

Н. К. ПШЕНИЦЫН и П. В. СИМАНОВСКИЙ

**МЕТОД АНАЛИЗА МЕДНОГО ШЛАММА, СОДЕРЖАЩЕГО
ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ**

Нами были подвергнуты анализу образцы влажного медного шламма, полученные при электролизе меди, содержащей платиновые металлы и золото. Кроме названных компонентов, анализированные образцы шламма содержали некоторое количество сернокислого свинца и кремнезема наряду с небольшим количеством серебра. Анализ был предпринят для определения содержания в шламме платиновых металлов и золота. Так как в литературе не имеется описания методики анализа для такого рода шламмов, нами был произведен ряд опытов для выбора наиболее подходящего метода в отношении простоты и скорости выполнения анализа. Первоначально для удаления меди применялась методика Девиса (1), состоящая в растворении меди в разбавленной серной кислоте, содержащей 3% перекиси водорода. Однако выполненные опыты показали, что металл, выделенный при восстановлении полученных таким образом сернокислых растворов цинком, при повторном растворении в смеси серной кислоты с перекисью водорода оставляет небольшой остаток, нерастворимый в азотной кислоте и царской водке. Анализ этого остатка обнаружил наличие в нем платины и родия. В связи с этим обстоятельством было произведено специальное исследование по подысканию растворителя для меди, гарантирующего полную нерастворимость платиновых металлов. После ряда опытов мы остановились на конц. уксусной кислоте, содержащей 3% перекиси водорода, как на растворителе, наиболее подходящем для указанной цели. В первых опытах, после удаления меди и прочих неблагородных примесей, для разделения платиновых металлов (для отделения Pt, Pd и Au от Rh и Ir) мы пользовались растворением в слабой царской водке (1 : 3). Однако опыт показал, что растворение в царской водке происходит слишком медленно, что могло быть объяснено неблагоприятным соотношением платиновых металлов. В отдельных случаях, несмотря на многократное повторное извлечение платины, разбавленной царской водкой, платина оставалась в значительной мере неизвлеченной. Это было доказано сплавлением полученного таким образом нерастворимого остатка с серебром и растворением серебряного королька в азотной кислоте.

Все это заставило нас для анализа шламмов применить описанную ниже методику.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ

Определение влаги в анализируемом шламме производится прежде определения в нем платиновых металлов и золота и выполняется следующим образом.

Некоторое количество шламма (10—15 г), не содержащего более или менее крупных кусочков металлической меди, помещается в предварительно взвешенный весовой стаканчик, после чего стаканчик быстро

закрывается крышкой и вновь взвешивается на аналитических весах. Навеска шламма определяется по разности между вторым и первым взвешиваниями. Для определения влаги шламм в стаканчике помещается в термостат и высушивается до постоянного веса при температуре 110—120°. Высушивание при более высокой температуре не желательно, так как оно ведет к частичному окислению меди, содержащейся в шламме, что, конечно, не может не отразиться на точности выполняемого определения. Кроме того, при высушивании шламма необходимо постоянно следить за изменением веса стаканчика с высушиваемым шламмом, так как в конце высушивания, после потери влаги, шламм начинает постепенно увеличиваться в весе вследствие окисления меди. На этом основании вес сухого шламма определяется по наименьшему значению веса стаканчика со шламмом, полученному в процессе высушивания. Принимая во внимание отмеченное обстоятельство, наблюдение за изменением веса стаканчика со шламмом в конце высушивания должно производиться по возможности чаще.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА

Для определения содержащихся в шламме платиновых металлов и золота навеска сухого шламма (1 г), предварительно истертого в тонкий порошок в агатовой ступке, помещается в весовом стаканчике в термостат и нагревается непродолжительное время при 110—120° для удаления влаги, поглощенной шламмом в процессе измельчения. По достижении постоянного веса содержимое весового стаканчика осторожно переносится в стакан емкостью 200—250 мл и обрабатывается при нагревании на электрической плитке конц. уксусной кислотой, содержащей 3% перекиси водорода. Подобная обработка повторяется до полного растворения содержащейся в шламме меди, о чем можно судить по прекращению окрашивания медью уксусной кислоты. Растворы меди в уксусной кислоте осторожно (не взмучивая осадка) декантируются через плотный фильтр. По окончании извлечения меди фильтр промывается водой, содержащей уксусную кислоту, высушивается и озолится. Полученная зора присоединяется к главной массе шламма, извлеченного уксусной кислотой. При такой обработке легко может быть удалена вся содержащаяся в шламме медь, платиновые же металлы при этой операции совершенно не переходят в раствор.

