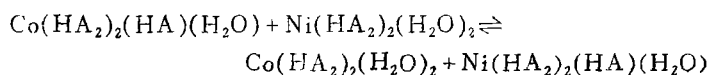


萃合物分子结构 对萃取钴镍选择性影响的研究

杨学强 陈美延 郑带娣 林有的 计亮年
(化学系)

摘 要

本文研究了在P₅₀₇和P₂₀₄萃取钴镍体系中,有机相萃合物的组成、结构和萃取反应机理。首次发现在P₂₀₄萃取钴镍的有机相中存在如下取代反应:



证实萃合物分子结构对萃取选择性有显著影响。

(2-乙基己基)膦酸单(2-乙基己基)酯(简称P₅₀₇)和二(2-乙基己基)磷酸(简称P₂₀₄)是湿法冶金工业分离钴镍的萃取剂。它们的分子结构只差一个氧原子,但对钴镍萃取的选择性前者比后者高几十倍。探讨P₅₀₇和P₂₀₄萃取钴镍的萃合物分子结构对萃取选择性的影响,对于新型高效的钴镍萃取剂的分子设计和合成具有指导意义。

一、实验部分

1. 试剂

- (1) P₂₀₄和P₅₀₇用铜盐法纯化。
- (2) 200 溶剂汽油的纯化,用浓硫酸磺化除去不饱和烃,用1M NaOH洗涤多次,再用蒸馏水洗至中性,常压蒸馏取150~180℃馏份。
- (3) NiSO₄·6H₂O、CoSO₄·7H₂O、(NH₄)₂SO₄、NH₃·H₂O、NaOH和环己烷,均为AR级试剂。

本文1984年11月收到。

中国科学院基金资助课题。

*参加本文工作的还有江涛、雷柱、陈立坚、石伟坤等八三届学生。

2. 主要仪器

日本岛津UV-240紫外可见分光光度计；
美国170SX红外光谱仪。

3. 实验方法

(1) 萃取平衡

用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 维持水相离子强度，萃取温度为 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 。水相与有机相比1:1。用浓氨水调节萃取pH值。搅拌15分钟，恒温静置15分钟。分相后水相pH值用酸度计测定，金属离子浓度用EDTA容量法滴定。有机相金属离子浓度用差减法求得。

(2) 萃取饱和有机相制备

含镍萃取饱和有机相：取一定量浓度为0.2M的 P_{507} 或 P_{204} 环己烷溶液，加入使其100%皂化的NaOH溶液，充分振荡后，加入等体积的0.5M NiSO_4 溶液再次振荡，用稀碱调节水相pH值接近中性，直至有机相萃镍达到饱和。分相后的饱和有机相再用1M Na_2SO_4 洗涤2~3次，经离心分离除去饱和有机相中的夹带水。

含钴萃取饱和有机相：除了 P_{507} 或 P_{204} 的浓度改为0.02M和 CoSO_4 溶液为0.05M外，其余步骤同上。

(3) 萃取钴镍过程，两相电子光谱的测定

模拟工业试验的萃取条件，将25% P_{507} 环己烷溶液皂化70%，然后与pH等于4和浓度为20克/升 CoSO_4 的水相接触，振荡15秒钟，静置5分钟分相。测定此时有机相的电子光谱。在分出来的还含有 Co^{2+} 的水相中，配成约含70克/升 NiSO_4 的钴镍混合水相。测定此时水相的电子光谱。让第一次萃钴时的有机相再次与钴镍混合水相按1:1的相比接触，振荡10分钟达平衡。测定此时水相和有机相的电子光谱。

依同样条件，做 P_{204} 萃取试验与之比较。

二、结果和讨论

1. 萃合物组成的确定

参照文献[1-3]，可以认为在我们选定的萃取条件下，萃合物不发生聚合。假设 P_{507} 和 P_{204} 萃取钴镍的反应为



式中(o)表示有机相，(a)表示水相， H_2A_2 和 HA 分别代表 P_{507} 或 P_{204} 的二聚体和单体。

萃取平衡常数

$$K = \frac{[\text{M}(\text{HA}_2)_2 \cdot \text{HA}_{(2n-4)(o)}]_{(o)} [\text{H}^+]_{(a)}^2}{[\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^n [\text{M}^{2+}]_{(a)}} \quad (2)$$

