

## 伯胺 $N_{1,9,2,3}$ 从盐酸溶液中 萃取镉(II)的机理

乐少明 李德谦\* 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

伯胺 $N_{1,9,2,3}$ 从HCl介质中可以两种机理萃取Cd(II), 在微酸性溶液中以配位反应萃取Cd(II)生成的化合物为 $(RNH_2)_3CdCl_2$ , 而在酸性溶液中萃取机理为加合反应, 萃合物的组成是 $(RNH_3^+)_3[CdCl_3^-]$ , 并计算了两种反应的浓度平衡常数及热力学函数。

**关键词:** 伯胺 萃取机理 镉(II)

Rice和Singh等<sup>[1,2]</sup>曾报道了伯胺从HCl介质中萃取Cd(II)的性能及机理, 表明萃取效果极差, 机理为阴离子交换过程。仲碳伯胺 $N_{1,9,2,3}$ (以 $RNH_2$ 表示)萃取Cd(II)的研究尚未见报道。本文较详细地研究了 $N_{1,9,2,3}$ 从HCl溶液中萃取Cd(II)的机理, 结果表明, Cd(II)与Zn(II)的萃取机理类似<sup>[3]</sup>。在微酸性溶液中, Cd(II)以配位反应被萃取, 而在酸性溶液中, 则为胺盐与 $CdCl_2$ 的加合反应。

### 实验部分

#### 一、试剂

伯胺 $N_{1,9,2,3}$  结构式及其纯度见文献[3], 以正辛烷为溶剂, 实验浓度为0.106M。  
 $CdCl_2$ 溶液 分析纯 $CdCl_2$ 溶于水配制而成。

#### 二、试验方法与仪器

试验方法与仪器同文献[3]。

Cd(II)的浓度用二甲酚橙为指示剂, EDTA容量法测定。

本文于1986年8月18日收到。

\* 通讯联系人

## 结果与讨论

### 一、RNH<sub>2</sub>萃取CdCl<sub>2</sub>的机理

#### 1. 初始水相酸度对萃取平衡的影响

图1为初始水相pH值对分配比(*D*)的影响。结果表明,在研究的pH范围内,*D*变化不大。为避免自由胺形成胺盐,在以下的实验中均控制水相的pH值为4左右。

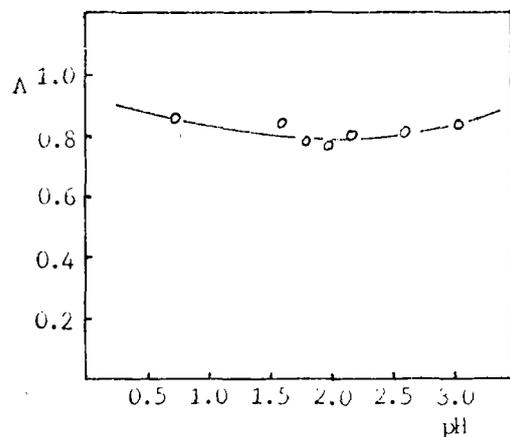
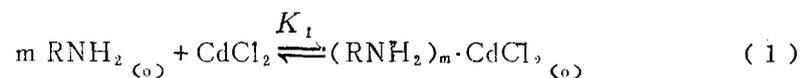


图1 初始水相pH值对*D*的影响

Fig. 1 Influence of initial pH of aqueous solution on the distribution ratio  
[Cd<sup>2+</sup>] = 0.0502M, [Cl<sup>-</sup>] = 0.466M

#### 2. Cl<sup>-</sup>浓度对*D*的影响

假定RNH<sub>2</sub>萃取Cd(II)按下式进行



(o)表示有机相,未注角标者为水相,下同。

$$K_1 = \frac{[(\text{RNH}_2)_m \cdot \text{CdCl}_2]_{(o)}}{[\text{RNH}_2]_{(o)}^m [\text{CdCl}_2]}$$

考虑到水相中Cd<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>的各级配离子平衡,则

$$K_1 = \frac{D \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right)}{\beta_2 [\text{Cl}^-]^2 [\text{RNH}_2]_{(o)}^m} \quad (2)$$

$$\text{令} \quad f = \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i / \beta_2 \right)$$

$$\text{则} \quad Df = K_1 [\text{RNH}_2]_{(o)}^m [\text{Cl}^-]^2 \quad (3)$$

其中 $\beta_i$ 为 $CdCl_i^{2-i}$ 的第 $i$ 级累积稳定常数,分别取 $\beta_1 = 10^{1.46}$ ,  $\beta_2 = 10^{2.24}$ ,  $\beta_3 = 10^{2.31}$ ,  $\beta_4 = 10^{1.66(4)}$ 。

