

1, 10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基) 癸二酮-[1, 10]与 1, 10-菲罗啉或 2, 2'-联吡啶对 钴(II)的协同萃取行为研究

丁中涛 刘松愈 张天发
(云南大学化学系, 昆明 650091)

本文研究了 1, 10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1, 10](H_2A)与 1, 10-菲罗啉(phen)或 2, 2'-联吡啶(dipy)对 $Co(II)$ 的协同萃取行为。确定了协萃配合物的组成为 $CoA \cdot B$ (B 分别为 phen 和 dipy), 求得萃取平衡常数 $\log K_{ex}$ 分别是 4.78(H_2A +phen)和 1.61(H_2A +dipy), 并对协萃配合物的 IR 谱进行了讨论。

关键词: 整合萃取剂 钴 1, 10-菲罗啉 2, 2'-联吡啶 协同萃取

H_2A 是双酰代吡唑酮类整合萃取剂, 已用于对钆、铀和稀土^[1]及铁、钴、镍^[2]的萃取。本文研究了 H_2A + B (B 分别为 phen 和 dipy)的三氯甲烷体系对 $Co(II)$ 的协同萃取行为, 并制得了固态协萃配合物, 讨论了其 IR 谱。

实 验 部 分

一. 试剂

H_2A 按文献[3]合成, 熔点、元素分析和红外光谱均与文献相符。 $Co(II)$ 标准溶液由高纯金属钴经硝酸溶解, 稀释定容而得。其余试剂均为分析纯, 所有用水均为离子交换水。

二. 仪器

PHS-2 型酸度计, WYX-402 型原子吸收分光光度计, PE-2400 自动元素分析仪, 岛津 IR-450S 型红外分光光度计。

三. 萃取试验

在一系列 50ml 具塞瓶中进行。水相酸度以 HAc + $NaAc$ 缓冲体系控制, $\mu=0.5(Na^+$, H^+ , $NO_3^-)$, $Co(II)$ 的初始浓度为 $4.0 \times 10^{-4} mol/l$ 。取等体积的两相溶液于 $25 \pm 0.5^\circ C$ 下振荡 15 分钟(经试验已达平衡)。静置分层后分出水相, 测定水相的 pH 和 $Co(II)$ 浓度(原子吸收分光光度法)。有机相中的 $Co(II)$ 含量由差减法求得。

四. 固态协萃配合物的制备

取 40ml 总摩尔数为 $1.2 \times 10^{-3} mol$ 的 $Co(II)$ 溶液于 100ml 具塞瓶中, 以 HAc + $NaAc$ 控制一定 pH(H_2A +phen: 4.2, H_2A +dipy: 4.5)。然后加入等体积有机相, 使 H_2A 和 B 的总摩尔数均为 $1.0 \times 10^{-3} mol$ 。按萃取试验操作萃取, 静置分层后分出有机相, 将其挥发一部分后, 滴

入石油醚中, 则有桔红色沉淀, 过滤沉淀, 用三氯甲烷-石油醚(1:4)多次重结晶, 并在 50℃ 下烘干。

结 果 与 讨 论

一. 协萃剂 B 对分配比的影响

由于 phen 和 dipy 既能起到协萃作用, 又能与 Co(II) 形成很稳定的水相配合物, 为此考察了其浓度对协萃分配比的影响(图 1)。由图可见当 B 的用量超过一定量后, 水相中 B 浓度显著增大, 水相负反应影响显著, 使协萃分配比反而随 B 用量的增加而减小。

