

二元中性体系对金(Ⅲ)的协同萃取研究

Ⅱ. TBP + DPSO的苯溶液 协萃金(Ⅲ)及其机理

龚钰秋 姜美春 夏世华

(杭州大学化学系)

本文研究磷酸三丁酯(TBP)与二苯基亚砷(DPSO)组成的二元中性体系(B-B体系)在HCl介质中对金(Ⅲ)的萃取行为,发现该体系有明显的协同萃取效应。用斜率法和紫外光谱法确定了协萃配合物的组成为 $H_3O^+ \cdot 2TBP \cdot DPSO \cdot yH_2O \cdots AuCl_4^- \cdot HCl$ 。协萃反应的平衡常数 $\log K'_{1,2} = 3.33$ 。对协萃反应的机理和可能的结构也进行了讨论。

关键词·协同萃取 金 磷酸三丁酯 二苯基亚砷

引言

前文^[**]报道二元中性体系TBP + TPPO对金(Ⅲ)的协同萃取,并且指出这是在贵金属萃取体系中迄今未见报道的B-B体系对其配阴离子的协萃作用。本文研究二元中性体系TBP + DPSO对金(Ⅲ)的萃取,进一步证实B-B体系对金(Ⅲ)确有明显的协同萃取效应。

实验部分

一、试剂

氯金酸, A. R., 北京试剂二厂产品。磷酸三丁酯按文献^[1]法处理后得无色液体,

本文于1986年9月16日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

**该文已为“高校化学学报”接收,待发表。

折光率 $n_D^{25} = 1.4206$ 。二苯基亚砷按文献〔2〕法合成,经苯及石油醚纯化后得白色晶体,熔点 71.5°C 。其它试剂均为分析纯级。

二、仪器

721—100型分光光度计(上分三厂),UV-210A型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)PC-1500型微型计算机(日本)。

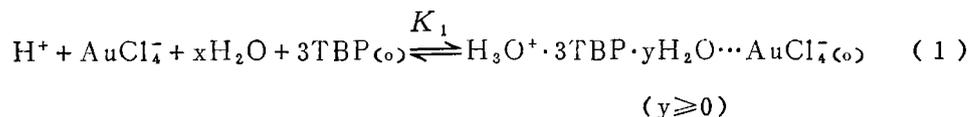
三、实验方法和分析方法

均同文献〔3〕,温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,水相中金(Ⅲ)初始浓度 $1.21 \times 10^{-4}\text{M}$,酸度 1.0M ,离子强度 $9.0\text{M}(\text{LiCl})$ 。

结果与讨论

一、TBP— C_6H_6 体系对Au(Ⅲ)的萃取

TBP在HCl介质中萃取金的反应可用下式表示



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{TBP} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdots \text{AuCl}_4^-]_{(o)}}{[\text{H}^+][\text{TBP}]_{(o)}^3[\text{H}_2\text{O}]^x[\text{AuCl}_4^-]}$$

$$= \frac{(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{TBP} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdots \text{AuCl}_4^-)_{(o)} \gamma_{(o)}}{(\text{H}^+)_{\text{H}} + (\text{AuCl}_4^-)_{\text{AuCl}_4} (\text{H}_2\text{O})^x (\text{TBP})_{(o)}^3 \gamma_{\text{TBP}(o)}^3}$$

式中 γ 为活度系数。按分配比定义,并根据文献〔4〕处理数据的方法,上式可改写为

$$K_1' = D_1 \frac{1}{[\text{H}^+][\text{TBP}]_{(o)}^3}$$

取对数

$$\log D_1 = \log K_1' + \log[\text{H}^+] + 3 \log[\text{TBP}]_{(o)} \quad (2)$$

恒定水相酸度,以 $\log D_1$ 对 $\log[\text{TBP}]$ 作图(图1)及恒定有机相TBP浓度,以 $\log D_1$ 对 $\log[\text{H}^+]$ 作图(图2a),对画图上获得斜率相应为 3.06 (线性相关系数 $C = 0.9990$)和 0.89 ($C = 0.9963$)的直线。与文献〔5〕的结果一致。

