

и снова растворяются для определения содержащихся примесей. Затем из фильтрата осаждается палладий 1% спиртовым раствором диметилглиоксима¹⁾ (никкель, единственный элемент, мешающий щелочному осаждению глиоксимом, был удален во время предыдущей операции). Перемешивание ускоряет осаждение палладия и позволяет ему осесть и свернуться в течение 3 часов. Если содержание палладия менее 0,05%, то осаждение можно произвести лишь в течение 12 часов.

Осадок фильтруется на взвешенном Гучевском тигле, промывается сначала холодной и под конец горячей водой и высушивается при 90°C. Осадок взвешивается в виде $(C_8H_{14}N_4O_4)_3Pd$, содержащего 31,68% палладия. Необходимо поддерживать низкую температуру раствора после превращения в нитриты, иначе спирт раствора фенолфталейна и диметилглиоксима может вызвать восстановление платиновых металлов из щелочного раствора.

Исследования платиновых металлов в Бюро Штандартов С. Ш. Сев. Амер.

Э. Вичерс и Л. Жордан (E. Wischers
and L. Jordan²⁾).

Доложено на 43 Общем Собрании Американского Электро-Химического Общества, состоявшемся в Нью-Йорке 8—5 мая 1923 года.

Бюро Штандартов предприняло обширные исследования по платиновым металлам, куда относятся: очистка всех металлов платиновой группы, критическое изучение аналитического разделения платиновых металлов, плавка и механическая обработка металлов и их сплавов, изучение избранных сплавов в отношении их пригодности для платиновой посуды и определение различных физических особенностей таких металлов и сплавов. Первые три фазы этого исследования находятся в стадии энергичной работы, к изучению двух последних будет приступлено в ближайшем будущем.

¹⁾ Wunder u. Thüringer. Z. anal. Chem., 52, 101 (1913); Annal. Chim. anal. 17, 201.

²⁾ Сокращенный перевод, сдел. в Н. И. Лаборат. Гос. Афф. завода.

Бюро желает, чтобы к делу были привлечены и промышленники и технические руководители для усовершенствования изделий, изготовляемых из платины и платиновых сплавов со стороны качества и способов обработки. Важность платины и платиновых металлов для лабораторной посуды, катализа, термометров сопротивления, термоэлектрических пирометров, электрических контактов, зубных сплавов, эталонов массы и длины, так же, как широкое их применение в ювелирном деле и в других многочисленных и важных приложениях — все это достаточно хорошо известно всем, чтобы привлечь внимание к этому вопросу.

1. Начало работ по платине в Бюро Штандартов.

В 1910 году Американское Химическое Общество образовало под председательством D-r. Hillebrand'a, Начальника Химического Отдела Бюро Нормализации, Комиссию по обсуждению достоинств платиновых лабораторных принадлежностей. Эта Комиссия сделала два доклада, один в 1911 г. и другой в 1914 г. В первом докладе были перечислены главные недостатки лабораторной посуды того времени — именно: 1) чрезмерная потеря в весе при накаливании, 2) чрезмерная потеря в весе при работах с кислотами, в особенности после накаливания, 3) изменение в цвете, кристаллизация или появление шероховатостей на поверхности посуды после накаливания, 4) приваривание тиглей к платиновым треугольникам при накаливании, 5) выщелачивание поверхности после накаливания, 6) образование пузырей, 7) появление трещин после продолжительного нагревания.

Согласно мнения Комиссии о необходимости исследований по данным вопросам, Burgess и Sale в Бюро Штандартов установили размеры потерь во многих лабораторных принадлежностях при накаливаниях и работах с кислотами. Чтобы выяснить связь между такими потерями и составом посуды, они производили термоэлектрическое испытание на чистоту, при чем при опыте испытываемое изделие не портилось¹⁾.

Burgess и Waltenberg сделали потом опыты по выяснению степени летучести платины, работая в интервале температур 700—1200°C¹⁾.

¹⁾ Сокращенный перевод этих работ печатается ниже, стр. 484, 490, 493. (Ред.).

II. Современные исследования платиновых металлов.

Бюро недавно получило возможность начать обширные исследования платиновых металлов. Важнейшие фазы этой работы суть: приготовление всех платиновых металлов высокой степени чистоты, развитие и критическое рассмотрение аналитических методов не только химических, но и спектрографических и термоэлектрических; развитие техники плавки и механической обработки металлов и сплавов высокой чистоты; приготовление и испытание качества платиновой лабораторной посуды точно известного состава; определение отдельных физических свойств металлов и сплавов состава, одинакового с составом платиновой посуды, и определения соотношения состава, физических особенностей и качества изделий из платиновых металлов; определение наиважнейших констант физических и химических свойств всех пригодных для дела платиновых металлов и сплавов, насколько позволяют средства Бюро.

1. Очистка металлов.

Ясно, что самое главное в намеченных исследованиях есть приготовление таких платиновых металлов, которые имели бы высшую степень чистоты. В прошлом часто не обращали внимания на это важное обстоятельство и поэтому появились в литературе сомнительные данные относительно физических свойств металлов. Работы по очистке находятся в стадии, при которой возможно готовить необходимые для наших неотложных нужд количества каждого металла, за исключением рутения. Недостаток последнего заставил ограничить его применение.

