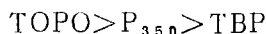


三辛基氧化磷(TOPO)萃取铟的研究

包昌年 李德文 刘 菊

(辽宁大学化学系, 沈阳)

本文研究了三辛基氧化磷(TOPO)自盐酸溶液中萃取铟的性能, 其萃取率是随酸度的增加而增加。与 P_{350} 和TBP相比较, 萃取能力大小顺序为:



经斜率法和化学分析法研究确定, TOPO自盐酸溶液中萃取铟的反应为:



IR和NMR研究证明: 铟是以 $H(InCl_4)$ 形式被萃入TOPO有机相中的。

关键词: 萃取 铟 三辛基氧化磷(TOPO)

以磷酸三丁酯TBP为代表的中性有机磷萃取剂是研究最多、应用最广的一类萃取剂。TBP在盐酸溶液中能有效地萃取铟^[1,2]。有的工作认为: 在 $< 6 N HCl$ 时, 铟是以 $InCl \cdot nTBP$ 形式被萃取; 在 $> 6 N HCl$ 时, 铟以 $HInCl_4 \cdot nTBP$ 形式被萃取, 其中 $n = 2.3-2.5$ ^[3]。也有人从硫氢酸盐体系中用三辛基氧化磷 TOPO萃取铟, 其萃合物的形式为: $In(SCN)_3 \cdot 3 TOPO$ ^[4]。

本文从盐酸体系中考察了TOPO萃取铟的性能, 并与磷酸三丁酯(TBP)和甲基磷酸二甲庚酯(P_{350})作比较, 以了解这类萃取剂结构上的差别对萃取铟的影响, 无疑这对选择及合成中性磷类萃取剂是有一定意义的。另外, 采用了斜率法、化学分析法研究了TOPO萃取铟的反应, 以及萃合物的组成, 并测定了它们的红外光谱和核磁共振谱, 在此基础上探讨了TOPO萃取铟的机理。

实 验 部 分

一. 仪器和试剂

1. 仪器:

- (1) 康氏振荡器
- (2) 酸度计 (pHs—III型)
- (3) 72型分光光度计

(4) Perkin Elmer 599 红外光谱仪

(5) Jeol Jnm-FX60Q 核磁共振仪

2. 试剂:

(1) 萃取剂: TOPO、 P_{350} 、TBP 均为化学纯, 产地为北京化工厂。

(2) 铟: 光谱纯, 含量 99.999%。

(3) 其他试剂均为化学试剂级。

二. 实验方法

1. 萃取方法: 与文献^[5]所述方法相同。

2. 分析方法: 铟的常量分析采用 EDTA 配位滴定, 微量分析用二甲酚橙分光光度法; 酸度采用标准 NaOH 溶液滴定或 pH 计测定; 氯离子的分析采用佛尔哈德法。

3. IR 和 NMR 谱的测定方法见文献^[5]。

结果与讨论

一. 酸度的影响

酸度对中性有机磷萃取剂的萃取有较大的影响, 现考察不同酸度条件下 TOPO、 P_{350} 、TBP 对铟的萃取性能, 结果如图 1 所示。

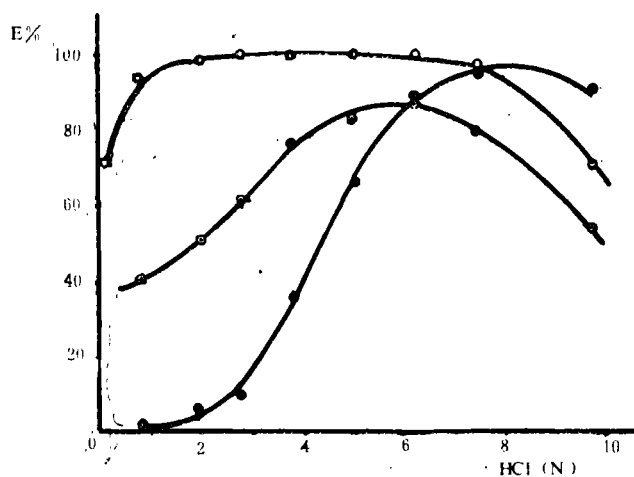


图1 酸度与萃取率关系

水相: $[In^{3+}] = 1 g/l$

有机相: ○ 0.1M TOPO-200* 煤油

◐ 0.57M P_{350} -200* 煤油

● 0.73M TBP-200* 煤油

Fig.1 Relationship between hydrochloric acid concentration and extraction percentage

