

酸性磷萃取剂结构与性能的关系^①

邱电云 郑隆鳌 马荣骏

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要

研究了二(2-乙基己基)磷酸(DEHPA)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(EHPNA)及三个苯乙烯膦酸单酯(B₃₀₈、B₃₂₆和 B₃₁₇)萃取钴、镍、铜和钙的萃取行为;测定了萃取剂及萃合物的紫外可见和红外光谱;建立了萃取能力与萃取剂结构间的经验关系式。

关键词: 酸性磷萃取剂 分配比 萃取性能

前人对酸性有机磷萃取剂的结构及其对金属阳离子萃取行为间的关系进行过许多研究^[1-3],但这些萃取剂中的取代基都是饱和烷基;而且,对于含有杂质(例如铜、钙)的硫酸盐水溶液中钴的分离没有足够的重视。

文献[4]合成了一系列苯乙烯膦酸单酯,其中酯烃基含 C₁₁~C₁₃的称为 B₃₁₂。利用 B₃₁₂煤油溶液从硫酸盐水中萃取除去杂质和分离钴、镍的实验结果表明了 B₃₁₂提取钴的可能性。

本文研究了金属在两相中的分配比、萃取剂及萃合物的吸收曲线及有机磷萃取剂萃取钴、镍、铜和钙的萃取能力。目的是了解萃取剂分子中取代基团在不同萃合物中所起的作用,并寻找一个萃取剂酸解离常数(pK_a)、基团 P=O 键的红外振动频率($\nu_{P=O}$)及萃取能力(pH_{1/2})间的关系式。

1 实验部分

实验所用高氯酸盐由分析纯的氧化钴、氯化镍、醋酸铜和氧化钙制得,其它无机试剂均为分析纯。研究所用的两个系列萃取剂如下:

(1) 二(2-乙基己基)磷酸(DEHPA)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(EHPNA)和苯乙

烯膦酸单 2-乙基己基酯(B₃₂₆),这三个萃取剂有相同的烷氧基取代基。

(2) 苯乙烯膦酸单 2-乙基己基酯(B₃₂₆)、苯乙烯膦酸单正辛基酯(B₃₀₈)和苯乙烯膦酸单 1-甲基庚基酯(B₃₁₇),与磷原子所连两个取代基分别为苯乙基和相同碳数但结构不同的烷氧基。DEHPA 和 EHPNA 经过铜盐结晶法进一步提纯,苯乙烯膦酸单酯由本实验室合成。

表1列出各萃取剂、取代基团和本研究得到的酸解离常数。

酸性磷萃取剂萃取 Me²⁺时,是以阳离子交换机理进行的,由于萃取剂 HA 释放 H⁺,致使水相 pH 变化。为了保证一定的 pH 值,用浓氢氧化钠水溶液预先皂化部分有机相。将 0.1 mol/L Me(ClO₄)₂、0.5 mol/L NaClO₄水溶液与等体积的萃取剂正庚烷溶液在 26±1℃ 混合 30 min,通过测定平衡水相金属离子浓度,计算分配比(D)。

表1 萃取剂 X(Y)PO(OH)的 pK_a

萃取剂	X	Y	pK _a
DEHPA	C ₄ H ₉ (C ₇ H ₁₅)C ₂ H ₅ O—	C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅)C ₂ H ₅ O—	3.52
EHPNA	C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅)C ₂ H ₅ —	C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅)C ₂ H ₅ O—	4.58
B ₃₂₆	C ₆ H ₅ —CH=CH—	C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅)C ₂ H ₅ O—	3.70
B ₃₁₇	C ₆ H ₅ —CH=CH—	C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CHO—	3.84
B ₃₀₈	C ₆ H ₅ —CH=CH—	C ₈ H ₁₇ O—	3.62

