

HEH[EHP]萃取铬的研究

孙思修 高自立 奚正楷 沈静兰
贾忠江 陈炳猛

(山东大学 化学系)

本文用分配法研究了以正己烷、环己烷、苯和氯仿作稀释剂时HEH[EHP]对Cr(Ⅲ)的萃取,提出了萃取反应平衡式及平衡常数;对在不同稀释剂中HEH[EHP]萃取能力发生变化的现象作了讨论。

关键词: 萃取 铬(Ⅲ) 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯

引言

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。近年,有关Cr(Ⅲ)溶液的性质以及酸性磷试剂萃取Cr(Ⅲ)的研究均有报道^[1,2],其中戴安邦等的系列工作^[1]为分析Cr(Ⅲ)的分配数据和设计Cr(Ⅲ)的萃取模型提供了理论依据。我们曾对HEH[EHP]萃取Cr(Ⅲ)的动力学作过研究^[3],本文则从平衡角度对HEH[EHP]萃取Cr(Ⅲ)的机理作了探讨。

实验部分

一. 主要试剂

HEH[EHP],即2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯,上海有机所实验厂产品,用文献^[4]方法提纯后,其纯度不低于99%;

稀释剂,所用正己烷等四种稀释剂均为分析纯试剂并经蒸馏水洗涤后使用;

Cr(Ⅲ)溶液,用分析纯 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制水溶液,实验中用0.1M的 $(\text{H}_2, \text{Na}_2)\text{SO}_4$ 维持离子强度恒定。在考察分配比与萃取剂浓度关系的实验中,Cr(Ⅲ)溶液用醋酸-醋酸钠缓冲体系使pH保持不变。Cr(Ⅲ)溶液均经70小时以上静置,以待其水解。Cr(Ⅲ)的浓度用氧化比色法标定^[5],整个实验中Cr(Ⅲ)的浓度分析亦均用此法。

二. 主要仪器

72型光电分光光度计。pHs-2 型酸度计、超级恒温槽和恒温振荡器。

三. 实验方法

将皂化程度不同的有机相与水相按 1:1 的相比混合, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡 20 分钟, 实现萃取平衡。静置、分相后在与萃取相同的温度下测定水相 pH, 再测水相 Cr(III) 的浓度 $C_{M,a}$, 然后用差减法求有机相 Cr(III) 的浓度 $C_{M,o}$, 进而计算分配比 D 。

实 验 结 果

各稀释剂体系中, 不同 pH 及不同萃取剂浓度 C_{HA} 时 Cr(III) 的分配数据列于表 1 和表 2。

表 1 不同 pH 下 Cr(III) 在两相中的分配

(萃取剂浓度 $C_{HA} 0.15\text{M}$, 水相 Cr(III) 初始浓度 $C_{M,t}$)

Table 1 Distribution Ratio of Cr(III) between Two Phases at Different pH
(concn. of extractant, $C_{HA} = 0.15\text{M}$; initial concn. of Cr(III) in aqueous phase, $C_{M,t}$)

diluent, $C_{M,t}$	pH	$C_{M,a} \cdot 10^4, \text{M}$	$C_{M,o} \cdot 10^4, \text{M}$	$\lg D$
n-hexane $9.472 \times 10^{-4}\text{M}$	2.87	9.256	0.216	-1.620
	3.29	9.040	0.342	-1.422
	3.50	8.848	0.623	-1.152
	3.87	8.249	1.223	-0.829
	4.42	6.498	2.973	-0.340
	4.80	4.844	4.628	-0.0198
	5.22	3.549	5.923	0.222
	5.45	2.350	7.122	0.482
chloroform $9.150 \times 10^{-4}\text{M}$	3.00	8.024	1.126	-0.853
	3.06	8.048	1.102	-0.864
	3.18	8.120	1.030	-0.897
	3.26	8.144	1.006	-0.908
	3.52	8.264	0.886	-0.970
	3.64	8.312	0.838	-0.997
	3.81	8.431	0.719	-1.069
	3.98	8.312	0.838	-0.997
	4.10	8.264	0.886	-0.970
	4.43	8.048	1.102	-0.864
	4.48	8.000	1.150	-0.842
	4.82	6.964	2.204	-0.499
	4.90	6.707	2.443	-0.439
	5.30	4.551	4.599	0.00456
	5.39	3.473	5.677	0.213

