

# N, N, N', N' -四丁基己二酰胺从盐酸介质中萃取铁的机理

周革非 张曼平<sup>#</sup> 王友绍

(莱阳农学院基础部 山东莱阳 265200 <sup>#</sup>青岛海洋大学海洋化学系 青岛 266003)

**摘 要** 研究了 N, N, N', N' -四丁基己二酰胺 (TBAA) 在甲苯中从盐酸介质萃取铁的机理。通过考察盐酸浓度、TBAA 浓度、温度等因素对铁的分配系数的影响, 得出萃合物的组成为  $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{TBAA}$ , 还研究了 TBAA 对盐酸的萃取和铁的反萃率, 计算出萃取反应的表现平衡常数及热力学函数, 研究了饱和萃合物的红外光谱。

**关键词** N, N, N', N' -四丁基己二酰胺 (TBAA) 萃取铁 机理

## Study on the Extraction thermodynamics and mechanism of Iron

(III) by N,N,N',N' -Tetrabutyladipicamide from HCl

ZHOU Gefei, ZHANG Manping<sup>#</sup>, WANG Youshao

(Department of Basic Courses, Laiyang Agricultural College, Laiyang, Shandong 265200

<sup>#</sup>Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

**Abstract** The mechanism of the extraction of iron from hydrochloric acid in toluene by N,N,N',N' -tetrabutyladipicamide was studied. The effects of HCl concentration, TBAA concentration, temperature and salt concentration on the extraction and back extraction were examined. It had been found that the composition of extraction product is  $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{TBAA}$ . The apparent equilibrium constant and thermodynamic constants were calculated. The IR spectrum of the extraction product was also investigated.

**Key words** N,N,N',N' -Tetrabutyladipicamide (TBAA), Iron extraction, mechanism

自 60 年代首次提出四取代酰胺可作为铜系和镧系元素的萃取剂以来, 有关酰胺的研究近十几年来有了迅速的发展, 实验证明酰胺类萃取剂是提取许多放射性元素、贵金属元素的很有发展前途的萃取剂<sup>[1-5]</sup>。但是, 目前人们对四取代酰胺萃取性能的研究一般仍集中于铜系和镧系元素, 对包括铁在内的其它金属尚未进行系统的研究。本文以甲苯为稀释剂系统地研究了 N, N, N', N' -四丁基己二酰胺 (TBAA) 从盐酸介质中萃取铁的机理, 同时还测定了铁的反萃率。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

TBAA 按文献<sup>[6,7]</sup>合成, 纯度大于 98%; 其它试剂均为分析纯。

UV-1601 紫外可见分光光度计, 1cm 石英比色皿 (日本岛津); pH 计, 上海雷磁仪器厂产品。

### 1.2 实验方法

分别取等体积的水相和有机相于 10 mL 萃取管中, 振荡 10min, 离心分相。水相的盐酸浓度用 pH 滴定法测定, 铁用磺基水杨酸分光光度法测定<sup>[8]</sup>。

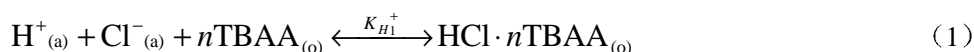
周革非 女, 33 岁, 硕士, 讲师。主要从事溶剂萃取化学, 分析化学的教学和研究工作。 E-mail: [shzhou@lyac.edu.cn](mailto:shzhou@lyac.edu.cn)  
国家自然科学基金资助项目 (批准号 49876022)。

2000-1105 收稿, 2000-12-31 修回

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取剂 TBAA 对盐酸的萃取

在 1.0 mol/L 的盐酸溶液中, TBAA 对盐酸的萃取可用下式表示:



该萃取反应的表现平衡常数可表示为:

$$K_{\text{H}^+} = \frac{[\text{HCl} \cdot n\text{TBAA}]_{(\text{o})}}{g_{\pm}^2 [\text{H}^+]_{(\text{a})} [\text{Cl}^-]_{(\text{a})} [\text{TBAA}]_{(\text{o})}^n} \quad (2)$$

将 (2) 式整理得:

$$\lg[\text{H}^+]_{(\text{o})} - 2\lg[\text{H}^+]_{(\text{a})} = \lg g_{\pm}^2 K_{\text{H}^+} + n \lg[\text{TBAA}]_{(\text{o})} \quad (3)$$

$$\text{其中 } [\text{H}^+]_{(\text{a})} = [\text{Cl}^-]_{(\text{a})} = a [\text{HCl}]_{(\text{a})} \quad (4)$$