图2-1为 $Cl^-$ 浓度对 $D$ 的影响。由此可见,随着 $Cl^-$ 浓度增加, $D$ 值逐渐增大,出现

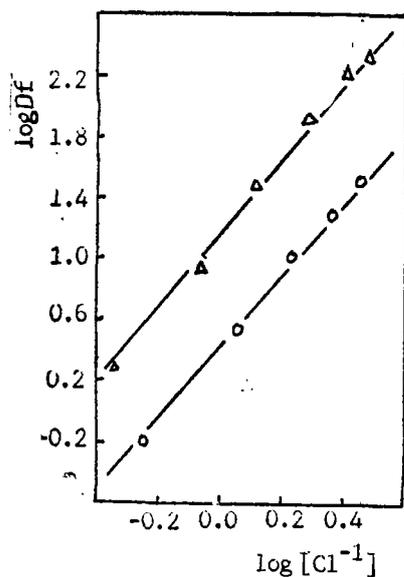


图2-1  $Cl^-$ 浓度对 $D$ 的影响

Fig. 2-1 Influence of  $[Cl^-]$  on the distribution ratio

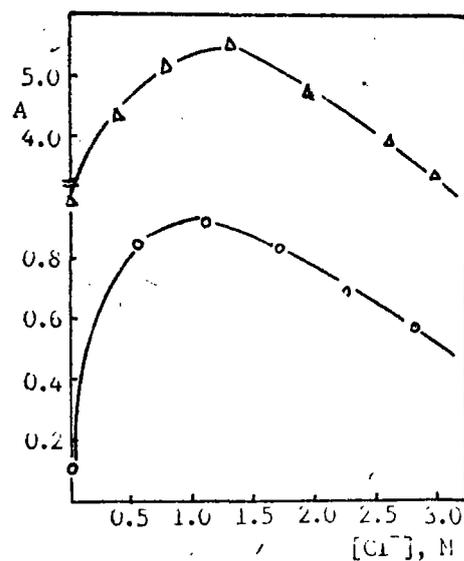


图2-2  $lg D_f$ 与 $lg [Cl^-]$ 关系

Fig. 2-2 Relationship between  $lg D_f$  and  $lg [Cl^-]$

一极大值后开始下降。从(1)式可知,由于同离子效应使 $D$ 随 $[Cl^-]$ 增加而增大,达到极大值后,随着 $[Cl^-]$ 继续增加, $D$ 值下降,这可能是由于形成了不被萃取的配阴离子 $CdCl_3^-$ 和 $CdCl_4^{2-}$ 所致。以 $lg D_f$ 对 $lg [Cl^-]$ 作图(图2-2)得斜率为2的直线,与(3)式相符。以 $[Cl^-]_{(o)}$ 对 $[Cd^{2+}]_{(o)}$ 作图,同样得到斜率为2的直线(图2-3),说明有机相中每一个 $Cd^{2+}$ 含有两个 $Cl^-$ ,即 $Cd(III)$ 是以 $CdCl_2$ 形式萃入有机相。

