理一致^[8]。

表1 烷基磷酸单烷基酯萃取Sc(Ⅲ)的浓度平衡常数

		[Sc ³⁺]=2.5×10 ⁻⁴ mol/l, [(H,Na)Cl]=1.0mol/l, t=30℃			lgK ₁
PT-19	[HCl]0.80mol/l	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	5.23 4.74 4.24 3.74 3.24 2.74 2.24		6.17±0.02
		lgK ₁	6.45 6.16 6.17 6.49 6.49 6.49 7.6.49		
PT-2	[HCl]1.00mol/l	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	5.23 4.74 4.24 3.74 3.24 2.74 2.24 1.74		6.46±0.03
		lgK ₁	6.48 6.43 6.47 6.44 6.44 6.45 6.46 6.49		
		[Sc ³⁺]=2.7×10 ⁻⁴ mol/l, [(H,Na)Cl]=1.0mol/l, t=25℃			lgK ₂
PT-2	pH=1.40	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	7.81 7.28 7.00 6.72 6.16 5.60 5.01 3.92		2.10±0.03
		lgK ₂	2.13 2.12 2.09 2.08 2.07 2.09 2.07 2.11		
P ₅₀₇	pH=1.61	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	6.72 6.16 5.60 5.04 4.48 3.92 3.36		2.17±0.01
		lgK ₂	2.17 2.13 2.21 2.22 2.17 2.21 2.13		
		[Sc ³⁺]=2.7×10 ⁻⁴ mol/l, [(H,Na)Cl]=1.0mol/l, t=30℃			lgK ₃
P ₅₀₇	[HCl]0.60mol/l	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	4.73 4.14 3.55 2.96 2.36 1.78 1.18		9.18±0.03
		lgK ₃	9.16 9.15 9.19 9.18 9.20 9.22 9.21		
P ₅₀₇	[HCl]0.70mol/l	[HL]×10 ³ /mol·l ⁻¹	5.32 4.73 4.14 3.55 2.96 2.36 1.78		9.09±0.04
		lgK ₃	9.06 9.13 9.09 9.06 9.05 9.13 9.12		

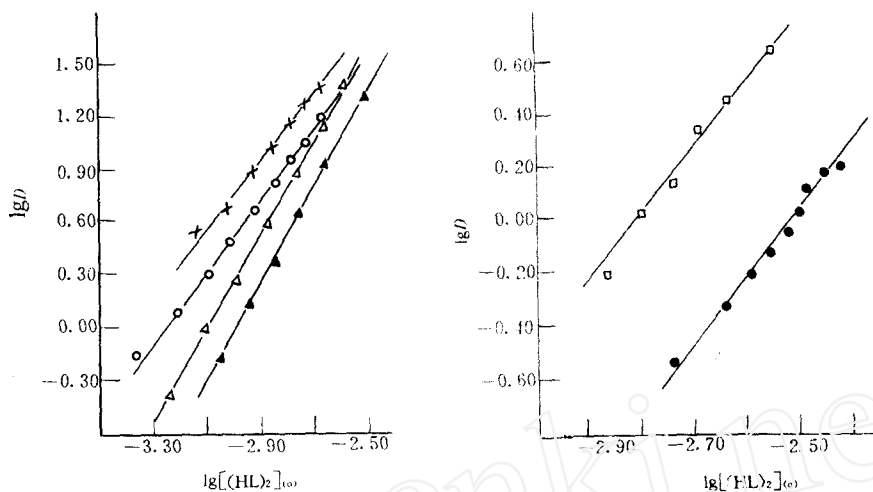


图2 萃取剂浓度对萃取平衡的影响

PT-19: $[\text{Sc}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[(\text{H}, \text{Na})\text{Cl}] = 1.0 \text{ mol/l}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, \times — $[\text{HCl}] = 0.80 \text{ mol/l}$, \circ — $[\text{HCl}] = 1.00 \text{ mol/l}$;
 P₅₀₇: $[\text{Sc}^{3+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[(\text{H}, \text{Na})\text{Cl}] = 1.0 \text{ mol/l}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Δ — $[\text{HCl}] = 0.60 \text{ mol/l}$, \blacktriangle — $[\text{HCl}] = 0.70 \text{ mol/l}$;
 PT-2: $[\text{Sc}^{3+}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[(\text{H}, \text{Na})\text{Cl}] = 1.0 \text{ mol/l}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, \square — $\text{pH} = 1.61$, \bullet — $\text{pH} = 1.40$.