另外 有机相的  $\text{H}^+$  和 TBAA 浓度可通过下式求得:

$$[\text{H}^+]_{(\text{o})} = [\text{HCl} \cdot n\text{TBAA}]_{(\text{o})} = C_{\text{HCl}(\text{a})} - [\text{HCl}]_{(\text{a})} \quad (4)$$

$$[\text{TBAA}]_{(\text{o})} = C_{\text{TBAA}(\text{o})} - n[\text{HCl} \cdot \text{TBAA}]_{(\text{o})} \quad (5)$$

式中  $\alpha$  为水相 HCl 的离解度; 在水相中  $[\text{H}^+]_{(\text{a})} = [\text{Cl}^-]_{(\text{a})}$ ,  $\gamma_{\pm}$  为平均离子活度系数, 因为在萃取过程中 HCl 浓度变化不大,  $\gamma_{\pm}$  可作为一常数处理。以上数值可由文献<sup>[9]</sup>获得。另外,  $[\text{HCl} \cdot \text{TBAA}]$  等于萃取到有机相的  $[\text{H}^+]_{(\text{o})}$ 。在有机相中, 物质的活度系数均可看作 1。

以  $\lg[\text{H}^+]_{(\text{o})} - 2\lg[\text{H}^+]_{(\text{a})}$  对  $\lg[\text{TBAA}]_{(\text{o})}$  作图, 直线斜率  $n$  为 1.0 (图 1), 这表明 TBAA 和 HCl 的主要加合物为  $\text{TBAA} \cdot \text{HCl}$ ; 由直线截距可求得 TBAA 萃取 HCl 反应的表现平衡常数为  $0.0292 \text{ mol}^3/\text{L}^3$ 。

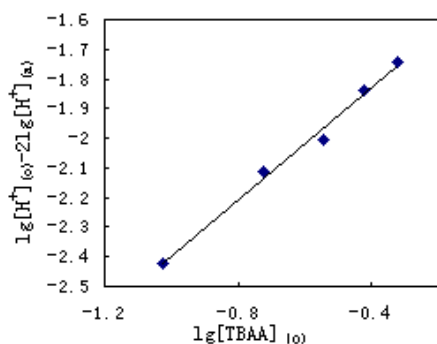


图 1 TBAA 浓度对盐酸萃取的影响  
[HCl]=1.0 mol/L

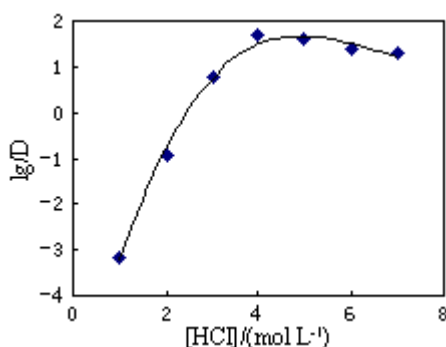


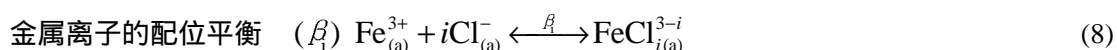
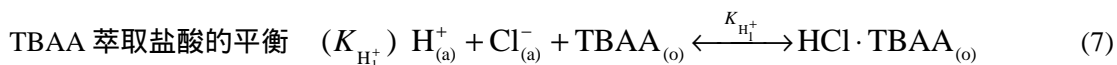
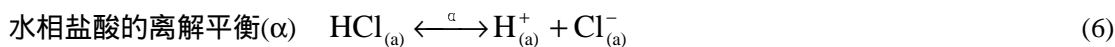
图 2 水相盐酸浓度对铁分配系数的影响  
[TBAA]=0.2 mol/L [Fe<sup>3+</sup>]=6.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L

### 2.2 TBAA 对铁的萃取的影响

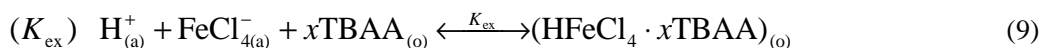
2.2.1 盐酸浓度对  $\text{Fe}^{3+}$  的分配系数的影响 图 2 为水相盐酸浓度对  $\text{Fe}^{3+}$  的分配系数的影响。随着水相盐酸浓度的增加,  $\text{Fe}^{3+}$  的分配系数也增大; 当水相盐酸浓度继续增高时, 铁的分配系数达

