

二丁基硫醚的合成及其萃取分离钯、铂的研究

潘 路^{*,1} 古国榜² 王凤武¹ 魏亦军¹

(¹ 淮南师范学院化学生物系, 淮南 232001)

(² 华南理工大学化学学院, 广州 510640)

摘要: 用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1-溴丁烷合成了二丁基硫醚(简称为 M)。以二丁基硫醚为萃取剂进行了钯、铂萃取分离的研究, 并采用正交实验, 得出了钯、铂分离的最佳条件为 $c_{\text{M}}=0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{O/A}=1:1$, $t=6 \text{ min}$, $c_{\text{H}^+}=2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测得二丁基硫醚萃取钯的容量大于 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究了二丁基硫醚萃取钯的机理, 测得二丁基硫醚萃取钯的反应方程式为 $\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{M} \rightarrow \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{M} + 2\text{Cl}^-$ 。用 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水可以有效反萃钯, 反萃率达到 96.3%。以 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液对铂的反萃率为 88.9%。用含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 离子的混合液验证了钯、铂分离的适宜条件。

关键词: 二丁基硫醚; 萃取; 钯; 铂; 分离

中国分类号: O614.82; TF804.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0520-07

Dibutyl Sulfide: Synthesis, Pd, Pt Extraction and Separation Studies

PAN Lu^{*,1} GU Guo-Bang² WANG Feng-Wu¹ WEI Yi-Jun¹

(¹Department of Chemistry and Biology, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232001)

(²Chemistry Institution of South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640)

Abstract: Dibutyl sulfide (abbreviated as M) was synthesized with $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and n-butyl bromide. The performance for extraction and separation of palladium and platinum was studied and the optimum conditions for separation of Pd and Pt were $0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for dibutyl sulfide, 1:1 for Organic/Aqueous phase ratio (O/A), 6 min extraction and $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}^+$ in aqueous phase as obtained by rhombic experiments. The capacity of palladium extraction was determined with dibutyl sulfide to be exceeded $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The possible mechanism of palladium extraction with dibutyl sulfide was also studied. The extraction equation was ascertained and signified as $\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{M} \rightarrow \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{M} + 2\text{Cl}^-$. Palladium could be stripped effectively by ammonia of $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the palladium stripped was 96.3%. Platinum could be stripped by sodium chloride, the percentage stripping of platinum was 88.9% when concentration of sodium chloride was $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The optimum conditions of separating palladium and platinum were verified with mixed solution containing $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, Cu^{2+} , Fe^{2+} and Ni^{2+} .

Key words: dibutyl sulfide; extraction; palladium; platinum; separation

贵金属因性能独特, 在催化、材料、生物工程及日用品等中的作用越来越广泛。但由于贵金属在地壳中含量甚少, 且多数以伴生矿的形式存在, 因而给它们的提取与分离带来了不便。为了满足现代工业对高纯度贵金属的需求, 研究贵金属的提取、分

离、提纯及回收显得十分重要。因此, 采用具有生产容量大、选择性好、分离效率高、操作简便、金属回收高、产品纯度高、成本低、易于实现自动化生产、萃取剂可以循环利用等优点的溶剂萃取法来分离、提纯贵金属具有十分重要的意义^[1,2]。

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2007-12-15。

*通讯联系人。E-mail: panlu2008@163.com

第一作者: 潘 路, 男, 37 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 贵金属提取与应用、无机纳米材料的合成与性质研究。

