

Н. К. ПШЕНИЦЫН и П. В. СИМАНОВСКИЙ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕДНЫХ ШЛАММОВ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ
В НИХ Pt, Pd, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Ag, SiO₂, S и H₂O.

В течение последних лет нами проводились работы по анализу различных образцов электролитного шламма. В результате этих работ были предложены методы анализа медных и медноникелевых шламмов с определением в них металлов платиновой группы и золота, оставляя в стороне вопрос об определении других составных частей шламма [1].

В настоящей статье мы описываем разработанные нами методы анализа электролитного медного шламма с определением в нем наряду с металлами платиновой группы и золота целого ряда других компонентов: Cu, Fe, Ni, Pb, Ag, SiO₂, S и H₂O.

Значительный экспериментальный материал, полученный нами в результате продолжительной аналитической работы над шламмами различного происхождения, привел нас к заключению, что при выборе той или иной методики анализа шламмов следует руководиться прежде всего относительным содержанием в шламме металлов платиновой группы. На этом основании мы считаем целесообразным при анализе медных шламмов с небольшим содержанием платиновых металлов (до 2%) при определении не только благородных металлов, но и других составных частей, применять нитритный метод анализа. При анализе шламмов с большим содержанием платиновых металлов (больше 2%) целесообразным является применение специально разработанного нами азотнокислотного метода.

ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Определение влаги. Определение влаги в медном шламме производится высушиванием навески шламма при 110—120°. Принимая во внимание возможность окисления меди, содержащейся в шламме, необходимо постоянно следить за изменением веса стаканчика с высушиваемым шламмом. Вес сухого шламма определяется по наименьшему значению веса стаканчика со шламмом, полученному в процессе высушивания [1].

Определение серы. Определение серы в медном шламме выполняется сплавлением навески шламма с содой и селитрой по Фрезениусу [2].

Метод анализа медного шламма с содержанием металлов платиновой группы до 2% — нитритный метод

Навеску шламма 2—3 г растворяют в царской водке (1 : 1) в стакане (150 мл), накрытом часовым стеклом. Растворение производят на водяной бане в течение 1 часа. Раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, растворяют в небольшом

количество горячей воды и повторно вышаривают досуха с соляной кислотой для переведения кремнекислоты в нерастворимое состояние.

Полученный сухой остаток снова смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и растворяют в горячей воде. Нерастворившуюся часть остатка, SiO_2 , AgCl , PbCl_2 , PbSO_4 , отфильтровывают. Отфильтрованный осадок дальнейшему анализу не подвергают, так как определение указанных компонентов производят из отдельной навески.

В фильтрате, содержащем Pt, Pd, Au, Cu, Fe, Ni и частично Pb, избыток кислоты нейтрализуют NaHCO_3 , затем раствор осторожно обрабатывают насыщенным раствором NaNO_2 при кипячении в течение 1 часа. При этом платиновые металлы остаются в растворе в виде комплексных нитритов, а золото вместе с гидроокисями неблагородных металлов выпадает в осадок [3]. Если раствор над выделившимся осадком окрашен медью Cu^{+2} в зеленый цвет, то его дополнительно обрабатывают NaOH при кипячении до окончательного выделения Cu^{+2} из раствора в виде гидроокиси. Для предотвращения перехода Pb^{+2} в раствор, содержащий нитриты металлов платиновой группы, пропускают CO_2 для перевода NaOH в Na_2CO_3 .

Осадок гидроокисей неблагородных металлов вместе с золотом отфильтровывают и промывают горячей водой.

Раствор нитритов платиновых металлов осторожно обрабатывают HCl , затем вышаривают до полного разрушения нитритов.

Платину и палладий осаждают сероводородом из кислого раствора при нагревании в виде сульфидов. Осадок сульфидов Pt и Pd отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и HCl , и растворяют в царской водке. Избыток кислот из полученного раствора удаляют выпариванием. Раствор разбавляют водой и осаждают на холodu 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксимиа [4] Pd в виде глиоксимина палладия.

Осадок глиоксимина палладия отфильтровывают, промывают водой, высушивают, после осторожного озоления фильтра прокаливают, восстанавливают в токе H_2 и взвешивают.