分配系数为

$$D = \frac{[M(HA_2)_2 \cdot HA_{(2n-4)}]_{(o)}}{[M^{2+}]_{(a)}} = K \times \frac{[H_2A_2]_{(o)}^n}{[H^+]_{(a)}^2} \quad (3)$$

即 $\log D - n \log [H_2A_2] = \log K + 2pH \quad (4)$

$$[H_2A_2] = C_{H_2A_2} - n[M]_{(o)} = C_{H_2A_2} - n(C_M - [M]_{(a)})$$

其中 $[H_2A_2]$ 为萃取平衡时有机相中萃取剂浓度, $C_{H_2A_2}$ 为原始有机相萃取剂浓度, $[M]_{(a)}$ 为平衡水相金属离子浓度, C_M 为原始水相金属离子浓度. 数据按文献[3], 选择不同的 n 值, 以 $\log D - n \log [H_2A_2]$ 对 pH 作图, 得到一组斜率不同的直线, 由直线斜率为2的 n 值, 确定萃合物组成. 表1是 P_{607} 萃取钴时得到的数值, 由(4)式和表1的数据, 可得到图1.

从图1看出, P_{607} 浓度在0.1~0.3M范围内, 取 n 值为2时几乎所有点都在斜率为2.05的直线上. 由此确定 P_{607} 钴萃合物的组成为 $Co(H_2A_2)_2$. 同理可确定 $P_{607}-Ni$, $P_{204}-Co$ 和 $P_{204}-Ni$ 萃合物的组成. 各萃合物的组成见表2.

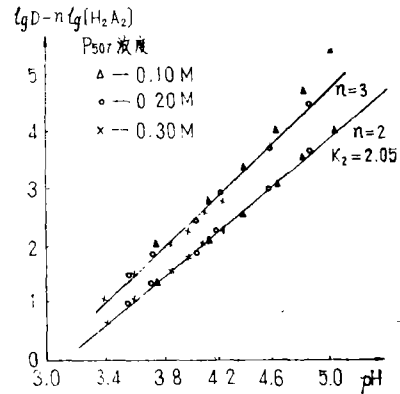


图1. P_{507} 溶剂汽油对钴的萃取
温度 $30 \pm 1^\circ C$, 水相 Co^{2+}
浓度为 $0.02M$, 用 $0.33M$ 的
 $(NH_4)_2SO_4$ 维持离子强度

表1 P_{607} 萃钴的数值

编 号	$C_{H_2A_2} (0.1M)$			$C_{H_2A_2} (0.2M)$			$C_{H_2A_2} (0.3M)$		
	pH	$\log D - n \log [H_2A_2]$		pH	$\log D - n \log [H_2A_2]$		pH	$\log D - n \log [H_2A_2]$	
		$n=2$	$n=2.5$		$n=2$	$n=2.5$		$n=2$	$n=2.5$
1	3.76	1.32	1.98	3.56	0.95	1.46	3.41	0.63	1.06
2	4.16	2.05	2.76	3.73	1.30	1.83	3.60	1.05	1.49
3	4.37	2.55	3.36	4.04	1.85	2.42	3.87	1.54	2.01
4	4.60	3.03	3.98	4.19	2.24	2.86	3.99	1.77	2.26
5	4.80	3.57	4.73	4.57	2.98	3.70	4.10	2.04	2.55
6	5.02	4.02	5.42	4.85	3.64	4.44	4.23	2.26	2.73

2. 萃取过程的反应机理

(1) 萃取 Co^{2+} 的机理

由分配法得到萃合物的组成和参考文献[3, 4]测得 $P_{607}-Co$ 和 $P_{204}-Co$ 的分子结构, 推测萃钴反应的机理如下:

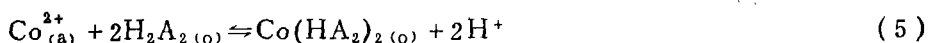
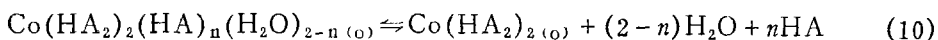
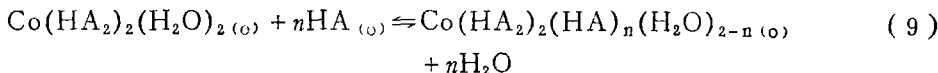
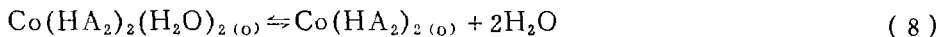
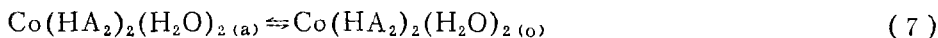