钯与铂在周期表中位于同一副族,它们的价电子构型分别为 $4d^{10}5s^0$ 和 $5d^96s^1$, 即价电子数相同;钯、铂的+2价的离子半径相近, Pd^{2+} 的半径为 0.086 nm, Pt^{2+} 的半径为 0.085 nm;二者+4价的离子半径也相近, Pd^{4+} 的半径为 0.064 nm, Pt^{4+} 的半径为 0.070 nm^[3]。因此钯、铂因价电子数相同、半径相近而使性质比较接近,造成了二者分离的难度^[4,5]。在盐酸体系中,平面正方形离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的热力学稳定性比较差,其动力学活性则比较大,比较容易发生水合反应和配体交换反应;而同样在盐酸介质中, Pt 以四价的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 存在,它属于热力学稳定、动力学不活泼的配阴离子,一般不宜采用配体交换反应的萃取剂来萃取。但是, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子由于表面电荷密度低,在酸性条件下,比较容易被质子化的萃取剂以离子对机理被萃取。所有这些为钯、铂的分离提供了理论依据^[6]。中性含硫有机物是提取贵金属的一类十分重要的萃取剂。硫醚分子中含有“-S-”键。根据软硬酸碱理论,硫醚中 S 原子属于软碱,金属钯、铂则为软酸。根据“硬亲硬,软亲软”的原则, S 与 Pd、Pt 具有较强的结合力。因此,硫醚可以从大量贱金属的混合溶液中高选择性地萃取分离活性非常大的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 离子,然后选择一定的条件萃取 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子。已有不少有关硫醚类萃取剂萃取分离钯、铂的报道,但报道中所使用的硫醚多数为具有高碳或含杂原子的复杂环状结构^[7-9]。本文在比较温和的条件下合成了结构简单、直链正丁基硫醚萃取剂,并考察了其对钯、铂的萃取性能及分离情况。实验发现,通过控制萃取剂的浓度及混合液的酸度,二丁基硫醚对 Pd(II)、Pt(IV) 能进行有效地分离。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

二丁基硫醚: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, 自制,用字母 M 表示。钯粉、铂粉,华南理工大学化学学院贵金属萃取研究室提供,纯度>99.9%。1-溴丁烷,上海山浦化工有限公司,分析纯; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 天津市博迪化工有限公司,分析纯;无水乙醇,上海中试化工总公司,分析纯;盐酸,上海化学试剂有限公司,分析纯;氨水,上海化学试剂有限公司,分析纯;氯化钠,汕头市西陇化工厂,分析纯;煤油为化学纯。

1.1.2 仪器

WFX-110 原子吸收分光光度计,北京瑞利分析仪器公司;AVATR360 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司;pHS-25 型酸度计,上海精密科学仪器有限公司;2AWJ 阿贝折光仪,上海光学仪器五厂;DA-130N 型比重计,北京创新思成科技有限公司。HY-2 型调速多用振荡器,江苏金坛市新航仪器厂。

1.2 试液的合成与配制

1.2.1 二丁基硫醚的合成

在 500 mL 三颈烧瓶中加入焙烧过的 0.05 mol $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 60 mL 无水乙醇,在搅拌下将粉末溶解,然后迅速加入 1-溴丁烷(0.10 mol),置于水浴中反应一段时间后,将反应液倾入 250 mL 分液漏斗中,分离出上面的油层,用无水 Na_2SO_4 干燥,蒸馏并收集 180~185 °C 馏分(二丁基硫醚沸点,文献值为 182 °C)^[10],称重,计算收率。

1.2.2 Pd(II)储备液的配制:

称取 0.500 0 g 钯粉,置于 100 mL 烧杯中,用加适量王水并加热使之溶解,然后在水浴中小心蒸发至近干。再用 20 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶解后将溶液加热至近干,使硝酸挥发,如此重复 3 次。用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸在 250 mL 的容量瓶中配制成 $2.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pd(II)储备液。将此储备液稀释,得到 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pd(II)的料液。

1.2.3 Pt(IV)储备液的配制

称取 0.250 0 g 铂粉,用制备 Pd(II)储备液同样的方法,即可配制成 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pt(IV)储备液。

1.2.4 Pt(IV)增感剂的配制

称取 11.62 g 硝酸亚铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 23.47 g 氯化铜 $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$,置于 100 mL 烧杯中,用适量蒸馏水溶解后,小心加入 12.5 mL 浓硫酸,冷却至室温后再转入 250 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释,即配制成测定 Pt(IV)的增感剂。此溶液中含 Ce: $0.015 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 含 Cu: $0.035 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2.5 有机相的配制

