

Выделение чистой платины из платиновой руды (шлиховой платины).

В. В. Лебединского и В. Г. Хлопина.

Несмотря на то, что платиновая промышленность насчитывает уже около 100 лет своего существования и платиновые изделия давно получили широкое распространение, методы технического получения чистой платины из руды составляют секрет немногих фирм, которым удалось разрешить этот, далеко не легкий, вопрос. Это особенно справедливо по отношению к России, где до последней европейской войны аффинаж платины составлял монополию и секрет Тентелевского Химического Завода в Петрограде. Поэтому весьма естественно, что когда вспыхнула война и многочисленные химические заводы артиллерийского ведомства стали нуждаться в платиновых контактных массах для контактного производства серной кислоты, то Химический Комитет при Г.А.У. заинтересовался получением чистой платины из русского сырья и обратился за разрешением этого вопроса к своему консультанту проф. Л. А. Чугаеву. По предложению проф. Л. А. Чугаева мы предприняли в 1916 году исследование в этом направлении, причем нам представлялось интересным подвергнуть критической оценке многочисленные, описанные в литературе методы выделения чистой платины из руды и выбрать из них, путем экспериментальной проверки метод, дающий действительно хорошие в технических условиях результаты. Результаты нашей работы были представлены проф. Л. А. Чугаевым в виде специального отчета в Химический Комитет при Г.А.У. в мае 1916 года. В настоящее время, по предложению директора Платинового Института, академика Н. С. Курнакова, мы решили опубликовать нашу работу в Известиях Института.

Переработка платиновой руды с целью выделения из нее чистой платины распадается на три операции: 1) переводение руды в раствор, 2) выделение из раствора не чистой платины и 3) очистка полученной платины.

I. Переведение в раствор.

Переведение платиновой руды в раствор обычно совершается при помощи растворения ее в царской водке. Однако, в таком виде, в каком платина встречается в природной руде (шлиховая платина), она очень медленно подвергается растворению в царской водке. Поэтому для ускорения процесса растворения Деви́ль и Дебре¹⁾ рекомендуют предварительно сплавить шлиховую платину со свинцом, а затем уже, после извлечения свинца азотной кислотой, остаток растворять в царской водке.

Однако, если при растворении платиновой руды в царской водке, применять повышенное давление, то время растворения может быть в значительной степени сокращено. Состав царской водки также играет важную роль в скорости растворения платины. Обычно применяют царскую водку состава 1:3. В большинстве случаев считается технически более выгодным применять царскую водку, разбавленную водою.

В результате наших наблюдений над растворением платины в царской водке, мы остановились на следующих, по нашему мнению, наиболее выгодных условиях растворения. Состав царской водки берется 1:3 (1 ч. HNO_3 уд. в. 1,4 и 3 ч. HCl уд. в. 1,19) и лишь под конец, когда остаются наиболее крупные куски самородной платины, для ускорения процесса растворения, можно брать некоторый избыток азотной кислоты, доходя почти до отношения 1:2. Царская водка разбавляется равным объемом воды (1:1) и растворение ведется под давлением в 3 см. ртутного столба. Царская водка приливается небольшими порциями, которые, после того как перестанут уже более растворять, заменяются новыми порциями свежей царской водки. Самое растворение мы производили в круглодонном стеклянном баллоне, снабженном пришлифованным обратно поставленным хо-

¹⁾ Ann. Chim. phys. (5) 56, 385; Dingl. Polyt. Journ. 154, p. 130.

лодильником. Сверху холодильник закрывался каучуковой пробкой, смазанной жиром, с тремя отверстиями. Через одно из них проходила стеклянная трубка, доходящая почти до дна баллона и позволяющая отсасывать отработанный кислотный раствор в специальный приемник. Через второе отверстие была вставлена капельная воронка, служившая для приливания свежих порций царской водки и, наконец, через третье отверстие проходила отводная трубка, соединенная с тремя поглотительными приборами, наполненными щелочью с примесью спирта и служащими для поглощения летучей осмиевой кислоты, OsO_4 . К последней поглотительной склянке присоединялся ртутный запор, позволявший регулировать давление внутри прибора. Царская водка приливалась небольшими порциями (равными по весу весу взятой для растворения руды). Вначале выгоднее вести растворение при температуре около $70—80^\circ$ в целях наименьшего расходования кислот, и лишь постепенно, по мере растворения, повышать температуру, доводя раствор под конец до кипения. Растворение продолжается до тех пор, пока прилитая порция царской водки, доведенная до кипения в течение 5—10 мин., остается слабо окрашенной. Количество разбавленной царской водки, потребной для растворения шлиховой платины в среднем по объему в 10 раз превышает вес взятой руды. Растворение заканчивается в 10—12 часов. Остаток состоит из породы, осмистого иридия и еще некоторого количества сравнительно крупно-зернистой руды, которая, по высушивании, отсеивается от осмистого иридия и присоединяется к последующим порциям руды.

