

Исследование сырой Уральской платины на содержание дви-марганца.

О. Е. Звягинцев (хим. часть) М. И. Корсунский и Н. Я. Селяков (рентгенографическая часть).

Химическая часть.

Существование в природе аналогов марганца впервые было предсказано Д. И. Менделеевым¹⁾ (1869—71 г.), который оставил в своей периодической системе два незанятых места и указал, что тут должны быть элементы *эка-* и *дзи-марганец* с атомными весами близкими к 99 и 188. Близость по свойствам и частое сопутствование друг другу в природе марганца и железа заставляли думать, что неизвестные элементы могут быть найдены вместе с рутением и осмием в зернах шлиховой платины и осмистого иридия, извлекаемых из россыпей. Это мнение находило себе подтверждение в некоторых явлениях, наблюдавшихся при исследовании сырой платины, как напр. получение смесей и сплавов с трудно объяснимыми свойствами, цифры анализов не дававшие в сумме 100% и т. д. И вот появилась целая серия „открытий“ новых элементов в сырой платине: Керн²⁾ в 1877 г. заявил об открытии им элемента „девия“, который затем оказался смесью или соединением иридия с родием, А. Гуяр³⁾ в 1879 г. открыл „уралий“, Курти⁴⁾ в 1903 г. — „амариллий“, Френч⁵⁾ в 1911 г. — „канадий“. На признаки существования в сырой платине и платиновых рудах неизвестного элемента на основании химико-аналитических данных указывали также Паттерсон⁶⁾, Безадонна и Гольц и другие. Однако ни одно из перечисленных „открытий“ и предположений не оправдалось.

В прошлом, 1925 году появилась работа Наддак, Таке и Берг⁷⁾, которые, пользуясь геологическими, минералогическими

1) Д. И. Менделеев. „Основы Химии“.

2) Kern. Chem. News. 36, 1877 и 37, 1878.

3) A. Guyar. Chem. News. 40, p. 59, 1879.

4) Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 33, 347, 1903.

5) A. French. Chem. News. 104, p. 283, 1911.

6) Chem. News. 105, p. 84, 1912.

7) W. Noddak, I. Tacke и O. Berg. Die Naturwissenschaften, № 26, 167—174, 1925. I. Tacke. Zeitschr. f. angew. Chem. 38, 1157, 1925 (51).

и физико-химическими данными, полагают, что неизвестные аналоги марганца (элементы с атомными № № 43 и 75) должны находиться в сырой платине в количестве 0,01% для 75-го и 0,001% для 43-го, и в колумбитах (и родственных им минералах) в количествах примерно в 10 раз меньше, чем в сырой платине. Произведенное ими исследование показало, что в колумбитах действительно содержатся тела, имеющие спектр испускания рентгеновских лучей, близкий к вычисленному теоретически для элементов 43 и 75. Из 1 килогр. колумбита выделено 20 миллиграмм вещества, содержащего, как утверждают названные авторы на основании рентгенографического исследования, около 5% — 75 и 0,5 — 43 элементов, названных ими „рейнием“ и „мазурием“. Были произведены также опыты с сырой платиной, при чем из 80 г этого материала получилось около миллиграмм вещества, которое Ноддак считал за элемент 75. Однако, сделать какие-либо достоверные по своим результатам опыты или исследовать рентгенографически такое малое количество вещества было невозможно; утверждение Ноддака с сотрудниками о платине нельзя считать обоснованными¹⁾.

Имея в своем распоряжении значительные количества сырой платины и полупродуктов аффинажа, нами было начато исследование сырой платины на присутствие диви-марганца. Целью исследования было, с одной стороны, установить действительно ли имеется в составе платины этот элемент и в каком количестве, с другой стороны, если бы его удалось найти, изучить рентгеновский спектр его и другие свойства. Химическая часть исследования произведена в Институте по изучению платины и др. благородных металлов КЕПС при Академии Наук СССР, рентгенографическая — в Физико-Техническом Рентгеновском Институте.

