Открытие платины и оценка платиновых руд 1).

C. W. Davis.

Перевел с английского В. Лебединский.

Введение.

Высокая цена платины в настоящее время дала большой толчок различным изыскателям в поисках новых месторождений этого металла. Неопытные исследователи пытались определить платину в рудах и представляли результаты, не имеющие цены либо благодаря ошибкам в анализах, либо благодаря стремлению к обману.

Некоторые из компаний, которые были организованы с целью извлечения платины из руд и песков, объявили, что некоторые формы платины в руде не могут быть выделены или определены обычными методами сухой пробы или "мокрой" обработкой, но могут быть извлечены при помощи специальных методов. Приведенные в настоящей статье результаты подтверждают мнение заслуживающих доверие химиков, — что указанные сведения не подтверждаются и должны быть рассматриваемы с подозрением.

Во время мировой войны исследование платиновых руд было передано Золотому Отделу Горного Бюро Соединенных Штатов и с тех пор Отдел получил большое количество запросов, касающихся коммерческого испытания руд на платину. Хотя масса сведений, касающихся анализов платины, была опубликована, однако, далеко не легко выбрать из них удовлетво-

¹⁾ Bureau of Mines. Technical Paper, 270.

рительный метод коммерческого испытания руд, содержащих малое количество платины.

Эта статья суммирует методы открытия металлов и дает избранный метод для коммерческой оценки платиновых руд. Разделение и определение отдельно: рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины — представляют собою громадные затруднения, требующие помощи специалиста и не может быть сделано с малыми количествами металла, получающимися при анализах руды.

Открытие.

Для всех практических целей открытие платины и оценка платиновой руды является затруднительной благодаря тому, что платина часто присутствует в слишком малых количествах для того, чтобы получить удовлетворительные результаты применением какого-либо из "грубых" методов. Кроме того полезно испытать качественно получающийся материал, после того как определение сделано. Обычно процедура заключается в том, что сперва проделывают количественный анализ, как указано в следующей части этой статьи, до того момента, когда платина отделена от других элементов, а затем применяют качественные пробы. Если платина имеется в металлическом состоянии, то ее растворяют в царской водке, раствор выпаривают досуха на водяной бане, прибавляют соляной кислоты и снова выпаривают досуха для того, чтобы удалить последние следы НОО2. Остаток платино-хлористоводородной кислоты растворяется затем в воде, подкисленной несколькими каплями НСІ и к раствору прибавляется тот или иной реагент, который дает характерную реакцию с платиной.

Если присутствует значительное количество платиновых металлов, то для открытия их может быть применена следующая общая схема, взятая из метода Шеллера и Пауэля ¹).

Платиновые маталлы могут быть открыты при помощи "реакции воспламенения" Куртмана и Ротберга, как это делает Логан ²). Проба основана на каталитическом действии мелко

¹⁾ Schoeller, W. R. and Powell, A. R. The analysis of minerals and ores of the rarer elements, 1919, p. 227.

²) Logan, C. A. Platinum and allied metals in California: Cal. State Min. Bur., Bulletin 85, 1919, p. 102.

Открытие платины по методу Schoeller'a и Powell'a.

Плавят с глетом и плавнями как при пробе на золото и серебро), охлаждают и разбинают тигель, очищают воряют в ${\rm HNO_3}~(1:10)$ и фильтруют

иот с разбавленной царск водкой и филь-	Фильтрат (3) выпарив с НСІ, извлек. небольш. ко- лич. воды, насыщают хлорист. аммением, дают отстояться, фильтруют.		Фильтрат (4) кипатат с щавелев. кислотой, филь-	Tpyror,	0садон (5) — золото.
ок (1) нагревя	фильтрат (2) выпарив. по осадов (3) плавят с КОН + КNО ₃ фильтрат (3) выпарив с сереб. тыгле, сплав выщелачив., НСі, иввлек. небольш. кообрабат. фильтрат AgJ, пяцион. колбу, осадок промывают *). клюрист. аммением, дают. Пааладый даетчерн. осад.		остатон (6) извлекается разбави, НNО _{8,} остаток наст на присутствие изстания		Фильтрат (5). Прибавл. H ₂ SO ₄ , от- брас. PbSO ₄ , осажлают Rb пинком, на- грев. осалок с NaCl в токе Cl; при- бавл. каплю воды к сплаву; розово- красный пвет указывает на присут- ствие родыя.
кислотой, фильтруют, от- т небол. кол. НСІ и фильтр.	Фильтрат (2) выпарав. до появл. паров, отфильтровь и отбрасыв. Рь804, обрабат. фильтрат AgJ, или каплей раств. KJ. Паласовий павтчерн. освя.		остатов (6) извлекается разбавл. НNО3, остатов		кол. Зодк, насыдаюл. NH ₄ Cl; красновато-чер- ный осадок указывает на присутствие <i>иридия</i> .
Фильтрат (1) осаждают серной кислотой, фильтруют, от- брасыв. осадок, обрабат. фильтрат небол. кол. НСІ в фильтр. труют.	Осадок (2) AgCl.	Раствор (6) Подкисл. НСІ, пе-			Наствор (7) де- Наст пелоп- т. нам, прибавляя эт NH₄ОН, приба- влягот NagSgO3 п нагревают; ф но летов я докраска укази- вает на присут- ствие рутемия.

*) Примечание в осад. (8). Сплавление может быть также произведено с NaOH и Na₂O₂ в никкелевом тигле. В этом случае остаток (6) от декантации растворяется в горячей разбавленной НСІ, раствор обрабатывается NaNO₂ и Na₂CO₃; фильтрат от никкелевого осадка выпаривается с НСІ и иридий в нем определяется при помощи NH₄Cl. раздробленного платинового металла при окислении светильного газа. Исследуемый материал растворяется в царской водке и проба применяется без предварительного разделения элементов. Проба более чувствительна, если раствор не слишком кислый. Кусок очень тонкой асбестовой бумаги держат за один конец. щипцами, время от времени погружают в испытуемый раствор и нагревают до тех пор, пока не поглотится около 0,2 кб. см. раствора. Асбест затем нагревают до красного каления и охлаждают до тех пор, пока красное каление перестанет быть видимым и затем сразу, еще горячим, помещают в струю смеси газа с воздухом из бунзеновской горелки, которая регулируется так, чтобы смесь выходила под довольно низким давлением. Если присутствует платина, то асбест через некоторое время раскаливается. Когда воспламеняющее действие пропа. дает, то оно может быть вновь возобновлено путем нагревания до красного каления. Проба становится более чувствительной, если употреблять нагретый газ и, как говорят, может еще открывать 0,2 мгр. платины, 0,005 мгр. иридия, 0,0009 мгр. родия и 0,0005 мгр. палладия; однако, этой пробою нельзя открыть присутствие осмия и рутения.

Реакции.

Когда платина находится в растворе в виде платинохлористоводородной кислоты, то для открытия ее можно употреблять следующие реакции.

Хлористый аммоний и камий образуют в концентрированных растворах желтые осадки— $(NH_4)_2$ PtCl₅ и K_2 PtCl₆. Обе соли трудно растворимы в воде и практически нерастворимы в 75 % этиловом спирте, а также в концентрированных растворах хлористого калия и хлористого аммония (отличие от золота).

