

D2EHDTPA 和 D2EHPA 萃取汞(II) 的研究

宋魁元* 宋玉林 李鸿图

(辽宁大学化学系, 沈阳)

Певин 等^[1-3]曾研究二(2-乙基己基)二硫代磷酸(D2EHDTPA)对多种金属离子的萃取。国内也有人研究它对一些金属离子的萃取^[4]。但该萃取剂在硝酸体系中萃取汞(II)的研究未见报道。D2EHDTPA 与 D2EHPA[二(2-乙基己基)磷酸]比较, 由于它们形成萃合物时键合原子不同(S—M 和 O—M), 对相同金属离子的萃取能力相差甚大。本文在萃取实验基础上, 以量子化学计算结果和有关光谱数据为理论解释了这种现象。

实 验

试剂 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 NaOH 、 HBr 、硫脲、正辛烷等均为 A.R. 级。D2EHDTPA 由本实验室合成与提纯^[2], 含量 >99%, M_r 354.5, d_4^{20} 0.97, n_D^{20} 1.4794。D2EHPA 由彭浦化工厂生产。稀释剂为磺化煤油。

仪器 上海第三分析仪器厂 721 分光光度计, Perkin-Elmer 599 型红外光谱仪, 天津第二分析仪器厂 PHS-73A 型酸度计, 核磁共振谱由辽宁省理化测试中心测定。NORD-100 型计算机。

实验及分析方法 萃取和反萃取实验均选用 $v_o/v_a=1:1$, 温度 20°C 。以双硫脲比色法分析萃取剩余水相 Hg^{2+} 浓度, 然后以差减法求出萃取率。萃取振荡时间 >5 min (萃取平衡时间为 3 min)。以 $5.486 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 D2EHDTPA-正辛烷溶液萃取 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Hg^{2+} 至饱和, 减压蒸馏除尽正辛烷, 得纯萃合物供 IR 和 NMR 测定。以推广的 Hückel 分子轨道法(EHMO)对萃合物进行计算。

结 果 与 讨 论

D2EHDTPA 和 D2EHPA 萃取汞 当 $[\text{Hg}^{2+}]_{(a)} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{D2EHDTPA}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 于 pH = 1—8 范围内, 其 D2EHDTPA 对 Hg(II) 的萃取率接近 100%。而在 $0.5\text{—}5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硝酸中则其对 Hg(II) 萃取率由 92.8 降至 53.0%。在 pH = 1.90—4.40 范围内, 以 $[\text{Hg}^{2+}]_{(a)} = 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{D2EHPA}] = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 进行萃取时(振荡 10 min), D2EHPA 对 Hg(II) 萃取率不超过 10%。而在 $2\text{—}5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 范围内 D2EHPA 对 Hg(II) 无萃取能力。由以上萃取实验结果可见, 在较广泛的酸度范围内, 两种结构相似的萃取剂, 当改变其中键合原子(S→O)时, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ 与 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 对 Hg(II) 的萃取能力截然不同。

D2EHDTPA 与 Hg^{2+} 形成萃合物的组成 以连续变量法和饱和法测定了 Hg^{2+} 与

D2EHDTPA 形成萃合物的组成比 (见图 1 和图 2)。结果表明萃合物中萃取剂与 Hg^{2+} 的摩尔比是 2:1, 故可写为 $\text{Hg}(\text{D2EHDTPA})_2$ 。

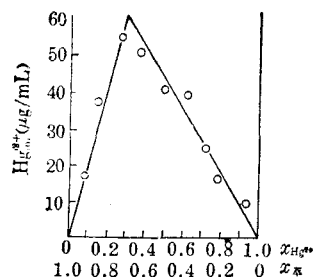


图 1 连续变量法测定萃合物组成比

$[\text{Hg}^{2+}]_{(a)} = [\text{D2EHDTPA}]_{(a)} = 4.72 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$[\text{HNO}_3] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 正辛烷为稀释剂,

震荡 10 min. $n_{\text{萃}}:n_{\text{Hg}^{2+}} = 2.03:1.0$

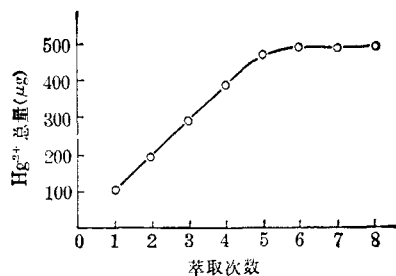


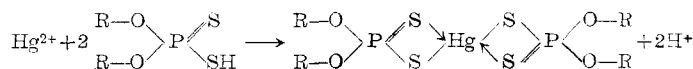
图 2 饱和法测定萃合物组成比

$[\text{Hg}^{2+}]_{(a)} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

$[\text{D2EHDTPA}] = 5.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 震荡 10 min.

