

Н. К. ПШЕНИЦЫН и М. В. ЛАЗАРЕВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМАХ И КОНЦЕНТРАТАХ
СПЛАВЛЕНИЕМ С БУРОЙ**

Приступая к работе, имеющей своей целью исследование возможности определения благородных металлов в медно-никелевых шламах и концентратах путем непосредственного сплавления последних с бурой, мы руководствовались следующими соображениями.

Благородные металлы богатых медно-никелевых шламов и концентратов могут быть легко освобождены от присутствующих в составе названных материалов неблагородных металлов (Cu, Fe, Ni и др.) сплавлением этих материалов с бурой или борным ангидридом. При сплавлении окислы неблагородных металлов должны перейти в растворимые соединения, в виде которых они и могут быть отделены от платиновых металлов и золота, не реагирующих с расплавленной бурой и получаемых в виде нерастворимого остатка при растворении в воде продукта сплавления.

Обычное определение платиновых металлов в медно-никелевых шламах и концентратах состоит из значительного числа различных операций и потому требует для своего выполнения затраты довольно большого количества времени. К этим операциям относятся, прежде всего: обработка анализируемого образца шлама или концентрата теми или другими реагентами с целью удаления большей части содержащихся в нем неблагородных металлов; растворение полученного концентрата платиновых металлов в царской водке, связанное с переводением в раствор образующегося при этом нерастворимого остатка; подготовка полученного раствора для выделения платиновых металлов и пр.

В случае возможности определения благородных металлов в шламах и концентратах сплавлением с бурой или борным ангидридом число операций при анализе могло быть значительно сокращено, так как весь анализ в основном сводился бы к сплавлению предварительно прокаленного материала с названными реагентами и к выщелачиванию полученного сплава.

Мы предполагали, что платиновые металлы в результате этих операций могут быть получены в достаточно чистом состоянии и потому могут быть определены обычным весовым путем.

При исследовании возможности применения сплавления с бурой или борным ангидридом к определению платиновых металлов в медно-никелевых шламах и концентратах прежде всего требовалось установить, насколько легко и полно переходят при этом в растворимое состояние окислы неблагородных металлов. Необходимо было выяснить наиболее благоприятные условия сплавления, а именно: температуру, продолжительность сплавления, требуемые весовые соотношения, а также установить условия выщелачивания соединений неблагородных металлов, получаемых при сплавлении.

Просмотр литературы по этому вопросу показал, что получение различных боратов в большинстве случаев производилось сплавление металлических окислов и солей с борным ангидридом, и лишь в немногих случаях для этой цели применялась бура.

В работе Гертлера [1], относящейся к 1904 г., описывается соль меди, отвечающая формуле CuB_2O_4 , полученная им при сплавлении нитрат меди с борным ангидридом. Другая работа Гертлера [2], напечатанная в том же году, является обширным и вместе с тем чрезвычайно обстоятельным исследованием отношения окислов значительного числа металлов к сплавлению с борным ангидридом.

В соответствии с поведением металлических окислов при сплавлении с борным ангидридом автор делит все металлы на три группы.

1-я группа (окиси Li, K, Na, Rb, Cs, Tl и Ag) — «все смеси окислов с борным ангидридом, начиная от эквивалентных смесей до чистого борного ангидрида, образуют прозрачные однородные сплавы. При охлаждении сплавов в одних случаях наблюдается кристаллизация, в других — образование прозрачных стекол; расслаивания не происходит».

2-я группа (окиси Cu, Pb, Bi, As, Ti, Mo, W и V) — «смеси окислов с борным ангидридом, от эквивалентных количеств до чистого борного ангидрида, дают при высоких температурах прозрачные однородные стекла. При охлаждении происходит, в пределах определенного интервала концентраций, расслаивание смеси с образованием эмульсий». Автором выделены различные соединения названных металлов и определены их состав. Изучена система $PbO_2-B_2O_3$.

3-я группа (окиси Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Ce, La, Pr, Sm и Gd) — «для окислов этой группы даже в жидким состояния при 1400° не все смеси могут существовать; при плавлении смесей, богатых борным ангидридом, получаются два жидких слоя». Автором получен ряд соединений перечисленных металлов и установлен их состав. Приводится таблица содержания окислов в нижнем слое в эквивалентных и весовых % (табл. 1).