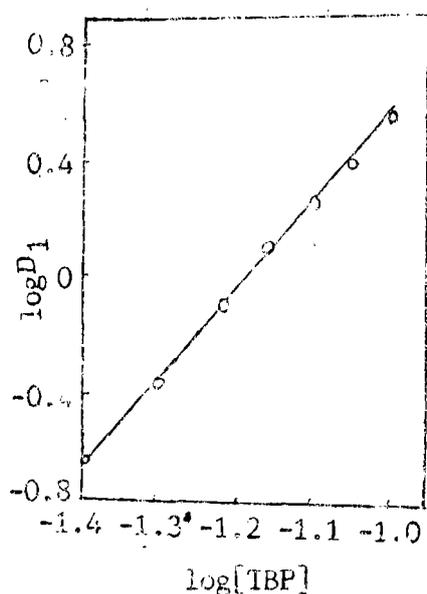


图1 $\log D_1$ 与 $\log [TBP]$ 的关系
Fig. 1 Dependence of $\log D_1$
on $\log [TBP]$

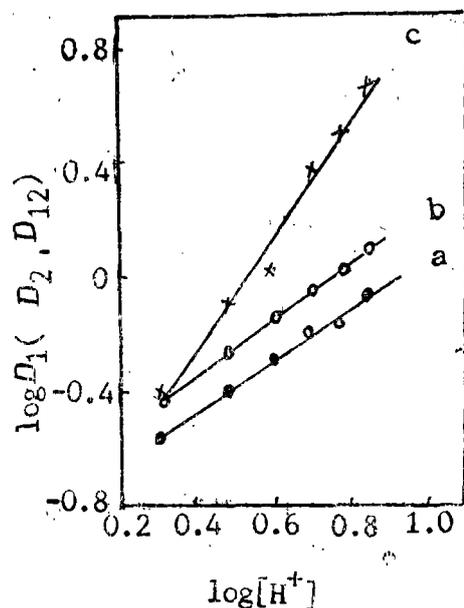
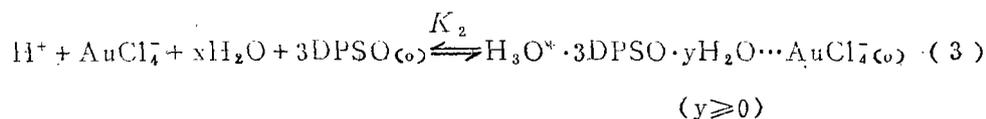


图2 $\log D_1$ (或 D_2 、 $D_{1,2}$)与 $\log [H^+]$ 的关系
Fig. 2 Dependence of $\log D_1$ (or
 D_2 、 $D_{1,2}$) on $\log [H^+]$
(a) $[TBP]=0.01M$; (b) $[DPSO]=0.10M$,
(c) $[TBP]=0.01M$, $[DPSO]=0.10M$

二、DPSO— C_6H_6 体系对Au(III)的萃取

DPSO的类似物PTSO(比前者在苯环上多一个甲基)萃取金的反应已有报道⁽⁶⁾。基于两者在结构上的相似性,它们可能具有类似的萃取机理存在。假定DPSO的萃取反应为



则

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][3DPSO \cdot yH_2O \cdots AuCl_3]_{(o)}}{[H^+][AuCl_4^-][H_2O]^x [DPSO]_{(o)}^3}$$

同理按文献[4]的方法,上式可写为

$$K_2' = \frac{D_2}{[H^+][DPSO]_{(o)}^3}$$

取对数

$$\log D_2 = \log K_2' + \log [H^+] + 3 \log [DPSO]_{(o)} \quad (4)$$

在恒定水相的条件下($[H^+]=1.0M$ 和 $0.5M$),改变有机相DPSO的浓度,并以 $\log D_2$ 对 $\log [DPSO]$ 作图,得到直线的斜率分别为2.96($c=0.9868$)和2.70($c=0.9976$),说明萃取物的溶剂化数为3(图3)。再在固定有机相DPSO浓度和改变水相酸度,并以

$\log D_2$ 对 $\log[H^+]$ 作图, 得直线斜率为0.95($c=0.9998$), 表明有一个 H^+ 参与萃合物的组成之中(图1b)。

将TBP或DPSO单独萃取金后的萃合物经紫外光谱测定, 发现两者在325nm附近均有一个特征吸收峰(图4(a)、(b)), 说明其组成中存在 $AuCl_4^-$ 配阴离子 (4^-) 。

