

Н. К. ПШЕНИЦЫН и Е. А. ЯКОВЛЕВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМАХ И КОНЦЕНТРАТАХ КАЛОМЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Каломельный метод, применяемый в анализе платиновых металлов, основан, как известно, на восстановлении раствора комплексных хлоридов металлов платиновой группы полухлористой ртутью. В слабосоляно-кислом растворе при нагревании каломелью легко восстанавливаются до металла платина и палладий; четырехвалентный иридий при взаимодействии с каломелью восстанавливается лишь до трехвалентного состояния; хлорид родия при тех же условиях практически не изменяется.

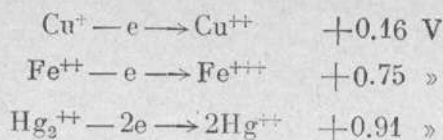
Каломель была применена впервые в 1932 г. Б. Г. Карповым [1] при анализе платиновых металлов с целью отделения небольших количеств иридия от платины.

В 1935 г. этот метод был введен Б. Г. Карповым [2] в общую схему анализа при определении малых количеств примесей в плавленной платине.

В 1933 г. Пирсон [3] в своей работе, посвященной открытию, отделению и определению малых количеств золота, палладия, платины и некоторых других легко восстанавливаемых элементов, описал метод определения малых количеств золота, палладия и платины при помощи каломели (колориметрический). Кроме того, применяя каломель в качестве восстановителя и варьируя температуру и концентрацию соляной кислоты в растворе, автору удалось достигнуть отделения малых количеств палладия и платины друг от друга. Несколько позже, в 1940 г., И. И. Черняев в совместной работе с А. В. Яковлевым [4] применил каломельный метод к анализу хлороплатината аммония, выделяемого при анализе шлиховой платины. В этом случае авторов интересовала, главным образом, возможность отделения палладия от платины. В результате своих исследований И. И. Черняев и А. В. Яковлев пришли к заключению, что, применяя каломель в качестве восстановителя, нельзя достигнуть отделения платины от палладия. При восстановлении каломелью растворов, содержащих смеси хлоропалладита и хлороплатината аммония, полное восстановление палладия происходит при восстановлении до металла всей платины. Однако из растворов, содержащих соляную кислоту, полное выделение палладия совершается значительно раньше окончательного восстановления платины.

В настоящей работе мы попытались применить каломельный метод к анализу медно-никелевых шламов, содержащих одновременно с платиной и палладием в виде главных составных частей медь, никель и железо, так как предполагали, что, пользуясь этим реагентом, можно будет разрабатывать условия количественного выделения платины и палладия из растворов, содержащих ионы меди, никеля и железа. Принимая во внимание значение нормальных потенциалов окислительно-восстановительных

процессов, которые могут иметь место при восстановлении каломелью платины и палладия из раствора медноникелевых шламов:



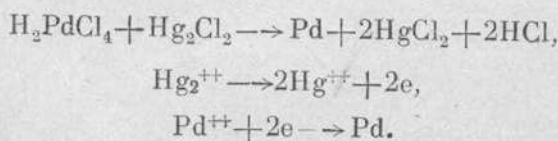
мы считали, что присутствие ионов двухвалентной меди не сможет настолько изменить течение восстановительного процесса, чтобы это могло представить серьезное препятствие количественному выделению платины и палладия. Что касается наличия в анализируемом растворе ионов трехвалентного железа, то мы полагали вероятным, что при сравнительно небольшом содержании железа в медно-никелевых шламах возможность частичного восстановления каломелью ионов трехвалентного железа в двухвалентное [5] не сможет помешать количественному выделению платины и палладия в том случае, если для восстановления этих металлов будет применен некоторый избыток реагента.

Прежде чем приступить к определению суммы платины и палладия в шламах и концентратах при помощи каломельного метода, нами был проделан ряд предварительных опытов над синтетическими растворами с целью выяснения отношения комплексных хлоридов платины и палладия к восстановлению каломелью как в чистых растворах платины и палладия, так и в присутствии ионов меди, никеля и железа.

Как в этих опытах, так и при анализах шламов и концентратов раствор, содержащий платиновые металлы, помещался в стакан емкостью 500 мл и разбавлялся водой примерно до 250 мл; к разбавленному раствору прибавлялись 2.5 мл разбавленной соляной кислоты и необходимое количество каломели. Стакан помещался на электрическую плитку со слабым нагревом для того, чтобы температура раствора во время восстановления держалась примерно 90—95°. Раствор при восстановлении перемешивался стеклянной мешалкой.

