

Н. К. ПШЕНИЦЫН, С. И. ГИНЗБУРГ и Л. Г. САЛЬСКАЯ

**О ПРИМЕНЕНИИ АЦЕТИЛЕНА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПАЛЛАДИЯ
И ПЛАТИНЫ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМАХ**

О возможности применения ацетилена при анализе благородных металлов указывал еще Волластон [1] в 1805 г. Значительно позднее, в 1907 г. Маковка и Эрдеман [2] детально разработали метод определения палладия при помощи ацетилена. Палладий, по утверждению авторов, выделяется ацетиленом количественно из кислого раствора в виде красно-коричневого хлопьевидного осадка, который легко фильтруется и промывается. Полученный осадок представляет собой соединение переменного состава, легко растворяется в аммиаке, цианистом калии и растворе бисульфата. При прокаливании он образует низшие кислородные окислы палладия, восстанавливающиеся в водороде до металлического палладия.

В работе Маковка приводятся безукоризненные аналитические данные, устанавливающие возможность количественного выделения палладия ацетиленом из слабокислых растворов, а также указывающие на возможность отделения палладия от меди, платины, осмия и иридия. Автор утверждает, что «отделение палладия при помощи ацетилена выполняется безукоризненно и легко, так как прочие платиновые металлы не осаждаются ацетиленом и не влияют на осаждение палладия». Образующийся при осаждении ацетиленистого палладия ацетальдегид в присутствии избытка кислот не оказывает никакого влияния на осаждение палладия. Авторами указываются следующие условия осаждения палладия: кислотность раствора около 1.5% (5 мл HCl уд. веса 1.05 на 30 мл раствора); объем раствора 25—30 мл; количество палладия 0.1 г; осаждение производится на холоду в течение 15 мин. Подчеркиваются преимущества рекомендуемого метода по сравнению с другими известными методами определения палладия, а именно: простота выполнения анализа, быстрота и точность определения, хорошая фильтруемость осадка.

Позднее, в 1925 г., в работе Краусса и Денеке [3], посвященной реви-зии методов отделения платины от палладия, было указано на то, что осаждение палладия ацетиленом необходимо производить в разбавленных растворах. Кроме того, было отмечено, что этот метод теряет в точности при увеличении количества осаждаемого палладия. В этой работе упоминается также о трудности полного осаждения палладия в случае преобладания его в процентном отношении над платиной. Из приведенных авторами данных следует, что при отношении $Pt/Pd = 1/3$ точность определения составляет $\pm 0.5\%$. Осаждение палладия производится из слабокислого раствора (при содержании соляной кислоты в растворе, равном 0.1%); количества платины и палладия также составляют 0.1 г. Однако авторами не указывается степень разбавления раствора, несмотря на предупреждение, что при осаждении палладия следует избегать концентрированных растворов.

Основываясь на этих данных, мы предполагали применить ацетилен к анализу медно-никелевых шламов, не ограничиваясь, однако, отделением и определением лишь одного палладия, но попытаться выделить ацетиленом также и платину после ее предварительного восстановления до двухвалентного состояния.

Казалось, что при этом было бы возможно выполнить при помощи ацетилена последовательное определение сначала палладия, а затем и платины после предварительного ее восстановления до двухвалентного состояния или по крайней мере осуществить отделение платины и палладия от родия, иридия и неблагородных металлов, входящих в состав медно-никелевых шламов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Осаждение палладия

Так как успех разработки метода определения платины и палладия ацетиленом в медно-никелевых шламах и концентратах в значительной степени зависел от достоверности данных О. Маковка, то нами в первую очередь были проделаны опыты определения палладия ацетиленом при соблюдении условий, рекомендованных автором. Для этого в эрленмейеровскую колбу было внесено 50 мл раствора хлорида палладия, содержащего 0.1010 г Pd, и к палладиевому раствору прилито 25 мл воды и 5 мл соляной кислоты (уд. в. 1.05). Ацетилен пропускался в раствор в течение 20 мин., после чего осадок ацетиленистого палладия был отфильтрован, промыт, высушен, прокален и восстановлен. В окрашенный фильтрат снова пропускался ацетилен в течение 30 мин., выделившийся при этом осадок был отфильтрован на отдельный фильтр; полученный фильтрат подвергнут действию царской водки, выпарен с HCl и остаток палладия осажден диметилглиоксимом. В результате осаждения палладия получено следующее:

Взято Pd	0.1010 г
Получено Pd при первом осаждении	0.0960 г
Дополнительно выделено Pd из фильтрата ацетиленом	0.0049 г
Осаждено Pd диметилглиоксимом	0.0001 г

Всего получено Pd 0.1010 г

Таким образом, было установлено, что палладий не осаждается в течение времени, указанного автором.

В дальнейшем проводились опыты по выяснению наиболее благоприятных условий осаждения палладия из чистых палладиевых растворов в зависимости: от времени пропуска ацетилена, температуры раствора, концентрации соляной кислоты в растворах и содержания в нем солей, в частности хлористого аммония (табл.1).

Полученный при пропускании ацетилена осадок ацетиленистого палладия отфильтровывался непосредственно после осаждения, после чего тщательно промывался, высушивался, прокаливался в присутствии небольшого количества азотнокислого аммония и восстанавливался в токе водорода.

После отфильтровывания ацетиленистого палладия во всех случаях осаждения, особенно в присутствии хлористого аммония, фильтраты были окрашены в розовый цвет. После разрушения фильтратов царской водкой и выпаривания с соляной кислотой в некоторых пробах был обнаружен палладий в количестве 0.1 мг.

Таблица 1

№ опытов	Объем растворов, мл	Температура, °C	Концентрация кислоты	Продолжительность осаждения, мин.	Взято Pd, г	Получено Pd, г
1	50	Комнатная	Нейтр.	15	0.0103	0.0105
2	50	»	»	30		0.0104
3	50	»	1% HCl	30		0.0103
4	50	»	3% HCl	30		0.0102
5	50	100	Нейтр.	30		0.0103
6	50	100	1% HCl	30		0.0104
7	50	100	3% HCl	30		0.0104
8	50	Комнатная	5% NH ₄ Cl	30		0.0103
9	50	»	10% NH ₄ Cl	30		0.0104
10	50	»	16.5% NH ₄ Cl	30		0.0106

При работе с количеством палладия, в десять раз превышающим взятое в первых опытах, получены результаты, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

№ опытов	Объем растворов, мл	Температура, °C	Концентрация кислоты	Продолжительность осаждения, мин.	Взято Pd, г	Получено Pd, г
11	150	Комнатная	Нейтр.	60	0.1010	0.1008
12	200	»	»	30	0.1010	0.1003
13	300	»	»	30	0.1010	0.1013
14	500	»	»	30	0.1010	0.1008
15	200	»	1% HCl	30	0.1172	0.1170
16	200	»	3% HCl	30	0.1172	0.1176
17	200	»	5% HCl	30	0.1172	0.1176
18	200	»	10% HCl	30	0.1172	0.0996
19	200	100	3% HCl	30	0.1172	0.1176

В этих опытах фильтраты были сильно окрашены; из них при помощи диметилглиоксима можно было выделить еще от 0.1 до 0.2 мг палладия. При содержании в растворах палладия хлористого аммония в количестве от 5 до 10% полноты осаждения не удалось достигнуть даже при дополнительном пропускании ацетилена в течение 1 часа.

Таблица 3

№ опытов	Объем растворов, мл	Температура, °C	Концентрация кислоты	Продолжительность осаждения, мин.	Взято Pd, г	Получено Pd, г
20	200	Комнатная	Нейтр.	30	0.1115	0.1116
21	200	»	0.5% HCl	30	0.1115	0.1116
22	200	»	1.0% HCl	30	0.1115	0.1106

а) Отделение палладия от меди

Опыты по отделению палладия от меди при весовом отношении Pd/Cu = $\frac{3}{7}$ дали вполне удовлетворительные результаты. Полученный в результате прокаливания ацетиленистого палладия металлический palla-

