

Обработка сырой шлиховой платины и металлургия платины.

Л. Дюпарк¹⁾.

Перевод Б. Г. Карпова.

§ 1. Общий обзор операций, последовательно выполняемых в металлургии платины.

Минералы платиновой руды представляют собой сложные сплавы благородных металлов с железом, медью и никелем. Разделение и очистка этих различных металлов — операция долгая и трудная, требующая известного навыка и включающая много манипуляций.

Методы, которые в настоящее время применяются в аффинажном деле, были изобретены отчасти Волластоном, Клаусом, Сен-Клер-Девиллем, Дебре и Стасом; описания их рассеяны в различных мемуарах этих авторов; всякому, желающему заниматься аффинажем платины, необходимо ознакомиться с трудаами этих авторов. В начале задавались целью извлечь одну только платину, металлы же, сопровождающим ее, придавали второстепенное значение. Часто даже их не выделяли из заводских отбросов и эти отбросы, накапливаясь годами, потом стали неожиданно большими богатствами. После платины самое большое значение получил иридий; все возрастающий спрос на него, потребовал извлечения его из осмистого иридия; затем нашли себе применение палладий и родий и, наконец, осмий и рутений, последний, впрочем, и в настоящее время имеет мало практического применения.

¹⁾ XVI глава из книги: L. Duparc et Mlle Tikonovitzh. Le platin et les gites platinifères de l'Oural et du Mondè. 1920. Genève.

Обработка платины в большей своей части производится мокрым путем; она включает несколько последовательных манипуляций:

1. Обработка шлиховой платины (руды) царской водкой и отделение осмистого иридия (первые остатки).
2. Осаждение платины в виде хлороплатината аммония и превращение его в платиновую губку, которую можно проковывать и плавить.
3. Восстановление железом или цинком фильтратов, полученных после осаждения платины в виде хлороплатината, с целью извлечения других металлов, спутников платины, обозначаемых термином вторых остатков (или первой чернью), и обработки этих металлов.
4. Обработка осмистого иридия для получения иридия, осмия и сопровождающих их металлов.
5. Плавка металлов, полученных при этих различных операциях и изготовление сплавов из них.

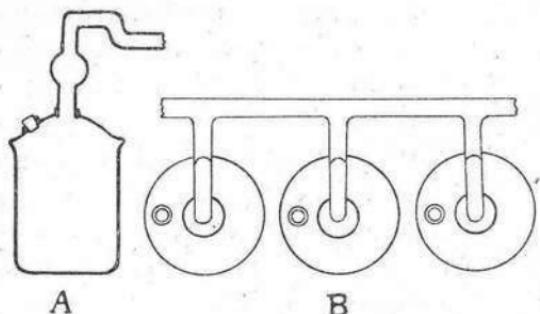
§ 2. Растворение сырой шлиховой платины и отделение осмистого иридия.

Шлиховую платину предварительно очищают, на сколько возможно, от примесей хромистого железняка и золота, которое сопровождает платину во многих россыпях. Золото обычно извлекают горячей ртутью, которая растворяет его; из амальгамы его выделяют отгонкой ртути в специальном аппарате. Эта операция производится обычно на самых приисках и платина, доставляемая на завод, может обрабатываться без всякого предварительного подготовления. Растворение шлиховой платины производится царской водкой при температуре около 80° . Смесь кислот, которую применяют для растворения, состоит из 3 объемов соляной в 20° и одного объема азотной кислоты в 35° Боме. На один килограмм сырой платины берут обычно 4 литра смеси.

На разных заводах для обработки шлиховой платины применяют различные аппараты. Некоторые аффинеры употребляют просто стеклянные колбы вместимостью 6—8 литров, обычно с длинной и узкой шейкой, которые нагреваются на песке, на воздушной бане или прямо на голом огне с помощью газовой горелки системы Виснегга. Такой образ действия, по

нашему мнению, нельзя рекомендовать по причине как хрупкости баллонов, так и малого количества платины, которое идет в нагрузку. Во время растворения, в особенности в начале, выделяются в изобилии пары окислов азота, весьма вредные для здоровья. Поэтому баллоны для растворения располагают обычно в виде батареи под высоким вытяжным шкафом с сильной тягой. Для достижения хорошей вентиляции, в стене шкафа вдоль батареи сосудов выводится ряд вытяжных керамиковых труб, которые соединяются в один центральный канал, соединенный с заводской печной трубой. Тяга может быть усиlena вентилятором, в том случае, если нормальная тяга печной трубы, а также тяга от теплого воздуха нагревателя, является недостаточной.

