

Н. К. ПШЕНИЦЫН и П. В. СИМАНОВСКИЙ

МЕТОД АНАЛИЗА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАММОВ
ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ЗОЛОТО, ПЛАТИНУ И ПАЛЛАДИЙ

В качестве материала для разработки методики анализа медно-никелевых шламмов нами были взяты три образца шламмов N-ского месторождения: 1-й образец — шламм необезмеженный и промытый, 2-й образец — шламм частично обезмеженный и прокаленный и 3-й образец — шламм почти обезмеженный и прокаленный. Взятые для аналитического испытания образцы анодных медно-никелевых шламмов на ряду с платиновыми металлами (Pt и Pd) и золотом содержали значительное количество меди вместе с некоторым количеством никеля, свинца, серебра и кремнезема (песка).

Определению платиновых металлов в медных шламмах обычно предшествует извлечение меди. Для извлечения меди из шламмов в настоящее время может быть применен ряд способов.

СПОСОБ ДЕВИСА (1)

Способ Девиса состоит в растворении меди в разбавленной серной кислоте, содержащей 3% перекиси водорода.

Указанный метод имеет некоторые недостатки. Извлечение меди из шламмов серной кислотой представляет собой довольно длительную операцию, при которой одновременно с растворением меди наблюдается частичный переход в раствор и некоторого количества платиновых металлов. Выделение платиновых металлов из сернокислого раствора требует значительного количества времени.

СПОСОБ ЛЕЙДЬЕ (2)

Этот способ основан на превращении платиновых металлов в комплексные нитриты путем обработки азотнокислым натрием. В этом состоянии платиновые металлы не осаждаются едким натром, а медь, никель и др. выпадают в виде гидроокисей. Метод Лейдье имеет тот недостаток, что осадок гидроокисей меди, никеля и др. адсорбирует некоторое количество платиновых металлов, для извлечения которого обычно растворяют осадок гидроокисей в соляной кислоте и повторяют операцию.

СПОСОБ, ПРЕДЛОЖЕННЫЙ АВТОРАМИ ДЛЯ АНАЛИЗА МЕДНЫХ
ШЛАММОВ (3)

Сущность этого метода заключается в растворении главной массы меди при нагревании с ледяной уксусной кислотой, содержащей 3% перекиси водорода. При извлечении меди уксусной кислотой в раствор частично переходит и содержащийся в шламме никель. Недостатком означенного метода мы считаем довольно значительное количество времени,

необходимое для извлечения главной массы меди и никеля, а также неполное извлечение никеля.

При точном соблюдении условий извлечения меди уксусной кислотой, содержащей перекись водорода, описанных нами в методике анализа медного шлама, содержащего платиноиды, платиновые металлы, как правило, в раствор не переходят. Мы наблюдали растворение платиновых металлов в незначительных количествах лишь при значительном увеличении количества перекиси водорода, прибавляемой к уксусной кислоте в конце операции извлечения меди.

УДАЛЕНИЕ МЕДИ ПРОБИРНЫМ ПУТЕМ (4)

При пробирном анализе медных шламов медь переходит в шлак в процессе шерберования. Однако анализ медных шламов пробирным путем вызывает большие затруднения, связанные с необходимостью многократным шерберованием ошлаковывать и удалять медь. Большое количество операций шерберования неизбежно влечет за собой потери благородных металлов, в частности золота.

