*Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.*

УДК 543. 544. 6; 546. 73; 546. 74

# РАЗДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СРЕДЕ АЦЕТОН-СОЛЯНАЯ КИСЛОТА-ВОДА

*И. К. Беликова*

В течение последних лет проведено много исследований по хроматографическому разделению ряда металлов, основанному на способности их к образованию в концентрированных солянокислых растворах комплексных соединений, имеющих различную степень устойчивости. Процесс комплексообразования в жидкой фазе имеет исключительно важное значение в практике разделения металлов, близких по своим свойствам.

В работе [Jentzsch, Frotsches, 1955] указаны концентрации соляной кислоты, выше которых катионы образуют отрицательно заряженные комплексы. Для никеля эта концентрация соляной кислоты составляет 10—11 N, для кобальта — 6,5 N.

В целом ряде отечественных исследований [Степин, Поносов, Силаева, 1958; Рябчиков, Борисова, 1958] проводилось изучение солянокислых комплексов, как в целях аналитических, так и прикладного технического характера. В приведенных работах разделение никеля и кобальта осуществлялось в 8—9 N HCl. В растворах с такой концентрацией кислоты кобальт образует отрицательно заряженное комплексное соединение типа $(CoCl_4)^{2-}$, а никель остается в виде катиона. Работа с такими кислыми растворами связана с известными трудностями, во избежание которых А. Састри [Sastry, 1962] и другие исследователи обращаются к неводным растворителям.

Исследование неводных растворителей в хроматографических отделениях получают большое значение в настоящее время. Замена воды органическим растворителем приводит к изменению свойств самих ионов (гидратация, взаимодействие с другими ионами и растворителем) и твердого поглотителя (набухаемость).

Вопрос о применении органического растворителя особенно важен для практического применения комплексов в химическом анализе, так как введение неводных растворителей (спирт, ацетон и др.) является приемом уменьшения диссоциации комплексов и более полного их образования в растворе.

Если разделение кобальта и никеля можно осуществить в водной среде при концентрации соляной кислоты 8—9 N, то в случае неводного растворителя отрицательно заряженный комплекс кобальта образуется уже при концентрации соляной кислоты 1,5 N, а следовательно, создаются условия для разделения. Процесс комплексообразования в среде ацетон-HCl-$H_2O$

связан с диэлектрической постоянной среды. По данным Г. Харнеда и Б. Оуэна [1952], при повышении содержания воды в ацетоне с 20 до 30% диэлектрическая постоянная возрастает с 29,6 до 35,7. А. Ф. Капустинский и В. А. Солохин [1962] показали, что при диэлектрической постоянной среды, меньшей 30, в случае раствора хлористого кобальта в ацетон-водной среде, происходит ассимиляция молекул хлористого кобальта и образуется комплекс $(CoCl_4)^{2-}$. При диэлектрической постоянной, большей 30, происходит диссоциация молекул хлористого комплекса с образованием сольватов кобальта. Исходя из этих предпосылок рабочие растворы содержали 75% ацетона и более.

В работе [Fine, 1962] спектрофотометрически показано образование комплексов $CoCl_2$, $CoCl_3^-$, $CoCl_4^{-2}$ в ацетоне. Они характеризуются следующими величинами констант устойчивости:

$$\frac{[CoCl_2]}{[Co^{2+}][Cl^-]^2} = 3 \cdot 10^9; \quad \frac{[CoCl_3^-]}{[CoCl_2][Cl^-]} > 10^5; \quad \frac{[CoCl_4^{2-}]}{[CoCl_3^-][Cl^-]} = 5{,}4 \cdot 10^2.$$

Поэтому представляло интерес рассмотрение условий образования комплекса кобальта в органическом растворителе ацетоне при катионном и анионном обмене и выяснение эффективности применения органического растворителя в случае хроматографического разделения никеля и кобальта.

Кроме того, в проведенных ранее работах по разделению никеля и кобальта не заостряется внимание на количественных соотношениях последних в исследуемом растворе, в то время как в процессе производства чистых металлов необходимо выполнять анализы соответствующих растворов на примеси, содержащиеся в них в весьма низких концентрациях. Выявление возможности применения хроматографических методов в подобных случаях для анализа растворов никеля и кобальта имеет большое значение.

