

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Л. Д. ПЛАКСИНА

### ХЛОРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ХЛОРИСТЫМ АММОНИЕМ

Хлорирование как способ извлечения благородных металлов из руд и концентратов не является новым. Известен ряд работ, проведенных по хлорированию платиновых металлов газообразным хлором или хлористым натрием [1]. Эти работы дали положительные результаты, и некоторые из них были применены в производственной практике, например: обработка хлористым натрием платиновых сульфидных концентратов из норитовых руд в Южной Африке.

В то же время нам совершенно неизвестно о хлорировании подобных материалов хлористым аммонием.

Тот факт, что чистые платиновые металлы в незначительных количествах способны переходить в хлористые соединения при нагревании с хлористым аммонием, был установлен еще Бунзеном [2]. Им же было установлено, что палладий хлорируется более эффективно, чем платина. Тем не менее систематической работы по развитию этого вопроса с платиносодержащими продуктами проведено не было. В. В. Лебединский сообщил нам результаты своих неопубликованных работ по этому вопросу. Они полностью подтвердили результаты Бунзена.

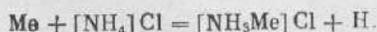
По хлорированию чистых платиновых металлов хлористым аммонием известна работа Делепина [3]. Он хлорировал платиновые металлы, смешивая их не только с хлористым аммонием, но последовательно вводя в смесь хлористые соли цезия, натрия и калия. При этом было установлено, что платиновые металлы хлорируются в заметных количествах только в присутствии хлоридов щелочных металлов. Легче всех хлорируется палладий, за ним следует платина; труднее хлорируется родий и труднее всех иридий.

Лучшие результаты по хлорированию Делепин получил при добавлении хлористого цезия и нагревании при температуре красного каления.

Согласно наблюдениям Делепина, а ранее Стаса, при наличии чистого кислорода или кислорода воздуха хлористый аммоний диссоциирует, и на платиновые металлы при нагревании их с хлористым аммонием действует не  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$ .

В работе Гофмана [4], проведенной в 1925 г. по хлорированию неблагородных металлов, имеется указание на то, что хлор из нашатыря действует в 5, 40, 200 раз активнее, чем соляная кислота.

По данным этого автора, реакцию взаимодействия металла с хлористым аммонием надо представлять как замещение водорода металлом в группе хлористого аммония



Скорость протекания этой реакции зависит от: а) сродства металла к хлору; б) способности металла к комплексообразованию с аммиаком; в) способности поверхности металла растворять атомарный водород.

Независимо от изложенных работ одним из нас совместно с инженером Н. С. Селиверстовым были проделаны опыты хлорирования хлористым аммонием концентратов, содержащих палладий, платину и ряд примесей: никель, медь (в виде металлов, окислов и сульфидов), серу, железо, кремнезем и др. Смешивая концентрат с равным по весу количеством хлористого аммония и нагревая смесь в течение нескольких часов около  $350^{\circ}$ , удавалось перевести значительную часть палладия и платины в растворимую в воде форму. Эти качественные опыты не были продолжены.

Нами была проведена работа по изучению оптимальных условий хлорирования платины и палладия хлористым аммонием и установлению причин, содействующих или противодействующих переходу металлов в химические соединения.

Результаты ряда наших опытов по хлорированию порошка платины хлористым аммонием приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Хлорирование платины хлористым аммонием

№ опыта	Вес металла до опыта (в г)	Вес металла после опыта (в г)	Температура (в $^{\circ}\text{C}$ )	Время хлорирования (в часах)	Количество хлористого аммония (в г)
1	1	0.9572	180	18	2
2	1	0.9589	200	18	2
3	1	0.9687	220	18	2
4	1	0.9589	300	10	2

Как видно из таблицы, металлическая платина в очень незначительных количествах переходит в растворимую форму при хлорировании с хлористым аммонием.

Желая выяснить причину различной степени хлорирования чистой платины и платины в концентрате, мы провели ряд опытов, которые дали возможность проследить влияние физического состояния поверхности платиновых металлов в связи со степенью их дисперсности и установить влияние различных веществ, присутствующих в концентрате.

Влияние физического состояния поверхности платиновых металлов изучалось нами на сопоставлении результатов хлорирования металлического порошка платины и ее смеси с палладием с результатами хлорирования платиновой черни и черни платины с палладием.

