

HEH[EHP]从硫酸介质中萃取钴的 反应热测定和热力学性质

张洪林*

(曲阜师范大学化学系 曲阜 273165)

孙思修

(山东大学化学系 济南)

关键词 萃取, HEH[EHP], 热力学函数, 微量量热法

中图分类号: O654.1

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEH[EHP], (P507) H_2A_2)是一种重要的酸性有机磷萃取剂. 在稀土的分组和分离^[1]以及 Co(II) 、 Ni(II) 的萃取分离^[2~6] 研究中, HEH[EHP]显示出较高的效能, 因而引起了国内外有关方面的重视. 前文^[2]报道了 HEH[EHP]从硫酸介质中萃取钴的平衡研究. 本文在此基础上用滴定微量量热仪测定了该萃取体系的反应热, 计算了有关的热力学函数; 速率常数及活化能.

滴定微量量热仪由瑞典 Thermomeric AB 公司生产.

TOA 酸度计(日本东亚电波工业株式会社), 723 分光光度计(上海第三分析仪器厂).

加入计算量的浓度为 0.1 mol/L Na_2SO_4 , 以维持离子强度, 再加入计算量的 CoSO_4 , 用稀硫酸调 pH 为 $3.5 \sim 4.5$ 的溶液定量溶解上述固体, 配制 $\text{Co}^{2+} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, Na_2SO_4 0.1 mol/L , pH 分别为 $3.80, 3.92, 4.10, 4.30$ 的水相溶液.

取计算量的 P507 用磺化煤油定量溶解, 配成浓度为 $0.10, 0.15, 0.20$ 和 0.30 mol/L 的油相溶液.

取 P507 煤油液 1 mL 放入 4 mL 不锈钢安培瓶中, 用注射器把水相液注入量热仪的塑管中, 先使安培瓶中油相预热 2 h , 塑管中的液体预热 2 h , 用注射器把预热好的水相 1 mL 迅速注入预热好的盛油相的安培瓶中, 打开搅拌系统, 转速为 120 r/min , 进行反应热的测定. 然后把反应体系换成 1 mL 煤油及 1 mL 蒸馏水同法进行实验, 改变仪器的温度同法进行测定.

萃取体系在不同时刻及平衡时的水相 Co^{2+} 浓度的确定在自制恒温反应器中进行, 包括搅拌系统 (120 r/min). 预热后先在反应器中加入 10 mL 油相液, 再加入 10 mL 水相, 打开搅拌, 每隔一定时间取水相 1 mL , 同时取油相 1 mL (弃去), 取 $4 \sim 6$ 次, 连续搅拌 30 min , 再取水相 1 mL , 把取出的水相分别放入容量瓶中, 进行光度测定, 对照标准曲线求出不同时刻水相 Co^{2+} 浓度及达萃取平衡时 Co^{2+} 浓度. 改变恒温反应器温度, 按上述方法进行其它温度下的测定.

本文在不同温度 ($298, 308, 318$ 和 323 K) 下对 HEH[EHP] 的煤油液萃取钴 (II) 的全过程进行了测定, 得到了完整的热功率-时间曲线, 相同条件下曲线复现性好.

从整个萃取体系的热功率-时间曲线下的面积得到热效应 $Q = n\Delta_r H_m^0$, n 为萃取达平衡时反应掉的 Co^{2+} 的浓度, 从而得到不同温度下的反应热 $\Delta_r H_m^0$, 并建立方程 $\Delta_r H_m^0 = -63.186 + 0.3336T$ (kJ/mol), 其数据见表 1.

根据光度法得出萃取平衡时 Co^{2+} 在水相中的浓度, 按萃取平衡方程式^[2], 计算出不同温度下平衡常数. 根据 Gibbs-Helmholtz 方程式, 计算出不同温度下 $\Delta_r G_m^0, \Delta_r S_m^0$, 其数据见表 1.

Tab 1 The reaction heat, equilibrium constant and thermokinetic parameters at Co²⁺ extraction with HEH[EHP]

T /K	K _平	ΔrH _m ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔrG _m ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔrS _m ⁰ /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	1.259×10 ⁻⁵	36.213	27.953	27.72
308	2.068×10 ⁻⁵	39.549	27.621	38.73
318	3.429×10 ⁻⁵	42.884	27.181	49.38
323	4.430×10 ⁻⁵	44.552	26.920	54.59

设 P507萃取 Co²⁺ 为准一级可逆过程,即:

[Co²⁺] $\overset{K_f^1}{\underset{K_b^1}{\rightleftharpoons}}$ [Co²⁺]_(o) (1)

v = d[Co²⁺]_(o) /dt = K_f¹ [Co²⁺]_e - K_b¹ [Co²⁺]_(o) (2)

$\frac{c_{Co^{2+}}^0 - [Co^{2+}]_e}{c_{Co^{2+}}^0} \ln \frac{c_{Co^{2+}}^0 - [Co^{2+}]_e}{[Co^{2+}]_e - [Co^{2+}]_e} = K_f^1 t = R_f$
 $\frac{[Co^{2+}]_e}{c_{Co^{2+}}^0} \ln \frac{c_{Co^{2+}}^0 - [Co^{2+}]_e}{[Co^{2+}]_e - [Co^{2+}]_e} = K_b^1 t = R_b$ (3)

K_f¹, K_b¹ 分别为正向和逆向反应的速率系数; c_{Co²⁺}⁰、[Co²⁺]_e 分别为水相 Co²⁺ 的初始浓度和平衡浓度; [Co²⁺]_(o) 为有机相(称油相)中 Co²⁺ 的浓度.

