

N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸萃铍() 机理的研究

*

程德平* 夏式均
(杭州大学 化学系, 杭州 310028)

本文研究了伯胺 N₁₉₂₃ 萃淋树脂在 N₁₉₂₃ 成盐和不成盐时不同条件下吸附铍的反应机理, 通过等摩尔系列法和斜率法等方法确定了萃合物的组成, 用红外光谱(IR)和核磁共振法(NMR) 分析了吸萃的不同机理。

关键词 铍 机理 萃淋树脂 伯胺

伯胺 N₁₉₂₃ 是一种国产萃取剂, 文献[1 ~ 3] 曾以高分子胺-硅球研究了铍萃取色层的性能、分析应用及机理, 我们也曾研究了伯胺 N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸萃铍的性能。本文用原子吸收法详细探讨了 N₁₉₂₃ 萃淋树脂在成盐和不成盐情形下吸附铍的不同机理, 取得了较好的结果。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

伯胺 N₁₉₂₃ 由上海有机所实验厂提供(R₁R₂CHNH₂, R = C₁₉₋₂₃, 平均分子量为 280. 69), 铍标准液以氯化铍配成 1. 0 mg/ml 铍标准溶液。

PE-683 型红外光谱仪, EM-390 型核磁共振仪, WFX-4D 型原子吸收分光光度计, THZ-82 型恒温振荡器。

N₁₉₂₃ 萃淋树脂由苯乙烯、二乙烯苯自行制备而得, 筛取直径为 0. 18 ~ 0. 25 mm 的树脂备用。

二. 实验方法

预备实验表明振荡 80 min, N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸附铍可达平衡。实验中准确称取树脂 100 mg 若干份置于具塞锥形瓶中, 加一定体积铍标准液, 以缓冲液或盐酸及 NH₄Cl 调节氢离子或氯离子浓度, 去离子水稀释至 30 ml, 在振荡器上振荡 3 h, 取清液用原子吸收法测定残留铍量, 差减法计算铍的 E% 和分配比 D。

文中实验条件除注明外, 体系温度为 15 ± 1 , 液相铍起始浓度为 2. 8 mg/ml, [H⁺]、[Cl⁻] 分别为 0. 1 mol/l, N₁₉₂₃ 负载量为 1. 35 mmol/g。

结 果 与 讨 论

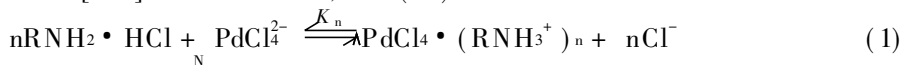
一. N₁₉₂₃ 用盐酸预平衡后吸附铍的机理

* 收稿日期: 1995-03-13。

* 通讯联系人。

第一作者: 程德平, 男, 32 岁, 讲师, 研究方向配位化学。

1. $[\text{Cl}^-]$ 恒定时, $[\text{H}^+]$ 对钯吸附性能的影响 从图 1 可见, 液相酸度 $\leq 0.1 \text{ mol/l}$ 时, 对钯吸附性能基本无影响。胺与盐酸作用易成盐, K_{H} 较大^[4], 当 N_{1923} 用盐酸预平衡后, 胺基本上全部转化为盐, 在低酸度 $[\text{H}^+] \leq 0.1 \text{ mol/l}$ 时, 对钯() 的吸附反应为:



N_{1923} 萃淋树脂吸附钯总量为 $\sum_{i=1}^N [\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3^+)_n]$

$$\text{分配比 } D = \frac{\sum_{i=1}^N [\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3^+)_n]}{[\text{PdCl}_4^{2-}]} \quad (2)$$

以 K_n 式代入(2)式得:

$$D = [\text{Cl}^-]^{-n} \sum_{i=1}^N K_n [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]^n$$

取对数:

$$\log D = \log \sum_{i=1}^N \left\{ K_n [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]^n \right\} - n \log [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

