

# 2-氨基苯并噻唑萃取钯的性能和机理\*

李焕然 吴京洪 容庆新

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 研究用 2-氨基苯并噻唑(简写 ABT)为萃取剂对钯的萃取性能, 萃合物的结构和萃取机理. 实验表明在 pH2.0 用乙酸丁酯能定量萃取钯, 而铂、铑、铱的萃取率小于 5%. 酸性硫脲溶液可将钯定量反萃. 斜率法、吸收光谱说明萃合物为  $\text{PdCl}_2(\text{ABT})_2$ , 红外光谱说明萃取剂 ABT 是杂环氮与钯配位, 环外氨基氮和杂环硫原子不参与配位. 常见贱金属离子和铂族金属离子不干扰, 方法具有较高的选择性.

**关键词** 2-氨基苯并噻唑, 钯, 溶剂萃取

**分类号** O652.62

早期人们发现许多酶的活性与噻唑基和过渡金属离子的相互作用有关, 因而许多作者研究了噻唑及其衍生物如 2-氨基苯并噻唑(ABT)与过渡金属离子如  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  等的配位特性<sup>[1,2]</sup>. Tandon<sup>[3]</sup>曾用 ABT 作汞的沉淀剂. 作者研究过用 ABT 与 Pd(II)形成的络合物在 pH1~5 能定量地吸附在 Amberlite XAD-4 非极性大孔树脂上, 用于分离富集钯<sup>[4]</sup>, 但应用于铂族金属离子的萃取未见报道, 研究表明在 pH1.5~3.0, Pd(II)与 ABT 形成难溶于水的桔红色络合物, 可被乙酸丁酯萃取, 铂、铑、铱萃取率小于 5%, 其选择性比用 Amberlite XAD-4 树脂吸附分离高, 也比用 2-巯基苯并噻唑作萃取剂高<sup>[5]</sup>. 研究萃取酸度、溶剂, 试剂用量、相比、萃取容量及萃取平衡时间、共存离子对钯萃取的影响. 斜率比法、紫外吸收光谱和红外光谱研究萃合物的组成及可能结构. 从合成样品试验说明该法可用于纯铜、纯镍及铂族金属共存分离与测定钯.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

钯标准溶液: 用光谱纯钯片 0.1000g 溶于王水, 用盐酸赶硝酸, 配成 1.00g/L 的 1.0mol/L 盐酸储备液, 以此配成 50, 5.0mg/L 使用液; 铂、铑、铱分别用氯铂酸铵、氯铑酸铵和氯铱(IV)酸铵配制; ABT:  $2 \times 10^{-2}$ mol/L 的 0.2mol/L 盐酸溶液; 3, 5-二溴-PA-DAT: 0.03% 乙醇溶液; pH=2.0 氯乙酸缓冲液.

收稿日期: 1995-03-10

\* 国家自然科学基金资助项目

721型分光光度计, UV-3200紫外可见分光光度计; 170SX(美国NICOLET公司)红外光谱仪.

## 1.2 实验方法

取 $50\mu\text{g}$  Pd(II)于60mL分液漏斗中,加入2.0mL  $2\times 10^{-2}$  mol/L ABT,用稀NaOH调pH $\sim$ 2,加2mL pH=2.0的缓冲溶液,水稀至25mL.加10.0mL乙酸丁酯,萃取2min,静置分层.取一定量水相于25mL比色管中,加1mL 4mol/L盐酸,1.0mL 3,5-Br<sub>2</sub>-PADAT溶液,用水稀至10mL,于水浴(70~80℃)中加热5min,冷却至室温,加12mL 0.4mol/L盐酸-乙醇溶液,用0.4mol/L盐酸稀释至刻度,摇匀,于波长600nm,2cm比色皿,以试剂空白作参比测量吸光度<sup>[6]</sup>,计算水相中钯的量,差减法计算萃取率( $E$ )和分配比( $D$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度对Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV)萃取的影响