На некоторых французских и английских заводах обработка шлиховой платины производится в цилиндрических фарфоровых сосудах емкостью около 30 литров, снабженных пришлифованными крышками с тремя отверстиями: одним для вливания кислоты, другим для всыпания шлиховой платины и третьим, центральным, для выхода газов, выделяющихся при растворении платины. Это последнее снабжено коротким тубусом, соединяющимся с отводной керамиковой трубой, снабженной колпачком. Несколько таких аппаратов располагают в виде батареи вдоль песчаной бани, нагреваемой обычно газовыми горелками и помещаемой в высокий вытяжной шкаф. Отводные трубы, заканчивающиеся колпачками, направляются в керамиковый вентиляционный канал, соединенный с тягой, и применяют также вентилятор. В этих



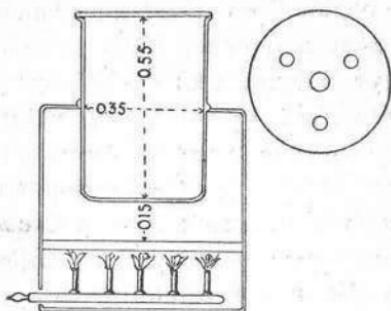
аппаратах обработка шлиховой платины происходит весьма легко и вредные газы не затрудняют работу.

На других заводах, особенно в России, применяют фарфоровые аппараты несколько иного устройства. Они цилиндрической формы и снабжены фарфоровой пришлифованной крышкой с 4 тубусами: средний служит для прохождения мешалки,

другие, расположенные по периферии, служат для выхода газов, для вставления термометра и для влиивания кислот. Аппарат имеет высоту 0,55 и диаметр в 0,35 метра, на середине высоты он несет небольшой ободок для удерживания его на подставке. Ряд таких аппаратов помещается в высоком вытяжном шкафу, как описано выше; нагреваются они на воздушной бане; пламя горелок, помещающихся внизу, ударяет прямо в кружок из асбестового картона, лежащего приблизительно на 15 см. ниже дна сосуда, так что между кружками и сосудом находится слой горячего воздуха, температуру которого легко регулировать кранами рожков.

В аппаратах английского типа обрабатывают 3 килогр. шлиховой платины за раз, для чего требуется 12 литров царской водки, в аппаратах русского типа можно обрабатывать 5—6 килогр.

Обычно обработка заканчивается через 24 часа, после чего можно сливать кислую жидкость и подсыпать свежей шлиховой платины, накопляя таким образом осмистый иридий. Эта операция может быть повторена два раза под ряд, так что количество шлиховой платины, обрабатываемое в одном аппарате, достигает 9 и даже 15 килогр. Первая обработка не дает всей растворимой платины; потому большей частью остатки двух или трех операций обрабатывают второй, а иногда и третий раз; в результате этих повторных извлечений, платины получается мало, но много иридия. Растворы, полученные при обработке сырой платины царской водкой, сливают в большие полусферические фарфоровые чашки, емкостью в 8—9 литров. Испарение производится в высоком вытяжном шкафу с хорошей тягой, но большей частью на голом огне; чашки располагаются рядами на цилиндрических или конических подставках из листового железа с отверстием или дыркой для прохождения газовой горелки. Пламя регулируют так, чтобы выпаривание шло спокойно, а жидкость перемешивают часто стеклянной палочкой. На некоторых заводах это выпаривание производится на