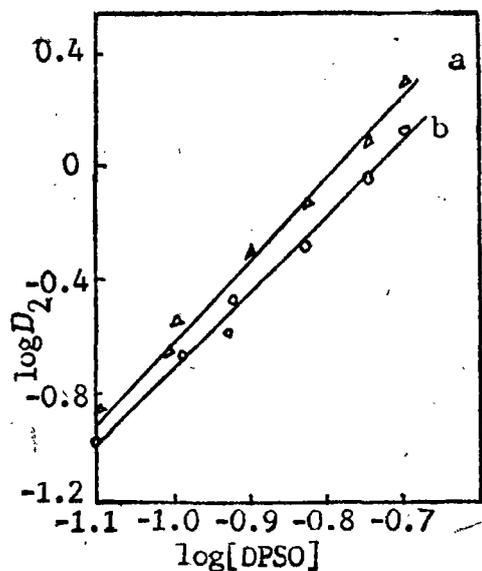


图3 $\log D_2$ 与 $\log[DPSO]$ 的关系

Fig. 3 Dependence of $\log D_2$
on $\log[DPSO]$
 $[H^+] = 1.0 M(a), 0.5 M(b)$

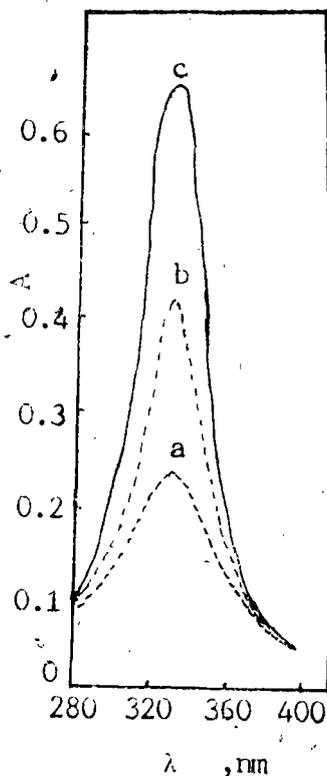


图4 紫外吸收光谱

Fig. 4 UV absorption spectra
extracted species of DPSO(a)
TBP(b), DPSO+TCP(c)

三、DPSO—TBP— C_6H_6 对金(Ⅲ)的协萃作用

1. 协萃配合物组成的测定

固定水相组成和有机相TBP浓度, 改变其中的DPSO浓度(0.20~0.08M)或固定有机相DPSO浓度, 改变其中TBP的浓度(0.02~0.008M), 测得一系列 D 总值。显然此时有下列关系存在, 即

$$D_{\text{总}} = D_1 + D_2 + D_{1,2}$$

其中 D_1 和 D_2 分别为TBP和DPSO单独萃取金时的分配比, $D_{1,2}$ 为两种萃取剂萃金时的协萃分配比。 $D_{\text{总}}$ 、 D_1 和 D_2 值可由实验中直接测定, 于是便可求得一系列相应的 $D_{1,2}$ 值, 实验数据见表1和2。然后以 $\log D_{1,2}$ 对 $\log[DPSO]$ 或 $\log D_{1,2}$ 对 $\log[TBP]$ 作图, 可获得一组相应斜率为1和2的直线(图5和6), 表明萃合物中有一个DPSO分子和

二个TBP分子参与反应。从图5和6中还可看到, $\log D_{1,2}$ 均十分明显地随着DPSO或TBP浓度的提高而增大,说明体系中的协萃效应确有发生。

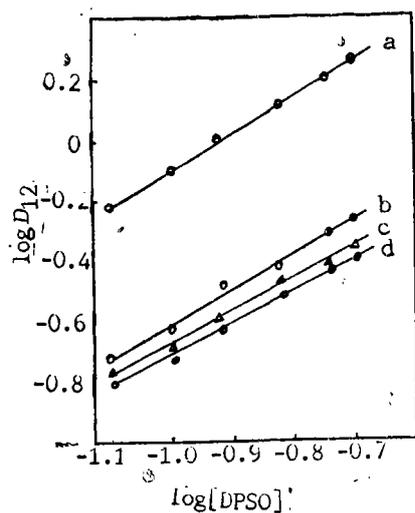


图5 $\log D_{1,2}$ 与 $\log[\text{DPSO}]$ 的关系
Fig. 5 Dependence of $\log D_{1,2}$
on $\log[\text{DPSO}]$

