

P204 从盐酸体系中萃取铝的动力学¹⁾

马 贇 朱 屯

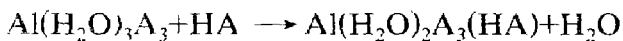
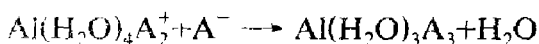
(中国科学院化工冶金研究所)

摘 要

在一恒界面池中研究了二(2-乙基己基)磷酸(P204)从HCl体系中萃取铝的动力学。稀释剂为正庚烷。料液用 HCl-KHC₈H₄O₄(邻苯二甲酸氢钾)缓冲溶液酸制备。考察了 P204、铝的总浓度、pH、相界面积及温度等对萃取速度的影响。分析计算了 Al³⁺在水溶液中的配合物状态,同时考虑了萃取在水相及界面发生的可能性,用最小二乘法对实验结果进行了回归处理。推测本体系有从 Al(H₂O)₆³⁺ 出发及从 Al(H₂O)₄L⁺出发两条反应途径。随萃取条件的不同会使反应的主通道发生变化:萃取剂浓度[HA]<0.03 mol/L 时,萃取为界面反应控制;萃取剂浓度[HA]>0.03 mol/L 时,萃取为水相反应控制。

关键词: 铝 溶剂萃取 动力学 恒定界面池 二(2-乙基己基)磷酸

动力学研究是深入了解萃取过程的有效手段,是溶剂萃取研究的热点之一。松井真悟研究了二(2-乙基己基)磷酸(P204, 简写 HA)从含盐酸的溶液中萃取铝的行为^[1]。萃取在锥形瓶中进行。实验测得 P204 萃取铝的萃合物为 AlA₃(HA), 萃取速度对铝为一级动力学。P204 > 0.3 mol/L 时,对 Al³⁺的表观速度与 [HA]⁻⁵ 成正比。而当 P204 < 0.3 mol/L 时, P204 浓度对表观速度影响很小。他认为 P204 与 Al³⁺反应的速度控制步骤为



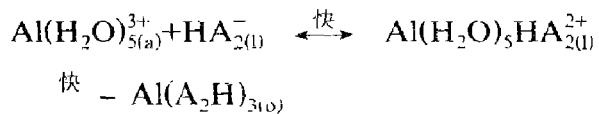
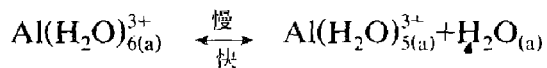
而 P204 与 Al(OH)²⁺反应的控制步骤则为

$$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2+} + \text{H}_2\text{O}$$

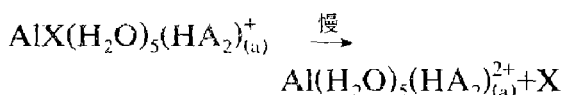
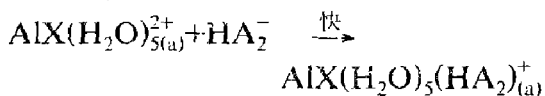
松井真悟对 P507 萃铝的动力学研究也得到类似结果^[2]。

佐藤太一等对 P204 的萃铝动力学的研究表明^[3,4]:从含 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 的水相料液中萃取铝,反应速度与界面积大小有关,

反应发生在界面。因反应的活化熵 ΔS^\ddagger 为正值,判定萃取反应为 SN1 机理,并由此推测其反应历程为:



从反应历程推测: P204 的萃铝速率受制于水合铝离子中内界酸位水的离解速度,用其它酸位体部分替代酸位水当可改变萃取速度。继而考察了从含甲酸、乙酸、硫氰酸的水相中萃取铝^[5,6],此时反应的活化熵 ΔS^\ddagger 为负值,判定萃取反应机理为 SN2,并由此推测其反应历程为:



其中 X = HCOO⁻, CH₃COO⁻, NCS⁻

¹⁾ 本课题属国家自然科学基金资助项目;于1992年3月5日收到。

酸位化学的研究结果表明: Al^{3+} 无论在水或非水溶液中的溶剂交换速度均很慢, 仅为 1s^{-1} 左右^[7]。因而配位体取代反应多经离解交换机制(1_d)。这种机制的特点是金属离子与各种不同的亲核物的反应速率常数相近。但是 P204 萃取铝的速率与水溶液介质有关, 而且比 P507 约快 50 倍^[11]。这些结果说明萃取的机理与均相水溶液反应的 1_d 机制并不相同。佐藤太一等用以解释 P204 从无机酸中萃取 Al^{3+} 的过程^[12] 不无疑问。

