

## 固体亚硝酰硝酸钌的合成、结构及性质研究

常桥稳, 周 严, 晏彩先, 沈善问, 赵 静, 叶青松, 姜 婧, 余 娟, 刘伟平, 陈家林\*  
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘 要:** 固体亚硝酰硝酸钌不含卤素、硫、磷等易引起催化剂中毒的元素, 是制备用于煤化工行业的负载型钌催化剂的理想前驱体。以水合三氯化钌为原料, 通过引入亚硝酰基、除去氯离子、萃取提纯制备了固体亚硝酰硝酸钌, 适于固体亚硝酰硝酸钌的规模化合成生产。

**关键词:** 有机化学; 固体亚硝酰硝酸钌; 负载型钌催化剂; 合成; 结构; 性质

**中图分类号:** O614.82<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0033-04

### Synthesis, Structure and Properties of Solid Ruthenium Nitrosyl Nitrate

CHANG Qiaowen, ZHOU Yan, YAN Caixian, SHEN Shanwen, ZHAO Jing,  
YE Qingsong, JIANG Jing, YU Juan, LIU Weiping, CHEN Jialin\*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Ruthenium(III) nitrosyl nitrate is a relatively ideal precursor for preparing supported ruthenium catalysts used in coal chemical industry. The compound is free of harmful elements to the catalysts such as halogens, sulfur, phosphorus. A process involves introduction of nitrosyl, removal of chloride ions and extraction of the ruthenium nitrosyl product from the reaction system. The process is acceptable for large-scale production of solid ruthenium nitrosyl nitrate.

**Key words:** organic chemistry; solid ruthenium(III) nitrosyl nitrate; supported ruthenium catalyst; synthesis; structure; properties

负载型钌催化剂具有很好的催化活性, 在石油化工、有机合成、环境工程、制药工业等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。载体、助剂和钌活性前驱体是影响负载型钌催化剂催化性能的主要因素。钌的电子结构为  $4d^7 5s^1$ , 在元素周期表中的所有元素中具有最多的氧化态, 每一种电子结构又具有多种几何结构, 为合成多样的钌配合物提供良好的基础<sup>[2]</sup>。负载型钌催化剂中活性组分钌是通过钌前驱体化合物引入。到目前为止, 用于制备负载型钌催化剂的前驱体<sup>[3-4]</sup>主要有水合三氯化钌( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、十二羰基三钌( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ )、亚硝酰硝酸钌( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ )、乙酰丙酮钌( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ )、钌酸钾( $\text{K}_2\text{RuO}_4$ )

等。在钌的各种化合物中,  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 是最常见的钌化合物, 其性质稳定, 价格便宜, 可溶于水和部分有机溶剂, 广泛应用于制备负载型钌催化剂。但由于这种活性前驱体中含有大量的氯离子, 在催化剂制备过程中催化剂上残留的氯离子无法完全除去, 对催化性能具有一定的抑制作用。研究表明: 不含卤素的钌前驱体化合物如  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  是制备负载型钌催化剂的理想前驱体, 但这类化合物的价格较高, 阻碍了在工业中的应用。文献报道<sup>[5-10]</sup>和市面上销售的亚硝酰硝酸钌绝大多数为亚硝酰硝酸钌的硝酸溶液, 亚硝酰基的引入不完全, 这样的亚硝酰硝酸钌不稳定, 只有在酸性条

收稿日期: 2013-02-22

基金项目: 云南省院所技术开发专项(2011CF013、2012CF003)、云南省应用基础研究项目(2010ZC250)和云锡集团科技计划项目(2012-57A)。

第一作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 主要从事铂族金属功能配合物研究开发工作。E-mail: changqiaowen@126.com

\*通讯作者: 陈家林, 男, 教授, 主要从事贵金属材料化学的研究开发工作。E-mail: cjl@ipm.com.cn

件下才能稳定存在,浓缩成固体后部分分解为金属钌。这种溶液酸度较高,不利于负载型钌催化剂的制备,同时也会影响到催化剂的催化活性。近来,一些企业已逐步采用固体亚硝酰硝酸钌替代亚硝酰硝酸钌溶液用作制备负载型钌催化剂的活性前驱体,其优点是可以根据需要的浓度配制含亚硝酰硝酸钌的浸渍溶液,也可以用硝酸调节制备催化剂所需的 pH 值,更有利于负载型钌催化剂的制备。存在的问题主要是固体亚硝酰硝酸钌的成本较高,不适于工业化应用。因此,为了降低成本,固体亚硝酰硝酸钌的批量化生产工艺研究具有重要的现实意义。

