

用 MIBK 萃取铂族金属离子的 硫氰酸配合物研究*

I. 钯(Ⅱ)的萃取

容庆新 段文军

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 研究了有硫氰酸盐存在下用 MIBK(甲基异丁基酮)萃取 Pd(Ⅱ). 在 0.5~4.0 mol/L HCl 介质中, 有 1000 倍 SCN⁻ 存在下, Pd(Ⅱ) 被定量萃取, 有机相: 水相可达 1:5. 萃取容量达 1.2g/L. 通过对各级配合物分布的计算, 表明此时 Pd(Ⅱ) 以 Pd(SCN)₄²⁻ 形式存在, 初步认为是 Pd(SCN)₄²⁻ 与质子化的 MIBK 形成络盐而被萃取.

关键词 萃取, 铂系金属络合物

分类号 O 652.62

铂族金属离子在水溶液中常以氯配合物形式存在. 除 Pd(Ⅱ) 的活性较大之外, Pt(Ⅳ), Rh(Ⅲ), Ir(Ⅵ) 的氯配合物均呈动力学惰性. 即使是 PdCl₄²⁻, 在 HCl 介质中也很难被含氧有机溶剂萃取, Pt(Ⅳ), Rh(Ⅲ), Ir(Ⅵ) 的氯配合物则更难; 除非加入 SnCl₂, 则 Pt(Ⅳ) 可在 3mol/L HCl 介质中被乙醚萃取^[1]. 文献报道 Pd(Ⅱ), Pt(Ⅳ), Rh(Ⅲ) 和 Ir(Ⅳ) 在较高 HBr 浓度(5mol/L) 的溶液中被 MIBK(甲基异丁基酮) 部分萃取, 分配比都较小^[2]. 因此, 用含氧有机溶剂萃取铂族金属离子的研究报道很少. 硫氰酸根离子与铂族金属离子的络合较稳定, 估计能用含氧溶剂萃取. Forsythe 等^[3] 曾用 MIBK 于 pH6.0~6.5 萃取 Pd Py₂(SCN)₂ (Py=吡啶) 光度测定钯, 此时 Pt(Ⅳ), Rh(Ⅲ) 不被萃取.

已知几种铂族金属离子的动力学惰性有差异, 它们与 SCN⁻ 生成配合物的反应速度不同, 有可能利用这点将铂族金属离子进行选择性的分离. 本文从分离富集铂族金属离子角度详细研究 Pd(Ⅱ) 与硫氰酸盐生成配合物用 MIBK 萃取的可能性与条件.

1 实验部分

1.1 试剂

(1) Pd(Ⅱ) 标准液. 准确称取光谱纯金属钯 0.1000g 置于 100 ml 烧杯中, 加入 50 ml 王水, 1 ml 20% NaCl, 于水浴上溶解, 蒸干. 加浓 HCl 10 ml, 蒸干, 再用 5ml 浓 HCl 蒸

收稿日期: 1992-10-12

* 国家自然科学基金资助项目

干,最后用 20 ml 6 mol/L HCl 溶解残渣.冷却后移入 100 ml 容量瓶中,以 1 mol/L HCl 稀释至刻度,得含 Pd(Ⅱ) 1.000 g/L 的贮备液.取此贮备液用 1 mol/L HCl 稀释配成 100.0 mg/L 和 10.00 mg/L 的 Pd(Ⅱ)工作液.

- (2) TMK 乙醇溶液, 0.01%.
- (3) Triton X-100 水溶液, 5%.
- (4) HAc-NaAc 缓冲液, pH=3.3.
- (5) MIBK(甲基异丁基酮), 用 4 mol/L HCl 预平衡.
- (6) KSCN 溶液, 5%和 0.5%.

1.2 仪器

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂).日立 UV-3200 紫外-可见分光光度计.

