

Н. К. ПШЕНИЦЫН и И. А. ФЕДОРОВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РУТЕНИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМАХ**

Продукты переработки медно-никелевых руд, служащие сырьем для получения платиновых металлов, до сих пор не были исследованы на содержание рутения. С этой целью нам, в первую очередь, пришлось изыскать метод, пригодный для определения рутения в материалах, содержащих кроме платиновых металлов значительные количества меди, никеля, железа, свинца и кремнекислоты. Для перевода рутения в раствор мы воспользовались известным свойством рутения — переходить в растворимый в воде щелочной рутенат при сплавлении со щелочью и селитрой [1]. Кроме того, наша задача заключалась также и в освобождении рутения от неблагородных металлов и кремнекислоты, входящих вместе с рутением в состав медно-никелевых концентратов.

Прежде всего предварительными опытами было выяснено, что анализируемый материал желательно освободить от содержащихся в нем меди и никеля, а в особенности — от свинца и кремнекислоты, переходящих при сплавлении со щелочью в щелочной сплав. Для удаления большей части меди и никеля применялась обработка концентрата 10%-ной серной кислотой при нагревании; сернокислый свинец извлекался кипячением с раствором уксусноаммонийной соли, а содержащаяся в концентрате кремневая кислота удалялась повторным выпариванием с плавиковой кислотой.

Кроме того, было обнаружено, что при сплавлении непрокаленного концентрата со щелочью и селитрой происходит сильное вспенивание расплавленной массы вследствие возникновения побочных окислительных процессов. Указанное обстоятельство вызвало необходимость окисления содержащихся в концентрате сульфидов и углерода путем предварительного прокаливания анализируемого материала. Прокаливание концентрата осуществлялось непосредственно перед обработкой концентрата плавиковой кислотой. Введение в схему анализа операции прокаливания устраняет побочные окислительные процессы, происходящие при сплавлении анализируемого материала со щелочью и селитрой; наличие этих процессов может помешать окислению рутения и превращению последнего в щелочной рутенат. Сплавление со щелочью и селитрой предварительно прокаленного материала происходит спокойно, без вспенивания расплавленной массы.

Так как при однократном сплавлении концентрата, подвергнутого предварительному обогащению, не весь рутений, содержащийся в анализируемом материале, переходит в рутенат, то операцию сплавления необходимо повторить. С указанной целью сплав, полученный при первом сплавлении, растворяется в воде, щелочной раствор отфильтровывается от нерастворимого остатка, который вновь подвергается щелочному сплавлению.

Произведенные опыты показали, что в результате трех сплавлений весь рутений, содержащийся в анализируемом материале, окисляется и переходит в щелочной рутенат. Операция сплавления производится в тигельной или муфельной печах в серебряном тигле при температуре темно-красного каления и продолжается 1.5—2 часа. Во время сплавления сплав необходимо время от времени перемешивать никелевой палочкой.

Для сплавления на 1 ч. анализируемого материала необходимо взять 8 ч. КОН и 2.5 ч.  $\text{KNO}_3$ .

По охлаждении сплав растворяется в воде и щелочной раствор тотчас же отфильтровывается от нерастворимого остатка через тигель Гуча со стеклянным фильтрующим дном. Бумажные фильтры восстанавливают рутениевый раствор до черно-зеленого гидрата окиси. В противном случае (если фильтрование произведено не сразу), вследствие постепенно происходящего разложения рутената с образованием гидрата окиси, более или менее значительная часть рутения может быть отфильтрована вместе с нерастворимым остатком. Щелочные фильтраты, полученные в результате трех сплавлений, объединяются (вместе с выпавшим осадком) и восстанавливаются спиртом при нагревании. Выпавший осадок гидрата окиси рутения отфильтровывается, тщательно промывается водой, полученный рутений после прокаливании восстанавливается в водороде и охлаждается в токе углекислого газа.

При сплавлении со щелочью и селитрой в сплав частично переходят палладий, иридий, платина и серебро (последнее из тигля), которые и могут содержаться в полученном металлическом рутении в результате восстановления спиртом щелочного раствора рутената.