В случае чистых хлоридов платиновых металлов об окончании восстановления можно судить по обесцвечиванию раствора, что происходит приблизительно через 1 час. Осадок каломели быстро темнеет от выделяющихся палладия и платины.

Реакция восстановления комплексного хлорида палладия каломелью может быть представлена следующим образом:



Аналогичным образом может быть написана и реакция восстановления комплексного хлорида четырехвалентной платины.

После окончания восстановления нагревание прекращалось, осадок отфильтровывался и промывался на фильтре водой. Затем осадок вместе с фильтром помещался в фарфоровый тигель, где после высушивания и озоления фильтра сильно прокаливался для удаления каломели и при охлаждении в эксикаторе взвешивался. В случае присутствия в осадке палладия последний после прокаливания восстанавливался в водороде и охлаждался в токе углекислого газа.

В опытах над синтетическими растворами, содержащими одновременно с платиной и палладием ионы меди, никеля и трехвалентного железа,

количества меди, никеля и железа приблизительно отвечали их относительному содержанию в образцах медно-никелевых шламов и концентратов. При первых опытах восстановления каломелью были взяты растворы комплексных хлоридов платины и палладия определенного титра. Каломель применялась в некотором избытке против теоретически вычисленного количества, а именно в количестве 0.1—0.2 г. Ниже, в табл. 1, приводятся результаты, полученные при восстановлении каломелью чистых растворов хлоридов платины и палладия.

Таблица 1

Взято Pt, г	Восстановлено Pt каломелью, г	Взято Pd, г	Восстановлено Pd каломелью, г
0.0106	0.0106	0.0223	0.0223
0.0106	0.0106	0.0114	0.0114
0.0106	0.0106	0.0114	0.0114
0.0212	0.0212		

Кроме того, предварительным опытом было подтверждено, что при действии каломели на чистый медный раствор, действительно, не происходит заметного восстановления ионов  $\text{Cu}^{++}$  в ионы  $\text{Cu}^+$ . Для этой цели был взят раствор сернокислой меди, не содержащий платиновых металлов, и подвергнут нагреванию с каломелью при перемешивании. Как и следовало ожидать, в результате этого опыта было установлено, что каломель не восстанавливает сколько-нибудь заметным образом ионов двухвалентной меди.

Однако в дальнейшем, при опытах с медными растворами, содержащими одновременно с медью платину и палладий, было обнаружено, что в этом последнем случае для полного восстановления платины и палладия необходимо значительно увеличить количество каломели, а именно: в первых опытах при восстановлении платины и палладия из растворов, содержащих медь, каломель приходилось прибавлять дополнительно несколько раз по 0.1—0.2 г (табл. 2).

Таблица 2

Взято, г	Восстановлено Pt, г	Взято, г	Восстановлено Pd, г
Pt—0.0212	1) 0.0142	Pd—0.0228	1) 0.0154
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —2.5	2) 0.0032	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —2.5	2) 0.0064
	3) 0.0028		3) 0.0004
	Всего 0.0212		Всего 0.0222

Необходимость увеличения количества каломели для полного выделения платины и палладия из растворов, содержащих медь, повидимому, вызывается тем, что в случае присутствия в растворе одновременно с медью платиновых металлов несколько активируется процесс восстановления каломелью ионов двухвалентной меди в одновалентные [6,7]. Образующаяся одновалентная медь в условиях опыта (нагревание раствора, соприкосновение его с воздухом) может вновь окисляться. Таким образом, каломель отчасти непроизводительно расходуется на восстановление меди. Следовательно, если восстановление платины и палладия совершается в растворе, содержащем ионы  $\text{Cu}^{++}$ , то для полного восста-

новления платиновых металлов из раствора необходимо значительно увеличить количество каломели, которое обычно применяется при восстановлении платиновых металлов из чистого раствора.

Дальнейшие опыты показали, что, действительно, увеличение количества каломели является необходимым условием для количественного выделения платины и палладия из растворов, содержащих комплексные хлориды и, одновременно, ионы двухвалентной меди.

