

酸性磷型萃取剂的结构与 其萃取钴(II) 和镍(II) 性能的关系^①

许庆仁

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘 要 用线性回归分析方法探讨了各种类型和结构的酸性磷型萃取剂从硫酸盐溶液中萃取 Co(II) 和 Ni(II) 的表观萃取平衡常数对数 $\lg K_{\text{ex}}$ 与萃取剂分子中取代基的电子效应参数 $\Sigma\sigma_{\text{R}}$ 和空间效应参数 ΣV 之间的相关关系。结果证实, 其关系符合线性自由能关系式。应用这一关系式可以初步预测这类萃取剂萃取 Co 与 Ni 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 及其分离因数 $\beta(\text{Co/Ni})$ 。这对设计新的高效 Co-Ni 分离萃取剂有一定的指导意义。

关键词 酸性磷型萃取剂 Co(II) Ni(II) 线性自由能关系

中图法分类号 TF111.3

在钴、镍的湿法冶炼工艺中, 溶剂萃取技术已获得广泛的应用^[1]。自 1968 年 Ritcey 等^[2]首次提出采用二(2-乙基己基)磷酸(P-204)作为硫酸盐介质中分离 Co-Ni 的萃取剂以来, 又相继推出了 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P-507)^[3]及二烷基磷酸类^[4, 5]等一系列高效 Co-Ni 分离萃取剂。上述三类萃取剂对于 Co-Ni 的分离因数依次按数量级递增, 显示出酸性磷型萃取剂的结构对其萃取分离 Co-Ni 性能的显著影响。因此, 酸性磷型萃取剂的结构与萃取分离 Co-Ni 性能间的关系曾成为萃取化学领域中人们关注的热点。国外学者^[6, 7]曾对若干酸性磷型萃取剂进行了萃取 Co(II) 和 Ni(II) 的结构-性能关系研究, 且得出定性的规律, 所以进一步开展萃取剂结构与性能定量关系的研究无疑是十分有意义的。

Hammett-Taft 线性自由能关系式^[8]

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma^* + \delta E_s \quad (1)$$

在有机化学中被广泛地应用于关联反应速度常数(k)或平衡常数(K)与化合物中取代基的电

子效应参数(σ^*)及空间效应参数(E_s)。式(1)中 ρ , δ 和 k_0 对于一定的反应为常数。这一关系在配位化学中也获得了推广应用^[9]。可以预料, 在基于配合物形成的萃取过程中, 萃取性能与萃取剂分子中取代基的电子效应和空间效应之间同样会表现出一定的相关关系。在国外, 已有若干探讨线性自由能应用于萃取剂结构与性能关系研究的报导^[10], 但由于对萃取剂分子所特有的长碳链烷基和烷氧基缺乏空间效应参数 E_s 的数据, 对于空间效应未能予以充分的研究。本工作选择适当的取代基电子效应参数和空间效应参数, 与本实验室及其他作者所发表的有关用各种酸性磷型萃取剂萃取 Co 和 Ni 的性能数据进行线性回归分析, 探讨了萃取平衡常数与萃取剂结构参数间的线性自由能关系。

1 萃取性能数据的选取

选取了萃取剂类型及取代基结构变化较

① 收稿日期: 1997-12-15; 修回日期: 1998-03-05 许庆仁, 男, 57 岁, 研究员

广, 所考察的化合物数量足够多的三组萃取性能数据进行相关分析研究, 其中两组系由作者所在实验室所作^[11, 12]。采用 Co(II) 与 Ni(II) 的表观萃取平衡常数 K_{ex} 的对数值作为表征萃取性能的指标, 并由萃取平衡方程

$$\text{M}^{2+} + n(\text{HA})_{2(\text{o})} \xrightleftharpoons{K_{\text{ex}}} \text{M}(\text{HA}_2)_2 \cdot (n-2)(\text{HA})_{2(\text{o})} + 2\text{H}^+$$

(2)

所规定

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M}(\text{HA}_2)_2 \cdot (n-2)(\text{HA})_2]_{\text{o}} / [\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}]_{\text{a}} [(\text{HA})_2]_{\text{o}}^n}$$

(3)