песчаных банях. Необходимо прибавлять на каждую чашку около литра чистой соляной кислоты, т. е. один литр на 6—7 литров первоначального раствора. Это, последующее, выпаривание с соляной кислотой имеет целью удалить полностью азотную кислоту и перевести соли в хлористые. Обычно выпаривания ведут досуха или до образования вязкой массы; в это время температура должна быть 140—150°, что необходимо, чтобы по возможности восстановить соль иридия. На большинстве заводов температуру не измеряют и действуют на-глаз, прекращая нагревание тогда, когда масса станет почти сухой; на других же выпаривание ведут при определенной температуре на песчаной или воздушной бане досуха. Необходимо, чтобы все азотистые вещества были тщательно удалены и чтобы температура в конце операции не была слишком низка; иначе неизбежно вместе с платиной будет осаждаться много иридия. Затем остаток в чайке же обрабатывается кипящей водой и раствор сливаются в большой цилиндрический керамиковый сосуд, вмещающий содержимое нескольких чашек. Оставляют стоять несколько часов; обыкновенно здесь отседает незначительный осадок золота, а также хлористой платины. Сифоном сливают прозрачную жидкость, а остаток, образовавшийся на дне сосуда, отфильтровывают. Затем его прокаливают, вновь растворяют в царской водке и, после выпаривания с соляной кислотой, осаждают золото двухсернистонатровой солью; фильтрат от золота присоединяется к маточному раствору платины.

§ 3. Осаждение платины и приготовление губки.

Жидкость, отделенная сифоном, обыкновенно бывает слишком густа, ее доводят до 30° Боме и затем к ней приливают насыщенного раствора нашатыря, приготовляемого растворением кристаллического нашатыря до 30%; плотность его, проверяемая по ареометру Боме, должна достигать 10°. На каждый литр осаждаемой жидкости требуется около двух литров раствора нашатыря. Осаждение производится в больших цилиндрических керамиковых сосудах емкостью до 60 литров. Раствор хлористого аммония вводится небольшими порциями при энергичном перемешивании жидкости; затем оставляют стоять 3—4 часа. Не следует оставлять жидкость с осадком слишком долго, так как иначе выпадает и часть иридия. Осадок хлоро-

платината должен быть канареечно-желтого цвета; прозрачная жидкость отделяется сливанием, она часто очень сильно окрашена. Осадок повторно промывается насыщенным раствором напатыря (требуется около 30 литров этого раствора для промывки осадка, полученного от растворения 1 килогр. платины); затем осадок переносят на фильтр и промывают еще до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакцию с роданистым калием. Способ фильтрования на разных заводах различен: на некоторых, после декантации, осадок переносят в холщевые мешки, которые подвергают давлению, чтобы выжать возможно полнее жидкость; на других пользуются керамиковыми фильтрами с разрежением. Здесь осадок собирают на кружок из холста, помещаемый на пронизанную отверстиями пластинку фильтра. Жидкость отсасывают непрерывно и собирают в приемник. Отсасывание производится насосом, дающим разрежение 50 мм; желтый осадок, хорошо просушенный, помещается в цилиндрические горшки огнеупорной глины в 30 см высоты и 20 в диаметре, закрывающиеся крышкой; лучше однако пользоваться кварцевыми сосудами. Горшки с их содержимым умеренно прокаливаются в отражательной печи. Пламя должно достигать горшков и быть восстановительным; температура требуется в 700—800°, поднимать ее надо весьма осторожно. Глиняные горшки нельзя рекомендовать для этой операции: замечено, что железо, содержащееся в глине, из которой изготавливаются эти горшки, переходит в платину. Время, потребное для прокаливания—около 8 часов. После охлаждения губка разбивается в ступке, просеивается и подвергается кипячению с разбавленной 1:3 соляной кислотой для извлечения могущего остататься в ней железа; оканчивают промывание горячей водой. Губчатая платаина, полученная таким способом, может быть непосредственно пущена в дело, если желают изготовить платиновые сплавы или растворы. Если желают получить плотную компактную губку, то ее надо прокалить намертьво в огнеупорном тигле в коксовой печи с сильным дутьем, причем закрытый тигель погружается в кокс, уплотненная губка вынимается из тигля в виде одного цельного куска и может быть тотчас же прокована. Если желают плавить платину, такой цельный кусок трудно делить на части для помещения в печь; в таком случае платиновую губку кладут в тигель отдельными слоями, между которыми помещают прослойки из фильтроваль-

ной бумаги, а затем прокаливают как указано выше. Вместо одного цельного куска в этом случае получают несколько лепешек, по числу слоев, которые уже легко разрезать на маленькие кусочки.

