

Э. УИЧЕРС, Р. ДЖИЛКРИСТ и В. Г. СВЕНДЖЕР

(Бюро стандартов. Вашингтон)

ОЧИСТКА ШЕСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ¹

Целью настоящей статьи является желание изложить материалы, касающиеся основного вопроса об очистке металлов платиновой группы, особо учитывая результаты, полученные в течение последних нескольких лет, как в области разработки новых методов, так и в области усовершенствования процессов, уже описанных в литературе. Результаты большую частью даны в общей форме, подробные же данные и указания будут опубликованы в следующей статье, которая будет издана Бюро стандартов.

В последние годы проявился большой интерес к приготовлению чистых платиновых металлов как среди тех лиц, которые непосредственно связаны с производством металлов и их сплавов для научных и промышленных целей, так и среди тех, которые заняты изучением химических или физических свойств этих элементов.

Обычно очистка металлов считается таким сложным и трудным делом, что требует непосредственного наблюдения специалистов. Можно надеяться, что настоящая статья покажет, что некоторые из металлов могут быть приготовлены желаемой степени чистоты путем сравнительно простых химических методов.

В большинстве случаев предполагается, что данные методы пригодны как для небольших аффинерных, так и для лабораторий; что они требуют времени столько же, сколько требуется для очистки металлов в незначительных размерах. Новый метод, предлагаемый для очистки платины является более коротким, нежели все другие способы, описанные в литературе.

¹ Purification of the six platinum metals by Edward Wickers, Raleigh Gilchrist and Wm. H. Swendger. Technical Publication Am. Inst. Min. and Met. Eng., № 87, March 1928. Опубликовано с разрешения директора Бюро стандартов Соед. Штатов. Департ. торговли. Русский перевод выполнен на Гос. Аффинажном заводе в Свердловске.

ОБРАБОТКА СЫРОЙ ПЛАТИНЫ

Как хорошо известно, главным источником платиновых металлов является смесь нескольких природных сплавов металлов встречающихся главным образом в природных обогащенных отложениях, в руслах рек или в наносном материале. Не пытаясь перечислять все известные минералы, можно сказать, что концентрированная руда из таких источников содержит в себе шесть платиновых металлов, наряду с золотом, серебром, медью, железом и возможно другими неблагородными металлами в виде различных сплавов, а также и небольшие количества некоторых недрагоценных минералов, которые не были нацело отделены при процессе концентрации. Известны немногочисленные химические соединения этих металлов, как например, мышьяковистая платина и сернистый рутений. В некоторых природных образованиях один или более металлов могут практически отсутствовать; так, например, известен из некоторых месторождений осмистый иридий, который содержит мало или совсем не содержит платины или палладия. Точно так же мало или вовсе не содержится иридия, осмия или рутения в той платине и палладии, которые связаны с медными и никелевыми рудами. Платина, однако, представляет собою наиболее распространенный из всех шести металлов и обычно превалирует в большинстве руд.

Схема разделения, подходящая для средней сырой платины вроде такой, которая добывается в России и Колумбии, является приемлемой с соответствующими изменениями почти для любого типа концентрированного платино-содержащего материала. Такая схема и описывается прежде всего. В последующих главах этой статьи, касающихся отдельных металлов, будет подразумеваться, что исходный материал содержит относительно малые количества прочих платиновых металлов или других элементов.

В обычной практике, сырая платина сначала растворяется в царской водке, причем свежая кислота прибавляется время от времени, до тех пор, пока еще растворяется заметное количество металла. Этой цели удовлетворяет смесь четырех объемов соляной кислоты (уд. в. 1.18), одного объема азотной кислоты (уд. в. 1.42) и одного объема воды. Получающийся раствор содержит главную массу платины и палладия, а также золота и, кроме того, большую часть неблагородных металлов, находившихся в обрабатываемом материале. Этот раствор будет содержать также иридий, родий и небольшое количество рутения, которые присутствовали, как второстепенные составные части растворяющихся сплавов. Некоторая часть растворяющегося осмия теряется в виде улетучивающейся четырехокиси. Серебро частично или почти целиком будет находиться в растворе, благодаря растворимости хлористого серебра в столь сильно кислой среде.

Оsmистый иридий и другие сплавы, содержащие иридий, как главную составную часть, остаются в нерастворимом остатке, вместе с большой частью рутения, большим количеством родия и значительным количеством недрагоценных минералов, содержащихся в материале. В нерастворимой части остается также немного платины и, вероятно, палладия.

ОБЩЕЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

1) Обработка раствора от царской водки.

Первая операция заключается в осаждении главной массы платины при помощи хлористого аммония. Для подготовки раствора к этому осаждению сперва удаляют азотную кислоту и избыток соляной кислоты посредством выпаривания; затем к горячему сиропообразному остатку, для того, чтобы разложить азотистые соединения платины, прибавляется небольшое количество воды, после чего прибавляется соляная кислота, и выпаривание повторяется. Полезно продолжать выпаривание каждый раз до тех пор, пока температура раствора не поднимется до 140—150° С, если только остаток не сделается кашеобразным; в этом случае может произойти местное перегревание.

