

## ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Р. Х. АТКИНСОН и А. Р. РЕЙПЕР

## МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

(Руды, добыча и аффинаж, обработка, применение и свойства)

The Monthly Journal of the Institute of Metals, London, LIX, 2, 1936.

*Сокращ. перевод с англ. С. К. Шабарина*

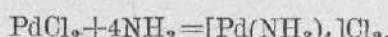
## АФФИНАЖ

Руды Сэдбери (Sudbury), значение которых, как источника платиновых металлов, непрерывно возрастаает, перерабатываются плавкой на штейн. Этот последний продувается в копверторах для удаления железа, после чего он имеет приблизительно следующий состав: меди 35%, никеля 46%, железа 0.8% и серы 17%. В зависимости от дальнейшего назначения штейна (т. е. будет ли получаться электролитический металл или кубики Монда) он либо перерабатывается на месте, либо — в последнем случае — отправляется пароходом на рафинировочный завод никелевой компании Монда в Клайдеч (Clydach), в Южном Уэллсе. После выделения основного количества никеля в виде карбонила никеля, остаток обжигается и выщелачивается серной кислотой для удаления большей части недоизвлеченных меди и никеля. Лянджер и Джонсон (Langer a. Johnson). (4) дают следующее среднее содержание выщелоченного остатка: платины 1.85%, палладия 1.91%, родия 0.20%, рутения 0.16%, иридия 0.04%, золота 0.56% и серебра 15.42%.

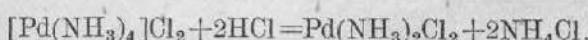
Остатки с завода в Клайдече поступают на завод в Актоне, где производится разделение благородных металлов. Чтобы достигнуть экономически выгодного применения мокрого метода разделения металлов платиновой группы, остатки прежде всего подвергаются концентрационной плавке с глетом, флюсами и древесным углем. Плавку ведут в небольших опрокидывающихся печах с известковой футеровкой, чтобы собрать в веркблей благородные металлы и ошлаковать кремнезем и неблагородные металлы. Последующим трейбованием веркблея в подобных же печах избыток свинца удаляется в виде глета (который снова идет в плавку при последующих загрузках) и получается богатый серебром сплав благородных металлов, примерно в четыре раза богаче, чем остатки Клайдеча. Этот сплав подвергается разделению в кипящей крепкой серной кислоте, кото-

рая растворяет большую часть серебра и около одной трети палладия. Остаток содержит платину, золото и оставшуюся часть палладия в очень удобном состоянии для извлечения царской водкой, что и является очередной операцией. Из раствора получаемых при этом хлоридов золото восстанавливается в виде коричневого осадка с помощью сернокислого закисного железа, а затем осаждается платина в виде хлоропалладозамина.

Из перечисленных операций специального объяснения требует только последняя. Присутствующий в растворе хлористый палладий переводится в растворимый тетрамин-палладохлорид действием избытка аммиака по уравнению:



При прибавлении избытка соляной кислоты выпадает малорастворимое желтое соединение хлоропалладозамина, согласно следующему уравнению:



Хлороплатинат аммония (загрязненный) прокаливанием переводится в металл, который снова растворяется в царской водке и переосаждается, причем уже получается чистый хлороплатинат. Прокаливанием последнего получают чистую платиновую губку. Загрязненный хлоропалладозамин очищается растворением в аммиаке и повторным осаждением соляной кислотой. Полученное таким образом чистое соединение прокаливается и получается металлическая губка.

Серебро и золото очищаются электролитическим процессом Мебиуса и Вольвиля, причем, конечно, обращается внимание на извлечение небольших количеств платиновых металлов.

Нерастворимые остатки от обоих мокрых процессов обработки плавятся, чтобы сконцентрировать родий, рутений и иридий, являющиеся спутниками. Из получаемого при этом сплава благородных металлов каждый металл выделяется самостоятельно и аффинируется химическим путем.

Аффинаж более богатых концентратов никелевого и медного электролитических заводов, которые содержат более 50% платиновых металлов и очень мало серебра, начинается с обработки царской водкой.

Последовательность операций при аффинаже благородных металлов зависит от соотношения металлов между собою. Порядок, описанный здесь, принят по той причине, что его следует признать наиболее пригодным для этого рода концентратов, хотя вполне возможно, что другая последовательность операций окажется более подходящей для другого типа материала.

В среднем чистота получаемых металлов из этих концентратов составляет: для платины 99.93%, для палладия 99.94%, для иридия 99.7%, для родия 99.7%, для рутения 99.7%, для золота 99.97% и для серебра 99.97%.

На практике потеря платиновых металлов, заключающихся в концентратах, не превышает 0.25%, хотя 1.25% временно задерживается в шла-

ках, которые возвращаются никелевому аффинажному заводу для переработки. Непосредственно в виде аффинированного металла получается 98.5 %. Потери, происходящие при процессе извлечения никеля и меди, также весьма незначительны, и считается, что в результате процесса извлекается 90 % благородных металлов, содержащихся в руде.