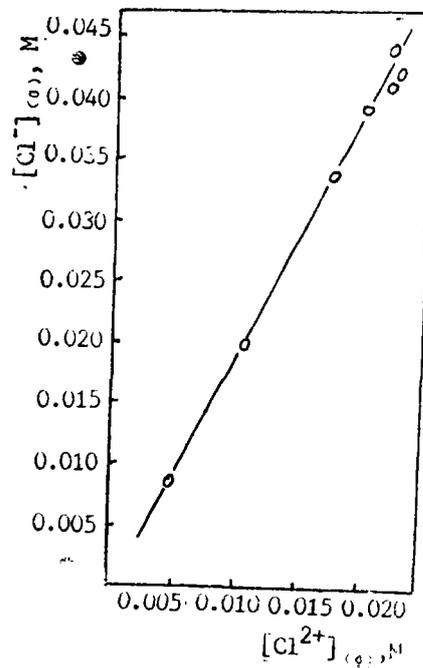


图2-3  $[Cl^-]_{(o)}$ 与 $[Cd^{2+}]_{(o)}$ 关系

Fig. 2-3 Relationship between  $[Cl^-]_{(o)}$  and  $[Cd^{2+}]_{(o)}$

$\Delta$ ,  $[RNH_2] = 0.241 M$  ○,  $[RNH_2] = 0.107 M$

### 3. RNH<sub>2</sub>浓度对萃取平衡的影响

RNH<sub>2</sub>浓度对D的影响见图3, 其直线的斜率为3。由(3)式知, 恒定Cl<sup>-</sup>浓度则f为常数。lgD与lg[RNH<sub>2</sub>]<sub>(o)</sub>直线的斜率即为m值。由此可见, 萃合物中一个Cd<sup>2+</sup>与三个RNH<sub>2</sub>分子相结合, 组成为(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CdCl<sub>2</sub>。

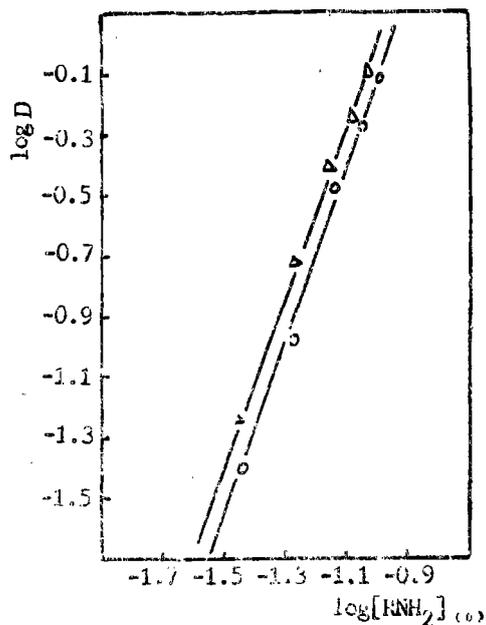


图3 RNH<sub>2</sub>浓度对D的影响

Fig. 3 Influence of [RNH<sub>2</sub>]<sub>(o)</sub> on the distribution ratio

△, [Cd<sup>2+</sup>] = 0.0525 M, [Cl<sup>-</sup>] = 0.623 M

○, [Cd<sup>2+</sup>] = 0.0700 M, [Cl<sup>-</sup>] = 0.498 M

### 4. 饱和法测定萃合物组成

为了测定萃合物组成, 将含RNH<sub>2</sub>有机相与新鲜CdCl<sub>2</sub>溶液多次平衡使其达到饱和, 分析饱和有机相各组分浓度列于表1。由此可见, 萃合物中RNH<sub>2</sub>:Cd<sup>2+</sup>:Cl<sup>-</sup> = 3:1:2, 故其组成为(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CdCl<sub>2</sub>。因此, 自由伯胺RNH<sub>2</sub>从微酸性溶液中萃取CdCl<sub>2</sub>的反应为

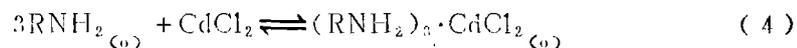


表1 饱和有机相中各组分浓度

Table 1 Concentration of Each Component in Saturated Organic Phases

[RNH <sub>2</sub> ] <sub>(o)</sub> , M	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>(o)</sub> , M	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>(o)</sub> , M	RNH <sub>2</sub> :Cd <sup>2+</sup> :Cl <sup>-</sup>
0.0535	0.0189	0.0367	3:1:2
0.107	0.0354	0.0718	3:1:2

## 二、伯胺盐 $RNH_3Cl$ 萃取 $CdCl_2$ 的机理

### 1. 水相酸度对萃取平衡的影响

在以下实验中 $RNH_2$ 均予先与 $HCl$ 平衡变成胺盐 $RNH_3Cl$  (经 $RNH_2 \cdot Cl^-$ 测定,证实 $RNH_2/Cl^- = 1:1$ )。

表2为 $HCl$ 浓度对 $D$ 的影响。由此可见, $D$ 随 $HCl$ 浓度增加而增大至一极大值后开始下降。这可能是由于 $Cl^-$ 的同离子效应使 $D$ 随着 $HCl$ 浓度的增加而增大,但 $HCl$ 浓度高于3M后由于 $HCl$ 的竞争萃取而使 $D$ 值下降。实验结果还表明,在 $pH$ 为0.5—3.0范围内, $D$ 值基本不变,以下实验均保持水相的 $pH$ 值为1左右。

