

Цианирование теллуридов золота.

(Из Металлургической Лаборатории I Томского Технологического Института).

Среди золотосодержащих руд, после колчеданистых, весьма важное значение в металлургии золота имеют теллуристые руды, в которых золото связано химически с теллуром в виде, так наз., теллуридов, каковы калаверит, сильванит, креннерит и другие. Если принять установленным факт, что почти во всех известных нам золотосодержащих минералах и горных породах золото заключается в свободном, металлическом виде, то теллуриды золота являются пока единственными распространенными химическими соединениями золота в природе.

При большом химическом сходстве между селеном и теллуром не исключена возможность существования, подобно теллуридам, и селенидов золота, но последние до сих пор не выделены в свободном и чистом виде, кроме того, селенистые месторождения весьма редки. Хотя селен находится в заметных количествах в теллуристых рудах Goldfield'a и в некоторых серебро—и золотосодержащих рудах на Суматре, но весьма вероятно, что в этих рудах селен ассоциирован с теллуридами золота или другими компонентами¹⁾.

Теллуриды золота мы находим в россыпных и жильных месторождениях, где они связаны, как с основными, так и с кислыми породами и особенно часто с сульфидами, образуя месторождения сульфотеллуридов золота. В обзоре золотосодержащих теллуристых руд Кемп²⁾ дает богатый библиографический указатель месторождений последних и говорит, что теллур гораздо более распространен в природе и является более частым спутником золота, чем это обычно полагают. Теллуриды золота и серебра так часто ассоциированы с висмутом и его сульфотеллуридом, тетрадимитом $\text{Bi}_2(\text{STe})_3$, что последний служит указателем присутствия в данном месторождении теллуридов благородных металлов. О весьма частой ассоциации трех элементов: золота, висмута и теллура в рудах свидетельствуют также R. Pearce³⁾ и Sharwood⁴⁾. Последний специально изучал месторождения золотосодержащих теллуристых руд и дополняет список Кемп'a рядом новых месторождений. Среди последних заслуживают внимания «несколько месторождений» на Урале, точное местонахождение которых Sharwood, к сожалению, не указывает. В статье «О некоторых естественных спутниках золота» Lincoln⁵⁾ говорит, что золото в жилах ассоциировано более, чем со 173 минералами; если из этого числа исключить неметаллические минералы и два обычных сульфида, пирит и галенит, то оказывается, что все остальные минералы—спутники золота содержат следующие элементы: мышьяк, висмут, теллур и селен, элементы весьма близкие друг к другу в периодической системе, но весьма удаленные от золота.

Месторождения золотосодержащих теллуристых руд известны во многих штатах Сев. Америки и в Австралии.

Особенно большое промышленное значение имеют месторождения в Cripple-Creek в штате Колорадо в С. Ш. Сев. Америки, Kalgoorlie и Coolgardie в Западной Австралии. Насколько значительны последние мест-ия видно из того, что золотой промысел Австралии, дающий 12% мирового золота, основан, главным образом, на обработке теллуристых руд, из которых добывается половина всего австралийского золота⁶⁾.

Недостаток более подробных сведений о степени распространенности теллура в золотосодержащих рудах объясняется, во первых, весьма малым содержанием теллура в подобных рудах и, во вторых, отсутствием достаточно чувствительных и надежных методов для обнаружения этого элемента. А меж-

ду тем, благодаря тому, что теллуриды золота и происходящее при их разрушении губчатое, бурое золото крайне трудно поддается извлечению помощью обычных металлургических процессов, упорный характер некоторых руд может быть обусловлен присутствием в них теллура и при выборе способа обработки таких рефракторных руд исследование вопроса о наличии в них теллура могло бы оказаться весьма важным.

Возьмем для примера богатую теллуристую руду, содержащую одну унцию золота в тонне или 13,17 золотн. в 100 пудах. При предположении, что все золото связано с теллуром в виде, хотя бы калаверита, Au Te_2 , количества золота и теллура в подобной богатой руде выразятся для золота лишь 0,00343%, для теллура—0,0044%, хотя в действительности количество теллура в теллуристых рудах обыкновенно значительно больше того, что требуется для связывания всего золота в виде того или иного теллурида, так как часть теллура находится в соединении с другими элементами, напр., с серебром, висмутом, свинцом, железом, но все же содержание теллура в рудах измеряется обыкновенно сотыми или десятими долями процента. Так, напр., в типичных теллуристых рудах Kalgoorlie содержится 0,03 до 0,1% Te , в рудах Crepple-Creek⁷⁾—0,02—0,2%, в рудах Юж. Дакоты⁸⁾—0,012—0,024% Te при 0,3—0,5 унции золота в тонне.

Если по отношению к золоту методы пробирного анализа позволяют определять содержание его в рудах с точностью до 0,00003% (11 доля в 100 п.), то сотые доли процента теллура при обычном анализе руд совершенно ускользают от количественного определения. Не лучше обстоит дело и с качественным анализом. Благодаря чрезвычайной чувствительности реакции на золото, присутствие последнего можно еще ясно установить при содержании 1 в. ч. Au в 5 до 100 миллионов в. ч. раствора⁹⁾. Для теллура же у нас не имеется особенно чувствительных реакций, благодаря чему сотые и десятые доли процента теллура могут и не дать ясных указаний на присутствие этого элемента в рудах.

Для испытания минералов на теллур пользуются пробой с серной кислотой. При нагревании тонко измельченного теллурида с концентрированной серной кислотой до появления белых паров теллур растворяется с образованием карминово-красного соединения, TeSO_3 , что и служит реакцией на теллур. Но надежность этой единственно чувствительной реакции ограничена рядом условий¹⁰⁾. Реакция пригодна лишь для чистых, неокисленных теллуридов, не применима для проб, содержащих окисленные соединения теллура, много посторонних сульфидов, особенно, пирита или соединений марганца. Последние при аналогичной обработке дают ту же реакцию, благодаря образованию марганцовой кислоты. Соединение TeSO_3 образуется лишь в ограниченном пределе температур. Все эти обстоятельства сильно ослабляют надежность метода. Лучшие результаты дает следующее видоизменение способа. Навеску в 50—100 гр. руды с присадкой серебра подвергают тигельной плавке на золото с глетом, обычными флюсами и восстановителем. При этом, благодаря большой растворимости теллура в свинце и серебре, почти весь теллур собирается в веркблее и при купелировании последнего обнаруживает свое присутствие в особых резко выраженных явлениях. Теллур^{10-а)} уменьшает поверхностное натяжение свинца, отчего последний под конец купелирования не бликует, а расплывается по капели и разбивается на мельчайшие корольки с матовой поверхностью; большие из этих корольков имеют вид замерзших проб и окружены фиолетовым кольцом. Holloway¹¹⁾ предложил следующий метод. Веркблей от тигельной плавки растворяют в азотной кислоте, разбавляют раствором и, осадив теллур на свинцовой фольге, испытывают полученный осадок на теллур по реакции с серной кислотой. По сравнению с точностью и чувствительностью качественной и количественной пробы на золото, аналитиче-

ские методы по отношению к теллуру и другим аналогичным редким элементам, встречающимся в золотосодержащих рудах в виде, так наз., следов крайне не совершенны. Благодаря этому обстоятельству указанные элементы часто вовсе не определяются или ускользают от определения, а между тем этих «следов» элементов бывает вполне достаточно для связывания всего золота в данной руде, количество которого при дисперсности золота выражается обычно отношением 1 в. ч. золота в 100 или 500 тысячах в. ч. породы. Следы редких элементов очень часто могут быть обусловлены, как рефракторный характер руд, так и богатство хвостов от переработки последних.

При металлургической обработке руд заключающиеся в них в виде следов редкие элементы постепенно концентрируются и обнаруживают себя в заметных количествах в конечных продуктах.

R. Pearse¹²⁾ сообщает следующие факты. Сульфидные руды Leadville'a отличались большой чистотой, представляя почти чистый пирит; в них не было и следов висмута и теллура; однако эти элементы были обнаружены при металлургической обработке указанных руд. Почти чистый золотосодержащий кварц из одного калифорнийского месторождения плохо отдавал золото при амальгамации. Лишь при обогащении руды в концентратах были найдены висмут и теллур, обуславливавшие по мнению Pearse'a упорный характер этой руды.

В. O'Brien¹³⁾, занимавшийся исследованием руд Южной Дакоты, приводит следующие интересные данные о составе, как самих руд, так и цинковых осадков из экстракторов от цианирования этих руд.

	% Te	% Se
Руды Golden Reward.	0,006	следы
в цинковых осадках от этих руд	0,407	0,107
Руда Dakota	с л е д ы	
в цинковых осадках от руды	0,239	0,061

Содержание селена в наших Уральских медистых пиритах так мало, что вряд ли в нескольких килограммах пирита можно найти более, чем следы селена. При плавке этих пиритов селен в значительной части концентрируется в меди и при электролитическом рафинировании последней переходит в анодный шлам. В настоящее время анодный шлам от электролитического рафинирования меди на многих заводах является исходным материалом для получения селена и теллура. Другим интересным примером распространенности редких элементов в рудах может служить присутствие галлия, индия и германия в виде следов в цинковых рудах района Joplin в Штате Миссури. Богатые цинковые обманки этого района отличаются большой чистотой. Лишь при спектроскопическом исследовании 64 образцов обманки из различных месторождений района Urbain¹⁴⁾ обнаружил в 59 образцах присутствие Ga, в 41 образце—In и в 38 образцах—Ge. При рафинировании металлического цинка, выплавленного из этих руд, в свинцовых остатках от вторичной перегонки был найден сплав галлия с индием.

Наиболее важными из естественных теллуридов золота являются следующие:

калаверит, AuTe_2
 сальванит, AuAgTe_4
 креннерит, AuTe_2 , часть Au замещена Ag
 петцит, $(\text{AgAu})_2\text{Te}$

Нагиагит-сульфотеллурид свинца, золота и серебра переменного состава.

В нижеследующей таблице приведены анализы золотосодержащих теллуридов¹³⁾.

Анализы золотосодержащих теллуридов.

%	A	B	C	D	E	F
Au	38,95	34,77	29,35	25,16	23,69	28
Ag	3,21	5,87	11,74	41,87	41,06	16
Cu	—	—	0,34	—	—	—
Fe	—	—	0,59	—	—	—
Te	57,27	58,60	58,91	33,21	32,0	56
Mo	—	—	—	0,08	—	—
Sb	—	0,65	—	—	—	—
F ₂ O ₃	0,12	—	—	—	—	—
Нераствор.	0,33	—	—	—	—	—
Сумма	99,88	99,89	100,93	100,32	96,75	100

A — Калаверит из Crepple Creek, Colorado

B — Креннерит » Nagyag, Венгрия

C — Сильванит » Boulder County, Colorado

D — Петцит » Calaveras County, California

E — Петцит » Ontario, Канада, по Smth'y¹⁶⁾

F — Сильванит » Crepple Creek по T. Rickard'y¹⁷⁾

Характерной особенностью естественных теллуридов золота являются сложность и непостоянство их состава, сильно варьирующего даже в чистых образцах одного и того же минерала. Так, напр., калаверит, наиболее близко отвечающий формуле AuTe₂, содержит от 40,6 до 42,7% золота и от 0,4 до 3% серебра; теоретическому составу AuTe₂ отвечают 43,68% золота. В сильваните и петците мы встречаем сильно варьирующее отношение Au:Te и т. п.

Руды, содержащие теллуриды золота, принадлежат к категории упорных, так как наиболее употребительные способы извлечения золота к ним непосредственно не применимы, либо дают весьма малое извлечение. Так, благодаря чрезвычайной хрупкости теллуридов золота отделение их от породы путем обогащения руды связано часто с большими потерями в илах, с которыми уплывает часть теллуридов. Непосредственная амальгамация также не пригодна, так как теллуриды золота не смачиваются ртутью, вызывают пенное состояние и уходят в хвосты от амальгамации. Все способы обыкновенного цианирования этих руд дают по общему мнению весьма малое извлечение золота, так как последнее химически связано с теллуром, не растворяющимся в цианистом калии¹⁸⁾. В виду указанных обстоятельств для извлечения золота из теллуристых руд пользовались на практике разнообразными процессами, из которых наиболее экономичными и нашедшими широкое распространение в центрах обработки теллуристых руд оказались до настоящего времени лишь два процесса: сухой и мокрый. Сухой процесс, называемый также процессом Maggner'a¹⁹⁾, состоит в предварительном обжиге измельченной руды намертво и дальнейшем извлечении золота из обожженной руды помощью амальгамации или цианирования, или обоих процессов последовательно. Обжиг теллуристых руд, как и в случае сульфидных, имеет целью разрушить теллуриды золота

удалить теллур в виде летучего теллуристого ангидрида, освободить золото от его связи с теллуrom и сделать его доступным действию ртути и цианистого калия. Сухой процесс нашел применение, главным образом, в Америке в районе Sterple—Сгеек, где, благодаря дешевизне топлива и введению больших механических обжигательных печей, стоимость обжига доведена до незначительной величины при высоком проценте извлечения золота²⁰). Тот же процесс мы встречаем на некоторых заводах в Австралии.

Мокрый процесс состоит в непосредственной обработке измельченной руды смесью растворов цианистого калия и бромистого циана, как реактива окисляющего и ускоряющего растворение золота. Существует несколько вариантов мокрого процесса. Так, напр., в схему операций вводят амальгамацию, концентрацию и классификацию. Наиболее распространенным в Западной Австралии вариантом является процесс Diehl'я^{21 и 22}). Типичный процесс Diehl'я включает следующие операции. Руда подвергается мокрому измельчению и амальгамации. Пульпу классифицируют и концентрируют. Концентраты, как наиболее богатый и упорный материал, обжигают намертво, измельчают вторично и цианируют. Освобожденную от концентратов руду превращают либо нацело в ил и агитируют последний со смесью цианистого калия и бромистого циана, либо пульпу после концентрации подвергают классификации на песок и ил и бромацианируют каждый из продуктов порознь: песок поступает в перколяцию, ил агитируют и фильтруют помощью фильтпрессов или вакуум-фильтров.

