

液—液萃取研究 $\text{In}(\text{III})$ 与伴生元
素的分离及其提取

——十年来工业萃取铟的进展

宋 玉 林

辽 宁 大 学

液—液萃取研究 $\text{In}(\text{H})$ 与伴生元 素的分离及其提取

铟是稀散元素分一，它在国防军工，电子工业中获得了广泛的应用。

随着铟的需要量的增加，要求改革旧的生产工艺，提高回收率，合理利用资源，改善劳动条件，提高冶炼水平。近十多年来，国内外对铟的液—液萃取进行了大量工作。

十多年来，关于铟的溶剂萃取工作，归纳起来，大体有五个方面：(一)溶剂萃取研究 $\text{In}(\text{H})$ 的络合物，(二)溶剂萃取研究放射性同位素 In 的分离，(三)溶剂萃取提取高纯铟，(四)溶剂萃取在铟的分析化学中的应用，(五)液—液萃取研究 $\text{In}(\text{H})$ 与伴生元素的分离及其提取。

本文仅就最后一个问题加以归纳总结，因为这一问题，是我们科研题目中的核心问题。

由于从铅—锌生产的中间产品中提取铟的水解—沉淀流程，铟的回收率很低（不超过40%），工艺冗长，劳动强度大等缺点。而萃取法在稀有元素湿法冶金中很有前途，因此，从60年代开始，人们注意研究了用溶剂萃取法分离提取铟的工作。

〔1〕1962年M渡边等人研究了溶剂萃取回收铟和镓。提出了从有色金属熔炼产生的烟道灰，炉渣或提取的滤渣中回收 In 和 Ga 的方法，发生的问题是 In 和 Ga 同共同存在的大量 Pb 、 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Sn 、 Sb 和 As 的分离。用溶剂萃取给出了有效分离和回收它们的结果，用乙醚从 HBr 溶液中萃取 In 和 Ga ，使用 δ -羟基奎琳使 Sn 和 In 分离。提出了氢溴酸和 δ -羟基奎琳反复使用的可能性。

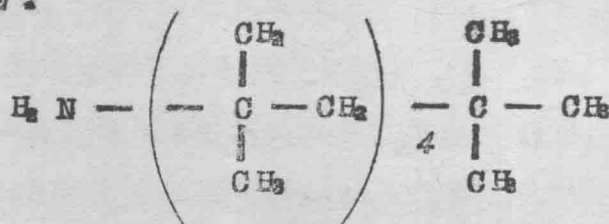
液

从合成的样品中收回了 95% 的 In 和 93% 的 Ga ，并进一步检查了从烟道灰中回收 In 和 Ga 的情况。

〔2〕1963 年铃木俊雄用高分子量胺（仲胺）二甲苯溶液，从 HBr 溶液中萃取了 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 离子。证明 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Sn^{2+} 从氢溴酸溶液中的萃取行为与从盐酸中萃取相类似。从氢溴酸中萃取，铟在低酸度时有很高的萃取率，并且在高酸度（8N）时萃取率也不减少，利用铟和镓萃取性能的差别，能够互相分离，得到了非常良好的结果。

〔3〕俊藤秀弘等人用甲基异丁基酮为萃取剂，研究了周期表中第三属 B 族稀有元素镓、铟。从盐酸溶液或在盐酸中适当地添加其他酸的混酸溶液中的萃取行为在含 $\text{Ga}(\text{II})$ 和 $\text{In}(\text{II})$ 10mg 盐酸溶液或添加其他酸的混酸溶液中，加入甲基异丁基酮萃取，残留在水相中 Ga 或 In 分别用 8-羟基奎啉分光光度方法测定。试验证明： $\text{Ga}(\text{II})$ 用 6—8N HCl 溶液进行萃取时，得到 100% 的萃取率。此外，用在盐酸中分别以适当比例地添加硝酸、硫酸或高氯酸时，即使比较低浓度的盐酸，也得到很高的萃取率。特别高氯酸的添加更加提高了萃取率， In 在盐酸浓度为 8 当量左右萃取时，表现出 95.6% 的萃取率。另外，加入适当比例的硫酸时，虽然表现出 99.0% 的萃取率，但有硝酸和高氯酸的存在有降低萃取率的倾向。

〔4〕用高分子量胺类，碳原子数 18—24 的混合物作萃取剂。其结构为：



以氯仿，二甲苯，硝基苯，四氯化碳，煤油为稀释剂，研究了从稀硫酸溶液中萃取 I_2 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 离子的规律。为了除去水溶性的不纯物，一定量的溶解在适当溶剂中的分子量胺溶液，用等体积的 $0.5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ， 0.5 N NaOH ，以及纯水依次洗净后，与适当浓度的 H_2SO_4 震荡混合，使胺成为硫酸盐溶液，在金属离子的萃取中使用。发现铜的萃取率随着水相中硫酸浓度的减少而增加，除了硝基苯外，用其他几种溶剂，都能从 0.1 当量以下的硫酸溶液中定量地萃取铜，就是从 0.01 N 稀硫酸溶液中，也能够被定量萃取。但水相的硫酸浓度比一个当量大时，萃取率急剧的减少，若在 4 当量以上，铜几乎不被萃取。用硝基苯为溶剂时，在 0.01 N 硫酸溶液中萃取率是 98% ，但是硫酸浓度比 0.1 当量大时，萃取率急剧下降。若在 1 当量以上几乎不被萃取。

