

# PMBP与1,10菲绕啉对希土\*离子的 协同萃取

罗明润 程立 宋乐新 张定荣

(安徽师范大学化学系, 芜湖)

本文研究了1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP, HA)及1,10-菲绕啉(B)从高氯酸及醋酸钠构成的缓冲溶液中(pH=4,  $\mu=0.1$ ),对全部希土离子(包括 $Y^{3+}$ , 不包括 $Pm^{3+}$ )的协同萃取。此体系可表示为 $Ln^{3+}(10^{-4}M)/HClO_4$ ,  $NaAc(\mu=0.1)/PMBP-Phen-CHCl_3$ 。用斜率法确定协萃合物组成为 $LnA_3B$ , 并求出各希土离子的协萃平衡常数 $\log K_{...}$ 。以 $\log K_{...}$ 对原子序数 $Z$ 作图,表现出四分组效应。相邻希土之间以及轻重希土之间的分离系数比单独用PMBP萃取时来得大。此体系有希望用于轻重希土分离。此外,还用萃取法制得了固体协萃合物,并对其红外光谱进行了分析讨论。

**关键词:** 协同萃取 吡唑酮 希土 1,10菲绕啉

国内外关于PMBP萃取希土离子的研究工作很多,但系统研究15个希土离子在以PMBP作萃取剂时的萃取行为,这方面的工作则较少<sup>1,2</sup>。此外,不同类型协萃剂如中性磷型萃取剂TBP、TOPO……,亚砷类萃取剂DPSO, DOPO……等与PMBP协同萃取希土的研究,国内由北大徐光宪、复旦顾翼东为首多年来进行了大量工作,已屡有报导<sup>3,4</sup>,这些体系中形成的协萃合物,配体均以氧作配位原子与希土离子螯合。国外Kassierer和Kertes用另 $\beta$ -二酮(HTTA)及二齿胺(如联吡啶, 1,10-菲绕啉等)进行协萃,发现有特别强的协同效应<sup>5,6</sup>。在其体系中, $\beta$ -二酮以氧作配位原子,而二齿胺则以氮作配位原子同时与希土离子螯合。最近见到秦光荣、李韶雄<sup>8</sup>等报导用PMBP与各种协萃剂协同萃取分离铈、钍与希土,认为1,10-菲绕啉作协萃剂效果最好。我们在此之前已开始进行了PMBP与1,10-菲绕啉协同萃取希土铈的工作<sup>9</sup>,发现确有很强的协同效应,为进一步扩大此体系用于希土分离,因此系统研究了15个希土离子的萃取行为。特报导如下。

## 实 验 工 作

所有萃取均在25ml带塞平衡管中进行,温度 $25 \pm 1^\circ C$ ,相比1:1。

分离两相后,用pHS-3型酸度计测水相pH值。并采用一种新的显色剂——偶氮氯膦

本文于1986年3月13日收到

\*本文命名均参考1980中国化学会“无机化学命名原则”。

$mN^{17}$ , 在 721 型分光光度计上测定水相希土离子的含量。有机相中希土含量则用差减法求得。

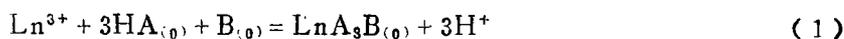
固体配合物的制备: 水相为  $5 \times 10^{-2} M$  希土高氯酸盐溶液 ( $pH = 4$ )。有机相中 PMBP 浓度为  $3 \times 10^{-2} M$ , 1,10-菲绕啉浓度为  $1 \times 10^{-2} M$ 。二者之比与萃合物中组成比一致。但水相希土离子过量, 是为了使有机相中萃取剂全部配合。萃取后, 有机相蒸发浓缩, 并加入石油醚使析出固体配合物。用苯重结晶两次, 于  $100^\circ C$  烘干, 并测其熔点。

