

HDEHP萃取单核Rh(III)和Ir(III) 水合阳离子的机理*

王祥云 蒋明叶 彪 刘新起

(北京大学技术物理系)

关键词 萃取, HDEHP, Rh, Ir。

用UV-Vis, IR及斜率法研究HDEHP的苯溶液萃取单核Rh(III)和Ir(III)水合阳离子的机理, 证明Rh(III)和Ir(III)以离子对 $[M(H_2O)_6]^{3+}(HA)_2$ (HDEHP简写为HA)的形式进入有机相。

前 言

关于二(2-乙基己基)磷酸(简称HDEHP)萃取各种金属离子的机理已做过大量研究^[1]。除碱金属离子外, 其余金属离子在低酸度下一般都脱去水合水进入有机相, 络合物中HDEHP的氧原子直接参与配位。我们在文献[2]中对HDEHP萃取Rh(III), Ir(III)和Pd(II)水合阳离子的机理做了初步探讨。本文研究了HDEHP萃取用离子交换法分出的单核Rh(III)和Ir(III)水合阳离子 $[M(H_2O)_6]^{3+}$ 的机理。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

(1)试剂 $RhCl_3$ 溶液由溶解 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (Koch-Light产品, 纯度99.9%)于蒸馏水制得。 $RhCl_3$ 标准溶液及Ir(IV)盐酸溶液用熔融法^[3]由金属Rh粉(自制, 纯度99.9%)和金属Ir粉(IMC产品, 纯度99.95%)制备。 $(NH_4)_3RhCl_6$ 和 $(NH_4)_3IrCl_6$ 按文献[4]制备。HDEHP(北京化工厂产品, 化学纯)用铜盐结晶法^[5]纯化, 产品纯度99.9%, $n_D^{20}=1.4420$ 。阳离子交换树脂2×12, (150—200mesh, 北京铀矿选冶研究所产品)经常规方法处理后转化成H⁺型。其余试剂均为分析纯。

(2)仪器 溶液UV-Vis谱用岛津UV-240型紫外-可见分光光度计测量。萃取物的IR谱

* 中国科学院科学基金资助的课题。

1985年5月29日收到。

用Perkin Elmer 683型红外光谱仪测量。溶液pH值用Orion Research 811型酸度计或pHS-3型酸度计测量。比色分光在721型分光光度计上进行。放射性活度用FT-603型井形碘化钠探头配以FH-408自动定标器(北京核仪器厂产品)测量。

2. 分析方法

Rh用氯化亚锡比色法^[6]测定。Ir的相对浓度用¹⁹²Ir放射性示踪法测定。为保证示踪剂¹⁹²Ir与待测Ir处于完全相同的化学状态,二者混合后加入盐酸至3—6M,煮沸4小时以上。

3. 单核水合阳离子的制备

[Ir(H₂O)₆]³⁺按Beulter等^[7]的方法制备。[Rh(H₂O)₆]³⁺的制备参照此法进行。往含Rh10mg/ml的RhCl₃溶液中加入盐酸至2M,煮沸1小时,冷却后加入0.1M的NaOH溶液至pH~12,沉淀生成后置于35—40℃的水浴中放置半小时,得浅黄色的Rh₂O₃·xH₂O沉淀,pH值下降至8左右。将其置于冰箱中5℃下放置半小时,取出后过滤,用蒸馏水洗涤沉淀至无Cl⁻离子。将沉淀溶于0.1M的HClO₄中。将所得溶液流经H⁺型阳离子交换树脂床(φ8.5×128mm),用蒸馏水洗柱至流出液呈中性,再用1MHClO₄洗脱电荷低于3+的混配Rh(II)离子,最后用6MHClO₄淋洗,得[Rh(H₂O)₆]³⁺溶液。拖尾部分弃去,因其中含多核的Rh络合物。为了制得高浓度的[Rh(H₂O)₆]³⁺溶液,将离子交换法制得的单核Rh(III)水合阳离子用氨水重新沉淀(pH~6)一次,用NaClO₄彻底洗涤沉淀,溶解在0.1MHClO₄-0.9MNaClO₄中备用^[8]。