作者所在实验室研制了一种制备固体亚硝酰硝酸钌的方法,实现了固体亚硝酰硝酸钌的批量生产,通过红外光谱研究了 Ru 与 NO 的配位方式,探讨了固体亚硝酰硝酸钌的理化性质。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

水合三氯化钌(贵研铂业股份有限公司,钌含量 37.0%,质量分数,下同),硝酸银(贵研铂业股份有限公司),乙醚、亚硝酸钠、盐酸(天津化学试剂一厂,分析纯),无水乙醇(重庆川东化工有限公司化学试剂厂,分析纯)。

### 1.2 仪器

玻璃反应釜(10 L,日本东京理化仪器公司),旋转蒸发仪(10 L,瑞士 BUCHI R-220),磁力搅拌器(IKA RCT Basic),DZG-6050 型真空干燥箱(上海森信实验仪器有限公司),FTS-135 型红外光谱仪,

NETZSCH STA 409 PG/PC 型热分析仪。

### 1.3 固体亚硝酰硝酸钌的合成

将 1500 g 水合三氯化钌溶于 5 L 1 mol/L 的盐酸溶液中,加热回流,逐滴加入适量的亚硝酸钠溶液,随着红棕色气体 NO<sub>2</sub> 的释放,溶液由深红色变为深紫色,继续反应 4 h,蒸馏除去水,得到固体混合物。用无水乙醇除去固体中的 NaCl,得到中间体 Ru(NO)Cl<sub>3</sub>。将得到的中间体 Ru(NO)Cl<sub>3</sub> 溶于二次去离子水中,加入适量硝酸银溶液,搅拌,加热回流 5 h,至反应液用 NaCl 目视法检查不出游离的银离子,过滤除去 AgCl 沉淀,得到亚硝酰硝酸钌溶液,蒸干得到亚硝酰硝酸钌固体粗品。用乙醚溶解粗品,过滤除去不溶物,将滤液蒸干,得到固体亚硝酰硝酸钌产品 1290 g,产率为 90%。

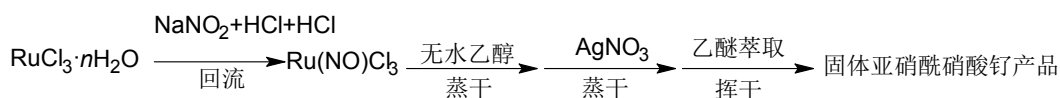
### 1.4 结构及性质测定

红外光谱(IR)表征以 KBr 压片,在 FTS-135 型红外光谱仪上测定;热重差热分析(TG-DTA)为空气气氛,以 10 °C/min 升温速率,在 NETZSCH STA 409 PG/PC 型热分析仪上测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固体亚硝酰硝酸钌的合成

固体亚硝酰硝酸钌的合成方法主要包含 3 个步骤:① 将水合三氯化钌和亚硝酸钠反应生产亚硝酰氯化钌中间体;② 中间体与硝酸银作用,得到亚硝酰硝酸钌溶液;③ 用乙醚萃取亚硝酰硝酸钌,萃取液蒸发乙醚即得到亚硝酰硝酸钌固体。工艺路线为:



### 2.2 固体亚硝酰硝酸钌的结构

#### 2.2.1 钌含量及杂质含量测定

实验中测得各批次固体亚硝酰硝酸钌中的钌含量(表 1),钌含量均高于 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的理论值(32.06%)。这主要是由于亚硝酰硝酸钌易水解,只能在酸性溶液中稳定存在,从溶液中得到固体的过程中水解生成了 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>。

表 1 不同批次固体亚硝酰硝酸钌的钌含量

Tab.1 Ruthenium content in solid ruthenium(III) nitrosyl nitrate for 4 different batches

| 批次    | 1     | 2     | 3     | 4    |
|-------|-------|-------|-------|------|
| 钌含量/% | 38.23 | 38.82 | 38.54 | 38.9 |