Для отделения палладия и серебра восстановленный нечистый рутений обрабатывается разбавленной азотной кислотой (1 : 3), нерастворимый остаток, содержащий Ru, Ir, Pt, отфильтровывается от азотнокислого раствора, промывается водой и после высушивания и озоления фильтра сплавляется с 10-кратным количеством безводной соды в платиновом тигле при  $900^\circ$  [2].

Содовый сплав по охлаждении извлекается водой, раствор осторожно (выделение газов, возможно разбрызгивание) обрабатывается разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, нагревается и отфильтровывается от нерастворимого остатка. Так как нерастворимый остаток может содержать некоторое количество рутения, то он подвергается повторному сплавлению с содой; содовый сплав растворяется в воде и подкисляется соляной кислотой, как и при первом сплавлении. Фильтрат, содержащий гидроксопентахлорид рутения, восстанавливается цинком и магнием. Выделившийся в осадок металлический рутений вместе с небольшим количеством платины<sup>1</sup> отфильтровывается, тщательно промывается водой, высушивается, прокаливается, восстанавливается в водороде и охлаждается в токе углекислого газа. Для извлечения платины полученный металлический рутений обрабатывается разбавленной царской водкой (1 : 4) при нагревании, отфильтровывается от раствора, содержащего платину, промывается водой и после высушивания и озоления фильтра восстанавливается в водороде и охлаждается в углекислом газе. С целью выделения платины из раствора гидроксопентахлорида рутения в отдельных случаях определения рутения была использована способность хлоридов платины восстанавливаться под действием каломели до металла. В этих случаях слабокислый рутениевый раствор перед осаждением цинком и магнием обрабатывался каломелью в обычных условиях. Раствор отфильтровывался от осадка, после чего в фильтрате производилось восстановление

<sup>1</sup> Платина частично извлекается из анализируемого материала и частично из платинового тигля при сплавлении с содой.

рутения. Так как при действии каломели на рутениевый раствор небольшое количество рутения также восстанавливается до металла и выделяется в осадок вместе с платиной, то необходимо полученный осадок после высушивания и прокалывания вновь сплавить с содой, сплав растворить в разбавленной соляной кислоте и полученный раствор вторично подвергнуть восстановлению каломелью. Этот раствор, содержащий уже небольшое количество рутения, следует отфильтровать от осадка и присоединить к основному рутениевому раствору.

Определение рутения по описанному методу в подвергнутой анализу пробе концентрата в среднем из 9 определений дало 0.25%.

Как показали дальнейшие опыты, описанная методика может быть применена также и к определению рутения в нерастворимом остатке, получаемом при обработке концентрата царской водкой.

Она может применяться также и при анализах на рутений продуктов, получаемых в результате плавления на веркблей нерастворимого остатка и в других продуктах.

Следует указать, что и в этих случаях сплавление со щелочью и селитрой необходимо производить лишь по освобождению названных материалов от кремневой кислоты и соединений свинца ( $PbO$  и  $PbSO_4$ ).

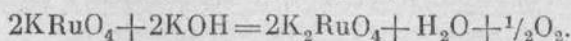
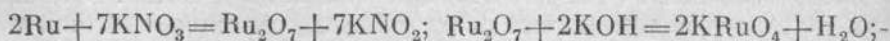
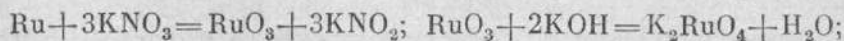
Некоторое изменение в предложенную схему было введено лишь при определении рутения в шлаках, получаемых в результате сплавления на веркблей нерастворимого остатка. При определении рутения в этом последнем случае навеска шлака растворялась в разбавленной соляной кислоте (1 : 3), раствор отфильтровывался от нерастворимого остатка, сернистый раствор выпаривался с небольшим количеством концентрированной серной кислоты до паров  $SO_3$ , остаток растворялся в воде и полученный сернистый раствор отфильтровывался от осадка, состоящего из сернистого свинца и кремневой кислоты. Платиновые металлы восстанавливались в фильтрате цинком и присоединялись к нерастворимому остатку, полученному при растворении шлака в соляной кислоте, после чего и производилось сплавление их вместе с нерастворимым остатком со щелочью и селитрой.