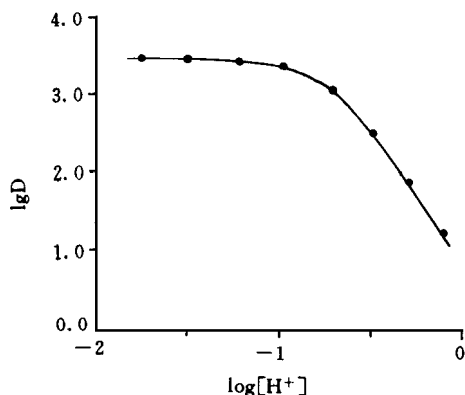


图 1 酸度对吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of acidity on the adsorption properties

2. 斜率法 由(3)式, 作 $\log D \sim \log [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]$ 、 $\log D \sim \log [\text{Cl}^-]$ 图可确定 n 值。

从图 2、图 3 所得直线斜率分别接近 2 或 -2, 表明 $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ 双分子参与反应, 或二个 Cl^- 参加反应, 即 $n=2$ 。

3. 等摩尔系列法 称取不同量 N_{1923} 萃淋树脂几份, 加不同量的钯标准溶液使 Pd^{2+} 与 N_{1923} 的总摩尔数为 $100 \mu\text{mol}$, 按吸附平衡法所得结果以吸附量 Q 对 $[\text{Pd}]/[\text{Pd}] + [\text{N}_{1923}]$ 作图, 求得最大吸附量时, $[\text{Pd}]/[\text{Pd}] + [\text{N}_{1923}]$ 为 0.33, 说明吸附物分子中含二个 N_{1923} 分子和一个钯原子, 即 $n=2$ 。可见, 等摩尔法和斜率

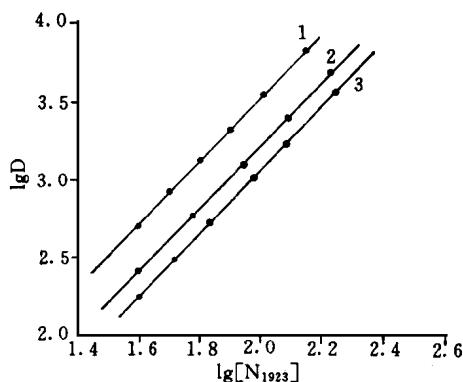


图 2 不同 N_{1923} 负载量对 D 的影响

Fig. 2 Effect of quantity of N_{1923} on the D
 $[\text{Cl}^-]$: 1. 0.05 mol/l ; 2. 0.1 mol/l ;
 3. 0.3 mol/l

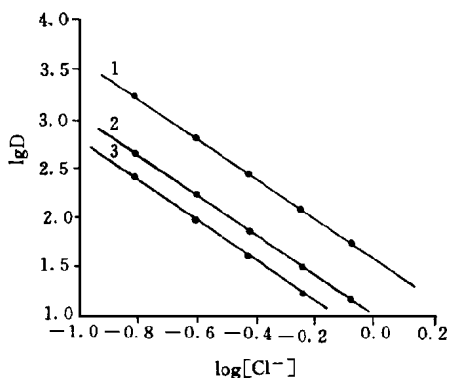


图 3 $[\text{Cl}^-]$ 对吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of $[\text{Cl}^-]$ on the adsorption properties
 N_{1923} content: 1. 1.35 mmol/g ; 2.
 1.12 mmol/g ; 3. 0.93 mmol/g

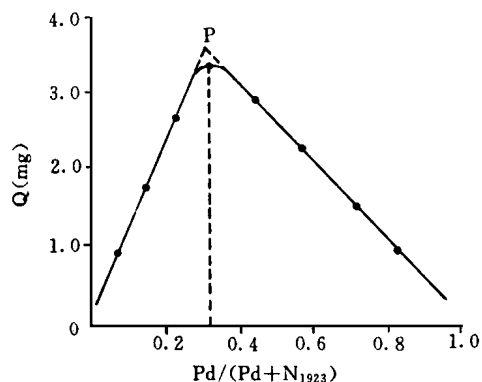
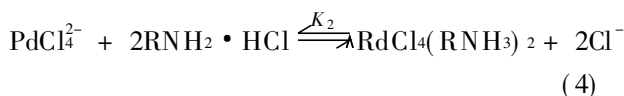


