

1,2-双(苯基硫代)乙烷和钯的配合物的 结构及其萃取性能的研究

邵品西* 姚心侃 辜宜兴**

(南开大学化学系, 天津)

本文测定了 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_5$ 配合物的晶体结构, 并讨论了它的 IR 和 ^1H NMR 谱。研究了双(苯基硫代)乙烷萃取 Pd^{2+} 的化学以及应用于分离微量 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 的可能性。

烷基硫化物以其萃取能力强、选择性高而应用于贵金属的生产、分离和测定^[1,2]。对于 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ag^+ 、 Pt^{2+} , 烷基双硫醚比单硫醚具有更强的萃取能力^[3], 但 1, 2-双(苯基硫代)乙烷(简称 BPTE)对上述元素的萃取性能的研究尚未见报道。同时, 近年来不同的研究者^[4-6]对 BPTE 和 Pd^{2+} 所形成的配合物的 IR 谱研究得到了不同的谱图, Sanger 等人^[6]认为, 该化合物可能存在两种以上的构型。因而进一步研究该配合物的结构也是很有兴味的工作。为此, 我们研究了 BPTE 对 Pd^{2+} 的萃取化学及其所形成的固态配合物的晶体结构和 IR, ^1H NMR 谱。

实 验

试剂

BPTE: 由 1, 2-二溴乙烷和苯硫酚反应而得, m. p. $69\sim 71^\circ\text{C}$ 。氯化钯溶液: 将光谱纯氯化钯溶于一定浓度盐酸而得。其它试剂均为一级或二级。

仪器

IR 用 PE-577 型仪测定(KBr 压片), ^1H NMR 用 FX-90Q 型仪测定。晶体结构分析使用 SYNTEX P3/R3 四圆衍射仪。可见吸收光谱测定使用 721 型分光光度计。

实验方法

萃取实验 将等体积 BPTE-氯仿和 Pd^{2+} 溶液在恒温下剧烈振荡至平衡。萃余液中 Pd^{2+} 的含量由 DDO 比色法测定, 有机相中 Pd^{2+} 的含量由差减法求出。

固态配合物的合成及单晶制备 将一定摩尔比的 Pd^{2+} 和 BPTE 溶液置于分液漏斗中, 经振荡后滤出沉淀, 并用氯仿洗数次, 室温干燥。将所得固态配合物溶于氯仿, 室温下溶剂缓慢挥发而得单晶。

1982 年 11 月 29 日收到。

* 通讯联系人。

** 1982 年毕业生, 现在上海进出口商品检验局工作。

结构的测定和修正 使用经石墨单色器单色化了的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 共收集了 1028 个独立衍射点. 取 $I \geq 2.5\sigma(I)$ 的 816 个可观察点进行结构分析的计算.

晶体所属晶系和晶胞参数是从 20 个经过仔细调心的衍射点算出并用最小二乘法精修而得. 所有强度数据都进行了经验吸收校正.

由系统消光规律及 E 值统计确定, 该晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$; $a=19.236(4)$, $b=8.123(2)$, $c=15.628(4) \text{ \AA}$; $\beta=139.78(2)^\circ$; $V=1576.7(8) \text{ \AA}^3$; $D_c=1.78 \text{ g/cm}^3$; $Z=4$; $F(000)=840$.

从晶胞中的分子数可以判断 Pd 原子应位于特殊位置上. 而从 Patterson 峰表中可以看出 Pd 原子果然位于结晶学二次轴上. 此外, 由峰表又确定了一个 Cl 原子的位置. 然后经过几轮 Fourier 合成和差值 Fourier 合成得到全部非氢原子的坐标.

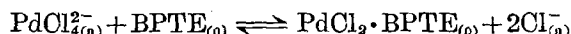
该结构用块矩阵最小二乘法精修至 $R=0.0615$. 氢原子位置是用理论加氢法确定的.