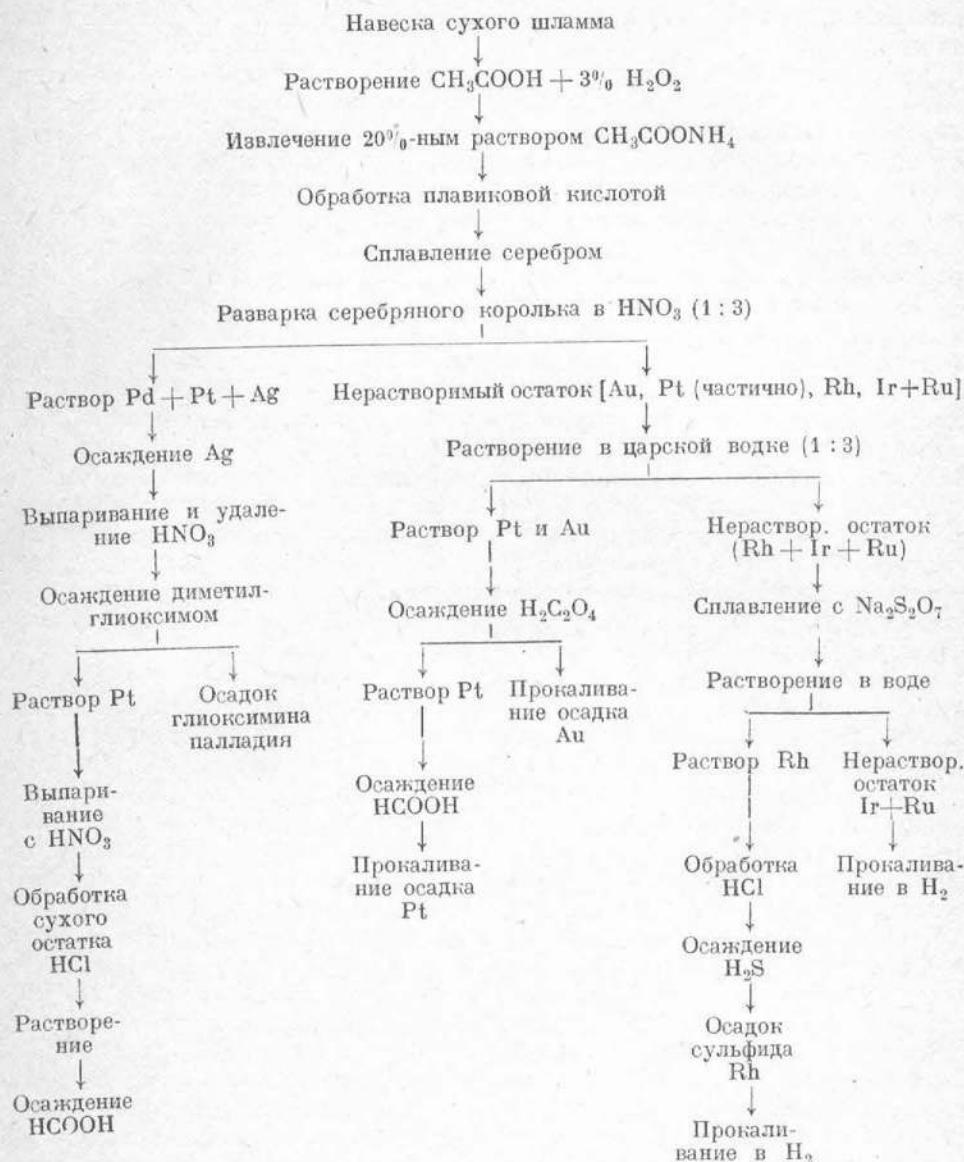
После удаления меди нерастворимый в уксусной кислоте остаток, содержащий сернокислый свинец, серебро, кремнезем (песок), золото и платиновые металлы, повторно нагревается для удаления сернокислого свинца с 20%-ным раствором уксуснокислого аммония до тех пор, пока проба K_2CrO_4 или КJ в фильтрате не укажет на полное извлечение свинца. Операция удаления содержащегося в шламме свинца может быть соединена с извлечением меди уксусной кислотой.

С указанной целью к уксусной кислоте, служащей для извлечения меди, прибавляется надлежащее количество уксуснокислого аммония. Последний, конечно, можно заменить аммиаком, который прибавляется к уксусной кислоте в таком количестве, чтобы не помешать процессу извлечения меди. После удаления свинца нерастворимый в уксусной кислоте и в растворе уксуснокислого аммония остаток переносится на плотный фильтр и окончательно промывается водой, содержащей уксусную кислоту и уксуснокислый аммоний. Влажный фильтр вместе с осадком помещается в платиновый тигель, где высушивается и озолится. После прокаливания нерастворимого остатка последний для удаления кремнезема подвергается обработке плавиковой кислотой. Для этого к нерастворимому остатку приливают несколько миллилитров плавико-

вой кислоты, разбавленной равным объемом воды, предварительно прибавив к ней несколько капель конц. соляной кислоты. Операцию выпаривания с плавиковой кислотой повторяют 3—4 раза, что вполне достаточно для полного удаления кремнезема, если шламм был надлежащим образом измельчен. После удаления кремнезема сухой остаток смачивают горячей водой, содержащей небольшое количество соляной кислоты, переносят на фильтр и промывают водой с HCl . Для освобождения осадка от хлористого серебра, образовавшегося в результате предыдущей операции, осадок окончательно промывается раствором аммиака, содержащим уксусноаммонийную соль. Промытый остаток помещается вместе с фильтром в фарфоровый тигель, где после высушивания и полного озоления фильтра прокаливается в H_2 и охлаждается в CO_2 .

