

И. Н. ПЛАКСИН и Н. А. СУВОРОВСКАЯ

СИСТЕМА ПЛАТИНА — РТУТЬ

Как известно, платина относится к числу тех металлов, которые непосредственно со ртутью не реагируют.

Тем не менее целый ряд исследователей пытался получить амальгамы платины и теми или иными методами подойти к изучению их природы.

В 1797 г. Мусин-Пушкин [1], исходя из свойства комплексных солей платины легко восстанавливаться при нагревании, получил амальгаму платины посредством растирания хлороплатината со ртутью.

В 1834 г. Бетгер [2] описал метод получения амальгамы платины путем взаимодействия хлороплатината аммония с амальгамой натрия. Полученную таким образом амальгаму он нагревал и обрабатывал азотной кислотой с целью изучения вида и состава получающихся при этом продуктов.

В 1857 г. Кайете [3] в своей работе, посвященной изучению влияния водорода в момент выделения на амальгамацию, коснулся чрезвычайно интересного вопроса о возможности получения амальгам металлов, не амальгамирующих в обычных условиях, например железа, алюминия, платины.

Автор считает, что можно амальгамировать эти металлы, используя особые свойства водорода в момент выделения. Он описывает следующий опыт получения амальгамы платины: в сосуд, содержащий ртуть и подкисленную воду, погружались два платиновых электрода и пропускался ток. Отрицательный полюс приводился в соприкосновение со ртутью; в этих условиях наблюдалась амальгамация катода. Основываясь на своих наблюдениях, Кайете всепело приписывал этот эффект активирующему действию водорода в момент выделения.

Джауль [4] в своей работе «О некоторых амальгамах» дал описание получения амальгамы платины осаждением платины на ртути, вследствие электролитического разложения хлорной платины. Джауль приводил данные о составе, удельном весе и внешнем виде полученных им амальгам.

Шуманн [5], получивший амальгаму платины растиранием натриевой амальгамы с увлажненной платиновой чернью, пытался исследовать их дилатометрическим методом. В результате этих исследований автор сделал вывод, что амальгама состоит из многих кристаллических модификаций, подвергающихся превращению.

Все перечисленные работы, а также и работы многих других исследователей (Энглера, Велера, Треба, Хоккин, Тайлора, Крухколла и др. [5]) ограничивались, главным образом, изучением препаративной стороны вопроса, почти не касаясь изучения природы полученных соединений.

Впервые образование химического соединения при взаимодействии платины со ртутью было показано в работе И. Н. Плаксина и М. А. Кожуховой [6] путем рентгеновского исследования полученного сплава ртути с платиной. При этом на дебайеграмме сплава платины с 25% ртути после

весьма длительного отжига установлены новые линии, отличные от таковых на дебайеграммах платины, ртути, а также и твердого раствора ртути в платине. Благодаря наличию большого числа линий и иного их положения было констатировано образование новой фазы, представляющей интерметаллическое соединение (по номенклатуре данной работы — фазы β).

Указанные работы по установлению препартивных методов получения амальгам платины получили дальнейшее практическое приложение для целей извлечения платины из руд и концентратов [7] и для опробования их методом амальгамационной пробы [8].

Авторы настоящей работы поставили перед собой задачу не только получить амальгамы платины, в состав которых компоненты входят в различных соотношениях, но также изучить как явления, происходящие при этом, так и свойства получаемых амальгам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление амальгам платины

Амальгамы платины получались из чистой порошкообразной платины и из чистой ртути, которые помещались в сосуд с водой, подкисленной серной кислотой. Путем электролитического разложения поверхность платины активировалась водородом.

Анод применялся платиновый, катод, во избежание нежелательной амальгамации его, в большинстве случаев — угольный.

В результате амальгамации, протекавшей в этих условиях чрезвычайно быстро, получалась более или менее гомогенная масса, цвет которой изменился от черного до цвета металлической ртути. Консистенция массы также изменялась от твердой до жидкой.