无论采用哪个溶剂，都随着有机相里胺浓度的增大分配比变大，但是胺的浓度越大，分配比增加的比率越小。用胺类萃取金属，溶剂的选择对萃取率产生很大的影响。氯仿，硝基苯最好，二甲苯，煤油次一些，但是硝基苯两相分层不太好，与硫酸溶液混合后，容易出现三相。铁与铜显示出同样的萃取行为，然而在同样条件下，铁(Ⅲ)比铜的萃取率要大，从 0.1 当量以下的稀硫酸溶液中，铁(Ⅲ)被定量的萃取，从 $0.5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中萃取，无论用哪一种溶剂都超过 95% 以上，比铜的情况大的多。

铜与铁能共同地用稀盐酸或硝酸溶液定量地反萃取，因而在反萃取阶段也无法分离。用适当的还原剂把 Fe^{3+} 还原到 Fe^{2+} 之后， Fe^{2+} 完全不被萃取与铜达到良好的分离。实验证明，使用左-抗坏血酸粉末和羟基胺的硫酸溶液能很好地把 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} 。由于常温下羟基胺的硫酸溶液还原 Fe^{3+} 的反应速度慢，所以需要预先加热，否
液

则还原不完全。并且，适量的还原剂，不影响铟的萃取。若 Fe^{3+} 量很多，大量过剩的还原剂，将有妨害。

实践进一步证明，锌和铝从 $0.1 \text{NH}_4\text{SO}_4$ 溶液中，用 50% 的胺的四氯化炭溶液，完全不被萃取，与铟达到很好的分离。同时其它二价金属离子，例如 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等，象 Zn^{2+} 一样，硫酸络合物的生成常数小，所以也将适用于铟与这些金属的分离。

[5] M. L. Good 等人 1964 年使用示踪原子技术研究了从氯化物水溶液中用长链烷基胺和季铵盐萃取 In^{3+} 和 Ga^{3+} ，观察了变化稀释剂，胺类型和水相酸浓度的影响，并比较了与 Co^{3+} 和 Fe^{3+} 水相氯化物体系的类似研究。但是，铟的体系的萃取系列的化学计量是独特的对这些系列的可能形式是： $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2(\text{InCl}_6)^{2-}$ 或 $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Cl}_5]^-$ 和 $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+)(\text{InCl}_4)^-$ 或 $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+)[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ 。对于 Ga^{3+} 萃取系列，在胺和季铵盐体系中指出只含有 GaCl_4^- 。

[6] 1965 年 A. D. Nelson 等人研究了用三正辛胺 (TOA) 硝基苯溶液从盐酸水相中萃取 Fe^{3+} 和 In^{3+} 。证明：

$\text{TOA} + (\text{HCl})_2 = \text{TOA} \cdot \text{HCl}$ 反应的平衡常数为 5.6×10^6 。
 $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$ 在硝基苯溶液中本质上是一个不离解的离子对。金属是以四氯化金属形式被萃取，可能是胺盐酸化合物 ($\text{TOA} \cdot \text{HCl}$) 萃取金属系列，而这些 $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$ 化合物不是和金属直接结合，而是靠静电作用。

[7] И. С. Лебун 用烷基磷酸萃取分离铟和锡。用烷基磷酸 (焦烷基磷酸，单和二烷基磷酸或它们的混合物) 的煤油溶液，研究了从高氯酸、硫酸、硝酸、草酸、氢氟酸、盐酸等溶液中，萃取 In^{3+} 、 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 的行为、性质和一些规律。由于铟不能同硫酸、高氯酸、

硝酸、草酸和氢氟酸生成稳定的阴离子络合物，所以它能够在这
些酸浓度变化比较宽的范围内，被萃取出来。甚至由 $20 \text{ NH}_4\text{SO}_4$ 溶
液中，铟也能萃取出来。这时二价锡几乎定量地留在水相里，当由
 $800-1000 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ 溶液中萃取时，铟与二价锡能够分
离，但不能与四价锡分离。常量的四价锡能很好地由高氯酸、硫酸和
草酸溶液中萃取。与铟不同 Sn^{4+} 的分配比 d 强烈地依赖于氢氟酸的
浓度和在溶液中氢氟酸盐的存在。当溶液酸度不大的情况下，有氟化
铵存在时， Sn^{4+} 实际上不被萃取。但是，无论从氢氟酸溶液中，也
无论在溶液中存在大量的氟化物， Sn^{4+} 和铟可以得到分离。