表2  $HCl$ 浓度对 $D$ 的影响

Table 2 Influence of  $[HCl]$  on the Distribution Ratio

$[Cd^{2+}] = 0.0590M, [Cl^-] = 0.466M$

$[HCl], M$	0.182	0.881	1.763	2.644	3.526	4.407
$D$	0.406	0.666	0.783	0.969	0.752	0.728

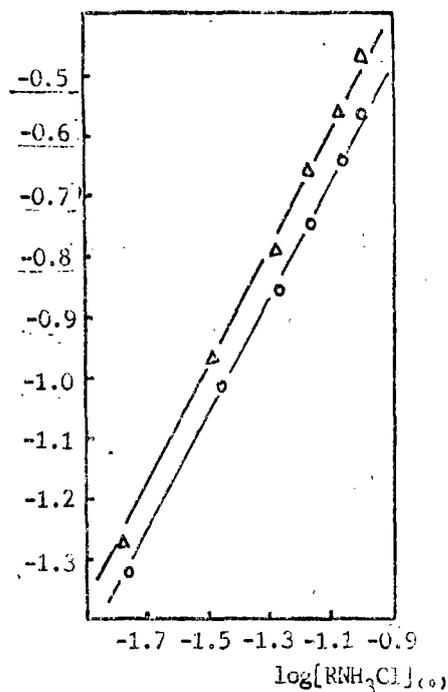


图4-1  $RNH_3Cl$ 浓度对 $D$ 的影响

Fig.4-1 Influence of  $[RNH_3Cl]_{(o)}$  on the distribution ratio

Δ:  $[Cd^{2+}] = 0.0597 M, [Cl^-] = 0.311 M$   
○:  $[Cd^{2+}] = 0.0441 M, [Cl^-] = 0.156 M$

### 2. $RNH_3Cl$ 浓度对 $D$ 的影响及等克分子系列曲线

为了测定萃合物组成,研究了 $RNH_3Cl$ 浓度对 $D$ 的影响(图4-1),图中直线的斜率为1。因 $RNH_3Cl$ 在所研究的浓度条件下主要以三聚体形式存在<sup>[3]</sup>,所以该萃合物中 $Cd^{2+}:RNH_3^+ = 1:3$ 。

从等克分子曲线(图4-2)可以看出,

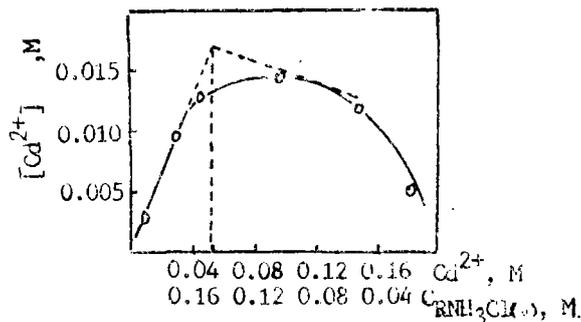


图4-2  $RNH_3Cl-Cd^{2+}$ 等克分子曲线

Fig.4-2 Curve of  $RNH_3Cl-Cd^{2+}$  isomolar continuous variation  
 $[RNH_3Cl]_{(o)} + [Cd^{2+}] = 0.20M$

萃合物中  $\text{RNH}_3^+/\text{Cd}^{2+} = 3$ ，故萃合物的可能组成为  $(\text{RNH}_3^+)_3[\text{CdCl}_5^{3-}]$ 。

### 3. 饱和法确定萃合物组成

表 3 为饱和法测得的饱和有机相中各组分浓度。表 3 结果进一步证实了萃合物组成为  $(\text{RNH}_3^+)_3[\text{CdCl}_5^{3-}]$ 。 $\text{RNH}_3\text{Cl}$  萃取  $\text{Cd}^{2+}$  的反应可表示为