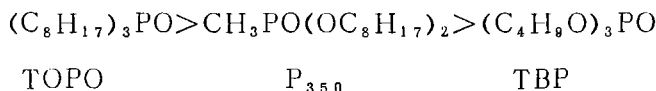
aqueous phase: $[In^{3+}] = 1g/l$;

organic phase: ○ 0.1M TOPO-200* kerosene

◐ 0.57M P_{350} -200* kerosene

● 0.73M TBP-200* kerosene

由图 1 可见, 在 $< 6 \text{ N HCl}$ 时, 中性磷氧萃取剂对铟的萃取率都随着酸度的增加而增加。三者摩尔浓度虽不相同, 其中 TOPO 浓度最小 (0.1 M), 但它的萃取能力却大于 P_{350} , 而 P_{350} 大于 TBP, 所以, 它们萃取能力大小顺序为:



这类萃取剂中萃取功能团都是 >P=O 。萃取中起主要决定作用的是 P=O 上氧原子的孤对电子的配位能力。TOPO 上的烷基都是斥电子基团, 诱导效应使 P=O 键的氧原子上的电子云密度增加了, 因此, 它的配位能力强, 萃取能力就强。从 TOPO 向 TBP 过渡时, 三个烷基 R- 逐个被烷氧基 RO- 取代, 由于 P-O-C 键中有电负性大的氧原子, 它处在中间并强有力地拉引电子, 结果就减弱了 P=O 键上氧原子的配位能力, 所以三者之中, TBP 的萃取能力最弱。

另外, 从图中还可看到, 当酸度继续增加时 (TOPO 、 P_{350} 体系 $> 6 \text{ N HCl}$, TBP 体系 $> 7.5 \text{ N HCl}$), 萃取率均有下降的趋势, 这可能是中性磷氧萃取剂对强酸和金属配阴离子的萃取竞争的结果, 酸的浓度提高, 就有利于酸的萃取, 相对地说, 它会降低金属配阴离子的萃取。

二. 斜率法

Diamond 和 Tuck⁽⁹⁾ 曾非常广泛地讨论了磷酸三丁酯 (TBP) 从盐酸溶液中萃取金属离子的机理。因此, TOPO 萃取铟离子 (In^{3+}) 的反应一般可表示如下:



当萃取达到平衡时, 可得下式:

$$\begin{aligned} K_{\text{ex}} &= \frac{[\text{H}_x\text{InCl}_y \cdot n\text{TOPO}]_{(\text{org})}}{[\text{In}^{3+}]_{(\text{aq})} [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^x [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}^y [\text{TOPO}]_{(\text{org})}^n} \\ &= D \frac{1}{[\text{H}^+]_{(\text{aq})}^x [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}^y [\text{TOPO}]_{(\text{org})}^n} \end{aligned} \quad (1)$$

式 (1) 中 K_{ex} 为萃取平衡常数, D 为分配比, $[\text{TOPO}]_{(\text{org})}$ 为平衡有机相自由萃取剂的浓度, 当 HCl 浓度一定时, 将 (1) 式取对数, 则得:

$$\log D = K + n \log [\text{TOPO}]_{(\text{org})} \quad (2)$$

式 (2) 中 K 为一常数, 若萃取过程的机理符合此关系式, 用 $\log D \sim \log [\text{TOPO}]_{(\text{org})}$ 作图, 应得一直线, 其斜率 n 即为所求的萃合物中的溶剂化数。

在 $\text{In}^{3+} (1 \text{ g/l}) / \text{HCl} (2.0 \text{ N}) / \text{TOPO-200}^{\circ} \text{煤油}$ 体系中, 所得实验结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 随着萃取剂浓度增大, 分配比也随之增大, $\log D \sim \log [\text{TOPO}]_{(\text{org})}$ 作图呈一直线, 用最小二乘法计算, 斜率 ($n = 2.08$) 接近于 2, 因此萃合物中溶剂化数可认为是 2。

三. 化学分析法

为了进一步确定萃合物 $HxInCl_y \cdot 2$ TOPO中氢、氯的系数 x 、 y 。可将TOPO萃铟已饱和的有机相,用水反萃多次,然后分别测定反萃液中铟、氯、氢离子的浓度。实验结果表明:铟、氯、氢摩尔数之比为: $[In^{3+}]:[Cl^-]:[H^+] = 1:4.12:1.57$,酸度往往不易测准,误差较大,根据萃合物中电荷平衡,可认为铟、氯、氢摩尔数之比接近于 $1:4:1$ 。说明铟是以铟氯络酸 $H(InCl_4)$ 的形式被萃入TOPO有机相中的。

