

# 在盐酸体系中Ru(IV)的状态和萃取研究

江林根 刘士岩 彭刚

(北京大学技术物理系)

本文研究了在 $[\text{HCl}] > 3 \text{ M}$ 介质条件下 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 的稳定性,它 能被 $> 5\%$  TNA-煤油液溶定量萃取。用斜率法求得萃合物组成为 $[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{RuCl}_6]$ 。同时研究了 $[\text{TNA} + \text{N}_{1923}]$ 、 $(\text{TNA} + \text{DNA})$ 、 $(\text{TNA} + \text{ALQ})$ 或 $(\text{TNA} + \text{MIBK})$ 对 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 的协萃效应并着重研究了 $(\text{TNA} + \text{DNA})$ 的协萃机理。在 $[\text{HCl}] > 3 \text{ M}$ 条件下,用等摩尔系列法求可能的萃合物为 $[(\text{R}_3\text{NH})(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{12}]$ 。协萃系数 $S = 1.4$ 。

关键词  $\text{RuCl}_6^{2-}$ , TNA萃取, TNA+DNA协萃, 萃合物。

## 一、前言

在铂系金属中,钌的化学行为比较复杂,它的价态变化从零价到Ⅷ价。在不同体系溶液中,它可以形成单核和多核配合物,显得更加复杂。

在盐酸体系中,钌主要以Ru(Ⅲ)、Ru(Ⅳ)状态存在。Moore<sup>[1]</sup>曾用 $^{106}\text{Ru}$ 示踪,在盐酸体系中对Ru(Ⅳ)进行萃取,但萃取率较低,且未作深入研究。本文通过控制钌的价态和溶液酸度等条件,使Ru(Ⅳ)定量、稳定地以 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 状态存在,然后选用多种胺类萃取剂对 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 阴离子进行单独萃取和协同萃取。用 $^{103}\text{Ru}$ 示踪法测定了萃取分配比并探讨了胺类萃取剂对 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 阴离子的萃取机理和协萃效应。

## 二、主要试剂

1. Ru(Ⅳ)溶液的制备 取适量 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (C·P·)于烧杯中,加入稀盐酸或取适量Ru粉(99.9%)于烧杯中,加入NaClO溶液,不断搅拌。在水浴上加热全溶后,定量转移到25ml容量瓶中。钌溶液的浓度为 $(2-8) \times 10^{-2} \text{ M}$ 。

2. 放射性 $^{103}\text{Ru}$ 溶液的配制和纯化 由中国原子能科学研究院提供的钌粉( $^{103}\text{Ru}$ ),加入NaClO溶液,使其全溶后,滴加浓盐酸调到产生黑色沉淀,再滴加浓NaOH、NaClO、浓盐酸,用等体积 $\text{CCl}_4$ 萃取。 $\text{CCl}_4$ 相用NaOH反萃,所得到纯的Ru( $^{103}\text{Ru}$ )溶液作备用。用FH419G1-512道脉冲幅度分析仪鉴定溶液的放射性纯度。

3. 萃取剂的配制和预处理 用磺化煤油作稀释剂,正辛醇作破乳剂,分别配制体积百分比为10% TNA(正三壬胺); 6.8% DNA(二壬胺)及5% TNA、DNA、 $\text{N}_{1923}$ (伯胺)

1985年3月12日收到。

ALQ(季胺盐)和MIBK(甲基异丁基酮)溶液。配好的萃取剂都用等体积3—4M HCl溶液预平衡后备用。

### 三、实验结果

**1. 钌的价态控制** 取上述钌溶液,加入12M NaOH和5% NaClO溶液,在4M HCl条件下用水浴保温。实验证明,钌可全部被转变成 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 状态,且经24h均能稳定存在。在低酸条件下,NaClO或NaCl对 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 的稳定性有保护作用。由分光光度吸收谱证明,在485nm处呈现Ru(IV)的特征峰<sup>[2]</sup>。实验结果示于图1。钌浓度在 $2.6 \times 10^{-5}$ — $2.1 \times 10^{-4}$ M范围内,特征峰的峰高与钌浓度呈线性关系(见图2)。实验所得的Ru(IV)特征峰峰高与