4. 斜率法研究萃取反应的化学计量关系

(1)lgD—lg[H₂A₂]₀关系的测定 将[M(H₂O)₆]³⁺的高氯酸溶液加到HAc-NaAc(μ=1.0, pH4.74±0.01或pH4.84±0.01)中,加入等体积事先用该种缓冲溶液平衡过的不同浓度的HDEHP-苯溶液,室温下振荡5min,静置分相,分析原始水相与平衡水相中的Rh或Ir的浓度,对于Ir,还分析其有机相中的浓度。

(2)lgD—pH关系的测定 维持有机相中的HDEHP浓度恒定,含[M(H₂O)₆]³⁺的水相用1MNaAc或1MHClO₄调节pH;在相比α=1及室温下振荡5min,静置分层,分析原始水相和平衡水相中的Rh或Ir的浓度,对于Ir,还分析其有机相中的浓度。

5. UV-Vis谱及IR谱的测量

由于HDEHP, HAc, Ac⁻, 苯及ClO₄⁻在紫外区均有不同程度的吸收,故样品的UV-Vis谱均相对于试剂空白测量。有机相的IR谱制成液膜敷涂在KBr片上测量。

结果与讨论

用离子交换法分离出的Rh(III)和Ir(III)的UV-Vis谱示于图1及图2。它们的吸收峰位置分别与文献报道的[Rh(H₂O)₆]³⁺(¹A_{1g}→¹T_{2g}, 310nm, ¹A_{1g}→¹T_{1g}, 393nm^[9])及[Ir(H₂O)₆]³⁺(¹A_{1g}→¹T_{2g}, 265nm, ¹A_{1g}→¹T_{1g}, 310nm^[7])相符,说明它们确实处于单核水合阳离子状态。图1和图2还分别示出萃取到有机相的Rh(III)和Ir(III)的UV-Vis谱,它

们与相应的单核水合阳离子的UV-Vis谱基本相同。由于纯有机相在紫外区有很强的吸收, Rh(III)和Ir(III)浓度又比较低, 因而以纯有机相作参比得出的萃合物的UV-Vis谱误差比较大, HDEHP在光谱化学序列中的位置文献中未曾报道, 其 f 因子^[10]似应与 H_2O ($f=1$)相近。因此, 仅从萃合物与 $[M(H_2O)_6]^{3+}$ 的UV-Vis谱相似这一点尚不足以区分萃合物中究竟是 H_2O 还是HDEHP的氧原子参与配位。