四. 红外光谱和核磁共振谱

为了探讨萃合物的成键特性,我们先用饱和法制备萃合物,即选用与前述实验相同体系,用TOPO萃取含铟 In^{3+} (1 g/l)的2.0 N HCl溶液,直至饱和,然后将多余稀释剂稍加热挥发除去,即得萃合物 $HInCl_4 \cdot 2$ TOPO,再测定它们的红外光谱和核磁共振谱。

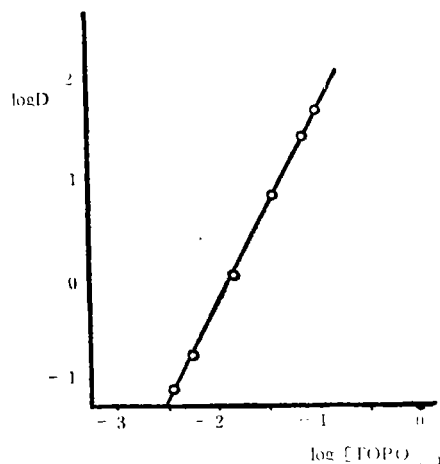


图2 萃取剂浓度与分配比关系
Fig.2 Relationship between extractant concentration and distribution ratio

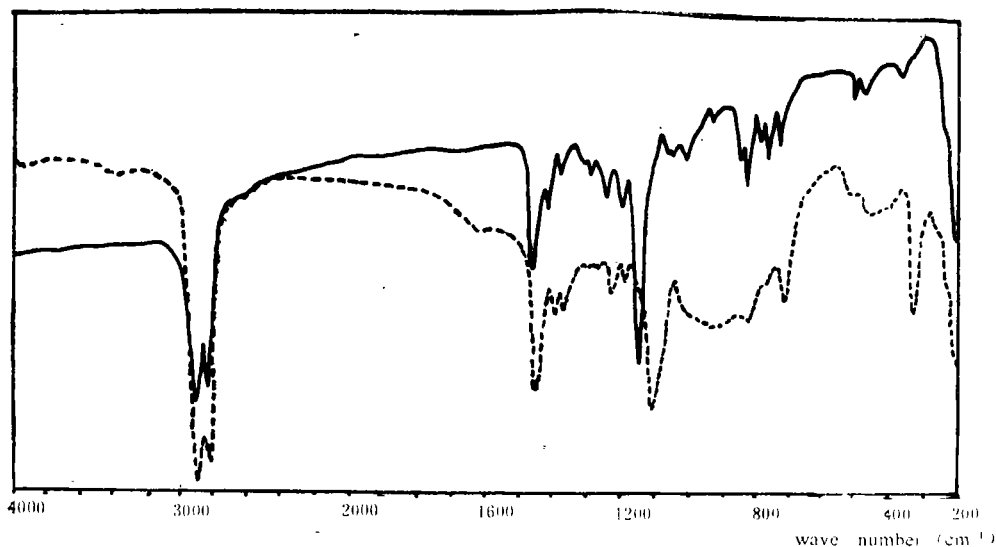


图3 TOPO(实线)与萃合物(虚线)的红外光谱
Fig.3 IR spectra of TOPO (solid line) and its complex with indium (dashed line)

由TOPO的红外光谱(图3)可见,萃取剂的 $P=O$ 键的特征吸收峰位置在 1140cm^{-1} ,而萃合物中 $P=O$ 键特征吸收峰位置位移至 1110cm^{-1} ,向低波数位移 $\sim 30\text{cm}^{-1}$ 。说明

P=O在萃取过程中起了重要作用,从而削弱了P=O双键的伸缩振动,在红外光谱上表现为P=O键吸收峰向低波数方向移动。

另外,在波数 328cm^{-1} 处,有In-Cl特征吸收峰,证明了萃合物中确有 $[\text{InCl}_4]^-$ 存在,也就是说,铟以配阴离子 $[\text{InCl}_4]^-$ 的形式被萃入TOPO有机相中:

从核磁共振谱(图4)可见,萃合物的 ^1H NMR中,在化学位移 $\delta=5.52\text{ppm}$ 处有一小峰,它应归属于P=O键合氢质子 H^+ 的共振吸收峰,从而确认了在盐酸溶液中 TOPO 萃取铟的氢质子化作用发生在磷酰基P=O的氧原子上。这是因为TOPO分子中三个烷基均为斥电子基团,由于电子向 $\text{P}=\text{O}$ 转移,使整个TOPO分子中P=O上氧原子的电子云密度增大,故易发生质子化作用 $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}^+$ 。证明TOPO萃铟是通过 $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}^+$ 与 $[\text{InCl}_4]^-$ 相互作用而进入有机相的。与红外光谱结论一致。