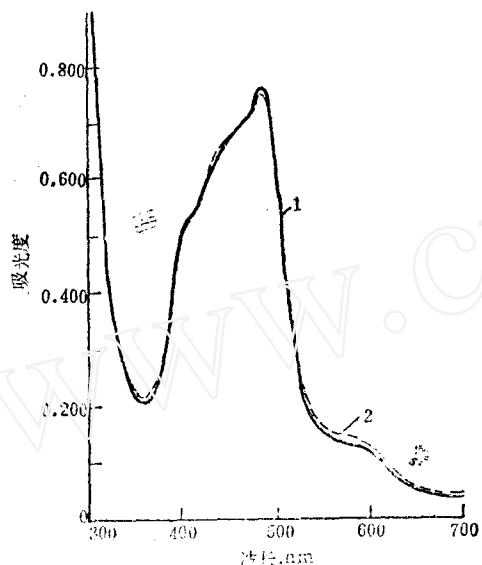


图1 在4M HCl溶液中Ru(IV)的吸收谱  
1—— $t=t_0$ ; 2—— $t=24h$ 。

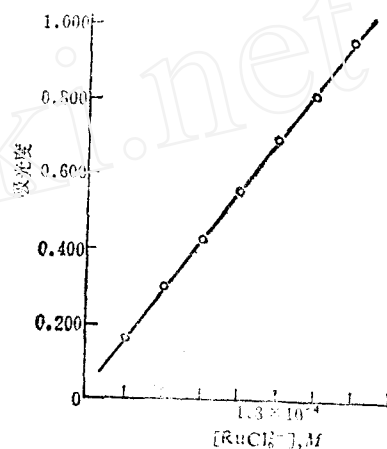


图2 在4M HCl溶液中 $[\text{RuCl}_6^{2-}]$ 与特征吸收峰峰高的线性关系

取相同浓度的钌溶液用通 $\text{Cl}_2$ 气回流法<sup>[3]</sup>得到的相等。这说明用本方法能使溶液中的钌定量转化成 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 状态。但 $\text{Cl}_2$ 气回流法所得溶液不稳定,随着时间增加或溶液酸度降低( $< 6\text{M HCl}$ ), $\text{RuCl}_6^{2-}$ 会部分转变成其它状态,特征峰峰高下降。全部实验中都用按本方法制调成 $\text{RuCl}_6^{2-}$ 状态备用。

#### 2. TNA对Ru(IV)的萃取

(1) 平衡时间与萃取率 取定量 $\text{RuCl}_6^{2-}$  ( $10^5 \text{Ru}$ )溶液与等体积10% TNA-煤油溶液在25℃下,经不同时间振荡平衡后,分别取样测量水相和用机相的放射性,得到结果示于图3。萃有振荡1min即达平衡。本实验全部采取25℃恒温下振荡平衡5min。

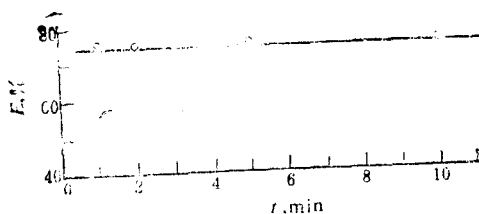


图3 平衡时间 $t$ 与萃取率 $E$ 关系  
 $[\text{HCl}] = 3.0\text{M}$ ;  $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.36 \times 10^{-4}\text{M}$ 。

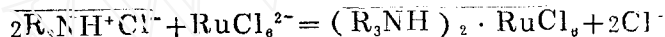
(2) 酸度对萃取率的影响 取10% TNA-煤油溶液,与不同酸度相同浓度的 $\text{RuCl}_6^{2-}$  ( $^{103}\text{Ru}$ ) 溶液等体积萃取平衡后,分别测量水相和有机相的放射性,其结果列入表1。

表1 酸度对萃取率影响  
 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 。

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[\text{HCl}], \text{M}$	0.30	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
分配系数 $D$	4.90	20.8	50.9	63.9	51.2	44.2	37.8	32.3	25.8
萃取率 $E, \%$	81.3	97.4	98.1	98.5	98.1	97.8	97.4	97.0	96.3