移取一定体积的二丁基硫醚,然后转移到容量瓶中,用煤油稀释到刻度,即配成所需浓度的有机相。

1.3 实验方法及分析方法

用移液管分别移取所需体积的有机相及 2 mL 待萃液于 10 mL 磨口试管中,然后将试管置于电动振荡器中,振荡至萃取所需时间后,静置、分相。用移液管移取一定量的萃余液置于 10 mL 容量瓶中,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸稀释至刻度,用原子吸收分光光度

计测定萃余液中 Pd(II)、Pt(IV)的含量。有机相中 Pd(II)、Pt(IV)的含量可以通过差减法求得。

2 结果与讨论

2.1 二丁基硫醚产品的检验

2.1.1 二丁基硫醚产品的检验

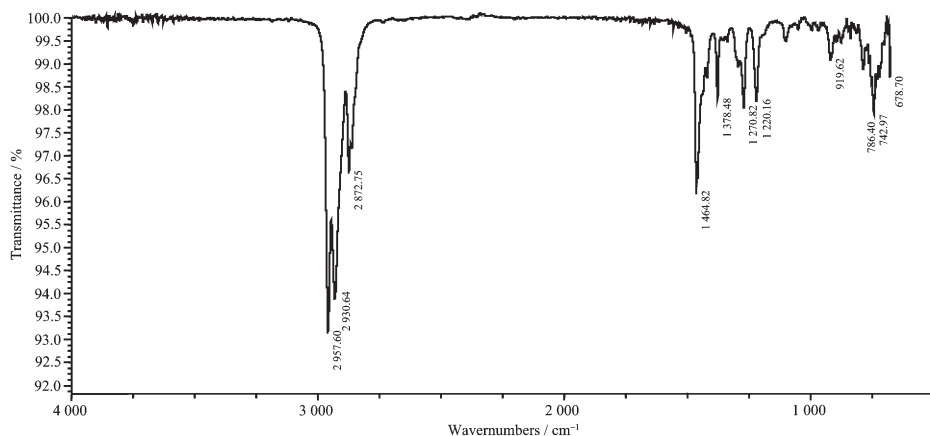


图 1 二丁基硫醚的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of dibutyl sulfide

表 1 二丁硫醚的主要吸收峰

Table 1 Important absorption of dibutyl sulfide

Absorption peak / cm^{-1}	Assignment
2 957, 2 872	Expansion and contraction vibration of C-H bond
1 464	Incurvate vibration in inside face of CH_2 group
1 378	Incurvate vibration in inside face of CH_3 group
743	Incurvate vibration in outside face of $-(\text{CH}_2)_3$ -group

2.1.2 产品折光率和密度的测定

用 2AWJ 型阿贝折光仪测定产品的折光率,记录读数及温度见表 2。

产品的折光率的平均值与文献值^[10](1.453 0)基本相符,说明产物是比较纯的二丁基硫醚。另外,用 DA-130N 型比重计测定了产品的密度,平均值为 $d_{16}=0.838 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,与文献^[10]中 $d_{16}=0.839 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 基本相符。

表 2 产品的折光率的测定

Table 2 Determination of refraction index of product

Order	1	2	3
Temperature / $^{\circ}\text{C}$	20	20	20
n_D^{20}	1.453 1	1.452 9	1.453 3
Mean value of n_D^{20}	1.453 1		

2.1.3 反应条件对产品收率的影响

表 3 说明,用乙醇作溶剂,反应 8 h,温度对产率的影响比较大。温度从 40 $^{\circ}\text{C}$ 增至 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,产率

取 2 mL 产品置于小试管中,滴几滴 $\text{AgNO}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热 10 min,仍不见有黄色沉淀析出,说明产品中不含 1-溴丁烷。

产品二丁基硫醚红外光谱图如图 1 所示,主要吸收峰的归属见表 1。

逐渐升高,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大,为 72.6%。再升高温度,产率反而降低。这可能是温度过高,会使硫醚氧化成亚砷或砷。温度控制在 70 $^{\circ}\text{C}$,延长反应时间(大于 8 h),产率略有增加,但增加的幅度不大。

