

在高氯酸溶液中Rh(Ⅲ)和Ir(Ⅲ)的 离子交换行为及分离的研究

何寿椿 周维金 江林根*

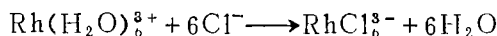
(北京大学技术物理系)

本文研究了在高氯酸溶液中, $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 在强酸性阳离子交换树脂上的行为, 测得在不同酸度的高氯酸溶液中 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的分配比。分别测得 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 在柱上的洗脱曲线和分离曲线, 讨论了在高氯酸中Rh(Ⅲ)和Ir(Ⅲ)分离的可能性。

关键词: 铑 铱 离子交换 分离

前 言

贵金属的离子交换分离纯化, 已有许多研究。S. J. AL-Bazi和A. Chow^[1]的评述作了较全面的总结。从所列资料可见, 对于铑与其他铂族元素的离子交换分离, 大多利用铑及其他铂族元素的离子在水溶液中容易形成配位化合物, 根据配离子的电荷差别或在离子交换树脂上的分配比差别进行分离。W. M. MacNeven 和 McKay^[2]首先利用了适当条件下Rh(Ⅲ)可以形成 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 而其他铂族元素如Pt、Pd、Ir在氯离子存在时只能形成 MCl_x^{3-x} (M代表铂族元素, X为其氧化态), 用阳离子交换树脂可将Rh与Pt、Pd、Ir分离。但由于铂族元素容易形成多核配合物, 而且当溶液中 Cl^- 离子浓度较大时,



反应的速度将加快^[3], 总难免有 $[\text{RhCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-x}$ (x: 1~6) 产生。所以实际上很难做到Rh与Pt、Pd、Ir的完全分离。尤其是Rh与Ir在溶液中的行为极其相似, 两者的分离难度就更大些。为了研究真正的 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的离子交换行为, 并寻找制备纯 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的条件, 采用高氯酸作介质进行研究。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

金属铑粉、铱粉, 本实验室提纯, 经光谱分析纯度优于99.9%。

本文于1985年11月11日收到。

* 本系81届毕业生陈先参加了部分实验工作。

^{192}Ir 核素, 北京原子能研究院提供。

强酸性阳离子交换树脂, 交联度8%, 粒度150—200目, 核工业部北京第五研究所提供。

高氯酸, 盐酸, 氯化亚锡, 氢氧化钠均为北京化工厂产品, 分析纯。

UV-240紫外可见分光光度计, 日本岛津制作所。

非形 γ 单道探测器, 核工业部北京综合仪器厂。

pHs-73型酸度计, 天津永红仪器厂。

二. 实验方法

铑、铱溶液的配制:

$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 溶液的配制: 金属铑粉与过量10倍的焦硫酸钾在瓷坩埚中混合, 在马弗炉中650℃熔融5小时, 冷却后熔块溶于蒸馏水中。加NaOH溶液调至pH为12, 生成黄色 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在60℃陈化一小时, 过滤洗净 Cl^- 离子, 沉淀溶于高氯酸中, 即得含 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 溶液。在UV-240上测得吸收曲线1(图1)。

$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 溶液的配制: 金属铱粉与过量20倍的 Na_2O_2 在镍坩埚中混合, 在马弗炉中加热到700℃共熔5小时, 熔块用盐酸溶解。溶液加热煮沸2小时, 调pH至1左右, 用HDEHP—煤油溶液(0.6M, 80%皂化)萃取除去从镍坩埚溶解的镍。水相用NaOH调pH至12, 通 Cl_2 , 得 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤洗涤到无 Cl^- 离子, 沉淀溶于高氯酸, 即得含 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 溶液, 在UV-240上测得吸收曲线2(图1)。在测交换容量和洗脱曲线前需在溶液中加入用同样方法处理的含 ^{192}Ir 的溶液。

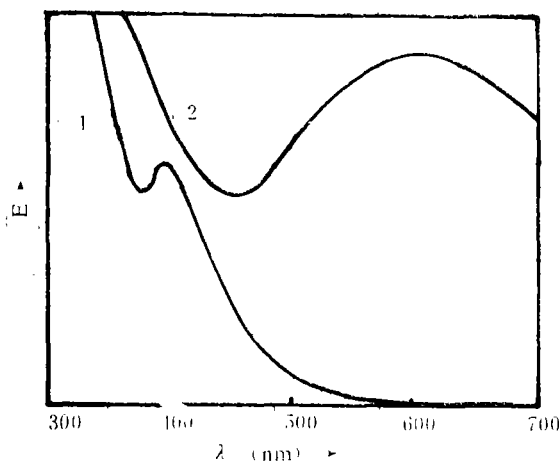


图1 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的电子吸收谱

1— $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2— $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (在0.8M HClO_4 中)

