

# 铂族金属的分离与提纯

全国稀有金属再生科技情报站  
国家物资总局徐州稀有金属情报资料室  
再生利用研究所

编

译

## 编者的话

我们从美国专利及国外有关刊物上选译了七篇有关钨族金属的分离提纯的文章，编成这本集子，供同志们参考。因译者水平所限，译文中难免有不当之处，敬请同志们批评指正。

本集译文均由石家瑞同志校阅。

1980.12.

# 译文目录

- 一、从铈及铈中分离铈的方法-----1-34(石家瑞译)
- 二、从铈及铈中分离铈及铈的方法-----35-46(石家瑞译)
- 三、铈的回收与提纯-----47-56(胡邦春译)
- 四、贵金属的分离和提纯-----57-70(陈立柱译)
- 五、铈的回收与提纯-----71-82(刘 军译)
- 六、用溶剂萃取法分离铈并选择地回收  
    铈和铈-----83-104(刘 军译)
- 七、贵金属的分离-----105-112(刘 军译)

## Separation of platinum from rhodium and iridium

### 从铑及铱中分离铂的方法

用硫化铵从铑及铱中分离铂的方法适用于已先用硫酸于其沸  
点处理过的溶液。如所了解与铂的硫酸盐不一样，铑的三硫酸盐  
及聚合的铱硫酸盐在这些条件下所形成者，在某些条件下是不会  
与硫化物的化合物起反应而产生易溶解的硫化物。

该方法适用于含有复杂有机化合物已经被氧化剂 ( $\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{HClO}_4$ ) 于硫酸介质中于高温所分解的溶液。

用硫化铵沉淀铂的灵敏度为每毫升十分之几个微克，使得这  
种方法适于作该种元素的毫克量及微克量两级的分离。

一含有 0.2 ~ 60 mg 铂的试验溶液在 100 - 150 ml  
的烧杯中加入 5 - 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，仔细加热至  $300 - 320^\circ\text{C}$

(或至其沸点)。该溶液然后冷却之并仔细用水稀释至 50 -  
100 ml 并搅拌；然后过筛加入以  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。为使铂达到完  
全沉淀起见，该溶液于沸水浴中静置一小时或于室温下静置 14  
— 15 小时。

硫化铂沉淀通过厚滤纸过滤，用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化的水冲洗，  
干燥，并点燃至出现该金属。如需要再沉淀，该过滤的硫化铂（  
于滤纸上或于一 #4 号坩锅中的玻璃滤器上）用  $\text{HCl}$  及  $\text{HNO}_3$   
的混合液来溶解。该溶液蒸发至小容积；加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，而再如

上所述手續繼續進行之。

硫化鉑沉澱物予以灼燃并秤量所得金屬鉑。如鉑含量低，則該金屬予以溶解并用比色法加以測定。銦及銱則于濾液中測定。

還有其他一些從銱中分離鉑及鉑的方法，但不是從銦中分離，例如，用強還原劑如  $Tl(III)$ ， $Cr(II)$  及  $V(II)$  的鹽來還原，鉑 ( $IV$ ) 從銱 ( $III$ ) 作為六鹵化銱或高分子量的有機銱而分離出來。(參考鉑測定法的互易法)。

### Separation of palladium from other platinum metals

## 從其他鉑族金屬中分離鉑的方法

鉑是從其他鉑族金屬中用各種銜來分離之，但最常用的為丁二酮脒。這是從鉑及其他元素中分離鉑的用得最廣泛的方法。許多銜，包括丁二酮脒，同樣與鉑起反應。為避免產生鉑的大量共沉澱起見，用丁二酮脒沉澱鉑應在冷態從稀鹽酸溶液進行，在沉澱前溶液中稍加幾滴  $HNO_3$ ，以氧化鉑 ( $II$ )。鉑乙二脒沉澱物為完全分離不純物起見應予再沉澱。金及銱干擾用丁二酮脒沉澱鉑。