图 4 等摩尔系列法

Fig. 4 Constant mole method

法所得结果相符合。因此, 吸附物分子组成为 $\text{PdCl}_4 \cdot (\text{RNH}_3)_2$, 其反应类似于液液萃取中阴离子交换机理^[5,6]。

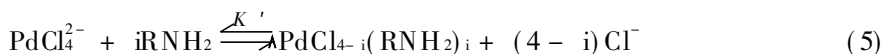


二. 未用盐酸酸化的 N₁₉₂₃ 萃淋树脂机理

1. 酸度对吸附性能的影响 以缓冲液或盐酸调节液相的初始酸度, 未酸化 N₁₉₂₃ 萃淋树脂对钼的吸附性能, 在微酸性 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0 介质中吸附性能基本未变, 分配比 D 值较大。酸度稍大时, 在 D 值 - $\log[\text{H}^+]$ 所作图中, 随 HCl 浓度增大至 pH 1.0 时, N₁₉₂₃ 萃淋树脂对钼的吸附 D 值急骤减小, 因此, 选择 pH 4

时进行实验。

2. 未成盐 N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸附机理的探讨 假如 N₁₉₂₃ 萃淋树脂对钼的吸附反应为:



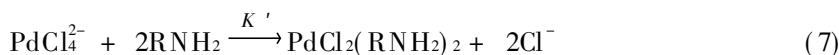
分配比 $D = K [\text{RNH}_2]^i / [\text{Cl}^-]^{4-i}$

取对数 $\log D = \log K + i \log [\text{RNH}_2] - (4-i) \log [\text{Cl}^-] \quad (6)$

(1) 斜率法 在 pH4 的条件下, 研究不同负载量 N₁₉₂₃ 以及氯离子浓度对钼吸附性能的影响。控制 $[\text{Cl}^-]$ 为 0.05 和 0.30 mol/l 时, 不同未成盐 N₁₉₂₃ 负载量对 D 的影响, 以 $\log D \sim \log [\text{RNH}_2]$ 作图所得的二条直线斜率都接近 2, 说明 i 值是 2。氯离子浓度对未成盐 N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸附性能的影响, 以 $\log D \sim \log [\text{Cl}^-]$ 作图所得的直线斜率接近 -2, 也得 $i=2$ 的结论。

(2) 等摩尔系列法 以确定 N₁₉₂₃ 未成盐对吸附物分子组成, 作等摩尔系列曲线, 求得最大吸附量时 $[\text{Pd}]/[\text{Pd}] + [\text{N}_{1923}]$ 为 0.34, 说明吸附物分子组成为二个 N₁₉₂₃ 分子和一个钼原子, 由此也可确认 i 为 2。

因此, N₁₉₂₃ 萃淋树脂未成盐情况下吸附钼的反应过程是由于伯胺空间位阻小而形成内配位机理^[7]。

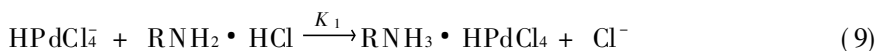


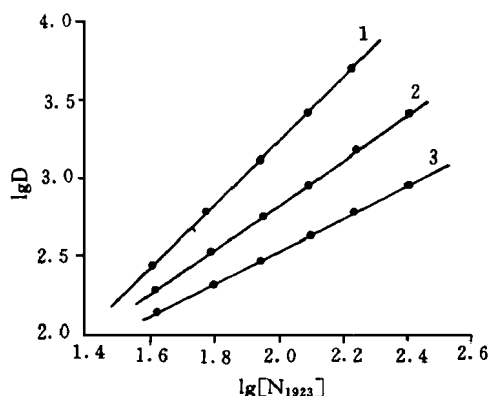
三. 盐酸浓度对钼吸附机理的影响

从图 5 的实验结果可以看出, 盐酸浓度影响 N₁₉₂₃ 萃淋树脂对钼() 的吸附机理。在 HCl 浓度高时, 体系中存在下述平衡:



即 N₁₉₂₃ 萃淋树脂吸附 PdCl_4^{2-} 的同时, 也可能吸附 HPdCl_4^- 。



图 5 $[\text{HCl}]$ 对吸附机理的影响Fig. 5 Effect of $[\text{HCl}]$ on the adsorption mechanism $[\text{HCl}]$: 1. 0.1 mol/l; 2. 0.3 mol/l; 3. 0.5 mol/l

此时:

$$D = \frac{[\text{RNH}_3 \cdot \text{HPdCl}_4] + [(\text{RNH}_3)_2\text{PdCl}_4]}{[\text{HPdCl}_4^-] + [\text{PdCl}_4^{2-}]} \quad (10)$$

从(8)式可得:

$$K_H = \frac{[\text{HPdCl}_4^-]}{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{H}^+]} \quad (11)$$

若令:

$$m = \frac{[\text{HPdCl}_4^-]}{[\text{PdCl}_4^{2-}]} = K_H[\text{H}^+] \quad (12)$$

$$n = \frac{[\text{RNH}_3 \cdot \text{HPdCl}_4]}{[(\text{RNH}_3)_2\text{PdCl}_4]} \quad (13)$$

从式(9)与式(4)可得:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{RNH}_3 \cdot \text{HPdCl}_4][\text{PdCl}_4^{2-}][\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]}{[(\text{RNH}_3)_2\text{PdCl}_4][\text{HPdCl}_4^-][\text{Cl}^-]} \quad (14)$$

将(12)、(14)式代入(13)式可得:

$$n = \frac{K_1 K_H [\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{K_2 [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]} \quad (15)$$

以(11)、(12)式代入(10)式整理得:

$$D = \frac{1 + n}{1 + m} \cdot \frac{[(\text{RNH}_3)_2\text{PdCl}_4]}{[\text{PdCl}_4^{2-}]} \quad (16)$$

由(4)式得:

$$K_2 = \frac{[(\text{RNH}_3)_2\text{PdCl}_4][\text{Cl}^-]^2}{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]^2} \quad (17)$$

将(17)式代入(16)式, 即为:

$$D = \frac{1 + n}{1 + m} \cdot \frac{K_2 [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]^2}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (18)$$

将(18)式偏微分, 得:

$$\left\{ \frac{\partial \log D}{\partial \log [\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]} \right\}_{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} = 1 + \frac{1}{1 + n} \quad (19)$$

由(19)式可见, $\log D \sim \log[\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}]$ 直线的斜率取决于 n 值, 在低酸度时, n 值可忽略, 斜率接近于 2, 在盐酸浓度较高时, n 值增大, 斜率在 2 与 1 之间, 趋向于 1, 这与图 5 结果相符。

从以上结果可见, N₁₉₂₃萃淋树脂吸附钼的机理类似于液-液萃取, 只是酸度范围稍有差异, 因此, 本方法可看作与液-液萃取相类似的固液萃取, 只是前者作为支持体的共聚物代替了后者液液萃取中的有机溶剂, 上述吸附过程结果与萃取类似^[5, 6]。

四. 红外与核磁共振光谱

为了进一步确证二种不同键合类型萃取物的吸附机理, 进行了红外和核磁共振谱的研究分析。IR 谱图(图 6)表明 RNH_2 中的 $\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$ 、 $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$ 、 $\delta_{\text{NH}}^{\text{as}}$ 峰分别在 3370、3300 和 1620 cm^{-1} 处出现, 生成 $\text{PdCl}_2(\text{RNH}_2)_2$ 后, 仍出现 $-\text{NH}_2$ 基中的 $\text{N}-\text{H}$ 振动峰, 但吸收峰的位置分别移至 3209、3109 和 1537 cm^{-1} 。这说明 RNH_2 是以配位键的形式和 $\text{Pd}(\)$ 结合, 从而导致 $\text{N}-\text{H}$ 键强度减弱, 而在萃取物 $\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3)_2$ 中, $\text{N}-\text{H}$ 振动表现出 $-\text{NH}_3^+$ 的特征, 在 1600、1495 cm^{-1} 处出现了 $-\text{NH}_3^+$ 的两个弯曲振动峰, 说明在萃取物中, 胺是以 $-\text{NH}_3^+$ 形式存在的。