Чистота этой „платины первого осаждения“ зависит, конечно, от чистоты хлороплатината: в некоторых случаях достигают 99,8%; но часто случается, что платина содержит значительное количество иридия (до 1% и даже более). Предложено несколько способов проверки чистоты этой платины. На некоторых заводах (именно в России) приготавливают смеси растворов платины с возрастающими количествами иридия (от 0,1 до 1%); вливают эти растворы в одинаковые пробирки и все их осаждают на шатырем в одинаковых условиях. Таким образом получается целая гамма осадков, в которой канареечно-желтый цвет постепенно переходит в оранжевый по мере увеличения содержания иридия. Затем неизвестный раствор платины также осаждают и, сравнивая цвет осадка с эталонами пикалы, определяют содержание иридия. Этот метод нам представляется ненадежным, так как опыт показывает, что даже с растворами совершенно чистой платины, цвет осадка меняется в зависимости от условия осаждения. На другом заводе берут пробу из губчатой массы, вытягивают из нее проволоку, сплавив предварительно, и делают ее одним из полюсов термопары — платина и ее сплав с 10% родия; о чистоте платины судят по электровозбудительной силе при определенной температуре. Этот метод чрезвычайно чувствителен; но он указывает лишь сумму посторонних элементов, содержащихся в платине, как-то: иридия, родия, палладия и др., но в значительных количествах может присутствовать только иридий, образующий нерастворимый хлоро-иридат аммония; другие металлы примешиваются только благодаря адсорбции. Метод измерения электровозбудительной силы чрезвычайно ценен при контроле выработки чистой платины, которую применяют для термоэлектрических пар.

Спектрографический метод представляет другое средство быстро и с точностью судить о чистоте платины. Этот метод дает возможность судить как о качественном составе примеси, так и о количестве их по интенсивности спектральных линий и их количеству.

Жидкость, отфильтрованная от хлоро-платината аммония, совершенно прозрачна. Ее оставляют стоять несколько дней

в керамиковых цилиндрических сосудах, причем отлагается красноватый кристаллический осадок, состоящий главным образом из хлоро-иридата аммония; его отфильтровывают, промывают и прокаливают как выше указано; получается так называемая грязная губка, содержащая много иридия и мало платины. Эту губку обыкновенно снова растворяют в царской водке, разбавленной тремя объемами воды. Платина растворяется легко, иридий остается в остатке. Раствор, содержащий платину осаждают, как и первоначальный раствор, и платина получается в виде губки. Эта платина называется „платиной из грязной губки“. Иридий присоединяется к иридию, извлекаемому из черни.

§ 4. Обработка черни (вторых остатков).

Жидкость, отфильтрованная после осаждения платины, влиивается в керамиковый сосуд вместимостью около 200 литров; к ней приливаются 2—3 литра серной кислоты и в нее погружают несколько полос мягкого железа. Иногда, если желают ускорить реакцию, берут цинк. Мягкое железо здесь вполне применимо, но ни в каком случае нельзя брать сталь или чугун. Раствор постепенно восстанавливается и принимает бледно-зеленый цвет от образующегося железного купороса. Конец операции узнается в отдельной пробе, которую подкисляют и восстанавливают чистым цинком. Если более не отлагается осадка черни, то восстановление закончено; если же осадок образуется, надо удостовериться, не содержит ли он благородные металлы, и если содержит, то восстановление продолжают. На дне сосуда, а также на железных (или цинковых) пластинках скапливается порошковатый черный осадок, называемый первую чернью. Его отфильтровывают на фильтре с разрежением, промывают на фильтре горячей водой и, после подсушивания, кладут в котелок из огнеупорной глины, просушивают окончательно и затем прокаливают в муфельной печи. После обжига его переносят в фарфоровую чашку и извлекают серной кислотой (1 : 3), которая растворяет всю медь, которая находится в черни в виде окиси. Жидкость сливают, несколько раз промывают горячей водой; полученный продукт носит название очищенной черни. Ее обрабатывают в той же чашке и при нагревании царской водкой, разбавленной в три раза водой; обра-