表 3 温度与时间对二丁基硫醚产率的影响

Table 3 Effects of temperature and time on the yield of dibutyl sulfide

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Mass of product / g	Product rate / %
40	8	3.7	50.7
50	8	4.2	57.5
60	8	4.8	65.8
70	8	5.3	72.6
80	8	5.1	69.9
70	6	4.9	67.1
70	16	5.4	74.0
70	24	5.5	75.3
70	48	5.5	75.3

2.2 二丁基硫醚浓度对钯、铂萃取性能的影响

室温下,固定 $\rho_{\text{Pd(II)}}=1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho_{\text{Pt(IV)}}=1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{HCl}}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比 $\text{O/A}=1$, 萃取时间 $t=10\text{ min}$, 考察萃取剂浓度对钯、铂萃取性能的影响。结果见图 2。

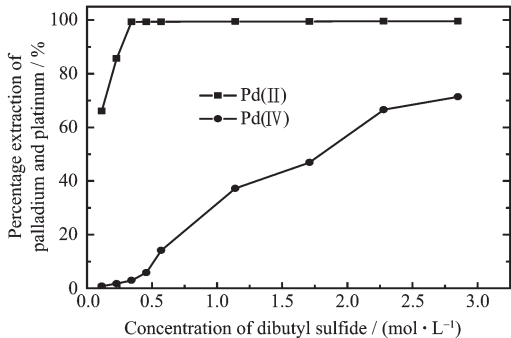


图 2 二丁基硫醚的浓度对钯、铂萃取率的影响
Fig.2 Effects of concentration of dibutyl sulfide on the extraction of palladium and platinum

图 2 表明,钯、铂的萃取率均随二丁基硫醚浓度的增大而升高。但是,二丁基硫醚浓度低于 $0.458\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随二丁基硫醚浓度的升高,钯的萃取率迅速增加,且二丁基硫醚浓度为 $0.458\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,钯的萃取率达到 99.4%;而铂的萃取率增加缓慢,二

丁基硫醚的浓度为 $0.458\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,铂的萃取率只有 5.8%。低浓度的二丁基硫醚对钯有比较高的萃取性能,高浓度的二丁基硫醚对铂萃取性能明显增大。因此,控制二丁基硫醚的浓度,为钯、铂的分离提供了可能。

2.3 二丁基硫醚萃取分离钯、铂的正交实验

室温下,固定 $\rho_{\text{Pd(II)}}=1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho_{\text{Pt(IV)}}=1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察萃取剂浓度、萃取时间、相比(O/A)及料液的酸度 4 种因素对钯、铂分离性能的影响,以确定钯、铂分离的最佳条件。其中,料液的酸度用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液来调节。结果见表 4。

表 4 说明,萃取剂对钯、铂的分离影响最大,其次是时间,再次是溶液的酸度,相比(O/A)对钯、铂的分离影响相对较小一些。从实验数据上看,实验 3 中钯、铂的分离系数最大,但与分离系数第二大的实验 2 相比,由于实验 2 中相比为 1:1,料液中的酸度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,而实验 3 中相比为 2:1,料液的酸度为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此,本文认为,钯、铂分离的最佳条件为:二丁基硫醚浓度为 $0.344\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{O/A}=1:1$, $t=6\text{ min}$, $c_{\text{H}^+}=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 4 萃取分离钯、铂的正交实验

Table 4 Rhombic experiments for palladium and platinum extraction and separation

Order	Concentration of M / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Time / min	O/A	Concentration of H^+ / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_{\text{Pd(II)}} / \%$	$E_{\text{Pt(IV)}} / \%$	$\beta_{\text{Pd/Pt}}$
1	0.057	2	1:2	1	81.52	1.13	386
2	0.344	6	1:1	2	99.34	9.83	1 380
3	0.344	8	2:1	3	99.77	19.59	1 781
4	0.344	10	3:1	4	99.89	47.65	998
5	0.573	2	1:2	1	85.23	3.45	161
6	0.573	6	1:1	2	99.46	15.27	1 022
7	0.573	8	2:1	3	99.85	33.56	1 317
8	0.573	10	3:1	4	99.88	52.69	747
9	0.859	2	1:2	1	88.44	5.59	129
10	0.859	6	1:1	2	99.50	19.37	828
11	0.859	8	2:1	3	99.87	38.21	1 242
12	0.286	10	1:1	4	99.89	59.34	622

