

伯胺 N_{1923} 从HCl溶液中萃取Zn(II)的机理研究

乐少明 李德谦* 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

本文研究了仲碳伯胺 N_{1923} 从HCl 介质中萃取Zn(II)的平衡规律, 通过IR、NMR的测定和斜率法、饱和法得出了不同酸度下的萃取平衡反应, 并分别计算了萃取过程的热力学函数。

关键词: 伯胺 萃取机理 锌

胺类萃取剂已被广泛地应用于金属离子的萃取分离, 其萃取机理随着金属离子的性质而异。在HCl介质中胺类对Zn(II)的萃取有所报道^[1-4], 结果表明伯胺对Zn(II)的萃取率很低, 萃取机理为阴离子交换。用仲碳伯胺 N_{1923} 萃取Zn(II)的机理未见报道。

我们较系统地研究了仲碳伯胺 N_{1923} (以下用 RNH_2 表示) 在 HCl 介质中萃取 Zn(II) 的性能和机理, 发现随着溶液的酸度不同存在两种萃取反应。测定并计算了萃取反应的平衡常数及热力学函数, 分析了萃合物的IR及NMR谱。

实 验 部 分

一、试剂

伯胺 N_{1923} ($R'-\overset{\overset{R}{|}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$, $R' + R = C_{18-22}$ 烷基) 由上海有机化学研究所提供, 平均分子量280.69, 含氮量为4.99%, 伯胺含量大于99%。实验时以正辛烷为溶剂, 其浓度除标明外均为0.103M。

ZnCl₂溶液: 分析纯ZnCl₂溶于水配制而成。

其他试剂均为分析纯。

二、实验方法及仪器

萃取平衡: 将等体积的两相溶液置于平衡管中, 恒温25分钟, 除温度试验外, 均在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡15分钟。

伯胺含量是在乙醇介质中用溴甲酚绿为指示剂, 以标准HCl标定。

Zn(II)的浓度采用二甲酚橙为指示剂, EDTA容量法测定。

本文于1986年4月24日收到。

* 通讯联系人

有机相中 Cl^- 测定: 用3 M HNO_3 反萃后用Dionex 2120 I型离子色谱仪分析。
红外光谱是在DIGILAB FTS-20型红外光谱仪上测定, 样品涂在KBr晶体上。
核磁共振谱是在EM-390核磁共振波谱仪上测量, TMS为内标。

结果与讨论

一、溶液酸度对萃取分配的影响

初始水相酸度对分配比(D)的影响示于图1, 在微酸性介质中分配比随pH提高而增大, 在高酸度范围内, 随着HCl浓度的增加分配比逐渐增大至一极大值后开始下降。由此说明在该体系中存在两种不同的反应机理, 在pH值大于2时, 因所用的胺未预先酸化不可能成阴离子交换反应, 而是生成溶剂化内配合物的加合反应机理, 当pH逐渐减小时, 部分胺转变为胺盐失去配位能力从而使分配比减小。而在高酸度时形成 $ZnCl_4^{2-}$ 为阴离子交换反应。HCl浓度增大有利于配阴离子及胺盐的形成而使分配比增大, 当HCl浓度继续增大时由于HCl的竞争萃取而使分配比下降。以下实验分别在pH大于2和HCl浓度为3 M条件下进行。

二、溶剂化内配位萃取机理

(1) Cl^- 浓度对分配比的影响

Cl^- 浓度对 $ZnCl_2$ 分配比影响示于图2-1。由图可知, 随着 Cl^- 浓度的增加Zn(II)的分配比显著增大说明 Cl^- 参与了萃取反应。同时测定有机相中 Cl^- 浓度并与有机相中 Zn^{2+} 浓度作图(图2-2)得斜率为2的直线, 可以认为 Zn^{2+} 是以 $ZnCl_2$ 形式萃入有机相。

(2) RNH_2 浓度对分配比的影响及等克分子分配曲线

为了确定萃合物的组成, 研究了 RNH_2 浓度对分配比的影响(图3-1), 图中 $\log D$ 与 $\log[RNH_2]_{(0)}$ 关系曲线的斜率等于2, 说明萃合物中每一个 $ZnCl_2$ 分子与两个 RNH_2 分子相结合。图3-2为 $Zn^{2+}-RNH_2$ 等克分子分配曲线, 同样得出萃合物中 $RNH_2/ZnCl_2 = 2$ 。因此, 可以认为萃合物的组成为 $(RNH_2)_2ZnCl_2$ 。