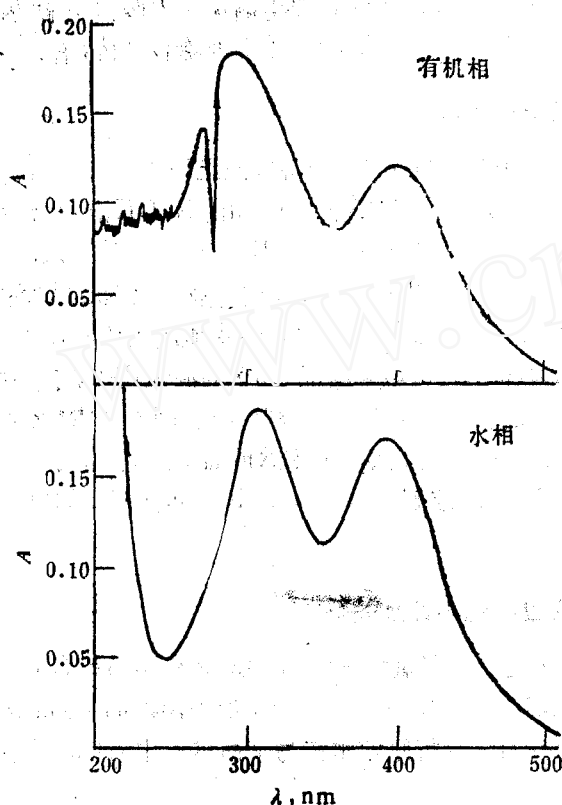


图1 原始水相和萃取平衡有机相中的Rh(III)的UV-Vis谱

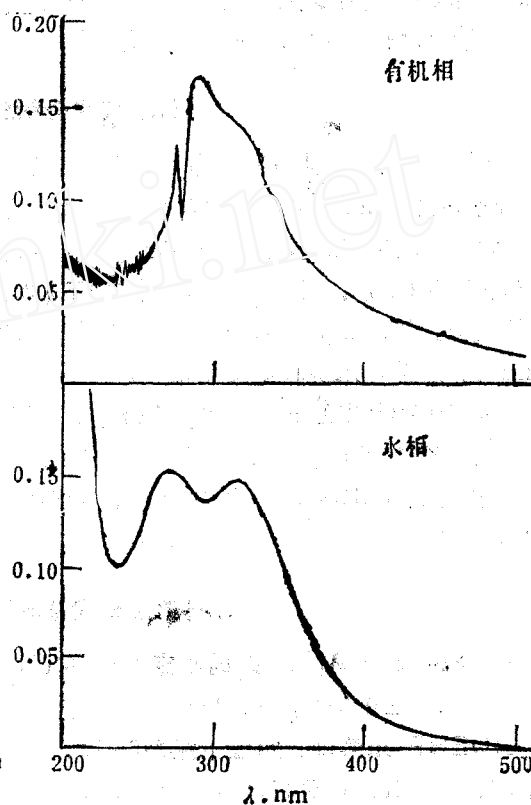


图2 原始水相和萃取平衡有机相中的Ir(III)的UV-Vis谱

图3示出负载三个不同浓度的Rh(III)的HDEHP-苯溶液的红外光谱。为了比较, 该图还示出未皂化的、皂化过的以及负载Co(II)的HDEHP-苯溶液的红外光谱。因为醋酸在苯中有一定的溶解度, 为了不使红外光谱过于复杂, 原始水相中未加NaAc-HAc缓冲溶液。该图表明, 负载Rh(III)有机相的红外光谱在 $3500-3700\text{cm}^{-1}$ 区无 OH^- 特有的尖峰, 故萃合物中不含 OH^- ^[11]。皂化过的有机相的红外光谱在 3400cm^{-1} 处有一强的宽峰, 它是 Na^+ 带入的水化水及少量溶解水的伸缩振动峰, 随着萃取的Rh(III)的量的增加, 该峰逐渐下降, 在 $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 处的峰逐渐增加, 我们认为, 这是 $\text{Rh}(H_2O)_6^{3+}$ 取代有机相的 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 的结果, 因为 H_2O 分子与金属M配位以后, O—H键随M不同而有不同程度的削弱, $\nu_{\text{O-H}}$ 会有不同程度的下降。例如, $\text{CoF}_2 \cdot 4H_2O$ 、 $\text{VF}_3 \cdot 3H_2O$ 及 $\text{CrF}_3 \cdot 3H_2O$ 的 $\nu_{\text{O-H}}$ 分别为 3400 、 3250 和 3150cm^{-1} ^[12]。与 H_2O 类似, NH_3 作为配体, 其 $\nu_{\text{N-H}}$ 有以下顺序: $\text{NH}_3 > [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} > [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{NH}_4^+]^{+}$ ^[13]。因此, 萃合物红外光谱上 $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰

可以作为Rh(III)以水合离子进入有机相的证明。 H_2O 与 M^{n+} 配位以后,若不与阴离子生成氢键,则应观察到M-O伸缩振动及 H_2O 分子的滚动、摆动及扭动峰^[14];若与阴离子生成氢键,则应观察到两种摆动(有限转动)峰^[15](300—600 cm^{-1})。萃合物在500 cm^{-1} 以下有明显抬起,可能属于后面一种情况。已知 Co^{2+} 被HDEHP萃取是脱去水合水进入有机相的(颜色由粉红变成深兰,配位数由6变为4),其红外谱没有上述现象。最后,从磷氧键的伸缩振动频率 $\nu_{P=O}$ 看,未皂化的HDEHP为1220 cm^{-1} ,萃取 Co^{2+} 后变为1187 cm^{-1} ,这是磷酸氧与 Co^{2+} 直接配位的结果。皂化后和萃取Rh(III)后的 $\nu_{P=O}$ 分别为1210和1155 cm^{-1} ,可能是P-O⁻与HO-P、Na⁺的水合水及Rh(III)的配位水生成强度不同的氢键的结果。Rh(III)与HDEHP的萃合物相对于未皂化的HDEHP,其 $\nu_{P=O}$ 有较大的下降不是磷酸氧直接与Rh(III)配位引起的。

HDEHP萃取Rh(III)和Ir(III)的动力学也支持上述看法。 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ 对于配位水的取代反应是高度惰性的,前者的取代反应速率常数 $k_1 < 10^{-6}s^{-1}$ ^[16],后者的 k_1 还要小。实验观察到Rh(III)和Ir(III)被HDEHP的萃取在5min内即可达到平衡。在这样短的时间内,HDEHP的酸根 HA_2^- 取代配位的 H_2O 分子是不可能的。

