高分子量第四アンモニウム塩による塩酸 溶液からのルテニウム(Ⅲ)の抽出*

渡 辺 泰¹ 楠 靖²

Extraction of Ruthenium (Ⅲ) from Hydrochloric Acid Solutions by High Molecular-Weight Quaternary Ammonium Compound

by Hiroshi WATANABE¹ and Yasushi KUSUNOKI¹

1. Faculty of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432

The extraction of ruthenium (Ⅲ) from hydrochloric acid solutions has been investigated by using a trioctylmethylammonium chloride ($R_3R'NCl$) in various diluents.

The extraction isotherm shows a minimum value at $1.5 \cdot 2 \text{ mol dm}^{-3}$ in initial aqueous hydrochloric acid solution. Hence, it is suggested that the extraction species varies in low acidity ($\leq 1.5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl) and higher acidity ($\geq 1.5 \text{ mol dm}^{-3}$). Stoichiometric composition of the complexes formed in the organic phase deduced to be $R_3R'NRu(OH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ at low acidity and $R_3R'NRuOCl_2 \cdot H_2O$ at higher acidity. These results are also confirmed by infrared spectral measurement of the extracts.

In the examination of diluents effects, chlorobenzene and o-dichlorobenzene most promoted the extraction of Ru(Ⅲ) at low and higher acidities, respectively.

The distribution ratios increase with increasing temperature in the both acidities.

KEY WORDS: Extraction of ruthenium(Ⅲ), Hydrochloric acid, Trioctylmethylammonium chloride, Diluent effect, Stoichiometric composition.

1. 緒 言

近年、ルテニウムは触媒および電子材料として使用され注目されている。そしてその需要は年々増加しており、使用済み材料からのルテニウムの回収が強く要望されている。現在ルテニウムの精錬には溶媒抽出技術が取り入れられており、使用済み材料からのルテニウムの回収にもこの技術の利用が期待できる。

白金属金属の溶媒抽出については種々報告がなされており、その総説についてまとめられている¹⁾。しかしルテニウムは多くの酸化状態を取り、様々の化学的挙動を示すため²⁾、その分配について調べられているのみで³⁾、生成する錯体の組成などについての検討はほとんどなされていない。

著者らは既に溶媒抽出で生成する第四アンモニウム塩のルテニウム(Ⅲ)クロロ錯体とその熱分解について一部報告したが⁴⁾、本研究では、ルテニウム回収のための基礎的な資料を得る目的で、塩化トリオクチルメチルアンモニウムによる塩酸溶液からのルテニウム(Ⅲ)の抽出について研究し、さらに希釈剤の抽出に及ぼす効果についても調べた⁵⁾⁶⁾。

2. 実験方法

2・1 試薬

塩化トリオクチルメチルアンモニウム(広栄化学, $R_3R'NCl$: TOMAC)は精製せず各種有機溶媒で目的濃度に希釈し、予備平衡を行わずに使用した。ルテニウム(Ⅲ)溶液は三塩化ルテニウム水和物(エヌ・イー ケムキャット, $RuCl_3 \cdot nH_2O$; $n=2.5-3.5$)を 2 mol dm^{-3} 塩酸に溶解し、化学種を安定させるために50時間以上室温で放置した溶液を原液とした。実験には原液を塩酸とイオン交換水で目的の酸性度と金属濃度(連続変化法の実験を除き $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)に調整した。その他の試薬はすべて特級のものを使用した。

2・2 抽出操作

抽出は有機溶媒(希釈剤効果を調べるとき以外はすべてベンゼンを使用した)で希釈したTOMAC溶液と所定の金属溶液の各等量(10 cm^3)を共栓付き遠心沈殿管(50 cm^3)に採取し、340rpmの振盪機で完全に平衡になるまで振り混ぜた後、両相を遠心分離した。抽出後の水相に含まれる金属濃度を原子吸光分光分析により定量した。そして次式より分配比(D)を求めた。

$$D = ([Ru]_{\text{init aq}} - [Ru]_{\text{aq}}) / [Ru]_{\text{aq}} \quad \cdots \cdots (1)$$

