

高酸度下二(2-乙基己基)亚砷萃取钯的机理研究

朱沁华 刘国兴 王汉章

(苏州大学化学系)

本文研究了DEHSO在 $[\text{HCl}] = 8\text{N}$ 条件下萃取 $\text{Pd}(\text{II})$ 的机理,通过斜率法、Asmus法、饱和法确定了亚砷的配位数。并通过萃合物的元素分析、紫外光谱和红外光谱的研究推断出萃合物的组成、结构和萃取反应机理。

关键词: 钯 萃取机理 二(2-乙基己基)亚砷

前 言

亚砷是一种中性含硫萃取剂, A. B. Николаев 等曾系统地研究了它们的萃取性能⁽¹⁾。这类化合物以萃取能力强、选择性高并且比硫醚抗氧化能力强等优点而广泛应用于贵金属的生产、分离和测定方面⁽²⁾。我们曾以我系近年合成的二(2-乙基己基)亚砷(简称为DEHSO)为萃取剂,处理磺化煤油为稀释剂,研究了该萃取剂对 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 在不同 $[\text{HCl}]$ 下的萃取和分离性能⁽³⁾,发现在低酸度($[\text{HCl}] = 0.1\text{N}$)和高酸度($[\text{HCl}] = 8\text{N}$)时DEHSO对 $\text{Pd}(\text{II})$ 的萃取率均很高,而在 2NHCl 时 $\text{Pd}(\text{II})$ 的萃取有一最低点,用其他稀释剂也得到相似的萃取率— $[\text{HCl}]$ 曲线,即在低酸度和高酸度时萃取率较高而在 2NHCl 附近出现“凹谷”,这说明萃取机理有进一步研究的必要。为此我们首先对低酸度($[\text{HCl}] = 0.1\text{N}$)下DEHSO萃取钯的机理作了研究⁽⁴⁾,至于高酸度下的萃取机理, Al-Bazl, S. J. and Chow, A.⁽⁵⁾指出亚砷在高酸度下萃取钯可能形成 $\text{PdX}_2(\text{R}_2\text{SO})_2$ 的中性配合物或 $2[\text{H}(\text{R}_2\text{SO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{PdCl}_4]^-$ 的水合溶剂化离子缔合物,但他并未明确地得出萃合物的组成及萃取机理的结论,所以我们选用了 $[\text{HCl}] = 8\text{N}$ 这样高的酸度下研究DEHSO萃取钯的情形,分别用斜率法, Asmus法、饱和和容量法研究亚砷的配位个数,并通过萃合物元素分析和红外光谱、紫外光谱的性质推断萃合物的组成和结构,从而推断萃取反应机理。

实验部分

一、主要试剂

萃取剂: DEHSO根据文献[6]合成,其性质均符合要求。

钯标准溶液的配制:称取纯钯粉0.1000克(光谱纯)溶于王水中,加入10%NaCl于水浴上蒸干,用1:1盐酸赶走硝酸,重复二次,蒸至近干,以8NHCl溶液溶解并稀释至100ml,得到100 μ g/ml溶液。

待萃液的配制:均用A.R. PdCl₂配制。

稀释剂:磺化煤油,经酸碱处理,取180~215 $^{\circ}$ C(馏分)。

其他试剂均为分析纯试剂。

二、实验方法

萃取:将有机相与水相(1:1)于碘价瓶中(或分液漏斗中)在20 \pm 1 $^{\circ}$ C条件下振荡至平衡(一般为2小时)。静置分层后分出水相,分析其中Pd(II)的含量。

三、分析方法

水相含钯量的测定:用DDO石油醚-氯仿(3:1)萃取,用721型分光光度计测定。

四、萃合物的元素分析

氯:氧瓶燃烧分解法,用标准硝酸汞溶液滴定。

钯:用硫脲的盐酸溶液反萃钯,然后用DDO法测定。

红外光谱:765型红外光谱仪,上海第三分析仪器厂。

紫外光谱:UV-240型,日本岛津。

实验结果与讨论

一、斜率法

将水相[HCl]控制在8N,固定[Pd²⁺],改变萃取剂浓度([DEHSO]_(o))=0.01~0.126M,将测得的分配比D对[DEHSO]作图,结果得一直线,其斜率近似为整数3,见图1。

二、Asmus法

在萃取化学中Asmus法也是用于测定萃合物组成的一种手段^[7]其表示式如下:

$$\frac{1}{V_L^n} = \text{常数} \times \frac{1}{D} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

