

穴醚[2, 2, 2]和穴醚[2, 2] 对镉离子萃取行为的研究

沈定米

王素华

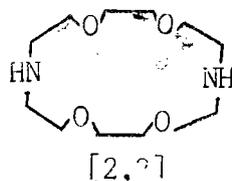
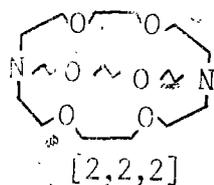
(四川大学原子核科学技术研究所 成都) (四川大学化学系 成都)

本文研究了穴醚[2, 2, 2]和穴醚[2, 2]在硝基甲烷中对镉的萃取行为。探讨了溶剂、穴醚浓度, 碱浓度, 无机酸浓度, 盐效应及共存离子对镉萃取的影响。实验结果表明, 硝基甲烷 $\epsilon = 35.6$, $\mu = 3.4$ 德拜宜作为穴醚的溶剂。当穴醚[2, 2, 2]——硝基甲烷的浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{M}$, Me_4NOH 浓度为 $4 \times 10^{-2} \text{M}$ 时对镉的萃取最为有利。无机酸的引入使穴醚质子化程度加大, 盐效应对镉的萃取无明显影响。十八种共存离子对镉萃取无干扰, 因而选择性高。实验结果为用穴醚[2, 2, 2]萃取镉提供了依据。

关键词: 穴醚 镉 萃取

莱恩(J. Lehn)^[1]合成的复环冠醚被命名为穴醚化合物(Cryptate)。由于穴醚具有两个以上的冠醚环, 而使环上多杂原子配位基具有三维结构。金属离子在穴醚的球形空腔中与两个氮原子及所有的氧原子以离子—偶极相结合, 因此, 所形成的配合物的稳定性比单环冠醚强。国外已用穴醚萃取碱金属离子^[2], 研究同位素效应^[3]。穴醚中如穴醚[2, 2, 2]强烈地配位有毒重金属元素而对生理上极重要的元素的配位能力差, 因而显示出极大的选择性。

本工作试图用穴醚[2, 2, 2]和穴醚[2, 2]研究对镉的配位作用, 以使用于镉的分离测定。两种穴醚的结构如下:



实 验

一、试剂

穴醚[2,2,2]和穴醚[2,2]为白色结晶(上海化学试剂一厂)配制在硝基甲烷中,浓度为 $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-2} M$ 。四甲基氢氧化铵(Me_4NOH)CP(北京化工厂)配制成 $4 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-2} M$ 。四甲基氯化铵(Me_4NCl),四甲基碘化铵(Me_4NI)均为AR(上海试剂厂)。四甲基高氯酸铵(自制),用优级纯的高氯酸中和等摩尔的氢氧化四甲基铵得白色结晶,干燥后为白色粉末,待用。硝基甲烷CP(广州化学试剂厂)。硝酸,盐酸均为优级纯。

镉标准溶液,称高纯金属镉0.2500克,用6 M HNO_3 溶解后再用 $HClO_4$ 赶走 HNO_3 ,最后用去离子水定容于250ml容量瓶中,浓度为 $2 \times 10^{-3} M$ 。

二、仪器

使用WFD-Y₂原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂)测定金属离子。

三、实验方法

吸取5 ml标准镉溶液于10ml具塞萃取管中,加入等体积的穴醚-硝基甲烷溶液,在室温下振摇平衡20min,离心分相,用原子吸收分光光度计测定两相中镉含量,计算分配比 K_d 及萃取百分率。

结果与讨论

一、溶剂与穴醚萃取镉离子的关系

将穴醚[2,2,2]和穴醚[2,2]溶解在硝基甲烷,环己酮,甲基异丁基酮中,浓度均为 $2 \times 10^{-3} M$ 与镉含量相同的水相进行萃取按前述实验方法得到如表1的结果。

表1 溶剂的种类对穴醚萃取镉离子的影响

Table 1 Affect of Kind of Solvent on the Extraction

kind of solvent	CH_3NO_2			$C_6H_{10}O$			$C_6H_{12}O$			
	solvent + cryptand	pure	add [2,2]	add [2,2,2]	pure	add [2,2]	add [2,2,2]	pure	add [2,2]	add [2,2,2]
K_d		1.61	2.00	2.74	0.56	0.41	1.00	2.80	1.46	3.00
$E\%$		62.2	66.7	73.3	36.1	30.5	50.0	73.9	59.4	75.0

对于几种不同的溶剂,穴醚[2,2,2]均比穴醚[2,2]对镉离子的萃取效果好。硝基甲烷具有较高的介电常数 $\epsilon = 35.9$ 和偶极矩 $\mu = 3.40$ 德拜而被选作穴醚的溶剂。