(3) 饱和法测定萃合物组成

为了更准确地确定萃合物组成, 用 $ZnCl_2$ 溶液与 RNH_2 多次平衡使有机相达到饱

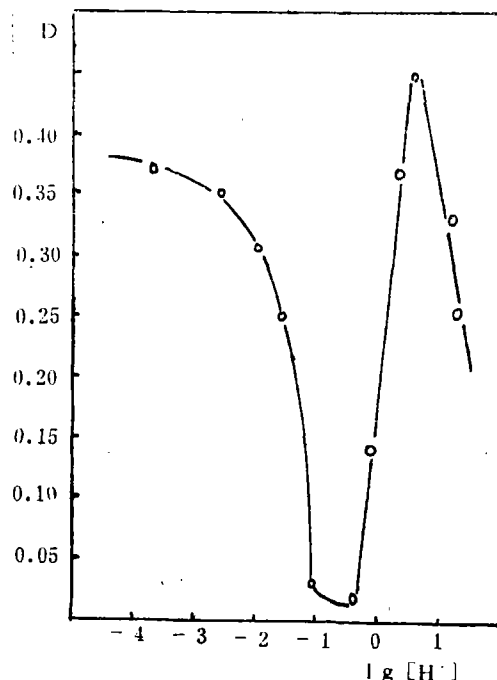
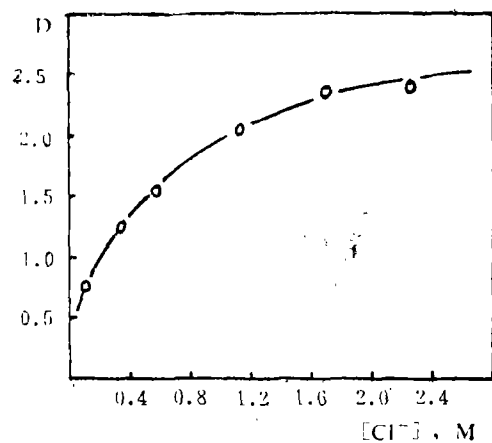
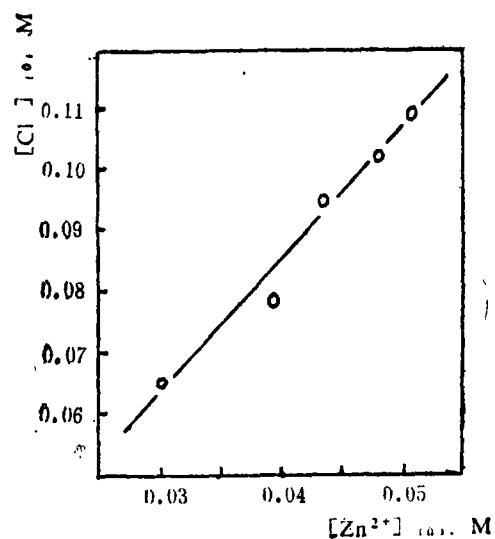
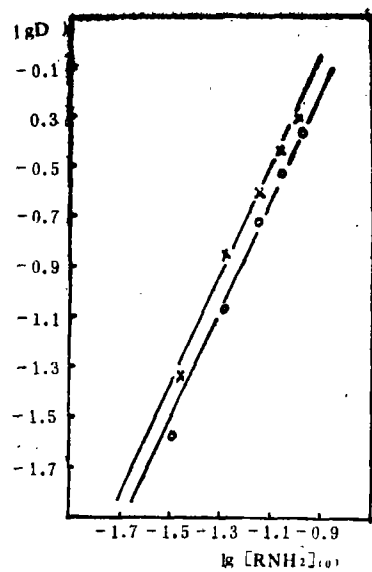
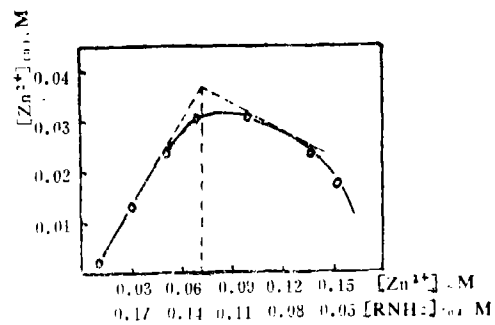


