

# TONO萃取金(IV)及其机理的研究\*

龚钰秋 夏世华

(杭州大学化学系)

本文研究在盐酸介质中以三辛胺氮氧化物(分子式为 $(C_8H_{17})_3NO$ , 简称TONO), 萃取金(IV)的行为及其机理。用等温曲线、斜率、Job法、紫外光谱、摩尔电导、红外和核磁共振等方法确定了萃合物的组成, 表明系由两个TONO分子和 $H^+$ 发生氢键作用, 并与 $AuCl_4^-$ 形成离子缔合物, 其组成可表述为 $[TONO \cdots H^+ \cdots ONOT]AuCl_4^-$ 。

关键词: 萃取 三辛胺氮氧化物 金

## 引 言

TONO作为萃取剂在本世纪六十年代即已出现<sup>[1]</sup>, 由于脂肪族氮氧化物的不稳定性, 所以尽管其萃取效果和选择性均相当好, 但在应用方面却一直重视不够。七十年代中期, M. Ejaz在用TONO萃取分离放射性核产物方面做了大量的工作<sup>[2-4]</sup>。近年, G. B. Michael等在贵金属萃取方面采用 $\alpha$ -壬基吡啶氮氧化物取得较好结果<sup>[5]</sup>。但用TONO萃取分离金仍未见报道。脂肪族氮氧化物由于在生理上的重要作用, 有可能是生物体内进行新陈代谢的媒介<sup>[6]</sup>, 而金与氮氧化物形成的配合物极有可能是有效的金药材<sup>[7]</sup>, 所以研究TONO萃取金及其配合物有一定的实际意义。

## 实验部分

### 一、仪器与试剂

UV-210A型紫外可见分光光度计(日本岛津公司), PE-683型红外光谱仪(Perkin-Elmer公司), pH-3C型酸度计和DDS-11A型电导仪(上二分厂)。

三辛胺氮氧化物按文献[4]方法合成, 白色粉末, 熔点 $49-50^\circ C$ 。红外光谱在 $932cm^{-1}$ 有 $N \rightarrow O$ 伸振峰<sup>[8]</sup>。元素分析数据: 计算值(%)C, 77.97; H, 13.91, N, 3.79; 实验值(%)C, 77.99, H, 13.87, N, 3.51。氯金酸(A.R)为北京化学试剂二厂产品。其他试剂均为分析纯或化学纯。

本文于1987年1月13日收到。

\* 中国科学院科学基金资助的课题。

## 二、实验方法

室温下维持 $[H^+] = 0.5M$ ，金浓度 $5 \times 10^{-5}M$ ，水相和有机相各10毫升，苯为稀释剂，振摇一分钟后静置分层，分出水相，于波长313nm处以紫外光谱法测定金含量<sup>(9)</sup>，差减法求算分配比和萃取率。

## 结果与讨论

### 一、影响萃取平衡的因素

对影响萃取平衡反应的因素，包括相接触时间、水相酸度、萃取剂浓度、氯离子浓度和温度等进行了研究，结果表明，萃取反应的动力学速度很快，在一分钟内即可达成平衡。水相酸度的增加，TONO萃取金的比率随之增大，但当 $[H^+]$ 大于7.0M时，金的萃取率有所下降。在此条件下除Fe(Ⅲ)和Ni(Ⅱ)略有萃取外，Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)和Pd(Ⅱ)基本不萃。表1是金与上述金属离子的分离系数。

表1 萃取金属的分离系数

Table 1 Separation Factor of the Metal Ions  
 $[H^+] = 3.0M$ ,  $[Cl^-] = 9.0M$ ,  $[TONO] = 5 \times 10^{-4}M$ ,  
 $[M]$ , g/l: Au=0.024, Pt=0.020, Pd=0.015, Cu=0.760,  
 Ni=0.570, Fe=0.560, Zn=0.800.

metal ion, M	Fe	Zn	Cu	Ni	Pt	Pd
separation factor $\beta_{Au/M}$	223	3405	$\infty$	627	2079	$\infty$