Таблица 1

Бораты	Содержится окисла в нижнем жидким слое		Бораты	Содержится окисла в нижнем жидким слое	
	экв. %	вес. %		экв. %	вес. %
Ni	30.77	58.72	Cu	24.00	52.00
Co	26.53	53.77	Cd	23.42	62.68
Gd	25.00	63.02	Mg	23.31	34.45
Sm	24.81	62.17	Sr	12.71	39.37
Zn	24.75	53.39	Ca	11.57	23.93
Ce	24.57	60.45	Mn	10.90	27.15
Dy	24.56	60.62	Ba	8.17	36.91
La	24.39	60.11			

По мнению Гертлера, окислы Si, Zr и Th не реагируют с расплавленным борным ангидридом. В своей работе автор обстоятельно критикует работы других исследователей, утверждающих, что окислы Cr, Cu, Mo, Fe, Ni и Co совершенно нерастворимы в расплавленном борном ангидриде [3]. На основании выполненного исследования автор приходит к заключению, что значительное число окислов при сплавлении с избытком борного

ангидрида при температуре 1400° дает два жидкых слоя: верхний из этих слоев представляет собой в большинстве случаев чистый борный ангидрид, нижний содержит жидкий борат с избытком борного ангидрида. Почти во всех случаях жидкие слои могут быть закристаллизованы, причем выделяются в кристаллическом виде бораты различного состава; в промежутках между кристаллами образуется бедное металлическими окислами стекло борного ангидрида. Автор дает простой способ получения некоторых кристаллических боратов, а именно: метаборатов Cu, Ce, Nd, Pr, Zn, Gd и Sm, пироборатов Mg, Cu и Ni, биборатов Ca, Sr и Mn. Для получения этих соединений металлические окислы сплавляют с десятикратным количеством борного ангидрида (по отношению к эквивалентному весу окисла) и затем медленным охлаждением вызывают кристаллизацию нижнего слоя; по охлаждении экстрагируют полученный сплав водой, в результате чего получают чистые кристаллы.

Кроме того, автор утверждает, что при сплавлении с борным ангидридом происходит разложение некоторых окислов с выделением кислорода и образованием низших окислов.

Такое разложение наблюдалось автором для трехокиси урана, хромового ангидрида, окиси марганца и окислов благородных металлов. Из приведенных работ Гертлера и других следует, что большинство металлических окислов, в том числе и окислы неблагородных металлов, входящих в состав медно-никелевых шламов и концентратов, при сплавлении с борным ангидридом образует соединения, растворимые в воде и разлагаемые разбавленными кислотами.

Следует отметить, что Гертлер и ряд других авторов применяли для сплавления с борным ангидридом карбонаты, нитраты и гидроокиси, а не чистые окислы металлов.

В других работах (Дитт [4], Бенедикт [5], Уврар [6], Гертлер [7]), также описываются соединения борного ангидрида с окислами различных металлов, однако авторы цитированных работ не имеют одинаковой точки зрения относительно способности некоторых окислов реагировать с борным ангидридом. Сплавлению металлических окислов с бурой посвящено гораздо меньшее число работ. В обзоре Паскаля [8], в главе о металлических боратах, указывается, что для получения этих соединений при сплавлении смесей борного ангидрида с металлическими окислами к смеси часто прибавляется карбонат; отмечается также, что борная кислота в некоторых случаях может быть заменена бурой. В этом обзоре приводятся ссылки на работы Германа [9] и Кона [10]. На основании просмотренного литературного материала мы могли притти к заключению, что окислы большинства металлов при сплавлении с бурой и борным ангидридом должны целиком переходить в растворимое состояние. Эта способность окислов неблагородных металлов и могла быть в дальнейшем использована нами при анализе шламов и концентратов для быстрого отделения неблагородных металлов от металлов платиновой группы и приблизительного определения последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Опыты по сплавлению медно-никелевых шламов с борным ангидридом

Основываясь на литературных данных, мы посвятили свои первые опыты выяснению возможности отделения содержащихся в медно-никелевых шламах неблагородных металлов от платиновых металлов путем сплавления анализируемого материала с борным ангидридом. Борный

ангидрид в этих опытах получался обезвоживанием химически чистой борной кислоты при температуре 1000° в платиновом тигле.