Щелочные иодиды дают коричневато-красный раствор, благодаря образованию чрезвычайно мало ионизированного радикала PtJ_6 . Иодистый калий представляет собою обычную пробу для открытия платины. Фильд ¹) нашел, что 0,0000005 гр. платины могут быть открыты при помощи этой пробы. Теллур дает красную окраску с иодистым калием, но отличается от платины тем,

¹⁾ Büdisüle. Nachweis, Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente, Bd. 2, 1913, p. 68.

что окраска исчезает при кипячении. Растворы меди также дают красную окраску с иодистым калием, которая легко может быть спутана с реакцией на платину.

Сероводород осаждает очень медленно на холоду, но быстро при нагревании темно-коричневую двусернистую платину (PtS₂); осаждение, однако, неполное. Сернистая платина нерастворима в чистых обычных минеральных кислотах, но легко растворима в царской водке. Она с трудом растворима в сернистых щелочах, но более легко растворима в многосернистых щелочах, образуя сульфосоли, которые разлагаются кислотами с выделением сернистой платины.

Соли закиси железа не восстанавливают платино-хлористоводородной кислоты в присутствии кислот (отличие от золота), но вызывают осаждение всей платины при нагревании раствора, предварительно нейтрализованного содою.

Щавелевая кислота не осаждает платины (отличие от золота). Муравыная кислота осаждает из нейтральных кипящих растворов всю платину в виде черного порошка (кислый раствор перед этой пробою надлежит точно нейтрализовать содою)

Хлористое олово восстанавливает платино-хлористоводородную кислоту только до платинисто-хлористоводородной кислоты (H_2PtCl_4), но не до металла. Коричневый или красный цвет (желтый при малых количествах) указывает на присутствие платины. Автор нашел, что при помощи этой пробы можно открыть 0,0000025 гр. платины в 1 кб. см. (см. колориметрический метод).

Глицерин с едким натром при нагревании осаждает черный порошковатый металл.

Окись умерода при пропускании через раствор платино-хлористоводородной кислоты, содержащей некоторое количество уксуснокислого натрия, окрашивает раствор в красный цвет благодаря образованию коллоидальной платины. После того, как такой раствор постоит некоторое время, вся платина осаждается в виде черного порошка, оставляя жидкость бесцветной.

Цинк, кадмий, магний и алюминий восстанавливают платиноклористоводородную кислоту до металла. Осажденный металл получается настолько тонко раздробленным, или даже в коллоидальном состоянии, что он имеет склонность проходить через фильтр, в особенности, когда его промывают чистой водою. При промывании раствором соли может быть получен чистый фильтрат. Соляновислый гидразин N_2H_4 . 2HCl применяет Rupp ¹). Гидразин легко восстанавливает платинохлористоводородную кислоту в аммиачных растворах. Платина частью отлагается в виде зеркала на стенках сосуда, содержащего раствор.

Формальдений в щелочных растворах осаждает платину в виде чрезвычайно тонко раздробленной платиновой черни. Осадок можно промывать раствором щелочных солей; при промывании же чистой водою образуется черный коллоидальный раствор платины.

Бензидин в растворе 20 % уксусной кислоты при прибавлении разбавленного раствора платины образует синий флуоресцирующий осадок 2). Эта проба чувствительна к 0,0000125 гр. платины в 1 кб. см. раствора, но она не применима в присут-

ствии других металлов 3).

Баннистер и Патчин 4) указывают, что чистый серебряный королек под микроскопом с малым увеличением (объектив $^3/_4$ или 1 дм.), полученный сухой пробою, обнаруживает кристаллы, расположенные в определенные линии, тогда как королек, содержащий платину, имеет морщинистый вид. Королек с содержанием менее $0.3^{-0}/_0$ платины кажется совершенно таким же, как и серебряный королек. Королек с $1, 6^{-0}/_0$ или более платины имеет морщинистую поверхность при рассматривании невооруженным глазом.

Оценка платиновых руд.

Методы определения платины в рудах могут быть разделены на два класса. Первый включает в себе методы, известные под названием "мокрых" методов анализа. Эти методы употребляются для концентратов и материалов, содержащих значительные количества платиновых металлов и не применимы для опреде-

 Rüdisüle, l. c. ²) Malatesta, G. and Nola, E. Detection of gold and platinum by benzidine. Journ. Chem. Soc., vol. 104, II, 1913, p. 883.

4) Bannister, C. O. and Patchin, G. Detection of platinum metals in cupellation beads: Journ. Chem. Met. Min. Soc. South Africa, vol. 14, 1914, p. 478.

³⁾ Синее окративание обусловлено присутствием иридия: чистая платина дает осадок комплексн. соединения, слабо окрашенного в жеммый или розоватый цвет. См. Хлопин В. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. II, стр. 116; стр. 324—330 этого выпуска Изв. Пл. И-та (прим. ред.).

ления платины в рудах с малым содержанием металла. Второй класс — методы сухой пробы — представляет собою методы, пригодные только для определения малых количеств платины в жильных породах. Хотя и говорят, что будто бы была найдена руда, в которой платина встречается в такой форме, в которой она ускользает от определеня, как при помощи "мокрой" обработки, так и при помощи сухой пробы, однако, автор сомневается в существовании подобного рода руд.

Для того, чтобы определить, может-ли коллоидальная платина быть открыта при помощи сухой пробы, взвешенное количество платины прибавлялось к обычной тигельной шихте, состоящей из кремнезема, глета, соды, стекла, буры, древесного угля (для получения 30-граммового королька) и 0,05 гр. хлористого серебра. Платина вводилась четырьмя способами: первый состоял в том, что маленький кусок платины завертывали в свинцовый листок и помещали его в шихту: второй — в том, что смешивали тонко раздробленную платину (полученную кипячением раствора с муравьиной кислотой) с шихтою; третий — в прибавлении кремнекислого натрия к раствору платинохлористоводородной кислоты, действии сероводорода на холоду для образования коллоида и прибавлении достаточного количества аммиака для образования желатинозного осадка; смесь высушивалась и тщательно смешивалась с плавнем. Четвертый способ состоял в повторении третьего метода за исключением сероводорода. Сплавление производилось в газолиновом горну при температуре около 1200°C. Во всех пробах платина была выделена без всякого затруднения, как показано ниже.

7	1e	TC	д	пј)И	ro'	го	вл	ен	ш	Ι.		1	Количество мгр. прибавленной	Количество мгр. выделенной	
														платины:	платины:	
Первый					*								-	0,52	0,51	
Второй	*													0,32	0,33	
Третий	*					13				-19				0,50	0,49	
Четверти	ыi	i												0,35	0,35	

Результаты этих опытов, сопоставленные с подобными же результатами, полученными такими опытными пробирерами, как Abbat A. Hanks в Сан-Франциско и W. L. Piers в Денвере (которые вновь выделяли взятую в определенном количестве тонко раздробленную платину, прибавленную к обычной тигель-

ной шихте, применяя сухой метод анализа без применения ненормально высокой температуры плавления), не только указывают на возможность обратного выделения коллоидальной платины сухой пробою, но также указывают на то, что чрезмерная температура (та, которая не может быть достигнута в газолиновом горне) является не существенной для выделения тонко раздробленной платины этим способом.

Избранный метод для коммерческой оценки платиновых руд.

При изучении методов открытия и определения платины в жильных материалах, наиболее удовлетворительным для коммерческих целей, оказался следующий комбинированный метод.

Руда во всех случаях измельчается до прохождения через сито со 100 отверстиями, но если в руде присутствует трудноплавкое вещество как хромит или циркон, то образец должен быть обработан так, чтобы проходить через сито с 150 отверстиями.