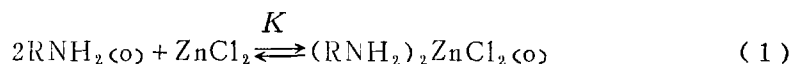
图1 初始水相酸度对分配比的影响

Fig. 1 Effect of initial acidity of aqueous phase on the distribution ratio

$[Zn^{2+}] = 0.0410M$

图2-1 Cl^- 浓度对分配比的影响Fig.2-1 Dependence of distribution ratio on $[\text{Cl}^-]$ 图2-2 $[\text{Cl}^-]$ (mole) 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ (mole) 关系Fig.2-2 Relationship between $[\text{Cl}^-]$ (mole) and $[\text{Zn}^{2+}]$ (mole)图3-1 RNH_2 浓度对分配比影响Fig.3-1 Dependence of distribution ratio on $[\text{RNH}_2]$ ○- $[\text{Zn}^{2+}] = 0.0717\text{M}$, ×- $[\text{Zn}^{2+}] = 0.0430\text{M}$ 图3-2 Zn^{2+} - RNH_2 等克分子曲线Fig.3-2 Curve of Zn^{2+} - RNH_2 isomolar continuous variation
 $[\text{Zn}^{2+}] + [\text{RNH}_2]_{\text{total}} = 0.20\text{M}$

和。然后分析有机相中各组分的浓度列于表1, 结果与上述斜率法及等克分子系列法相吻合。故萃合物的组成确为 $(RNH_2)_2ZnCl_2$, RNH_2 通过氮原子与 Zn^{2+} 配位, 其反应式为:



其中
$$K = \frac{[(RNH_2)_2ZnCl_2](o)}{[RNH_2]_2(o)[ZnCl_2]}$$

经推导可得
$$K = \frac{D \left(1 + \sum_i \beta_i [Cl^-]^i \right)}{\beta_2 [RNH_2]_2(o) [Cl^-]^2} \quad (2)$$

表1 饱和有机相中各组分浓度

Table 1 Concentration of Each Component in Saturated Organic Phase

$[RNH_2](o)$, M	$[Zn^{2+}](o)$, M	$[Cl^-](o)$, M	$RNH_2:Zn^{2+}:Cl^-$
0.0535	0.0279	0.0529	2:1:2
0.103	0.0485	0.110	2:1:2

式中 β_i 为 $ZnCl_2$ 第*i*级累积配位稳定常数, 且 $\beta_1 = 5.35$, $\beta_2 = 2.76$, $\beta_3 = 1.07$, $\beta_4 = 0.27^{[2]}$ 。

(4) 温度对平衡的影响及热力学函数的计算

温度实验表明, 该萃取过程为放热反应, 温度升高不利于反应(1)向右进行。我们按照(2)式计算出不同温度下的 K 值并作 $\log K \sim 1/T$ 曲线示于图4。由最小二乘法求得不同胺浓度时的热效应及各热力学函数列于表2, 由所得结果可知, 在不同 RNH_2 浓度下求得的热力学函数值基本相近。 ΔG 为绝对值较大的负值, 所以该反应易向右进行。

