

2, 2 联吡啶在水/硝基苯界面对镍离子的 电萃取过程研究

刘玉清 汪尔康*

(中国科学院长春应用化学研究所)

金属离子在载体作用下在水/有机相界面的传输机制各异, Koryta、Freiser 和 Senda 等人通过研究^[1-4]分别提出了EC、CE及E机制。本文用循环伏安法(CV)对2,2'-联吡啶在水/硝基苯界面电萃取Ni(II)的过程进行了研究,结果表明不同条件下萃取过程分别为 C_wEC_0 、 C_wE 和 C_0E 机制。

实验部分

试剂及仪器:提纯后的硝基苯用作有机相,支持电解质为 $5 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ 四苯硼酸四苯砷(TPAs TPB),制备见文献^[5],2,2'-联吡啶(E. Merck, G.R.)用作有机相的萃取剂,水相用分析纯的 NiCl_2 。

所用电解池、仪器及操作均与文献同^[6-8]。所测电位相对于 TPA_4^+ 在水/硝基苯界面的标准传输电位 $\Delta \phi^0_{\text{TPA}_4^+} = -0.372 \text{V}$ ^[9]。测试均在两相静置接触固定时间 τ 后,于室温下进行。

结果与讨论

循环伏安行为 Ni(II)-联吡啶体系的CV曲线如图1。正峰对应正电荷从水相到有机相的传输,负峰与之相反。不可逆波(I)-(II)正比于 $v^{1/2}$ 和有机相中联吡啶浓度 C_L ,两波峰电位随 v 改变($10-100 \text{mVs}^{-1}$)正移约30mV, C_L 改变($10^{-4}-10^{-3} \text{mol L}^{-1}$),波(I)-(II)分别负移约30mV。波(III)第一圈反扫峰 $I_{p3} \gg I_{a3}$,但第二圈后正负峰大致相等,且正比于 $v^{1/2}$ 和 C_L 。此时波(III)为可逆、峰间距为30mV,峰电位与 V 及 C_L 无关。随扫描次数增加,波(III)正负峰依次增高,而波(I)-(II)逐渐降低。 $c_L > c_M$ 时,CV曲线的波(III)性质不变,但波(II)明显降低,波(I)观察不到。此条件下的波(III)明显比图1的大。显然,以上各波均由Ni(II)与联吡啶之间的相互作用所致。

改变实验条件,使Ni(II)与联吡啶预先形成配合物,其传输如图2中点虚线所示。两波的峰间距均为30mV,表明传输质点是2价的。波(I)电位最正,应与1:1配合物 $\text{Ni}(\text{bpy})_2^{2+}$ 的传输对应;波(II)次之,应为 $\text{Ni}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的传输。实线中波(III)电位最负,应与 $\text{Ni}(\text{bpy})_3^{2+}$ 相对应。这是由逐级配合物本身所含疏水萃取剂数目的多少决定的。实线是在点虚线的有机相

加入萃取剂所得,原来两可逆波变为不可逆,峰电位也随之负移。实线中各波性质均与图1同。这充分说明在两相传输的带电质点是 Ni(II) 与联吡啶形成的配合物 Ni(bpy)^{2+} , Ni(bpy)_2^{2+} , 及 Ni(bpy)_3^{2+} 而非金属离子本身。波(I)和(II)的不可逆现象是传输配合物在有机相与萃取剂进一步反应,生成更疏水的 Ni(bpy)_3^{2+} 所致。 Ni(bpy)_3^{2+} 在极化时间内大量生成导致

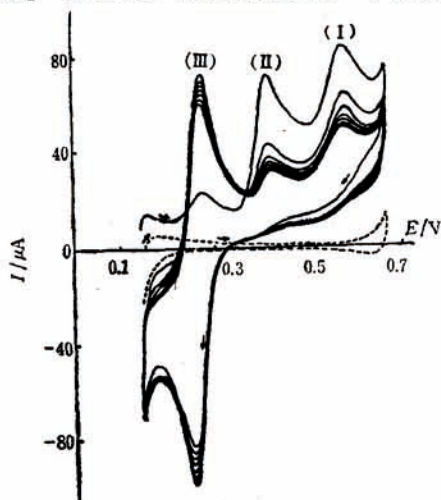


图1.2,2- 联吡啶萃取镍离子的CV曲线

Fig.1 The CV curves of nickel ion extracted by 2,2'-bipyridine. Aqueous phase, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2$, organic phase, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ TPAstPB} +$ (dashed line) 0, (full line) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ bipyridine. Scan cycles: 8, scan rate, 10 mV/s , contacting time, 10 min.