При выпаривании при высокой температуре иридий, повидимому, частично восстанавливается в трехвалентное состояние и в такой форме он меньше увлекается в осадок с платиновой солью.

После того как раствор дважды выпарен, он разбавляется таким образом, чтобы на литр содержалось от 50 г до 100 г платины, и остается в покое для осаждения хлористого серебра и других нерастворимых веществ. Раствор декантируется или фильтруется от нерастворимого остатка, нагревается почти до кипения и обрабатывается хлористым аммонием. Хлороплатинат аммония выделяется сразу. Небольшой избыток хлористого аммония желателен для того, чтобы уменьшить растворимость хлороплатината аммония, однако, следует избегать большого его излишка, потому что тогда увеличивается степень загрязнения осаждаемой соли. Раствор быстро охлаждается и сразу фильтруется для того, чтобы избежать загрязнения осадка очень нечистой солью, которая выделяется при стоянии. Осадок хорошо отсасывают, промывают раз или два 20% раствором хлористого аммония, после чего его сушат и прокаливают до губки. Фильтрат содержит изменяющиеся количества платины, но обычно менее 5% того количества платины, которое содержится в исходном материале.

Дальнейший путь зависит от природы и количества других присутствующих металлов. Если имеется большое количество золота, то быть может целесообразно отделить этот металл прибавлением раствора сернокислого железа. Отделение происходит быстро и напело, причем полученное таким образом золото является довольно чистым. Если присутствует много палладия, то быть может целесообразно прибавить больше

хлористого аммония и затем азотной кислоты в количестве 20—30% от объема раствора. Нагревание на водяной бане производит осаждение хлоропалладата аммония в сопровождении большей части иридия и платины, находившихся в растворе. Однако, присутствие азотной кислоты в дальнейшем весьма затрудняет удаление остающихся драгоценных металлов. Поэтому наиболее удобным способом является восстановление всех металлов, остающихся в растворе после первого осаждения платины при помощи цинка или железа. Так как очень трудно полностью осадить этим способом иридий, то процесс должен проводиться долгое время, по возможности в течение нескольких дней. Даже и после этого весьма возможно что некоторая часть иридия избегнет осаждения.

Осажденные металлы промываются декантацией и после того как такого материала накопится достаточно большое количество, его обрабатывают царской водкой, разбавленной четырьмя объемами воды. Золото и палладий очень быстро растворяются, а платина умеренно. Сравнительно мало растворяется иридия, родия и рутения.

Если в растворе преобладает платина, то ее лучше сначала осадить хлористым амmonием, как описано выше. Если золото еще не отделено, то его удаляют путем осаждения железным купоросом, после чего палладий осаждается, как описано выше. Различные осадки платины, золота и палладия содержат большие или меньшие количества иридия, родия и рутения. Остаток этих металлов вместе с неосажденными платиной и палладием извлекается как и раньше путем осаждения цинком, после предварительного упаривания раствора, для удаления большей части азотной кислоты.

2) Остаток от обработки раствором царской водки.

Остаток родия, иридия и рутения может быть обработан вместе с осмисто-иридиевым материалом, который остается нерастворимым при первоначальной обработке царской водкой. Однако, если под рукой находится достаточное количество материала для того, чтобы обрабатывать обе эти части отдельно, то лучше их и не смешивать, потому что первый осадок содержит мало или вовсе не содержит осмия и очень незначительное количество рутения и поэтому может быть обработан несколько проще. Если преобладает родий, то высущенный остаток тщательно смешивается с $2\frac{1}{2}$ -кратным по весу количеством хлористого натрия и нагревается до темнокрасного каления в струе хлора. Эта обработка превращает большую часть родия в растворимый хлорородиат натрия.

Некоторая часть иридия при этом также превращается в двойной хлорид, но этот металл не так легко подвергается действию хлора, как родий.

Если преобладает иридий, то остаток лучше разлагается плавлением при 600—700° с тремя частями едкого натра и одной частью перекиси натрия в серебряном, никелевом или железном тигле. Часть иридия растворяется, вероятно в форме основного иридата. Гораздо большая

часть иридия при таком плавлении остается нерастворимой в воде, но растворяется в горячей концентрированной соляной кислоте с образованием хлорида иридия. Присутствующий рутений обильно переходит в водный раствор при выщелачивании плавленой щелочной массы.

Если присутствует лишь небольшое количество рутения, то проще на этой стадии не пытаться его выделять, но лишь только сконцентрировать осаждением вместе с иридием и некоторым количеством осмия, точно нейтрализуя щелочной раствор соляной или серной кислотой, прибавляя немного спирта и кипятя. Небольшие количества металлов, остающихся после этой обработки в растворе, могут быть выделены восстановлением помошью цинка и соляной кислоты. Обработка этой смеси иридия, рутения и осмия рассматривается в главе, посвященной переработке осмисто-иридистой фракции. Родий медленно разлагается при щелочном плавлении. Поэтому часто находят более выгодным чередовать обработки хлористым натрием и хлором, едким натром и перекисью натрия, до тех пор, пока весь материал не будет переведен в раствор.