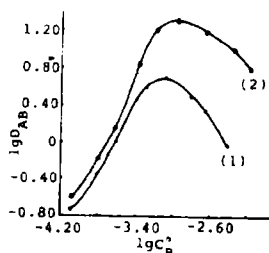


图 1 B 对分配比的影响

Fig.1 Effect of B on $\log D_{AB}$

(1) phen: $C_{H_2A}^0 = 0.01 \text{ mol/l}$

pH = 2.62

(2) dipy: $C_{H_2A}^0 = 0.01 \text{ mol/l}$

pH = 3.25

二. 温度对分配比的影响

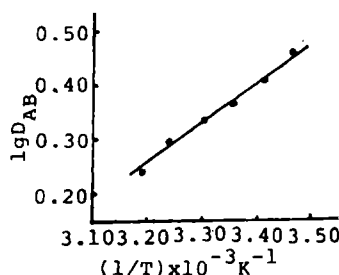
考察了温度对 $H_2A + \text{phen}$ 萃取 Co(II) 的分配比的影响。结果表明 D_{AB} 随 T 的升高而降低, 说明萃取过程是放热过程。其 $\log D_{AB} - (1/T)$ 呈良好的线性关系(图 2), 根据 $\Delta \log D_{AB} / \Delta (1/T) = -\Delta H / 2.303 R^{[4]}$, 求得协萃反应的 $\Delta H = -14.11 \text{ kJ/mol}$ 。

图 2 温度对 $H_2A + \text{phen}$ 协萃 Co(II) 的影响

Fig.2 Effect of temperature on the extraction of Co(II) with H_2A and phen

$C_{H_2A}^0 = C_{\text{phen}}^0 = 0.01 \text{ mol/l}$

pH = 3.56



三. 协萃配合物的组成

1. 等摩尔系列法 保持有机相中 $H_2A + B$ 的总摩尔数不变, 改变二者的摩尔分数, 萃取平衡后, 求出有机相中钴的含量, 以其对 B 的摩尔分数 x_B 作图(图 3)。由图可见, 当 $x_B = 0.5$ 时, 有机相中 C_0 浓度最大, 表明协萃配合物中 $H_2A : B = 1 : 1$ 。

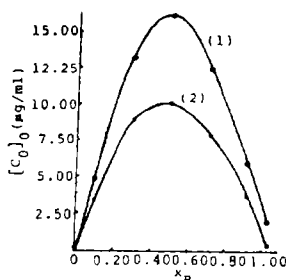


图 3 等摩尔系列法研究协萃配合物的组成

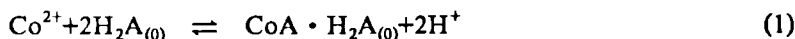
Fig.3 Study on the synergistic extraction by the equar mole serial method

$C_{H_2A}^0 + C_B^0 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

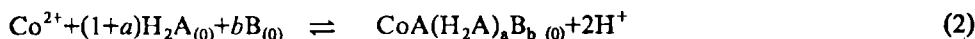
pH = 3.34

(1) $H_2A + \text{phen}$ (2) $H_2A + \text{dipy}$

2. 斜率法 H_2A 单独萃取 $\text{Co}(\text{II})$ 的反应^[2]为:



再根据电中性原理, 可设二元协萃反应为:



$$K_{AB} = \frac{[\text{CoA}(\text{H}_2\text{A})_a\text{B}_b]_0 [\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] [\text{H}_2\text{A}]_0^{(1+a)} [\text{B}]_0^b} = D_{AB} \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot y}{[\text{H}_2\text{A}]_0^{(1+a)} [\text{B}]_0^b} \quad (3)$$

$$\text{于是 } \log D_{AB} = \log K_{AB} + (1+a) \log [\text{H}_2\text{A}]_0 + b \log [\text{B}]_0 + 2\text{pH} - \log y \quad (4)$$

其中 y 是考虑了 Co^{2+} 与水相中 B 和 Ac^- 配位的负反应系数, $y = 1 + \sum_{n=1}^3 \beta_{1n} [\text{B}]^n + \sum_{n=1}^2 \beta_{2n} [\text{Ac}]^n$

(β_{1n} 和 β_{2n} 分别是 Co^{2+} 与 B 和 Ac^- 形成水相配合物的稳定常数), $D_{AB} = D_{AB} - D_A - D_B$, 其中 D_A 和 D_B 分别是 H_2A 和 B 单独萃取 Co^{2+} 时的分配比, 较小时可以忽略。

$$[\text{H}_2\text{A}]_0 = C_{\text{H}_2\text{A}}^0 - (1+a)[\text{CoA}(\text{H}_2\text{A})_a\text{B}_b] \quad (5)$$