当从盐酸和硫酸溶液中萃取铟和 Sn^{4+} 时，铟在两相间平衡建立
的非常快（盐酸 3—5 秒，硫酸溶液 25—30 秒），而 Sn^{4+} 由于
在盐酸、硫酸、高氯酸溶液中离子平衡复杂和缓慢的转变络合物到可
萃取的形式，所以达到平衡十分缓慢（需要 60—70 分钟），在实
际萃取操作中，根据这一点，控制合适的相接触时间，使大量 Sn^{4+}
可以留在萃余液中。

在生产的条件下，铟与锡的分离过程，为避免大量消耗 HF 起见，
比较合适的是由硫酸溶液中萃取，随后用不大份数的氢氟酸或用氟化
铵的硫酸溶液，从有机相把锡洗出来。根据由 HF 溶液中的萃取程度，
被研究的元素分布为： $\text{I}_n > \text{Sn}^{2+} > \text{Sn}^{4+}$

与在氢溴酸和盐酸中不同，铟实际上能由氢碘酸中定量地萃取
出来。

从上所述，得出分离 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 和 I_n^{3+} 的程序是：

1) 由硫酸溶液中共同萃取铟和锡，介质的酸度越低，萃取进
行的越完全。

2) 用 $800-1000 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ 从有机相中洗出 Sn^{2+} ，
液

根据原始溶液中的浓度和分离程度，可以足够准确地计算出洗涤次数和洗涤液的体积。

3) 用 1 : 3 HF 溶液，由有机相里洗出 S_n^{4+} ，洗涤次数和洗涤液的体积，也是预先成功地计算出来。

4) 9—10 NHCl 反萃取和浓缩铀 (O : R = 30—100 : 1)。

在 N. C. Лебун 等人的工作中，应用了放射性同位素 I_n^{114} ， S_n^{113} 、 ^{123}Zn 、 ^{65}Zn 、 ^{109}Cd 、 ^{50}Fe 来测定分离程度。

在研究了酸度、温度、杂质、平衡时间对萃取分离 I_n 和 S_n (S_n^{2+} 、 S_n^{4+}) 影响基础上，提出了两个工艺流程 (附录 1 和 2)。

[8] 在用烷基磷酸从铅—锌物料中萃取铀一文中，介绍了用 1N 焦—2—乙基己基磷酸 ($\Pi_2\Gamma\Phi K$)，此溶液的成为 30~50% 焦—2—乙基己基磷酸 ($\Pi_2\Gamma\Phi K$)，20~40% 单—2—乙基己基磷酸 ($M_2\Gamma\Phi K$) 20~30% 双—2—乙基己基磷酸 ($A_2\Gamma\Phi K$)。用这样的萃取剂萃取分离铀与锌，铀与镉以及下列各对元素： I_n-Cu ， I_n-Co ， T_n-Ni ， I_n-Fe^{2+} ， I_n-Mn^{2+} ， I_n-Hg ， I_n-Bi ， I_n-As ，然后又用人工配制的溶液进行了萃取试验，其溶液组成为克/升： $1.22Fe^{3+}$ ， $7.5Fe^{2+}$ ， $56Zn^{2+}$ ， $6.5Cd^{2+}$ ， $3.1Co$ ， $2Ni$ ， $14Cu$ ， $0.2Ti$ ， $9.4As$ ， $0.5Mn$ ， $0.4Cr$ ， $0.5In$ ，取得了良好的结果。

在此基础上，对生产性溶液进行了实验室、半工业性和工业性的试验，溶液的化学组成克/升： $58.1Zn$ ， $4.8Cd$ ， $265Cu$ ， $36Fe$ 总， $2.94As$ ， $0.13Ti$ ， $0.16In$ ， $\sim 20H_2SO_4$ 。提出了从铅—锌生产中间产品中提铀的工艺流程 (附录 3)，并已运用生产中。证明了少量或大量铀可以与任意浓度的碱金属和碱土金属元素、锌、镉、铁、铜、砷、钴、镍、汞、铬和锰定量地分离，这些元素在自然中或中间产品中经常遇到，还可以分离较少遇到的元素—钛、铅、钒、钽、金。

硒、碲和某些其他元素。

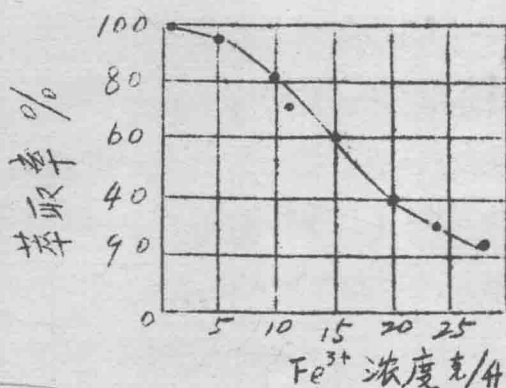
将各段盐酸反萃取液合并在一起，中和至 100—120 克/升 HCl，并用锌片置换。所得之海棉物在氯化锌层下再熔化。用锌片置换时，金属被铅沾污。用铝置换不好，显然是由于表面钝化。