Когда количество платины мало, то полезно подвергнуть испытанию по несколько образцов из каждой тонны, соединить все свинцовые корольки вместе и шлаковать примерно до 30 грамм.

Испытуемая навеска тщательно отобранной руды смешивается тщательно с подходящим плавнем. Так как железо имеет большее сродство к иридию, нежели свинец, то не следует применять старый метод обработки сернистых руд железными гвоздями (см. таблицу на стр. 445, дающую описание типичных шихт, употребляющихся для определения платины в различных рудах).

Если количество серебра в руде менее, чем в 15 раз превышает количество платины, то к ней прибавляется потребное количество серебряной соли, чтобы пополнить недостаток серебра. Присутствие избытка серебра необходимо для того, чтобы сделать платину растворимой в HNO_3 , чтобы способствовать удалению последних следов свинца при купелировании и чтобы уменьшить тенденцию к потере на капели.

Прибавление серебра в форме соли делает возможным тщательное перемешивание его с шихтою и распределение многочисленных серебряных крупинок образующихся при восстановлении, таким образом, что они более полно собирают платину.

К неизвестной руде можно прибавить около 0,05 гр. хлористого серебра. Смесь плавится как обычная сухая проба на

золото, за исключением того, что температура, после того как плавление станет спокойным, должна быть поднята несколько выше, чем в обычной практике и нагревание должно продолжаться около часа. Тигель извлекается из горна без перемешивания содержимого и оставляется охлаждаться. Охлаждение без перемешивания препятствует потере иридия, рутения и осмистого иридия, которые не сплавляются со свинцом, но лишь тонут в нем и механически удерживаются при застывании королька. Если сплав вылить, то эти металлы могут быть отчасти потеряны.

Королек освобождается от шлака и купелируется при высокой температуре. Так как высокая температура влечет за собою некоторую потерю серебра, то нужно в то же самое время сделать контрольную пробу, которая должна быть использована для исправления этой ошибки.

Когда платина составляет более 1,6% королька, то последний для невооруженного глаза кажется матовым. Микроскоп обнаруживает платину, когда она составляет 0,3% серебряного королька. Значительные количества платины делают королек плоским и неправильным. Шероховатость, обусловленная придием, более мелкая, нежели та, которая вызывается платиной. Палладий придает поверхности королька бородавчатый (embossied) вид. Рутений в значительных количествах сообщает поверхности королька сине-черную окраску, причем на капели остается черная пена. После купелирования королек растворяется в НОО3 сперва 1:4, затем 1:1 и наконец 2:1. Если в руде присутствуют золото, серебро и все платиновые металлы, то серебро, палладий и платина при такой обработке растворяются, а золото, иридий, родий и некоторое количество рутения и осмия остаются. Большая часть осмия и часть рутения окисляются и теряются при купеляции. Часть иридия может не собраться в серебро и быть потерянной на капели.

Если присутствует значительное количество платины, то некоторое количество ее остается нерастворенной. Остаток фильтруется через 5-сантиметровый беззольный, бумажный фильтр, сжигается и сохраняется для определения иридия и родия.

К азотнокислому раствору прибавляют разбавленную соляную кислоту для осаждения серебра. После того, как последнее осядет в течение ночи, его отфильтровывают и промывают водою, подкисленной азотной кислотой. Если осадок розовый, то он должен быть снова растворен и снова осажден, для того, чтобы удалить из него увлеченные платину и палладий. Хотя палладий может быть отделен от серебра одним осаждением в виде хлорида, в уксуснокислом растворе, однако, прибавление аммиака, необходимого для нейтрализации присутствующей HNO₃, приводит при выпаривании к образованию большого количества солей, которое гатрудняет последующие операции.

Фильтрат дважды выпаривают совершенно до суха (но не прокаливают) и растворяют соли в разбавленной HCl; раствор переносят в стакан емкостью в 30 кб. см. и выпаривают почти досуха (до тех пор, пока в центре стакана не появится сухое пятно). Когда стакан остынет, извлекают очень небольшим количеством холодной воды и фильтруют через 5-сантиметровый бумажный фильтр для того, чтобы удалить последние следы серебра. Очень важно, чтобы все серебро было удалено в этой стадии процесса, так как иначе оно может пройти сквозь фильтр при кипячении с муравьиной кислотой и может повредить определению платины и палладия.

Фильтрат слабо подщелачивают содою, прибавляют муравьиной кислоты и раствор кипятят в накрытом стакане до тех пер, пока не осядет вся платина и палладий (около 30 минут). Мелко раздробленные металлы отфильтровывают на маленький фильтр (5 см. или меньше), промывают горячей водою, сжигают и взвешивают. Так как платиновые металлы пристают к глазурованным и не глазурованным фарфоровым тиглям при прокаливании, то ради удобства можно употреблять тигли "impervite" для прокаливания тонко раздробленных металлов. Выло найдено также, что при перенесении платиновых металлов на фильтр удобно пользоваться маленькой промывалкой, из которой может быть получена очень тонкая струя воды. Применение обрезанных снизу воронок такого размера, чтобы маленький бумажный фильтр выдавался над краем, препятствует тому, чтобы тонко раздробленные металлы ползли по стеклу.

Фильтрат должен быть снова прокипячен с муравьиной кислотой, для того, чтобы быть уверенным в полноте осаждения платиновых металлов.

Если азотнокислый раствор красный или оранжевый, то это указывает на присутствие палладия, и платина может быть отделена от палладия и определена. Для этого, взвешанные вместе металлы растворяют в царской водке и выпаривают до-

суха. Остаток смачивается каплей соляной кислоты и, после прибавления небольшого количества дестиллированной воды, к нему прибавляется раствор диметилглиоксима ¹) по каплям при постоянном перемешивании, до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. Дав постоять при комнатной температуре в течение нескольких минут, объемистый желтый осадок отфильтровывают, тщательно промывают дестиллированной водою и медленно, осторожно прокаливают сперва на воздухе для удаления органического вещества, а затем в водороде для того, чтобы восстановить несколько окислившийся палладий до металла. Металлический палладий затем взвешивается.

Платина может быть определена по разности или может быть выделена и взвешена. Для того, чтобы выделить платину, фильтраты, полученные после осаждения палладия, осторожно выпариваются до суха в стакане рігех или фарфоровой чашке, прибавляется немного азотной кислоты, так чтобы объем был небольшим. Остаток нагревается почти до красного каления, для того, чтобы удалить органическое вещество, присутствие которого может мешать полному осаждению платины. Остаток извлекается небольшим количеством царской водки, выпаривается совершенно до суха, извлекается каплей соляной кислоты и разбавляется небольшим количеством дестиллированной воды. Раствор подщелачивается содою, подкисляется избытком муравьиной кислоты и кипятится для осаждения платины, которая отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвешивается.

Если содержание падладия велико, то может быть необходимо растворить выделенный падладий в азотной кислоте, выпарить досуха с соляной кислотой, извлечь каплей соляной кислоты и небольшим количеством воды и снова осадить палладий раствором диметилглиоксима. Некоторое количество платины, которое могло быть увлечено при первом осаждении, теперь будет находиться в фильтрате от вторичного осаждения и может быть выделено из него тем-же способом, а именно путем выпаривания, прокаливания, растворения и осаждения.