$[\text{TBP}] = 0.018\text{M}(\text{a}), 0.015\text{M}(\text{b}),$
 $0.012\text{M}(\text{c}), 0.010\text{M}(\text{d})$

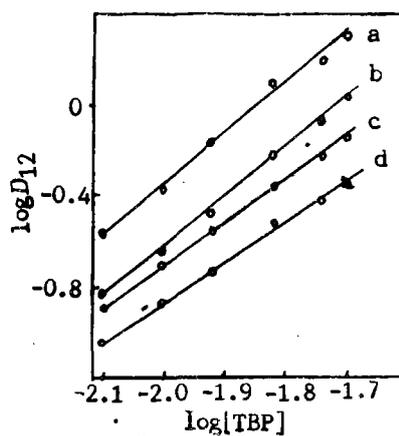


图6 $\log D_{1,2}$ 与 $\log[\text{TBP}]$ 的关系
Fig. 6 Dependence of $\log D_{1,2}$
on $\log[\text{TBP}]$

$[\text{DPSO}] = 0.18\text{M}(\text{a}), 0.15\text{M}(\text{b}),$
 $0.12\text{M}(\text{c}), 0.08\text{M}(\text{d})$

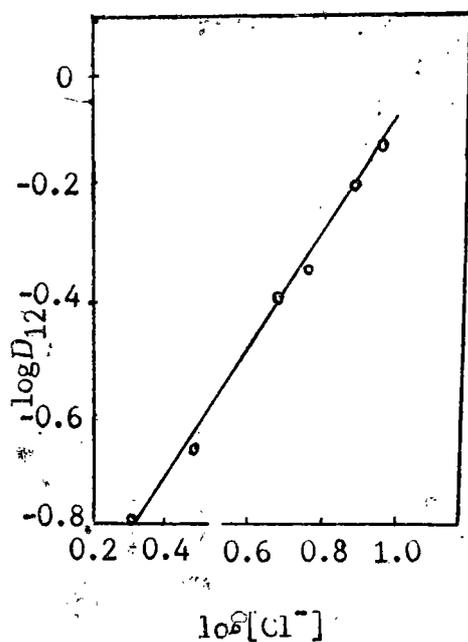


图7 $\log D_{1,2}$ 与 $\log[\text{Cl}^-]$ 的关系
Fig. 7 Dependence of $\log D_{1,2}$ on $\log[\text{Cl}^-]$
 $[\text{TBP}] = 0.01\text{M}, [\text{DPSO}] = 0.10\text{M}$

此外,当固定有机相浓度并改变水相酸度,用 $\log D_{1,2}$ 对 $\log[H^+]$ 作图(见图2c),获得斜率为1.93($c=0.9873$)的直线。若其它条件固定而改变水相中 Cl^- 浓度时,得到直线的斜率为1.0($c=0.9997$)(图7)。由此可见,协萃合物中尚有二个 H^+ 和一个 Cl^- 存在。

表1 TBP和DPSO体系协萃金(Ⅲ)的数据(I)

Table 1 Data of Synergistic Extraction of Gold(Ⅲ) with TBP and DPSO System (I)

