

HPMTFP 与 1, 10-菲罗啉(Phen)等中性 萃取剂对 Co(II)的协同萃取

黄春辉 王科志* 徐光宪

(北京大学稀土化学研究中心, 北京 100871)

本文研究了以 1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡啶酮-5(HPMTFP)与 1, 10-菲罗啉(Phen)、三辛基氧磷(TOPO)、三苯基氧磷(Ph₃PO)、三丁基磷酸酯(TBP)和二戊基亚砷(DASO)的氯仿溶液对 Co(II)的协同萃取。协萃图上发现, HPMTFP 与 Phen 协萃效应显著, 与 TOPO、Ph₃PO 协萃效应较小, 而与 TBP、DASO 基本上无协萃效应。本文由协萃图数据斜率分析和求协萃反应平衡常数的方法, 推断萃合物组成为 Co(PMTFP)₂·B(B 分别为 Phen、TOPO、Ph₃PO), 求得的各协萃反应的平衡常数如下:



根据模拟萃合物 Co(PMTFP)₂·2C₂H₅OH 和萃合物 Co(PMTFP)₂·Phen 的单晶 X-射线结构研究结果, 讨论了萃合物的结构和产生协萃效应的原因。

关键词: 协同萃取 Co(II) 1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡啶酮-5 中性给予体
晶体和分子结构

β-双酮和中性萃取剂对金属离子的协同萃取是溶剂萃取中较为活泼的领域⁽¹⁾。Khalifa 等曾对 HTTA、HTFA 与 Ph₃PO 对 Co(II)的协同萃取进行了研究⁽²⁾。HPMTFP 由于四位上三氟乙酰基的引入, 萃取能力大大增强, 因此受到广泛重视⁽³⁻⁴⁾。但有关 HPMTFP 与中性萃取剂进行协同萃取的研究还进行的不多⁽⁵⁾。我们曾研究过 HPMTFP 与一些中性萃取剂对稀土离子的协同萃取⁽⁶⁾, 并对萃合物进行了单晶 X-射线结构测定⁽⁷⁾。本文将报导 HPMTFP 与 Phen 等中性萃取剂对 Co(II)的协同萃取研究结果, 并结合协萃配合物结构的测定, 讨论了发生协萃现象的原因。

实 验 部 分

一. 试剂

HPMTFP 按文献方法⁽⁸⁾, 由 PMP 和三氟乙酸酐缩合而成, CHCl₃ 中重结晶。熔点测定与文献相同, 元素分析结果与化学式 C₁₂H₉F₃O₂N₂(HPMTFP)计算结果相符:

计算值: C 53.29; H 3.33; N 10.36; 实验值: C 53.54; H 3.33; N 10.31;

本文于1988年4月4日收到。

中国科学院科学基金资助的课题。

* 现在哈尔滨师范大学化学系。

CoCl₂分析纯, 标定后稀释至 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 后待用。

其他试剂均为分析纯。

二. 实验方法

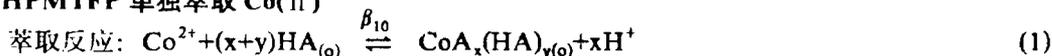
准确移取两相于萃取平衡管中, 用乙酸-乙酸钠缓冲溶液维持水相 pH 值, 在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下康式振荡器上恒温振荡 1 小时后, 静置分层, 取样分析水相 Co(II) 浓度, 有机相 Co(II) 浓度由原始 Co(II) 浓度减去萃取平衡后水相 Co(II) 浓度。

三. 分析方法

平衡水相 pH 值用 pH-S3 型酸度计测定。水相 Co(II) 浓度分析采用硫氰酸盐比色法⁽⁹⁾。“HPMTFP+Phen”体系水相 Co(II) 浓度分析直接在美国 ICA P900 型原子发射光谱仪上测定。

实验结果与数据处理

一. HPMTFP 单独萃取 Co(II)