Для проведения опытов были приготовлены платиновая чернь и чернь, состоящая из смеси платины и палладия в пропорции, соответствующей их содержанию в концентрате. Чернь была приготовлена посредством осаждения ее муравьиной кислотой из растворов соответствующих платино- и палладохлористоводородных кислот. Осадок высушивали в эксикаторе, наполненном углекислотой. Опыты проводились как по хлорированию черни, так и порошков металлов.

Две параллельные навески исследуемого вещества по 0.1 г смешивали с 2 г хлористого аммония. Смесь засыпали в форфоровые тигли, которые ставили в электрическую тигельную печь. Печь включали в сеть через реостат, температуры в печи контролировали термомпарой из нихром-константана.

Опыты были проведены при различных температуре и времени хлорирования. В табл. 2 приведены результаты опытов.

Таблица 2

## Хлорирование металлических порошков и черней Pt и Pd

№ опыта	Характеристика исследуемого металла	Количество исслед. материала (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура (в °С)	Перешло металла в раствор (в г)	% извлеченной платиновых металлов
1	Pt + Pd металлич. . . . .	0.1	2	2	400	0.0007	0.7
2	Pt + Pd чернь . . . . .	0.1	2	2	400	0.0016	1.6
3	Pt металлич. . . . .	0.1	2	2	400	0.0005	0.5
4	Pt чернь . . . . .	0.1	2	2	400	0.0008	0.8
5	Pt + Pd металлич. . . . .	0.1	2	2	350	0.0002	0.2
6	Pt + Pd чернь . . . . .	0.1	2	2	350	0.0020	2.0
7	Pt металлич. . . . .	0.1	2	2	350	0.0001	0.1
8	Pt чернь . . . . .	0.1	2	2	350	0.0007	0.7
9	Pt + Pd металлич. . . . .	0.1	4	0.5	400	0.0045	4.5
10	Pt + Pd чернь . . . . .	0.1	4	0.5	400	0.0056	5.6
11	Pt металлич. . . . .	0.1	4	0.5	400	0.0001	0.1
12	Pt чернь . . . . .	0.1	4	0.5	400	0.0006	0.6
13	Pt + Pd металлич. . . . .	0.1	2	1	325	0.0107	10.7
14	Pt + Pd чернь . . . . .	0.1	2	1	325	0.0144	14.4
15	Pt металлич. . . . .	0.1	2	1	325	0.0001	0.1
16	Pt чернь . . . . .	0.1	2	1	325	0.0006	0.6

Как показывают результаты опытов с платиновой чернью и чернью, состоящей из платины и палладия, физическое состояние поверхности играет при хлорировании этих чистых компонентов весьма незначительную роль. Если металлической платины извлекается 0.1% при 325°, то платиновой черни 0.6%. При тех же условиях из смеси металлических порошков платины и палладия переходит в растворимую форму 10.7% и из черни 14.4%. Оптимальное извлечение было получено при 325° и длительности хлорирования 1 час. Существенную роль играет, конечно, и величина навески, вследствие незначительности которой хлористый аммоний успеваеет очень быстро диссоциировать и улетучиваться.

Неудовлетворительные результаты, полученные нами по хлорированию платиновых черней, привели к убеждению, что главную роль при хлорировании платины и палладия играют те благородные компоненты, которые содержатся в концентрате.

Поэтому был проведен ряд опытов с платиновой чернью и с металлической платиной, к которым добавляли соответствующие примеси в пропорциях, близких к содержанию их в концентрате. Такие же опыты были проделаны с чернью, содержащей платину и палладий, и смесью металлических порошков платины и палладия.

В качестве примесей были добавлены окись железа, окись меди и окись никеля, а также сульфид меди и сульфид никеля. Все опыты проводили при температуре в печи 325° и длительности хлорирования 1 час. Результаты опытов приведены в табл. 3—6.

Как видно из данных таблиц, картина хлорирования резко меняется, когда мы начинаем прибавлять к платиновым металлам окислы железа, меди или сульфида никеля и меди. При добавлениях окиси никеля никаких существенных изменений не происходит.

