

И. И. ВОЛЬНОВ

**НЕКОТОРЫЕ ОПЫТЫ ПО ЦЕМЕНТАЦИИ СОДЕРЖАЩИХ  
ПЛАТИНУ МАТОЧНИКОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЗОТНОКИСЛОГО  
СЕРЕБРА**

Несколько лет тому назад на одном из московских заводов сырьем для производства азотнокислого серебра служило вторичное серебро.

Средние данные анализов такого серебра следующие: Ag — 97.59%, Au — 0.37%, Pt — 0.09%, Cu — 0.60%, Fe — 0.50%, Pb — 0.29%, Bi — следы, Sb — следы, Iг — следы.

Анализ одного из характерных отходных маточников кристаллизации азотнокислого серебра приводится ниже.

Внешний вид: темнозеленая прозрачная жидкость, удельный вес — 1.76, Ag — 488.00 г/л, Pt — 1.29 г/л, Pb — 14.61 г/л,  $\text{HNO}_3$  свободная — 44.1 г/л. Кроме того, присутствуют: медь, железо, висмут, сурьма, которые количественно не определялись.

Присутствие платины в этих маточниках не является неожиданным. Уже в 1854 г. Гоу [1] заметил, что сплавы серебра и платины растворяются в  $\text{HNO}_3$ . В 1874 г. Винклер [2] установил, что если сплав содержит 99.0% Ag и 1% Pt, то 76% Pt переходит в раствор, а в 1928 г. Ф. М. Гаврилов [3] установил, что в сплавах, содержащих от 0.05 до 0.40% Pt, последняя полностью переходит в раствор вместе с серебром.

При осаждении в этих маточниках серебра раствором NaCl платина, свинец, медь, железо, висмут, сурьма остаются в основном в растворе, но часть их, и особенно Pt (30—40%), увлекается хлористым серебром вследствие адсорбции.

С целью получения металлического серебра хлористое серебро сплавлялось с содой и бурой. При этом имелись значительные потери серебра, а переход на способ восстановления  $\text{AgCl}$  цинком, как советует Стейнметц [4], требовал сооружения нового цеха.

По мнению автора, цементация маточников металлами, дающая металлическую платину и серебро, могла бы устранить эти недостатки, если бы платина выделялась из раствора в первую очередь.

Это предположение основывалось на утверждении Уоррена [5], что при погружении медного бруска в раствор, полученный растворением сплавов серебра и платины в  $\text{HNO}_3$ , из раствора полностью выделяются серебро и платина.

В своем сообщении Уоррен не приводит никаких данных. До сих пор известно лишь, что сплавы серебра и платины растворяются в  $\text{HNO}_3$ , что же касается поведения платины в растворе, то мнения расходятся. Так, например, Винклер [2] пишет, что при растворении сплавов Ag и Pt в  $\text{HNO}_3$  платина переходит в раствор в виде нитрата. Гоу [1] считает, что в этих же условиях образуется основная двойная соль нитратов платины и серебра; согласно Привознику [6], образуется

платонитрит серебра  $Ag[Pt(NO_2)_4]$ ; а по Нильсону [7]—образуется соль, формулы:



Рассмотрение таблицы нормальных потенциалов при  $25^\circ$  различных металлов ясно указывает на целесообразность применения меди в качестве цементирующего металла, так как  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Pb^{++}$  и другие металлы остаются в растворе, а платина и серебро должны вытесняться в металлическом состоянии. Что касается порядка вытеснения, то вытесняется в первую очередь платина.

Учитывая, однако, что концентрация ионов серебра в нашем растворе приблизительно в 500 раз больше концентрации ионов платины, можно заключить, что разница между потенциалами платины и серебра в нашем случае будет меньше, чем между стандартными потенциалами этих металлов. Тем не менее, потенциал платины остается выше потенциала серебра, и поэтому, если платина находилась бы в маточнике в виде простого иона, то она должна была бы вытесняться в первую очередь.

Но ряд опытов, как видно из следующей таблицы, показал, что когда серебро вытеснено полностью, в растворе остается платины больше 30%.

Таблица 1

Поведение платины при цементации медью маточника кристаллизации азотнокислого серебра

Время от начала опыта (в часах)	Ag вытеснено (в % от начального содержания)	Pt в растворе (в % от начального содержания)	Температура ( $^\circ C$ )
0	0	100.00	14
$1/4$	6.30	85.55	56
$1/2$	14.70	79.26	65
1	29.27	66.98	79
$1 1/2$	45.15	58.66	59
$2 1/2$	96.89	40.25	53
$3 1/2$	99.81	35.20	41
4	99.86	34.21	35
$4 1/2$	99.96	34.00	22
24	100.00	33.82	14

Примерно такие же результаты были нами получены, исходя из маточников с другим содержанием серебра и платины.

Например, если исходный маточник содержал серебра 261.8 г/л и платины 0.55 г/л, то после полного вытеснения серебра в растворе оставалось 31.27% платины, принимая начальное содержание платины в растворе за 100%. Если маточник содержал серебра 159.9 г/л и платины 0.16 г/л, то после полного вытеснения серебра оставалось 28.75% платины.

Мы пытались выделить серебро и платину, цементируя маточник под током по методу Бочкова. Для этой цели в маточник погружались медные аноды и катоды. При среднем напряжении на ячейку 1.6 в и силе тока 0.4 А, после полного выделения серебра из маточника на катоде начиналось осаждение меди, а в растворе оставалось 24.39% платины.

На основании вышеизложенного можно предположить, что платина находится в растворе в виде комплексного иона, диссоциация которого дает очень незначительное количество ионов платины. Поэтому ее потен-

циал будет меньше нормального, а потенциал серебра вследствие большой концентрации его ионов в растворе будет больше нормального.

Таким образом в нашем случае потенциалы обоих металлов сближаются, и возможность их разделения дробной цементацией уменьшается.

### ВЫВОДЫ

Метод дробной цементации медью отходных маточников кристаллизации азотнокислого серебра с целью первоочередного вытеснения платины оказался неприемлемым. Автор считает, что платина при обработке сплава серебра и платины азотной кислотой переходит в раствор в виде довольно устойчивого комплексного иона. Этот комплекс в процессе восстановления раствора медью постепенно разрушается, и платина отлагается вместе с серебром. Данное обстоятельство объясняется сближением значений потенциалов выделения этих металлов, которое происходит от очень большого различия в концентрации их простых ионов.

Поступило в редакцию  
17 мая 1947 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Now. J. pr. Ch. **63**, 125 (1854). Quart. J. Chem. Soc. **7**, 48 (1855).
2. Winkler. Z. f. anal., anorg. u. allg. Chem. **13**, 364 (1874).
3. Гаврилов. Вестник металлпромышленности, **11**, 156 (1928).
4. Steinmetz. Chem. Ztg. **49**, 807 (1925).
5. Warren. Chem. News, **66**, 140 (1892).
6. Pziwoznik. Oster. Z. Berg. Hüttenwer. **43**, 274 (1895).
7. Nilson. J. pr. Chem. (2) **66**, 253 (1877).
8. Gmelin's. Handbuch d. anorg. Chem. № **68**, Teil C, Lief. 3, 343 (1940).