2.4 钯的萃取容量的测定

室温下,固定 $\rho_{\text{Pd(II)}}=2.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{M}}=1\,719\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$c_{\text{H}^+}=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比 $\text{O/A}=1$, 萃取时间 $t=6\text{ min}$, 测定二丁基硫醚萃取钯的容量。结果见表 5。

表 5 钯的萃取容量的测定

Table 5 Determination of extraction capacity of palladium

Order	Concentration of Pd(II) / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_{\text{Pd(II)}} / \%$	Concentration of Pd(II) in organic phase / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0.004	99.80	1.996
2	0.006	99.70	3.990
3	0.011	99.45	5.979

续表 5

4	0.017	99.15	7.962
5	0.025	98.75	9.937
6	0.036	98.20	11.901
7	0.053	97.35	13.848
8	0.089	95.55	15.759
9	0.093	95.35	17.666

从表 5 可以看出,经过 9 次萃取后,有机相中钯的浓度已经超过 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验若再进行下去,由于有机相的损失较大,造成误差太大。故本文认为 $1.719 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二丁基硫醚对钯的萃取容量大于 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 二丁基硫醚萃取钯的机理

2.5.1 Cl^- 离子浓度对钯萃取率的影响

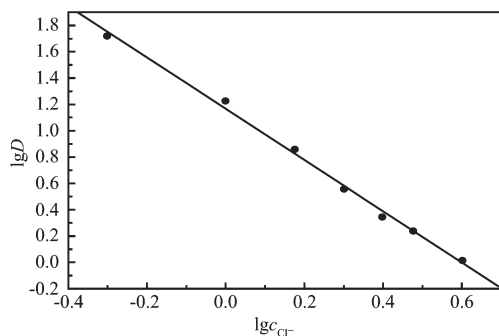
室温下,固定 $\rho_{\text{PDI}}=1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{M}}=0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{H}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{O/A}=1$, $t=10 \text{ min}$,用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液来控制料液中 Cl^- 离子浓度,考察 Cl^- 离子浓度对钯的萃取率的影响见表 6。

表 6 Cl^- 离子浓度对钯萃取效率的影响

Table 6 Effects of chloride ion concentration on the percentage extraction of palladium

$c_{\text{Cl}^-} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg c_{\text{Cl}^-}$	$E_{\text{PDI}} / \%$	D	$\lg D$
0.5	-0.301	98.12	52.19	1.718
1.0	0.000	94.38	16.79	1.225
1.5	0.176	87.82	7.21	0.858
2.0	0.301	78.23	3.60	0.556
2.5	0.398	68.84	2.21	0.344
3.0	0.477	63.37	1.73	0.238
4.0	0.602	50.74	1.03	0.013

依据表 6 中的数据作 $\lg D \sim \lg c_{\text{Cl}^-}$ 图,得到图 3。图 3 中直线的斜率 $k=-1.94$,取整数为-2。

图 3 $\lg D \sim \lg c_{\text{Cl}^-}$ 的关系图Fig.3 Chart of $\lg D \sim \lg c_{\text{Cl}^-}$

料液中 Cl^- 离子浓度从 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 4.0

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,钯的萃取率显著下降。由于在酸性的料液中钯以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 形式存在,二丁基硫醚萃取钯时,二丁基硫醚中 S 原子与 Cl 原子将进行竞争,反应以中性萃取机理进行。故料液中 Cl^- 离子浓度越高,越不利于二丁基硫醚对钯萃取。

