

# $\alpha$ -氯代羧酸对某些金属的萃取<sup>①</sup>

成本诚 洪涌

(中南工业大学)

## 摘要

报导了中长碳链 $\alpha$ -氯代直链脂肪酸、C<sub>8</sub>的 $\alpha$ -氯代支链脂肪酸和 $\alpha$ -氯代环烷酸对某些金属离子的萃取性能。对萃取过程中 $\alpha$ -氯代羧酸的结构效应进行了讨论,并且探讨了pH<sub>0.5</sub>值与这些金属阳离子特性之间的关系。

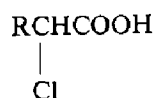
**关键词:**  $\alpha$ -氯代羧酸 萃取 稀土 钴 镍

羧酸萃取剂是一类有机弱酸,在萃取冶金上应用不如中等酸性的磷型萃取剂广泛。从分子设计的观点来看,在羧酸的 $\alpha$ -碳原子上引入电负性强的氯、溴等元素,由于吸电子的诱导效应可使其酸性增强。由于紧靠萃取活性基团的邻位引入取代基,同时也增加了空间效应。因此, $\alpha$ -卤代羧酸不仅可望提高对金属的萃取能力,也有可能提高其分离能力。国外报导了 $\alpha$ -溴己酸<sup>[1]</sup>和 $\alpha$ -溴癸酸<sup>[2]</sup>对稀土、钴、镍和铜的萃取。氯比溴便宜得多,但未见 $\alpha$ -氯代羧酸对金属萃取的报导,这可能与 $\alpha$ -氯代羧酸的合成难度较大有关。

我们用一种区位专一性或高选择性的反应,合成了一系列 $\alpha$ -氯代羧酸<sup>[3,4]</sup>,即C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>和C<sub>12</sub>的直链 $\alpha$ -氯代脂肪酸, C<sub>8</sub>的支链 $\alpha$ -氯代脂肪酸以及 $\alpha$ -氯代环烷酸,分别用它们的庚烷-醇或煤油-醇溶液对某些稀土、钴、镍和铁进行萃取,系统地研究了这6种 $\alpha$ -氯代羧酸的结构与某些金属离子萃取性能的关系。研究表明: $\alpha$ -氯代羧酸对上述金属离子的萃取,与未取代的羧酸相比,向酸性区移动了约0.8~2个pH单位,增强了萃取能力,也提高了对某些金属离子的选择性。同时发现在本文的萃取条件下,中长碳链 $\alpha$ -氯代直链脂肪酸对所研究稀土的萃取顺序与具有支链的 $\alpha$ -氯代羧酸的萃取顺序不同。本文所用6种 $\alpha$ -

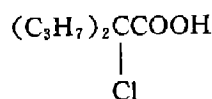
氯代羧酸的结构分别如下。

四种 $\alpha$ -氯代直链脂肪酸:

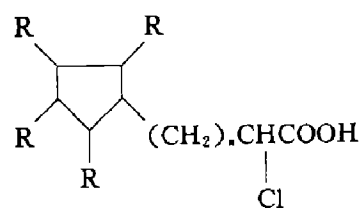


R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

其它两种 $\alpha$ -氯代羧酸:



$\alpha$ -氯- $\alpha$ -丙基戊酸



$\alpha$ -氯代环烷酸

## 1 实验方法

实验所用的 $\alpha$ -氯代羧酸均由作者合成,它们的某些理化常数参见文献[3]~[6]。

萃取试验条件:温度 $25 \pm 0.5$  °C(或 $\pm 1$  °C)。有机相组成:(a)0.150 mol/L HA-15%庚醇(V/V)-庚烷(HA: C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>直链、C<sub>8</sub>支链脂肪酸及相应的 $\alpha$ -氯代羧酸);(b)0.160 mol/L HA-15%月桂醇(V/V)-磺化煤油或二甲苯(HA: C<sub>12</sub>直链脂肪酸、环烷酸及相应的 $\alpha$ -氯

① 1992年7月20日收到初稿

代羧酸)。水相组成：0.170 mol/L 的金属盐酸溶液，pH 在 2~3 之间。

平衡时间： $RE^{3+}$  和  $Fe^{3+}$  为 15 min、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  为 30 min。萃取相比 O/A 为 1:1。