NMR 谱如图 7。 RNH_2 的 NMR 谱表明 $-\text{NH}_2$ 上的 ^1H 化学位移为 1.15 ppm, 与 N 相连的仲碳上的 ^1H 化学位移为 2.47 ppm, 形成 $\text{PdCl}_2(\text{RNH}_2)_2$ 后, 它们分别移至 4.58 和 3.45 ppm, 进一步证实了 RNH_2 是以配位键和 $\text{Pd}(\)$ 结合的。配位后, 氮原子周围的电子云密度减小, 导致与其相连的氢原子屏蔽作用变小, 从而使 ^1H 的化学位移向低场方向移动, 同样, 仲碳上的 ^1H 峰亦产生移动。 $\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3)_2$ 的 NMR 谱表明与氮相连的 ^1H 峰出现在 7.00 ppm 处, 确认了在萃合物中胺是以 RNH_3^+ 的形式存在。从 IR 和 NMR 谱的分析进一步说明在 N₁₉₂₃萃淋树脂萃取过程中确实存在上述两种机理。

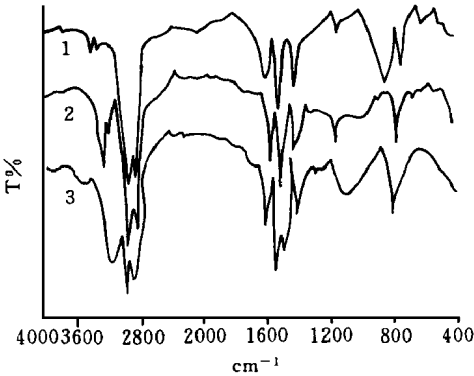


图 6 红外光谱

Fig. 6 IR spectra

1. RNH_2 ; 2. $\text{PdCl}_2(\text{RNH}_2)_2$; 3. $\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3)_2$

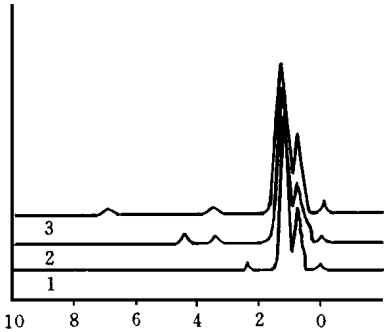


图 7 NMR 谱

Fig. 7 NMR spectra

1. RNH_2 ; 2. $\text{PdCl}_2(\text{RNH}_2)_2$; 3. $\text{PdCl}_4(\text{RNH}_3)_2$

参 考 文 献

- [1] 吴一梅、周志瑞, 分析化学, **18**(10), 925(1990).
[2] 吴一梅、周志瑞, 分析试验室, **9**(6), 55(1990).
[3] 吴一梅、周志瑞, 分析化学, **19**(2), 231(1991).
[4] 庄文德, 分析化学, **3**(2), 156(1975).
[5] 乐少明、李德谦、倪嘉缙, 无机化学, **3**(2), 80(1987).
[6] 乐少明、李德谦、倪嘉缙, 应用化学, **4**(1), 26(1987).
[7] 沈静兰、盖会发、孙思修、高自立, 贵金属, **7**(1), 6(1986).

ADSORPTION MECHANISM OF PALLADIUM WITH PRIMARY AMINE N₁₉₂₃ LEVEXTREL RESIN

Cheng Deping

Xia Shijun

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The adsorption mechanisms of palladium with primary amine N₁₉₂₃ levextrel resin were studied when it doesn't form salt or it is in salt forming condition. The adsorption compounds have been determined and the different mechanisms have been analysed from the results obtained by using constant mole method, slope method, IR and NMR spectra, and also discussed the different mechanism in lower or higher concentration of [HCl] on the theory.

Keywords: **palladium** **adsorption mechanism** **levextrel resin**
 primary amine