D = 萃取分配比

V_L — 有机试剂溶液体积。

利用 $\frac{1}{V_L^n} \sim \frac{1}{D}$ 曲线,根据呈线性关系的相应 n 值来确定萃合物中配体L的配位个数。

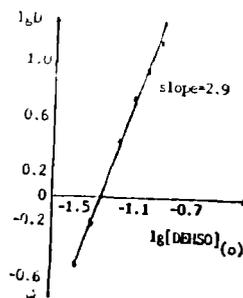


图1 浓度对分配比的影响

Fig. 1 Influence of concentration on distribution

[Pd²⁺] = 1.69 \times 10⁻³ M

从图2看出, 当 $n=3$ 时 $\frac{1}{V_L^n} \sim \frac{1}{D}$ 呈很好的线性关系。由此可确定在上述条件下, DEHSO萃取Pd(Ⅱ)生成的萃合物中亚砷的表观配位个数为3, 这个结论与斜率法是一致的。

三、饱和法

用10毫升0.1M DEHSO煤油溶液按1:1相比在8N HCl介质中萃取钯, 钯液浓度为0.4832克/升, 经多次萃取直至萃余水相浓度不变为止, 累计萃入钯的总量为0.036克则每升萃入为3.6克Pd(Ⅱ), 即萃入Pd(Ⅱ)的浓度为0.033M, 所以 $[Pd^{2+}]:[DEHSO]=1:3$, 与上述二个方法所得结论相同。

四、饱和萃合物的组成

用DEHSO的甲醇溶液连续对8N HCl Pd(Ⅱ)浓溶液进行萃取直至饱和, 将有机相真空抽干得红棕色粘稠液体, 对此萃合物进行元素分析:

(1) 测萃合物中 $[Pd^{2+}]:[H^+]$ 的比值:

将萃合物溶于煤油中, 用等体积的水反萃其中的盐酸, 从所测pH值得出 $[H^+]=6.62 \times 10^{-3}M$, 用硫脲的盐酸溶液反萃其中的钯, 用DDO法测得 $[Pd^{2+}]=6.33 \times 10^{-3}M$, 故 $[Pd^{2+}]:[H^+]=1:1$, 即萃合物中尚存在一分子HCl, 说明萃合物中仍有一定量的含水钯盐 $[H(H_2O)_a DEHSO]Cl$, 它导致萃合物难于干燥得到固态。

(2) 萃合物中钯与氯的原子比数:

用氧瓶燃烧分解法, 以标准硝酸汞溶液标定 Cl^- , 结果测得萃合物中含氯为9.05%。另外用硫脲的盐酸溶液反萃钯, 用DDO法测定钯, 测得萃合物中含钯为9.58%, 从实验结果得知钯与氯的原子比数为1:2.83, 从而推断出钯与氯的原子比数为1:3, 可见萃合物组成中还有二个氯原子与钯配位, 由此可初步推断其组成为 $[Pd(DEHSO)_2 Cl_2] \cdot [H(DEHSO)(H_2O)_a]Cl$ 。

五、萃合物的红外光谱

饱和萃合物的红外光谱图上(见图3)出现 $1140cm^{-1}$ 、 $1030cm^{-1}$ 和 $930 \sim 960cm^{-1}$ (宽峰)三个峰, 其中 $1140cm^{-1}$ 的峰与低酸度($[HCl]=0.1N$)时萃合物的情况类似, 说明这二种萃合物中DEHSO与钯都具有硫配位。另外, 亚砷的特征吸收峰 ν_{s-o} 为 $1030cm^{-1}$ 仍存在, 并在 $930 \sim 960cm^{-1}$ 间出现一个较弱的宽峰, 可能是“O……H”键的一种振动模式, 这说明有一部分亚砷未与钯配位, 而通过氢键与水合 H^+ 结合, 因此推断是 $R_2SO \cdots H(H_2O)_a$ 的吸收峰, 这一部分红外图谱与文献[8]亚砷钯盐萃取金的情况相似, 所以我们认为萃合物组成可能是 $[Pd(DEHSO)_2 Cl_2] \cdot [H(H_2O)_a DEHSO]Cl$ 。

六、萃合物的紫外光谱

图4可看到0.1N和8N二种酸度下DEHSO萃Pd(Ⅱ)后的有机相紫外光谱基本上相同, 而高酸度下有机相与水相的紫外光谱则明显不同, 这说明Pd(Ⅱ)进入有机相后同

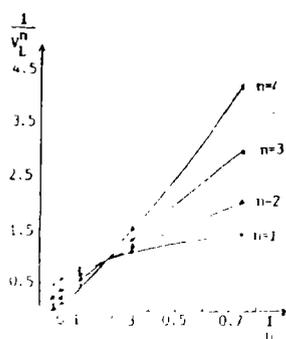


图2 Asmus法确定溶剂数

Fig. 2 Determination solvation number by Asmus's method
 $[Pd^{2+}] = 2.36 \times 10^{-3}M$