鉑亦可用  $\alpha$ -亞硝基- $\beta$ -萘并，氧化汞及一些其他試劑用沉澱法來分離 (鉑的沉澱方法詳細敘述見  $IV$  章)。

對從銱、銦及銱用共沉澱法分離微量鉑及鉑，讀者可參攷

(335) 文献内容。

## Sep Separation of rhodium and iridium

### 铑及铱分离方法

在大易建议供分离这两类元素的方法中，有些是复杂的且耗时的，且不是所有都可得满意的结果。所有建议的方法都需要将两种金属从其他铂族元素作预先分离。

最老方法之一作分离铑铱者涉及到用硫酸氢钾或硫酸氢钠来熔化该两金属的混合物；铑形成水溶性的硫酸盐而铱保留为金属。该方法过于单调且不能产生该两金属满意的分离。

铑及铱用在氯化钠存在下氯化这两者的混合物，继之用丙酮及醚的混合液将铱作为  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  而分离。此方法不能得到该两元素满意的分离。当这两种金属混合物与铑熔化且所生成的熔化物溶解于稀硝酸及盐酸与硝酸的混合液时，铑就进入到溶液中（且在去除铑以后来测定），而铱就保留于沉淀物中。此方法是耗时且不能达到该两<sup>元</sup>素的完全分离。为分离目的，铂亦同样可用来自供熔化铑及铱之用。

铱可用沉淀  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  来从铑中分离出来，但此分离不完全，尤其作小量这种元素分离时是如此，因氯铱酸铱较易溶解。

在以铑(III)作有选择还原成金属为基础的许多方法中，仅

有两个建议供其硫酸盐在硫酸溶液中分离铈及铈之用， $Ti(III)$  盐及铈金属粉被用来作为还原剂。所有其他的方法假定铈及铈是作为络合氯化物而存在于溶液中的。

在用象钛 ( $Ti$ ) ( $III$  盐)，铈 ( $Cr$ ) ( $III$ )，钒 ( $V$ ) ( $II$ )，金属铜及汞 ( $Hg$ ) ( $I$ ) 盐作还原剂的有选择还原铈或铈的作用中常伴有这些金属污染铈及铈，是故最后的测定就需要作额外的纯化了。为较佳分离这两种元素的再沉淀法也同样受金属在酸中甚至在盐酸及硝酸的混合液中的不良溶解度而受到影响。

用金属铜的分离法适用于这两种金属的毫克及微克量的分离。

一整份试样溶液中含有 10—20 毫克的铈及铈用  $1N HCl$  稀释至 30 ml，加以 0.5 克新鲜制备的铜，且烧杯用表面玻璃盖好，于电热板上加热至  $90^{\circ}C$ ，(作分离微克量时该容积应为 20 ml)。该溶液加热产生气泡 ( $91 \sim 93^{\circ}C$ ) 一小时并连续搅拌，保持恒定容积，当加入铜时，溶液的深棕色由于铈  $Ir(IV)$  还原成铈  $Ir(III)$  的还原作用而变成浅粉红色。在加热 30 分钟后，290 毫克的铜进一步加入以防止刚刚沉淀的金属铈溶解并保证它的完全还原。

该热溶液通过一小型的滤坩过滤而沉淀物用瓷析法洗净。用水注将它转移至一过滤器并用水彻底冲洗 (至少 10 次)。然后在水浴中将带沉淀物的滤坩放于烧杯中，于其内进行沉淀并用

25 ml 的  $HCl + HNO_3$  混合液 (3:1) 来处理, 铜就溶解直到反应行止。该烧杯用表面玻璃盖好。

生成的溶液经同一的滤坩过滤并保存之。 $HCl + HNO_3$  混合液中未溶解的残渣予以干燥, 混以  $NaCl$  并在  $700^\circ C$  氯化 7 小时。氯化作用产物的溶液于  $0.1 NH_4Cl$  中用玻璃棉过滤并和用  $HCl$  及  $HNO_3$  混合液处理沉淀铈所得的铜及铈的溶液相混合。

合成的滤液蒸发至近干燥并用浓  $HCl$  蒸发转化成氯化物。该盐溶解于 50 ml 水 (溶液  $pH$  为 1.3—1.5), 而铜用将该溶液流经有  $Na$ —型阳离子交换器的两个柱, 以每秒 2 滴的快慢先经过较大的柱然后经过小柱来去除。大小两柱分别用 550 及 170 ml 的稀  $HCl$  ( $pH$  1.3—1.5) 来洗。

