

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ.

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ЕЕ СПУТНИКОВ В ПРИРОДЕ

Среди сокровищ уральских недр платина занимает далеко не последнее место: больше 50% мировой добычи платины приходится на Урал.

Весьма важным является освещение вопроса о формах нахождения платины в природе в связи с ее происхождением. Это тем более необходимо потому, что есть пессимисты, которые утверждают, что после истощения россыпей платины, которое рано или поздно наступит, платины не будет. Сделать обзор современных научных исследований о возможных источниках платины, помимо россыпей, является чрезвычайно важным.

Второй причиной, побудившей меня сделать этот доклад, является то, что природные соединения платины являются сырым материалом для аффинажного завода для получения чистых платиновых металлов. В настоящее время, повидимому, решен вопрос о том, что в Свердловске будет построен новый, самый большой в мире аффинажный завод для переработки как платины, так и вообще всех благородных металлов. Технологический процесс на новом заводе определяется тем сырьем, которое будет поступать. Поэтому те формы, в которых в природе находится платина весьма важны и для строительства нашего аффинажного гиганта.

Наиболее распространенной формой платиновых металлов является самородное состояние. Два минерала являются здесь главнейшими: во-первых, сырая платина, представляющая собой сплав платины, иридия, родия и др. металлов, причем доминирующими составными частями сырой платины являются платина и железо: платины от 90 до 70%, железа от 20 до 5%; остальные металлы в меньшем количестве.

Изучение сырой платины в целях исследования ее природы производилось несколькими учеными. Среди них выделяется работа покойного сотрудника Платинового института, выдающегося ученого С. Ф. Жемчужного; он исследовал 15 самородков сырой платины, которые были подвергнуты как химическому и микрографическому, так и физико-химическому исследованию; были исследованы их физические свойства, твердость и удельный вес. В виду того, что эта работа напечатана, я не буду долго останавливаться на ней, я приведу только самые главные выводы этой работы, чрезвычайно важные для освещения вопроса о происхождении сырой платины.

С. Ф. Жемчужный заключает свою работу следующим образом:¹

«Изучение строения образцов самородной платины приводит к заключению, что по структуре своей они не отличаются от металличе-

¹ С. Ф. Жемчужный. Исследование структуры самородной платины. Материалы КЕПС, № 38, изд. Акад. Наук, 1920, стр. 42.

ских сплавов, компоненты которых способны к образованию ряда твердых растворов различных концентраций. Мы здесь наблюдаем ту же полиэдрическую структуру, штриховатость, зональное строение полиэдров, явление раскристаллизации и распада твердых растворов, явления столь характерные для металлических сплавов, закристаллизовавшихся после перехода их из огненножидкого состояния в твердое и подвергнутых более или менее медленному процессу охлаждения.

Исследование твердости обнаружило значительное ее увеличение по сравнению с твердостью чистой платины. Столь сильное возрастание твердости, наблюдаемое обычно в сплавах в случае образования твердых растворов, точно так же приводит к заключению, что самородная платина представляет твердый раствор металлов платиновой группы и железа (отчасти меди и никеля).

Присутствие внутри платиновой массы осмистого иридия в виде прекрасно образованных кристаллов тоже указывает на то, что осмистый иридий выделялся из расплавленного состояния перед началом кристаллизации основной платиновой массы.

Присутствие внутри платиновой массы пустот округлой формы (воздушных пузырьков) свидетельствует точно так же о том, что платиновая масса была некогда в расплавленном состоянии и заключала в себе растворенные газы, которые при ее застывании не успели вполне выделиться: явление это нередко наблюдается в металлах при переходе их из жидкого состояния в твердое.

Совокупность всех этих данных является несомненным доказательством того, что платина выделилась из расплавленного состояния в период остывания магмы, в которой она была растворена».

Это заключение С. Ф. Жемчужного стоит в прямом противоречии с мнением А. П. Карпинского.¹ А. П. Карпинский утверждает, что такие самородки с такими же самыми свойствами могли образоваться и другим способом. Спор между А. П. Карпинским и его противниками до сих пор не разрешен.

Я позволю себе привести несколько данных об исследовании сырой платины, проделанных после работы С. Ф. Жемчужного, отнюдь не претендуя на то, чтобы сколько-нибудь решить этот спор. Решение спорных вопросов о происхождении месторождений платины находится вне моей компетенции.

Я укажу на работы, сделанные Б. Г. Карповым, который продолжил работы С. Ф. Жемчужного с самородной платиной. Б. Г. Карпов травил самородную платину разбавленной царской водкой, причем после травливания верхних слоев самородка платины сливал раствор и травил следующий слой и т. д. Растворы, полученные постепенным травлением зон платинового самородка, оказываются совершенно различными по составу.

Верхний слой представляет собой очень сильно железистую и медистую платину; во внутренних слоях содержание меди и железа

¹ А. П. Карпинский. О вероятном происхождении коренных месторождений платины уральского типа. Изв. Акад. Наук СССР, 1926, № 1—2, стр. 133, 159.

постепенно уменьшается, и увеличивается содержание платины. Таким образом мы видим картину как бы цементированного металла. Может быть платина находилась в какой-нибудь среде, в которой были железо и медь, и это железо и медь постепенно проникли в толщу самородков.

Эти чрезвычайно любопытные результаты были опубликованы Бетехтиным в «Горном журнале».¹

Некоторое освещение природы самородной платины мы находим в изучении системы сплавов платина-железо.

Из диаграммы свойств системы видно, что железо дает охотно твердые растворы с платиной, и надо думать, судя по составу самородков, что они представляют такие же твердые растворы, как те, которые были искусственно получены. Железистая платина (ферроплатина), которая находится в природе, близка по своему составу к сингулярной точке диаграммы (стр. 9). Можно ожидать, что в природе может иметь место химическое соединение $FePt$.