三、高酸度下胺盐萃取 $Zn(II)$ 的机理

(1) 饱和法及等克分子系列法确定萃合物组成

为了确定在高酸度条件下的萃取机理, 在以下实验中均恒定水相HCl浓度为2.87M。首先用 $ZnCl_2$ 的HCl溶液与 RNH_2 多次平衡

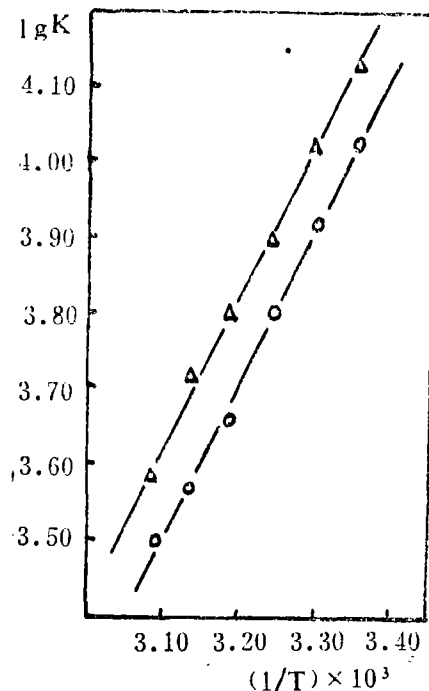


图4 $\log K$ 与 $1/T$ 关系
Fig. 4 Relationship between $\log K$ and $1/T$
 $\Delta - [RNH_2](o) = 0.107M$
 $o - [RNH_2](o) = 0.0713M$

表2 不同温度下的各热力学函数

Table 2 Thermodynamic Functions of the Reaction at Different Temperature

[RNH ₂] _(O) = 0.0713M				
T(K)	logK	- ΔG (kJ/mol)	- ΔS (J/k·mol)	- ΔH (kJ/mol)
298	4.026	22.98	54.39	39.08
303	3.921	22.76	53.85	
308	3.807	22.46	53.89	
313	3.656	21.92	54.81	
318	3.569	21.74	54.52	
323	3.497	21.64	53.97	

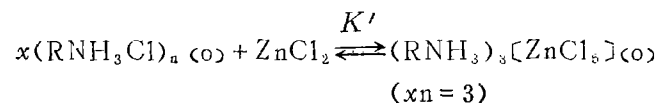
[RNH ₂] _(O) = 0.107M				
T(K)	logK	- ΔG (kJ/mol)	- ΔS (J/k·mol)	- ΔH (kJ/mol)
298	4.131	23.58	55.94	40.26
303	4.024	23.36	55.77	
308	3.898	23.00	56.02	
313	3.798	22.77	55.86	
318	3.722	22.68	55.27	
323	3.585	22.18	55.94	

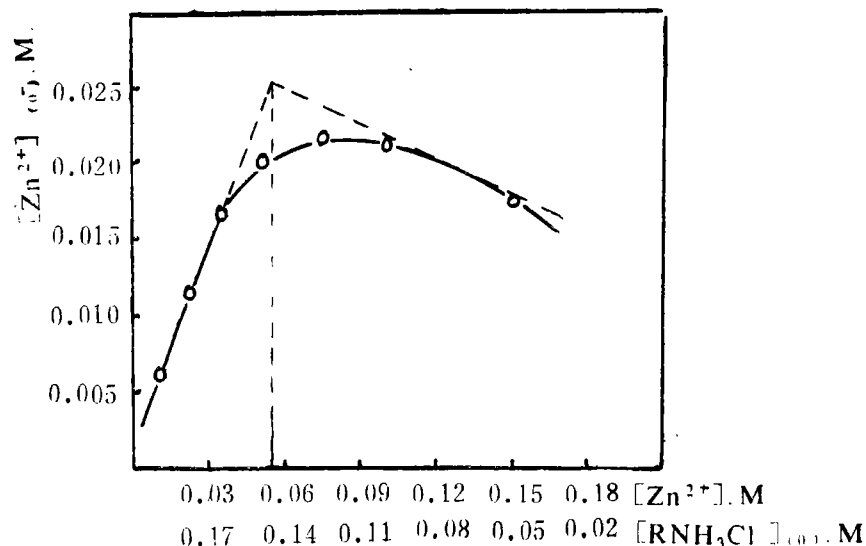
表3 饱和有机相中各组分浓度

Table 3 Concentration of Each Component in Saturated Organic Phase

[RNH ₃ ⁺] _(O) , M	[Zn ²⁺] _(O) , M	[Cl ⁻] _(O) , M	RNH ₃ ⁺ :Zn ²⁺ :Cl ⁻
0.0534	0.0172	0.0852	3:1:5
0.103	0.0334	0.169	3:1:5