Таблица 4

№ опытов	Объем растворов, мл	Температура, °C	Концентрация кислот	Продолжительность осаждения, мин.	Взято Pd		Взято Pt		Получено Pd от первого осаждения		Получено Pd после повторного осаждения	
					г	%	г	%	г	%	г	%
23	50	Комнатная	1% HCl	30	0.0228	58.46	0.0162	41.54	0.0258	66.15	0.0218	55.90
24	50	»	2% HCl	30	0.0228	58.46	0.0162	41.54	0.0236	60.51	0.0216	55.38
25	50	»	2% HCl	30	0.0228	58.46	0.0162	41.54	0.0247	63.33	0.0224	57.43
26	50	»	3% HCl	30	0.0228	58.46	0.0162	41.54	0.0230	58.97	0.0214	54.39

Таблица 5

№ опытов	Объем растворов, мл	Температура, °C	Концентрация кислоты	Продолжительность осаждения, мин.	Взято Pd		Взято Pt		Получено Pd с примесью Pt		Получено Pt из ацетиленового палладия		Получено Pd за вычетом Pt	
					г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
28	200	Комнатная	1% HCl	30	0.1129	77.70	0.0324	22.30	0.1120	77.08	0.0077	5.30	0.1043	71.78
29	200	»	1% HCl	30	0.1129	53.74	0.0972	46.26	0.1118	53.21	0.0081	3.85	0.1037	49.36
30	200	»	1% HCl	30	0.1129	27.54	0.2970	72.46	0.1119	27.29	0.0099	2.41	0.1020	24.88

дий растворялся и испытывался на содержание в нем меди, причем последней ни в одном осадке палладия не было обнаружено. Условия этих опытов могут быть представлены в виде табл. 3.

б) Отделение палладия от платины

Вопреки данным О. Маковка, в опытах по отделению палладия от платины при помощи ацетилена не удалось достигнуть благоприятных результатов: в фильтрах после осаждения ацетиленистого палладия, содержащих платину, был обнаружен палладий (табл. 4). Кроме того, в осадке ацетиленистого палладия во всех случаях разделения было обнаружено присутствие платины.

При больших количествах платины и палладия были получены результаты, представленные в табл. 5.

В дальнейшем мы пытались достигнуть отделения палладия от платины путем увеличения концентрации соляной кислотой в растворе для повышения устойчивости платинового комплекса. В этих опытах отношение $\text{Pd/Pt}=1:1$; объем раствора 200 мл; осаждение палладия производилось при комнатной температуре (табл. 6).

Таблица 6

№ опытов	Продолжительность осаждения, час.	Концентрация кислоты	Взято Pd, г	Получено Pd, г	Получено Pd из фильтра после осаждения ацетиленом	
					г	%
30	1	5% HCl	0.0583	0.0575	0.0026	4.46
31	2	5% HCl	0.0583	0.0630	0.0015	2.59
32	2	5% HCl	0.0546	0.0608	0.0004	0.73
33	3	5% HCl	0.0546	0.0623	0.0003	0.55

Таким образом, повышение кислотности раствора в соединении с увеличением продолжительности пропускания ацетилена не дало положительных результатов в смысле разделения обоих металлов. В этом случае осажденный ацетиленом палладий содержал значительное количество платины, а в фильтрах по осаждению ацетиленом было установлено присутствие палладия.

Чтобы помешать восстановлению платины при действии ацетилена и тем самым задержать выделение ее с осадком ацетиленистого палладия, к раствору хлоридов платины и палладия прибавлялось некоторое количество перекиси водорода. Первый опыт с перекисью водорода был проведен с чистым раствором платинохлористоводородной кислоты. В этом случае после 2-часового пропускания ацетилена и последующего продолжительного кипячения раствора не появилось никакого осадка.

Однако при отделении палладия от платины ацетиленом в присутствии перекиси водорода также были получены неудовлетворительные результаты (табл. 7).

2. Выяснение возможности количественного осаждения платины ацетиленом

С целью выяснения возможности осаждения ацетиленом двухвалентной платины был поставлен ряд опытов по осаждению платины из растворов хлороплатинита аммония с известным содержанием платины (определенном при помощи восстановления муравьиной кислотой).