Следующий минерал, на котором я останавливаю ваше внимание, — это осмистый иридий, который встречается вместе с платиной, а также и отдельно от нее в различных месторождениях.

Осмистый иридий был открыт более ста лет тому назад в 1803 г. Теннантом, который открыл главные основные части сплава: осмий и иридий, до того времени неизвестные. Относительно природы этого вещества было много различных мнений: Берцелиус, Розе и др. старые минералоги утверждали, что осмистый иридий есть химическое соединение осмия с иридием. Отличали тут два вида осмистого иридия; осмистый иридий, богатый иридием, или «невьянскит», которому придавалась формула $OsIr_2$ и $OsIr$, и второй вид — это иридистый осмий, в котором меньше иридия и больше осмия. Ему придавалась соответствующая формула Os_3Ir и Os_4Ir . Сен-Клер Девиль и Дебре изучали эти минералы; по их мнению это — химические соединения различного состава, обычно находящиеся вместе друг с другом. Рутений, который всегда находится в этих веществах, не соединен с осмием и иридием, а включен в виде лаурита (Ru_2S_3) в зерна минерала.

Все эти утверждения находятся в коренном противоречии с данными проф. Еремеева², который, изучая осмистый иридий, нашел, что независимо от состава всякий осмистый иридий имеет одну и ту же кристаллическую форму, и нельзя различить какие-нибудь виды его: имеется один вид, колеблющийся по составу в широких пределах.

Для того, чтобы разъяснить природу осмистого иридия, нами было произведено исследование этого естественного сплава. Исследование было произведено прежде всего путем химического анализа собранного материала.

Было проделано значительное количество новых химических анализов, которые показали, что действительно состав осмистого

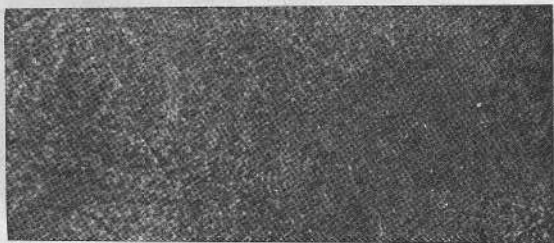
¹ А. Г. Бетехтин. Горн. журн., 1930, 1; см. также: Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., вып. 5, стр. 363.

² П. Еремеев. Горн. журн., 1868, 1, стр. 245.

иридия колеблется в широких пределах. Содержание осмия колеблется между 20% и 70%, и соответствующим образом колеблется содержание иридия.

Второстепенные примеси в осмистом иридии, как платина, родий, рутений, также находятся в самых различных количествах, причем нами был найден такой осмистый иридий, в котором рутения было значительно больше, чем во всех образцах, анализировавшихся до нас, а именно 18% с лишним. Этот образец был доставлен Цветметзолоту из Забайкалья. Таким образом по второстепенным признакам по В. И. Вернадскому нужно отнести этот осмистый иридий к новому виду осмистого иридия: рутениевому осмистому иридию или рутениевому сысертскиту.¹

Затем было сделано и изучено несколько шлифов осмистого иридия. Оказалось, что включений лаурита в осмистом иридии нет; осмистый иридий является совершенно однородным сплавом (фиг. 1). Это подтверждается также и тем, что при химическом анализе было найдено чрезвычайно мало серы (0.1—0.2%). Ее, конечно, нехватит, чтобы связать весь рутений. Так что, в противовес Сен-Клер Девилю, надо сказать, что рутений в осмистом иридии находится в сплаве и не включен в виде лаурита.



Фиг. 1.

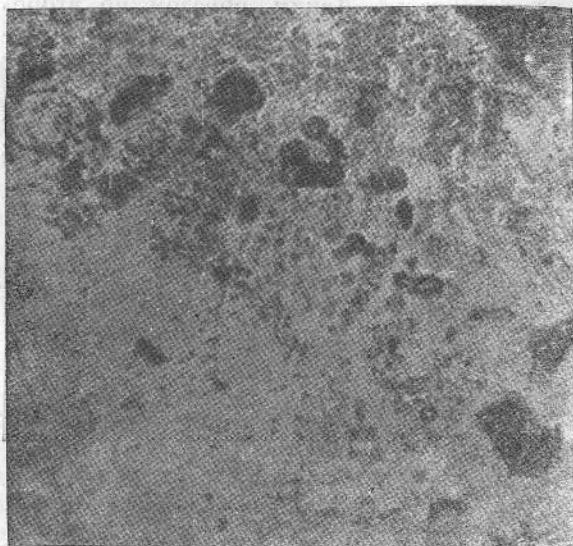
Кроме того было обнаружено, что внутреннее строение зерен осмистого иридия таково: внутри, в середине зерна мы имеем плотную массу, а по краям зерен имеются включения пузырьков какого-то газа, причем на самом краю имеется очень большое количество включений, настолько большое, что весь шлиф испещрен пятнами этих пузырьков. Это показывает, почему плотность осмистого иридия при наших измерениях оказалась несколько меньше, чем должно было бы быть по плотности составных частей. Плотность осмистого иридия, нами измеренная, равна 17—18, в то время как плотность компонентов осмия и иридия = 22. Наличие пузырьков и объясняет, почему плотность осмистого иридия оказалась слишком малой.

Количество газовых включений можно подсчитать. Оказывается, что по отношению к объему зерен эти включения должны представлять собой около 17%. Снимок шлифа осмистого иридия с пузырьками, показывающий насколько их много, представлен здесь (фиг. 2).

¹ Подробнее см. О. Е. Звягинцев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет., 1932, вып. 9.