Как сухому, так и мокрому процессу присущи свои преимущества и недостатки и выбор того или другого процесса определяется, как рядом технических условий, так и, главным образом, экономическими соображениями.

При сухом способе наиболее дорогой операцией является обжиг руды, который должен быть произведен намертво. Поэтому способ выгоден лишь при дешевом топливе и для предприятий крупного масштаба, при котором возможно сооружение механических обжигательных печей с большой производительностью.

Весьма важную роль играет и самый состав руд. Руды, богатые карбонатами, приобретают после обжига свойство схватывать, подобно цементу, что является большим затруднением при дальнейшей обработке. Такие руды, особенно характерные для месторождения в Kalgoorlie, имеют следующий состав:

по Knutsen'y ²²)		по James'y ¹⁹)	
Si O ₂	50—76 ⁰ / ₀	Si O ₂	50 ⁰ / ₀
Fe CO ₃	10—30 ⁰ / ₀	Ca CO ₃	6—17 ⁰ / ₀
Ca CO ₃	9—38 ⁰ / ₀	Fe	10
Au	1—3 оз. в тонне.	Mg	1—5 ⁰ / ₀
		Al ₂ O ₃	5—20 ⁰ / ₀
		S	3—7 ⁰ / ₀

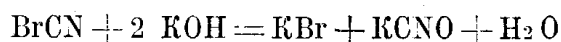
в виде
карбонатов

Обожженная руда для предотвращения схватывания подвергается мокрому измельчению и амальгамации в чашах и лишь хвосты от амальгамации цианируются. Повторное измельчение и предварительная амальгамация, вообще, необходимы, так как теллуриды золота весьма легкоплавки, благодаря чему при обжиге легко ликвируют и дают крупные агрегаты золота в виде комьев или корольков, в каковой форме золото трудно амальгамируется и весьма медленно растворяется в цианистом калии. Так, по Rose²³) тем-ра плавления теллуридов золота, содержащих до 60⁰/₀ Au, лежит ниже 688°, напр., калаверит с 43,59⁰/₀ Au плавится при 452°. Имеются также указания, что образующийся при обжиге теллуристых руд Te O₂ дает с окислами железа соответствующие соли [Fe Te O₄ или Fe₂ (Te O₄)₃], остающиеся частью в руде в виде пленок на золоте, что является серьезным препятствием для извлечения золота по способу перколяции²⁴).

При введении мокрого процесса в Западной Австралии для руд, богатых карбонатами, Diehl имел целью удешевить процесс, обойти обжиг и все связанные с ним неудобства и затруднения. Для руд же Sterple-Creek'a, в которых преобладают SiO_2 и Al_2O_3 , а кальцит и другие карбонаты почти отсутствуют, сухой способ оказался более выгодным.

Мокрый процесс имеет также свои преимущества. Во-первых, растворение золота ускоряется и не требуется участия кислорода, почему аэрация в какой-бы то ни было форме излишня, во 2-х, при процессе не образуется свободной щелочи, которая легко реагирует с сульфидами, находящимися в рудах, и дает соединения, способные разрушить цианистый калий, в 3-х, не требуется предварительный обжиг руд, что значительно удешевляет процесс и в некоторых случаях, напр., при рудах, богатых карбонатами, имеет, как указано выше, особое преимущество.

Но бромацианированию свойственны и отрицательные стороны. Во 1-х, бромистый циан дорог и поэтому он может найти применение, как и всякий вспомогательный реактив, лишь в том случае, если дополнительные расходы на реактив компенсируются понижением траты цианистого калия, сокращением продолжительности обработки руды или повышением процентного извлечения золота. Далее, бромистый циан крайне чувствителен ко многим веществам, находящимся в руде или в растворах. Так, бромистый циан разлагается щелочами, при чем образуется циановокислый калий, не являющийся растворителем золота.



Поэтому при бромацианировании допускается лишь весьма незначительное содержание свободной щелочи в растворе, примерно 0,01% и даже меньше. Процесс проводят в две стадии. Сначала руду агитируют с раствором цианистого калия в присутствии требуемого количества свободной щелочи до перевода в раствор той части золота, которая растворима в цианистом калии; затем свободную щелочь нейтрализуют серной кислотой, прибавляют требуемое количество бромистого циана и продолжают агитацию до получения максимального при данных условиях извлечения, или ил агитируют сначала с раствором цианистого калия, затем продолжают агитацию с бромистым цианом, а щелочь прибавляют под конец агитации не задолго до фильтрования пульпы²⁵). Далее, бромистый циан быстро реагирует с пиритом и металлическим железом, что ведет к бесполезной трате дорогого реактива. Пирит и, в особенности, металлическое железо редко отсутствуют в рудах, подвергшихся измельчению.

При сухом способе получают один продукт, обожженную руду, которая цианируется обычным способом; при мокром способе получают два или три продукта (концентраты, песок, ил), что связано с необходимостью применять два или три отдельных процесса.

Все эти обстоятельства усложняют бромацианирование и проведение этого процесса требует много внимания и опыта, что, понятно, удорожает самый процесс. Поэтому в настоящее время на большинстве заводов, перерабатывающих теллуристые руды, пришли к выводу, что сухой способ в конечном итоге дешевле мокрого.

Там, где большая часть золота связана с теллуром, применяют сухое измельчение и полный обжиг. Там, где уже установлен мокрый способ, все же до бромацианирования руду подвергают тщательной концентрации; отделенные концентраты обжигают и подвергают обыкновенному цианированию, хвосты же перемалывают в ил и цианируют с прибавлением бромистого циана.

В предыдущем было указано, что главной причиной изыскания новых способов извлечения золота из теллуристых руд был упорный характер теллуридов золота по отношению к цианистому калию. Об этом мы встречаем

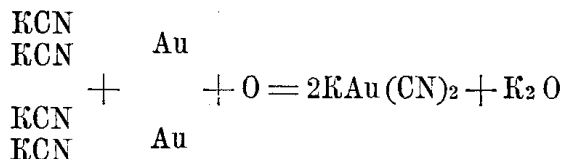
в литературе самые противоречивые данные. По утверждению большинства металлургов теллуриды золота вовсе не растворяются в цианистом калии или эта растворимость весьма мала.²⁶⁾ F. Smith²⁷⁾ утверждает, что цианистый калий растворяет, как золото, так теллур в теллуридах золота. В одной из последних своих статей о цианировании на заводах Nipissing в Канаде G. Clevenger²⁸⁾ говорит, что данные опытов и заводской практики показывают, что установившееся мнение о нерастворимости теллуридов золота и серебра в цианистом калии не совсем верно.

Вопросом о растворимости чистых соединений золота, в частности, теллуридов в цианистом калии занимался только Christy²⁹⁾. Так, по его наблюдениям свежесажженное сернистое золото, Au_2S_2 , чрезвычайно легко растворяется в цианистом калии и в отсутствии кислорода по реакции:



так как золото обладает большим сродством к циану, а калий к сере.

В то же время теллуриды золота, полученные сплавлением теллура с золотом, чрезвычайно трудно растворяются в цианистом калии даже в присутствии кислорода. Christy объясняет это явление тем, что сродство иона K из KCN к теллуру в теллуриде золота гораздо слабее, чем к иону серы в сернистом золоте. Кроме того, при своем стремлении окислиться в TeO_2 теллур поглощает кислород, замедляя тем окисление калия, а, следовательно, растворение золота; для перевода же золота в присутствии цианистого калия в растворимый комплекс необходимо окислить калий в одной молекуле цианистого калия по схеме:



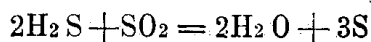
С другой стороны, некоторые явления в процессе образования теллуридов и свойства последних вызывают сомнения в том, являются ли теллуриды золота действительно прочными химическими соединениями теллура с золотом, или последнее не связано химически, а находится в смеси или в сплаве с теллуrom¹⁵⁾.

1) Так, в природных теллуридах золота мы не наблюдаем ни постоянства состава, ни соответствия последнего химическим формулам, как это мы имеем в аналогичных сульфидах большинства металлов, напр., меди, свинца, цинка и др. Колебания в составе природных теллуридов весьма велики и отклонения от состава нормальных соединений весьма значительны даже в наиболее чистых образцах минералов.

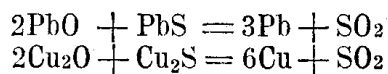
2) По исследованиям V. Lenher'a,³⁰⁾ как элементарный теллур, так и естественные и искусственные теллуриды золота количественно осаждают металлическое золото из раствора хлорного золота по реакции:



По мнению Lenher'a возникает вопрос, может ли настоящее химическое соединение осаждать один из своих компонентов из раствора того же соединения? Sharwood³¹⁾ не усматривает в этой реакции доказательств того, что теллуриды золота не являются настоящими соединениями, так как, хотя случаи осаждения, выражаемые уравнением: $\text{AB} + \text{AC} = 2\text{A} + \text{BC}$ и не особенно часты, но мы знаем не мало примеров подобных реакций. Напр., при смешивании влажных SO_2 и H_2S выделяется сера:

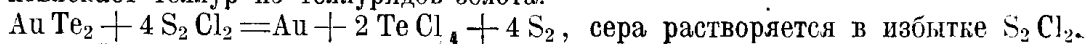


При металлургических процессах мы знаем много примеров восстановления металла при взаимодействии двух его соединений. Таковы, напр., все реакции между сульфидами и окислами меди и свинца, имеющие место при реакционной плавке:



Эти возражения Sharwood'a правильны, поскольку дело идет о реакциях, протекающих при высоких тем-рах; при обыкновенной тем-ре и в водных растворах реакции, аналогичные осаждению золота из раствора хлорного золота теллуридами, представляют все же исключение. Во всяком случае было бы правильное положение, что при этой реакции осадителем металлического золота из его раствора являются не теллуриды золота, а теллур и мы имеем в данном случае цементацию золотых растворов теллуrom, подобно цементации медных и серебряных растворов металлическими железом и медью. При такой цементации и при избытке осадителя (Te) осажденное золото будет содержать свободный теллур в большем или меньшем количестве. Возможно, что в природе по отношению к золотосодержащим растворам теллур и теллуриды играют роль минерализаторов и этим, может быть, объясняется варьирующий состав естественных теллуридов, являющихся, своего рода, цементным золотом, осевшим в массе теллуридов или на их поверхности. И действительно, Lenher нередко наблюдал образцы самородного золота на ряду с теллуридами и золотую инкрустацию в виде пленки на поверхности кристаллов естественных теллуридов.

3. Теллуриды золота крайне не прочные соединения. Уже на холоду слабая азотная кислота нацело растворяет теллур в теллуридах, при чем в осадке остается чистое золото. Такой слабый растворитель, как S_2Cl_2 количественно извлекает теллур из теллуридов золота:



4. Lenher пытался приготовить теллурид золота AuTe_2 , как наиболее близко отвечающий химическому соединению, сухим и мокрым путем. При нагревании смеси золота с избытком теллура в струе углекислого газа теллур постепенно отгонялся в количестве, зависевшем от тем-ры и продолжительности нагревания. В остатке получалась смесь металлического золота и сплава золота с теллуrom, состав которого зависел от условий опыта. При действии теллуристого водорода на хлорное золото осаждается лишь металлическое золото. Равным образом, оказалось невозможным получить теллуриды золота одновременным осаждением обоих элементов из смеси растворов хлорного золота и четыреххлористого теллура посредством сернистого газа. Сначала осаждалось чистое золото, затем теллур. Все эти факты трудно совместимы с представлением о теллуридах золота, как о химических соединениях.

В виду изложенного представлялось заслуживающим интереса выяснение вопроса о влиянии теллура на растворимость золота в цианистом калии, тем более, что количественная сторона вопроса до сих пор никем еще не затронулась. Мы располагаем богатым материалом из заводской практики, где действию раствора цианистого калия подвергают теллуристые руды, т. е., сложные системы, при которых на растворимость золота влияют, как многие компоненты руд, так и условия работы. Возможно, что этими обстоятельствами объясняются те крайние противоречия, которые мы встречаем в заключениях металлургов о растворимости теллуридов золота в цианистом калии. Так как в моем распоряжении не было образцов естественных теллуридов золота в достаточном для опытов количестве, то пришлось обратиться к исследованию сплавов золота с теллуrom.

Система $\text{Au}:\text{Te}$ изучена Rose²³⁾ термически и микроскопически. Rose сплавлял чистые элементы в различных пропорциях в шамотовом тигле под слоем угля, снимал кривые замерзания сплавов и изучал их структуру под

микроскопом. На рис. 1 воспроизведена диаграмма состояния системы Au:Te в пределе концентрации от 0 до 100% каждого из компонентов. Из диаграммы видно, что золото образует с теллуром лишь одно химическое соединение AuTe_2 содержащее 43,59% Au с тем-рой плавления 452° и две эвтектики с 20 и 60% Au с тем-рой плавления 397° и 432° ; по составу первой эвтектики соответствует формула AuTe_6 , второй — AuTe . В сплавах, содержащих до 43,53% Au, свободным структурным компонентом является теллур, в сплавах более богатых золотом — металлическое золото. Тем-ра плавления чистого теллура определена Rose в 440° . Все сплавы, содержащие до 60% Au, плавятся в пределе тем-р $397-452^\circ$. Наличие эвтектики прослежена в сплавах с содержанием до 0,45% Te. Таким образом, помощью термического анализа Rose мог установить в системе Au:Te только одно определенное химическое соединение AuTe_2 , которому по составу соответствуют минералы сиванит или калаверит; в последних часть Au бывает часто замещена серебром. Существование в системе других соединений, кои отвечали бы минералам петциту Ag_2Te , куггардиту, Me_2Te_3 , или кальбурдиту, Me_5Te_3 , Me_3Te_3 , — термический анализ не мог подтвердить.

