



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 448

(21) PV 4100-88.0
(22) Přihlášeno 13 06 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 27.7.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 22 B 11/04

(75)
Autor vynálezu

KÁLALOVÁ ELIŠKA doc. ing. CSc.,
MASTNÝ LIBOR ing., PRAHA
ŠVEC FRANTIŠEK ing. DrSc., HŘEBEČ

Způsob izolace palladia

(54)

(57) Způsob izolace palladia od rhodia či platiny anebo iridia nebo ze směsi, kde jsou zastoupeny všechny čtyři kovy spočívá v tom, že se platinové kovy jako chlorokomplexy nejprve izolují z kyselého chloridového roztoku vazbou na polymerní glycidylmethakrylátovou pryskyřici ve funkci aneksu a to prostřednictvím kyselinou chlorovodíkovou neutralizovaných bazických ethylendiaminových sorpčně aktivních skupin. Po hydratační fázi, spojené s promýváním sorbentu vodou, zůstane palladium ve vzniklém chelátovém komplexu s aminovými skupinami nosiče pevně vázáno na polymery a vymyje se až 10 M-HCl poté, co jsou přednostně desorbovány kyselinou dusičnou koncentrace až 2 mol.l⁻¹ rhodium, iridium a platina. Po vytěsnění kovů se obnoví původní sorbent pro opakované použití.

Vynález se týká způsobu izolace palladia ze směsi s iridiem a/nebo platinou a/nebo rhodiem, na kterou se působí kyselinou chlorovodíkovou o pH menším než 2.

Společný výskyt platinových kovů a jejich unikátní vlastnosti vysvětlují dávný, nicméně stále přetrvávající intenzivní zájem, jak jednotlivé prvky vzájemně separovat. Z mnoha metod, které existují, ať srážecí, chromatografické či využívající kapalinovou extrakci nebo iontoměniče, je relativně velká pozornost věnována metodě iontové výměny, obecně pro snadnou realizovatelnost a současně velkou efektivitu tohoto způsobu dělení. Mnoho typů pryskyřic s funkcí iontoměničů je aplikováno i pro izolaci palladia.

Palladium a jeho slitiny jsou významným materiálem pro potřeby moderní průmyslové výroby a výjimečnými fyzikálními, stejně jako chemickými vlastnostmi jsou těžko nahraditelné. Největší část palladia je zpracovávána pro potřeby průmyslové chemie. Další velký podíl připadá na výrobu slitin, které jsou nepostradatelným kontaktním materiálem.

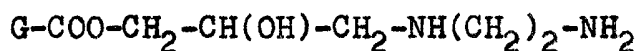
Palladium a jeho slitiny zůstávají i po použití důležitou a cennou surovinou, proto se veškerý průmyslový odpad znovu zpracovává. Přitom hledisko racionality klade vysoké požadavky na postupy regenerace kovů. Výzkum izolace palladia je v současnosti z těchto důvodů také více zaměřen na provozně i energeticky méně náročnou aplikaci nových typů sorbentů, které by vyhovovaly mechanickou pevností a chemickou odolností.

Z celé řady postupů popsaných v odborné literatuře se v technickém měřítku prosadily iontoměniče a kapalinová extrakce. Kapalinová extrakce využívá rozdílů v kinetických a elektrostatických efektech komplexů platinových kovů. Palladium tvoří stabilní chlorokomplex s malou tendencí k akvataci. Extrahuje se jako anion do sloučenin obsahujících dusíkový atom organických aminů, kvarterních amoniových solí a podobně. Podobné chování v těchto procesech má i platina a proto je separace obou těchto kovů, palladia od platiny, velmi obtížná. Snadno se extrahuje do organických rozpouštědel iridium (IV), zatímco iridium (III) mnohem hůře, vzhledem k zvýšenému celkovému náboji komplexu. Špatně se extrahuje i chlorokomplex rhodia, kde je příčinou snadný průběh hydratace. Hlavním problémem kapalinové extrakce je pomalá reakce chlorokomplexů platinových kovů s extrahovadly.

Dělení palladia iontovou výměnou rovněž využívá rozdílů v elektrostatických projevech komplexů, kde interakce ionex-komplex je obvykle silnější u částic palladia s nižším nábojem. Pokud jde o další dělicí postupy, vycházejí z rozdílné kinetické lability kationtů, aniontů nebo neutrálních komplexních částic. Palladium je například izolováno od ostatních platinových kovů na základě výrazně rychlejší tvorby kationtových komplexů s amoniakem. Izolace palladia z vícesložkových systémů využívá obvykle několik efektů zároveň, kinetických i elektrostatických, v případě dělení od iridia i selektivní redox reakce. Čtyřmocné iridium, vázané na silně bazickém anexu s palladiem, se nejdříve redukuje na trojmocné iridium síranem železnatým, eluuje se kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 6 mol l^{-1} , zatímco palladium roztokem thiomochoviny při 50°C . Při jiném postupu dělení na slabě bazickém anexu je k vytěsnění palladia použito roztoku dimethylglyoximu a 10% vodného roztoku amoniaku.

Nevýhodou uvedených způsobů je zvýšená teplota při desorpci platinových kovů, aplikace méně běžných elučních činidel, využití postupů pouze pro separace miligramových množství kovů nebo jen pro souborné oddělení platinových kovů ze směsí s jinými prvky anebo pro zkoncentrování jejich roztoků.