В расплавленный борный ангидрид всыпалась навеска шлама, после чего сплав выдерживался при температуре 1200° от 1 до 3 час. Затем платиновый тигель извлекался из печи и сплав по охлаждении выщелачивался горячей водой. В некоторых случаях для ускорения выщелачивания к воде добавлялось небольшое количество глицерина. По окончании растворения стекловидного сплава нерастворимый остаток промывался горячей водой спачала декантацией, затем на фильтре, после чего высушивался, прокаливался и взвешивался.

Для сплавления с борным ангидридом был взят медно-никелевый концентрат, содержащий приблизительно 50% благородных металлов и около 23% неблагородных металлов. Сплав с борным ангидридом окрашивался в слабозеленоватый цвет, что указывало на незначительный переход в сплав окислов меди, никеля и железа. При определении количества неблагородных металлов, перешедших в растворимое состояние в результате сплавления, было получено следующее:

Первый опыт (продолжительность сплавления 1 час, $t = 1200^\circ$) — перешло в раствор лишь незначительное количество никеля и меди (следы).

Второй опыт (навеска концентрата подвергнута предварительному прокаливанию; продолжительность сплавления 1 час, $t = 1200^\circ$) — перешло в раствор до 0.7% неблагородных металлов. «

Третий опыт (навеска предварительно прокалена; продолжительность сплавления 3 часа, $t = 1300^\circ$) — перешло в раствор 3.4%.

Произведенные опыты показали, что при сплавлении с борным ангидридом окислы неблагородных металлов, входящие в состав медно-никелевого концентрата, лишь в незначительной степени переходят в растворимое состояние. Так как полученные результаты совершенно не соответствовали литературным данным, то нами были произведены два контрольных опыта сплавления чистой окиси меди с борным ангидридом. В обоих случаях был получен темнозеленый сплав. Выщелачивание сплава производилось водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты. Небольшой нерастворимый остаток отфильтровывался, промывался, прокаливался и взвешивался. Для первого опыта он был равен 1.5%, для второго — 1.7%. Таким образом, переход окиси меди в растворимое состояние при сплавлении с борным ангидридом составлял в первом опыте 98.5%, а во втором — 98.3%.

Вопрос о различии в отношении к сплавлению с борным ангидридом чистых окислов неблагородных металлов и окислов, входящих в состав медно-никелевых шламов и концентратов, более подробному выяснению не подвергался, и в дальнейшем все опыты по сплавлению производились с бурой, которая при нагревании (как кислый флюс) хорошо растворяет окислы неблагородных металлов.

2. Сплавление с бурой окислов и искусственных смесей неблагородных металлов

Учитывая способность буры легко ошлаковывать при нагревании металлические окислы, мы все же считали необходимым произвести ряд предварительных опытов, которые имели своей целью выяснение наиболее благоприятных условий растворения окислов неблагородных металлов, входящих в состав медно-никелевых шламов и концентратов. Так, прежде чем приступить к опытам с медно-никелевыми шламами и концентратами, мы поставили ряд специальных опытов по сплавлению с бурой как чистых окислов меди, никеля и других металлов, являющихся обычными компо-

иентами медно-никелевых шламов, так и искусственных смесей этих окислов.

Окись меди для этих опытов приготавлялась из перекристаллизованного медного купороса и перед сплавлением предварительно прокаливалась при 800° в течение 2 час. Сплавление производилось с 10—20-кратным количеством безводной буры (по отношению к навеске прокаленной окиси меди). Часть взятого количества буры предварительно расплавлялась в платиновом тигле, после чего в расплавленную буру вносилась навеска окиси меди и добавлялось оставшееся количество буры. Операция сплавления продолжалась 2 часа при 1200° .

Выщелачивание охлажденного сплава производилось в одних случаях водой, подкисленной серной кислотой, в других — водой, содержащей аммиак (какого-нибудь различия в скорости выщелачивания тем или другим способом не наблюдалось).

Результаты опытов показали, что окись меди нацело переходит в раствор при сплавлении с бурой в указанных условиях.

В 1-м опыте	перешло в раствор окиси меди	100%
во 2-м »	»	98.5%
в 3-м »	»	100%
в 4-м »	»	100%

Сплавление окиси никеля с бурой производилось в тех же условиях. Окись никеля получалась из химически чистого азотнокислого никеля. В результате произведенных опытов было установлено, что переход окиси никеля в раствор при сплавлении с бурой достигает 100%.