### ОБРАБОТКА

#### Платина

Развитие металлургии платиновых металлов стало возможным с изобретением кислородо-водородной горелки Хэйром (Robert Hare), который в 1847 г. показал, что с ее помощью можно плавить большие количества платины и небольшие количества родия и придия.

До этого плавили только небольшие количества платины, хотя уже в 1758 г. Меккер и Боме (12) успешно плавили ее с помощью сильного загрязнительного стекла. Следующий значительный шаг был сделан Девилем и Дебрей в 1859 г., когда они предложили применять известье в качестве оgneупорной набойки при плавке платины и спроектировали прекрасный тип печи.

В недавнее уже время главным успехом явилось применение высокочастотной индукционной печи.

**Порошковый метод.** Описание Волластоновского метода дано в 1828 г. в докладе Королевскому обществу (2), причем автор отмечает, что метод оказался настолько успешным, что не виделось какой-либо необходимости в дальнейших его улучшениях.

Для приготовления платинового порошка чистый хлороплатинат аммония нагревался с крайней осторожностью при такой небольшой температуре, чтобы только отогнать весь хлористый аммоний и чтобы частицы платины по возможности меньше между собой связывались, так как от этого зависела предельная ковкость металла. Далее, серый порошок перетирался пальцами для получения таким весьма осторожным способом порошка, который бы проходил через сито из тонкого батиста. Более крупные частицы измельчались в деревянной ступке деревянным пестом. Под конец измельчения добавлялась вода, и более тонкие порции платины удалялись по мере того, как они всыпывали на поверхность. Таким путем Волластон получал однородную муть или пульпу. Следующая стадия заключалась в брикетировании влажной порошкообразной массы, которая тщательно набивалась в коническую латунную форму с внутренним диаметром около 2.5 см. После брикетирования полученный кек нагревался сперва на древесном угле для удаления влаги и жира и также для придания большей прочности кеку, а затем нагревался до очень высокой температуры в самодувной печи. Брикет отковывался в горячем состоянии, после чего либо подвергался прокатке, либо протягивался на проволоку.

Следующие цифры, приводимые Волластоном, иллюстрируют постепенную связь частиц в течение операций: удельный вес кека из металли-

ческой мути — 4.3, после брикетирования — 10, после самодувной печи — 17—17.7, после проковки — 21.2, удельный вес протянутых прутков — 21.4.

Описанный выше процесс в основных чертах применяется в Англии и до сих пор. Несомненно, современные химические методы дают возможность получать металл большей чистоты, а тонкий порошок сейчас брикетируется сухим, а не во влажном состоянии (1). Сухой порошок подвергается давлению в  $787 \text{ кг}/\text{см}^2$  в железной форме. Полученный таким путем брикет постепенно нагревается до температуры  $1500^\circ \text{ С}$  и затем проковывается.

Здесь будет уместно сделать несколько общих замечаний относительно этого процесса и сравнить его с процессом плавки и литья, которые будут описаны ниже. Порошковый метод предотвращает загрязнение и захватывание загрязнений из огнеупоров, что имеет место при плавке, а это, конечно, весьма существенно для тех случаев, когда требуется сохранить металл в наивысшей степени его чистоты. Этот метод не так удобен, конечно, для обычных случаев, как плавка в кислородо-водородном пламени, равно как не пригоден для операций с ломом. Для производства сплавов, разумеется, метод плавления является более подходящим.

Весьма основательная проковка слитков, полученных из губки при температуре выше  $1000^\circ \text{ С}$ , необходима для того, чтобы избавиться от ноздреватости. Если этого не сделать, то получаемый затем лист дает пленку. Для такой основательной проковки необходимо, чтобы слитки имели большое поперечное сечение. При попытке изготовить очень большие слитки сильно увеличивается трение о стенки формы, в которую набивается порошок, и полученный таким образом слиток имеет различную плотность, при нагревании коробится, ломается или же в точках наименьшей плотности обнаруживаются усадочные раковины, в результате чего образуются пузыри или плены. Поэтому количество металла, которое может быть пущено на один слиток, ограничено и, во всяком случае, меньше, чем количество, которое может быть введено в плавку.

Имеется указание, что слитки, изготовленные из губки, если только последняя получена из чистой платины, приготовленной надлежащим образом, и хорошо была прокалена, по физическим и металлургическим свойствам стоят выше обычного плавленного металла и могут очень хорошо протягиваться и прокатываться. Обычно в производственной практике плавленный металл считается несколько более твердым, чем прессованный. По Бринелю, твердость составляет (10-мм шарик, 500 кг нагрузки) для отожженной прессованной заготовки 38—42, между тем как для отожженной отлитой заготовки 40—44.

Плавка в высокочастотной индукционной печи. Плавка платиновых металлов в высокочастотной индукционной печи имеет ряд технических преимуществ и вызывает незначительные потери.

Для плавки металлов очень большой чистоты, а также для операций со сплавами, имеющими очень высокие точки плавления, наиболее удовле-

творительными являются тигли, изготовленные из плавленной окиси тория.