令 K_f¹ = k_f [H₂A₂]_(o) [H⁺]^b K_b¹ = k_b [H₂A₂]_(o) [H⁺]^d (4)

根据改变物质数量比例的方法,即设法保持 [H⁺] 的浓度不变,而将 [H₂A₂]_(o) 的浓度改变,获得 K_f¹, K_b¹ 值,可确定 [H₂A₂]_(o) 的级数. 保持 [H₂A₂]_(o) 的浓度不变,而改变 [H⁺] 的浓度可确定 [H⁺] 的级数.

在一定温度(298 K)下,萃取剂 (H₂A₂) 的浓度不变,测定不同酸度下不同时间时萃取 Co²⁺ 的浓度及平衡浓度,可得到 R_f, R_b 值. 然后作 R_f~t 曲线及 R_b~t 图,见图 1,可求出 K_f¹, K_b¹ 值.

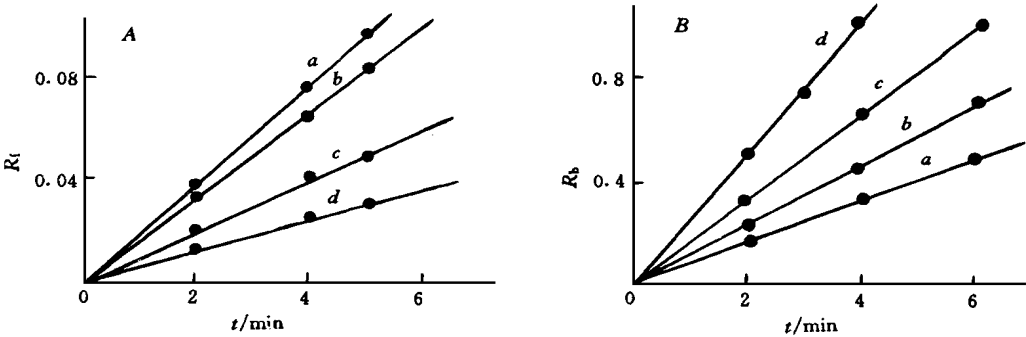


Fig. 1 R_f~t(A) and R_b~t(B) curves
pH a. 3.80; b. 3.92; c. 4.10; d. 4.30

由图 1 可求出不同酸度下的 K_f¹, K_b¹ 值,以 lg K_f¹-pH 作图及 lg K_b¹-pH 作图,可确定 [H⁺] 的反应级数. 对 K_f¹, [H⁺] 的级数 b = -1; 对 K_b¹, [H⁺] 的级数 d = 1.

同理可得 [H₂A₂]_(o) 的级数,对 K_f¹, [H₂A₂]_(o) 的级数 a = 1, 对 K_b¹ [H₂A₂]_(o) 的级数 c = -1. 因此速率方程可写为:

v = k_f [H₂A₂]_(o) [H⁺]⁻¹ [Co²⁺]_e - k_b [H₂A₂]_(o)⁻¹ [H⁺] [Co²⁺]_(o) (5)

从 (4) (5)式可求出 k_f, k_b . 同法可求出另外温度下的 k_f, k_b . 其数据见表 2.

Tab. 2 Rate constants of forward and reverse reaction at Co^{3+} extraction with HEH [EHP]

T/K	k_f/min^{-1}	k_b/min^{-1}	T/K	k_f/min^{-1}	k_b/min^{-1}
298	0. 0128	1016	318	0. 186	5424
308	0. 052	2515	323	0. 347	7833

根据动力学理论,以 $\ln k_f$ 对 $1/T$ 作图可求得 $E_f= 105. 446 \text{ kJ/mol}$,以 $\ln k_b$ 对 $1/T$ 作图,可求得 $E_b= 65. 218 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r H_m^0= E_f- E_b= 40. 228 \text{ kJ/mol}$.

总之,本文用滴定微量热仪测定了 P507从硫酸介质中萃取钴的热功率-时间曲线,得到了反应热,从而计算了不同温度下的该萃取体系的热力学函数;同时按萃取动力学理论,得到了正向和逆向反应的速率常数和活化能. 此项研究对于从理论上说明该萃取过程的行为提供了大量的热力学及动力学数据,为进一步认识萃取过程将有一定的理论意义.

参 考 文 献

1 马恩新 (M A En-Xin). 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), 1981, **5** 565
2 沈静兰 (SHEN Jing-Lan),孙思修 (SUN Si-Xiu). 山东大学学报 (*Shandong Daxue Xuebao*) (自然科学版) (*Ziran Kexueban*), 1984, **4** 70
3 王文清 (W AN G Wen-Qing),刘清亮 (LIU Qing-Liang). 核化学与放射化学 (*Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue*), 1984, **6**(3): 1137
4 张保林 (ZHANG Bao-Lin),王文清 (W AN G Wen-Qing),李忠 (LI Zhong), *et al.* 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 1991, **11** 1522
5 汪存信 (W AN G Cun-Xin),梁毅 (LIANG Yi),王文清 (W AN G Wen-Qing), *et al.* 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), 1997, **13**(5): 425
6 Zhang Honglin, Yu Xiufang, Sun Haitao, *et al.* *J Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **61**: 325

Determination of Reaction Heat and Thermokinetic
Study on the Extraction of Co(II) with
HEH[EHP] in Kerosene from Sulfate Solution

ZHANG Hong-Lin*

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

SUN Si-Xiu

(College of Chemistry, Shandong University, Ji' nan)

Abstract The extraction of Co^{2+} with HEH[EHP] in kerosene from sulfate solution has been studied by a microcalorimetric method. The reaction heat has been determined from the power-time curves and the extraction equilibrium constant and thermokinetic parameters have been evaluated. The reaction rate constants and activation energies of the forward and reverse reactions have been calculated.

Keywords extraction, HEH[EHP], thermokinetic function, microcalorimetry