样发生了配位而不再以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 阴离子状态存在,也就是说高酸度下DEHSO萃取Pd(Ⅱ)不仅是简单的铈盐机理而且也有配位溶剂化机理。

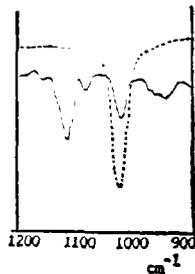


图3 配合物的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of complex

(—) complex
(.....) DEHSO

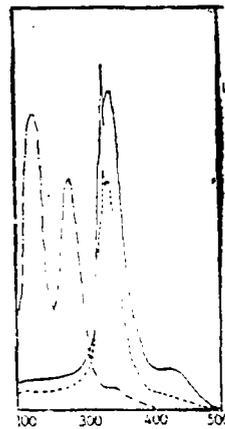


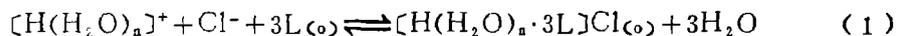
图4 配合物的紫外光谱

Fig. 4 Ultraviolet spectra of complex

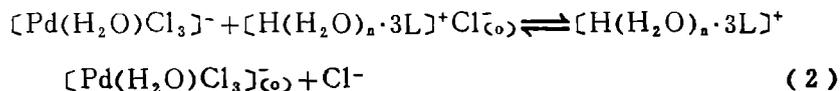
(—) organic phase at high acidity
(.....) organic phase at low acidity
(- · - ·) Pd(Ⅱ) aqueous solution at high acidity

根据以上实验结果我们推断在 $[\text{HCl}] = 8\text{N}$ 条件下DEHSO萃取Pd(Ⅱ)的反应机理可能为铈盐—配位二步萃取机理:

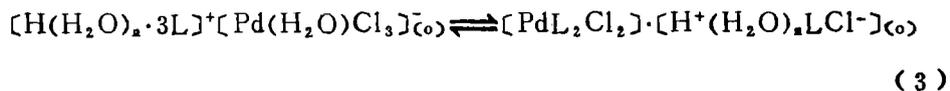
高酸度下亚砷先与盐酸平衡生成铈盐:



萃取时 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ 以较小的面电荷密度优势与 $\text{Cl}_{(\text{O})}^-$ 进行阴离子交换而进入有机相:



然后有机相内发生配体取代反应:



因此铈盐—配位二步萃取机理既可说明在萃取过程中DEHSO的表现配位数为3又可说明红外、紫外图谱中DEHSO与钯具有硫配位的特征。

致谢: 本文工作得到本系测试中心童剑英同志以及本系86届毕业生夏红、钱正英同志的协助,作者谨表示衷心感谢。

参 考 文 献

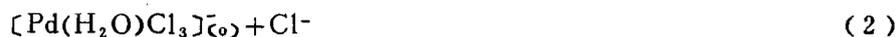
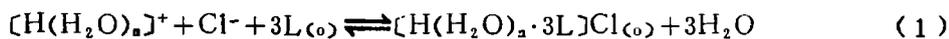
- [1] Николаев, А.В., Торгов, В.Г., и др., Химия.Процессов Экспракции, М.Наука, p.75(1972).
- [2] Mojski, M., *Chem.Anal.(Warsaw)*, 24, 207(1979).
- [3] 朱沁华、王国平、王汉章, 苏州大学学报, 2(2), 176(1986).
- [4] 王国平、朱沁华、王汉章, 无机化学, 3(2), (1987).
- [5] Al-Bazi, S.J., Chow, A., *Talanta*, (8), 822(1984).
- [6] 曹正白、陆忠娥, 高等学校化学学报, 4(1), 43(1983).
- [7] Живописцев, Б.П., и др., Журнал Неорганической Химии, 25(5), 1333 (1980).
- [8] 李玲颖、孙元明、任洪吉、邸平, 高等学校化学学报, 6(12), 1097(1985).

STUDY ON MECHANISM OF EXTRACTING PALLADIUM (I) BY DI(2-ETHYLHEXYL) SULFOXIDE AT HIGH ACIDITY

Zhu Qinhuo Liu Guoxing Wang Hanzhang

(Department, of Chemistry, Suzhou University)

In this paper we have studied the mechanism of extracting palladium (I) by di(2-ethylhexyl) sulfoxide (DEHSO) at high acidity ($[HCl] = 8N$). The ratio of $[DEHSO]$ and $[Pd^{2+}]$ in the extracted species is determined experimentally by slope, saturation and Asmus methods. Its composition and structure as well as the mechanism of extraction reaction are inferred by elementary analysis, infrared and ultraviolet spectra. The mechanism of reaction may be described in the following:



(3)

Keywords di(2-ethylhexyl)sulfoxide palladium extraction mechanism