

# DTMSO 的合成及其萃金性能研究

吴松平 古国榜 曹珍年<sup>#</sup>

(华南理工大学化工学院应用化学系 <sup>#</sup>华南理工大学分析测试中心 广州 510640)

**摘 要** 本文讨论了环状亚砜衍生物  $\alpha$ -十二烷-四氢噻吩亚砜(DTMSO)的合成及其萃金性能, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DTMSO 从  $0.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  Au、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 的溶液中共萃金, 一次萃取率 $>98\%$ ; DTMSO 在盐酸溶液中, 低酸度下以中性络合溶剂化机理萃金, 萃合物组成为  $(\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{DTMSO}$ , DTMSO 通过氧与金配位; 高酸度下, 以离子缔合机理萃金, 萃合物组成为  $(\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{DTMSO})^+ \text{AuCl}_4^-$ 。

**关键词**  $\alpha$ -十二烷-四氢噻吩亚砜 萃取 金

## Synthesis of DTMSO and Reactivity Studies on Its Extraction of Gold

Wu Songping, Gu Guobang,

(Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Cao Zhenian

(Analytical and Testing Center South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** Cyclic sulfoxides derivatives:  $\alpha$ -dodecyl-tetrahydrothiophene-O-oxide(DTMSO) was prepared by the alkylation of tetrahydrothiophene-O-oxide. The reactivity and mechanism of extracting of Au(III) with DTMSO were investigated. The efficiency of its extraction of gold is 98% in lower acidity. The reaction is neutral solvent complexing extraction in  $C_{\text{HCl}} \leq 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the composition of extraction complex is  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{DTMSO}$ , and Au(III) is coordinated with O atom in  $>\text{S}=\text{O}$  group; this reaction is acid association extraction in higher acidity, the composition of extraction complex is  $(\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{DTMSO})^+ \text{AuCl}_4^-$ .

**Key words** DTMSO, Extraction, Gold

含硫萃取剂对贵金属具有良好的萃取能力, 亚砜类物质具有化学性能稳定, 萃取性能好等优点, 越来越受到重视。据报道正辛基亚砜能有效地分离多种金属<sup>[1]</sup>, 王汉章研究了亚砜萃金的萃合物的结构<sup>[2]</sup>, 认为亚砜数为 3, 亚砜以离子缔合方式萃金, 古国榜对利用石油亚砜萃取贵金属的性能和机理进行了一系列的研究, 探讨其工业化的可能<sup>[3~5]</sup>。目前的研究主要集中在直链亚砜对贵金属的萃取方面, 环状亚砜因具有独特的结构, 萃取贵金属的能力与直链亚砜相比应更强, 而目前这方面的报道较少。本文合成了 $\alpha$ 取代的环状亚砜衍生物, 并探讨了其萃取金的可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

吴松平 男, 33 岁, 博士生, 现从事清洁生产与资源化利用的研究。E-mail: wu50703@263.net

2001-05-13 收稿, 2001-10-15 修回

四氢噻吩 THP(黑龙江绥陵化工厂, 化学纯); NaH(天津市南开化工厂, 60%油分散物, 纯度 95%); 溴代十二烷  $C_{12}H_{25}Br$ (江苏宜兴芳桥东方化工厂, 化学纯)

FT-IR 光谱仪 VECTOR33(BRUKER); 核磁共振仪 AVANCE(400MHZ)(BRUKER); 质谱仪 QP-5000GC/MS(DI)(岛津); 7230G 分光光度计; 自动电位滴定仪(自制, 测亚砷硫的含量)。

### 1.2 $\alpha$ -十二烷-四氢噻吩亚砷 (DTMSO) 的合成

在三颈瓶中加入一定量 THP 的丙酮溶液, 加热至微沸, 按  $n(\text{THP}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$  滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 回流 3h, 减压蒸馏得无色或淡黄色液体 TMSO。

在 250 mL 四颈瓶中氩气保护下反应, 按  $n(\text{NaH}):n(\text{TMSO}):n(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br})=1:1:1.5$  的比例加入 NaH、TMSO、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ , 以 THF 为溶剂, 回流 1h, 过滤, 蒸去溶剂, 硅胶柱分离, 得黄色粘状物 DTMSO。

### 1.3 实验方法

1.3.1 有机相的配制 合成反应产物未经分离, 用磺化煤油为稀释剂, 加 2(vol)%~5(vol)%的异戊醇作改良剂, 消除萃取过程中出现的乳化或分层现象。