Если материал, состоящий главным образом из родия и иридия переводится в раствор в виде хлоридов, то оба металла могут быть разделены по одному из двух нижеописываемых способов, в зависимости от относительных их количеств. В случае не слишком большого избытка родия по сравнению с иридием, первое разделение удобнее произвести путем осаждения иридия в виде хлороиридата аммония. До прибавления хлористого аммония раствор должен быть обработан струей хлора, чтобы окислить трехвалентный иридий до четырехвалентного состояния. Раствор должен быть так сконцентрирован, чтобы содержать не менее 50 г обоих металлов в литре. Хлористого аммония прибавляется достаточно, чтобы прореагировать с присутствующим иридием. Следует избегать большого излишка потому, что он может помешать при последующей концентрации родия. Хлороиридат аммония отделяется фильтрованием, отсасывается и довольно хорошо промывается раствором хлористого аммония. Возможно, что осадок будет содержать значительные количества родия, как примесь. Большая часть иридия, оставшегося в растворе с родием, выделяется при выпаривании раствора до суха. Это производится также и для того, чтобы устраниć некоторый избыток кислоты, который может затруднить последующую концентрацию родия. Остаток обрабатывается достаточным количеством воды для растворения легко растворимых солей, как хлористый аммоний, хлористый натрий или двойные хлориды родия и отфильтровывается от небольшого осадка нечистого хлороиридата аммония. Фильтрат разбавляется так, чтобы содержалось не более чем 40—50 г родия в литре, нагревается почти до кипения и обрабатывается азотисто-кислым натрием. Этот реактив сначала нейтрализует находящуюся кислоту и реагирует с хлористым аммонием с образованием азотисто-кислого аммония, который разлагается в горячем растворе. Родий и другие

платиновые металлы, а также и некоторые неблагородные металлы превращаются в растворимые двойные нитриты, в то время как другие неблагородные металлы, особенно железо и олово, осаждаются в виде гидроокисей. Нагревание продолжается и прибавляется еще азотисто-кислого натрия до тех пор, пока цвет раствора не станет желтым или светлокоричневым.

Осадок отфильтровывается и перерабатывается для извлечения небольших количеств платиновых металлов, которые он может содержать.

К хорошо охлажденному фильтрату прибавляется хлористый аммоний, чтобы осадить аммонийный нитрит родия. Детали этой операции описаны в главе о родии. Зернистая белая или желтоватая соль отделяется фильтрованием, промывается водой и сушится или растворяется в соляной кислоте для дальнейшей очистки. Эта соль непригодна для непосредственного прокаливания до губки. Остающиеся металлы выделяются из фильтрата помошью сероводорода.

3) Обработка фракции, нерастворимой в царской водке.

Остаток, который остается нерастворимым при первоначальной обработке руды царской водкой, превращается в растворимую форму плавлением с едким натром и перекисью натрия. Так как зерна осмистого иридия довольно медленно разлагаются щелочным плавлением, то иногда их превращают в тонко раздробленный цинковый сплав путем сплавления с 5—10 частями цинка при 600—800° в продолжение 2—3 часов. Расплавленная масса покрывается плавленым хлористым цинком, чтобы предупредить быстрое окисление цинка и изредка размешивается графитовой палочкой. Из охлажденного сплава избыток цинка удаляется обработкой соляной кислотой; при этом остается тонко раздробленный остаток осмия, иридия и т. д. в виде цинковых сплавов. Полученный таким образом порошок промывается и высушивается, но не прокаливается и в таком виде он готов для щелочной плавки. Водная вытяжка от плавления с едким натром и перекисью натрия содержит практически весь осмий и большую часть рутения, а также и незначительные количества иридия. Обработка остатка, который не растворяется в воде, такая же, как описано в главе об иридии. Щелочной раствор осмия и рутения переносится в соответствующий сосуд для дестилляции, описанный в главе о рутении. Он сильно подкисляется азотной кислотой, затем постепенно нагревается до кипения и через него пропускается ток воздуха для того, чтобы отогнать пары четырехокиси осмия в систему поглощающих сосудов. Эти сосуды содержат 10—12% раствор едкого натра. Во все, кроме первого, прибавляется немногого спирта.¹

¹ Раствор едкого натра можно заменить раствором амиака и сернистого аммония. В этом случае весь раствор выпаривается досуха и остаток прокаливается в токе водорода до получения губчатого осмия. Некоторое количество серы при этом удерживается металлом.

Когда уже больше не отгоняется четырехокиси осмия, что можно заметить, если налить свежий раствор в первый поглотительный сосуд, тогда содержимое всех сосудов соединяется и нагревается, чтобы обеспечить восстановление всей четырехокиси осмия, в осмият натрия.

Если необходимо, то прибавляется больше спирта. Практически весь осмий может быть отделен от рутения этой дестилляцией. Однако, было замечено, что этим способом невозможно осуществить полное выделение осмия из растворов, к которым был прибавлен спирт.

После охлаждения раствора в сосуде для дестилляции, его делают сильно щелочным помошью едкого натра.

Затем раствор насыщается хлором; рутений при этом превращается в четырехокись, которая свободно отгоняется, когда температура достигает до 80° или 90° . В продолжение дестилляции продолжают пропускать ток хлора, сильно разбавленного воздухом.

