

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОННОГО
ОБМЕНА В АНАЛИЗЕ ПЛАТИНОВЫХ
МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва—1959 г.

ЧЛЕН АКАДЕМИИ НАУК СССР
Институт биологии и химии
Академии наук СССР

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ
член-корреспондент АН СССР
Н. К. ПШЕНИЦЫН

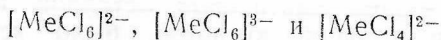
ВВЕДЕНИЕ

Анализ руд и продуктов их переработки, содержащих платиновые металлы, сложен, требует большой затраты времени и труда и не всегда дает достаточно точные результаты. Присутствие примесей очень осложняет выполнение анализа.

Наиболее распространенным аналитическим методом по отделению благородных металлов от металлов платиновой группы является гидролитический метод Лейдье. Этот метод, после некоторого уточнения Джилкристом, все же имеет ряд недостатков, из которых основным является неполное отделение некоторых металлов, как-то: меди, никеля и свинца от платиновых металлов, а также необходимость переосаждения осадка соединений благородных металлов вследствие захвата последним платиновых металлов.

Поэтому первоочередной задачей в деле усовершенствования метода анализа материалов платиновой промышленности является разработка точного и быстрого метода для отделения благородных металлов, в первую очередь меди, никеля, железа и свинца, от металлов платиновой группы.

Способность платиновых металлов образовывать комплексные анионы типа:



устойчивые в растворе в присутствии ионов хлора, является вполне достаточным основанием для отделения платиновых металлов при помощи ионообменных смол от металлов, образующих в растворе катионы, как-то: медь, никель, железо и др.

Мысль о возможности применения катионитов для отделения платиновых металлов от благородных металлов высказа-

звалась Д. И. Рябчиковым, Блазиусом и Вахтелем, но мы не нашли экспериментального исследования по этому вопросу.

Задачей настоящего исследования было нахождение оптимальных условий для отделения меди, никеля, железа и свинца от платины, палладия, родия и иридия методом ионного обмена.

Разделение родия и иридия методом ионного обмена было вторым вопросом, решить который было необходимо, так как до настоящего времени не разработано метода удовлетворяющего быстротой и точностью потребности платиновой промышленности.

ОТДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ МЕДИ, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Для выяснения возможности количественного отделения меди, никеля, железа и свинца от металлов платиновой группы было исследовано поведение разделяемых элементов на колонке с катионитом КУ-1 в зависимости от кислотности раствора и концентрации хлористого натрия.

В растворах комплексных хлоридов платиновых металлов имеют место гидратационно-гидралитические реакции, в результате которых в конечном итоге образуются аквакатионы. Последние будут сорбироваться катионитом вместе с неблагородными металлами. Опыты показали, что значительная часть родия, иридия и рутения поглощается катионитом, если исходный раствор не был предварительно нагрет с соляной кислотой. Хлорородиат, растворенный в воде наиболее легко образует комплексные аквакатионы.

Опытами было установлено, что после 25-ти дневного хранения раствора хлорородиата, катионитом сорбируется около 10% родия. В связи с этим было введено выпаривание исходного раствора с концентрированной соляной кислотой в присутствии хлористого натрия.

В результате исследования взаимодействия катионита с чистыми растворами платиновых металлов, предварительно обработанными соляной кислотой, было установлено, что анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ достаточно устойчив в среде с 0,1% NaCl при pH раствора $\approx 1-2$ и погрешность при определении родия не превышает трех процентов. Анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ устойчив как в присутствии хлористого натрия, так и в отсутствии последнего, и платина не сорбируется катионитом. Анион $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ устойчив при взаимодействии с катионитом только в среде с 1% хлористого натрия при pH раствора $\approx 1-2$, и палладий практически

полностью проходит в этих условиях в фильтрат. Погрешность в определении палладия в фильтрате не превышает 0,6%.

Платину и палладий определяли, восстанавливая каломелью. Родий и иридий определяли или при помощи тиомочевины, или родий осаждали сероводородом, а иридий — сернистым натрием и соляной кислотой.

Неблагородные металлы в фильтрате определяли колориметрическими методами. Определение динамической обменной емкости по Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} в условиях наиболее полного прохождения платиновых металлов в фильтрат дал основание для расчета необходимого количества катионита с целью отделения Pt, Pd, Rh и Ir от меди, никеля, железа и свинца. При проведении опытов по отделению платиновых металлов от благородных металлов с синтетическими растворами были получены удовлетворительные результаты.

В результате проведенного исследования была изменена схема анализа концентратов платиновой промышленности — введен метод ионного обмена для отделения родия и иридия от благородных металлов.

