

混合溶剂对Ru(IV)萃取的研究

江林根 刘士岩 廖正福

(北京大学技术物理系)

关键词 Ru(IV), 萃取, 稀释剂效应, 混合溶剂, 协同萃取。

一、前言

在一定浓度盐酸介质中, Ru(IV) 以 RuCl_6^{3-} 络阴离子状态存在, 可被C类溶剂 TOA (三辛胺) 以离子缔合机制定量地萃入有机相^[1]。由实验得到在相同条件下, TOA对 Ru(IV) 的萃取率随稀释剂介电常数的增加而下降。

已知有f电子轨道的铜系和镧系金属离子(特别是铜系)容易有协同萃取效应, 而非铜系和镧系的三价和四价金属离子一般没有协同萃取效应^[2]。属于铂族元素的 Ru(IV) 不具有f电子轨道, 应不发生协萃作用。在TOA萃取Ru(IV)时, B类溶剂TBP (磷酸三丁酯) 的存在对萃取率无明显影响。但当加入A类溶剂TTA (噻吩甲酰三氟丙酮) 或PMBP (1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5) 和TOA混合萃取Ru(IV)时, 萃取率明显下降, 存在抑萃作用。若加入另一C类溶剂 $\phi_4\text{AsCl}$ (四苯基砷氯) 时, 与TOA呈现弱的同类协萃作用。

二、实验部分

1. 实验试剂

(1) Ru(IV) 的制备 用金属钌粉 (>99.9%, 美国) 按文献[1]的方法配制备用。

(2) ^{103}Ru (IV) 的制备 用中国原子能科学研究院提供的放射性金属钌粉按文献[1]的方法溶解, 再用 CCl_4 萃取纯化 ^{103}Ru 后, 用NaOH反萃, 调节酸度后备用。

(3) TOA, TBP, TTA, PMBP和 $\phi_4\text{AsCl}$ 均为北京化工厂产品。其它试剂均为分析纯。市售磺化煤油处理后备用。

2. 实验方法

在室温下用10ml磨口平衡管进行萃取实验。用移液管准确移取等体积(各为2.0ml)水相和有机相, 在康氏振荡器上振荡平衡。离心分层后对有机相和水相分别准确取样(各为1.0ml), 在井型闪烁晶体测量装置上测量放射性, 由计算得到萃取率或分配比。

1986年7月15日收到。

三、结果和讨论

1、稀释效应

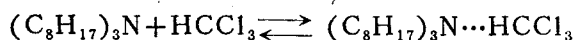
取2.0ml含有 ^{103}Ru 的Ru(IV) 盐酸溶液 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$), 与等体积的不同浓度TOA-煤油溶液进行萃取。在相同条件下分别以四氯化碳、苯、二甲苯和三氯甲烷为稀释剂进行萃取, 结果列入表1。

表1 TOA-稀释剂萃取Ru(IV) 时的稀释剂效应

$[\text{Ru(IV)}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol/l}$ 。

稀 释 剂	介电常数 ⁽³⁾	分 配 比 D				
		[TOA], mol/l				
		0.12	0.10	0.07	0.05	0.02
煤 油	2.0—2.2	5.56	5.07	4.68	4.25	3.50
四 氯 化 碳	2.205	5.48	4.68	4.44	4.03	3.45
苯	2.283	5.45	4.39	4.22	3.65	3.47
二 甲 苯	2.568	5.12	4.48	3.77	3.61	3.44
三 氯 甲 烷	4.9	1.32	1.15	0.67	0.28	0.08

作为稀释剂的煤油、四氯化碳、苯、二甲苯都是N型溶剂, TOA在这些溶剂中不形成氢键亦不发生缔合, 有利于萃取。稀释剂的介电常数对离子缔合物的稳定性有很大影响。由表1可知, 随稀释剂介电常数的增加而分配比下降。但A型溶剂三氯甲烷作稀释剂时, 由于TOA与三氯甲烷以氢键缔合即



使Ru(IV) 的分配比显著下降。所以在判断萃取剂TOA对Ru(IV)的萃取能力时, 要考虑稀释剂的影响。稀释剂的类型和介电常数对萃合物的稳定度有很大影响, 会导致同一种萃取剂(如TOA)采用不同稀释剂时, 对Ru(IV) 的萃取率发生变化。

2. TOA+TBP混合溶剂的萃取效应

混合溶剂的萃取效应示于图1。由图1可见, 中性磷类萃取剂TBP对Ru(IV)基本上不萃取。因此在TOA- C_6H_6 萃取Ru(IV)时, TBP的加入对萃取率的影响很小。这是由于已知Ru(IV)的配位数为6, 在盐酸介质中Ru(IV)呈 RuCl_6^{2-} 状态时, 配位数已经饱和且不含有水分子, 所以TBP的加入对萃取率不引起明显的影响。