结果与讨论

BPTE 对 Pd^{2+} 的萃取及溶液配合物组成的测定

盐酸浓度对萃取 Pd^{2+} 的影响见图 1. 图 1 表明 BPTE 对 Pd^{2+} 具有很强的萃取能力, 当 $[\text{BPTE}] = 10 \times [\text{Pd}^{2+}]$, $[\text{HCl}] = 0.05 \text{ M}$ 时, Pd^{2+} 的萃取率可达 $\sim 100\%$. 随盐酸浓度增大, 萃取率虽有下降, 但当 $[\text{HCl}] = 11.2 \text{ M}$ 时, Pd^{2+} 的萃取率仍可达 92.3% . 进一步研究表明, 在 $[\text{H}^+]$ 恒定时, Pd^{2+} 的萃取率随 $[\text{Cl}^-]$ 增大而减小. 在 $[\text{Cl}^-]$ 恒定时改变 $[\text{H}^+]$, Pd^{2+} 的萃取率保持不变. 可知, 影响萃取能力的因素是盐酸中的 Cl^- , 而与 H^+ 无关.

为了确定溶液配合物的组成, 采用了摩尔比法和等摩尔连续变化法(见图 2, 3). 图中 $[\text{Pd}^{2+}]_{(o)}$ 为有机相中 Pd^{2+} 的浓度. 结果表明, 在所研究的浓度范围内, 配合物的组成为: $\text{Pd}:\text{BPTE}=1:1$. 因而 Pd^{2+} 和 BPTE 的配位反应可用下式表示:



固态配合物的结构研究

固态配合物的组成和性质 在不同合成条件下所得固态配合物组成相同(见表 1), 即分子式为 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$, 并与文献[4~6]相同. 乙腈溶液电导数据表明, 该配合物为分子型^[7]. 差热和热重曲线指出, 晶体在 $\sim 280^\circ\text{C}$ 开始分解, 分解失重明显地分四步进行, 对其解释尚须进一步研究.

固态配合物的晶体结构 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ 配合物的非氢原子坐标参数及部分键长、键角数据列于表 2~4.

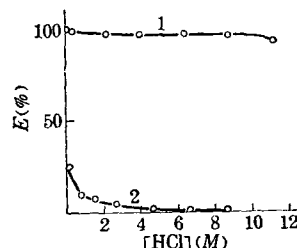


图 1 $[\text{HCl}]$ 对 BPTE-氯仿溶液萃取 Pd^{2+} 及 Au^{3+} 的影响
(The effect of $[\text{HCl}]$ on the extraction of Pd^{2+} and Au^{3+} with BPTE in chloroform)

1— $[\text{Pd}^{2+}] = 9.4 \times 10^{-5} \text{ M}$,
 $[\text{BPTE}] = 9.4 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 2— $[\text{Au}^{3+}] = 5.076 \times 10^{-5} \text{ M}$,
 $[\text{BPTE}] = 2.54 \times 10^{-3} \text{ M}$

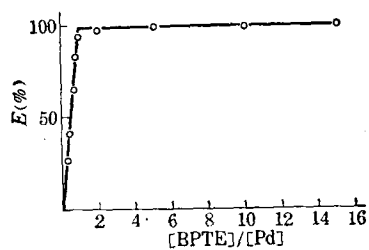


图2 摩尔比法测定 Pd^{2+} -BPTE 配合物组成

(The determination of the composition of Pd^{2+} -BPTE complex by mole-ratio method)
 $[\text{HCl}] = 0.05\text{M}$; $[\text{Pd}^{2+}] = 9.4 \times 10^{-5}\text{M}$

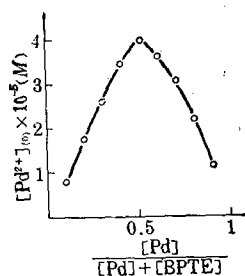


图3 BPTE-氯仿溶液萃取 Pd^{2+} 等摩尔连续变化法曲线

(The determination of the composition of Pd^{2+} -BPTE complex by isomolar-series method)
 $[\text{HCl}] = 0.05\text{M}$;
 $[\text{Pd}^{2+}] + [\text{BPTE}] = 9.4 \times 10^{-5}\text{M}$

表1 固态配合物的组成和性质

(The composition and properties of the solid complex)