Очистка платины и палладия производится обычным способом. Предварительная статья о чистой платине была уже опубликована,¹⁾ в настоящей же статье мы говорим, главным образом, о загрязнении платины кальцием, когда металл плавится в известковых печах при неблагоприятных условиях. О приготовлении осмия, включая новый метод превращения осмиевой кислоты в четырехвалентный хлорный осмий, будет скоро напечатано вместе с обнародованием нового определения атомного веса осмия, — последней работой Johns Hopkins University.

В результате изучения методов очистки получилось значительное количество материалов, пригодных для опубликования,

¹⁾ E. Wichers. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1268 (1921).

но они требуют предварительного пересмотра. Можно констатировать, что простые процессы повторного осаждения хлористым аммонием представляют вполне приемлемый метод очистки платины. Существующая литература, однако, содержит мало полезных сведений по очистке других платиновых металлов, особенно иридия и родия. Уже давно было известно, что даже малое количество примесей в приготовленных металлах может быть обнаружено и не химическими методами. Для этой цели успешно применяли спектрографический анализ, сравнение термоэлектрической силы, а также определение коэффициента электрического сопротивления. Спектрографический анализ применялся ко всем металлам, но два остальных метода применялись только к палладию и платине, двум металлам, легко вытягиваемым в проволоку.

Термоэлектрическое сравнение особенно удобно для контроля очистки платины ¹⁾. Наблюдения производились при приблизительно постоянной температуре (1200°C) сравнением с разными эталонами. Отсчеты можно было производить в несколько минут, и чувствительность была даже выше требований. Электродвижущая сила может быть измерена с точностью до десятой микровольта без затруднений, и разница в 10 и даже в 15 милливольт едва ли может быть отнесена за счет определенной примеси. Самые чистые образцы, приготовленные обыкновенным способом, оказались наиболее отрицательными. Лучшие образцы платины, до сих пор приготовленные, давали электродвижущую силу 30 микровольт отрицательных по отношению к материалу, представляющему наиболее чистый образец, который был приобретен Бюро ранее. Один из этих чистых образцов употребляется теперь, как нормальный, для термоэлектрического сравнения, и вся приготовленная платина должна давать электродвижущую силу не более, чем 15 микровольт положительных к этому образцу при 1200°C.

Чтобы определить термоэлектрические отношения сплавов любой концентрации к чистой платине, приготовили серии сплавов родия с платиной и иридия с платиной, оба сплава с процентным содержанием от 1 до 0,001%. Было найдено, что в этих сериях сплавов изменение электродвижущей силы *прямо пропорционально составу*, т. е. изотермическая кривая электро-

¹⁾ См. С. Ф. Жемчужный: Электропроводность чистой платины и сплавов платины с металлами платин. группы. (Ред.).

движущей силы в зависимости от состава для сплавов от 0 до 1% практически представляла *прямую линию*. Подобное термоэлектрическое сравнение применялось к палладию, в особенности к тому, который употреблялся для определения точки плавления палладия по оптической шкале температуры.

Методом определения температурного коэффициента электрического сопротивления пользовались меньше. Этот метод гораздо менее чувствителен, чем термоэлектрическое сравнение, отнимает больше времени. Вообще установлено, что темп. коэффициент сопротивления возрастает с возрастанием чистоты. Платиновый термоэлемент, приобретенный несколько лет тому назад, имел обычно коэффициент (между 0° и 100°) около 0,003910, а один из трех образцов заграничного производства дал цифру — 0,003917. Американский образец, недавно полученный, дал сначала 0,003906, а после нагревания при 1500°C в течение нескольких часов дал 0,003917. Образцы платины, приготовленные в Бюро, дали коэффициент до 0,003917, а после вышеупомянутого нагревания до 0,003922.

Этот метод, так же как термоэлектрический, оказался несостоятельным при определении природы имеющейся примеси или примесей. Для этой цели применяется метод спектрографического анализа; применение этого метода к платине описали Meggers, Kiess и Stimson. Чувствительность этого метода для самых стойких примесей была установлена исследованием ряда сплавов с прогрессивно-убывающим процентным содержанием до 0,001%. Можно быть уверенным, что присутствие 0,001% какой-либо обычной примеси в платиновых металлах обнаружится на спектрограмме. Цель обычной очистки — приготовить материал, не показывающий линий каких бы то ни было примесей за исключением в некоторых случаях линий элементов из огнеупорных материалов, употреблявшихся в плавлении. Иногда даже и они могут отсутствовать.

Таблица 1 служит иллюстрацией того, каким образом пользовались спектрографическим анализом и термоэлектрическим сравнением при контроле процессов очистки.

