

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮-5萃取镓的研究

杨永会 孙思修* 薛梅 刘萍

(山东大学化学学院 济南 250100)

摘要 首次报道了1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮-5(HPMBP)萃取镓的热力学和动力学,指出在体系中形成 $\text{Ga}(\text{PMBP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 萃合物,配体 PMBP 既有一次溶剂化作用,又有二次溶剂化作用,并得到红外光谱和核磁共振谱的证实.镓的萃取过程为水相化学反应控制,决速步骤为一次溶剂化过程: $\text{Ga}^{3+} + \text{HPMBP} \longrightarrow \text{Ga}(\text{PMBP})^{2+} + \text{H}^+$. 添加剂三辛基氧化膦(TOPO)不影响 HPMBP 萃取镓的分配比,但降低了 HPMBP 萃取镓的正向速率,表明动力学抑萃作用与热力学抑萃作用无对应关系.

关键词 HPMBP, 镓, 萃取热力学, 萃取动力学

镓的萃取研究是人们长期以来重视的萃取研究课题.在酸性介质中,人们用醚类、有机胺类、中性磷类和亚砷类等作萃取剂提取镓^[1~5].其中工业上用 TBP 从含镓的铝溶液中提取镓,获得纯度在 99% 以上的产品^[6].在碱性溶液中,八羟基喹啉及其衍生物是镓的较好萃取剂^[5,7]. β -双酮类萃取剂—1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮-5(HPMBP)是酸性螯合类萃取剂,其萃取容量大,性能稳定,在较浓的酸性条件下不被破坏,已广泛用于分析和分离研究^[8],但对镓的萃取未见报道.本文选用 HPMBP 作镓的萃取剂,可望为镓的分离提取辟一新径.

1 实验

1.1 试剂

HPMBP(北京化工厂),淡黄色晶体,熔点 116~120℃,定量称取配成四氯化碳溶液;四氯化碳(北京新光化学试剂厂),分析纯.重蒸,常压收集 77℃ 馏分;镓溶液,称取镓(纯度>99%)溶于 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸,蒸发近干,用 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 浓度的盐酸稀释成 GaCl_3 储备液,移取该液配成 $1.02\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的操作液(含 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Cl^-).

1.2 仪器

FI-IR 5DX 红外光谱仪(美国 NICOLET 公司),FX-90Q 核磁共振波谱仪(日本电子公司),恒温振荡器(山东大学自制),生长液滴动力学装置(山东大学自制).

1.3 方法

* 男,52岁,硕士,教授

收稿日期:1996-12-20,国家自然科学基金资助课题(2961022)

分配实验在恒温振荡器中完成. 将有机相与水相按 1:1 相比, 在 298K 下振荡 0.5h, 两相分层后取水相用 PAR 分光光度法^[9]分析 Ga(Ⅲ) 浓度并测其 pH.

动力学实验按文献^[10]方法在生长液滴装置中完成, 液滴生长速度为 4~16s.

2 结果与讨论

2.1 萃取平衡与萃合物光谱图

2.1.1 萃取平衡 从实验结果, 分配比($\lg D$)与水相 pH 值、有机相萃取剂 HL 浓度 $\lg[\text{HL}]_{(o)}$ 的关系(见图 1)均为斜率近 3 的直线, 而与水相 $[\text{Ga}^{3+}]$, $[\text{Cl}^-]$ 浓度无关, 可推断出萃取平衡为:



下标(o)标记有机相物种. 考虑到水相 Ga^{3+} 总浓度: $C_{\text{Ga}^{3+}} = [\text{Ga}^{3+}](1 + \beta_1[\text{Cl}^-])$ ^[11], 经整理得:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} - \lg(1 + \beta_1[\text{Cl}^-]) + 3\text{pH} + 3\lg[\text{HL}]_{(o)}$$

由图 1 中两直线截距可分别求得 $\lg K_{\text{ex}}$, 平均值为 1.47.

由温度系数法求得萃取过程的热力学常数为: $\Delta H^\circ = 16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = -8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S^\circ = 83.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (25℃). 该过程的反应倾向比用 HDEHP 萃取时大^[12].

2.1.2 萃合物的红外光谱 GaL_3 萃合物固体制备: 将 HPMBP- CCl_4 有机相多次与新鲜含

Ga(Ⅲ) 水相接触, 至有机相达到萃取饱和, 取出有机相, 微热, 缓慢挥发去掉大部分溶剂, 80℃ 下恒温干燥得 GaL_3 微黄固体粉末.