В большинстве случаев полученные амальгамы не были совершенно гомогенны. Ввиду этого амальгамы подвергались отжигу. Для исключения возможности потери ртути и окисления ее амальгама предварительно помещалась в сосуд Степанова — Бергмана, который затем эвакуировался и запаивался. Отжиг проводился при различных температурах в течение от 6 до 200 час.

В результате наблюдений над этим процессом можно сказать, что при высокой температуре, в особенности в случае амальгам с большим содержанием ртути, происходило разложение амальгам с выделением ртути.

Отжиг при высокой температуре для гомогенизации амальгам платины не может быть рекомендован. Для получения гомогенных амальгам, повидимому, следует применять отжиг в течение длительного времени при невысоких температурах.

Химический анализ амальгам платины

Состав полученных амальгам определялся точными навесками компонентов. Наблюдения показали, что в процессе приготовления амальгам может происходить некоторое изменение концентрации компонентов вследствие механических потерь. Ввиду этого в целом ряде случаев производился химический анализ полученных амальгам.

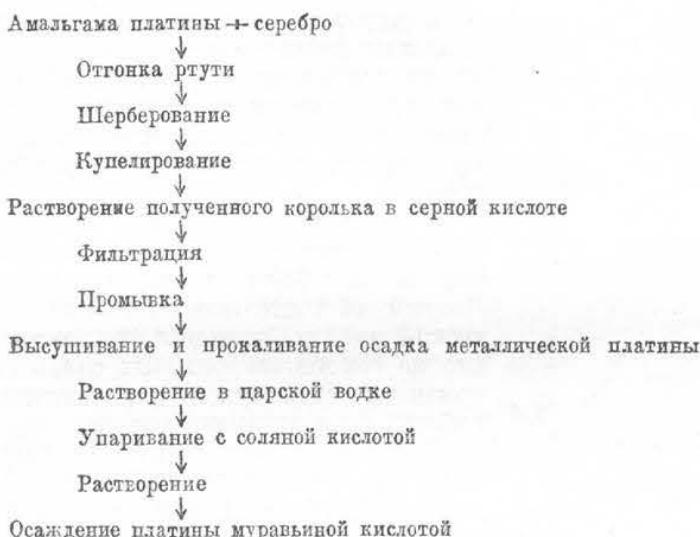
В этом направлении было предпринято методическое исследование, в результате которого установлен метод анализа амальгам платины. Пришлось отказаться как от растворения амальгамы в азотной кислоте, так и от простой отгонки ртути с улавливанием ее на поверхности золотой пластины, хотя оба эти метода являются наиболее простыми в экспериментальном отношении. Как в первом, так и во втором случае получались весьма колеблющиеся результаты. Более надежными оказались следующие два метода.

В первом методе плавка амальгамы осторожно прокаливалась для удаления ртути, затем растворялась в царской водке, упаривалась досуха, многократно обрабатывалась соляной кислотой, остаток растворялся в воде; после осторожной нейтрализации содой платина из раствора или непосредственно осаждалась муравьиной кислотой в виде металлической, или вначале получался хлороплатинат аммония, из которого затем выделялась платина.

Второй метод применялся в случае амальгам с большим избытком ртути, главным образом при изучении данной системы методом растворимости платины в ртути.

Ниже приводится схема метода.

Схема анализа амальгамы платины



Термический анализ амальгамы платины

Изучение системы как термическим, так и другими методами физико-химического анализа сопряжено с большими трудностями, которые вытекают, главным образом, из свойств компонентов. В первую очередь это обуславливается высокой упругостью пара и низкой температурой плавления ртути.

Для термического анализа были использованы указанные выше запаянные сосуды. Заполнение их амальгамой производилось через боковую трубку, после чего прибор эвакуировался и запаивался.

Термопара вводилась через среднюю трубку. В качестве термопар применялись или платина — платина-родий или никель — никром. Градуировка термопары производилась по температурам плавления Sn, Pb, Al, Zn.

Запись кривых нагревания и охлаждения амальгам различного состава в температурном интервале 25—700° производилась пиromетром акад. Н. С. Курнакова по дифференциальному методу.