① 收稿日期:1993年11月12日;修回日期:1993年12月23日

2 结果和讨论

2.1 紫外可见光谱

萃取剂的正庚烷溶液在可见光区无吸收峰；DEHPA 和 EHPNA 在紫外区对应于 $P=O$ 键存在着 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰；苯乙烯膦酸单酯在紫外区显示了 $C_6H_5-CH=CH-$ 的多烯结构峰和 $P=O$ 键峰；萃取了相同金属的各萃合物有相似的吸收光谱。吸收峰主要由萃合物的构型决定，可见，EHPNA、DEHPA 和苯乙烯膦酸单酯萃取钴、镍、铜所形成的萃合物的构型是相似的。镍、铜分别存在八面体和平面四方构型的萃合物；钴主要以四面体配合物形式存在^[5, 6]。图1是 B_{326} 的吸收曲线。图2为负载钴程度不同的 0.1F B_{308} -Co 萃合物的吸收曲线。可见，当钴的负载由低(曲线2)到高(曲线1)变化时，623nm 处的光密度相对增强，545nm 处的吸收强度相对减弱，说明随着钴负载程度的增加， B_{308} 钴萃合物构型由八面体向四面体构型转化^[6]。这是因为 B_{308} 中酯烃基较 B_{326} 、 B_{317} 的酯烃基空间位阻小，而其苯乙烯基的位阻又比 DEHPA 中 2-乙基己氧基小的缘故^[2]。

2.2 红外光谱

有机磷化合物中 $P=O$ 键的红外光谱特征频率 $\nu_{P=O}$ 反映磷酰氧原子的电荷密度，并可作为磷酰氧原子的配位能力量度， $\nu_{P=O}$ 愈小，其

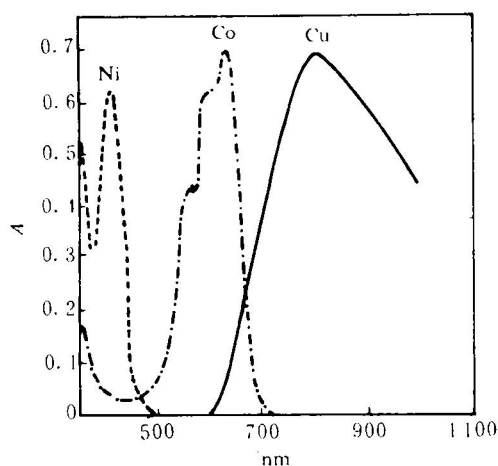


图1 B_{326} 萃合物吸收曲线

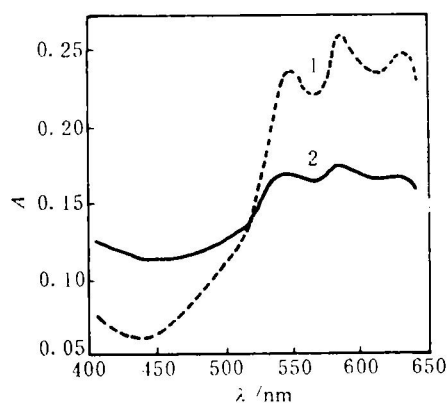


图2 B_{308} -Co 吸收曲线

1— $[Co]=0.0062 \text{ mol/L}$; 2— $[Co]=0.0031 \text{ mol/L}$

配位能力愈强； $\nu_{P=O}$ 则由取代基团性质决定^[7]。表2列出了各萃取剂的 $\nu_{P=O}$ 值及它们与钴、镍、铜和钙形成配合物后 $\nu_{P=O}$ 的位移 $\Delta\nu_{P=O}$ 。 B_{308} 、 B_{326} 和 B_{317} 有相同的 $\nu_{P=O}$ 值，说明辛基结构的差异对 $P=O$ 基的配位活性几乎没有影响。事实上，苯乙烯膦酸单酯有很接近的 pK_a 值，也表现出不同结构的辛基有相似的诱导效应，它们在萃取能力上的差异主要是结构不同的辛基空间位阻效应影响所致。

表2 萃取剂及萃合物的红外光谱(cm^{-1})

萃取剂	$\nu_{P=O}$	Co	Ni	Cu
		$\Delta\nu_{P=O}$	$\Delta\nu_{P=O}$	$\Delta\nu_{P=O}$
DEHPA	1229	24	13	0
EHPNA	1194	29	28	0
B_{326}	1202	22	23	0
B_{317}	1202	21	22	0
B_{308}	1200	20	21	0

