

全 国 第 一 届
溶 剂 萃 取 会 议
论 文 摘 要

北 京

1985.11.

用的概貌。我们热忱期望全国溶剂萃取会议从第一届开始以后，能大致与国际溶剂萃取会议的开会时间相对应地继续下去。并争取在九十年代在我国召开一届国际溶剂萃取会议。

本届会议的召开，始终是在中国科学院化学部及会议顾问指导委员会全体同志的指导下进行的。清华大学费维扬等同志和化工冶金研究所范正、于连泉等同志进行了大量的准备工作，在此一并表示致谢。

全国第一届溶剂萃取会议筹备人 陈家镛 汪家鼎

1985.11.

全国第一届溶剂萃取会议顾问指导委员会名单

高等学校：苏元复（学部委员、华东化工学院教授）

徐光宪（学部委员、北京大学教授）

汪家鼎（学部委员、清华大学教授）

核工业部：汪德熙（学部委员、原子能所研究员）

化学工业部：陈冠荣（学部委员、高级工程师）

石油化学工业总公司：

林正仙（石油科学研究院高级工程师）

冶金工业部：周忠华（长沙矿冶研究院高级工程师）

有色金属工业总公司：

毛月波（有色金属研究总院高级工程师）

中国科学院：李海（化学部副主任、高级工程师）

袁承业（上海有机化学所研究员）

倪嘉缙（学部委员、长春应用化学所副研究员）

陈家镛（学部委员、化工冶金研究所研究员）

目 录

一、萃取化学

HTTA-P350 协同萃取稀土 (Ⅲ) 的热力学研究	李声崇、徐光宪 (1)
HEH[EHP] 萃取铬 (Ⅲ) 的研究	孙思修、高自立、贾忠江等 (3)
季胺盐 N263 萃取 Pd(Ⅱ) 的平衡研究	盖会法、孙思修、高自立等 (4)
伯胺 N1923 萃取金 (Ⅲ) 的选择性和热力学研究	庄尚瑞、陈长庆 (6)
丙酮—异丁醛—水三元体系分离的研究 (分配系数的测定)	赵凤兰 (8)
EHEHPA 萃取 CoSO_4 — CuSO_4 双金属体系的热力学研究	李以圭、李继定、陆九芳等 (10)
二 (2-乙基己基) 磷酸在碱金属氯化物水溶中盐效应的研究	陆九芳、丁红兵、李以圭等 (12)
二 (2-乙基己基) 二硫代磷酸从硫酸介质中萃取 Cu(Ⅱ) 的研究	宋玉林、奕 燕 (13)
HEH[EHP] 萃取 Fe(Ⅲ) 的动力学过程研究——两相充分混合法	高自立、孙思修、沈静兰等 (15)
HEH[EHP] 萃取 Fe(Ⅲ) 的动力学过程研究——恒界面搅拌池法	沈静兰、高自立、孙思修等 (17)
溶剂萃取过程动力学研究 (Ⅰ) ——HEH(EHP) 从硫酸盐溶液中萃取 Zn(Ⅱ)	奚正楷、张天红、沈静兰 (19)
溶剂萃取过程动力学研究 (Ⅱ) N_{203} 萃取 Pd(Ⅱ) ——恒界面法	沈静兰、盖会法、高自立等 (21)
溶剂萃取过程动力学研究 (Ⅲ) HDEHP 萃取 Co(Ⅱ) ——单液滴法	孙思修、盖会法、高自立等 (23)
溶剂萃取过程动力学研究 (Ⅳ) HEH[EHP]—正辛烷萃取镁	沈静兰、高自立、孙思修等 (25)
石油亚砷萃取钨的动力学	戴各生、曹逸清、苏元复 (26)
二 (2-乙基己基) 二硫代磷酸—吡啶溶剂萃取体系中钴 (Ⅱ) 氧化的研究	黄锦汪、夏敬谋、余汉城等 (28)
2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟 (N530) 萃取钼 (Ⅱ) 的动力学和机理研究	马恩新、顾建胜 (30)
不同二烷基磷 (膦) 酯萃取剂对 Fe(Ⅲ) 的萃取动力学及平衡特性研究	於静芬 (32)