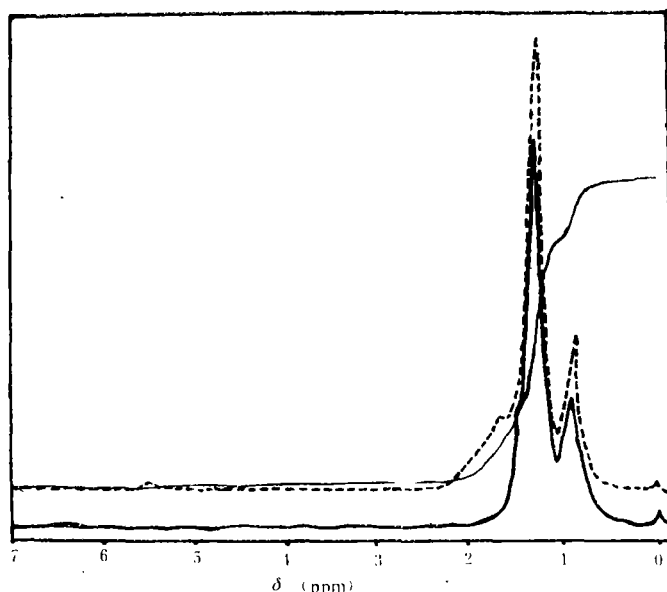


图4 TOPO(实线)与萃合物(虚线)的核磁共振谱

Fig.4 NMR spectra of TOPO(solid line) and its complex with indium (dashed line)

另外,在化学位移 $\delta=1.70\text{ppm}$ 处,由于P=O与 $\text{H}[\text{InCl}_4]$ 成键作用的结果,使与 $\text{P}=\text{O}$ 相邻烷基上的 $>\text{CH}_2$ 受到影响,其谱形和位移略有变化。

结 论

(1). 中性磷氧萃取剂对铟的萃取都是随着酸度的增加而增加。TOPO的萃取能力最大, P_{350} 其次, TBP最小。这一顺序是由于 $\text{P}=\text{O}$ 中的烷基被烷氧基取代所造成

的。

在高酸度时,三者对铟的萃取率均略有下降趋向,这可能与萃取盐酸发生竞争作用有关。

(2). 经斜率法和化学分析法研究确定, TOPO从2.0NHCl溶液中萃取铟的反应可表示如下:



萃合物的形式为 $\text{HInCl}_4 \cdot 2\text{TOPO}$ 。

(3). IR和NMR研究证明, 从盐酸溶液中TOPO萃取铟是 $\rightarrow \text{P}=\text{O}$ 功能团起了重要作用。 $\text{P}=\text{O}$ 键上的氧原子与氢质子 H^+ 发生了质子化作用 $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}^+$, 铟是以配阴离子的形式 $[\text{InCl}_4]^-$ 被萃入有机相的。

参 考 文 献

- [1] Sen, A.K., *Talanta*, 14, 629(1967).
- [2] Ishimari, T., Watanabe, K., Nakamura, E., *Bull.Chem. Soc.Jap.*, 33, 636(1960).
- [3] Golinsk, M., *Nukleonika*, 17(9), 439 (1972).
- [4] Reddy, A.S., Reddy, L.K., Reddy, M.L.P., *Solvent Extr.Ion Exch.*, 2(1), 79 (1984).
- [5] 包昌年, 科学通报, 28(22), 1397 (1983).
- [6] Diamond, R.M., Tuck, D.G., *Progr.Inorg.Chem.*, 2, 109 (1960).

STUDY OF EXTRACTION INDIUM WITH TRIOCTYL PHOSPHINE OXIDE (TOPO)

Bao Changnian Li Dewen Chou Ju

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang)

The extraction behavior of indium with trioctyl phosphine oxide (TOPO) from hydrochloric acid solution have been studied. The extraction percentage of TOPO increases as the hydrochloric acid concentration increases. The extraction capability of three extractants is in the order;
 $\text{TOPO} > \text{P}_{350} > \text{TBP}$

This is showed by slope method and chemical analysis that the extraction reaction of indium can be expressed as follows:



The studies of IR and NMR show that indium is extracted into the TOPO organic phase as species $\text{H}[\text{InCl}_4]$.

Keywords extraction indium trioctyl phosphine oxide