Окись железа для сплавления приготавлялась из химически чистого железного купороса. После предварительного окисления последнего осаждался гидрат окиси железа, который промывался водой, высушивался и прокаливался. Условия сплавления и выщелачивания полученного сплава водой, подкисленной серной кислотой, те же, что и для окисей меди и никеля.

Раствор, полученный по окончании выщелачивания сплава, был совершенно прозрачен. При фильтровании этого раствора никакого нерастворимого остатка не было обнаружено, что свидетельствовало о полном переходе окиси железа в раствор. Однако после выщелачивания сплава на стенках платинового тигля оставалась черная каёмка, не отмывавшаяся кислотами даже при кипячении [11]. Для ее удаления требовалось повторное сплавление с бурой, соединенное с последующей обработкой кипящей соляной кислотой.

Опыты по сплавлению окиси свинца с бурой показали, что переход в раствор этого окисла происходит так же легко и нацело, как и окислов меди и никеля. Выщелачивание сплава окиси свинца с бурой производилось чистой дистиллированной водой.

По окончании опытов с чистыми окислами меди, никеля, железа и свинца были произведены аналогичные опыты с различными смесями тех же окислов. Так, для первого сплавления была взята смесь, содержащая разные весовые количества окислов меди, никеля и железа (28% каждого) и 16% окиси свинца. Условия сплавления — те же, что и для чистых окислов; продолжительность сплавления 2 часа; $t = 1200^{\circ}$. По выщелачивании сплава не было обнаружено никакого нерастворимого остатка, однако на стенах тигля после выщелачивания оставалось черное кольцо, содержащее соединение трехвалентного железа.

Для следующих сплавлений были взяты смеси, несколько ближе отвечающие по своему содержанию составу медно-никелевых шламов, а именно: состоящие из 70—80% NiO , 15—19% CuO , 3—5% Fe_2O_3 и 1% PbO . Для этих смесей после выщелачивания сплава не наблюдалось нерастворимого

остатка, но все же на стенках тигля, выше уровня сплава, всегда оставалась тонкая черная полоска, содержащая борат железа.

3. Сплавление с бурой смесей окислов неблагородных металлов, содержащих платину и палладий

Имея своей целью установить возможность освобождения платиновых металлов от неблагородных металлов сплавлением с бурой, мы перешли к опытам сплавления синтетических смесей прокаленных окислов меди, никеля и железа, содержащих определенное количество платины и палладия.

Выбирая для опытов смеси, содержащие лишь названные платиновые металлы, мы руководились тем, что в составе медно-никелевых шламов и концентратов платина и палладий находятся в преобладающем количестве по сравнению с остальными металлами платиновой группы.

Приготовленные смеси всыпались в расплавленную буру; операции сплавления и выщелачивания полученного сплава производились описанным выше способом. Если в состав смеси, подвергнутой сплавлению, входила окись свинца, остаток благородных металлов, получаемый после растворения сплава, промывался дополнительно горячим насыщенным раствором уксуснокислого аммония до исчезновения реакции на свинец в промывной жидкости.

Результаты произведенных опытов, приведенные ниже в табл. 2, показали, что, пользуясь сплавлением с бурой, можно достигнуть отделения платины и палладия от неблагородных металлов. Однако при этом необходимо обратить внимание на следующее. В случаях сплавления смесей, содержащих не меньше 4—5% железа, на стенах платинового тигля всегда наблюдается черное кольцо, содержащее железо, которое не слишком быстро, но все же может быть отмыто теплой разбавленной соляной кислотой. Кроме того, промывание нерастворимого остатка благородных металлов для освобождения последнего от буры, соединений меди и прочих примесей необходимо производить с большей щадительностью, так как в противном случае получаются значительно повышенные результаты. В этом случае нерастворимый остаток благородных металлов может быть освобожден от примесей растворением в царской водке и восстановлением платиновых металлов муравьиной кислотой.

Таблица 2

№ опыта	Взято Pd и Pt, г	Получено Pd и Pt, г	Примечание
1	0.0400	0.0468	Неполнота промывания
2	0.0385	0.0389	
3	0.0388	0.0416	Получено после переосаждения 0.0387
4	0.0360	0.0365	

В опыте № 3, после осаждения суммы Pd + Pt муравьиной кислотой, было произведено отделение платины от палладия. Результаты разделения убедили нас в том, что названные металлы полностью остаются в нерастворимом остатке после сплавления с бурой (табл. 3).