Если содержание палладия мало (менее чем 0,5 гр.), то рекомендуется к остатку платино-палладиевых хлоридов, которые

Раствор диметилглиоксима приготовляется растворением одного грамма диметилглиоксима в 100 кб. см. 95% этилового спирта.

были смочены каплей соляной кислоты, прибавить лишь несколько капель воды и затем прибавить тоже несколько капель раствора диметилглиоксима. Эта операция ускоряет осаждение палладия и заставляет его образовываться в коагулированном состоянии.

Когда присутствует небольшое количество палладия, то рекомендуется употреблять обрезанную снизу воронку и фильтровальную бумагу.

Очень удобны для прокаливания палладия алундовые лодочки и трубчатые сожигательные печи.

Остаток от растворения в азотной кислоте (который может содержать золото, иридий и родий, а также некоторое количество рутения, осмия и нерастворенной платины) обрабатывается царской водкой 1:5, растворяющей золото и платину. Остающиеся платиновые металлы отфильтровывают на маленький бумажный фильтр, прокаливают (употребляя тигель "impervite") и взвешивают. Раствор в царской водке, который может содержать золото и платину, выпаривается до суха, извлекается HCl и снова выпаривается досуха, затем извлекается второй раз НСІ, выпаривается почти досуха, извлекается холодной водою и, если остается какой-либо остаток, то его отфильтровывают. Раствор затем кипятят со щавелевой кислотою до тех пор, пока не осядет золото. Полезно раствор оставить стоять на ночь, прежде чем отфильтровывать золото. Золото отфильтровывается и платина, выделенная муравьиной кислотой из предварительно нейтрализованного содою раствора, отфильтровывается, прокаливается и вес ее прибавляется к весу платины, полученной раньше.

Рекомендуется контролировать результаты, испытывая известный образец параллельно с неизвестным. Известный образец приготовляется прибавлением к тигельной шихте количества золота, серебра и платины, приблизительно соответствующие найденным количествам их в руде. Контрольный образец обрабатывается во всех отношениях совершенно так же, как и испытуемый образец, при чем, если известный образец показывает расхождение с неизвестным, то в результаты испытания последнего вносится соответствующая поправка.

Получающиеся платина и палладий должны быть отдельно растворены в царской водке, выпарены дважды до суха с HCl, извлечены водою и, по подкислении обоих растворов соляной

кислотой, подвергнуты качественной пробе с KJ, дающим красную окраску с платиной и темно-коричневый осадок с палладием.

Таблица 2.

Типичные шихты, употребляющиеся для определения платины в различных рудах.

	Сили- катная.	Гемати- товая.	Извест- ковал,	Прока- ленная сульфид.	Черный шлях, бога- тый Fe ₂ O ₃ .	Xpowar 40% Cr ₂ O ₃ .	Сульфиды.	Сульфиды с баритом.
Испытуемая руда, пробирных тонн ¹)	1	1	1	1	(a) 1	1	1	1
Сода двууглеки- слая, грамм	_	-(0	40	_	20	60		80
Сода, грамм	30-60	30	_	40	_	_	30-60	_
Бура, грамм	-	_	20	20	_		10	20
Борное стекло, грамм	5	8	_		30	20		_
Глет, грамм	60-90	70	40	40	66	35	50—150	150
Кремнезем, грамм	_	7	5	4		15	0- 10	_
Плавиковый шпат	_	-	_	_				15
Винный камень,(b) грамм	2,5	3,5	2,5	7	4	3		
Селитра, грамм (b)	_	_	_				21	8
Хлористое серебро, грамм .	0,05	0,05	0,05	0.05	0,05	0,05	0,05	0,05
Покрышка	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)

а) Эту шихту употребляет А. А. Hanks, который любезно предоставил ее мне. Он предпочитает винный камень другим восстановителям потому, что при употреблении этого реагента свинец лучше собирается в таком плавне.

количества свинца и восстановителя только приблизительны и должны быть подобраны, чтобы получился королек в 30 грамм.

с) Борное стекло.

¹⁾ Пробирная тонна = 29,166 гр. (Примеч. переводчика).

Колориметрический метод определения малых количеств платины после выделения ее по предыдущему методу.

Если к слабо кислому раствору платино-хлористоводородной кислоты прибавлять раствор SnCl₂, то в концентрированных растворах получается красный цвет, изменяющийся до желтого при разбавлении. Интенсивность цвета может быть использована для определения количества платины в растворе, если соблюдены известные условия.

Была выработана следующая операция, которая рекомендуется для определения платины, отделенной от других платиновых металлов, когда количество ее не более 0,2 мгр.

Необходимые растворы.

Стандартный раствор HCl приготовляется смешением 33 кб. см. концентрированной HCl с дестиллированною водою в количестве, необходимом для получения 1 литра раствора. Интенсивность окраски, получающейся вследствие восстановления платинохлористоводородной кислоты хлористым оловом, обратно пропорциональна кислотности (за исключением того случая, когда кислотность менее $\frac{1}{10}$ нормальной, так как тогда уже имеет место осаждение). Отсюда чрезвычайно важно, чтобы кислотность была одинаковой во всех пробах. Так как удобно иметь все растворы с одинаковой концентрацией кислоты, то лучше всего позаботиться приготовить достаточное количество стандартного раствора HCl.

Раствор $SnCl_2$ приготовляется растворением 5 гр. $SnCl_2$ $2H_2O$ в 10 кб. см. стандартного раствора HCl. Раствор $SnCl_2$ должен быть свеже приготовлен, так как при стоянии он медленно окисляется.

Стандартный платиновый раствор, содержащий 0.1 мгр. платины в 1 кб. см., получается растворением взвешенного количества чистой платины в царской водке, выпариванием досуха дважды с HCl, для удаления HNO₃ и растворением в воде (подкисленной HCl) в количестве, достаточном для получения требуемой концентрации.

Титр платинового раствора устанавливается путем осаждения платины из определенного объема (100 кб. см. является вполне достаточным) кипячением с муравьиной кислотой предва-

рительно нейтрализованного содою раствора и взвешиванием выделившегося металла. Небольшой ошибкой в результате можно пренебречь, если для колориметрического определения брать маленькие пробы.

Способ производства опыта.

Мелко раздробленная, прокаленная платина, полученная по указанному выше весовому методу, растворяется в царской водке, выпаривается почти досуха дважды с HCl и затем извлекается стандартным раствором HCl, употребляя 2 кб. см. последнего на каждые 0,2 мгр. или менее платины.

Объем в 2 кб. см. для любых количеств платины до 0.2 мгр. был избран потому, что, получающийся при прибавлении SnCl₂ к этому объему, цвет, с одной стороны, является не слишком интенсивным для удобного сравнения его при содержании 0,2 мгр. платины, с другой стороны, не настолько слабым при содержании 0,05 мгр., чтобы сделать определение затруднительным.

Количество стандартного платинового раствора, содержащее примерно то же самое количество платины, как и испытуемый раствор, выпаривается почти досуха и извлекается стандартным раствором HCl, как в предыдущем случае, употребляя 2 кб. см. на каждые 0,2 мгр. платины. Затем к каждой пробе прибавляют по две капли раствора SnCl₂. Небольшой избыток SnCl₂ не вредит, но чтобы произвести полное восстановление, необходимо прибавлять достаточное количество его.

Полная интенсивность окраски достигается в течение 10-15 минут и остается неизменной в течение нескольких часов. Через 15 минут растворы переносятся в пробирки диаметром $^{1}/_{2}$ дм. и испытуемый раствор сравнивается колориметрически со стандартным раствором.

