

用 MIBK 萃取铂族金属离子 的硫氰酸配合物*

II. 铑(III)的萃取

容庆新 陈若娜 段文军

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 研究了在盐酸介质中硫氰酸盐存在下 Rh(III)的萃取. Rh(III)在 0.5~1 mol/L HCl 介质中与 1 000 倍以上的硫氰酸盐于沸水浴中加热 60 min 即可形成硫氰酸铑(III)配合物. 此配合物可在较宽酸度范围(0.5~4 mol/L HCl)内被 MIBK(甲基异丁基酮)定量萃取. 相比可达 1:1. 通过吸收光谱实验证实有硫氰酸铑 $[\text{Rh}(\text{SCN})_x\text{Cl}_{3-x}]^{3-x}$ ($x>3$)配合物生成, 与质子化的 MIBK 生成铑盐而被萃取.

关键词 铑, 萃取, 铂系金属络合物

分类号 O652.62

Rh(III)的硫氰酸配合物的萃取研究得很少. Forsythe 等^[1]曾研究过在 3~4 mol/L HCl 介质中用 MIBK 萃取 Rh(III)的光度法, 但未详细研究硫氰酸铑配合物的形成与萃取条件. Chow 等^[2]研究过 Rh(III)与硫氰酸盐在 pH=2.4 并在 90°C 加热 60 min 后形成硫氰酸铑配合物被泡塑吸着. 本文详细研究硫氰酸铑(III)配合物的形成条件及用 MIBK 定量萃取的条件, 得出与 Chow 等不同的结果.

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

Rh(III)标准溶液:准确称取 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 0.3595 g 溶于 4 mol/L HCl 中, 移入 100 ml 容量瓶中, 以同浓度盐酸稀释至刻度, 得含 Rh(III)1.000 g/L 贮备液. 使用前用 4 mol/L HCl 稀释配成 50 mg/L 和 10 mg/L 的工作液; KSCN 溶液:5%; SnCl_2 溶液(2 mol/L HCl):10%; 罗丹明 B 溶液:0.02%; 聚乙烯醇水溶液:4%; 仪器:721 型分光光度计; 日立 UV-3200 可见-紫外分光光度计.

收稿日期:1992-10-12

* 国家自然科学基金资助课题

1.2 实验方法

取 50 μg Rh(III) 于小烧杯中,加水至约 10 ml,加入 2 ml 5% KSCN,用稀 NaOH 调至 $\text{pH} \approx 0.3$,沸水浴上加热 60 min. 冷却,移入 60 ml 分液漏斗中,加入适量 HCl 及水使水相体积为 20 ml,酸度为 1 mol/L,用 5 ml MIBK 振荡 2 min. 静置,将水相注入 25 ml 容量瓶中,定容,测定水相中剩余的 Rh(III) 量计算 Rh(III) 的萃取率.

水相中 Rh(III) 的测定用 Rh(III)- SnCl_2 -罗丹明 B-PVA 法^[4]. 吸取适量含 Rh(III) 溶液($<10 \mu\text{g}$)于 25 ml 比色管中,加 1 ml 30% H_2O_2 及适量浓盐酸使溶液中盐酸浓度约为 3 mol/L,沸水浴上加热(破坏 SCN^-)至不冒气泡(H_2O_2 分解完全)为止. 冷后加入 1 ml 10% SnCl_2 ,加水至约 10 ml,调整酸度至约为 1.2 mol/L HCl,再在沸水浴上加热 20 min. 流水冷却,加入 10 ml 4% 聚乙烯醇,摇匀,再加入 2.5 ml 0.02% 罗丹明 B 溶液,3 ml 6 mol/L HCl,用 1 mol/L HCl 稀释至 25 ml 刻度,摇匀. 30 min 后用 1 cm 比色皿于 575 nm 上测量透光率(E),以试剂空白为参比. 0~10 μg Rh(III)/25 ml 符合比耳定律.

2 结果与讨论

2.1 Rh(III) 与 SCN^- 形成配合物的酸度条件

取 50 μg Rh(III),按实验方法,加入 KSCN 后调至不同 pH 值,于沸水浴上加热 60 min,结果见表 1.