表 3 饱和有机相中各组分浓度

Table 3 Concentration of Each Component in Saturated Organic Phases

$[\text{RNH}_3]_{(o)}$ , M	$[\text{Cd}^{2+}]_{(o)}$ , M	$[\text{Cl}^-]_{(o)}$ , M	$\text{RNH}_3^+:\text{Cd}^{2+}:\text{Cl}^-$
0.0507	0.0167	0.0829	3 : 1 : 5
0.101	0.0340	0.171	3 : 1 : 5



$$K_2 = \frac{[(\text{RNH}_3^+)_3(\text{CdCl}_5^{3-})]_{(o)}}{[(\text{RNH}_3\text{Cl})_3]_{(o)}[\text{CdCl}_2]}$$

整理得

$$K_2 = \frac{D \cdot \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right)}{\beta_2 [\text{Cl}^-]^2 [(\text{RNH}_3\text{Cl})_3]_{(o)}} \quad (6)$$

$$\lg Df = 2 \lg [\text{Cl}^-] + \lg K_2 + \lg [(\text{RNH}_3\text{Cl})_3]_{(o)}$$

### 4. $\text{Cl}^-$ 浓度对 $D$ 的影响

由(6)式可以看出  $\text{Cl}^-$  浓度对  $D$  有一定影响。实验表明， $D$  随着  $\text{Cl}^-$  浓度增加而增大，至一极大值后开始下降(图5-1)，这可能是由于形成了  $\text{CdCl}_3^-$  及  $\text{CdCl}_4^{2-}$  之故。将  $\lg Df$  对  $\lg [\text{Cl}^-]$  作图(图5-2)得斜率为 2 的直线，与(6)式相符，进一步证实了萃取反应按(5)式进行。

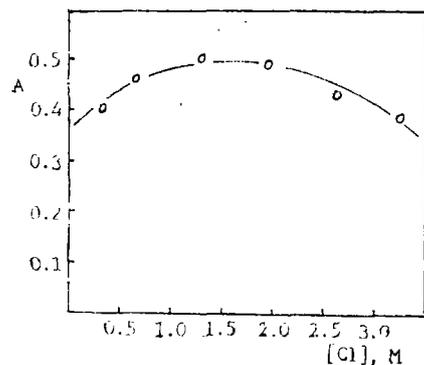
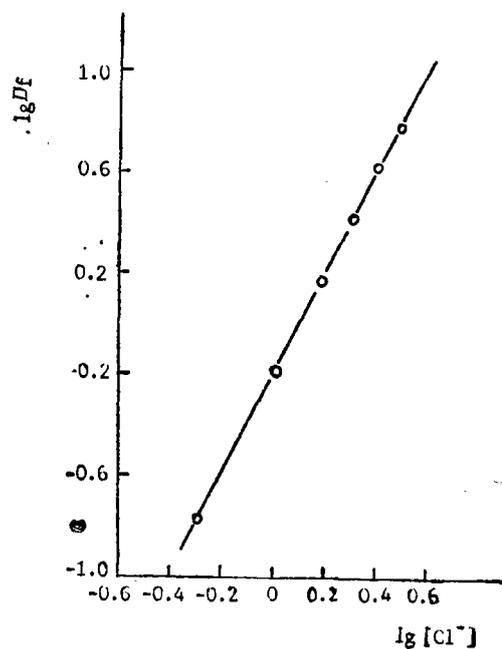


图5-1  $\text{Cl}^-$  浓度对  $D$  的影响

Fig.5-1 Influence of  $[\text{Cl}^-]$  on the distribution ratio

$$[\text{RNH}_3\text{Cl}] = 0.101\text{M}, [\text{Cd}^{2+}] = 0.0502\text{M}$$

图5-2  $\lg D_f$ 与 $\lg [Cl^-]$ 关系Fig.5-2 Relationship between  $\lg D_f$  and  $\lg [Cl^-]$ 

### 三、浓度平衡常数及温度对萃取平衡的影响

根据(2), (6)式计算了不同萃取剂浓度下的浓度平衡常数(表4)。结果表明, 配位反应平衡常数( $K_1$ )远大于加合反应的平衡常数( $K_2$ )。

表4 不同萃取剂浓度下的 $K_1$ 、 $K_2$ 值Table 4 Value of  $K_1$  and  $K_2$  at Different Concentration of Extractant