固体萃合物及萃取后的有机相均进行红外光谱分析。

## 结果与讨论

用斜率法证明所有希土元素的协萃合物组成均为  $LnA_3B$ 。由 PMBP(HA) 与 1,10-菲绕啉(B) 构成的协萃体系有很强的协同效应, 协萃所取 HA 及 B 的氯仿溶液的浓度均较小, 在  $10^{-3} M$  至  $10^{-4} M$  数量级。若用此浓度的 HA 或 B 分别进行单独萃取, 则萃取后水相希土离子浓度经分光光度法测定, 结果与萃取前基本相同。即  $D_1$  和  $D_2$  均趋近于零。既然  $D = D_1 + D_2 + D_{12}$ , 当  $D_1$  和  $D_2$  趋近于零时,  $D$  与  $D_{12}$  基本相等。由此可知有机相达协萃平衡时, 希土元素主要以协萃合物  $LnA_3B$  形式存在, 其余配合形式可忽略。此外, 实验求得斜率均趋近于整数, 也可证明上述结论。

协萃合物生成反应可表示如下:



协萃平衡常数:

$$K_{s...} = [LnA_3B]_o [H^+]^3 / [Ln^{3+}] [HA]_o^3 [B]_o \quad (2)$$

分配比:

$$D = [LnA_3B]_o / [Ln^{3+}] \quad (3)$$

$$K_{s...} = D \times [H^+]^3 / [HA]_o^3 [B]_o \quad (4)$$

$$\log K_{s...} = \log D - 3pH - 3\log[HA]_o - \log[B]_o \quad (5)$$

若考虑水相醋酸根离子 ( $CH_3COO^-$ ) 与希土离子的配合作用, 可将 (3) 式表示为

$$D = \frac{[LnA_3B]_o}{[Ln^{3+}] \{1 + \beta_1 [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2\}} \quad (6)$$

$D$  实验测定值, 校正后分配比为  $D^0$

$$D^0 = \frac{[LnA_3B]_o}{[Ln^{3+}]} = D \{1 + \beta_1 [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2\}$$

令  $Y = 1 + \beta_1 [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2$

则  $D^0 = D \times Y \quad (7)$

校正后的协萃平衡常数为  $K^*, ...$

$$K^{*...} = D^{\delta} \times [H^+]^{\delta} / [HA]_0^{\delta} [B]_0 = D \times Y \times [H^+]^{\delta} / [HA]_0^{\delta} [B]_0$$

$$\log K^{*...} = \log D + \log Y - 3pH - 3\log[HA]_0 - \log[B]_0$$

$$= \log K_{...} + \log Y \quad (8)$$

如何从萃取剂的起始浓度  $C_{HA}$ 、 $C_B$  计算平衡浓度  $[HA]_0$  及  $[B]_0$ , 参照有关文献<sup>[2,5,11,12,6]</sup> 以及下列三点近似处理:

1. PMPB与1,10-菲绕啉在氯仿中是否发生缔合作用, 经对比PMPB-氯仿、1,10-菲绕啉-氯仿以及二者混合后溶液的红外光谱, 未发现混合后有关特征吸收峰的位移, 也未观察到有新的吸收峰出现。这足以说明二者无明显相互作用, 可认为缔合常数  $K = 0$

2. 由于此体系协萃作用很强, 可认为有机相中希土主要存在形式为  $L_nA_3B$ , 其余配合形式可忽略。

3. 水相醋酸根离子总浓度为 0.1M, 故水相希土离子主要与  $CH_3COO^-$  离子配合, 其余配合形式可忽略。

基于上述近似提出计算公式如下:

$$[HA]_0 = (C_{HA} - 3[L_nA_3B]_0)P_{HA} / (1 + P_{HA} + K_a/[H^+])$$

$P_{HA}$  为 PMPB 的两相分配常数,  $K_a$  为其酸常数  $\log P_{HA} = 4.20$ ,  $PK_a = 4.10$ 。

经计算证明当  $pH = 4$  时

$$P_{HA} / (1 + P_{HA} + K_a/[H^+]) = 10^{4.20} / (1 + 10^{4.20} + 0.794) \approx 1$$

$$\therefore [HA]_0 = C_{HA} - 3[L_nA_3B]_0$$

$$[B]_0 = (C_B - [L_nA_3B]_0)P_B / (1 + P_B + [H^+]/K'_a)$$

式中  $P_B$  为 1,10-菲绕啉的两相分配常数,  $K'_a$  为其共轭酸的酸常数,  $P_B = 111 \pm 6$ ,  $PK'_a = 4.96$ 。