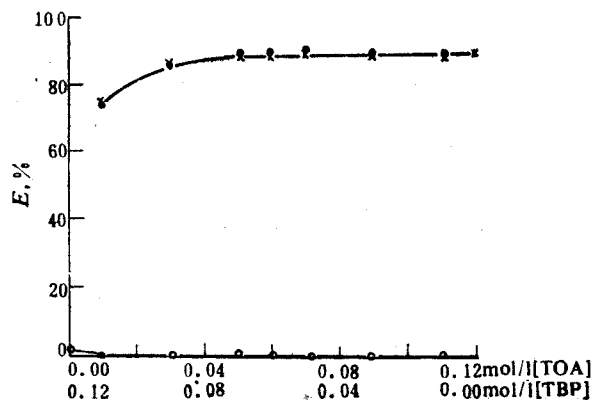


图1 TOA、TBP和(TOA+TBP)- C_6H_6

对Ru(IV) 的萃取

×——TOA- C_6H_6 ; ○——TBP- C_6H_6 ;

●——(TOA+TBP)- C_6H_6 。

3. (TOA+TTA) 或 (TOA+PMBP) 混合溶剂的萃取效应

混合溶剂的萃取效应示于图2。由图2可见,因TTA和PMBP都是一价二合螯合剂(HA),有利于取代 Cl^- 离子而与 Ru(IV) 形成螯合物。但是在较高酸度介质(4mol/l HCl)条件下,不利于TTA和PMBP的解离。TTA或PMBP的加入,使部分 Ru(IV) 由氯合钌阴离子转化成螯合物,由于分配比的不同而降低了萃取率,起抑萃作用。因为PMBP的离解常数($\text{p}K_{\text{a}}=4.1\pm 0.1$,比TTA的离解常数 $\text{p}K_{\text{a}}=6.23$)大,所以PMBP的抑萃作用比TTA大^[4]。

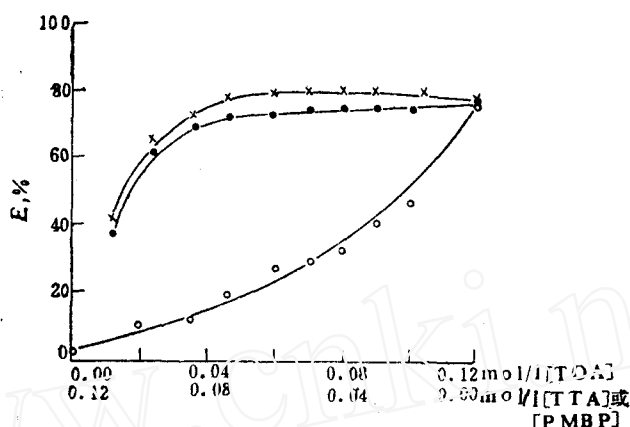


图2 TOA, (TOA+TTA) 和 (TOA+PMBP) - C_6H_6 对 Ru(IV) 的萃取
 $\times$ TOA- C_6H_6 ; $\circ$ (TOA+PMBP) - C_6H_6 ; $\bullet$ — (TOA+TTA) - C_6H_6 .

4. (TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$) 混合溶剂的协同萃取效应

(1) (TOA- CHCl_3) 和 ($\phi_4\text{AsCl}$ - CHCl_3) 对 Ru(IV) 的萃取 取不同浓度的TOA (或 $\phi_4\text{AsCl}$) 对固定浓度 $[\text{Ru(IV)}]=2.0\times 10^{-4}\text{mol/l}$ 萃取时, 萃取率(或分配比)随TOA浓度 (或 $\phi_4\text{AsCl}$ 浓度) 的增大而增加, 实验结果列入表2和表3。

表2 TOA- CHCl_3 萃取 Ru(IV) 结果

萃取条件: $[\text{Ru(IV)}]=2.0\times 10^{-4}\text{mol/l}$; $[\text{H}^+]=4\text{mol/l}$ 。

[TOA], mol/l	0.006	0.012	0.017	0.023	0.030	0.035	0.040	0.046	0.052	0.060
分配比 D	0.007	0.026	0.049	0.092	0.129	0.178	0.249	0.302	0.397	0.463

表3 $\phi_4\text{AsCl}$ - CHCl_3 萃取 Ru(IV) 结果

萃取条件同表2。

$[\phi_4\text{AsCl}]$, mol/l	0.006	0.012	0.017	0.023	0.030	0.035	0.040	0.046	0.052	0.060
分配比 D	0.376	1.01	1.09	2.65	3.16	3.53	3.77	3.92	4.19	4.22

由于 $\phi_4\text{As}^+$ 离子的半径比 R_3NH^+ 离子大, 在相同萃取剂浓度条件下, $\phi_4\text{AsCl}$ 比TOA有更大的萃取分配比。

(2) (TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$)混合溶剂的协同萃取效应 在固定萃取剂总浓度(0.060mol/l)条件下,改变TOA和 $\phi_4\text{AsCl}$ 相对浓度进行萃取,实验结果列入表4。