式中 n 为系数。对于 Co(II), 取 $n = 2$; 对于 Ni(II), 则随萃取剂与金属相对浓度等因素的变化, 在 $n = 2 \sim 4$ 之间变化。所取三组实验的萃取剂结构及对 Co(II) 与 Ni(II) 表观萃

取平衡常数的对数值分别列于表 1、表 2 和表 3 中。

2 萃取剂结构参数的选取

采用 Kabachnik 提出的磷原子上取代基常数 σ_{Φ} 作为电子效应参数, 它是根据酸性有机磷化合物的 pK_{a} 值定义的^[13]。至于空间效应参数, 由于式(1) 中的 E_{s} 参数在文献中提供的数量有限, 我们采用了 Charton 提出的另一组空间效应参数 υ 这是根据基团的 Van der Waals 半径而定义的^[14], 它与 E_{s} 参数呈线性关系。与本文有关的一些基团参数 σ_{Φ} 和 υ 列于表 4。由于所考察的萃取剂中都包含两个取代基, 所以回归分析时取它们的 σ_{Φ} 参数及 υ 参数的加

表 1 三种类型酸性有机磷萃取剂萃取 Co(II) 和 Ni(II) ^{[11]*}

Table 1 Extraction of Co(II) and Ni(II) by three classes of acidic organophosphorus extractants^{[11]*}

No.	Extractant X ¹ X ² P(O) OH [*]			$\Sigma\sigma_{\Phi}$	$\Sigma\upsilon$	$\lg K_{\text{ex}}$		
	Class	X ¹	X ²			Co	Ni	Co-Ni
1	$X^1 = X^2 = \text{RO}$	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.04	1.22	- 4.33	- 4.57	0.24
2		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.12	1.52	- 5.42	- 6.13	0.71
3		<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.44	1.84	- 5.82	—	—
4	$X^1 = \text{R}, X^2 = \text{R}'\text{O}$	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.83	1.29	- 5.55	- 6.35	0.80
5		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.87	1.44	- 5.66	- 7.13	1.47
6		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 2.03	1.60	- 5.85	- 7.63	1.78
7		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.87	1.77	- 5.62	- 6.98	1.36
8		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.91	1.92	- 5.87	- 8.16	2.29
9		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 2.07	2.08	- 6.27	- 8.91	2.64
10		<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.99	1.68	- 5.77	- 7.34	1.57
11		<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 2.03	1.83	- 6.15	- 8.61	2.46
12		<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 2.19	1.99	- 6.28	- 8.62	2.34
13		<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.93	1.48	- 5.66	- 7.20	1.51
14		<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 1.97	1.63	- 5.64	- 7.93	2.29
15		<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O	- 2.13	1.79	- 5.81	- 8.06	2.25
16		<i>i</i> -C ₃ H ₁₇	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ O	- 1.82	1.41	- 5.62	- 6.91	1.29
17		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	- 2.62	1.36	- 5.80	—	—
18		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	- 2.70	2.32	- 6.00	- 8.08	2.08
19		<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	- 2.94	2.14	- 5.92	- 9.95	4.03

Organic phase: extractant(heptane) 0.1 mol/ L; aqueous phase: M²⁺ 0.01 mol/ L, Na₂SO₄ 0.25 mol/ L; phase ratio (O/ A) = 1: 1; shake time 30 min; temperature(25 ± 1) °C

* —*i*-C₈H₁₇ —CH₂CH(C₂H₅) C₄H₉; *s*-C₈H₁₇ —CH(CH₃) C₆H₁₃; *c*-C₆H₁₁ —cyclohexyl

表 2 三种类型辛基磷酸萃取剂萃取 Co(II) 和 Ni(II)^[7]

Table 2 Extraction of Co(II) and Ni(II) by three classes of acidic organophosphorus extractants with octyl^[7]

No.	Extractant		$\Sigma\sigma_{\phi}$	Σv	$\lg K_{\text{ex}}$		
	Class	R			Co	Ni	Co-Ni
1	(RO) ₂ P(O)OH	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	- 1.04	1.22	- 4.89	- 4.92	0.03
2		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	- 1.12	1.52	- 5.37	- 5.70	0.33
4	R(RO)P(O)OH	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	- 1.83	1.29	- 5.62	- 5.82	0.20
8		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	- 1.91	1.92	- 6.44	- 7.77	1.33
17	R ₂ P(O)OH	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	- 2.62	1.36	- 6.24	- 7.44	1.20
18		<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	- 2.70	2.32	- 7.36	- 9.24	1.88