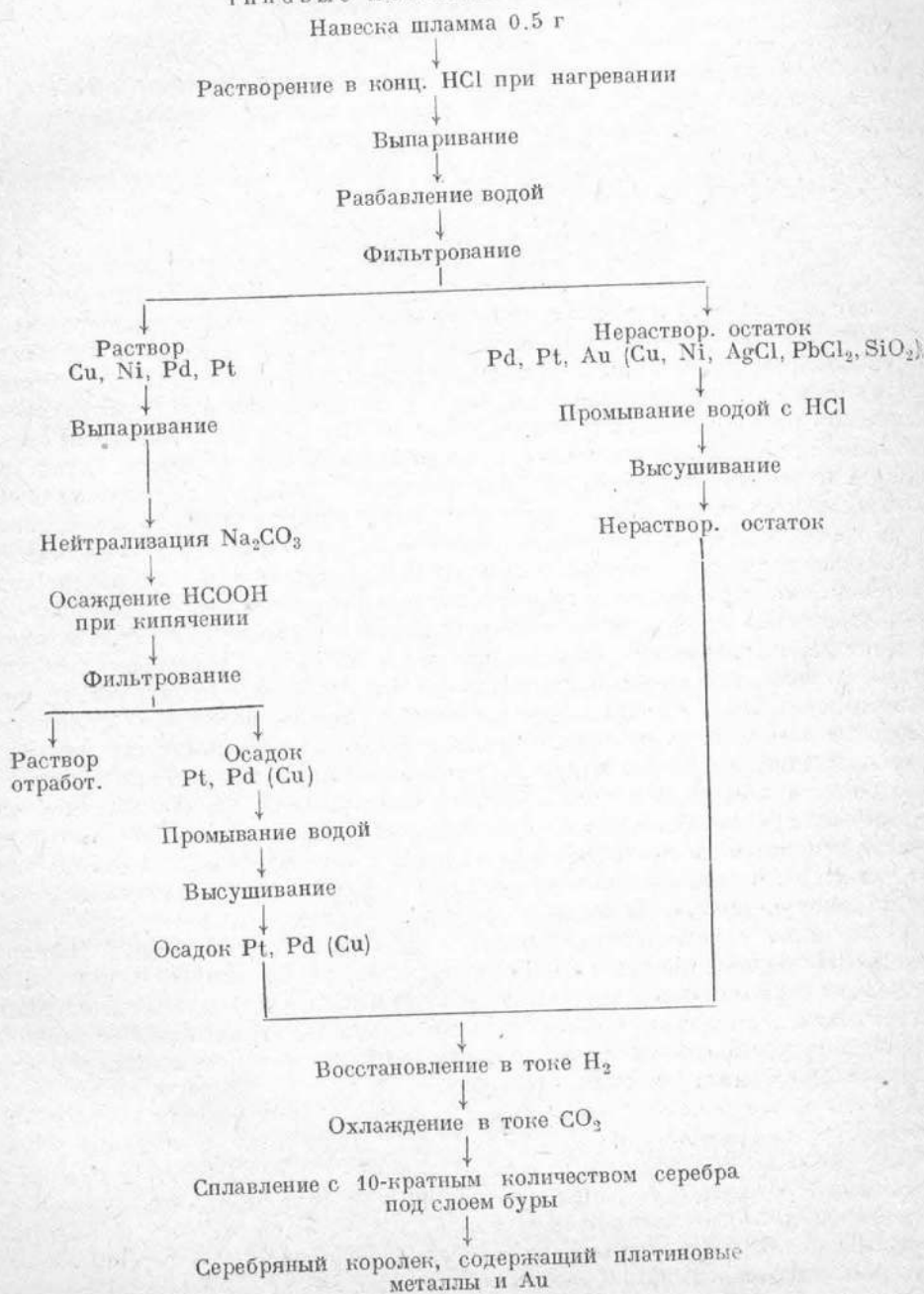
ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ УКСУСНОКИСЛОТНОГО МЕТОДА К АНАЛИЗУ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАММОВ

При разработке методики анализа медно-никелевых шламов, содержащих платиновые металлы, нами первоначально для удаления меди был применен указанный выше способ растворения меди в уксусной кислоте, содержащей 3% перекиси водорода. Операция удаления меди из шламов уксусной кислотой производилась после высушивания шламов с целью определения процентного содержания влаги. По извлечении меди уксусной кислотой, частично переводящей в раствор и содержащийся в шламе никель, нерастворимый в уксусной кислоте остаток растворялся в царской водке, разбавленной тройным объемом воды. По растворении в царской водке палладия, платины и золота и после повторной обработки оставшегося небольшого нерастворимого остатка аммиаком и плавиковой кислотой нами было установлено отсутствие в нем (при навесках около 1 г) родия и иридия. В связи с этим мы нашли возможным при анализе медно-никелевых шламов исключить операцию сплавления платиноидов с серебром. Для удаления остатков меди и никеля мы полагали достаточным повторное осаждение благородных металлов муравьиной кислотой с дальнейшим их растворением в царской водке и разделением согласно методике, принятой нами при анализе медных шламов. Однако произведенные в этом направлении опыты показали, что даже повторное осаждение муравьиной кислотой не освобождает полностью благородные металлы как от меди, так и от никеля, что было замечено при дальнейшем разделении платиновых металлов.