Тогда, когда исследование уже началось, были получены результаты работ Друце²⁾ и Гейровского и Долейшек³⁾. Эти авторы исследовали соли марганца и нашли в них примесь диви-марганцевых солей. Данные Гейровского и др. не во всем сходятся с результатами работы Ноддака и заставляют сомневаться в достоверности последних. Кроме того из работы

1) Вопроса о нахождении элементов 48 и 75 в колумбитах мы здесь не затрагиваем.

2) Druc. Chem. News. 131, № 3420, p. 273, 30-X-1925.

3) V. Dolejšek и J. Heyrovsky. Nature, 116, p. 782, 1925.

Гейровского видно, что дви-марганец чрезвычайно близок по своим свойствам к марганцу и сопутствует ему не только в минералах, но и в солях „pro analysi“. Принимая во внимание, что марганец в сырой платине почти не встречается (он был найден там в количествах, не привышающих 0,3%, и по всей вероятности не связан с платиной генетически), вероятность нахождения там аналогов его весьма уменьшилась. Однако, исследование нами было доведено до конца и результаты его, хотя и отрицательные, мы считаем не лишним опубликовать. Это тем более необходимо, что обогатит сведения о составе сырой платины и даст некоторую опору платино-аффинажному делу.

Сырая шлиховая платина, по вычислениям Ноддака, может содержать дви-марганца около 0,01%. Такая примесь не может быть установлена непосредственно и потому платина была подвергнута химической обработке с целью удалить массу хорошо известных главных составляющих ее.

Ход химических операций обогащения исследуемого материала изображен на таблице I.

Таблица I.
Сырая платина.
Раствор в царской водке.

Раствор выпарен, растворен в воде и приб. NH_4Cl .	Нерастворимый остаток. № 1.
Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.	Обраб. попеременным током водо- рода и кислорода при высокой тем- пературе.
Раствор.	↓
	Возгон, оседающий в холодных частях трубки. № 9.

Сырая Уральская платина¹⁾ была растворена в царской водке, раствор отделен от нерастворимого остатка, имеющего состав: осмистого иридия — 94,89%; платины — 1,25%; иридия — 0,11%, остальное кремнезем, железо и пр. Этот „нерастворимый остаток“ был дан под № 1 для рентгенографического анализа. Раствор сырой платины в царской водке был выпарен, соли растворены в воде и равным объемом насыщен-

1) Смешанная Тагильская, Гороблагодатская и Исовская.

ногого раствора нашатыря осаждена платина, составляющая 70—85% веса сырой платины. Осадок хлороплатаната отфильтрован от раствора. Раствор был нагрет и при этом выпало еще некоторое количество платины с примесью иридия, которые тоже отфильтрованы от маточного раствора.

Нерастворимый остаток (№ 1) подвергся дальнейшей обработке, которая представляет собою повторение опыта Ноддака

Таблица Ia.

Раствор восстановлен Zn	
Осадок, „осажденные ме- таллы“, № 2 обработан HCl и HNO_3 .	Раствор (отработанный) выпарен и соли высу- шены. ↓
Остаток.	Соли из отработанного раствора обработаны крепкой ц. водкой, ра- створ отделен от осадка хлористых со- лей. ↓
Раствор восстано- влен Zn. ↓	Cu Раствор выпарен для удаления HNO_3 , соли растворены, раствор обработан H_2S кислым. ↓
Осадок № 13.	Сульфиды обож- жены при воз- можной низкой тем- пературе № 10. ↓
	Раствор обработан H_2S щелочным.
Осадок обожжен при возможно низкой темпе- ратуре и осво- божден от же- леза № 11.	Раствор выпарен до малого объема, выпавшие кри- сталлы NaCl и др. удалены, оставшийся рас- твор выпарен до суха, соли высушены. ↓
	Сухой остаток № 12.