$[Ru]_{\text{init aq}}$ および $[Ru]_{\text{aq}}$ はそれぞれ水相のルテニウム初濃度および抽出後のルテニウム濃度を表す。抽出温度は温度効果の検討の場合を除きすべて25℃とした。

* 1993年7月30日受付 10月27日受理

1. 正会員 工博 静岡大学助教授 工学部応用化学科

2. 静岡大学 工学部応用化学科(現 INAX(株))

キーワード: ルテニウム(Ⅲ)の抽出, 塩酸, 塩化トリオクチルメチルアンモニウム, 希釈剤効果, 化学量論的組成

2・3 分析および測定

(1) ルテニウムの定量 水相のルテニウム溶液を試料とし、日本 Jarrel-Ash 製 AA-782 型原子吸光分光分析装置で決定した。

(2) 塩化物イオンおよび水分含有量の定量 有機相中の塩化物イオン濃度は試料を約10倍量のアセトンで可溶化した後、ニトロベンゼンを適量加え Volhard 法で測定した。抽出後の有機相中に含まれる水分含有量は Karl-Fisher 滴定により調べた。

(3) 赤外吸収スペクトル測定 赤外吸収スペクトルはルテニウムを完全に飽和するまで負荷した有機相を減圧下 ($\leq 60^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$) で希釈剤を留去し、得られた抽出物をペースト法により、日本分光製自記回折格子型赤外分光光度計 IR-A1 および IR-F 型を使用し、それぞれ波数範囲 $4,000-650\text{ cm}^{-1}$ および $700-200\text{ cm}^{-1}$ の測定を行った。セルはKRS-5またはポリエチレンフィルムを使用した。

3. 実験結果および考察

3・1 抽出平衡時間

ベンゼン希釈の 0.01 mol dm^{-3} TOMACにより0.5, 1, 2 および 5 mol dm^{-3} 塩酸溶液からの 0.001 mol dm^{-3} ルテニウムの抽出を行い抽出平衡時間を調べた。その結果をFig. 1に示す。平衡に達する時間は水相の塩酸初濃度が増加するに従って短くなり、 0.5 mol dm^{-3} 塩酸では約120分必要なのに対して 5 mol dm^{-3} 塩酸では40分程度であった。特に、この時間は 2 mol dm^{-3} 塩酸を境に大き

Numerals on curves are initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm^{-3} ; Benzene diluent; $[\text{TOMAC}] = 0.01\text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Ru(III)}] = 0.001\text{ mol dm}^{-3}$; 25°C

Fig. 1 Extraction rate for the extraction of ruthenium(III).

Numerals on curves are initial TOMAC concentration, mol dm^{-3} ; Benzene diluent; $[\text{Ru(III)}] = 0.001\text{ mol dm}^{-3}$; 25°C

Fig. 2 Extraction isotherms of ruthenium(III) from hydrochloric acid solutions.

く変化しており、この酸濃度付近で抽出化学種が異なる可能性を示唆している。それ故以降の実験では、すべての塩酸領域で完全に平衡に到達させるために抽出時間を180分に設定した。

3・2 分配平衡

ベンゼン希釈のTOMACにより水相の塩酸濃度を变化して 0.001 mol dm^{-3} 塩化ルテニウムの抽出を行った結果をFig. 2に示す。ルテニウムの分配比は水相の塩酸初濃度の増加に伴って増大し、 1.5 mol dm^{-3} 付近で極大、そして $1.5-2\text{ mol dm}^{-3}$ の間に極小値を示した後、 2 mol dm^{-3} 付近で再び極大値をとった。これは二つの抽出曲線が重なって見掛け上このような形状になったと考えられる。それ故この酸濃度付近を境にして、塩酸濃度の低い低酸側 ($\leq 1.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$) と高い高酸側 ($\geq 1.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$) では抽出されるルテニウム化学種が異なると予想され、このことはFig. 1の結果と対応している。また、塩化物イオンの抽出に及ぼす影響を調べるために、塩酸の大部分を塩化リチウムで置き換えた溶液 ($0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl} + X\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiCl}$) から 0.001 mol dm^{-3} 塩化ルテニウムを抽出した結果 (Fig. 3), その分配比は塩酸のみの溶液からの抽出とは異なり、塩化物イオンの濃度の増加に従い初めは減少するが、水相の塩化物イオン初濃度 2 mol dm^{-3} 付近から増加し、 $3-4\text{ mol dm}^{-3}$ 付近で最大となった。したがって低酸側ではプロトンそして高酸側では塩化物イオンが関与して、抽出を促進することは明らかである。これらの現象はいずれもTOMAC濃度を变化してもあまり左右されない。