使其达到饱和, 分析饱和有机相中各组分浓度列于表3。结果表明, 萃合物中RNH₃⁺:Zn²⁺:Cl⁻ = 3:1:5。同时我们又研究了RNH₃⁺-Zn²⁺等克分子分配曲线(图5), 也得出萃合物中RNH₃⁺/Zn²⁺ = 3, 故可确定萃合物的组成为(RNH₃)₃[ZnCl₅]。考虑RNH₃Cl的聚合, 则反应式可写为:



图5 $RNH_3^+-Zn^{2+}$ 等克分子分配曲线Fig. 5 Curve of $RNH_3^+-Zn^{2+}$ isomolar continuous variation

$$[RNH_3^+]_{(0)} + [Zn^{2+}] = 0.20M$$

$$K' = \frac{[(RNH_3)_3(ZnCl_5)]_{(0)}}{[(RNH_3Cl)_n]_{(0)}^3 [ZnCl_2]} = \frac{D \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cl^-]^i \right)}{\beta_2 [(RNH_3Cl)_n]_{(0)}^2 [Cl^-]^2} \quad (3)$$

(2) RNH_3Cl 浓度对分配比的影响由(3)式得知, 恒定其他条件, 仅改变 RNH_3Cl 浓度, 有:

$$\begin{aligned} \log D &= x \log [(RNH_3Cl)_n]_{(0)} + \log Q \\ &= x \log \frac{[(RNH_3Cl)]_{(0)}}{n} + \log Q \end{aligned}$$

$$\text{得} \quad \log D = x \log [RNH_3Cl]_{(0)} + \log Q' \quad (4)$$

$$\text{其中} \quad Q' = K' \beta_2 [Cl^-]^2 / n^x \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cl^-]^i \right)$$

我们研究了 RNH_3Cl 浓度对 $Zn(II)$ 分配比的影响, 将 $\log D$ 与 $\log [RNH_3Cl]_{(0)}$ 作图(图6)所得直线的斜率为1。与(4)式比较即 $x=1$, 则 $n=3$ 。说明在该体系中 RNH_3Cl 以三聚体 $(RNH_3Cl)_3$ 存在。

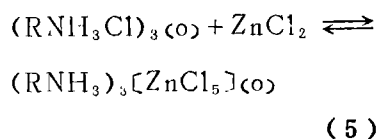
(3) Cl^- 浓度对分配比的影响

由(3)式看出 Cl^- 浓度对分配比应该有一定程度的影响。实验表明, D 随着 Cl^- 浓度稍有变化(图7-1), 因为体系中HCl解离的 Cl^- 浓度较大致使其变化幅度较小。将

$\log(Df)$ 与 $\log[Cl^-]$ 作图(图7-2)得斜

率为2的直线 $\left(f = \frac{1 = \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cl^-]^i}{\beta_2} \right)$

与(3)式相符,说明所提出的反应正确,即该萃取过程为:



(4) 温度对平衡常数影响及热力学函数的计算

测定不同温度下的分配比得知该过程亦为放热反应。根据(3)式计算出不同温度下的 K' 值并作 $\log K' \sim 1/T$ 关系曲线(图8),由此计算出不同温度下的各热力学函数列于表4。

其 ΔH 及 ΔG 的绝对值远小于溶剂化配位反应的 ΔH 及 ΔG 。

四、两种萃合物的IR及NMR

为进一步确证存在上述两种萃取机理,测定了两种萃合物的IR谱图(9-1),

与自由 RNH_2 比较, $(RNH_2)_2ZnCl_2$ 中N—H振动表现出 $-NH_2$ 基的特征,但峰值都向低波数方向移动。其中 $\nu_{as}, \nu_s, \delta_{N-H}$ 分别由 $3360cm^{-1}, 3300cm^{-1}, 1620cm^{-1}$ 位移至 $3220cm^{-1}, 3100cm^{-1}$ 及 $1582cm^{-1}$ 。说明该萃合物中 $Zn(II)$ 与 RNH_2 中的N原子形成了配位键,从而使N—H键强度有一定程度的减弱,导致振动频率向低波数移动。而 $(RNH_3)_3[ZnCl_5]$ 谱中分别在 $3200cm^{-1}$ 出现的宽峰及在 $1610cm^{-1}$ 和 $1516cm^{-1}$ 出现的 $-NH_3^+$ 反对称与对称弯曲振动,表明胺是以 RNH_3^+ 形式存在于该萃合物中。