и Таке над сырой платиной; она состояла в нагревании остатка в трубчатой печи в переменном токе водорода и кислорода при 1000°. При этом все металлы переходили в окислы и летучие окислы возгонялись. Четырехокись осмия собиралась в приемнике, охлаждаемом льдом, а менее летучие вещества осаждались на стенках трубы не доходя до приемника. Эти возгоны были тщательно собраны: их получилось около 2 г при обработке 2 килограммов нерастворимых остатков. Главный составной частью их были — сернистый осмий и сернистый рутений. Это вещество было обозначено № 9 и поступило для рентгено-спектрографического исследования.

Маточный раствор после выделения платины был обработан двояко: часть его подверглась восстановлению цинком и далее обработана, как показано на табл. Ia; другая часть была обработана сероводородом в подкисленном состоянии и далее, как видно из табл. Ib. Первая обработка велась с расчетом, что див-марганец не осаждается сероводородом в кислых растворах, вторая — в предвидении того, что сероводород осаждает его.

Таблица Ib.

Раствор подкислен, обраб. током H_2S
при нагревании.

Раствор восстановлен Zn.	Осадок сульфидов.
↓	
Осадок высушен и обработан HCl и HNO_3 , растворы соединены.	
Нерастворимый остаток сплавлен с содой и обработан HCl .	Раствор подкислен, обработан N_2S .
Нераствор. остаток № 7.	Раствор Восстановл. Zn. ↓ Осадок № 8.
	Раствор выпарен, избыток солей (NH_4Cl , $ZnCl$ и др.) удален кристаллизацией. Остаток раствора высушен.
	↓ Сухой остаток № 86.

Отношение див-марганца к различным реагентам не известно и потому нами были подвергнуты рентгенографическому ана-

лизу все фракции, как осаждаемые цинком, так и неосаждаемые.

Здесь надо заметить, что не все из перечисленных в табл. I операции проделаны нами в Лаборатории. Препараты № 1 и 2 получены готовыми от Государственного Аффинажного завода в Свердловске. Опыт обработки нерастворимых остатков кислородом и водородом проделан сотрудниками Платинового Института И. И. Черняевым. Остальные препараты получены нами в Лаборатории.

Таблица II дает представление о степени обогашения полученных препаратов элементом 75, если бы он целиком сконцентрировался в одном месте. За исходную цифру мы взяли предполагаемое содержание дви-марганца в сырой платине 0,01%.

Таблица II.

№ №		Во сколько раз обогащено	Предполагаемое % содержание дви-марганца
— (Сырая платина) —		1 —	0,01
1 Нерастворимый остаток		50 раз	5,0
2 Осажденные металлы		20 „	0,2
7 „ „ обогащенные . . .		50 „	0,5
8 „ „ „ . . .		4000 „	40
86 „ „ „ . . .		2000 „	20
9 Нерастворимый остаток „ . . .		50000 „	500
10 Отработанный раствор, осадок от обраб. H_2S в кислом растворе		1000 „	10
11 Тоже в щелочном растворе		10000 „	100
12 „ неосаждаемая H_2S часть		2000 „	20
13 „ восстановленная Zn		1000 „	10

Из таблицы II видно, что почти во всех случаях дви-марганец без труда мог бы быть обнаружен рентгенографическим анализом, если бы находился в количествах в 10 и даже в 100 раз меньших, чем предложено. Концентрат № 9 состоял бы целиком из дви-марганца, если бы только одна пятая часть его была бы уловлена.

Химического анализа полученных продуктов и промежуточных фракций сделано не было, так как это, по нашему мнению, не было необходимо для целей исследования. Мы сочли нужным проделать лишь пробы на содержание марганца в „осажденных металлах“ (№ 2) и в солях из отработанных растворов, но марганец в заметных количествах там обнаружен не был.