表2 P₅₀₇和P₂₀₄的钴镍萃合物组成

萃取剂	钴萃合物组成	镍萃合物组成
P ₅₀₇	0.1M	0.1M Ni(HA ₂) ₂
	0.2M Co(HA ₂) ₂	0.2M Ni(HA ₂) ₂
	0.3M	0.3M Ni(HA ₂) ₂ ~Ni(HA ₂)·HA
P ₂₀₄	0.1M Co(HA ₂) ₂	0.1M Ni(HA ₂) ₂
	0.2M Co(HA ₂) ₂ ·HA	0.2M Ni(HA ₂) ₂ ·HA
	0.3M Co(HA ₂) ₂ ·2HA	0.3M Ni(HA ₂) ₂ ·HA



其中n=1或2。

Barnes等人^[6]已证实(8)式的存在,并对此作了解释。同理,根据钴萃合物的组成确立(10)式是可信的。(9)式的建立可由图2的P₂₀₄-Co萃合物的电子光谱证实。曲线1是P₂₀₄萃钴饱和有机相的电子光谱,曲线2和3分别是在曲线1体系中加入10和100倍于萃合物浓度的P₂₀₄后有机相的电子光谱。可以明显看到,饱和有机相的四面体钴萃合物特征吸收峰随着不同量的P₂₀₄加入显著下降。这一变化表明(8)式左边Co(HA₂)₂(H₂O)_{2(o)}萃合物和P₂₀₄发生了(9)式反应,使(8)式的平衡向左移动,引起四面体萃合物浓度下降。但是,在P₅₀₇萃钴饱和有机相中加入10和100倍于萃合物浓度的P₅₀₇,四面体萃合物特征吸收峰基本上不发生变化。表明在P₅₀₇萃Co²⁺反应中,主要存在(5)式反应,也支持了P₅₀₇-Co萃合物的组成是以四面体Co(HA₂)₂构型存在。

(2) 萃取Ni²⁺的机理

同理,可推测萃Ni²⁺的反应机理如下:

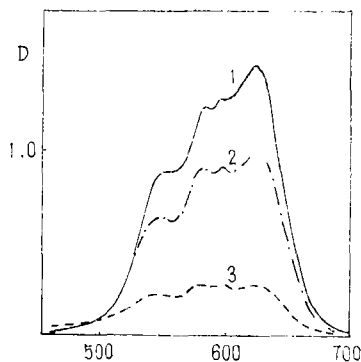
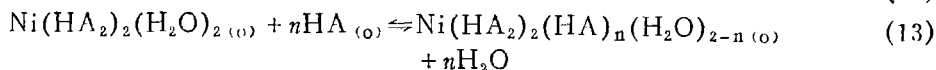
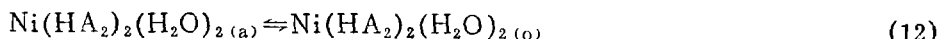
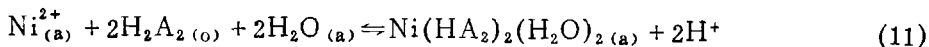


图2 P₂₀₄-Co环己烷溶液电子光谱
P₂₀₄-Co与P₂₀₄的摩尔浓度比:
曲线1为1:0, 曲线2为1:10,
曲线3为1:100

(13)式可由镍萃合物的电子光谱和红外光谱得到证实。图3中的曲线1是 P_{204} -Ni饱和有机相的电子光谱,已有测定^[4]此时的萃合物组成为 $Ni(HA_2)_2(H_2O)_2$ 。曲线2、3和4分别是在曲线1体系中加入0.5、1和10倍于萃合物浓度的 P_{204} 后有机相的电子光谱。可见随着 P_{204} 量的增加,波峰形状逐步发生改变,到了摩尔浓度比为1:1和1:10时,波峰形状与曲线1已经不同,可以认为加入饱和有机相中的 P_{204} 已经明显地取代 $Ni(HA_2)_2(H_2O)_2$ 分子中的水分子,产生新的协萃络合物 $Ni(HA_2)_2(HA)(H_2O)$ 。同样,在 P_{507} 萃镍饱和有机相添加不同量的 P_{507} ,电子光谱的波峰形状也逐步地变化。与 P_{204} 所不同的是,只有 P_{507} -Ni萃合物与 P_{507} 的摩尔浓度比为1:10时,波峰的形状才不同。说明 P_{507} 取代镍萃合物分子中水分子的能力比 P_{204} 小。于同样的实验条件下,研究了 P_{507} -Ni和 P_{204} -Ni萃合物的红外光谱,所得结果列于表3。