Далее мы продолжили наши исследования осмистого иридия рентгенографическим путем.¹ Мы сделали рентгенограммы по способу Дебай-Шерера (исследование порошков), причем можно было установить вид и основные размеры кристаллических решеток образцов осмистого иридия.

И вот тут оказались любопытные результаты. Мы взяли осмистый иридий различного состава, различных месторождений,



Фиг. 2.

и оказалось, что как вид решетки, так и размеры решетки в общем у всех видов осмистого иридия одинаковы. Затем нами было произведено сравнение решетки осмистого иридия с решеткой чистого осмия, и оказалось, что у осмия вид и параметры решетки те же самые. Таким образом осмистый иридий и осмий имеют ту же решетку, непрерывно проходящую по всем видам осмистого иридия, независимо от его состава. Мы имеем ту картину, которая характерна для ряда твердых растворов.

Можно заключить, следовательно, что осмистый иридий представляет собой твердый раствор иридия и др. металлов в осмии с сохранением решетки последнего.

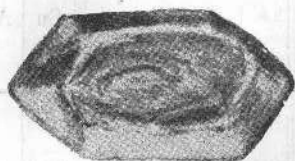
В дальнейшем мы продолжали исследование решетки осмистого иридия путем рентгенографии хорошо образованных кристаллов, полученных нами из Миасского района, причем был применен способ вращающегося кристалла.

Картина, полученная нами, оказалась не такой, как мы ждали: получилась не та картина, которая характерна для одного вращающегося кристалла, а картина характерная для валцованных металлов, так называемая «волокнуистая структура» (Faserstruktur).

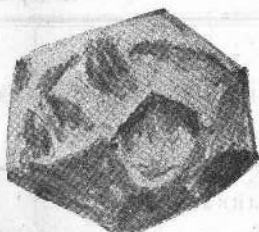
Кристаллы представляют собой, в сущности говоря, только по внешнему виду целые кристаллы; на самом деле они являются совокупностью мелких, ориентированных в определенном направлении кристалликов.

¹ Совместно с Б. К. Бруновским.

На фиг. 3—5 имеются зарисовки под микроскопом нескольких кристаллов осмистого иридия, среди которых имеется любопытный



Фиг. 3.

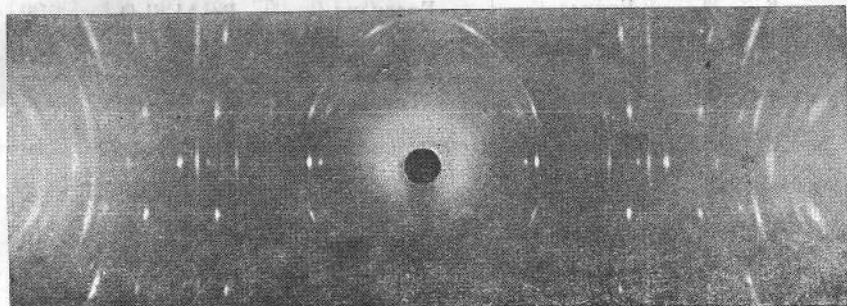


Фиг. 4.



Фиг. 5.

двойник, затем отпечаток рентгенограммы (фиг. 6), который указывает на то, что это не кристалл, а совокупность мелких кристаллов, ориентированных в определенном направлении.



Фиг. 6.

Отсюда можно видеть, что осмистый иридий за свою долголетнюю жизнь претерпел какие-то видоизменения, пережил какие-то события, которые заставили его перекристаллизоваться, превратили крупные кристаллы в ряд мелких кристаллов, получивших потом ориентацию в определенном направлении, совершенно так же, как это бывает с вальцовым металлом, подвергавшимся отжигу.

Вот эти две формы — сырая платина и осмистый иридий — являются главнейшими формами самородных металлов платиновой группы.

В платиновой группе существует еще целый ряд природных химических соединений, но они так редки, что в сущности практического значения, по крайней мере сейчас, не имеют. Это — сперрилит (мышьяковистая платина), куперит, недавно открытый в Южной Африке и имеющий состав $Pt(AsSb)_2$, т. е. сперрилит, в котором часть мышьяка заменена сурьмой, стибно-палладинит Pd_3Sb_2 . В моем распоряжении этих минералов не имелось, и я их не исследовал, поэтому на них я останавливаться не буду.

Содержание элементов сероводородной группы

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	Au
I. Силикаты							
2	4	Альвит	Kragerö, Норвегия	(Zr, Hf) SiO ₄	100	1	0
3		»	Колорадо	»	60	0	0
8	21	Базальт	Kaiserstuhl	Оливин + авгит	10	0	0
9		»	Швеция	»	30	0	0
11	6	Берилл	Бразилия	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	30	0	0
12		»	Evje, Норвегия	»	90	0	0
15	1	Бронзит	Тироль	(Mg, Fe) SiO ₃	5	0	0
17	2	Диопсид	Центральн. Альпы	CaMgSi ₂ O ₆	40	0	0
19	1	Эклогит	Норвегия	(Mg, Al, Fe) SiO ₄	2	0	0
23	64	Гадолинит	Arendal, Норвегия	(FeBe) ₂ Y ₂ Si ₂ O ₁₀	10	0	0
24		»	Evje, Норвегия	»	—	—	0
25		»	Hitterö, Норвегия	»	50	0	0
26		»	Iveland, Норвегия	»	200	4	0.2
27	3	Гранат	Setesdalen, Норве- гия	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	—	—	—
28	15	Гранит	Ю. Норвегия	Полевой шпат + кварц + слюда	30	0	0
29		»	Гарц	»	10	0	0
30		»	Анды	»	—	—	—
32	1	Гелляндит	Kragerö, Норвегия	Ca ₂ (Al, Y, Fe) ₆ Si ₄ O ₁₉	200	1	0.2
34	4	Роговая обманка	Sulitjelma, Норвег.	(Mg, Ca, Fe) SiO ₃	50	0	0
40	3	Лава	Везувий	См. базальт	90	0.2	0
44	18	Глина	Гренландия		20	0	0
47	1	Малакон	Мадагаскар	ZrO ₂ ·SiO ₂	40	0	0

в $10^{-4}\%$ ($1 = 10^{-6}$ до.и.). (По И. п. В. Ноддак. Z. phys. Chem., 1931, 154, 214).