**Определение коэффициентов распределения при ионообменной сорбции никеля и кобальта.** Для определения коэффициента распределения каждого из этих ионов необходимо найти отношения их концентраций в смоле и в растворе. Для разделения двух ионов надо подобрать состав растворителя так, чтобы разделяемые металлы давали в растворе соединения разных знаков заряда и, следовательно, один металл задерживался смолой (большое значение коэффициента распределения), другой быстро элюировался (низкое значение).

Для определения коэффициента распределения ионов никеля и кобальта были взяты три типа катионитов: КУ-2, сульфоуголь, КБ-4-П2. Все эти катиониты почти одинаково поглощают и никель, и кобальт. При элюации водой кобальт и никель одновременно извлекаются из насыщенной смолы. Исходя из различного поведения кобальта и никеля в органическом растворителе, представляло интерес исследовать элюацию их из насыщенной смолы органическим растворителем ацетон-HCl-$H_2O$.

Для этого было проверено, как ведут себя кобальт и никель в приготовленном растворителе по отношению к положительно заряженным смолам.

Навеска воздушно-сухого катионита помещалась в колбу емкостью 100 *мл*. Туда же вводилось 50 *мл* раствора соли металла в приготовленном растворителе. Растворитель готовился из расчета 90% ацетона + 10% 0,5 N HCl. Исходная концентрация металлов 0,02—0,04 *г/л*. Раствор с ионитом периодически встряхивался. После суточного контакта раствора с ионитом отбиралась проба и анализировалась на содержание кобальта и никеля. Коэффициент распределения рассчитывался по формуле

$$Д = \frac{\text{мг-экв Me в смоле} \times \text{объем раствора}}{\text{г сухой смолы} \times \text{мг-экв Me в растворе}}.$$

Из данных табл. 1 видно, что для трех исследованных катионитов значительные различия в элюации никеля и кобальта наблюдаются только на катионите КУ-2. Поэтому для хроматографических разделений был выбран этот катионит в $H^+$ форме.

Таблица 1

**Коэффициенты распределения для Ni и Co на катионитах**

| Тип ионита | Поглощаемый металл | Концентрация металла, *г/л* | | Д |
|---|---|---|---|---|
| | | исходная | после поглощения | |
| КУ-2 $H^+$-форма | Ni | 0,026 | 0,0020 | 200,00 |
| | Co | 0,032 | 0,025 | 4,60 |
| Сульфоуголь | Ni | 0,012 | 0,0098 | 3,74 |
| | Co | 0,012 | 0,0102 | 2,95 |
| КБ-4-П2 Na-форма | Ni | 0,026 | 0,022 | 3,03 |
| | Co | 0,032 | 0,028 | 2,38 |

Исходя из численных значений коэффициента распределения для катионита КУ-2 можно предположить, что в растворителе ацетон-HCl-вода Co образует отрицательно заряженный комплекс и катионитом не поглощается, а Ni, оставаясь катионом, вступает в обмен со смолой.

В случае анионита картина должна быть обратной. Для исследования была взята навеска анионита АВ-17 в Cl-форме и в колбу вводился раствор соли в приготовленном заранее растворителе.

Как видно из табл. 2, существенная разница в коэффициентах распределения Ni и Co свидетельствует о разноименных зарядах их ионов в выбранном растворителе, что приводит к поглощению отрицательно заряженной смолой иона $(CoCl_4)^{2-}$ без поглощения иона $Ni^{2+}$

Таблица 2

**Коэффициенты распределения для Ni и Co на анионите АВ-17**

| Тип ионита | Поглощаемый металл | Концентрация металла, *г/л* | | Д |
|---|---|---|---|---|
| | | исходная | после сорбции | |
| АВ-17 Cl-форма | Ni | 0,028 | 0,026 | 1,2 |
| | Co | 0,035 | 0 | 16,7 |

**Катионообменные разделения.** Катионит КУ-2 в $H^+$-форме загружался в хроматографическую колонку и насыщался ионами Ni и Co из их хлоридных растворов. На двух колонках Co и Ni поглощался отдельно, на третьей поглощение проводилось из смешанного раствора.