根据式(4)–(6)可分别计算出 K_1 , K_2 和 K_3 (表1)。从表1可见, $\lg K$ 与萃取剂浓度、水相酸度基本无关。 $K_3(\text{P}_{507}) > K_1(\text{PT-19}) > K_2(\text{PT-2})$, 结果与图1所得不同, 这可能是由于萃合物组成不同, $\lg K$ 表达式不同所致。

3. Sc(Ⅲ)的饱和萃取

用饱和法研究了 PT-19, PT-2 萃取 Sc(Ⅲ) 有机相组成(表2)。由表2可见, 饱和萃合物组成为 ScL_3 , 可以认为 PT-19, PT-2 饱和萃取 Sc(Ⅲ) 的反应是

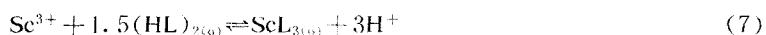


表2 饱和有机相分析结果

	PT-19	PT-2
$[\text{HL}]_{(\text{o})}$	$3.59 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$	$3.97 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
$[\text{Sc}^{3+}]_{(\text{o})}$	$1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$	$1.23 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
$[\text{Cl}^-]_{(\text{o})}$	未检出	未检出
$[\text{HL}]_{(\text{o})}/[\text{Sc}^{3+}]_{(\text{o})}$	3.2	3.2

4. 温度对萃取平衡的影响

图3是温度与 $\lg K$ 的关系。由图3可见, 随着温度升高, $\lg K$ 减小, 萃取过程是放热反应。根

据热力学方程,计算出萃取反应的热力学函数(表3)。

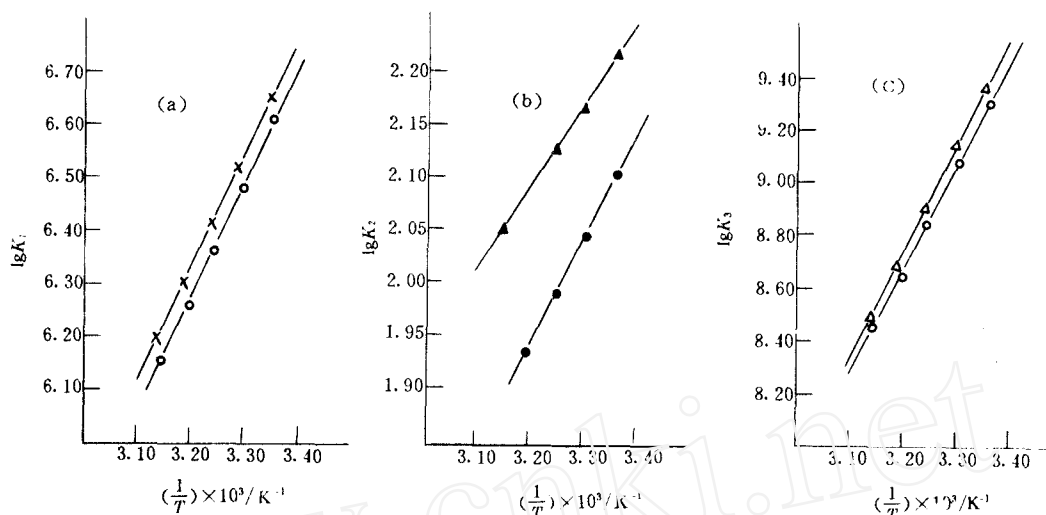


图3 温度对萃取平衡的影响

- (a) PT-19 = $5.89 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{Sc}^{3+} = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; \times — HCl = 0.70 mol/l, \circ — HCl = 0.80 mol/l;
 (b) PT-2 = $5.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{Sc}^{3+} = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; \blacktriangle — pH = 1.61, \bullet — pH = 1.40;
 (c) P₅₀₇ = $3.90 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{Sc}^{3+} = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Δ — HCl = 0.60 mol/l, \circ — HCl = 0.70 mol/l.