Состав природных теллуридов золота лежит в левой части диаграммы до соединения AuTe_2 включительно. Мною была изучена растворимость в цианистом калии двух серий сплавов, содержащих от 0 до 1% и от 30 до 90% Te. В сплавах первой серии по диаграмме Rose теллур-содержащим компонентом является эвтектика AuTe_2 :Au; в сплавах второй серии с содержанием до 42,59% Au у нас нет свободного золота; свободным компонентом в них является теллур; в сплавах от 43,59% Au и выше свободным компонентом является золото.

Необходимость включить в программу исследования изучение растворимости сплавов с содержанием до 1% Te диктовалась тем обстоятельством, что обыкновенно даже минимальные примеси некоторых элементов резким образом влияют на физические и механические свойства чистых металлов. Здесь сказывается влияние следов на массы и это влияние примесей тем сильнее, чем больше их атомный объем. Многочисленные примеры этому мы имеем в меди, цинке, свинце, серебре, золоте, и др. металлах. Так, 0,05% Pb или 0,03% Bi вызывают в передразированной меди (лишенной кислорода) красноломкость; 0,05% Bi делают медь хладноломкой; 0,0013% As или 0,0071% Sb понижают электропроводность меди на 1%³²). В случае золота Bi, Te и Pb сильно уменьшают прочность и вязкость золота, повышая его твердость и хрупкость. Так, 0,01% и менее свинца делает стандартное золото хрупким и непригодным для чеканки. Особенно сильно влияние Bi и Te; 0,05% Bi и 0,05—0,1% Te вызывают заметную хрупкость золота³³); при 0,5% Te золото с трудом прокатывается. Это сильное и одинаковое влияние Te и Bi отчасти понятно, если сравнить атомные объемы золота, теллура и висмута. Эти объемы относятся, как 10,2 : 20,48 : 21,32; последние два элемента, Te и Bi, обладая близкими атомными объемами, должны оказывать на золото аналогичное влияние.

В виду столь резкого влияния незначительного количества примесей посторонних элементов на золото казалось не исключенным такое же влияние этих примесей и на химические свойства золота, в частности, на его растворимость в цианистом калии.

Экспериментальная часть.

1. Растворимость сплавов золота с 0—1% теллура в цианистом калии.

Исходными материалами для приготовления этих сплавов служили химически чистое золото и теллур от Кальбаума. Золото было получено осаждением чистого раствора AuCl_3 щавелевой кислотой и переплавкой осадка в графитовой пробирке в электрической криптольной печи. Чистота теллура была про-

верена анализом. Для этого, навески в 0,3—0,5 гр. теллура растворялись в азотной кислоте (уд. в. 1, 2), раствор выпаривался сначала до суха, а затем дважды с конц. соляной кислотой с прибавлением NaCl до полного удаления HNO_3 . Остаток растворялся в HCl уд. в. 1,175 и горячий раствор осаждался сернистым газом.

При этих условиях выпадает селен, но такового не оказалось. Раствор разбавлялся после этого равным объемом горячей воды и при кипячении насыщался SO_2 до полного просветления раствора над хлопьевидным осадком теллура. Последний промывался в тигле Goosch'a водой до удаления HCl , затем спиртом и высушивался при 105° до постоянного веса. Препарат оказался 100%-ым.

Введение незначительных количеств, обыкновенно 100—200 мгр., порошкообразного теллура в перегретое расплавленное золото для получения сплавов с содержанием до 1% Te , благодаря низкой тем-ре плавления, легкой окисляемости и летучести теллура было бы сопряжено со значительным угаром последнего. Поэтому был приготовлен предварительно сплав золота с 40% Te и рассчитанные количества этого сплава в виде порошка вводились в расплавленное золото, которое перемешивалась после введения теллура угольной палочкой. Описанный прием дал весьма удовлетворительные результаты, как показал анализ приготовленных сплавов. Сплавы прокатывались без отжига в пластинки в 0,1 м.м. толщины. Уже 0,3% Te делали сплав твердым и на краях пластинки появлялись трещины; при 0,5% Te надо было прокатывать крайне осторожно, лишь весьма медленно уменьшая толщину пластинки, ибо последняя рвалась и показывала большую хрупкость. Содержание теллура в сплавах определялось путем опробования. Навеска стружки сплава в 150 мгр. вместе с 600 мгр. чистого серебра погружалась в 40 гр. пробирного свинца, расплавленного на шербере. Шерберование производилось при светло-красном калении и весьма медленно дабы, по возможности, окислить весь теллур. Веркблей купелировался и королек серебристого золота подвергался разделению обочным путем. Параллельно с пробами для определения потерь золота две навески чистого золота были подвергнуты всем описанным выше операциям. Содержание Te определялось по потере в весе сплава и учету корректуры на золото. На 150 мгр. чистого золота средняя потеря составляла 0,045 мгр.

В приготовленных сплавах по анализу оказались следующие количества теллура : 0,11, 0,57 и 1,14%.

Из средней части пластинки каждого сплава вырубались кружки диаметром в 16,1 м.м. помощью стальной трубки с заостренным краем. Края кружков обтачивались на наждачной бумаге, в каждом кружке у края пробивалось иглою отверстие и кружки подвешивались на стеклянных крючках, припаянных к стеклянным палочкам. Системы помещались в эрленмейровские стеклянки с раствором KCN . Для каждого сплава ставились две пробы. В виду того, что на растворение золота влияли, кроме величины поверхности кружков, количество и крепость раствора, относительное положение кружков в растворе и температура, то все эти условия при каждой серии опытов поддерживались, по возможности, идентичными. До погружения в растворы кружки были прокипячены в конц. HCl , промыты водой и спиртом, высушены при 110° и взвешены на золотых весах с точностью до 0,025 мгр.. По прошествии определенного времени кружки извлекались из растворов, промывались водой, спиртом и эфиром, высушивались при 110° и взвешивались.

Количество перешедшего в раствор золота определялось по потере в весе кружков, а при некоторых опытах непосредственным осаждением золота из растворов. Обычно эти результаты хорошо совпадали. От действия раствора цианистого калия кружки сплавов темнели и степень потемнения усиливалась с увеличением содержания в сплаве теллура. На поверхности кружков появлялись черные пятна. На кружках сплавов с 0,58 и 1,14% Te заметна

была тончайшая сетка из элементарного теллура, которая отставала от кружка и смывалась водой. Для этих сплавов растворимость золота определялась по количеству последнего в растворах.

Параллельно, для сравнения в каждую серию проб включались по две пробы чистого золота. Все опыты были произведены с одним и тем же комплектом кружков. Результаты опытов приведены в нижеследующих таблицах; в них NN сплавов показывают содержание теллура в соответствующих сплавах; так Au₁ и Au₂—чистое золото; 0,37a первая, 0,37b вторая проба с 0,37% Те и т. д.

Таблица 1.

I Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,24% KCN Продолжительность опыта 14 ч.			II Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,11% KCN Продолжительность опыта 14 ч.	
№ сплава.	Вес кружка мгр.	Мгр. Au в растворе.	Вес кружка мгр.	Мгр. Au в растворе.
Au ₁	177,6	15,05	151,4	12,95
Au ₂	160,3	16,85	135,1	12,50
0,11a	165,0	14,25	138,35	13,30
0,11b	172,0	14,35	143,9	13,50
0,37a	196,9	14,0	169,25	13,10
0,37b	252,9	12,9	219,8	12,85
0,57a	181,1	12,81	153,3	12,02
0,57b	175,64	13,67	148,65	12,97
1,14a	197,2	12,45	175,2	12,01
1,14b	172,4	15,20	143,7	12,80
III Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,11% KCN Продолжительность опыта 22 ч.			IV. Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,24% KCN Продолжительность опыта 20 ч.	
Au ₁	138,15	20,70	117,45	17,90
Au ₂	122,05	20,25	102,0	15,95
0,11a	—	—	125,05	15,95
0,11b	—	—	133,70	14,70
0,37a	—	—	157,60	15,0
0,37b	—	—	211,40	14,90
0,57a	143,15	19,70	125,05	15,70
0,57b	137,80	20,20	117,60	15,60
1,14a	161,6	19,45	144,20	15,60
1,14b	129,4	19,55	133,0	15,10

Из таблицы мы видим, что теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии. Последняя при одинаковых условиях возрастает лишь с увеличением продолжительности опытов.

Так как при этих опытах количество золота, могущего раствориться, определяется лишь двумя факторами: величиной поверхности кружков и содержанием теллура в сплавах и так как погруженная в раствор поверхность кружков почти одинакова для всех сплавов, то влияние теллура на растворимость золота яснее скажется, если мы сравним между собою цифры, выражающие количество золота, растворившегося с единицы поверхности, напр., с одного кв. сантиметра кружков с различным содержанием Те в одинаковый проме-

жуток времени, напр., в 10 часов. Если пренебречь весьма малой боковой поверхностью кружков в виду их незначительной толщины (около 0,1 мм), то погруженная поверхность каждого кружка при диаметре в 1,61 см. составит 4,0716 кв. см. Разделив на эту величину общее количество золота, перешедшего в раствор с каждого кружка, мы получим относительную растворимость с 1 кв. см. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

№ сплава.	Начальный вес кружка мгр.	Конечный вес кружка мгр.	Общее колич. растворивш. золота мгр.	Продолж. опыт. часов.	Растворилось золота с 1 кв. см.	
					мгр.	за 10 час. мгр.
Au ₁	177,6	99,55	66,60	70	16,36	2,34
Au ₂	160,3	86,05	65,55	70	16,10	2,30
0,11a	165,0	109,10	43,50	48	10,68	2,23
0,11b	172,90	119,0	42,55	48	10,45	2,18
0,37a	196,90	142,60	42,10	48	10,34	2,15
0,37b	252,90	196,50	40,65	48	9,98	2,08
0,57a	181,10	109,35	60,22	70	14,79	2,11
0,57b	175,64	102,0	62,44	70	15,34	2,19
1,14a	197,20	128,60	59,51	70	14,62	2,09
1,14b	172,40	97,90	62,65	70	15,38	2,19

Сравнение цифр последнего столбца табл. 2 показывает достаточно ясно, что в сплавах с золотом теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии. Понятно, при этих опытах золото находилось в условиях весьма неблагоприятных для растворения. Вокруг кружков сплавов образовывался слой с большой концентрацией золота и последнее могло переходить в окружающую среду благодаря диффузии. От скорости диффузии и зависело абсолютное количество золота, которое могло бы раствориться, так как в растворах всегда имелся большой избыток цианистого калия. Но так как растворение протекало в идентичных условиях, то указанное выше обстоятельство могло влиять лишь на абсолютные, а не относительные количества растворившегося золота, на основании которых мы могли делать выводы о влиянии теллура на растворимость золота в цианистом калии.

2. Извлечение золота из теллуридов, содержащих от 10 до 70% золота.

Теллуриды для этих опытов готовились сплавлением рассчитанных количеств измельченного теллура и стружек чистого золота в пробирках из боросиликатного стекла. Сначала смесь нагревалась на небольшом пламени бунзеновской горелки до начала плавления, затем сплав перекрывался слоем сахарного угля, перегревался приблизительно до 600° и тщательно перемешивался тонкой угольной палочкой. При этих условиях удавалось получать сплавы почти рассчитанного состава с минимальным угаром теллура. Все теллуриды до соединения AuTe₂ (43, 59% Au) были весьма хрупки и легко измельчались в агатовой ступке в тонкие порошки. Хрупкость сплавов возрастала с увеличением содержания теллура. По мере увеличения содержания золота, темносерый цвет сплавов становился светлее, сплавы делались тверже, проявляя заметную ковкость. При исследовании под микроскопом в сплавах с содержанием до 43,59% Au не наблюдалось выделения последнего и измельченные сплавы нацело проходили через сито 150 системы Tyler (величина от-

верстия сита 0,104 мм.). В сплавах, содержащих более 43,59% Au, ясно видно было выделение мелких корольков золота.

При измельчении и просеивании сплава, соответствовавшего эвтектике В (60% Au) через сито 150, были получены следующие результаты: 489,9 мгр. сплава дали 38,8 мгр. ковкого продукта + 150, не поддававшегося дальнейшему измельчению. Этот продукт содержал 82,99% Au, а материал — 150 содержал 59,33% Au.

В виду крайне ограниченного количества материалов, особенно теллура, бывших в моем распоряжении, приходилось работать с возможно малыми количествами препаратов, готовить каждый раз сплавы весом 1—2 гр. и поэтому исключена была возможность проверить кривую затвердевания системы Au:Te, данную Rose.

Но микроскопическое изучение излома сплавов и их отношение при измельчении отчасти подтверждают данные Rose.

Анализ сплавов производился сухим и мокрым способом. При сухом способе навеска порошка сплава в 25—50 мгр. завертывалась в свинцовую фольгу и спускалась в 40 гр. пробирного свинца, расплавленного на шербере. По закрытии глаза верклеил с присадкой 200 мгр. серебра купелировался и золото определялось обычным путем. При мокром способе навеска сплава в 25—50 мгр. смачивалась в фарфоровом тигле водой и разлагалась разбавленной азотной кислотой. Растворение начиналось на холоду, проба подогревалась до полного растворения теллура, золото тщательно промывалось горячей водой, высушивалось и взвешивалось.