Несколько лет назад Рив (Reeve) опубликовал очень интересные результаты плавки и отливки платины под вакуумом. Он применил алундовый тигель, выложенный окисью циркония, и плавил платину под вакуумом в 0.1—0.01 мм ртутного столба. Изделия, графитовая или никелевая, помещалась на боковом рычаге аппарата, как раз под уровнем вершины тигля, и металл отливался под вакуумом опрокидыванием печи. Рив нашел, что отлитые таким способом слитки оказывались очень хорошего качества и были свободны от каверн. В качестве примера он указывает, что отливки диаметром в 12.7 мм и весом 500 г оказывалось возможным протягивать до толщины в 0.0076 мм в виде одной непрерывной проволоки без разрыва.

**Прокатка и протяжка.** Чистая платина отличается мягкостью и ковкостью, а слитки могут прокатываться в холодном состоянии.

Холодная обработка листов ведется при обжатиях в 5—10% по толщине за проход, причем общее обжатие между отжигами определяется природой металла. Температура отжига варьирует также в зависимости от состава сплава.

Температуру для короткого, 5-минутного, отжига Вайз и Иш (Wise and Eash) (18) рекомендуют следующую: для химически чистой платины 900—1000° С; для 5% иридевого сплава 1100—1200° С; для 10% родиевого сплава 1100—1200° С; для 20% иридевого сплава 1200—1400° С.

### Палладий

Палладий — очень ковкий и тягучий металл и может быть легко сплавлен, отлит и механически обработан методами, уже описанными для платины.

Для плавки в высокочастотной индукционной печи огнеупоры, перечисленные для платины, вполне пригодны. Графитовые тигли нельзя употреблять, так как углерод очень легко соединяется с металлом.

Достаточной термической обработкой для палладия является отжиг на воздухе до температуры в 800—900° С в течение 5 минут (18). Отжиг при температуре выше 1000° С вызывает заметное падение удлинения, вследствие наступления заметного селективного роста зерен.

Сплав палладия с другими металлами платиновой группы, как, например, с родием или рутением, требует более высокой температуры отжига. При добавке 5% лантановых металлов температура отжига повышается до 1000—1100° С (18).

### Родий

Температура плавления родия (1966° С) значительно выше точки плавления платины (1773° С), что делает более трудною плавку его в кислородо-водородном пламени. Порошок родия спрессовывается перед плавкой

в пульки в стальной форме, и пульки плавятся в «остром» (богатом кислородом) пламени. Во время плавки кислород поглощается родием в значительном количестве, и металл может «расплевывать» и «вырастать» во время застывания. Если, впрочем, кислород в пламени уменьшить к моменту, когда металл расплавлен, расплевывания в значительной степени можно избежать, и металл застывает с достаточно гладкой поверхностью.

Родий может быть с удобством сплавлен в высокочастотной индукционной печи. Тигли из оксида тория являются при этом наиболее удовлетворительными, хотя при известной осторожности могут применяться и тигли из оксида циркония.

Следует отметить, что расплавленный родий проявляет сильное сродство к углероду, — явление, свойственное и всем остальным металлам платиновой группы. Родий, сплавленный в графитовом тигле Acheson'a, увеличился в весе на 1.8% (24). Нижняя часть слитка оказалась очень твердой и хрупкой и не проковывалась ни в холодном, ни в горячем состоянии. Цвет металла был заметно темнее, чем цвет чистого родия.

Ковка или штамповка родиевых слитков не представляет каких-либо особых трудностей. Нельзя только ковать родий при обычной температуре, но при температуре выше красного каления он становится совершенно ковким.

При производстве проволоки слитки должны быть прокованы вручную при температуре около 1100° С в прутки подходящего размера для вытяжки под молотом. Прутки отжигаются в кислородо-водородном пламени или в пламени смеси кислорода со светильным газом и подаются в штампы при температуре около 1000° С. Проволока, получаемая вытяжкой выше 800° С, не обладает гибкостью при нормальной температуре, так как металл приобретает крупнозернистое строение. Протягиванием через матрицы из карбида вольфрама при уменьшаемых мало-по-малу температурах постепенно развивается волокнистое строение и, наконец, металл может протягиваться уже при комнатной температуре. Таким путем оказалось возможным получить проволоку сечением до 0.1 мм.

Листовой родий изготавливается горячей прокаткой до толщины около 0.76 мм, и при этой толщине он становится достаточно мягким для холодной вальцовки (14).

При холодной обработке необходимы частые отжиги при высокой температуре (около 1200° С). Отожженный металл быстро твердеет, и потому наибольшее обжатие происходит в течение первой операции. Листы изготавливаются размером 254×610×0.25 мм. После отжига при температуре 1200° С твердость родия, по Бринелю, составляет 101 (24). Металл на станках обрабатывается, впрочем, плохо. С большими трудностями пришлось столкнуться при просверливании смотровых отверстий в образцах, употреблявшихся для определения точки плавления.

## Ириди́й

Ранние попытки сплавить иридий потерпели неудачу, но с 1837 г. стало известно, что можно получить поддающийся плавке продукт добавкой фосфора к очень разогретой иридневой губке (25). Это напоминает ранее практиковавшееся употребление мышьяка в металлургии платины и серы в металлургии палладия. Фосфорный метод был позже разработан Холэндом (Holland) для производства иридневого сплава в виде зерен, применяемых для паконечников вечных перьев (26). Плавкий сплав содержит около 7% фосфора и может отливаться в тонкие пластинки, которые очень хрупки.