滤液中的铈 (在有机物分解以后) 可用重量法或比色法来测定, 取决于它在试验溶液中的浓度。滤液及铈沉淀作用来的洗水合并, 将该溶液蒸发至干, 且残渣溶解于 50 ml 的水。铜在柱中被除去, 如铈的测定一节所述。流经小柱的溶液在加以 2 ml 的 2%  $NaCl$  溶液下蒸发至干, 且残渣溶解于 30 ml 水; 然后铈用重量法来测定。

对微克等级的铈, 该溶液转移至一 30 ml 的烧杯, 有机物用少许几滴  $HNO_3$  及  $H_2O_2$  来分解之, 而溶液蒸发至干。残渣用浓  $HCl$  处理而铈用比色法测定 (参考第 4 章)。

对毫克等级的铈及铈 (每种  $> 5 mg$ ), 铈的结果有过高估



计的情况；而对铁则又低估  $30 \sim 40 \text{ mg}$ ，如需要高精度的话，铈必须用粉末铜来沉淀。

用氯化铈的分离法是从铈及铁的络合氯化物的盐酸（10%）溶液在用二氧化碳气流进行予脱气以防止  $\text{CrCl}_2$  的氧化下来进行的。试剂用量为理论还原铈  $\text{Rh}(\text{III})$  或金属及铁  $\text{Ir}(\text{IV})$  还原至铁  $\text{Ir}(\text{III})$  所需量的二倍。在该溶液经搅拌  $30 \sim 35$  分钟后，铈就定量的沉淀了。

用锡粉的分离法。此法适用于溶液中铈不超过  $200 \text{ mg}$ 。

一硫酸溶液含有铈及铁于温度不超过  $200^\circ\text{C}$  下蒸发至约为  $0.5 \text{ ml}$ ，然后冷却并稀释至  $8 \text{ ml}$ 。一份  $75 \text{ mg}$  的锡粉再加入，然后混合液剧烈煮沸  $30$  分，水不断加入以保持恒定容积。沉淀物通过密滤器过滤并用  $5 \text{ ml}$  水冲洗，然后放置于抗热烧杯中，在其中进行沉淀并于  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  缓慢灼烧（10小时），在冷却下，沉淀物用玻璃棒粉碎之成粉，而烧杯盖以表面玻璃，相继加入以  $0.5 \text{ ml}$  浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $1 \text{ ml}$  的  $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  及  $2 \text{ ml}$  浓  $\text{HCl}$ ，然后该溶液蒸发至  $1 \text{ ml}$ ，再加以  $10 \text{ ml}$  浓  $\text{HCl}$ 。铈用 2-巯基 4,5-二甲基噻唑或氯化亚锡作比色测定（参攷第 4 章）。在前者情况下，试剂用量应比方法中推荐用量加倍，且煮沸应连续 2 小时。

在铈沉淀后，含铁及锡的滤液用  $10 \text{ ml}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  加  $0.5$  克硫酸胍处理而锡作为挥发的三氯化物用在  $160 \sim 200^\circ\text{C}$  蒸馏

并加以 HCl 从硫酸溶液中除去。

铍用水解法从余下的溶液中分离。镍用作收集器。为此目的，该溶液蒸发至 2 ml，稀释至 50 ml，并混合以 5 ml 的 10% 溴化钠溶液，50 mg 的 NaOH，约至中性反应；pH 调节至 6.7~7.5 用  $\text{NaHCO}_3$  及 HCl 的稀溶液。该混合液煮沸 30 分钟。沉淀物过滤，用 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  冲洗，溶解于 HCl 及  $\text{HNO}_3$  的混合液，并转化成氯化物。镍在一阳离子交换器上从铍分离，而铍用 p-亚硝基二甲基苯胺来测定（见第 4 章）。