由表2看出，萃取剂萃取钴、镍后， $\nu_{P=O}$ 发生位移，表明萃取剂与金属钴、镍除形成离子键外，磷酰氧原子与金属还有配位键形成。由此可知，萃取剂的萃取能力与其配位能力及酸度有关，不能只由其中一个因素来决定。由表2中 $\nu_{P=O}$ 值得出 $P=O$ 基给体能力顺序如下：

$EHPNA > B_{326} > DEHPA$

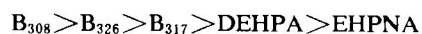
2.3 萃取行为比较

有机磷萃取剂在正庚烷中为二聚体，其萃取钴、镍、铜和钙的萃取机理为^[2]：

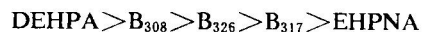


(Co^{2+} 、 Cu^{2+} 的 $n=2$; Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 的 $n=3$)

由 $\lg D \sim \text{pH}$ 图可得到半萃取 pH 值 ($\text{pH}_{1/2}$) 和 $\Delta\text{pH}_{1/2}$ 值(表3), 前者反映萃取剂的萃取能力, 后者反映其选择分离性能。由 $\text{pH}_{1/2}$ 值得出各萃取剂的萃取能力顺序如下:



萃取剂的酸度是决定萃取能力的一个主要因素, 各萃取剂酸度大小顺序为:



显然, 萃取剂酸度顺序与其萃取能力不一致, 因为取代基团配位能力与空间位阻效应也对萃取能力有影响。由于萃取剂萃取不同金属形成不同构型的萃合物, 取代基团的位阻效应将影响萃取能力^[2]。

表3 分配比 $D=1$ 时萃取平衡水相的 $\text{pH}_{1/2}$ 和 $\Delta\text{pH}_{1/2}$

萃取剂	$\text{pH}_{1/2}$			
	Ni	Co	Cu	Ca
B ₃₀₈	3.21	3.06	2.25	1.69
B ₃₂₆	3.62	3.25	2.45	1.80
B ₃₁₇	3.88	3.50	2.70	2.12
DEHPA	4.12	3.85	3.02	2.55
EHPNA	5.32	4.10	3.57	3.82

萃取剂	$\Delta\text{pH}_{1/2}$			
	Ni-Co	Co-Cu	Co-Ca	Cu-Ca
B ₃₀₈	0.15	0.81	1.37	0.56
B ₃₂₆	0.37	0.80	1.45	0.65
B ₃₁₇	0.38	0.80	1.38	0.58
DEHPA	0.27	0.83	1.30	0.47
EHPNA	1.22	0.53	0.28	-0.25

B₃₀₈、B₃₂₆和 B₃₁₇的酯烃基分别为正辛基、2-乙基己基以及1-甲基庚基, 表3里面的 $\Delta\text{pH}_{1/2}$ (Co/Ni) 值显示随着苯乙烯膦酸单酯中酯烃基位阻的增加, 其分离能力增强。因为 B₃₂₆ 中的 2-乙基己基的位阻效应与 B₃₁₇ 中的 1-甲基庚基差异不大, 所以二者的 $\Delta\text{pH}_{1/2}$ 相近。此外, B₃₁₂ 的分离性能 ($\Delta\text{pH}_{1/2}(\text{Co/Ni})=1$)^[4] 强于 B₃₂₆, 是因为 B₃₁₂ 中较长的十二烷基链的位阻比 2-乙基己基大得多的缘故。

由表3可以发现, 对钴、镍的分离能力大小依次为 EHPNA、B₃₂₆、DEHPA; EHPNA 比 DEHPA 选择性强, 这可由它们的酸性强弱加

以解释。

表3中的 $\Delta\text{pH}_{1/2}$ 表现出 B₃₀₈、B₃₂₆ 和 B₃₁₇ 对铜、钴及钴、钙的分离能力很接近。由 EHPNA 和 B₃₂₆ 比较可见, 尽管 B₃₂₆ 中位阻效应相应小些, 且二者都有一相同的 2-乙基己基与磷原子相连, 但 B₃₂₆ 对钴、铜和钴、钙表现出较强的分离能力, 这与酸性强弱不一致, 事实表明: 在不同的萃取条件下, 取代基团的空间位阻效应及酸性对萃取剂的选择性所起的作用不同; 并且, 除萃取剂酸性和空间位阻效应外, 中心离子与配位体的配位键及配位体 P=O 基给体能力都是影响萃取剂萃取能力的主要因素。