Чтобы окончательно удостовериться в том, что палладий, способный окисляться при нагревании, даже частично не переходит в растворимое состояние при сплавлении с бурой, были поставлены опыты с чистым палладием. Результаты этих опытов (табл. 4), как и следовало ожидать, показали, что количества взятого палладия и палладия, полученного после сплавления с бурой, довольно близко сходятся между собой.

Таблица 3

Взято, г			Получено, г		
Pd	Pt	$\Sigma Pd + Pt$	Pd	Pt	$\Sigma Pd + Pt$
0.0184	0.0204	0.0388	0.0180	0.0207	0.0387

Таблица 4

Взято Pd, г	Получено Pd, г	
	первый раз	после переосаждения HCOONH
0.0300	0.0315	0.0305
0.0296	0.0300	0.0295

4. Сплавление с бурой предварительно прокаленных медно-никелевых шламов и концентратов

Взятые для анализа образцы шламов и концентратов предварительно измельчались в агатовой ступке, а затем прокаливались в течение 1.5—2 час. при 800°. Прокаленный материал сплавлялся с 20-кратным количеством буры, часть которой (около $\frac{1}{3}$) предварительно расплавлялась в платиновом тигле. В расплавленную буру всыпалась навеска анализируемого материала, после чего в тигель помещалось оставшееся количество буры. Сплавление производилось при 1200° в течение 2 час. По окончании сплавления платиновый тигель вынимался из печи и погружался еще горячим в холодную воду, подкисленную серной кислотой. Операция выщелачивания сплава производилась при кипячении. В результате выщелачивания в течение 3—3.5 часов сплав полностью растворялся. Нерастворимый остаток благородных металлов тщательно отмывался от солей (буры, сернокислого натрия и других растворимых соединений) горячей водой, прокаливался, восстанавливался и взвешивался.

В случае присутствия в анализируемом материале свинца нерастворимый остаток благородных металлов промывался горячим раствором уксусно-кислого аммония до исчезновения реакции на ион Pb^{++} в промывной жидкости (реакция с $K_2Cr_2O_7$). Кремневая кислота при выщелачивании водой, подкисленной серной кислотой, как показали опыты, в основном получается в растворимой форме и удаляется при фильтровании полученного раствора. Чтобы убедиться в отсутствии примеси кремневой кислоты в нерастворимом остатке благородных металлов, последний после взвешивания обрабатывался плавиковой кислотой, после чего снова прокаливался, восстанавливался и взвешивался. В большинстве случаев изменения веса благородных металлов после обработки плавиковой кислотой не наблюдалось.

Как показывает приведенная ниже табл. 5, опыты сплавления с бурой предварительно прокаленного материала дали несколько пониженные результаты.

Последнее может быть объяснено тем, что при предварительном прокаливании материала палладий частично переходит в окись. Окись палладия при операции сплавления с бурой в небольшом количестве плотно пристает к внутренней поверхности стенок платинового тигля и потому не

может быть полностью извлечена из платинового тигля с основной массой благородных металлов (прокаливание и взвешивание которых производилось в особом фарфоровом тигле). Указанное явление было замечено несколько позже, когда было обнаружено некоторое увеличение веса платинового тигля в результате операций сплавления с бурой.

Таблица 5

Наименование материала	Содержание Pd и Pt, %	Содержание благородных металлов, определенное сплавлением с бурой, %
1-й концентрат	44.00	41.10; 40.0; 38.8; 40.1
2-й концентрат	27.6	25.0; 26.0; 26.0; 25.3; 26.08
Шлам № 1	15.3	9.3; 10.5
Шлам № 2	12.88	11.8; 11.5

Прокаливание медно-никелевых шламов и концентратов сопровождается значительным убыванием веса. Убыль в весе при прокаливании отдельных образцов достигает 25%. Отмеченное обстоятельство должно быть принято во внимание при пересчете полученных при анализе данных на не-прокаленный материал. Кроме того, как уже было отмечено, после сплавления с бурой предварительно прокаленного материала в случае содержания в нем нескольких процентов железа на стенках платинового тигля образуется трудно отмываемое черное кольцо, содержащее соединение трехвалентного железа. Это вызывает необходимость взвешивания полученных платиновых металлов в особом фарфоровом тигле. Такое взвешивание приводит к несколько пониженным результатам вследствие того, что небольшая часть палладия не может быть извлечена из платинового тигля, в котором производилось сплавление с бурой.