杂质含量对催化剂的催化性能有着重要的影响。采用 ICP 光谱法测定  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  固体的金属杂质含量, 采用目视比色法测定了氯离子含量, 杂质元素含量结果列于表 2。

表 2 固体  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  的杂质元素含量

Tab.2 Contents of impurity in solid ruthenium(III) nitrosyl

nitrate for 4 different batches

| 杂质元素 | Na    | K     | Ag    | Cl    |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 含量/% | <0.15 | <0.10 | <0.10 | <0.05 |

由表 2 可见, 各金属杂质元素含量均小于 0.2%, 氯离子含量小于 0.05%, 各项指标均达到了制备载体催化剂的要求。

### 2.2.2 红外光谱测定

采用 KBr 压片, 测定了固体亚硝酰硝酸钌的红外光谱图(见图 1)。图 1 结果表明, 在  $1911.19\text{ cm}^{-1}$  处出现钌与亚硝酰基( $\text{Ru}-\text{NO}$ )配位的特征吸收峰, 证明了亚硝酰基已被引入到  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  固体, 使得化合物更加稳定, 这与从溶液中得到固体时, 亚硝酰硝酸钌没有分解为金属钌相符合。

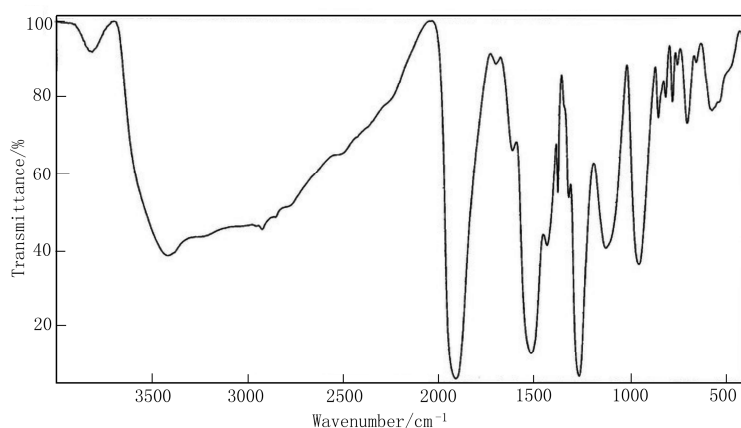


图 1 固体亚硝酰硝酸钌的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of solid ruthenium (III) nitrosyl nitrate

### 2.3 固体亚硝酰硝酸钌的理化性质

固体亚硝酰硝酸钌为棕黄色或深红棕色、易吸潮, 溶于水、乙醚、丙酮等溶剂中, 遇水发生水解, 水解产物为  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$ , 水解后钌含量高于理论值。 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  只有在酸性条件下才能稳定存在, 固体亚硝酰硝酸钌是  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  及其水解产物的混合物。使用时可用水溶解, 滴加少量的稀硝酸后, 其水解物  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$  即可转化

为  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 。在制备负载型钌催化剂的过程中, 以亚硝酰硝酸钌前驱体引入活性组分钌, 需要在高温下使亚硝酰硝酸钌分解为金属钌, 在实验中采用热重差热分析(TG-DTA)研究了固体亚硝酰硝酸钌的热化学性质(图 2)。从 TG-DTA 曲线可以看出, 样品在  $72^\circ\text{C}$  开始失重, 到  $387^\circ\text{C}$  时分解完全, 同时伴随有尖锐的放热峰, 根据损失质量推算, 分解得到的钌最终被空气中的氧氧化为  $\text{RuO}_2$ 。

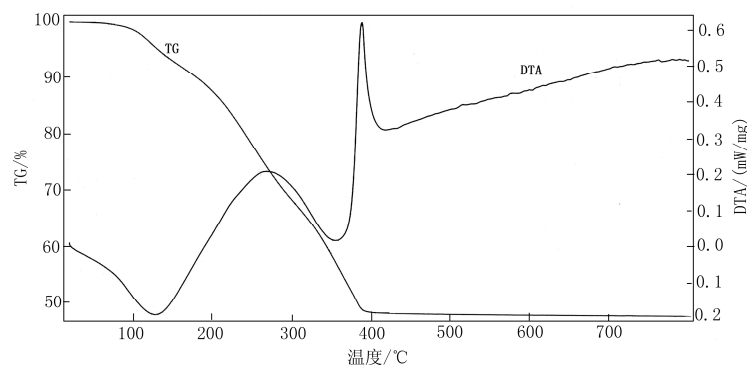


图 2 固体亚硝酰硝酸钌的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves of solid ruthenium (III) nitrosyl nitrate