Поглощающие сосуды в этом случае содержат соляную кислоту, разбавленную четырьмя объемами воды. Во все приемники, кроме первого, прибавляется немного спирта. Когда количество отгоняющегося рутения значительно уменьшится, раствор доводят до слабого кипения и продолжают дестилляцию до тех пор, пока не появятся в выходной трубке масляные капли четырехокиси рутения. Не охлаждая раствора, к нему прибавляют еще едкого натра и снова насыщают хлором, после чего дестиллируется еще некоторое количество рутения.

Когда при повторной дестилляции получается уже очень мало четырехокиси рутения, остающиеся иридий, рутений и т. д. осаждаются при кипячении прибавлением небольшого количества спирта к нейтрализованному раствору в дестилляционном сосуде. Содержимое приемных сосудов смешивается и прогревается до полного восстановления четырехокиси рутения, причем, если необходимо, добавляется еще спирта. Получающийся раствор выпаривается и отставляется в сторону для дальнейшей очистки, или рутений может быть осажден из него хлористым аммонием, как описано в главе, касающейся этого металла.

ПЛАТИНА

Осаждение в виде хлорплатината аммония

Из методов, которые применяются для очистки платины, наиболее важным, без сомнения, является повторное осаждение хлорплатината аммония. Соль относительно нерастворимая. Она может быть легко осаждена в форме, которая легко фильтруется и промывается, и может быть непосредственно превращена в металлическую платину путем про-кашивания. Любая степень чистоты может быть достигнута достаточным числом повторных осаждений.

Однако, то количество повторных осаждений, которое необходимо для получения очень чистого металла вроде того, который употребляется

для термопар или для термометров сопротивления, является несколько удивительным.

Можно думать, что в этом, как и в других процессах очистки перекристаллизацией, главной причиной трудности является образование других солей, которые изоморфны с образующейся солью платины, в особенности, если они того же порядка растворимости. Известно, что все другие металлы, кроме родия, могут существовать в четырехвалентном состоянии и в этом состоянии образуют относительно нерастворимые соли, аналогичные хлороплатинату аммония и изоморфные с ним. Однако, при обычном ходе предыдущих отделений—осмий и рутений редко находятся с платиной, за исключением ничтожных количеств. Палладий легко восстанавливается из четырехвалентного состояния в двухвалентное состояние при нагревании раствора. Вероятно, при нагревании иридиев тоже частично восстанавливаются, по крайней мере из четырехвалентного состояния в трехвалентное, особенно, если температура достигает 140—150° С. Двойные хлориды двухвалентного палладия и трехвалентного иридия с хлористым аммонием гораздо более растворимы, нежели хлороплатинат аммония, и не изоморфны с ним.

Поэтому, есть основание думать, что металлы платиновой группы (быть может только за исключением иридия) могли бы быть отделены с помощью осаждения в виде хлороплатината аммония также быстро, как золото и неблагородные металлы. Однако, этого не происходит. Родий, иридиев и палладий обнаруживают удивительное упорство в заражении платиновой соли, и родий в этом отношении, почти также упорен как иридиев. При одной операции приготовления чистой платины в нашей лаборатории первоначальный металл содержал около 0.7% родия и гораздо меньшее количество иридия. Платина, получившаяся при первом осаждении хлористым аммонием содержала около 0.2% родия, а получившаяся при третьем осаждении—около 0.04%, согласно термоэлектрическим данным. После семи осаждений незначительное количество родия все еще могло быть обнаружено в маточном растворе из под хлороплатината аммония, соответствующего примерно 450 г платины. Иридиев не был обнаружен после пятого осаждения. Это упорное заражение, вероятно объясняемое адсорбцией, было хорошо известно уже ранним исследователям как Девиль, Дебрей и Стас,¹ но кажется оно было упущено в недавно изданных трудах особенно в работах, касающихся методов анализа.

Серебро может упорствовать в продолжение нескольких стадий очистки благодаря растворимости хлористого серебра в крепких растворах хлоридов.

Часть растворившегося хлористого серебра увлекается осадком хлороплатината аммония и снова растворяется вместе с платиною при обработке губки царской водкой. Однако, опыт указывает, что серебро

¹ Для более детального знакомства с наблюдениями, этих авторов см. Procès Verbaux, Comité International des Poids et Mesures, 1877, 154, 161.

и золото, а также и неблагородные металлы обыкновенно отделяются раньше, чем исчезнут последние следы платиновых металлов.

Степень заражения хлороплатината аммония, без сомнения, изменяется вместе с методом осаждения.

В нашей лаборатории не было сделано особых опробований чистоты солей, полученных при различных условиях осаждения, так как употреблялся метод, выбранный первоначально из-за удобства и скорости обработки соли. В общем, этот метод заключался в следующем.