$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 及 $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ 在水相与HDEHP-苯相间的分配比 D 与HDEHP的二聚物 H_2A_2 的浓度的关系示于图4。由于实验中的Rh(III)和Ir(III)浓度比HDEHP浓度低得多,所以自由的HDEHP浓度实际上就等于其总浓度。二聚物浓度按文献[17]计算。图4说明, $\lg D$ 与 $\lg[H_2A_2]$ 呈直线关系,斜率对Rh和Ir均约为3。

Rh(III)和Ir(III)的分配比与平衡水相pH的关系示于图5及图6。由图可见, $\lg D$ 随pH增加而增加,但不成直线关系。这种现象可用 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ 在水溶液中发生酸式解离来解释。根据Meyenburg等人^[18]对 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 的水解及Gamsjager等人^[8]对 $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ 的水解的研究结果,惰性水合阳离子水解时聚合反应很慢,短时间内无多

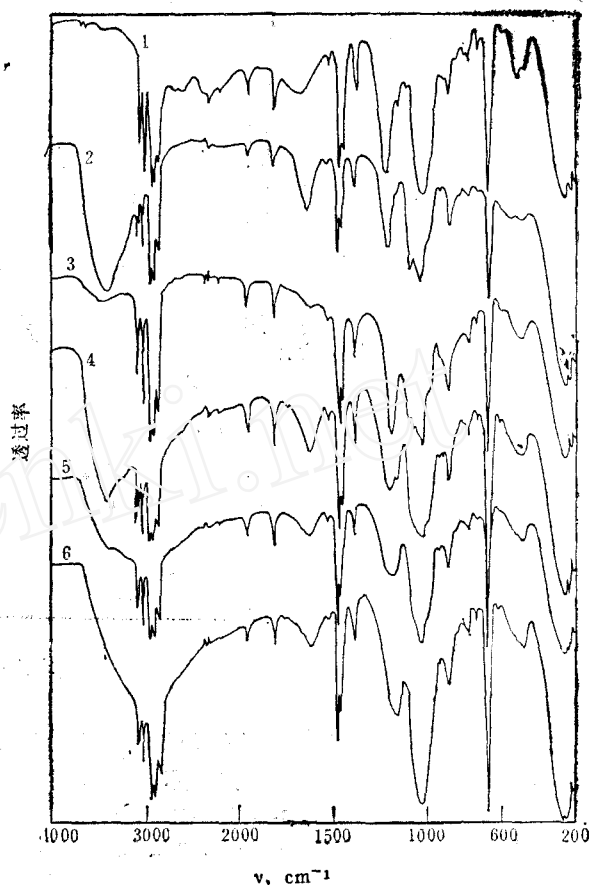


图3 纯有机相、负载Rh(III)及Co(II)的有机相的红外光谱

有机相: HDEHP-苯,

1——未皂化; 2——皂化80%; 3——皂化80%, 负载Co(II); 4——皂化80%, 负载Rh(III), 0.05M; 5——皂化80%, 负载Rh(III), 0.08M; 6——皂化80%, 负载Rh(III), 0.10M。

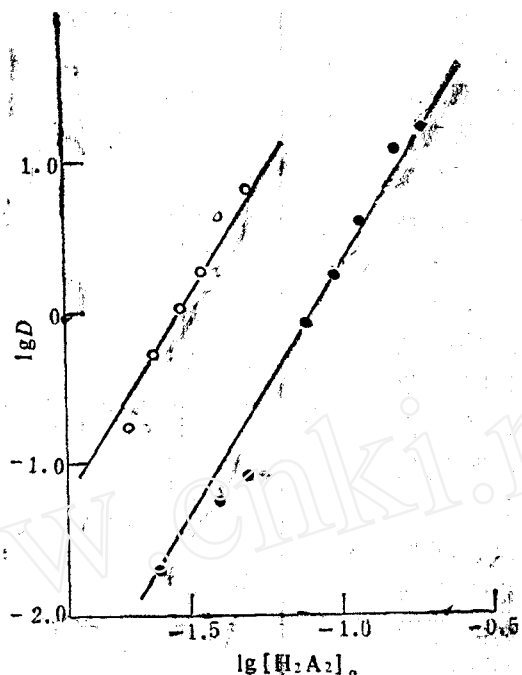
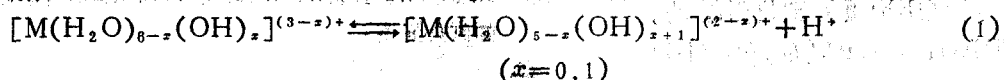