Pd(II)或Pt(IV), Rh(III)  $50\mu\text{g}$  Ir(IV)  $100\mu\text{g}$ ,用盐酸或NaAc调至不同酸度,其余步骤按“实验方法”,水相用罗丹明B分光光度法测定Pt(IV)<sup>[7]</sup>, Rh(III)<sup>[8]</sup>, 2-巯基苯并噻唑测定Ir(IV)<sup>[9]</sup>,结果见图1.从图看出在pH1.5~3.0, Pd(II)能定量被萃取,而Pt(IV), Rh(III), Ir(IV)萃取率小于5%,可在pH2.0定量萃取Pd(II)而与Pt(IV), Rh(III), Ir(IV)分离.不同酸度下Pd(II)的 $E$ 与萃取剂ABT的氮原子在水相的质子化程度有关.实验测得在pH2.0和1.0mol/L HCl介质中ABT的 $D$ 分别为2.07和0.047,由此计算得在pH2.0有55% ABT存在水相,而在1.0mol/L HCl有99.98%存在水相,说明酸度大,试剂氮原子质子化程度高,因而不利于萃取剂的氮原子与Pd(II)配位, $E$ 就低.

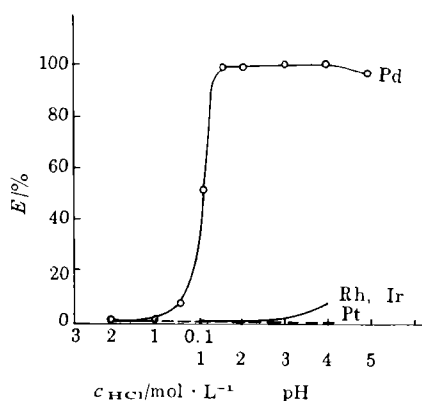


图1 酸度对Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV)萃取的影响

Fig. 1 The effect of acidities on the extraction of Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) with ABT

### 2.2 溶剂的选择

在pH2.0的萃取酸度条件下,按“实验方法”,改变不同萃取溶剂,结果氯仿、二氯乙烷、正辛醇、甲基异丁基酮、乙酸异戊酯、乙酸丁酯的 $E$ 分别为65%,62%,92%,99%,93%,98.5%,本法采用乙酸丁酯作溶剂.

### 2.3 介质的影响

按“实验方法”,对比氯化物与硝酸盐介质对Pd(II)萃取的影响.在硝酸盐介质中Pd(II)的 $E$ 仅50%,当加入5~20mg Cl<sup>-</sup>时, $E$ 大于98%,超过25mg Cl<sup>-</sup>,即比钯量大500倍时, $E$ 降低为95%,这说明Cl<sup>-</sup>参与被萃取物的组成,有利于萃取,但氯离子浓度

太大会影响 Pd(Ⅰ) 与萃取剂 ABT 配位。

#### 2.4 试剂用量

按“实验方法”操作, 只改变不同量的 ABT, 结果表明当没有 ABT 存在时, 钯的  $E$  为 3.6%, 随着 ABT 用量的增加,  $E$  增大, 当 ABT 大于 1.5mL 时(即水相中 ABT 浓度为  $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ) 浓度比 Pd(Ⅰ) 大 60 倍, 能定量萃取, 过量 ABT 对钯的萃取无影响。

#### 2.5 萃取平衡时间

按“实验方法”, 萃取 1, 2, 3min, 钯的  $E$  分别为 97%, 98%, 98%, 本法萃取 2min。

#### 2.6 萃取容量

实验结果表明 2.0mL  $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  ABT,  $600 \mu\text{g}$  Pd(Ⅰ),  $E > 97\%$ , 当用 3.0mL ABT 时,  $1000 \mu\text{g}$  Pd(Ⅰ),  $E > 98\%$ 。增大萃取剂用量可提高萃取容量。

#### 2.7 有机相中钯的反萃取

根据酸度对 Pd(Ⅰ) 萃取的影响, 当大于 1mol/L 盐酸时, 钯的  $E < 3\%$ , 但实验表明虽然酸度增大反萃率大, 但高至 8mol/L 盐酸反萃率仅有 44%。也试过用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  反萃, 实验表明反萃率不大于 40%。硫脲与 Pd(Ⅰ) 形成稳定的络合物  $\text{Pd}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_4^{2+}$ , 实验表明 10mL 0.01~1mol/L 盐酸中含硫脲大于 0.1% 能定量反萃钯。具体操作: 萃取后弃去水相, 加 10.0mL 0.2% 硫脲的 0.1mol/L 盐酸溶液反萃 1min, 取部分水相于烧杯中加 1mL 20% NaCl 溶液, 1mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3mL HCl, 微热分解硫脲, 赶尽小气泡, 重复一次, 蒸至近干, 用水溶解, 转入 25mL 比色管, 如上法测定钯。