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
5	—	10	10	100	60	150	5	2	30	300	0	0	0.01	0.01	5	5	0.6
—	—	30	50	20	—	100	0	—	10	50	0	0	0	0	1	0	0.2
—	—	8	6	10	250	9	5	1	10	20	0	0	0.02	0.04	0.05	0.1	0
—	—	2	0	2	80	30	0	—	20	5	0	0	0	0	0	0.03	0
0	—	10	1	2	110	70	0	0	2	5	0	0	0	0	0	0.02	0
2	—	—	—	—	40	20	0	0	5	—	0	0	0	0	0	0.05	0
0	—	3	2	5	5	20	0	0	10	15	0	0	0	0	0.01	0.02	0
0	0	2	—	4	—	50	—	—	5	—	0	0	0	0	0.02	0.01	0
1	—	5	5	2	20	10	0	0	10	10	0	0	0	0	0	0.01	0
0	—	15	10	160	20	25	5	20	20	100	0	0	0	0	0	1	0.03
—	—	5	0	40	60	50	—	—	40	10	—	—	0.1	0.3	3	5	0.5
0	—	20	—	5	10	100	20	5	30	50	0	0	0	0	0	0.1	0.3
2	0	10	10	5	60	100	5	4	100	40	0	0	0	0	0.9	2	1.1
—	—	—	—	5	80	25	0	0	10	—	—	—	—	—	—	0.01	0
4	0	5	1	4	10	10	0	0	6	30	0	0	—	—	—	0.02	0
—	—	1	0	10	50	50	0	0	20	4	0	0	—	—	—	0.01	0
—	—	3	—	5	—	20	0	0	3	20	0	0	—	—	—	0.05	0
10	—	8	10	15	60	50	1	1	10	20	0	0	0	0	0	0.1	0
—	—	10	2	4	60	10	5	2	20	10	0	0	0	0	0.01	0.02	0.002
0	—	10	5	15	80	30	10	2	30	20	0	0	0	0	0.01	0.04	0
0	—	5	0	2	50	30	0	0	5	0	0	0	—	—	0	0.02	0
0	—	5	2	150	30	50	0	1	5	50	0	0	0	0	0	0.03	0

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	Au
48	16	Метеорит	Имилак, Китай	Оливин + брон- зит + Пироксен	2	0	0
50		»	Теннасылм	»	6	0	0
57	9	Оливин	Fichtelgebirge	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	30	0	0
60	11	Ортит	Kragerö, Норвегия	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Ce}, \text{Fe})$ $(\text{SiO}_4)_3$	20	0	0
61	8	Ортоклаз	Гарц	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	150	0	0
72	16	Песок	Немецкое море	{ Смесь кварца, слюды, полевого шпата и рутила }	2	0	0
73		»	Altenelf, Норвегия		0	—	—
74		»	Верхний Рейн		5	—	—
75	5	Серпентин	Урал	$\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$	20	0	0
76		»	Tromsøen, Норвегия	»	60	0	0
78	1	Таленит	Iveland, Норвегия	$\text{H}_2\text{Y}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}$	90	1	0
79	2	Тортвейтит	»	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	30	0	0
85	14	Циркон	Цейлон	ZrSiO_2	40	0	—
87		»	Норвегия	»	100	—	—
		IV. Соли кислот Ti, P, V, Nb, Ta, S, Cr, Mo, W					
105	5	Апатит	Zinnwald	$\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$	90	0	0
106		»	C.-Готтард	»	400	2	0
107	4	Бломстрандин	Hitterö, Норвегия	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3 \cdot \text{YTiO}_3$	50	0	—
109	23	Колумбит	Arendal, Норвегия	$(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Nb}_2\text{O}_6$	100	2	0
110		»	Moss, Норвегия	»	60	—	—
111		»	Мадагаскар	»	150	—	—
113	4	Эвксенит	Kragerö, Норвегия	$\text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12} \cdot \text{Y}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	160	—	—
117	4	Ильменит	Egersund, Норвегия	FeTiO_3	40	—	—

(Продолжение)

