

И. В. ТАНАНАЕВ и М. И. ЛЕВИНА

**НОВЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ОТ НЕБЛАГОРОДНЫХ ПРИ ПОМОЩИ ЖИДКИХ АМАЛЬГАМ
И ОДНОВРЕМЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И НИКЕЛЯ**

Определение железа, меди и никеля в объектах, содержащих благородные металлы, например, в шламах и продуктах электрохимического обогащения первичных шламов, производится обыкновенно параллельно с определением благородных металлов [1], [2]. Так как процесс разделения благородных металлов достаточно длителен, то определение неблагородных металлов при этом сильно замедляется. Лишь в некоторых случаях для ускорения определения железа, меди и никеля, присутствующих в объектах, содержащих благородные металлы, прибегают к предварительному отделению благородных, восстанавливая их до металла при помощи муравьиной кислоты или этилена [3], [4]. Согласно литературным данным, последние два средства восстановления являются наилучшими, что подтверждается также и нашими опытами. Однако методы восстановления муравьиной кислотой и этиленом вследствие их длительности неприемлемы в тех случаях, когда требуется быстрое определение неблагородных элементов.

Поставив целью разработать ускоренный метод определения меди, железа и никеля в присутствии благородных металлов, мы обратились к другим восстановителям, среди которых наше внимание обратили на себя жидкие амальгамы металлов.

Предварительными опытами было установлено, что выделение из раствора платины, палладия, иридия и родия при помощи амальгамы происходит количественно и очень быстро, в течение нескольких минут. Выделившийся металл захватывается амальгамой, оставляя совершенно прозрачным раствор, из которого может быть отобрана проба для дальнейшего анализа. Ввиду того что одновременно с восстановлением благородных металлов жидкие амальгамы с успехом могут быть использованы также для определения меди и железа, мы могли рассчитывать на возможность титрометрического определения последних, не прибегая к дальнейшим манипуляциям. Опытным путем было установлено, что при восстановлении благородных металлов не происходит потери неблагородных, так как восстановление амальгамами протекает в достаточно кислой среде. Это обстоятельство, имеющее основанием высокий восстановительный потенциал растворенных в ртути металлов, приобретало в наших глазах особенную ценность, так как восстановление при помощи муравьиной кислоты и этилена в сильно кислой среде не удается. До известной степени это препятствие при применении муравьиной кислоты и этилена устраняется подбором среды. Так, при повышенных значениях pH восстановление, например, муравьиной кислотой становится значительно эф-

фективней, однако при этом создается опасность увлечения вместе с благородными металлами части присутствующих в растворе железа и меди. В связи с этим в дальнейшем необходима очистка осадка, отнимающая много времени. Таким образом, вопрос об отделении неблагородных металлов от благородных получает совершенно иное решение в случае применения с этой целью жидких амальгам.

Ввиду сложности состава наших объектов мы применили три рода амальгам: цинковую, свинцовую и висмутовую, причем свинцовая в ряде случаев может заменить цинковую. Возможностью такой замены целесообразно пользоваться в том случае, когда в исследуемом объекте существует платина, сильно поникающая перенапряжение водорода на поверхности ртути, в связи с чем при встряхивании раствора с цинковой амальгамой обильно выделяется водород в виде пузырьков.

Применение вышеупомянутых амальгам к исследуемым объектам основывается на следующем соображении. Если сравнить величины нормальных потенциалов цинка, свинца и висмута с величинами нормальных потенциалов интересующих нас элементов, главным образом, палладия, платины, железа, меди, затем иридия, родия, серебра и золота [5] (содержание которых в объектах составляет в большинстве случаев десятые доли процента или они совсем отсутствуют), то, как это видно из табл. 1, ионы всех этих элементов должны восстанавливаться амальгамами цинка, свинца и висмута¹ одни до металла, другие до более низкой валентности, в зависимости от применяемой амальгамы.

Таблица 1

Элемент	Нормальный потенциал, в	Элемент	Нормальный потенциал, в
$Zn \xrightarrow{\leftarrow} Zn^{++} + 2e$	-0.76	$Ir \xrightarrow{\leftarrow} Ir^{+++} + 3e$	+1.00
$Pb \xrightarrow{\leftarrow} Pb^{++} + 2e$	-0.12	$Rh \xrightarrow{\leftarrow} Rh^{++} + 2e$	+0.6*
$Bi \xrightarrow{\leftarrow} Bi^{++} + 3e$	+0.23	$Rh \xrightarrow{\leftarrow} Rh^{+++} + 3e$	+0.7*
$Fe^{++} \xrightarrow{\leftarrow} Fe^{+++} + e$	+0.75	$Cu \xrightarrow{\leftarrow} Cu^{++} + 2e$	+0.345
$Fe \xrightarrow{\leftarrow} Fe^{++} + 2e$	-0.44	$Cu \xrightarrow{\leftarrow} Cu^+ + e$	+0.522
$Pt \xrightarrow{\leftarrow} Pt^{++} + 2e$	+1.2*	$Au \xrightarrow{\leftarrow} Au^{+++} + 3e$	+1.38
$Pd \xrightarrow{\leftarrow} Pd^{++} + 2e$	+0.83	$Ag \xrightarrow{\leftarrow} Ag^+ + e$	+0.82

* Величина потенциала дана округленной.