$[RNH_2]_{(c_0)}$ , M	0.0169	0.0338	0.0540	0.0675	0.0844	0.0101
$\lg K_1(RNH_2-Cd^{2+})$	3.21	3.26	3.36	3.28	3.20	3.23
$\lg K_2(RNH_2Cl-Cd^{2+})$	1.29	1.31	1.28	1.28	1.31	1.30

表5 不同温度下的热力学函数

Table 5 Thermodynamic Functions of Reaction at Different Temperature

$RNH_2-CdCl_2(K_1)$				$RNH_2-CdCl_2(K_2)$			
T (K)	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta G$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/mol)	T (K)	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta G$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/mol)
293		29.95	88.46	293		7.07	6.04
298		29.79	87.52	298		7.02	5.77
303	55.87	29.69	86.40	303	5.30	7.05	5.78
313		28.65	86.97	313		7.29	6.36
323		27.48	87.90	323		7.22	5.94

研究温度对萃取平衡的影响表明  $K_1$  和  $K_2$  均随温度升高而减小, 将  $\lg K$  与  $1/T$  作图 (图 6), 用最小二乘法处理得 (4), (5) 式的热力学函数列于表 5。结果表明, (4) 式的各热力学函数远大于 (5) 式的热力学函数值。

#### 四、萃合物的IR及NMR谱

萃合物的IR谱示于图 7。结果表明, 与自由  $\text{RNH}_2$  的IR相比,  $(\text{RNH}_2)_3\text{CdCl}$  中胺基的N-H振动表现出  $-\text{NH}_2$  特征, 但振动频率均向低波数方向移动, 其中  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$  及  $\delta_{\text{N-H}}$  分别由  $3360\text{cm}^{-1}$ ,  $3300\text{cm}^{-1}$ ,  $1620\text{cm}^{-1}$  位移至  $3220\text{cm}^{-1}$ ,  $3124\text{cm}^{-1}$ ,  $1578\text{cm}^{-1}$ , 说明该萃合物中  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{RNH}_2$  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削弱, 导致N-H键的振动频率向低波数方向移动。而  $(\text{RNH}_3^+)_3[\text{CdCl}_5^{3-}]$  IR谱中在  $3200\text{cm}^{-1}$ — $3000\text{cm}^{-1}$  区出现与  $\nu_{\text{C-H}}$  重叠的宽峰及在  $1604\text{cm}^{-1}$ ,  $1490\text{cm}^{-1}$  出现  $-\text{NH}_3^+$  反对称与对称弯曲振动特征吸收, 表明在该萃合物中胺是以  $\text{RNH}_3^+$  形式存在。

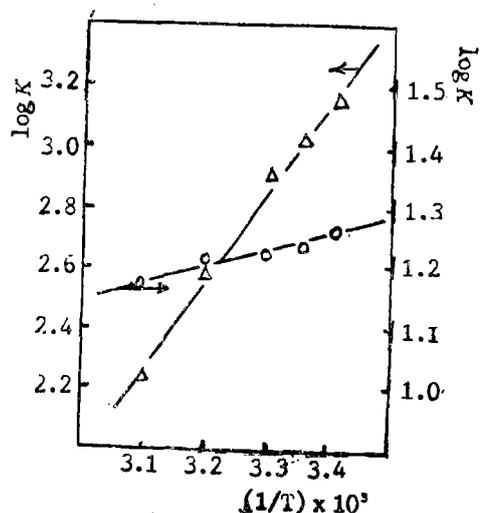


图 6  $\lg K$  与  $1/T$  关系

Fig. 6 Relationship between  $\lg K$  and  $1/T$

$[\text{Cl}^-] = 0.194\text{M}$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.0502\text{M}$

$\Delta$ :  $\text{RNH}_2-\text{CdCl}_2$ ,

O:  $\text{RNH}_3\text{Cl}-\text{CdCl}_2$ .