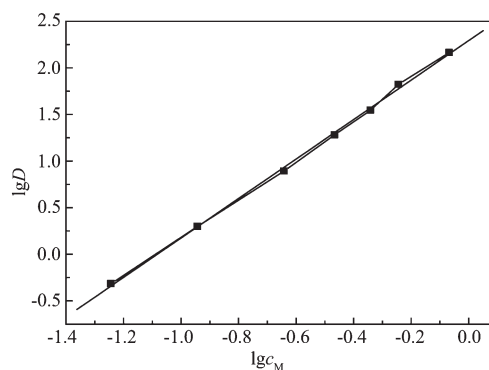
2.5.2 二丁基硫醚浓度与钯萃取率的关系

本实验考察二丁基硫醚浓度在 $0.057 \sim 0.855 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围变化时,分配比 D 的对数($\lg D$)与 $\lg c_{\text{M}}$ 之间的关系。数据见表 7,依据表 7 中的数据作 $\lg D \sim \lg c_{\text{M}}$ 图,得到图 4。图 4 中直线的斜率 $k=2.11$,取整数为 2。

表 7 二丁基硫醚的浓度对钯萃取效率的影响

Table 7 Effect of concentration of butyl sulfide on the percentage extraction of palladium

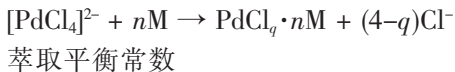
$c_{\text{M}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg c_{\text{M}}$	$E_{\text{PDI}} / \%$	D	$\lg D$
0.057	-1.244	31.43	0.48	-0.316
0.114	-0.943	65.42	1.89	0.297
0.228	-0.642	88.33	7.57	0.893
0.342	-0.466	94.57	17.42	1.281
0.456	-0.341	96.91	31.33	1.546
0.570	-0.244	98.14	52.84	1.823
0.855	-0.068	99.14	115.88	2.164

图 4 $\lg D \sim \lg c_{\text{M}}$ 的关系图Fig.4 Chart of $\lg D \sim \lg c_{\text{M}}$

2.5.3 二丁基硫醚萃取钯方程式的确定

依据 Cl^- 离子浓度和二丁基硫醚的浓度与钯萃取率的关系,假定二丁基硫醚萃取钯的反应方程式

为:



$$K_{\text{ex}} = \frac{c_{\text{PdCl}_q \cdot n\text{M}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^{4-q}}{c_{[\text{PdCl}_4]^{2-}} \cdot c_{\text{M}}^n} \quad (1)$$

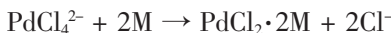
$$\text{分配系数: } D = \frac{c_{\text{PdCl}_q \cdot n\text{M}}}{c_{[\text{PdCl}_4]^{2-}}} \quad (2)$$

$$\text{经整理得: } D = K_{\text{ex}} \cdot \frac{c_{\text{M}}^n}{c_{\text{Cl}^-}^{4-q}} \quad (3)$$

将(3)式的两边同时取对数得:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} - (4-q)\lg c_{\text{Cl}^-} + n\lg c_{\text{M}}$$

恒温时, $\lg K_{\text{ex}}$ 为常数。故作 $\lg D \sim \lg c_{\text{M}}$ 及 $\lg D \sim \lg c_{\text{Cl}^-}$ 曲线, 可以确定 n 和 q 值。利用图 3 和图 4 中的直线斜率, 可得 $n=2$, $-(4-q)=-2$, $q=2$ 。故二丁基硫醚萃取钯的反应方程式为:



萃合物为 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{M}$, 证明反应应以中性萃取机理进行。

2.6 钯、铂的反萃性能

2.6.1 氨水反萃钯的性能

室温下, 固定有机相中 $\rho_{\text{PMD}}=0.994 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察氨水的浓度、相比(A/O)及反萃时间对钯反萃率的影响。结果见图 5。

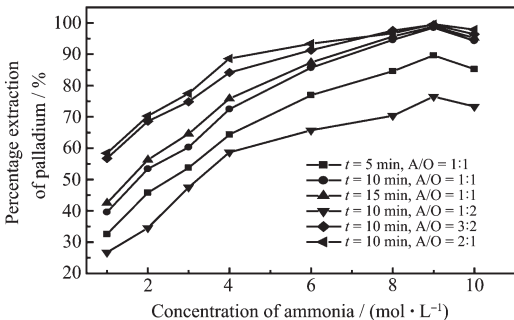


图 5 氨水反萃钯的性能

Fig.5 Performances of stripping palladium with ammonia

图 5 表明, 随氨水浓度的增大, 钯的反萃率逐渐增大, 当氨水的浓度为 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 钯的反萃率达到最大。再增大氨水的浓度, 钯的反萃率反而降低。另外, 氨水的浓度及相比一定时, 反萃时间由 5 min 增至 15 min, 钯的反萃率逐渐增大。钯的反萃率也随相比(A/O)的增大而增大。实验表明, 氨水的浓度为 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=15 \text{ min}$ 及 $A/O=1:1$ 时, 钯的一次反萃率达到 96.3%。