Organic phase: various concentration of extractant in toluene; aqueous phase: Co(II) or Ni(II) 10⁻⁶~ 10⁻³ mol/L, NH₄NO₃ 0.3 mol/L; temperature (25±1) °C

表 3 辛基磷酸单丁基酯[R¹(R²O) P(O) OH] 萃取 Co(II) 和 Ni(II)^[12]

Table 3 Extraction of Co(II) and Ni(II) by monobutyl esters of octylphosphonates [R¹(R²O) P(O) OH]^[12]

No.	Extractant		$\Sigma\sigma_{\phi}$	Σv	$\lg K_{\text{ex}}$		
	R ¹	R ²			Co	Ni	Co-Ni
20	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	- 1.69	1.26	- 5.13	- 5.70	0.57
21		<i>i</i> -C ₄ H ₉	- 1.73	1.30	- 5.17	- 5.75	0.58
22		<i>s</i> -C ₄ H ₉	- 1.97	1.54	- 5.80	- 6.73	0.93
23	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	- 1.73	1.74	- 5.66	- 6.69	1.03
24		<i>i</i> -C ₄ H ₉	- 1.77	1.78	- 5.80	- 6.86	1.06
25		<i>s</i> -C ₄ H ₉	- 2.01	2.02	- 6.59	- 8.31	1.72
26	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	- 1.85	1.65	- 5.80	- 6.76	0.96
27		<i>i</i> -C ₄ H ₉	- 1.89	1.69	- 5.69	- 6.97	1.28
28		<i>s</i> -C ₄ H ₉	- 2.13	1.93	- 6.17	- 8.16	1.99

Organic phase: extractant(heptane) 0.5 mol/L; aqueous phase: CoSO₄ or NiSO₄ 0.2 mol/L, pH ≈ 4; phase ratio (O/A) = 1:1; temperature (25±1) °C

和值 $\Sigma\sigma_{\phi}$ 和 Σv 。

3 结果和讨论

将表 1~ 3 所示各种萃取剂的 $\lg K_{\text{ex}}$ 值按与式(1) 相似的关系式

$$\lg K_{\text{ex}} = \rho \Sigma\sigma_{\phi} + \phi \Sigma v + h \tag{4}$$

对 $\Sigma\sigma_{\phi}$ 和 Σv 进行二元线性回归分析。对于 4 组数据所求得系数 ρ , ϕ 和常数 h 及一些相应的回归分析指标一起列于表 5 中。

由表 5 数据可见, 4 组回归分析的置信水平(CL) 都达到 99% 以上, 表明 $\lg K_{\text{ex}}$ 对 $\Sigma\sigma_{\phi}$ 和

Σv 的相关性是高度显著的。由此证明, 对于酸性磷型萃取剂萃取 Co(II) 和 Ni(II) 的体系, 线性自由能关系是基本成立的。根据这种关系, 即在一定实验条件下得到的回归方程, 就可能初步预测该条件下某一酸性磷型萃取剂对 Co 和 Ni 的 K_{ex} ; 并且, 由于 $\Delta \lg K_{\text{ex}}$ 即 $\lg K_{\text{ex}}(\text{Co}) - \lg K_{\text{ex}}(\text{Ni})$ 近似地等于 Co-Ni 的分离因数 $\beta(\text{Co/Ni})$ 的对数值 $\lg \beta$, 所以, 从线性自由能关系还可初步预测 Co-Ni 分离因数。这对于设计高效的 Co-Ni 分离萃取剂是有一定指导意义的。

从表 5 所示回归系数 ρ 和 ϕ 的符号可以看

表4 有关取代基的电子效应参数 σ_{Φ} 和空间效应参数 ν Table 4 Electronic effect parameter σ_{Φ} and steric effect parameter ν of related substituents