Девиль и Дебрей (13) плавили иридий в кислородо-водородном пламени. Операция была нелегкая, и они израсходовали 200—300 литров кислорода для сплавления 25 г металла. На пламени смеси кислорода со светильным газом они не в состоянии были сплавить иридий. При нормальной температуре слиток раскололся под ударом, обнаружив довольно крупнозернистую структуру, но при белом калении его оказалось возможным ковать.

В письме журналу *The Chemical News* за 1885 г. Джонсон, Маттей и К° отметили, что за много лет они научились плавить и перерабатывать чистый иридий в прутки и проволоку, а в 1908 г. Крукс (Crookes) описал применение тиглей из чистого иридия для аналитической работы. Сивил (14) указывает, что иридий можно обрабатывать тем же путем, что и родий, лишь с большей трудностью. Холодная обработка совершенно невозможна, металл крошится на мелкие кусочки уже после небольшого сжатия. Эта ограниченная способность к обработке достигается только при высокой степени чистоты иридия, присутствие же минимальных количеств других металлов — в том числе платиновых — понижает ковкость до нуля.

Ясно, что иридий лучше обрабатывать при температуре белого каления. Он может поступать в обработку либо в виде спеченной губки, либо в сплавленном состоянии. В связи с плавкой иридия следует отметить, что точка плавления ( $2454^{\circ}\text{C}$ ) очень близка к предельной температуре кислородо-водородного пламени. Иридий более успешно можно плавить с помощью кислородо-ацетиленовой горелки, и при условии надлежащего состояния пламени слиток, полученный в результате такой плавки, обладает хорошей ковкостью при температуре белого каления. Во время плавки следует избегать растворения углерода и кислорода, также как и в случае остальных металлов платиновой группы.

Индукционную печь высокой частоты Хенниг и Винсель (Henning and Wensel) (28) применили для плавки иридия при определении точки затвердевания чистого иридия. Были применены тигли из плавленой окиси тория, которые оказались совершенно удовлетворительными. Эти авторы указывают, что иридий очень трудно поддается механической обработке. Для просверливания небольшого отверстия в слитке применялись сверла с конечниками из карбida вольфрама, и все же работа оказалась весьма трудной.

Температура отжига для иридия установлена не была. При определении параметра решетки, для чего были использованы ошилки, Оуэн и Етс (Owen and Yates) (29) нашли, что после 240 часов отжига при 600° С некоторые линии еще достаточно сохранялись для измерения.

Очень немного сведений имеется относительно обработки сплавов, богатых иридием. Геренус (20) отмечает, что добавка более 10% родия оказывает благоприятное влияние на свойства иридия в смысле его обработки. Свенджер (31) приводит случай применения тигля из сплава, состоящего из 72% иридия и 28% платины, для изучения фазы равновесия окисленных систем при температуре 2000° С.

### Рутений и осмий

Точки затвердевания этих металлов неизвестны, но трудность плавления металлов с помощью паяльной горелки указывает, что рутений плавится при несколько более высокой температуре, чем иридиум; осмий — самый тугоплавкий металл этой группы. Девиль и Дебрей (13) плавили очень малые количества рутения в кислородо-водородном пламени, но не могли сплавить осмий. Во время плавки рутения происходила значительная потеря его в виде двуокиси и четырехокиси рутения. Потери имели также место и при остывании, вследствие расплевывания, подобно родию. Он был очень тверд и ломок. Осмий спекается при нагревании до температуры, близкой к точке плавления родия (1966°С), причем приобретает ясный металлический блеск с синеватым оттенком.

При плавке рутения в графитовом тигле в индукционной высокочастотной печи он растворяет около 1.2% углерода, что находится в соответствии с поведением всех металлов платиновой группы.

Повидимому, нет определенных оснований считать невозможной обработку этих металлов, и следует думать, что попытка применить современные порошковые методы должна увенчаться успехом при условии, что работа будет вестись при достаточно высокой температуре. Имеются указания, что рутений, полученный по методу спекания, обладает ковкостью при очень высоких температурах.

Относительно температур отжига для этих металлов имеются указания Оуэна, Пиккэпа и Робертса (32) по данным которых отжиг при 800° С в течение 6 часов не устранил искажения кристаллической решетки рутения, но после 4-часового отжига при 1000° С получались совершенно удовлетворительные рентгенограммы. Осмий, который дробился и измельчался в агатовой ступке, требовал 5-часового отжига при 1100° С, прежде чем получались отчетливые линии. Учитывая эти факты, можно считать, что температура отжига должна быть, повидимому, выше 1000° С.

Осмевые нити, одно время применяющиеся для ламп накаливания, изготавливались из порошкового осмия, смешиванием его с вяжущим веществом, которое затем выгорало еще до окончательного износа лампы. Но этому методу получались очень хрупкие нити.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

## Физические свойства

В табл. 1 дается сводка физических свойств металлов платиновой группы. В значительной степени физические свойства платиновых металлов зависят от их чистоты.