本文采用恒界面池对 P204 在盐酸体系中的萃铝机理进行考察。用 8-羟基喹啉作显色剂, 使有机相中的铝显色, 直接比色测定有机相铝浓度以减小实验误差。在考察铝的萃取机理时将考虑 Al^{3+} 在水溶液中的各种存在形态及其对反应的贡献, 并同时考虑发生在界面和主体相中的化学反应。微分处理实验数据, 直接由被萃铝浓度对时间的变化率得到萃取速度, 避免预先确定反应对某一物种的级数。

1 实验

1.1 分析方法

有机相铝浓度:

用 8-羟基喹啉显色, 铝在 385 nm 处有强吸收峰。虽然 8-羟基喹啉也能使 P204 显色, 但只要浓度适宜, 并用同样组成的有机空白参比扣除本底, 可得很好的工作曲线。

水相铝浓度:

EDTA 滴定, 二甲酚橙作指示剂。

1.2 实验装置与试剂

本实验的主要装置—恒界面池系根据国外资料、经本实验室改进设计, 在本所加工的, 细节见文献[8]。

所用萃取剂为工业 P204 经铜盐重结晶纯化, 含量 > 99%。

1.3 实验方法

曾用同一恒界面池进行 P507- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 体系萃取动力学研究, 结果表明: 在 $T=298\text{K}$ 下, 当 $\text{P507}=0.100\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{pH}=\text{---}$

4.005, $[\text{Co}(\text{II})]=0.0388\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 搅拌速度达 $3\text{ r}/\text{min}$ 时体系即进入动力学坪区^[9]。据报道, P204 的萃铝速度较慢, 因此本实验的搅拌速度定为 $3\text{ r}/\text{min}$ 。所有的实验结果均证实: 在此搅拌速度下, 本体系的确处于动力学坪区。

将配好的水相料液倒入已处于恒温状态的恒界面池, 同时将待用有机相置入恒温槽中, 10 min 后将有机相倒入恒界面池, 同时开始计时。

根据设定的时间间隔用滴管吸取约 2 mL 有机相入试管中, 用定量稀释器准确取含铝有机试样 0.6 mL 并加入 2.4 mL $3.4\times 10^{-4}\text{ mol/L OX-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液, 混合均匀后, 用含有相同浓度 P204 的有机空白作参比, 进行比色。

图-1 给出了有机相铝浓度与时间关系的典型例子。

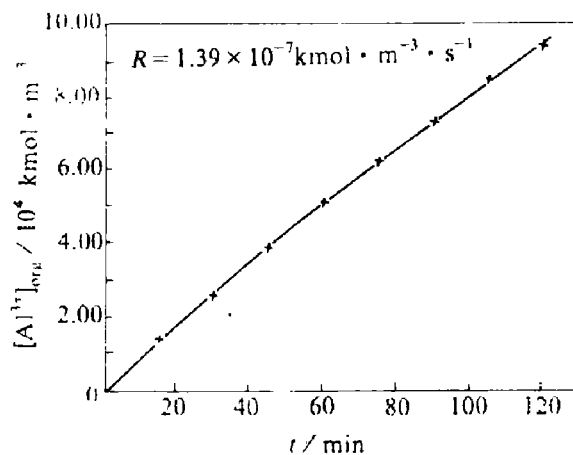


图 1 有机相铝浓度 $[\text{Al}^{3+}]_{\text{org}}$ 与时间 t 的关系

$$T=298\text{ K}, \sum[\text{Al}^{3+}]=0.015\text{ mol/L}, [\text{HA}]=0.06\text{ mol/L}$$

在所取时间范围内, 有机相中铝浓度变化与时间基本上成直线关系。

2 结果及讨论

2.1 水相铝浓度对萃取的影响

因为 P204 的萃铝速度与 pH 密切相关, 为保证本体系的萃铝速度不致太慢, 水相料液要有较高的 pH 值。为避免在萃取过程中的酸

度变化，选用了 HCl-KHC₈H₄O₄ 缓冲体系。实验表明：采用这一缓冲体系后实验前后的 pH 无明显变化，但邻苯二甲酸根可与 Al³⁺ 络合，使水相金属离子的状态发生变化，从而使萃取反应变得更为复杂，给实验数据的分析和处理增加了困难。