Fig.1 Electron absorption spectra 1— $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2— $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (in 0.8M HClO_4)

$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 滴定曲线的测定:

取含 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 溶液 1.0 和 2.0 毫升, 分别用 14.0 和 13.0 毫升水稀释。小烧杯置电磁搅拌器上, 从 10 毫升碱式滴定管连续滴入浓度为 0.248 M 的 NaOH 溶液, 用玻璃电极连续测定溶液的 pH 值, 作出 pH 对 NaOH 体积的曲线 (图 2)。

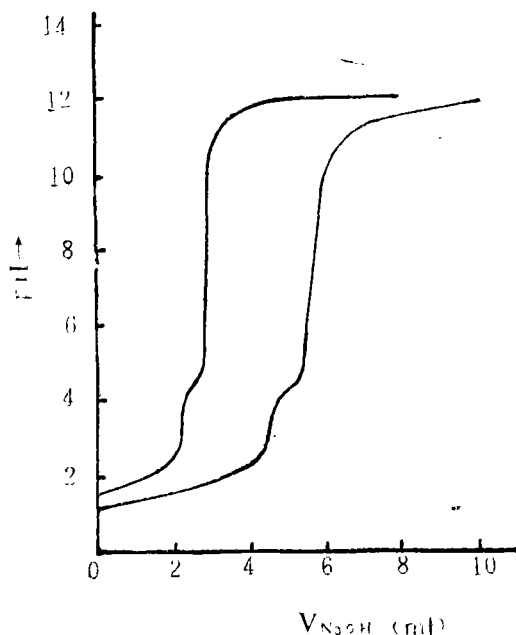


图 2 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的滴定曲线

NaOH: 0.248M; 1—Rh: 5.78mg; 2—Rh: 12.56mg

Fig.2 Titration curves of Rh(III) in perchloric acid solution with 0.248M NaOH, 1—Rh: 5.78mg 2—Rh: 12.56mg

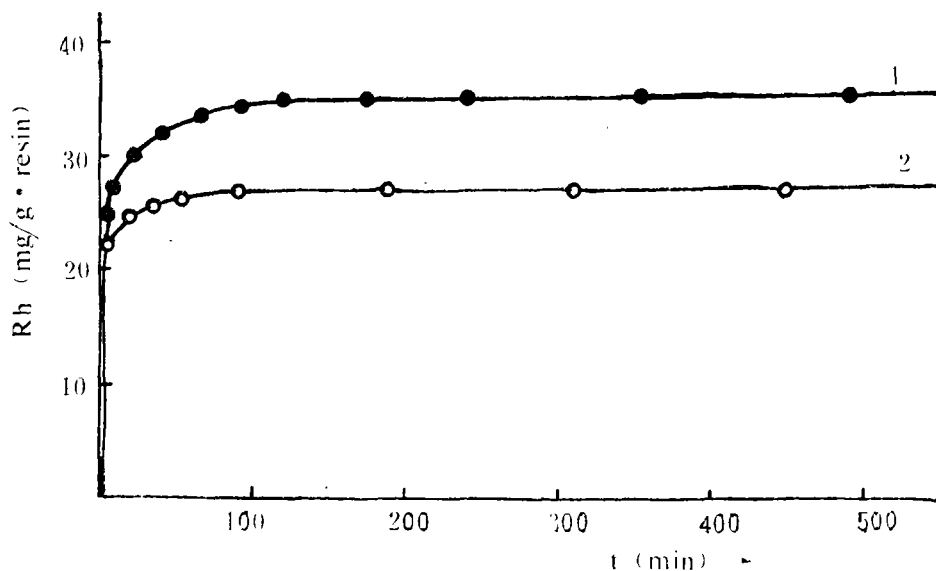
$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 在阳离子交换树脂上平衡时间的测定。

$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的平衡时间测定: 称取经 60—70°C 干燥六小时的氢式阳离子交换树脂若干份, 每份 0.5 克, 置磨口平衡管中, 每份中加入铑浓度为 4.5 毫克/毫升的溶液 3.0 毫升, 再加入 3.0 毫升 0.8 M HClO_4 。在机械振荡器上摇震。间隔一段时间取出一份, 用分光光度法测定水相中铑的含量。作单位重量树脂吸附铑的量对时间的曲线, 见图 3 (1)。