№ 94 — образец, взятый из 500 гр. сплава губки коммерческой чистоты, купленной у американской фирмы. № 95 — металл, полученный после первого осаждения хлороплатината аммония. № 96 — получен после второго осаждения, а № 105 после третьего и последнего. Все были расплавлены в чистой извести,

в индукционной печи, как будет описано ниже. Найденные значения электродвижущей силы относятся к нашему стандарту при 1200°C. Эти значения даны в микровольтах и все положительные.

Цифрами, в спектрографическом анализе, обозначены интенсивности, вычисленные относительно интенсивностей слабейших из платиновых линий, обозначенных 1 и сильнейших, принятых за 10. Эти величины не представляют абсолютной пропорциональности, исключая „следы“ родия в № 96, когда его менее 0,001%.

Таблица I.

Термоэлектрическое сравнение и спектрографический анализ.

Образцы №	№ 94	№ 95	№ 96	№ 105
Электродвижущая сила	442	57	24	8
Палладий	3	2	1	0
Родий	1	1	Следы	0
Медь	1	Следы	0	0
Иридий	0	0	0	0
Рутений	0	0	0	0
Железо	0	0	0	0
Олово	0	0	0	0
Свинец	0	0	0	0
Кальций	Следы	Следы	Следы	Следы

Интересно отметить, что первоначальным источником этой платины была, вероятно, платиносодержащая медная или никелевая руда, а не аллювиальное месторождение. На это указывает преобладание палладия среди примесей и отсутствие иридия.

2. Аналитические методы.

Имея известное количество каждого из металлов в чистом виде (кроме рутения) стало возможным предпринять критические исследования аналитических разделений и методов определения, для получения надлежащего контроля над составом сплавов, а также потому, что ощущается недостаток в обще-

принятых методах анализа различных предметов торговли, содержащих один или несколько платиновых металлов. Оценка сырых платиновых металлов, рудных концентратов, каталитических масс, скрапа и соров, остающихся при производстве, и контроль состава сплавов для электрических работ, ювелирного и зубного дела — суть насущные вопросы дня в платиновой индустрии.

Изучение аналитических методов в Бюро в настоящее время сводится к двум задачам: первая — точное определение иридия в платиновых сплавах и вторая — точный и надлежаще-быстрый метод для частного и общего анализа сырых платиновых концентратов или самородной платины. Работы по последнему вопросу начаты недавно и много обещают.

Работа по определению иридия в платиновых сплавах будет скоро опубликована ¹⁾. Нового метода не предложено, и старый метод Deville'я и Stas'a применим и по сие время и подходит к современным лабораторным методам. Процесс состоит в плавке сплава с десятью или более частями свинца и разварке полученного свинцового слитка сначала в азотной кислоте, а потом в царской водке. Температура сплавления со свинцом, время плавления, пропорция свинца и концентрация царской водки, действующей во второй части процесса, так же, как влияние присутствия железа, родия и рутения тщательно изучались. Установлено, что метод может дать результаты большой точности, за исключением тех случаев, когда в сплавах содержится от 15 до 20% иридия. В этом случае приходится прибегать к повторным отделениям иридия. Предположено перед опубликованием испытать этот метод в коммерческих лабораториях.

3. Техника плавления и обработки.

Подробности по технике плавления и обработке, относящиеся к приготовлению термопар в Бюро, даны в статье R. C. Newille'я ²⁾.

4. Качества платиновой лабораторной посуды.

Результаты трех первых главнейших фаз общего исследования платиновых металлов, именно: очистка металлов, методы

¹⁾ См. статью R. Gilchrist. Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2820 (1923) (Ред.).

²⁾ Перевод ее печатается ниже, стр. 474. (Ред.).

анализов и техника плавления и обработки скоро получили применение. После того явилась возможность предпринять изучение платиновых сплавов с точки зрения их пригодности для платиновой лабораторной посуды.

План этой части общего исследования состоит в том, чтобы определить механические и некоторые другие химические свойства образцов и тиглей, сделанных из избранных сплавов платиновых металлов, и затем сравнить эти данные с результатами ускоренного испытания торговых сортов посуды.

5. Физические особенности платиновых металлов.

Приготовление чистых платиновых металлов и сплавов для проведения некоторых фаз общего исследования в намеченных Бюро границах, дает возможность измерения физических свойств таких материалов. Платиновые металлы обладают необыкновенно интересными качествами и находятся в постоянном употреблении при производстве научных исследований. Некоторые данные, уже появившиеся в литературе, противоречивы и многие из них более или менее сомнительны или очень неточны. И то и другое объясняется неправильным измерением, а также тем, что до сих пор не обращали должного внимания на степень чистоты изучаемых материалов.

Насколько это будет позволено природою имеющихся в распоряжении Бюро образцов и средствами Бюро, будут определены наиболее важные электрические, термические, оптические, механические и различные другие свойства чистых металлов и избранных сплавов платиновой группы.

Бюро будет приветствовать всякую попытку со стороны заинтересованных вопросом лиц войти с ним в тесную связь посредством корреспонденции или совещаний для разрешения текущих задач производства.

Письменные сообщения, преимущественно литографированные в трех экземплярах очень желательны и должны направляться в контору секретариата, Columbia University, New York City.