试验还表明，萃取分配比随萃取剂浓度的增加而增大，但水相氯离子浓度增大，萃取分配比反而下降。温度的升高有利于金的萃取，说明萃取反应是一个放热过程。

### 二、萃合物组成的确定

1. Job法 在水相酸度为0.50M（或5.0M）的情况下，用Job法测得TONO与Au(Ⅲ)的摩尔比均为1.94，表明有二个TONO分子与金结合（图1）。

2. 等温曲线法 固定TONO的浓度为 $1.0 \times 10^{-4}M$ ，逐步改变水相中金的浓度直至有机相中金的含量不再改变为止，这样可获得一条平衡曲线（图2）。从图中可见在有机相达到饱和时TONO与金的摩尔比恰为2，再次说明有二个试剂分子与金相结合。

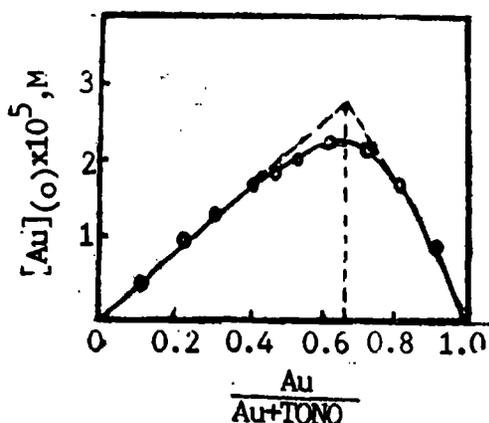


图1 Job法  
 Fig. 1 Job's method  
 $[H^+] = 0.50M$ ,  $[Cl^-] = 9.0M$ .

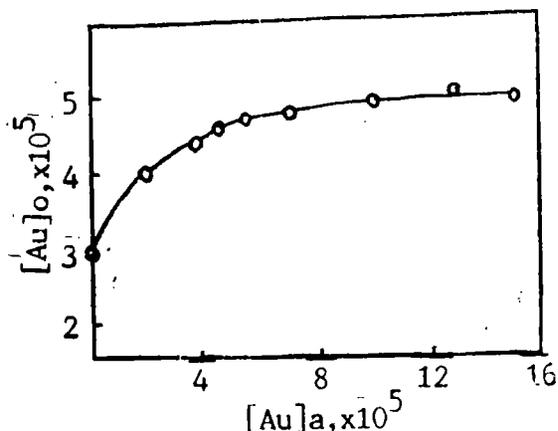


图2 萃取等温线法

Fig. 2 Extraction isotherm curve method

$[\text{TONO}] = 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0.50\text{M}$ ,  $\mu = 9.0\text{M}$ ,  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

3. 斜率法 在固定水相恒定的条件下( $[\text{H}^+] = 0.50\text{M}$ ,  $\mu = 9.0\text{M}$ )改变有机相中 TONO 的浓度, 假定有二个 TONO 分子与一个金结合, 则  $\log D$  与  $\log[\text{TONO} - 2(\text{Au})_o]$  作图必成线性关系, 由图 3 可见, 直线的斜率为 2.01, 再次证实了 TONO 与金间的摩尔比确实为 2。