实验中在水相料液中加入 KCl 以调节离子强度，处理数据时则用浓度代替活度进行计算。

分别在不同 P204 浓度下，考察萃取速率与料液中铝浓度的关系，所得结果如图 2。

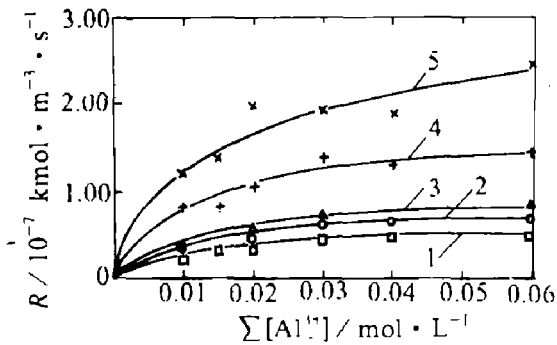


图 2 铝的总浓度 Σ[Al³⁺]对萃取速度 R 的影响

[HA]: 1—0.0075 mol/L, 2—0.015 mol/L, 3—0.030 mol/L, 4—0.045 mol/L, 5—0.060 mol/L; T=298 K

因为 C₈H₄O₄²⁻ 与 Al³⁺ 的络合作用，所配溶液的 pH 值随铝离子浓度 [Al³⁺] 的变化而变化。由于水相铝浓度对酸度的影响，萃取速率与料液中铝的总浓度之间并不存在正比关系。

2.2 酸度对萃取的影响

P204 是酸性萃取剂，溶于水相的 P204 处于离解平衡，因此，酸度将对其在水相及界面的存在形态产生决定性的影响，进而影响萃取速度。同时水相 pH 还会影响 C₈H₄O₄²⁻ 的存在形态，进而通过与 Al³⁺ 的络合去影响水相 Al³⁺ 的存在形态。这样也会对萃取反应速度产生影响。酸度对萃取速度的影响就是上述效应综合作用的结果。

在水相初始铝浓度相同的条件下，分别在不同 P204 浓度下，改变水相 pH 值，观察其对萃取速率的影响，所得结果如图 3。

图 3 表明，lgR 与 pH 成直线关系，直线

斜率为 2。

2.3 萃取剂浓度对萃取速率的影响

分别在不同水相条件下，测定了不同 P204 浓度时的萃取速率，实验结果如图 4 和图 5。

由图 4、5 知：当 [HA] > 0.03 mol/L 时，萃取速率与 P204 浓度的 1.5 次幂成正比。当 [HA] < 0.03 mol/L 时萃取速率与 P204 浓度的 0.5 次幂成正比。这与松井真悟的结果是一致的。

2.4 萃取过程的表现活化能

实验结果表明：在不同浓度范围内，萃取剂浓度对萃取速率的影响情况不同。产生这种现象的原因可能有：反应机理不同；反应主通道发生变化；反应发生的部位不同。

若为前两种情况，则可能在表现活化能上有所反应。因此，分别在不同温度下测定了两种有代表性的萃取剂浓度下的萃取速度，以 lgR-1/T 作图具有良好的直线关系：

P204 = 0.03 mol/L 时，斜率 K = -3.02 × 10³，表现活化能 E_a = 57.8 kJ/mol；

P204 = 0.007 mol/L 时，斜率 K = -3.05 × 10³，表现活化能 E_a = 58.3 kJ/mol。

不同 P204 浓度下测得的表现活化能相近。从活化能数据判断，P204 萃铝确为化学反应控制。

2.5 界面积对萃取速度的影响

萃取剂与被萃离子的络合速度决定萃取反

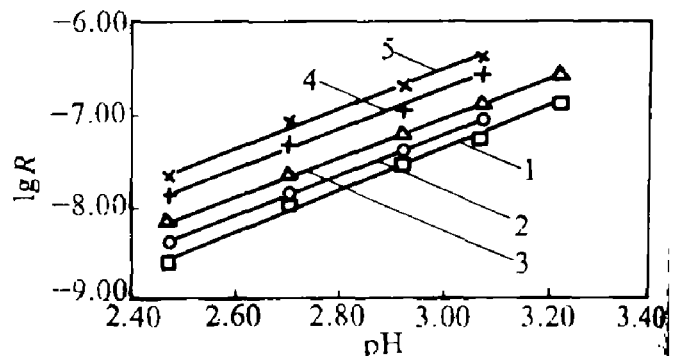


图 3 水相 pH 值与萃取速度 lgR 的关系

[HA]: 1—0.0075 mol/L, 2—0.015 mol/L, 3—0.030 mol/L, 4—0.045 mol/L, 5—0.060 mol/L; T=298 K,