表 1 硫氰酸铑(III)配合物形成的酸度

Tab. 1 The optimal pH range for the formation of Rh(III)-thiocyanate complex

pH	3.0	2.4	1.0	0.3	0.0
$E/\%$	23	29	82	95	97

实验表明,当 HCl 浓度为 0.5~1 mol/L ($\text{pH} 0.3 \sim 0$) 时 Rh(III) 的氯配合物转变成硫氰酸配合物的转化率(E)最高,而 $\text{pH} = 2.4$ 时转化率较低,与文献 2,3 报道的条件不同.

2.2 加热时间对配合物形成的影响

按实验方法,调 HCl 浓度 0.5~1 mol/L,于沸水浴上加热不同时间(t),结果见表 2.

表 2 加热时间对形成硫氰酸铑(III)配合物的影响

Tab. 2 The time of heating required for the formation of Rh(III)-thiocyanate complex

t/min	20	40	60
$E/\%$	77	91	97

2.3 酸度对萃取的影响

按实验方法,沸水浴加热 60 min 后,用 HCl 调不同酸度,用 MIBK 萃取,结果见表 3.

表3 酸度对萃取硫氰酸铑(Ⅲ)配合物的影响

Tab.3 The effect of acidities on the extraction efficiency of Rh(Ⅲ)-thiocyanate complex

$c_{\text{HCl}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5	1	2	3	4	5
$E/\%$	97	98	99	98	99	96

2.4 KSCN 用量的影响

按实验方法,改变 5% KSCN 用量(V_{KSCN}),结果见表 4.

表4 KSCN 用量对萃取的影响

Tab.4 The effect of quantity of KSCN on the extraction efficiency

$V_{\text{KSCN}}/\text{ml}$	1.0	2.0	4.0
$[\text{SCN}^-]/[\text{Rh}(\text{Ⅲ})]$	1000	2000	4000
$E/\%$	98	99	96

2.5 其它铂族金属离子的萃取情况

在含 KSCN 的 0.5~1 mol/L HCl 介质中加热 60 min 条件下,Pd(Ⅱ),Pt(Ⅳ)能与 KSCN 完全络合而被定量萃取.Ir(Ⅳ),Ru(Ⅲ),Os(Ⅳ)则因形成硫氰酸配合物的条件稍有不同,因而只有部分萃取.

2.6 相对萃取的影响

取 50 μg Rh(Ⅲ),水相体积分别为 20,30,40 和 50 ml,其余按实验方法,用 5 ml MIBK 萃取,结果见表 5.有机相:水相的体积比以 1:4 最好.

表5 相比的影响

Tab.5 The extraction efficiency at different phase ratios

有机相:水相 (v/v)	1:4	1:6	1:8	1:10
$E/\%$	96	92	94	92

3 用 MIBK 萃取硫氰酸铑(Ⅲ)配合物机理初探

3.1 Rh(Ⅲ)在 HCl-KSCN 溶液中的存在形式

Rh(Ⅲ)的氯配合物在 5 mol/L 介质中(无 KSCN)的吸收峰在 252.4 nm.加入不同量 KSCN,在室温下放置 20 min 再测,最大吸收峰红移,且随 SCN^- 浓度增大,吸收峰位移越大,见表 6.说明此时可能有 SCN^- 参加配位形成异配位体络合物.如将加有 KSCN 的 Rh(Ⅲ)溶液调至~0.5 mol/L HCl 酸度并于沸水浴上加热 60 min,冷却后再加 HCl 调至 5

mol/L 酸度,再测其吸收光谱,则在 286.0 nm 处出现一个新的吸收峰,原来的 252.4 nm 峰消失如图 1. ϵ_{286} 的值 (4.1×10^4) 也比 $\epsilon_{252.4}$ (2.5×10^4) 大,且 SCN^- 浓度增加,286.0 nm 的峰越高,说明此新生的吸收峰与 SCN^- 浓度有关.