Фильтрат после осаждения глиоксимина палладия выпаривают до небольшого объема, образующийся темнозеленый осадок глиоксимина платины разрушают сначала концентрированной азотной кислотой, а затем царской водкой и выпаривают. Сухой остаток повторно обрабатывают горячей водой и соляной кислотой и выпаривают для удаления HNO_3 и разрушения нитрозосоединений платины. Сухой остаток растворяют в воде с небольшим количеством HCl , после чего Pt осаждают или NH_4Cl в виде хлороплатината аммония или муравьиной кислотой при кипячении в виде металлической платины. Осадок металлической платины отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Осадок, содержащий гидроокиси неблагородных металлов и золото, полученный в результате обработки основного раствора нитритом натрия, может содержать небольшое количество нитритов платины и палладия. Для извлечения платиновых металлов, содержащихся в этом осадке, последний растворяют в азотной кислоте.

Нерастворившееся металлическое золото отфильтровывают. В случае, если золото получилось недостаточно чистое, его переосаждают обычным путем (растворение в царской водке, выпаривание с HCl и осаждение после нейтрализации Na_2CO_3 щавелевой кислотой). Отфильтрованный осадок золота промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Раствор, полученный после отделения золота, удаления избытка кислоты и нейтрализации NaHCO_3 , повторно обрабатывают нитритом натрия.

Осадок гидроокисей неблагородных металлов отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат, содержащий небольшое количество нитритов платиновых металлов, обрабатывают соляной кислотой и затем сероводородом выделяют из него платину и палладий. Полученный небольшой

осадок присоединяют к основному осадку сульфидов платины и палладия. Осадок гидроокисей растворяют в азотной кислоте. Азотнокислый раствор отфильтровывают от могущего присутствовать небольшого осадка золота. Азотнокислый фильтрат, содержащий неблагородные металлы, выпаривают для удаления азотной кислоты до небольшого объема и несколько разбавляют водой. Затем прибавляют концентрированную серную кислоту и раствор вновь выпаривают до выделения паров SO_3 . Сернокислый раствор охлаждают и разбавляют водой. Образовавшийся при этом осадок PbSO_4 отфильтровывают и промывают водой, содержащей H_2SO_4 . Фильтрат от PbSO_4 , содержащий Cu, Ni и Fe , разбавляют водой до 500 мл.

Для определения меди берут 25 мл этого раствора и осаждают медь сероводородом в виде сульфида. Осадок сернистой меди промывают, просушивают, прокаливают и взвешивают. При вычислении процентного содержания меди в образце шламма результат, полученный при пересчете на металлическую медь, увеличивают в 20 раз. Остальная часть сернокислого раствора (47,5 мл) служит для определения железа и никеля. В этой части раствора железо осаждают NH_4OH в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок гидрата окиси железа фильтруют, промывают горячей водой, высушивают и прокаливают. Железо определяют в виде Fe_2O_3 . Из фильтрата после отделения железа никель осаждают деметилглиоксимом в виде глиоксимина никеля. Осадок глиоксимина никеля фильтруют через стеклянный тигель, промывают и высушивают. При вычислении содержания Fe и Ni в шламме принимают во внимание часть раствора, взятую для определения меди.

Ввиду того, что определение Pb, SiO_2 и Ag в общем ходе анализа шламма по предложенному методу является затруднительным, определение этих металлов производят из отдельной навески.

Навеску шламма 2—3 г растворяют в HNO_3 в стакане (150 мл), закрытом часовым стеклом. Раствор с нерастворившимся остатком переносят в фарфоровую чашку и выпаривают для удаления HNO_3 почти досуха. По охлаждении раствора к нему прибавляют концентрированную H_2SO_4 и раствор вновь выпаривают до паров SO_3 . Раствор с нерастворившимся остатком по охлаждении разбавляют водой и фильтруют от нерастворимого остатка Au, PbSO_4 (может быть, Pt, Pd и SiO_2). В фильтрате обычным путем осаждают Ag в виде AgCl . В случае недостаточной чистоты AgCl переосаждают. Осадок AgCl фильтруют через стеклянный фильтр, промывают холодной водой, высушивают и взвешивают. Нерастворимый остаток PbSO_4, Au (может быть, Pt и Pd) и SiO_2 обрабатывают раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. При этой операции в раствор переходит свинец, который осаждают $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и определяют в виде PbCrO_4 . Нерастворимый остаток Au, SiO_2 (может быть, Pt и Pd) обрабатывают царской водкой, выпаривают досуха, снова смачивают царской водкой и растворяют в воде, осадок SiO_2 отфильтровывают и определяют обычным путем.