$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的平衡时间的测定: 方法同铑。Ir 的测量用 ^{192}Ir 核素, 只测水相中的 γ 放射性, 作图, 见图 3 (2)。

$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 在阳离子交换树脂上分配比的测定:

确定了平衡所需时间后, 用同样方法, 在几支平衡管内称好树脂, 加入铑的量最后为 2.25 毫克/毫升和 1.50 毫克/毫升。高氯酸的浓度为 6.0、4.0、2.0、1.0、0.5 和 0.1 M。在室温下震荡 3 小时, 分析平衡水相中铑的含量。按照下列公式计算分配比⁽⁴⁾。

图3 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的平衡时间1— $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2— $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Fig.3 Equilibrium time of $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 1— $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2— $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

$$K_d = \frac{\text{树脂吸附的铑(克)}/\text{干树脂重(克)}}{\text{溶液中存留的铑(克)}/\text{溶液体积(毫升)}}$$

$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的分配比测定法同铑。分析方法同前。

柱上操作方法

$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的洗脱曲线和回收率测定：称取5克氢式干树脂，加水溶胀后，装入玻璃管中，形成直径×高=18毫米×45毫米的柱子（截面积为2.54厘米²，柱体积11.5厘米³），用水洗至中性。测洗脱曲线时在床顶部小心加入4.0毫升、铑浓度为4.57毫克/毫升的溶液，调节流速为1.5毫升/分（直线速度为0.6毫升/厘米²/分）依次用45毫升2 M HClO_4 和25毫升6 M HClO_4 洗脱，最后用16毫升6 M HCl 解吸 Rh^{3+} （图4）。测 Rh^{3+} 的回收率用同一根柱子。用6 M HCl 充分洗柱，然后用水洗至中性，从柱顶加入10毫升、铑浓度为4.57毫克/毫升、0.8 M HClO_4 的溶液。流速同前。先用40毫升6 M HClO_4 洗脱，然后改用40毫升6 M HCl 洗脱，分别收集于50毫升容量瓶中测回收率。

$\text{Ir}(\text{H}_3\text{O})_6^{3+}$ 的洗脱曲线：同上面同一根柱子，转成氢式后，用水洗至中性。从柱顶加4.0毫升用¹⁹²Ir标记的 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 2 M HClO_4 溶液，调节流速同前，用56毫升2 M HClO_4 洗脱，每份收集1毫升，最后用6 M HCl 洗柱（图4）。

以上各步中铑的含量测定均用氯化亚锡比色法^[5]。

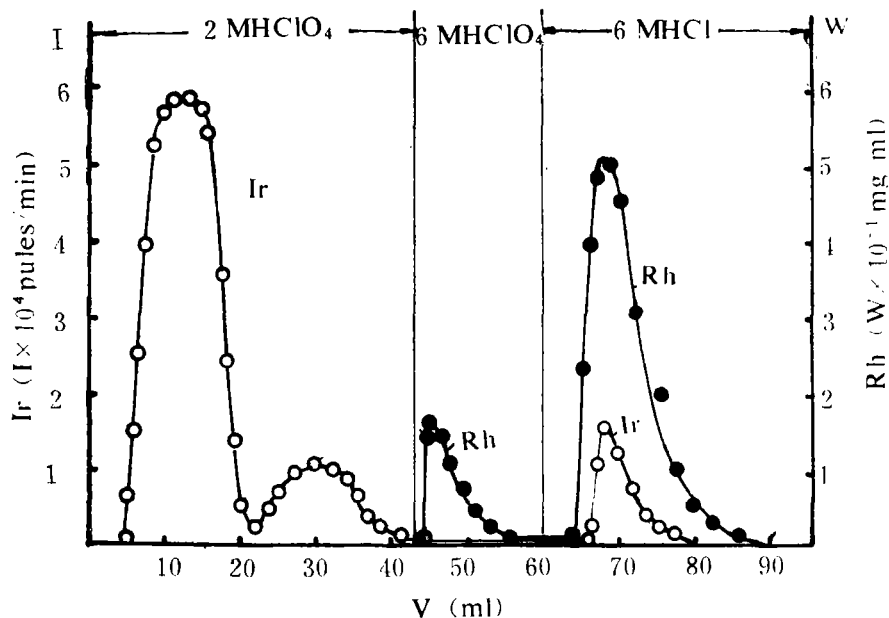


图4 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 的洗脱曲线

(图中Ir含量 1×10^4 脉冲/分相当Ir约为0.1mg/ml)

Fig.4 Elution curves of $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$

(Ir: 1×10^4 pulse/min correspond to 0.1mg/ml)

