

2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯-H₂SO₄-钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)萃取体系中形成的配合物研究

许庆仁 蒋亚东

(中国科学院上海有机化学研究所)

制备了一元酸性磷(膦)酸酯类萃取剂(HL)二(2-乙基己基)磷酸(P-204)和2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(P-507)与钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的配合物。通过元素分析、水含量测定、热重分析、红外和电子光谱及磁矩测定就二种萃取剂与钴、镍配合物的组成、性质和立体构型进行了比较研究。结果表明,二种配体所形成的配合物是相似的。深兰色的钴配合物CoL₂为四面体构型。棕色的镍的无水配合物NiL₂和绿色的含水配合物NiL₂·2H₂O均为八面体构型。四面体钴配合物中键的共价性程度大于八面体的镍配合物。

关键词: 二(2-乙基己基)磷酸 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯 钴(Ⅱ) 镍(Ⅱ) 配合物

前 言

酸性磷(膦)酸酯类化合物(HL)近年来已发展为从硫酸盐溶液中萃取分离钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的一类重要萃取剂。其中二(2-乙基己基)磷酸(DEHPA或P-204)^[1]和2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯(EHEHPA或P-507)^[2,3]先后应用于工业实践。对这类萃取剂与钴、镍所形成的配合物的研究有助于阐明萃取剂结构与萃取分离钴、镍性能的关系。

T·Sato等曾研究了DEHPA与钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)等二价金属离子的配合物的特性^[4,5]。李次然等曾初步研究了EHEHPA的钴(Ⅱ)配合物的成键特性和构型^[6]。鉴于前人对EHEHPA与钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)配合物的研究尚不充分,本工作制备了固体配合物,并研究了它们的特性和空间构型作为比较,还在相同条件下制备和研究了DEHPA的相应配合物,得到了一些新的结果。

实 验

一、试剂

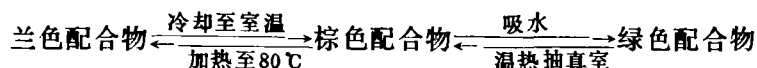
用铜盐重结晶法^[7]对 DEHPA 和 EHEHPA 进行了纯化处理。其他试剂均为分析纯。

二、仪器

SY2122 I 型微量水份器。WRU-1精密微量热天平。Perkin-Elmer 683 型 红外分光光度计。岛津UV-365型分光光度计。磁天平(复旦大学机械厂出品)。

三、配合物的制备

在一定量的萃取剂中加入等摩尔的1M NaOH溶液,使之完全转化为钠皂。然后加入过量0.5M CoSO₄或NiSO₄水溶液,所形成的钴、镍配合物用苯提取,水洗涤,再经高速离心机脱水。在温热(约40℃左右)和水泵减压下,蒸除苯。然后升温至80—90℃,继续用水泵抽三小时,分别得到深兰色凝胶状的钴(Ⅱ)和镍(Ⅱ)的配合物。镍的兰色配合物在常温下是不稳定的,冷却时,它很快就转变为一种棕色的配合物,后者如暴露在空气中,吸水后逐渐转变为绿色的配合物。我们观察到,这三种呈不同颜色的镍配合物之间的相互转化是可逆的:



值得指出, T·Sato等^[4,5]仅观察到镍的紫色配合物与黄绿色配合物之间的热色变化(后者实际上为棕色与绿色两种配合物的混合物),而我们却分离得到了稳定的棕色配合物。

结 果 和 讨 论

一、配合物的分析

配合物的元素分析数据(表1)表明,兰色钴配合物的组成为CoL₂,棕色和绿色镍配合物的组成分别与NiL₂和NiL₂·2H₂O相应。

用卡尔-费塞法测定水含量的数据表明,兰色的钴配合物几乎是无水的,镍配合物的水含量除与以上化学式相应外,还包含着一些非化学计量的水。

配合物的热重分析数据表明,镍配合物在120℃左右发生少量失重,相应于配位及缔合的水分子的失去;进一步升温至240℃以上,发生大量失重,是由于配合物分解所致。钴配合物只有在260℃左右有一个失重突变,表示其中是不含水的。

二、红外光谱

对于所研究的两种萃取剂的红外光谱,当形成镍、钴配合物后, P=O和P-O-(H)伸缩振动谱带都消失了,代之以POO⁻基团的不对称(γ_{不对称})和对称(γ_{对称})伸缩振动吸收峰,说明POO⁻基团参与了配位。棕色镍配合物NiL₂的光谱除了缺少3400 cm⁻¹处的