表4 (TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$)- CHCl_3 萃取 Ru(IV) 结果
萃取条件同表2。

[TOA], mol/l	0.060	0.052	0.046	0.040	0.035	0.030	0.023	0.017	0.012	0.006	0.000
[$\phi_4\text{AsCl}$], mol/l	0.000	0.008	0.014	0.020	0.025	0.030	0.037	0.043	0.048	0.054	0.060
$X_{\phi_4\text{AsCl}}$	0.00	0.13	0.23	0.33	0.42	0.50	0.62	0.72	0.80	0.90	1.00
$D_{\text{协}}$	0.463	1.45	2.10	2.85	3.20	3.30	3.67	3.93	4.24	4.30	4.20

* $X_{\phi_4\text{AsCl}}$ 为 $\phi_4\text{AsCl}$ 的摩尔分数。

根据表2—4的实验结果作(TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$)对Ru(IV)的协萃图示于图3。由图3可见,TOA单独萃取时的分配比 $D_{c1}=0.463$; $\phi_4\text{AsCl}$ 单独萃取时的分配比 $D_{c2}=4.20$ 。 $D_{\text{协max}}=4.30$,这时 $\phi_4\text{AsCl}$ 的摩尔分数 $X_{\phi_4\text{AsCl}}=0.90$,则 $D_{\text{加和}}=D_{c1}(0.006\text{mol/l})+D_{c2}(0.054\text{mol/l})=0.007+4.13=4.14$ 。

协萃系数 $R=D_{\text{协max}}/D_{\text{加和}}=4.30/4.14=1.04$ 。由此可见,在TOA萃取Ru(IV)时,同属C类溶剂的大分子 $\phi_4\text{AsCl}$ 加入,因离子半径效应有利于对Ru(IV)的萃取,呈现弱的同类协萃效应(C-C类)。

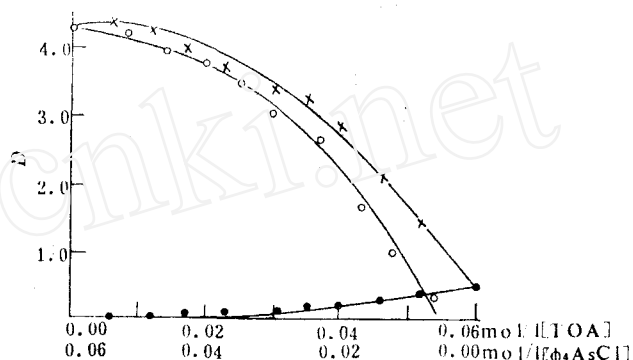


图3 TOA, $\phi_4\text{AsCl}$ 和 (TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$)- CHCl_3 对Ru(IV)的萃取
●——TOA- CHCl_3 ; ○—— $\phi_4\text{AsCl}$ - CHCl_3 ;
×——(TOA+ $\phi_4\text{AsCl}$)- CHCl_3 。

四、结 论

1.非极性溶剂煤油、四氯化碳、苯、二甲苯和极性溶剂三氯甲烷作为稀释剂时,对在较高酸度(4mol/l HCl)条件下TOA萃取Ru(IV)呈现稀释剂效应,即萃取率随溶剂介电常数增加而下降。

2.B类中性络合萃取剂TBP的加入,对TOA萃取Ru(IV)无明显影响。

3.A类螯合萃取剂TTA或PMBP的存在,对TOA萃取Ru(IV)呈现不同程度的抑萃作用。

4.另一C类离子缔合萃取剂 $\phi_4\text{AsCl}$ 的加入,对TOA萃取Ru(IV)呈现弱的同类(C-C)协萃效应。

参 考 文 献

- [1] 江林根等, 核化学与放射化学, 7 (4) 15 (1985)
- [2] 徐光宪等, 萃取化学原理, 上海科技出版社, 1984年, 第164页。
- [3] Tatsuya Sekine et al., Solvent Extraction Chemistry, Marcel Dekker Inc. (N.Y), 1977, p.48.
- [4] 黎乐民等, 化学学报, 36, 239 (1978) .
- [5] 王文清等, 北京大学学报, 1, 47 (1982) .

STUDIES ON THE EXTRACTION OF Ru(IV) WITH MIXED SOLVENTS

JIANG LINGEN LIU SHIYAN LIAO ZHENGFU

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

In this paper, both the diluent effect of diluents with different dielectric constant in the extraction of Ru(IV) with TOA and the extraction mechanism of Ru(IV) mixed solvent TOA+TBP(CB type), TOA+TTA, TOA+PMBP (CA type) in 4 mol/l HCl media are reported.

Weak synergistic extraction effect of Ru(IV) is observed in the system with 0.060 mol/l (TOA+ ϕ_4 AsCl)(CC type). The synergistic extraction coefficient is found to be $R=1.04$.

Key words Ru(IV), Extraction, Diluent effect, Mixed solvent, Synergistic extraction.