按近似处理  $[B]_0 = C_B - [L_nA_3B]_0$ 。会产生一定误差, 需进行相应的校正。

实际上开始进行实验时, 式中系数是未知的, 只能用起始浓度当成平衡浓度, 求出斜率, 取与之相近的整数作为式中系数, 以求出平衡浓度, 再从平衡浓度求平衡常数。本实验数据处理是用 TI-59 型可编程序计算器, 线性回归求斜率, 并用统计方法求出协萃平衡常数的平均值及标准差。

为简化起见, 只将轻重希土各取一组数据分别列于表 1 和表 2 中。从表 1 镨的各  $\log K_{...}$  值统计结果, 求出平均值及标准差为  $-0.24 \pm 0.03$ 。同样从表 2 铈的各  $\log K_{...}$  值, 求出平均值及标准差为  $2.90 \pm 0.03$ 。

所有 15 个希土元素离子的萃合物组成及协萃平衡常数列于表 3。并将 Roy<sup>[2]</sup> 的萃取平衡常数  $\log K_{ex}$  也列入。由于我们实验的水相条件与他们基本相同, 试将两组常数结合起来, 求有机相中萃合物生成反应的平衡常数  $\log \beta_{s,1}$ , 同样列于表 3。表 3 中还列入由于水相希土离子与醋酸根离子配合而进行校正过程中有关数据及校正后的协萃平衡常数  $\log K_{...}$ 。

有机相协萃合物生成反应如下:



$$\beta_{s,1} = [L_nA_3B]_0 / [L_nA_3]_0 [B]_0$$

表1 铈的协同萃取数据  
Table 1 The Synergic Extraction Data of Praseodymium

( $C_{Pr^{3+}} = 1.163 \times 10^{-4} M$ ,  $\mu = 0.1$ )  
(A)  $C_{HA} = 1.283 \times 10^{-3} M$ ,  $pH = 3.97$

$C_B(M)$	$\log D$	$\log(HA)_0$	$Y_{HA}^*$	$\log(B)_0$	$\log K_{s.e.}$
$3.840 \times 10^{-3}$	0.302	-2.979	9.239	-2.465	-0.206
$3.291 \times 10^{-3}$	0.236	-2.974	9.157	-2.532	-0.219
$2.743 \times 10^{-3}$	0.156	-2.968	9.059	-2.613	-0.237
$2.194 \times 10^{-3}$	0.079	-2.961	8.968	-2.712	-0.234
$1.646 \times 10^{-3}$	-0.050	-2.951	8.804	-2.838	-0.267
$1.097 \times 10^{-3}$	-0.197	-2.940	8.624	-3.018	-0.267

$$*Y_{HA} = \log D - 3 \log(HA)_0$$

线性回归:  $y = A + Bx$ ,  $y = Y_{HA}$ ,  $x = \log(B)_0$

Linear regression calculation

$A = 11.978$ ,  $B = 1.114$ , 相关系数 = 0.999

correlation coefficient

(B)  $C_B = 1.097 \times 10^{-3} M$ ,  $pH = 3.98$

$C_{HA}(M)$	$\log D$	$\log(B)_0$	$Y_B^*$	$\log(HA)_0$	$\log K_{s.e.}$
$1.026 \times 10^{-3}$	-0.430	-3.011	2.582	-3.031	-0.266
$1.283 \times 10^{-3}$	-0.165	-3.018	2.853	-2.943	-0.260
$1.540 \times 10^{-3}$	0.068	-3.024	3.093	-2.869	-0.240
$1.796 \times 10^{-3}$	0.302	-3.301	3.333	-2.806	-0.242
$1.925 \times 10^{-3}$	0.358	-3.032	3.390	-2.774	-0.228
$2.181 \times 10^{-3}$	0.544	-3.036	3.581	-2.719	-0.202

$$*Y_B = \log D - \log(B)_0$$

线性回归:  $y = A + Bx$ ,  $y = Y_B$ ,  $x = \log(HA)_0$

Linear regression calculation

$A = 12.344$ ,  $B = 3.222$ , 相关系数 = 0.999

correlation coefficient

$$\therefore \log \beta_{3,1} = \log K_{s.e.} - \log K_{e,x} \quad (10)$$

从 $\log \beta_{3,1}$ 的数值可以看出此体系有很强的协萃作用,与E. F. Kassierer等研究HTTA和二齿胺的协萃作用结果一致。可知以氧为配位原子的 $\beta$ -二酮可以和以氮为配位原子的二齿胺同时与希土离子螯合,生成螯合物的稳定性很大。从表3还可看出 $\log \beta_{3,1}$ 随希土原子序数的增大而增大,可见这种螯合作用的强弱主要决定于希土离子半径及其有效核电荷。