Из заряженных колонок Co вымывался растворителем: 90% ацетона-0,5N HCl-вода. Никель этим растворителем не вымывался. После того как извлекался кобальт, никель вымывался 20%-ным раствором HCl. Кривые кобальта представлены на рис. 1. Элюат собирался порциями и анализировался на содержание металла. В отобранных пробах после удаления выпариванием органической составляющей определялось содержание никеля и кобальта. Хроматографическое разделение осуществлялось при

концентрации никеля от 0,1 до 5,0 *г/л*, кобальта от 0,005 до 0,12 *г/л* (Ni Co 50 1; 100 1; 1000 1). Извлечение никеля и кобальта из насыщенной этими металлами смолы указано в табл. 3.

Как видно на рис. 1, выходные кривые при элюации кобальта органическим растворителем из насыщенной смолы аналогичны как в случае присутствия в растворе одного Co, так и Co с Ni.

Извлечения поглощенных металлов (табл. 3) сравнительно высоки для кобальта и никеля независимо от соотношений этих металлов в исходном растворе. Наблюдаемое незначительное вымывание Ni органическим растворителем, возможно, объясняется механическим выносом.

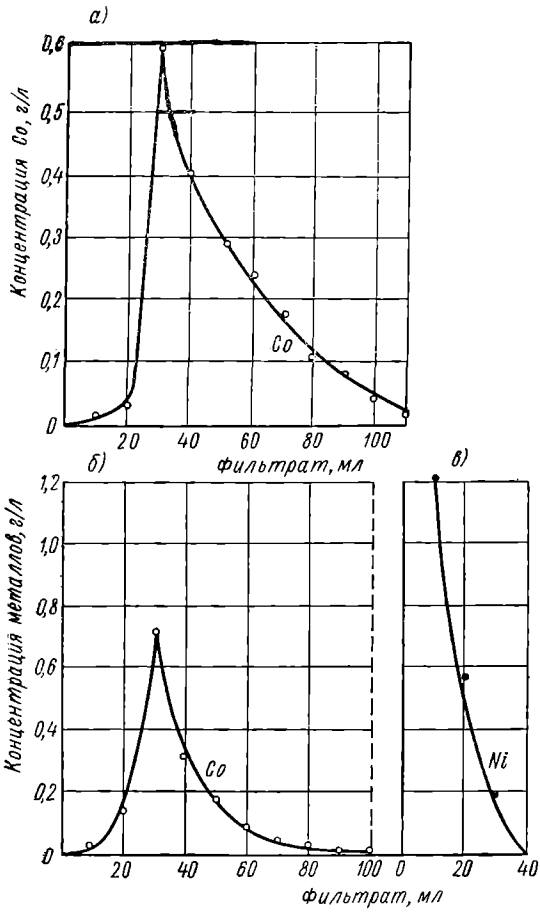



Рис. 1. Выходные кривые при элюации Ni и Co из катионита КУ-2. Смола насыщена: *а* — Co (элюат: 90% ацетона +10% 0,5N HCl); *б* — Co и Ni (элюат: 90% ацетона + 10% 0,5N HCl); *в* — Co и Ni (элюат: 20% HCl).

**Анионообменные разделения.** Анионит АВ-17 в Cl-форме загружался в хроматографическую колонку и повторно промывался 2—2,5 N HCl с последующим промыванием водой. Навеска сухого анионита 3—5,0 *г*. В опытах использовались растворы Co и Ni в форме хлоридов. Соли этих металлов растворялись в минимальном количестве воды, выпаривались до нескольких капель; затем добавлялся заранее приготовленный растворитель (75% ацетона + + 25% 1,5 N HCl).

Колонка со смолой предварительно обрабатывалась чистым растворителем (75% ацетона + 25% N HCl), затем приготовленные растворы порциями по 10 *мл* пропускались через колонку. Прошедший через смолу раствор выпаривался для удаления органических соединений и в нем определялось содержание Ni и Co. Кобальт, образуя комплексное соединение $(CoCl_4)^{2-}$ поглощается смолой; никель, оставаясь в виде катиона, проходит через анионит. Только первые порции фильтрата содержат несколько пониженное количество никеля. Выходная кривая при поглощении никеля представлена на рис. 2.