$[Au]=1.21 \times 10^{-4}M$; $[H^+]=1.0M$; $\mu=9.0M$; $25 \pm 1^\circ C$

(a) $[TBP]_{(o)}=0.018M$; $D_1=0$					
$[DPSO], M$	D_{total}	D_2	$D_{1,2}$	$\log K'_{1,2}$	linear conditions of $\log D_{1,2}$ on $\log [DpsO]$
0.20	3.35	1.53	1.82	3.49	$A=1.10$
0.18	2.73	1.15	1.58	3.48	$K=1.20$
0.15	2.09	0.76	1.33	3.47	$C=0.9999$
0.12	1.42	0.42	1.00	3.45	
0.10	1.05	0.26	0.79	3.43	
0.08	0.73	0.13	0.60	3.41	
(b) $[TBP]_{(o)}=0.015M$; $D_1=0$					
0.20	2.07	1.53	0.54	3.13	$A=0.52$
0.18	1.64	1.15	0.49	3.13	$K=1.12$
0.15	1.14	0.76	0.38	3.10	$C=0.9916$
0.12	0.76	0.42	0.34	3.15	
0.10	0.52	0.26	0.24	3.08	
0.08	0.32	0.13	0.19	3.08	
(c) $[TBP]_{(o)}=0.012M$; $D_1=0$					
0.20	1.96	1.53	0.43	3.22	$A=0.37$
0.18	1.53	1.15	0.38	3.22	$K=1.04$
0.15	1.10	0.76	0.34	3.24	$C=0.9957$
0.12	0.67	0.42	0.25	3.21	
0.10	0.46	0.26	0.20	3.19	
0.08	0.30	0.13	0.17	3.22	
(d) $[TBP]_{(o)}=0.010M$; $D_1=0$					
0.20	1.93	1.53	0.40	3.35	$A=0.31$
0.18	1.51	1.15	0.36	3.35	$K=1.02$
0.15	1.06	0.76	0.30	3.35	$C=0.9989$
0.12	0.66	0.42	0.24	3.35	
0.10	0.45	0.26	0.19	3.33	
0.08	0.29	0.13	0.16	3.35	
$\log K'_{1,2,avg.} = 3.35$					

紫外光谱实验指出, 协萃合物在波长324nm处显示出最大吸收峰(图4c), 表明协萃合物与TBP或DPSO单独萃取时出现的情形相同, 其组成中仍然保留着AuCl₄配阴离子。

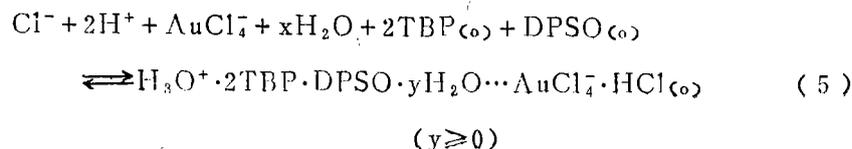
表2 TBP和DPSO体系协萃金(Ⅱ)的数据(I)

Table 2 Data of Synergistic Extraction of Gold(Ⅱ) with TBP and DPSO System(I)

(a) [DPSO] _(Co) = 0.18M; D ₂ = 1.15					
[TBP], M	D _{total}	D ₁	D _{1, 2}	logK' _{1, 2}	linear conditions of log D _{1, 2} on log[TBP]
0.020	3.33	0.04	2.14	3.52	A = 4.15
0.018	2.73	0	1.58	3.47	K = 2.25
0.015	2.41	0	1.26	3.53	C = 0.9969
0.012	1.84	0	0.69	3.47	
0.010	1.58	0	0.43	3.42	
0.008	1.42	0	0.27	3.42	
(b) [DPSO] _(Co) = 0.15M; D ₂ = 0.76					
0.020	1.91	0.04	1.11	3.32	A = 3.98
0.018	1.61	0	0.85	3.30	K = 2.31
0.015	1.36	0	0.60	3.29	C = 0.9997
0.012	1.10	0	0.34	3.24	
0.010	0.99	0	0.23	3.23	
(c) [DPSO] _(Co) = 0.12M; D ₂ = 0.42					
0.020	1.20	0.04	0.74	3.24	A = 3.10
0.018	1.02	0	0.60	3.25	K = 1.90
0.015	0.87	0	0.45	3.26	C = 0.9998
0.012	0.71	0	0.29	3.27	
0.010	0.62	0	0.20	3.27	
(d) [DPSO] _(Co) = 0.08M; D ₂ = 0.13					
0.020	0.64	0.04	0.47	3.22	A = 2.79
0.018	0.52	0	0.39	3.24	K = 1.83
0.015	0.44	0	0.31	3.28	C = 0.9977
0.012	0.31	0	0.18	3.24	
0.010	0.27	0	0.14	3.30	
0.008	0.22	0	0.09	3.30	
logk _{1, 2av2.} = 3.32					