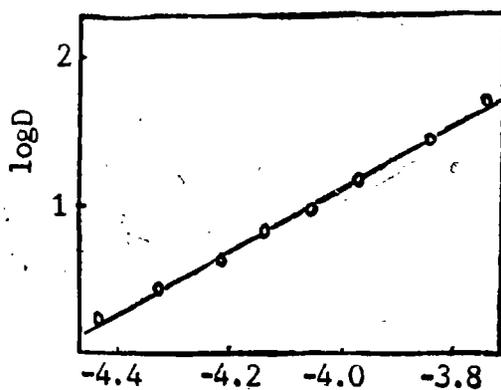


图3 斜率比法

Fig. 3 Slope ratio method

$[\text{H}^+] = 0.50\text{M}$ ,  $\mu = 9.0\text{M}(\text{LiCl})$

4. 紫外光谱法 图 4 为氯金酸水溶液, 金的乙醚萃合物和 TONO 萃合物的紫外吸收光谱曲线。可以看出, 它们的吸收峰形状和位置均很相近, 已知氯金酸水溶液和金乙醚萃合物中均有  $\text{AuCl}_4^-$  配阴离子存在, 所以在 TONO 的萃合物中预示着金亦应以  $\text{AuCl}_4^-$  的形式存在。

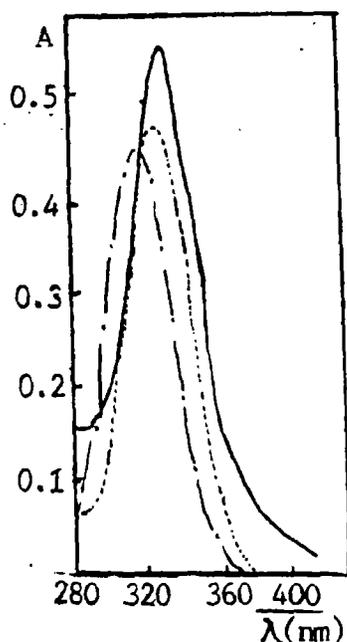


图4 萃合物的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of extracted species

--- chloroauric acid in water, 313 nm;  
 — TONO extracted species, 324 nm;  
 ..... ether extracted species, 324 nm.

5. TONO-苯溶液萃取HCl的情况  
 为进一步证实萃合物的组成, 还需知道有几个 $H^+$ 进入萃合物组成之中。为此, 我们以TONO萃取HCl作了间接的确定。图5为

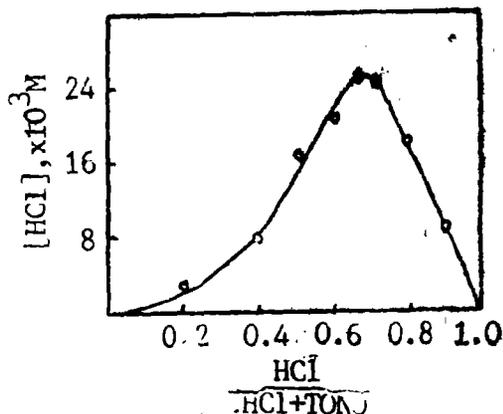


图5 TONO萃取HCl的Job法

Fig. 5 Job's method of extraction of HCl by TONO in benzene

TONO萃取HCl的Job法, 由图可见, TONO与HCl的结合数为2, 说明有二个萃取剂分子与一个HCl相结合。

### 三、TONO与金的配合物

将 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  ( $2.43 \times 10^{-3}$  mol)溶于5毫升12M HCl中, TONO ( $4.86 \times 10^{-3}$  mol)溶于30毫升乙醇中, 混合两液并搅拌数小时, 在真空干燥箱中将溶剂挥发完全, 得橙黄色液状物。以此配合物的苯溶液作红外光谱, 发现在 $932cm^{-1}$ 处的 $N \rightarrow O$ 伸振峰位移到 $920cm^{-1}$ , 而 $975cm^{-1}$ 的峰消失后与 $920cm^{-1}$ 处峰合并使此峰加宽, 说明TONO中 $N \rightarrow O$ 基团的O原子参与配位。在 $3460cm^{-1}$ 附近未发现OH伸振峰, 表明配合物中不含水分子。

将配合物的苯溶液作紫外吸收光谱, 发现在324nm处有特征吸收 ( $\epsilon = 2.54 \times 10^3$ ), 且与萃合物的吸收曲线完全一致, 表明该配合物中仍然有 $AuCl_4^-$ 配阴离子存在。

该配合物易溶于硝基苯、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)和乙醇等多种有机溶剂中, 配合物在上述诸溶剂中的摩尔电导列于表2。