二、穴醚浓度对镉离子的萃取行为

表2为镉离子浓度 $3 \times 10^{-3} M$ 时,不同浓度穴醚对镉的萃取结果。

表2 穴醚浓度对镉离子萃取的影响

Table 2 Affect of Concentration of Cryptand on the Extraction

concentration of cryptand-CH ₃ NO ₂ (M)		2 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻²
cryptand[2,2]	K _d	1.64	1.81	1.95	2.00	2.20
	E%	62.00	64.40	66.10	66.70	69.80
cryptand[2,2,2]	K _d	1.86	2.27	2.60	2.74	3.20
	E%	65.00	69.40	72.20	73.30	76.10

冠醚的醚氧是硬碱,能与碱或碱土金属硬酸阳离子配位。穴醚的氮原子是软碱能与过渡金属及重金属阳离子配位。穴醚还可以与软酸镉阳离子形成配合物而被萃取,并随穴醚浓度的增加萃取百分率增加。穴醚[2,2,2]的双环效应使生成镉配合物稳定,而穴醚[2,2]无球形空腔仅有一个类似冠醚的环,因此配合物的稳定性不如穴醚[2,2,2],故在萃取能力上亦稍差。

三、Me₄NOH浓度对镉离子的萃取行为

穴醚桥头的N原子质子化后,由于位阻增加和静电作用减弱而使配合物的稳定性下降,为达到去质子化,加入强碱试剂如四甲基氢氧化铵,或四乙基氢氧化铵(Et₄NOH),这有利于自由穴醚生成而与镉离子配合。表3可见,随碱浓度增加,镉的萃取百分率增加。对于穴醚[2,2,2],当碱浓度为4 × 10⁻²M时,萃取百分率为96.7%,出现极大值,然后开始下降。这是因为碱浓度太大,烷基铵阳离子(Me₄N⁺或Et₄N⁺)竞争与穴醚位所致。

表3给出镉离子浓度为3 × 10⁻³M,穴醚浓度为2 × 10⁻³M时,不同浓度碱对穴醚萃取镉离子的影响结果。

表3 Me₄NOH浓度对穴醚镉离子的影响Table 3 Affect of Concentration of Me₄NOH on the Extraction

concentration of Me ₄ NOH		1 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻³	2.2 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²	2.2 × 10 ⁻¹	4 × 10 ⁻¹
cryptand[2,2]	K _d	2.10	2.10	2.27	3.74	5.43	2.60	2.21
	E%	67.8	67.8	69.4	78.9	81.4	72.2	69.9
cryptand[2,2,2]	K _d	4.45	4.45	6.20	8.47	29.3	8.0	2.75
	E%	81.1	81.1	86.1	89.4	96.7	89.9	73.3