Таблица 3

## Хлорирование платиновой черни

№ опыта	Навеска черни Pt (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Добавки других веществ (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура хлорирования (в °C)	Перешло платины в раствор (в г)	% извлечения платины
1	0.1	2	Нет	1	325	0.0006	0.6
2	0.1	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0.1	1	325	0.0598	69.8
3	0.1	2	NiO — 0.1	1	325	0.0013	1.3
4	0.1	2	CuO — 0.1	1	325	0.0491	49.1
5	0.1	2	NiS — 0.2	1	325	0.0447	44.7
6	0.1	2	CuS — 0.2	1	325	0.0471	47.1

Таблица 4

## Хлорирование порошка платины

№ опыта	Навеска металлич. платины (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Добавки других веществ (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура хлорирования (в °C)	Перешло платины в раствор (в г)	% извлечения платины
1	0.1	2	Нет	1	325	0.0001	0.1
2	0.1	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0.1	1	325	0.0193	19.3
3	0.1	2	NiO — 0.1	1	325	0.0021	2.1
4	0.1	2	CuO — 0.1	1	325	0.0159	15.9
5	0.1	2	NiS — 0.2	1	325	0.0138	13.8
6	0.1	2	CuS — 0.2	1	325	0.0147	14.7

Таблица 5

## Хлорирование платино-палладиевой черни

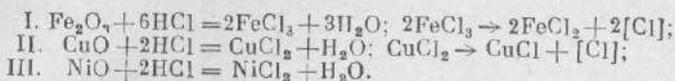
№ опыта	Навеска черни Pt + Pd (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Добавки других веществ (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура хлорирования (в °C)	Перешло Pt + Pd в раствор (в г)	% извлечения Pt + Pd
1	0.1	2	Нет	1	325	0.0144	14.4
2	0.1	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0.05	1	325	0.0946	94.6
3	0.1	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0.1	1	325	0.0939	93.9
4	0.1	2	NiO — 0.1	1	325	0.0144	14.4
5	0.1	2	CuO — 0.1	1	325	0.0626	62.6
6	0.1	2	NiS — 0.2	1	325	0.0286	28.6
7	0.1	2	CuS — 0.2	1	325	0.0294	29.4

Таблица 6

## Хлорирование смеси порошков платины и палладия

№ опыта	Навеска металл. Pt + Pd (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Добавки других веществ (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура хлорирования (в °C)	Перешло Pt + Pd в раствор (в г)	% извлечения Pt + Pd
1	0.1	2	Нет	1	325	0.0107	10.7
2	0.1	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0.1	1	325	0.0804	80.4
3	0.1	2	NiO — 0.1	1	325	0.0132	13.2
4	0.1	2	CuO — 0.1	1	325	0.0599	59.9
5	0.1	2	NiS — 0.2	1	325	0.0236	23.6
6	0.1	2	CuS — 0.2	1	325	0.0269	26.9

Наибольший эффект получается при добавлении окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом даже в случае металлической платины, которая без добавок в этих условиях переходит в растворимую форму в количествах порядка 0.1%, процент извлечения доходит до 19.3. Преимущество окислов железа и меди перед никелем может быть объяснено нижеследующими реакциями, по которым, вероятно, идет процесс:



Как видно, окись железа отдает в два раза больше хлора, чем окись меди, а хлорид никеля вообще не диссоциирует и не отдает хлора.

Сульфиды меди и никеля, вероятно, реагируют следующим образом: сначала они обжигаются, переходя в окислы или хлориды, а затем взаимодействуют с платиной.

Следует отметить, что физическое состояние поверхности мелкодробленного металла в случае хлорирования с добавками начинает приобретать решающее значение. Так, при одинаковых условиях хлорирования переходит в растворимую форму 69.8% платиновой черни, а платинового порошка — 19.3%. Если взять чернь, состоящую из платины и палладия, и сравнить результаты хлорирования с металлической платиной и палладием, то наблюдается такая же картина. В первом случае извлекается в раствор 94.6% и во втором — 80.4%.

Дисперсное состояние платины имеет весьма существенное значение в процессе хлорирования смесей с хлоридами металлов и с окислами, их образующими, если хлориды могут отдавать хлор вследствие их диссоциации. Реакция хлорирования все же может идти достаточно успешно и независимо от физического состояния поверхности, если упругость диссоциации хлорида вводимой примеси выше, чем у хлорируемого (платины и палладия).

Учитывая изложенное, нами были проведены опыты хлорирования хлористым аммонием одного из платиновых концентратов. Состав этого концентрата приведен в табл. 7.