По-видимому, в случае как неводных, так и водных растворителей при 8—9 N HCl наряду с реакцией ионного обмена имеет место комплексообразование никеля со смолой. На аналогичные явления указывает ряд авторов. Г. В. Муромцева и др. [1964] указывает, что полифункциональные аниониты конденсационного типа обладают ярко выраженной склонностью к образованию комплексных соединений. Образование последних происходит по всему объему зерен ионитов.

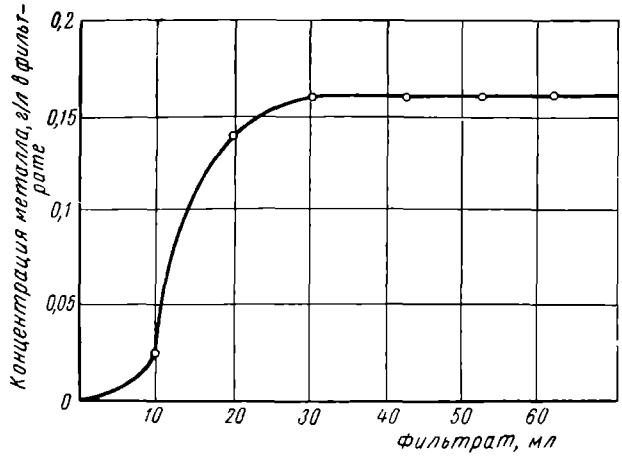



Рис. 2. Выходная кривая при поглощении Ni на аниените АВ = 17. Исходная концентрация Ni—0,16 г/л.

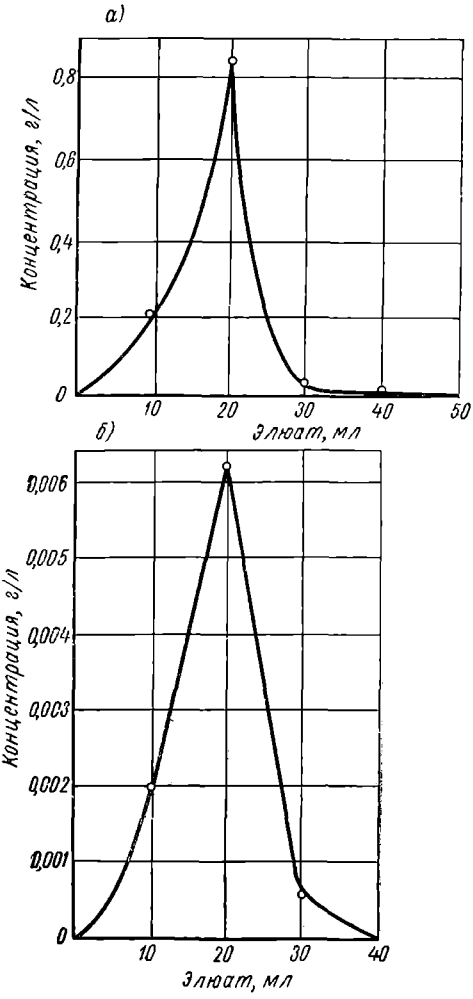



Рис. 3. Выходные кривые при элюации Со из анионита АВ = 17. Исходная концентрация Со при поглощении, г/л: *а* — 0,2; *б* — 0,002.

Таблица 3

**Извлечение Ni и Co при элюации растворителями ацетон-HCl-вода и 20% HCl**

| Исходный раствор | | Поглощено металла, *мг* | Элюировано, *мг* | | | Извлечение, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Состав | Концентрация, *г/л* | | Ацетон-HCl-вода | 20% HCl | Итого | |
| Co | 0,120 | 24,0 | 21,56 | 0,008 | 21,568 | 90,0 |
| Ni | 0,100 | 20,0 | | 20,0 | 20,0 | 100,0 |
| Co | 0,090 | 18,0 | 16,64 | 0,008 | 16,648 | 92,5 |
| Ni | 0,100 | 20,0 | 0,06 | 19,2 | 19,26 | 96,0 |
| Co | 0,010 | 0,75 | 0,71 | — | 0,71 | 95,0 |
| Ni | 1,000 | 75,0 | 0,2 | 73,8 | 74,0 | 98,0 |
| Co | 0,007 | 0,7 | 0,66 | — | 0,66 | 95,0 |
| Ni | 0,500 | 50,0 | — | 48,5 | 48,5 | 97,0 |
| Co | 0,005 | 0,15 | 0,138 | — | 0,138 | 92,0 |
| Ni | 5,000 | 125,0 | 0,8 | 122,0 | 122,8 | 98,0 |