分子式 (Formula)		$\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$			
合成条件 (Conditions for synthesis)	$[\text{Pd}^{2+}]:[\text{BPTE}]$	2:1	2:1	1:3	1:3
	$[\text{HCl}]_{\text{aq}} (\text{M})$	0.04	12	0.04	12
颜色 (Color)		桔 黄 (Orange)			
电 导 (Conductivity, $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)		5.64	7.43	5.84	7.68
Pd %	计算值 (Calcd.)	25.11			
	实测值 (Found)	25.05 25.15	25.31 25.34	25.02 25.19	25.05 24.97
S %	计算值 (Calcd.)	15.13			
	实测值 (Found)	14.65 14.86	14.71 14.65	14.70 14.68	14.47 14.82
Cl %	计算值 (Calcd.)	16.73			
	实测值 (Found)	16.78 16.58	16.79 16.73	16.79 16.76	16.59 16.72

表 2 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ 配合物的非氢原子坐标参数及等效热参数(Positional and equivalent thermal parameters of non-hydrogen atoms of $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ complex)

原 子	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.0000(0)	-0.1187(2)	0.7500(0)	0.0162(20)
Cl	0.1251(3)	0.0750(4)	0.9094(4)	0.0333(42)
S	-0.1157(4)	-0.3175(5)	0.5985(4)	0.0370(50)
C(1)	-0.1377(13)	-0.3013(18)	0.4643(16)	0.030(18)
C(2)	-0.0584(14)	-0.2313(20)	0.4880(18)	0.040(19)
C(3)	-0.0794(17)	-0.2240(20)	0.3798(21)	0.049(25)
C(4)	-0.1725(17)	-0.2867(22)	0.2590(22)	0.052(25)
C(5)	-0.2491(15)	-0.3541(24)	0.2414(19)	0.052(20)
C(6)	-0.2309(15)	-0.3602(22)	0.3458(19)	0.048(24)
C(7)	-0.0299(20)	-0.5016(22)	0.6774(19)	0.083(34)

表 3 键长(标准偏差)

[Bond lengths, Å, (SD)]

Pd—Cl	2.306(3)	C(3)—C(4)	1.366(23)
Pd—S	2.262(4)	C(4)—C(5)	1.388(51)
S—C(1)	1.799(31)	C(5)—C(6)	1.384(49)
S—C(7)	1.836(21)	C(6)—C(1)	1.342(20)
C(1)—C(2)	1.387(41)	C(7)—C'(7)	1.578(59)
C(2)—C(3)	1.409(50)		

表 4 键角(标准偏差)

[Bond angles, °, (SD)]

S—Pd—Cl'	177.1(2)	C(7)—S—C(1)	97.7(14)
S—Pd—Cl	88.6(1)	Cl—S—Pd	109.6(6)
S—Pd—S'	88.9(2)	Pd—S—C(7)	102.5(6)
Cl—Pd—Cl'	93.9(2)	S—C(1)—C(2)	119.1(13)
S—C(7)—C'(7)	105.1(24)	S—C(1)—C(6)	117.3(25)

$\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ 分子属 C_2 点群, 所有带“'”的原子都与不带“'”的相同编号原子以二次轴相关联, 如图 4, 5 所示。

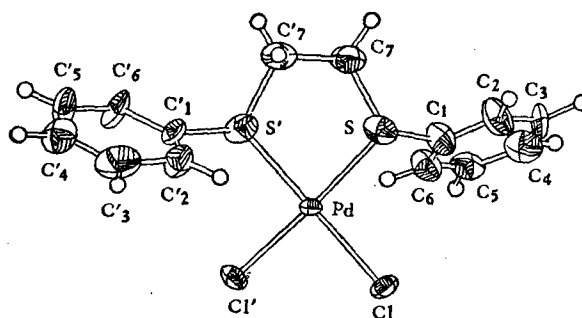


图 4 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ 配合物分子结构(沿 X 轴投影)
(Molecular structure of $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ complex projected along X-axis)

Pd(II)原子如预期的那样,形成平面四方形的几何构型。Pd、Cl、S 诸原子基本上恰好在同一平面上(平面方程: $18.4545x - 14.2963z = -10.7222$)。Pd、Cl、S 平面与两个

