

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮 与甲基膦酸二(1-甲基庚基)酯对 Pb(II)、Cd(II) 和 Cu(II)的萃取机理研究

吴斌* 王开毅 张祥麟

(中南工业大学化学系,长沙 410083)

本文用两相滴定法研究了 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(PMBP, 简称为 HA) 与甲基膦酸二(1-甲基庚基)酯(P_{350} , 简称为 B) 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子在不同的有机溶剂中的萃取机理。测定了萃合物的组成分别为: $MA_3(M = Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+})$; $MA_2 \cdot HA(M = Cd^{2+})$; $MA_2 \cdot B(M = Pb^{2+}, Cd^{2+})$ 和 $MA_2 \cdot 2B(M = Cd^{2+})$, 同时求得了相应的萃合常数 β 值。

关键词: 萃取 协同萃取 机理 铅离子 镉离子 铜离子

引言

两相 pH 电位滴定法研究溶剂萃取机理是一种快速简便而又较为准确的方法⁽¹⁾。在徐光宪和蔡乐民改进了 Jensen 理论计算式之后⁽²⁾, 此法已有较多的应用⁽³⁻⁶⁾。本文采用该法, 用含有一种萃取剂(PMBP)或两种萃取剂(PMBP 和 P_{350})的有机溶液作为滴定剂, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子在几种不同的有机溶剂中的萃取机理进行了研究, 测定了萃合常数, 并确定了相应的萃合物组成。

实验

实验方法、计算公式及文中所用符号的含义, 请参见文献[2,5]和[6], 为节省篇幅, 本文从略。实验所用的 $Pb(NO_3)_2$ 、 $Cd(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 均为 A.R. 试剂。其他试剂的规格及提纯方法同文献[5,6]。

结果与讨论

一、结果

1. PMBP- C_6H_6 -M 体系萃合物组成的确定及萃合常数的测定

测定有机相中不含 P_{350} 时的萃合常数可采用两种滴定法: 一种是向萃取体系中滴定 NaOH 或 HNO_3 溶液⁽²⁾; 另一种是向体系中滴定 PMBP 的有机溶液⁽³⁾; 本文主要采用后一种方法。作为对照, 同时也用前一种方法研究了 PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} 体系。

本文于1988年10月21日收到。

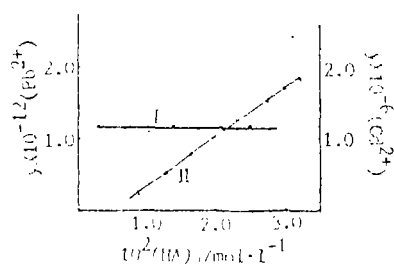
* 现在浙江省环保研究所工作。

表1 PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} 体系用 PMBP- C_6H_6 苯溶液的滴定数据

Table 1 Titration Data of the System PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} with PMBP- C_6H_6 Solution							
$V_{PMBP}(ml)$	pH	$C_H \times 10^2$	$\bar{n}'$	$(A) \times 10^7$	$y \times 10^{-12}$	$(I)_0 \times 10^4$ ($mol \cdot l^{-1}$)	$(IIA)_0 \times 10^2$ ($mol \cdot l^{-1}$)
1.005	3.82	0.3007	0.5410	6.328	1.137	4.452	0.3478
2.000	3.54	0.6560	0.6423	6.989	1.130	5.067	0.7320
3.000	3.40	1.013	0.7235	7.543	1.116	5.478	1.090
3.490	3.35	1.188	0.7594	7.746	1.121	5.640	1.256
4.590	3.26	1.581	0.8355	8.055	1.165	5.883	1.607
5.100	3.23	1.763	0.8645	8.237	1.160	6.039	1.761
6.200	3.18	2.155	0.9176	8.651	1.125	6.160	2.075
6.710	3.15	2.338	0.9526	8.604	1.199	6.781	2.212

Note: $V_0 = 22.00ml$; $V = 28.01ml$. Total amount of lead was $0.03786 mmol$; $7.693 \times 10^{-4} mmol HNO_3$ and $0.01703 mmol NaOH$ were added into the system in advance.

以表1中数据 y 对 $(IIA)_0$ 作出图1得曲线I, 由图可见 y 值与 $(IIA)_0$ 值无关, 由此可确定萃合物的组成为 PbA_2 , 无自加合物 $PbA_2 \cdot IIA$ 生成. 相应的萃合常数对数值 $\lg \beta_{200} = \lg y = 12.06$. 用第一种方法测定的结果见图2. 由图可见, 在不同 IIA 浓度下的滴定曲线完全重合, 这也说明 y 与 IIA 浓度无关. 同样可确定萃合物组成为 PbA_2 , 且从图2直接求得 $\lg \beta_{200} = 12.07$. 可见两种方法的结果是一致的.