Нами установлено, что ионы благородных металлов восстанавливаются вышеуказанными амальгамами до металла при энергичном встряхивании в течение 5—6 мин. Это позволило нам применить для определения железа цинковую или свинцовую амальгаму, которые восстанавливают благородные элементы и медь до металла, железо же восстанавливается до двухвалентного состояния. Благодаря этому возможно селективное титрование железа при помощи двухромовокислого калия в присутствии дифениламина в качестве индикатора.

¹ Потенциалы амальгам при сколько-нибудь значительных концентрациях в них металла не отличаются заметно от потенциала самого металла.

При помощи висмутовой амальгамы восстанавливаются: благородные элементы до металла, железо до двухвалентной формы и медь до одновалентной. Сумма двухвалентного железа и одновалентной меди также может быть оттитрована при помощи $K_2Cr_2O_7$ в присутствии дифениламина.

Наконец, никель после отделения благородных металлов может быть определен по любому из методов, рекомендуемых для этого элемента. Мы для этого предлагаем прямое титрование при помощи диметилглиоксимиа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность применения амальгам цинка и свинца для определения железа в присутствии меди устанавливалась на синтетических растворах. Для этого раствор, содержащий определенные количества железа и меди и от 6 до 10% серной кислоты (по объему), встряхивался с цинковой амальгамой около 10 мин. К этому моменту вся медь обычно удаляется

из раствора в виде металла, захватываемого при встряхивании амальгамой. Содержание двухвалентного железа в восстановленном растворе устанавливалось путем титрования части раствора, отобранного пипеткой, при помощи $K_2Cr_2O_7$ в присутствии дифениламина. Как видно из результатов табл. 2, медь не препятствует определению железа описанным способом, так как полностью восстанавливается до металла.

В табл. 3 приводятся результаты определения железа в растворе, в который предварительно вводилось большое количество благородных металлов и медь. Как видно, и в этом случае железо определяется с удовлетворительной точностью.

С целью устранения неудобств, возникающих в связи с интенсивным выделением водорода при восстановлении испытуемого раствора цинковой амальгамой, отдельные опыты были поставлены со свинцовой амальгамой, при употреблении которой, как уже отмечалось выше, выделяется очень мало водорода.

Из приведенных в табл. 4 цифр следует, что замена цинковой амальгамы свинцовой вполне возможна; восстановление происходит практически с той же скоростью. Выпадающий осадок $PbSO_4$ не мешает титрованию железа и не требует отфильтрования.

Определение меди осуществлялось путем титрования раствора, восстановленного висмутовой амальгамой. Согласно литературным данным [6], [7], количественное восстановление имеет место только при высокой кислотности ($7-10 N$) и только в солянокислой среде, поэтому соответствующие растворы приготавливались с добавлением требуемого количества HCl . Ввиду высокого восстановительного потенциала

Таблица 2

Взято Fe, г	Взято Cu, г	Найдено Fe, г
0.0082	0.0680	0.0083
0.0082	0.0680	0.0083
0.0124	0.0690	0.0123
0.0124	0.0690	0.0126
0.0124	0.0690	0.0125
0.0124	0.0690	0.0123

Таблица 3

Взято Fe, г	Найдено Fe, г
0.0072	0.0074
0.0072	0.0073
0.0072	0.0073

Таблица 4

Восстановлено Zn-амальгамой	Восстановлено Pb-амальгамой
% Fe	
0.52—0.53	0.53
0.82	0.82

одновалентной меди в растворе, все манипуляции, начиная с восстановления и кончая титрованием, необходимо производить в токе углекислого газа. В противном случае получаются заметно пониженные результаты. Как видно из табл. 5, результаты определения меди в растворах, не содержащих примесей, вполне удовлетворительны.

При работе с растворами, содержащими наряду с медью и железо, титрование после восстановления висмутовой амальгамой дает сумму железа и меди. В этом случае необходимо иметь две пробы раствора: одну — сернокислую (для определения железа); вторую — солянокислую (для определения суммы железа и меди). Содержание меди узнается на основании разности показаний для первого и второго титрования.¹

Проверка метода определения железа с применением висмутовой амальгамы в солянокислой среде нами не производилась, так как, судя по литературным данным, этот способ дает хорошие результаты.