Метод анализа медного шламма с содержанием металлов платиновой группы (больше 2%) — азотно-кислотный метод

Навеску шламма 1 г растворяют в 5—10 мл концентрированной азотной кислоты в фарфоровой чашке, накрытой часовым стеклом, сначала на холоду, а затем на водяной бане. Полученный раствор выпаривают для удаления азотной кислоты почти досуха и образовавшийся на дне осадок обрабатывают горячей водой. К охлажденному раствору с небольшим количеством осадка прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают его на плитке до появления паров серной кислоты, чтобы таким образом полностью удалить азотную кислоту и перевести SiO_2 в нерастворимое состояние.

По охлаждении содержимое чашки разбавляют водой; нерастворимый остаток, содержащий SiO_2 , PbSO_4 , Au и, может быть, незначительные количества Pt и Pd, отфильтровывают через плотный фильтр и промывают водой, содержащей серную кислоту. Нерастворимый остаток обрабатывают на фильтре горячим полунасыщенным раствором ацетата аммония с небольшим количеством уксусной кислоты до полного растворения сульфата свинца.

Фильтрат, содержащий свинец, разбавляют водой, нагревают до кипения и к нему прибавляют насыщенный раствор бихромата калия. Раствор вместе с образовавшимся осадком PbCrO_4 кипятят еще в продолжение 10 мин., осадок хромата свинца отфильтровывают через взвешенный фильтровальный стеклянный тигель, промывают водой, высушивают в сушильном шкафу при 110° и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Вес PbCrO_4 пересчитывают на свинец.

Нерастворимый остаток, содержащий SiO_2 , Au (может быть, Pt и Pd), промывают водой с небольшим количеством уксусной кислоты, переносят в фарфоровый тигель, высушивают и озолят. Озоленный остаток обрабатывают в фарфоровой чашке разбавленной царской водкой (1 : 1) для растворения золота (Pt и Pd), выпаривают на водяной бане досуха. Восстановившуюся при выпаривании часть золота вновь растворяют в небольшом количестве царской водки, затем в чашку приливают горячую воду и раствор фильтруют от нерастворимого остатка SiO_2 .

Осадок SiO_2 промывают на фильтре 10%-ным раствором соляной кислоты, переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, высушивают в сушильном шкафу, после озоления фильтра сильно прокаливают и взвешивают.

Фильтрат от SiO_2 , содержащий золото (может быть, Pt и Pd), выпаривают на водяной бане с соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты, разбавляют горячей водой, нейтрализуют содой и щавелевой кислотой при кипячении осаждают Au.

Осадок золота отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой с соляной кислотой, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Фильтрат от золота может содержать незначительное количество платины и палладия, почему необходимо произвести пробу на эти металлы кипячением раствора с муравьиной кислотой. В случае выпадения осадка (Pt и Pd) последний отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку этих металлов из сернокислого фильтрата.

Сернокислый фильтрат, полученный в результате обработки навески шламма азотной, а затем серной кислотой, содержит платину, палладий, медь, никель, железо и серебро.

Из этого раствора серебро осаждают обычным путем в виде AgCl . Если осадок хлористого серебра сильно окрашен, то его растворяют в аммиаке и вновь осаждают азотной кислотой. Полученный чистый осадок хлористого серебра отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтровальный тигель (№ 4), промывают водой с небольшим количеством азотной кислоты, высушивают при 110° и взвешивают. Все AgCl пересчитывают на серебро. Если количество серебра в шламме очень невелико и взятая навеска (1 г) оказывается недостаточной, то серебро определяют из отдельной увеличенной навески.

Фильтрат от хлористого серебра (II), содержащий незначительное количество платиновых металлов, выпаривают до небольшого объема и обрабатывают в стакане концентрированной соляной кислотой при кипячении до полного разложения аммонийных солей. Раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха; сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, растворяют в горячей воде и прибавляют к основному фильтрату (I) от хлористого серебра.

