

§ 研究简报 §

硫醚萃取金(Ⅲ)的研究

龚钰秋 张培志

(杭州大学化学系, 杭州)

周莉影

(中科院上海有机化学研究所, 上海)

本文研究几种对称或不对称硫醚从盐酸介质中萃取金的行为及其机理, 讨论了硫醚分子结构与萃取过程的热力学函数间的关系。还考察了钼和铂对萃取金的影响, 表明试剂有较高的选择性。

关键词: 硫醚 金 萃取机理

引 言

近十余年来, 烷基硫醚萃取金的研究日益增多^[1-3], 但人们较多地注意其萃取机理和萃合物组成, 对其配合物合成及性质亦有讨论^[4-6], 但有关硫醚结构与萃取热力学函数间的关系研究甚少。本文用二(2-乙基己基)硫醚(DEHS)、二仲辛基硫醚(DMHS)、苯基仲辛基硫醚(PMHS)、二苄基硫醚(DPS)、二辛基硫醚(DOS)和二异戊基硫醚(DIAS)从盐酸介质中对金的萃取行为以及硫醚结构与萃取过程热力学性质间的关系进行了研究。

实 验 部 分

本实验所用的硫醚均由上海有机所提供。实验方法如下: 在室温下(特别说明者除外)维持水相和有机相各10毫升, 剧烈振荡使达平衡, 用53W和UV-265型紫外可见分光光度计测定萃余水相中金的含量, 差减法求算萃取分配比 D 和萃取率 E (%)。Pd(Ⅱ)和Pt(Ⅳ)的测定采用DDO- CHCl_3 萃取法。

结 果 与 讨 论

一. 萃取平衡与萃合物组成

对影响硫醚萃取金的诸因素, 包括相接触时间、水相酸度、氯离子浓度、萃取剂浓度、稀释剂种类和温度等进行了研究。结果表明, 烷基硫醚比含有苯基的硫醚萃取动力学速度约

快3~10倍。在改变水相酸度时,七种硫醚对金的萃取均具有相似的规律,随着酸度的增加而减小,利用这种属性,可以实现从混合液中选择性分离金。图1是PMHS对Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)和Pt(Ⅳ)的萃取情况,可见在低酸度时PMHS对Pd(Ⅱ)和Pt(Ⅳ)的萃取甚微。萃取剂浓度的增加将有利于金的萃取,但稀释剂的种类却强烈依赖于它的介电常数,如DMHS对金的萃取能力随稀释剂的变化有下列顺序: $\text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 \sim \text{CCl}_4 > \text{C}_7\text{H}_8 > \text{石油醚}$ 。稀释剂的介电常数愈大,硫醚的萃金能力亦随之提高。氯离子浓度对金萃取的影响类似于 H^+ 的情况,水相中 Cl^- 浓度增大,金的萃取能力下降。

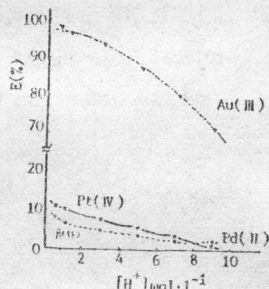


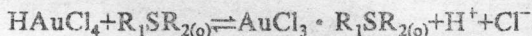
图1 酸度对 Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ) 和 Pt(Ⅳ) 萃取的影响

Fig.1 Influence of acidity on the extraction of Au(Ⅲ), Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅳ)

萃合物组成的测定采用了斜率法、饱和法、Job法和吸收光谱法。全部实验表明,无论在斜率法中以 $\log D$ 对 $\log[\text{R}_1\text{SR}_2]$ 作图所得直线的斜率值,或是饱和法中达到饱和萃取时,或是Job法中分配曲线上出现转折时的 $[\text{R}_1\text{SR}_2]$ 与 $[\text{Au}^{3+}]$ 之比,它们的数值均为1,说明萃合物中都只含有一个硫醚分子和一个金原子。经对七种硫醚萃金后的萃合物的紫外光谱测定,发现在313nm附近均无吸收峰^[7],仅在285~295nm范围内有其最大的吸收,表明萃合物中

AuCl_4^- 已不复存在,而是试剂与金产生了新的配位作用。

依据上述实验结果,可提出硫醚萃金的反应



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{AuCl}_3 \cdot \text{R}_1\text{SR}_{2(\text{o})}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{R}_1\text{SR}_{2(\text{o})}][\text{HAuCl}_4]} = D \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{R}_1\text{SR}_{2(\text{o})}]}$$