Nevýhody výše uvedených postupů podstatně snižuje způsob izolace palladia ze směsi chlorokomplexů iridia a/nebo platiny a/nebo rhodia o pH menším než 2, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se chlorokomplexy palladia a/nebo iridia a/nebo platiny a/nebo rhodia váží na makroporézní kopolymer glycidylmetakrylát-etylendimetakrylátu s etylendiaminem v chloridové formě, odkud se eluují kyselinou dusičnou o koncentraci 2 mol.l^{-1} rhodium, iridium, platina a působením kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 10 mol.l^{-1} se uvolní palladium. Způsob separace palladia od iridia nebo platiny anebo rhodia a izolace palladia ze čtyřsložkové směsi všech těchto kovů podle vynálezu spočívá v tom, že se chlorokomplexy palladia $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, iridia $(\text{IrCl}_6)^{2-}$, platiny $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, rhodia $(\text{RhCl}_6)^{3-}$ obsažené v roztoku kyseliny chlorovodíkové o pH menším než 2 nejprve váží při průtoku roztoku kolonou na sloupec sorbentu, získaného reakcí makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylátu s ethylendiaminem a nesoucího až 2 mmol g^{-1} skupin, charakterizovaných obecným vzorcem



v němž G značí polymerní skelet. Aniontové komplexní částice platinových kovů se váží na sorbent jako na anex, to je prostřednictvím protonizovaných bazických aminových skupin, neutralizovaných kyselinou chlorovodíkovou. Během následujícího promývání sorbentu s vázanými chlorokomplexy palladia $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, rhodia $(\text{RhCl}_6)^{3-}$, platiny $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, iridia $(\text{IrCl}_6)^{2-}$ vodou proběhne s poklesem koncentrace vodíkových a chloridových iontů u chloropalladnatanového aniontu hydratace a poté substituce koordinovaných molekul vody aminovými skupinami polymeru za vzniku pevné chelátové vazby palladia k sorbentu. Výsledným efektem je pak přednostní eluce rhodia kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci až $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ nebo kyselinou dusičnou o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, dále iridia a platiny kyselinou dusičnou koncentrace až 2 mol.l^{-1} , zatímco palladium zůstává na sorbentu a konečně se vymyje kyselinou chlorovodíkovou koncentrace až 10 mol.l^{-1} . Tím se také obnoví původní sorbent pro opakované použití.

I když jsou koncentrační rozdíly používaných činidel omezeny, je zřejmé, že by bylo možné použít i jiných koncentrací než je uvedeno, aniž by tím proces dělení byl významně ovlivněn. Způsob izolace podle vynálezu je dokumentován následujícími příklady.

Příklad 1

Izolace palladia ze směsi palladium a iridium

Do kolony světlosti 10 mm byl vsypán 1 g suchého sorbentu, získaného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylátu s ethylendiaminem, obsahujícího $1,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ funkčních skupin. Výška sloupce činila 32 mm. Sloupcem protéklo 100 ml roztoku o $\text{pH} = 0,5$, který obsahoval kovy o koncentraci $0,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ Pd a $0,3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ir. Přitom se na sorbentu zachytilo $0,06 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Pd a $0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Ir. Iridium bylo eluováno objemem 150 ml 2M-HNO_3 a poté bylo vymyto palladium stejným objemem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kovy byly z náplně zcela desorbovány.

Příklad 2

Izolace palladia ze směsi palladium a platina

Stejná kolona a sorbent jako u příkladu 1. Náplň obsahovala z roztoku nasorbované palladium a platinu v množství $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Pd a $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Pt. Eluce platiny byla provedena 100 ml 2M-HNO_3 a poté se vymylo palladium 200 ml kyseliny chlorovodíkové koncentrace $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Eluce kovů byla kvantitativní.

Příklad 3

Izolace palladia ze směsi palladium a rhodium

Stejná kolona a sorbent jako u příkladu 1. Na sloupci náplně byly nasorbovány chlorokomplexy palladia a rhodia v množství $0,3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Pd a $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Rh. Pro eluci rhodia bylo použito 200 ml kyseliny dusičné o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, palladium bylo ze sorbentu vytěsněno 400 ml kyseliny chlorovodíkové koncentrace 5 až $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 4

Izolace palladia ze směsi s iridiem, platinou a rhodiem

Do kolony světlosti 17 mm bylo vsypáno 8 g stejného sorbentu jako u příkladu 1, který tvořil sloupec o výšce 65 mm. Ložem kolony proteklo 25 ml roztoku, který obsahoval platinové kovy v množství 13 mg Rh, 3 mg Ir, 4,5 mg Pt a 5 mg Pd. Přitom se na sorbentu zachytilo 5,8 mg Rh; 1,7 mg Ir; 4,5 mg Pt a 5 mg Pd. Po promytí sorbentu 200 ml vody zůstalo vázáno 0,8 mg Rh; 4,5 mg Pt a 5 mg Pd. Rhodium bylo vymyto 50 ml -HCl, platina eluována 100 ml 2M-HNO₃ a zbývající palladium bylo desorbováno 150 ml 5M-HCl. Všechny kovy byly z náplně vytěsněny kvantitativně.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob izolace palladia ze směsi chlorokomplexů iridia a/nebo platiny a/nebo rhodia o pH menším než 2, vyznačující se tím, že chlorokomplexy palladia a/nebo iridia a/nebo platiny a/nebo rhodia se váží na makroporézní kopolymer glycidylmetakrylát-etylendimetakrylát s etylendiaminem v chloridové formě, odkud se eluují kyselinou dusičnou o koncentraci 2 mol.l⁻¹ rhodium, iridium, platina a působením kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 10 mol.l⁻¹ se uvolní palladium.