1.3.2 金储备液 准确称取一定量 99.99%的纯金用王水溶解, 用 HCl 赶硝, 再用 HCl 配成金浓度为  $0.89\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 萃取实验中 Au(III) 起始浓度均为  $0.89\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (注明除外)。

1.3.3 萃取实验 定量吸取金储备液配成各种预定酸度的溶液, 将等体积的有机相和水相放在 10 mL 的比色管中, 置于电动定时振荡器中振荡 15min (注明除外), 离心分离后用分光光度法测定水相中金的浓度, 有机相中金的浓度用差减法求出。萃取前有机相先用与待萃液同酸度的酸液预平衡 5min。

1.3.4 反萃实验 载金有机相按一定相比与反萃剂混合, 震荡一定时间, 定量吸取有机相置 100mL 的烧杯中, 加入  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加热蒸至冒尽白烟破坏有机相, 冷却, 加入 20mL 浓盐酸, 1mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 蒸至小体积, 测定金的浓度, 计算反萃率:

$$E_{\text{反}} = \frac{C_{\text{有}}V_{\text{有}} - C_{\text{反}}V_{\text{反}}}{C_{\text{有}}V_{\text{有}}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 DTMSO 的合成

2.1.1 TMSO 的合成 合成的产物的沸点与文献[6]报道一致,  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta 54.3(\text{C}_2, \text{C}_5)$ ,  $25.4(\text{C}_3, \text{C}_4)$ , MS,  $m/z$ (顺反异构体混合物)(104, 87, 55), 根据 TMSO 的  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR, 可推断其空间立体为对称信封式结构。

2.1.2 DTMSO 的合成 TMSO 的  $\alpha$ -H 具有一定的酸性, 在强碱的作用下可生成四价硫稳定的碳负离子中间体(亚砷翁叶立德)见图 1, 卤代烷与中间体发生亲电取代反应, 以  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理进行, 形成 C—C 键, 得到新的亚砷衍生物。

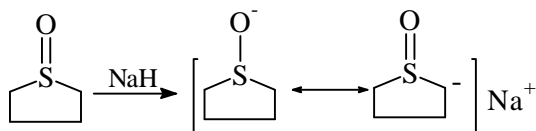


图 1 碳负离子平衡

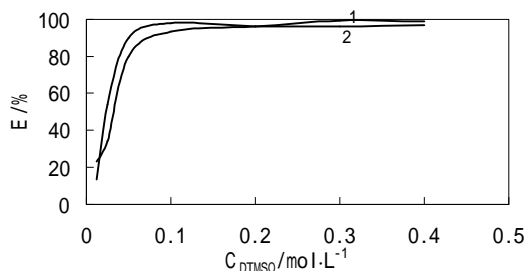
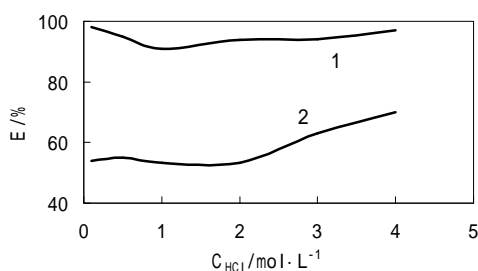
Fig.1 Carbonyl anion equivalent

因 TMSO 有顺反异构体, 产生的衍生物也是顺反异构体的混合物, 从空间位阻来看, 反位异构体的数量应大于顺位异构体, 这一点从 DTMSO 的  $^1\text{H}$  NMR 也得到证实, 根据  $^1\text{H}$  NMR, 顺反异构体的质量比为  $m(\text{cis}):m(\text{trans})=40:60$ 。DTMSO(顺反异构体混合物)  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ :0.8 ( $J=7\text{Hz}$ , 3H), 1.2(18H), 1.4(2H), 1.54(1H), 1.7(1H), 1.98(2H), 2.39(2H), 2.82(3H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ :71.7, 65.4, 54.5, 53, 25.4, 25.4, 14.5; MS,  $m/z$ (272, 255, 213, 143, 101, 87, 55)。