В Германии была сделана попытка дать спецификацию применяемых в промышленности различных сортов платины. Было установлено пять сортов ее, а именно:

**Платина А.** Физически чистая платина с содержанием чистого металла не менее 99.99 %. Применяется для термопар и пирометров сопротивления.

**Платина В.** Химически чистая платина с содержанием чистого металла не менее 99.90 %. Применяется для электродов.

**Платина С.** Посудная платина с содержанием до 0.3 % иридия и других металлов не выше 0.1 %. Платины — не менее 99.7 %.

**Платина Д.** Технически чистая платина с содержанием не менее 99 % платины и не менее 99.5 % платиновых металлов.

**Платина Е.** Ювелирная платина с содержанием не менее 95 % платины.

Необходимо заметить, что платина высшего качества обозначается, как «физически чистая» платина, и применяется в том случае, когда требуются особые электрические свойства. Чистота этого сорта платины лучше всего определяется либо термоэлектрическими методами, либо измерением температурного коэффициента сопротивления. Термоэлектрический метод считается более чувствительным, даже чем спектроскопические методы (33). В Бюро Стандартов (США) каждая плавка сопоставляется со специальным стандартом (Pt 27), в котором содержание примесей составляет менее 1 части на  $10^6$ . В нескольких случаях с помощью термоэлектрического метода при сравнении со стандартом Pt 27 удавалось находить отклонения в 50  $\mu\text{V}$  при  $1200^\circ\text{C}$ , когда спектроскопически не удавалось обнаружить никаких примесей. Наименьшее количество примесей, которое можно найти спектроскопическим путем, соответствует изменению в термоэлектрической э. д. с. при  $1200^\circ\text{C}$  приблизительно на 20  $\mu\text{V}$ . Вообще, малые количества примесей делают металл термоэлектрически положительным по отношению к чистой платине.

Растворенные газы, так же как и металлические загрязнения, оказывают заметное влияние на термоэлектрические свойства. Сивил (14) приводит случай, когда у одного образца, содержащего растворенный кислород, путем нагревания в вакууме термоэлектрическая э. д. с. была снижена с 4 до 1  $\mu\text{V}$ . Он отмечает также, что платина, сплавленная в пламени элементарного водорода, показала при  $1200^\circ\text{C}$  э. д. с. в 750  $\mu\text{V}$  сравнительно со стандартной платиной.

Температурный коэффициент сопротивления между 0 и  $100^\circ\text{C}$  является также чувствительным показателем чистоты. Физически чистая платина

Таблица 1

Физические свойства металлов платиновой группы

Свойства	Платина	Иридий	Оsmий	Палладий	Родий	Рутений	Единица измерения
Атомный номер . . . . .	78	77	76	46	45	44	—
Атомный вес . . . . .	195,23	198,1	191,5	106,7	102,91	101,7	0 = 16
Удельный вес . . . . .	21,40	22,42	22,48	12,46	12,41	12,20	г/см <sup>3</sup> при 20° С
Точка плавления . . . . .	1773,5° ± 1°	2454 ± 3°	Выше рутения	1553 ± 2°	1966 ± 3°	Выше при-дия	Градусы Цельсия
Точка кипения . . . . .	4300°	4800°	5300°	2200°	2500°	2700°	»
Удельная теплота при 0° С . . . . .	0,0316	• • • 0,032	• • • 0,031	0,0584	• • • 0,058	• • • 0,061	Калории на 1 г
0—100° С . . . . .	0,0319			0,0590			
Температурный коэффициент линейного расширения							
При 20° С . . . . .	8,9	6,5	• • • 6,6	11,7	• • • 8,5	• • • 9,6	10 <sup>-6</sup> на 1° С
» 40° С . . . . .	8,99	• • • 8,99					
Теплопроводность							
при 18° С . . . . .	0,166	0,141	• • • •	0,168	0,210	• • • •	Кал.·см <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup> ·тепл. -1
Удельное сопротивление отожженного при 0° С . . . . .	9,97	5,33	9,5	10,78	4,3	14,47	ом·см·10 <sup>-6</sup>
Температурный коэффициент сопротивления							
Наклепанного . . . . .	0,003917	• • •	• • •	0,0037	• • •	• • •	0°—100° С на 1° С
Отожженного . . . . .	0,003923	• • •	• • •	• • •	0,00457	• • •	Дины на см <sup>2</sup> ·10
Модуль Юнга . . . . .	16,8	51,5	Гексаго-нальный	11,3	27,5	Гексаго-нальный	
Структурный тип . . . . .			Куб с цен-трирован-ными гра-дами				
Параметры решеток							
$a_0$ . . . . .	3,9158	3,8312	2,7304	3,8824	3,7957	2,6987	Онгстрем
$c_{0,3_0}$ . . . . .			1,5785			1,5833	

должна отвечать значению отношению  $\frac{R_{100}}{R_0}$ , которое составляет по крайней мере 1.390. Наличие 0.1% палладия понижает значение этого отношения почти до 1.379, а 0.1% железа понижает его до 1.355 (34). Герлях (15) показал, что наиболее чистый образец платины, приготовленный Гереусом, имел остаточное сопротивление между 4 и 1.35° А, едва равное 0.0003 сопротивления при 0° С.