将 GaL_3 萃合物固体与 HPMBP 分别用溴化钾压片法测定红外光谱(见图 2). 由谱图可以看出自由配体在 2550 cm^{-1} 处宽而强的吸收峰, 表明 HPMBP 中存在分子内强氢键, 系 β -双酮类化合物分子内螯合氢键的特征峰^[13], 该峰在形成萃合物后消失; $1645 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处的多重吸收峰, 在形成萃合物后均程度不同地向低波数移动, 而且强度增加, 峰形变得尖锐, 该组峰系 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, 羟基的吸收峰, 由于氢键或配位键的形成发生红移而与苯环

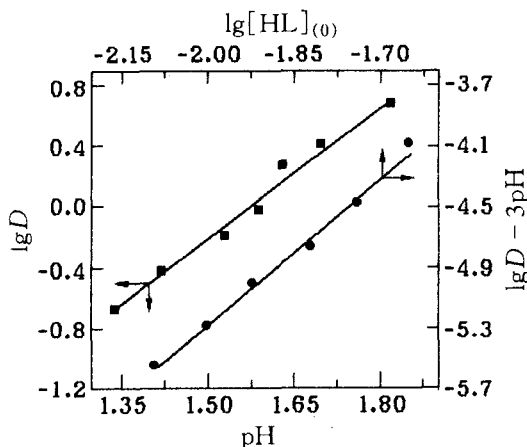


图 1 分配比与 pH, 萃取剂浓度的关系
 $C_{\text{HL}}^0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

的特征吸收峰重合; 注意到 3439 cm^{-1} 处的吸收峰在形成萃合物后强度增加, 峰位未变, 表明形成萃合物后在 HPMBP 配体内不再存在螯合氢键, 但仍可能存在分子间氢键且数目增加. 结合核磁共振谱信息, 可以推测, 解离氢质子后的 HPMBP 以氢键与水分子结合形成大阴离子参与金属离子的配位.

2.1.3 萃合物的核磁共振谱 将 GaL_3 萃合物固体与 HPMBP 分别以 CDCl_3 为溶剂测定其核磁共振谱(见图 3). 在 HPMBP 的 NMR 谱中, $\delta=2.2$ 为甲基氢峰, $\delta=7\sim 8$ 为苯环氢峰, $\delta=11.44$ 出现的小峰为烯醇式羟基质子峰. 在这一类化合物中, 只有形成环状结构, α -质子氢才有可能产生大于 10 的化学位移^[14]. 故在 HPMBP 中存在分子内强螯合氢键; 在 GaL_3 萃合物图谱中, HPMBP 的 11.4 峰消失, 表明分子内强螯合氢键消失. $\delta=1\sim 2$ 处的氢峰呈现多重峰, 似有两类氢原子: 甲基氢和水分子氢. 而且根据积分线(图 3 中虚线)可以计算出, 该处氢原子数与苯环氢原子数之比由原来的 3:10 增加为 4~5:10. 文献[14]报道, 溶于氯仿的水在 $\delta=1.6$ 处出现氢峰, 因此可以说明在萃合物中除 HPMBP 外, 还可能水分子参与成键, 提供氢原子.

2.1.4 萃合物的结构 镓为 IIIA 族元素, 配位数仅为 4. 而 HPMBP 为双齿配体, 3 个

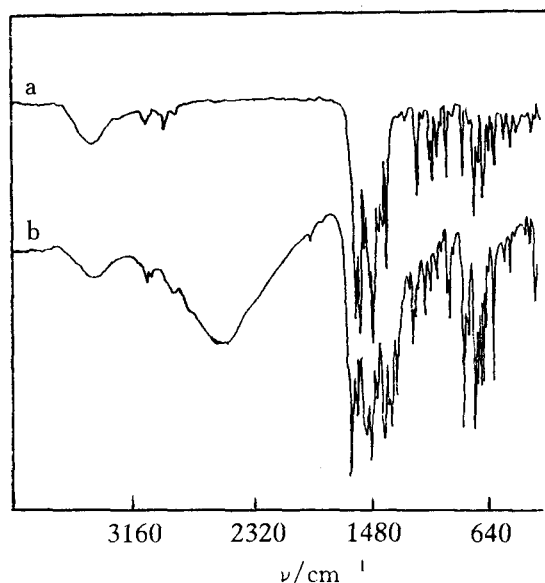


图 2 萃合物的红外光谱图

a. 萃合物, b. 萃取剂

HPMBP 配体可提供 6 个配位原子, 与金属离子的配位数不匹配. 而且 HPMBP 配体体积大, 3 个 HPMBP 都直接与 Ga^{3+} 配位, 空间位阻较大. 据谱图分析, HPMBP 除直接配位外, 可能还与 Ga^{3+} 的配位水分子形成氢键间接参与成键, 水分子起到桥联作用. 即 HPMBP 既有一次溶剂