从相邻希土元素的 $\log K_{s.e.}$ 值可求出其分离系数S,其平均值为2.3,比Roy<sup>[2]</sup>的1.8和陈滇的2.0要大,而镧和铈之间的分离系数为 $3.4 \times 10^4$ ,比Roy和陈滇等相应值约大十倍。说明此体系有希望用于轻重希土分离。

将表3中 $\log K_{s.e.}$ 值对希土原子序数Z作图(图1)显示四分组效应。钇的位置在钆与铈

表2 钇的协同萃取数据  
Table 2. The Synergic Extraction Data of Ytterbium

( $C_{Yb^{3+}} = 0.989 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 3.82$ ,  $\mu = 0.1$ )

(A)  $C_{HA} = 3.080 \times 10^{-4} M$

$C_B(M)$	$\log D$	$\log(HA)_0$	$Y_{HA}^*$	$\log(B)_0$	$\log K_{...}$
$1.996 \times 10^{-4}$	-0.402	-3.650	10.538	-3.820	2.908
$2.994 \times 10^{-4}$	-0.319	-3.674	10.703	-3.627	2.870
$3.992 \times 10^{-4}$	-0.241	-3.700	10.857	-3.494	2.891
$4.990 \times 10^{-4}$	-0.191	-3.717	10.961	-3.391	2.892
$5.988 \times 10^{-4}$	-0.143	-3.736	11.065	-3.308	2.913
$6.986 \times 10^{-4}$	-0.107	-3.750	11.144	-3.238	2.922

$$*Y_{HA} = \log D - 3 \log(HA)_0$$

线性回归:  $y = A + Bx$ ,  $y = Y_{HA}$ ,  $x = \log(B)_0$

Linear regression calculation

$A = 14.538$ ,  $B = -1.052$ , 相关系数 = 0.998

correlation coefficient

(B)  $C_B = 1.996 \times 10^{-4} M$

$C_{HA}(M)$	$\log D$	$\log(B)_0$	$Y_B^*$	$\log(HA)_0$	$\log K_{...}$
$3.089 \times 10^{-4}$	-0.420	-3.820	3.418	-3.650	2.908
$4.106 \times 10^{-4}$	-0.155	-3.853	3.698	-3.540	2.858
$5.133 \times 10^{-4}$	-0.093	-3.893	3.987	-3.457	2.898
$6.160 \times 10^{-4}$	0.331	-3.933	4.264	-3.383	2.954
$7.186 \times 10^{-4}$	0.491	-3.958	4.449	-3.306	2.907
$8.213 \times 10^{-4}$	0.630	-3.977	4.606	-3.254	2.854

$$*Y_B = \log D - \log(B)_0$$

线性回归:  $y = A + Bx$ ,  $y = Y_B$ ,  $x = \log(HA)_0$

$A = 14.607$ ,  $B = 3.070$ , 相关系数 = 0.998

correlation coefficient

之间,与Roy和陈滇的结果一致。只是镨的  $\log K_{...}$  值却比镱大,则与他们结果不同,可以从协萃合物稳定性主要决定于离子半径来解释。校正后的  $\log K_{...}^*$  同样显示四分组效应,只是钇的位置移到镨与钆之间。

为了进一步了解希土离子与萃取剂的螯合情况,制成了固体萃合物。对其中之一  $HoA_3B$  进行了元素分析,与理论计算值吻合(表4)。测得其熔点为145—146°C。将此固体及萃取后有机相进行了红外光谱分析(图2—4),所得固体萃合物的红外光谱图与单独的配体PMBP和1,10-菲绕啉的标准图谱对比,可以看出明显的区别。由于螯合作用,PMBP的C=O振动( $1600cm^{-1}$ )及C=C振动( $1555cm^{-1}$ )发生明显位移,1,10-菲绕啉的C=N振动( $1614cm^{-1}$ )位移更大。图中出现新峰可能是C=O振动与C=N振动偶合的结果,这种偶合作用,只有当它们与同一希土离子螯合时才能发生。当PMBP单独萃取希土时生成的固体配