Dotted line represents the extraction curve from hydrochloric acid solutions alone; Benzene diluent; $[\text{TOMAC}] = 0.0075\text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Ru(III)}] = 0.001\text{ mol dm}^{-3}$; 25°C

Fig. 3 Extraction isotherm of ruthenium(III) from hydrochloric acid solutions containing lithium chloride.

Numerals on lines are initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm^{-3} ; Benzene diluent; $[\text{Ru(III)}] = 0.001\text{ mol dm}^{-3}$; 25°C

Fig. 4 Log-log plots of the distribution ratio vs. equilibrated TOMAC concentration.

Fig. 5 Experimental results of continuous variation method.

Numerals on curves are initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm⁻³

Fig. 6 Infrared spectra of the extracts with TOMAC.

3・3 抽出錯体の組成

まずTOMACとルテニウムの関係を知るために、ベンゼン希釈のTOMAC濃度を0.03–0.01 mol dm⁻³と変化し、抽出を行った結果をFig. 4に示す。その結果、分配比の対数と平衡後のTOMAC濃度の対数との間にはほぼ直線関係が成立し、その傾きはすべての塩

Table 1 Composition of the extracted complexes formed by ultimate loading.

Initial aqueous HCl concn., mol dm ⁻³	Molar ratio				Probable stoichiometry
	[Ru]	[R ₃ R'N]	[Cl]	[H ₂ O]	
0.5	1	1.04	1.99	2.15	R ₃ R'NRu(OH) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O
4	1	1.07	1.86	0.95	R ₃ R'NRuOCl ₂ ·H ₂ O

Table 2 IR spectra of organic extracts.

Frequency, cm ⁻¹		Probable assignment
0.5	4 ^{a)}	
3440 (w) ^{b)}		OH stretching
2920 (s)	2920 (sh)	CH stretching (sym. and asym.)
2860 (s)	2860 (s)	
1465 (ms)	1465 (ms)	{CH ₃ scissoring CH ₃ degenerate bending
1375 (m)	1375 (m)	CH ₂ sym. bending
1035 (vw)	1035 (m)	Ru-O and/or Ru=O stretching
995 (vw)	995 (m)	
960 (vw)	960 (m)	
890 (w)	910 (w)	Ru-O-Ru stretching
860 (w)	860 (w)	
755 (w)	755 (w)	
720 (m)	720 (m)	CH ₂ rocking
485 (vw)		(Ru-OH)H stretching
465 (vw)		
380 (vw)	380 (vw)	Ru-Cl stretching
330–305 (wb)	310 (wb)	

a) Initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm⁻³

b) s=strong, ms=medium strong, m=medium, w=weak, vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

酸濃度で1.13–0.93の値であり、いずれも約1となった。このことはルテニウム1原子に対してTOMACが1分子結合していることを示唆しており、この関係はルテニウムとTOMACの濃度の和を一定に保ちながらそれらの濃度を変化させて、一定塩酸濃度の溶液から抽出を行う連続変化法 (Fig. 5) の結果からも支持された。すなわち、低酸および高酸側の代表として0.5および4 mol dm⁻³ 塩酸初濃度の所で調べた結果、いずれもモル分率, $[Ru]_{init}/([Ru]_{init} + [TOMAC]_{init}) = 0.5$ が極大値をとり、ルテニウムとTOMACのモル比が1:1であることを示唆した。