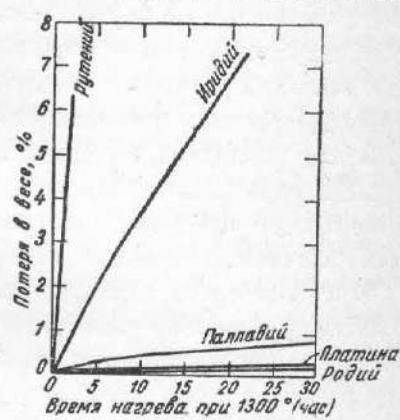
При определении точки затвердевания платины в Национальной физической лаборатории (Англия) с применением тиглей из плавленной окиси тория, Шоффилд (Shoefield) (35) измерил значение  $\frac{R_{100}}{R_0}$  до и после определения точки затвердевания. В одном из опытов значение колебалось между 1.3919 и 1.3911, что указывает на очень незначительные загрязнения.

Крукс (38) провел несколько опытов над летучестью чистых платиновых металлов при нагревании их на воздухе при температуре 900 и 1300° С. Его результаты для 1300° С показаны на фиг. 1. Наименьшую потерю дает родий, близко за ним следует платина. Палладий дает несколько более высокие потери, между тем как иридий и рутений дают очень большую потерю от улетучивания. Осмий не был включен в опыты, вероятно, по причине ядовитости его четырехокиси, но он бы несомненно дал наибольшую потерю. При 900° С родий и платина практически не давали потерь от улетучивания, даже после продолжительного нагрева, но палладий потерял 0.18% в течение 30 часов и иридий 0.09% в течение 22 часов.

Картер (Carter) (39) показал, что потери для проволоки, нагреваемой электрической энергией, выше, чем для проволоки, нагреваемой извне, и что родий улетучивается сильнее платины при температуре выше 1300° С.

В аналитической работе постоянство веса платиновых тиглей после прокаливания весьма существенно, и этот момент был предметом тщательного изучения в Бюро Стандартов (40,41). Ниже 900° С потери при нагревании во всех случаях ничтожны, и при низких температурах может оказаться даже небольшой привес, вследствие диффузии железа к поверхности и последующего его окисления. При более высоких температурах наблюдаются определенные потери во всех случаях, как указано в табл. 2.

Потери для платины, содержащей иридий, при температуре выше 900° С значительно выше, чем для чистой платины, и возрастают с увеличением содержания иридия и с температурой. Металл, содержащий родий, дает меньшие потери, чем чистая платина, при всех температурах выше 10°.



Фиг. 1. Потеря в весе в зависимости от времени нагрева.

Таблица 2

Приблизительные потери в мг/100 см<sup>2</sup>/час для платины, почти свободной от железа

Температура °С	Содержание примесей в платине			
	чистая платина	1% иридия	2.5% иридия	8% родия
900 или менее . . . . .	0	0	0	0
1000 . . . . .	0.08	0.30	0.57	0.07
1200 . . . . .	0.81	1.20	2.50	0.54

900° С. Эти наблюдения указывают на желательность употребления платины, свободной от других металлов кроме родия. Добавка родия благоприятствует снижению потерь и, сверх того, дает более твердый металл. Для общелабораторного употребления Бюро Стандартов рекомендует содержание родия в пределах от 3 до 3.5%. Еще один пример может быть приведен из практики применения 10% родиево-платинового сплава, который в виде сетки применяется для каталитического окисления аммиака, и где потери опять-таки оказываются ниже, нежели в случае сетки из чистой платины.

В производстве термопар постоянство состава сплава весьма важно, и вышеупомянутые замечания показывают, почему платино-родиевые сплавы стоят по качеству выше платино-иридевых.

Весовые потери платиновых металлов (кроме палладия) при нагревании на воздухе происходят, по всей вероятности, вследствие образования летучих окислов. Справедливость этого положения в случае осмия, рутения и иридия совершенно очевидна, но часто возникали сомнения относительно того, могут ли по этой причине происходить потери платины и родия. Для двух последних металлов незначительная потеря получается в вакууме или в атмосфере водорода и азота, в атмосфере же кислорода потери пропорциональны парциальному давлению кислорода. Это можно рассматривать, как очевидное доказательство против наличия потерь вследствие истинного улетучивания и в пользу теории образования летучих окислов.

Палладий показывает определенные потери в вакууме, и при нагревании этого металла, повидимому, происходит истинное улетучивание.

Применение платины для обмотки сопротивления в высокотемпературных лабораторных печах хорошо известно. Чистая платина имеет некоторые отрицательные стороны, но установлено, что более удовлетворительным является сплав из 90% платины и 20% родия. Этот сплав имеет более высокую точку плавления, чем платина, более высокое удельное сопротивление, более низкий температурный коэффициент сопротивления, более низкий удельный вес, более низкую степень летучести и меньшую тенденцию делаться хрупким вследствие роста кристаллов.