(1)式中, HA 代表 HPMTFP 分子, A⁻代表 PMTFP⁻的阴离子, 脚注(o)代表有机相。

$$\beta_{10} = \frac{[\text{CoA}_x(\text{HA})_y]_{(o)}[\text{H}^+]^x}{[\text{Co}^{2+}][\text{HA}]_{(o)}^{x+y}} = \frac{D_1 Y [\text{H}^+]^x}{[\text{HA}]_{(o)}^{x+y}} \quad (2)$$

$$D_1 = \frac{[\text{CoA}_x(\text{HA})_y]_{(o)}}{[\text{Co}^{2+}]Y} \quad (3)$$

配位度 $Y = 1 + \beta_1 [\text{Ac}^-] = 1 + 19.5 \times 1.39 \times 10^{-2} = 1.27$, β_1 是乙酸钴(II)配合物的稳定常数⁽¹⁰⁾。

$$\text{由(2)式得: } \lg D_1 = \lg \beta_{10} + (x+y)\lg [\text{HA}]_{(o)} + x\text{pH} - \lg Y \quad (4)$$

实验中, 固定温度在 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$, 离子强度 $\mu \approx 0.014$ (Na^+ , Ac^-), 改变有机相中 HPMTFP 的浓度, 测得一系列 D_1 值, 以 $\lg D_1$ 值对 $\lg [\text{HA}]_{(o)}$ 作图, 得图 1。由图 1 可见, 随着萃取剂浓度增大, 分配比也随之增大, $\lg D_1 \sim \lg [\text{HPMTFP}]_{(o)}$ 作图呈一直线, 斜率接近于 2(2.05), 说明 $x+y=2$, 由电中性原理 $x=2$, 故 $y=0$, 从而得出 HPMTFP 单独萃取 Co(II) 的萃合物组成为 $\text{Co}(\text{PMTFP})_2$, 萃取反应式可写为:



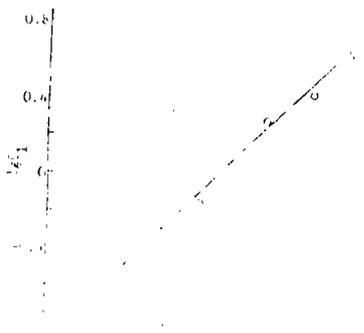
$$\beta_{10} = \frac{D_1 Y [\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_{(o)}^2} \quad (6)$$

由(6)式, 求得 $\lg \beta_{10} = -5.19 \pm 0.04$

图 1 $\lg D_1 \sim \lg [\text{HPMTFP}]_{(o)}$ 关系图

($C_{\text{Co}^{2+}} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Fig 1 Variation $\lg D_1$ with $\lg [\text{HPMTFP}]_{(o)}$



二. “HPMTEF B”体系(B = Phen, TOPO, Ph₃PO, TBP, DASO)协同萃取 Co(II)

实验中固定水相组成、离子强度、pH 值, 同时改变 HPMTEF 和 B 的浓度, 但两者总浓度保持不变, 可做出各二元协萃体系的协萃图 (见图 2), TBP 和 DASO 基本上无协萃能力, 实验数据从略。



图 2 HPMTEF 和 Phen, TOPO, Ph₃PO 对 Co²⁺ 的协萃图
Fig.2 Synergistic extraction of Co(II) with HPMTEF and Phen, TOPO or Ph₃PO

CoCl ₂	HAc+NaAc	PMTEF	CHCl ₃
(1 × 10 ⁻³ mol · l ⁻¹)	(pH = 3.96, μ = 0.014)	neutral donor	(2 × 10 ⁻² mol · l ⁻¹)

对数据进行处理, 可求出协萃物的组成和协萃反应的平衡常数。协萃反应可表示为:



$$\beta_{12} = \frac{[\text{CoA}_2\text{B}_z]_{(o)} [\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] [\text{HA}]_{(o)}^2 [\text{B}]_{(o)}^z} = \frac{D_{12} [\text{H}^+]^2 Y}{[\text{HA}]_{(o)}^2 \cdot [\text{B}]_{(o)}^z} \quad (8)$$

$$D_{12} = \frac{[\text{CoA}_2\text{B}_z]_{(o)}}{[\text{Co}^{2+}] Y} \quad (9)$$

(7)式减(5)式得有机相发生的混配配合物 CoA₂B_z 的生成反应:



$$K_{12} = \frac{[\text{CoA}_2\text{B}_z]_{(o)}}{[\text{CoA}_2]_{(o)} [\text{B}]_{(o)}^z} = \frac{\beta_{12}}{\beta_{10}} = \frac{D_{12}}{D_{10}} [\text{B}]_{(o)}^{-z} \quad (11)$$