Таблица 7

Состав платино-палладиевого концентрата (в %)

Платина	— 6.35	Медь	— 18.69
Палладий	— 14.18	Никель	— 8.85
Родий	— 1.0	Железо	— 2.27
Золото	— 0.7	$\text{SiO}_2$	— 5.00
Серебро	— Нет	Серя	— 10.02

При хлорировании этого концентрата нас интересовало главным образом поведение платины и палладия. Навеску концентрата в 1 г, взятую на аналитических весах, смешивали с 2 г хлористого аммония и растирали в агатовой ступке. Смесь высыпали в фарфоровый тигель, который ставили в печь для проведения хлорирующего обжига. Все опыты проводили с двумя, иногда тремя и четырьмя параллельными навесками.

Соотношение между концентратом и хлористым аммонием 1 : 2 было взято на основании предварительных опытов.

Опыты, поставленные нами при отношении концентрата к хлористому аммоню 1 : 3; 1 : 1.5, не дали увеличения количества платиновых металлов, переходящих в растворимую форму.

Опыты по хлорированию при 200—250° проводили в сушильном шкафу, а при 300° и выше — в электрической тигельной печи; температуру регулировали реостатом.

Измерение температур производили проградуированной термометрой из нихром-константана.

Результаты опытов по выяснению влияния температурного режима на процесс хлорирования приведены в табл. 8.

Таблица 8

## Хлорирование платинового концентрата

Навеска концентрата (в г)	Хлористый аммоний (в г)	Время хлорирования (в часах)	Температура (в °С)	Перешло в раствор платины, палладия (в г)	% перехода платиновых металлов в раствор
1	2	4	200	0.1030	50.17
1	2	4	250	0.1469	71.31
1	2	4	300	0.1544	75.20
1	2	4	400	0.1559	75.93
1	2	4	450 и выше	0.0030	1.40

Обожженный материал обрабатывали холодной водой, горячей водой и крепким аммиаком. В каждом растворителе определяли содержание платины и палладия посредством осаждения их каломелью. При подсчете процента извлечения платиновых металлов из концентрата учитывали первоначальное содержание Pt и Pd в концентрате, т. е. 20.53% (родий не осаждался каломелью и оставался в растворе).

Как видно из данных, приведенных в табл. 8, с увеличением температуры до 400° возрастает количество платиновых металлов, перешедшее в растворимую форму. При 450° и выше процент извлечения резко снижается, доходя с 75.93 до 1.4. При высокой температуре длительность обжига имеет весьма существенное значение; опыты, проведенные нами при 450° и 2 час. хлорирования, дали такие же неудовлетворительные результаты, как и при 4-часовом хлорировании (2.3%). При высоких температурах и длительном хлорировании образовавшиеся растворимые комплексные соединения платиновых металлов разлагаются, переходя в плохо растворимые простейшие хлориды.

Результаты опытов, проведенных нами для выяснения влияния длительности хлорирования платиновых металлов при различных температурах, приведены в табл. 9.

Таблица 9

## Влияние длительности хлорирования на переход в раствор Pt и Pd

Время хлорирования (в часах)	Навеска концентрат. (в г)	Хлористый аммоний (в г)	200°		250°		300°		400°	
			Pt + Pd (в г)	% извл.	Pt + Pd (в г)	% извл.	Pt + Pd (в г)	% извл.	Pt + Pd (в г)	% извл.
2	1	2	—	—	—	—	—	—	0.1595	77.69
4	1	2	0.1030	50.17	0.1469	71.31	0.1544	75.20	0.1578	76.0
6	1	2	0.1142	55.57	0.1472	71.7	0.1579	76.91	0.1234	60.11
10	1	2	0.1363	66.4	0.1456	70.9	0.0866	42.18	—	—

Максимальный процент извлечения равен 77.69% при 400° и длительности хлорирования 2 часа.

Из цифр, приведенных в табл. 9, совершенно очевидно, что на процесс хлорирования оказывают существенное влияние не только температура, но и длительность хлорирования. При 200° процент извлечения платиновых металлов растет с увеличением времени хлорирования вплоть до 10 час. Начиная с 250°, время хлорирования снижается до 6 час. и при 400° — до 2 час.

Все вышеуказанные опыты проведены нами с последующей обработкой обожженного остатка холодной водой, горячей и крепким аммиаком, для того чтобы выщелочить все образовавшиеся растворимые соединения платины и палладия. По полученным суммам от всех трех растворителей и подсчитывали процент извлечения металла.