Оба способа анализа дают, как то указывает и Rose, идентичные результаты. Так, напр.,

	сухой способ	мокрый способ
сплав D	20,6 } 20,7 } 20,65% Au	20,6 } 20,6 } 20,60% Au
B	60,3 } 60,0 } 60,15% »	60,0 } 60,0 } 60,00% »
AuTe ₂	41,90 } 41,70 } 41,80% »	41,8 } 41,8 } 41,80% »

При тщательной работе мокрый способ дает для нескольких проб почти всегда совпадающие результаты, благодаря тому, что потери золота при нем в виду ограниченного числа манипуляций меньше и менее возможны, чем при сухом способе. Так как, кроме того, выполнение способа отличается большей простотой и быстротой, то в дальнейшем при опробовании всех сплавов применялся только мокрый способ.

Для выяснения влияния теллура на растворимость золота в цианистом калии были выбраны теллуриды с содержанием золота в 10, 20 (эвтектика D), 30, 43 (химич. соед. AuTe₂), 50, 60 (эвтектика B) и 70%. Исследованию подвергался только материал, прошедший через сито 150. Так как важно было установить относительное извлечение золота из различных теллуридов помощью цианистого калия, то опыты производились при одинаковых условиях в смысле величины зерна теллуридов, количества и крепости растворов, продолжительности обработки, температуры и общего содержания золота в отдельных пробах, для чего брались навески сплавов, содержавшие одинаковое количество золота.

Параллельно ставились пробы чистого порошкообразного золота, которое было получено протиранием золота, осажденного шавелевой кислотой, через сито 150 помощью мягкой кисточки.

Критерием для определения степени извлечения золота из теллуридов служит скорость растворения золота, а поэтому единственным переменным фактором при опытах была продолжительность растворения.

Для опытов навеска сплава помещалась в эрленмейеровскую колбу с раствором цианистого калия. Колба закрывалась пробкой, через которую была пропущена стеклянная мешалка с четырех-лопастным пропеллером. Мешалка поддерживалась в стеклянном подшипнике и помощью насаженного шкивка приводилась во вращение от калорического мотора.

По истечении определенного промежутка времени осадок отфильтровывался и промывался через предварительно высушенный и взвешенный фильтр. Осадок с фильтром высушивался и взвешивался. Как в растворе, так и в осадке определялось золото и по этим данным рассчитывалось извлечение золота и теллура. Для определения золота в нерастворившемся остатке последний сожигался вместе с фильтром на подсыпке из мелкого кварца на шербере в устье муфеля. Затем осадок сожигался до полного удаления паров TeO_2 , шерберовался с 40 гр. пробирного свинца и 0,5 гр. буры. Полученный веркблей купелировался с присадкой 200 mgr. серебра и королек серебряного золота подвергался разделению. Из цианистого раствора золото осаждалось цинковой пылью. Так как вместе с золотом осаждался теллур, то осадок $\text{Au} + \text{Te} + \text{Pb}$ предварительно шерберовался с присадкой пробирного свинца. Для каждого сплава производилось 3-4 извлечения.

В виду противоречивых данных литературы о растворимости теллура в цианистом калии ^{13,25)} эта растворимость была определена при специальных опытах. Измельченный до-150 отверстий теллур агитировался с раствором KCN той же крепости, какая применялась при опытах с теллуридами. По весу нерастворившегося остатка определялось количество растворившегося теллура. При этом получились следующие результаты:

250 mgr. теллура агитировались со 100 куб. см. KCN — раствора, содержавшего 0,24% KCN.

После агитации в течение 6 ч. растворилось 9,8 mgr. Te или 3,9% от навески.

» » » 24 » 15,2 » » 6,1% » »

Опыты показывают, что растворимость свободного теллура в цианистом калии весьма мала.

Из растворов цинковая пыль осаждает теллур в виде краснобурой мути. Весьма возможно, что при растворении в KCN теллур дает с последним соединение KCNTe , аналогичное KCNS .

Растворимостью теллура в цианистом калии объясняется значительное накопление теллура в рабочих цианистых растворах. При осаждении этих растворов в экстракторах теллур осаждается вместе с золотом и постепенно концентрируется в цинковых осадках, что вызывает хрупкость выплавляемого из них золота, а иногда образование над золотом штейна из теллуридов серебра и золота. Это явление наблюдается при процессе Diehl'a и Knutsen ²²⁾ приводит пример такого штейна, содержавшего 30% Ag, 30% Au и 40% Te.

Результаты и детали опытов приведены в таблицах — 3 и 4.

Исследованию подвергались следующие сплавы:

№ сплава	% Au	% Te
10	9,91	90,09
D	21	79
30	28,8	71,2
Au Te_2	43,5	56,5
50	49,7	50,3
B	60,5	39,5
70	67,8	32,2

Таблица 3.

Количество раствора — 100 куб. см. Крепость раствора 0,11% KCN.
Тем-ра 15°С. Продолжительность агитации 5,5 час.

№ сплава.	Навеска мгр.	Содержание		Перешло в ра- створ Au мгр.	Вес остатка Au + Te мгр.	Содержание в остатке		Сумма Au в растворе и остатке мгр.	Перешло в раствор Te мгр.	% извлечения	
		Au мгр.	Te мгр.			Au мгр.	Te мгр.			Au	Te
10	504,6	50	454,6	23,55	474,6	26,2	448,4	49,75	6,20	47,1	1,19
10	»	»	»	30,0	463,2	20,1	443,1	50,10	11,50	60,0	2,53
D	250	52,5	197,5	20,6	223,8	32,3	191,5	52,90	6,0	39,24	3,04
D	»	»	»	27,4	216,2	25,7	190,5	53,10	7,0	52,2	3,55
D	238,1	50,0	188,1	32,8	194,4	17,6	176,8	50,4	11,3	65,6	6,07
D	»	»	»	27,0	203,2	24,55	178,65	51,55	9,45	54,0	5,02
30	173,6	50	123,6	17,0	153,6	33,8	119,8	50,8	3,8	34,0	3,07
30	»	»	»	30,5	133,0	20,3	112,7	50,5	10,9	61,0	8,87
43,5	124,4	54,12	70,28	24,0	92,4	30,3	62,1	54,3	8,18	44,35	11,64
43,5	»	»	»	28,3	87,6	26,4	61,2	54,7	9,08	52,3	12,92
43,5	115,0	50,0	65	24,2	83,4	25,9	57,5	50,1	7,5	48,4	11,54
43,5	»	»	»	19,1	90,6	30,9	59,7	50,0	5,3	38,2	8,15
50	101	50	51	35,7	56,2	13,6	42,6	49,3	8,4	71,4	10,47
50	»	»	»	38,7	51,8	11,3	40,5	50,0	10,5	77,4	20,59
B	86,4	51,18	35,22	39,6	38,2	10,8	27,4	50,4	7,82	77,35	22,2
B	»	»	»	43,5	35,8	8,2	27,6	51,7	7,62	84,96	21,64
B	82,65	50	32,65	36,15	40,4	12,85	27,55	49,0	5,1	72,3	15,62
B	»	»	»	41,0	33,8	9,15	24,65	50,15	8,0	82,0	24,5
70	73,5	50	23,5	37,2	31,8	12,3	19,5	49,5	4,25	74,4	17,9
70	»	»	»	29,3	41,8	20,7	21,1	50,0	2,65	58,6	11,16
Au	53	53	—	52,8	—	—	—	52,8	—	100	—
Au	50	50	—	50,0	—	—	—	50	—	100	—

При условиях опытов 50—53 мгр. порошкового золота растворялись на-
цело в течение, примерно, одного часа.

Таблица 4.

Продолжительность агитации 24 часа, остальные условия те же (см. табл. 3).

№ сплава.	На-веска. мгр.	Содержа-ние.		Перешло в раствор зо-лота. мгр.	Вес остатка Au+Te. мгр.	Содержание в о атке.		Сумма Au в растворе и остатке. мгр.	Перешло в раствор теллура. мгр.	°/о извле-чения.		Среднее °/о извлечение.	
		Au.	Te.			Au.	Te.			Au.	Te.	Au.	Te.
9,53	524,6	50	474,6	46,4	434,6	—	—	—	43,6	92,8	9,19	95,1	7,71
9,70	516,1	50	466,1	48,7	438,4	1,3	437,1	50	29,0	97,4	6,22		
19,9	251,3	50	201,3	42,3	179,4	7,0	172,4	49,3	28,9	84,6	14,36	87,2	55,4
19,9	»	»	»	44,9	173,2	5,0	168,2	49,9	33,1	89,8	16,44		
29,5	169,5	50	119,5	47,1	92,8	2,6	90,2	49,7	29,3	94,2	24,52	94,7	25,23
29,5	»	»	»	47,55	90,8	2,25	88,55	49,8	31,0	95,1	25,94		
43,5	115,0	50	65	44,75	51,4	5,9	45,5	50,65	19,50	89,5	30,0	88,4	31,58
43,5	»	»	»	43,65	50,2	6,75	43,45	50,40	21,55	87,3	33,16		
49,75	100,5	50	50,5	46,4	38,0	3,65	34,35	50,05	16,15	92,8	31,98	93,5	35,20
49,75	»	»	»	47,1	34,0	2,90	31,1	50,0	19,4	94,2	38,42		
59,33	84,28	50	34,28	48,1	11,6	2,3	9,3	50,4	25,0	96,2	72,93	93,4	67,87
»	»	»	»	46,75	17,0	4,65	12,35	51,4	21,53	93,5	62,81		
»	»	»	»	45,2	18,8	4,7	14,1	49,9	20,18	90,4	58,87		

Обращаясь к анализу данных, полученных при опытах, мы можем сделать следующие выводы:

1. Раствор цианистого калия крепостью в 0,11°/о извлекает из теллуридов золота, как золото, так и теллур.

2. Количество теллура, переходящего в раствор из теллуридов в течение 5,5—часовой агитации, не превышает растворимости свободного, элементарного теллура при тех же условиях.

3. Если сравнить наиболее высокие и близкие между собою цифры процентного извлечения золота для сплавов различной концентрации, то можно отметить возрастание извлечения золота в обе стороны от сплава Au Te₂, как это видно из следующего сопоставления:

Содержание золота
в сплаве в °/о.

Извлечение золота
в °/о°/о.

10

60,0

20 (D)

58,0

30

61

Au Te₂

50

50

74

60 (B)

83,5

70

74,4

4. В общем, при 5,5-часовой агитации получаются сильно разнящиеся результаты, которые при увеличении продолжительности агитации до 24 час. при одинаковых прочих условиях выравниваются и довольно удовлетворительно согласуются для ряда опытов. При этом извлечение золота достигает 95% и проявляется та же тенденция возрастания извлечения золота в обе стороны от сплава AuTe_2 , как это показывают следующие цифры:

Содержание золота в сплаве в %.	Извлечение золота %.	Извлечение тел- лура %.
10	95,1	7,71
20	87,2	15,4
30	94,7	25,23
43,5 (Au Te_2)	88,4	31,58
50	93,5	35,2
60	93,4	67,87

Как видно из третьего столбца цифр, процентное извлечение теллура при 24-часовой агитации возрастает с увеличением содержания золота в сплавах.

Почти полное совпадение (в пределах ошибок определений) количеств золота, найденных в растворах и нерастворившихся остатках, со взятым количеством золота в навесках соответствующих сплавов для отдельных опытов показывает, что большие разницы в извлечении золота для одного и того же сплава объясняются не потерями золота, а другими причинами.

Присматриваясь к пробам, не трудно было заметить, что при агитации помощью мешалки имели место следующие явления. При бедных сплавах, напр., с 10—20% Au , часть сплава всплывала в виде пленки на поверхность раствора, при более богатых сплавах наблюдалось образование полых шариков сплава, частью всплывавших, частью скопившихся на дне сосуда под мешалкой при малой скорости последней. При увеличении числа оборотов мешалки частицы сплава поднимались вследствие центробежной силы и собирались в виде кольца на стенках колбы вне раствора. При некоторой скорости мешалки шарики и пленка начинали двигаться почти с одинаковой скоростью с окружающей их средой и перемешивание жидкости и твердого не происходило. Описанные выше явления не устранялись даже после тщательного промывания колбы и мешалки горячей хромовой смесью, следовательно, случайное присутствие органических загрязнений (масла, жира) не вызывало этих явлений.

Таким образом, при агитации в колбе наблюдались три факта: измельченные теллуриды плохо смачиваются водой, обнаруживают флотирующую способность и при некотором числе оборотов мешалки твердые частицы и жидкость начинают вращаться с одинаковой скоростью. Все это, понятно, затрудняло и замедляло извлечение золота, обуславливало большие разницы в полученных результатах и не позволяло делать определенных выводов относительно зависимости между извлечением золота и составом сплавов.

Аналогичные явления отмечены В. Фишером³⁴) в его работе «Исследования над пересыщенными растворами солей».

Фишер говорит, что эти явления всегда наблюдаются, когда жидкость перемешивается с твердым в цилиндрических сосудах посредством центральной мешалки и не зависят от формы мешалки. Для достижения более интенсивного перемешивания раствора и твердых частиц, напр., кристаллов солей, Фишер пользовался для перемешивания двухлопастным стеклянным пропеллером, диаметр лопастей которого приблизительно равнялся половине диаметра сосуда. В последний у стенки опускалась стеклянная трубка. Раствор и кристаллы, увлекаемые мешалкой, встречают препятствие, вследствие

которого происходит интенсивное перемешивание. Аналогичную конструкцию сосудов применяют для опытов флотации в лаборатории. Но в случае теллуридов, вообще плохо смачивающихся водой, этот прием не обещал заметного улучшения. Не безинтересно отметить, что аналогичные явления мы встречаем при работе в заводском масштабе, когда для агитации пользуются приборами, в которых осуществлена циркуляция иловой пульпы. Пульпа циркулирует в приборе в горизонтальном или вертикальном направлениях, как, напр., при механической агитации в чане Рашуса.