结果与讨论

1. 在高氯酸溶液中由于不存在其他配位基, $\text{Rh}(\text{III})$ 和 $\text{Ir}(\text{III})$ 均以简单的水合物 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 形式存在。从两者的电子吸收光谱可以得到证实。 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 在396nm处, $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 在586nm处各有一特征吸收峰(图1)。

2. 从平衡与时间关系曲线可以看出, $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 在阳离子交换树脂上的交换反应速度相当快。40分钟即可达到平衡交换容量的90%以上, 120分钟达到96%, 但要达到平衡则要8小时以上。实验测得 Rh^{3+} 在所采用的阳离子交换树脂上交换容量为33.5毫克/克干树脂(约为1.0毫克当量/克干树脂), 比理论交换容量1.5毫克当量/克干树脂略小, 这可能与溶液中有0.8M的 H^+ 有关。 Ir^{3+} 的交换容量因用放射性示踪法相对测量故未能求出。

3. 从图2铑的滴定曲线看出, 当溶液中 $\text{Rh}(\text{III})$ 的含量不同时所得曲线相对横轴的位置也不同。曲线2所代表的含 $\text{Rh}(\text{III})$ 量为曲线1的二倍, 其位置也相应向右移动一定距离。两条曲线在pH 2—4之间有第一个突跃点, 这是因为 $\text{Rh}(\text{III})$ 溶液中存在一定量的游离高氯酸。pH > 4后, $\text{Rh}(\text{III})$ 形成 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀, 到pH = 10左右 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀完全。从第一个突跃和第二个突跃间所消耗的标准NaOH量可以算出 $\text{Rh}(\text{III})$ 所带电荷数日。

曲线1生成 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 所消耗的NaOH体积, 从图上两个突跃间的距离看出为0.70

毫升,

OH^- 的毫摩尔数为 $0.70 \times 0.248 = 0.174 \text{ mmol}$

1 毫升Rh(III)溶液中 Rh的毫摩尔数为 $\frac{5.78}{103} = 0.056 \text{ mmol}$

则 $\frac{\text{OH}^- \text{的 mmol}}{\text{Rh 的 mmol}} = \frac{0.174}{0.056} = 3.1$

曲线 2 生成 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 所消耗的NaOH体积为1.32毫升,

OH^- 的毫摩尔数为 $1.32 \times 0.248 = 0.327 \text{ mmol}$

2 毫升Rh(III)溶液中 Rh的毫摩尔数为 $\frac{2 \times 5.78}{103} = 0.112 \text{ mmol}$

$\frac{\text{OH}^- \text{的 mmol}}{\text{Rh 的 mmol}} = \frac{0.327}{0.112} = 2.9$

计算结果表明Rh(III)在 HClO_4 中所带正电荷数约为3, 存在形式应为 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (以上计算中NaOH的浓度为0.248M, Rh的原子量为103)。

4. 由高氯酸浓度对分配比影响所得数据列于表1中。由此数据可得图5。

表1 酸度对分配比的影响

Table 1 Influence of Acidity on Distribution Ratio

HClO ₄ (M)			6	4	2	1	0.5	0.1	
Rh	2.25 mg/ml	Kd	26.4	45.5	91.2	159.8	213	204	
		Lg Kd	1.12	1.66	1.96	2.20	2.33	2.31	
	1.50 mg/ml	Kd	29.9	63.0	116.5	265.2	738	631	
		Lg Kd	1.17	1.80	2.07	2.42	2.86	2.80	
Ir			Kd	27.8	25.7	27.3	29.5	31.3	33.6
			Lg Kd	1.44	1.41	1.44	1.47	1.49	1.52

由 $\lg \text{Kd} - [\text{H}^+]$ 曲线可以看出:(1)酸度对铑的分配比影响较大,对Ir的分配比影响较小;(2)即使在6 M HClO_4 中,分配比也相当大,说明 Rh^{3+} 和 Ir^{3+} 的高正电荷起着重要作用。此时可能裸离子 Rh^{3+} 和 Ir^{3+} 的比例增加了。酸度对Rh和Ir的分配比的影响在低酸度时差别较大。这提供了在该条件下用适当的阳离子交换柱分离Rh和Ir的可能性。