图1 PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} (曲线I)或 Cd^{2+} (曲线II)体系 y 与 $(IIA)_0$ 的关系Fig.1 Plots of y versus $(IIA)_0$ for the system PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} (curve I) or Cd^{2+} (curve II)图2 PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} 体系 $\bar{n}'$ 对 $-\lg \sqrt{\alpha(A)}$ 的关系曲线Fig.2 Plot of $\bar{n}'$ versus $-\lg \sqrt{\alpha(A)}$ for the system PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+}

$$C_{HA} = 0.0100 mol \cdot l^{-1}$$

$$C_{IIA} = 0.0200 mol \cdot l^{-1}$$

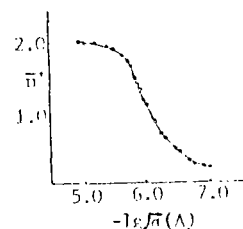


图1中曲线II是 PMBP- C_6H_6 - Cd^{2+} 体系的滴定结果. 由此可以确定萃合物组成为 CdA_2 , $CdA_2 \cdot IIA$. 相应的萃合常数对数值分别为 $\lg \beta_{200} = 5.57$, $\lg \beta_{210} = 7.86$, 文献值 $\lg \beta_{200} = 5.42^{[7]}$.

由于 PMBP 对 Cu^{2+} 的萃取能力很强, 一般在 $pH = 3$ 时即出现第三相, 所以本文控制 pH 值在 3 以下. 结果列于表2中.

表 2 PMBP-C₆H₆-Cu²⁺体系用 PMBP 苯溶液滴定数据Table 2 Titration Data for the System PMBP-C₆H₆-Cu²⁺ with PMBP-C₆H₆ Solution

V_{PMBP} (ml)	pH	$y \times 10^{-15}$	$(\text{HA})_0 \times 10^2$ (mol · l ⁻¹)	lg y
2.000	2.61	1.334	0.4626	15.13
2.510	2.58	1.158	0.6206	15.06
2.800	2.56	1.284	0.7046	15.11
3.600	2.54	1.083	0.9510	15.04
4.600	2.52	1.160	1.243	15.06

Note: $V_0^0 = 25.00\text{ml}$; $V = 30.12\text{ml}$. Total amount of copper was 0.04921 mmol ; $9.9 \times 10^{-4}\text{ mmol NaOH}$ and $2.108 \times 10^{-3}\text{ mmol HNO}_3$ were added into the system in advance.

由表 2 中数据可知 lg y 值不随 $(\text{HA})_0$ 有明显变化。萃合物仅为 CuA_2 ，萃合常数的对数值 $\lg \beta_{200} = \lg \bar{y} = 15.18$ 。相应文献值 $\lg \beta_{200} = 14.42$ ⁽⁷⁾。

2. PMBP-P₃₅₀-S(溶剂)-M 体系萃合物组成及萃合常数的测定

对于协同萃取体系，采用 PMBP-P₃₅₀-S 混合溶液进行滴定。由于 PMBP 对 Cu^{2+} 的萃取能力很强，故本文未对含 Cu^{2+} 萃取体系进行研究。

(i) Pb^{2+} 体系的滴定

分别研究了 PMBP-P₃₅₀ 在苯、甲苯、二甲苯和四氯化碳中对 Pb^{2+} 的萃取机理。因节省篇幅，仅列出以四氯化碳作溶剂时的有关实验数据。用其他三种溶剂时的研究结果从略。

表 3 PMBP-P₃₅₀-CCl₄-Pb²⁺体系用混合液滴定数据Table 3 Titration Data for the System PMBP-P₃₅₀-CCl₄-Pb²⁺ with the Mixed Solution

V (ml)	pH	$\bar{n}'$	$y \times 10^{-11}$	$(E)_0 \times 10^4$ (mol · l ⁻¹)	$(B)_0 \times 10^2$ (mol · l ⁻¹)	V' (ml)	pH	$\bar{n}'$	$y \times 10^{-11}$	$(E)_0 \times 10^4$ (mol · l ⁻¹)	$(B)_0 \times 10^2$ (mol · l ⁻¹)
0.600	3.25	0.5782	1.504	4.276	0.8713	2.560	3.10	0.7474	4.164	5.134	3.571
0.940	3.21	0.6227	1.970	4.506	1.368	3.290	3.07	0.7888	5.097	5.278	4.483
1.350	3.16	0.6730	2.788	4.823	1.950	4.120	3.05	0.8180	5.775	5.318	5.465
1.861	3.13	0.7088	3.412	4.995	2.651	5.121	3.03	0.8486	6.522	5.334	6.576