ботку повторяют до прекращения действия царской водки; при этом получается:

А. Нерастворимый остаток, содержащий родий и иридий, который называют *нерастворимой чернью*.

В. Раствор, содержащий незначительное количество платины, не осевшей от хлористого аммония, или потому, что сам хлороплатинат обладает некоторой растворимостью, или же как результат не вполне правильной подготовки раствора перед осаждением; затем палладий и следы родия и иридия, перешедшие в раствор при вышеописанной обработке царской водкой. Количество платины, которое может быть таким образом извлечено из маточного раствора, зависит от обработки раствора. Оно может быть весьма значительно в том случае, когда выпаривание досуха велось при слишком высокой температуре, что может повлечь частичное восстановление четырехвалентной платины в двухвалентную. Это узнается потому, что отфильтрованная жидкость начинает самопроизвольно выделять желтый осадок. То же явление наблюдается в том случае, когда не вполне удалены азотистые соединения и когда в жидкости может остаться в растворе до 3% платины в виде нитрозвосоединений; кусок цинка, введенный в такой раствор, тотчас осаждает хлороплатинат. В таких случаях следует очень тщательно восстанавливать маточные растворы, чтобы избежать осаждения платината вместе с чернью, так как иначе могут быть потери при промывании и очистке ее.

Раствор В отделяют от черни А фильтрованием через бумагу, этот остаток промывают горячей водой.

§ 5. Извлечение платины и палладия.

Отфильтрованный раствор В обрабатывается как тот, который получается после обработки руды царской водкой и отделения осмистого иридия; его осаждают хлористым амmonием; желтый осадок хлоро платината промывают и прокаливают; полученная губка носит название „платины из черни“.

Таким образом имеются три губки, сумма весов которых должна отвечать содержанию платины в руде:

- 1) Губка от первого осаждения,
- 2) Платина из грязной губки,
- 3) Платина из черни.

Этот вес, вычисленный в $\%$, должен соответствовать содержанию платины в руде по данным анализа, что однако бывает редко по причинам, изложенным выше.

Некоторые заводы довольствуются описанным нами процессом очистки, и платина первого осаждения считается достаточно чистой и в таком виде идет в продажу; другие же вторично растворяют губку и осаждают платину еще раз. Несомненно, что когда губка содержит слишком много иридия, то это создает некоторое неудобство, отчасти потому, что полученный металл не обладает свойствами чистой платины, отчасти и потому, что при продаже платины как таковой, иридиевый не идет в счет и составляет для продавца убыток. Таков, например, случай, когда платина служит для изготовления ее хлористой соли. В таком случае можно очистить губки обработкой их в слабой царской водке, которая растворяет платину и оставляет иридий. Отфильтрованный раствор сгущают и осаждают, как было указано, хлористым аммонием. Последующие манипуляции те же самые, которые были описаны при получении губки первого осаждения.

Раствор, отделенный от платины из черни, содержит весь палладий. Его подкисляют серной кислотой и обрабатывают в керамиковых сосудах мягким железом, как это было описано выше при получении первой черни. Получается осадок, который носит название „второй черни“ и состоит из палладия с примесью следов родия и иридия. Эта чернь очищается соляной кислотой (1:3), которая извлекает железо, промывается, фильтруется и сушится; затем ее растворяют опять в царской водке. Полученную прозрачную жидкость, если нужно для отделения родия и иридия, фильтруют, затем выпаривают в фарфоровой чашке до сиропа, во всяком случае избегают сильного нагревания. В той же чашке, в которой производилось сгущение, остаток обрабатывают аммиаком. Все должно перейти в раствор, в особенности, если обработка велась повторным выщелачиванием и бесцветная жидкость, получающаяся в результате операции, представляет собой аммиачный раствор хлористого палладия. Впрочем, могут остаться и загрязнения, состоящие обычно из гидратов окисей железа и алюминия, в таком случае надо их отфильтровать.