表 6 Rh(III) 在 HCl-KSCN 介质中的吸收峰波长(未加热)

Tab. 6 The absorption peak of Rh(III) in HCl-KSCN medium (room temperature)

$V_{\text{KSCN}}/\text{ml}$	0	0.5	1.0	2.0	4.0
$[\text{SCN}^-]/[\text{Rh(III)}]$	0	530	1060	2120	4240
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	252.4	252.4	255.0	259.7	265.2

这与文献^[5]报道在大量过量硫氰酸盐溶液中 Rh(III) 形成 $[\text{Rh}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ ($x > 3$) 配合物的最大吸收在 287 nm 处相符. 由于目前还没有硫氰酸铑(III) 各级配合物的稳定常数数据,未能计算出各级配合物的分布.

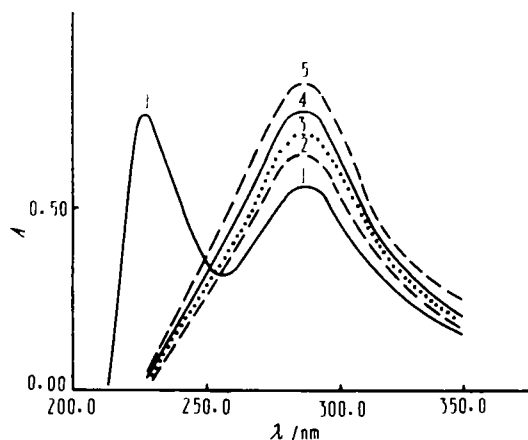


图 1 Rh(III) 在 HCl-KSCN 溶液中的吸收光谱(加热 1 h)

Fig. 1 The absorption spectra of Rh(III) in HCl-KSCN medium (after heating 60 min)

1. 加入 0.02 ml 5% KSCN
2. 加入 0.50 ml 5% KSCN
3. 加入 1.00 ml 5% KSCN
4. 加入 2.00 ml 5% KSCN
5. 加入 4.00 ml 5% KSCN

3.2 萃取机理初探

可以初步认为, MIBK 萃取硫氰酸铑配合物的机理也与萃取硫氰酸钯配合物相似, 由络合金属酸的氢离子与 MIBK 发生溶剂化作用形成铑离子, 然后与 $[\text{Rh}(\text{SCN})_x\text{Cl}_{6-x}]^{3-}$ ($x > 3$) 生成离子缔合物而被萃取.

参 考 文 献

- 1 Forsythe J H W et al. The Analytical Chemistry of Pyridine Thiocyanates ■. The Separation of Rhodium, Palladium and Platinum. Talanta, 1960, 3(4):330
- 2 Sargon J Al-Bazi, Chow A. Polyurethane Foam for the Extraction of Rhodium and Its Separation from Iridium. Talanta, 1984, 31(6):431
- 3 Sargon J Al-Bazi, Chow A. Extraction of Rhodium and Iridium with Polyurethane Foam. Anal Chem, 1981, 53(7):1073

- 4 程书麟等. 铑—二氯化锡—罗丹明 B 分光光度测定微量铑. 四川大学学报(自然科学版), 1987, 24(4): 463
- 5 Ginzburg S I, Ezerskaya N A. Analytical Chemistry of Platinum Metals. New York: John Wiley & Sons, 1975. 118

The Extraction of Thiocyanate Complexes of Platinum Metals with MIBK

I. Extraction of Rhodium (III)

Rong Qingxin Chen Ruonuo Duan Wenjun*

Abstract Rhodium (III) reacts with more than 1 000 fold of thiocyanate ions and forms Rh(III)-thiocyanate complex at 0.5~1 mol/L HCl medium after heating in a boiling water bath for 60 minutes. The complex could be extracted quantitatively at a wide range of acidity, 0.5~4 mol/L HCl with MIBK. The phase ratio is 1 : 4. The absorption spectra shows that a mixed ligand complex $[\text{Rh}(\text{SCN})_x\text{Cl}_{6-x}]^{3-}$ ($x > 3$) is formed in the HCl-KSCN solution and an ion association system is proposed.

Keywords extraction, platinum series metal complexes

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275