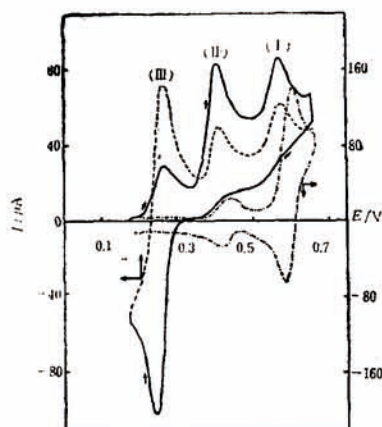


图2. 配合物在界面传输的CV曲线

Fig.2 The CV curves of complexes across the interface. Aqueous phase, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bipyridine, organic phase, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ TPAstPB} +$ (dashed-dotted line) 0, (full line) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ bipyridine. Scan rate, 10 mV s^{-1} , contacting time, 60 s.

第一圈扫描的 $I_{P_3}^-$ 远大于 $I_{P_3}^+$ 。这与金属电极/电解质溶液界面伴有化学反应时观察到的现象类似。

不同电位扫描范围对CV曲线的影响

不同电位扫描范围对CV曲线的影响较大。扫描反转电位 E_s 越正,则 Ni(bpy)_3^{2+} 从有机相到水相传输的电流峰越高。这是由于 E_s 越正,极化时间越长,在有机相生成的 Ni(bpy)_3^{2+} 就越多所致。这一实验现象表明 Ni(bpy)_3^{2+} 的确主要在有机相生成,而后电传输进入水相。如果扫描范围仅在 Ni(bpy)_3^{2+} 传输电位内,由于 Ni(bpy)^{2+} 及 Ni(bpy)_2^{2+} 不能传入有机相,观察不到 Ni(bpy)_3^{2+} 传输波随扫描次数明显增高的现象。

时间效应 图3是萃取体系在不同接触时间 τ ,各波正峰电流与 $\tau^{2/1}$ 的关系曲线。按Freiser等人的观点^[8],如果有机相中载体或萃取剂向水相转移并形成配合物,则峰电流应与 $\tau^{1/2}$ 成正比。图中三波的正电流峰 $I_{P_1}^+$ 、 $I_{P_2}^+$ 和 $I_{P_3}^+$ 开始基本正比于 $\tau^{1/2}$,但随 τ 的增加,除 $I_{P_1}^+ - \tau^{1/2}$ 曲线外,均发生了不同程度的弯曲。 $\tau = 35$ 分左右时,波(I)出现反扫峰 $I_{A_1}^-$,峰间距为 30 mV ; $\tau = 70$ 分时,可观察到波(II)的反扫峰。两相充分接触约12小时后,仅能观察到 Ni(bpy)_3^{2+} 传输的可逆波波(I),此时波(II)和(III)消失。这说明体系充分放置后,萃取剂几乎全转移到水相生成1:1的配合物。最初逐级配合物按其生成速率在界面水相一侧生成。随时间 τ 的延长,有机相中萃取剂逐渐消耗使逐级配合物生成速率降低。这导致了除 $I_{P_1}^+ - \tau^{1/2}$ 曲线外,其它均发生不同程度弯曲。以上进一步说明配合反应发生在水相而后电传输。

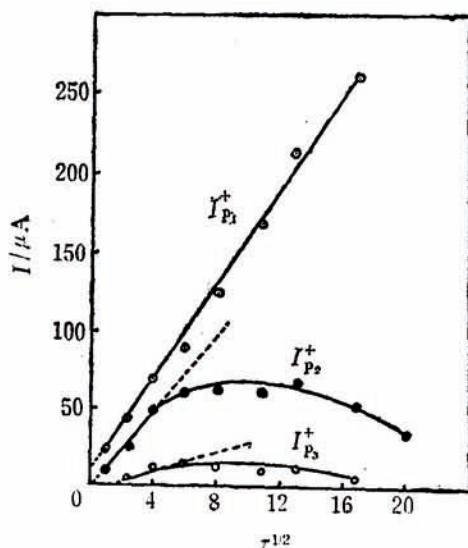
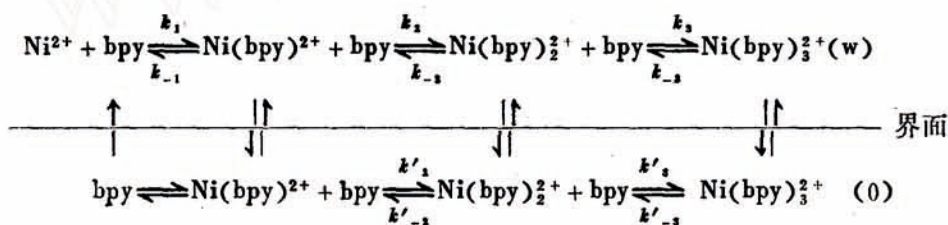