Сырая губка растворяется в царской водке в фарфоровой чашке, накрытой стеклянной крышкой, чтобы предупредить потери от разбрзгивания. На 100 г металла берут 300—350 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1.18), 75—100 куб. см воды и 60—70 куб. см азотной кислоты (уд. в. 1.42). Температуру повышают довольно медленно, чтобы избежать слишком бурной реакции. Для окончательного растворения в некоторых случаях требуется больше царской водки.¹ Раствор без предварительного фильтрования выпаривается довольно быстро, пока температура его не достигнет 140—150°, если только остаток не станет тестообразным до достижения этой температуры, в случае чего выпаривание должно быть остановлено, чтобы избегнуть местного перегрева. Если в губке не было большого количества неблагородных металлов или щелочных солей, раствор остается еще жидким при 150°. Затем прибавляется небольшое количество воды, что вызывает бурное кипение и выделение окислов азота. В этих условиях разлагаются различные нитрозо-соединения платины.

Дюпарк и Тихонович² сообщают, что если нитрозо-соединения, образовавшиеся во время обработки царской водкой, не разрушены, то значительное количество платины не осаждается хлористым аммонием. Затем прибавляется еще воды, чтобы охладить раствор ниже 100°. После настаивания в течение нескольких минут, прибавляется немного соляной кислоты и выпаривание повторяется.

Весь этот процесс можно повторить три или четыре раза в короткий срок, что обеспечивает удаление нитрозо-соединений и, вероятно, способствует восстановлению четырехвалентного иридия в трехвалентное состояние. После последнего выпаривания прибавляется только вода, и раствор так разбавляется, чтобы содержалось не менее 50 и не более 100 г платины в одном литре. Раствор оставляется в покое, чтобы дать осесть нерастворимым веществам, затем декантируется или фильтруется от

¹ Платиновая губка также может быть растворена, если ее употреблять в качестве анода при электролизе крепкой соляной кислоты. Этот метод применяется по крайней мере в одной лаборатории, которая очищает несколько тысяч унций платины ежегодно. Метод был впервые применен H. C. P. Weber. Preparation of Chloroplatinic Acid by Electrolisis of Platinum Black. Bur. Standarts, Sci. Papers, 1907, № 82, 365.

² L. Duparc and M. N. Tikonowitch. Le platine et les gites Platinifères de l'Oural et du Monde, 508, 1920, Geneva.

осадка. Осадок может сдерживать нерастворившийся иридий или родий, а также хлористое серебро, кремнекислоту и другие нерастворимые вещества.

Раствор нагревается почти до кипения и обрабатывается 20% раствором хлористого аммония, употребляя от 55 г до 60 г соли на каждые 100 г платины и прибавляя достаточный избыток так, чтобы весь раствор содержал от 3% до 5% соли. Небольшой излишек хлористого аммония желателен, чтобы уменьшить растворимость платиновой соли, однако, большой избыток его увеличивает слишком сильно степень загрязнения. Раствор быстро охлаждается и соль немедленно отфильтровывается и высушивается отсасыванием. Если раствору дать стоять, то выделяется небольшое количество гораздо менее чистой соли, которая загрязнит главный осадок. Хорошо отсосанная соль перекладывается снова в чашку и тщательно перемешивается с промывным раствором, содержащим 20% хлористого аммония. После высушивания соли, весь этот процесс повторяется еще раз. Фильтраты и промывные растворы выпариваются, чтобы высадить большую часть оставшейся платины в виде второй порции хлорплатината аммония, менее чистой, чем первая и для выделения других драгоценных металлов осаждением цинком. Соль сушится и прокаливается до губки.

Если имеют дело с очень чистой платиной, то должны быть приняты необходимые предосторожности с сосудами и способом нагревания, для того, чтобы избежнуть загрязнения металла во время прокаливания соли. Некоторые аффинеры испытывали затруднения при употреблении глиняных тиглей. Полученная таким образом губка, могла быть в значительной степени заражена железом. Некоторые аффинеры употребляют платиновые чашки (pans). В нашей лаборатории часто употреблялся обыкновенный фарфоровый товар, а иногда и специальный фарфор с глазурью высокой точки размягчения. Кварцевые чашки, вероятно, удовлетворительны. Если желательна очень чистая губка, следует избегать металлических паров из обмотки электрических печей. Это может быть достигнуто употреблением глазированного муфеля или другой глазированной футеровки между нагревающим прибором и сосудом, содержащим губку. Когда возможно, желательно производить разложение соли в восстановительной атмосфере, предпочтительно в водороде. Если хлорплатинат аммония прокаливается на воздухе, то происходят всегда некоторые потери платины, вероятно, вследствие летучести хлористой платины. Размеры этой потери и механической потери в виде частиц губки, унесенных в парах, зависят от скорости прокаливания и могут быть значительны. После того, как соль разложена, прокаливание продолжается на воздухе. Если просто желательно приготовить губку для дальнейшего процесса очистки, то необходимо не превышать температуру выше 500—600°. Более высокая температура сжимает губку, что делает ее более подходящей для плавления.

Совместное осаждение примесей

Хотя повторное осаждение хлористым аммонием дает вполне удовлетворительный способ приготовления платины любой степени чистоты, однако, этот метод утомителен и требует много времени. Различными авторами были сделаны попытки изобрести последовательные или добавочные операции, которые сократили бы процесс очистки. Большинство из этих работ были направлены к устраниению примесей, обыкновенно совместным осаждением неблагородных металлов и других платиновых металлов действием щелочных реагентов. По крайней мере одна лаборатория, которая очищает ежегодно значительное количество платины, широко пользуется такого рода методом.