1.3 实验方法

吸取 100 μg Pd(Ⅱ)置于 60 ml 分液漏斗中,加入 2 ml 5% KSCN 溶液(即呈淡红色),加适量 HCl 使 20 ml 水相中 HCl 浓度为 1 mol/L,用 20 ml MIBK 萃取,振荡 2 min,静置.分出水相.测定水相中剩余的 Pd(Ⅱ),由差减法求得 Pd(Ⅱ)的萃取率(E).

水相中 Pd(Ⅱ)的测定^[4]:向水相中加入 3 滴 20% NaCl,在小烧杯中蒸发至干.加 5 ml 浓 HNO₃ 加热蒸发,待白烟赶尽后,冷却,加约 5 ml 浓 HCl 洗表面皿及烧杯壁,加热蒸干,如此重复 2 次,待无白烟后,冷却.用 0.5 mol/L HCl 溶解残渣,移入 25 ml 比色管中.用 1 mol/L NaOH 调至酚酞呈粉红色,加稀 HAc 至红色刚褪再加 5 ml pH=3.3 的缓冲液,1 ml 5% Triton X-100, 2.0 ml 0.01% TMK 乙醇溶液,用水冲至刻度.5min 后以试剂空白为参比于 530nm 处测吸光度. Pd(Ⅱ)量在 0~12 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 范围内符合比耳定律.

2 结果与讨论

2.1 酸度对萃取的影响

取 100 μg Pd(Ⅱ),在单独 HCl 介质和 HCl-KSCN 介质中按“实验方法”调至不同酸度下进行萃取,结果见表 1.

表 1 Pd(Ⅱ)的萃取酸度
Tab. 1 The effect of acidities on the extraction of Pd(II) by MIBK E/%

酸度	pH				$c(\text{HCl})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$					
	3.9	3.0	2.0	1.0	0.2	0.5	1	2	3	4
E	38	34			30		25	25	25	25
E (有 KSCN 存在)		57	70	94		98.6	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5

2.2 KSCN 用量对萃取的影响

按实验方法,加入不同量的 0.5% KSCN($V(\text{KSCN})$),结果见表 2.

表 2 KSCN 用量对萃取的影响

Tab. 2 The effect of quantity of KSCN on the extraction of Pd(I)

$V(\text{KSCN})/\text{ml}$	0.02	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.40	0.60	0.80
$c(\text{SCN}^-):c(\text{Pd(I)})$	1.1	2.2	4.4	6.6	8.8	11	22	33	44
$E/\%$	63	75	89	95.4	95.7	98.2	98.6	98.2	99.2

SCN^- 与 Pd(I) 的摩尔比大于 10 时, 萃取率 $>95\%$. 为了便于与 Pt(IV) 一齐萃取起见, 增大 KSCN 用量, 选用 2 ml 5% KSCN.

2.3 相对萃取的影响

按实验方法, 水相 20 ml, 用 MIBK 10 ml 和 4 ml, 结果见表 3.

表 3 不同相比的萃取率

Tab. 3 The extraction percentage at different phase ratios

$c(\text{SCN}^-):c(\text{Pd(I)})$	10	10	50	50
$V(\text{MIBK})/\text{ml}$	10	4	10	4
$V(\text{水}):V(\text{有机相})$	2	5	2	5
$E/\%$	98.6	97.5	98.9	98.1

水相与有机相的相比等于 5 时仍可获得很高的萃取率. 振荡时间从 2 min 缩短至 0.5min 也得到相同的萃取率.

2.4 萃取容量

取 5 mg Pd(I) , 20 ml 水相, 用 4 ml MIBK, 其余操作按实验方法. E 达 96%, 即 Pd(I) 的萃取容量为 1.2 g/L.

2.5 其它含氧溶剂对硫氰酸钯配合物的萃取

取 100 μg Pd(I) , 加入 10 倍量的 KSCN, 水相 20 ml, HCl 浓度为 1 mol/L, 有机相用 4 ml, 分别用正丁醇和乙酸丁酯萃取. 正丁醇的 E 为 97%, 乙酸丁酯的萃取率较低, 甚至当乙酸丁酯:水相的比为 1:2 和 1:1 时, E 亦不过是 76% 和 80%.