Т а б л и ц а 7

№ опытов	Продолжительность осаждения, час.	Концентрация кислоты	Взято Pd, г	Получено Pd, г	Выделено Pd из фильтрата после осаждения ацетиленом, г	Содержание H ₂ O ₂ , %
34	2	2% HCl	0.0543	0.0584	0.0019	1
35	2	2% HCl	0.0543	0.0577	0.0025	1
36	2	5% HCl	0.0543	0.0560	0.0020	1
37	2	5% HCl	0.0543	0.0551	0.0010	1
38	2	5% HCl	0.0543	0.0568	0.0014	1

Навеска хлороплатинита 0.0203 г, содержащая 0.0107 г платины, растворялась в 80 мл воды; в холодный нейтральный раствор пропускался ток ацетилена в течение 30 мин.; осаждения платины не наблюдалось. Однако при нагревании насыщенного ацетиленом раствора выпадал черный осадок металлической платины. Раствор кипятился с целью коагуляции осадка, осадок платины отфильтровывался, промывался горячей водой и после высушивания и озоления фильтра прокаливался и взвешивался.

При этих опытах было получено следующее (табл. 8):

Т а б л и ц а 8

Взято Pt, г	Получено Pt, г	Остаток платины, осаждаемый из фильтрата муравьиной кислотой, г
0.0107	0.0108	—
0.0107	0.0110	—
0.0107	0.0104	0.0005
0.0107	0.0101	0.0005
0.0107	0.0102	0.0007
0.0107	0.0096	0.0010

На основании полученных данных можно сделать вывод, что двухвалентная платина осаждается ацетиленом из нейтральных растворов при нагревании почти нацело.

Далее нами проводились опыты по выяснению вопроса о влиянии кислотности раствора на полноту осаждения платины ацетиленом. Результаты этих опытов могут быть представлены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Взято Pt, г	Концентрация кислоты	Получено Pt, г
0.0106	0.05% HCl	0.0104
0.0106	0.1% HCl	0.0099
0.0106	0.2% HCl	0.0010
0.0106	2% HCl	Осаждения Pt при продолжительном нагревании раствора совсем не происходит

Из этих опытов следует, что при повышении в растворе концентраций соляной кислоты осаждение платины становится неполным и что оптимальной кислотностью при осаждении следует считать содержание соляной кислоты в растворе не выше 0.05% .

Фильтраты после осаждения платины ацетиленом как из нейтрального, так и из слабокислого растворов оставались окрашенными в желтый цвет (иногда даже более интенсивно, чем до обработки ацетиленом), несмотря на незначительное содержание в них платины. Очевидно, что не совсем полное выделение платины связано с образованием коллоидного раствора, обуславливающего окраску. Была сделана попытка избежать образования коллоидного раствора путем прибавления к раствору посторонних коагулирующих ионов. Однако это не дало положительных результатов. Прибавление хлористого аммония не дало заметного улучшения коагуляции. Прибавление ионов трехвалентного железа в качестве коагуляторов привело к обратному результату, а именно: почти полной пептизации выделившейся в осадок платины. Здесь, вероятно, имело место явление перезарядки золь (неправильных рядов), характерное для многовалентных ионов, в частности для ионов трехвалентного железа.

а) Осаждение платины в присутствии меди

Во всех последующих опытах мы пользовались растворами платины и палладия, полученными растворением обычным путем аффинированных палладия и платины. Титр растворов платины и палладия определялся муравьиной кислотой и составлял для раствора платины 0.00106 г Pt в 1 мл, для раствора палладия 0.00113 г Pd в 1 мл. Медь вводилась в синтетические растворы в виде медного купороса (перекристаллизованного). Содержание меди в нем определялось подометрическим путем и составляло 36.5% . Ввиду того что платина после растворения шлама или другого материала находится в растворе в четырехвалентном состоянии, надо было подобрать восстановитель, переводящий платину в низшую степень валентности. При выборе восстановителя необходимо было учитывать возможность образования с ним прочных комплексов платины, а также и характер его взаимодействия с неблагородными металлами (Cu, Ni, Fe и др.).