表3 LnA<sub>3</sub>B形成时的萃取参数(25℃, μ=0.1NaClO<sub>4</sub>)  
Table 3 Extraction Parameters for the Formation of LnA<sub>3</sub>B

稀土离子 Rare earth ion	Z	logK <sub>s,c.</sub>	logK <sup>a</sup> <sub>ex</sub>	logβ <sup>b</sup> <sub>3,1</sub>	pH	logY <sup>c</sup>	logK <sup>*d</sup> <sub>s,c.</sub>
Y <sup>3+</sup>	39	1.70	-5.16	6.86	3.80	0.37	2.07
La <sup>3+</sup>	57	-1.58	-7.28	5.70	3.95	0.44	-1.14
Ce <sup>3+</sup>	58	-0.68	-6.71	6.03	3.74	0.37	-0.31
Pr <sup>3+</sup>	59	-0.24	-6.17	5.93	3.98	0.60	0.36
Nd <sup>3+</sup>	60	0.10	-6.13	6.23	4.00	0.67	0.77
Pm <sup>3+</sup>	61	—	—	—	—	—	—
Sm <sup>3+</sup>	62	1.13	-5.62	6.75	3.98	0.73	1.86
Eu <sup>3+</sup>	63	1.48	-5.33	6.81	3.80	0.58	2.06
Gd <sup>3+</sup>	64	1.58	-5.24	6.82	3.83	0.50	2.08
Tb <sup>3+</sup>	65	2.01	-4.84	6.85	4.00	0.58	2.59
Dy <sup>3+</sup>	66	2.20	-4.81	7.01	3.86	0.44	2.64
Ho <sup>3+</sup>	67	2.31	-4.71	7.02	3.80	0.38	2.69
Er <sup>3+</sup>	68	2.58	-4.64	7.22	3.91	0.46	3.04
Tm <sup>3+</sup>	69	2.78	-4.50	7.28	3.96	0.50	3.28
Yb <sup>3+</sup>	70	2.90	-4.24	7.14	3.82	0.41	3.31
Lu <sup>3+</sup>	71	2.95	-4.33	7.28	3.97	0.54	3.49

误差范围 ± 0.05  
(error limit in the range of ± 0.05)

a 取自Roy, A. & Nag, K. <sup>[2]</sup>

from Roy, A. & Nag, K. <sup>[2]</sup>

b  $\log\beta_{3,1} = \log K_{s,c.} - \log K_{ex}$

c  $Y = 1 + \beta_1[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1/(1 + [\text{H}^+]/K_a)$

$\beta_1, \beta_2$  取自“稀土物理化学常数”, 中山大学金属系编

d  $\log K_{s,c.}^* = \log K_{s,c.} + \log Y$

合物, 其红外光谱图中C=O振动移至1590cm<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>, 而在协萃合物中反过来移至1610cm<sup>-1</sup>, 也可能是与C=N振动偶合的结果。

萃取后有机相的红外光谱图与萃取前相比, 也有明显的改变。其谱形与固体萃合物极为相似。说明在萃取后有机相中, 这种整合作用也同样存在, 可解释此体系有强的协萃作用。