#### 2.8 干扰情况

在  $50 \mu\text{g}$  Pd(Ⅰ) 的试液中含有贱金属离子或铂族金属离子, 按“实验方法”萃取, 弃去水相, 用 10.0mL 硫脲反萃并用  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HCl 分解硫脲后, 用 3, 5- $\text{Br}_2$ -PADAT 分光光度法测定钯, 计算回收率, 结果列于表 1。

从表 1 看出常见贱金属离子和铂族离子不干扰, 特别适用铜、镍、铂中微量钯的分离与测定, 看出本法具有较高的选择性。

### 3 萃取机理的探讨

#### 3.1 斜率法测定萃合物的组成

$$\text{Pd(Ⅰ)} + x\text{Cl}^- + y(\text{ABT}) = \text{PdCl}_x(\text{ABT})_y$$

$$K = \frac{[\text{PdCl}_x(\text{ABT})_y]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{Cl}^-]^x[\text{ABT}]^y} = \frac{D}{[\text{Cl}^-]^x[\text{ABT}]^y}$$

$$\lg D = \lg K + x \lg [\text{Cl}^-] + y \lg [\text{ABT}]$$

固定 Pd(Ⅰ) 的浓度,  $\text{pH} = 2.0$ , 改变萃取剂 ABT 的浓度, 按实验方法操作, 测定萃取率, 计算分配比  $D$ , 以  $\lg D$  对  $\lg [\text{ABT}]$  作图, 结果见图 2 直线 1, 得其斜率  $y = 1.9$ , 即萃合物中 Pd(Ⅰ) 与 ABT 的摩尔比为 1:2。

同理, 固定其它条件, 只改变介质中氯离子的浓度(钯以硝酸钯形式加入), 测定萃取率, 计算  $D$ , 以  $\lg D$  对  $\lg [\text{Cl}^-]$  作图, 得直线见图 2 直线 2, 其斜率  $x = 1.7$ , 即萃合物

表1 各种离子对Pd(II) (Pd=50μg) 萃取与测定的影响

Tab. 1 The effect of diverse ions on the extraction and determination of Pd(II)

共存离子 (mg)	测得钯/μg	回收率/%
Fe <sup>3+</sup> (10), Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> (5.0), Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> (2.0), Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> (1.0)	50.2	100.4
Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> (100), Fe <sup>3+</sup> (10), Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> (1.0)	48.2	96.4
Cu <sup>2+</sup> (400)	49.9	99.8
Ni <sup>2+</sup> (300)	48.3	96.6
Fe <sup>3+</sup> (100)	48.5	97.0
Pt <sup>4+</sup> (2.0)	48.7	97.4
Ru <sup>3+</sup> (0.1)	48.6	97.2
Os <sup>4+</sup> (0.1)	50.1	100.2
Ir <sup>4+</sup> (0.1)	49.9	99.8
Rh <sup>4+</sup> (0.1)	50.3	100.6
Pt <sup>4+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>4+</sup> , Os <sup>4+</sup> , Ru <sup>3+</sup> (0.1)	48.4	96.8

中Pd(II)与Cl<sup>-</sup>的摩尔比为1:2. 从上看出萃合物摩尔比为Pd:Cl<sup>-</sup>:ABT=1:2:2, 分子式为PdCl<sub>2</sub>(ABT)<sub>2</sub>.