Прозрачный раствор, содержащий палладий, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции; эта операция произво-

дится в цилиндрических стеклянных сосудах. Палладий выделяется в виде желтого осадка хлоропалладозамина. После осаждения прозрачная жидкость сливаются сифоном с осадка, осадок переводят на фильтр, промывают слабой соляной кислотой, сушат и прокаливают в муфельной печи в горшке из огнеупорной глины, который должен быть закрыт. Таким образом палладий получается в виде губчатой массы. Если желают получить палладий более чистый, то повторяют осаждение палладозамина соляной кислотой. Жидкость, отделенная от палладия, содержит еще следы родия и иридия; ее присоединяют к промывным водам платины.

§ 6. Извлечение иридия и родия.

Нерастворимую чернь смешивают с 3 частями перекиси бария тонко измельченной; все перемешивают очень тщательно, помещают в тигель и сильно прокаливают в коксовой печи часов 5—6. По охлаждении массу вынимают из тигля, размельчают в ступке и растворяют в смеси соляной и азотной кислот (15 литров соляной на 2 литра крепкой азотной); все должно раствориться. Если же останется остаток, то его отфильтровывают, предварительно декантируя жидкость, промывают горячей водой и, после высушивания, снова прокаливают с перекисью бария.

При этой операции на 1 килогр. смеси черни с перекисью бария берут 4 литра кислотной смеси. Полученный раствор слабо окрашен в красный цвет; его выпаривают досуха в плоских фарфоровых чашках на песчаной бане, что делается для удаления кремнекислоты, подмешавшейся при прокаливании с перекисью бария; затем сухую массу обрабатывают горячей водой, подкисленной царской водкой того же состава, как выше указано. Затем разбавляют водой и дают отстояться; декантируют прозрачную жидкость, промывают кипящей водой и переносят на фильтровальный холст. На фильтре остается кремнекислота, которую промывают горячей водой, пока фильтрат не станет бесцветным.

Отфильтрованный раствор сгущают вместе с промывными водами и осаждают серной кислотой для выделения бария. Жидкость и осадок переносят в фильтр-пресс или сушилку и промывают остающийся сернокислый барий горячей водой;

он должен быть совершенно белого цвета. Жидкость, освобожденную от бария, вливают в фарфоровый сосуд, такой же как те, что служат для растворения руды (или также в чашку), нагревают на песчаной бане и вносят частями кристаллический напшатель до полного насыщения. Требуется около 300 г на литр жидкости. Подогревание продолжают 3—4 часа: получается фиолетово-черный осадок хлориридата аммония, который промывают декантацией и фильтруют через бумажный фильтр. Последние промывные воды должны быть лишь слабо окрашены. Осадок содержит иридий, а раствор — родий.

Хорошо просушенный осадок прокаливают в отражательной печи в горшке (по возможности кварцевом), при чем температура должна быть ниже, чем для платины, повышать ее надо очень постепенно и осторожно, чтобы избежать потерь. Продуктом обжига является окись иридия, которую нет надобности очищать. Окись переносят теперь в графитовый тигель и прокаливают (намертво) в коксовой печи, получается иридий сильно спекшийся.