一种新型的萃取动力学研究系统	朱屯、陈长庆、钱梓文等 (33)
结构与性能定量关系的研究——萃取剂分子设计的基础	袁承业 (34)
一种新的稀土分离萃取剂 (P-1087) 对稀土元素的萃取性能	张荣余、秦秀清、周永达 (35)
新型萃取剂 N-298(1)、N-298(2)、N-816(1)、N-816(2)、N-3418、 N-1416、N-114、N-604 萃取钕、铈性质初探	穆光杰、刘传悦、刘长几等 (36)
P-538 萃取剂分子量的测定	蔡起秀、胡鸿声、杨惠云 (38)
P-538 萃取性能的研究	谢继发、秦秀清、龙海燕等 (39)
三烷基氧膦 (TRPO) 的合成和萃取性能研究	江玉明、虞人杰 (40)
新型萃取剂萃乙烯膦酸单酯及其应用	郑隆整 (41)
核磁共振法测定 N-甲基-2-吡咯烷酮、环丁砜、N,N-二甲基甲酰胺、 N,N-二甲基乙酰胺、 γ -丁内酯与某些芳烃的分子络合常数	王可玉、郑国康 (42)
贵金属氯络离子的两种萃取顺序	陈景 (44)
堆积饱和规律在 f 电子组元素萃取中的应用	史杰、李醒夫、孙鹏年等 (45)
新型萃取剂 N-1923 萃取稀土镧、钕数学模拟	穆光杰、刘传悦、刘长几等 (46)
N-503 萃取分离镓、铟、铊数学模拟	穆光杰、宋玉林、刘传悦 (47)
二-(2-乙基己基)二硫代磷酸与铈萃合物液液界面吸附特性的研究	宋玉林、刘兴芝、杨永珍 (49)
HEH(EHP)-苯-水体系溶液性质的研究	奚正楷、盖华东、沈静兰 (51)
Cu(II) 和 Ni(II)-2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯固体萃合物的 成键特性及构型研究	李次然、蔡政亭、沈静兰 (53)
反式 N510 的纯化	宋其圣、沈静兰 (54)
HTTA 与中性磷氧类萃取剂协同萃取稀土(III)离子	李声崇、徐光宪 (55)
两相滴定法研究三种吡唑类 β -二酮与稀土的络合反应	王加赋、陈滇、吴瑾光等 (56)
中性磷膦类稀土萃合物的结构研究 (I) ——二(三烷基氧膦) 合硝酸铈的合成及结构测定	黄春辉、李根培、周永芬等 (57)
P220 萃取剂的研究 (II) ——P229 萃取剂基本常数的测定	陈金榜、廖起牧 (58)
季胺盐萃取稀土机理的研究 (III)	黄春辉、金天柱、李标国等 (59)
萃取有机相的 FT-IR 和 NMR 研究——P204 (碱金属皂) -ROH-煤油-水体系	吴瑾光、刘佛岸、陶家洵等 (60)
用优选法的最小二乘法处理量热络合滴定数据及其计算程序	

.....	潘究明、王文清等 (61)
ABC 类三元体系 HTTA + DBSO + $(C_6H_5)_4AsCl$ 协萃硫氰酸	
铀酰的研究	丁郁文、王文清、伊敏等 (62)
✓2-乙基己基膦酸单 (2-乙基己基) 酯从硫酸溶液中萃取钍的机理	
.....	王文羽、李德谦、倪嘉缙 (63)
2-乙基己基膦酸单 (2-乙基己基) 酯从盐酸溶液中萃取铁 (Ⅲ)	
的机理	李德谦、屠元珍 (64)
P204、N530 及其混合物从氨性硫酸盐溶液中萃取钴机理初探	
.....	庄尚瑞、张定良 (66)
邻菲绕啉与 α -羟基异丁酸或水杨酸体系的协同萃取效应 (I)	
.....	韩永梅、倪兆艾 (67)
邻菲绕啉与 α -羟基异丁酸或水杨酸体系的协同萃取效应 (Ⅱ)	
.....	韩冬梅、倪兆艾 (68)
N503 萃取铟及其机理的研究	王耐冬、朱国华、计福根 (70)
中性磷 (膦) 酸酯的化学结构与萃取分离铂、铀和铯的性能	
.....	袁承业、马恒励 (71)
1-辛基壬胺从硫酸溶液中萃取铁 (Ⅲ) 的性能和机理	
.....	马恒励、谢继发、秦秀清等 (72)
一元烷基磷 (膦) 酯萃取稀土及钴镍反应中的结构参数	
.....	袁承业、胡水生 (73)
某些酸性磷 (膦) 酸酯萃取氧钒离子配合物的电子光谱研究	
.....	周澄明、袁承业 (74)
酸性磷 (膦) 酸性酯的化学结构与萃取分离钴 (Ⅱ)、镍 (Ⅱ)	
性能的关系	袁承业、许庆仁、龙海燕等 (75)
N,N-二 (1-甲基庚基) 乙酰胺 (N503) 在盐酸介质中对铁 (Ⅲ)	
的萃取	马恩新、严小敏、王三益等 (76)
芳香族羟肟萃取过渡金属配合物的磁化率、电子光谱和 ESR 波谱	
研究	周澄明、徐元植、陈 星等 (77)
二 (1-甲基庚基) 膦酸萃取钴 (Ⅱ)、镍 (Ⅱ) 的化学研究	
.....	许庆仁、沈定璋、蒋亚东等 (78)
二-(2-乙基己基) 磷酸 (P204) 萃取锆 (钪) 的机理.....	侯嵩寿、尤曙彤 (79)
P504、P204 的钴镍萃合物分子结构对萃取选择性影响之研究	
.....	杨学强、陈美延、郑带娣等 (81)
核磁共振法研究 TBP- $ZnCl_2$ 体系水的行为	陈 智、俞 斌、滕 藤 (83)
三烷基甲基铵硫氰酸盐萃取分离镍钴的化学行为研究	廖史书、华亭亭 (84)
几种酸性膦萃取剂对铜的萃取研究	徐景明、梁俊福、庄永能等 (85)
胺类溶剂化萃取的研究	于淑秋、陈家镛 (87)