表3 萃取反应的热力学函数值

温度 T / K	PT-19			PT-2			P ₅₀₇		
	$-\Delta H /$ kJ·mol ⁻¹	$-\Delta G /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ·mol ⁻¹	$-\Delta H /$ kJ·mol ⁻¹	$-\Delta G /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ·mol ⁻¹	$-\Delta H /$ kJ·mol ⁻¹	$-\Delta G /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ·mol ⁻¹
298.15	37.35	37.97	2.07	12.96	12.67	0.98	59.18	53.08	20.48
303.15		37.83	1.57		12.58	1.24		52.73	21.28
308.15		37.82	1.52		12.57	1.25		52.20	22.66
313.15		37.80	1.44		—	—		51.82	23.52
318.15		37.75	1.25		12.50	1.44		51.50	24.15

5. 萃合物的 IR 及 NMR 谱

图4是 PT-19, PT-2及 P₅₀₇萃取 Sc(Ⅲ)饱和萃合物的 IR 谱,曲线2,4,5分别是 PT-19, PT-2 和 P₅₀₇纯液膜的 IR 谱,PT-19, PT-2, P₅₀₇形成氢键的磷酸基伸缩振动 $\nu_{\text{P-O}}$ 均在 1200 cm^{-1} 出现,而且谱带较宽, P—OH 的缔合 OH 伸缩振动区在 $2500-2700 \text{ cm}^{-1}$, 而与 P—OH 缔合 OH 振动有关的两个频率区在 $2000-2400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1600-1750 \text{ cm}^{-1}$, 这三个宽吸收区是 P—OH 基的特征, 曲线1,3,6分别是 PT-19, PT-2, P₅₀₇萃取 Sc(Ⅲ)饱和萃合物的 IR 谱。图中 PT-19, PT-2, P₅₀₇的缔合 OH 吸收宽带在萃合物中全部消失, 这是由于 Sc(Ⅲ)取代了 OH 基上的氢。另外, 原有的 P=O 伸缩振动消失, 分别在 1140 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} 和 1040 cm^{-1} 出现了 PT-19, PT-2, P₅₀₇的 $\begin{matrix} \diagup & \text{O} \\ & \text{P} \\ \diagdown & \text{O} \end{matrix}$ 不对称吸收和对称吸收, 这是由于有 $\begin{matrix} \diagup & \text{O} \\ & \text{P} \\ \diagdown & \text{O} \end{matrix} \cdot \text{Sc}$ 弱相互作用。

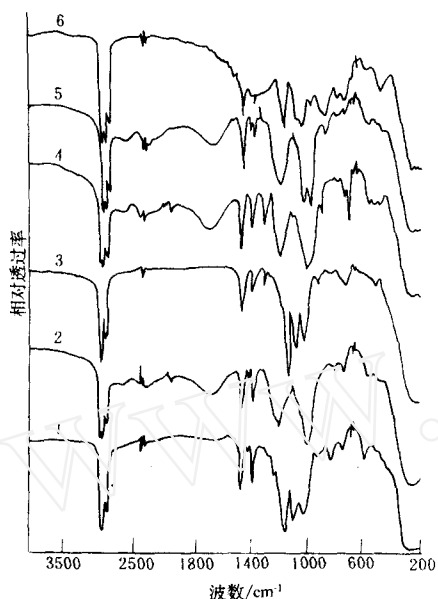


图4 饱和苯合物的 IR 谱

1, PT-19-Sc(Ⅲ)饱和苯合物; 2, 纯 PT-19; 3, PT-2-Sc(Ⅲ)饱和苯合物; 4, 纯 PT-2; 5, 纯 P₅₀₇; 6, P₅₀₇-Sc(Ⅲ)饱和苯合物。