К. М. Салдадзе, А. В. Пашков, В. С. Титов [1960] предполагают, что двухвалентные катионы образуют с ионогенными группами смолы кристаллогидраты типа $[R(NH_2)_2Me(H_2O)]Cl$, $[R(NH_2)Me(H_2O)_2]Cl_2$.

Для элюации поглощенного кобальта применялась дистиллированная вода. Выходные кривые при элюации Co представлены на рис. 3.

Характер выходной кривой для элюации большого количества кобальта (начальная концентрация 0,2 *г/л*) и для малого содержания кобальта (начальная концентрация 0,002 *г/л*) одинаков. Сравнивая эти выходные кривые с кривыми при катионообменном разделении (рис. 1), можно сказать, что кобальт вымывается одинаково хорошо в обоих случаях, но при катионообменном разделении затрата растворителя в 2—3 раза больше.

Как видно из табл. 4, извлечение кобальта, поглощенного в виде хлоридного комплекса, из смолы АВ-17 достаточно высокое.

Таблица 4

**Извлечение Co и Ni из смолы АВ-17**

| Исходный раствор | | Поглощено, *мг* | Элюировано, *мг* | Извлечение, % |
|---|---|---|---|---|
| Состав | Концентрация, *г/л* | | | |
| Co | 0,2 | 11,02 | 10,46 | 93,5 |
| Ni | 4,8 | 32,6 | 31,8 | 97,0 |
| Co | 0,002 | 0,1 | 0,096 | 96,0 |

## Выводы

1. Определены коэффициенты распределения для никеля и кобальта на катионитах КУ-2, сульфоугле и КБ-4-П2 и аниените АВ-17. Наибольшие различия в коэффициентах распределения получены на катионите КУ-2 в $H^+$-форме и аниените АВ-17 в Cl-форме.

2. Осуществлено хроматографическое разделение кобальта и никеля при катионном и анионном обменах с применением органического раство-

рителя — ацетона. В такой среде для образования хлоридного комплекса кобальта $CoCl_4^{2-}$ достаточна концентрация соляной кислоты 1,5 N. Никель в этих условиях остается в виде катиона.

3. Исследована применимость подобного разделения никеля и кобальта из синтетических растворов с различным содержанием этих металлов. Максимальное отношение концентрации кобальта к концентрации никеля 1 1000.

4. Элюация дистиллированной водой кобальта из анионита АВ-17 обеспечивает извлечение металла не ниже 93,5%, из катионита КУ-2 — не ниже 90%.

## ЛИТЕРАТУРА


Капустинский А. Ф., Солохин В. А. Комплексообразование в системе хлористый кобальт—ацетон. Изв. вузов, Химия и хим. технол. № 4, 1958.

Муромцева Г. В. и др. К вопросу поглощения катионов анионитами различных марок. Исследование свойств ионообменных материалов. Наука, 1964.

Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. Хроматографическое разделение никеля и кобальта при анализе руд и сплавов. Ж. аналитич. химии, т. 13, № 3, 1958.

Салдадзе К. М., Пашков А. В., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.

Степин В. В., Поносов В. П., Силаева Е. В. Определение малых количеств никеля, кобальта. Заводск. лабор., т. 24, № 24, 1958.

Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов и электролитов. ИЛ, 1952.

Fine D. A. J. Amer. chem. soc., vol. 84, № 4, 1962.

Jentzsch D., Frotsches I. J. anal. chem. 144, № 1, 1955.

Sastry A., Subrachmanum J. J. anal. chem., 189, № 2, 1962.