萃取钴(Ⅱ)研究(Ⅹ)——有机磷(膦)酸萃取剂分离

- Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)机理的研究.....李进善、朱 屯 (88)
- 叔胺-醇混合体系溶剂化协同萃取钨的研究.....伍志春、于淑秋 (90)
- 一盐基磷(膦)酸酯萃取钼氧离子规律的研究.....于淑秋 陈家镛 (91)
- 二(2-乙基己基)磷酸萃取铁(Ⅲ)的络合物组成和反应
机理的初步探讨.....李若兰 (92)

二、萃取工艺过程

液液复分解(LLDD)法制备碱土金属碳酸盐的研究

-苏元复 唐嵩千 李洪等 (94)
- LEACHEX 法分解白钨精矿的研究.....高浩其 唐嵩千 苏元复 (96)
- 溶剂萃取提钼新工艺.....周礼贞 (97)
- 硫酸盐介质中锆的络合——N235 萃取研究.....朱培基 (98)
- 关于有机相在反萃前返回循环萃取的研究.....李世平 (99)
- 应用仲辛醇萃取钴镍氨液中铁的试验.....杨思增 (100)
- M-601 溶剂萃取分离钨、钼的研究.....穆光照 荣风光 薛 基等 (102)
- 用 BIBK 萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+}郑 录 陈汇宏 (103)
- 硫化法萃取分离钨钼.....李菁华 王承明 (104)
- 液液萃取法制取钨磷杂多酸及分离钨与磷的研究.....刘 玉 尤大钺 (105)
- 从氯化焙烧收尘溶液中萃取稀散金属和重金属
.....郝 强 孙美玲 郑家生 (106)
- 由海南农垦石碌铜厂谈我国铜溶剂萃取技术发展的前景
.....杨俊庸 刘大星 (107)
- 在金川精炉渣提钴流程中钙、镁对浸出液萃取净化的影
响及其消除.....刘大星 (108)
- 用萃取浸出法从江西龙南稀土矿浆中提取稀土.....范家骏 (109)
- α -氯己酸对镧(Ⅲ)、铈(Ⅲ)、钇(Ⅲ)、铋(Ⅲ)、
和铁(Ⅲ)的萃取性能研究.....欧阳晖 成本诚 许俊黄 (110)
- 1-苯基-3-甲基-4-苯用酰基吡唑酮-5(PMBP)与甲基膦酸二甲庚
酯(P350)对某些重金属离子的协同萃取研究.....吴 斌 王开毅 张祥麟 (111)
- N530/P507 混合萃取剂在钴镍氨性硫酸盐溶液中的萃取分离
.....斯公敏 童相弟 章长成 (112)
- 溶剂萃取法提取锆.....肖国纬 (113)
- 胺类萃取剂 N235 共萃铜、锌、铋、镉的研究.....胡润媛 (114)
- 辐照的 TBP 萃取铀.....林灿生 黄美新 (115)
- 用 P204 连续萃取分离硫酸盐溶液中 $In(Ⅲ)$ 、 $Bi(Ⅲ)$ 、 $Zn(Ⅱ)$ 、
 $Fe(Ⅲ)$ 、 $Cu(Ⅱ)$ 和 $Cd(Ⅱ)$谢秀山 (116)