到最大值, 然后下降, 这是因为盐酸、金属离子与 TBAA 竞争配位, 使有效的 TBAA 减少的缘故。

2.2.2 TBAA 浓度对  $\text{Fe}^{3+}$  的分配系数的影响 在 TBAA 萃取体系中 ( $3.0\text{mol/lHCl}$ ), 主要包括以下五个反应:



TBAA 萃取  $\text{Fe}^{3+}$  和盐酸的平衡



$$\text{由配位化学理论, 水相游离金属离子的浓度为: } [\text{Fe}^{3+}]_{(a)} = \frac{C_{\text{Fe}}}{1 + \sum \beta_i [\text{Cl}^{-}]_{(a)}^i} \quad (10)$$

式中的  $\beta_i$  由文献<sup>[9]</sup>获得。

萃取反应的表观平衡常数可表示为:

$$K_{ex} = \frac{[\text{HFeCl}_4 \cdot x\text{TBAA}]_{(o)}}{[\text{H}^{+}]_{(a)} \cdot [\text{FeCl}_4^{-}]_{(a)} \cdot [\text{TBAA}]_{(o)}^x} \cdot \frac{1}{g_{\text{FeCl}_4^{-}(a)}} \quad (11)$$

忽略了  $\text{Fe}^{3+}$  结合的 TBAA, 同时也忽略了  $\text{TBAA} \cdot (\text{HCl})_2$  所结合的 TBAA, 则游离的 TBAA 可以通过下式求得:

$$K_{H^{+}} a^2 (C_{\text{HCl}(a)} + [\text{TBAA}]_{(a)} - C_{\text{TBAA}(o)})^2 g_{\pm}^2 - \frac{C_{\text{TBAA}(o)}}{[\text{TBAA}]_{(o)}} + 1 = 0 \quad (12)$$

式中  $g_{\text{FeCl}_4^{-}(a)}$  为  $\text{FeCl}_4^{-}$  的活度系数, 由于萃取过程中离子强度变化不大, 可将  $g_{\text{FeCl}_4^{-}(a)}$  作为常

数并入  $K_{ex}$  中。且  $D = \frac{[\text{HFeCl}_4 \cdot x\text{TBAA}]_{(o)}}{[\text{FeCl}_4^{-}]_{(a)}}$ , 整理得:

$$\lg D = x \lg [\text{TBAA}]_{(o)} + \lg K_{ex} + \lg [\text{H}^{+}]_{(a)} \quad (13)$$

以  $\lg D$  对  $\lg [\text{TBAA}]_{(o)}$  作图 (图 3), 直线的斜率为 2.2, 说明萃取过程中有两个 TBAA 参加了配位, 由直线的截距, 可求得萃取反应的表观平衡常数为  $1176.71\text{mol}^3/\text{L}^3$

2.2.3 等摩尔系列法进一步确定 TBAA 与  $\text{Fe}^{3+}$  萃合物的组成 实验中保持有机相 TBAA 和水相初始铁的总浓度相同, 改变两者的摩尔比, 萃取平衡后分析水相的  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 有机相的  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度由差减法求得。以有机相  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度对摩尔比作图, 结果如图 4 所示。结果表明, 当  $\text{TBAA}/\text{Fe}^{3+}=2$  时有机相的浓度最大, 表明萃取时有机相形成的萃合物中  $\text{Fe}^{3+}:\text{TBAA}=1:2$ , 即萃取时 TBAA 与  $\text{Fe}^{3+}$  以 1:2 配位。

2.2.4 TBAA 与  $\text{Fe}^{3+}$  和盐酸饱和萃合物的红外光谱 TBAA 的  $\text{C}=\text{O}$  特征吸收峰是  $1645\text{cm}^{-1}$ , 与铁形成萃合物后, 该吸收峰消失, 出现两个新的强吸收峰  $1668\text{cm}^{-1}$  和  $1588\text{cm}^{-1}$ , 表明 TBAA 在

与铁形成萃合物时两个 C=O 均参加了配位。

由 TBAA 分别与 1 mol/L 和 3 mol/L 盐酸形成饱和萃合物的红外光谱可以看出, TBAA 与盐酸在低酸度和较高酸度下, 形成的萃合物结构是完全一致的。