续表 1

diluent, C_M, t	pH	$C_{M,a} \cdot 10^4, M$	$C_{M,o} \cdot 10^4, M$	$\lg D$
cyclohexane $1.929 \times 10^{-3} M$	3.14	18.40	0.889	-1.316
	3.40	18.08	1.21	-1.171
	3.56	17.77	1.52	-1.068
	3.60	17.44	1.85	-0.974
	4.05	15.38	3.91	-0.595
	4.09	15.42	3.87	-0.600
	4.32	13.30	5.99	-0.346
	4.70	10.42	8.87	-0.0699
	4.86	8.62	10.67	0.0937
	5.07	7.46	11.83	0.200
benzene $1.831 \times 10^{-3} M$	3.48	17.63	0.68	-1.414
	3.70	17.27	1.04	-1.220
	3.76	17.19	1.33	-1.111
	4.04	16.25	2.27	-0.855
	4.30	15.04	3.48	-0.636
	4.39	14.23	4.08	-0.543
	4.78	11.77	6.75	-0.242
	4.84	11.10	7.42	-0.175
	4.94	10.00	8.52	-0.0696
	5.03	9.12	9.40	0.0131

表 2 改变萃取剂浓度时Cr(Ⅲ)的分配数据

(醋酸-醋酸钠缓冲体系维持水相pH恒定)

Table 2 Distribution Ratio of Cr(Ⅲ) at Different Extractant Concentration
(pH value of the aqueous phase were kept constant
by HAc-NaAc buffer system)

extraction system	C_{HA}	$C_{M,a} \cdot 10^4, M$	$C_{M,o} \cdot 10^4, M$	$\lg D$
n-hexane pH4.50 $C_{M,t} 8.85 \times 10^{-4} M$	0.100	7.51	1.31	-0.749
	0.150	6.72	2.13	-0.499
	0.200	6.22	2.63	-0.374
	0.300	4.54	4.31	-0.0226
	0.500	3.17	5.68	0.253
	0.650	2.69	6.16	0.360
	1.00	2.20	6.65	0.480

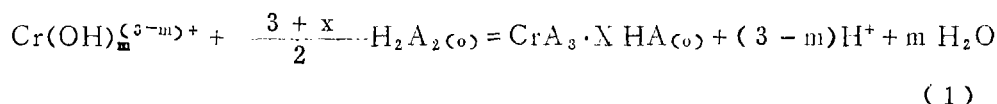
续表 2

chloroform pH 4.58 $C_{M,t} 7.18 \times 10^{-4} M$	0.100	6.84	0.34	-1.304
	0.150	6.61	0.57	-1.064
	0.200	6.52	0.67	-0.988
	0.300	5.92	1.26	-0.672
	0.500	5.23	1.95	-0.429
	0.650	4.72	2.16	-0.283
	1.00	3.66	3.52	-0.0169
cyclohexane pH 4.49-4.58 $C_{M,t} 1.538 \times 10^{-3} M$	0.050	14.94	0.44	-1.531
	0.100	14.50	0.88	-1.217
	0.150	13.56	1.82	-0.872
	0.300	12.46	2.92	-0.630
	0.500	8.62	6.76	-0.106
	0.690	5.81	9.57	0.217
	0.890	4.50	10.88	0.383
benzene pH 4.56 $C_{M,t} 1.462 \times 10^{-3} M$	0.050	14.13	0.49	-1.460
	0.065	13.90	0.72	-1.286
	0.100	13.23	1.39	-0.979
	0.150	12.38	2.24	-0.743
	0.200	11.35	3.27	-0.540
	0.500	7.42	7.20	-0.0131

讨 论

一. 萃取平衡

据报道⁽¹⁾, Cr^{3+} 在其水溶液中发生缓慢水解, 较高pH时, 它主要以 $Cr(OH)_3$ 及多核水解产物 $Cr(OH)_3^{(3-m)+}$ 等形式存在, 而游离 Cr^{3+} 的浓度极小或可忽略不计。萃取动力学的研究结果⁽³⁾表明, HEH[EHP]萃取 $Cr(III)$ 达到平衡所需的时间(约10分钟)比它完成水解所需的时间(几百小时)少得多, 同时, 对预备实验结果(图1)的分析可知: ①虽然水溶液中游离 Cr^{3+} 的浓度极低, 且它和水解产物间的转化较慢, 但分配比 D 并不低, 因此, 可以认为萃取反应是在 $Cr(III)$ 的水解产物与HEH[EHP]间进行的; ②在实验所涉及的金属浓度范围内, $\lg D \sim pH$ 间存在良好的线性关系(线性相关系数为0.999, 斜率为0.85), 所以水相中参与萃取反应的水解物种和有机相中的萃合物都是单核的⁽⁶⁾。此外, 酸性萃取剂萃取可水解金属时, 萃合物中一般不同时含有自由酸分子和 OH^- 基⁽⁷⁾。于是, 低负载时, HEH[EHP]萃取 $Cr(III)$ 的反应可设为:



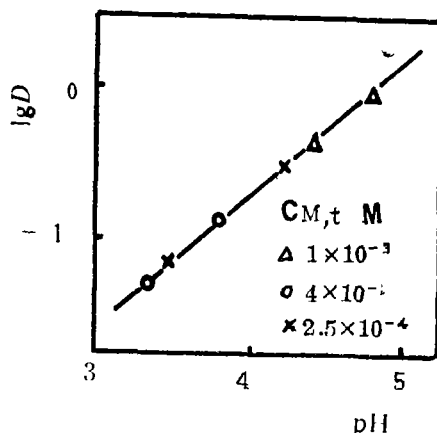


图1 不同金属浓度时, Cr(III)的分配比与pH关系(正己烷体系)

Fig.1 Dependency of the distribution ratio of Cr(III) on pH at different $C_{M,t}$ (hexane system)

萃取平衡常数

$$K_{ex} = \frac{[CrA_3 \cdot xHA]_{(o)} [H^+]^{(3-m)}}{[Cr(OH)_m^{(3-m)+}] [H_2A_2]_{(o)}^{(3+x)/2}} \quad (2)$$

上式中, HA和 H_2A_2 分别表示HEH[EHP]单体和二聚分子, x为萃合物 $CrA_3 \cdot xHA$ 中HA数; (o)表示有机相, 水相标记省略。

若有机相中仅有 $CrA_3 \cdot xHA$, 则 $C_{M,o} = [CrA_3 \cdot xHA]_{(o)}$; 水相则因 $Cr(OH)_m^{(3-m)+}$ 与多聚物(主要是三聚物)之间存在转化平衡^[1], 则 $C_{M,a} = \alpha [Cr(OH)_m^{(3-m)+}]$ 。其中 α 为与 $Cr(OH)_m^{(3-m)+}$ 相关的副反应系数, 在pH变化不太大时, 设为常数。这样, 由(2)得,

$$\lg D = \lg K_{ex} + (3-m)pH + \frac{3+x}{2} \lg [H_2A_2]_{(o)} - \lg \alpha \quad (3)$$

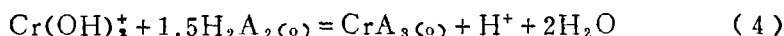
根据(3)式, 用斜率法可确定m和x。

利用表1、2数据分别作图得图2和图3。

从图2看出, 除氯仿体系外, 其余三体系的 $\lg D \sim pH$ 关系曲线的斜率为0.82~0.90, 因此, $m = 2.2 \sim 2.1 \approx 2$, 水解产物中Cr与 OH^- 之比约为1:2, 这一结果与文献^[1]符合。氯仿体系中, 在高pH时的情况与其他体系相似, 但随pH降低, 大约在pH=3.75处, $\lg D \sim pH$ 曲线出现一极小值后又上升。对此现象, 目前尚不能做出令人满意的解释。