Для определения никеля мы решили использовать метод Блока, Гада и Крюгера [8], заключающийся в титровании раствора, содержащего никель, при помощи спиртового раствора диметилглиоксимиа. Концом титрования по этому методу считается момент, когда капля титруемого раствора, освобожденного от осадка, перестает давать розовое пятно на бумажке, пропитанной диметилглиоксимом. Метод упомянутых авторов мы видоизменили таким образом, что титрование у нас осуществляется не в амиачной, а в забуференной, уксуснокислой среде. Благодаря введению в раствор фтористого натрия (или калия) представлялась возможность титровать никель в присутствии железа. Медь предварительно удалялась при помощи цинковой или свинцовой амальгамы, введенной с этой целью нами впервые.²

Ход определения железа, меди и никеля

1—1.5 г материала (в зависимости от содержания железа и меди) растворяют в стакане в 15—20 мл азотной кислоты (1 : 1) при нагревании до разложения навески (которое, обыкновенно, не бывает полным и достигается при помощи царской водки), после чего, приподняв край часового стекла, покрывающего стакан, медленно (во избежание разбрызгивания) прибавляют 20 мл соляной кислоты (1.19) и продолжают нагревание. В случае образцов, которые к этому времени не разлагаются полностью, рекомендуется прибавить 2—3 капли плавиковой кислоты, раствор прокипятить и прибавить 0.1—0.2 г борной кислоты. По растворении навески содержимое колбы переносят количественно в фарфоровую чашку, прибавляют 5 мл серной кислоты (1.84) и выпаривают раствор сначала до появления густого дыма серного ангидрида и затем еще 10 мин. К оставшемуся содержимому чашки осторожно прибавляют 100 мл дистил-

¹ Определение железа и меди из одного раствора упростило бы процедуру, но определение железа в присутствии меди при помощи цинковой амальгамы нам не удалось в солянокислой среде (получаются результаты, повышенные в несколько раз); восстановление же железа и меди висмутовой амальгамой в сернокислой среде не рекомендуется по литературным данным.

² Близкий к нашему варианту титрования никеля диметилглиоксимом метод рекомендован независимо от нас А. К. Бабко [9], который удаляет медь цинком. Блок, Гад и Крюгер [8] освобождаются от меди при помощи электролиза, что значительно менее удобно.

Таблица 5

Взято Cu, г	Найдено Cu, г
0.0604	0.0594
0.0604	0.0596
0.1070	0.1063
0.1070	0.1063
0.1070	0.1069

лированной воды, нагревают при тщательном перемешивании до полного растворения всех солей. После этого раствор из чашки фильтруют в мерную колбу на 250 мл, фильтр промывают несколько раз водой и к фильтрату прибавляют 15—25 мл серной кислоты (1.84). Так как раствор после добавления серной кислоты нагревается, то колбу охлаждают под краном и объем доводят до черты.

Полученный сернокислый раствор после восстановления цинковой и свинцовой амальгамой служит для определения железа и никеля: а) весовым способом посредством диметилглиоксими; б) титрометрически, при помощи раствора диметилглиоксими; в) потенциометрически после восстановления свинцовой амальгамой [10].

Для определения суммы железа и меди раствор приготовляют точно так же, как и для отделения железа, с той лишь разницей, что в мерную колбу помещают вместо серной кислоты 160—200 мл соляной кислоты (1.19), так как восстановление висмутовой амальгамой производится в сильно солянокислой среде.

а) Определение железа

В сухую толстостенную склянку емкостью 200—250 мл помещают 150—200 г предварительно осущененной фильтровальной бумагой амальгамы цинка или свинца.¹ Восстановление в атмосфере CO_2 необязательно ввиду трудной окисляемости железа в кислой среде. В склянку для восстановления наливают 70—80 мл испытуемого раствора, плотно закрывают ее и энергично встряхивают в течение 10—15 мин., стараясь разбить амальгаму на мельчайшие капельки. Восстановленный раствор должен быть прозрачным и, при отсутствии никеля, бесцветным. 25—50 мл восстановленного раствора, взятые пипеткой, титруют в колбе Эрленмейера немедленно 0.1 N раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии 1—3 капель дифениламина до появления зеленого окрашивания, прибавляют 1—2 мл H_3PO_4 уд. в. 1.77 и продолжают титровать до изменения цвета раствора в синий.

б) Определение меди

Определение производится титрованием суммы ионов Fe^{++} и Cu^+ после восстановления раствора висмутовой амальгамой. Техника восстановления ничем не отличается от той, которая описана для железа; разница заключается только в том, что склянка для восстановления наполняется CO_2 до того, как в нее помещают висмутовую амальгаму и раствор. Колба Эрленмейера для титрования и пипетка, при помощи которой осуществляется отбор пробы восстановленного раствора, также наполняются предварительно CO_2 . При титровании фосфорная кислота не добавляется, изменение же зеленой окраски в явственно синюю рассматривается в проходящем свете, процесс титрования осуществляется при непременном присутствии CO_2 над раствором. Из затраченного на титрование объема вычитают объем, затраченный ранее на железо, и вычисляют содержание меди по разности.