图 Rh(III)和Ir(III)分配比 D 与HDEHP二聚物浓度 $[H_2A_2]_0$ 的关系

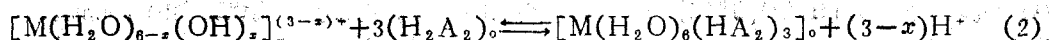
●—Rh(III), $pH 4.74 \pm 0.01$;

○—Ir(III), $pH 4.84 \pm 0.01$ 。

核水解产物生成。因此,在生成 $Rh_2O_3(aq)$ 沉淀之前,溶液中存在以下平衡关系:



根据红外光谱及 $\lg D - \lg [H_2A_2]_0$ 实验结果,可以认为萃取机理为



分配比 D 可表示为

$$D = K_{ex} \cdot \frac{[H_2A_2]_0^3}{a_{H^+}^3} \cdot \frac{[M(H_2O)_6^{3+}]}{\sum_{x=0}^3 [M(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^{(3-x)+}}$$

$$= K_{ex} \cdot \frac{[H_2A_2]_0^3}{a_{H^+}^3 + K_1 a_{H^+}^2 + K_1 K_2 a_{H^+}} \quad (3)$$

上式中 a_{H^+} 为 H^+ 的活度; K_1 , K_2 分别为 $[M(H_2O)_6]^{3+}$ 的一级和二级酸式解离常数; K_{ex} 为 $[M(H_2O)_6]^{3+}$ 的萃取平衡常数;

$$K_{ex} = \frac{[M(H_2O)_6(HA_2)_3]_0 a_{H^+}^3}{[M(H_2O)_6]^{3+} [H_2A_2]_0^3} \quad (4)$$

Rh(III)的 $\lg D - pH$ 平均斜率约为1.5,故溶液中主要络合物为 $[M(H_2O)_6(OH)]^{2+}$, $[M(H_2O)_6(OH)_2]^+$ 和 $[M(H_2O)_6]^{3+}$,取 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 的 K_1 为 $3.98 \times 10^{-7} [19]$,将实验数据对(3)式拟合得

$$K_2 = 8.40 \times 10^{-4}, K_{ox}/K_1 = 1.33 \times 10^{-4}, K_{ox} = 5.29 \times 10^{-6}.$$

Ir(III)的 $\lg D$ -pH曲线平均斜率约为1.2, 故溶液中主要络合物为 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 和 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, 式(3)可近似写为

$$D = \frac{K_{ox}[\text{H}_2\text{A}_2]_0^3}{K_1 a_{\text{H}^+}^2 + K_1 K_2 a_{\text{H}^+}} = \frac{K_{ox}[\text{H}_2\text{A}_2]_0^3 / K_1}{a_{\text{H}^+}^2 + K_2 a_{\text{H}^+}} \quad (5)$$

将实验数据对式(5)进行拟合, 得

$$K_2 = 5.65 \times 10^{-4}, K_{ox}/K_1 = 5.15 \times 10^{-6}.$$

K_1 需在更低的pH下求取, 但pH<3时, Ir(III)的分配比太低, 故本法无法求得 K_1 值。

由上述拟合得到的数据算出 D 值随水相pH变化的曲线示于图5和图6。从图可见计算值与实验值符合相当好。本文求得的 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 K_2 比文献[8]的 $K_2 = 0.30 \times 10^{-6}$ 约大两个数量级。 K_1 值由 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \ll [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]$ 估计应大于 10^{-3} , 看来文献[8]的 $K_1 = 4.27 \times 10^{-5}$ 可能偏低。

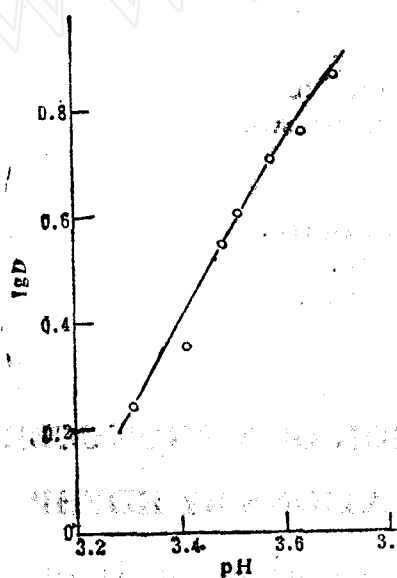


图5 Rh(III)分配比与平衡水相pH的关系

$\mu=1$; $[\text{H}_2\text{A}_2]_0=0.05\text{M}$;