Раствор, отделенный от иридия, переливают в керамиковые сосуды цилиндрической формы, подкисляют его серной кислотой и восстанавливают железом. Полученную чернь очищают при нагревании соляной кислотой (1 : 3), промывают и высушивают: таким образом получается сырой родий. На некоторых заводах только что описанный способ видоизменяют следующим образом: чернь прокаливают с перекисью бария, но при сравнительно низкой температуре (700—800°); массу, которая легко отстает от тигля, переносят в чашки и прямо выщелачивают кипящей водой без предварительного толчения. Она тотчас рассыпается в мелкую пыль. Избыток непрореагировавшей перекиси бария растворяется в воде и может быть легко отделен декантацией. Затем, непосредственно после выщелачивания, остаток обрабатывается кислотной смесью, как было описано выше, и, не выпаривая досуха, избыток бария удаляют серной кислотой. После отфильтровывания сернокислого бария, вливают жидкость в описанный выше сосуд и прямо осаждают иридий хлористым аммонием. Остальная часть операции сходна с вышеизложенной. Этот способ более скор и экономичен; на килограмм черни идет только 2 литра кислотной смеси. Кроме того при этом способе не требуется выпаривания досуха, так

как кремнекислота удаляется при промывании водой в виде силиката бария.

§ 7. Обработка осмистого иридия.

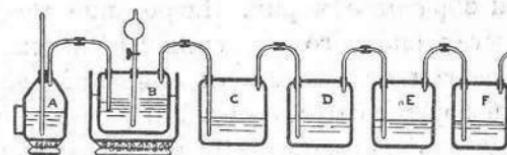
Оsmистый иридий может итти в сбработку только в виде мельчайшего порошка. Если он сам по себе недостаточно мелко раздроблен, то его сплавляют с 4—5 частями металлического цинка в коксовой печи. Дают сильный жар, чтобы цинк испарился, причем сначала, в продолжении около часа, температуру повышают медленно и постепенно, чтобы осмистый иридий успел раствориться в цинке, а потом уже доводят до ярко-красного каления, пока не прекратится выделение паров цинка. Для этой операции берут графитовый тигель или же тигель из огнеупорной глины, но в последнем случае его, после примазки крышки, обмазывают набойкой, а в крышке проделывается маленьчое отверстие для выхода паров цинка. После испарения цинка в тигле остается настоящая губка из осмистого иридия, которую можно растереть в мельчайший порошок.

Первая часть обработки совершиенно такова же, как та, что описана для нерастворимой черни. Оsmистый иридий смешивают с 3 частями перекиси бария; смесь вносится в закрывающийся тигель и накаливается 2—3 часа при красном калении. Затем тигель опрокидывается, масса растирается, и продукт измельчения (или продукт выщелачивания, смотря по примененному методу) вносится в перегонный аппарат. Мы не будем описывать этот примитивный аппарат в том виде, как он был сконструирован Сен-Клер-Девиллем и Дебре, и в каком он и до сих пор применяется на большинстве заводов. Видоизменения, внесенные в способ обработки нерастворимой черни, применимы здесь еще с большим успехом. Горячая вода совершенно разлагает продукт окисления, образовавшийся с BaO_2 , и извлекает большую часть не вошедшего в реакцию BaO_2 , так же как и бариевый силикат.

Эта операция исключает выпаривание досуха, которое требует значительного расхода и весьма замедляет процесс. Операция перегонки таким образом сокращается на одну треть при соответствующей экономии в кислоте и топливе и, с теми же приборами и в тоже самое время, можно обработать втрое больше руды при старом способе.

Общее расположение применяемых аппаратов, такое же что у Девилля, за исключением формы и вместимости приемников, те же поглотители; аппарат позволяет вести перегонку весьма легко без риска пострадать от ядовитых паров осмия.

Черная масса, получающаяся после выщелачивания горячей водой продукта прокаливания осмистого иридия с перекисью бария, хорошо промывается и подсушивается. В количестве 10 килогр. за раз его вносят в первый приемник В (керамиковый) вместимостью около 40 литров, снабженный тремя тубусами. Этот приемник помещается в большой бак из луженого