H₂O峰外,几乎是与绿色配合物NiL₂·2H₂O相同的。并且,镍配合物的 $\Delta\gamma$ ($\Delta\gamma = \gamma_{\text{不对称}} - \gamma_{\text{对称}}$) (对于DEHPA和EHEHPA分别为145和120 cm⁻¹)显著地大于钴配合物(对于两种萃取剂均为80 cm⁻¹)。文献^[8,9]报道的各种金属离子的二烷基磷酸盐的红外光谱数据表明,随着金属离子与POO⁻基团间键的共价程度的增加, $\Delta\gamma$ 一般是减小的。因此,可以认为,钴配合物中键的共价性程度要高于镍配合物。

表1 配合物的元素分析和水含量分析数据

Table 1 Data of Elementary Analysis and Water Content of Complexes

ligand		DEHPA			EHEHPA		
complex		CoL ₂	NiL ₂	NiL ₂ ·2H ₂ O	CoL ₂	NiL ₂	NiL ₂ ·2H ₂ O
color		blue	brown	green	blue	brown	green
Ni or Co, %	calc.	8.49	8.37	7.96	8.80	8.77	8.32
	found	8.61	8.70	7.79	8.70	8.81	8.33
C, %	calc.	54.77	54.79	52.11	57.39	57.41	54.48
	found	54.17	52.70	49.28	57.06	55.56	53.56
H, %	calc.	9.77	9.77	9.84	10.23	10.24	10.29
	found	9.89	10.12	9.66	10.02	10.48	10.21
H ₂ O mol No.	calc.	0	0	2	0	0	2
	found	0.11	0.7	4.0	0.15	0.6	3.4

三、电子光谱

配合物在正庚烷溶液中的电子光谱数据,吸收峰的波数 ν 和相应的摩尔消光系数 ϵ 值列于表2中。从光谱的形状和吸收峰的位置可以明显看出,深兰色钴配合物和绿色镍配合物的几何构型分别为四面体和八面体。棕色的镍配合物,除了在近红外区没有H₂O峰外,其光谱形状与绿色配合物是很相似的,仅谱峰的位置略向低频方向移动。因此,可以认为,这种配合物也属于八面体构型。对于各谱峰的指认和根据文献[10]方法计算的配位场参数,分裂能 Δ 和Racah电子排斥参数 B 以及电子云弥散系数 β 的值也列在表2中。由镍配合物的 Δ 值与Ni(H₂O)₆²⁺的值(8500 cm⁻¹^[11])相比可知,酸性磷(膦)酸酯的配位场强度要比H₂O弱。根据本工作和前文的数据,二烷基磷酸、烷基膦酸单烷基酯和二烷基膦酸^[12]三种类型一元酸性有机磷(膦)配体的配位场强度差别是不大的。镍配合物NiL₂·2H₂O的 Δ 值与根据Jørgensen平均环境规则^[11]从NiL₂和Ni(H₂O)₆²⁺的 Δ 值所得的计算值(对于DEHPA和EHEHPA分别为7940和7965 cm⁻¹)是相接近的。从表2数据还可看出,镍配合物的 β 值显著大于钴配合物,因而,四面体钴配合物中键的共价性程度显著高于八面体镍配合物。这个结论与以上红外光谱的结果相一致,这对于说明萃取剂结构与钴、镍分离性能的关系是有意义的^[13]。

表2 配合物的电子光谱数据和配位场参数

Table 2 Electronic Spectroscopic Data and Ligand Field Parameters of Complexes

ligand	complex	$\nu_{\max}$ cm ⁻¹	ϵ dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	assignment	Δ cm ⁻¹	β cm ⁻¹	β
DEHPA	CoL ₂	7260	25.9	$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$	4215	706	0.63
		16000	309	$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$			
	NiL ₂	7890	2.38	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	7660	948	0.88
		12900	3.94	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$			
		24300	15.9	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$			
	NiL ₂ ·2H ₂ O	8120	1.61	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	8074	967	0.89
		13560	2.25	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$			
		25190	8.31	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$			
EHEHPA	CoL ₂	7460	41.4	$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$	4355	688	0.62
		15920	481	$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$			
	NiL ₂	7930	3.35	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	7698	932	0.86
		12940	4.97	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$			
		24150	22.4	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$			
	NiL ₂ ·2H ₂ O	8120	1.55	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	8000	965	0.89
		13420	2.39	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$			
		25000	10.5	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$			