Σ[Al³⁺] = 0.02 mol/L

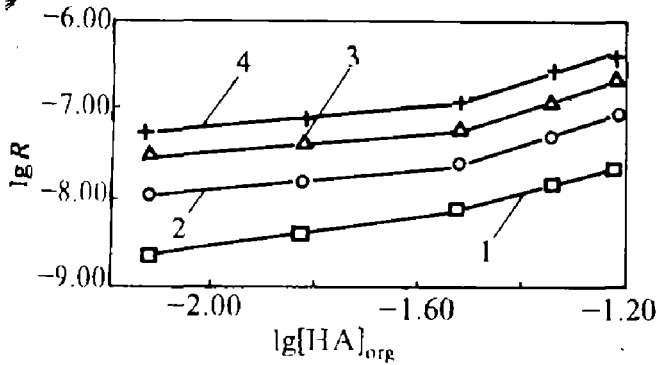


图4 不同酸度下萃取剂浓度与萃取速度的关系
1—pH=3.07; 2—pH=2.92; 3—pH=2.70;
4—pH=2.47; T=298 K, $\sum[Al^{3+}] = 0.02 \text{ mol/L}$

应的快慢, 萃取剂在水相的溶解度、表面活性、溶解速度及其反应速度决定反应发生的部位。

如果萃取为水相主体中化学反应控制, 则以浓度表示的萃取速率与两相接触面积大小无关; 若为界面化学反应控制, 则萃取速率与界面面积成正比。为考察界面面积对萃取速率的影响, 选择有代表性的 P204 浓度, 分别测定了它们在不同界面面积下的萃取速度, 实验结果见表 1。

表 1 不同界面面积下 P204 的萃铝速率

P204 kmol · m ⁻³	$\sum[Al^{3+}]$ / kmol · m ⁻³	pH	S/ 10 ⁻³ m ²	R/ 10 ⁻⁶ kmol · m ⁻¹ · s ⁻¹
0.0075	0.02	3.07	4.206	3.592
			6.267	5.519
0.045	0.02	3.07	4.206	22.88
			6.267	25.42

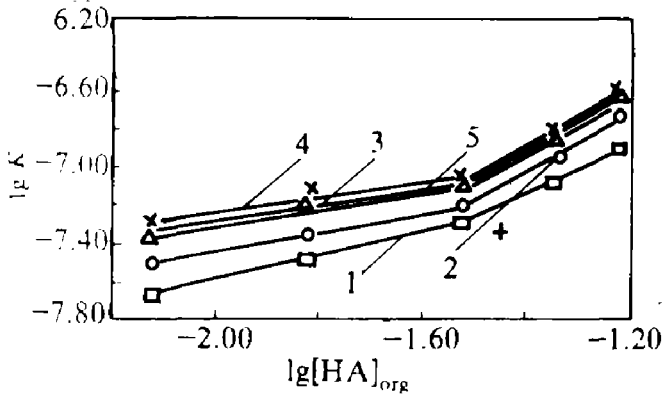


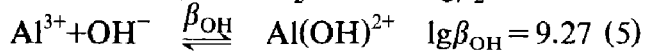
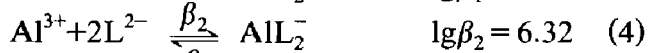
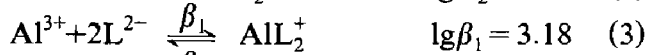
图5 不同铝浓度下萃取剂浓度与萃取速度的关系
 $\sum[Al^{3+}]$: 1—pH=0.01 mol/L, 2—pH=0.02 mol/L,
3—pH=0.03 mol/L, 4—pH=0.04 mol/L,
5—pH=0.06 mol/L, T=298 K

从表中数据可以看出, 当 P204 浓度较低时, 萃取速率与界面面积成正比, 说明此时萃取反应发生在界面上; 而当 P204 浓度较高时, 萃取速率与界面大小无关, 说明此时为水相化学反应控制。文献报道: 当 pH=2.0, 正庚烷作溶剂时, P204 的 $C_{min} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (C_{min} 为饱和吸附时有机相的下限浓度), 此时 $\Gamma = 0.74 n_m / \text{nm}^2$ (n_m 表示分子数^[10])。在界面已达吸附饱和的前提下, 反应的主通道才由界面变为体相是合理的。

3 萃取反应机理

3.1 水相铝离子的存在形态

所有实验料液均用 HCl-KHC₈H₄O₄ 缓冲液配制, 在水相至少同时存在下列平衡^[11,12]:



其中 H₂L 代表 H₂C₈H₄O₄。

综合考虑上述平衡, 可得

$$[L] = [L^{2-}] (1 + 10^{4.74-pH} + 10^{4.74+2.66-2pH} + [Al^{3+}] \cdot (10^{3.18} + 2 \times 10^{6.32} [L^{2-}])) \quad (6)$$

$$[Al] = [Al^{3+}] (1 + 10^{9.27+pH-14} + [L^{2-}] \cdot (10^{3.18} + 10^{6.32} [L^{2-}])) \quad (7)$$

上述两式互相关连, 难以直接求解。因此, 用逐步逼近法计算 H₂L, HL⁻, L²⁻, AIL⁺, AIL₂⁻, Al(OH)²⁺ 和 Al³⁺ 等组分随溶液中 Al³⁺, pH 等变化的分配情况。图 6 是一个典型计算结果。

结果表明: 在实验条件下, 铝在水相主要以 Al(H₂O)₆³⁺、Al(H₂O)₄L⁺ 和 Al(H₂O)₂L₂⁻ 的形式存在, Al(H₂O)₅(OH)²⁺ 的浓度很小。

3.2 反应机理

从前面计算所得的铝的存在形态出发, 综合考虑实验结果, 推测其可能的萃取反应机理为

3.2.1 从 Al(H₂O)₆³⁺ 出发, 下述各方程

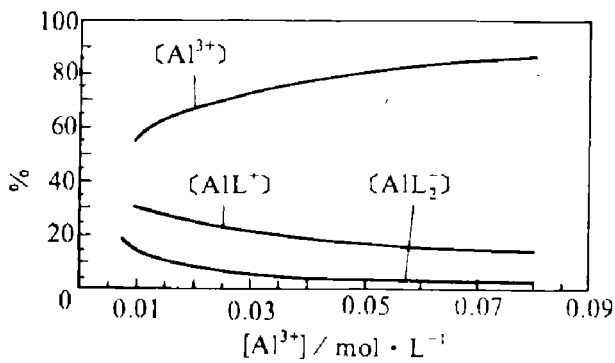


图6 水相铝浓度对其配位离子的影响

$$\sum [C_8H_4O_4^{2-}] = 0.05 \text{ mol/L}$$

- (1) $Al(H_2O)_6^{3+} + A^- \rightleftharpoons Al(H_2O)_5A^{2+} + H_2O$
- (2) $Al(H_2O)_5A^{2+} + A^- \rightleftharpoons Al(H_2O)_4A_2^+ + H_2O$
- (3) $Al(H_2O)_4A_2^+ + A^- \rightleftharpoons Al(H_2O)_3A_3 + H_2O$
- (4) $Al(H_2O)_3A_3 + HA \rightleftharpoons Al(H_2O)_2A_3(HA) + H_2O$
- (5) $Al(H_2O)_2A_3(HA) + HA \rightleftharpoons Al(H_2O)A_3(HA)_2 + H_2O$
- (6) $Al(H_2O)A_3(HA)_2 \rightleftharpoons AlA_3(HA)_2 + H_2O$
- (7) $AlA_3(HA)_2 + HA \rightleftharpoons AlA_3(HA)_3$

实际上均代表配位体离解和加合两步基元反应，而离解为快过程。其中，反应(7)因为位阻最大，为速度控制步骤。上述反应的速度表达式为

$$R_{Al^{3+}} = K_5 [AlA_3(HA)_2] [HA] \quad (8)$$

前面六步反应均为快速平衡，因此，这六步反应可用一个方程式表示



于是

$$[AlA_3(HA)_2] = K_1 [Al^{3+}] [A^-]^3 [HA]^2 \quad (9)$$

3.2.2 从 $Al(H_2O)_4L^+$ 出发，可能有两条反应途径：

其一， L^{2-} 先离解：首先得破坏 L^{2-} 与 Al^{3+} 之间的整合配键，由于整合键的稳定性比单键高。因此，此途径可不予考虑；

其二， H_2O 首先离解出来，如

- (1) $Al(H_2O)_4 + A^- \rightleftharpoons Al(H_2O)_3LA^{2+} + H_2O$
- (2) $Al(H_2O)_3LA^{2+} + HA \rightleftharpoons Al(H_2O)_2LA(HA) + H_2O$

- (3) $Al(H_2O)_2A_2^+ + HA \rightleftharpoons Al(H_2O)LA(HA)_2 + H_2O$
- (4) $Al(H_2O)LA(HA)_2 + HA \rightleftharpoons AlLA(HA)_3 + H_2O$
- (5) $AlLA(HA)_3 \rightleftharpoons Al(HL)A_2(HA)_2$
- (6) $Al(HL)A_2(HA)_2 + HA \rightleftharpoons Al(HA)A_2(HA)_3$
- (7) $Al(HL)A_2(HA)_3 + A^- \rightleftharpoons AlA_3(HA)_3 + HL^-$