所以 $\lg \frac{D_{12}}{D_{10}} = z \lg K_{12} + z \lg [\text{B}]_{(o)}$

图 3 $\lg \frac{D_{12}}{D_{10}} = D_{12} - \lg [\text{B}]_{(o)}$ 与 $\lg [\text{B}]_{(o)}$ 的关系图 (Phen, TOPO)

图 3 Variatio of $\lg \frac{D_{12}}{D_{10}} = D_{12} - \lg [\text{B}]_{(o)}$ with $\lg [\text{B}]_{(o)}$ (Phen, TOPO)

$\lg \frac{D_{12}}{D_{10}}$ 对 $\lg [\text{B}]_{(o)}$ 作图, 斜率即得配合物中配体 B 的个数 z, 如图 3 所示, z = 2。

由 $K_{12} = \frac{\beta_{12}}{\beta_{10}}$, 则可求出协萃反应的平衡常数 β₁₂, 以上各常数均可由 A、B 的总浓度

$$D_{12} = D_{总} - D_1 - D_2 \quad [HA]_{(o)} = -[12]2 [Co^{2+}]_{(o)}$$

以 $\lg \frac{D}{D_1}^{12}$ 对 $\lg[B]_{(o)}$ 作图, 均得斜率 $C^\circ_{HA^-}$ 的直线(见图 3、4 和 5)。

由此可得协萃物的组成分别为 $Co(PMTFP)_2 \cdot Phen$ (斜率为 1.12)、 $Co(PMTFP)$ 近似为 $1 \cdot TOPO$ (斜率为 1.06)和 $Co(PMTFP)_2 \cdot Ph_3PO$ (斜率为 1.03), 并求得萃取物在有机相生成常数 K_{12} 和协萃反应的平衡常数 β_{12} (见表 1)。

表 1 HPMTFP 与 Phen、TOPO、 Ph_3PO 的协萃体系结果

Table 1 Results of Synergistic Extraction Systems for

HPMTFP with Phen, TOPO or Ph_3PO		
extracted complexes	$\lg K_{12}$	$\lg \beta_{12}$
$Co(PMTFP)_2 \cdot Phen$	6.17 ± 0.07	0.98 ± 0.07
$Co(PMTFP)_2 \cdot TOPO$	3.17 ± 0.04	-2.02 ± 0.04
$Co(PMTFP)_2 \cdot Ph_3PO$	2.89 ± 0.03	-2.30 ± 0.03

图 5 $\lg \frac{D}{D_1}^{12}$ 对 $\lg[Ph_3PO]_{(o)}$ 关系图

Fig. 5 Variation of $\lg D_{12} / D_1$ with $\lg[Ph_3PO]_{(o)}$

讨 论

一. HPMTFP 单独对 $Co(II)$ 的萃取: 斜率法结果表明, 生成 $Co(PMTFP)_2$ 型萃合物, 我们在萃取剂浓度为 $0.2 mol \cdot l^{-1}$ 的条件下, 用饱和法制备了固体萃合物, 比较配体与萃合物的红外光谱发现: HPMTFP 在近 $2680 cm^{-1}$ 处的烯醇式吸收峰在固体萃合物图谱上消失。进一步证实了萃取所得结论。萃合物为酒红色, 说明 $Co(II)$ 的萃合物的配位多面体取八面体构型, 即 $Co(II)$ 除了与两个 $PMTFP^-$ 配位外, 还有水分子参与配位, 模拟萃合物 $Co(PMTFP)_2 \cdot 2C_2H_5OH$ 的结构(见图 6)测定证实了这一假设, 其中两个 $PMTFP^-$ 阴离子以反式配位方式组成赤道平面, 两个 C_2H_5OH 分子则处于上下两侧。

二. 协萃体系: 数据表明, 给电子基团辛基的 TOPO 的碱性比存在吸电子基团的 Ph_3PO 强, 前者协萃反应的 β_{12} 比后者大近 2 倍, 而 TBP、DASO 由于配位能力较 Ph_3PO 、TOPO 弱, 它们不能有效的将 $Co(II)$ 上的水取代, 因此, 协萃效应接近于零。

对于 HPMTFP-Phen 的协萃体系, 由于分配比太大, K_{12} 的误差较大。从萃合物的结构(见图 7)看协萃效应特别显著的原因可能是由于: (1) 萃合物分子中有两个来自 $PMTFP$ 和 $Co(II)$ 组成的两个六元螯环和一个 Phen 和 $Co(II)$ 组成的五员环。(2) 平面 N(31)、N(32)