## 2.2 DTMSO 的萃金性能

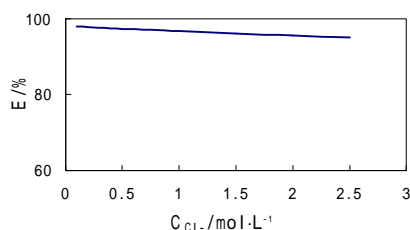
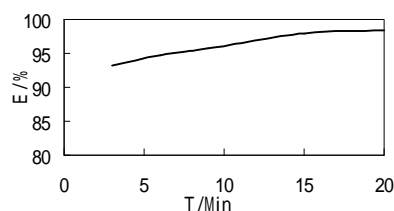
**2.2.1 DTMSO 浓度的影响** 分别固定盐酸浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 萃取剂 DTMSO 浓度  $0.012\sim 0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 萃取率  $E$  的变化见图 2。由图 2 可知, 萃取剂浓度低时, DTMSO 的萃金能力随浓度的增加而迅速增加, 当  $C_{\text{DTMSO}}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 一次萃取率为 98%。

**2.2.2 盐酸浓度的影响** 分别固定  $C_{\text{DTMSO}}$  为  $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 改变盐酸浓度,  $E$  的变化见图 3, 当  $C_{\text{DTMSO}}$  为  $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在低酸度条件下,  $E$  保持不变, 当  $C_{\text{HCl}}\geq 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $E$  随  $C_{\text{HCl}}$  的增加而上升; 而当  $C_{\text{DTMSO}}$  为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 随  $C_{\text{HCl}}$  增大,  $E$  先略有下降后又上升。这可能与萃取机理发生变化有关, 在低酸度下, 亚砷的萃金能力与酸度无关; 随着酸度的增加, 亚砷萃金的能力增强而引起有效萃取剂的浓度降低, 萃取率下降; 随着酸度的进一步增加, 离子缔合萃取金的能力逐步增强, 萃取率又有所上升, 所以在  $1.0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 处出现一个不太明显的凹谷。

图 2 萃取剂浓度对  $E$  的影响Fig.2 Effect of  $C_{\text{DTMSO}}$  on  $E$   
1  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ , 2  $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 图 3 盐酸浓度对  $E$  的影响Fig.3 Effect Of  $C_{\text{HCl}}$  On  $E$   
1  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DTMSO}$ , 2  $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 

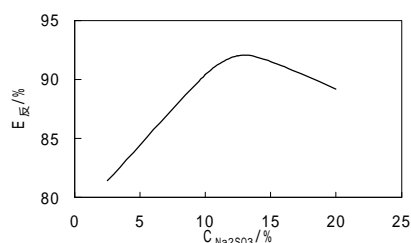
**2.2.3 氯离子浓度的影响** 固定  $C_{\text{DTMSO}}$  为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{H}^+}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 用 NaCl 调节氯离子浓度,  $E$  的变化见图 4, 氯离子浓度增加,  $E$  略有下降, 其原因可能在低酸度条件下, 氯离子浓度增加, 溶液离子强度增大有关。

2.2.4 萃取时间( $t$ )的影响 固定  $C_{\text{DTMSO}}$  为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{HCl}}$  为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 改变振荡时间, 观察  $E$  的变化, 见图 5, 可知 DTMSO 萃金的萃取率开始随时间的增长而上升。当  $t > 15 \text{ min}$  后, 萃取率不再随时间的变化而变化, 体系达到平衡。

图4 氯离子浓度对  $E$  的影响Fig.4 Effect Of  $C_{\text{Cl}^-}$  On  $E$ 图5 萃取时间  $t$  对  $E$  的影响Fig.5 Effect of  $t$  on  $E$ 

## 2.3 载金有机相的反萃

载金有机相呈桔黄色, 其紫外光谱表明, 载金有机相中 Au 仍以  $\text{AuCl}_4^-$  的形式存在,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  是一种还原剂, 常用来从有机相中反萃金, 本文考察了  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  从 DTMSO 萃金有机相反萃金的最佳浓度, 反萃相比  $\text{O/A}=1/1$ , 反萃时间 10 min, 测反萃之后有机相的 Au 的浓度, 计算反萃率  $E_{\text{反}}$ , 见图 6,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  可有效地把金从有机相转移到水相, Au(III) 被还原生成黑色的金颗粒, 浓度 12.5(wt)% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液最佳, 一次反萃率达 92%。

图6  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度对  $E_{\text{反}}$  的影响Fig.6 Effect of  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  on  $E_{\text{反}}$ 

## 2.4 萃金的饱和容量及萃取剂与 Au(III) 物质的量之比的确定

DTMSO 萃金饱和容量的测定是通过一个错流萃取实验完成的, 错流萃取一直进行到萃余水相中 Au(III) 的含量基本不变, 不同酸度下的饱和萃取量及萃取剂与 Au(III) 的物质的量之比见表 1, 在盐酸浓度分别为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的介质中, DTMSO 萃金的饱和容量分别达  $62.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $68.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 物质的量之比分别为 3.1、2.86, 与 3 接近。