用氯化季胺从废合金中萃取回收钴、镍	朱 屯 周学玺 黄淑兰 (117)
高冰镍硫酸浸出液萃取净化流程的经济分析和最优化	曲德林 於静芬 滕 藤 (119)
钴、铜萃取分离的数学模型及优化研究	崔秉一 叶 绿 (120)
硫酸盐体系中 5709 萃取净化镍电解液工艺研究	何培炯 严玉顺 朱大和等 (121)
冠醚-1,2 二氯乙烷在苦味酸体系中对轻稀土元素的萃取	汪德熙 周金中 段震文 (123)
环烷酸还原萃取一步提取氧化铈 (工试).....	凌山峰 张远富 林秀梅等 (125)
用伯胺萃取 Ce^{IV} 、Th 与三价稀土分离的研究	张 浩 吴静强 王勋铭 (126)
异丙基膦酸二乙基己基酯萃取分离锆铪	李清德 张 浩 (127)
溶剂萃取分离稀土元素多出口工艺方法的研究 ——A、B、C 同时分离——.....	李 涵 陈志传 张卫星 (128)
稀土离子选择电极在非线性区域响应特性的研究——功能高 分子材料稀土电极——	程毓波 吴金兰 车吉太等 (129)
√P-507 萃取钪性能研究	张宝藏 (130)
N,N-二乙胺甲酰甲撑酸二己酯萃取钪的研究.....	叶玉星 隗秀芬 (131)
铂、钯和铑的萃取分离法	张维霖、蔡旭琪、赵家巧等 (132)
硫酸和高氯酸对 TBP 萃取铂族金属的影响	陈 景 杨正芬 崔 宁等 (133)
D_2 EHPA 和 D_2 EHDTPA 萃取银的研究.....	宋魁元、宋玉林、李鸿图 (134)
从合金物料中湿法提取金的新工艺	李永明 (136)
石油硫醚 (PS) 萃取金和银的研究	谭佩琚 方成开 (138)
二异丁基酮萃取金的研究	刘谟禧 毛建军 钟 祥等 (139)
二 (2-乙基己基) 亚砷萃取分离钯铂	朱沁华 王国平 王汉章 (140)
用季胺盐-7402 从氯化钠溶液中萃取分离铅	谢丽娜 (141)
DNG 萃取 Pt、Pd、Rh、Ir 及其应用的研究	代 宁 邓德贤 王继芬等 (142)
用溶剂萃取法从铜阳极泥中提取金银	华亭亭 席德立 (144)
用二异辛基亚砷 (DIOSO) 从盐酸介质中萃取分离铂族元素	唐 晋 丛进阳 席德立等 (145)
从我国含铀中低品位磷矿中提取铀的液-液萃取工艺	肖成珍 叶连升 赵锡熊等 (146)
碳酸盐溶液中季胺萃取铀的研究	于相浩 周秀溪 (147)
萃取铀过程中硅酸腐植酸生成乳化的问题	陈豫德 任守恭 张克平等 (148)
用低浓萃取处理含铀废液	王万成 (150)

烷基磷酸二烷基脂萃取铀(VI)、钚(IV)选择性的研究

.....杨大助 朱永贻 廖史书等 (151)

用三烷基氧磷(TRPO)从强放废液中分离锕系元素工艺

流程研究焦荣洲 王守忠 刘秉仁等 (152)

常用萃取剂对镭、锕分离的工艺研究梁俊德 庄永能 徐景明等 (153)

四种冠醚对硝酸的溶剂萃取汪德熙 周金中 段震文等 (154)

用 A-1416 溶剂从含有硼酸高浓度氯化镁, 氯化钙酸性溶液

中萃取硼酸试验.....邴东浩 黄新民 刘培映 (156)

溶剂萃取法提取磷酸的基本特性戴祖源 (157)

从氯化物溶液中萃取分离砷的研究廖平婴 郭炳昆 尹周澜 (158)

萃取碱性溶液中香兰素钠盐的液-液平衡研究贺五海 姚正华 (159)

溶剂萃取法制备磷酸铵卢铁军 唐嵩千 (161)

从卤水萃取硼的研究黄师强 崔荣旦 王国莲等 (162)

润滑油糖醛溶剂精制过程的探讨和一种灵活的精制新

工艺的开发王钟鑫等 (163)

芳烃抽提溶剂的性能研究朱慎林 徐丽莲 沈忠耀 (164)

串级萃取理论Ⅱ——三出口萃取分离工艺的研究

.....李国标 严纯华 周慎理等 (165)

三组份串级萃取分离体系中广义分离因素 β 的研究(一)王勋铭 (166)

TbCl₃-DyCl₃-HCl-H₂O-1.5MP507(煤油)体系的

萃取平衡数学模型及分馏萃取数学模拟沈韵玉 黄文梅 (167)