用次磷酸分离法。在有升汞时，铍和钨及铂一样如果存在于溶液中的话，就可使用次磷酸从铍的稀盐酸溶液中沉淀为金属。沉淀物含有大量的汞，它推动形成汞齐，因而该沉淀物相当容易地溶解于含有溴的盐酸中。此方法对具体分析矿物、矿石及冶金产品中的铍铍含量可得满意的结果，但它不适于从很大数目的铍中分离小量小量的铍（例如：在分析海绵铍时）。

于可控电压下用电解法分离。铍可以从铍用电解沉积从盐酸溶液在铂电极上于  $E = -0.25$  至 -4 伏得到分离。带有沉积物的电极用水冲洗，干燥，点燃并在氢气中还原然后称量。

阴极上同时产生的氢干扰铍的完全沉积，但该干扰可用加以羟胺来防止。然而后者的出现会导致残余电流显著增加，因此会由于电流的变化而影响控制沉积作用。在醋酸缓冲液中进行电解（用一铂制阴极及炭制阳极）可防止在阴极上释放氢而消除对羟

酸的需要。然后在此情况下有大量铈会作为氧化物而沉淀。因此也就有铈的共沉淀发生。(它同样也发生于《1495》文献中所述的方法中)。

阴极上沉积有来自含有铈及铈混合物溶液的一些铈是不明显的。铈的共沉淀作用是可以首先用氯处理该溶液然后再把大多数的铈作为氯铈酸铵沉淀来消除之。在此方式下，可以沉积出6~30的铈并能从铈多10倍的溶液中测出。然而，《1448》文献著者按《1459》文献所述试验了该技术并建议有他们自己的变动，却并不能在完全消除铈的共沉淀作用上得到成功。

作为硫化物的分离方法，从铈及铈的络合氨化物溶液中铈  $Rh(III)$  作为硫化物的沉淀作用是广泛被使用的。它是以铈及铈的络合氨化物对硫化钠有不同的稳定性为基础的。铈在络合氨化物的形式中是不会被硫化钠沉淀的，而铈则作为硫化物而沉淀。

此方法对该两元素的毫克等级(10~12 mg Rh)有可靠的结果，但较耗时。按照文献中的数据，它不适于作为分离微等级的铈和铈。用氨化物—硫化物方法对这两元素分离法的详细叙述见于文献《176, 503》。

铈及铈的分离方法可用某种有机试剂(例如：二乙基二硫磷酸盐及硫脲二氧化物)，在化合物中按前者作有选择的沉淀来办到。

用硫脲二氧化物的分离法。此方法系用来分离大量铈中的微量铈。用硫脲二氧化物从铈中分离铈后在测定  $53 \sim 210 \text{ mg}$  铈的相对误差为  $\pm 3.8\%$ ，而涉及测定  $0.55 \sim 5.63 \text{ mg}$  铈的误差不超过  $\pm 5\%$ 。

一溶液含有铈及铈的络合氯化物在有  $0.05 \sim 0.1$  克  $\text{NaCl}$  下于水浴蒸发。干燥的残余物溶解于  $150 \text{ ml}$   $0.2 \text{ N}$  的  $\text{HCl}$ ，每  $0.05 \sim 0.22 \text{ mg}$  铈加以  $0.1 \text{ g}$  的结晶硫脲二氧化物，而溶液加热至沸腾。溶液煮沸约  $10$  分钟于水浴中保持一小时。当铈：铈等于  $1:50$  或小于此数时，分离作用应在  $200 \text{ ml}$  溶液中进行。

沉淀物经过滤器过滤，用稍加  $\text{HCl}$  酸化的水冲洗，并于过滤器上用  $\text{HCl}$  及  $\text{HNO}_3$  ( $1:1$ ) 的热稀混合液溶解；过滤器用水冲洗。

在有  $\text{NaCl}$  下用  $\text{HCl}$  反复处理后，铈在生成溶液用氯化亚物用分光光度计加以测定。

在铈分离后的余滤液中，过量的试剂及铈与硫脲二氧化物的反应产物用  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合液加以分解，该溶液予以蒸发直至出现  $\text{SO}_3$  烟为止。溶液中还原剂的分解为出现络合的硫酸铈  $\text{IV}$  ( $\text{IV}$ ) 的三色所指示。