## Механические свойства

Механические свойства двух наиболее ковких металлов платиновой группы — платины и палладия — известны достаточно полно, чего нельзя сказать относительно остальных четырех металлов. Эти данные, представляющие практический интерес, приводятся в табл. 3.

Таблица 3  
Механические свойства платиновых металлов

	Платина	Иридий	Оsmий	Палладий	Родий	Рутений	Единицы измерения
Временное сопротивление							
Наклепанный <sup>1</sup>	2520	—	—	3291	—	—	кг/см <sup>2</sup> 1.27 мм проволоки
Отожженный	1543 —1685	—	—	2110	—	—	
Предел пропорциональности							
Наклепанный <sup>1</sup>	1890	—	—	2236	—	—	кг/см <sup>2</sup> 1.27 мм проволоки
Отожженный	378 —709	—	—	346	—	—	
Удлинение							
Наклепанный <sup>1</sup>	25	—	—	1.5	—	—	% на 5 см 1.27 мм проволоки
Отожженный	24—34	—	—	30—41	—	—	
Сжатие поперечного <sup>1</sup> сечения							
Наклепанный	95	—	—	91.5	—	—	%
Отожженный	92	—	—	89—92	—	—	
Вытяжка по Эриксену							
Наклепанный	7.8	—	—	7.6	—	—	мм
Отожженный	12.2	—	—	12.0	—	—	
Твердость							
Литой	50	172	350	52	101	220	Н2/30/120 за исключением осмия, для которого твердость показана по Виккерсу
Наклепанный	97	—	—	100	—	—	
Отожженный	47	—	—	49	101	—	

Наиболее важными платиновыми сплавами являются сплавы, применяемые в ювелирной промышленности. Сплавы приготавливаются 950 пробы, причем в таком сплаве иридий считается за платину. Неблагородные металлы допускаются в количестве до 5%.

Высшего качества платиновые ювелирные изделия вырабатываются из платино-иридевого сплава с 5 и 10% иридия. Другие очень высокосортные сплавы могут быть приготовлены добавкой 5% родия плюс рутений. Содержание последнего может варьировать в зависимости от требуемой твердости.

<sup>1</sup> 50% обжатия после отжига.

Общее впечатление о свойствах различных платиновых сплавов может быть получено из цифр табл. 4, которая содержит данные о твердости, по Бринелю, для полностью отожженных материалов.

Таблица 4

Твердость, по Бринелю, отожженных платиновых сплавов

	Количество легируемого металла в %			
	5	10	15	20
Иридий . . . . .	80	105	140	175
Родий . . . . .	80	85	88	91
Рутений . . . . .	105	158	Сплав, не поддающийся обработке	
Палладий . . . . .	65	70	73	75
Медь . . . . .	110	135	142	145

Палладиевые сплавы широко применялись для ювелирных целей во время мировой войны, когда платина была дефицитна.

После ювелирных сплавов самой значительной группой являются сплавы, применяемые в зубной технике.

Наиболее употребительными сплавами для изготовления кружков является «зубной сплав», содержащий платины 30%, серебра 70%, и сплав состава: палладий 50%, серебро 50%. Самые жесткие сорта проволоки и пластинок, употребляемых для исправления неправильностей рта, представляют собой сложные, различного состава сплавы и могут содержать до 30% платины и (или) палладия, остальные же 70% составляют золото, серебро и медь. Эти сплавы очень хорошо поддаются термической обработке, как показано соответственными работами Вайза, Кроуэлла и Иша (42, 43). Изменения, вызываемые закалкой, подобны тем, которые имеют место в системах золото — медь, палладий — медь и платина — медь, вблизи 50 атомных процентов. При условии полного отжига такие сплавы могут показать предельное сопротивление от 10.236 до 12.600 кг/см<sup>2</sup>.

Зуботехнические литые сплавы должны иметь точку плавления не выше 1050° С, в виду чего количество платины и (или) палладия, которое может быть введено, — ограничено. Сплавы 750 пробы могут содержать до 12—15% платины и (или) палладия, но более дешевые сплавы, например 375 пробы, могут содержать до 25% палладия. Добавка платиновых металлов увеличивает способность сплавов к термической обработке и придает им белый цвет, вследствие чего они незаметны во рту. Большинство литьих сплавов может быть закалено простой термической обработкой, путем которой может быть достигнуто временное сопротивление в 7.087—7.874 кг/см<sup>2</sup> (44).

Для удовлетворения специальных потребностей промышленности изготавливаются разные другие специальные сплавы, содержащие платину. Сплав с содержанием 95% никеля и 5% платины особенно пригоден для

нитей, применяемых в усилительных лампах аппаратов радиосвязи. Большое разнообразие сплавов из платиновых металлов применяется для контактов, в производстве которых установлены жесткие условия и где требуется большая степень надежности. Контакты для аэропланных или автомобильных магнето, например, изготавливаются из 15—25% иридево-платинового сплава. Жесткие сплавы с содержанием относительно больших количеств лигатурных металлов, применяются для реле, где напряжение очень незначительно. Сплав из 60% палладия и 40% меди нашел много приложений, среди которых можно указать на телеграфные реле. Всюльз следует упомянуть также об очень твердых сплавах, содержащих различные количества иридия, осмия и рутения, для пакопечников вечных перьев.