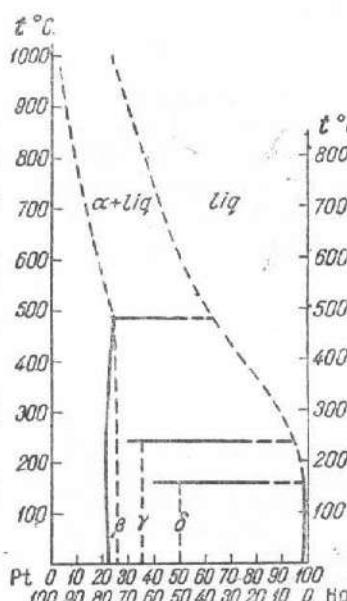
В качестве эталона применялась или металлическая платина или окись магния. Нагрев производился в тигельной электрической печи сопротивления.

В результате применения дифференциального метода термического анализа установлены температурные эффекты, приведенные в табл. 1 и на диаграмме (фиг. 1).

Таблица I

Термический анализ амальгам платины (по кривым нагревания)

Номер исследованной амальгамы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Процентный состав, ат. %	21.75	24.7	30.5	31.5	48.8	50.0	51.33	61.9	66.9	71.6	71.7	74.1	77.0
Температура, °С	159.1	162.8	—	—	136.5	160.0	100.75	148.5	—	—	—	—	—
I эффект	—	—	260	240	—	—	247	—	—	—	224.64	—	—
II »	236.5	—	—	—	485.1	470	433.8	—	418.6	469.3	433.68	448.3	496
III »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы платина — ртуть

Вследствие особых свойств платиновых амальгам исследование превращений построено на основании кривых нагревания. Обратные превращения в изучаемой системе вследствие пассивирования поверхности платины происходят, повидимому, весьма медленно и неполно.

Вследствие малой величины термических эффектов иногда наблюдались довольно значительные колебания температуры превращения. Вторым обстоятельством, осложняющим термический анализ, является трудность получения вполне гомогенизированных сплавов. С этим моментом столкнулся ряд исследователей в работах с амальгамами золота.

Результаты термического анализа дали возможность констатировать наличие трех превращений, происходящих при нагревании амальгам платины.

Первое превращение происходит при температуре 159.1° в пределах содержания платины в амальгаме от 21.75 до 61.9%; второе — при температуре 236.5° и содержании платины от 21.75 до 71.7% и третье — при 485.1° содержании платины от 48.8 до 77.0%.

Все термические эффекты весьма малы, ввиду чего применить построение Таммана для определения химического состава получающихся интерметаллических соединений не представлялось возможным.

Как показало дальнейшее исследование, микрографическое изучение настоящей системы было сопряжено с большими трудностями, ввиду чего основным путем для характеристики фазовых превращений, установленных по результатам термического анализа, является рентгеновский анализ.