Substituent	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ O
σ_{Φ}	- 1.30 ^[13]	- 1.41 ^[11]	- 1.31 ^[11]	- 1.35 ^[11]	- 1.47 ^[11]	- 0.52 ^[11]
ν	0.76 ^[14]	0.87 ^[14]	0.68 ^[14]	1.16 ^[11]	1.07 ^[11]	0.65 ^[14]
Substituent	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	<i>s</i> -C ₄ H ₉ O	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O	<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O	<i>s</i> -C ₈ H ₁₇ O
σ_{Φ}	- 0.38	- 0.42	- 0.66	- 0.52 ^[11]	- 0.56 ^[11]	- 0.72 ^[11]
ν	0.58 ^[14]	0.62 ^[14]	0.86 ^[14]	0.61 ^[14]	0.76 ^[14]	0.92 ^[14]

表5 Co(II) 和 Ni(II) 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 与 $\Sigma\sigma_{\Phi}$ 和 $\Sigma\nu$ 的二元线性回归分析结果*Table 5 Results of dualistic linear regression analysis for $\lg K_{\text{ex}}$ (Co or Ni) with $\Sigma\sigma_{\Phi}$ and $\Sigma\nu$ *

No.	Data source	Metal	ρ	ϕ	h	R	s	F	n	CL/ %
1	Table 1	Co	0.332	- 0.648	- 3.98	0.754	0.288	10.5	19	99
		Ni	1.49	- 1.60	- 1.88	0.890	0.601	26.7	17	99
2	Table 2	Co	0.715	- 1.15	- 2.80	0.999	0.0589	557	6	99
		Ni	1.29	- 2.12	- 0.996	0.993	0.252	101	6	99
3	Compounds 4~ 16 in Table 1	Co	0.858	- 0.583	- 3.15	0.873	0.135	16.0	13	99
		Ni	2.35	- 2.06	0.427	0.916	0.340	26.1	13	99
4	Table 3	Co	0.926	- 1.27	- 1.93	0.960	0.146	35.1	9	99
		Ni	2.41	- 2.35	1.50	0.991	0.140	162	9	99

* R —Multiple correlation coefficient; s —Residual standard deviation; F —Function for the test of regression significance; n —Number of points in the set; CL —Confidence level of the correlation

出,随着取代基推电子能力的增强(C—P键数目增多, $|\Sigma\sigma_{\Phi}|$ 增大)和空间位阻的增大($\Sigma\nu$ 增大),Co和Ni的萃取能力均下降。但从Co与Ni二者回归系数大小的比较可以看出,无论是取代基的电子效应还是空间效应,对Ni萃取的影响总是比Co大。所以,随着萃取剂C—P键数目的增多(酸性减弱)和空间位阻的增大,Ni萃取能力的降低比Co大,因而Co-Ni分离因数一般是增大的。由此可解释P-204, P-507及二烷基膦酸系列中 β (Co/Ni)依次递增的事实。取代基电子效应和空间效应对Co和Ni萃取不同程度的影响可以根据它们与酸性磷型萃取剂形成的萃合物呈不同的立体构型来解释^[11]: Ni的萃合物常以八面体构型存在,而Co的萃合物主要以四面体构型存在^[5-7, 15]。

至于电子效应和空间效应二者对于萃取的影响,由于 $\Sigma\sigma_{\Phi}$ 和 $\Sigma\nu$ 的单位不一致,不能直接根据表5所列回归系数进行比较,而须换算成“标准回归系数”^[16]后再进行比较。结果表明,当萃取剂结构在磷酸二烷基酯[(RO)₂P(O)OH]、烷基膦酸单烷基酯[R(R'O)P(O)OH]和二烷基膦酸[R₂P(O)OH]三种不同类型之间变化时(表5第1, 2组数据),取代基的电子效应和空间效应几乎是同等重要的因素。然而,在同一类型的化合物中改变其烷基结构时,由于其分子中具较高电负性的氧原子数目保持不变, $\Sigma\sigma_{\Phi}$ 的变化甚小,因而空间位阻效应起着决定作用。按式(5)

$$\lg K_{\text{ex}} = \phi \Sigma \nu + h \quad (5)$$

将表1中烷基膦酸单烷基酯类型萃取剂及表3

中辛基磷酸单丁酯的 $\lg K_{\text{ex}}$ 对 $\Sigma\upsilon$ 进行了两组一元线性回归分析, 结果见表 6 和图 1、图 2。由此可见, 忽略电子效应后, $\lg K_{\text{ex}}$ 对 $\Sigma\upsilon$ 的相关性仍是高度显著的。因此, 作为一种简化处理, 对于同一类型的萃取剂可根据 $\Sigma\upsilon$ 来预测其对 Co 或 Ni 的萃取和分离性能。

