

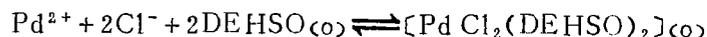
研究简报

二(2-乙基己基)亚砷萃取钯(Ⅱ)的机理及萃合物的组成和结构

王国平 朱沁华 王汉章*

(苏州大学化学系)

考察了低酸度下二(2-乙基己基)亚砷(DEHSO)萃取钯(Ⅱ)的机理。研究了 H^+ 、 Cl^- 和温度对分配比的影响。萃取剂浓度较高时 $[DEHSO]_{(CO)}:[Pd^{2+}]>2:1$ 反应为



萃取剂浓度较低时, 反应为



用斜率法、Asmus法、饱和法、固态萃合物的组成分析及红外图谱确定了萃合物的组成和结构。

关键词: 二(2-乙基己基)亚砷 钯 萃取机理

本文在研究了用二(2-乙基己基)亚砷萃取分离钯(Ⅱ)、铂(Ⅳ)性能的基础上, 根据低酸度条件下DEHSO能有效地分离钯、铂, 对钯的萃取容量大、容易反萃以及重复使用性能好等特点⁽¹⁾, 对低酸度条件下, DEHSO萃取钯的机理及萃合物的组成和结构作进一步研究。

一、在0.1M HCl介质中 $[H^+]$ 、 $[Cl^-]$ 对分配比的影响

实验结果表明, 萃取钯(Ⅱ)的分配比 D 随 $[Cl^-]$ 的升高而降低, 而与 $[H^+]$ 的变化无关。由此可以认为, DEHSO在低酸度下是以溶剂化机理萃取钯(Ⅱ)的。

二、亚砷配位数的确定

(1) $[DEHSO]_{(CO)} = 0.01 \sim 0.126M$, $[Pd^{2+}] = 1.88 \times 10^{-3}M$ 时, 用斜率法测得的配位数接近2, 见图1。

(2) Asmus法⁽²⁾: 萃取化学中 Asmus法可以通过 $\frac{1}{V_E} \sim \frac{1}{D}$ 曲线, 根据呈直线关系的相应 n 值来确定萃合物中配体的配位数, 从图2可见, 在DEHSO—煤油体系中,

本文于1986年5月5日收到。

* 通讯联系人

$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$, $[\text{Pd}^{2+}] = 1.88 \times 10^{-3}\text{M}$ 条件下, $n = 2$ 时, $\frac{1}{V_L} \sim \frac{1}{D}$ 呈很好的直线关系, 这与上述斜率法得到的结果, 配位数为 2 是一致的。

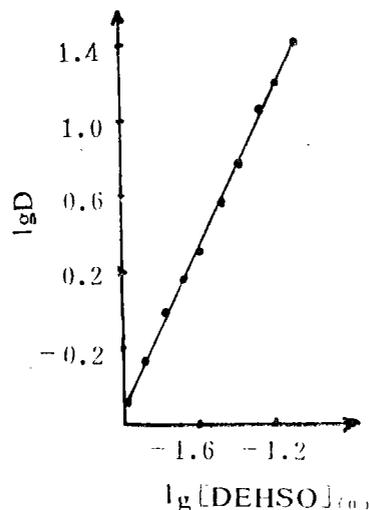


图1 浓度对分配比的影响

Fig.1 Influence of concentration on distribution ratio

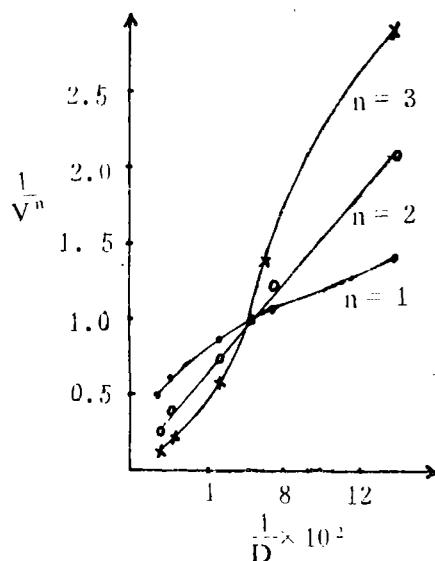


图2 Asmus法确定溶剂数

Fig.2 Determination solvation number by Asmus's method

(3) 在实验中发现, 随着亚砷与钯的浓度比值下降, 斜率法中的线性关系会发生转折, 见图 3。根据斜率关系初步推断, 当亚砷与钯的比值高于 2 时, 亚砷的配位数为 2, 而比值低于 2 时, 亚砷的配位数为 1, 也就是说, 萃取过程存在两个平衡。

(4) 饱和容量法以 DEHSO—煤油对 0.1M HCl 的 $\text{Pd}(\text{II})$ 溶液进行反复萃取, 发现萃取近饱和时, 有机相中钯与亚砷摩尔数之比近似为 1:1, 以正十二烷为稀释剂时, 也得到同样的结果。

(5) 固态萃合物组成分析 在上述条件下, 经处理、提纯固态萃合物, 颜色为深红棕色, 熔点为 $75 \pm 1^\circ\text{C}$; 以正十二烷为溶剂, 也可得到同样的固态萃合物。固态萃合物的

组成分析列入表 1 中。由实验值和计算值比较可以得出固态萃合物中 $\text{Pd}:\text{Cl}:\text{R}_2\text{SO}$ 的比值为 1:2:1 (而单核的如 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{SO}$ 中的比值应为 1:2:2), 而钯的配位数通常为