取对数 $\log D = \log K_{\text{ex}} + \log[\text{R}_1\text{SR}_{2(\text{o})}] - (\log[\text{H}^+] + \log[\text{Cl}^-])$

这是一个配体取代反应,将实验数据代入上式便可求得各萃取反应的表现平衡常数 $\log K_{\text{ex}}$ (见表1)。

二.硫醚结构与萃取反应的热力学函数

硫醚分子结构上的差异对金的萃取能力影响甚大,这从温度对萃取的实验中可清楚地观察到(图2)。由图2直线的斜率可算得各硫醚萃金的反应焓变 ΔH° ,进而求得其他的表现热力学函数 ΔG° 和 ΔS° 值(表2)。由表2可见,七种硫醚的萃金能力有着下列顺序: $\text{DIAS} > \text{DEHS} > \text{DOS} > \text{DMHS} > \text{DBS} > \text{PMHS} > \text{DPS}$ 。这种现象不难从其结构上获得满意的解释。在DPS和PMHS分子中有两个或一个苯基直接与硫原子相连,由于苯基吸电子效应,降低了硫原子的电子密度,从而减弱了Au-S键,所以萃取反应是吸热的。与此相反,另五种硫醚分子中的硫原子上均联有斥电子的烷基,有利于硫原子的电子密度增大,Au-S键获得加强,表现出萃取过程是放热的,并有相应较大的 $\log K_{\text{ex}}$ 值。值得注意的是硫醚分子的支链化及其支链位置的差异会使其萃取能力有较大影响,例如DIAS,DEHS和DMHS分子中支

链位置分别处于 γ 、 β 和 α ，其空间位阻效应依次增加，因而其萃取能力亦随之降低， ΔH° 值相差达 3~4 倍之多。硫醚结构不同而导致其萃取能力和反应热效应的本质差异，我们将通过其固体配合物的远红外光谱实验另文报道。

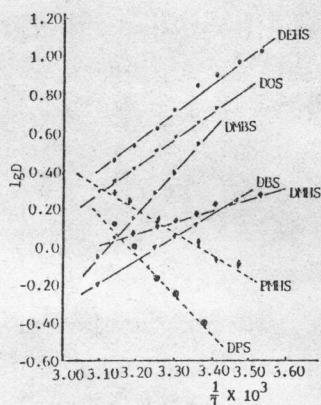


图2 温度对萃取金的影响

Fig.2 Effect of temperature on extraction of Au(III)

表1 萃取反应的 ΔH° 、 ΔG° 和 ΔS° 值

Table 1 ΔH° 、 ΔG° and ΔS° of extraction reaction

R_1SR_2	DPS	PMHS	DMHS	DBS	DOS	DEHS	DIAS
Slope	-2.13	-1.17	0.58	1.20	1.39	1.73	2.18
ΔH° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	40.78	22.40	-11.10	-22.98	-26.61	-33.12	-41.74
ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1.71	-11.53	-12.44	-12.09	-16.78	-18.54	-18.43
ΔS° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	142.75	113.86	4.50	-36.54	-32.99	-48.93	-78.22
$\log K_{ex}$	0.30	2.02	2.18	2.12	2.94	3.25	3.23

参 考 文 献

- [1] Mojski, *Talanta*, **25**, 163(1978).
- [2] Murinov, Yu. I. et al., *ISEC*, 168(1980).
- [3] 龚钰秋, 黄金, **3**, 39 (1981).
- [4] Пронин, В.А., И.Др., *Ж. Неор. Хим.*, **18**, 3037(1973).
- [5] Allen, E.A., Wilkinson, W., *Spectrochim. Acta*, **28A**, 2257(1972).
- [6] Bochi, T. et al., *J. Chem. Soc.(A)*, 2408(1970).
- [7] 龚钰秋、夏世华, 黄金, **8**, 56 (1987).

STUDIES ON THE EXTRACTION OF GOLD(Ⅲ) WITH THIOETHERS

Gong Yuqiu Zhang Peizhi

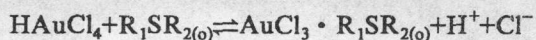
(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

Zhou Liying

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academic Sinica, Shanghai)

The extraction of gold(Ⅲ) from hydrochloric acid medium with some symmetric and asymmetric thioethers has been studied in various conditions. The relationships between organic sulfide structures and the thermodynamic functions of extraction reaction have also been discussed.

The composition of extracted complexes is determined by many methods of the slopes and Job's etc., It is proposed that the extraction reaction is substitution mechanism one. The reaction could be expressed as follows:



where R_1 and R_2 is alkyl- or aryl-.

Keywords: thioether gold extraction mechanism