В техническом отношении последние, слабо окрашенные порции царской водки, представляется более выгодным не присоединять к общему раствору, а употреблять их для растворения новых порций руды.

II. Выделение платины из раствора.

Обычно платина из раствора выделяется в виде хлороплатината аммония. Однако, если полученный, несколько сконцентрированный, раствор руды в царской водке осадить избытком хлористого аммония, то платина выделяется не чистая, так как почти весь содержащийся в растворе иридий осаждается хлористым аммонием в виде изоморфной с платиной соли $(NH_4)_2IrCl_6$.

Разнообразные, предложенные для выделения из руды чистой платины, способы могут быть разделены на две группы: первая группа охватывает методы, позволяющие более или менее полно отделить иридий от платины, полученной путем осаждения раствора руды в царской водке хлористым аммонием; вторую группу образуют методы, стремящиеся при осаждении раствора руды в царской водке хлористым аммонием, сразу получить платину, свободную от примесей.

Из предложенных в литературе методов выделения чистой платины из платиновой руды, нами были экспериментально испытаны методы Нераeus'a, Шнейдера и Клауса.

По методу Нераeus'a¹⁾ (видоизмененный метод Клауса²⁾) раствор руды выпаривается до суха с прибавлением соляной кислоты и остаток нагревается продолжительное время до 125° (по Клаусу — лучше до 180 — 200°). При этом происходит восстановление четырехвалентного иридия до трехвалентного состояния, в каковом виде он не осаждается хлористым аммонием, а потому, при выделении платины, остается в растворе. По окончании нагревания остаток растворяется в воде, подкисляется соляной кислотой, фильтруется и осаждается избытком хлористого аммония. Для полноты осаждения прибавляется равный объем спирта. Клаус советует³⁾, после растворения остатка в воде, дать стоять раствору несколько дней на солнечном свете и только после этого осаждать платину хлористым аммонием.

Полученный нами по этому методу хлороплатинат аммония оказался содержащим значительную примесь хлороиридата. Сущность метода Шнейдера⁴⁾ заключается в следующем. Раствор руды в царской водке выпаривается для удаления избытка кислоты, разбавляется водою и к нему прибавляется избыток не содержащего калия NaOH. Раствор, вместе с образовавшимся осадком, кипятят некоторое время; при этом хлориды иридия и палладия восстанавливаются до низших степеней окисления, не осаждаемых хлористым аммонием, тогда как платина остается

¹⁾ См. J. Philipp. Amtl. Ber. Wien., Weltausstellung 1873, III, 999; Dingl. Polyt. Journ. 220, 95 (1876); также Ch. Bullman. (Min. Ind. 1, 388) (1893).

²⁾ Lieb. Ann. 107, 143 (1858).

³⁾ Lieb. Ann. 107, 143 (1858).

⁴⁾ Lieb. Ann. Suppl. 5, 261 (1867); см. также Th. Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat — St. Petersburg. 1882. 6.

в виде хлорной платины $PtCl_4$, дающей с нашатырем трудно растворимый осадок хлороплатината аммония. Затем, для разрушения образующегося при этом $NaClO$, прибавляют некоторое количество спирта, растворяют образовавшийся осадок в соляной кислоте, если нужно фильтруют и осаждают платину хлористым аммонием.

При получении платины по этому методу необходимо обратить внимание на то, чтобы, по прибавлении едкого натра, реакция оставалась ясно щелочною во все время кипячения раствора, в случае надобности, прибавляя новые количества щелочи.

Кипятить раствор следует до тех пор пока первоначальный красный осадок не превратится в темно-коричневый. Прибавление спирта к кипящему раствору сокращает время редукции, восстанавливая однако в то же время и платину, вследствие чего происходит неполнота осаждения ее из раствора. Поэтому лучше прибавлять спирт по окончании нагревания раствора.

При соблюдении вышеуказанных условий этот способ дает хорошие результаты в смысле чистоты продукта. Однако, полученная нами по этому способу платина все таки содержала еще заметные количества иридия.