Повидимому, первое упоминание о такой схеме находится в работе Деберейнера и Вейса,¹ которые прибавляли известковое молоко или известковую воду к раствору нечистой платины. Этот метод по крайней мере применялся некоторое время на монетном дворе в С.-Петербурге. Другие указывали, что осаждение примесей было неполное и что в осадке заключались изменяющиеся количества платины.

Милиус и Мацучелли² предлагали прибавление раствора двууглекислого натрия в бромной воде—в действительности гипобромита натрия,—к нейтральному раствору хлороплатината натрия и нагревание короткое время на водяной бане, как средство совместного осаждения большинства примесей в торговой платине. Их схема употреблялась для приблизительного аналитического метода, а также в тех случаях, когда полное отделение не требовалось.

Работа, сделанная в нашей лаборатории установила, что при благоприятных условиях путем осаждения примесей некоторыми щелочными реактивами может быть получена платина исключительно высокой степени чистоты. Было найдено, что реакция некоторых, если не большей части, хлоридов платиновых металлов со щелочными реактивами, т. е. с гидроксильными ионами, далеко не моментальная.

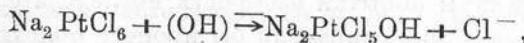
Для того, чтобы довести до конца в возможно короткий срок реакции, происходящие при осаждении гидроокисей или основных солей этих металлов, необходимо повысить температуру раствора на несколько минут до точки кипения. Точно так же, повидимому, необходимо установить концентрацию ионов водорода (pH) от 7 до 8 или может быть немного выше, т. е. иметь раствор очень слабо щелочным и держать его таковым до тех пор, пока осадок не будет удален, чтобы обеспечить возможно более полное удаление примесей. Такого рода условия соблюсти не трудно и таким образом удержать хлороплатинат без участия в реакции с гидроксильными ионами. Последняя реакция идет гораздо медленнее, чем

¹ Annalen der Pharmacie, 1835, 14, 17.

² F. Mylius and A. Mazzucchelli. Über die Platinanalyse. Zeitschr. anorgan. Chem., 1914, 89, I. Сокращ. перевод см. в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 4, 1926.

подобные реакции у других металлов, но, конечно, она ускоряется с повышением температуры и увеличением концентрации платины и гидроксильных ионов.

Очевидно, что здесь могут протекать несколько реакций последовательно, причем первая реакция будет:



а другие являются результатом последовательной замены атомов хлора в радикале хлороплатината гидроксильными группами. Повидимому, при первой реакции образуется растворимое соединение, так что не трудно избежать чрезмерного осаждения платины. Однако, pH, при котором эта реакция достигает равновесия в растворах, имеющих концентрацию платины, с которой нужно считаться при очистке, определенно лежит в кислой области. Другими словами, когда горячий раствор хлороплатината обрабатывается щелочным раствором, чтобы осадить примеси в виде гидроокисей или основных солей, платина точно так же стремится к реакции со щелочью. Благодаря этой реакции раствор очень быстро становится настолько кислым, что задерживается полное осаждение примесей или вновь растворяются некоторые из осажденных уже соединений. Было найдено, что присутствие бромат-иона очень замедляет эту реакцию. Горячий раствор, содержащий 50 г платины и около 5 г бромата натрия на литр, можно сделать щелочным по чувствительной лакмусовой бумаге прибавлением двухглекислого натрия, затем прокипятить в течение нескольких минут, охладить и отфильтровать от осажденных примесей раньше, чем раствор станет кислым.

Применяя этот метод совместного осаждения примесей, осаждая затем платину один раз хлористым аммонием и прокаливая ее до губки, нами была приготовлена платина чистотою в 99.99% из скрата, содержащего от 5% до 10% примесей, главным образом платиновых металлов. Из скрата, содержащего 99% платины, был получен металл, оцененный в 99.995% чистоты. При менее благоприятных условиях из партии шлиховой платины из Колумбии, содержащей около 84% платины, 3% золота, 8% железа, 3% иридия, палладия и родия вместе, и 1% серебра и меди, был получен металл, оцененный в 99.95—99.97% чистоты. Большая часть золота была сначала удалена предварительной обработкой руды холодной парской водкой.

Неблагородные металлы, которые бывают обычно примешаны к платине без труда осаждаются при описанных выше условиях.

Палладий, родий и иридий осаждаются повидимому почти нацело. Осмий и рутений вероятно точно так же осаждаются, за исключением той части рутения, которая находится в виде нитрозохлорида и за исключением того осмия и рутения, которые могли быть окислены до четырехокисей действием бромата, в тот момент, когда раствор стал достаточно кислым для того чтобы выделился в свободном состоянии бром. Серебро, вероятно, остается

в растворе, в виде растворенного хлористого серебра, а золото распределяется между осадком и раствором. Однако, золото может быть выделено прибавлением достаточного количества сернокислого железа, чтобы осадить его в виде металла, перед прибавлением двууглекислого натрия. Железо из этого реактива, конечно, осаждается совместно с другими примесями и может быть практически полезным для собирания небольших количеств других осаждающихся соединений. Некоторое количество платины переходит, повидимому, в осадок, но не настолько много, чтобы уменьшить ценность этого метода. В настоящее время продолжаются исследования в области реакций отдельных платиновых металлов с гидроксильными ионами, а также и в части других явлений, лежащих в основе этих операций; однако, вышеописанные наблюдения нам кажутся достаточно важными для тех, кто заинтересован очисткой платины, чтобы упомянуть об этих наблюдениях в настоящей статье.