尽管机械损失和萃取设备简陋，但在所有情况下，铟的提取率最低限度仍比一般沉淀—过滤流程高 10—20%。除了铟的提取率外，流程的主要指标之一是萃取剂的损失。长期的工业规模实践表明：从含 0.5—1 克/升铟的溶液中萃取铟，并且用过的萃取剂不再生时每公斤金属平均消耗 2 公斤磷酸酐和 4 公斤异辛基醇。当转而采用在水中溶解度低的酯时（具有较长碳链的原子团或属于双—2—乙基己基磷酸的单体），消耗显著地降低。因此当从较高的溶液萃取铟时，可用 $\Pi_2\Omega\Gamma\Phi K$ 。进一步从含铟 20~50 毫克/升的贫溶液中萃取时，必须采用低溶解度的 $\Pi_2\Omega\Gamma\Phi K$ 。已知三种混合萃取剂中 $M_2\Omega\Gamma\Phi K$ 在水中溶解度最大，它在硫酸中的溶解度约为 4—6 克/升，并且随着水相中盐，例如硫酸锌浓度的增加而下降，这可从下表看出：

表(1) $M_2\Omega\Gamma\Phi K$ 、 $\Pi_2\Omega\Gamma\Phi K$ 和 $\Pi_2\Gamma\Phi K$ 在水、硫酸锌和 1 M 盐酸溶液中的溶解度。

zn, 克/升	$M_2\Omega\Gamma\Phi K$ 溶解度, 克/升	$\Pi_2\Omega\Gamma\Phi K$ 溶解度, 克/升	$\Pi_2\Gamma\Phi K$ 溶解度, 克/升
0	6.3	0.01	8—11
6	2.45	0.01	8—11
30	1.4	0.01	8—11
60	0.69	0.01	8—11
100	0.69	0.01	8—11
[HCl] 1M	"		
1	2—3	0.01	6—10
3	2—3	0.01	6—10
6	2—3	0.01	6—10
9	2—3	0.01	6—10
12	2—3	0.01	6—10

溶液中有三价铁的存在是不好的，它能与铟同时被萃取，严重地降低铟的分配比。这可由图(1)看出。 Fe^{3+} 与 In^{3+} 不同，它不能完全被盐酸反萃取下来，使 Fe^{3+} 在有机相中不断富集，萃取剂的萃取能力下降，造成“萃取剂的老化”。曾查明，25—30天后萃取剂中铁显著地累积。铟的萃取效果很坏，不得不调换萃取剂。为了消除 Fe^{3+} 对萃取剂的有害影响，一般采用两种办法，一种是在萃取之前，



图(1) 铟的萃取率与 Fe^{3+} 浓度的关系

将 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} ，多数用生铁或铁屑作还原剂。另一种是用能与 Fe^{3+} 形成稳定的亲水的络合物试剂洗涤有机相，把 Fe^{3+} 从有机相反萃取出来，而铟留在萃取剂中。如已知三价铁和其他可形成稳定的氟阴离子络合物 $M^{n+}FX(n-x)^-$ 的元素，如U、Zr、Hf、Sn、 Sn^{4+} 、Ga可以用氢氟酸洗涤有机相使与铟分离。但是在铅—铟生产溶液中不含上述元素，用氢氟酸洗涤有机相有必要。已经确定，如果不含有多元酯的萃取剂，例如，单独的 $M_{20}T\phi K$ 或 $M_{12}T\phi K$ 或两者混合物，则三价铁可用草酸溶液反萃取，在有多元酯存在时反萃取率就下降（见表2），即草酸以及其他大多数从 $M_{20}T\phi K$ 和 $M_{12}T\phi K$ 中洗除铁的试剂，如磷酸，不适于完全再生萃取剂。

起始 $pH=4.5\sim 5.5$ 的草酸溶液可用来代替草酸反萃取，从上表2可

见。经两次洗涤实际上可以定量地除去萃取剂中的铁。因而恢复了它的有效性质。用氨沉淀氢氧化铁后，草酸铵再生。

[9] 1964年Andras Kies发表了用正二丁基磷酸酯萃取和分离铟和镓的研究结果，从HCl水溶液中用该萃取剂(I)溶解在表(2) 用草酸和草酸铵反萃取铁(有机水：水相=1：1，

$[F_e] = 5.6$ 克/升， $[\text{萃取剂}] = 1N$)

萃取剂组成	反萃取剂	$[F_e]$ 水	反萃取率%
1N水合混合物	$H_2 C_2 O_4$	421	75.1
25% $\Pi_2 \Gamma \Phi K$ + 75% 水合混合物	$H_2 C_2 O_4$	338	60.3
50% $\Pi_2 \Gamma \Phi K$ + 50% 水合混合物	$H_2 C_2 O_4$	249	44.4
$\Pi_2 \Gamma \Phi K$, 1N	$H_2 C_2 O_4$	0.95	16.9
水合混合物 , 1N	$(NH_4)_2 C_2 O_4$	542	96.7
25% $\Pi_2 \Gamma \Phi K$ + 75% 水合混合物	$(NH_4)_2 C_2 O_4$	525	93.7
50% $\Pi_2 \Gamma \Phi K$ + 50% 水合混合物	$(NH_4)_2 C_2 O_4$	427	76.2
$\Pi_2 \Gamma \Phi K$, 1N	$(NH_4)_2 C_2 O_4$	391	69.8