萃取分离稀土元素计算机模拟的研究陈志传 李 涵 (169)

相比与萃取的乳化辛模良 (170)

三、萃取工程

液液萃取过程中界面现象的研究江玉明 苏元复 (171)

• 二元及三元体系液-液界面张力的关联及预测.....李步强 傅举孚 (172)

磷酸类萃取剂界面性质初步研究朱 屯 贺晓鸣 李进喜等 (174)

Kühni 塔放大规律的研究.....江玉明 孙炳耀 (175)

转盘萃取塔中轴向混合和误差分析诸富根 倪信娣 周永传等 (176)

澄清室内液-液分相的研究孙炳耀 赵 琦 江玉明 (177)

脉冲萃取柱内传质下的存留量高广达 (178)

蒙特卡罗模拟法在液滴分散动力学研究中的应用巢守柏 范 正 (179)

振动筛板槽中液滴分散动力学巢守柏 范 正 (180)

振动筛板萃取塔中两相流动连续相轴向混合和塔藏量的研究

.....黄安吉 王玉文 (182)

从动态响应曲线估算萃取柱的传质和轴向混合参数

.....	雷 夏 汪家鼎	(184)
脉冲筛板柱传质性能的研究	钱 宇 费维扬 汪家鼎	(185)
脉冲筛板萃取柱分散相轴向混合的研究	宋晓辉 戴猷元 汪家鼎等	(186)
用扩散模型识别萃取过程相间传质的控制步骤		
.....	胡熙恩 万春荣 戴为智	(187)
用单纯形法同时确定轴向混合系数与传质系数		
.....	邵德荣 万春荣 胡熙恩等	(188)
新型多级混合-沉降式萃取塔的性能研究——流体力学性		
质及搅拌器的功率输入	新怀璿 刘国雄 胡莲芬等	(190)
偏心转盘萃取塔的分散相滞液量与泛点通量		
.....	新怀璿 刘国雄 胡莲芬等	(192)
卧式翻斗三相萃取器的初步研究	李若康 苏元复 章寿华	(193)
开式涡轮的转盘塔的研究	朱家文 苏元复	(194)
由碱性铝液萃取提镓Ⅲ——关于箱式混和澄清器设计的几个		
问题	王承明 徐 朔	(195)
往复震动筛板塔 (RPC) 用于“SMZ”萃取的试验和工业		
应用	尤国芳 张启渊 徐承中	(196)
伴有沉淀分离的溶剂萃取装置	郁 强 郑家生 孙美玲	(197)
流体振荡萃取器的研究和应用	刘 建	(198)
转盘塔设计参数对分离效率和生产能力的影响	许汉祥	(199)
震动筛板塔在净化高聚物上的应用	陈月香 薛 琪 黄宝海	(200)
KLC 离心萃取机	沈铮林 陈曼陀 王雨村	(202)
复合萃取器的性能研究	邱康华 吴建元 李宽宏	(204)
溶剂萃取芳烃工艺和筛板抽提塔的研究	李族光 林正仙	(205)
脉冲筛板萃取柱在镍钴萃取分离中的应用	马栩泉 毛宗强 林登彩等	(206)
填料萃取塔性能和设计方法的研究	张宝清 于志刚 费维扬	(208)
$\phi 34$ 环隙式离心萃取器在净化四溴乙烷过程中的应用研究		
.....	周秀珠 张成群 李慎文等	(209)
应用膜分相去除硫酸镍萃余液中的有机萃取剂 5709		
.....	吴秋林 刘青山 王莉萍	(210)
高粘物料萃取塔塔盘结构的研究	安震涛 王玉文 范 正	(211)
高粘物料逆流萃取设备的研究	朱维型 王玉文 范 正	(212)
应用双混合室新萃取箱于叔胺萃取分离钴镍的工业生产		
.....	苏立民 储少军 廖沛元等	(213)