Проверка разработанного метода при анализе производственных материалов, содержащих платиновые металлы показала, что применение метода ионного обмена для отделения благородных металлов от родия и иридия сокращает время проведения анализа и дает вполне удовлетворительные результаты.

Применение метода ионного обмена в сочетании с методами осаждения при анализе бедного шлама, содержащего платину, палладий и родий с целью выделения чистой суммы платиновых металлов дало хорошие результаты.

Разработанный метод применили Н. К. Пшеницын, Н. А. Езерская и В. Д. Ратникова при анализе аффинированного иридия с целью отделения меди, никеля и железа от иридия и определения этих металлов полярографическим методом. Авторы получили удовлетворительные результаты при содержании меди от 4 до 400 г/т, никеля от 2 до 400 г/т и железа от 10 до 600 г/т, что говорит о чувствительности этого метода.

ОТДЕЛЕНИЕ РОДИЯ ОТ ИРИДИЯ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ИОННОГО ОБМЕНА

За последние годы появился ряд работ по применению метода ионного обмена для отделения родия от иридия. Авторы опубликованных работ осуществляют разделение родия и иридия, используя или различие в сорбируемости $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и

$[\text{IrCl}_6]^{2-}$ сильноосновными анионитами, или способность Rh и Ir образовывать в одних и тех же условиях комплексные ионы с противоположными зарядами.

Одни из этих работ (Мак—Невин, Круммет; Блазиус и Вахтель) не привели к полному разделению этих металлов, другие методы (Клауегт с соавт.) трудоемки. Работа Берга и Сенна по разделению Rh и Ir ионным обменом с тиомочевинной в качестве адденда казалась перспективной, но требовала дополнительного исследования как в направлении уточнения условий, при которых происходит разделение родия и иридия, так и в определении тиомочевинных соединений родия и иридия, в виде которых эти металлы разделяются.

Метод ионного обмена особенно эффективен при разделении разноименно заряженных ионов. Часто получение ионов с разными зарядами в одних и тех же условиях в практике ионообменной хроматографии осуществляется за счет различия в устойчивости комплексных соединений разделяемых элементов. В случае платиновых металлов полный переход из аниона в катион или наоборот за счет, например, незначительного изменения кислотности раствора маловероятен. Задача получения ионов с разными зарядами с целью разделения Rh и Ir решалась нами по-иному, а именно определялась скорость внедрения аминов во внутреннюю сферу хлорородиата и хлороиридата. При большом различии в скорости образования комплексных катионов можно было ожидать, что разделение родия и иридия пройдет количественно. Отделение родия от иридия производилось на сульфокатионите КУ-2 в водородной форме в динамических условиях.

а) Отделение родия от иридия методом ионного обмена с помощью тиомочевины

В результате определения относительной скорости образования тиомочевинных комплексных катионов родия и иридия при 75° ионным обменом на катионите было установлено, что средняя скорость образования тиомочевинных катионов родия в этих условиях примерно в 4 раза больше, чем для иридия.

Такого различия в скорости образования тиомочевинных катионов недостаточно для количественного разделения этих металлов при одинаковой их концентрации.

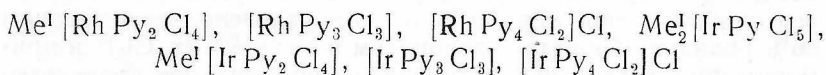
В большинстве материалов платиновой промышленности, содержание родия больше содержания иридия, поэтому считалось возможным проводить исследование с растворами, в которых концентрация иридия была бы меньше концентрации родия. Было установлено на чистых растворах родия и иридия,

что при концентрации иридия в пять раз меньшей по сравнению с концентрацией родия иридий проходит в фильтрат практически количественно.

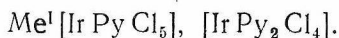
В результате исследования по влиянию различных факторов (концентрации родия и иридия, температуры, избытка тиомочевины и др.) на сорбцию родия и иридия катионитом было установлено, что решающее влияние на сорбцию иридия катионитом оказывает избыток тиомочевины. В связи с этим количественное разделение родия и иридия ионным обменом с тиомочевинной в качестве адденда произвести не удалось. Таким образом не было получено подтверждения данных Берга и Сенна по разделению родия и иридия ионным обменом с тиомочевинной в качестве комплексообразующего реагента.