Наиболее чистую платину нам удалось получить, применяя с некоторыми видоизменениями метод, предложенный Клаусом¹⁾ для очистки платины, содержащей иридий. С этой целью Клаус сперва осаждают из раствора руды в царской водке, не прибегая ни к каким предосторожностям, нечистый хлороплатинат. Полученный хлороплатинат, содержащий значительное количество иридия, далее прокаливается и полученная металлическая губка вновь растворяется в царской водке. Затем к раствору прибавляется серная кислота (на 3 части растворенной платины—1 часть кислоты) и смесь выпаривается досуха. Полученный остаток растворяется в воде и из раствора платина осаждается хлористым аммонием.

Желая, однако, сократить операцию получения чистой платины, мы попытались с некоторыми видоизменениями применить этот способ для выделения чистой платины прямо из первоначального раствора платиновой руды в царской водке. Полу-

¹⁾ Journ. prakt. Chem., 32, 479, (1844).

ченные результаты превзошли все наши ожидания: нами была получена платина по своей чистоте едва уступающая чистой платине известной фирмы Гереус. Определение степени чистоты полученной нами платины производилось по методу электропроводности и по методу термотокков в Лаборатории Ленинградского Политехнического Института С. Ф. Жемчужным.

Метод, которым мы пользовались, заключается в следующем.

Шлиховая платина растворяется в разведенной (1:1) царской водке (подробности растворения см. выше, в I части настоящей статьи). Полученный раствор вместе с оставшимся нерастворимым остатком (осмистый прирідий, порода и проч.), переносится в фарфоровую чашку, к нему прибавляется серная кислота в количестве, превышающем необходимое для перевода всех находящихся в растворе соединений в сернокислые (на 100 гр. руды—160—165 гр. серной кислоты)¹⁾ и смесь выпаривается сперва на водяной бане, а пол конц на песчаной при 150 градусах (температура раствора 140—142°). Раствор при постоянном перемешивании продолжают нагревать при указанной температуре до исчезновения резкого запаха соляной кислоты. Нагревание нужно считать законченным тогда, когда взятая небольшая проба по охлаждению и растворении в воде образует с хлористым аммонием совершенно чистый канареечно-желтого цвета хлороплатинат (раствор, полученный из 100 гр. руды, требует нагревания до 140—142 градусов не менее 2—2,5 часов).

По окончании нагревания охлажденный раствор застывает в кристаллическую массу, которую растворяют в воде, прибавляя последнюю очень осторожно, во избежание вспенивания массы, вследствие наблюдающегося энергичного выделения окислов азота (на 100 гр. растворенной руды требуется 500—600 куб. см. воды). Для окончательного удаления окислов азота и для полного растворения содержимое чашки нагревается еще на песчаной бане в течение полчаса.

¹⁾ При выборе столь значительного избытка серной кислоты против данных Клауса мы руководствовались старым наблюдением, хотя и оспариваемым Клаусом, что из сильно кислых растворов платина садится более чистой, чем из нейтральных и слабо кислых.

Полученный раствор фильтруют и еще к теплomu раствору прибавляют твердый хлористый аммоний в количестве 150—160 грамм на каждые 100 грамм растворенной руды, тщательно перемешивают и дают отстояться образовавшемуся осадку хлороплатината аммония.

По прошествии одного часа (не более, так как иначе осадок загрязняется осаждающимся хлороиридатом) прозрачный раствор сливают сифоном с осадка, который далее промывается два-три раза декантацией насыщенным раствором хлористого аммония. Затем осадок переносится на фильтр, где при отсасывании быстро промывается два раза ледяной водой и, наконец, спиртом.

Если же полученный хлороплатинат далее будет перерабатываться на металлическую платину, можно ограничиться промыванием только насыщенным раствором хлористого аммония.

Настоящий метод был испытан в химической лаборатории Ленинградского Горного Института горным инженером Н. И. Подкопаевым в полужаводском масштабе, причем оказалось, что метод этот является одним из наилучших из известных до сих пор методов, предложенных для технической переработки сырой платины с целью извлечения из нее чистой платины.

В заключение настоящей статьи мы позволяем себе выразить глубокую благодарность Н. И. Подкопаеву, любезно согласившемуся испытать в полужаводском масштабе предлагаемый нами метод, а также С. Ф. Жемчужному, взявшему на себя труд по испытанию степени чистоты полученной нами платины.

Химическая лаборатория
Ленинградского Университета.