10 полученных нами препаратов были исследованы рентгеноспектрографически и во всех с достоверностью констатировано *отсутствие дви-марганца* в количествах более 1—2%.

Можно полагать, что найти в сырой платине эка-марганец (№ 43), более близкий аналог марганца и более редкий элемент в земной коре, чрезвычайно мало вероятно. Поэтому опытов в этом направлении не производилось.

Наше исследование, таким образом, решает и при том отрицательно вопрос о присутствии в сырой платине аналогов марганца в количествах более 0,0005%. Все наблюдающиеся ненормальности при анализах и аффинаже платиновых металлов должны быть отнесены за счет других причин и, главным образом, за счет свойств самих платиновых металлов и их соединений между собой.

Рентгенографическая часть.

Исследования образцов, помеченных в таблице II, на спектре рентгеновских лучей было выполнено или вакуум-спектрографом Зигбана радиус 18 см (образцы №№ 1, 2, 7 и 8)¹⁾, или же спектрографом Мюллера (остальные образцы). В последнем случае источником х-лучей служила рентгеновская трубка Hadding'a.

С спектрографом Мюллера опыты производились при неподвижном кристалле CaCO_3 со щелью шириной 0,05—0,06 мм.

При этом дублет $\text{K}\alpha$ Си или $\text{K}\alpha$ Zn был вполне разрешен. Измерение длин волн выполнялось следующим образом. На медный антикатод наносился исследуемый образец, к которому подмешивалось от 5 до 7% вольфрама.

1) Испытания на вакуум-спектрографе Зигбана были произведены А. И. Красниковым, которому мы здесь и приносим свою признательность.

Таким образом на фотографии спектра всегда имеются три линии $K\alpha$ Cu, $K\beta$ Cu и $L\alpha W$ с известными длинами волн. Длины волн неизвестных линий определялись по формуле:

$$\operatorname{Cotg}(\theta_2 - \theta_x) = \frac{a_{1x}}{a_{2x}} \frac{a_{23}}{a_{13}} \frac{\sin(\theta_1 - \theta_3)}{\sin(\theta_2 - \theta_3) \sin(\theta_1 - \theta_2)} - \operatorname{Cotg}(\theta_1 - \theta_2)$$

где θ_1 , θ_2 , θ_3 углы отклонения для известных трех линий и a_{1x} , a_{2x} , a_{23} , a_{13} взаимные расстояния между линиями, измеренные компаратором.

Таким способом можно было определить длины волн с точностью до 0,1—0,2 X.E.

Приводим таблицы найденных длин для образцов №№ 12 и 13.

Образец № 13.

Найденные.

1431,48 X.E

1435,50 "

1348,72 "

1360,01 "

Данные Зигбаном.

1432,06 X.E Zn $K\alpha_1$

1435,87 " Zn $K\alpha_3$

1848,84 " Ir $L\alpha_1$

1859,86 " Ir $L\alpha_3$

Образец № 12.

1431,54 X.E

1497,36 "

1485,21 "

1432,06 — Zn $K\alpha_1$

1497,23 — Zn $K\alpha_2$

1485,87 — Pt Ll

В виду слабости линий Zn, Ir и Pt на рентгенограммах с образцов №№ 12 и 13 точность измерения была меньше указанной выше.

Как для образцов №№ 12 и 13, так равно и остальных, каких-либо линий, близких к линиям 75 элемента (для 75 длины волн $L\alpha$ и $L\beta$ мы принимали равными 1430 X.E и 1235,3 X.E)¹⁾, нами не было найдено с точностью до 1—2 % содержания 75 элемента в исследуемом образце²⁾.

Ленинград, 1 Мая 1926 г.

¹⁾ Dolejšek и Heyrovsky. Nature, 116, p. 782, 1925.

²⁾ Подробное описание методики химического анализа в рентгеновых лучах можно найти в статье Н. Селякова „Химический анализ в рентгеновых лучах“, выпуск № 100. Н. Т. О. ВСНХ.