四、几种无机酸与镉离子的萃取行为

图1给出了镉离子浓度为3 × 10⁻³M,穴醚浓度为2 × 10⁻²M时,HCl,HNO₃,HClO₄对穴醚萃取镉离子的影响结果。

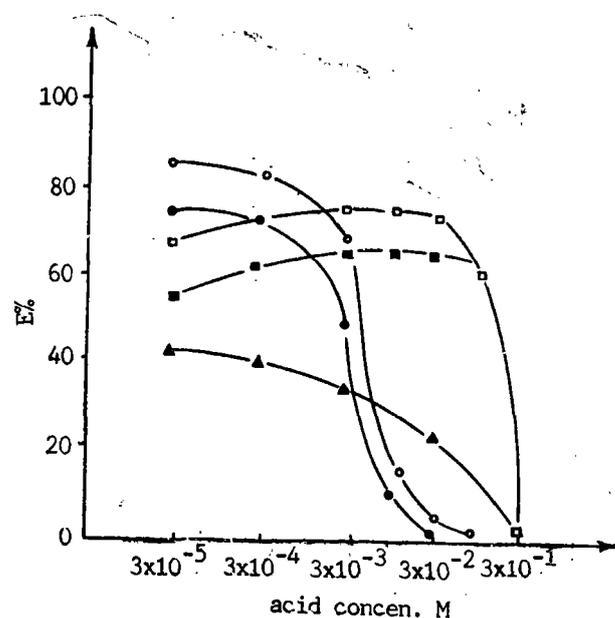


图1 无机酸浓度对萃取镉离子的影响

Fig. 1 Affect of inorganic acid on the extraction

○ [2,2,2]-HClO₄ • [2,2]-HClO₄ ▲ [2,2,2]-HNO₃
 □ [2,2,2]-HCl ■ [2,2]-HCl

由于酸度增加,穴醚的质子化程度越大,对镉离子的萃取能力下降。HCl有一个较大的浓度范围,适宜于研究穴醚与镉离子的萃取。

五、穴醚萃取镉离子的盐效应

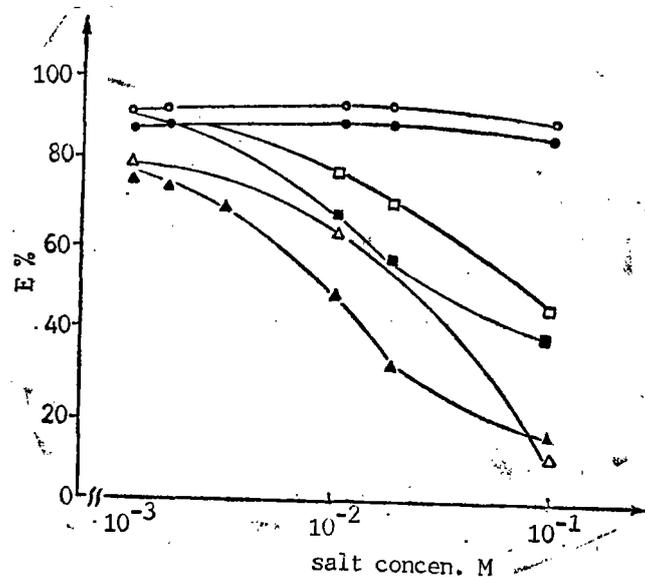


图2 盐效应对萃取镉离子的影响

Fig. 2 Affect of salt effect on the extraction

○ [2,2,2]-Me₄NCl • [2,2]-Me₄NCl □ [2,2,2]-Me₄NI
 ■ [2,2]-Me₄NI Δ [2,2,2]-Me₄NCIO₄ ▲ [2,2]-Me₄NCIO₄

用四甲基高氯酸铵, 四甲基氯化铵, 四甲基碘化铵作为盐析剂研究穴醚萃取镉离子的盐效应, 结果示于图2。

Me_4NCl 的浓度在 10^{-3} — 10^{-1}M 范围内对穴醚萃取镉离子无明显影响, 而 Me_4NI 和 Me_4NClO_4 浓度增加时, 萃取效率有显著下降。文献^[4]曾报道穴醚与金属离子配位时盐析作用很小, 本工作与其结论基本一致。因此, 研究穴醚萃取镉离子可以不考虑 Me_4NCl 的效应。

六、萃取平衡时间的测定

由于穴醚桥头氮原子很好地保护了三维空腔不受外界影响, 而去质子化过程又十分缓慢, 因此穴醚[2,2,2]在萃取镉时达到平衡所需的时间为20min比穴醚[2,2]稍慢, 结果如图3。

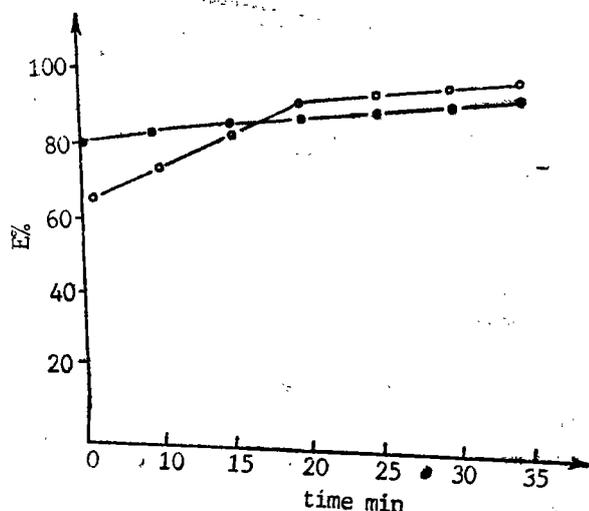


图3 平衡时间的测定

Fig. 3 Determination of balancing time
 ○ cryptand [2,2,2] ● cryptand [2,2]

七、共存离子对萃取的影响

研究了十三种常见金属阳离子和五种阴离子穴醚萃取镉离子的影响。在镉离子浓度为 $3 \times 10^{-5}\text{M}$, 穴醚浓度为 $2 \times 10^{-3}\text{M}$, Me_4NOH 浓度为 $4 \times 10^{-2}\text{M}$ 条件下, 分别加入不同含量的各种共存离子, 结果得出不产生干扰的最高含量为 $100\mu\text{g}$ 的 K^+ 、 Na^+ 、 Al^{3+} , $40\mu\text{g}$ 的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 以及 $100\mu\text{g}$ 的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^- , 因此, 用穴醚[2,2,2]萃取镉离子有一定的选择性。

参 考 文 献

- [1] Lehn, J.M., *Structure and Bonding*, 16, 1, (1973).
- [2] Jimenezreyes, M., Macldock, A.G., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 41, 1365(1979).
- [3] MLM—2622 UC—22 (1979).
- [4] Jean—Piere Morel and Nicole Morel—Desrosiers *Nouveau Journal de Chemie* (1982),

EXTRACTION OF CADMIUM ION WITH CRYPTAND [2,2,2] AND CRYPTAND [2,2]

Shen Dingmi

*(Institute of Nuclear Science and Technology,
Sichuan University, Chengdu)*

Wang Suhua

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu)

The solvent extraction of cadmium ion with cryptand [2,2,2] and cryptand [2,2] was studied.

The extraction of cadmium ion with cryptand [2,2,2] is better than cryptand [2,2], the cryptands show good extractability for cadmium ion when the concentration of cryptand is $2 \times 10^{-3} \text{M}$ and Me_2NOH concentration is $4 \times 10^{-2} \text{M}$. The salt effect and the influence of other ions are relatively small.

Keywords cryptand cadmium extraction