醚、BuOH或CCl₄中溶液萃取了Ga和In。对萃取最适宜的PH范围在4和5之间，其它元素如U、Th、Ti也存在有机相中，只有Ga和In用HNO₃能洗出去。因为Ga—I络合物比In—I络合物稳定性低，前者Ga—I能够用稀HNO₃从有机相中反萃取出来。

[10] 1964年A. Cornea等人用=(2-乙基己基)磷酸液—液萃取铟和一些共生金属，研究了从H₂SO₄、HCl、H₃PO₄溶液中用该萃取剂(I)在煤油中的溶液萃取和反萃取含Zn²⁺、F_e²⁺、F_e³⁺、Al、As和Ge的原料中的In和主要共生金属的行为。也研究了影响元素分配的各种参数，并试图说明萃取机理。应用静止

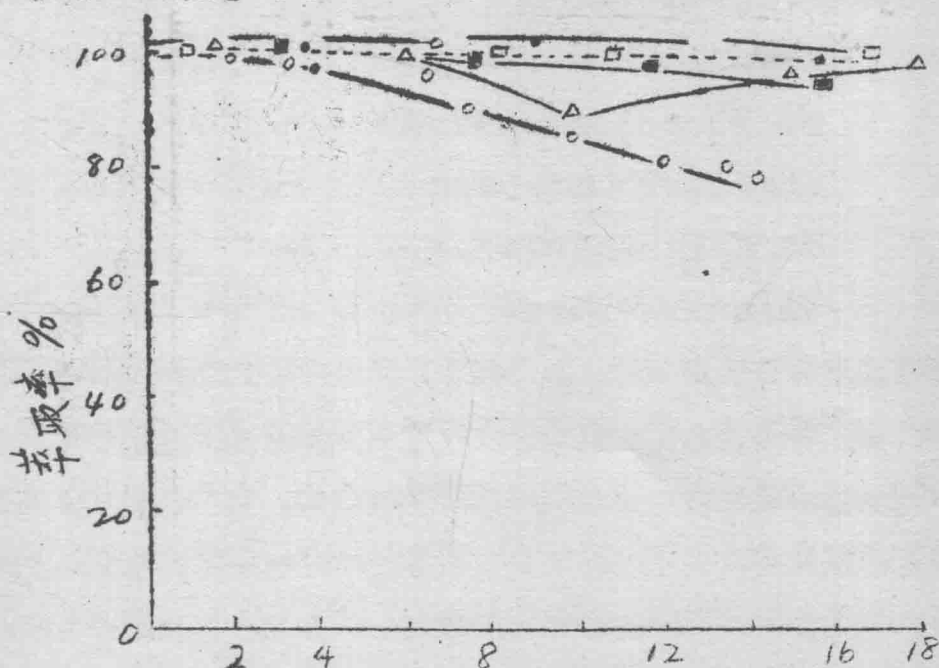
方法。在相比 1 : 1、 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ 时，搅动 15 分钟，改变无机酸浓度由水解范围到 12 M，发现随着酸度的增加萃取率下降，但 In 在 H_2SO_4 中例外。在少量酸度时，对照 Fe^{2+} 在 H_2SO_4 中的情况， Fe^{3+} 的萃取率接近于 In；但是在高酸度时，萃取率迅速下降。Ge 和 As 有些例外，它们的萃取率随着酸度的增加保持不变或增大。对 In 的萃取及与其他元素的分离， H_2SO_4 是合适的介质，而 HCl 和 H_3PO_4 对大多数阳离子的萃取是不适宜的，可是为从有机相中反萃取这些阳离子是特别合适的。萃取率随着金属离子浓度的增加而下降，对 In 来说是直线的降低。从萃取机理的讨论和作为水相酸度的函数的萃取率数值得出结论，金属分为两族：一族是基于阳离子交换机理萃取到有机相，形成螯合络合物溶在有机相中 (In, Fe, Al)，一族是以简单的溶剂化作用，物理溶解在有机中 (As, Ge)。在 0.5—2.5 NH_4SO_4 中，In 有最高的萃取率，并同 As 和 Ge 达到有效的分离。