主要仪器有 ZD-2 型调速多用振荡器，pHS-3 型酸度计(精确度 0.01pH)、恒温箱等。

## 2 结果及讨论

### 2.1 乳化现象的消除

己酸、辛酸在给定条件下仅对  $Y^{3+}$  的萃取产生乳化现象；癸酸、月桂酸对钐、铈、镧、铈四种稀土离子萃取时，有机相都出现乳化，界面有白色沉淀物，将乳化的有机相长时间放置可得到清澄有机相。以  $Nd^{3+}$  为例，经分析，其萃取率  $E \leq 10\%$  (癸酸) 和  $E \leq 5\%$  (月桂酸)。看来是它们的稀土配合物在有机相的溶解度太小，不宜作萃取剂。但在其  $\alpha$  位引入氯原子后，所得的上述各种  $\alpha$ -氯代羧酸都不产生乳化现象，除  $\alpha$ -氯代环烷酸萃取分相时间略长外，其余的  $\alpha$ -氯代羧酸萃取金属离子分层迅速，两相清晰，界面清楚，这对萃取冶金有实际意义。

### 2.2 $\alpha$ -氯代羧酸的结构对金属萃取的影响

对于酸性萃取剂，萃取金属的  $pH_{0.5}$  越小，萃取能力就越强，被萃两种金属离子的  $pH_{0.5}$

相差越大，则表明二者越易分离。 $\alpha$ -氯代羧酸萃取某些金属的  $pH_{0.5}$  列于表 1 和表 2 中，为了便于比较，同时列出某些未氯代羧酸的  $pH_{0.5}$ 。图 1、图 2 和图 3 给出了一些有代表性的  $\alpha$ -氯代羧酸对某些金属离子的萃取曲线。

表 1 中长碳链  $\alpha$ -氯代直链脂肪酸萃取金属离子的  $pH_{0.5}$

金属离子	己酸	$\alpha$ -氯己酸	$\alpha$ -氯辛酸	癸酸	$\alpha$ -氯癸酸	$\alpha$ -氯月桂酸
$Y^{3+}$		4.18	4.02		3.98	3.93
$La^{3+}$	5.06	3.98	3.92		3.86	3.77
$Nd^{3+}$	4.85	3.85	3.78	4.90	3.71	3.67
$Sm^{3+}$	4.70	3.83	3.72	4.73	3.67	3.63
$Fe^{3+}$	2.26	1.50				

表 2  $C_8$  的  $\alpha$ -氯代支链脂肪酸及环烷酸的萃取金属离子的  $pH_{0.5}$

金属离子	$\alpha$ -丙基戊酸	$\alpha$ -氯- $\alpha$ -丙基戊酸	环烷酸	$\alpha$ -氯环烷酸
$Y^{3+}$	5.25	4.05	4.95	4.10
$La^{3+}$	5.46	4.07	5.06	4.26
$Nd^{3+}$	5.20	3.93	4.86	4.01
$Sm^{3+}$	5.06	3.76	4.83	3.91
$Co^{2+}$	6.87	4.99		
$Ni^{2+}$	6.70	4.51		

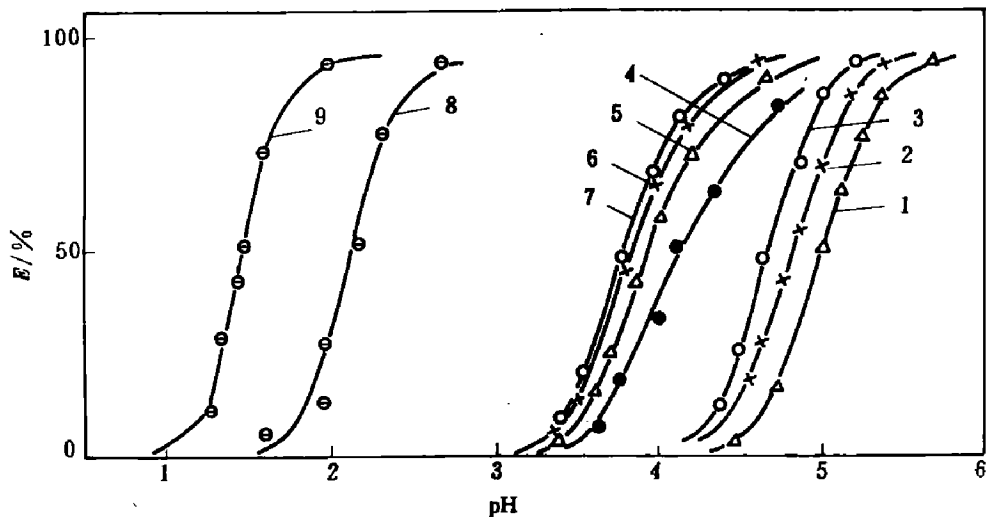


图 1 己酸和  $\alpha$ -己酸对金属离子萃取的  $E$ -pH 图

(1)、(2)、(3)、(8)用己酸萃取；(4)、(5)、(6)、(7)、(9)用  $\alpha$ -氯己酸萃取； $\ominus$ 铁、 $\circ$ 钐、 $\times$ 铈、 $\triangle$ 镧、 $\bullet$ 铈