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
0	—	10	0	4	60	30	0	0	2	10	0	0	—	—	0	0.1	0
—	—	15	2	0	40	10	0	0	3	5	0	0	0	0	0	0.03	0
—	—	4	5	5	80	50	2	0	5	—	0.01	0.05	0	0	0.05	0.08	0
0	—	20	20	15	120	50	0	—	10	30	0	0	0	0	0	0.1	0
2	—	2	0	0	10	—	1	0	5	2	0	0	0	0	0	0.03	0
—	—	1	0	2	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0.007	0
—	—	0	0.2	0	0	0.5	—	—	1	0	—	—	—	—	0	0.04	0
—	—	0	—	—	—	0	—	—	1	—	—	—	—	—	0	0.01	0
—	—	2	0	0	80	20	0	0	10	10	0	0	—	—	0.08	0.1	0
—	—	5	2	3	20	30	0	0	15	—	—	—	—	—	—	0.05	0
—	—	35	4	100	—	50	0	1	25	80	—	—	—	—	0	0.6	0
—	—	10	2	30	100	150	2	0	30	200	0	0	0.5	0.8	3	4	0.6
—	—	40	20	700	5	30	2	—	60	190	0	0	—	—	—	0.1	0.01
—	—	5	80	300	100	10	—	—	20	100	0	0	—	—	—	0.04	0.05
30	0	10	0	140	∞	∞	6	—	10	100	0	0	—	—	—	0.01	0
—	—	—	—	∞	900	300	—	—	30	20	0	0	—	—	—	0.04	0
—	—	80	40	∞	400	200	10	0.2	50	∞	0	0	—	—	—	0.1	0
10	0	40	5	600	400	60	0	5	50	∞	—	—	—	—	—	3	0.2
30	—	10	30	800	200	200	10	—	50	∞	0	0	—	0.1	0.8	1	0.1
—	—	20	100	∞	300	100	2	—	20	800	0.01	0	0.04	0.4	1	2	0.05
—	—	150	10	∞	60	50	5	—	50	∞	—	—	—	—	—	0.1	0.01
—	—	10	0	10	100	5	—	—	3	0	0.004	0	0	0	0	0.01	0

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	Au
120	6	Монацит	Мадагаскар	CePO_4	200	0	—
121	1	Пироморфит	Фрейберг	$\text{Pb}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$	∞	—	—
122	1	Ризерит	Risør, Норвегия	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4 \cdot \text{Y}_2(\text{TiO}_3)_3$	10	0	—
123	2	Самарскит	Moss, Норвегия	$\text{Y}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$	80	4	—
126	18	Танталит	Steinkopff, Южн. Африка	$\text{Mn}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	40	0	0
127		»	Финляндия	»	100	0	0
129	5	Вольфрамит	Zinnwald	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	200	—	—
132	1	Иттротанталит	Raade, Норвегия	$\text{Y}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$	—	—	—
V. Окислы							
133	13	Хромист. железняк	Steiermark	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2 \cdot \text{O}_3$	20	0	—
134		»	Tromsø, Норвегия	»	30	0	—
135	1	Клевейт	Brewik, Норвегия	U_3O_8	90	2	0.1
138	4	Магнитн. железняк	Kiruna, Швеция	Fe_3O_4	50	0	—
140	2	Псиломелан	Гарц	MnO_2	∞	50	2
141	4	Пиролюзит	Platten, Богемия	»	100	4	0.2
142	9	Рутил	Steiermark	TiO_2	20	0	0
144	1	Торманит	Цейлон	$\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2$	300	2	0.05
146	2	Урановая смолка	Joachimstal, Богемия	U_3O_8	800	5	0.03
147	3	Оловянный камень	Zinnwald	SnO_2	50	—	—
VI. Сульфиды, селениды, теллуриды							
149	4	Мышьяковый колчедан	Skutterud, Норвегия	FeAsS	∞	90	8
150	1	Мышьяково-никелевый блеск	Loos, Швеция	NiAsS_3	∞	—	—

(Продолжение)

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
—	—	—	—	∞	∞	∞	—	—	50	10	0	0	—	—	—	0.02	0
—	—	30	—	∞	100	∞	10	—	6	400	0	—	—	—	—	0.05	0
—	—	10	30	∞	300	20	0	0	10	700	0	0	—	—	—	0.8	0.02
—	—	30	50	∞	100	5	—	—	35	∞	0	0	—	—	—	0.06	0.02
6	0	20	60	800	400	20	0	—	60	200	0.002	0	—	—	0	0.03	0.03
—	—	40	10	60	50	10	0	—	40	900	0	0	—	—	—	0.1	0.08
—	—	70	400	100	—	40	2	0.1	∞	∞	0	0	—	—	—	0.01	0.02
—	—	—	—	∞	—	50	—	—	25	—	—	—	—	—	—	0.04	0
—	—	100	6	5	50	10	0	0	5	0	0.02	0.03	—	0.1	0.2	2	0.01
—	—	450	0	—	100	30	0	—	10	2	0.05	0.02	0.1	0.1	0.1	4	0.02
—	—	15	30	∞	∞	100	5	—	30	200	0	0	—	—	—	0.2	0
—	—	5	10	10	200	50	—	0	10	—	—	—	—	—	—	0.04	0
—	—	50	6	∞	300	150	10	20	40	30	0	0	0.5	0.4	2	2	0
—	—	20	10	∞	600	200	—	150	5	—	0	0	0.1	0.3	4	10	0
—	—	20	90	100	200	50	—	—	10	100	0.01	0	—	—	0	0.1	0.02
40	0	50	120	∞	300	100	20	10	40	200	0	0	—	—	—	0.1	0
—	—	20	10	∞	700	400	30	400	100	400	0	0	—	—	—	0.2	0
—	—	200	∞	∞	50	200	30	—	60	∞	0.05	0	0.01	0.05	0.4	0.5	0.01
—	—	—	—	50	30	∞	—	—	60	—	—	—	—	—	—	0.4	0.01
—	—	300	40	100	200	∞	20	—	100	—	—	—	—	—	3	5	0.05