2.4 萃取剂结构与性能间的经验式

将萃取剂萃取钴、镍、铜和钙的实验结果经计算机模拟得到如下经验式:

$$\text{pH}_{1/2} = A \cdot \text{p}K_a + B\nu_{\text{P=O}} - C$$

式中 K_a 为萃取剂酸解离常数; $\nu_{\text{P=O}}$ 为 P=O 基团的红外振动频率; $\text{pH}_{1/2}$ 、 $\text{p}K_a$ 和 $\nu_{\text{P=O}}$ 分别表示萃取剂的萃取能力、酸性和配位能力; A 、 B 、 C 值和相关系数列于表4。一般说来, $\text{p}K_a$ 和 $\nu_{\text{P=O}}$ 是表示酸性磷化合物中取代基团极性效应的参数, 经验式直观地表现出萃取剂取代基团极性效应与萃取能力的定量关系。 A 、 B 、 C 值主要取决于被萃取金属的性质(如晶体场稳定化能、电负性和离子半径), 不同的金属性质将导致萃合物不同的构型和键型, 即在萃取不同金属时, 萃取剂取代基团极性效应的作用也不同。系数 A 、 B 可认为是萃取剂萃取能力对取代基极性效应的敏感度。经验式中尽管没有直接反映取代基位阻效应的参数, 但由于系数 A 、 B , 尤其是 C 由被萃金属性质及萃合物构型所决定, 取代基团的位阻效应已在系数 A 、 B 、 C 中有所体现。文献[3]中引进参数 E_{PA} , 用它来描述烷基磷酸萃取钴、镍时取代基团的空间

表4 A、B、C 值和相关系数

金属离子	A	B	C	相关系数
Co^{2+}	1.269	0.03043	38.02	98.19%
Ni^{2+}	2.396	0.03758	50.50	99.35%
Cu^{2+}	1.586	0.03169	41.51	99.34%
Ca^{2+}	2.627	0.04344	60.08	99.91%

位阻效应。可以发现,即使是同一取代基,在不同萃取剂中,萃取钴、镍的参数 E_{PA} 也是不一样的。经验式及文献[3]的结果都显示了在萃取不同金属时,空间位阻效应和极性效应都有不同的贡献。

表2中萃取剂萃取钙的 $\nu_{P=O}$ 未发生位移,表明基团 $P=O$ 与钙离子没有形成共价键。可是,正如表4所示,萃取钙时, $pH_{1/2}$ 似乎受到了 $P=O$ 基的影响,这可能是因为不带电荷的萃合物可满足最大配位数 $[Ca(HA_2)_2(H_2A_2)]^{[8]}$,萃取剂分子中取代基团有小空间位阻和强配位能力,将有助于萃取剂分子形成不带电荷的萃合物。虽然 B_{326} 的酸度弱于 DEHPA,但它具有较小的空间位阻和强配位能力的 $P=O$ 基,所以, B_{326} 萃取钙的能力强于 DEHPA。另一方面,

虽然 B_{326} 中 $P=O$ 基的配位能力弱于 EHPNA,但 B_{326} 的弱空间位阻效应和强酸性使其萃取钙的能力强于 EHPNA。

参考文献

- 1 郑隆鳌等. 矿冶工程, 1988, 8(3): 63.
- 2 Danesi P R *et al.* Solvent Extr Ion Exch, 1985, 3(4): 435.
- 3 袁承业等. 化学学报, 1987, 45(7): 625.
- 4 郑隆鳌等. 矿冶工程, 1983, 3(4): 42.
- 5 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry, 4th edition. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- 6 Flett D S *et al.* 矿冶译文, 1980, (1): 77.
- 7 陈文驹. 化学学报, 1965, 31(1): 29.
- 8 Sitkova N V *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 1595.