从以上图表以及我们所作的大量数据，可以得到以下几点看法：

(1) 羧酸经  $\alpha$  位氯代后， $\text{pH}_{0.5}$  向酸性区移动 0.8~2 pH 单位，从萃取曲线看出在同一 pH 下， $\alpha$ -氯代酸萃取率高得多。就图 1 来说，pH 为 4.5 时， $\alpha$ -氯己酸对稀土的萃取率 ( $E$ ) 已经很高，而已酸对稀土的萃取率不到 10%。这是由于在羧酸的  $\alpha$  位引入氯原子后，其酸性增强 ( $\alpha$ -氯代羧酸比相应羧酸的  $\text{pK}_a$  约小 1.8~2.0)，因而萃取能力增强。

(2) 直链的脂肪酸及相应的  $\alpha$ -氯代脂肪酸对稀土的萃取顺序是： $\text{Y}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ ，而支链的脂肪酸和环烷酸及相应的  $\alpha$ -氯代羧酸的萃取序列是： $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ 。 $\text{Y}^{3+}$  在萃取稀土中这种位置变化，目前尚未有很好的理论解释，但在萃取冶金工业中，利用  $\text{Y}^{3+}$  的这种特性可从稀土中制备高纯钇。

(3)  $\alpha$  位同时具有氯和烷基结构者，对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  萃取分离能力增强。在第一过渡金属中，钴是唯一能形成四面体络合物的离子，镍为八面体结构，因此钴受空间位阻效应影响更大。 $\alpha$ -氯- $\alpha$ -丙基戊酸对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  为 0.48，因而有很好的分离效果。 $\alpha$ -氯辛酸的  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  为 0.06， $\alpha$ -丙基戊酸的  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  为 0.17，因而钴镍分离效果较差。由此看出，要将廉价的羧酸用作冶金萃取剂，并使之同时有高的萃取能力和分离能力，最好在羧酸的  $\alpha$  位同时引入电负性强的元素氯和一个烷基。

(4)  $\alpha$ -氯代直链脂肪酸萃取分离性能与所含碳原子数  $n_c$  的关系表示于图 4 中。随着  $n_c$  的增加，对稀土的萃取能力亦逐渐增加，这与碳原子数增加，萃合物的油溶性增大有关；但萃取顺序无变化，均为  $\text{Y}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ 。 $n_c$  增加， $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Y}^{3+}$  的分离系数也有增加，在本实验条件下无论萃取能力和分离能力