总萃取量 493.0 μg, $n_{\text{萃}}:n_{\text{Hg}^{2+}} = 2.17:1.0$

萃合物成键情况 为进一步验证萃合物的组成及提供萃合物成键的有关信息, 比较了 D2EHDTPA 和萃合物的红外光谱、核磁共振 ^1H 和 ^{31}P 谱。由 D2EHDTPA 及与 Hg^{2+} 形成萃合物后的红外光谱对比可知, D2EHDTPA 在 2440 cm^{-1} 处的 S—H 特征吸收峰在形成萃合物后消失, 而 668 cm^{-1} 处的 P=S 峰向低波数方向移动 23 cm^{-1} , 这说明 S—H 键转换成了 S—Hg—S 键, 同时 P=S 键上的电子云密度向 S 原子方向移动, 使之形成了 P=S→Hg←S=P 键。核磁共振 ^1H 与 ^{31}P 谱也说明了同样的结果。由以上实验结果分析可知, 该萃取反应为阳离子交换过程, 而生成的萃合物可表示为两个四元的螯合环状结构:



以上实验结果与 EHMO 计算结果吻合。

EHMO 法对 Hg^{2+} 与 D2EHDTPA 及 D2EHPA 成键情况的计算 EHMO 法已广泛应用于各种金属有机化合物成键情况的计算。为了说明 D2EHPA 与 D2EHDTPA 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 萃取能力的不同, 我们用该法对 Hg^{2+} 与磷酸和硫代磷酸体系进行计算, 以期提供一些有益的启示。EHMO 计算在中国科学院沈阳计算研究所进行。计算中所用轨道参量参见文献[5—7]。萃合物的几何构型见图 3 及图 4。 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_3\text{S}_2)_2$ 与 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 分子几何构型的观测值尚未见报道, 在计算中采用的键长和键角值参考了文献[8, 9]。考虑到键角在不同环境下比键长容易变化, 因此对与中心汞原子相连的键角进行了优化。键角 S(4)HgS(5)、O(4)HgO(5)以及面 O(4)HgO(5)和 O(6)HgO(7)、面 S(4)HgS(5)和 S(6)HgS(7)之间的两面角的计算结果见表 1 和表 2。 $\text{Hg}(\text{II})$ 与 D2EHDTPA 键合原子的重叠布居数见表 3。

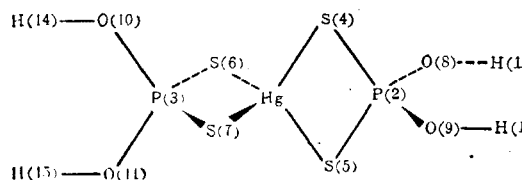


图 3 二硫代硫酸与 Hg^{2+} 形成萃合物的几何构型
(面 S_4HgS_5 与面 S_7HgS_7 垂直)

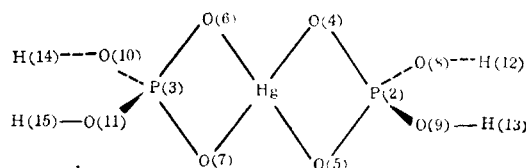


图 4 磷酸对 Hg^{2+} 形成萃合物的几何构型
(面 O_4HgO_5 与面 O_6HgO_7 共平面)

表1 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_2\text{S}_2)_2$ 和 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中键角的优化值

$\angle\text{SHgS}(\circ)$	62.0	65.0	67.5	70.0	72.5
能 量 (eV)	-1239.40	-1239.94	-1240.09	-1239.99	-1239.70
$\angle\text{OHgO}(\circ)$	110.0	112.5	115.0	117.0	120.0
能 量 (eV)	-1386.91	-1387.12	-1387.16	-1387.05	-1386.69