При обоих способах агитации раствор и твердые частицы движутся, во 1-х, в одном и том же направлении и, во 2-х, с весьма малой разницей в скоростях движения, благодаря чему положение частиц руды по отношению к окружающей их среде меняется весьма медленно. Следствием этого является то, что продолжительность времени, требуемого для данной степени извлечения ценного металла, гораздо больше, чем это было бы в том случае, если бы частицы руды часто меняли скорость и направление своего движения или, иными словами, если бы частицы руды и раствор в своем движении не совпадали ни по скорости, ни по направлению³⁵). Между прочим, эти соображения легли в основу конструкции более усовершенствованных агитаторов для илового процесса, напр., пневматического агитатора Паррала или еще более нового агитатора Дорра для пневмо-механической агитации. В последнем аппарате осуществлены принципы правильной агитации: частая перемена направления и скоростей движения раствора и частиц руды. Как известно, агитатор Дорра за последнее время почти вытеснил все другие аналогичные приборы, так как позволяет получать более высокое извлечение.

В виду изложенного, для получения более ясной зависимости между извлечением золота из теллуридов и их составом был применен другой способ агитации. Навеска сплава и раствор помещались в обыкновенную реактивную стеклянку, которая плотно закупоривалась резиновой пробкой. Четыре таких стеклянки укреплялись в горизонтальном положении на платформе, получавшей от мотора и соответствующей передачи быстрое качательное движение в горизонтальном направлении. При этом достигалось весьма энергичное взбалтывание вещества с раствором.

В виду использования материалов для опытов была приготовлена новая серия сплавов, состав которых приведен ниже.

№ сплава.	% Au.
10	9,63
D	19,50
30	29,50
Au Te ₂	43,08
50	49,25
B	60,25

Все сплавы были измельчены до—150 отверстий и для опытов брались навески, содержавшие по 50 mgr. золота.

Так как многочисленные определения при предыдущих опытах показали, что общее количество золота, найденного в растворах и соответствующих осадках, хорошо совпадает с содержанием золота в навеске сплава, то извлечение золота определялось по растворам, тщательно отделенным от осадков. Для пополнения убыли кислорода, часть которого усваивалась при растворении золота, агитация через каждые 2 часа прекращалась и стеклянки приоткрывались на 1—2 минуты.

Результаты и детали опытов приведены в табл.—5.

Таблица 5.

Количество раствора 100 куб. см. Темп-ра 15°. Крепость раствора 0,12% KCN. Продолжител. агитации 6 час.

№ сплава	Навеска мгр.	Содержание Au мгр.	Перешло в раствор Au мгр.	% извлечение золота	Среднее %-ое извлечение золота
10	519,2	50	36,8	73,6	70,7
10	„	„	33,9	67,2	„
D	256,4	50	33,5	67,8	64,6
D	„	„	30,7	61,4	„
30	169,5	50	30,02	60,04	57,3
30	„	„	27,3	54,6	„
Au Te ₂	110,8	50	29,0	58,0	60,3
„	„	„	31,3	62,6	„
50	101,5	50	37,2	74,4	74,4
B	83	50	41,1	82,2	82,2

Продолжительность агитации 24 часа, остальные условия те же.

10	519,2	50	48,4	96,8	97,4
„	„	„	49,0	98	„
D	256,4	50	46,25	92,5	92,6
D	„	„	46,35	92,7	„
30	169,5	50	44,70	89,4	90,5
30	„	„	45,8	91,6	„
Au Te ₂	110,8	50	45,1	90,2	89,9
Au Te ₂	„	„	44,8	89,6	„
50	101,5	50	48,6	97,2	97,6
50	„	„	48,95	97,9	„
B	83	50	49,0	98,0	98,1
B	„	„	49,1	98,2	„

Обращаясь к рассмотрению цифр извлечения золота из теллуридов, приведенных в табл. 5, мы находим в них подтверждение выводов, сделанных на основании опытов первой серии. Но в виду более совершенной агитации и исключения всех недостатков, присущих агитации в колбах помощью мешалок, мы получили при этих опытах более высокое извлечение, как при шести—так и при двадцати-четырёхчасовой агитации. Кроме того, результаты параллельных опытов гораздо лучше согласуются между собою, чем при первой серии.

Раствор цианистого калия извлекает золото из теллуридов последнего и процентное извлечение из различных сплавов возрастает в обе стороны от соединения или сплава AuTe_2 , при каковом это извлечение составляет минимум. Эта зависимость довольно ясно видна из следующей диаграммы на рис. 2, где сопоставлены кривая плавкости и кривая извлечения золота для системы $\text{Au}:\text{Te}$.

Причины, обуславливающие повышение извлечения золота, различны для сплавов, лежащих по своему составу влево и вправо от AuTe_2 . Для сплавов, лежащих между 100% Te и AuTe_2 увеличение извлечения объясняется следующими причинами. В этих сплавах компонентами являются теллур и AuTe_2 , в сплаве, отвечающем формуле AuTe_2 , мы имеем наименее благоприятные условия для растворения золота, ибо сплав по отношению к золоту слишком концентрирован и состоит из одного золотосодержащего компонента AuTe_2 , в котором все золото удерживается теллуrom в химической или механической связи. С увеличением содержания теллура концентрация сплава по отношению к золоту уменьшается. При этом теллур является веществом, механически разбавляющим сплав и способствующим большему рассеянию золота, отчего поверхность последнего, поддающаяся действию цианистого калия и кислорода, как бы увеличивается. Здесь увеличение количества теллура играет ту же роль, что и тонкое измельчение руды, чем достигается, как известно, большая степень изоляции или обнажения частиц золота, а, следовательно, и увеличение извлечения последнего, как при амальгамации, так и при цианировании. Другой причиной повышения извлечения золота с увеличением содержания теллура в сплаве является то обстоятельство, что степень хрупкости сплавов пропорциональна содержанию в последних теллура, что наблюдается при измельчении сплавов. Тогда, как сплав AuTe_2 еще довольно тверд, сплавы, богатые теллуrom, приближаются по своей хрупкости к элементарному теллуру. Благодаря этому, при одной и той же степени измельчения, определяемой величиной отверстия сита, количество более тонких, чем размер—150 частиц в измельченном сплаве тем больше, чем больше в нем теллура. В связи с этим обстоятельством возрастает, естественно, извлечение золота из этих сплавов.

В сплавах, лежащих между AuTe_2 и 100% Au , золотосодержащими компонентами являются, как AuTe_2 , так и свободное мелкое золото, наличие которого и обуславливает повышение процентного извлечения золота.

Произведенные опыты показали, что непосредственное цианирование тонкоизмельченных синтетических теллуридов золота дает весьма совершенное извлечение золота, близкое к тому, какое получается при цианировании золотосодержащих сульфидов, заключающих, как известно, золото в свободном состоянии. И при сульфидах практический максимум извлечения редко превышает 95—97%. Извлечение золота из естественных сульфидов, или, так называемых, концентратов возрастает с уменьшением величины зерна и современные способы цианирования сульфидов сводятся к применению к ним полного илового процесса, т. е., измельчения до—200 отверстий и продолжительной агитации с раствором цианистого калия.

Весьма возможно, что при еще более тонком измельчении теллуридов можно было бы достигнуть практического максимума извлечения, т. е., 95—97% и при меньшей продолжительности обработки, но крайний недостаток в исходных материалах не позволил поставить новую серию опытов для выяснения и этого вопроса.

Наибольший интерес представляет, понятно, извлечение золота из сплавов лежащих между 100% Te и AuTe_2 , так как эта область сплавов включает все известные в природе естественные теллуриды золота. Было бы весьма важно также исследовать вопрос по отношению к естественным теллуридам золота и возможно, что последние оказались бы более упорными или показали бы иные отношения, но, к сожалению, получить естественные теллуриды в нужном для опытов количестве было невозможно.

Выводы.

1. Слабые растворы цианистого калия (0,12 — 0,14%) извлекают золото из теллуридов последнего.

2. Процент извлечения золота возрастает с продолжительностью обработки теллуридов и зависит от их состава.

3. В системе Au:Te наименьшее извлечение дает сплав AuTe₂, в обе стороны от которого извлечение возрастает. В пределе концентрации 0—43,59% Au(AuTe₂) увеличение извлечения объясняется большим разбавлением сплавов по отношению к золоту и их большей хрупкостью. Оба обстоятельства обуславливают большую степень обнажения частиц золота.

В пределе концентрации 43,59 — 100% Au увеличение извлечения золота объясняется наличием в этих сплавах мелкого металлического золота в качестве свободного компонента.

4. В чистом виде теллур лишь мало растворим в цианистом калии. Из сплавов теллура с золотом цианистый калий извлекает оба элемента. Процент извлечения теллура возрастает с увеличением содержания в сплаве золота. Из растворов цинк осаждает золото и теллур.

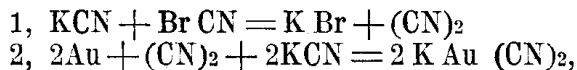
5. Опыты показывают, что теллуриды золота состава, отвечающего естественным теллуридам, не могут быть признаны по отношению к цианированию веществами более упорными, чем золотосодержащие сульфиды. Извлечение золота из этих теллуридов не ниже, чем из золотосодержащих сульфидов при одинаковых условиях обработки.

III. Бромирование и бромоцианирование теллуридов золота.

Обращаясь к способам обработки теллуристых руд на практике, обзор которых был дан в начале статьи, мы видим, что из этих способов промышленное применение нашли цианирование предварительно обожженных руд, бромоцианирование и в некоторых случаях бромирование сырых руд. Последним способом с успехом пользовался еще в 1896 г. Engelhardt³⁹⁾, извлекавший золото из теллуристых и сульфотеллуристых руд Колорадо водным раствором брома.

Применение бромистого циана лежит в основе процесса Diehl'я. Этот процесс был патентован в 1894 г. Sulman и Teed'ом³⁷⁾ и носит имя своих авторов. Но проф. Christy отрицает за ними право на приоритет, так как еще задолго до них бромистый циан применялся для извлечения золота из теллуристых руд. Вместо дорогого бромистого циана Christy³⁸⁾ предпочитает прибавлять к раствору цианистого калия бром, что делает работу более удобной. По опытам Mulholland'a⁴⁰⁾ бромированию в связи с цианированием поддается большинство упорных руд и извлечение золота достигает при этом 97%. Расход KCN понижается и извлечение золота весьма ускоряется. Введение брома в растворы производят различными способами. Прибавляют требуемое количество брома к растворам при агитации, или через пудлу продувают смесь воздуха с бромными парами.

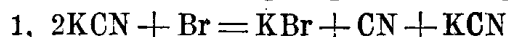
Что касается теории бромоцианирования, то по мнению Christy роль бромистого циана, как равно и других галоидных соединений циана, состоит в том, что эти вещества выделяют из цианистого калия свободную группу CN, что способствует энергичному растворению золота в цианистом калии. К категории этих ускорителей в процессе растворения золота относятся также свободные галоиды и некоторые окислители. По Christy, а также Sulman и Teed'у при бромоцианировании имеют место следующие реакции:



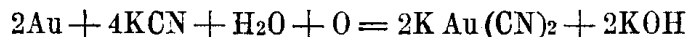
и так как обе реакции идут одновременно, то общая реакция имеет такой вид:



Аналогичные реакции протекают при применении бромной или хлорной воды:



Как видно из этих реакций, бромистый циан или бром играют при процессе растворения золота в цианистом калии ту же роль, как и кислород, т. е., роль окислителей. Из сопоставления уравнения Эльснера:



с предыдущими уравнениями не трудно рассчитать, что:

1 гр. кислорода вызывает растворение 24,5 гр. Au

1 » брома » » 2,46 » »

1 » бромистого циана вызывает растворение 3,72 гр. Au.

Таким образом, кислород гораздо более активен, чем другие окислители, но большее удобство пользования бромом, бромистым цианом и друг. заключается в их большей растворимости в цианистых растворах и, особенно, в пульпе, чем кислорода воздуха.

Для типичных теллуристых руд из месторождений Kalgoorlie и Coolgardie применение бромистого циана, как ускорителя при цианировании сырых руд, сопровождалось значительным техническим и экономическим успехом. Для некоторых руд достигали извлечения в 95%. Все же, благодаря деликатности процесса, требующего для своего успешного проведения много внимания и опыта со стороны металлурга, а также и несколько большей дороговизны процесс бромацианирования уступил место сухому процессу, т. е., цианированию предварительно обожженных руд, как это мы видим из практики австралийских заводов.

С другой стороны, некоторые опытные данные как будто не подтверждают ускоряющего действия бромистого циана на извлечение золота из теллуристых руд⁴¹⁾.

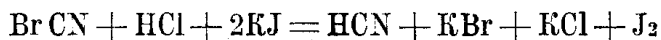
Поэтому представлялось интересным выяснить отношение теллура, золота и синтетических теллуридов золота к растворам брома, бромистого циана и смеси последнего с цианистым калием. С этой целью был поставлен ряд соответствующих опытов.

Бромная вода готовилась взбалтыванием брома с водой и содержание брома контролировалось титрованием раствора по методам иодометрии. Бромистый циан готовился по следующему способу описанному Sholl'em⁴²⁾.