Оценна метода.

Если имеется менее 0,2 мгр. платины, то результаты, получающиеся при вышеуказанной операции, являются более точными, чем результаты, полученные весовым методом. С большим, нежели 0,2 мгр. количеством платины, весовой метод, однако, является более точным.

Разница в интенсивности между стандартными растворами, в которых содержание платины отличалось на 0,06 мгр. была значительна при низких концентрациях, но была мала в присутствии 0,2 мгр. или больше платины.

Для того, чтобы решить вопрос, могут ли большие количества платины быть точно определены этим колориметрическим методом, раствор, содержащий 1 мгр. платины, был разбавлен до 100 кб. см. и из него брались пробы для анализа. На основании результатов, полученных колориметрически, было определено общее количество платины в растворе, как показано в следующей таблице.

Определение платины колориметрическим методом.

NΩ	Рt вразлич- ных пробах (мгр.).	Рt, определенная колориме- трич. (мил-	Общее ко- личество Рt. в растворе, вычислен- ное (мгр.).	Ошибка вмиллигрм.	Ошибка в процен- тах.
11)	0,01	0,01	1,00	0,0	0
2	0,05	0,045-0,055	0,90—1,10	0,10	10
3	0,10	0,09 -0,11	0,90-1,10	0,10	10
4	0,20	0,18 -0,22	0,90-1,10	0,10	10
4	0,20	0,18 -0,22	0,90—1,10	0,10	10

Эти результаты указывают на то, что, хотя цвет разбавленных растворов и может быть более точно подобран, нежели цвет концентрированных растворов, однако, путем разбавления крепкого раствора и анализирования отдельных частей его, все-же не удается достигнуть какой-либо выгоды. Меньшая ошибка, получающаяся при сравнении разбавленных растворов возрастает при вычислении общего содержания платины.

Другие методы определения платины в рудах.

Для опробования руд употребляются следующие методы. Метод, часто употребляющийся, но который не может быть рекомендован, известный под названием метода определения

¹⁾ Хотя при сравнении № 1 с соответствующим стандартным раствором не было испытано никаких затруднений, однако, результат вполне могуклониться в значительной степени от истины и дать ошибку в 10% пры употреблении стандартных растворов с очень малою концентрацией.

"по разнице". Королек, полученный обычной сухой пробою, растворяется в H_2SO_4 ; серная кислота растворяет серебро и не растворяет золото и платину; последние металлы прокаливаются и взвешиваются вместе. Затем прибавляется серебро для квартования и королек растворяется в HNO_3 ; последняя растворяет серебро и платину. Остающееся золото прокаливается и взвешивается; платина находится по разнице. Этого метода следует избегать по следующим причинам:

1) Он не обращает внимания на металлы платиновой группы, которые определяют ценность руды.

2) Разделение при помощи $\rm H_2SO_4$ неудовлетворительно. Не только кипящая концентрированная $\rm H_2SO_4$ действует на платину, как это показал Mc. Cay ¹) и Steinman ²), но и сама процедура растворения уже неприятна, так как горячая $\rm H_2SO_4$ имеет тенденцию разбрызгиваться.

Метод Dart'a.

Dart 3) плавит руду с подходящим плавнем, купеллирует и обрабатывает королек 12%-ной $\mathrm{HNO_3}$, затем концентрированной $\mathrm{HNO_3}$, растворяя таким образом серебро, палладий и платину; остаток взвешивается и считается золотом. Серебро осаждается соляной кислотой и отфильтровывается. Платина и палладий осаждаются из фильтрата после того, как его сделают слабо аммиачным, кипячением в течение 30 минут с избытком муравьиной кислоты. Металлы растворяются в царской водке, раствор выпаривается до-суха с HCl и остаток извлекается водою; платина осаждается насыщением раствора хлористым аммонием и прибавлением 10 кб. см. спирта. После того, как раствор постоит в течение 24 часов, хлороплатинат аммония отфильтровывается, промывается раствором $\mathrm{NH_4Cl}$, прокаливается и платина взвешивается. Хотя этот метод имеет некоторые хорошие стороны, однако, следует указать, что концентрирован-

 $^{^1)}$ Mc. Cay, Le R. W. The action of boiling $\rm H_2SO_4$ on platinum: Eight. Int. Cong. App. Chem., vol. 1, 1912, p. 351.

²⁾ Steinmann, A., Assay of platinum: Eng. and Min. Journ., vol. 92, 1911, p. 1030.

³⁾ Dart, A. S. Assay of ores containing the platinum group of metals; Chem. and Met. Eng. vol. 10, 1912, p. 219.

ная HNO_3 действует также и на золото $^1)$ и что полное выделение очень малых количеств платины путем осаждения хлористым аммонием или KCl невозможно.

Метод Crampton'a.

Crampton 2) дает метод, употребляющийся на Босских приисках для быстрого практического анализа руды, содержащей платину и палладий. Он указывает высшую ошибку равную 0,06 унций на тонну. По этому методу платину и палладий взвешивают вместе. Навеска от 0.5 до 1 пробирной тонны смешивается с подходящим плавнем и к смеси прибавляется серебро в количестве, в 15 раз превышающем общий вес платины и палладия. Смесь плавится при высокой температуре, купеллируется при умеренном жаре и обрабатывается сперва разбавленной, а затем концентрированной НОО3. Серебро осаждается насыщенным раствором NaCl, фильтруется и промывается, затем растворяется, снова осаждается и фильтруется без промывания. Фильтраты слабо подщелачиваются аммиаком и кипятятся, после чего к ним прибавляется избыток муравьиной кислоты и раствор кипятится в течение 1/2 часа. Платина и палладий отфильтровываются без промывания, высушиваются, завертываются в свинцовую фольгу, купеллируются при высокой температуре и взвешиваются. Этот быстрый метод определения платины и палладия вместе является удовлетворительным для практической работы, где не требуется высокой степени точности.

Метод Steinmann'a.

Steinmann 3) получает свинцовый королек обычной сухой пробой, прибавляет медь в количестве, равном содержанию платины и золота в образие и купеллирует при высокой температуре. Далее он извлекает трижды раствором, содержащим 100 частей конц. $\rm H_2SO_4$ и 22 части воды, нагревая до температуры, не превышающей 240° С. Оставшийся металл промывается, прокаливается и взвешивается. Автор указывает, что

¹⁾ Lodge, R. W. Notes on assaying: 1906, p. 162.

²⁾ Crampton, F. A. Platinum assaying of Boss mine. Min. and Sci. Press. vol. 111, 1915, p. 231.

Steinmann, A. Assay of platinum: Eng. and Min. Journ., vol. 92, 1911,
 p. 1030.

результаты, получающиеся при помощи разделения кинящей конц. $\rm H_2SO_4$ не точны, но только приблизительны, благодаря тому факту, что некоторое количество платины переходит в раствор, в то время как часть серебра и свинца могут остаться с платиной.

Хотя при помощи вышеуказанного метода разделения серной кислотой и возможно осуществить отделение серебра от волота и платины, однако, поведение других платиновых металлов при подобной обработке окончательно еще неизвестно.

Метод Trenkner'a.