[11] 1964 年美国发表专利，使用烷基磷酸从水相酸性溶液中，能萃取 Hubbard s 原子周期表上的 IV A 族、V A 族元素，锡、铀、镨、钍、铟，4 f 型 (原子序数 65—71) 和 5 f 型 (原子序数 97 以上的) 重稀土元素。这个专利从 4 个方面的目的提出的①作为从大量的元素中分离一些确定元素的方法，②这些确定的元素的互相分离方法③提供分离高浓度或痕量浓度元素适用的方法，④提供了在室温和实验室条件下比较有效的、快速的和经济的溶剂萃取的分离方法。具体的是从含有上述元素 1 M 的硫酸或硝酸溶液中，用 2—正丁基磷酸和单一正丁基磷酸或它们的混合物，溶解在 2—正丁醚中作有机相，按相比 = 1 : 1，充分混合 5—15 分钟，达到分离。水相应避免使用象氢氟酸、草酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸。因为它们能与元素形成稳定的络合物。若是使用它们，其浓度必须保持在 10

不能络合元素的范围，这个范围依赖于在水相中其他酸的浓度和烷基磷酸的浓度。例如当水相是 1 M 硫酸和使用 0.06 M 2-正丁基磷酸时，草酸浓度不能高于 0.004 M。这个专利最后举出六个分离的实际例子。

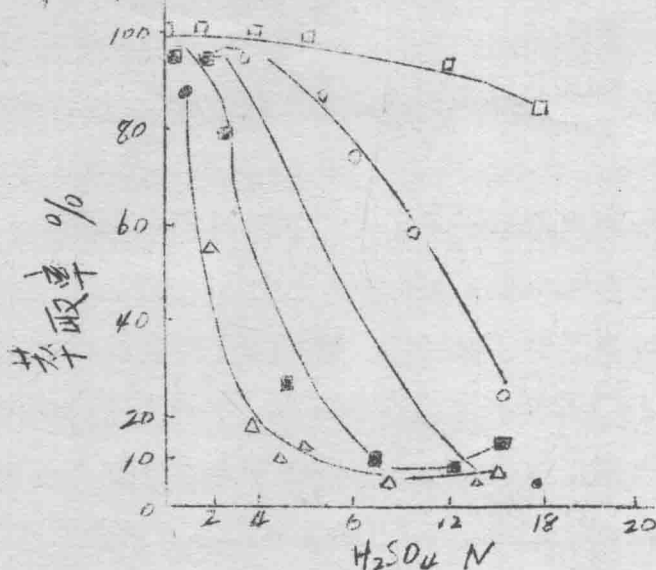
C. N. Nebun 等人用单一 2-乙基己基磷酸 ($M_2E\Gamma\phi K$)、二-(2-乙基己基)磷酸 ($H_2E\Gamma\phi K$) 和焦-2-乙基己基磷酸，以及它们的混合物，萃取法研究了镓、铟、铊、锑和铋之间互相分离。证明了锑(III) [12]、[13] 和铋(III) 象铟一样，能很好地由硫酸、硝酸和高氯酸溶液中用烷基磷酸萃取出来。平衡建立的很快，萃取 In 、 Ga 、 $Tl(III)$ 、 $Sb(III)$ 、 $Bi(III)$ 、 $Sn(II)$ 在 20~30 秒就建立起平衡，而 $Sb(V)$ 和 $Sn(IV)$ 则需要 60—70 分钟。

在硫酸体系里，焦酯 (PEPA) 比单和二烷基磷酸酯萃取能力要强的多。图(1)和(2)表示出 PEHPA 和 DEHPA 萃取 Ga 、 $Tl(III)$ 、 $Sb(III)$ 、 Bi 与 H_2SO_4 浓度的关系。



图(1) 用 PEHPA 作萃取剂，硫酸浓度对萃取率的影响

○—Sb(III); △—Ga; ●—Tl(III); □—In; ■—Bi



图(2) 用DEHPA为萃取剂，硫酸浓度对萃取率的影响

○—Sb(III); □—In; ●—Tl(III); △—Ga; ■—Bi

在氢卤酸中，按照等克分子氢卤酸溶液中萃取的过程，In, Sb(III), Sn(II), Sn(IV), Bi 有如下的关系。

In: HI >> HF > HBr > HCl

Sb(III): HCl > HBr > HI > HF

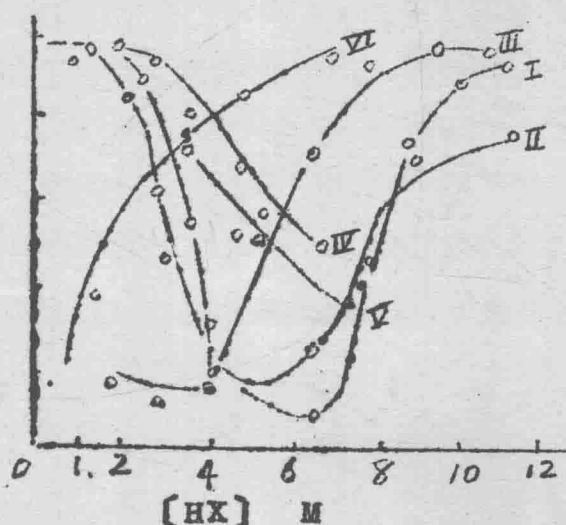
Sn(II): HF >> HBr > HCl

Sn(IV): HBr > HCl >> HF

Bi: HCl > HBr > HI

与在氢溴酸和盐酸中不同，铋实际上能由氢碘酸中定量地萃取出来。但是铟、铋、镓和锡(II)或(IV)也可以定量地从稀盐酸中萃取出来。铋和铋从氢卤酸或卤化物溶液中萃取是特殊的，它们甚至从含有比较低浓度的氯化物，溴化物或碘化物的溶液中，也不能萃取到烷基磷酸中去，这是由于表面形成卤化物的缘故，铋(V)也表现出奇特的行为，是容易用MEHPA或DEHPA，从高或低浓度的氢卤酸中萃取，