图3中, $\lg D \sim \lg [H_2A_2]_{(o)}$ 曲线的斜率约为1.5, (1)式中的 $x=0$ 。

综上所述, 萃取反应式为



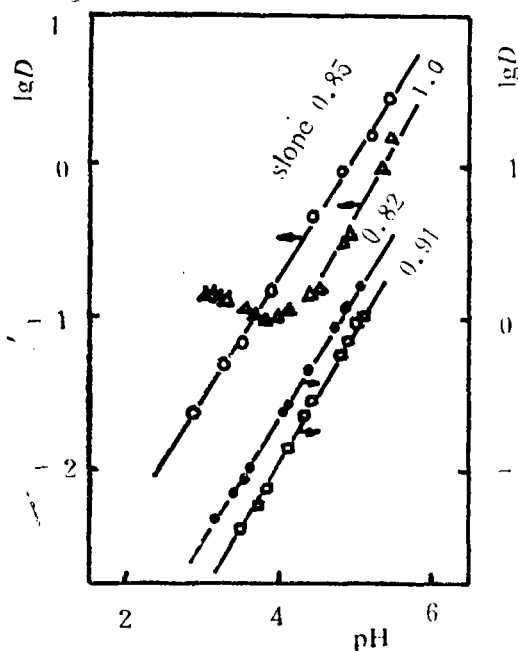


图2 分配比与pH关系

Fig.2 Dependency of the distribution ratio on pH

△ chloroform ○ n-hexane
 □ benzene • cyclohexane

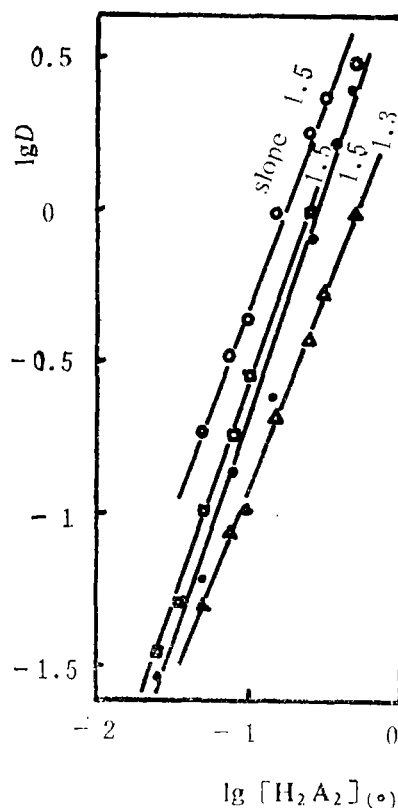


图3 分配比与萃取剂浓度关系

Fig.3 Dependency of the distribution ratio on the extractant concentration

○ n-hexane △ chloroform
 • cyclohexane □ benzene

从图3截距计算出各体系的萃取平衡常数列于表3。萃合物的组成与动力学结果⁽³⁾一致,与HDEHP萃取Cr(Ⅲ)时相似⁽²⁾。

附带说明的是,比较图2和图3中相同 C_{HA} 和pH条件下的 D 值可知,醋酸根的存在对HEH(EHP)萃Cr(Ⅲ)有较明显的降低作用,这与HDEHP萃Cr(Ⅲ)时⁽²⁾的情况是大不相同的。对此差异,尚待进一步考查。

二. 稀释剂性质对萃取的影响

表3列出了所用稀释剂的某些物理参数与本实验的萃取平衡常数 K_{ex} 。

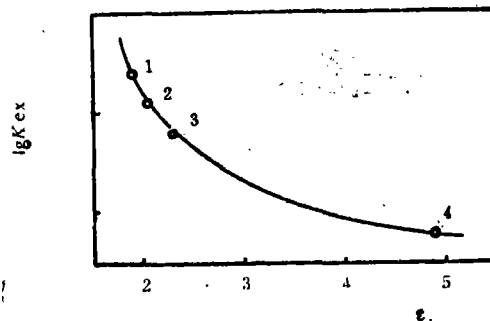
表列稀释剂的物理性质随其分子极性(表现为介电常数)的增加呈现规律性变化,因此,萃取平衡常数的变化实质上与稀释剂分子的极性有关。当以 $\lg K_{ex}$ 对介电常数 ϵ 作图时,可得一圆滑的二次曲线(图4)经计算机拟合,该曲线的方程为;

表3 稀释剂的物理参数与相应体系的萃取平衡常数

Table 3 Some Physical Parameters of Diluents and Extraction Equilibrium Constants in the Corresponding Systems

relative constant	n-hexane	cyclohexane	benzene	chloroform
dielectric constant ⁽⁸⁾	1.89	2.023	2.283	4.9
solubility parameter ⁽⁹⁾	7.3	8.2	9.2	9.3
thermoconductivity ⁽⁹⁾	0.364	—	0.33	0.288
$\lg K_{ex}$	-2.61	-2.91	-3.21	-4.23

$$\lg K_{ex} = \frac{4.78}{\varepsilon} - 5.23 \quad (5)$$

图4 萃取平衡常数与介电常数 ε 的关系Fig.4 Relation between extraction equilibrium constants and dielectric constants, ε , of diluents