表2 配合物的摩尔电导数据( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{M}^{-1}$ )  
Table 2 Molar Conductance Data of the Complex

solvent	DMF	DMSO	nitrobenzene	alcohol
complex $10^{-3}\text{M}$	96	68	34	40
$\text{KNO}_3$	80	39	27 (NaCl)	36

电导数据表明, 配合物属 1:1 的电离类型。在 DMSO 中的电导值偏高, 在其紫外光谱中亦发现 324nm 处峰位已移向 267nm 处, 说明在此溶剂中 DMSO 可能部分取代了  $\text{AuCl}_4^-$  中的  $\text{Cl}^-$ 。

将该配合物溶于  $\text{CDCl}_3$  溶剂中, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, 在 FX90Q 型核磁共振仪上测定配合物的  $^1\text{H}$  谱。测定结果表明, 其核磁共振谱的化学位移在 7.60ppm 处有一宽的锐峰, 它应归属于  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  键合氢质子  $\text{H}^+$  的共振吸收峰, 从而确认了配合物中  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  键氧原子发生的质子化作用。应当指出, 在  $[\text{H}(\text{TONO})_2]^+$  中的氢键作用是比较强的。 $\text{HAuCl}_4$  与吡啶氮氧化物(pyO)和  $\alpha$ -壬基吡啶氮氧化物(NpyO)亦能形成含有氢键的阳离子  $[\text{H}(\text{pyO})_2]^+$  和  $[\text{H}(\text{NpyO})_2]^+$ , 其去屏蔽质子共振峰  $\delta(\text{H})$  相应位于 14ppm<sup>[12]</sup> 和 9.34ppm<sup>[6]</sup>。显然, 由  $[\text{H}(\text{pyO})_2]^+$  到  $[\text{H}(\text{NpyO})_2]^+$ , 其  $\delta(\text{H})$  值十分明显地移向高场, 说明了配体分子中  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  键上氧原子电子密度的递增, 是由于吡啶环上烷基的存在(如 NpyO)和吡啶环的消失(如 TONO)所影响的结果。

#### 四、萃取机理的讨论

综合上述实验结果, 可以认为萃取过程存在着下列反应



$$K_{xx} = \frac{[\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{TONO}]_{(o)} \gamma_{(o)}}{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{AuCl}_4^-] \gamma_{\text{AuCl}_4^-} [\text{TONO}]_{(o)}^2 \gamma_{\text{TONO}(o)}^2}$$

式中  $\gamma$  为活度系数, 应用文献[9]处理数据的方法, 上式可简化为

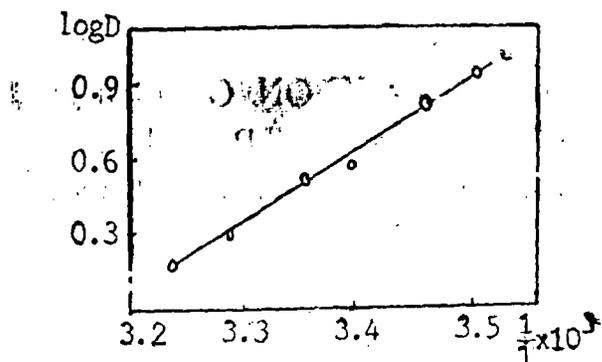
$$K'_{xx} = D \frac{1}{[\text{H}^+][\text{TONO}]_{(o)}^2}$$

取对数

$$\log D = \log K'_{xx} + \log[\text{H}^+] + 2 \log[\text{TONO}]_{(o)} \quad (2)$$