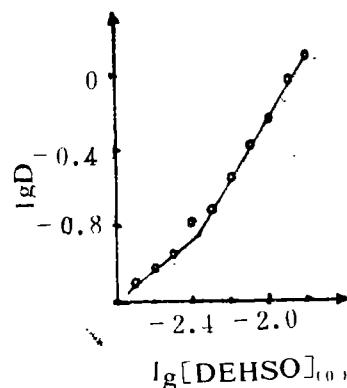


图3 浓度对分配比的影响

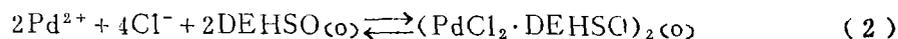
Fig.3 Influence of concentration on distribution ratio

表1 固态萃合物的组成分析
Table 1 Elementary Analysis of the Solid Extracted Complex

molecular formula		(PdCl ₂ ·DEHSO) ₂	
solvent		kerosene	n-dodecane
[HCl] (M)		0.1	0.1
color		deep red-brown	
C%	calcd.	42.53	
	found	42.11	42.64
H%	calcd.	7.53	
	found	7.81	8.11
S%	calcd.	7.08	
	found	6.99	7.09
Cl%	calcd.	15.7	
	found	15.67	15.64
Pd%	calcd.	23.55	
	found	23.9	24.6

4, 根据上述比值通过二聚, 钯的配位数能达到4。另外, 从冰点降低法测得的分子量也表明萃合物为二聚体(PdCl₂·DEHSO)₂。

从以上五点, 我们认为, 在0.1MHCl时, DEHSO—煤油体系萃取Pd(II)的溶剂化机理的两个平衡可表示为:

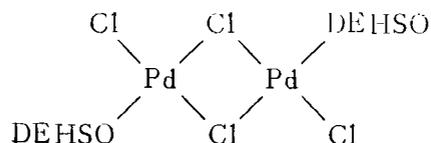


萃取剂浓度较高时, 萃取按(1)式进行; 萃取剂浓度较低时, 即亚砷与钯的比值低于2时, 反应按(2)式进行。

三、萃合物配位原子的确定

据文献^[3]报道, 可以利用亚砷红外图谱中 ν_{SO} 的位移情况来确定亚砷的配位形式, 即硫配位或氧配位, 自由DEHSO中 ν_{SO} 为 1030cm^{-1} , 在萃合物中 1030cm^{-1} 峰消失, ν_{SO} 位移到 1140cm^{-1} , 由此确定, 在上述条件下, DEHSO通过硫原子与Pd(II)配位。

根据红外图谱中 ν_{SO} (1140cm^{-1})峰未发现分裂及文献^[4,5]报道, 固态萃合物初步推断为反式结构。



四、温度改变对分配比的影响

从图4可知,亚砷萃取钼的反应为放热反应,利用最小二乘法处理得到

$$\Delta H = -45.5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

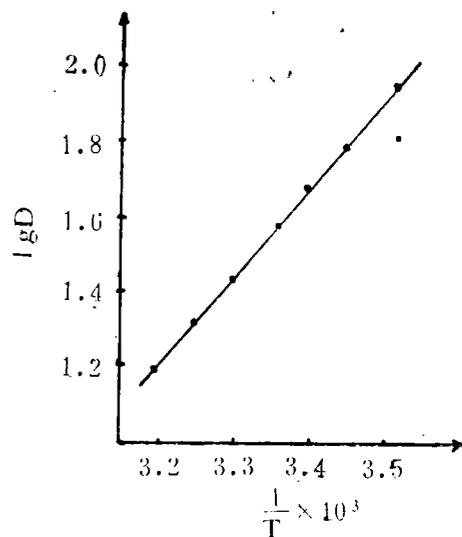


图4 温度的影响

Fig.4 Influence of temperature

参 考 文 献

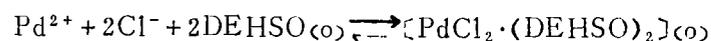
- [1] 朱沁华、王国平、王汉章, 苏州大学学报, 2(2), 51(1986).
- [2] живописцев, В.П., Дэгтэв, М.И., Саврасова, В.С., ж.Неорган.Химии, 25(5), 1333(1980).
- [3] Price, J.H., Williamson, A.N., Schramm, R.F., Wayland, B.B., *Inorg.Chem.*, 11(6), 1280(1972).
- [4] Wayland, B.B., Schramm, R.F., *Inorg.Chem.*, 8(4), 971(1969).
- [5] Mann, F.G., Wells, A.F., *J.Chem.Soc.*, 702(1938).

MECHANISM OF EXTRACTION OF PALLADIUM
(II) WITH DI-(2-ETHYLHEXYL) SULFOXIDE
AND COMPOSITION AND STRUCTURE
OF EXTRACTED COMPLEX

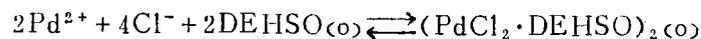
Wang Gouping Zhu Qinhuang Wang Hanzhang

(*Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou*)

In this paper, we have studied the behaviour of extraction of palladium(II) by Di-(2-ethylhexyl) sulfoxide (DEHSO) at low acidity medium. The effects of $[H^+]$, $[Cl^-]$ and temperature on the distribution ratio have been investigated. When the concentration of the extractant is higher ($[DEHSO]_{(O)}:[Pd^{2+}]>2:1$), the reaction is



When the concentration of the extractant is lower, the reaction is



The composition and structure of the extracted complex are confirmed by slope method, Asmus's method, saturation method, elementary analysis and infrared spectrum.

Keywords di-(2-ethylhexyl) sulfoxide palladium extraction mechanism