O(12)、O(22); O(11)、O(21)、O(22)、N(32); O(11)、N(31)、O(21)、O(12)互相垂直,且分别是两吡唑环平面和 Phen 平面的延展⁽¹¹⁾,大的共轭平面的存在,大大增加了苯合物的稳定性。

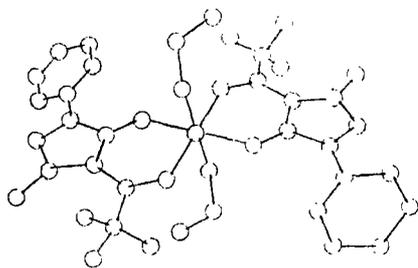


图6 Co(PMTFP)₂ · 2C₂H₅OH 的分子结构

Fig.6 Molecular Structure of Co(PMTFP)₂ · 2C₂H₅OH

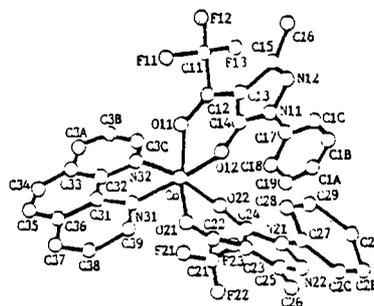


图7 Co(PMTFP)₂ · Phen 的分子结构

Fig.7 Molecular Structure of Co(PMTFP)₂ · Phen

参 考 文 献

- (1) Marcus, Y., Kerts, A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, London, P.815 (1969).
- (2) Khalifa, S.M., Aly, H.F. et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 473 (1985).
- (3) 顾翼东、宋源、邴环能, 复旦大学学报(自然科学), **9**, 375(1964).
- (4) 毛家骏、钱光欣, 科技, 724(1964).
- (5) 章惠农、乐嘉薇、张华麟, 无机化学, **1**, 70 (1986).
- (6) 邓安平, 北京大学硕士研究生论文(1987).
- (7) 黄春辉、邓安平、徐光宪、缪方明、刘小兰, 无机化学, **4**, 81(1986).
- (8) Okafer, E.C., *Talanta*, **24**, 275 (1982).
- (9) Marzenko, 元素的分光光度分析, P.200 (1983).
- (10) Sillen, L.G., Martell, A.E., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chemical Society, Burlington House, Supplement No. 1 To Special Publication No. 17 P.251 (1971).
- (11) 王科志、黄春辉、翁诗甫、徐光宪、韩玉真、贺存恒、郑启恭, 物理化学学报, **5**(1), 20 (1989).

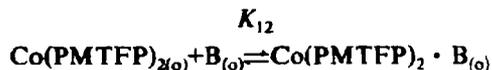
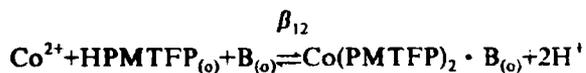
SYNERGISTIC EXTRACTION OF Co(II) WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-TRIFLUOROACETYL-PYROZOLONE-5 AND SOME NEUTRAL DONORS

Huang Chunhui Wang Kezhi Xu Guangxian

(Research Central of Rare Earth Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

The synergistic extraction of Co(II) with 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolone-5(HPMTFP) and some neutral donors, viz. triphenylphosphine oxide (Ph₃PO),

trioctylphosphine oxide(TOPO), 1,10-phenanthroline(Phen), tributylphosphate (TBP) and diamylsulphoxide (DASO) has been studied in chloroform solution with acetate media. Co(II) is synergistically extracted as $\text{Co}(\text{PMTFP})_2 \cdot \text{B}$, where B stands for different neutral donors. The extraction reactions are as follows:



The values of K_{12} and β_{12} for these systems are summarized in the following table:

extracted complexes	$\lg K_{12}$	$\lg \beta_{12}$
$\text{Co}(\text{PMTFP})_2 \cdot \text{Phen}$	6.17 ± 0.07	0.98 ± 0.07
$\text{Co}(\text{PMTFP})_2 \cdot \text{TOPO}$	3.17 ± 0.04	-2.02 ± 0.04
$\text{Co}(\text{PMTFP})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{PO}$	2.89 ± 0.03	-2.30 ± 0.03

The influence factors for the synergistic extractions were discussed according to results of structural studies of the extracted complexes as well.

Keywords: synergistic extraction Co(II) crystal and molecular structure neutral donor

1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolone-5