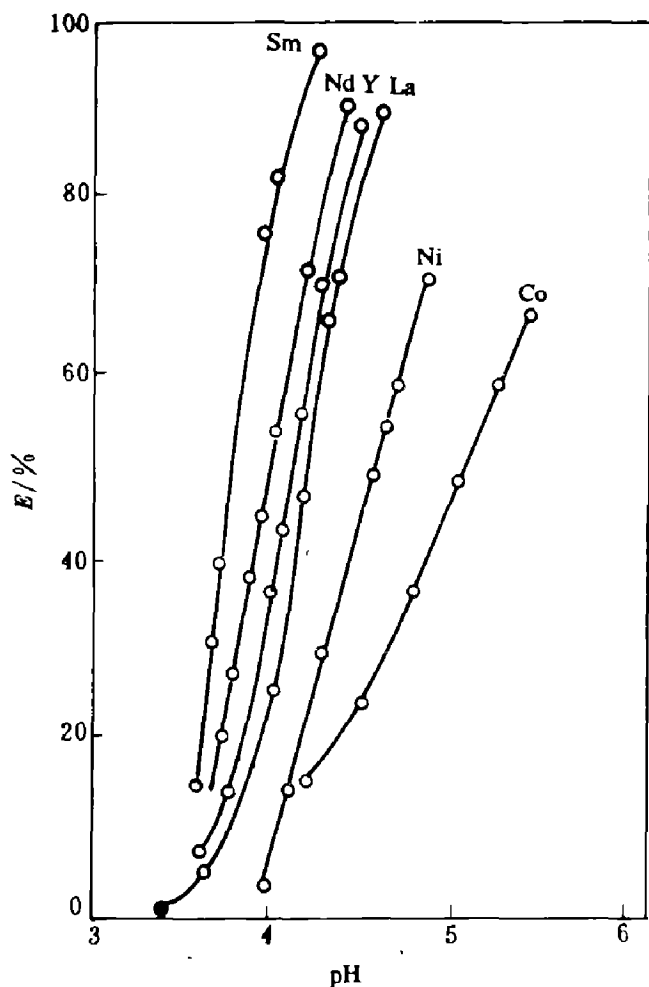


图 2  $\alpha$ -氯- $\alpha$ -丙基戊酸对金属离子的  $E$ -pH 图

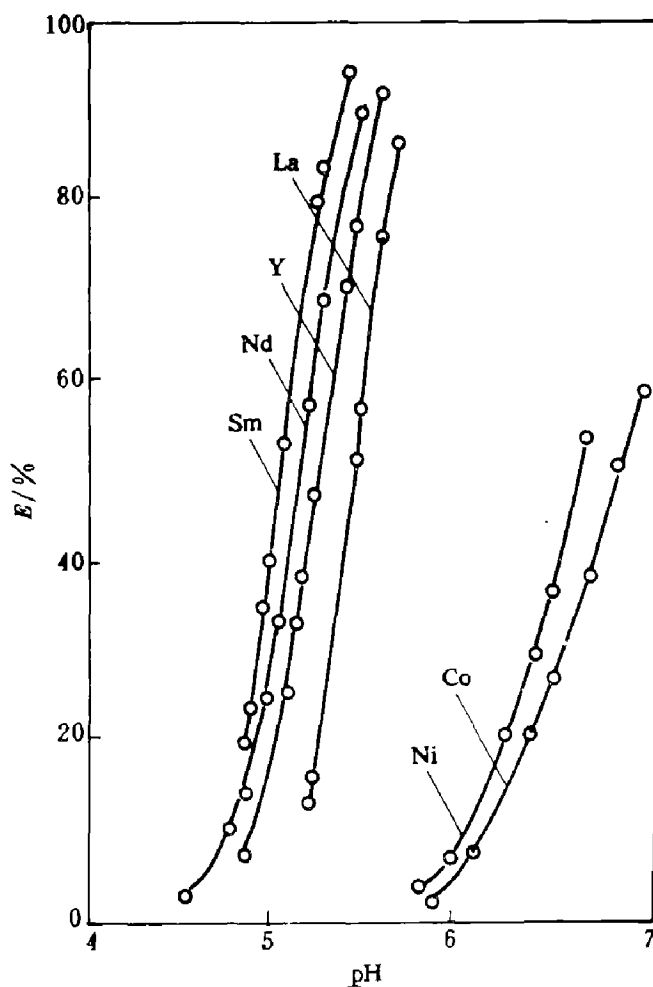


图 3  $\alpha$ -丙基戊酸对金属离子的  $E$ -pH 图

均以  $\alpha$ -氯代月桂酸为最好,  $\text{pH} > 4$ , 其分离系数  $\beta_{\text{La/Y}} > 3$ 。从图4还可看出, 随着  $\text{pH}$  值增大,  $\beta_{\text{La/Y}}$  也是增大的。

### 3.3 影响萃取的其它因素

(1) 某些金属离子的  $\text{pH}_{0.5}$  与阳离子半径的关系。从图5可看出, 金属离子的  $\text{pH}_{0.5}$  与其阳离子半径成直线关系。随着金属离子半径的减少, 其与羧酸类萃取剂的配位能力增加。

(2) 有机相羧酸浓度与  $\text{pH}_{0.5}$  的关系。从图6可看出, 随着萃取剂浓度增加,  $\text{pH}_{0.5}$  变小, 说明随萃取剂浓度的增加, 萃取金属能力增强。且  $\alpha$ -氯己酸萃取能力增强趋势比己酸更大。