4 结论

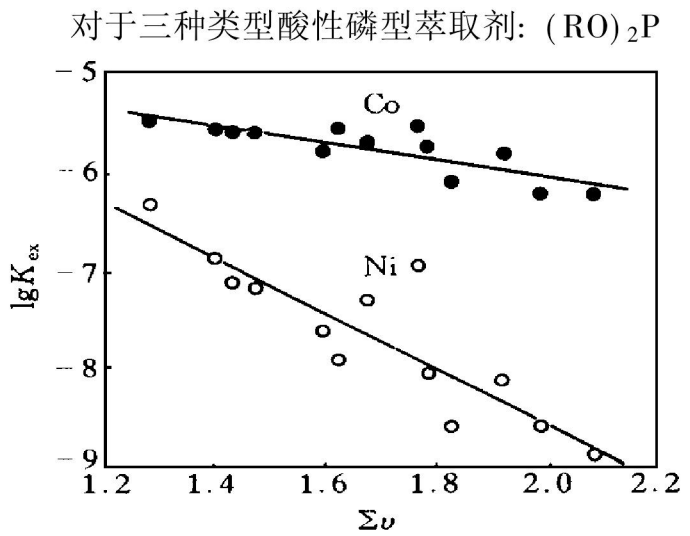


图 1 各种结构烷基磷酸单烷基酯萃取 Co 和 Ni 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 与取代基 $\Sigma\upsilon$ 的关系

Fig. 1 Dependence of $\lg K_{\text{ex}}$ on $\Sigma\upsilon$ of substituents in Co and Ni extraction by various structures of monoalkyl alkylphosphonate

$(\text{O})\text{OH}$, $\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 和 $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, 从硫酸盐溶液中萃取 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 时, 以表观萃取平衡常数 K_{ex} 表征萃取能力, 及以 σ_{F} 和 υ 分别作为表征萃取剂分子中取代基电子效应和空间效应的结构参数, 用线性回归分析方法证明, 线性自由能关系式 $\lg K_{\text{ex}} = \rho \Sigma \sigma_{\text{F}} + \phi \Sigma \upsilon + h$ 基本成立。由此可以定量地关联萃取剂结构与性能的关系, 并初步预测这类萃取剂对 Co 与 Ni 的萃取和分离性能, 及指导高效新萃取剂的分子设计。

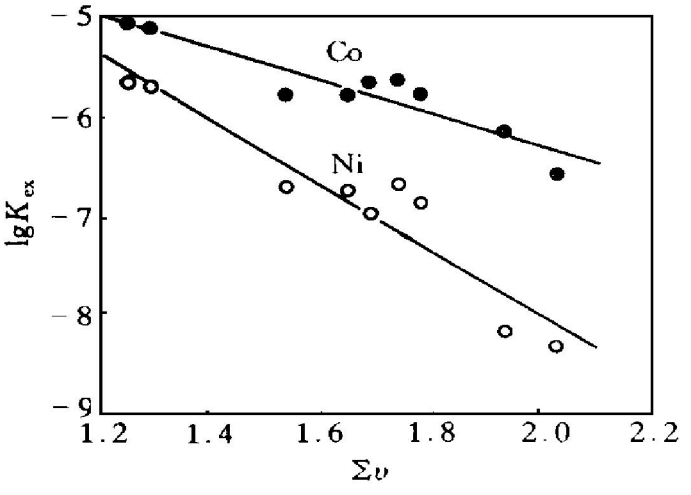


图 2 各种结构辛基磷酸单丁酯萃取 Co 和 Ni 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 与取代基 $\Sigma\upsilon$ 的关系

