

Н. К. ПШЕНИЦЫН и К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМАХ И КОНЦЕНТРАТАХ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ХЛОРОПЛАТИНАТА И ХЛОРОПАЛЛАДАТА АММОНИЯ

При анализе платиновых металлов для количественного отделения и определения платины и палладия, в случае их одновременного присутствия в растворе, обычно применяется осаждение платины хлористым аммонием в виде хлороплатината аммония, а палладий осаждается диметилглиоксимом в виде глиоксимины палладия.

Так как в шламах и концентратах, получаемых при переработке медно-никелевых руд, содержание палладия значительно преобладает над содержанием платины, следует считать, что для них осаждение платины в виде хлороплатината аммония, предшествующее определению палладия, нецелесообразно, так как хорошо известно, что из растворов, содержащих одновременно с платиной и значительное количество палладия, выделить чистый хлороплатинат аммония не удается.

Учитывая, что обычной составной частью медно-никелевых шламов и концентратов вместе с медью и никелем является также и железо, нельзя было ожидать удовлетворительных результатов и от изменения порядка определения платиновых металлов, т. е. от осаждения палладия диметилглиоксимом прежде выделения хлороплатината аммония. Как известно, осаждение палладия из растворов, содержащих ионы трехвалентного железа, связано с условием применения избытка диметилглиоксима, необходимого для восстановления трехвалентного железа [1]. Кроме того, осаждение палладия в этом случае должно производиться при нагревании. Очевидно, что необходимость соблюдения этих условий при осаждении палладия из растворов шламов и концентратов исключает возможность получения чистого осадка глиоксимины палладия, который неизбежно должен содержать более или менее значительную примесь глиоксимины платины.

Имея в виду ничтожную растворимость хлоропалладата аммония в насыщенном растворе хлористого аммония [2], допускающую возможность количественного осаждения палладия из раствора после предварительного окисления палладия до четырехвалентного состояния [3], и, вместе с тем, считая возможным выделение чистых хлорометаллов четырехвалентной платины и палладия из растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{Fe}^{+++}$  [4], мы предприняли попытку определения суммы платины и палладия в медно-никелевых шламах и концентратах методом совместного осаждения хлорометаллатов платины и палладия, причем осаждение палладия предполагалось производить после предварительного окисления комплексного хлорида двухвалентного палладия хлором или азотной кислотой.

Предварительные опыты над чистыми растворами комплексных хлоридов платины и палладия вполне убедили нас в возможности их совмест-

ного осаждения в виде хлорометаллатов аммония. Для этих опытов были взяты смеси растворов платины и палладия, содержащие на 10 ч. платины 2 ч. и 4 ч. палладия.

Во всех случаях опыты по совместному осаждению платины и палладия производились следующим образом.

В стаканчик, содержащий смесь растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , приливалось 5 мл насыщенного раствора хлористого аммония, затем раствор выпаривался на водяной бане почти досуха. Выделившиеся кристаллы хлористого аммония растворялись в небольшом количестве воды (10—15 мл), после чего в раствор на холоду пропускался ток хлора. Окисление двухвалентного палладия хлором в случае смесей чистых растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  идет быстро: раствор над осадком хлорометаллатов платины и палладия через 20—30 мин. обесцвечивается. Осадок, представляющий собой смесь хлороплатината и хлоропалладата аммония, отфильтровывался, промывался насыщенным раствором хлористого аммония и еще во влажном состоянии переносился в тигель. После высушивания, осторожного озоления фильтра и прокаливания осадка полученные платина и палладий подвергались восстановлению в водороде с целью восстановления окислов палладия, охлаждались в токе углекислого газа и взвешивались. Для смеси, состоящей из 10 ч. платины и 4 ч. палладия, этим путем было получено платины и палладия 0.1384 г; при осаждении платины и палладия муравьиной кислотой из контрольной пробы найдено 0.1383 г платины и палладия.

В параллельной пробе производилось окисление двухвалентного палладия в четырехвалентный азотной кислотой.

В первоначальных опытах окисление палладия азотной кислотой производилось лишь после осаждения и отфильтровывания хлороплатината аммония. С указанной целью фильтрат от хлороплатината аммония выпаривался почти досуха, после чего к нему прибавлялось 0.5—1.0 мл концентрированной азотной кислоты и раствор вместе с осадком нагревался на водяной бане в течение 20—30 мин., при этом раствор над осадком совершенно обесцвечивался.

В последующих опытах мы убедились в том, что при определении суммы платины и палладия окисление комплексного хлорида двухвалентного палладия как азотной кислотой, так и хлором можно производить, не отфильтровывая предварительно осадок хлороплатината аммония. Азотная кислота добавлялась в количестве 0.5—1.0 мл после осаждения хлороплатината аммония и выпаривания полученного раствора вместе с осадком хлороплатината почти досуха. После прибавления азотной кислоты стаканчик накрывался часовым стеклом и нагревался на водяной бане до полного окисления палладия, что может быть установлено по полному обесцвечиванию раствора. Затем стаканчик снимался с водяной бани, и раствор над осадком хлорометаллатов разбавлялся 5—6 мл воды, после чего осадок хлорометаллатов отфильтровывался по охлаждению. Отфильтрованный осадок промывался насыщенным раствором хлористого аммония, переносился еще влажным в тигель и после осторожного озоления фильтра и прокаливания восстанавливался в водороде, как обычно. Для смеси, содержащей 10 ч. платины на 4 ч. палладия, этим путем было получено 0.1386 г платины и палладия; при осаждении муравьиной кислотой в контрольной пробе получено 0.1383 г платины и палладия.