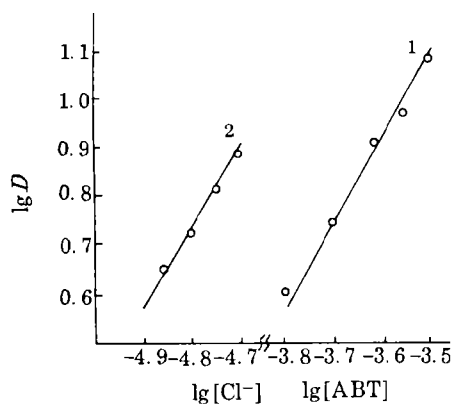


图2 斜率法

Fig. 2 The slope method

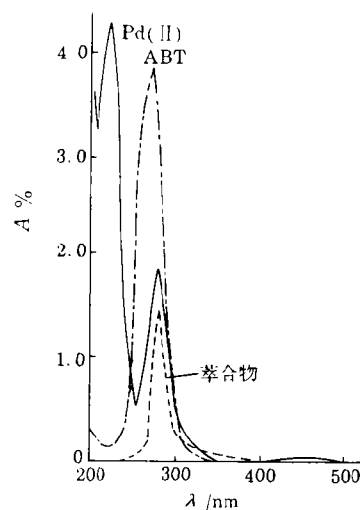


图3 吸收光谱

Fig. 3 The adsorption spectra

### 3.2 吸收光谱

图3曲线1为在pH2.0水溶液中Pd(II) ( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L)的吸收光谱,有3个吸收峰,分别为220 ( $\epsilon=31000$ ), 280 ( $\epsilon=12500$ )和471nm ( $\epsilon=140$ )与文献<sup>[10]</sup>相一致,说明此时Pd(II)是以PdCl<sub>2</sub><sup>-</sup>形式存在水溶液中. 曲线2是有机相ABT的吸收光谱(以乙酸丁酯作参比),最大吸收262nm. 曲线3是有机相中萃合物的吸收光谱(以试剂ABT作参比),最大吸收280nm. 图3中曲线2,3不同,说明Pd(II)与ABT形成了络合物.

### 3.3 红外光谱

分级萃取制备饱和萃合物, 真空干燥得桔红色固体, 用 KBr 压片, 在相同条件下同时测定萃取剂的红外光谱, 见图 4 曲线 1 和 2. 试剂-NH<sub>2</sub> 的 N-H 键不对称和对称伸缩振动位于 3395 和 3269cm<sup>-1</sup>[2], 形成络合物后为 3399 和 3277cm<sup>-1</sup>, 基本没有变化, 说明 ABT 环外氨基氮不与 Pd ( I ) 配位. 杂环 C=N 键的伸缩振动位于 1650~1580cm<sup>-1</sup>[11], ABT 中  $\nu_{C=N}$  = 1643cm<sup>-1</sup>, 在萃合物向低波数移动,  $\nu_{C=N}$  = 1604cm<sup>-1</sup>, 位移 39cm<sup>-1</sup>, 说明杂环氮与 Pd ( I ) 配位. 芳环 C-S 键的伸缩振动位于 700cm<sup>-1</sup>附近[8], 参照 2-氨基噻唑的红外光谱图[12], ABT 的 C-S-C 键伸缩振动吸收 720 和 742cm<sup>-1</sup>, 在萃合物中出现 720 和 744cm<sup>-1</sup>吸收峰, 说明硫不参与配位. 这与文献 [1] 报道的 CoCl<sub>2</sub> (ABT)<sub>2</sub> 中 ABT 与 Co<sup>2+</sup> 的配位特性相似, 即杂环氮参与配位而硫和氨基氮不参与 Co ( I ) 配位.

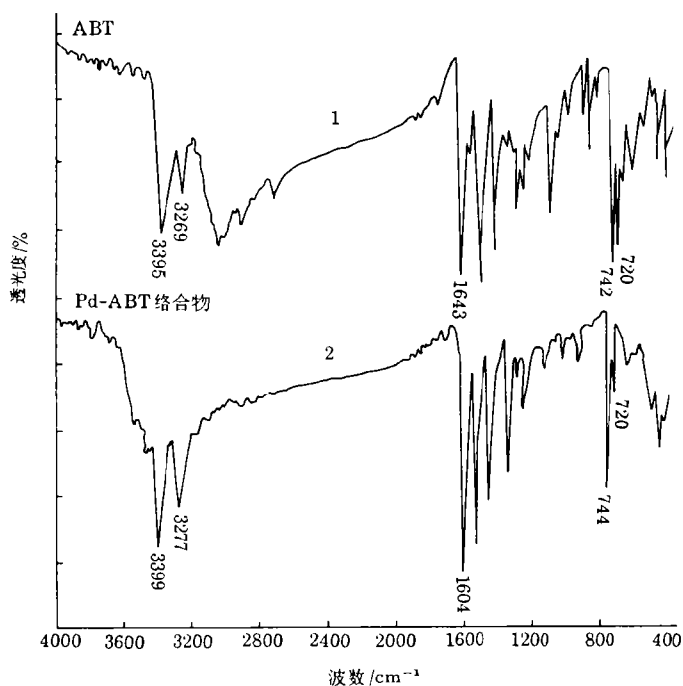
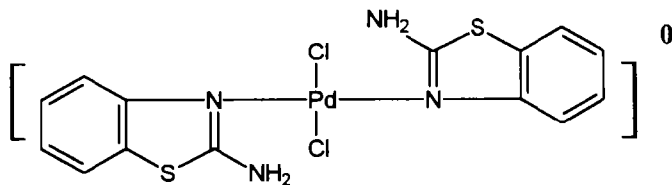