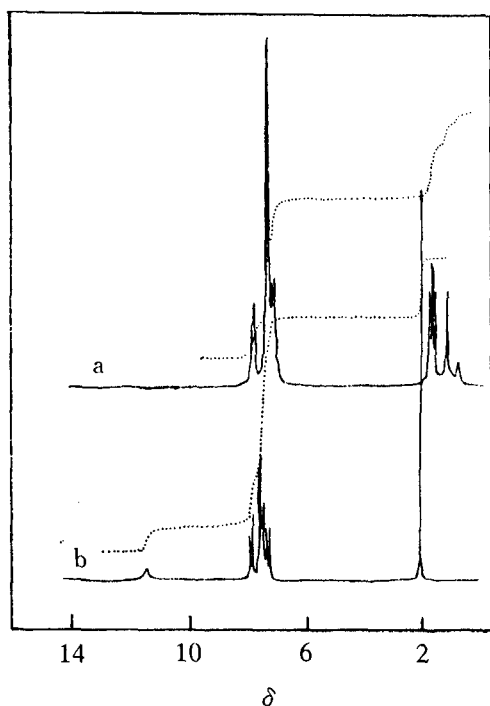


图 3 萃合物的核磁共振谱

a. 萃合物, b. 萃取剂

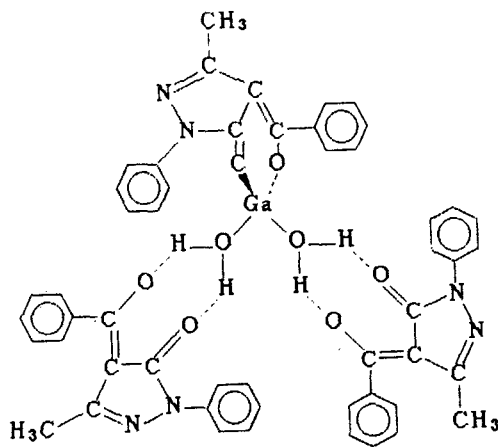


图 4 萃合物分子结构

化作用,又有二次溶剂化作用.萃合物分子的可能结构如图4所示.在该结构中,(甲基+水分子)氢原子数与苯环氢原子数之比为4.3:10,与核磁分析结果相符.

2.2 萃取动力学

2.2.1 速率方程 用生长液滴装置测定了 HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ)的正向初始速率 R_f 与水相 $[Ga^{3+}]$, $[H^+]$, $[Cl^-]$ 和有机相 $[HL]_{(o)}$ 的关系(图5,6),正向速率(R_f)的速率方程可用下式描述:

$$R_f = k_f [Ga^{3+}] [H^+]^0 [Cl^-]^0 [HL]_{(o)}$$

k_f 为速率常数,并测得反应活化能 $E_a = 15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

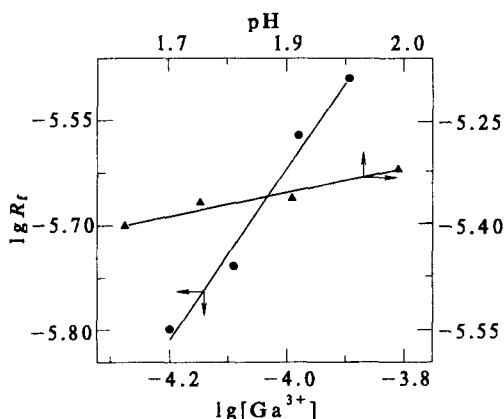


图5 Ga(Ⅲ), $[H^+]$ 浓度对萃取速率的影响

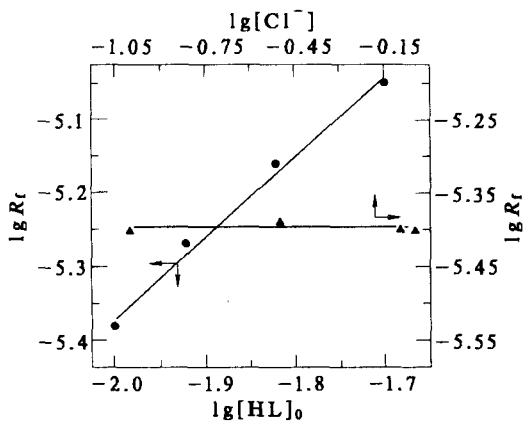


图6 $[Cl^-]$, $[HL]_{(o)}$ 对萃取速率的影响

2.2.2 反应机理分析 通常认为金属离子萃取反应的控制步骤或发生在水相,或发生在界面,或二者兼而有之.界面张力测定结果表明,HPMBP 的表面活性较低,虽不能排除界面反应可能,但界面反应优势并不明显;HPMBP 在水相中主要以 HL 形式存在,加之 Ga(Ⅲ)易于水合,萃取反应欲生成可萃物质,必然一步步将水取代.因此假定萃取过程包括以下步骤:



若 HL 取代 Ga^{3+} 的配位水为控制步骤式(3),则反应速率为:

$$R_f = k_1 [Ga^{3+}] [HL] = k_1 K_{d1}^{-1} [Ga^{3+}] [HL]_{(o)} \quad (7)$$

从萃合物的分子结构也可推测到式(3)可能是 HPMBP 直接与 Ga^{3+} 配位,取代两分子水,即一次溶剂化过程,速率较慢;而式(4,5)可能是 HPMBP 与配位水以氢键结合,即二次溶剂化过程,故速率较快.实验结果与结构推测相符.

2.2.3 添加剂 TOPO 对动力学的影响 体系中加入 TOPO,随其浓度增加,HPMBP 萃取 Ga^{3+} 的正向速率减小(图7),这是因为它与 HPMBP 在有机相形成 1:1 缔合物^[15],使得水相

HL 浓度降低所致. 但实验还证明 TOPO 的加入并不影响 HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 的分配比. 这是由于在本体系中 ($[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 1.75$), 对于 TOPO 来说存在以下两个平衡:

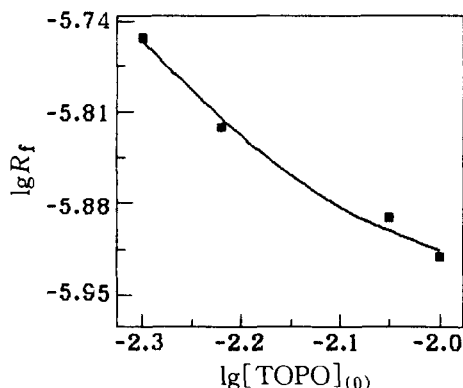
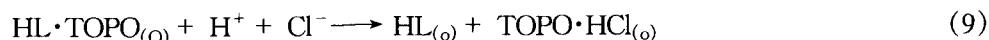


图7 TOPO 对 HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 速率影响

在动力学实验条件下, 两相有限接触, 式(8)起主要作用, 降低了 HPMBP 的有效浓度, 故表现出动力学抑萃作用; 在热力学实验条件下, 两相充分混合, 式(9)起主要作用, 释放出了已缔合的 HPMBP, 对 HPMBP 的有效浓度影响很小; 而 TOPO 主要存在形式为 $\text{TOPO} \cdot \text{HCl}$ 和 TOPO , 而 Ga(Ⅲ) 主要存在形式为 GaCl^{2+} , Ga^{3+} , 故对 Ga(Ⅲ) 无明显萃取作用. 前文曾经指出^[16], 发生动力学协萃的体系, 必然是热力学协萃体系. 但从本文结果似可以说, 发生动力学抑萃作用的体系未必表现出热力学上的抑萃作用.

TOPO 存在时, HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 的活化能经测定为 $21.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较 HPMBP 单独萃取

Ga(Ⅲ) 的活化能 $15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大 $5.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明萃取时需克服一个额外的能垒, 大致相当于一个弱氢键键能^[17], 因此反应过程尚包括副反应式(8). 由前述关系式(7), 可得:

$$R_f = k_1 K_d^{-1} [\text{Ga}^{3+}] C_{\text{HL}(\text{O})} \{1 + \beta_{\text{T}} [\text{TOPO}]_{(\text{O})}\}^{-1} \quad (9)$$

若其它条件恒定, 改变 $[\text{TOPO}]_{(\text{O})}$, 则式(9)可整理为:

$$R_f = K' \{1 + \beta_{\text{T}} [\text{TOPO}]_{(\text{O})}\}^{-1} \quad (10)$$

式中 $[\text{TOPO}]_{(\text{O})}$ 为有机相平衡浓度(待求量), 需要采用逼近拟合法求得 $\beta_{\text{T}} = 210.10$ (相关系数 $r = 0.99$), 该值与文献[15]报道的 $\beta_{\text{T}} = 5.0$ 大得多, 与本研究体系中物种浓度远小于文献浓度有关.