さらに、一定のTOMAC濃度で水相を新しいものと取り換えながら繰り返し抽出を行い、有機相中にルテニウムを飽和するまで負荷させた溶液について、ルテニウムに対するアンモニウム基、塩化物イオンおよび水分子のモル比を化学分析により調べた結果をTable 1に掲げた。その結果、有機相中に形成される錯体の化学量論的組成は、後述の赤外吸収スペクトル測定より、低酸および高酸側での抽出錯体中にそれぞれRu-OHならびに Ru=O 結合の存在が認められたので、低酸側ではR₃R'NRu(OH)₂Cl₂・2H₂O、高酸側ではR₃R'NRuOCl₂・H₂Oのように表される。

3・4 赤外吸収スペクトル

ベンゼン希釈のTOMACにより0.5および4 mol dm⁻³ 塩酸溶液からルテニウムを抽出し、ルテニウムを飽和するまで負荷させた有機相のベンゼンを減圧留去して単離した抽出物の赤外吸収スペクトルを測定した。結果をFig. 6 および Table 2 に示す。

まずTOMACのアルキル基に起因する吸収に加えて、4 mol dm⁻³ 塩酸溶液 (高酸側) からの抽出物のスペクトルには、1035, 995, 960 cm⁻¹ にRu-OないしはRu=O伸縮振動吸収、そして910, 860, 755 cm⁻¹ にRu-O-Ru伸縮振動吸収がそれぞれ分裂して現れる。一方、0.5 mol dm⁻³ 塩酸溶液 (低酸側) からの抽出物のスペクトルでは、Ru-OないしはRu=O伸縮振動が1035, 995, 960 cm⁻¹ に

認められるが、これらの吸収帯強度は高酸側のスペクトルよりもかなり弱い。そしてRu-O-Ru伸縮振動は890, 860および755 cm⁻¹ に現れる。これに加えて、高酸側の抽出物のスペクトルには認められないOHおよび(Ru-OH)H伸縮振動の吸収が3440および485と465 cm⁻¹ にそれぞれ出現し、低酸側の錯体がOH基を有するのに対し、高酸側のそれは保持しないことを示唆している。

さらに、低および高酸からの両抽出物のスペクトルにはRu-Cl伸縮振動⁷⁾に基づく幅広い吸収が380と330–305および380と310 cm⁻¹ にそれぞれ認められ、いずれもクロロ錯体であることが明らかになった。

これらのことは先に述べた錯体の化学量論的組成を支持している。

3・5 希釈剤効果

各種の有機溶媒で希釈した0.005 mol dm⁻³ TOMAC (ただしクロロホルム希釈の場合のみは0.05 mol dm⁻³) を用いて、塩酸溶液からの0.001 mol dm⁻³ ルテニウムの抽出を行い、抽出に及ぼす希釈剤の効果について検討した。使用した希釈剤とそれらの各種希釈剤パラメータ (比誘電率, 双極子モーメント⁸⁾, Shmidtなどが実験的に求めたDP_{Shmidt}⁹⁾ およびMurecusがそれを改良提案したDP_{Murecus}¹⁰⁾ を分配比とともにTable 3に掲げた。さらに、抽出曲線はいずれの希釈剤でもベンゼンのそれとほぼ類似の形状となり、水相の塩酸初濃度1.5–2 mol dm⁻³ の間に極小値を示したので、これらの代表としてクロロベンゼン、トルエン、1, 2-ジクロロエタンおよびクロロホルム希釈の抽出曲線をFig. 7に示した。

抽出効果は0.5 mol dm⁻³ 塩酸 (低酸側) ではクロロベンゼン>o-ジクロロベンゼン>o-キシレン>p-キシレン>ベンゼン>トルエン>m-キシレン>ニトロベンゼン>四塩化炭素>1, 2-ジクロロエタン>2-ニトロプロパン>クロロホルムであり、4 mol dm⁻³ 塩酸 (高酸側) ではo-ジクロロベンゼン>>クロロベンゼン>

Table 3 Distribution ratio of ruthenium(III) from hydrochloric acid solutions with TOMAC in organic solvents used as diluents^{a)} and the diluent parameters.