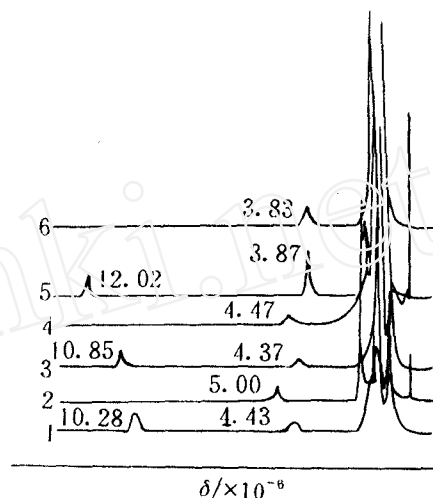


图5 饱和苯合物的 NMR 谱

1, 纯 PT-19; 2, PT-19-Sc(Ⅲ)饱和苯合物; 3, 纯 PT-2; 4, PT-2-Sc(Ⅲ)饱和苯合物; 5, 纯 P₅₀₇; 6, P₅₀₇-Sc(Ⅲ)饱和苯合物。

图5是 PT-19, PT-2及 P₅₀₇萃取 Sc(Ⅲ)饱和苯合物的 NMR 谱。由图可见, PT-19, PT-2和 P₅₀₇的缔合 OH 基氢的化学位移分别在 10.28×10^{-6} (曲线1)、 10.85×10^{-6} (曲线3)和 12.02×10^{-6} (曲线5)。在饱和苯合物中原有的缔合 OH 基氢由于被 Sc(Ⅲ)取代而消失(曲线2, 4, 6)。

IR 和 NMR 谱与前面的萃取机理的研究结果相吻合。

参 考 文 献

- [1]柯家俊. 稀有金属, 1987, 11(5):372.
- [2]王树楷. 有色金属, 1978, 5:63.
- [3]Melson G A et al. Proc Rare Earth Research Conf, 12th. 1976:877.
- [4]陈云锦. 稀有金属, 1982, 6(5):12.
- [5]黎心懿, 杨丽华. 分析实验室. 1986, 5(7):29.
- [6]Navrátil O, Vykoupil J. Collect Czech Chem Commun, 1977, 42(7):2126.
- [7]Li Deqian et al. Proceedings ISEC' 80. Liege Belgium, 1980:80-202.
- [8]Navrátil O. Collect Czech Chem Commun, 1977, 42(9):2778.

STUDY ON EXTRACTION MECHANISM OF SCANDIUM(III) WITH ALKYLPHOSPHONIC ACID MONOALKYL ESTER

ZHAO YUNLING LI DEQIAN

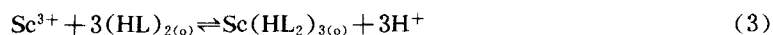
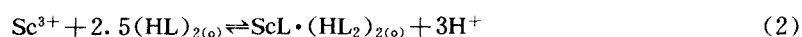
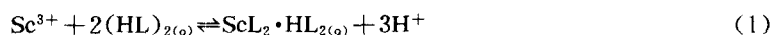
(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

YE WEIZHEN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, 200032)

ABSTRACT

The extraction mechanism of Sc(III) from hydrochloric acid solutions with *s*-octylphosphonic acid mono-*iso*-octyl ester (PT-19), *iso*-propylphosphonic acid mono-(1-hexyl-4-ethyl)octyl ester (PT-2) and 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P₅₀₇) in heptane is investigated. The extraction reaction of Sc(III) can be expressed respectively as follows:



The equilibrium constants and thermodynamic functions of extraction reactions are calculated. The IR and NMR spectra of the extraction complexes of Sc(III) are discussed as well.

Key words Scandium(III), Alkylphosphonic acid monoalkyl ester, Extraction.