铈用某种含硫有机试剂在有强还原剂如铁  $\text{Ti}(\text{II})$ ，铈  $\text{Ce}(\text{II})$  等的盐的情况下作有选择性的沉淀同样是有意义的。在这

种情况下，铑  $Rh(III)$  使之还原成铑  $Rh(II)$ ，它与有机试剂形成稳定的化合物。

硫代乙酰替苯胺铑化合物  $Rh(C_6H_4NHC_6H_5)_4Cl_2$  在有铬  $Cr(II)$  的情况下已经得离析。然而，在其他情况下，反应产物的性质及其比例很少受到研究。

用 2-巯基苯并噻唑的分离方法。此方法适用于沉淀毫克等级及微克等级的铑。

一试验液含  $Na_2SO_4$  (或  $0.1 \sim 0.2 g NaCl$ ) 与 5—10 ml 浓  $H_2SO_4$  蒸发直至出现  $SO_3$  烟为止。在转化成硫酸盐后继之以冷却，该溶液用水稀释至 100 ml，使之煮沸，从热盘上移出并用 1—2% 的 2-巯基苯并噻唑溶液于 0.2—0.5 N  $NaOH$  中处理，每 1 ml 铑必须加以至少 1 ml 的 1% 试剂溶液。

在加入试剂后，加铁  $Ti(III)$  硫酸盐至该热溶液直至上清液变浅粉红色为止。(商品制备的溶液应用 10% 的硫酸溶液稀释至 2 倍体积。) 加入还原剂就产生铑化合物与 2-巯基苯并噻唑的红棕色沉淀物。不仅如此，由于试剂本身在酸溶液中的溶解度低。过量的试剂以白色沉淀物析出。

在铑沉淀后，该溶液再次加热至沸腾以凝结该沉淀物。然后该沉淀物经一“红带”(red band) 过滤器过滤并首先用 10%  $H_2SO_4$  溶液冲洗以防止铁盐水解，然后用水冲洗以使沉

沉淀物没有碱金属的硫酸盐。

在铈的 gravimetric 测定法中，沉淀物予以干燥，仔细地使之与滤纸一同燃烧并灼燃。烧过的沉淀物用 HF 与  $H_2SO_4$  的混合液在铂坩埚中处理以去除硅胶。沉淀物经一小的瓷过滤器过滤，用  $HClO_4$  酸化的水冲洗，干燥并燃烧，在氢气流中灼燃后并在二氧化碳气流中冷却，所得的铈加以称量。

在铈的比色测定中，灼燃过的沉淀物与  $BaO_2$  或  $Na_2O_2$  一同熔解，在对溶液作相应的处理后，进行比色测定法，例如，用氯化亚铈（参看第四章）。

在用  $HClO_4$  与  $H_2SO_4$  混合液分解有机物质，并用蒸发法去除过量的氧化剂后直到出现  $SO_3$  烟以后，滤液中的铈用硫酸铈沉淀并在燃烧后用 gravimetric 法测定，灼燃及还原应在氢气流中或在沉淀物溶化及对该溶液作相应处理后用其他方法。

用硫代乙酰替苯胺的分离法。此法已经用于精炼的海绵铈在分离铈以后作铈的测定。

一铈及铈的络合氯化物溶液在有 10 ml 浓  $HNO_3$  及 10 ml  $H_2SO_4 + Li_2SO_4$  混合物的溶液（该混合物每升浓  $H_2SO_4$  含 226 g  $Li_2SO_4$ ）下蒸发直至出现  $SO_3$  烟为止。此热溶液仔细混以 0.5 ml  $HClO_4$  以完全溶解沉淀物。然后将该溶液加以稀释，冷却至室温，用水稀释至 200—300 ml。并用 2% 硫代乙酰替苯胺溶液处理每毫克的铈。然后用 2—5