O为实验值; —为计算值。

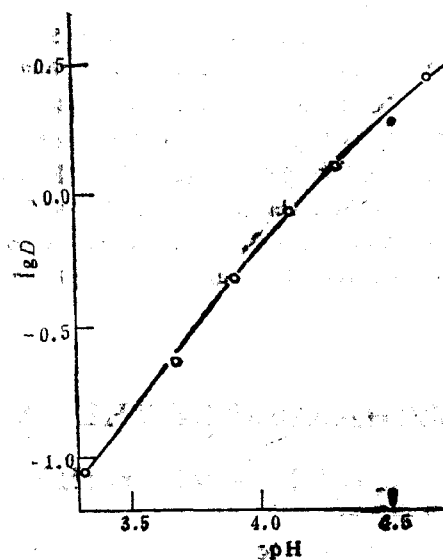


图6 Ir(III)分配比与平衡水相pH的关系

$\mu=1$; $[\text{H}_2\text{A}_2]_0=0.20\text{M}$;

O为实验值; —为计算值。

综上所述, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 与 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 被HDEHP萃取的机理与大多数金属离子被HDEHP萃取的机理不同, 属于离子络合萃取。Rh(III)和Ir(III)是带着配位水进入有机相的, HDEHP在萃合物中不直接参与配位。可以推知, 磷酸单烷基酯 P_{org} ^[3]和二烷基磷酸^[2,9]萃取Rh(III)水合阳离子的机理亦与此类似。

参 考 文 献

- [1] Marcus, Y. et al. 编, 青石译, 液-液分配反应的平衡常数——有机磷萃取剂和烷基铵盐萃取剂, 原子能出版社, 1978年。
- [2] 王祥云等, 中国化学会无机化学第二届年会论文摘要汇集, E-10, 屯溪, 1983年9月。
- [3] 刘新起等, 化学学报, 43, 327 (1985)。
- [4] Черняев, И.И., Синтез Комплексных Соединений Металлов Платиновой Группы——Справочник, Издат. «Наука», Москва, 1964.
- [5] Partridge, J.A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587(1969).
- [6] Beamish, F.E. et al., *Analysis of Noble Metals*, Academic Press, 1977, p.113.
- [7] Beutler, P. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 554(1976).
- [8] Gamsjäger, H. et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1415(1979).
- [9] Jørgensen, C.K., *Acta Chem. Scand.*, 10, 509(1956); 11, 151(1957).
- [10] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2-nd Ed., Elsevier, 1984, p.748.
- [11] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 1963, p.75.
- [12] Nyquist, R.A. et al., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, 1971, p.37.
- [13] Fujita, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3295(1956).
- [14] Nakagawa, I., et al., *Spectrochimica Acta*, 20, 429(1964).
- [15] Van der Elsken, J. et al., *Spectrochimica Acta*, 17, 1249(1961).
- [16] Robb, W. et al., *Inorg. Chem.*, 6, 616(1967).
- [17] 耿培武等, 北京大学学报(自然科学版), 5, 59(1982)。
- [18] Von Meyenburg, U. et al., *Helv. Chim. Acta*, 56, 1099(1973).
- [19] Forrester, J.S. et al., *J. Phys. Chem.*, 63, 1979(1959).
- [20] Alikhan, M. et al., *J. Less-Common Metals*, 13, 53(1967).

MECHANISM OF THE EXTRACTION OF MONONUCLEAR Rh(III) AND Ir(III) AQUA CATIONS BY HDEHP

WANG XIANGYUN JIANG MING YE BIAO LIU XINQI

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

The mechanism of the extraction of mononuclear Rh(III) and Ir(III) aqua cations by HDEHP in benzene is studied with UV-Vis, IR and slope analysis. The experimental results show that both Rh(III) and Ir(III) are extracted as ion-pairs $[M(H_2O)_6] (HA_2)_3$ ($M = Rh, Ir$; $HA = HDEHP$) into the organic phase.

Key words Extraction, Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, Rhodium, Iridium.