Результаты, полученные при определении рутения в концентрате, приведены в следующей таблице:

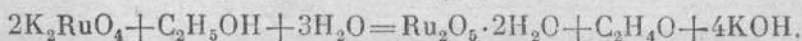
Навеска, г	Найдено Ru		Навеска, г	Найдено Ru	
	г	%		г	%
2.0026	0.0048	0.24	2.0000	0.0047	0.23
2.0023	0.0043	0.22	2.0000	0.0051	0.25
5.0000	0.0132	0.26	2.0000	0.0053	0.26
5.0000	0.0123	0.24	2.2057	0.0057	0.24
2.0000	0.0057	0.28			

### РЕАКЦИИ

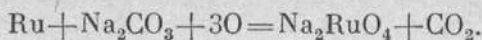
1. Окисление рутения при сплавлении со щелочью и селитрой:



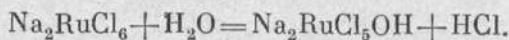
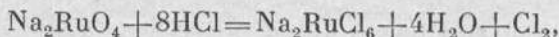
2. Восстановление рутения спиртом [3], [4]:



3. Сплавление рутения с содой:



4. Действие соляной кислоты на рутенат:



5. Восстановление гидроксопентахлорорутената в аквопентахлорорутенат:

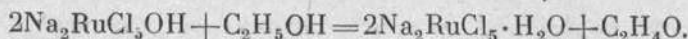
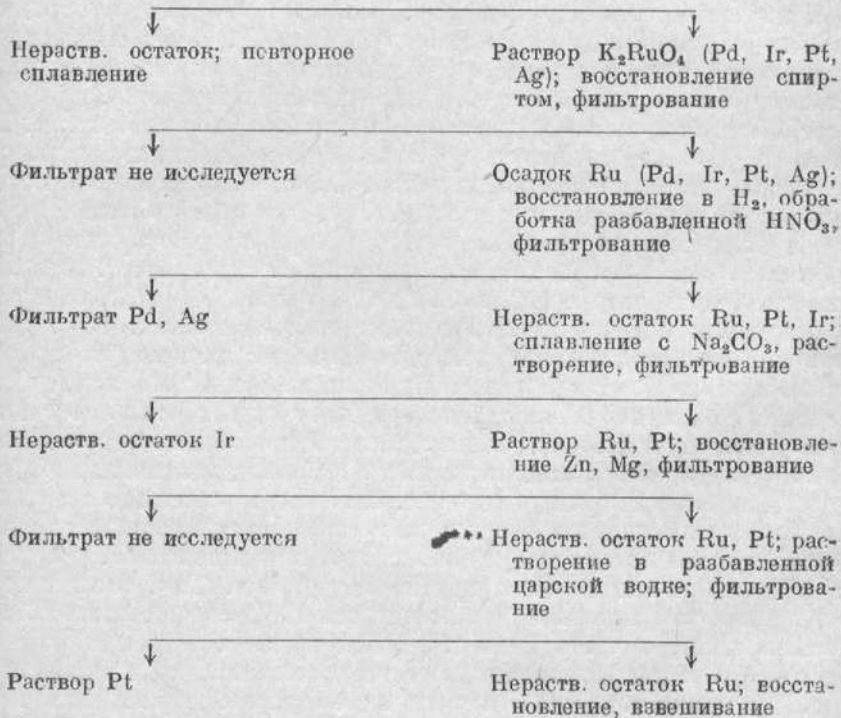


Схема определения рутения в концентратах

Навеска концентрата 2—5 г; растворение в 10-процентной серной кислоте; удаление PbSO<sub>4</sub> раствором уксуснонишлого аммония; прокаливание, обработка HF; сплавление с KOH и KNO<sub>3</sub>, растворение сплава, фильтрование.



Поступило в редакцию  
21 марта 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Chagnon et. Recherches sur les combinaisons complexes du ruthénium, Ann. de Chimie, 10-me Série, T. XII, 4—121 (1931), см. перевод А. Н. Федоровой, Изв. Сектора платины АН СССР 14 (1937).
2. Труды Аналитической комиссии Инст. Платины. Изв. Инст. платины АН СССР 9 (1932).
3. Gutbier. Ztschr. anorg. Chem. 109, 201 (1919).
4. Kraus u. Kükenthal. Ztschr. anorg. Chem. 132, 315 (1924).