图3 传输电流与 $\tau^{1/2}$ 关系曲线

Fig.3. Dependences of the transfer current on $\tau^{1/2}$
Aqueous phase, $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ NiCl}_2$; organic phase:
 $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ TPAsTPB} + 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ bipyridine}$. Scan
rate: 10 mVs^{-1} .

电萃取机制 综上所述, Ni(II) -联吡啶体系在外加电场作用下电传输过程可表示如下:



$c_M > c_L$ 时, 在水相生成的未饱和配合物 Ni(bpy)^{2+} 和 Ni(bpy)_2^{2+} 电传输进入有机相, 并伴有后行配合反应。这两种传输质点的转移可认为是 $c_w E c_o$ 机制。此外, 在有机相生成的 Ni(bpy)_3^{2+} 向水相的电传输为 $c_o E$ 机制; 在水相生成的 Ni(bpy)_3^{2+} 向有机相的转移为 $c_M E$ 机制。 $c_L > c_M$ 时, 除传入有机相的 1:3 配合物不再进一步发生反应外, 其它均发生进一步的配合反应生成 Ni(bpy)_3^{2+} 。

根据不同条件下平衡体系的可逆半波电位得 Ni(bpy)^{2+} 、 Ni(bpy)_2^{2+} 和 Ni(bpy)_3^{2+} 在水/硝基苯界面的萃取电位 E_1 、 E_2 和 E_3 分别为 0.560、0.390 和 0.215V。如果体系的萃取电位范围大于 E_3 而小于 E_1 和 E_2 , 则电萃取结果是水相 Ni(II) 以 Ni(bpy)_3^{2+} 的形式被萃取到有机相。如果萃取剂大大过量于金属离子, 若干次扫描后金属离子可完全被萃取到有机相。对于多组分体系, 可根据萃取电位的差别进行选择性的萃取。由于萃取物是带电的离子, 通过控制电位萃取是可行的, 这对不能用普通方法萃取的体系是很有意义的。

参 考 文 献

- [1] Koryta, *J. Electrochim. Acta* 1979, 24, 293.
- [2] Vanysek, P. Ruth, W. and Koryta, J., *J. Electroanal. Chem.* 1983, 148, 117
- [3] Yoshida, Z. and Freiser, H., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 179, 31.
- [4] Kakutani, T. Nishiwaki, Y. Osakai, T. and Senda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 781
- [5] Samec, Z. Homolka, D. and Mareček, V., *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135, 265.
- [6] Homolka, D. Mareček, V. Samec, Z. Base, K. and Wendt, H., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 163, 159.
- [7] Wang Erkang and Pang Zhicheng. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 189, 1.
- [8] Samec, Z. Mareček, V. Koryta, J. and Khail, M. W., *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 83, 393.
- [9] Koryta, J., *Ion-Selective Electrode Rev.*, 1983, 5, 131.

A STUDY OF NICKLE ION EXTRACTED ELECTROCHEMICALLY BY 2,2-BIPYRIDINE AT THE WATER/NITROBENZENE INTERFACE

Liu Yuqing Wang Erkang*

(*Chungchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences*)

ABSTRACT

Transfer behavior of nickle ion extracted electrochemically by 2,2'-bipyridine at the water/nitrobenzene interface has been investigated by cyclic voltammetry. The preceding or following chemical reaction was coupled to the electrolytic transfer process, respectively. The extracted species are successive complexes between Ni(II) and 2,2'-bipyridine. An irreversible phenomenon similar to that observed at the metal electrode/electrolyte solution interface was observed directly. Voltammetric behaviors with coupled chemical reactions have been discussed.