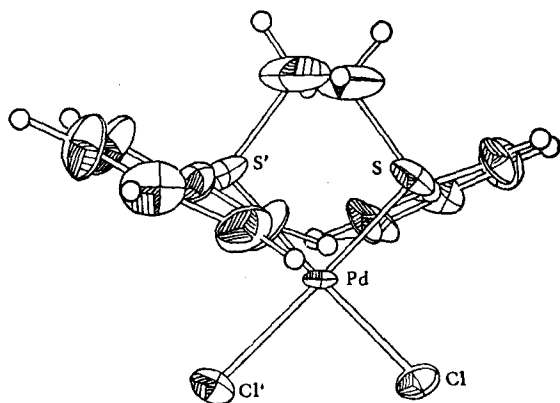


图5 PdCl₂·BPTE 配合物分子结构(沿 Z 轴投影)
(Molecular structure of PdCl₂·BPTE
complex projected along Z-axis)

苯环平面皆以 73.7° 相交。两个苯环平面之间的夹角则为 127.5° 。

Pd—Cl 键长(2.306 \AA)明显小于 Pd(II)和 Cl⁻ 离子半径之和($0.80 + 1.81 = 2.61 \text{ \AA}$)。可以认为这是由于 Pd(II)采取 dsp^2 杂化轨道与 Cl⁻ 离子形成共价配键的结果。这和电导测量数据是一致的。

一般认为^[8], Pd(II) 对于象 S、P 等重给予体原子所表现的优良选择性在很大程度上是由于金属的充满的 $d\pi$ 轨道(d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz})与重原子的价层中的 $d\pi$ 空轨道的重迭而形成的金属-配体 π 键的缘故。我们知道^[9],

平面方形 Pd(II)的共价半径为 1.32 \AA , 四面体 S 的 Pauling 共价半径为 1.04 \AA 。而在 PdCl₂·BPTE 中, Pd—S 键长(2.262 \AA)明显小于这两个半径之和(2.36 \AA)。同时, S—C(7) 键长(1.836 \AA)却大于 C—S 单键的长度(1.82 \AA ^[10])。这些都可看作是这种 π 键确实存在的证据,至于 S—C(1) 键长(1.799 \AA)略微偏短可能是苯环上的 π 键与 S 原子的 $d\pi$ 空轨道产生部分的重迭所致。

固态配合物的 IR 与 ¹H NMR 谱 关于 PdCl₂·BPTE 在 $250 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 IR 谱文献已有报道,但结果各不相同^[4~6],因而 Sanger 等人^[6]提出了因合成方法和结晶溶剂不同,此配合物至少以两种形式存在。我们测定了表 1 中所列出的其中三个产物的 IR 谱,得到了同样的谱图,在 $250 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到三个吸收带: $325 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $310 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $268 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ 。这与 Sanger 等人的结果完全一致。看来,采用不同的合成方法可以制得同一构型的配合物。有关其他构型的配合物的存在,有待进一步研究。

固态配合物的 ¹H NMR 谱的两个单峰分别为 $\delta = 7.25$ 和 1.56 ppm ,前者属于苯基吸收峰,后者为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 吸收峰。由于乙撑基中两个亚甲基上的质子仍保持等价,证明 BPTE 中两个 S 原子同等地和 Pd(II)配位而形成五员环,这与晶体结构测定的结果是一致的。由于两个苯环平面皆以 73.7° 与 Pd、Cl、S 平面相交,因而处于两个苯环平面上方的两个亚甲基上的质子(见图 5)受到屏蔽效应而发生抗磁性位移。同时,由于 Pd(II)和 S 原子配位,两个亚甲基上的质子的电子密度减弱而导致顺磁性位移。两者相较,前者是主要的,致使配合物的 CH_2CH_2 吸收峰比 BPTE 的($\delta = 3.05 \text{ ppm}$)移向高场。

盐酸浓度对萃取速率的影响

BPTE 萃取 Pd²⁺ 的速率与盐酸浓度有关(见图 6)。在浓盐酸尤其在极低浓度的盐酸中,萃取反应较易达到平衡,而在 $2 \sim 4 \text{ N HCl}$ 中萃取速率很慢,因而萃取曲线呈现最低点。如前所述,在不同盐酸浓度下的合成的配合物具有相同的组成和相同的 IR 谱,同