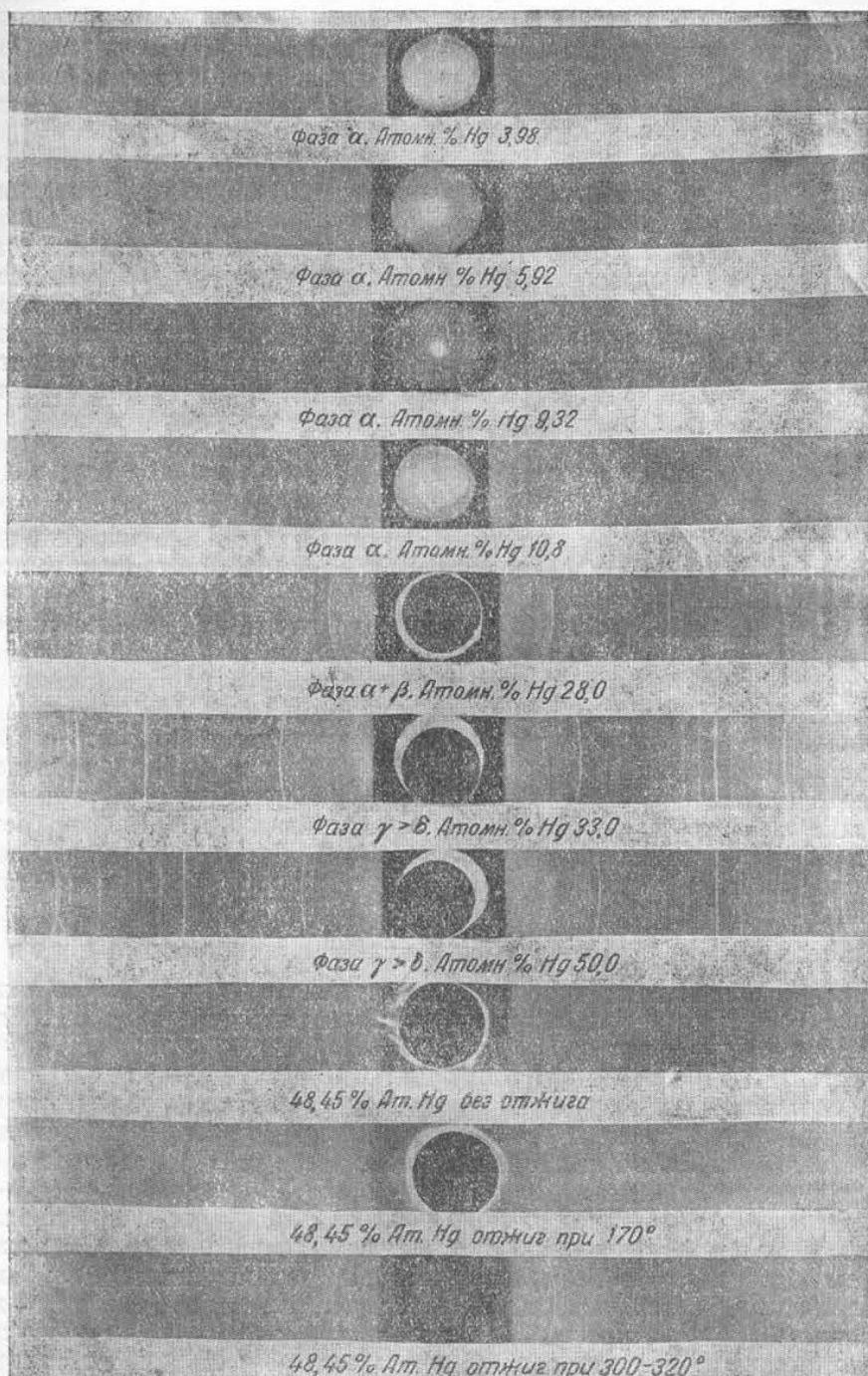
Рентгеновский анализ амальгам платины

Рентгеновское изучение системы платина — ртуть, точно так же, как и аналогичное исследование системы золото — ртуть, вследствие специфических свойств компонентов проведено неполностью.

Рентгеновское исследование производилось по методу Дебая — Шеррера. Съемка рентгенограмм была проделана на трубке завода «Светлана» с медным анодом $\lambda_{\text{Cu}} = 1.539 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{Fe}} = 1.385 \text{ \AA}$ при напряжении 40 кВ и силе тока 14 мА. Экспозиция, необходимая для получения четкой рентгено-

грамммы, оказалась равной 50—60 час. Съемка производилась от столбика в камере Дебая при $2R = 57.3$ м.м.

Характер полученных рентгенограмм приведен на фиг. 2.



Фиг. 2. Рентгенограммы сплавов платина — ртуть

Сплавы с содержанием ртути 3.98; 5.92; 9.32; 10.8 и 22.98 ат.% дают на рентгенограммах линии α -фазы (платиновая фаза) и представляют собой твердые растворы ртути в платине.

Сплав с содержанием 28.0 ат. % ртути дает линии α -фазы и новую фазу β .

Ряд других рентгенограмм, полученных для амальгам платины с большим содержанием ртути, указывает на образование совершенно новых фаз (γ , δ), представляющих собой интерметаллические соединения платины со ртутью.