四、萃取分离新技术

液膜分离技术脱除废水中的醋酸——外边界层及膜相扩散

控制模型	严年喜 施亚钧 (215)
液膜分离技术脱除废水中的醋酸——影响液膜传质的几个因素的研究	马新胜 施亚钧 (216)
低浓含酚废水的液膜法处理及其传质的控制步骤	杨品钊 杨小玲 沈力人 (217)
乳状型液膜净化废水中铀的研究——膜相组份和成膜条件的影 响	张 颖 (219)
环烷酸载体液膜提取稀土元素	朱家芹 郑文杰 王福龙等 (221)
液膜提取稀土工艺中表面活性剂的筛选	张瑞华 赖朝生 张天乐等 (222)
支承体型液膜法提取镧的研究	姜长印 王士柱 马念慈等 (223)
用状态方程计算含临界 CO_2 体系的相平衡	姚善泾 韩兆熊 朱自强 (224)
重质渣油超临界溶剂脱沥青的研究	王仁安 贾生盛 范跃华等 (225)
超临界流体萃取油页岩中的生物标记物	秦匡宗 王仁安 贾生盛等 (226)
超临界 CO_2 萃取种籽油的研究	朱美文等 (227)
超临界流体 P-V-T 方程的研究	谭 飞 沈忠跃 汪家鼎等 (228)
超临界流体中物质溶解度的研究	谭 飞 沈忠跃 汪家鼎等 (229)
✓ N235 萃淋树脂吸萃铂的研究	赵家巧 郁仁荣 朱长恩等 (231)
溶剂浸渍树脂在湿法冶金中应用研究——镍阳极液的无渣净化	游贤贵 周惠南 李贵云 (233)
贵金属萃取剂——硫醚型萃淋树脂的合成及对钯萃取性能的研究	曾国蓉 吴朝元 刘迪志 (235)

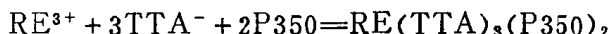
HTTA-P350 协同萃取稀土 (Ⅲ) 的热力学研究

李声崇 徐光宪

(北京大学化学系)

2-噻吩甲酰三氟丙酮 (HTTA) 和甲基膦酸二甲庚酯 (P350) 对稀土的协同萃取属螯合与中性络合萃取体系。我们曾设想萃合物形成的机理可能是 P350 分子取代了螯合物 $\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 中的配位水, 形成疏水性大的萃合物 $\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{P350})_2$ 大分子, 从而更易被萃入有机相。此看法与 Marcus 提到的模式相符合。但因我们得到的萃合物呈油状 (可能是聚合物), 未能进行结构测定。

本文试图通过测定反应的热力学函数, 进一步认识萃合物形成的机理。在不测量反应热的情况下, 用两相滴定法测定不同温度下, La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 七种稀土元素形成萃合物的组成及稳定常数, 并计算得萃合反应



的热力学函数 ΔH° 、 ΔG° 和 ΔS° 之值。

两相滴定法的原理和公式推导, 已由文献^[1]给出, 数据处理按文献[1]。热力学函数的求算由热力学公式导出。萃取滴定实验条件、步骤和试剂选择均按文献[1]。pH 值测量用国产 802 型数字式 pH 计。

1. 测定了 15°、20°、25°、35°C, HTTA 在 CCl_4 和 0.1MNaClO₄ 水溶液中的两相电离常数 K_{aE} , pK_{aE} 随温度升高而增大, 呈直线变化关系。

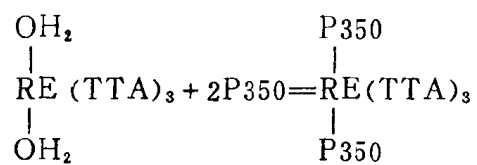
2. 各温度下, 七种稀土元素的萃合物组成均为 $\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{P350})_2$ 。计算得相应的稳定常数 β_{302} 之值, 在同一温度下, $\log \beta_{302}$ 值随原子序数的变化呈四分组效应, 分组及图形与文献^[1]相同。对同一稀土元素, 其 $\log \beta_{302}$ 随温度升高而减小。

3. 各稀土元素萃合反应的热力学函数 ΔG° 、 ΔH° 、 ΔS° 有如下关系: ΔH° 均为负值, ΔS° 均为正值。随原子序数递增, ΔH° 负值越大, ΔS° 正值越小, 且 ΔH° 和 $T\Delta S^\circ$ 按数值大小各自分成能量相近的两个分组, 每个分组之内, 各元素的 ΔH° 或 $T\Delta S^\circ$ 值较接近, 而两个分组之间, 则相差较远。 ΔG° 几乎不随原子序数变化, 这是由于 $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 相互抵消缩小了差别。总之萃合反应的热力学函数值随原子序数的这些变化规律, 是四分组效应的必然反映。

4. Kandil 用分配法研究 Eu、Tb 与 HTTA 形成螯合物的反应, ΔH 为正值。



本文所得萃合物形成反应的 ΔH 为负值。二者相比不难理解萃合物的形成过程, 可认为是



P350 取代了溶液中螯合物的配位水，RE 与 P350 形成更稳定的配位键，生成的萃合物由于带上两个中性磷酸酯大分子，疏水性更强而易萃入有机相，有利于萃取分配比的提高。