Результаты опытов по восстановлению платины и палладия из растворов, содержащих медь и никель, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Взято, г	Получено Pt и Pd, г
Pt и Pd—0.0440 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O—2.5	0.0440
Взято, г	Получено Pt и Pd, г
Pt и Pd—0.0440 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O—2.5	0.0438
Взято, г	Получено Pd, г
Pd—0.0228 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O—0.5	0.0228

Специально поставленными опытами было выяснено, что присутствие ионов Ni<sup>++</sup> не влияет на процесс восстановления палладия.

Аналогичные опыты с восстановлением платины из растворов, содержащих ион Fe<sup>+++</sup>, показали, что полнота выделения платины и палладия из такого раствора может быть достигнута лишь применением избытка каломели.

Выполненные опыты показывают, что при действии каломели на раствор комплексных хлоридов платины и палладия, содержащих медь, никель и железо, лишь платина и палладий восстанавливаются до металла; все же неблагородные металлы остаются при этом в растворе. Очевидно, что в случае содержания в анализируемом материале золота, последнее будет также восстановлено каломелью и будет находиться в осадке вместе с платиной и палладием. При содержании в анализируемых материалах родия и иридия эти металлы после восстановления каломелью платины и палладия будут содержаться в растворе вместе с неблагородными металлами.

По окончании опытов над синтетическими растворами мы перешли к анализу медно-никелевых шламов и концентратов. Суммарное содержание платины и палладия в анализируемых образцах колебалось от 1 до 50%. При анализе шлама или концентрата навеска анализируемого материала растворялась, как обычно, в царской водке, раствор после удаления азотной кислоты, разрушения нитрозосоединений платиновых металлов и удаления избытка соляной кислоты подвергался восстановлению каломелью. Операция восстановления каломелью платиновых металлов из раствора шламов и концентратов производилась в тех же условиях нагревания и перемешивания, что и для синтетических растворов.

На основании результатов, полученных в опытах над синтетическими растворами, при анализах шламов и концентратов для восстановления платины и палладия применялся значительный избыток каломели (2—3 г).

Результаты анализов шламов и концентратов каломельным методом приведены в табл. 4.

Таблица 4

Наименование материала	Сумма Pt и Pd, полученная каломельным методом, %	Сумма Pt и Pd, полученная другими методами, %
Вторичный шлам . . . . .	1) 44.00 2) 44.00 3) 44.00	43.92 (осаждением хлорометаллатов)
Концентрат № 1 . . . . .	1) 20.00 2) 20.00	20.00 (восстановлением муравьиной кислотой)
Бедный шлам . . . . .	1) 3.92	3.95 (восстановлением муравьиной кислотой)
Опытный шлам . . . . .	1) 1.2 2) 1.15	1.20 (осаждением муравьиной кислотой)
Шлам № 1 прокаленный . .	1) 15.20 2) 14.60	—
Шлам № 2 прокаленный . .	1) 13.16 2) 12.88	—
Спек № 1 . . . . .	1) 5.84 2) 5.72	—
Спек № 2 . . . . .	1) 12.08 2) 12.28	—

Из приведенной таблицы следует, что во всех случаях анализа медно-никелевых шламов и концентратов с различным содержанием платины и палладия каломельным методом полученные результаты довольно хорошо совпадают с результатами определений суммы платины и палладия другими методами. Параллельные определения суммы платины и палладия каломельным методом близко сходятся между собой.

### ВЫВОДЫ

1. Метод восстановления платины и палладия каломелью дает вполне удовлетворительные результаты при анализе медно-никелевых шламов и концентратов с различным содержанием платины и палладия (от 1 до 50%).
2. Выделенные при восстановлении каломелью платина и палладий не содержат неблагородных металлов.
3. Применение каломельного метода к анализу медно-никелевых шламов и концентратов значительно сокращает время определения суммы платины и палладия в названных материалах, так как выделенные каломелью платина и палладий достаточно чисты и не нуждаются в повторном переосаждении.

Поступило в редакцию  
24 декабря 1945 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Новый метод разделения иридия и платины. Изв. Инст. платины АН СССР 9, 106 (1932).
  2. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Анализ плавленной платины. Изв. Инст. платины АН СССР 12, 163 (1935).
  3. G. Pierson. Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. II, 87 (1938).
  4. И. И. Черняев и А. В. Яковлев. Об определении палладия по методу Б. Г. Карпова. Изв. Инст. платины АН СССР 17 (1940).
  5. Meineke. Zeitschr. f. öffente Chem., т. V, стр. 433 (1899).
  6. Skrubal. Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. II, 653 (1905).
  7. Кольтгоф. Объемный анализ, стр. 157 (1930).
-