Кроме того, был исследован рентгенографическим методом сплав, содержащий 48.45 ат. % платины: 1) неотожженный, 2) отожженный при температуре 170° и 3) отожженный при температуре $300-320^\circ$.

По соответствующим рентгенограммам можно видеть образование новых фаз в результате превращений, установленных термическим анализом при температурах 159.1° и 236.5° .

Таким образом, по данным рентгеновского анализа устанавливается граница твердого раствора ртути в платине при содержании около 23 ат. % ртути и подтверждаются все основные выводы, сделанные в результате термического анализа о наличии превращений в изучаемой системе.

Изучение микроструктуры платино-ртутных сплавов

Изучение микроструктуры платино-ртутных сплавов в отраженном свете велось при помощи металлографического микроскопа Рейхерта с горизонтальной оптической осью.

Следует отметить, что изучение микроструктуры не дало положительных результатов. Приготовление шлифов сопряжено с крайне большими затруднениями. Во-первых, в силу того, что платина не амальгамируется непосредственно, амальгамация пластин платины (наиболее удобных для изготовления шлифов) давала объекты весьма неоднородного состава. Во-вторых, вследствие мягкости и специфических свойств материала, амальгамы, приготовленные из порошкообразной платины, во время приготовления шлифов выделяли ртуть и, следовательно, меняли свой состав. Тем не менее микрофотографии с качественной стороны подтвердили наличие кристаллитов твердого раствора и нескольких фаз, более богатых ртутью.

Изучение растворимости платины в ртути

Для установления на диаграмме линии выделения первых кристаллов (кривой растворимости) было предпринято изучение растворимости платины в ртути.

Ртуть, применявшаяся для изучения растворимости, тщательно очищалась, ее пропускали по каплям из бюретки в бутыль, наполненную разбавленной азотной кислотой (1 ч. азотной кислоты на 6 ч. воды). Затем ртуть промывалась несколько раз горячей водой, после чего она очищалась еще отгонкой под вакуумом.

Для очистки платины* и получения ее в порошкообразном виде производилось растворение в царской водке, раствор выпаривался досуха, остаток дважды обрабатывался соляной кислотой и после выпаривания полученная хлорная платина растворилась в горячей воде. Из раствора осаждался хлороплатинат аммония, который затем взбалтывался с водой; к смеси прибавлялась муравьиная кислота, в результате чего восстанавливалась металлическая платина.

* В состав ее входило 99.84% платины, 0.06% иридия и 0.1% неблагородных металлов.

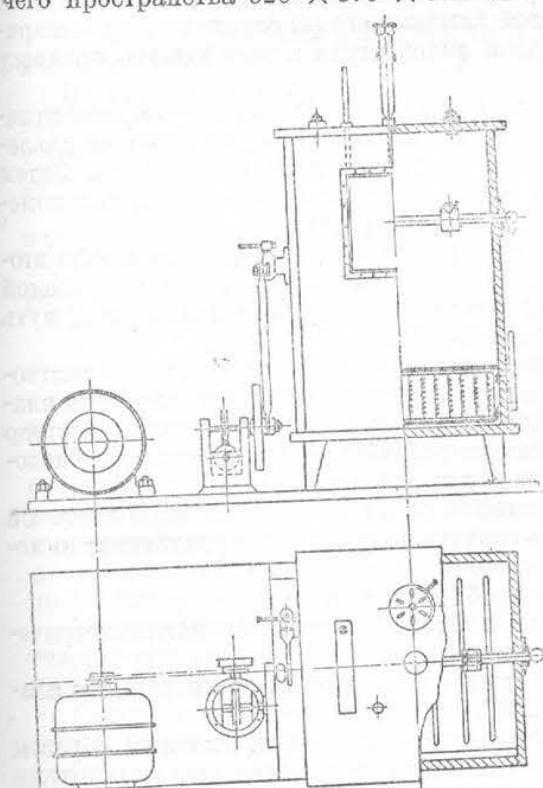
Платина после высушивания и прокаливания просеивалась через специально изготовленное сито 140 меш. Эта операция имела целью получение однородного материала и устранение крупных кристаллов, могущих препятствовать фильтрации.