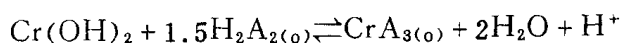
HEH[HEP]萃取铬(Ⅲ)的研究

孙思修 高自立 贾忠江 陈炳猛 沈静兰

(山东大学 化学系)

Cr(Ⅲ)在其水溶液中的行为是比较复杂的,因此,涉及 Cr(Ⅲ)体系的研究颇受人们注意。我们曾对 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEH[EHP], HA, 二聚分子 H_2A_2)—煤油从硫酸介质中萃 Cr(Ⅲ)的动力学作过研究。本文用分配法研究了以正己烷、环己烷、苯和三氯甲烷等作稀释剂时, HEH[EHP] 从硫酸介质中对 Cr(Ⅲ)的萃取。

从分配比 D 与水相 pH、有机相萃取剂浓度 $[H_2A_2]_{(o)}$ 的关系得到,不同的稀释剂体系中, HEH[EHP] 萃取 Cr(Ⅲ)的反应均为



各稀释剂体系的表现萃取平衡常数 K_{ex} 为

稀释剂	正己烷	环己烷	苯	三氯甲烷
$\lg K_{ex}$	-2.61	-2.91	-3.21	-4.23

这些常数依次减小的顺序与稀释剂介电常数依次增大、界面张力依次降低的顺序相对应。根据规则溶液理论,萃取平衡常数与稀释剂溶解度参数 δ_0 之间存在以下关系:

$$\lg K_{ex} = -0.410\delta_0^2 + 6.194\delta_0 - 25.99$$

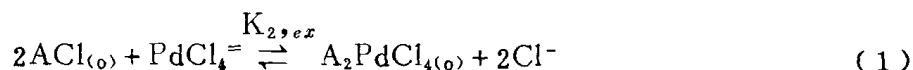
季铵盐 N263 萃取 Pd(II) 的平衡研究

盖会法 孙思修 高自立 沈静兰

(山东大学 化学系)

本文参考了水相酸度、介质浓度、萃取剂浓度、起始水相 Pd(II) 浓度、添加剂正辛醇含量以及温度等因素对 N₂₆₃-正辛烷从盐酸介质中萃取 Pd(II) 的影响, 确定了不同条件下萃合物的组成, 计算了萃取反应的平衡常数和 ΔH 值。主要结果如下:

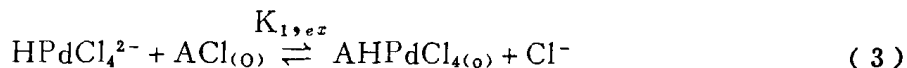
1. 萃取平衡 在低酸度、低负载条件下, N₂₆₃ 萃取 Pd(II) 为下式所示的阴离子交换反应:



式中, (o) 代表有机相; ACl 代表 N₂₆₃(R₃CH₃NCl)。实验求得 $\lg K_{2,ex}$ 为 5.30。

含 Pd(II) 有机相的紫外可见吸收光谱证明, 有机相中存在 PdCl_4^{2-} 基团, 表明萃合物 $\text{A}_2 \cdot \text{PdCl}_4$ 确实存在。从吸收光谱中还可以发现, 当比值 $R (D_{\text{ACl}}/C_{\text{Pd}}) < 1.5$ 时, 萃合物中双核物占优势; 当 $R > 3$ 时, 萃合物基本是单核的。

2. 酸度对萃取机理的影响 实验发现, $\lg D - \lg [\text{ACl}]_{(o)}$ 图的斜率随 $[\text{HCl}]$ 的增大逐渐由 2 趋向于 1。据此, 在高酸度时 N₂₆₃ 萃 HPdCl_4^- 可能占主导地位:



此时, 分配比应为

$$D = \frac{[\text{AHPdCl}_4]_{(o)} + [\text{A}_2\text{PdCl}_4]_{(o)}}{[\text{HPdCl}_4^-] + [\text{PdCl}_4^{2-}]} \quad (4)$$

将 K_H 、 $K_{1,ex}$ 、 $K_{2,ex}$ 代入 (4) 式, 并令

$$a = K_H[\text{H}^+] = \frac{[\text{HPdCl}_4^-]}{[\text{PdCl}_4^{2-}]}, \quad b = \frac{K_{1,ex}K_H[\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{K_{2,ex}[\text{ACl}]_{(o)}}$$

则

$$D = \frac{1+b}{1+a} \times \frac{K_{2,ex}[\text{ACl}]_{(o)}^2}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (5)$$