实验结果表明,在体系酸度为3—4M时,最大萃取率>98%。当酸度较小时萃取率降低。由分光光度吸收谱表明,这时在溶液中存在Ru的多核配合物 $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ 等,因此导致萃取率下降<sup>[4]</sup>。

(3) 萃取剂浓度和萃取率的关系 取相同浓度 $\text{RuCl}_6^{2-}$  ( $^{103}\text{Ru}$ ) 溶液(3M HCl)与不同浓度TNA-煤油溶液等体积萃取平衡,结果示于图4,从图4可见,在 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 条件下,对钌的萃取率随萃取剂浓度增高而增大。当5% TNA时,萃取率已达>95%。本实验选用10% TNA-煤油溶液作为萃取剂。以 $\lg D - \lg [\text{TNA}]$  作图得到直线(见图5) 直线斜率为2.1,形成的萃合物可能为:



式中划横线部分表示有机相,  $\text{R}_3\text{N}$ 代表TNA。

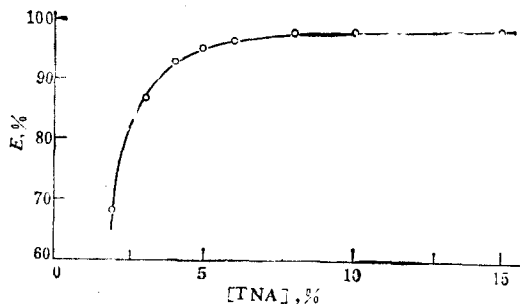


图4 萃取剂浓度和萃取率的关系  
 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 。

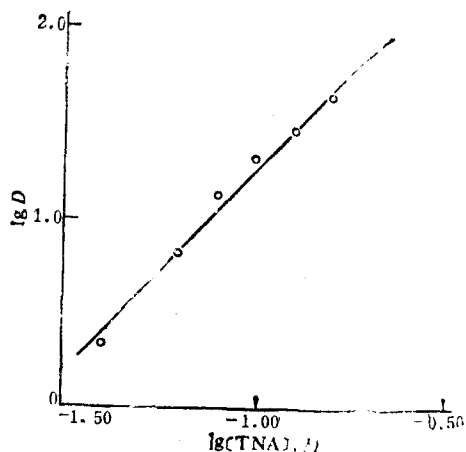


图5  $\lg D - \lg [\text{TNA}]$  关系  
 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}; [\text{HCl}] = 3.0 \text{M}$ 。

(4) 钌浓度与萃取率的关系 取不同浓度 $\text{RuCl}_6^{2-}$  ( $^{103}\text{Ru}$ ) 溶液与等体积10% TNA-煤油溶液萃取平衡(见图6)。实验结果表明,随钌浓度从 $10^{-4}$ — $10^{-3} \text{M}$ 增大时,萃取率略有下

降。

### 3. 二元协萃效应

(1) 不同二元协萃体系对钌萃取率的关系 选取不同萃取剂的协萃体系, 经 3-4 M HCl 预平衡后, 与等体积  $\text{RuCl}_6^{2-}$  ( $^{103}\text{Ru}$ ) 溶液萃取平衡, 结果列入表 2。由实验结果可见, 在相同浓度萃取剂条件下, 当  $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$  和  $6.0 \text{ M}$  时, TNA +  $\text{N}_{1923}$ 、TNA + DAN 和 TNA + ALQ 体系存在协萃效应; 而 TNA + MIBK 体系则无协萃效应。

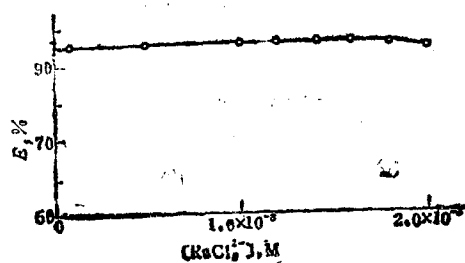


图 6 钌浓度与萃取率的关系

$[\text{TNA}] = 10\% (\text{V}/\text{V}); [\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$ .