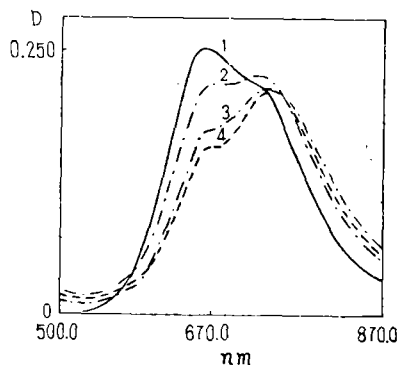


图3 P_{204} -Ni环己烷溶液的电子光谱
 P_{204} -Ni与 P_{204} 的摩尔浓度比:
曲线1为1:0,曲线2为1:0.5,
曲线3为1:1,曲线4为1:10

表3 P_{507} 和 P_{204} 镍萃合物的红外特征吸收

萃合物	$\nu_{POO}(cm^{-1})$		$\delta_{O-P-O}(cm^{-1})$	
	反对称	对称	反对称	对称
P_{204} -Ni	1206.8	1059.1	557.5	488.2
P_{204} -Ni + P_{204} *	1205.1	1034.4	552.4	479.0
P_{507} -Ni	1159.0	1041.1	564.8	468.8
P_{507} -Ni + P_{507} **	1159.8	1039.9	565.3	470.9

* P_{204} -Ni与 P_{204} 摩尔浓度比为1:1。 ** P_{507} -Ni与 P_{507} 摩尔浓度比为1:1

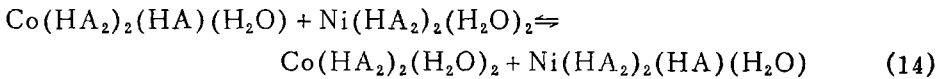
从红外光谱图中可以看出,在 P_{204} -Ni的饱和有机相中加入相等浓度的 P_{204} 后, $P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 基团的伸缩振动和弯曲振动吸收峰向低波移动,同时对称伸缩振动加宽。可以认为是由于 P_{204} 取代萃合物中水分子后 $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} P=O$ 基团与 Ni^{2+} 配位引起的。另外, $P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 振动频率降低,通常也被认为是金属离子与配位氧原子的配位键力常数加强的结果,说明协萃络合物比原来含两个配位水的萃合物更加稳定。在同样条件下, P_{507} -Ni的红外光谱不发生象 P_{204} 那样的变化。表明在 P_{507} 镍的饱和有机相中加入相等浓度的 P_{507} ,不发生 P_{507} 取代萃合物中水分子的反应。可见电子光谱和红外光谱的结果是一致的。

3. 萃合物分子结构对萃取选择性的影响

上述结果表明,在相同的萃取条件下, P_{507} 的自协萃^[6]能力比 P_{204} 小。这种能力的

差异使得它们在萃取钴镍的反应中生成不同组成和结构的萃合物。尤其表现于钴的萃合物。由此,我们预测 P_{507} 和 P_{204} 钴萃合物分子结构上的显著差异,很可能是 P_{507} 对钴镍萃取选择性大大优于 P_{204} ^[7]的重要原因。研究 P_{507} 和 P_{204} 萃取钴镍过程两相电子光谱变化的结果证实了这点。

图4和5是 P_{204} 萃取钴镍过程两相的电子光谱,说明第一次萃取水相 Co^{2+} 后的有机相再萃 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 混合水相时,除了 Ni^{2+} 被显著萃入有机相外, Co^{2+} 不但不萃反而增加,与此同时有机相中的四面体钴萃合物减少。 P_{507} 与此不同, P_{507} 萃 Co^{2+} 有机相再次萃取 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 混合水相时, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 都同时被萃入有机相。根据这种变化规律,我们提出在 P_{204} 萃取钴镍的有机相中存在如下取代反应:



上式反应的发生导致(10)式的平衡向左移动,四面体钴萃合物的浓度减少吸收峰下降。同时(14)式反应的结果,使 $Co(HA_2)_2(H_2O)_2$ 浓度增加,又促进(7)式和(6)式的平衡向左移动,必然使水相 Co^{2+} 浓度增加。由于 P_{507} 在萃取钴镍时,只生成四面体 $Co(HA_2)_2$ 萃合物,它与同时存在于有机相的 $Ni(HA_2)_2(H_2O)_2$ 萃合物不发生象 P_{204} 那样的取代反应,因此前者不会被后者置换到水相中。

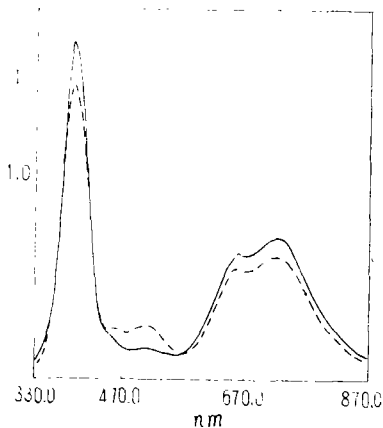


图4 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 混合水相电子光谱
——萃取前水相 ----被萃
 Co^{2+} 有机相萃取后水相

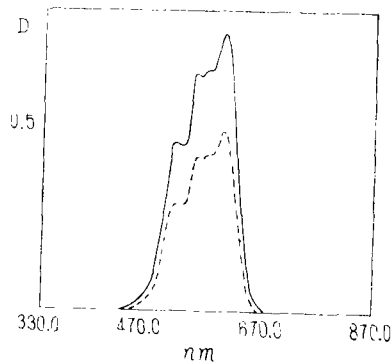


图5 皂化70% P_{204} 有机相电子光谱
——萃 Co^{2+} 有机相 ----再萃
 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 有机相

三、结 论

P_{507} 和 P_{204} 在萃取钴镍时, P_{507} 的自协萃能力比 P_{204} 小,使得在相同条件下, P_{507} 与钴只生成四面体 $Co(HA_2)_2$ 萃合物,与镍主要生成八面体 $Ni(HA_2)_2(H_2O)_2$ 萃合物。 P_{204} 与钴除了生成四面体 $Co(HA_2)_2$ 萃合物外,还生成相当数量的八面体 $Co(HA_2)_2(HA)_n(H_2O)_{2-n}$ ($n=0,1,2$)萃合物,与镍主要生成八面体 $Ni(HA_2)_2(HA) \cdot (H_2O)$ 萃合物。 P_{204} 的八面体 $Co(HA_2)_2(HA)_n(H_2O)_{2-n}$ 萃合物不仅降低了 P_{204} 萃 Co^{2+} 的饱和容量,而

且能与 $\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 发生取代反应, 这是 P_{204} 对钴镍萃取选择性低于 P_{507} 几十倍的主要原因。

参 考 文 献

- [1] 高自立等, 有色金属, 1984, 1, 42.
 [2] 沈静兰等, 有色金属, 1983, 2, 47.
 [3] J.S.Preston, *Hydrometallurgy*, 9(1982), 2, 115-133.
 [4] T.Sato et al., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 34(1972), 3721.
 [5] J.E.Barnes et al., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 38(1976), 1065-1067.
 [6] 陈金榜等, 高等学校化学学报, 1983, 3, 281.
 [7] 北京矿冶研究总院等, 有色金属, 1981, 1, 25.

A Study of the Selectivity of Solvent Extraction of Cobalt(II) and Nickel(II) as the Molecular Structure of the Extractable Chelates

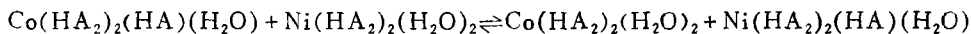
Yang Xueqiang Chen Meiyuan Zheng Daidi

Lin Dede Ji Liangnian

Abstract

The composition and structure of extractable chelates and the reaction mechanism of extraction in the solvent extraction systems of cobalt(II) and nickel(II) with commercial P_{204} di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and P_{507} di(2-ethylhexyl)phosphonic acid have been investigated.

The following substituted reaction was first found in the organic phase systems of cobalt(II) and nickel(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid.



It has been proved that the selectivity of solvent extraction of cobalt(II) and nickel(II) depended remarkably on the molecular structure of the extractable chelates.