Тгепкпет 1) обрабатывает королек, который содержит 10-кратное по отношению к платине количество серебра, в течение получаса 25 кб. см. H_2SO_4 (уд. в. 1.84) при нагревании ниже точки ее кипения. Остаток промывается, растворяется в царской водке, выпаривается досуха с HCl, извлекается (водою?) и серебро отфильтровывается. Золото затем осаждается при помощи 1 гр. хлористоводородного гидразина в присутствии 15 кб. см. HCl (уд. в. 1.19). После стояния в течение 1 часа, золото отфильтровывается, фильтрат выпаривается для удаления большей части HCl, и платина осаждается кипячением раствора с NH_4OH .

Как указано в обсуждении метода определения "по разнице" и метода, употребляющегося Дартом, разделения при помощи ${
m H_2SO_4}$ все-же следует избегать.

Метод Smoot'a.

Для определения платины, палладия и золота в рудах Smoot²) шлакует свинцовые корольки, полученные от сплавления двух или более пробирных полутонн, с 6-кратным количеством серебра по отношению к общему весу платины, палладия и золота, и купеллирует. При растворении в HNO₃, палладий переходит в раствор наряду с некоторым количеством платины.

2) Smoot, A. M. Determination of platinum, palladium and gold: Eng. and Min. Journ., vol. 99, 1915, p. 700.

¹⁾ Trenkner, C. Quantitative determination of gold, silver and platinum: Metallurgie, t. 9, 1912, p. 103; Chem. Abs., vol. 6, 1912, p. 1115.

Остаток растворяется в царской водке и (раствор) прибавляется к фильтрату от палладиево-серебряного раствора, после удаления серебра следующим образом. Серебро осаждается HCl, хлористое серебро завертывается в свинцовую фольгу, купеллируется и снова растворяется в азотной кислоте; осаждение, купеллирование и растворение повторяются до тех пор, пока весь палладий не будет удален из осадка хлористого серебра. Соединенные фильтраты выпариваются досуха с HCl два или три раза и затем извлекаются 5 каплями HCl и 40 кб. см. воды. Золото осаждают кипячением с 3 гр. щавелевой кислоты, дают отстояться в течение ночи, фильтруют, шлакуют и взвешивают. К фильтрату прибавляют 5 кб. см. HCl, и платина и палладий осаждаются сероводородом в горячем растворе, который (перед этим) разбавляется до 150 кб. см. Сульфиды растворяются в царской водке, выпариваются с HCl для удаления НОО3 и платина выделяется в виде хлороплатината аммония прибавлением NH₄Cl.

Этот метод может быть применен для руд богатых платиновыми металлами, но применение его для низкопробных руд очень сомнительно, так как он основан на осаждении платины при помощи H_2S и на последующем определении ее в виде хлороплатината аммония — (что представляет собою) очень трудную и ненадежную операцию, когда имеются малые количества платины.

Метод Hanks'a и Piers'a.

Hanks ¹) и Piers ²) поступают следующим образом: производится ряд сухих проб, употребляя по крайней мере 1 тонну испытуемого образца, с подходящим плавнем, стараясь получить 30-граммовый свинцовый королек; затем прибавляется по возможности достаточное количество химич. чистой серебряной фольги, необходимое для образования пропорции 15 частей серебра на 1 часть предполагаемой платины. После купелляции королек растворяется в HNO₃ (1:1) и прибавляется избыток HCl. Серебро осаждается, а образовавшаяся царская водка растворяет золото, платину и палладий, оставляя осмистый ири-

¹⁾ Hanks, Abbatt. A., San Francisco, California: (Private communication, March, 1920).

²⁾ Piers, W. L. Denver, Colo.

дий. Серебро отфильтровывается и снова осаждается для выделения осмистого иридия и окклюдированной платины и палладия. После выпаривания до-суха с НСІ для удаления НNО₃, к слабо-кислому раствору золота, платины и палладия прибавляется щавелевая кислота и, после кипячения и отстаивания в течение нескольких часов, золото отфильтровывается, а платина и палладий осаждаются из фильтрата специально очищенным цинком или магнием. Палладий затем растворяется в НNО₃ (1:5); остается чистая платина. Этот метод похож на метод, данный выше; он может быть удовлетворителен, если применять специальные предосторожности. Важно, чтобы металл, применяющийся для восстановления, был совершенно свободен от нерастворимых веществ.

Метод Schoeller'a и Powell'a.

Schoeller и Powell 1), сплавляют полученные тигельной пробой из нескольких проб свинцовые корольки, в один и затем купеллируют по крайней мере с 10-кратным по отношению к весу платины количеством серебра. Далее прибавляется достаточное количество золота и серебра, чтобы получилось отношение Ag: Au: Pt = 33:10:1 и, после вальцевания, королек растворяется в Н₂SO₄ (9:1); остаток взвешивается как золото плюс платина, затем завертывается в свинцовый листок с тройным по весу количеством серебра и купеллируется. Королек; растворяется сперва в $\mathrm{HNO_3}$ уд. в. 1,1, а затем в более крепкой кислоте — уд. в. 1,3. Платина и серебро при этом растворяются, оставляя золото, которое прокаливается и взвешивается платина находится по разности. Если золото не чисто желтого цвета, то квартование и растворение должны быть повторены. Этот метод похож на указанный выше метод определения по разнице и может быть на равных основаниях подвергнут критике.

Следующая схема Schoeller'а и Powell'я дает метод, который употребляется для разделения платиновых металлов, но он слишком сложен для коммерческого опробования руд:

¹⁾ Schoeller, W. R. and Powell, A. R. The analysis of minerals and ores of the rarer elements, 1919, p. 227.

Выделение платины по методу Schoeller'a и Powell'a.

Королек растворяют в НNО3, сперва уд. в. 1.1, затем — 1.3, декантируют, промывают. Остат. (1). Извлек. парской водкой (разбавляют, фильтруют. Остат. (2). Присоединяют к остатку от фильтрат (3). Присоединяют к остатку от фильтрат (3). Присоединяют к остатку от фильтрат (5). Присоединяют к остатку от фильтрата (4), выпаривают до-суха, извлекают	. 1.1, затем — разрушают с разруют, про- разруют, про- до- до- до- до- до- до- до- до- до- д	вения, филопения, фил	изб. НС1. оставляют бируют, промывают. Фильтрат (4). Выпари- ают до-суха; см. остатов (5).
единяют	взвешивают зо-	осветления, фильтруют и промывают.	**
Фильтрат (5). Присоединяют к остатку от фильтрата (4), выпаривают до-суха, извлекают водою с несколькими каплями НСІ, кипятят с НСООН и $\mathrm{CH_2COONH_4}$ для удаления Рb и Cu, фильтруют, отбрасыв. фильтрат (после кипячения, для проверки на полн. осажд.) раств. остат. в цар. водке, выпарив. избыток кислоты, разбавляют, осаждают $\mathrm{Hg}(\mathrm{CN})_2$.	татку от фильтрата (4), ви с с НСООН и СН ₂ СООNН и, для проверки на полн. осаждают Нg(CN) ₂ .		н (5). AgCl.
остаток (6). Прокаливают, взвеши- вают палладий.	Фильтрат (6). Выпар: снова выпаривают и пр в токе Сі. Извлекают сп прокаливание с Сі.	Фильтрат (6). Выпарив. до-суха, прокалив., прибавляют остаток (2) и фильтр. (3), снова выпаривают и прокаливают, смешивают остат. с сухим NaCl, прокаливают в токе Cl. Извлекают спиртом, фильтруют. Если не сполна разложилось, повторяют прокаливание с Cl.	и фильтр. (8) прокаливаю зь, повторяю
остаток(7). Раствор. в воде, осаждают цинком или НСООН, прокаливают, взвешивают родий.	фильтрат (7). Выпарив. до-суха, прок взвешив, раствор. в цар. водке (1:5), от Платина получается по разности и контро язвлечением водою и осаждением NH ₄ Cl.	алив., навлек. НСІ (разбі ікльтр. остаток, прокала ляруется выпариванием	вял), прокалив. в Н ₂ вают и взвешивают. фильтрата до-суха,

Метод Dewey.