2.6 其它铂族金属离子的萃取情况

在萃取 Pd(I) 的实验条件下, Pt(IV) , Rh(III) , Ir(IV) , Os(IV) 及 Ru(III) 在室温下与 KSCN 的作用很慢, 均不被 MIBK 萃取.

3 萃取机理探讨

3.1 Pd(I) 在 HCl-KSCN 介质中的存在形式

根据 Pd(I) 的氯配合物和硫氰酸配合物的稳定常数^[5,6]和溶液中 Pd(I) 与 SCN^- 浓

度,可以计算出 Pd(I)的各级硫氰酸配合物的分布^[7].

配合物	PdCl_4^{2-}	$[\text{Pd}(\text{SCN})\text{Cl}_3]^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}]^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$
β	10^{12}	10^{18}	10^{22}	10^{25}	10^{28}

$$\begin{aligned} \text{设} \quad & [\text{PdCl}_4^{2-}] = \beta_0[\text{Pd}(\text{I})][\text{Cl}^-]^4 = c_0 \\ & [\text{Pd}(\text{SCN})\text{Cl}_3]^{2-} = \beta_1[\text{Pd}(\text{I})][\text{SCN}^-][\text{Cl}^-]^3 = c_1 \\ & [\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]^{2-} = \beta_2[\text{Pd}(\text{I})][\text{SCN}^-]^2[\text{Cl}^-]^2 = c_2 \\ & [\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}]^{2-} = \beta_3[\text{Pd}(\text{I})][\text{SCN}^-]^3[\text{Cl}^-] = c_3 \\ & [\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-} = \beta_4[\text{Pd}(\text{I})][\text{SCN}^-]^4 = c_4 \\ c(\text{总}) &= [\text{Pd}(\text{I})] + c_0 + c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \\ &= [\text{Pd}(\text{I})] \{ 1 + \beta_0[\text{Cl}^-]^4 + \beta_1[\text{SCN}^-][\text{Cl}^-]^3 + \beta_2[\text{SCN}^-]^2[\text{Cl}^-]^2 \\ &\quad + \beta_3[\text{SCN}^-]^3[\text{Cl}^-] + \beta_4[\text{SCN}^-]^4 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{令} \quad & \alpha = 1 + \beta_0[\text{Cl}^-]^4 + \beta_1[\text{SCN}^-][\text{Cl}^-]^3 + \beta_2[\text{SCN}^-]^2[\text{Cl}^-]^2 \\ &\quad + \beta_3[\text{SCN}^-]^3[\text{Cl}^-] + \beta_4[\text{SCN}^-]^4 \end{aligned}$$

$$\text{则} \quad \Phi = \frac{c_0}{c(\text{总})} = \frac{\beta_0[\text{Pd}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{Pd}] \times \alpha} = \frac{\beta_0[\text{Cl}^-]^4}{\alpha} \quad (1)$$

$$\Phi_1 = \frac{c_1}{c(\text{总})} = \frac{\beta_1[\text{SCN}^-][\text{Cl}^-]^3}{\alpha} \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \frac{c_2}{c(\text{总})} = \frac{\beta_2[\text{SCN}^-]^2[\text{Cl}^-]^2}{\alpha} \quad (3)$$

$$\Phi_3 = \frac{c_3}{c(\text{总})} = \frac{\beta_3[\text{SCN}^-]^3[\text{Cl}^-]}{\alpha} \quad (4)$$

$$\Phi_4 = \frac{c_4}{c(\text{总})} = \frac{\beta_4[\text{SCN}^-]^4}{\alpha} \quad (5)$$

今 20 ml 水相中含 Pd(I) 100 μg , $c(\text{Pd}(\text{I})) = 4.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 及 $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$, 以不同 $c(\text{SCN}^-) : c(\text{Pd})$ 比值的 $c(\text{SCN}^-)$ 代入, 根据上面所列的 β 值和 (1)~(5) 式, 计算出不同 $c(\text{SCN}^-) : c(\text{Pd}(\text{I}))$ 比时各级配合物的分布, 结果见表 4 及图 1.