5. Сплавление медно-никелевых сплавов и концентратов с бурой, соединенное с получением серебряного королька

Так как в результате указанных обстоятельств в ряде благородных металлов удовлетворительная точность определения сплавлением с бурой предварительно прокаленных материалов была получена лишь для небольшого числа анализов, то мы решили подойти к определению платиновых металлов в медно-никелевых шламах и концентратах иным путем.

Считаясь со способностью окислов неблагородных металлов, образующихся при прокаливании медно-никелевых шламов и концентратов, находить в растворимое состояние при сплавлении с бурой, мы решили соединить эту операцию с операцией сплавления с серебром благородных металлов, входящих в состав шламов и концентратов и не реагирующих с расплавленной бурой.

Образование серебряного королька мы предполагали приурочить к тому моменту сплавления с бурой, когда уже можно было считать законченным процесс растворения окислов неблагородных металлов в расплавленной буре. Полученный серебряный королек не должен был содержать неблагородных металлов. Мы полагали, что по увеличению веса серебра после сплавления можно будет судить о содержании благородных металлов в анализируемом материале.

Растворение окислов неблагородных металлов медно-никелевых шламов и концентратов в расплавленной буре, соединенное с получением серебряного королька, содержащего благородные металлы, должно было освободить нас от ряда операций, необходимых при определении благородных ме-

таллов путем непосредственного сплавления с бурой, и тем самым значительно сократить время, потребное для такого определения. Так, при операции получения серебряного королька исключались: растворение сплава окислов неблагородных металлов с бурой, фильтрование, промывание осадка благородных металлов и т. п.

Для определения платиновых металлов по описываемому способу навеска прокаленного материала (взвешенная до и после прокаливания) смешивалась с 20-кратным количеством буры в фарфоровом тигле и последний помещался в другой большой фарфоровый тигель, находящийся в печи. Сплавление материала с бурой производилось при 1200° в течение 1 часа, что следует считать вполне достаточным для перехода окислов неблагородных металлов в шлак. К этому времени в раскаленную и расплавленную массу вносились 10-кратное (по отношению к прокаленной навеске) точно отвешенное количество серебра, после чего нагревание продолжалось еще 30 мин.; в течение этого времени должно было закончиться сплавление благородных металлов с серебром. После этого фарфоровый тигель извлекался из печи, слегка охлаждался, погружался в холодную воду и разбивался. Серебряный королек тщательно освобождался от шлака, содержащего неблагородные металлы, промывался горячей водой, слегка подкисленной серной кислотой, высушивался фильтровальной бумагой и взвешивался. Прибыль в весе должна быть равна содержанию платиновых металлов в анализируемом образце шлама или концентрата.

При определении платиновых металлов в шламах и концентратах было получено следующее (табл. 6).

Таблица 6

Наименование материала	Содержание благородных металлов, %	Найденное содержание благородных металлов при пересчете на непрекаленный материал, %			
Медно-никелевый концентрат . . .	44.00	38.0	39.8	38.4	39.1
Обогащенный шлам	27.6	26.1	22.3	23.4	

Из приведенных данных следует, что во всех случаях определения платиновых металлов описанным способом получаются пониженные результаты. В отдельных опытах шлаки, полученные при сплавлении, были испытаны на присутствие платиновых металлов, причем последних в шлаках обнаружено не было.

Определение суммы благородных металлов путем разваривания полученных серебряных корольков в азотной кислоте не производилось, а потому найденные при помощи описанного метода пониженные результаты не могли получить определенного объяснения.

В дальнейшем мы вновь обратились к определению благородных металлов в шламах и концентратах непосредственным сплавлением с бурой, но не подвергая их предварительному прокаливанию.