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	As
152	5	Свинцовый блеск	Южн. Африка	PbS	∞	∞	30
153	4	Пестрый медный колчедан	Мансфельд	Cu ₃ FeS ₃	∞	∞	8
154	4	Добрелит	Метеорит из Canion Diablo	FeS+Cr ₂ S ₃	70	0	0
155	1	Энарзит	Butte, Montana	Cu ₃ AsS ₄	∞	∞	15
156	7	Fahlerz (блеклая руда)	Тироль	Cu ₁₀ Zn ₂ Sb ₄ S ₁₃	∞	∞	60
157		»	Корнваллис	Ag ₃ AsS ₃	∞	∞	8
158	1	Franckheit	Боливия	Pb ₅ Sn ₂ Sb ₂ S ₁₂	∞	∞	—
159	1	Германит	Tsumeb, Вост. Африка	Cu ₂ S+GeS ₂ + +As ₂ S ₃	0	800	40
160	3	Сурьмяный блеск	Waldaus, Тюрингия	Sb ₂ S ₃	30	0	0
162	1	Кобальтовый блеск	Skutterud, Норве- гия	CoAsS	∞	200	10
163	6	Медный блеск	Butte, Montana	Cu ₂ S	∞	500	12
164	15	Медный колчедан	Clausthal	CuFeS ₂	∞	800	20
165	2	Медистый сланец	Мансфельд	Глинозем+известь +Cu ₂ S+CuFeS ₂	∞	500	10
166	21	Магнитн. колчедан	Evje, Норвегия	FeS	∞	—	—
167		»	Froysaa, Норвегия	»	∞	100	2
168		»	Silitjelma, Норве- гия	»	∞	60	—
169	1	Марганц. обманка	Nagyag, Семигорье	MnS	110	30	2
170	1	Марказит	Вестфалия	FeS ₂	∞	100	4
171	60	Молибденов. блеск	Telemarken, Норвегия	MoS ₂	∞	5	—
172		»	Япония	»	350	2	—
176	2	Пентландит	[Espedalen, Норве- гия	Fe(Ni)S	∞	140	6

(Продолжение)

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
—	—	—	∞	∞	—	∞	400	∞	20	0	—	—	—	—	—	0.8	0.01
—	—	30	20	100	210	300	30	0	100	0	—	—	—	—	—	0.2	0.02
—	—	300	0	0	30	10	—	—	5	0	20	15	2	0.5	0	0	0
—	—	160	100	∞	400	∞	—	—	200	—	0	0	—	—	—	0.3	0.02
700	540	200	400	∞	—	∞	∞	∞	50	10	—	—	—	—	—	0.2	0
—	—	—	∞	∞	110	∞	∞	900	300	—	—	—	—	—	5	0	0
350	100	600	∞	∞	30	∞	∞	∞	70	40	0	0	—	—	—	0.4	0
120	10	∞	200	500	50	∞	150	60	900	200	6	0	0	0	0.2	0.2	0.03
—	—	25	10	900	40	∞	∞	800	40	—	0.04	0	—	—	—	0.1	0.01
40	0	50	10	30	100	∞	150	20	150	—	—	—	—	—	—	2	0
200	25	300	40	30	200	90	—	—	40	0	0	0	0	0	0.2	0.1	0.04
180	—	90	50	100	250	250	20	5	70	2	0	0	—	—	—	0.1	0.08
—	—	50	50	120	600	100	12	2	40	1	—	—	—	—	—	0.05	0.03
—	—	60	5	30	—	20	—	—	40	2	0.01	0.3	0.02	0.5	5	2	0.03
—	—	20	80	100	100	50	10	3	30	5	0	0.09	0	0.2	2	3	0.02
—	—	—	—	90	20	150	0	—	20	—	0	0	—	—	—	1	0.02
180	5	10	—	60	—	100	—	4	10	0	0	0	0	0	0	0.02	0
—	—	90	4	30	200	50	—	—	30	0	0	—	—	—	—	0.1	0.03
—	—	50	0	300	150	100	—	—	∞	4	0.006	0.01	0	0	0	0.06	21
—	—	20	3	60	600	400	10	1	∞	1	0	0	0	0	0	0.04	10
—	—	10	4	30	80	40	—	—	25	0	0	0.1	0	0.6	4	2.5	0.01

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	Au
179		Серный колчедан	Sulitjelma, Норвегия	FeS ₂	∞	70	4
181	1	Селенистый свинец	Tilkerode, Гарц	PbSe	∞	∞	250
182	1	Селенистая медь	Strickerum, Швеция	Cu ₂ Se	∞	∞	100
183	2	Серебряный блеск	Фрейберг	Ag ₂ S	∞	∞	200
185	1	Теллурист. свинец	Алтай	PbTe	∞	∞	400
186	1	Теллурист. серебро	»	Ag ₂ Te	∞	∞	∞
187	5	Триолит	Из метеоритов из Ixtlahuosa, Мексика	FeS	400	15	0.2
188		»	Из метеоритов из Каньона Diablo	»	800	60	0.5
189		»	Из метеоритов из Tennasilm	»	300	5	0
190	1	Висмутовый блеск	Toreby, Норвегия	Bi ₂ S ₃	150	—	—
191	3	Цинковая обманка	Силезия	ZnS	∞	150	3
192	1	Оловянный колчедан	Cornwall	Cu ₂ FeS ₄	∞	100	2
195	2	Мышьяковистое железо	Reichenstein, Силезия	FeAs ₂	300	—	—
196	1	Мышьяковистый никель	Мансфельд	NiAs	∞	50	—
197	1	Мышьяковистое серебро	Andreasberg, Гарц	AgAs	∞	∞	150
199	1	Домейкит	Paracatas, Мексика	Cu ₃ As	∞	∞	25
200	2	Золото	Урал	Au	300	∞	∞
201	2	Медь	Kviteseid, Норвегия	Cu	∞	∞	200
202	20	Метеорное железо	Каньон Diablo, САЩ	Fe, Ni	100	8	1
203		»	Микечир Южн. Африка	»	450	6	0

(Продолжение)