Fig. 2 Dependence of $\lg K_{\text{ex}}$ on $\Sigma\upsilon$ of substituents in Co and Ni extraction by various structures of monobutyl octylphosphonate

表 6 $\text{Co}(\text{II})$ 或 $\text{Ni}(\text{II})$ 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 与 $\Sigma\upsilon$ 的一元线性回归分析结果

Table 6 Results of unitary linear regression analysis for $\lg K_{\text{ex}}(\text{Co or Ni})$ with $\Sigma\upsilon$

No.	Data source	Metal	ϕ	h	r	s	n	CL/ %
5	Compounds 4~ 16 in Table 1	Co	- 0. 874	- 4. 35	- 0. 829	0. 148	13	99
		Ni	- 2. 86	- 2. 87	- 0. 882	0. 381	13	99
6	Table 3	Co	- 1. 63	- 3. 05	- 0. 933	0. 173	9	99
		Ni	- 3. 30	- 1. 41	- 0. 946	0. 311	9	99

REFERENCES

1 Yang Jiaoyong(杨佼庸) and Liu Daxing (刘大星). Extraction (萃取). Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988: 173.

2 Ritcey C M and Ashbrook A W. US 3399055, 1968.

3 Yuan Chengye (袁承业), Xu Qingren(许庆仁) and Jiang Yadong(蒋亚东). Non-Ferrous Metals Metal-

- lurgy (有色冶炼), 1981, (2): 1.
- 4 Richelton W A, Robertson A J and Burley D R. Eur Pat Appl, EP 46933, 1982.
- 5 Xu Qingren, Shen Dingzhang, Jiang Yatong *et al.* Solvent Extr Ion Exch, 1986, 4(5): 927.
- 6 Preston J S. Hydrometallurgy, 1982, 9: 115.
- 7 Danesi P R, Reichley-Yinger L, Marson G *et al.* Solvent Extr Ion Exch, 1985, 3: 345.
- 8 Gao Zhengheng (高振衡). Physical Organic Chemistry, Book One (物理有机化学, 上册). Beijing: People Education Press, 1982: 126.
- 9 Chen Rongti (陈荣悌). Chemistry (化学通报), 1981, (5): 261.
- 10 Kraus M and Rod V. Hydrometallurgy, 1985, 13 (3): 305.
- 11 Xu Qingren (许庆仁) and Jiang Yadong (蒋亚东). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1989, 6(4): 1.
- 12 Yuan Chengye (袁承业), Xu Qingren (许庆仁), Hu Shuisheng (胡水生) *et al.* Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1988, 5(1): 67.
- 13 Kabachnik M I. Dokl Akad Nauk SSSR, 1956, 110: 393.
- 14 Charton M. In: Boschke F L ed. Topics in Current Chemistry: Vol 114. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1983: 57.
- 15 Xu Qingren (许庆仁) and Jiang Yadong (蒋亚东). Journal of Inorganic Chemistry (无机化学), 1988; 4(3): 14.
- 16 Feng Shiyong (冯士雍). Method of Regression Analysis (回归分析方法). Beijing: Science Press, 1974: 94.

STRUCTURE OF ACIDIC ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS AND THEIR EXTRACTION BEHAVIOURS FOR CO(II) AND Ni(II)

Xu Qingren

Shanghai Institute of Organic Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, P. R. China

ABSTRACT The correlation relationships between the logarithm of apparent extraction equilibrium constants $\lg K_{\text{ex}}$ and the electronic effect parameter $\Sigma\sigma_{\text{p}}$ as well as the steric effect parameter ΣV of the substituents in extractant molecules were examined by linear regression analysis method in the extraction of Co(II) and Ni(II) from sulfate solutions by various kinds and structures of acidic organophosphorus extractants. The results indicated that the correlation relation coincides with the linear free energy relationship (LFER). This relationship can be applied to predict the $\lg K_{\text{ex}}$ of Co or Ni and their separation factor $\beta(\text{Co/Ni})$ with this kind of extractants, and thus possesses some directive sense for the design of new highly effective Co-Ni separation extractants.

Key words acidic organophosphorus extractant Co(II) Ni(II) linear free energy relationship (LFER)

(编辑 吴家泉)