表 2 二元协萃效应  
 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

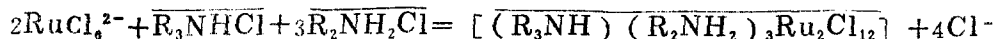
协萃体系	$[\text{HCl}] = 0.30 \text{ M}$		$[\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$		$[\text{HCl}] = 6.0 \text{ M}$	
	$E, \%$	$D_{\text{协}}$	$E, \%$	$D_{\text{协}}$	$E, \%$	$D_{\text{协}}$
2.5% TNA	72.5	2.93	81.5	4.51	75.7	3.12
2.5% TNA + 2.5% $\text{N}_{1923}$	79.3	3.84	94.7	17.9	93.3	13.9
2.5% TNA + 2.5% DNA	79.8	3.95	95.9	23.4	94.9	18.6
2.5% TNA + 2.5% ALQ	80.3	4.08	96.3	26.0	93.4	14.2
2.5% TNA + 2.5% MIBK	72.1	2.58	82.3	4.64	73.0	2.70

(2) (TNA + DNA) 对  $\text{RuCl}_6^{2-}$  的协萃效应 分别取不同浓度 TNA、DNA 和 (TNA + DNA) 作有机相, 与等体积  $\text{RuCl}_6^{2-}$  溶液 ( $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$ ) 进行平衡萃取, 实验结果列入表 3 和协萃图 (图 7)。表 3 中  $D_1 = D_{\text{TNA}}$ ,  $D_2 = D_{\text{DNA}}$  而  $D_{12} = D_{\text{协}} - (D_1 + D_2)$ 。

表 3 TNA + DNA 对  $\text{RuCl}_6^{2-}$  的协萃效应  
 $[\text{RuCl}_6^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

萃取剂组成	$\{\text{TNA}\}, \text{M}$ +	$\{\text{DNA}\}, \text{M}$									
		0	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.20	
		0.20	0.16	0.14	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04	0	
$D_1$		0	2.16	6.40	13.0	20.5	28.5	36.5	42.0	48.9	
$D_2$		32.0	24.0	20.3	16.7	13.0	9.5	5.5	2.0	0	
$D_1 + D_2$		32.0	26.2	26.7	29.7	33.5	38.5	41.0	44.0	48.9	
$D_{\text{协}}$		0	36.7	37.8	39.1	40.2	42.3	46.3	46.2	0	
$D_{12}$		0	10.5	11.1	9.4	6.7	3.8	5.3	2.2	0	

作 $D_{12}$ 对协萃剂组分关系曲线示于图8,极大值时的协萃剂组分浓度为 $C_{TNA}+C_{DNA}=0.05M+0.146M$ ,即 $C_{TNA}/C_{DNA}\approx 1/3$ 。依据等摩尔系列法原理,协萃物组成可能是:



由协萃图求得 $D_{12}$ 最大时的协萃系数 $S = D_{12}/D_1 + D_2 = 37.0/21.4 + 4.8 = 1.4$ 。可见该协萃体系的协萃效应较弱。