表2 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_2\text{S}_2)_2$ 和 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中两面角优化数值

S(4)HgS(5) 和 S(6)HgS(7) 两面角	0°	45°	90°
能 量 (eV)	-1237.79	-1238.99	-1240.09
O(4)HgO(5) 和 O(6)HgO(7) 两面角	0°	45°	90°
能 量 (eV)	-1387.81	-1387.49	-1387.16

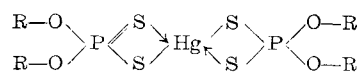
表3 Hg(II) 在两种萃合物中成键重叠布居数*

键合原子	轨 道 重 叠 布 居 数									总重叠 布居数
	SS	SP	SD	PS	PP	PD	DS	DP	DD	
Hg—S(i)	-0.0040	-0.0189	0.0000	0.03120	0.0109	0.0000	0.0783	0.01710	0.0000	0.1175
Hg—O(j)	-0.0034	-0.0062	0.0000	-0.0046	-0.0052	0.0000	-0.0078	-0.0058	0.0000	-0.0329

* Hg—S(i) 和 Hg—O(j) 分别是 Hg(II) 与 D2EHDTA 和 D2EHPA 成键情况, 表中 S、P、D 代表 Hg、O、S 的价轨道。

在 EHMO 计算中, 重叠布居数是形成共价键强度的量度。从表3的结果可以看出 S—Hg 键是较强的共价键, 这主要由于 Hg 的 d 轨道的贡献, 它和硫原子的 s 和 p 轨道有较大重叠。而 S—Hg 键的强度要远大于 O—Hg 键。这个计算结果与 HSAB 原理均说明 D2EHDTA 比 D2EHPA 对 Hg(II) 的结合能力要强。前述萃取实验的结果也与此相符。

红外光谱和核磁共振谱分析萃合物的分子构型有可能为



EHMO 计算中得到 Hg—S(i) 的重叠布居数皆为正值, 此点支持了红外光谱和核磁共振谱的结果。在 $\text{Hg}(\text{H}_2\text{PO}_2\text{S}_2)_2$ 分子结构的基础上, 对称地加上两个甲基后, 也进行了相应的计算, 结果每个 Hg—S(i) 键的总重叠布居数由 0.117750 变为 0.118598, 说明计算中所取的简化分子构型是可行的。

本工作是中国科学院科学基金资助课题。

参 考 文 献

- [1] Юхин, Ю. М.; Левин, И. С.; Мещкова, Н. М.; Козлова, Н. Е.; *Ж. аналит. химии*, **1975**, *30*, 261.
[2] Левин, И. С.; Сергеева, В. В.; Тарасова, В. А.; Варенцова, В. И.; Родина, Т. Ф.; Ворсина, Н. А.; Козлова, Н. Е.; Котан, В. И., *Ж. неорг. химии*, **1973**, *18*, 1643.
[3] Юхин, Ю. М.; Левин, И. С.; Литвинова, Б. Ш.; *Ж. аналит. химии*, **1975**, *30*, 1091.
[4] 宋玉林, 魏永刚, *稀有金属*, **1984**, *4*, 12.
[5] Berke, H.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7234.
[6] Clementi, E., *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 1300.
[7] Moore, C. E., "Atomic Energy", Vol. III, Circular National Bureau of Standards, Washington, **1953**, p. 191.
[8] Kyogoku, Y.; Litaka, Y.; *Acta, Cryst.*, **1966**, *21*, 49.
[9] Lawton, S. L., *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 328.

**The Study of Extraction of Hg(II) with Di-2-ethylhexylphosphoric
Acid (D2EHPA) and Di-2-ethylhexyldithiophosphoric
Acid (D2EHDTA)**

Shong Kui-Yuan* Shong Yu-Lin Li Hong-Tu

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang)

Abstract

The extraction of Hg^{2+} from nitric acid solution with di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) and di-2-ethylhexyldithiophosphoric acid (D2EHDTA) has been studied. The composition of extracted complex has been determined by the methods of saturation and molecular ratio. The bounding of extracted species has been discussed on the basis of the IR and NMR. EHMO calculations show that the extraction capacities of two extractants for Hg^{2+} are quite different.