2.6.2 NaCl 反萃铂的性能

室温下, 固定有机相中 $c_{\text{Pt(IV)}}=0.925 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察 NaCl 的浓度、相比(A/O)及反萃时间对铂反萃率的影响。结果见图 6。

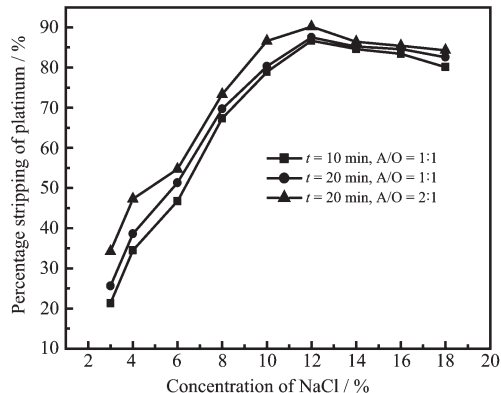


图 6 氯化钠反萃铂的性能

Fig.6 Performances of strip-extraction palladium with NaCl

图 6 表明, 随 NaCl 浓度的增大, 铂的反萃率逐渐增大。NaCl 的浓度为 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铂的反萃率达到最大。再增大 NaCl 的浓度, 铂的反萃率反而降低。另外, NaCl 的浓度及相比一定时, 反萃时间由 10 min 增至 20 min, 铂的反萃率增大。铂的反萃率也随相比(A/O)的增大而增大。实验表明, NaCl 的浓度为 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=20 \text{ min}$ 及 $A/O=2:1$ 时, 铂的一次反萃率达到 88.9%。

2.7 二丁基硫醚对某一混合料液中钯、铂的萃取分离实验

2.7.1 钯、铂分离条件的验证

依据上述实验的结论, 对自配混合料液中的钯、铂进行分离实验。

表 8 料液主要成分

Table 8 Main content of raw material

Component	Pd(II)	Pt(IV)	Cu(II)	Fe(II)	Ni(II)
Content / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.674	0.862	0.764	1.025	0.406

在室温下, 固定 $c_{\text{M}}=0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{HCl}}=0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比 $O/A=1:1$, 萃取时间 $t=6 \text{ min}$ 。实验结果见表 9。

表 9 最佳分离条件的验证

Table 9 Verification of optimal separation condition

Ion	$E / \%$	$\beta_{\text{Pt/Pd}}$	$\beta_{\text{Pt/Cu}}$	$\beta_{\text{Pt/Fe}}$	$\beta_{\text{Pt/Ni}}$
Pd(II)	99.1				
Pt(II)	6.52	1 578			
Cu(II)	0.97		11 241		
Fe(II)	1.43			7 590	
Ni(II)	1.16				9 382

由表 9 中的数据可以看出,钯、铂的分离系数达到 1 578,钯与贱金属 Cu、Fe 和 Ni 的分离系数均高于 7 500,且 Cu、Fe 和 Ni 的萃取率均很低,基本上不影响二丁基硫醚对钯、铂的有效分离。由于钯的一次萃取率达到 99% 以上,故钯、铂的分离结果比较满意。

2.7.2 载钯有机相的反萃

将上面分离出的钯的有机相用 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反萃。反萃的技术指标为:相比 $A/O=2:1$,反萃时间 $t=15 \text{ min}$ 。经测定钯的一次反萃率为 98.66%,说明用 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能有效反萃钯。

2.7.3 萃钯余液中铂的萃取

将萃钯余液用含 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二丁基硫醚来萃取铂, $c_{\text{HCl}}=4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比 $O/A=1:1$, $t=30 \text{ min}$, 经过三级萃取,考察二丁基硫醚对铂的萃取性能。结果见表 10。

表 10 萃余液中铂的萃取

Table 10 Extracting platinum from raffinate

Times	Concentration of Pt(IV) / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Gross E of Pt(IV) / %
1	0.126	
2	0.015	99.77
3	0.002	

Note: gross E of Pt(IV) is the result that the total concentration of Pt(IV) extracted for three times in the organic phase to the total one in the aqueous phase.