Из очищенных таким образом реагентов приготавливались амальгамы по описанному выше методу.

Нами было испробовано несколько типов приборов для изучения растворимости платины в ртути; наиболее часто применялся прибор, изображенный на фиг. 3.

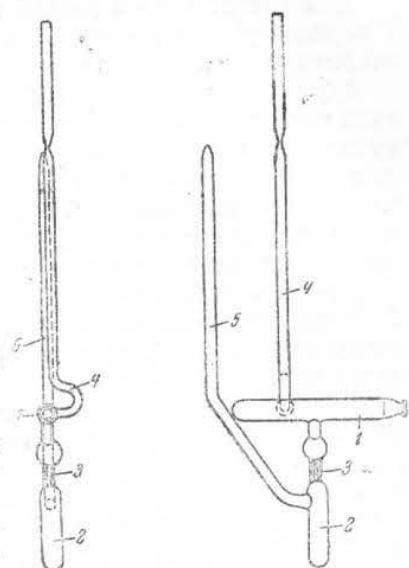
Прибор изготовлен из стекла и состоит из трубки 1, в которую помещается амальгама платины для предварительной агитации, и трубки 2, куда через капилляр 3 отфильтровывается раствор платины в ртути. К трубкам 1 и 2 пришлены трубочки 4 и 5 для эвакуации воздуха.

Агитация осуществлялась или в шкафу-термостате или в специально сконструированном термостате-агитаторе. Он представляет собой шкаф, сделанный из этерниита. Размеры рабочего пространства $520 \times 370 \times 340$ мм.



Фиг. 4. Термостат-агитатор

движение шатуном с кривошипом, от редукторной передачи. Потребная



Фиг. 3. Прибор для определения растворимости платины в ртути

Термостат имеет четыре параллельно включаемые нагревательные обмотки, причем включение трех осуществляется в зависимости от требуемой температуры специальными рубильниками. Нагревательные обмотки сверху покрыты железным листом с прорезями.

В верхней части термостата имеется кружок с отверстиями, открыванием и закрыванием которых регулируется скорость охлаждения и нагрева термостата.

Время, требуемое для разогрева до нужной температуры, составляет около 1 часа. Регулирование температуры производится контактным термометром (типа Бекмана).

Агитация в термостате осуществляется следующим образом. Внутри термостата находится вал с двумя колодками для закрепления приборов. Последние закрепляют двумя дужками, закрываемыми откидными винтами с гайками. Вал приводится в качательное движение шатуном с кривошипом, от редукторной передачи. Потребная

мощность мотора 0,25 kW. Число качаний 25 в 1 мин. Благодаря наличию прорези в кривошипе можно регулировать амплитуду качания.

Для удобства наблюдений в передней стенке термостата имеется окно. В верхней части термостата имеются два отверстия для термометров и щели, закрываемые специальными крышками из этернита.

З мг чистой ртути и избыток чистой платины смешивались в сосуде, куда помещалась разбавленная серная кислота и пропускался ток от аккумуляторной батареи. Под действием выделяющегося водорода на поверхность платины последняя амальгамируется. Полученная амальгама высушивалась фильтровальной бумагой, а затем в вакуум-экскаторе. Высушивание при повышенной температуре нами не применялось во избежание нежелательных химических изменений.

Приготовленная таким образом амальгама платины помещалась в трубку 1 сосуда для фильтрации (фиг. 3) и отверстие ее затем запаивалось. Через узенькую трубку 4, припаянную к трубке 1, водяным насосом эвакуировался воздух до 6—7 мм.

Прибор закреплялся в термостате таким образом, что нижняя часть его — трубка 2 находилась в вертикальном положении. Вся система приводилась в качательное движение. Термостат нагревался до желаемой температуры. Агитация продолжалась 2 часа, затем прибор переворачивался таким образом, что трубы 4 и 5 выступали в прорези крышки термостата. Трубка 4, припаянная к трубке 1, заполненной амальгамой, отламывалась, и фильтрация амальгамы через капилляр 3 осуществлялась под давлением входящего воздуха.