萃合物的 1H NMR谱如图9-2,自由 RNH_2 中 $-NH_2$ 的质子化学位移(δ)为1.20ppm, $(RNH_2)_2ZnCl_2$ 中该质子化学位移为5.60ppm,同时与N相连仲碳上的H其 δ 亦由2.50ppm移至3.17ppm。而在 $(RNH_3)_3[ZnCl_5]$ 中N上活泼氢的 δ 位移到7.97ppm,表现出 $-NH_3^+$ 的特征质子化学位移。这进一步证实在该体系中随着水相酸度不同,存在两种不同的萃取机理。

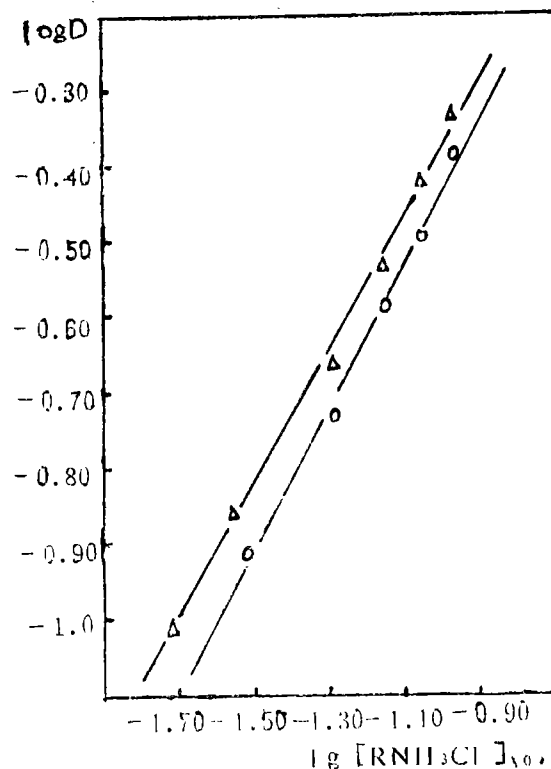


图6 RNH_3Cl 浓度对分配比的影响

Fig. 6 Dependence of distribution ratio on $[RNH_3Cl]$

$\Delta-[Zn^{2+}] = 0.0399M$ $\circ-[Zn^{2+}] = 0.0599M$

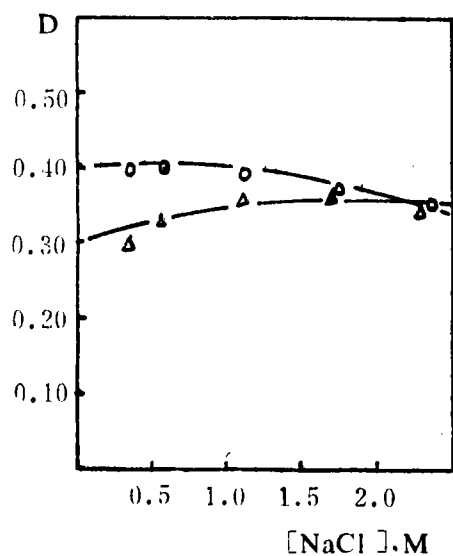


图7-1 Cl^- 浓度对分配比的影响
Fig.7-1 Effect of $[Cl^-]$ on the distribution ratio
 $\Delta-[HCl]=1.00M$, $\circ-[HCl]=1.50M$