Полученный металл сплавляется с 10-кратным количеством серебра под слоем буры. Образовавшийся в результате сплавления серебряный королек извлекается из тигля и после освобождения от шлака разваривается в фарфоровой чашке в азотной кислоте, разбавленной водой (1 : 3). При этой операции в раствор переходит серебро, главная масса платины и палладий; золото, родий, иридий и рутений образуют нерастворимый остаток. Азотнокислый раствор разбавляют некоторым количеством горячей воды и декантируют через плотный фильтр; нерастворимый остаток переносят на фильтр и тщательно промывают водой, подкисленной азотной кислотой до прекращения реакции на ион Ag^+ в промывных водах. Фильтрат соединяют вместе с промывными водами и осаждают из него AgCl обычным путем. После удаления серебра раствор, содержащий Pt и Pd, сгущают выпариванием до небольшого объема. Платина и палладий при осаждении AgCl частично увлекаются последним, а потому полученный осадок AgCl растворяется в аммиаке и вновь осаждается разбавленной HNO_3 . Полученный при втором осаждении осадок AgCl фильтруется и промывается водой с HNO_3 . Фильтрат от второго осаждения AgCl выпаривается до небольшого объема и кипятится с HCl для разрушения NH_4NO_3 в стакане, покрытом часовым стеклом; после полного разрушения аммонийных солей раствор выпаривается досуха, сухой остаток смачивается небольшим количеством HCl и растворяется в горячей воде. Этот раствор, содержащий небольшое количество Pt и Pd, присоединяется к основному раствору. Полученный таким образом раствор выпаривается досуха, а сухой остаток повторно выпаривается с соляной кислотой для удаления HNO_3 . Освобожденный от HNO_3 сухой остаток растворяется в хлорной воде, а раствор после некоторого стояния фильтруется от небольшого осадка AgCl ; полученный фильтрат служит для определения Pt и Pd. Для осаждения Pd к нему приливается 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима на холода. Осадок глиоксимина палладия после непроподолжительного отстаивания фильтруется через обычный беззолльный фильтр, промывается холодной водой, помещается во взвешенный тигель, высушивается и после осторожного озоления фильтра прокаливается сначала на воздухе, а затем в водороде и охлаждается в токе углекислого газа. Фильтрат от Pd, содержащий Pt, выпаривается до небольшого объема на водянной бане в фарфоровой чашке, после чего к нему прибавляется 10—15 мл конц. HNO_3 , чашка с раствором накрывается часовым стеклом, и раствор нагревается до полного разрушения образовавшегося глиоксимина платины. Сухой остаток повторно выпаривается с соляной кислотой для удаления последних следов азотной кислоты, после чего растворяется в горячей воде, содержащей небольшое количество соляной кислоты; раствор нейтрализуется NaHCO_3 , и платина восстанавливается муравьиной кислотой при кипячении в течение 1—2 час. Осадок платины фильтруется, промывается водой, прокаливается и взвешивается.

Схема анализа медного шламма



Анализ нерастворимого в HNO_3 остатка (Au, Pt, частично Rh, Ir, Ru). Нерастворимый в HNO_3 остаток промывается разбавленным раствором аммиака, содержащим $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, для удаления AgCl . Промытый остаток обрабатывается разбавленной царской водкой (1 : 3) для растворения Au и остатков Pt (последняя присутствует в нерастворимом остатке в том случае, если относительное количество ее по сравнению с другими металлами было велико).

Нерастворимый остаток Rh+Ir отфильтровывается и промывается водой с HCl. В фильтрате — Au и Pt. Для определения золота фильтрат повторно выпаривается с HCl для удаления HNO_3 ; сухой остаток растворяется в воде с небольшим количеством HCl, и золото осаждается щавелевой кислотой при нагревании. Осадок золота промывается и после

озоления фильтра взвешивается. В фильтрате платина осаждается муратом винной кислотой, отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвешивается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Rh и Ir

Нерастворимый в царской водке остаток, промытый раствором аммиака, высушивается вместе с фильтром и после озоления фильтра восстанавливается в токе водорода. Полученная сумма Ir+Rh+Ru взвешивается. Для определения Rh сумма Ir+Rh+Ru неоднократно сплавляется в течение 35 час. с пиросульфатом натрия. Полученный сплав растворяется в горячей воде; раствор, содержащий родий и незначительное количество иридия (0.15%), фильтруется от нерастворимого остатка (Ir+Ru). К фильтрату прибавляется некоторое количество соляной кислоты, и из полученного солянокислого раствора Rh осаждается в виде сульфида сероводородом. Сульфид родия отфильтровывается, промывается водой с HCl, высушивается, прокаливается, восстанавливается и взвешивается. Нерастворимый остаток Ir+Ru после промывания, высушивания и прокаливания восстанавливается в водороде и взвешивается.

ЛИТЕРАТУРА

- Девис. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 4, 460 (1926).

Поступило в редакцию 1 июня 1939 г.