因为整合配键较稳定，可以设想，整合配键离解的反应(5)为速度控制步骤。上述反应的速度表达式为：

$$R_{AIL^+} = K_{1,4} [AlLA(HA)_3] \quad (10)$$

前面四步反应为快速平衡，因此，这四步反应可用一个方程式表示



因此

$$[AlLA(HA)_3] = K_2 [AIL^+] [A^-] [HA]^3 \quad (11)$$

3.2.3 从 $Al(H_2O)_2L_2^-$ 出发同样忽略 L^{2-} 首先离解的过程，而 H_2O 首先离解的过程与前述从 AIL^+ 出发的机理殊途同归，二者任取其一即能表达它们的反应情况。故只需考虑 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 和 $Al(H_2O)_4L^+$ 为起始反应物两种情况。

3.3 反应区位置

至今，多数萃取动力学模型或者把反应局限在两相界面，即是在水相膜，或是水相主体中。但是，实际上，反应既可在界面发生，又可在本体水相中进行。各自对总的反应速度均有一定贡献，只是贡献大小可能随反应条件而变化。

当萃取速度较慢时，可认为萃取剂的两相分配及界面吸附处于平衡，则

$$[HA]_{aq} \propto \sqrt{[HA]_{org}}$$

在稀溶液中，可以根据 Gibbs 的吸附公式和 Шишковский 的表面张力与浓度关系的经验公式推得

$$[HA]_{int} \propto \frac{\beta \sqrt{[HA]_{org}}}{1 + \beta \sqrt{[HA]_{org}}}$$

如果反应发生在水相，则

$$\begin{aligned}
 R_{\text{aq}} &= \sum_{j=1}^2 R_{\text{aq}(j)} \\
 &= K_{\text{aq}(\text{Al}^{3+})} [\text{Al}^{3+}]_{\text{aq}} [\text{HA}]_{\text{aq}}^6 [\text{H}^+]_{\text{aq}}^{-3} + \\
 &\quad K_{\text{aq}(\text{AIL}^+)} [\text{AIL}^+]_{\text{aq}} [\text{HA}]_{\text{aq}}^4 [\text{H}^+]_{\text{aq}}^{-1} \\
 &= K'_{\text{aq}(\text{Al}^{3+})} [\text{Al}^{3+}] [\text{HA}]_{\text{org}}^3 [\text{H}^+]^{-3} + \\
 &\quad K'_{\text{aq}(\text{AIL}^+)} [\text{AIL}^+] [\text{HA}]_{\text{org}}^2 [\text{H}^+]^{-1} \quad (12)
 \end{aligned}$$

若反应发生在界面,则

$$\begin{aligned}
 R_{\text{int}} &= \sum_{j=1}^2 R_{\text{int}(j)} \\
 &= K_{\text{int}(\text{Al}^{3+})} [\text{Al}^{3+}]_{\text{int}} [\text{HA}]_{\text{int}}^6 [\text{H}^+]_{\text{int}}^{-3} + \\
 &\quad K_{\text{int}(\text{AIL}^+)} [\text{AIL}^+]_{\text{int}} [\text{HA}]_{\text{int}}^4 [\text{H}^+]_{\text{int}}^{-1} \\
 &= K'_{\text{aq}(\text{Al}^{3+})} [\text{Al}^{3+}] \left(\frac{\beta \sqrt{[\text{HA}]_{\text{org}}}}{1 + \beta \sqrt{[\text{HA}]_{\text{org}}}} \right)^6 \cdot \\
 &\quad [\text{H}^+]^{-3} + K_{\text{int}(\text{AIL}^+)} [\text{AIL}^+] \cdot \\
 &\quad \left(\frac{\beta \sqrt{[\text{HA}]_{\text{org}}}}{1 + \beta \sqrt{[\text{HA}]_{\text{org}}}} \right)^4 [\text{H}^+]^{-1} \quad (13)
 \end{aligned}$$

前述二者相加为总的反应速度,即

$$R = R_{\text{int}} + R_{\text{aq}} \quad (14)$$

上述机理,未取 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的离解为控制步骤,或以起始的取代步骤为快速步骤的传统方法,从而在动力学表达式中出现高次幂。但是,从以下几个方面可以看出,所拟机理与实验结果是基本相符的:

(1) 在上述机理中萃取反应对 $[\text{Al}^{3+}]$ 和 $[\text{AIL}^+]$ 均为一级动力学,图2表示的萃取速率与水相总的铝浓度之间不为直线关系是由于在使用相同组成的缓冲剂时,水相 pH 随铝浓度的增加而下降,而对反应速度产生相反的影响所致;

(2) (12)式中, R_{aq} 分别与萃取剂浓度的三次幂或二次幂成正比, R_{int} 虽与 $[\text{HA}]_{\text{int}}$ 的高次方相关,但在吸附饱和时, $[\text{HA}]_{\text{int}}$ 与 $[\text{HA}]_{\text{org}}$ 无关。实验表明 $R \propto [\text{HA}]^{1.5}$, 正是由于在 $[\text{HA}] = 0.03 \text{ mol/L}$ 附近,萃取处于界面反应及均相反应共同控制区域,此时 R_{int} 与 R_{aq} 相近,二者对总的萃取速度的贡献相近。

(3) 实验测得,萃取速率 $R \propto [\text{H}^+]^{-2}$ 。而由所拟机理可得 $R_{\text{Al}^{3+}} \propto [\text{H}^+]^{-3}$ 和 $R_{\text{AIL}} \propto [\text{H}^+]^{-1}$, 这是由于酸度对水相铝的存在形态有影响, $[\text{Al}^{3+}]$ 和 $[\text{AIL}^+]$ 是 $[\text{H}^+]$ 的函数,尽管 $[\text{Al}^{3+}]$ 和 $[\text{AIL}^+]$ 与 $[\text{H}^+]$ 之间并不存在明确的线性关系,总的作用效果仍然使得 $R \propto [\text{H}^+]^{-2}$ 。

3.4 计算值与实验结果比较

同时对所有实验结果进行回归分析,取偏差的平方和最小,即

$$\lim_{i=1}^n \sum (R_e - R_c)^2$$

并取 $\beta = 197$, 得到:

$$K'_{\text{aq}(\text{Al}^{3+})} = 3.77 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$K'_{\text{int}(\text{Al}^{3+})} = 2.35 \times 10^{-15} \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{m}^9 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_{\text{aq}(\text{AIL}^+)} = 5.56 \times 10^{-6} \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K'_{\text{int}(\text{AIL}^+)} = 6.46 \times 10^{-9} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\sum_{i=1}^n (R_e - R_c)^2 = 7.41 \times 10^{-15} \text{ kmol}^2 / \text{m}^6 \text{ s}^2$$

计算值与实验结果的比较见图7(a)~(d)

由图可见,计算结果与实验结果吻合良好。

4 结论

(1) 在实验条件下,铝在水相主要以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}^+$ 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^-$ 的形式存在, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 的浓度很小;

(2) 分析实验结果并用计算机进行数值分析推测本体系有两条反应途径:

1) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与 P204 阴离子 (A^-) 的取代反应及与 P204 分子的加合,其反应速度控制步骤为



上述反应的速度表达式为

$$R_{\text{Al}^{3+}} = K_1 k_3 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] [\text{HA}]^3 [\text{A}^-]^3 \quad (15)$$

$$\text{式中 } K_1 = \frac{[\text{AlA}_3(\text{HA})_2]}{[\text{Al}^{3+}] [\text{A}^-]^3 [\text{HA}]^2}$$

2) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}^+$ 的加合取代反应的控制步

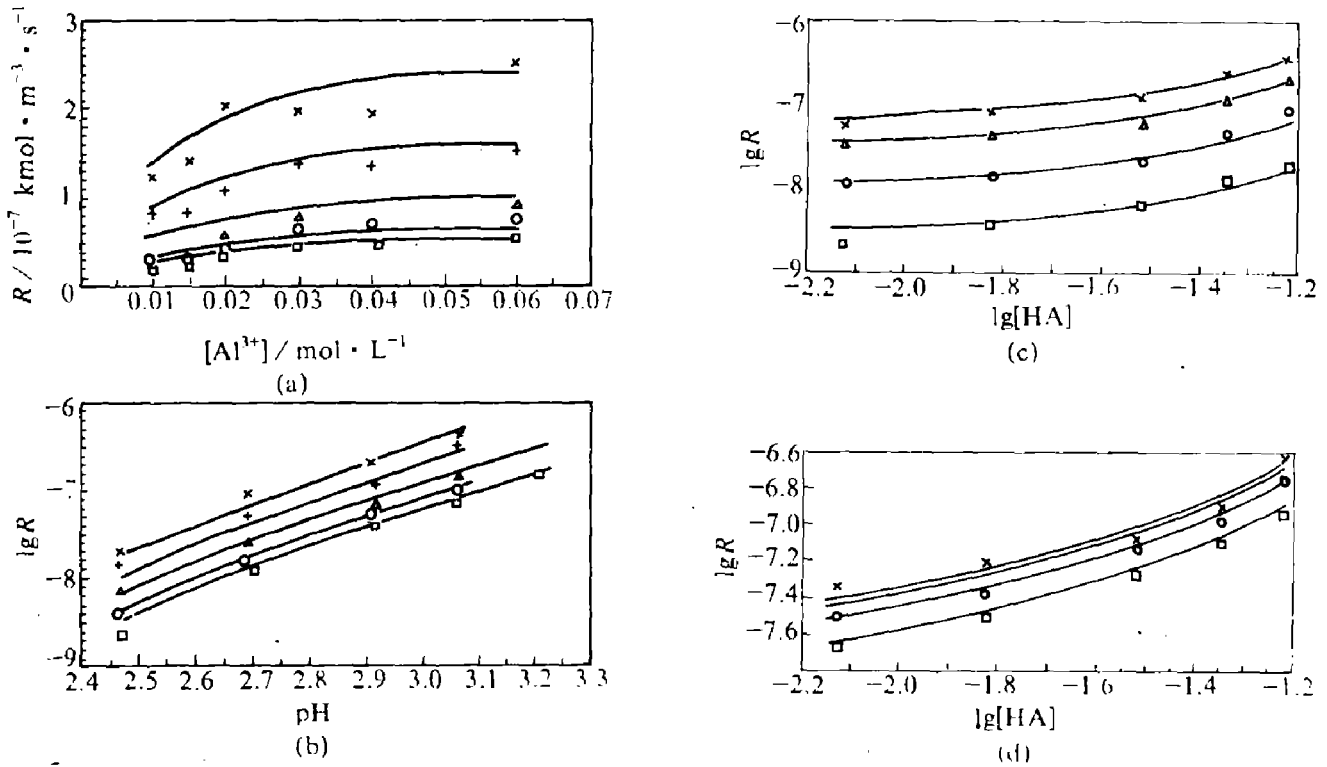
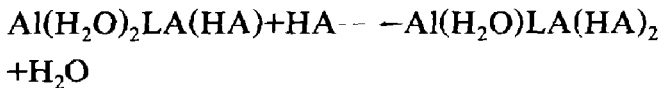


图7 计算值与实验结果的比较(图中各数据点符号的代义分别见图2~5)

骤为:



速度表达式为

$$R_{\text{AIL}^+} = K_2 k_{1,4} [\text{AIL}^+][\text{A}^-][\text{HA}]^3 \quad (16)$$

式中
$$K_2 = \frac{[\text{AILA}(\text{HA})_3]}{[\text{AIL}^+][\text{A}^-][\text{HA}]^3}$$

(3) 反应既可在界面发生, 又可在本体水相中进行。萃取条件不同会使反应的主通道发生如下变化:

1) 萃取剂浓度 [HA] < 0.03 mol/L 时, 以界面反应为主;

2) 萃取剂浓度 [HA] > 0.03 mol/L 时, 以水相反应为主。

参考文献

- 1 松井真悟等, 日本金属学会志, 1985, 49(5): 364.
- 2 松井真悟等, 日本金属学会志, 1983, 47(10): 850; 1983, 47(12): 1055.
- 3 Sato T *et al.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, 40: 1571; 1979,

- 41: 731.
- 4 佐藤太一, 中村高远. 电气化学 (Denki Kagaku), 1983, 50(9): 759.
- 5 Sato T *et al.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43: 1361-2955.
- 6 佐藤太一, 中村高远. 电气化学 (Denki Kagaku), 1982, 51(5): 423.
- 7 Burgess J. Metal Ions in Solution. Ellis Horwood Limited, 1978. 317.
- 8 朱 屯, 陈长庆, 化学通报, 1988, (2), 32-34.
- 9 Chen Changqing, Zhu Tun, Chen Jiayong. in: Proc. Int. Sol. Ext. Conf. '86, Vol 2, Munich, FRG: 1986. 339-343.
- 10 Cox M *et al.* in: Osseo-Asare K and Miller J D (ed). Hydrometallurgy-Research, Development and Plant Practice. Atlanta, Georgia: 1983. 357-373.
- 11 Sillen L G, Martell A E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. 2nd Edn, London: Burlington House, 1964. 65.
- 12 Perrin D D. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B—Organic Ligands. Pergamon Press, 1979. 552.