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
10	0.4	8	—	400	100	50	2	0	20	0	0	—	—	—	0.5	0.3	0.01
300	∞	40	100	∞	20	200	10	25	80	0	0	0.1	0	5	90	40	0.8
—	—	—	—	∞	∞	∞	300	∞	10	—	—	—	—	0.6	5	10	0.2
—	—	—	—	250	—	150	10	4	60	—	—	—	2	1	9	4	0.07
10	—	7	150	∞	40	—	—	—	100	—	0	0.05	2	2	30	10	0.01
—	300	—	—	∞	—	200	—	—	60	—	0	0	12	15	60	30	0
—	—	600	400	500	—	200	—	—	15	0	5	8	1	1	2	6	0.004
20	0.2	∞	∞	900	30	600	4	0.2	10	4	9	6	0.8	0.5	5	5	0.01
—	—	∞	15	60	150	100	0	0	40	0	20	10	0	0	0.5	0.3	0.04
—	—	—	—	∞	0	200	300	∞	30	0	0	0	0	0	0	0.4	0.02
800	60	150	40	∞	30	∞	600	100	90	2	—	—	—	—	0.2	0	0
30	—	50	∞	∞	200	∞	∞	150	250	∞	—	—	—	—	—	0.1	0
—	—	—	—	30	—	∞	—	—	20	—	—	—	—	—	—	0.2	0
—	—	—	120	80	100	∞	20	40	15	—	—	—	—	—	3	1	0.01
—	—	—	—	400	0	∞	200	30	10	—	—	—	0.8	0.2	3	20	0
—	—	—	—	100	30	∞	10	50	4	—	0	0	—	—	—	5	0.002
0	10	0	20	5	0	60	0	4	2	0	0	4	60	30	400	6.00	0
—	—	0	0	50	0	10	0	0	5	0	0	—	—	—	—	0.3	0
—	—	180	50	30	20	150	—	—	10	—	8	3	—	—	—	18	0.006
5	—	300	120	100	5	300	5	0.3	21	10	30	25	4	5	15	22	0.01

№	Число исследован- ных образцов	Минерал	Месторождение	Состав	Cu	Ag	Au
204		Метеорное железо	Toluca, Мексика	Fe, Ni	150	—	—
205	8	Осмистый придий	Нов. Южн. Уэльс	Os, Ir	100	—	800
206		»	Урал	»	40	600	∞
207	11	Платиновая руда	»	Pt, Fe	300	200	500
208		»	Бразилия	»	∞	∞	∞
209	1	Платинов. придий	Урал	PtIr	10	—	200
210	2	Серебро	Kongsberd, Норве- гия	Ag	∞	∞	∞
211	1	Сперрилит	Vermillion Mine Онтарио, Канада	PtAs ₂	∞	300	40
212	1	Висмут	Schnaberg, Саксо- ния	Bi	—	—	—

Кроме этих минералов платиновые металлы обнаружены качественно в меньших бревстерите, диопсиде, эпидоте, эвклазе, гармагоме, хиолотоне, кимбертите, глине, лепидонатах (арагонит, деруссит, магнезит, сидерит, витерит и др.), флюоресците, каините, карфените, гусманите, псиломелане, аурипигменте и др. Всего исследовано 1600 образцов.

Я остановлюсь на другой форме нахождения платиновых металлов в природе, на которую особое внимание обратил акад. В. И. Вернадский, это форма рассеянного состояния платиновых металлов. По В. И. Вернадскому химические элементы могут образовывать в природе определенные кристаллические решетки, давая определенные минералы; кроме того элементы могут находиться также в решетках других минералов в рассеянном состоянии, внедряясь в их решетки. В 1931 г. появились обширные работы супругов Ноддак,¹ которые занимались не платиной, а анализом различных минералов для того, чтобы определить содержание в них вновь открытого элемента рения, но попутно в своих спектрограммах они определили платиновые металлы. ими проделано больше 1600 анализов, причем оказалось, что очень большое количество различных силикатов, сульфидов и др. минералов содержат платиновые металлы в состоянии рассеяния. Я прилагаю здесь выписку

¹ J. и W. Noddak. Z. phys. Chem., 154, 1931, 214.

(Продолжение)

Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
—	—	100	60	50	—	40	—	—	15	—	20	30	—	—	20	10	0
—	—	0	0	—	0	5	—	0	1	0	∞	∞	400	∞	990	∞	0.1
2	—	0	10	80	0	10	—	—	5	—	∞	∞	∞	∞	300	∞	1.0
0	—	0	—	—	—	10	0	0	10	0	300	800	∞	∞	700	∞	0.8
—	—	0	4	30	0	2	0	—	2	—	900	∞	∞	∞	∞	∞	0.03
—	—	0	0	5	—	0	0	0	0	—	200	100	∞	∞	∞	∞	0
—	—	—	—	50	—	10	90	200	5	0	—	—	—	—	10	40	0
—	—	—	200	∞	—	∞	∞	—	30	—	1	10	∞	∞	800	∞	0.02
—	—	—	600	∞	—	∞	∞	∞	20	—	—	—	—	—	—	0.8	0

количествах: в альбите, амблигоните, амфиболите, андалузите, аквамарине, боксите, биотите, лите, мусковите, нефелине, оранжита, полуксе, родоните, цеолитах, циннвальдите, карбонатах, криолите (стассфурт) и поваренной соли (Величка), гипсе, крокаите, титаните, вуль-

из таблицы анализов Ноддак, в которой перечислены только те минералы, в которых дано определенное количество платиновых металлов в миллиграммах на килограмм, кроме них имеется большое количество минералов, в которых имеется меньшее количество платиновых металлов, определенных ими только качественно. Вы из этой таблицы увидите, что самые разнообразные минералы, особенно сульфидные, содержат платину и другие платиновые металлы.