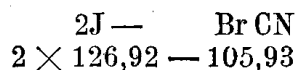
Раствор 65 гр. KCN в 120 куб. см. воды охлаждают до 0° и прибавляют при частом взбалтывании по каплям в 150 куб. см. брома, перекрытого небольшим количеством воды и охлаждаемого льдом. Каждая капля цианистого калия вызывает шипение и нагревание раствора, температуру которого поддерживают между 0° и 30°. После исчезновения свободного брома прибавляют еще несколько капель цианистого калия, пока густая тестообразная масса в колбе не станет светложелтой. Этот момент крайне важен, так как дальнейшее прибавление цианистого калия вызывает побурение массы и уменьшает выход бромистого циана.

Предпочтительнее брать чистый цианистый калий (99—100%), в каком случае конец реакции совпадает почти с полным использованием KCN. Продукт реакции перегоняется из реторты, нагреваемой на водяной бане до 65°—70°. Бромистый циан возгоняется при 61° в виде белых игольчатых кристаллов. Бромистый циан легко растворим в воде и слабые растворы его довольно постоянны. Так, напр., в растворе, простоявшем три месяца, первоначальное содержание бромистого циана в 1,88% понизилось до 1,62%.

Содержание бромистого циана в растворе определялось следующим образом⁴³⁾. К 10—20 куб. см. раствора прибавлялось 5—7 куб. см. концентрированной соляной кислоты, а затем 2 гр. иодистого калия, и выделившийся по реакции:



иод оттитровывался тиосульфатом; количество бромистого циана рассчитывается по иоду на основании указанной выше реакции.



Определенные навески измельченных до—150 отверстий веществ взбалтывались с водными растворами соответствующих реактивов.

Растворимость золота и теллура определялась по содержанию этих элементов, как в растворах, так и в нерастворившихся осадках.

Результаты опытов приведены в таблице 6:

Таблица 6.

№ опыта.	Вещество.	Навеска мгр.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Концентрация раствора %	Продолжительность агитации час.	Перешло золота в раствор мгр.	Au в остатке мгр.	% извлечения Au.	Вес остатка при 105°.	Te в остатке мгр.	Перешло Te в раствор мгр.	% извлечения Te.
1	Te	150	Br	100	0,975	1	—	—	—	—	0	150	100
2	»	»	»	»	0,48	1	—	—	—	—	Раствор обесцвечивался, часть Te не растворялась.		
3	»	200	Br CN	100	1,8	4,5	—	—	—	208	200	0	0
4	»	»	»	»	»	»	—	—	—	211	200	0	0
5	»	»	»	»	0,55	7	—	—	—	207,8	200	0	0
6	»	»	»	»	»	»	—	—	—	206,6	200	0	0
7	Au	100	Br	100	0,975	1	100	0	100				
8	»	»	»	»	0,48	3	100	0	100				
9	»	50	»	»	0,90	1,5	46,7	—	93,4				
10	»	»	Br CN	100	1,88	1,5	0,25	—	0,50				
11	»	»	»	»	»	»	0,2	—	0,40				
12	»	»	»	100	0,55	3	0,02	—	0,04				
13	»	»	»	»	»	»	0,02	—	0,04				
14	»	»	»	»	»	6	0,02	50,2	0,04				
15	»	»	»	»	»	»	0,06	50,1	0,12				
16	»	»	»	»	»	15	0,10	—	0,2				
17	»	»	»	»	»	15	0,08	—	0,16				
18	»	»	»	»	»	24	0,1	49,9	0,2				
19	»	»	»	»	»	24	0,15	49,9	0,3				
20	»	»	»	»	0,52	24	0,05	—	0,10				
21	»	50	KCN	100	0,25	1,5	48,4	—	96,8				

По данным опытов и на основании произведенных наблюдений мы можем сделать следующие выводы об отношении золота и теллура к растворам брома и бромистого циана.

Теллур весьма легко растворяется в разбавленной бромной воде, при чем последняя обесцвечивается вследствие образования бромида теллура. Состав последнего может быть определен по следующим данным.

При опыте № 1 в растворе до агитации заключалось 975 мгр. брома.

» » после агитации осталось 322,4 мгр. брома.

Следовательно, 150 мгр. Те связали 652,6 мгр Br, что отвечает бромиду состава TeBr_7 , а не известному бромиду TeBr_4 , т. к. эк. теоретически 150 мгр. теллура требуют для образования TeBr_4 —376 мгр. Br. При опыте № 2 раствор совершенно обесцветился, свободного брома не содержал и часть Те не растворилась, что и следовало ожидать в виду недостатка в растворе брома, коего было всего 480 мгр., вместо требуемых на основании результатов первого опыта 652,6 мгр.

Теллур совершенно не растворяется в водном растворе бромистого циана. Судя по весу высушенного при 105° осадка, превышавшего первоначальный вес теллура на 3—5%, последний от действия BrCN либо окисляется, либо образует с BrCN какое-то соединение. Во всяком случае продукт взаимодействия Те и BrCN в бромистом циане не растворяется.

Металлическое золото, подобно теллуру, весьма легко растворяется в бромной воде и практически не растворяется в водном растворе бромистого циана. Результаты, полученные для относительной растворимости золота в бромной воде и цианистом калии не согласуются с данными Rose⁴⁴⁾, который определял относительную растворимость золота в различных реактивах. Rose пользовался при своих опытах золотой корточкой от квартования весом в 500 мгр. и помещал ее в спокойно стоявшие растворы различных реактивов, взятых в избытке. Я же агитировал золото в виде мелкого порошка (—150 отверстий) с растворами, чем, понятно, и объясняется разница в цифрах, полученных нами для растворимости золота в одних и тех же реактивах. Для сравнения эти цифры приведены ниже.

А В Т О Р.	Раствори- тель.	Концентра- ция ‰.	Продолжи- тельность опыта час.	Тем-ра $^\circ\text{C}$.	Раство- рилось Au мгр.
Rose	Br	1	$1\frac{1}{4}$	60	25,85
»	»	0,2	5	15	5,8
Мостович	»	0,975	1	15	100
»	»	0,48	3	15	100
»	»	0,90	$1\frac{1}{2}$	15	46,7
Rose	KCN	1	$1\frac{1}{4}$	15	0,75
Мостович	»	0,25	$1\frac{1}{2}$	15	48,4
»	»	0,12	$1\frac{1}{2}$	17	40,6

Из отношения золота и теллура к бромной воде следовало ожидать, что в последней легко будут растворяться теллуриды золота, что вполне подтвердилось специально постановленными опытами. Все теллуриды золота в измельченном состоянии весьма быстро и без остатка растворялись в бромной воде. Этим фактом можно объяснить то высокое извлечение золота, которое получал Engelhardt при обработке теллуристых руд бромной водой. Так как водный раствор бромистого циана не растворяет ни золота, ни теллура в отдельности, то весьма вероятным казалось предположение, что тот же раствор не будет

извлекать золота из теллуридов последнего. Для проверки этого предположения два сплава с 43,5 и 41,5% Au агитировались с раствором бромистого циана и параллельно с раствором цианистого калия.

Результаты этих опытов приведены в таблице 7.

Таблица 7.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска.	Содержание Au мгр.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Концентрация раствора %.	Продолжительность агитации час.	Перешло золота в раствор мгр.	% извлеченного золота.
1	43,5	110,8	50	BrCN	100	1,80	4,5	26,6	53,2
2	43,5	—	—	—	—	—	—	32,8	65,6
3	41,5	120,5	50	—	—	1,88	3	23,2	46,4
4	—	—	—	—	—	—	—	23,5	47,0
5	—	—	—	KCN	100	0,16	3	15,7	31,4
6	—	—	—	—	—	—	—	16,0	32,0

Вопреки сделанному предположению оказалось, что бромистый циан извлекает из теллуридов золота золото, но не извлекает теллура, так как последний в растворе не мог быть обнаружен. Столь неожиданные результаты заставили поставить новый ряд опытов агитации теллуридов золота с бромистым цианом. При этих опытах определялись количества золота и теллура, как в растворах, так и в нерастворившихся остатках, высушенных при 105° до постоянного веса. После прибавления KCN для разложения BrCN растворы выпаривались и золото осаждалось из них цинковой пылью. Из остатков, отделенных и промытых на фильтре, горячей разбавленной азотной кислотой извлекался теллур.

Раствор $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ выпаривался трижды с конц. HCl и NaCl до суха; сухой остаток растворялся в горячей соляной кислоте (1:10) и из горячего раствора осаждался теллур сернистым газом в течение 1½—2 часов. Осажденный теллур отфильтровывался через 12 часов помощью фильтра Goosch'a, промывался водой, спиртом и высушивался при 105°. В таблице 8 приведены результаты опытов:

Таблица 8.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска мгр.	Содержание Au мгр.	Содержание Te мгр.	Растворитель.	Колич. раствора куб. см.	Крепость раствора %.	Продолжит. агитации час.	Перешло Au в раствор мгр.	Au в остатке мгр.	Вес остатка при 105° Au + Te мгр.	Te в остатке мгр.	% извлечен. Au
1	41,7	120,5	50,2	70,3	KCN	100	0,38	6	34,3	—	—	—	68,6
2	—	—	—	—	—	—	—	—	33,9	—	—	—	67,8
3	—	—	—	—	BrCN	—	1,88	—	28,0	—	—	—	56
4	—	—	—	—	—	—	—	—	27,85	—	—	—	55,7
5	—	—	—	—	—	—	0,55	3	15,85	—	—	—	31,7
6	—	—	—	—	—	—	—	3	14,85	—	—	—	29,7
7	—	—	—	—	—	—	—	6	24,9	26,25	103,8	По разн. 77,55	49,8
8	—	—	—	—	—	—	—	6	25,0	24,70	101,0	76,3	50,0
9	—	—	—	—	—	—	—	24	33,3	19,3	100,8	81,5	66,6
10	—	—	—	—	—	—	—	24	34,0	18,55	98,0	79,45	68,0
11	—	—	—	—	—	—	—	7	25,0	27,0	100,8	73,8	50
12	—	—	—	—	—	—	—	7	22,6	27,25	101,4	74,15	45,2
13	38,8	129	50	79	BrCN	1,00	0,52	24	31,1	—	—	По анал. 74,0	62,2
14	—	—	—	—	—	—	—	—	32,45	—	—	75,8	64,9
15	—	—	—	—	—	—	—	—	31,8	—	—	74,0	63,6
16	—	—	—	—	—	—	—	—	33,25	—	—	78	66,5

При опытах 7—12 «Теллур в остатке» рассчитан по разности: вес остатка при 105°—золото в остатке; при опытах 13—16 теллур в остатке определен путем анализа остатка.

Как видно из результатов опытов, водный раствор бромистого циана действительно извлекает из теллуридов золота лишь золото; при этом теллур не растворяется, а разница в 0,95—5 мгр. теллура против количества последнего, находившегося в первоначальных навесках сплавов, представляет лишь естественные потери, с которыми были связаны многочисленные операции определения теллура в остатках от агитации. Необходимо отметить еще следующий факт, вытекающий из опытов 1—4 табл. 8. При этих опытах растворы содержали одинаковое количество CN, как в виде KCN, так и BrCN. При этом оказалось, что извлечение золота из теллуридов помощью цианистого калия лишь немногим выше извлечения золота из тех же теллуридов помощью бромистого циана. Отсюда можно вывести, что при совместном действии обоих реактивов, KCN и BrCN, на теллуриды процентное извлечение из них золота будет мало разниться от извлечения в случае применения лишь одного из этих реактивов. С другой стороны, это заключение противоречит многим фактам, известным из практики цианирования теллуристых руд. Так, при процессе Diehl'я бромистый циан применяется при цианировании теллуристых руд, как реактив особенно сильно ускоряющий и повышающий извлечение золота. Knutsen²²⁾ приводит следующие примеры. Металлическое золото, говорит он, не растворяется ни в бромистом циане, ни в цианистом калии, свободном от воздуха. Пластика металлического золота, погруженная в раствор цианистого калия, растворяется чрезвычайно медленно, как иллюстрируется между прочим и приведенными выше цифрами Rose для растворимости Au в KCN.

Если к раствору прибавить бромистого циана и смесь взболтать, то золото растворяется почти моментально. Далее, при агитации одной и той же руды с чистым раствором KCN и со смесью последнего с бромистым цианом при одинаковых условиях Knutsen получил следующие результаты.

Отношение жидкого к твердому было 1:1; продолжительность агитации 24 ч.

Состав раствора	% извлечения золота
0,15% KCN	44,64
0,20 » »	53,24
0,15 » KCN + 0,0375 % BrCN	85,71
0,20 » » + 0,05 » »	95,87

Следовательно, прибавление бромистого циана к раствору цианистого калия в количестве не более 25% последнего повысило извлечение золота почти на 100%.

В виду явного противоречия между данными практики и выводом, сделанным мною на основании опытов бромцианирования теллуридов золота, представлялось необходимым выяснить опытным путем влияние бромистого циана на извлечение золота из синтетических теллуридов помощью цианистого калия. Были поставлены соответствующие опыты, результаты которых сведены в таблице 9.

При этих опытах количества KCN и BrCN брались в значительном избытке против теории в предположении, что растворение золота в смеси этих реактивов идет по уравнению:



Теоретически 50 мгр. Au требуют 24 мгр. KCN + 13 мгр. BrCN, для опытов в виде соответствующих растворов было взято 120 мгр. KCN и 50 мгр. BrCN.