表3 配合物的有效磁矩

Table 3 Effective Magnetic Moment of Complexes

ligand	complex	configuration	ground term	$\mu_{\text{eff}} \cdot B \cdot M$	
				expt.	calcd.
DEHPA	CoL ₂	T_d	4A_2	4.63	4.52
	NiL ₂	O_h	$^3A_{2g}$	3.18	3.30
	NiL ₂ ·2H ₂ O	O_h	$^3A_{2g}$	3.30	3.27
EHEHPA	CoL ₂	T_d	4A_2	4.64	4.50
	NiL ₂	O_h	$^3A_{2g}$	3.14	3.29
	NiL ₂ ·2H ₂ O	O_h	$^3A_{2g}$	3.35	3.28

四、磁矩

按文献〔14〕所述的 Gouy 法测定了配合物的有效磁矩。测定值和理论计算值〔11〕列于表 3 中。二者基本符合,从而证明了所假定的立体构型是正确的,其中,棕色镍配合物的磁矩值同样表明它是属于八面体构型,这与电子光谱研究的结论相符。

致谢:热重分析由卞君和同志测定,谨致谢意。

参 考 文 献

- 〔1〕 Ritcey, C.M., Ashbrook, A.M., Cobalt and Nickel Separation by Solvent Extraction, U.S. patent 3,399,855 (1968).
- 〔2〕 Daihachi Chemical Industry Co. Ltd., Separation of Cobalt and Nickel by Solvent Extraction, Ger. Offen 2,820,841(1978).
- 〔3〕 袁承业、许庆仁、蒋亚东,有色冶炼, (2), 1 (1981)。
- 〔4〕 Sato, T., Nakamura, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3721(1972).
- 〔5〕 Sato, T., Ueda, M., *Proc. ISEC* 74, 1, 871(1974).
- 〔6〕 李次然、蔡政亭、沈静兰,化学通报, (10), 29 (1986)。
- 〔7〕 龙海燕,陆熙炎,原子能科学技术, (6), 742 (1964)。
- 〔8〕 Smith, T.D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 150(1959).
- 〔9〕 Ferraro, J. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 475(1962).
- 〔10〕 Kettle, S.F.A., *Coordination Compounds*, Nelson, London, 104(1969).
- 〔11〕 Nicholls, D., *Complex and First-Row Transition Elements*, Macmillan, London(1964).
- 〔12〕 Xu Qingren, Shen Dingzhang, Jiang Yatong, Yuan Chengye, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**(5), 927(1986).
- 〔13〕 袁承业、许庆仁等,全国第一届溶剂萃取会议论文摘要,北京,75页(1985)。
- 〔14〕 游效曾,结构分析导论 科学出版社,北京,340页(1980)。

STUDY ON COMPLEXES FORMED IN 2-ETHYL- HEXYL PHOSPHONIC ACID MONO- 2-ETHYLHEXYL ESTER-H₂SO₄-Co(II) OR Ni(II) EXTRACTION SYSTEM

Xu Qingren Jiang Yadong

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

The complexes of monoacidic organophosphorus extractants(HL)di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester with Co(Ⅰ) and Ni(Ⅰ) were prepared. The composition, nature and steric configuration of these complexes were examined by elementary analysis, measurement of water content, TGA, IR and electronic spectroscopy as well as magnetic moment determination. The results indicated that the complexes formed by these two ligands are similar. The deep blue cobalt complex CoL₂ belongs to tetrahedral configuration. The nickel complexes exhibit thermochromism, and their composition and color are variable when they are in contact with moisture, the brown anhydrous Ni complex turns deep blue on heating, and turns green color when it absorbs water from the air. The composition of the brown and the green Ni complexes were proved to be NiL₂ and NiL₂·2H₂O, respectively, and they all belong to octahedral configuration. The conversion of these three complexes one another is reversible. In all these complexes, the acidic organophosphorus ligands are bonded with metal ions by the oxygen atoms in POO⁻ group. It was proved that the extent of the covalence of the bonding between the ligand and the metal ion in the tetrahedral Co complexes is larger than that in the octahedral Ni complexes.

Keywords di(2-ethylhexyl) phosphoric acid 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester cobalt(Ⅰ) nickel(Ⅰ) complex