一般地, 由 (5) 式可得

通过 (6) 式不难看出, 在 $[\text{H}^+]$ 很大和很小时, 即 b 值很大和很小时, 该偏微分值

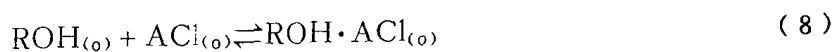
$$\left\{ \frac{\partial(\lg D)}{\partial(\lg [ACl]_{(o)})} \right\}_{[H^+], [Cl^-]} = 1 + \frac{1}{1+b} \quad (6)$$

分别为 1 和 2。这与实验结果一致。(5)、(6) 两式可以较好地解释实验结果。

在高酸度时, $\lg D - \lg [HCl]$ 线的斜率绝对值随 $[HCl]$ 的增大而迅速增加。这种现象是由于 N_{263} 萃酸造成的:



3. 添加剂的影响 实验发现, $\lg D$ 与 $\lg(V\%)$ (V 为正辛醇的体积百分数) 成线性关系, 其斜率近似为 -2 ; 而正辛醇的含量并不影响萃取机理。这种现象是由于正辛醇与 N_{263} 间的缔合引起的:



4. 温度的影响 实验结果表明, 温度升高, 分配比降低。由

$$d(\lg D)/d\left(\frac{1}{T}\right) = - \frac{\Delta H}{2.3R}$$

求得该萃取过程的焓变 $\Delta H = -4.3 \text{ KJ/mol}$ 。

(本课题得到中国科学院科学基金的资助, 特此致谢。)

伯胺 N1923 萃金 (Ⅲ) 的选择性和热力学研究

庄尚瑞 陈长庆

(杭州大学 化学系)

国产伯胺 N1923 结构式为 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{CHNH}_2$, 与国外的 Primene JM-T 类似, 是一种碱性萃取剂, 有关对铁、钍、钒、铬、稀土及铂系金属萃取特性的研究, 已有不少报道, 本工作在此基础上对萃金的选择性和机理作了进一步的研究。

萃取实验在恒温 30°C 下振荡至平衡, 水相 AuCl_4^- 的分析用孔雀绿比色法, Cu^+ 的分析用碘量法, Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 的分析用 EDTA 络合滴定法。

以煤油为稀释剂, 考察各种因素对 N1923 在盐酸体系中萃 Au(Ⅲ) 的影响, 发现 N1923 能定量地萃取 Au(Ⅲ), 而且萃取速度很快, 一经有机相与水相混合均匀, 萃取就会达到平衡。因此在未接近饱和萃取时, 萃取剂浓度、酸度、相比、相接触时间、盐析剂浓度对萃取率影响不大, 当接近饱和萃取时, 提高 AuCl_4^- 的初始浓度会明显降低萃取率。

常与贵金属伴生的金属铁、铜、锌、铅等在盐酸体系中随酸度不同, 存在的形态有所差别, 据此可将他们与贵金属分离。实验中分别就 Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 对萃 Au(Ⅲ) 的影响作了研究, 结果表明: Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 在低酸度下几乎不被萃取, 随酸度提高, Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ) 的萃取率显著上升, 而 Ni(Ⅱ) 仍然不被萃取; 同时, 还发现随着 Fe(Ⅲ) 萃取量的增加, Au(Ⅲ) 的萃取率有所下降, 而 Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 并不影响 Au(Ⅲ) 的萃取。伯胺是阴离子交换剂, 对络离子萃取能力大于中性络合物, 而络阳离子一般不被萃取。Au(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 在 1NHCl 体系中的存在形式分别为 AuCl_4^- 、 $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 在 8NHCl 体系中的存在形式分别为 AuCl_4^- 、 $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ 和 FeCl_4^- 、 CuCl_2 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 因此, 它们在不同酸度下的盐酸体系中的萃取率不同就显而易见了。Fe(Ⅲ) 影响 Au(Ⅲ) 的萃取是由于竞争萃取的结果。有报道 Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 在一定酸度下加入过量的 Cl^- , 均会形成络阴离子, 故选择分离的萃取条件, 以 0.5NHCl 介质为佳。夹带有机相中的杂质离子可用 0.2NHCl 洗脱。Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ) 的洗脱率平均在 90% 以上, 而金的损失率仅 <0.2%。

N1923 是一种混合物, 溶液中分子量测定表明它以单分子形式存在于煤油中, 在酸化后, 其 C-N 伸展振动吸收峰 (1130cm^{-1}) 完全消失, 而出现了胺盐中 $-\text{NH}_3^+$ 的对称变形振动吸收峰 (1525cm^{-1}) 和反对称变形吸收峰 (1618cm^{-1}), 表明经质子化完全以 $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ 形式存在。常规的 Job's 连续变量法、饱和容量法、斜率法一致地确