6. Сплавление с бурой медно-никелевых шламов и концентраторов без их предварительного прокаливания

Навеска измельченного материала смешивалась с 20-кратным количеством плавленой буры в заранее взвешенном платиновом тигле. Последний вставлялся в большой фарфоровый тигель, помещенный в печь, и закрывался платиновой крышкой. Сплавление производилось

в течение 1 часа при 1200°. Затем тигель вынимался из печи, слегка охлаждался и погружался еще горячим в стакан с водой, подкисленной серной кислотой, после чего выщелачивание продолжалось при кипячении. Через 2—3 часа (в случае, если количество взятой для сплавления буры было равно 5—8 г) обычно сплав полностью растворялся. В полученном прозрачном растворе, окрашенном соединениями никеля и меди в зеленоватый цвет можно было видеть черные частицы платиновых металлов. Горячий раствор быстро отфильтровывался от нерастворимого остатка, который тщательно промывался горячей водой, а затем (в случае присутствия свинца) горячим раствором уксуснокислого аммония до исчезновения реакции на ион Pb^{++} в промывной жидкости. Промытый осадок вместе с фильтром помещался в тот же платиновый тигель, в котором производилось сплавление. После высушивания и озоления фильтра осадок платиновых металлов прокаливался, восстанавливаясь в водороде и по охлаждении в углекислом газе взвешивался. Обычно результат этого взвешивания давал возможность судить о содержании благородных металлов в анализируемой пробе. Чтобы убедиться, что полученные таким образом платиновые металлы не содержат кремневой кислоты, взвешенный осадок платиновых металлов обрабатывался плавиковой кислотой, после чего снова прокаливался, восстанавливаясь и взвешивался.

Как правило, изменения веса платиновых металлов после выпаривания с плавиковой кислотой не наблюдалось. Однако при выделении платиновых металлов из материалов, содержащих заметное количество кремневой кислоты, все же следует ради предосторожности производить эту операцию.

При опытах сплавления с бурой непрокаленных шламов и концентратов были получены следующие результаты (табл. 7).

Таблица 7

Наименование материала	Найденное содержание благородных металлов, %	Содержание благородных металлов, полученное при сплавлении с бурой; параллельные определения, %			Среднее содержание благородных металлов, %
Медно-никелевый концентрат	44.0	43.20 43.80	44.10	43.50	43.65
Медно-никелевый концентрат	27.6	27.2	27.10	27.40	27.23
Обогащенный шлам	13.58	14.80 14.20	14.30	14.0	14.33

Таким образом, наиболее отвечающие действительному содержанию платиновых металлов результаты были получены при сплавлении медно-никелевых шламов и концентратов без их предварительного прокаливания.

Повидимому, неблагородные металлы окисляются при этом прежде, чем бура перейдет в расплавленное состояние, а затем нацело в ней растворяются.

Платиновый тигель после выщелачивания остается чистым, черного налета соединений железа на внутренней поверхности его стенок не наблюдается. Небольшое количество палладия в виде окиси все же пристает к стенкам тигля, но так как озоление фильтра и взвешивание благородных металлов производится в том же тигле, то это не оказывается на окончательном результате.

Чистота получаемых в результате сплавления благородных металлов проверялась растворением их в царской водке и последующим восстановлением из полученного раствора.

ВЫВОДЫ

1. Сплавление с бурой материалов, содержащих одновременно с благородными металлами медь, никель, железо, свинец и кремниекислоту, может служить для определения суммы благородных металлов в этих материалах с точностью от 0.5 до 1%.

Существенным недостатком этого способа является сравнительно быстрое изнашивание платиновых тиглей, что может быть объяснено содержанием в анализируемых образцах серы, свинца и углерода.

Поступило в редакцию
8 июня 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guertler. Ztschr. f. anorg. Ch. 38, 456 (1904).
2. Guertler. Ztschr. f. anorg. Ch. 40, 225 (1904).
3. Burgess a. Holt. Proc. Ch. Soc. 19, 221.
4. Ditte. C. R. XXVII, 783 (1899).
5. Benedict. Ber. VII, 700.
6. Ouvgard. C. R. 172, 335.
7. Guertler. Ztschr. f. anorg. Ch. 40, 268 (1904).
8. Pascal. Traité de Chimie minérale, 1557, 582.
9. Hermann. Ztschr. f. anorg. Ch. 60, 348 (1908).
10. Cohn. Chem. News 129, 32 (1924).
11. Н. С. Курнаков, Д. С. Белянкин, Ф. А. Котомин-Бударин.
Изв. ин-та ФХА, т. VI, 141 (1933).