#### 致谢:

本文中红外光谱图由上海医药工业研究院、上海有机化学研究所及福州物质结构研究所红外光谱室同志协助制成, 特此致谢。

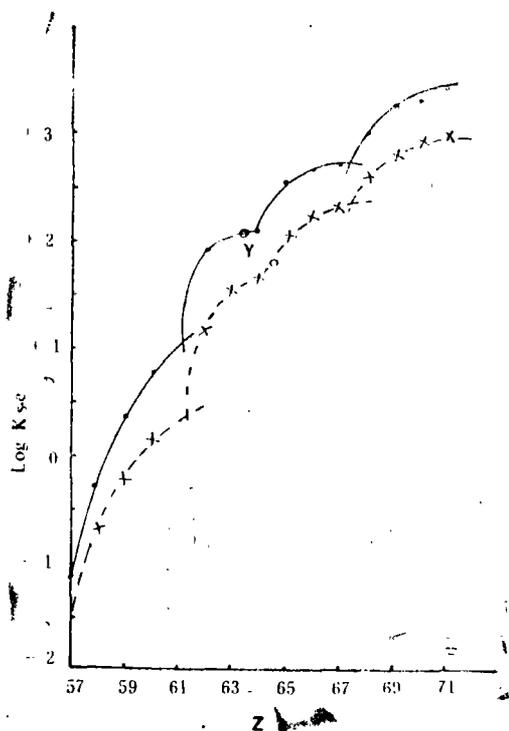


图1 PMBP与1,10菲绕啉对希土的协萃平衡常数与希土原子序数关系图  
Fig. 1 Variation of  $\log K_{sc}$  and  $\log K^*_{sc}$  with atomic number Z  
( $\circ$ — $\log K^*_{sc}$ ,  $\circ$ —for  $Y^{3+}$ ,  $\times$ — $\log K_{sc}$ )

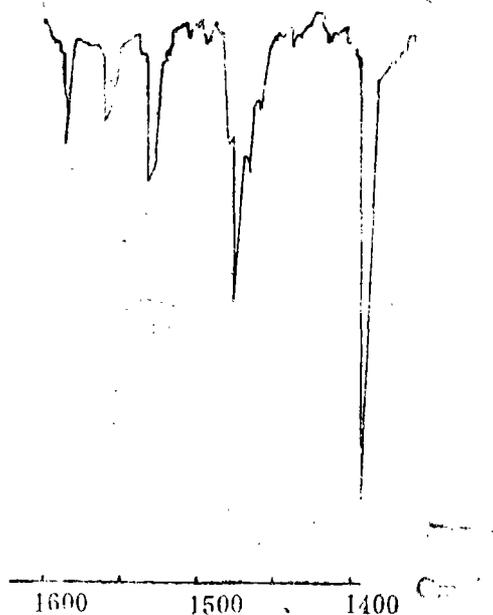


图2 1,10菲绕啉氯仿溶液红外光谱图 (氯仿参比)  
Fig. 2 IR spectrum of phen- $CHCl_3$  ( $CHCl_3$  reference)

表4 关于 $HoA_3B$ 组成的分析结果

Table 4 Analytical Results of Composition of  $HoA_3B$

	C %	H %	N %	Ho %
分析值 analytical value	63.60 63.42	4.15 4.14	9.14 9.16	14.20 14.10
计算值 calculated value	64.29	4.02	9.52	14.01

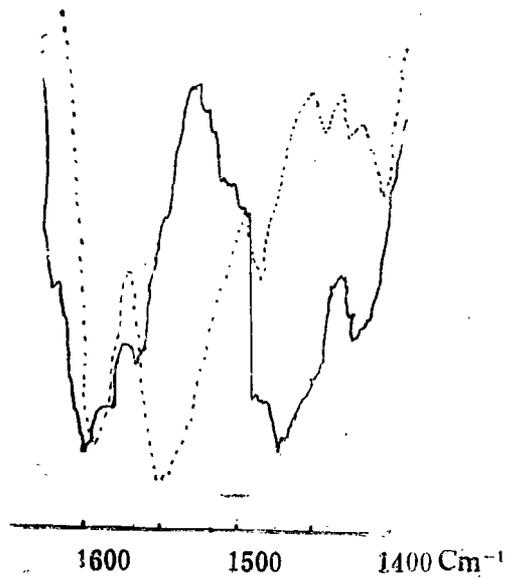


图3  $\text{HoA}_3\text{B}$ (—)及PMBP(···)红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of  $\text{HoA}_3\text{B}$ (—) and PMBP(···) (KBr pellets)



图4 PMBP—phen— $\text{CHCl}_3$  溶液萃取前(·····)及萃取后(—)的红外光谱图。

Fig. 4 IR spectra of PMBP—phen— $\text{CHCl}_3$  before(·····) and after(—) extraction