в) Определение никеля прямым титрованием при помощи диметилглиоксими

25—50 мл сернокислого раствора, восстановленного цинковой или свинцовой амальгамой, нейтрализуются раствором концентрированного

¹ Приготовление цинковой, свинцовой и висмутовой амальгам описано в руководствах по объемному анализу [И. Кольтгоф. Объемный анализ, т. II, 324 (1932) и Н. А. Тананаев. Объемный анализ, 347 (1939)].

аммиака. Если в растворе присутствует железо, прибавляют 1—2 капли перекиси водорода и кипятят 2—3 мин. После этого раствор нейтрализуют серной кислотой и избыток ее буферируют при помощи уксусно-кислого натрия до появления бурого окрашивания. К раствору добавляют 1—1.5 г фтористого натрия [11], 50—75 мл дестиллированной воды, нагревают до 60—70° и титруют никель стандартным 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксина (титр которого устанавливается по стандартному раствору никеля), пользуясь внешним индикатором, как указано ниже. Стандартный раствор никеля получается растворением 1 г химически чистого металлического никеля в HNO_3 (3 : 2) и последующим выпариванием раствора с 4 мл серной кислоты (1.84) до густых паров серного ангидрида. Сернокислый никель растворяют при помощи 200 мл дестиллированной воды при нагревании и раствор разбавляют в мерной колбе до 1000 мл. Титр раствора определяют делением навески никеля на 1000. 25 мл стандартного раствора никеля, взятого в эrlenmeyerовскую колбу на 250—300 мл, разбавляют водой до 60—80 мл, прибавляют 1—1.5 г уксусно-кислого натрия, после чего раствор нагревают до 60—70° и титруют 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксина, прибавляя последний до тех пор, пока капля титруемого раствора, нанесенная стеклянной палочкой на фильтровальную бумагу, покрывающую индикаторную, не вызовет на последней образования даже едва заметного розового окрашивания.

Титр стандартного раствора диметилглиоксина по никелю равняется $\frac{25 \cdot a}{b}$, где a — титр стандартного раствора никеля, b — число мл раствора диметилглиоксина, затраченные на титрование стандартного раствора никеля.

Цифровые данные, полученные при таком титровании, помещены в табл. 6. По скорости выполнения определения никеля метод можно отнести к экспрессным.

При анализе шлама, содержащего 5.39% Ni, по данным весового способа, путем титрования найдено 5.32% Ni.

Определение железа, меди и никеля может быть сделано из одной навески, если для восстановления суммы железа и меди пользоваться всем известным редуктором Сомейя. В таком случае готовится сернокислый раствор исследуемого материала, в котором железо и никель определяются, как описано. Для определения суммы железа и меди прибавляют к взятому в прибор для восстановления объему раствора приблизительно равный объем соляной кислоты (1.19). По удалении амальгамы титруют весь объем в самом редукторе.

Таблица 6

Взято Ni, г	Найдено Ni, г
0.01003	0.01009
0.00502	0.00498
0.00502	0.00511
0.02508	0.02503
0.02508	0.02516

ВЫВОДЫ

1. Разработан ускоренный метод отделения благородных металлов от неблагородных элементов при помощи амальгам цинка, свинца и висмута.
2. Амальгамы указанных металлов использованы для ускоренного определения железа и меди в материалах, содержащих благородные металлы.

3. Разработан метод определения никеля в материалах, содержащих благородные металлы, медь и железо, путем титрования раствором диметилглиоксимиа после отделения благородных металлов при помощи амальгамы цинка или свинца. Железо при титровании никеля связывается фтористым натрием.

Поступило в редакцию
27 марта 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский. Изв. Инст. платины АН СССР **17**, 129 (1940).
2. Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский. Изв. Сект. платины АН СССР **18**, 94 (1945).
3. Ogburn C. Brustow. J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1307 (1933).
4. А. Д. Гельман. Изв. Сект. платины АН СССР (в печати).
5. Latimer, Wendell M. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous solutions (1938).
6. K. Someya. Zeit. Anorg. Chem. **148**, 58 (1925); **252**, 368 (1926).
7. Н. А. Тананаев. Объемный анализ, 356 (1939).
8. E. Block, G. Gad, B. Kriegel. Met. u. Erz. **37**, 495—498 (1940); **38**, 325 (1941).
9. А. К. Бабко и М. В. Коротуна. Заводская лаборатория XI, 10, 896 (1945).
10. М. И. Левина. Диссертация, ИОНХ АН СССР, М. (1946).
11. И. В. Тананаев и Э. Н. Дейчман. Заводская лаборатория XI, 9, 763 (1945).