б) Отделение родия от иридия методом ионного обмена с помощью пиридина

Известны следующие пиридиновые соединения родия и иридия:



и для четырехвалентного иридия



Пиридиновые соединения четырехвалентного иридия получают окислением пиридиновых соединений трехвалентного иридия. Разделения родия и иридия методом ионного обмена с пиридином в качестве адденда проводилось двумя путями: во-первых, реакцию хлорородиата и хлороиридата с пиридином проводили в присутствии окислителя (Cl_2) с тем, чтобы иметь в растворе незлектролит $[\text{Ir Py}_2 \text{Cl}_4]$ и катион $[\text{Rh Py}_4 \text{Cl}_2]^+$, во-вторых, использовали различие в скорости образования дихлоротетрапиридиновых соединений родия и иридия для разделения этих металлов на катионите. Разделение родия и иридия в присутствии окислителя не дало положительных результатов.

Предварительными опытами было установлено, что сорбция родия катионитом проходит полнее, если с пиридином реагирует желтая гидратированная форма хлорородиата. В связи с этим определение относительной скорости образования $[\text{Rh Py}_4 \text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Ir Py}_4 \text{Cl}_2]^+$ проводили с растворами гидроли-

зованного хлорородиата и хлороиридата, а также с растворами хлорородиата натрия и пентахлороаквоиридата аммония в 10% -ном растворе хлористого натрия. Измерением спектров поглощения растворов хлорородиата и хлороиридата, содержащих 10% хлористого натрия, до и после нагревания в течение 30 мин. было установлено, что в растворе, по-видимому, находятся $H_2 [Rh Cl_5 H_2 O]$ и $H_2 [Ir Cl_5 H_2 O]$. Для того, чтобы не было поглощения родия и иридия катионитом за счет аквокатионов, после окончания реакции с пиридином в раствор при нагревании вводили концентрированную соляную кислоту до 1 N концентрации.

Установлено, что образование $[Rh Py_4 Cl_2]^+$ проходит примерно в 6,5 раз быстрее, чем $[Ir Py_4 Cl_2]^+$.

В результате исследования влияния избытка пиридина, продолжительности реакции, кислотности раствора на сорбцию родия и иридия катионитом были найдены условия, в которых практически количественно можно отделить родий от иридия. Опытами по сорбции родия и иридия катионитом после взаимодействия хлорородиата и хлороиридата с пиридином с последующей обработкой растворов соляной кислотой и не подвергавшихся такой обработке было определено, что в среднем 96% родия сорбируется катионитом в виде $[Rh Py_4 Cl_2]^+$ и примерно 3% — в виде аквокатионов. Незначительное количество иридия, сорбируемое катионитом также, по-видимому, состоит из $[Ir Py_4 Cl_2]^+$ и аквокатионов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что свежеприготовленные комплексные хлориды платины, палладия, родия и иридия в присутствии ионов хлора не сорбируются катионитом.

2. Изучены условия количественного отделения меди, железа, никеля и свинца от платины, палладия, родия и иридия на катионите КУ-1.

3. Найдено, что применение ионного обмена при анализе материалов, содержащих платиновые металлы, с целью отделения меди, никеля, железа и свинца от родия и иридия сокращает время проведения анализа по сравнению с ранее применявшимся методом и дает вполне удовлетворительные результаты.

4. В результате исследования не получено подтверждения данных Берга и Сенна по разделению родия и иридия методом ионного обмена с помощью тиомочевины.

5. Установлено, что скорость образования тиомочевинных комплексных катионов родия в исследованных условиях ~ в 4 раза больше, чем скорость образования тиомочевинных комплексных катионов иридия.

6. Установлено, что скорость образования $[\text{Rh Py}_4 \text{Cl}_2]^+$ в исследованных условиях примерно в 6,5 раз больше скорости образования $[\text{Ir Cl}_2 \text{Py}_2]^+$.

7. Найдено, что в результате взаимодействия гидролизованного раствора хлорородиата с пиридином получается, главным образом ($\approx 96\%$) комплексный катион $[\text{Rh Py}_4 \text{Cl}_2]^+$ и ~ 3% аквакомплексов, в виде которых родий и поглощается катионитом.

8. Разработаны условия, при которых возможно произвести практически удовлетворительное разделение родия и иридия методом ионного обмена с пиридином в качестве адденда.

Опубликованные материалы, вошедшие в диссертацию:

1. Н. К. Пшеницын, К. А. Гладышевская, Л. М. Ряхова — Ж — неорганической химии 2, 5, 1057 (1957).
2. Н. К. Пшеницын, К. А. Гладышевская, Л. М. Ряхова — «Анализ благородных металлов», сб. статей и докладов под ред. Н. К. Пшеницына и О. Е. Звягинцева. Изд. АН СССР, М., 1959.

Подписано к печати 18/VIII 1959 г.

Формат бум. 60×92 1/16 печ. л. 0,75—0,75 уч.-изд. л.

Тираж 165 экз. Т-08677. Тип. заказ 199

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

3-я тип. Изд-ва АН СССР
Н.-Басманная, 23