但是不能从中等浓度的氢卤酸中萃取见图(3)，假若只是观察曲线右边的分枝，能够解释在水相里存在水合离子和分子系列，但是萃取曲线左边的分枝指出曲线发生氢氧化物或碱式盐沉淀的存在，能够用萃取机理改变来解释，从螯合物的形成到产生分子系列，象用磷酸三丁酯发生那样。镱和铈的行为，也似乎是不规则的，见图(4)。



图(3) 氢卤酸浓度对 $Sb(V)$ 萃取的影响

PEHPA—I, HCl; IV, HBr

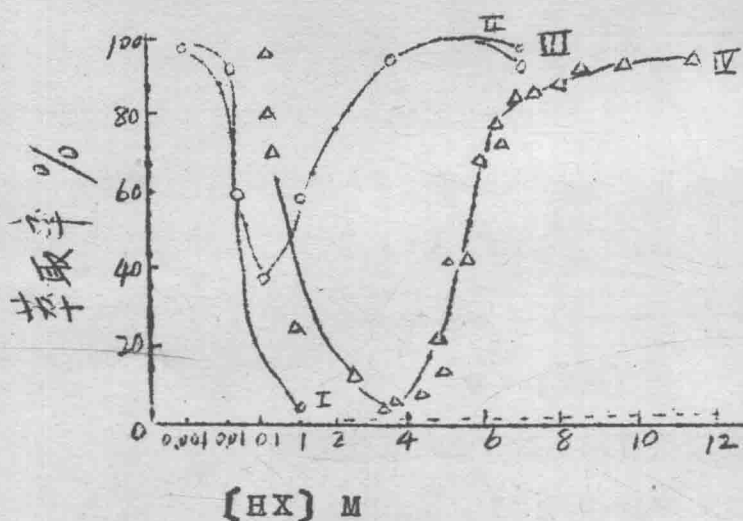
MEHPA—II, HCl; V, HBr

DEHPA—III, HCl; IV, HBr

从硫酸溶液中萃取，使得铈和铈不能同铈达到分离，况且，盐酸，氢溴酸也是铈和铈的良好地反萃取剂，所以在用盐酸反萃取时，也不能达到铈铈和铈的有效分离。可是用盐酸反萃取时，使这三个元素能够与 Ti、Zr、Hf、Sc 和大部分 Fe^{3+} 分离，而不能与 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 分离。当用草酸和草酸铵反萃取时，使铈和部分铈能够被反萃取下来，铈反萃不下来。假如用 1—2% 碘化钾溶液洗涤有机相时，铈能够定量地被反萃取下来，不消耗 Sb，其分离原则流程图见〔附

录4]。此外,对铟在 $\text{H}_2\text{TiF}_6\text{-Tl(II)-HAN}$ 和 $\text{H}_2\text{TiF}_6\text{-TiF}_6\text{-Sb(III)-HAN}$ 体系中,其特征是有反协萃效应,这里 $\text{HAN}=\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 HNO_3 、 HClO_4 或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

在文章[14]上,У.С.Аветух 等人研究了用烷基磷酸对镓和砷族元素的萃取。进一步指出了从铅、锌和铜的副产物中分离铟是很有意义的,认为最好的萃取剂是二-(2-乙基己基)磷酸(D_2EHHPA)列出了萃取使用最典型的溶液中各种金属浓度范围如下(g/l);



图(4) 用 D_2EHHPA 为萃取剂,氢卤酸浓度对镓和铊萃取的影响
I和III— HCl ; II和IV— HBr
●— Tl(II) ; Δ — Ga

$\text{In } 0.03-1.5$; $\text{Zn } 70-100$; $\text{Cd } 1-5$; $\text{Fe}^{2+} 5-10$;
 $\text{Fe}^{3+} \leq 0.1$; $\text{Cu } 1-5$; $\text{As } 5-20$;
 $\text{Sb } 0.5-2$; $\text{Tl } 0.2-1.5$; $\text{Co, Mn, Bi} < 1$; $\text{H}_2\text{SO}_4 5-20$ 。并且提出了从铅—锌—铜原料中萃取铟的原则流程图〔见附录5〕和〔附录10〕。这个方法也能够使用制取高纯金属,其中包括除去象铅、锡、铋、镓等这些用普通方法难以分离的杂质。还阐明了从强和弱酸