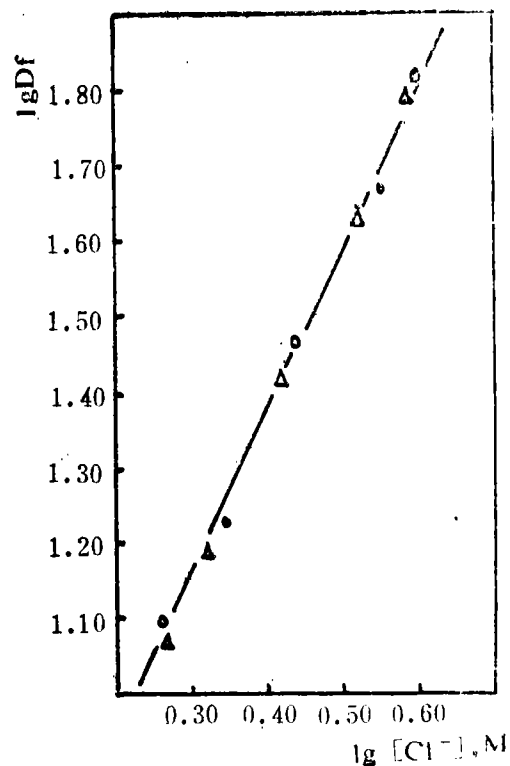


图7-2 $\log(Df)$ 与 $\log [Cl^-]$ 关系
Fig.7-2 Relationship between $\log(Df)$ and $\log[Cl^-]$

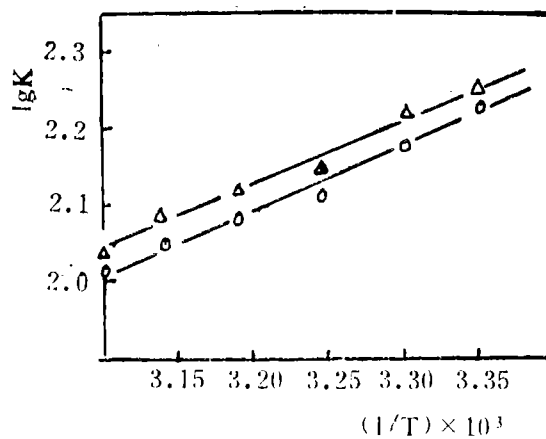


图8 $\log K'$ 与 $1/T$ 关系曲线
Fig. 8 Curve of relationship between $\log K'$ and $1/T$
 $\Delta-[RNH_3Cl]_0=0.107M$ $\circ-[RNH_3Cl]_0=0.0713M$

表4 不同温度下的各热力学函数

Table 4 Thermodynamic Functions of Reaction at Different Temperature

[RNH ₃ Cl] _(o) = 0.0713M				
T(K)	logK'	-ΔG (kJ/mol)	-ΔS (J/k·mol)	-ΔH (kJ/mol)
298	2.227	12.71	10.23	15.76
303	2.181	12.65	10.26	
313	2.081	12.47	10.51	
318	2.050	12.48	10.31	
323	2.018	12.48	10.15	
[RNH ₃ Cl] _(o) = 0.107M				
T(K)	logK'	-ΔG (kJ/mol)	-ΔS (J/k·mol)	-ΔH (kJ/mol)
298	2.246	12.82	7.58	15.08
303	2.224	12.90	7.19	
313	2.122	12.72	7.54	
318	2.095	12.76	7.30	
323	2.039	12.61	7.65	

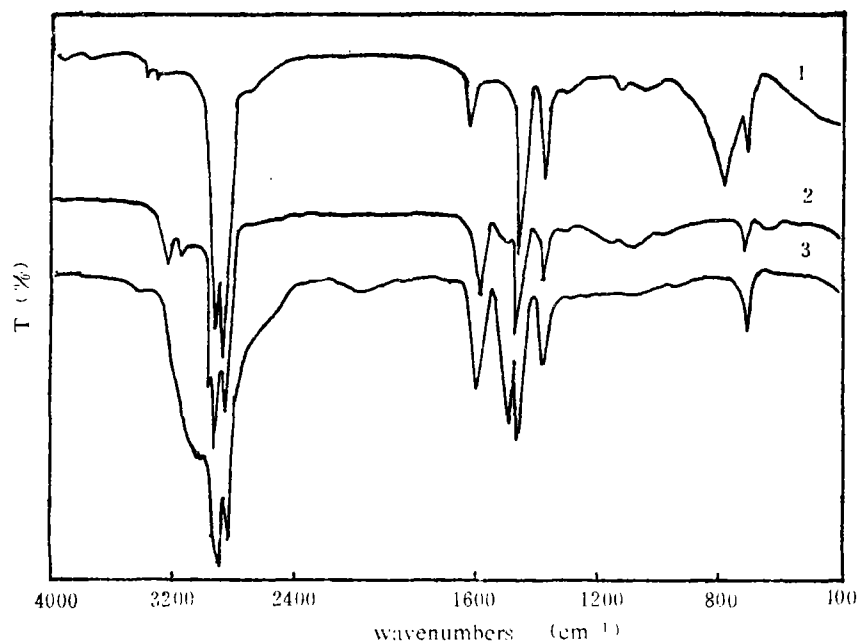


图9-1 萃合物的IR谱

Fig.9-1 IR spectra of extracted compounds

1- RNH_2 , 2- $(\text{RNH}_2)_2\text{ZnCl}_2$, 3- $(\text{RNH}_2)_3[\text{ZnCl}_5]$