图 4 ABT 和 Pd-ABT 络合物的红外光谱

Fig. 4 The infrared spectra of ABT and the palladium-ABT complex

结合萃合物的摩尔比及根据电中性原理和钯 ( I ) 的配位数 4, 萃合物可能结构为:



萃取反应为:  $\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{ABT} = \text{PdCl}_2(\text{ABT})_2 + 2\text{Cl}^-$

### 参 考 文 献

- 1 Campbell M J M, Card D M, Grzeskowiak R. Complexes of 2-aminobenzothiazole with cobalt ( I ) and

- nickel ( II ). J Chem Soc ( A ), 1970; ( 4 ), 672~675
- 2 Duff E J, Hughes M N, Ruff K J. Complexes of thiazoles; Part II, Complexes of 2-amino-, 2-chloro-, and 2-methylbenzothiazole with cobalt ( II ), nickel ( II ), copper ( II ), and zinc ( II ) salts. J Chem Soc ( A ), 1969; ( 14 ), 2101~2105
  - 3 Tandon S N, Srivastava P K, Joski S R. 2-Aminobenzothiazole as a gravimetric reagent; determination of mercury ( II ) at the milligram level. Mikrochem Acta, 1970, ( 6 ): 1208~1213
  - 4 李焕然, 容庆新, 范洪波等. 用 2-氨基苯并噻唑和 Amberlite XAD-4 树脂分离富集和测定钯的研究. 痕量分析, 1992, 8 ( 2 ): 34~39
  - 5 Diamantatos A. A new solvent extraction scheme for the separation of platinum, palladium, rhodium and iridium. Anal Chim Acta, 1973, 67: 317~323
  - 6 黄慕琼, 康廷璋. 氯化十四烷基二甲基苄基铵 ( Zeph ) 萃取富集 3, 5-Br<sub>2</sub>-PADAT-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 分光光度测定钯. 分析化学, 1983, 11 ( 9 ): 660~664
  - 7 李玲颖, 金谷, 朱圣清. 在水相灵敏测定微量钯的分光光度法研究. 化学试剂, 1988, 10 ( 2 ): 78~80
  - 8 程书麟, 李方, 夏萍芳等. 铈-二氯化锡-罗丹明 B 分光光度测定微量铈. 四川大学学报, 1987, 24 ( 4 ): 463~466
  - 9 赵敏政, 李振亚. 铈与溴化亚锡和 2-巯基苯并噻唑的显色反应. 分析化学, 1985, 13 ( 6 ): 436
  - 10 Basch H, Gray H B. Molecular orbital theory for square-planar metal halide complexes. Inorg Chem, 1967, 6 ( 2 ): 365~369
  - 11 陈耀祖. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1983, 609, 695
  - 12 Simons W W. The Sadtler Handbook of Infrared Spectra. Pennsylvania; Published by sadtler research laboratories Inc. 1978, 341

## The Characteristics and Mechanism of Extraction of Pd ( II ) with 2-Aminobenzothiazole

*Lu Huanran \* Wu Jinghong Rong Qingxin*

**Abstract** The characteristics and mechanism of extraction of Pd ( II ) using 2-aminobenzothiazole ( ABT ) as well as the structure of extractable species were studied. The results showed that palladium can be extracted quantitatively with ABT into butyl acetate at pH 2.0 whereas the extractive efficiencies of Pt ( IV ), Rh ( III ), Ir ( V ) were less than 5%. Palladium in organic phase can be stripped with thiourea. The composition of the extractable complex was determined as Pd-Cl<sub>2</sub> ( ABT )<sub>2</sub> by means of the slope method. The infrared spectra of ABT itself and the palladium complex confirmed that ABT is coordinated to palladium through the nitrogen atom of thiazole. The common metal ions and platinum metal ions did not interfere the extraction. A new method of selective solvent extraction of Pd ( I ) is proposed.

**Keywords** 2-aminobenzothiazole, palladium, solvent extraction

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275