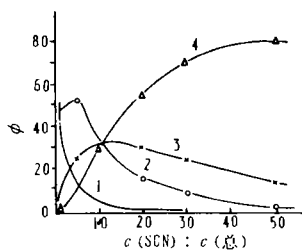


图 1 Pd(I)在 HCl-KSCN 介质中各级配合物的分布图

Fig. 1 The distribution curve of Pd(I) complexes in HCl-KSCN medium

1. $[\text{Pd}(\text{SCN})\text{Cl}_3]^{2-}$ 2. $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]^{2-}$
3. $[\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}]^{2-}$ 4. $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

表 4 HCl-KSCN 介质中 Pd(Ⅰ) 的各級配合物的分布
Tab. 4 The distribution of Pd(Ⅰ) complexes in HCl-KSCN medium

$c(\text{SCN}^-) : c(\text{总})$	/%									
	1	5	10	20	30	50	100	200	500	1000
Φ_0	0.5	0.02	0.003	~0	~0	~0	~0	~0	0	0
Φ_1	49	11	3.6	0.8	0.3	0.07	~0	~0	~0	~0
Φ_2	46	52	34	15	8.5	3.6	1	0.5	~0	~0
Φ_3	4.3	25	32	30	24	16	9.0	7.3	2	1
Φ_4	0.4	12	30	54	68	80	90	92	98	99

本文实验的 $c(\text{SCN}^-) : c(\text{Pd(Ⅰ)}) = 5.15 \times 10^{-2} / 4.7 \times 10^{-5} \approx 1100$. 故可认为溶液中的 Pd(Ⅰ) 此时以 $[\text{Pd}(\text{SCN}^-)]_4^{2-}$ 为主要存在形式.

3.2 萃取机理

在本文实验条件下,估计 MIBK 将发生质子化生成铟离子,带正电荷(严格地说是络合金属酸 $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_2]$ 中的氢离子与 MIBK 发生溶剂化作用而带正电荷)再与 $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 形成离子缔合物而被萃取. 当 pH 升高时,由于 MIBK 质子化程度减少,萃取率下降(见表 1). 当 $c(\text{SCN}^-) : c(\text{Pd(Ⅰ)}) = 44$, E 达 99.2%(见表 2),此时估计是由 $[\text{Pd}(\text{SCN}^-)]_4^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{SCN}^-)_3\text{Cl}]^{2-}$ 和 $[\text{Pd}(\text{SCN}^-)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ 与质子化的 MIBK 形成离子缔合物的混合物.

参 考 文 献

- 1 Morrison G H, Freiser H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1957. 129
- 2 З И 尼科洛托娃, Н А 卡尔塔绍娃编著. 萃取手册(第一卷). 袁承业等译. 北京:原子能出版社, 1981. 317
- 3 Forsythe J H W *et al.* Talanta, 1960, 3(4):324
- 4 李玲颖等. 分析化学, 1985, 13(4):285
- 5 Ginzburg S I, Ezerskaya N A. Analytical Chemistry of Platinum Metals. New York, John Wiley & Sons, 1975. 118
- 6 Бирюков А А, Шленская В И, ЖНХ, 1967, 12(10):2579
- 7 武汉大学等编. 分析化学, 第二版. 北京:高教出版社, 1982. 273

The Extraction of Thiocyanate Complexes of Platinum Metals with Methyl—*isobutyl*—ketone

I. Extraction of Pd(I)

Rong Qingxin * *Duan Wenjun*

Abstract The extraction of Pd(I)-thiocyanate complex with MIBK (methyl-*isobutyl*-ketone) was investigated. PdCl_4^{2-} reacts with thiocyanate and forms anionic complex which could be extracted by MIBK in a wide range of HCl medium (0.5~4 mol/L). Based on the stability constants of various complexes and the concentration of Pd(I) and thiocyanate, the distribution of various forms of Pd(I)-thiocyanate-chloride complex has been calculated and the extraction mechanism is proposed as an ion association system.

Keywords extraction, platinum series metal complexes

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275