Параллельно, при тех же условиях ставились опыты извлечения золота из теллурида только одним цианистым калием.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска сплава мг.	Содержание Au в сплаве мг.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Продолжительность аглоации час.	Перешло Au в раствор мг.	Золото в остатке мг.	Сумма золота в растворе и остатке мг.	% извлечения золота.
1	38,8	129	50	KCN 0,12%	100	3	19,0	—	—	38,0
2	—	—	—	—	—	—	19,35	—	—	38,70
3	—	—	—	—	—	—	20,45	30,3	50,75	40,9
4	—	—	—	KCN+Br CN	111	3	20,45	29,5	49,95	40,9
5	—	—	—	—	—	—	20,9	30,2	51,1	41,8
6	—	—	—	—	—	—	22,6	—	—	45,2
7	—	—	—	—	—	—	22,3	—	—	44,6
8	—	—	—	KCN 0,12%	100	4	24,5	25,6	50,1	49,0
9	—	—	—	—	—	—	21,2	30,0	51,2	42,4
10	—	—	—	KCN+Br CN	111	4	25,5	24,9	50,4	51
11	—	—	—	—	—	—	24,0	25,7	49,7	48
12	100% Au	50	50	KCN 0,12%	100	0,5	40,6	—	—	81,2
13	—	—	—	KCN+Br CN	111	0,5	49,7	—	—	99,4

Сравнивая между собою количества золота, извлеченного при опытах, мы видим, что хотя бромистый циан значительно повышает растворение чистого золота в цианистом калии, но он лишь весьма мало влияет на извлечение золота из синтетических теллуридов, как это и вытекало из отношения теллуридов золота к растворам цианистого калия и бромистого циана в отдельности.

Извлечению при опытах подвергался лишь один сплав с 38,8% Au, но нет сомнения в том, что и все прочие теллуриды до AuTe₂ включительно дали бы аналогичные результаты. Таким образом, мнение Knutsen'a и других авторов о роли бромистого циана, как реактива, особенно энергично повышающего извлечение золота из теллуридов, не подтверждается по отношению к синтетическим теллуридам золота.

Выше мы видели, что бромистый циан, совершенно инактивный по отношению к золоту и теллуру, взятым в отдельности, из сплавов обоих элементов извлекает лишь золото. В области химии я не нахожу аналогии этому странному явлению. Известно, например, что, если данное вещество является растворителем лишь для одного из компонентов сплава, то при некоторых условиях, либо весь сплав растворяется в этом растворителе, либо часть нерастворимого компонента. Так, напр., азотная кислота растворяет серебро, и не растворяет платину. Но из сплавов обоих элементов азотная кислота на ряду с серебром, растворяет часть платины и тем большую, чем больше отношение Ag : Pt; так, при восьмикратном количестве Ag по отношению к Pt весь сплав нацело растворяется в азотной кислоте⁴⁵). В виду этого при

опробований сплавов Au, Ag, Pt нельзя пользоваться азотной кислотой для разделения Ag и Pt. Это объясняется тем, что кислый раствор азотнокислого серебра растворяет платину.

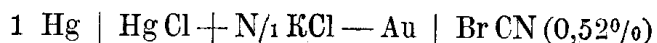
Далее, из практики опробования золотосодержащих медных сплавов, напр., анодной меди, блистера и др. известно, что сухая проба на золото дает обычно более высокие и лучшие согласующиеся между собою результаты, чем комбинированная проба, при которой всю или часть меди предварительно удаляют из сплава разбавленной азотной кислотой. Разница для золота при обоих методах достигает 2⁰/₀. Потери золота при комбинированной пробе пытались объяснить растворяющим действием на золото азотнокислой меди или продуктов восстановления азотной кислоты, образующихся при растворении сплава в азотной кислоте. Но многочисленными и тщательно поставленными опытами Keller⁴⁶⁾ установил, что золото, заключающееся в сплаве с медью, растворяется в азотной кислоте. Эта растворимость золота не зависит вовсе от примесей в сплаве, а зависит от способа охлаждения сплава. Она достигает минимума для сплавов, быстро охлажденных путем зернения. Из своих опытов Keller делает следующее гипотетическое заключение о причинах растворимости золота в азотной кислоте. Растворимость золота в его сплавах с медью в азотной кислоте может быть объяснена химической природой золота, различной в сплавах медленно и быстро охлажденных. Возможно, что при медленном охлаждении жидких сплавов часть золота образует с компонентами сплава некоторые химические соединения, растворимые в азотной кислоте. Быстрое охлаждение, напр., гранулирование сплава способствует тому, что золото остается в несвязанном, свободном виде, в каком оно нерастворимо в разбавленной азотной кислоте, применяемой для растворения сплава.

В приведенных выше примерах растворитель, азотная кислота, растворяет один из компонентов сплава (Ag, Cu). В случае же теллуридов золота растворитель, бромистый циан, не растворяет ни золота, ни теллура в отдельности. Предположение, что при сплавлении золота с теллуром образуются соединения обоих элементов, растворимые в азотной кислоте, исключается в виду того, что в растворах от агитации теллуридов с бромистым цианом было найдено лишь золото, а теллур, долженствовавший также перейти в раствор, совершенно отсутствовал.

Основываясь на том факте, что при действии бромистого циана на теллуриды золота теллур, не растворяясь, лишь окисляется, а золото переходит в раствор, механизм этого процесса можно было бы объяснить следующим образом. Процесс извлечения золота из его теллуридов помощью бромистого циана является по своей природе электрохимическим. В водном растворе бромистого циана золото и теллур образуют пару, при чем теллур приобретает положительный, а золото—отрицательный заряд. От действия этой пары бромистый циан диссоциирует на анион Br⁻ и катион (CN)⁺. У кадота, т. е., золота образуется цианистое золото, которое дает с BrCN растворимый комплекс AuCN·BrCN(?). Это тем более вероятно, что некоторые соединения золота легко образуют аналогичные комплексы и продукты адсорбции, вроде AuCN·Br·KCN, AuBr₃·HBr и др. Lindbom⁴⁹⁾ приготовил соединения, в которых два радикала (CN) в комплексе (AuCN)₄ замещены галоидами. Эти соединения получают при действии галоидов на раствор KAu(CN)₂; последнее соединение усваивает галоиды и образует, напр., ион AuCNBr₂CN⁻, причем галоиды входят в состав нейтральной части комплекса.

Для того, чтобы подтвердить правильность приведенного выше объяснения механизма извлечения золота из его теллуридов бромистым цианом были определены, во 1-х, потенциалы обоих компонентов сплава, золота и теллура, по отношению к водному раствору бромистого циана и, во 2-х, характер диссоциации бромистого циана под действием тока.

Для определения потенциалов была измерена электровозбудительная сила следующих пар:



иными словами, нормальный ртутный электрод Оствальда, комбинируясь с исследуемым электродом. Разность потенциала между ртутью и раствором $\text{Hg Cl} + \text{N}/1 \text{ KCl}$ принята равной $+0,56$.

Расположение приборов для определения потенциалов показано схемой на рис. 3⁴⁷⁾.

Пояснения к схеме:

NO—нормальный электрод Оствальда.

C—сосуд с раствором $\text{Br CN (0,52\%)}$.

M—золото или теллур, зажатые в платиновых наконечниках пинцета.

R—реостат на 300000 омов.

G—зеркальный гальванометр W. G. Pye.

T—труба со шкалой длиной в 100 см.

Калибровка шкалы была произведена помощью нормального элемента Вестона, электродвижущая сила которого при 10° составляет 1,0189 вольт.

Для пары: электрод Оствальда—золото в бромистом циане была получена электровозбудительная сила $+0,1286$, т. е.,

$$\pi_{\text{Au}} - \pi_{\text{Hg}} = 0,1286, \text{ откуда}$$

$$\pi_{\text{Au}} - \pi_{\text{Hg}} = \pi_{\text{Au}} - \text{Br CN} + \pi_{\text{KCl}} - \text{Hg}$$

$$0,1286 = x + (-0,56)$$

$$x = 0,6886$$

Для пары: электрод Оствальда—теллур в бромистом циане была получена электровозбудительная сила $+0,2507$, т. е.,

$$\pi_{\text{Te}} - \pi_{\text{Hg}} = +0,2507$$

$$\pi_{\text{Te}} - \pi_{\text{Hg}} = \pi_{\text{Te}} - \text{Br CN} + \pi_{\text{KCl}} - \text{Hg}$$

$$0,2507 = y + (-0,56)$$

$$y = 0,8107$$

Следовательно, для пары $\text{Te}:\text{Au}$ в водном растворе бромистого циана (0,52%) разность потенциалов составит

$$0,8107 - 0,6886 = +0,1221 \text{ вольт}$$

Непосредственное измерение разности потенциалов для этой пары дало 0,11 вольт. Потенциал все время понижался и в качестве правильного было принято максимальное отклонение гальванометра.

Эти измерения показывают, что, как теллур, так и золото электроположительны по отношению к раствору бромистого циана, т. е., оба они в бромистом циане не растворяются, что подтвердили многочисленные опыты агитации тонко измельченных элементов с бромистым цианом. Для того, чтобы выяснить, как происходит диссоциация бромистого циана в водном растворе под действием тока было поставлено несколько опытов, при которых раствор бромистого циана подвергался электролизу между двумя серебряными электродами в форме тонких пластинок. Отрицательный электрод видимо не изменялся, на положительном электроде образовывался светло-желтый осадок, который по исследованию оказался бромистым серебром. Это показывает, что бромистый циан диссоциирует на анион Br^- и катион $(\text{CN})^+$. Отсюда можно было заключить, что в случае золотых электродов оба электрода при действии

тока будут растворяться в бромистом циане, так как у анода будет иметь место образование легко растворимого бромного золота, Au Br_3 , у катода — цианистого золота, которое, как известно, легко дает комплексы и продукты адсорбции с галогенными соединениями циана.

Поставленные опыты вполне подтвердили это предположение. Две золотых, точно взвешенных пластинки были погружены в раствор Br CN (0,52%). При пропускании тока от осветительной сети через ламповый реостат в виду чрезвычайно большого сопротивления раствора, последний сильно нагревался.

Через 3 минуты пластинки извлекались из раствора, промывались, прокаливались и взвешивались. В нижеследующем приведены веса пластинок до и после опытов.

	Анод (Au)	Катод (Au)
Первонач. вес	130,5 mgr.	172,6 mgr.
После первого опыта	129,6 »	171,6 »
» второго »	128,7 »	170,7 »
Перешло в раствор	1,8 mgr.	1,9 mgr.

При другой серии опытов в качестве источника тока были взяты два последовательно соединенных аккумулятора. При этих условиях раствор не нагревался. У анода жидкость желтела и опускалась на дно сосуда. Анодная жидкость показывала сильно кислую, катодная сильно щелочную реакцию. У электродов перешли в раствор следующие количества золота:

	у анода	у катода	
Через 1 час.	0,1 mgr. Au	0,5 mgr. Au	
3 »	0,2 »	0,8 »	Электролит пе-
3 »	0,15 »	2,0 »	риодически пе-
4 »	0,3 »	1,85 »	ремешивался.

Опыты показывают, что у катода растворяется гораздо больше золота, чем у анода. Для более точного установления состава образующихся при электролизе продуктов были произведены опыты электролиза раствора бромистого циана (0,52%) между золотыми электродами в U — образном сосуде, состоявшем из двух пробирок, сообщавшихся помощью соединительной трубки. Ток брался от осветительной сети через ламповый реостат. При этом можно было достаточно точно разделить анодную жидкость от катодной и исследовать каждую в отдельности.

На аноде выделялся кислород, раствор становился желто-бурым, показывал сильно-кислую реакцию и содержал свободный бром и бромное золото (по реакции с CS_2 и Sn Cl_2). У катода выделялся водород, раствор имел сильно щелочную реакцию и при слабом нагревании выделял аммиак.

У электродов в раствор перешли следующие количества золота:

	у анода	у катода
Через 40 мин.	0,85 mgr.	1,70 mgr.
» 60 »	1,35 »	1,70 »

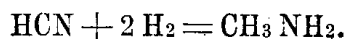
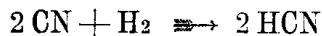
Явления, имевшие место при электролизе бромистого циана, можно объяснить следующим образом.

Выделяющийся у анода бром частью реагирует с водой, образуя бромистоводородную и бромноватистую кислоты, что аналогично действию хлора на воду:



Это обуславливает, как кислую реакцию анодной жидкости, так, вероятно, и понижение растворимости золота у анода, так как бромная вода сама по себе весьма энергично растворяет золото.

У катода имеет место сложный процесс, схема которого, вероятно, такова. Выделяющийся циан связывает золото в AuCN , дающее с бромистым цианом растворимый в воде комплекс. Часть циана переходит у катода в цианистоводородную кислоту, которая восстанавливается действием водорода, выделяющегося на катоде, в метиламин⁴⁸).



Этим можно объяснить сильно щелочную реакцию катодной жидкости и выделение из нее аммиака при нагревании.

Весьма малая растворимость золота у электродов обуславливается, как указанными выше реакциями, так и тем, что у электродов, благодаря отсутствию перемешивания электролита, образуются слои большой концентрации, затрудняющие переход золота в раствор.

Произведенные опыты позволяют следующим образом объяснить действие водного раствора бромистого циана на золото и теллур и их сплавы.

Оба элемента в чистом виде и в свободном состоянии не растворяются в бромистом циане. При действии последнего на теллуриды золота между теллуrom и золотом возникает ток, при чем теллур становится положительным, а золото — отрицательным электродом. Под действием этого местного тока бромистый циан диссоциирует на анион Br^- и катион $(\text{CN})^+$. Бром направляется к теллуру и окисляет его; получающийся при этом продукт не растворяется в водном растворе бромистого циана. Катион $(\text{CN})^+$ направляется к золоту, переводит его в цианистое золото; последнее образует с бромистым цианом растворимый комплекс, отчего золото и извлекается из теллуридов при действии на них бромистого циана.