1—n-hexane 2—cyclohexane 3—benzene 4—chloroform

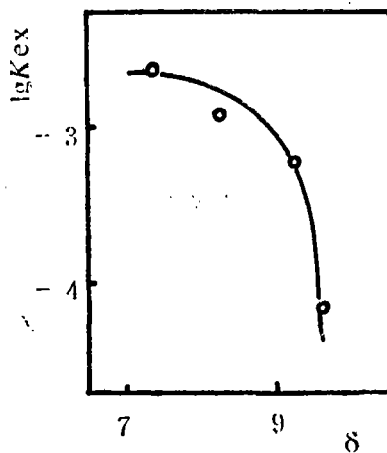
图5 萃取平衡常数与溶解度参数 δ 的关系Fig.5 Relation between extraction equilibrium constants and solubility parameters, δ , of diluents

图4及(5)式的关系似乎说明,利用这些关系,可以根据稀释剂的介电常数对该萃取体系的萃取平衡常数作出估计。例如,若稀释剂的介电常数为3,则在该稀释剂体系中,HEH[EHP]萃取Cr(Ⅲ)的平衡常数值 $\lg K_{ex}$ 约为-3.7。

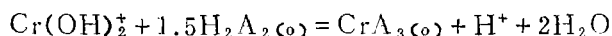
根据规则溶液理论^[10],萃取平衡常数 K_{ex} 与稀释剂溶解度参数 δ_0 之间存在下述关系

$$\lg K_{ex} = -0.410\delta_0^2 + 6.194\delta_0 - 25.99 \quad (6)$$

与(6)式相应的关系图见图5。

结 论

(1)以正己烷、环己烷、苯和氯仿(水相pH>3.8)作稀释剂,HEH[EHP]从硫酸介质中萃取Cr(Ⅲ)的反应为:



各体系的萃取平衡常数($\lg K_{ex}$)依次为-2.61, -2.91, -3.21, -4.23;

(2)萃取平衡常数随稀释剂的极性(表现为介电常数 ϵ)发生规律性变化,符合下述关系:

$$\lg K_{ex} = -\frac{4.78}{\epsilon} - 5.23$$

以及与稀释剂的溶解度参数 δ_0 存在

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

的关系。

参 考 文 献

- [1] 罗勤惠、沈孟长、丁益、戴安邦,化学学报,40(2),125(1982);40(6),489(1982);高等学校化学学报6(1),7(1985).
- [2] Islam, F. and Biswas, R.K., J.I.N.C., 41,229(1979).
- [3] 沈静兰、奚正楷、高自立、孙思修、李风华、刘继明,应用化学,1(5),90(1984).
- [4] 沈静兰、孙思修、高自立、盖会法,有色金属(冶炼部分)5,55(1982).
- [5] 日本分析化学会北海道分会编,孙铁珩、陈铨荣、刘国光、刘君祐、吴燕玉译,水的分析,中国建筑工业出版社,271页(1979).
- [6] 傅洵、蒋德华、沈静兰,高等学校化学学报,4(2),152(1983).
- [7] 金天柱、徐光宪,化学学报,33(1),61(1975).
- [8] Sekine, T. and Hasegawa, Y., Solvent Extraction Chemistry (Fundamentals and Applications), Table 2.18, New York(1977).
- [6] 别列科曼, B.H. 编,顾振军、美国沛译,简明化学手册,化学工业出版社,北京,282页

(1960).

[10] Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., Solubility of Nonelectrolytes, 3rd edition, New York, (1950).

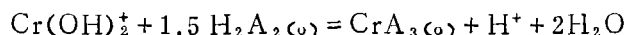
STUDIES ON EXTRACTION OF CHROMIUM(Ⅲ) FROM SULFATE SOLUTION WITH HEH [EHP]

Sun Sixiu Gao Zili Xi Zhengkai Jia Zhongjiang

Chen Bingmeng Shen Jinglan

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

The extraction of Cr(Ⅲ) from sulfate solution with HEH[EHP] in n-hexane, cyclohexane, benzene or chloroform has been studied. The experimental results show that these extraction equilibria may be represented by



The values of $\lg K_{\text{ex}}$ for various diluent were calculated to be -2.61 (n-hexane), -2.91 (cyclohexane), -3.21 (benzene) and -4.23 (chloroform) respectively. The effects of the solvent on the extraction were also discussed.

Keywords extraction chromium(Ⅲ) mono(2-ethylhexyl)2-ethylhexyl phosphonate