$m/1N$  氯化铈溶液处理，该溶液应防止与大气中氧接触。此溶液加以搅拌并放置 2—3 小时不时加以搅拌。

化合物  $Rh(C_6H_4NHCSCH_3)_4Cl_2$  经一过过滤，用 1%  $HCl$  冲洗。烧成灰，在氢气流中燃烧，于铂皿中用  $HF$  处理至蒸发至干；残渣用 1%  $HCl$  润湿，经一过过滤器过滤，用热水冲洗，燃烧及还原。它用氯化作用来纯化并用  $HCl + HNO_3(1:4)$  的混合液处理，过滤、燃烧、还原、并称量。

在有机物质分解后，滤液中的铈加以测定，取决于铈的含量，既可用硫酸作重量法测定亦可用氢醌，3,3'-二氯联苯胺作为指示剂作滴定法测定。

采用有机试剂分离铈和铈比其他采用铈  $Rh(III)$  有选择的还原成金属的方法优点在于沉淀物有可能较容易地作再沉淀及生成的化合物有的能在有机溶剂中溶解的可能。这就有可能对该两元素作较佳的分离。然后，在最后测定各个元素中涉及及清除金属—还原剂中的不纯物还存在有困难。

同时还有其他有机试剂可推荐作从铈以及从铂、钨及 中分离铈之用。例如：氯化物溶液中的硝基缩二脲 (nitrobinret) 及在没有铁于  $pH$  为 2 下，可大易沉淀铈； $DIP'$ —二硫酰胺二苯基硫 于酸解质中可在广泛的  $pH$  范围内沉淀铈但不沉淀铈 (文献 603)。该文献未提供这些试剂的详细程序。

Separation of micro amounts of  
iridium from ruthenium and osmium  
and other platinum metals

从钌、铱及其他铂族金属分离微  
量铱的方法

用放射性同位素研究沸騰过氯酸溶液中亚微量及微量级铱的性质已经揭示铱在  $197-200^{\circ}\text{C}$  有挥发现象。该挥发的部分铱随铱浓度的增加而减少。对铱含量在  $0.25-30 \text{ mcg}$  作为未知成份的化合物而定量铱是可能的。

如《185》文献中所示。于  $197-200^{\circ}\text{C}$  铱化合物与过氯酸的氧化作用要伴以  $\text{HClO}_4$  的催化分解，其中铱作为催化剂，参加催化作用的部分铱随催化剂浓度的增加而减少由于形成不活性的聚合的铱  $\text{Ir}(\text{IV})$  化合物之故，认为微量铱的挥发作用是由于形成过高氧化物  $\text{IrO}_3$  之故，它在该系统由铱  $\text{Ir}(\text{VI})$  化合物的脱水作用之际形成且可能为催化反应的中间产物。铱从过氯酸溶液中挥发测定该元素微量级时尤其应加以考虑。铱的这种性质同样可用于从其他不会形成挥发的氧化物的铂族金属中分离铱。

在作铱定量蒸馏的条件下，铱及钌同样会形成挥发的氧化物，但由于氧化的容易程度随铱—钌—铱次序而减少，因此有可能首



先为钷其次为钆来定易分离这些元素。

这样一种蒸馏钷的方法已经用于在有钷及钆时用放射化方法来测定它。从钷及钆分离微量钷的方法是在用过氧化钠熔化这些元素后进行的。

熔化物溶解于 10—20 ml 水而溶液转移至蒸馏瓶。加以 10 ml 部分 18  $\text{NH}_2\text{SO}_4$ ，少许几滴 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  及 10 ml 20% 溴酸钠溶液。蒸馏瓶中的溶液于  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  煮沸 1 小时，同时向内通以空气泡。一段时间后，再逐滴加入 10 ml 20% 溴酸钠溶液。馏出物收集于充有 9  $\text{N NaOH}$  的容器中，而钷及钆在馏出物中测定。冰冷却的容器充有水而蒸馏器在加有 25 ml 70%  $\text{HClO}_4$  后继续于蒸馏瓶中进行。在水完全蒸发及溴酸盐分解后，温度升至  $190—200^\circ\text{C}$  空气流与湿氯气流相混而蒸馏继续进行 2 小时。在蒸馏之际少量  $\text{HClO}_4$  及间或一滴水可加入。

馏出物收集于充有水的容器并测定生成溶液的伽玛 ( $\gamma$ ) 活性。