Все эти процессы обуславливают, как извлечение золота из его теллуридов, так и явления, которые наблюдались при опытах агитации теллуридов золота с водным раствором бромистого циана.

Данные этих опытов подтверждают правильность приведенного выше объяснения механизма извлечения золота из его теллуридов.

Резюме. В данной работе было исследовано извлечение золота из синтетических теллуридов золота разбавленными растворами цианистого калия, бромистого циана, смесью этих реактивов и бромной водой.

Исследование дало следующие результаты.

1. В сплавах с золотом теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии.

2. Из теллуридов, содержащих от 10 до 60% золота, цианистый калий извлекает оба элемента. Извлечение золота достигает 98%; оно возрастает с продолжительностью действия цианистого калия и зависит от состава сплава. Наименьшее извлечение дает сплав AuTe_2 (43,59% Au), в обе стороны от этого сплава извлечение золота возрастает. Опыты показывают, что теллуриды золота состава, отвечающего естественным теллуридам, не могут быть признаны по отношению к цианированию веществами более упорными, чем золотосодержащие сульфиды.

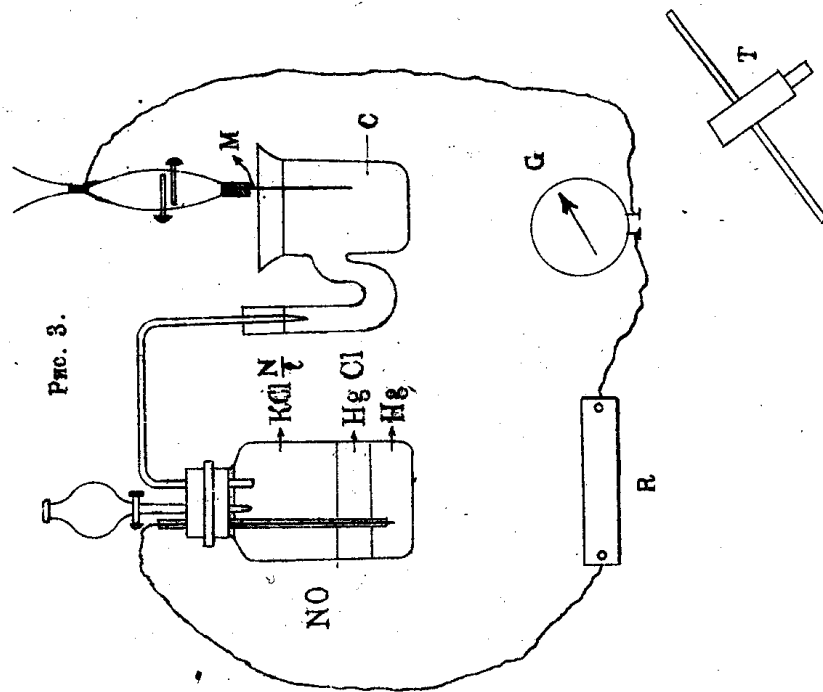
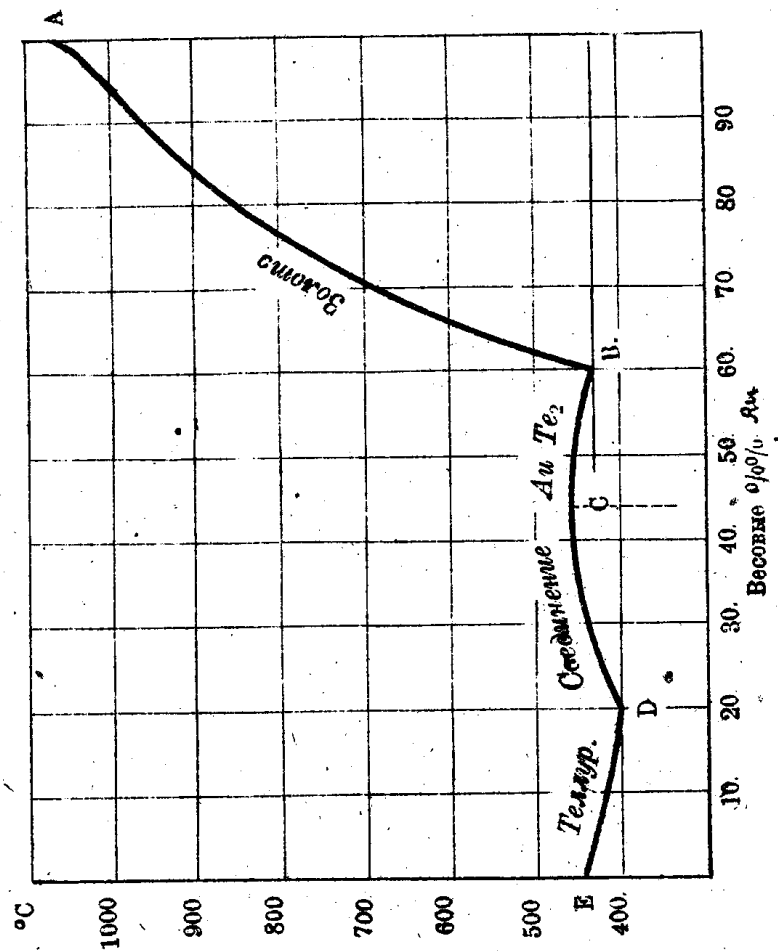
3. Как элементарный теллур, так и тонко измельченные теллуриды золота весьма легко растворяются в бромной воде.

4. Водный раствор бромистого циана совершенно инактивен по отношению к золоту и теллуру, взятым в отдельности. Из сплавов обоих элементов бромистый циан извлекает лишь золото. Бромистый циан весьма мало влияет на извлечение золота из теллуридов последнего помощью цианистого калия.

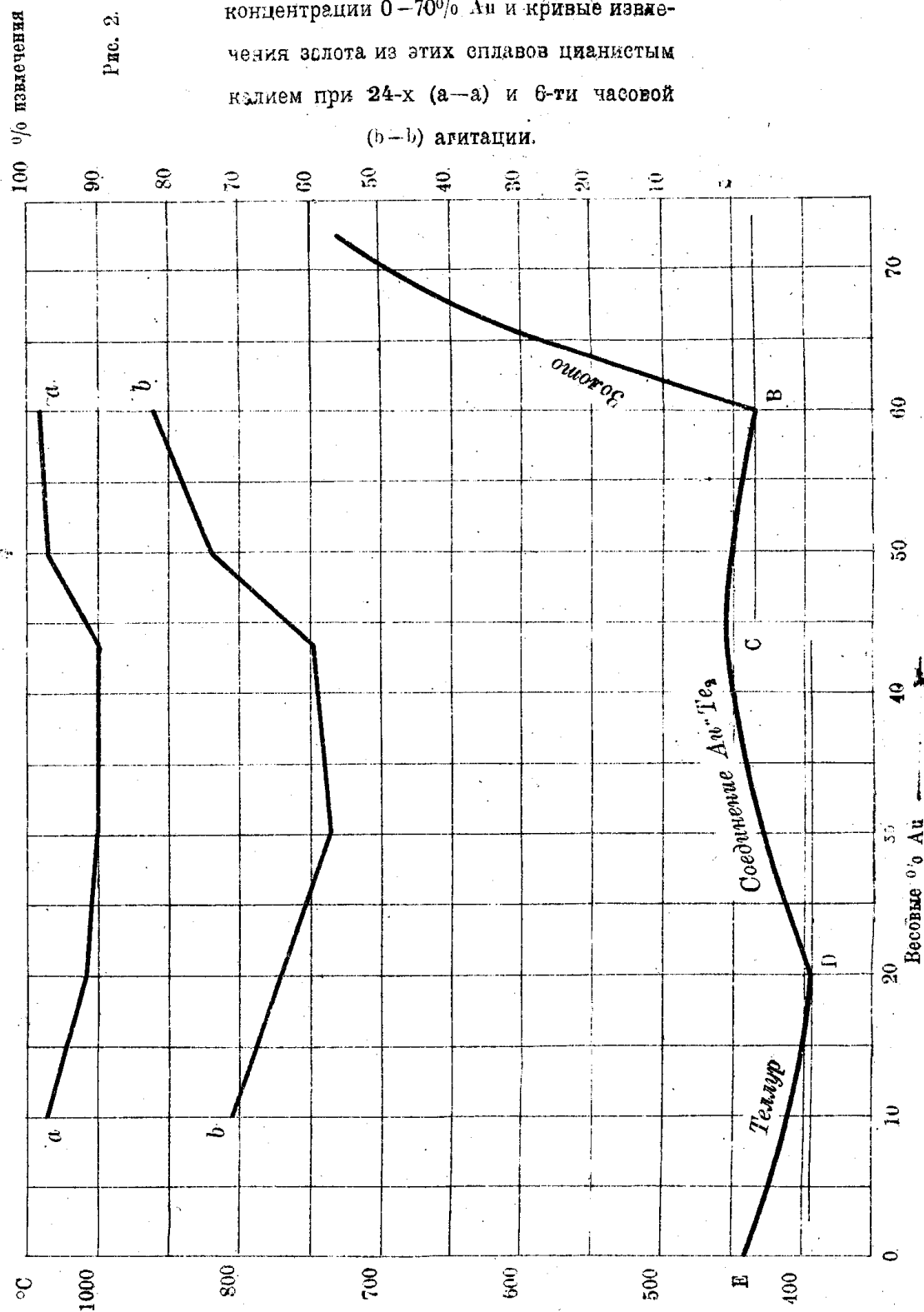
Извлечение золота из теллуридов бромистым цианом является электрохимическим процессом. В водном растворе бромистого циана золото и теллур образуют пару, причем теллур становится положительным, а золото — отрица-

К статье В. Я. Мостовича
Цианирование теллуридов золота.

рис. 1 Кривая замерзания сплавов Au-Te (Rose)



Кривая замерзания сплавов в пределах концентрации 0—70% Au и кривые извлечения золота из этих сплавов цианистым калием при 24-х (а—а) и 6-ти часовой (б—б) агитации.



тельным электродом. Под действием этой пары бромистый циан диссоциирует на анион Br^- и катион $(\text{CN})^+$. Бром направляется к теллуру и окисляет его; катион $(\text{CN})^+$ переводит золото в цианистое золото, образующее с бромистым цианом растворимый комплекс. Этим процессом объясняется извлечение золота из его теллуридов помощью бромистого циана.

Литература.

- 1) Economic Geology, VI, 1911, 275
- 2) Mineral Industry, VI, 1898, 295
- 3) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XVIII, 1890, 447
- 4) Economic. Geology VI, 1911, 22
- 5) do " 302
- 6) Metall u. Erz X, 1913, 690
- 7) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 484
- 8) Trans. Amer Inst. Min. Eng. XXVI, 1897, 485
- 9) T. K. Rose. Metallurgy of Gold, (1906), 27
- 10a) Economic. Geology. VI, 1911, 35
- 11) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1908, 175
- 12) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. VIII, 1890, 447
- 13) Mines and Minerals XXIX, 1909, 427
- 14) Bull. Amer. Inst. Min. Eng., September, 1917, 1257
- 15) Bull. U. S. Geolog. Survey № 491. F. Clarke. Data of Geochemistry, 616
- 16) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. XVIII, 1890, 439
- 17) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 76
- 18) Mineral Industry VI, 1898, 368
- Mc. Farren. Text—Book of cyanide practice (1912), 25, 204, 206
- 19) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 484
- do XIII, 1906, 22
- 20) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XLIX, 1915, 166
- 21) Engin. Magazin XXXVI, 1908—9, 600
- 22) Trans. Inst. Min. Met. XII, 1902, 2, 23
- 23) do " XVII, 1908, 285
- 24) do " VIII, 1899, 101 (Discussion)
- 25) Min. Sci. Pr. XCVII, 1907, 562
- H. Bain. More recent cyanide practice (1910), 226
- 26) Mineral Industry VI, 1898, Ph. Argall p. 368
- 27) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVI, 1896, 485
- 28) do XLIX, 1915, 166
- 29) do XXVI, 1897, 735
- 30) Journ. Am. Chem Soc. XXIV, 1902, 355, 918
- 31) Economic Geology, VI, 1911, 34
- 32) H. O. Hofman. Metallurgy of Copper (1914), 16
- 33) T. K. Rose. Metallurgy of Gold (1906), 11, 18
- 34) В. М. Фишер. Исследование над пересыщенными растворами солей. (Диссертация) Рига, 1913, 60, 616.
- 35) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XLI, 1910, 368
- 36) Metall u. Erz XIII, 1916, 53
- 37) Trans. Inst. Min. Met. III, 1894, 202
- 38) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVI, 1896, 735
- 39) Eng. Min. Journ. LXII, 1896, 295
- 40) Berg. u. Hüttenmänn. Ztg. I, 1896, 66
- 41) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVII, 1897, 846
- 42) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 29, 2, 1896, 1822
- 43) J. E. Clennell. The Chemistry of Cyanide solutions (1910), 100
- 44) T. K. Rose. Metallurgy of Gold (1906), 11, 12
- 45) C. Fulton. Manual of fire assaying (1907), 149
- C. Schiffner. Einführung in d. Probierkunde (1912). III
- 46) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XLIII 1912, 582
- 47) do XXX, 1900, 864
- 48) J. Clennell. Cyanide Handbook (1910), 54
- A. Bernthsen. Lehrb. d. organisch. Chemie (1902), 269.