Эвакуация воздуха имеет значение не только для создания давления при фильтрации, но также и для устранения возможности окисления ртути. Окисление нежелательно вследствие влияния его на определение растворимости и вследствие того, что твердая окись ртути может мешать процессу фильтрации.

В некоторых случаях отламывался кончик трубы 5, и она присоединялась к водяному насосу, вследствие чего создавалось уменьшенное давление в вертикальной части сосуда 2 и происходила фильтрация. Затем трубка 2 с раствором платины в ртути отрезалась, взвешивалась и помещалась в специальную реторту для отгонки ртути.

По окончании отгонки вынутые из реторты и охлажденные пробы вторично взвешивались. Как показали наши наблюдения, вес получаемой при этом платины несколько преувеличен, ввиду чего дальнейший путь анализа был проведен различными способами.

В одних случаях полученная после отгонки ртути сырая платина растворялась в фарфоровой чашке в царской водке; для полного удаления платины стеклянная трубка также обрабатывалась царской водкой. Раствор выпаривался досуха, остаток несколько раз обрабатывался соляной кислотой, и хлорная платина растворялась в горячей воде.

Из раствора платина непосредственно осаждалась муравьиной кислотой в виде металлической платины или вначале получался хлороплатинат аммония, из которого затем выделялась платина.

В других случаях применялся пробирный анализ.

При очень малой концентрации платины применялся колориметрический метод определения иодистым калием.

Нами было проведено более 40 опытов по изучению растворимости платины в ртути при температуре до 200°.

Отдельные опыты давали значительные отклонения, главным образом вследствие механических дефектов (например попадание осколков стекла при отламывании трубы). На условия фильтрации чрезвычайно влияет величина диаметра капилляра. Экспериментально было установлено, что для определенных температурных интервалов следует брать капилляр

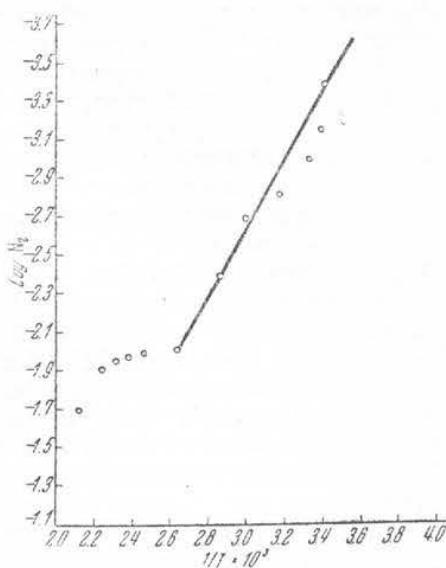
вполне определенного диаметра. Примененные нами капилляры имели диаметр от 0.24 до 0.4 мм.

Результаты изучения растворимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость платины в ртути

Температура, °C	Вес амальгамы, г	Растворимость, ат. %
16.5	38.8603	0.0205
17.5	39.1996	0.0518
20.0	38.6162	0.0321
24.0	39.3396	0.1020
39.5	38.7270	0.1510
54.0	37.0176	0.2020
71.0	38.3304	0.9100
86.0	33.4010	0.9040
101.0	36.4288	0.9800
131.5	35.4072	1.0400
144.0	37.9236	1.0800
167.0	36.9930	1.1200
171.0	36.1863	1.2000
200.0	19.3834	1.7700



Фиг. 5. Растворимость платины в ртути

На фиг. 5 результаты приведены в виде $\log N_2$ для различных значений $1/T$.

Из кривой растворимости (фиг. 5) видно, что экспериментально установленные величины растворимости до 160° удовлетворительно совпадают с прямой, представляющей зависимость логарифма растворимости от температуры.

Начиная с температуры выше 160° , т. е. выше гетерогенного превращения, установленного в нашем предшествующем исследовании системы при 159.1 , существует иная зависимость растворимости от температуры, характеризующая следующую ветвь кривой растворимости.