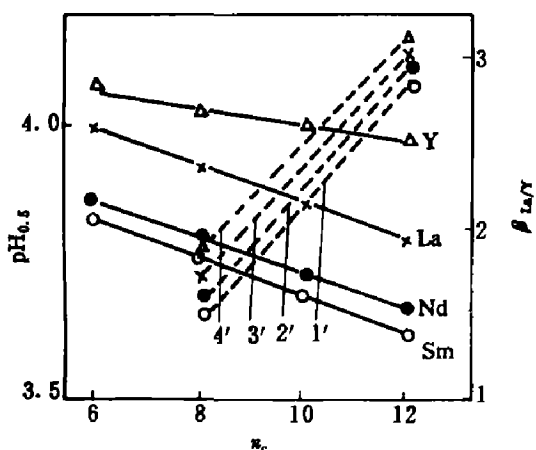


图4  $\alpha$ -氯代直链脂肪酸分子中的碳原子数  $n_c$  与  $\text{pH}_{0.5}$  及  $\beta_{\text{La/Y}}$  的关系  
1'— $\text{pH}_{0.35}$ ; 2'— $\text{pH}_{3.80}$ ; 3'— $\text{pH}_{4.20}$ ; 4'— $\text{pH}_{4.2}$

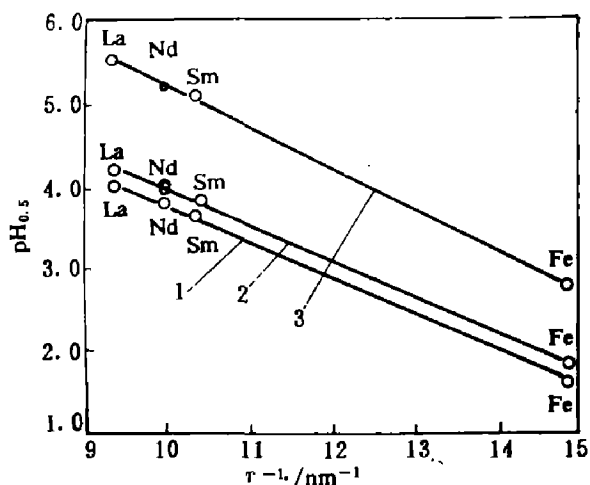


图5 羧酸萃取某些金属的  $\text{pH}_{0.5}$  与其三价阳离子半径倒数  $r^{-1}$  的关系  
1— $\alpha$ -氯辛酸; 2— $\alpha$ -氯- $\alpha$ -丙基戊酸; 3— $\alpha$ -丙基戊酸

(3)  $\alpha$ -氯代羧酸萃取金属的能力还与金属的配位能力有关。氯乙酸稀土配合物的稳定常数  $\lg\beta_1$  分别是  $\text{Sm}^{3+}$ : 1.32,  $\text{Nd}^{3+}$ : 1.31,  $\text{La}^{3+}$ : 1.12,  $\text{Y}^{3+}$ : 1.06。本文中直链脂肪酸及相应的  $\alpha$ -氯代羧酸萃取顺序与氯乙酸稀土配合物稳定常数顺序一致, 而有支链存在的异丁酸, 配合物稳定常数有如下顺序:  $\beta_{\text{La}} < \beta_{\text{Y}} < \beta_{\text{Nd}} < \beta_{\text{Sm}}$ 。

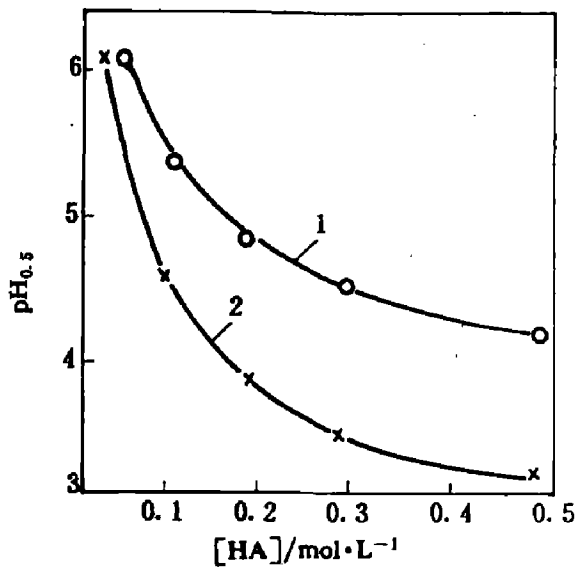


图6  $\text{pH}_{0.5}$  与萃取剂浓度  $[\text{HA}]$  的关系  
1—己酸, 2— $\alpha$ -氯己酸  
水相,  $0.02 \text{ mol/L NdCl}_3$ ,  $\text{pH} = 2.0$