Метод заключается в следующем: раствор нечистой платины в царской водке выпаривается один или два раза для удаления азотной кислоты описанным выше способом. Затем прибавляется достаточное количество хлористого натрия, чтобы образовать хлорплатинат натрия и аналогичные соли других платиновых металлов. Раствор выпаривается и остаток основательно высушивается, чтобы удалить как можно более полно соляную кислоту.¹ Остаток растворяется в воде и раствор разбавляется таким образом, чтобы в нем содержалось около 50 г платины на литр. Если предполагают, что присутствует золото, то прибавляют раствор железного купороса небольшими порциями до тех пор, пока не прекратится осаждение золота. Раствор декантируется от остатка и нагревается почти до кипения, после чего прибавляется небольшими порциями двууглекислый натрий для нейтрализации большей части остающейся соляной кислоты. Когда раствор станет почти нейтральным, о чем можно судить по уменьшающемуся вскипанию, тогда к нему прибавляют от 10 г до 12 г бромата натрия, считая на каждые 100 г платины, причем его сначала прибавляют лишь немного, чтобы определить достаточно ли нейтрален раствор, чтобы не разложить бромат. Если выделяется бром, то прибавляют еще двууглекислого натрия до тех пор, пока из прибавленного небольшого количества бромата натрия не прекратится образование брома. Тогда прибавляется остальное количество бромата; затем снова продолжают прибавлять небольшими порциями раствор двууглекислого натрия до тех пор, пока чувствительная лакмусовая бумажка не станет окрашиваться в синий цвет. Раствор затем быстро доводится до кипения и снова испытывается лакмусовой бумагой. Если он окажется кислым, то прибавляется

¹ Превращение хлорплатиновой кислоты в хлорплатинат натрия может быть также осуществлено путем прибавления едкого натра или двууглекислого натрия непосредственно к раствору. Однако, благодаря трудности определения момента нейтрализации и серьезной опасности от прибавления слишком большого количества щелочи, гораздо проще прибавить хлористого натрия и выпарить раствор досуха.

еще немного двууглекислого натрия и раствор снова кипятится в продолжение трех или пяти минут. Наконец, раствор еще раз испытывается и если он окажется не щелочным, то прибавляется еще небольшая порция двууглекислого натрия и кипячение продолжается в течение минуты. Раствор затем быстро охлаждают в проточной воде. Когда осадок осаждает, отстоявшийся раствор сливаются при помощи сифона и пропускается через фильтр, чтобы собрать взвешенный осадок.

Если наблюдения или опробования указывают, что реакция прошла недостаточно успешно, раствор подкисляется соляной кислотой, выпаривается досуха и весь процесс повторяется вновь после предварительного прибавления небольшого количества хлористого алюминия.

Алюминиевая соль прибавляется для того, чтобы получить осадок, который соберет ничтожные количества осаждаемых соединений. Это производится также и тогда, когда обрабатывается практически чистая платина. Если оказывается, что отделение примесей прошло успешно, то раствор прогревается (*digested*) с соляной кислотой для разложения бромата, и платина осаждается хлористым аммонием. Хлороплатинат аммония, осажденный из этого раствора, увлекает с собой значительное количество хлористого натрия, большая часть которого может быть удалена выщелачиванием водой после того, как платиновая соль будет прокалена до губки.

Осадок, полученный действием двууглекислого натрия, растворяется в соляной кислоте и раствор перерабатывается на те металлы, которые он может содержать. В нем может присутствовать большее или меньшее количество платины в зависимости от размера осадка и других условий, но это количество редко превышает 5% от платины в первоначальном растворе.

Определение чистоты платины

Чистота платины, полученной в процессе аффинажа, может быть установлена целым рядом методов как применяемых в отдельности, так и в комбинации друг с другом. В нашей лаборатории фильтрат, полученный от осаждения хлороплатината аммония, выпаривается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным хлористым аммонием при комнатной температуре. При этом большая часть остающейся платины выделяется в виде соли второго сорта. Фильтрат от этой соли обрабатывается цинком для осаждения оставшихся благородных металлов. Этот небольшой осадок затем исследуется, чтобы определить в нем наличие и примерное количество различных металлов. Хотя это исследование и не может дать количественных результатов, так как некоторые из примесей несомненно могут быть увлечены главной порцией хлороплатината аммония и еще большее количество вторым сортом, но тем не менее это исследование дает полезное указание относительно хода процесса очистки. Можно с уверенностью считать, что половина или даже более от общего количества

примесей, находящихся в первоначальном материале, переходит в осадок от цинка. Когда больше уже не находят примесей, платиновую соль можно с уверенностью считать чистою.

Другим очень полезным методом является термоэлектрическое сравнение небольшого образца очищенной платины со стандартным образцом. Этот метод не устанавливает характера примесей, но дает хорошее указание их примерного содержания.