Diluent	Dielectric constant, ϵ	Dipole moment, Debye	DP _{Shmidt} ^{b)}	DP _{Murecus} ^{b)}	Distribution ratio			
					0.5	1	2	4 ^{c)}
Benzene	2.274 ^{2,5 d)}	0	2.30	1.80	2.51	4.20	3.18	0.420
Chlorobenzene	5.621 ^{2,5}	1.782	2.4	2.68	5.55	20.0	37.8	5.28
o-dichlorobenzene	9.93 ^{2,5}	2.27	2.7	3.02	5.20	19.8	50.0	19.2
Toluene	2.379 ^{2,5}	0.375	1.80	1.55	2.19	2.61	3.43	0.621
o-xylene	2.568 ^{2,0}	0.44	1.8 ^{e)}	1.33 ^{e)}	3.89	4.09	4.83	1.10
m-xylene	2.374 ^{2,0}	0.34			2.01	2.03	2.44	0.276
p-xylene	2.270 ^{2,0}	0			2.94	3.43	3.94	0.882
Nitro benzene	35.742 ^{2,5}	4.21	4.3	4.30	0.525	1.02	3.52	1.61
Chloroform	4.806 ^{2,0}	1.04	4.5	2.93	0.641	0.861	1.34	1.16
Carbon tetrachloride	2.228 ^{2,5}	0	—	—	0.465	0.617	0.912	0.168
1,2-dichloroethane	10.335 ^{2,5}	1.86	3.5	3.85	0.307	0.481	1.31	3.57
2-nitropropane	25.52 ^{3,0}	—	4.3	4.13	0.094	0.336	0.744	0.718

a) [TOMAC] = 0.005 mol dm⁻³ except for chloroform (0.05 mol dm⁻³ for chloroform), $[Ru(III)]_{init} = 0.001$ mol dm⁻³

b) Abbreviation for the empirical diluent parameter

c) Initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm⁻³

d) Experimental temperature, °C

e) Value as whole xylene

Fig. 7 Extraction isotherms of ruthenium(Ⅲ) from hydrochloric acid solutions with TOMAC in Chlorobenzene (■), Toluene (●), 1, 2-dichloroethane (△), Chloroform (□); [TOMAC] = 0.005 mol dm⁻³ except for chloroform (0.05 mol dm⁻³ for chloroform); [Ru(Ⅲ)] = 0.001 mol dm⁻³; 25°C

Fig. 7 Extraction isotherms of ruthenium(Ⅲ) from hydrochloric acid solutions with TOMAC in

1, 2-ジクロロエタン>ニトロベンゼン>o-キシレン>p-キシレン>2-ニトロプロパン>トルエン>ベンゼン>m-キシレン>四塩化炭素>クロロホルムの順となった。そして、クロロベンゼンおよびo-ジクロロベンゼン希釈では低酸と高酸の領域がより明確となり、さらに、ニトロベンゼンおよび1, 2-ジクロロエタン希釈では低酸側に比べ高酸側の抽出効果が大きく促進された。

次に、分配比とTable 3に掲げた各希釈剤パラメータとの相関性について検討した。ここで、クロロホルムは水素結合により抽出剤と付加化合物を作り、抽出効果を低下させることが一般に知られているので検討から除外した。その結果、DPShmidtおよびDPMurcus対0.5 mol dm⁻³ 塩酸初濃度における分配比の間で、それぞれ相関係数0.78および0.66程度の相関性しか認められず、その他の組合せについては良好な関係は得られなかった。この原因として、Fig. 2および7からもわかるように、本抽出系では低酸側と高酸側の二つの抽出曲線が大きく重なりあっているため、それらの抽出が互いに影響しあい相関性を悪くしていると推察される。

3・6 抽出温度依存性

抽出温度を15-30°Cまで変化させベンゼン希釈の0.05 mol dm⁻³ TOMACにより、0.5および4 mol dm⁻³ 塩酸溶液からの0.001 mol dm⁻³ ルテニウムの抽出を行い、抽出温度の分配比に及ぼす影響につき検討した結果をFig. 8に示す。