有支链烷基的  $\text{C}_8$  酸、 $\alpha$ -氯代  $\text{C}_8$  酸及环烷酸, 萃取顺序为  $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ , 二者也是一致的。

(4) 不同的稀释剂对萃取有不同的影响。本文考察了  $\alpha$ -氯代月桂酸在不同的稀释剂二甲苯、煤油中萃取稀土  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的性能变化。结果见表3。

表3  $\alpha$ -氯代月桂酸在不同稀释剂中的  $\text{pH}_{0.5}$

稀释剂	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$
煤油	3.62	3.67	3.77	3.92
二甲苯	3.27	3.40	3.59	3.83
$\Delta\text{pH}_{0.5}$	0.35	0.27	0.21	0.09

从表可3知, 二甲苯为稀释剂时,  $\alpha$ -氯代月桂酸的萃取能力增强 ( $\text{pH}_{0.5}$  变小), 这是由于

二甲苯极性大,有利于萃合物溶解,因而萃取能力增强。

### 4 结论

(1)与相应的羧酸相比,α-氯代羧酸萃取金属能力增强,其 pH<sub>0.5</sub>向酸性区移动0.8~2 pH 单位,并能避免萃取金属过程中的乳化现象;

(2)对直链的α-氯代脂肪酸而言,随着碳原子数的增加,萃取能力也随之增加,分离系数 β<sub>LaY</sub> 增大,且以α-氯代月桂酸性能最好;

(3)直链的α-氯代脂肪酸及相应的脂肪酸萃取稀土顺序为: Y<sup>3+</sup> < La<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup>。

具有支链的 C<sub>8</sub>酸和环烷酸及相应的 α-氯代酸萃取稀土的顺序为: La<sup>3+</sup> < Y<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup>;

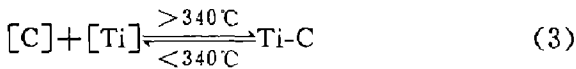
(4)具有较大的空间效应的 α-氯-α-丙基戊酸对 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>有良好的分离能力。由于 Fe<sup>3+</sup> 离子半径很小,在低 pH 下有高的萃取率,故可在较酸的体系中分离出杂质铁。

#### 参考文献

- 1 Гаврилов З ф, Макариук Т Л, Пятницькі І В. Укр Физ Ж. 1982, (8):840.
- 2 Preston J S. Hydrometallurgy, 1985, (14): 171.
- 3 成本诚, 欧阳晖, 洪 涌. 化学通报, 1991, (4):17.
- 4 成本诚, 夏鹏飞, 彭卫红. 应用化学, 1992, (2): 83.
- 5 洪 涌, 成本诚. 稀有金属与硬质合金, 1990, (2): 1.
- 6 彭卫红, 成本诚. 中南矿业学院学报, 1990, 21(3): 330.

(上接37页)

程可重复),因而 Ti-C 间的成键过程是可逆的:



这一反应的化学势增量为 Δμ, 这时表面碳浓度可用下式描述:

$$\ln[C] = -\frac{\Delta S}{k} + \frac{\Delta H}{kT} + \left(\frac{\Delta \mu}{kT}\right)^2 \quad (4)$$

式中 第一项为表面碳的有序度的影响;第二项为碳的运动动能的影响;第三项是碳钛交互作用的影响。按 AES 结果

$$\ln[C] = 4.7 - 2282.8 T^{-1} + 1223548 T^{-2} \quad (5)$$

在第一阶段,只有碳的运动,碳钛间的交互作用可忽略不计,Δμ≈0。这样(4)式就成为(1)式。所以整个过程可用(4)式来描述。

### 4 结论

(1)薄膜表面由钛、碳、氧等组成,薄膜有一稳定区间,薄膜与基体间有一混合过渡层;

(2)升温过程中出现表面碳偏析,在 T < 340 °C,偏析碳的来源是膜内的游离碳,这是第一阶段。第二阶段, T > 340 °C,由于表面及膜内的碳钛交互作用,使表面碳含量由于温度升高反而降低。这种碳钛交互作用有弱键形成;

(3)升温过程中的表面碳的行为是可逆的,在缓慢加热和冷却后可重复再现。

#### 参考文献

- 1 Yamashina T, Aida H, Kawamoto O. Thin Solid Film, 1983 (108):395.
- 2 王玉琦. 硕士论文,中国科学院固体物理研究所,1985.
- 3 Blakely J M. Surface Science, 1980, (91):199.