Основной фильтрат от хлористого серебра нейтрализуют содой, содержащиеся в нем платину и палладий осаждают муравьиной кислотой при кипячении в течение 1—2 час. Частично вместе с платиной и палладием осаждается и медь.

Осадок платиновых металлов, содержащий небольшое количество меди, отфильтровывают через плотный фильтр и тщательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан, обрабатывают разбавленной царской водкой (1 : 1), разбавляют водой и фильтруют (фильтр тщательно промывают горячей водой с соляной кислотой). Раствор упаривают до небольшого объема, вновь разбавляют водой и фильтруют. К полученному раствору для осаждения палладия прибавляют на холода 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксими (реактив Чугаева) и после 3—5-минутного стояния быстро отфильтровывают через неплотный фильтр осадок глиоксимина палладия. Продолжительное стояние раствора или нагревание его недопустимо, так как в этом случае вместе с глиоксимином палладия осаждается и зеленый осадок глиоксимины платины.

Отфильтрованный осадок глиоксимина палладия промывают на фильтре холодной водой, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают; окись палладия восстанавливают в токе H_2 , охлаждают в токе CO_2 и полученный металлический палладий по охлаждении в экскаторе взвешивают.

Фильтрат от глиоксимина палладия выпаривают на плитке до небольшого объема сначала с концентрированной азотной кислотой, затем с царской водкой до полного разрушения глиоксимина платины. Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане; затем обрабатывают соляной кислотой и водой для удаления азотной кислоты и снова выпаривают. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, растворяют в горячей воде и из раствора хлористым аммонием осаждают платину в виде хлороплатината аммония.

Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают, промывают сначала раствором хлористого аммония, затем спиртом высушивают, осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают металлическую платину.

Из раствора после осаждения платины медь осаждают сероводородом в виде сульфида. Полученный небольшой осадок сульфида меди отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают в виде окиси меди. Полученный вес окиси меди (I_1) присоединяют к основному весу окиси меди (II_1), полученному в дальнейшем ходе анализа из фильтрата, после осаждения платиновых металлов муравьиной кислотой.

Фильтрат, полученный после осаждения платиновых металлов муравьиной кислотой, подкисляют соляной кислотой и обрабатывают аммиаком для осаждения железа в виде водной окиси.

Осадок гидрата окиси железа отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, высушивают, прокаливают до Fe_2O_3 и взвешивают.

В горячий фильтрат для осаждения никеля прибавляют 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксими (реактив Чугаева) и образовавшийся красный кристаллический осадок глиоксимина никеля отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтровальный тигель.

Осадок глиоксимина промывают горячей водой, высушивают при 110—120° до постоянного веса и взвешивают.

Фильтрат разбавляют водой до 200 мл и от него пипеткой отбирают 20 мл раствора для определения меди. Определение меди из всего раствора неподобрано ввиду большого количества ее в шламме.

Раствор для определения меди (20 мл) сначала нейтрализуют серной кислотой, затем к нему прибавляют еще 1 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до кипения и в раствор пропускают сероводород. Осадок сульфида меди тщательно промывают 4%-ным раствором уксусной

кислоты, насыщенной сероводородом, и высушивают в сушильном шкафу при 90—100°. Высущенный сульфид меди нагревают сначала в фарфоровом тигле на очень маленьком пламени, затем на более сильном, наконец, прокаливают на паяльном пламени и взвешивают в виде окиси меди.

Полученную из 20 мл раствора величину окиси меди помножают на 5 (20 мл = $\frac{1}{5}$ основного раствора) и к ней (I_1) прибавляют вес окиси меди (II_1), полученный из фильтрата от хлороплатината аммония. Вес окиси меди CuO пересчитывают на медь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшеницын Н. К. и Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 17, 1940.
2. Бильц Г. и Бильц В. Количественный анализ. ОНТИ — Госхимтехиздат, 1933, стр. 286.
3. Leidié. Bull. soc. chim. 325, 10 (1901).
4. Wunder und Thüringuer. Ann. chim. anal. 17, 201 (1912); Z. anal. Chem. 52, 101 (1931).
5. Böttger. Z. physik. Chem. [56], 83 (1906).
6. Колтгоф и Сендэл. Количественный анализ. ГОНТИ, 1938, стр. 362.
7. Kolthoff. Z. anal. Chem. 28, 680 (1889).