由表 10 可知,经过 3 次萃取后,铂的总萃取率已达到 99.77%,已基本被萃取出来。

3 结 论

以乙醇作溶剂,在 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1-溴丁烷合成了二丁基硫醚,产率为 72.6%。用煤油作稀释剂,以二丁基硫醚为萃取剂萃取钯、铂时,钯、铂萃取率均随二丁基硫醚浓度的增大而升高,但二丁基硫醚的浓度为 $0.458 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,钯的萃取率达到 99% 以上,而铂的萃取率尚不到 6%。钯、铂萃取的正交实验表明,钯、铂分离的最佳条件为:二丁基硫醚浓度为 $0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $O/A=1:1$, $t=6 \text{ min}$, $c_{\text{H}^+}=2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。二丁基硫醚萃钯的容量高于 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验确定了二丁基硫醚以中性萃合物机

理萃取钯,反应方程式为: $\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{M} \rightarrow \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{M} + 2\text{Cl}^-$ 。

载钯有机相用 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水进行反萃,当 $t=15 \text{ min}$ 及 $A/O=1:1$ 时,钯的一次反萃率达到 96.3%。有机相中铂用 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 进行反萃时,当 $t=20 \text{ min}$ 、 $A/O=2:1$ 时,铂的一次反萃率达到 88.9%。对含有 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Ni^{2+} 杂质的钯、铂混合料液进行分离实验表明,当 $c_{\text{H}^+}=0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $O/A=1$, $t=6 \text{ min}$, 用浓度为 $0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二丁基硫醚进行萃取,钯的萃取率为 99.1%,而铂的萃取率只有 6.52%, Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Ni^{2+} 的萃取率均低于 1.5%,从而实现了钯、铂的有效分离。

参考文献:

- [1] Mhaske A A, Dhadke P M. *Hydrometallurgy*, **2001**,**61**(2):143~150
- [2] Bandekar S V, Dhadke P M. *Separation and Purification Technology*, **1998**,**13**(2):129~135
- [3] YIN Yong-Jia(印永嘉). *Academic Chemistry Handbook*(大学化学手册). Shandong: Science and Technology Press of Shandong, **1985**.25~26
- [4] Ouyang J M. *Solvent Ext. Ion. Exch.*, **1999**,**17**(5):1255~1270
- [5] Rovira M, Cortina J L, Sastre A M. *Solvent Ext. Ion. Exch.*, **1999**,**17**(2):317~332
- [6] WANG Jia-Ding(汪家鼎), CHEN Jia-Yong(陈家庸). *Solvent Extraction Manual*(溶剂萃取手册). Beijing: Chemistry Industry Press, **2001**.608~610
- [7] ZHU Ping(朱萍), GU Guo-Bang(古国榜), CHEN Jian-Bo(陈剑波). *Chinese Journal of Rare Metals*. (*Xiyou Jinsu*), **2003**,**27**(4):474~477
- [8] LI Hua-Chang(李华昌), ZHOU Chun-Shan(周春山), FU Bin(符斌). *Chinese Journal of Rare Metals* (*Xiyou Jinsu*), **2001**,**25**(4):298~301
- [9] CHEN Jian-Bo(陈剑波), GU Guo-Bang(古国榜). *Mining and Metallurgical Engineering*(*Kuangye Gongcheng*), **2006**,**26**(1):61~64
- [10] LIU Guang-Qi(刘光启), MA Lian-Xiang(马连湘), LIU Ji(刘杰). *Chemical and Chemical Engineering and Physical Property Data Handbook*(化学化工物性数据手册). Beijing: Chemistry Industry Press, **2002**.521