考虑到 B 在水相中与 H^+ 的缔合、与 Co^{2+} 的配位及其在两相的分配, 则有:

$$[\text{B}]_a = \frac{C_{\text{B}}^0 - b[\text{CoA}(\text{H}_2\text{A})_a\text{B}_b]}{1 + K_{d(B)} + K_{BH} + [\text{H}^+] + \sum_{n=1}^3 m\beta_{1n} [\text{B}]_a^{(n-1)} C_{\text{Co}^{2+}} / y} \quad (6)$$

$$[\text{B}]_0 = K_{d(B)} \cdot [\text{B}]_a$$

其中 C_{B}^0 为 B 在有机相中的初始浓度, $C_{\text{Co}^{2+}}$ 为水相中钴的浓度。

实验开始时, 式中系数未知, 只能用起始浓度代替平衡浓度作图, 求出直线斜率, 取与之相近的整数为式中系数, 然后用迭代法求出平衡浓度, 再精确作图和计算平衡常数。其中 phen 和 dipy 的两相分配常数 $K_{d(B)}$ 分别为 $117 \pm 7^{[5]}$ 和 143 ± 6 (紫外光谱法测定), 它们的质子合常数 K_{BH} 引自文献[6], β_{1n} 也引自文献[6], β_{2n} 引自文献[7]。

若固定水相 pH 、 $[\text{B}]_0$ 和 y , 则 $\log D_{AB}$ 与 $\log [\text{H}_2\text{A}]_0$ 有直线关系(图 4), 其斜率 $(1+a)$ 约为 1, 所以 $a=0$, 由等摩尔系列法结果知 $b=a+1$, 则 $b=1$ 。

若固定 $[\text{H}_2\text{A}]_0$, 且令 $\log Z = \log D_{AB} - b \log [\text{B}]_0 + \log y$, 则由式(4)知 $\log Z$ 对 pH 作图应为一条斜率为 2 的直线, 实验结果与此相符(图 5)。

以上研究表明, 协萃配合物的组成为 $\text{CoA} \cdot \text{B}$ 。

四. 萃取平衡常数的计算

根据以上实验结果, 采用式(4)可求得协萃体系的萃取平衡常数分别为(1) $\text{H}_2\text{A} + \text{phen}$: $\log K_{AB} = 4.78 \pm 0.10$; (2) $\text{H}_2\text{A} + \text{dipy}$: $\log K_{AB} = 1.61 \pm 0.09$ 。

与 H_2A 单独萃取 $\text{Co}(\text{II})$ 的结果($\log K_A = -5.12$)^[2]相比, 两个协萃体系的萃取平衡常数分别增加了近 10 个和 7 个数量级, 可见协萃效应非常显著。这可能是由于 $\text{Co}(\text{II})$ 不仅与 H_2A 上的四个氧配位成环, 而且还同 B 上的两个 N 配位, 再次成环, 同时刚好满足 $\text{Co}(\text{II})$ 六配位的要求, 因而稳定性很强。

五. 协萃固态配合物的组成和 IR 谱

1. 元素分析
- 元素分析结果(表1)表明: 协萃固态配合物的组成与前述实验结果一致。
2. 红外光谱
- 以 KBr 压片法测得了配体和协萃配合物的 IR。配体中 2600cm⁻¹ 附近的

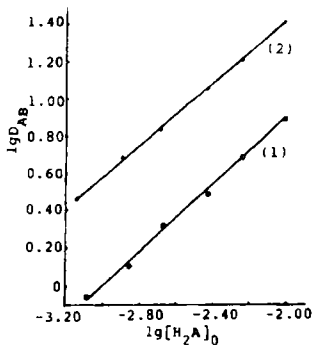


图 4 [H₂A]₀ 对分配比的影响

Fig.4 Effect of H₂A on logD_{AB}

- (1) H₂A+phen: log[B]₀ = -2.07 ± 0.01,
log y = 7.55 ± 0.02, pH = 3.86
- (2) H₂A+dipy: log[B]₀ = -2.04 ± 0.01,
log y = 3.57 ± 0.01 pH = 3.78