## 参 考 文 献

- [1] 陈滇等, 科学通报, 28, 1237 (1983).  
[2] Roy, A. & Nag, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 331 (1978).  
[3] 顾翼东, 宋沉, 高等学校化学学报, 2, 265 (1981).  
[4] 陈金榜, 杜金庚, 路德元, 高等学校化学学报, 4, 282 (1983).  
[5] Bhatti, M. S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 762 (1980).  
[6] Kassierer, E. F. & Kertes, A. S., *ibid*, 34, 3221 (1972).  
[7] Hsu, C. et al., *Anal. Chim. Acta*, 124, 177 (1981).  
[8] 秦光荣, 李韶雄, 中国化学会五十周年学术报告论文集 (1982. 9).  
[9] 罗明润, 王伦, 张定荣, 安徽师范大学学报(自然科学版), 1, 49 (1983).  
[10] 刘建民, 杨汝栋, 马太儒, 高等学校化学学报, 1, 23 (1980).  
[11] 黎乐民, 徐光亮, 高等学校化学学报, 2, 12 (1981).  
[12] Buhl, F. et al., *Anal. Chim. Acta*, 98, 141 (1978).

SYNERGIC EXTRACTION OF RARE EARTH IONS  
WITH PMBP AND 1,10-PHENANTHROLINE

Luo Mingrun Cheng Li Song Lexin Zhang Dingrong

*(Department of Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu, China)*

The solvent extraction studies of rare earth ions with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (PMBP, HA) have been numerous. But only a few works investigate the solvent extraction behavior of all the 15 rare earth ions. Furthermore, the synergic extraction by PMBP and neutral extractant (such as TBP, TOPO, DPSO, DOSO...etc.) have been reported and the synergic extraction by another  $\beta$ -diketone (such as HTTA) and bidentate amines (such as 1,10-phenanthroline, simplified as phen and B) have been reported as well. But the synergic extraction behavior of all rare earth ions with PMBP and phen as extractants have not been reported yet. We have investigated the synergic extraction of the 15 rare earth ions (including yttrium but excepting promethium) by PMBP and phen from aqueous perchloric acid and sodium acetate buffer at pH equal to 4 and at 25°C. This system can be expressed as  $\text{Ln}^{3+}$  ( $10^{-4}\text{M}$ )/ $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaAc}$  ( $\mu = 0.1$ )/PMBP-phen- $\text{CHCl}_3$ .

By slope analysis method the formulas of the synergic extracted complexes have been shown to be  $\text{LnA}_3\text{B}$  and the synergic extraction constants have been calculated. The composition of the extracted complexes and the synergic extraction constants of all rare earth ions are shown in Table 3. In this table  $K_{\text{ex}}$  is the extraction constant evaluated by Roy. The values

of the equilibrium constant ( $\log \beta_{3,1}$ ) for  $\text{LnA}_3\text{B}$  show large synergic effect and increase with increase of atomic number. The mean separation factor calculated from  $\log K_{\text{se}}$  between the adjacent rare earth ions in this series is 2.3 and the separation factor between lanthanum and lutetium is  $3.4 \times 10^4$ , which is about ten fold greater than the value obtained by both Roy and Chen by extracting with PMBP alone. This system can be used for the separation of lighter and heavier rare earth ions. A plot of  $\log K_{\text{se}}$  values against atomic number  $Z$  show tetrad grouping (Fig. 1). The synergic extraction constant of yttrium located its position between gadolinium and terbium. The results are in agreement with that of Roy and Chen. But  $\log K_{\text{se}}$  of lutetium is greater than that of ytterbium.

The complexes both in the organic phase and in the solid state were studied by IR spectroscopy. The spectrum of the  $\text{CHCl}_3$  solution of PMBP and phen after extraction compared with that before extraction has changed significantly in the 1400 to 1650 region, where the specified  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}=\text{N}$  vibration bands locate. In this spectrum, there are some new bands which may be assigned to the coupling vibrations of  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}=\text{N}$  vibrations while they both form chelate rings with the same rare earth ion. The pattern of IR spectrum of  $\text{HoA}_3\text{B}$  in solid state and that of the complex in organic phase were very much alike. By IR spectroscopy the chelate bondings of the complexes both in solid state and in organic phase have been further confirmed.

**Keywords** synergic extraction pyrazolone rare earth 1,10-phenanthroline