Так как проанализированные минералы имеют очень большое распространение в природе, то Ноддак задался целью подсчитать, правильны ли те цифры, которые давались Вашингтоном и Кларком о распространении платиновых металлов в природе. Вашингтон и Кларк нашли, что платиновые металлы имеются в следующем количестве, т. е., что они составляют следующую долю всей массы земной коры:

Платина 8×10^{-11} . Платина представляет 8 стотриллиардных частей земной коры.

Иридий составляет еще меньшее количество: $3 \cdot 10^{-12}$, осмий $6 \cdot 10^{-12}$, палладий $8.5 \cdot 10^{-13}$, родий $9 \cdot 10^{-13}$, рутений $2 \cdot 10^{-13}$.

Эти данные получены Кларком и Вашингтоном из цифр содержания самородных металлов, которое было подсчитано ими в различных породах и в россыпях. Путем своих подсчетов Ноддаки дают совершенно иные цифры; они принимают во внимание платину в рассеянном состоянии, и у них получается следующее: оказывается, что платины имеется в земной коре $5 \cdot 10^{-8}$, иридия $1 \cdot 10^{-8}$, осмия $5 \cdot 10^{-8}$, палладия также $5 \cdot 10^{-8}$ и рутения $8.5 \cdot 10^{-8}$.

Таким образом, принимая во внимание платиновые металлы в рассеянном состоянии, мы должны увеличить количества платиновых металлов в земной коре в 10 000 раз, причем распределение по порядку распространения этих металлов также должно пересмотреть. Мы видим, что все спутники платины являются не менее распространенными, чем платина: рутения, например, имеется такое же количество в земной коре, как и платины, но платина более распространена в самородном состоянии, чем рутений, а рутений преимущественно находится в рассеянном состоянии — это и понятно, потому что рутений является менее благородным металлом, чем платина.

Теперь практики может быть скажут: какое значение имеет все это для нас? Практически это не имеет никакого смысла.

Это неверно. Это показало бы, что практики не умеют брать от теории того, что теория дает им. Я уже указал на особое значение сульфидов в цифрах анализов. Сульфидные соединения содержат платину почти всегда, и некоторые сульфиды содержат ее довольно большое количество, но однако не такое, чтобы можно было их перерабатывать на платину: это совершенно не окупало бы расходов. Но сульфиды в большинстве случаев представляют собой руды железа и цветных металлов и при комбинированном использовании сульфидных руд может оказаться, и оказывается, выгодным извлечение платиновых металлов при небольшом содержании их. Мы знаем, что из медных руд Канады добываются металлы платиновой группы. Весьма возможно, что после теоретических работ Ноддак, Гольдшмидта и др. окажется, что такие руды, из которых можно извлекать платину, более распространены и не только из канадских, но и из других руд можно извлекать платину.

Мы знаем, что в СССР есть месторождения сульфидных руд, в которых есть платина. Остальные месторождения сульфидных руд цветных металлов являются совершенно неисследованными на содержание в них платиновых металлов, и потому весьма важным является их исследование, и в случае положительного результата попутно с выплавкой цветных металлов нужно производить извлечение платиновых металлов. При этом надо принимать во внимание распределение спутников платины: нужно ожидать, что осмий и рутений могут содержаться там в большем количестве, чем платина. Поэтому при обычной выплавке меди осмий и рутений не попадут в металл, а в шлак.

Я закончу этим сообщение о рассеянном состоянии платины. Укажу только, что конечно на этом пути, на пути исследования сульфидных

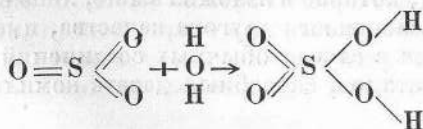
фидных и других руд, предстоит еще трудная задача изучения как самих руд так и процессов их переработки, чтобы проследить судьбы платиновых металлов.

Я глубоко уверен, что к тому времени, когда истощатся платиновые россыпи, найдутся и будут разрабатываться другие источники платины. Может быть это будет не на Урале, а где-нибудь в Хибинах, но, во всяком случае, платина у нас в Союзе не оскудеет.

И. И. ЧЕРНЯЕВ.

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

Область химии комплексных соединений можно охарактеризовать как одну из самых сложных областей химии. Основными вопросами в этой области являются: 1) вопрос о валентности, 2) вопрос о форме и конфигурации молекулы комплекса, 3) вопрос о генетической связи молекул друг с другом, 4) вопрос о пассивном сопротивлении и, наконец, пятый вопрос о равновесиях в молекуле комплексного соединения, которому будет посвящен особый доклад А. А. Гринберга, следовательно мне остается разобрать только первые четыре вопроса. Может быть не всем известно, что Платиновый институт был первым научным институтом, основанным после революции; это было вызвано тем обстоятельством, что необходимость теоретической разработки области комплексных соединений была уже в те времена ясна с полной очевидностью. Современные теории валентности, построенные на основании строения атома в первую очередь дают очень ясный и определенный ответ для случая образования бинарных (двойных) соединений. Очень легко вывести на основании этих теорий (октет, восьмерка) формулу соединений электроположительного элемента с электроотрицательным и согласовать эту формулу с периодическим законом. Например, атом кальция, дважды заряженный положительно, может притянуть два атома хлора, имеющих только по одному отрицательному заряду, отсюда формула хлористого кальция будет CaCl_2 . Шестизарядный атом серы может притянуть три дважды отрицательных атома кислорода, формула окисла серы будет SO_3 . Но общеизвестен факт, что серный ангидрид способен к дальнейшему присоединению воды с образованием серной кислоты, причем если всмотреться в этот процесс присоединения, то ясно видно, что при этом происходит разрыв двойной связи между серой и кислородом



т. е. реакция становится возможной из-за сложности химической связи между кислородом и серой. Не менее общеизвестна способность