С целью подтверждения возможности выделения чистых хлорометаллатов платины и палладия из растворов, содержащих медные соли, были поставлены опыты над синтетическими смесями растворов платины и палладия с добавлением медных солей. В этих опытах для суммы платины и палладия как при окислении хлором, так и при окислении азотной кислотой первоначально нами были получены несколько повышенные

результаты — на 0.0004 — 0.0005 г больше взятого количества обоих металлов. Учитывая это обстоятельство, в дальнейших опытах при концентрировании раствора, содержащего хлористый аммоний, а также и при окислении палладия азотной кислотой выпаривание растворов никогда не производилось досуха. Для того чтобы избежать загрязнения осадка хлорометаллатов солями меди, трудно растворимыми при последующем промывании насыщенным раствором хлористого аммония, выпаривание заканчивалось к тому времени, когда над осадком солей оставалось 1—2 мл маточного раствора.

Достигнув положительных результатов в опытах над синтетическими растворами, мы перешли к определению суммы платины и палладия методом совместного осаждения хлорометаллатов в образцах шламов и концентратов. В начале были произведены опыты на богатых концентратах, содержащих от 20 до 50% платины и палладия.

Навеска концентратов, обычно не более 0.5 г, растворялась в царской водке, полученный раствор выпаривался для удаления азотной кислоты, сухой остаток подвергался повторной обработке концентрированной соляной кислотой и выпариванию до полного разрушения нитрозильных соединений и растворялся в горячей воде; нерастворимый остаток отфильтровывался, промывался горячей водой, подкисленной соляной кислотой, затем прокаливался, восстанавливался в токе водорода и снова растворялся в царской водке. Обычно после второго, а иногда и третьего растворения в раствор уже больше ничего не переходит. Полученные растворы соединялись вместе в одном стаканчике, и после добавления 5 мл насыщенного раствора хлористого аммония производилось определение суммы платины и палладия точно так же, как и в случае синтетических смесей.

В этих опытах были получены результаты, близкие к результатам, полученным другими методами. Так, например, для образца концентрата из навески 0.4632 г получено платины и палладия 0.2034 г, что отвечает 43.92% платины и палладия; для навески 0.5214 г получено платины и палладия 0.2236 г, что соответствует 44.18%. Другими методами содержание платины и палладия в этом образце найдено равным 44.00%. Во втором образце концентрата для навески 0.9722 г найдено платины и палладия 0.2030 г, что отвечает 20.88%; для навески 0.9780 г найдено платины и палладия 0.2028 г, или 20.74%. Другими методами для этого образца получено 21.36% платины и палладия. В третьем образце концентрата для навески 0.1724 г найдено 0.1236 г платины и палладия, что составляет 26.16%. Для навески 0.4728 г того же концентрата получено платины и палладия 0.1242 г, или 26.27%. Другими методами в этом образце найдено платины и палладия 26.08 и 26.10%.

Бедные шламы подвергались предварительному обогащению путем однократного растворения в 17% серной кислоте. Навеска около 3 г обрабатывалась 50 мл 17%-ной серной кислоты при нагревании на электрической плитке в течение 2 час.; по растворении в разбавленной серной кислоте нерастворимый остаток отфильтровывался, помещался в тигель, прокаливался на воздухе и восстанавливался в водороде, после чего растворялся в царской водке. Далее анализ производился так же, как и в случае богатых шламов и концентратов.

Данные результаты очень хорошо сходятся с результатами, полученными другими методами. Так, например, для одного образца шлама из навески 3.1124 г получено платины и палладия 0.1218 г, или 3.91%; для навески 2.9284 г найдено платины и палладия 0.1122 г, что отвечает 3.83% платины и палладия. Из навески 2.6400 г получено платины и палладия 0.1042 г, или 3.94%. Другими методами в этом образце шлама найдено 3.92 и 3.85% платины и палладия.

## ВЫВОДЫ

Метод совместного осаждения хлороплатината и хлоропалладата аммония пригоден для ускоренного определения суммы платины и палладия в медно-никелевых шламах и концентратах с обычной аналитической точностью.

Поступило в редакцию  
21 декабря 1945 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wunder, V. Thüringer. Z. f. anal. Chemie, 52, 101 (1913).
2. С. Ф. Жемчужный. Изв. Инст. платины 6, 5, 364 (1927).
3. F. Krauss, H. Deneke. Z. anal. Ch. 67, 44 (1925/1926).
4. P. Cohn, F. Fleissner, Monatsh. 17, 362 (1896).