2. 协萃反应机理的讨论

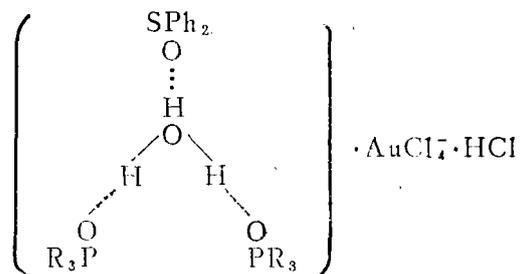
综合上述实验结果, 可以认为协萃过程存在着下列反应



同理上式可改写为

$$\begin{aligned} \log D_{1,2} = \log K'_{1,2} + 2 \log [\text{H}^+] + \log [\text{Cl}^-] + 2 \log [\text{TBP}]_{(o)} \\ + \log [\text{DPSO}]_{(o)} \quad (6) \end{aligned}$$

显然, 在水相恒定的条件下, $\log D_{1,2}$ 对 $\log [\text{DPSO}]$ 或 $\log [\text{TBP}]$ 作图, 其直线斜率分别为 1 和 2, 这已为图 5 和 6 所证实。同样, 在固定有机相条件时, 以 $\log D_{1,2}$ 对 $\log [\text{H}^+]$ 或 $\log [\text{Cl}^-]$ 作图, 所得直线斜率应为 2 和 1, 这亦为图 2(c) 和 7 所证实。再根据紫外光谱中存在 AuCl_4^- 吸收峰和萃取过程系放热反应等事实, 可以认为协萃合物中可能有氢键存在, 萃取剂分子中的 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{S}=\text{O}$ 键上的氧原子的孤对电子与 H_3O^+ 中的三个氢原子以氢键相连组成一个大阳离子 $[\text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{DPSO}]^+$, 并与 HAuCl_4^- 组成离子缔合物, 由于紫外光谱表明有 AuCl_4^- 存在, 故萃合物可写成 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{DPSO} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdots \text{AuCl}_4^- \cdot \text{HCl} (y \geq 0)$ 其结构可表示为



协萃反应的表现平衡常数 $\log K'_{1,2} = 3.33$, 明显地比 $\text{TBP-TPPO-C}_6\text{H}_6$ 体系的 $\log K'_{2,1}$ 和 $\log K'_{1,2}$ 值 5.29 和 6.32^[1] 为低。这是因为 Ph_2SO 分子中的 $\text{S}=\text{O}$ 基团和 TPPO 分子中的 $\text{P}=\text{O}$ 基团的差别造成的, 由于硫原子的电负性值 (2.44) 较磷原子 (2.06) 为大, 其吸电子能力较强, 使得与相连的氧原子电子密度降低, 形成氢键能力下降, 导致萃取能力减小。

参 考 文 献

- [1] Alcock, K, et al., *Trans. Faraday Soc.*, 39, 52, (1956).
- [2] Shriner, R.L., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2065, (1930).
- [3] 龚钰秋等, 庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文集, 73, 1982.

- [4] 龚钰秋、夏世华、杨健、科学通报, 31, 28, 1986。
[5] Tocher, M.I. et al., *J. Phys. Chem.*, 68, 368, (1964).
[6] 李玲颖等, 高等学校化学学报, 6, 1097, (1985)。

STUDIES ON SYNERGIC EXTRACTION OF GOLD(III) BY BINARY NEUTRAL SYSTEM

(II) SYNERGIC EXTRACTION OF GOLD(III) WITH TBP AND DPSO IN BENZENE SOLUTION AND ITS MECHANISM

Gong Yuqiu Jiang Meichun Xia Shihua

(*Department of Chemistry, Hangzhou University*)

The synergic extraction of gold(III) from hydrochloric acid medium with mixtures of tributyl phosphate(TBP) and diphenyl sulfoxide(DPSO) in benzene has been investigated.

The formation of the extracted species $H_3O^+ \cdot 2TBP \cdot DPSO \cdot yH_2O \cdots AuCl_4^- \cdot HCl$ is confirmed by slope analysis and UV spectra. The equilibrium constant of the extraction reaction $\log K'_{1,2} = 3.33$ is calculated.

Keywords synergic reaction gold TBP DPSO