Dewey 1) извлекает азотной кислотою платину и серебро из королька, полученного обычной сухой пробою, употребляя для квартования большее количество серебра и повторяя растворение до тех пор, пока не будет больше оставаться нерастворенной платины. Раствор затем выпаривается для удаления избытка кислоты, довольно значительно разбавляется, и к нему прибавляется разбавленный раствор H₉S (1 кб. см. концентрированной сероводородной воды разбавляется 15-20 кб. см. воды), который осаждает часть серебра и всю платину. Раствор H₉S прибавляется медленно, при постоянном перемешивании так, что хотя раствор и темнеет, но никакого осадка не садится в течение около двух часов. Осадку дают осесть в течение ночи и ватем отфильтровывают, сущат и прокаливают в фарфоровом тигле. Губка завертывается в маленький кусочек свинцовой фольги и купеллируется. Королек растворяется в кипящей концентрированной Н₂SO₄, промывается, сущится, прокаливается и взвешивается; полученный металл исследуется качественно.

Этот метод употребляется для отделения малых количеств платины от больших количеств серебра. Трудность осаждения всей платины в виде сульфида и необходимость растворения в ${\rm H_2SO_4}$ являются отрицательными сторонами этого метода.

Метод Gaze.

Gaze 2) осаждает платину в виде сульфида в присутствии $\mathrm{HgCl_2}$ (в раствор, нагретый до $80-90^\circ$ С., прибавляется от $5-10^0/_0$ соли), насыщая сероводородом. Раствор снова нагревается, чтобы помочь осаждению и удалить избыток $\mathrm{H_2S}$. Сульфиды отфильтровываются и прокаливаются для получения металлической платины.

¹⁾ Dewey, Fr. P. The direct determination of small amounts of platinum in ores and bullion. Am. Inst. Min. Eng. Bull. 64, April, 1912; Journ. Ind. and Eng. Chem. Vol. 4. 1912. p. 257.

²⁾ Gaze, R. Bemerkungen zur quantit. Bestimmung des Platins durch Abscheidung als Sulfid: Apoth. Zeitg. Berlin, Bd. 27, 1912, p. 959; Analyst, vol. 38, 1913.

Иванов 1) коагулирует сернистую платину прибавлением 5 гр. ${\rm MgCl_2}$ к кислому раствору платиновой соли; при этих условиях ${\rm H_2S}$ производит полное осаждение платины.

Осаждение сероводородом, как это указано в последних двух методах, можно рассматривать только как шаг, который может служить для развития метода анализа платиновых руд.

Избранная библиография по вопросу об опробовании платиновых руд.

Следующий список статей был взят из Бюллетения № 694 Геологического Комитета Соединенных Штатов: Библиография металлов платиновой группы, Джемс Льюис Хоу и Х. Н. Хольц. Этот Бюллетень следует рекомендовать тем, кто желает иметь исчерпывающую сводку.

- 1816. Chaudet, Mémoire sur quelques expériences tendant à déterminer par la coupellation le titre exact d'un lingot contenant de l'or, du platine, de l'argent et du cuivre. Ann. chim. phys., t. 2, 1816, p. 264; Karsten, Archiv f. Bergbau, Jahrg. 11, 1826, p. 66; Ann. des mines, t. 2, 1817, p. 105.
- 1827. Hindl, F. X., Ueber die Probe von platinhaltenden Gold- und Slberlegirungen: Journ. prakt. Chem., Bd. 10, 1837, p. 167.
- 1878. Von Jüptner, H., Neue Methode der quantitativen Untersuchung von Gold- und Silberlegirungen: Anzeiger Aκad. Wien, Bd. 15, 1878, p. 161; Bull. Soc. chim. France, t. 33, partie 2, 1880, p. 448; Ztschr. anal. Chem., Jahrg. 18, 1879, p. 104.
- 1879. Perry, N. W., Improved method for making platinum-alloy assays: Chem. News, vol. 39, 1879, p. 89; Eng. and Min. Jour., vol. 27, 1879, p. 29; Berg-u. hüttenm. Zeitung, Bd. 38, 1879, p. 872; Dingl. polyt Jour., vol. 240, 1881, p. 217; Ztschr. anal. Chem., Jahrg. 19, 1889, p. 88; Jour. Chem. Soc., vol. 36, 1879, p. 555; Jahresb. Chemie, 1880, p. 1196; Chem. tech. Mitth. (Elsner), Bd. 28, 1878—79, p. 35.
- 1880. Van Riemsdijk, A. D., Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine: Archiv. néerland., vol. 15, 1880, p. 185; Ann. chim. phys., t. 20, partie 5, 1880, p. 66; Chem. News, vol. 41, 1880, pp. 126, 266; Ber. 13, 1880, p. 936; Berg- und hüttenm. Zeitung, Bd. 39, 1880, pp. 247, 275.

¹⁾ Ivanov, V. N. New method of precipitating of platinum sulfid. Journ. Russ. Phys. Chem. Soc., vol. 48, 1916, 527; Chem. Abs., vol. 11, 1917, p. 766.