Существует значительное количество восстановителей, переводящих четырехвалентную платину в двухвалентное состояние; к ним относятся сернистый газ [4], хлористая медь [5], оксалат, гипофосфит и др. [6]. Наиболее заманчивым казалось применение сернистого газа. При восстановлении сернистым газом в раствор не вводится никаких посторонних катионов, и само восстановление является простой и быстрой операцией. Однако известно, что между сернистой кислотой и хлоридом двухвалентной платины может иметь место вторичная реакция с образованием комплексов, имеющих общую формулу $Me_2[Pt(SO_3)_2]$. Эти соединения довольно устойчивы и лишь с трудом превращаются в хлориды двухвалентной платины при продолжительном кипячении с соляной кислотой.

Все же нами была предпринята попытка использовать сернистую кислоту в качестве восстановителя четырехвалентной платины. Последняя восстанавливалась током сернистого газа в почти нейтральном или слабо кислом растворе при нагревании в течении 5—10 мин. В первые же минуты пропускания сернистого газа происходило полное обесцвечивание раствора, что указывало на образование сульфитного комплекса. При продолжительном кипячении раствора с соляной кислотой и последующем упаривании с целью удаления избытка кислоты комплекс разрушить не удавалось. Осаждения платины ацетиленом из такого раствора полностью не происходило (табл. 10).

Избежать образования сульфитного комплекса ввиду трудности дозировки восстановителя не представлялось возможным; поэтому решено было заменить сернистый газ раствором сернистокислото натрия определенной концентрации (титр раствора определялся иодометрически).

Таблица 10

Взято Pt, г	Получено Pt при осаждении ацетиленом из раствора, восстановленного сернистым газом, г
0.0106	0.0068
0.0106	0.0072
0.0106	0.0095
0.0106	0.0072

В горячий раствор H_2PtCl_6 (10—20 мл), содержащий 0.0106 г Pt, из бюретки прибавлялся раствор сернистокислото натрия в количестве, необходимом для восстановления платины. Переход четырехвалентной платины в двухвалентную можно было заметить при этом по изменению окраски раствора из желтой в розовую. После восстановления раствор обрабатывался ацетиленом, как описано выше. Результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11

Взято Pt, г	Получено Pt после восстановления ее сернистокислым натрием, г
0.0106	0.0099
0.0106	0.0101
0.0106	0.0091
0.0106	0.0106

На основании полученных данных можно прийти к заключению, что при выделении платины ацетиленом для восстановления четырехвалентной платины может быть применен раствор сернистокислото натрия при условии, если известно примерное содержание платины в растворе.

При восстановлении платины в растворе, содержащем медь, сернистая кислота расходуется также на восстановление двухвалентной меди в одновалентную; таким образом, в этом случае избыток восстановителя, обычно приводящий к образованию сульфитного комплекса платины, связывается медью. С другой стороны, однако, двухвалентная медь, восстановленная до одновалентной, осаждается ацетиленом в виде ацетиленистой меди как из аммиачных, так и из слабокислых растворов даже на холоду.

Известно, что растворы солей одновалентной меди легко окисляются, особенно при нагревании. Поэтому был поставлен ряд опытов с чистыми растворами меди, предварительно восстановленными сернистым газом, для выяснения условий, необходимых для полного окисления меди при нагревании.

При этом было установлено, что кипячение раствора в широком стакане в течение 15—20 мин. вполне достаточно для окисления всей одновалентной меди (в количестве 0.2 г Cu). Из окисленного таким образом раствора медь не осаждается ацетиленом даже при нагревании.

Однако, если в растворе вместе с медью присутствует двухвалентная платина, которая полностью осаждается ацетиленом при нагревании, то

происходит осаждение также и ацетиленистой меди, несмотря на предельное кипячение раствора (табл. 12).