Однако весьма непостоянные результаты заставили нас поставить опыты для выяснения, в каких соотношениях выщелачиваются Pt и Pd растворителями и какими именно.

Две навески концентрата, каждая весом 1 г, были прохлорированы с 2 г хлористого аммония в течение 2 час. при 400°. Осадки после хлорирующего обжига были тщательно обработаны холодной водой до прекращения реакции на азотнокислое серебро. В фильтрате были определены суммы платины и палладия каломельным методом. В 1-м опыте сумма составила 0.1539 г, во втором — 0.1617 г. Из каждой суммы был выведен палладий посредством осаждения его диметилглиоксимом. В первом случае его оказалось 0.1151 г, во втором — 0.1230. Платина была определена по разности и составляла в первом случае 0.0388 г и во втором — 0.0387 г. Таким образом, при оптимальных условиях перешло в растворимую форму 81.04—86.7% Pd от начального содержания в шламе, тогда как платины — только 70.11 и 70.09%. Следовательно, палладий хлорируется легче, чем платина.

После обработки остатка горячей водой вес осадков при осаждении каломелью составлял соответственно 0.0009 и 0.0005 г. Палладия при анализе обнаружено не было. Раствор, обработанный муравьиной кислотой, также не содержал платины. Это дало нам возможность полагать, что вес в 0.0009 и 0.0005 г был получен за счет не совсем чистой каломели.

То же повторялось с осадком после обработки остатка крепким аммиаком. В осадках 0.0011 и 0.0009 г не было обнаружено ни платины, ни палладия. Отсюда следует, что при хлорировании платинового концентрата хлористым аммонием платина и палладий переходят в соединения, растворимые в холодной воде. Отмываются эти соединения только при большом числе промывок декантацией.

Сравнительно малый общий процент извлечения платины и палладия из концентрата хлорированием — 77.69% навел нас на мысль провести опыты по повторному хлорированию, при помощи которых удалось повысить извлечение до 88.16%. Навеска концентрата в 1 г была смешана с хлористым аммонием (2 г) и обожжена при 400° в течение 4 час. Сумма платины и палладия, перешедших в раствор, составила 0.1539 г. Остаток вместе с фильтром был высушен и прокален при температуре около 700°.

Полученный порошок был смешан с новой порцией хлористого аммония (2 г) и вновь обожжен при 400° в течение 2 час. Сумма платины и палладия, перешедших в раствор, равнялась 0.0271 г. От двух обработок общее количество платиновых металлов составило 0.1810 г, что даст извлечение в 88.16%.

Вполне возможно, что при многократной обработке концентрата хлористым аммонием извлечение платиновых металлов может быть значитель-

но повышено. Роль серы и сульфидов в процессе хлорирования платинового концентрата весьма незначительна, так как из концентрата, обожженного при  $700^{\circ}$ , перешло в раствор почти такое же количество платиновых металлов, как и из необожженного концентрата. Сера в обожженном концентрате, если и оставалась, то в самых незначительных количествах.

### ВЫВОДЫ

1. Подтверждены результаты работ Бунзена, Делепина, Гофмана и В. В. Лебединского о хлорирующем действии хлористого аммония на платину и палладий при температурах  $250-400^{\circ}$ .

Подтверждено также, что палладий хлорируется легче, чем платина.

2. Установлено, что чистые платина и палладий хлорируются лучше, если они находятся в виде мелкодисперсной черни, а не в виде грубого порошка.

3. Установлено, что платина и палладий, находящиеся в концентратах в смеси с окислами меди, никеля и железа, а также с сульфидами этих металлов, хлорируются гораздо легче, чем в чистом виде. Опыты с искусственными смесями показали, что хлорирование платины и палладия хлористым аммонием идет наиболее полно в присутствии окислов железа и меди. Это объясняется образованием хлоридов железа и меди, которые сами являются хлорирующими агентами по отношению к платине и палладию.

Поступило в редакцию  
30 декабря 1948 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин и С. К. Шабарин. ЖПХ № 7—8, 1021 (1944); Изв. АН СССР ОХН № 4—5, 305 (1944).
2. R. W. Bun sen. Ann. Chem. 146, 265 (1868).
3. M. Delepine. Bull. soc. chim. 5, 350 (1938).
4. R. A. Hoffmann. Ber. 58, 808 (1925).