Стандартный образец, конечно, должен бы быть действительно чистейшей платиной. Испытание производится следующим образом.

Небольшое количество хлороплатината аммония прокаливается до губки и губка плавится на куске извести хорошего качества в кислородо-водородном пламени, причем принимаются предосторожности, чтобы иметь совершенно окислительное пламя.¹

Сплавленный платиновый королек, весящий от 3 до 5 или более грамм, освобождается от приставшей извести помощью соляной кислоты и прокатывается в тонкую ленту. Лента затем может быть разрезана в длину, и части ее соединены сплавлением для того, чтобы увеличить длину образца. Один конец образца затем припаивается к стандартному образцу проволоки из чистой платины, после чего оба элемента вполне отжигаются кратковременным нагреванием до 1000° или 1200° С. Спай нагревается до известной температуры, скажем 1200°, и электродвижущая сила изменяется чувствительным милливольтметром или лучше потенциометром. В последнем случае не обязательно держать холодный спай при 0°, так как разница между этой температурой и комнатной незначительно действует на результаты. Наблюденная электродвижущая сила может быть выражена величиной условной примеси, например, иридия, или родия, сравнивая ее с таблицей, на которой нанесены изотермы электродвижущей силы в зависимости от состава.² Металлы, которые способны давать с платиной сплавы, за исключением золота, все сообщают сплаву положительную электродвижущую силу. Небольшие количества золота сообщают отрицательную электродвижущую силу: поэтому нужно быть уверенным, что

¹ Если употреблять не вполне окислительное пламя, то образец загрязняется кальцием. То же самое происходит, если вместо извести пользоваться другими огнеупорными веществами. Сплавы платины с небольшими количествами кальция или подобных ему элементов обнаруживают положительную электродвижущую силу наряду с чистой платиной, искажая таким образом результаты испытания.

² Электродвижущая сила сплава, содержащего 99% платины и 1% родия против чистой платины при 1200° С может быть принята равной 2.2 милливольта. Соответственно электродвижущая сила 1% иридевого сплава против чистой платины при 1200° С может быть принята равной 3.2 милливольта. Кривые между чистой платиной и однопроцентными сплавами могут быть нанесены как прямые линии. О термоэлектрических свойствах сплавов, содержащих более 1% указанных металлов см. W. Geibel. Über einige elektrolytische und mechanische Eigenschaften von Edelmetall Legierungen. Zeitschr. anorg. Chem., 70, 1911, 248; а также A. L. Day and R. B. Sosman. High-temperature gas Thermometry, Carnegie Inst. Pub., 157, 1911, 121.

золото отсутствует, если хотят, чтобы результаты имели какое-нибудь реальное значение. Весьма полезно применять этот метод наряду с химическим исследованием маточных растворов.

Следует также упомянуть, что когда затруднительно или нежелательно прокаливать хлороплатинат аммония до платины при повторных операциях очистки, соль может быть переведена в раствор путем взмучивания ее в горячей воде и обработки током сернистого газа. В первую очередь происходит восстановление соли четырехвалентной платины в соль двухвалентной платины, которая гораздо более растворима. При действии двуокиси серы происходит также образование сернистокислых соединений. Последние могут быть разрушены выпариванием раствора с крепкой соляной кислотой, хотя для этой цели требуется некоторое время, так как сернистокислые соединения довольно устойчивы. Хлороплатинат аммония может быть затем снова осажден при действии хлора или соляной и азотной кислот. При этом прибавляется также немного хлористого аммония, чтобы уменьшить растворимость хлороплатината аммония. Эта операция имеет одно преимущество, заключающееся в том, что золото, которое может присутствовать, количественно восстанавливается до металла и поэтому легко отделяется. Повторное осаждение платиновой соли помощью хлора или путем окисления каким-либо другим способом двухвалентной платины не так выгодно для удаления иридия так как этот элемент также довольно легко обратно окисляется в четырехвалентное состояние. Палладий, родий и неблагородные металлы удаляются приблизительно так же хорошо этим методом, как и другим. Хлороплатинат аммония может быть также растворен кипячением со щавелевой кислотой или щавелево-кислым аммонием, однако эта реакция является нежелательной благодаря образованию двойных оксалатов, которые относительно нерасторвимы и во всяком случае трудно разлагаются.

ПАЛЛАДИЙ

Примеси, присутствующие в продажном палладии, зависят до некоторой степени от источника получения металла. Палладий, полученный при очистке меди или никеля, может содержать серебро, золото и платину, а также медь и никель и небольшие количества теллура, селена, сурьмы, висмута, свинца и железа. Палладий, полученный при очистке сырой платины, может содержать небольшие количества всех платиновых металлов, серебра, золота и неблагородных металлов, а также медь, железо, свинец и цинк. Примеси в скрапе палладия зависят, конечно, от предыдущего применения металла. Метод, который чаще всего употребляется для очистки палладия, заключается в повторном осаждении соединения, известного под названием палладий-дихлордиамин или палладозамин хлорид.¹

¹ Приготовление и очистка этого соединения детально описаны в Fremy's Enc. Chimique, 30, 3, 94—98.