Таблица 12

Соотношение Pt : Cu	Взято Pt, г	Получено Pt, г
1 : 7	0.0106	0.0164
1 : 7	0.0106	0.0372
1 : 7	0.0106	0.0204
1 : 7	0.0106	0.0362

б) Восстановление платины винной кислотой

Для того чтобы удержать медь в растворе, была сделана попытка связать медь в комплексе с винной кислотой. С последней медь образует довольно прочный комплекс, степень диссоциации которого недостаточна для достижения произведения растворимости такого соединения, как например, гидрат окиси меди.

Поведение платины по отношению к винной кислоте было исследовано еще Филлипсом. При прибавлении к раствору хлорной платины винной кислоты и последующем нагревании раствора выпадает в виде черного осадка металлическая платина. По утверждению автора, реакция восстановления особенно успешно протекает в присутствии щелочи и сопровождается выделением углекислого газа. Таким образом, вводя в раствор винную кислоту, можно было миновать стадию восстановления платины сернистой кислотой и, вместе с тем, связать медь в комплексе, удерживающий ее в растворе.

Слабокислый (0.05% HCl) раствор платины, содержащий 0.0106 г платины, кипятился с винной кислотой, взятой в количестве 0.7 г, в течение 15—20 мин. Восстановленная до металла платина отфильтровывалась, промывалась и взвешивалась (табл. 13).

Таблица 13

Взято Pt, г	Получено Pt осаждением винной кислотой	
	г	%
0.0106	0.0072	67.9
0.0106	0.0081	76.4
0.0106	0.0063	59.4

Таким образом, было установлено, что винной кислотой в слабом растворе удается восстановить платину до металла в среднем на 67—70%.

в) Осаждение платины ацетиленом в присутствии меди и винной кислоты

Раствор платины, содержащий медь и винную кислоту, обрабатывался ацетиленом в течение 30 мин. при нагревании. Содержание платины в растворе 0.0106 г; объем раствора 50 мл; отношение Pt : Cu = 1 : 7; кислотность раствора 0.05% HCl; количество винной кислоты 1 г. Результаты опытов приведены в табл. 14.

Платина, полученная при осаждении в указанных условиях, загрязнена медью, правда, в меньшей степени, чем это имело место при осаждении в отсутствии винной кислоты. Попытка увеличить количество винной кислоты не привела к лучшим результатам.

Таблица 14

Взято Pt, г	Получено Pt, г
0.0106	0.0129
0.0106	0.0116
0.0106	0.0155

Однако если раствор H_2PtCl_6 , содержащий медь, прокипятить, а затем горячий раствор насытить ацетиленом и снова прокипятить, то платина осаждается количественно и не загрязнена медью (табл. 15).

Таблица 15

Взято Pt, г	Получено Pt, г	Взято Pt, г	Получено Pt, г
0.0106	0.0105	0.0106	0.0101
0.0106	0.0109	0.0106	0.0107
0.0106	0.0107	0.0106	1.0108
0.0106	0.0106		

Полученные данные позволяют сделать следующий вывод: платина может быть выделена из раствора ацетиленом в присутствии винной кислоты; она не захватывает медь лишь при условии предварительного кипячения виннокислого раствора с целью частичного восстановления платины до металла.

3. Совместное осаждение платины и палладия ацетиленом

В виду того что полного отделения палладия от платины при помощи ацетилена достигнуть не удалось, был поставлен ряд опытов по совместному осаждению платины и палладия.

Сначала осаждение платины и палладия производилось из смеси титрованных растворов палладия и платины в слабокислой среде при нагревании раствора в течение 1 часа. Платина предварительно была восстановлена раствором сернистой кислоты определенного титра. Осадок благородных металлов отфильтровывался, промывался, прокаливался и после восстановления в токе водорода взвешивался. Полученные результаты сведены в табл. 16.

Таблица 16

Соотношение Pt : Pd	Взято Pd + Pt, г	Получено Pd + Pt, г
1 : 1	0.0219	0.0215
1 : 1	0.0219	0.0212

Затем были поставлены опыты совместного осаждения платины и палладия в присутствии меди.