### Химические свойства

Катализитические и антикоррозионные свойства платиновых металлов приводят к их широкому применению в химической промышленности.

Что касается катализитического действия, то кратко можно указать на применение сеток из сплава 10% родия и 90% платины для окисления аммиака при производстве азотной кислоты и на употребление тонко измельченной платины на соответствующей подкладке — для контактного способа производства серной кислоты.

Химическая устойчивость металлов платиновой группы привела к употреблению их в химических процессах, где требуются специальные условия. В качестве примеров можно указать на применение платины при прядении искусственного шелка (фильтры) и в качестве анодов при производстве некоторых солей и окислителей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. McDonald. Chem. and Ind. 9, 1031—1041 (1931).
2. W. H. Wollaston. Phil. Trans. Roy. Soc. 119, 1 (1829).
3. Anon., Engineering. 130, 349—351, 422—425, 454—457 (1930).
4. C. Langer and C. Johnson. Trans. Canad. Inst. Min. Met. 30, 903—908 (1927).
5. R. L. Peek. Mining World. 1, 632 (1930).
6. A. R. Powell and E. C. Deering. Brit. Patent 316063.
7. T. Scheffer. Handl. Akad. Stockholm, 14, 275 (1751).
8. Achard. Mem. Akad., Berlin 1779.
9. R. Knight. Phil. Mag. 6, 1 (1800).
10. A. Tilloch. Phil. Mag. 21, 188 (1805).
11. R. Hare. J. Franklin Inst. (111), 14, 128 (1847).
12. Macquer and Baume. Mem. Akad. Sci., Paris, 119 (1758).
13. H. St.-C. Deville and H. Debrey. Ann. Chim. Physique. 56, 385 (1859).
14. C. S. Sivil. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Div. 246 (1931).
15. W. Gerlach and E. Riedl. Physikal. Z. 34, 516 (1933). (Addition by Feussner of Heraeus).
16. W. H. Swanger and F. R. Caldwell. Bur. Stand. J. Research 6, 1131 (1931).

17. H. T. Reeve. Metals and Alloys. 2, 184 (1931).
18. E. M. Wise and J. T. Eash. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 117, 313 (1935).
19. W. H. Wollaston. Phil. Trans. Roy. Soc. 103, 114 (1813).
20. F. Weibke and J. Laar. Z. anorg. Chem. 224, 49 (1935).
21. A. Jedele. Z. Metalkunde. 27, 271 (1935).
22. E. Grüneisen. Ann. Physik (4), 22, 811 (1907).
23. Sir T. K. Rose. J. Inst. Metals. 33, 109 (1925).
24. W. H. Swanger. Bur. Stand. J. Research. 3, 1029 (1929).
25. Messrs Johnson Matthey. Chem. News. 51, 71 (1885).
26. N. W. Perry. Chem. News 51, 1—5; 19—21, 31—33 (1885).
27. Sir W. Crookes. Proc. Roy. Soc. (A) 80, 833 (1908).
28. F. Henning and H. T. Wensel. Bur. Stand. J. Research. 10, 809 (1933).
29. E. A. Owen and E. L. Yates. Phil. Mag. (VII) 15, 472 (1933).
30. W. C. Hereus G. m. h. H., German. Patent N. 561121.
31. W. H. Swanger A. S. T. M. and A. S. N. E. Symposium on the Effect of Temperature on Metals. 610 (1931).
32. E. A. Owen, L. Pickup and J. O. Roberts. Z. Krist. (A) 91, 70 (1935).
33. E. R. Caldwell. Bur. Stand., J. Research. 10, 373 (1933).
34. von W. Goedecke. Festschrift zum 50-jährigen Bestehen der Platinschmelze. G. Siebert G. m. b. H. Hanau. 72 (1931).
35. F. H. Schofield. Proc. Roy. Soc., (A), 146, 792 (1934).
36. Sir R. T. Glazebrook. Proc. Phys. Soc. (Lond.) 43, 412 (1931).
37. Sir R. T. Glazebrook and L. Hartshorn. Phil. Mag. (VII), 14, 666 (1932).
38. Sir W. Crookes. Proc. Roy. Soc., (A), 86, 461 (1911—1912).
39. F. E. Carter. See Discussion on paper Ref. No. 31 by W. H. Swanger.
40. G. R. Burgess and P. D. Sale. U.S. Bur. Stand. Sci. Paper No. 254, 1915.
41. G. K. Burgess and R. G. Waltenburg. U. S. Bur. Stand. Paper No. 280, 1916.
42. E. M. Wise, W. S. Crowell and J. T. Eash. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 99, 363 (1932).
43. E. M. Wise and J. T. Eash. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 104, 276 (1933).
44. A. R. Raper and E. G. Rhodes. Brit. Dental. J. 58, 349 (1935).