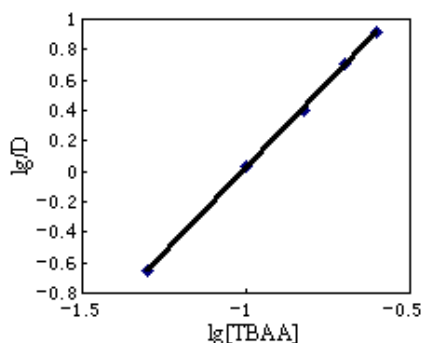


图 3 TBAA 浓度对  $\text{Fe}^{3+}$  分配系数的影响

$[\text{Fe}^{3+}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ mol/L}$

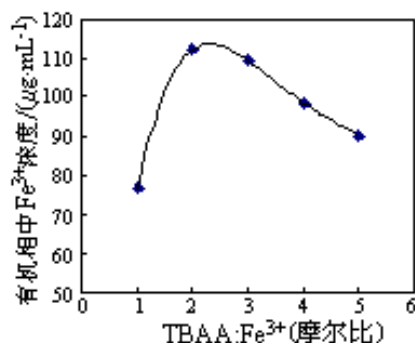


图 4 TBAA: $\text{Fe}^{3+}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  分配系数的影响

$\text{Fe}^{3+} + \text{TBAA} = 0.052 \text{ mol}$

## 2.3 温度对萃取分配系数的影响

$$\text{根据热力学公式: } \left[ \frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} \right]_p = \frac{\Delta H}{2.303R}$$

以  $\lg D$  对  $1/T$  作图 (图 5) 得一直线, 由直线的斜率可以求出该萃取反应的热焓  $\Delta H = -5.399 \text{ kJ/mol}$ , 由热力学公式求出其它的热力学常数  $\Delta S = 40.67 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta G = -17.52 \text{ kJ/mol}$

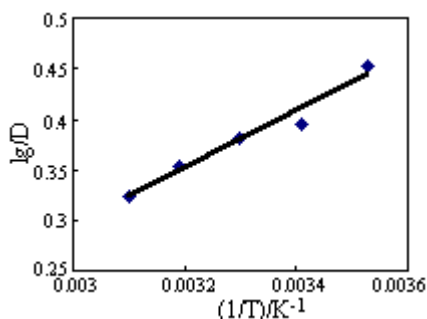


图 5 温度对  $\text{Fe}^{3+}$  分配系数的影响

$[\text{TBAA}] = 0.2 \text{ mol/L}$   $[\text{Fe}^{3+}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ mol/L}$

## 2.4 铁的反萃

TBAA 萃取  $\text{Fe}^{3+}$  形成萃合物后, 采用不同浓度的稀盐酸进行反萃取, 结果 (表 1) 表明, 铁在该萃取体系中的一次反萃率较高。

表 1 铁在甲苯体系中的一次反萃率

HCl 浓度/(mol·dm <sup>-3</sup> )	0.1	0.01	0.001
$\text{Fe}^{3+}$ 的一次反萃率/%	76.88	71.69	70.36

\* 平衡水相盐酸浓度 3.0 mol/L,  $[\text{TBAA}] = 0.15 \text{ mol/L}$

## 3 结论

(1) TBAA 萃取铁的规律与 TBP 相似, 但萃取的分配系数明显提高。

(2) TBAA 从盐酸中萃取铁的过程为放热反应, 萃合物的组成结构式为:  $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{TBAA}$ , 萃取反应的表现平衡常数为  $1176.71 \text{ mol}^3 / \text{L}^3$ 。

(3) 在 3 mol/L 盐酸中, TBAA 与 HCl 的加合物组成为  $\text{HCl} \cdot \text{TBAA}$ , 反应的表现平衡常数为  $0.0292 \text{ mol}^3 / \text{L}^3$ 。而且由红外光谱可见, 在低酸度 (1 mol/L) 和较高酸度 (3 mol/L) 下, TBAA 和 HCl 的加合物的吸收峰完全相同, 表明在较高酸度下, TBAA 和 HCl 的加合不存在多重平衡。

(4) 该萃取体系中, 铁的一次反萃率较高。

#### 参考文献

- [1] Musikas C. Sep. Sci. Tech. 1988.23 (12&13): 1211.
- [2] Nair G M. Prabhu D R. Mahajan G R et al. Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. 11(5): 831.
- [3] Cuillerdier C, Musikas C, Hoel P et al. Solvent Extraction and Ion Exchange. 1991.26(9): 1229~1244.
- [4] Wang Y S, Bao B R, Xie D F et al. Nucl.Sci.Tech..1996.7(4): 209.
- [5] Wang Y S. Sun G X. Xie D F et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. 1996. 214(1): 67.
- [6] Nair G M. Prabhu D R. Mahajan G R et al. Solvent Extraction and Ion Exchange.1993.11(5): 831.
- [8] 株州冶炼厂. 有色金属中元素的分离与测定. 北京: 冶金工业出版社. 1979: 199
- [9] John A D. Lange' s Handbook of Chemistry. 13th edition. New York. Mc Graw-Hill Book Company. 1985: 5~15.