- 1881. Balling, C. A., M., Beitrag zur Volumetrie einiger Metalle [Influence of platinum in quartation of gold by cadmium]: Oest. Ztschr., Berg-Hüt., Bd. 29, 1881, p. 51; Chem. Ztg., Jahrg. 5, 1881, p. 113; Jahresb. Chemie, 1881, p. 1156.
- 1882. Van Riemsdijk, A. D., [Cupellation of gold in presence of platinum metals]: Mededeel. Labor. Rijsk. Munt., 1882, No. 5; Rec. trav. chim. des Pays Bas, t. 1, 1882, p. 188; Ber. 16, 1883, p. 387.
- 1885. Van Riemsdijk, A. D., Sur le procédé de d'Arcet pour le dosage du platine dans son alliage avec l'argent ou avec l'or et l'argent. Sur l'essais par voie humide de l'argent tenant platine: Mededeel. Lab. Rijks. Munt., 1885, No. 6; Rec. trav. chim. Pays Bas, t. 4, 1885, p. 263; Chem. Zentralb., 1885, p. 952; Jahresb. Chemie, 1885, p. 1942; Chem. Ztg., Bd. 9, 1885, p. 1854.
- 1890. Matthey, E., The liquation of gold and platinum alloys: Philos. Trans.,
 London, vol. 183 A, 1892, p. 629; Proc. Roy. Soc. London, vol. 47, 1890,
 p. 180; Ber. 23, 1890, R. 361; Bull. Soc. Chim., France, t. 4, partie 3, 1890;
 p. 824; Chem. Zentralb.. 1890, I, p. 669; Chem. News, vol. 61, 1890, p. 111,
 Jour. Chem. Soc., vol. 58, 1890, p. 947; Jour. Soc. Chem. Ind., vol. 9, 1890, p. 624.
- 1892. Matthey, E., On the liquation of metals of the platinum group: Philos. Trans. London, vol. 183 A. 1892, p. 629; Proc. Roy. Soc. London, vol. 51, 1892, p. 447; Ztschr. anorg. Chemie, Bd. 2, 1892, p. 474; Jour. Soc. Chem. Ind., vol. 12, 1893, p. 448.
- 1895. Priwoznik, E., Ueber den Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartations-Proben erzielbaren Resultate: Oest. Ztschr. Berg- Hüt., Bd. 43, 1895, p. 272; Ztschr. anal. Chem., Jahrg. 35, 1896, p. 73.
- Miller, E. H., Assay of platinum: Columbia University School of Mines, quart. 17, 1895, p. 26.
- 1901. Leidié, E., and Quennessen, L., Sur le dosage du platine et iridium dans les minerais de platine; Bull. Soc. Chim., France, t. 25, partie 3, 1901, p. 840; Jour. Chem. Soc., vol. 80, ii, 1901, p. 695; Chem. Zentralb., 1901, i. p. 1094.
- 1903. Neveu, E., L'essai du platine et ses alliages avec les métaux nobles: Ann. chim. anal., t. 8, 1903, p. 161; Jour. Chem. Soc., vol. 84, ii, 1903, p. 514; Chem. Zentralb., 1903, ii, p. 149.
- 1904. Sharwood, W. J., On the cupellation of platinum alloy containing silver, or gold and silver: Jour. Soc. Chem. Ind., vol. 23, 1904, p. 412; Jour. Chem. Soc., vol. 86, ii 1904, p. 450; Chem. Zentralb., 1904, 2, p. 268.
- 1911. Steinmann, A., Kritische Studie über das Probiren von Platin: Schweiz.
 Wochsch., Jahrg. 49, 1911, pp. 441, 453; Jour. suisse chim. pharm., No. 32,
 p. 33; Analyst, vol. 36, 1911, p. 605; Eng. and Min. Jour., vol. 92, 1911;
 p. 1030; idem, vol. 93, 1912, p. 228; Jour. Inst. Metals, vol. 7, 1912, p. 295,
 Jour. Chem. Soc., vol. 100, 2, 1911, p. 1035; Chem. Zentralb., 1911, 2,
 p. 1061; Chem. Abs., vol. 6, 1912, p. 201.

- 1911. Dart, A. S., Assay of ores containing the platinum group of metals: Metand Chem. Eng., vol. 9, 1911, p. 75.
- Parting platinum-gold-silver bullion: Eng. and Min. Journ., vol. 92, 1911,
 p. 259; Jour. Inst. Metals, vol. 6, 1911,
 p. 349; Chem. Abs., vol. 5, 1911,
 p. 3210.
- Arsem, W. C., Separating gold, silver, and platinum (U. S. Patent 998665, July 25, 1911): Chem. Abs., vol. 5, 1911, p. 3038.
- 1912. Dart, A. S., Assay of ores containing the platinum group of metals: Met. and. Chem. Eng., vol. 10, 1912; p. 219; Journ. Inst. Metals, vol. 8, 1912, p. 328; Chem. Abs., vol. 6, 1912, p. 1723.
- Dewey, F. P., The direct determination of small amounts of platinum in ores and bullion: Bull. Am. Inst. Min. Eng., 1912, p. 489; Min. Sc., vol. 65, 1912, p. 274; Min. and Sci. Press, vol. 105, 1912, p. 87; idem, vol. 109, 1914, p. 20; Journ. Ind. Eng. Chem., vol. 4, 1912, p. 257; Ztschr. angew. Chem., Jahrg. 25, 1912, p. 2325; Chem. News, vol. 106, 1912, p. 8; Analyst, vol. 37, 1912, p. 281; Journ. Inst. Metals, vol. 8, 1912, p. 323; Jour. Chem. Soc., vol. 102, 2, 1912, p. 810; Chem. Zentralb., 1912, 2, p. 384; Chem. Abs., vol. 6, 1912, p. 1580.
- --- Koukline, E. V., Some notes on the analysis of platinum minerals. Full scheme of analysis: Rev. metall., t. 9, 1912, p. 817; Journ. Soc. Chem. Ind., vol. 31. 1912, p. 1036; Eng. and Min. Jour., vol. 94, 1912, p. 1234; Chem. Abs., vol. 7. 1918, p. 1154.
- 1913. Ranier, L. St., Die Fehlerquellen der Platinprobe: Oest. Ztschr, Berg-Hüt.,
 Bd. 61, 1913, pp. 141, 155; Ztschr. angew. Chem., Jahrg. 26, 2, 1913, p.
 377; Analyst, vol. 38, 1913, p. 294; Chem. Zentralb., 1913. i. p. 1542;
 Chem. Abs., vol. 7, 1913, p. 2170.
- Greenwood, H. D., Assay method for palladium and platinum: Eng. and Min. Journ., vol. 96, 1913, p. 1175; Oest. Ztschr. Berg-Hüt., Bd. 62, 1914, p. 578; Journ. Chem. Soc., vol. 108, 2, 1915, p. 586; Chem. Zentralb. 1915, i, p. 220; Chem. Abs., vol. 8, 1914, p. 884.
- Smoot, A. M., Suggestions on the platinum-palladium assay: Eng. and Min. Journ., vol. 96. 1913, p. 1175.
- Gray, J., and Toombs, C., The determination of gold in the presence of iridium and allied metals in materials such as black sand: Journ. Chem. Met. Soc. South Africa, vol. 13, 1913, p. 292; Chem. Abs. vol. 8, 1914. p. 1941.
- Clevenger, G. H., and Young, H. W., Estimation of gold, silver. and platinum by fire assay: Min. and Sc. Press, vol. 108, 1914, p. 614; Chem. Abs., vol. 8, 1914, p. 1941.
- 1914. Bannister, C. O., and Patchin, G., Detection of platinum metals in cupellation beads (paper before Inst. Mining and Metallurgy): Eng. and Min. Journ., vol. 97, 1914, p. 1007; Journ. Chem. Met. Soc. South Africa, vol. 14, 1914, p. 478; Min. and Sc. Press, vol. 108, 1914, p 146; Chem. Abs., vol. 8, 1914, pp. 1257, 3404.

- Dewey, F. P., Platinum assay: Min. and. Sci. Press, vol. 109, 1914, p. 20;
 Chem. Abs., vol. 8, 1914, p. 2859.
- Hanig, A., Platinum. Solution with silver in assay bead: Oest. Ztschr. Berg-Hüt., Bd. 62, 1914, p. 203; Chem. Abs., vol. 8, 1914, p. 2989.
- 1915. Crampton, F. A., Platinum assaying at the Boss mine: Min. and Sci. Press, vol. 111, 1915, p. 231; Chem. Abs., vol. 9, 1915, p. 3042.
- Smoot, A. M., Determination of platinum, palladium, and gold; Eng. and Min. Journ., vol. 99, 1915, p. 700; Chem. Abs., vol. 9, 1915, p. 1441.
- 1918. Quennessen, L., Platinum analysis: Ind. chim. rev. prod. chim. t. 5, 1918, pp. 6—7; Chem. Abs., vol. 12, 1918, p. 1367.
- 1919. Duparc, L., New method of analysis of platinum ores. Helvetica chim. Acta., vol. 2, 1919, pp. 324—337; Chem. Abs., vol. 13, 1919, p. 2495,