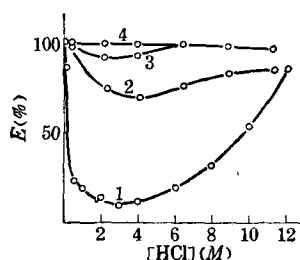


图6 盐酸浓度对 BPTE-氯仿溶液萃取 Pd^{2+} 的速率的影响

(The effect of $[\text{HCl}]$ on the rate of extraction of Pd^{2+} with BPTE in chloroform)

$[\text{Pd}^{2+}] = 9.4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BPTE}] = 9.4 \times 10^{-4} \text{ M}$
振荡时间: 1—3h; 2—11h; 3—60h; 4—147h

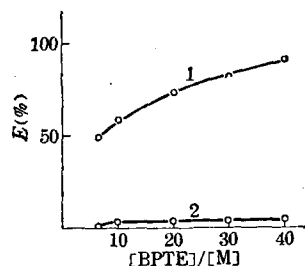


图7 BPTE 浓度对 Au^{3+} 及 Pd^{2+} 萃取能力的影响

(The effect of $[\text{BPTE}]$ on the extraction efficiency of Au^{3+} and Pd^{2+})

$[\text{HCl}] = 10 \text{ N}$; $[\text{Pd}^{2+}] = [\text{Au}^{3+}] = 5.076 \times 10^{-5} \text{ M}$;
振荡时间 3h; 1— Pd^{2+} ; 2— Au^{3+}

时,在不同的盐酸浓度下有机相具有相同的紫外吸收光谱,由此可以认为配合物的组成与水相中盐酸浓度无关,影响 Pd^{2+} 萃取速度的原因可能与 Pd^{2+} 在水溶液中的状态有关。

关于 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 的分离

与 Pd^{2+} 相比, BPTE 对 Au^{3+} 的萃取能力要弱得多,且随盐酸浓度增加而迅速下降(图1)。同时,由图7可知, BPTE 萃取 Pd^{2+} 的速率随 BPTE 浓度增加而显著增加,但对 Au^{3+} 的萃取率影响很小,这为缩短萃取时间提供了条件。由于 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{BPTE}$ 在氯仿中溶解度较小,因而上述 Au^{3+} 与 Pd^{2+} 在萃取性质上的差异有可能应用于微量 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 的分离和测定。

本文的晶体结构测定工作得到北京大学周公度、章士伟老师指导;核磁共振谱及元素分析分别由南开大学元素所李国炜、张经坤和马建新、傅兰冰同志完成。谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] В. А. Михайлов, В. Г. Торгов, А. В. Николаев, Изв. Сиб. отд. АН СССР №. 7 сер. хим. н. (3), 3(1973).
- [2] М. Mojski, Chem. Anal. (Warsaw) **24**, 207(1979).
- [3] В. А. Пронин, М. В. Усольцева, Э. Н. Шастина, Н. К. Гусарова, Е. П. Вядых, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, Ж. неорган. химии **18**, 1921(1973).
- [4] J. Pluščec, A. D. Westland, J. Chem. Soc. 5371(1965).
- [5] F. R. Hartley, S. G. Murray, W. Levason, H. E. Soutter, C. A. McAuliffe, Inorg. Chim. Acta **35**, 265(1979).
- [6] A. R. Sanger, J. E. Weiner-Fedorak, *ibid.* **42**, 101(1980).
- [7] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. **7**, 81(1971).
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd Ed., p. 1031, New York, John Wiley, 1972.
- [9] D. L. Sales, J. Stokes, P. Woodward, J. Chem. Soc. A 1852(1968).
- [10] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 2nd Ed., p. 847, New York, Harper and Row, 1978.

**STUDIES ON THE STRUCTURE OF THE COMPLEX
FORMED IN THE EXTRACTION OF PALLADIUM
WITH 1, 2-BIS (PHENYLTHIO) ETHANE**

SHAO PIN-XI* YAO XIN-KAN GU YI-XING

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

In this paper the crystal structure of the complex $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_5$ has been determined and the IR and proton NMR of the complex were also discussed. The chemistry of the extraction of palladium and the possibility of separation of small amount of gold and palladium with 1, 2-bis (phenylthio) ethane have been studied.