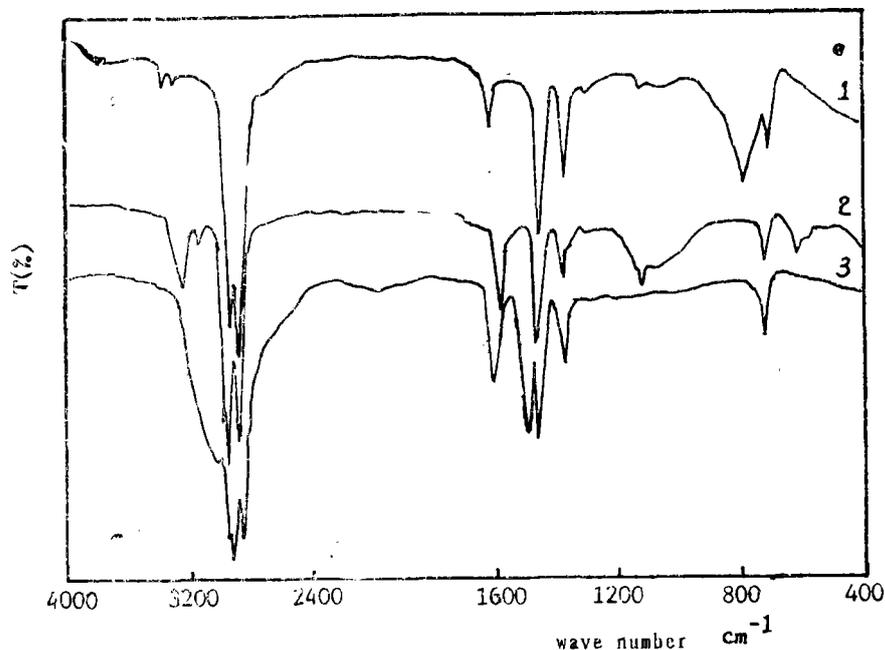


图 7 萃合物的IR谱

Fig. 7 IR spectra of the extracted complexes

1— $\text{RNH}_2$ , 2— $(\text{RNH}_2)_3\text{CdCl}_2$ , 3— $(\text{RNH}_3^+)_3[\text{CdCl}_5^{3-}]$

研究萃合物的<sup>1</sup>H NMR谱表明, RNH<sub>2</sub>中-NH<sub>2</sub>的质子化学位移为1.20ppm, 生成萃合物(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CdCl<sub>2</sub>后该峰移至4.60ppm, 同时与N相连仲碳上的质子化学位移由2.50ppm移至3.03ppm, 说明在该萃合物中胺以RNH<sub>2</sub>存在并与金属离子形成了Cd-N配键。而在(RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub>[CdCl<sub>5</sub><sup>3-</sup>]的<sup>1</sup>H NMR谱中, 7.85ppm处为-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>的特征化学位移值, 与RNH<sub>3</sub>Cl中的-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>的化学位移8.40ppm相似, 证实在该萃合物中胺是以RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>形式存在, 这些结果均与IR谱相一致。

致谢: 晏学晨同志协助有机相中Cl<sup>-</sup>浓度测定特此致谢。

### 参 考 文 献

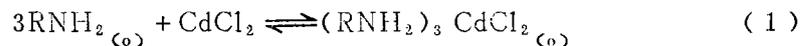
- [1] Rice, N.M., Smith, M.R., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 25, 379(1975).  
 [2] Singh, O.V., Tandon, S.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 609(1975).  
 [3] 乐少明, 李德谦, 倪嘉缙 无机化学 3(2), 80(1987).  
 [4] Hogfeldt, E., Stability Const. of Metal-ion Complexes. IUPAC Chemical Data Series, NO 21, Pergamon Press, P261, Oxford 1982.

## EXTRACTION MECHANISM OF CADMIUM(Ⅱ) FROM HYDROCHLORIDE SOLUTION BY PRIMARY AMINE N<sub>1923</sub>

Le Shaoming Li Deqian Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

The extraction equilibrium of Cd(Ⅱ) from hydrochloride solution by N<sub>1923</sub> has been studied. It was found that CdCl<sub>2</sub> can be extracted with free amine(RNH<sub>2</sub>) or its chloride(RNH<sub>3</sub>Cl) by different extraction mechanism. It belongs to the mechanism of solvated complex with RNH<sub>2</sub> as extractant at pH>2 and the extracted complex is (RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> formed with Cd-N coordination bond. Otherwise, it is adduct reaction between RNH<sub>3</sub>Cl and CdCl<sub>2</sub> produced the complex (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub>[CdCl<sub>5</sub><sup>3-</sup>] while the extractant is RNH<sub>3</sub>Cl. The reactions are as follows, respectively.



The equilibrium constants and thermodynamic functions of both reactions were calculated. The IR and NMR of the extracted complexes were investigated.

**Keywords** primary amine extraction mechanism cadmium