1-й вариант. Полное осаждение палладия ацетиленом на холоду с максимальным количеством платины в присутствии винной кислоты, затем фильтрование и осаждение остатка платины из фильтрата ацетиленом при нагревании (табл. 17).

Таблица 17

Соотношение Pt : Pd	Взято Pt и Pd, г	Получено Pd и Pt при осаждении ацетиленом на холоду, г	Содержится Pt в осадке Pd + Pt, %	Получено Pt при осаждении ацетиленом при нагревании, г
1 : 1	0.0219	0.0153	18.0	0.0296
1 : 1	0.0438	0.0322	21.0	0.0304

Полученные цифры показывают, что остаток платины, осаждаясь ацетиленом при нагревании, увлекает с собой медь, которая, однако, может быть легко растворена в азотной кислоте (1:1) при нагревании в течение 15—20 мин., что является операцией, не слишком осложняющей анализа.

2-й вариант. Совместное осаждение платины и палладия в тех же условиях, что и при осаждении одной платины, т. е. кипячение виннокислого раствора, содержащего платиновые металлы и медь, до пропускания ацетилена (восстановление главной массы платины), затем пропускание ацетилена на холоду (1 час) и кипячение для окончательного осаждения платины (табл. 18).

Таблица 18

Соотношение Cu : Σ Pt+Pd	Взято Pt+Pd, г	Получено Pt+Pd, г
1 : 3 : 5	0.0219	0.0301
1 : 3 : 5	0.0219	0.0243
1 : 3 : 5	0.0219	0.0456

Полученные результаты показывают, что при кипячении раствора медных солей вместе с объемистым осадком ацетиленистого палладия медь захватывается осадком, вследствие чего по этому варианту не удастся получить платину и палладий, не загрязненные медью.

3-й вариант. Раствор, содержащий платину, палладий, медь и винную кислоту, кипятится с целью частичного восстановления платины до металла. Затем раствор охлаждается и обрабатывается ацетиленом на холоду в течение 1 часа. Осадок ацетиленистого палладия и платины отфильтровывался, промывался горячей водой, прокаливался, восстанавливался и взвешивался. Фильтрат после непродолжительного пропускания ацетилена (в течение 5 мин.) кипятится, затем снова насыщался ацетиленом и снова кипятится; остаток благородных металлов (не осевших вначале) отфильтровывался, промывался, прокаливался и после восстановления взвешивался. По этому варианту были получены следующие результаты

(табл. 19) для синтетических растворов, а также для образцов медно-никелевых концентратов и шлама.

Таблица 19

Наименование материала	Взято Pt + Pd, г	Содержание Pt + Pd, ‰	Получено Pt + Pd	
			г	%
Синтетический раствор . . .	0.0438	—	0.0441	—
»	0.0593	—	0.0594	—
»	0.0593	—	0.0596	—
»	0.0593	—	0.0606	—
Концентрат	—	44.0	—	44.90; 44.64
Медно-никелевый концентрат	—	20.0	—	18.32; 21.0
Шлам	—	3.95	—	3.56; 3.22

ВЫВОДЫ

1. Вопреки литературным данным отделение палладия от платины при помощи ацетилена осуществить не удастся.
2. Осаждение ацетиленом суммы палладия и платины в растворах, содержащих медь, возможно лишь после предварительного восстановления большей части платины винной кислотой. Этот способ может служить для быстрого определения суммы платины и палладия в медно-никелевых шламах и концентратах с точностью до 1—1.5%.

Поступило в редакцию
6 марта 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Wollaston. Phil. Transact. 419 (1804); 316 (1805).
2. Ma kovka u. Erdema n n. Zeitschr. f. anal. Chemie, 46, 143, (1907).
3. Krauss u. Denecke. Zeitschr. f. anal. Chemie, 66—67 (1925).
4. Heraus u. Klasson. Berichte 37, 1360 (1904).
5. Bödger. J. Prakt. Chem. 1, 251 (1864).
6. Thomson. J. Prakt. Chem. 15, 295 (1877).
7. Pascal. Traité de Chimie Minérale. I, v. XI.