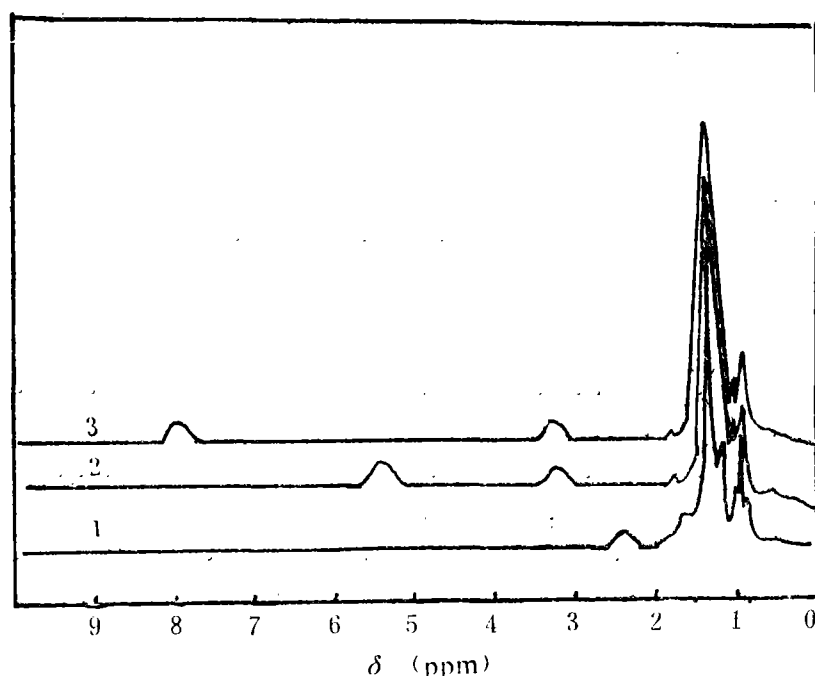


图9-2 苯合物的NMR谱

Fig.9-2 NMR spectra of extracted compounds

1— RN_2 , 2— $(RNH_2)_2ZnCl_2$, 3— $(RNH_2)_3[ZnCl_5]$ 致谢: 有机相中 Cl^- 浓度由晏学晨、何爱丽两同志分析, 谨表谢意。

参 考 文 献

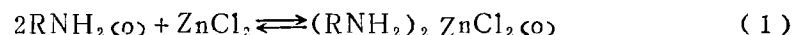
- [1] Warngrist B., *Acta.Chem.Scand.*, 27, 439(1973).
- [2] Sato, T., Nakamura, T., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 39, 1205(1977).
- [3] Marcus, Y., Kertes, A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley Interscience, New York, (1969)
- [4] Singh, O.M., Tandon, S.N., *Separation Science*, 10(4), 359(1975).

EXTRACTION MECHANISM OF ZINC(II) FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY PRIMARY AMINE N₁₀₂₃

Le Shaoming Li Deqian Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

The extraction equilibrium of zinc(II) from hydrochloric acid solution by primary amine N₁₀₂₃ has been studied. It was found that the extraction mechanism of zinc(II) varies with the aqueous acidities. It belongs to extraction mechanism of solvated complex and the composition of extracted complex is (RNH₂)₂ZnCl₂ in which nitrogen atom is coordinated to zinc ion at pH > 2. Otherwise, An adduct reaction between RNH₃Cl and ZnCl₂ produced the compound (RNH₃)₃[ZnCl₅] at high concentration of HCl. These reactions are as follows.



The equilibrium constants and thermodynamic functions of both reactions were measured. The IR and NMR spectra of the extracted species were investigated.

Keywords primary amine extraction mechanism zinc