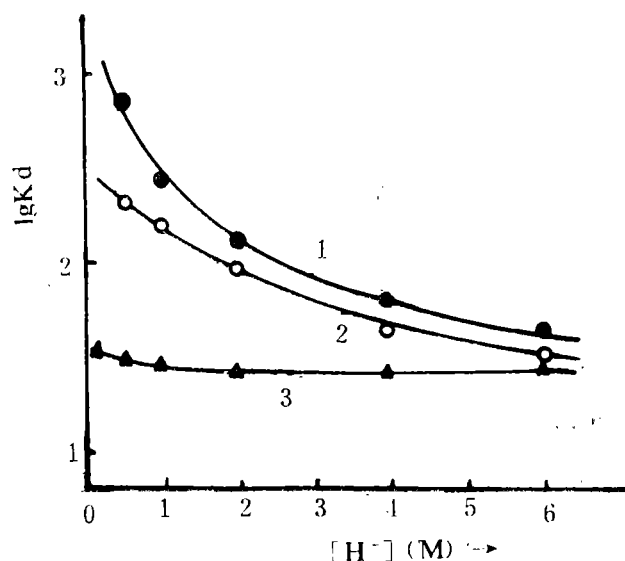


图5 不同酸度下Rh和Ir的分配比

1. Rh=2.25mg 2. Rh=1.50mg 3. Ir: 3.7×10^5 脉冲/分

Fig.5 Distribution ratio of Rh and Ir in various acidity

1. Rh=2.25mg 2. Rh=1.50mg 3. Ir: 3.7×10^5 pulse/min

5. 柱式操作结果

从 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的洗脱曲线求得Rh和Ir的回收率列于表2中。

表2 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的回收率Table 2 Recovery Ratio of $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

eluant	total amount of Rh 47.5mg		total pulse of Ir: 7.6×10^5 time/min	
	40ml 6M HClO_4	40ml 6M HCl	56ml 6M HClO_4	20ml 6M HCl
elution amount	2.63mg	39.05mg	7.2×10^5 time/min	4.4×10^4 time/min
recovery ratio	5.75	85.4	94.7	5.8
total recovery ratio	91.15		100.5	

结果说明在同样的洗脱条件下Rh较Ir更难从树脂上解吸下来。即使用6 M HClO_4 也只能解吸约6%的Rh。而Ir则可有约95%被洗脱。这种差别将是可利用的。大部分Rh(85%以上)要用6 M HCl 才可解吸,这主要是利用 Cl^- 的配位作用改变了柱上 $\text{Rh}(\text{III})$ 的配位状态,使正电荷减少,降低了 $\text{Rh}(\text{III})$ 在柱上的吸附能力。 $\text{Ir}(\text{III})$ 也有极少部分(6%左右)必须用6 M HCl 方可将其洗出,这部分将会混入用6 M HCl 洗脱的 $\text{Rh}(\text{III})$ 中,另外, $\text{Ir}(\text{III})$ 在用2 M HClO_4 洗脱中出现两个峰。第二个峰估计可能是

Ir(Ⅲ)的多核配合物。有待作进一步研究。

结 论

在高氯酸溶液中Rh(Ⅲ)和Ir(Ⅲ)以 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形式存在。在强酸性阳离子交换树脂上有较大的分配比和较快的反应速度。由于在低酸度时 $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ir}(\text{H}_3\text{O})_6^{3+}$ 的分配比相差较大,有可能在该条件下,用较低酸度的高氯酸(比如2 M HClO_4)将Rh和Ir从阳离子交换柱上洗脱。

参 考 文 献

- [1] AL-Bazi, S. J. and Chow, A., *Talanta*, 31(104), 815—836 (1984).
- [2] MacNevin, W.M. and McKay, E. S., *Anal. Chem.*, 29(8), 1220—1223 (1957).
- [3] Wolsey, W. C. et al., *Inorg. Chem.*, 2(3), 463—468 (1963).
- [4] Weinert, C. H. W. and Strelow, F. W. E., *Talanta*, 30(10), 755—760 (1983).
- [5] Ayres, G. H. et al., *Anal. Chem.*, 27(11), 1742—1744 (1955).
- [6] Brajter, K. et al., *Talanta*, 27(3), 433—435 (1980).

STUDY OF BEHAVIOUR OF CATION EXCHANGE AND SEPARATION OF Rh(Ⅲ) AND Ir(Ⅲ) IN PERCHLORIC ACID

He Shouchun Zhou Weijin Jiang Lingfen

(Department of Technical Physics, Beijing University)

In this paper, the behaviour of cation exchange of $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in perchloric acid has been studied and the distribution ratio of $\text{Rh}(\text{H}_3\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in various concentrations of perchloric acid has been determined. The elution curves and the separation curves of $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ on cation exchange column were obtained respectively. The possibility of separation of Rh(Ⅲ) and Ir(Ⅲ) in perchloric acid has been discussed.

Keywords rhodium iridium ion exchange separation