显然, 在水相组分恒定的条件下,  $\log D$  与  $\log[\text{TONO}]_{(o)}$  作图应为一条直线, 其斜率等于 2, 这已为图 3 所证实。同样, 在固定有机相条件时以  $\log D$  对  $\log[\text{H}^+]$  作图, 其直线斜率应为 1, 表明有一个  $\text{H}^+$  参与萃合物的组成, 这亦为图 5 所证实。由此可算出萃取反应的表现平衡常数  $\log K'_{xx} = 10.01$ 。另外, 根据萃取平衡与温度的关系, 以  $\log D$  对  $1/T$  作图, 得到斜率为  $2.8 \times 10^3$  的直线(图 6)。按范特荷甫方程

$$\log D_2/D_1 = - \frac{\Delta H^0}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

图6  $\log D$ 与 $1/T$ 对画图Fig. 6 Relationship between  $\log D$  and  $1/T$ 

算得反应焓变 $\Delta H^0 = -53.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并进一步求得反应的 $\Delta G^0 = -57.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S^0 = 11.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。至此可以确定, TONO萃取金(Ⅲ)的反应属于离子缔合机理, 由两个TONO分子与一个 $\text{H}^+$ 借氢键的作用形成一个大阳离子, 再与 $\text{AuCl}_4^-$ 配阴离子组成离子缔合物, 其结构可表示为 $[\text{TONO} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{ONOT}][\text{AuCl}_4^-]$ 。

#### 四、应用举例

为了考察本萃取体系的实际价值, 将TONO溶于 $200^\circ$ 煤油中, 浓度为 $0.05 \text{ M}$ , 并以某冶炼厂提金中间物——分金液(含金 $0.47 \text{ g/L}$ 及共生金属 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 和 $\text{Co}$ 等,  $[\text{HCl}] = 1.0 \text{ M}$ )作萃取水相, 进行连续逆流分级萃取。经十次萃取操作, 有机相的萃取率仍高达 $98.14\%$ , 将此有机相以 $1 \text{ M HCl}$ 洗涤三次复用 $5\%$ 草酸溶液反萃得到海绵金 $(10^{-11})$ 。经发射光谱鉴定, 产品纯度 $>99\%$ 。本萃取体系可望应用于贵金属工艺液中金的分离和精制。

#### 参 考 文 献

- [1] Kennedy, J., Perkins, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1601(1960).
- [2] Ejaz, M., *Radiochim. Acta.*, 22, 51(1975).
- [3] Ejaz, M., *Talanta.*, 23, 193(1976).
- [4] Ejaz, M., *Anal. Chim. Acta.*, 71, 383(1974).
- [5] Drew, M.G.B., Glaves, L.R., Hudson, M.J., *J.C.S. Dalton Trans.*, 771(1985).
- [6] Ferris, J.P., Gerwe, R.D., Gapski, G.R., *J.A.C.S.*, 89, 5270(1967).
- [7] Hussain, M.S., Al-Hamoud, S.A.A., *J.C.S. Dalton Trans.*, 749(1985).
- [8] Пожен, А.М., Скотников, А.С., Тетерин, э.г., *ЖНХ* 27, 739(1982).
- [9] 龚钰秋、夏世华、杨健, 科学通报, 31, 28(1986).
- [10] Rimmer, B.F., *Chem & Ind.*, 2, 64(1974).
- [11] Barns, J.E., Edwards, J.D., *ibid*, 5, 151(1982).
- [12] Hussain, M.S., Schlemper, E.O., *J.C.S. Dalton Trans.*, 751(1982).

## STUDIES ON EXTRACTION OF GOLD(III) AND ITS MECHANISM BY TRIOCTYLAMINE OXIDE IN BENZENE SOLUTION

Gong Yuqiu Xia Shihua

( *Department of Chemistry, Hangzhou University* )

The extraction of gold(III) from hydrochloric acid medium with trioctylamine oxide(TONO) in benzene solution has been studied in various conditions. The chemical composition of extracted species is determined by the methods of Job's, extraction isotherms curve, slope ratio, molar conductivity, UV and IR spectra. The extraction is found to proceed according to the reaction of



The possible structure of extraction complex has been discussed. The preliminary study of the industrial value for the extraction of gold(III) has also been made.

**Keywords** extraction trioctylamine oxide gold