ルテニウムの分配比は塩酸濃度に関係なくいずれも抽出温度の上昇に従って増加し、その温度依存性は4 mol dm⁻³ 塩酸よりも0.5 mol dm⁻³ 塩酸の方がより大きい。そして各々の場合の反応熱(ΔH , KJ mol⁻¹)が0.5および4 mol dm⁻³ 塩酸についてそれぞれ67.4, 5.85と計算され、いずれも吸熱反応であることがわかった。

4. 結 論

ルテニウムの抽出曲線は水相の塩酸初濃度1.5 mol dm⁻³ 付

Fig. 8 Temperature dependence on the distribution ratio. Numerals on curves are initial aqueous hydrochloric acid concentration, mol dm⁻³; Benzene diluent; [TOMAC] = 0.005 mol dm⁻³; [Ru(Ⅲ)] = 0.001 mol dm⁻³

Fig. 8 Temperature dependence on the distribution ratio.

近で極小となり、低酸側と高酸側では抽出される化学種は異なることが示唆された。そして低酸側ではプロトン、高酸側では塩化物イオンが関与し抽出を促進することがわかった。

有機相中に形成される錯体は、低酸側ではR₃R'NRu(OH)₂-Cl₂・2H₂O、高酸側ではR₃R'NRuOCl₂・H₂Oの化学量論的組成であった。

これらの結果は抽出物の赤外吸収スペクトルの測定によっても支持された。

希釈剤の違いによる抽出曲線の形状はいずれも類似であり、抽出は低酸側ではクロロベンゼン、高酸側ではo-ジクロロベンゼンでもっとも効果的であった。

ルテニウムの分配比は抽出温度の上昇に伴い増加し、その依存性は低酸側でより大きいことが判明した。

終わりに、三塩化ルテニウムを提供して戴いたエヌ・イーケムキャット(株)ならびに抽出剤のTOMACを提供して戴いた広栄化学(株)に対し感謝する。

引 用 文 献

- 1) Cleare, M. J., Charlesworth, P. and Bryson, D. J.: J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 29, p. 210, (1979); Al-Baxzi, S. J., Chow, A., Talanta, Vol. 31, p. 815, (1984)
- 2) Taqui Khan, M. M., Ramachandraiah, G. and Shukla, R. S.: Inorg. Chem., Vol. 27, p. 3274, (1988)
- 3) Morris, D. F. C.: Sep. Sci., Vol. 2, p. 635, (1967); Epperson, C. E., Landolt, R. R. and Kessler, W. V.: Anal. Chem., Vol. 48, p. 979, (1976); Chiu, J., Landolt, R. R. and Kessler, W. V.: ibid., Vol. 50, p. 670, (1978); Payne, S. T.: Analyst, Vol. 85, p. 698, (1978)
- 4) Watanabe, H., Utsuyama, H. and Sahara, S.: Chem. Lett., p. 1391, (1990)
- 5) Sato, T., Nakamura, T. and Kuwahara, M.: Solvent Extr. Ion Exch., Vol. 3, p. 283, (1985)
- 6) Horwitz, E. P., Martin, K. A. and Diamond, H.: Solvent Extr. Ion Exch., Vol. 6, p. 859, (1988)
- 7) Sarma, V. C., Sarma, K. P. and Podder, R. K.: Polyhedron, Vol. 7, p. 1727, (1988)
- 8) 日本化学会編: 改訂3版 化学便覧, 基礎編II, p. 502, p. 720, (1984), 丸善, (東京); 浅原照三, 他編: 溶剤ハンドブック, p. 177 (1976), 講談社, (東京)
- 9) Shmidt, V. S., Mezhev, E. A. and Novikova, S. S.: Radio-khimiya, Vol. 9, p. 700 (1967)
- 10) Marcus, Y.: Solvent Extr. Ion Exch., Vol. 7, p. 567, (1989)