介质中萃取 In 的特性，发现从弱的 H_2SO_4 介质中萃取时，对许多已研究过的稀释剂， $\text{HR}:\text{In}=3\pm0.1$ ， D 对 $\lg[\text{HR}]$ 和 D 对 $\lg[\text{H}^+]$ 的斜率是 3 ± 0.15 ，有机相里没有发现 SO_4^{2-} 从强酸介质中 ($10\text{MH}_2\text{SO}_4$) 萃取， $\text{HR}:\text{In}$ 是 6 ± 0.2 ， $\text{SO}_4^{2-}:\text{In}$ 是 $2:1$ 。

比较了在同一 pH 下含铟萃取物与纯萃取剂的红外光谱，指出： $(\text{P})-\text{OH}$ 伸展的振动区域和在带 $1590-1760$ 以及 $2080-2460\text{cm}^{-1}$ 范围内，吸光强度敏锐下降，证明氢氧基 ($-\text{OH}$) 上的氢被金属所取代； $\text{P}=\text{O}$ 吸收带变化自己的形状，并且从 1235 移到 1200cm^{-1} ， $\text{P}=\text{O}$ 带形状的变化 (缩短) 用氢键的消失来解释，吸收带变化到低频率区域指出了 NiIn-O 配键的形成，证明是螯合化合物萃取；吸光强度可估价的下降，和一种带分裂成低强度的三个带发生在 $\text{P}-\text{O}$ 带上。显然这是由于氢键消失所造成的。而且，在烷基磷酸酯的光谱里是 $\text{P}=\text{O}$ 的对称伸展的振动带 (1110cm^{-1}) 的强度增加，在纯的萃取剂的光谱上，几乎辨别不出。

SbO_4^{3-} ， GaCl_4^- ， GaBr_4^- 等阴离子萃取，同样是被有机相化学分析和电子的光谱所指出。核磁共振光谱证实是阳离子交换机构，而且依赖于浓度、状态和属于 OH 基变化的相对强度，当从强酸介质中萃取时，这个带的强度相当地加强，这被用络合酸转移列有机相来解释。

罗马尼亚提出了用二-(2-乙基己基)磷酸从粗铅中获得铟和锡的流程，于 1967 年进行专利 [15]。该专利的主要内容是从含有铟和锡的不纯铅里分离出铟和锡，包含浓集电解液的阶段，这个电解液为电解精炼粗铅在氟硅酸介质里，被循环得到铅对锡的比率为

10，用二-(2-乙基己基)磷酸在煤油中的溶液，于室温下液一

液取电解液，分开两相，然后用氟硅酸洗出有机相中的铅，用 9 NH-Cl 从有机相中反萃取铟，用 8 NHCl 反萃取锡，有机相再循环使用。其流程见〔附录6〕。萃余液再去作电解循环。

〔16〕应该提出，美国于1969年也提出了从粗铅中分离铟和锡方法的专利。该专利的内容与罗马尼亚的专利内容基本相同，也是用二-(2-乙基己基)磷酸煤油溶液萃取电解液的方法，分离和回收铟锡。

〔17〕1967年 Г.П.Титанов, Г.П. 研究了In与二-(2-乙基己基)磷酸的互相作用。从组成 $\text{Zn}70, \text{Cd}11, \text{As}6.5, \text{Tl}0.54, \text{H}_2\text{SO}_4 12\text{g/l}, \text{Fe}60, \text{Sb}35$ 和 $\text{In}20-100\text{mg/l}$ 的溶液中，和从人工制备的硫酸溶液中考查了铟的萃取。二-(2-乙基己基)磷酸对铟有很高的萃取能力，能在相比很低的比例下萃取铟。萃取形成两个化合物，当使用50—60%萃取剂时，形成 $\text{In}[\text{H}(\text{R}_2\text{PO}_4)_2]_2$ ，而当使用饱和萃取剂时，形成 $\text{In}(\text{R}_2\text{PO}_4)_3$ ，它是不溶解在煤油里的。

〔18〕1967年 Г.П.Титанов 用二-(2-乙基己基)磷酸从硫酸溶液中研究了萃取In、Fe和Sb的行为，证明用该萃取剂，在相比为1:40—1:100时，也能够取铟，并且随着相比的减少，Sb和Fe的共萃取程度也减少。萃取能够在相比1:70甚至1:100时进行，假如在原液中 In^{3+} 比 Fe^{3+} 多的话，几乎完全从有机相中置拔不纯物(杂质) Fe^{3+} ，接触时间必须 $\leq 1-2$ 分钟，这样能够减少 Fe^{3+} 转入萃取相中，原液中有30—100 mg/l 的In。在相比1:40时，完全萃取需要4级。

〔19〕1968年 Г.П. 基加洛夫等人研究了用0.3N—二-(2-乙基己基)磷酸煤油溶液，从经硫酸化焙烧的铅烟灰浸出