3 结论

1. HPMBP 与 Ga(Ⅲ) 形成 $\text{GaL}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 萃合物. 配体 PMBP 既有一次溶剂化作用, 又有二次溶剂化作用.

2. HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 为水相化学反应控制过程, 决速步骤为一次溶剂化过程.

3. TOPO 不单独萃取 Ga(Ⅲ), 不影响 PMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 的分配比, 但由于其与 PMBP 的缔合, 降低了 HPMBP 萃取 Ga(Ⅲ) 的速率. 表明动力学抑萃作用与热力学抑萃作用无对应关系.

References

- 1 S. A. Sherif, A. S. Abdel - Gawad, A. M. El - Waki, *Talanta*, **1970**, *17*, 137.
- 2 LIU Xing - Zhi, SONG Yu - Lin, LIU Chang - Ji, *Xiyu Jinshu*, **1991**, *5*, 327(in Chinese).
- 3 BAO Chang - Nian, ZHUANG Yan, LIU You - Xun, CHEN Jun - Sheng, *Xiyu Jinshu*, **1984**, *1*, 11(in Chinese).
- 4 S. Inoue, T. Takahashi, M. Matsubara, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, **1990**, *8*(2), 241.
- 5 T. Sato, H. Oishi, *Hydrometallurgy*, **1986**, *16*, 315.
- 6 MA Rong - Jun, "The Application of Solvent Extraction in Hydrometallurgy", Metallurgica Industry Press, Beijing, **1979**, p. 326(in Chinese).
- 7 XU Jun - Gao, LI Qing - Hua, ZHANG Li - Quan, WANG Cheng - Ming, *Xiyu Jinshu*, **1994**, *8*(2), 81(in Chinese).
- 8 LIU Jian - Min, YANG Ru - Dong, MA Tai - Ru, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1980**, *1*(2), 23(in Chinese).
- 9 Zhuzhou Yelanchang, "Youse Yejin Zhong Yuansu De Fenli Yu Ceding", Metallurgica Industry Press, Beijing, **1979**, p. 311(in Chinese).
- 10 SUN Si - Xiu, GAO Zi - Li, SHEN Jing - Lan, *Huaxue Tongbao*, **1993**, (9), 54(in Chinese).
- 11 D. F. C. Morris, B. D. Andrews, E. L. Short, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, *28*, 2436.
- 12 YANG Yong - Hui, XUE Mei, JIANG XU - Chuan, SUN Si - Xiu, *Journal of Shandong University*, **1997**, *32*(3), 317(in Chinese).
- 13 K. Nakanishi, P. H. Solomon, (writer); Wu Ping - Ping (translator), "Infrared Spectra", (2nd Edn), Chinese Chemical Society, **1980**, p. 27(in Chinese).
- 14 FENG An - Chun, SONG Yuan, WAN Guo - Jiang, GU Yi - Dong, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1989**, *10*(9), 948(in Chinese).
- 15 WU Jin - Guang, XU Guang - Xian, GAO Hong - Cheng, CHEN Ding - Fang, WANG Wen - Qing, JIANG Pei - Chun, *Journal of Beijing University*, **1980**, (3), 22(in Chinese).
- 16 SUN Si - Xiu, HAO Jing - Cheng, SHEN Jing - Lan, *Acta Chimica Sinica*, **1995**, *53*, 683(in Chinese).
- 17 ZHOU Gong - Du, "Inorganic Chemistry Series", Vol. 11, Science Press, Beijing, **1982**, p. 364(in Chinese).

Extraction of Gallium(Ⅲ) with HPMBP

YANG Yong - Hui SUN Si - Xiu* XUE Mei LIU Ping

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The extraction equilibrium and kinetics of gallium(Ⅲ) from hydrochloric acid solutions with 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - benzoyl - pyrazolone - 5(HPMBP) in carbon tetrachloride have been investigated. The composition of the extracted species was found to be $\text{Ga}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ via the method of slopes, IR and NMR spectra. The values of K_{ex} , ΔH° , ΔG° and ΔS° at 298K were calculated. The extraction kinetics of $\text{Ga}(\text{Ⅲ})$ was studied with the growing drop method. The extraction rate equation can be expressed as $R_t = k_f[\text{Ga}^{3+}][\text{HL}]_{(\text{o})}$. The activation energy of the reaction was calculated to be $15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The rate determining step was deduced to take place in water phase: $\text{Ga}^{3+} + \text{HL} \longrightarrow \text{GaL}^{2+} + \text{H}^+$, which is an immediate coordination process.

Keywords 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - benzoyl - pyrazolone - 5, gallium, extraction equilibrium, extraction kinetics