ВЫВОДЫ

Сопоставление результатов проведенного термического, рентгеновского и микрографического анализа, а также и установление растворимости платины (в пределах до 200°) дает возможность сделать главнейшие выводы о характере системы платина—ртуть и установить наличие в ней твердого раствора ртути в платине максимальной концентрации до 23 ат. % Hg и трех интерметаллических соединений (по рентгеновскому анализу фазы β , γ и δ) с приближенным указанием границ последних: для β — от 73 до 76, для γ — от 60 до 70 и для δ — от 45 до 55 ат. % Hg.

Химические соединения δ , γ и β разлагаются при нагревании соответственно выше температур: 159.1 , 236° и 485.1° с выделением при этом жидкой фазы, представляющей растворы продукта диссоциации в избытке ртути.

Соединение β при нагревании дает твердый раствор и соответствующую жидкую фазу, представляющую раствор платины в избытке выделившейся ртути.

Результаты, полученные при изучении растворимости платины в ртути, позволяют построить кривую растворимости, так как установлено, что растворимость платины при обычной температуре (17°) равна 0.02%,

при 200° она составляет 1.77%. Наличие в данной системе трех соединений, разлагающихся при нагревании, дает на кривой растворимости три переходные точки и разделяет ее на 4 ветви.

На фиг. 1 приведена диаграмма системы, которую мы можем предложить на основании проведенного исследования. На этой диаграмме границы существования фаз на горизонтальном протяжении диаграммы, а также установление ординат интерметаллических соединений остаются в некоторой степени условными и требуют дальнейшего уточнения.

Большой интерес представляет дальнейшее уточнение ординат соответствующих химических соединений. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что это может быть сделано путем детального изучения системы рентгеновским анализом весьма длительно отожженных сплавов.

Результаты данной работы позволяют считать, что рациональный состав: первого соединения (фаза β), образующего твердый раствор со своими компонентами, приближается к 75 ат. % Pt и 25 ат. % Hg (Pt_3Hg), второго (фаза γ) — к 66.7 ат. % Pt и 33.3 ат. % Hg (Pt_3Hg) и третьего (фаза δ) — к 50 ат. % Pt и 50 ат. % Hg ($PtHg$).

Диаграммы состояния систем, образуемых ртутью с золотом [9], серебром [10] и платиной, обнаруживают общие характерные особенности, весьма сближающие между собой амальгамы благородных металлов. Сопоставление последних с диаграммами других металлических систем [11] — [16], образуемых ртутью, позволяет объединить их в одну группу, к которой в некоторой степени приближается также система ртуть — олово [17], [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Звягинцев О. Е. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 5, 19 (1927).
2. Böttger J. prakt. Chem. (1834).
3. Cailletet C. r. (1857).
4. Joule J. Chem. Soc. London, v. I, (1863).
5. Mellor XVI. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, (1937).
6. Плаксин И. Н. и Кожухова М. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 13, 97 (1936).
7. Плаксин И. Н. Металлургия золота, серебра и платины, ч. I, ст. 86. М., (1935).
8. Плаксин И. Н. и Штамова С. М. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 141 (1933).
9. Плаксин И. Н. Система золото — ртуть. Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, т. 10, 129 (1938); см. также ЖРФХО, (1927).
10. Murgry A. J. J. Inst. of Metals, 46, № 2, 507 (1934).
11. Tammann G. und Stassfurt. Z. anorg. Chem. 143, 857 (1925).
12. Курнаков Н. С. ЖРХО, 31 (1899); Z. anorg. Chem. 23, 439 (1900).
13. Grube. Z. anorg. Chem. 49, 72, 77 (1906).
14. Пущин Н. О сплавах ртути, 1902; Z. anorg. Chem. 36, 201 (1903).
15. Mehel. J. Am. Chem. Soc. 50, 381 (1928).
16. Simon. Z. phys. Chem. 188 (1924).
17. Sten-Stenbeck. Z. anorg. u. allg. Chem. 214, Н. 1, 16 (1933).
18. Gayler M. J. Inst. of Metals, 60, № 1, 379 (1937).