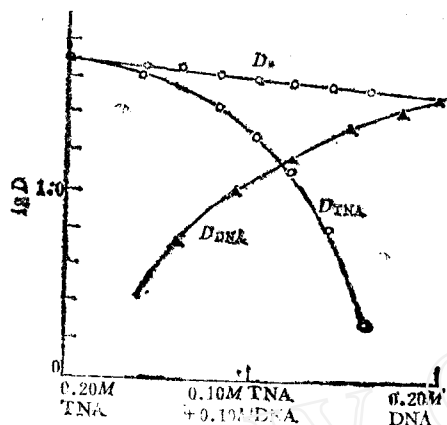


图7 (TNA+DNA)对 $RuCl_6^{2-}$ 的协萃图

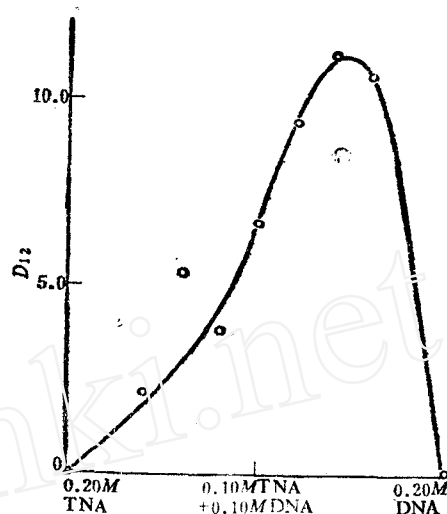


图8  $D_{12}$ 对协萃剂组分关系曲线

#### 四、结论

1. 通过价态控制,在酸度 $>3M$ 条件下,使钌以 $RuCl_6^{2-}$ 状态稳定地定量存在。
2. 在酸度 $>3M$ 条件下,应用TNA定量萃取 $RuCl_6^{2-}$ 。形成的萃合物为 $[(R_3NH)_2RuCl_6]$ 。
3. 在TNA加伯胺( $N_{1923}$ )、仲胺(DNA)和季胺(ALQ)时,对 $RuCl_6^{2-}$ 的萃取存在协萃效应;而TNA加MIBK时对 $RuCl_6^{2-}$ 无协萃效应。
4. 在(TNA+DNA)对 $RuCl_6^{2-}$ 协萃体系的最大协萃时的萃合物组成可能为 $[(R_3NH)(R_2NH_2)_3Ru_2Cl_{12}]$ 。求得这时的协萃系数 $S=1.4$ 。

本工作曾得到技术物理系刘元方先生和贵金属组同志的支持,在此一并致谢。

#### 参考文献

- [1] Moore, F.L., *Anal. Chem.*, 30, 908(1958).
- [2] Meadows, J.M. et al., *Anal. Chem.*, 34, 89(1962)
- [3] Waterburg, C.R. et al., *Talanta*, 6, 237(1960).
- [4] Пшеницкий, Н. К. и др., *Ж. Неорг. Хим.*, 3, 613 (1961).

(下转第200页,Continued on p.200)

in the form of  $U(OH)^{3+}$  when  $0.50N$  HCl is used,  $\bar{n}_{U(IV)}$  reaches 3.6 and  $RH_{U(IV)}$  is reduced to  $0.10N/l$ . bed.  $UCl_6^{3+}$  is less than 5% of the total amount of U(IV) in the resin phase. The dependence of acid concentration in one phase on another under different U(IV) concentrations is discussed, and it is concluded that moderate acid concentration is suitable for the reduction of  $RH_{U(IV)}$ . An explanation is given.

**Key words** Hydrolysis of U(IV),  $U(OH)_x^{4-x}$ , Ion exchange equilibrium,  $H^+$  concentration determination method.

上接第210页 (continued from p.210)

## STUDIES ON THE STATE AND THE SOLVENT EXTRACTION PROPERTY OF Ru(IV) IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION

JIANG LINGEN    LIU SHIYAN    PENG GANG

(Department of Technical Physics, Beijing University)

### ABSTRACT

In this paper both the stability of  $RuCl_6^{2-}$  ion in HCl media and the solvent extraction mechanism of  $RuCl_6^{2-}$  extracted with >5% trinonylamine (TNA)-kerosine from an aqueous phase of  $[HCl] > 3M$  are studied. It is found that the composition of the extracted adduct is  $[(R_3NH)_2RuCl_6]$  by the usual slope method.

The synergistic extraction effects of  $RuCl_6^{2-}$  are observed in these systems, with (TNA+N<sub>1923</sub>), (TNA+DNA), (TNA+ALQ) and (TNA+MIBK). The composition of the adduct from synergistic extraction of (TNA+DNA) in 3M HCl is postulated as  $[(R_3NH)(R_2NH_2)_2Ru_2Cl_{12}]$  by the method of isomolar series. The synergistic extraction coefficient of the synergistic reaction is found to be  $S=1.4$ .

**Key words**  $RuCl_6^{2-}$  ion, Extraction of TNA, Synergistic extraction of (TNA+DNA), Extracted adduct.