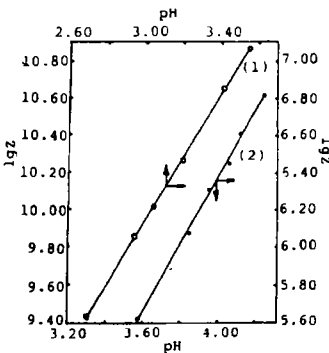


图 5 pH 对分配比的影响

Fig.5 Effect of pH on logZ (logZ

- = logD_{AB} - b log[B]₀ + log y)
- log[H₂A]₀ = -2.01 ± 0.01
- (1) H₂A+phen;
- (2) H₂A+dipy

表 1 协萃配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis Data of the Synergistic Extracted Complexes

synergistic extracted complexes	element	C%		H%		N%		Co%	
		found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
CoA · phen		66.99	67.10	5.30	5.36	11.09	11.18	7.70	7.84
CoA · dipy		66.08	66.01	5.69	5.54	11.56	11.55	8.10	8.10

宽带为 H₂A 中 OH...O 氢键产生, 形成配合物后, 该谱带消失, 表明 Co(II) 已取代了醇羟基上的氢, 与氧原子配位。配体中 1625cm⁻¹ 处的 >C=O 吸收峰, 配位后红移到 1610cm⁻¹, 这是 Co(II) 与羰基上的氧配位的证据之一。1610 和 1490cm⁻¹ 的两个吸收被认为是配合物中 >C=O 的反对称和对称伸缩振动^[8]。phen 和 dipy 中 1590~1530cm⁻¹ 间的 ν_{C=N} 吸收由于在配合物中重叠较多, 不易辨认, 但可见到 phen 在 840 及 720cm⁻¹ 的 C-H 面外变形振动^[9]。dipy 的特征吸收 990cm⁻¹ 和其 C-H 面外变形振动 730cm⁻¹ 也可在配合物光谱中见到^[10]。这说明 phen 和 dipy 参与了配位。

参 考 文 献

- [1] 林仲平、刘松愈、张天发, 无机化学学报, 5(4), 52 (1989).
[2] 卢 文、董学畅、任孝芬、马志红, 应用化学, 8(6), 92(1991).
[3] 董学畅、刘复初、赵雁来, 化学学报, 41(9), 848(1983).
[4] 徐光宪、王文清、吴瑾光、高宏成、施 鼎, 萃取化学原理, 上海科学技术出版社, 上海, 75页 (1984).
[5] 罗润明、程 立、安乐新、张定荣, 无机化学, 2(2), 39(1986).
[6] 程广禄、上野景平、今村寿明, 有机分析试剂手册, 地质出版社, 北京, 240 页(1985).
[7] 常文保、李克安, 简明分析化学手册, 北京大学出版社, 北京, 132 页(1982).
[8] 梁映秋、赵永年、傅兴吉、陈 滇、李声崇, 科学通报, 29(4), 210(1984).
[9] 董文基、李小静、完颜辉、牛晚扬、杨汝栋, 无机化学学报, 7(2), 175(1991).
[10] 黄海虹、陆维敏、董 南, 无机化学学报, 6(1), 70(1990).

STUDY ON THE SYNERGISTIC EXTRACTION OF
COBALT(II) WITH 1,10-BIS(1'-PHENYL-3'
-METHYL-5'-OXOPYRAZOLE-4'-YL)-1,10-DECANEDIONE
AND 1,10-PHENANTHROLINE OR 2,2'-BIPYRIDYL

Ding Zhongtao Liu Songyu Zhang Tianfa

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

With the 1,10-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-oxopyrazole-4'-yl)-1,10-decanedione(H_2A) and 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridyl (dipy), the synergistic extraction behaviors of $Co(II)$ have been investigated. The synergistic extracted complexes have been shown to be $CoA \cdot phen$ and $CoA \cdot dipy$ respectively. The values of the extraction equilibrium constants show large synergistic effect. The solid synergistic extracted complexes were prepared and its IR has been discussed.

Keywords: chelating extractant cobalt(II) 1,10-phenanthroline 2,2'-bipyridyl
 synergistic extraction