### 3 结论

以水合三氯化钌为原料,在盐酸介质中,加入亚硝酸钠引入亚硝酰基,制备得到亚硝酰氯化钌中间体,再加入硝酸银除去中间体中的氯离子,乙醚萃取除去杂质离子,挥干乙醚,即得到固体亚硝酰硝酸钌。本方法操作简单,产率高达 90%,适于规模化生产。红外光谱测定表明亚硝酰基引入到了配合物中,增强了配合物的稳定性。固体亚硝酰硝酸钌易水解,水解产物为  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$ ,导致了钌含量高于理论值。

### 参考文献:

- [1] 高冬梅, 祝一锋. 负载型钌催化剂在化工中的应用[J]. 浙江化工, 2004, 35(1): 20-23.  
Gao Dongmei Zhu Yifeng. Application of supported ruthenium catalysts in chemical industry[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2004, 35(1): 20-23.
  - [2] 吴松, 熊晓东, 王胜国. 钌催化剂在有机合成中的应用[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 237-243.  
Wu Song, Xiong Xiaodong, Wang Shengguo. Applications of ruthenium catalyst in organic synthesis[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(2): 237-243.
  - [3] 华金铭, 郑起, 林性怡, 等. 水煤气变换催化剂研究新进展[J]. 分子催化, 2004, 18(1): 68-80.
  - [4] 柴海芳, 韩文锋, 朱虹, 等. 氯对钌基氨合成催化剂的影响[J]. 化学进展, 2006, 18(10): 1262-1269.  
Chai Haifang, Han Wenfeng, Zhu Hong, et al. The effect of chloride ion on ruthenium supported catalyst for ammonia synthesis[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(10): 1262-1269.
  - [5] 魏启慧, 侯淑彬. 亚硝酰钌硝酸基络合物和亚硝酰钌硝酸基络合物的制备和鉴定[J]. 原子能科学技术, 1978, 12(2): 152-156
  - [6] 俞誉福, 何阿弟, 郑志坚, 等. 亚硝酰钌硝酸盐的光解速率研究[J]. 科学通报, 1985, 30(21): 1630-1632.
  - [7] 寇拴虎, 郑志坚, 郑成法. 硝酸介质中亚硝酰硝酸钌配合物的光分解反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(2): 1-5.  
Kou Shuanhu, Zheng Zhijian, Zheng Chengfa. Studies on photolysis of nitrosyl ruthenium complexes in nitric acid media[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1997, 19(2): 1-5.
  - [8] 胡震山. 亚硝酰钌的状态变化及其某些萃取行为[J]. 原子能科学技术, 1981, 15(05): 605-609.
  - [9] Fletcher J M, Jenkins I L, Lever F M, et al. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium[J]. Journal Inorganic and Nuclear Chemistry, 1995, 57(1): 378-401.
  - [10] Fletcher J M, Brown P G M, Gardner E R, et al. Nitrosyl-ruthenium nitrate complexes in aqueous nitric acid[J]. Journal Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959, 23(12): 154-173.
- \*\*\*\*\*
- (上接第 32 页)
- [13] 张汉平, 黎小浪. 提高大姚铜矿银回收率选矿试验研究[J]. 云南冶金, 2001, 30(3): 18-21.  
Zhang Hanping, Li Xiaolang. Concentration experiment for improving recovery of silver in Dayao copper mine[J]. Yunnan Metallurgy, 2001, 30(3): 18-21.
  - [14] 李永战, 丁大森. 提高武山铜矿铜金银浮选回收率的研究与应用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2002(5): 37-39.
  - [15] 钟宏, 刘广义, 王晖, 等. 弱碱性介质中提高永平铜矿铜金银回收率的研究[J]. 矿冶, 2003, 12(3): 21-24.  
Zhong Hong, Liu Guangyi, Wang Hui, et al. Study on improving the recoveries of copper gold and silver in weakly alkaline medium at Yongping copper mine[J]. Mining and Metallurgy, 2003, 12(3): 21-24.