Note: $V_0^0 = 25.00\text{ml}$; $V = 27.55\text{ml}$; $C_{\text{HA}} = 0.0200\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. The total amount of lead was 0.03786 mmol ; $7.693 \times 10^{-4}\text{ mmol HNO}_3$ and $7.216 \times 10^{-2}\text{ mmol NaOH}$ were added into the system in advance. The mixed solution was composed of PMBP($0.0200\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)-P₃₅₀($0.390\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)-CCl₄.

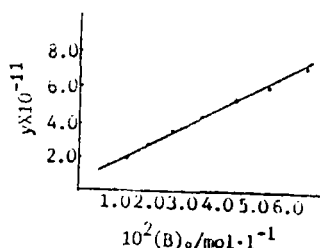


图 3 PMBP-P₃₅₀-CCl₄-Pb²⁺体系
y 与 $(B)_0$ 的关系

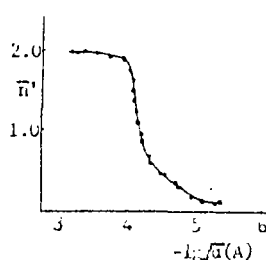
Fig.3 Plot of y versus $(B)_0$ for the system

PMBP-P₃₅₀-CCl₄-Pb²⁺

以 y 对 $(B)_0$ 作出图 3。由图可见萃合物组成为 PbA_2 及 $\text{PbA}_2 \cdot B$ ，求得相应的萃合常数的对数值 $\lg \beta_{200} = 10.96$ ， $\lg \beta_{210} = 12.94$ 。

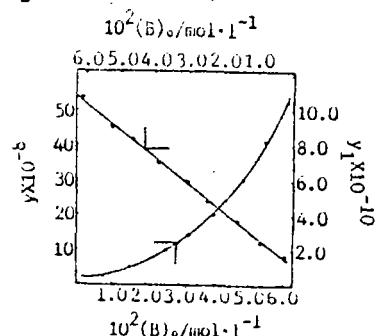
(ii) Cd^{2+} 体系的滴定

对 Cd^{2+} 的协同萃取研究了苯、甲苯等八种有机溶剂作溶剂时的萃取机理。以苯为溶剂时，用 NaOH 溶液滴定的实验曲线见图 4，用 PMBP 与 P₃₅₀ 的混合液滴定的实验曲线见图 5。用甲苯等其他七种溶剂作溶剂时的实验结果从略。

图4 PMBP- P_{350} - C_6H_6 - Cd^{2+} 体系 n' 与 $-\lg\sqrt{\alpha}(A)$ 的关系Fig.4 Plot of n' versus $-\lg\sqrt{\alpha}(A)$ for the system PMBP- P_{350} - C_6H_6 - Pb^{2+}

$$\cdot C_{HA} = 0.0857 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, C_B = 0.0253 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$C_{HA} = 0.0167 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, C_B = 0.0253 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

图5 PMBP- P_{350} - C_6H_6 - Cd^{2+} 体系 y 与 y_1 和 $(B)_0$ 的关系Fig.5 Plot of y and y_1 versus $(B)_0$ for the systemPMBP- P_{350} - C_6H_6 - Cd^{2+} .

由图4可以看出 y 值与 PMBP 浓度无关, 因此可以确定, 在有 P_{350} 存在时, 镉的萃合物中不含自加合物。由图5可以看出 y_1 与 $(B)_0$ 是线性关系, 由此可确定该萃取体系的萃合物组成为 CdA_2 、 $CdA_2 \cdot B$ 和 $CdA_2 \cdot 2B$, 同时求得相应的萃合常数对数值 $\lg\beta_{201} = 9.20$ 和 $\lg\beta_{202} = 12.30$ 。