Так, при осаждении палладия диметилглиоксимом было замечено выпадение совместно с глиоксимином палладия и глиоксимины никеля. Кроме того, указанный метод страдает тем недостатком, что, благодаря исключению при анализе операции сплавления с серебром, золото оказывается в растворе совместно со значительным количеством платины и палладия и лишь с трудом может быть от них отделено неоднократным пересаживанием щавелевой кислотой. Указанные недостатки заставили нас отказаться от применения этого метода к анализу медно-никелевых шламов. Учитывая, что главнейшими недостатками описанной выше методики являются как трудность отделения золота от палладия, так и освобождение благородных металлов от остатков меди и особенно никеля, мы решили применить для определения благородных металлов в медно-никелевых шламах сплавление платиноидов с серебром, воспользовавшись предва-

рительным извлечением меди и никеля уксусной кислотой с перекисью водорода. По извлечении меди нерастворимый в уксусной кислоте остаток переводился в раствор царской водкой, при этом оставался большой нерастворимый остаток, состоящий в главной массе из кремнезема (песка). Раствор платиновых металлов в царской водке выпаривался досуха. Сухой остаток смачивался соляной кислотой и растворялся в воде. Раствор снова выпаривался досуха. Операция выпаривания с соляной кислотой повторялась раза 2—3 до полного разложения нитрозильных комплексов

Схема анализа медно-никелевого шламма, содержащего платиновые металлы и золото



платины. После удаления большей части соляной кислоты выпариванием раствор платиновых металлов и золота нейтрализовался содой и восстанавливался муравьиной кислотой при кипячении. Восстановленные металлы присоединялись к нерастворимому в царской водке остатку, прокаливались и восстанавливались в водороде, после чего сплавлялись с 10-кратным количеством серебра под слоем буры. Полученный серебряный королек растворялся в азотной кислоте, и платиновые металлы и золото определялись обычным путем. Сплавление с серебром дало возможность избавиться от остатков меди и никеля, переходящих при сплавлении в шлак, и вместе с тем позволило избежать трудностей отделения золота от палладия. Указанный метод имеет тот недостаток, что извлечение меди уксусной кислотой требует значительного количества времени.

Метод анализа медно-никелевого шламма

Принимая во внимание отмеченные недостатки уксуснокислотного метода, мы занялись подысканием растворителя, дающего возможность сократить операцию извлечения меди и никеля. После ряда опытов в этом направлении мы остановились на конц. соляной кислоте, как на растворителе, наиболее подходящем для указанной цели.

Опыты растворения в HCl показали переход в раствор, помимо меди и никеля, также значительного количества благородных металлов; несмотря на это, мы все же остановились на HCl в качестве растворителя.

Мы сочли возможным отказаться от требований, предъявленных нами при выборе растворителя для меди при разработке методики анализа медных шламмов, вследствие того, что выделение благородных металлов из солянокислого раствора требует значительно меньше времени, чем извлечение меди уксусной кислотой, и не представляет никаких затруднений.

На основании полученных результатов нами была разработана следующая методика анализа шламмов. Навеска шламма 0.5 г растворяется в 10 см³ конц. соляной кислоты уд. веса 1.19 при нагревании на водяной бане в стакане, закрытом часовым стеклом. По окончании растворения раствор, содержащий медь, никель, палладий и платину, выпаривается в стакане почти досуха, разбавляется водой и фильтруется через плотный фильтр. Нерастворимый остаток, содержащий палладий, платину, золото, медь, никель, хлористый свинец, хлористое серебро и кремнезем, переносится на фильтр и промывается водой, содержащей небольшое количество соляной кислоты. Фильтрат несколько упаривается, нейтрализуется содой, и платиновые металлы, главным образом палладий и некоторое количество платины, выделяются муравьиной кислотой. Осажденные металлы соединяются с нерастворимым остатком, полученным после обработки навески шламма соляной кислотой, и вместе с ним восстанавливаются в водороде. 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). Разварка серебряного королька в азотной кислоте производится обычным путем. Метод разварки серебряного королька в азотной кислоте и последующее определение в нем благородных металлов изложены нами в описании метода анализа медных шламмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девис. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 4, 460 (1926).
2. Leidié. Bull. soc. chim., [3], 25, 10 (1901).
3. Пшеницын Н. К. и Симаковский П. В. Изв. Сектора платины, вып. 17, 129 (1940).
4. Масляницкий И. Н. Заводская лаборатория, т. VIII, 665 (1932).

Поступило в редакцию 7 февраля 1940 г.