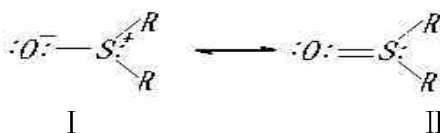
表 1 物质的量之比的确定

Tab.1 The determination of molecular ratio

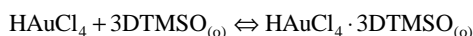
$\text{CHCl}_3 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	有机相 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	饱和萃金量 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	物质的量之比
0.1	1	0.32	3.1
2	1	0.35	2.86

## 2.5 萃合物的成键情况

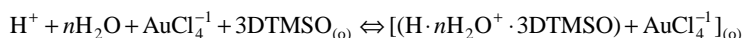
在盐酸介质中, 亚砷萃取金属主要有两种方式: 即配位溶剂化方式和离子缔合方式, 亚砷的电子结构可以用共振混合来表示<sup>[8]</sup>:



可通过比较萃取前后有机相的红外光谱 IR 的 S=O 的波数的变化来判断亚砷与金的配位情况, 波数降低, 说明通过氧配位; 波数升高, 说明通过硫配位。用浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DTMSO 多次萃取浓度为  $13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的金溶液, 分出有机相, 做红外光谱 IR。实验结果显示出: 未萃 DTMSO 的 IR 特征峰在  $1041 \text{ cm}^{-1}$  处, 在低酸度条件下, 萃金有机相的 IR 特征峰向低频位移到  $958 \text{ cm}^{-1}$ ; 在高酸度条件下, 萃金有机相在  $1035 \text{ cm}^{-1}$  处有小峰存在, 在  $935 \text{ cm}^{-1}$  处出现一强峰。说明在不同的酸度下, 萃取剂均以氧与金配位, 另外, 由饱和容量法知在不同的酸度下, DTMSO 的配位数均为 3, 考虑到 DTMSO 是中性萃取剂, 在低酸度下, 被萃物与中性萃取剂分子结合, 生成中性配合物进入有机相, 所以低酸度下 DTMSO 萃金的反应模式为:



高酸度下, DTMSO 以离子缔合萃取机理萃金, 但形成萃合物后,  $\text{H}^+$  和 Au 对亚砷发生竞争配合, 因金和氧的结合力远大于氢和氧的结合力, 所以发生亚砷对  $\text{AuCl}_4^{-1}$  的内配位转变。



Au (III) 为  $d^8$  电子组态, 中心离子为  $d^8$  电子组态的  $\text{AuCl}_4^{-1}$  为低自旋, 呈平面正方形, 其晶体场稳定化能较大, 它的取代反应的活化能也较大, 不易发生取代反应, 因此  $\text{AuCl}_4^{-1}$  是比较稳定的大阴离子, 其 Z 轴方向有空轨道, 只带一个负电荷, 络合阴离子的水合能小, 因此它在 Z 轴方向与亚砷的亲合力较强, 当与亚砷中的氧配位形成配合物时, 整个体系比较稳定, 表现在亚砷对 Au 有相当强的萃取能力。

### 3 结论

(1) 本文成功合成了环状亚砷衍生物, 用其萃金得到满意的效果, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DTMSO 从  $0.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  Au、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 的溶液中萃金, 一次萃取率  $>98\%$ ; 可用  $12.5\%$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液能有效反萃有机相, 一次反萃取率  $92\%$ 。(2) DTMSO 萃金在低酸度下, 属中性溶剂络合萃取体系, 通过氧原子与 Au 配合; 在高酸度下, 属离子缔合萃取体系。

### 参考文献

- [1] 谢宁涛. 贵金属, 1980,6(3):1~13.
- [2] 王汉章, 刘国兴. 高等学校化学学报, 1989,10(1):6~10.
- [3] 程 飞, 龙锡武. 黄金, 1989,10(3):36~40.
- [4] 古国榜, 徐悦华. 贵金属, 1991,12(1):1~6.
- [5] 徐悦华, 程 飞, 古国榜. 黄金, 1992,13(3):30~34.
- [6] Brunck J S. Tetrahedron, 1997,51(7):2459~2474.
- [7] 中本一雄 著. 黄德如, 江仁庆 译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京:化学工业出版社, 1984:361.