表4 PMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 体系和 PMBP- P_{350} -S- Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 体系的萃合物组成及萃合常数的对数值 $\lg\beta_{2im}$ Table 4 Compositions of the Extracted Species and Values of $\lg\beta_{2im}$ for the SystemPMBP- C_6H_6 - Pb^{2+} 、 Cd^{2+} or Cu^{2+} and the System PMBP- P_{350} -S- Pb^{2+} or Cd^{2+}

system	$MA_2(HA)_mB$	1	2	3	4	5	6	7	8
PMBP-S- Pb^{2+}	PbA_2	10.07							
PMBP-S- Cd^{2+}	CdA_2	5.75							
	$CdA_2 \cdot HA$	7.80							
PMBP-S- Cu^{2+}	CuA_2	15.18							
PMBP- P_{350} -S- Pb^{2+}	PbA_2	12.07	11.93	11.85				10.98	
	$PbA_2 \cdot B$	13.38	13.49	13.58				12.94	
PMBP- P_{350} -S- Cd^{2+}	$CdA_2 \cdot B$	9.25	9.76	9.32	9.10	8.96	9.28	9.40	9.14
	$CdA_2 \cdot 2B$	12.30	11.90	11.68	11.49	11.20	10.85	11.80	11.68

Note: 1=benzene; 2=toluene; 3=xylene; 4=n-hexane; 5=n-heptane; 6=isopropyl ether; 7=carbon tetrachloride; 8=chloroform

二. 讨论

1. 两相滴定中, 用 HA 有机溶液作滴定剂比用 NaOH 或 HNO_3 溶液进行滴定要更为简便快速。用 NaOH 滴定每次仅能取得一个有用点, 实验需重复多次。而本文采用滴加整合萃取剂溶液的方法, 一次实验即可取得多个数据点, 且可得到令人满意的曲线; 另一方面, 用滴加萃取剂溶液的方法, 还可克服第三相的产生。不过用 NaOH 或 HNO_3 溶液滴定时, 某点的偶然误差对结果影响较小, 而且准确性要好些。

2. PbA_2 外层无水分子配位, 水溶性较小, 而且 Pb^{2+} 离子的强极化作用导致 $\text{Pb}-\text{O}$ 键共价性较强, 因此萃合常数较大. PbA_2 中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的配位数可以认为是 4. 当有 P_{350} 存在时, 实验结果表明, 有一个 P_{350} 分子加合上去, 形成 $\text{PbA}_2 \cdot \text{B}$, 其中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的配位数可认为是 5. 这样, 萃合物的分配比虽增大, 但可能由于空间障碍较大, 萃合物的稳定性却降低, 因此协同萃取作用不大. Cd^{2+} 离子的配位数最高为 6, 从 $\lg\beta_{200}$ 较小, 可知萃合物 CdA_2 中含有配位水分子. $\lg\beta_{210}$ 明显增大, 是由于 HA 取代一个配位水分子的结果. 实验未发现 $\text{CdA}_2 \cdot 2\text{HA}$ 存在的迹象, 却有 $\text{CdA}_2 \cdot 2\text{B}$ 存在, 这可能是由于 PMBP 中巯基氧路易斯碱性较弱, 空间位阻也较大之故. PMBP 对 Cu^{2+} 离子的萃取能力最强, 实验表明萃合物中无配位水分子, 这显然与 Cu^{2+} 离子形成平面正方形结构配合物的 LFSE 高, 以及在该体系中形成大 π 共轭体系的可能性有关. 可以设想该体系的协萃作用很小.

参 考 文 献

- [1] Jensen, B.S., *Acta. Chem. Scand.*, 13, 1668(1959).
- [2] 黎乐民、徐光亮, 高等学校化学学报, 2, 12(1981).
- [3] 王文清、牟西茹, 高等学校化学学报, 2(3), 275(1981).
- [4] 梁协池等, 中国化学会无机化学第二届年会论文摘要汇集(中), E-13(1983), 电溪.
- [5] 吴斌、王开毅、张祥麟, 化学学报, 44, 516(1986).
- [6] 吴斌、王开毅、张祥麟, 中南矿冶学院学报(英文版), 18(4), 464(1987).
- [7] Arora, H.C. et al., *Indian J. Chem.*, 11(1), 78(1973).

EXTRACTION MECHANISM OF $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ AND $\text{Cu}(\text{II})$ WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-PYRAZOL-5-ONE(PMBP) AND DI(1-METHYLHEPTYL) METHYLPHOSPHONATE(P_{350})

Wu Bin Wang Kaiyi Zhang Xianglin

(Department of Chemistry, South Central University of Technology, Changsha 410083)

The chelate extraction of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ with PMBP(HA) in benzene and synergistic extraction of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ with PMBP and P_{350} (B) in each of eight organic solvents were investigated by using the two-phase titration method. The formulas of the extracted species have been suggested and the extracting equilibrium constants $\beta_{2\text{fm}}$ corresponding to the extracted chelates $\text{MA}_2(\text{HA})_i$ mB have been evaluated (abbreviated).

Keywords: extraction synergistic extraction mechanism lead ion cadmium ion
copper ion