железа, подогреваемый снизу горелкой Флетчера. Через первый тубус входит стеклянная трубка, конец которой запаян и на пространстве в 10 см от конца она просверлена маленькими отверстиями. Через эти отверстия проходит водяной пар, развивающийся в медном сосуде (А) стоящем рядом и снабженном предохранительной трубкой. Второй тубус служит для загрузки массы, а также для приливания кислотной смеси перед началом операции. Через третий тубус проходит толстая стеклянная трубка, отводящая пары кислот вместе с осмевой кислотой в следующий приемник С. В этом приемнике задерживается большая часть сгущенных кислот; он в свою очередь сообщается с подобным ему следующим D, который в свою очередь соединен с Вульфовой склянкой Е, наполовину наполненной водой, задерживающей пары кислот, не успевших сгуститься. За этим сосудом следует еще два, заключающих растворы едкого натра и сернистого натрия. Эти два сосуда окончательно поглощают все пары, не успевшие сгуститься раньше. Обращение с этим аппаратом весьма просто. Сначала разогревают медный кипятильник и первый приемник, в который вносят 10 килогр., подлежащей обработке массы, 15 кг соляной и 2 кг азотной кислоты. Затем начинают пропускать водяной пар; реакция начинается тотчас же. Сначала вытесняемый воздух клокочет в Вульфовых склянках; но через некоторое время все утихает и поглощение паров идет на цело. В первой склянке вода быстро насыщается соляной кислотой; ее сменяют при каждой операции. Вся операция заканчивается в 5—6 часов,

Осмневая кислота должна быть полностью удалена из содержащей иридий жидкости первого приемника. Аппарат может быть заряжен вновь и таким образом в течение дня может быть обработано 20 килогр. окисленного иридия, соответствующих 7—8 килогр. сырого осмистого иридия.

Жидкость, содержащая иридий, переливается в сосуды для растворения или в фарфоровые чашки и при подогревании осаждается кристаллическим хлористым аммонием, как описано при обработке черни. Нагревание продолжают около 2 часов, избегая сильного сгущения жидкости; затем жидкость вместе с осадком от нескольких операций переводится в один большой керамиковый сосуд. Дают осадку отстояться, прозрачную жидкость сливают, и осадок иридия промывают обычным порядком. Затем его прокаливают в отражательной печи в глиняных или кварцевых горшках, и получают не вполне чистую губчатую массу, которую очищают царской водкой, разбавленной тремя частями воды; платина и палладий при этом переходят в раствор, рутений и иридий остаются в остатке, их сильно прокаливают в графитовом тигле. Платина осаждается из раствора обычным способом.

§ 8. Обработка осмия.

Все приемники, кроме первого, содержащего раствор иридия, содержат раствор осмневой кислоты. Содержимое их переливают в фарфоровые чашки, прибавляют аммиака и подогревают в продолжении около $1\frac{1}{2}$ часа, чтобы перевести осмневую кислоту в осмамид. Его отфильтровывают, промывают горячей водой и прокаливают в графитовом тигле; получается металлический осмий. Этот прием весьма неприятен по причине выделения ядовитых паров во время переливания и даже во время превращения в осмамид. Гораздо лучше поступать следующим образом: сифоном слить содержимое первых двух приемников в раствор едкого натра и сернистого натрия, к нему присоединить содержимое двух следующих приемников и весь осмий осадить в виде сернистого соединения. Это, последнее, отфильтровывается, промывается и прокаливается в графитовом тигле; получается металлический осмий.

Обработка осмия, во всяком случае, — операция неприятная из-за выделения ядовитых паров его кислоты; все операции растворения и перегонки должны совершаться под хорошей тягой.

§ 9. Отделение иридия и рутения.

Часто эти два металла вовсе не отделяли друг от друга; так что продукт, продававшийся под названием иридия, содержал более или менее значительные количества рутения. Это представляет большие неудобства, а именно, когда дело идет о приготовлении сплавов иридия с платиной, так как рутений сообщает этим сплавам весьма вредные свойства. Чтобы разделить эти металлы поступают следующим образом. Губку плавят со смесью 3 частей едкого кали и 1 частью селитры в закрытом серебряном тигле (предпочтителен золотой тигель). Сначала доводят до спокойного плавления смесь солей и затем вводят металлическую массу, тотчас накрывая тигель во избежание разбрызгивания. Операция совершается в муфельной печи при темнокрасном калении и продолжается $1\frac{1}{2}$ — 2 часа, причем полезно перемешивать содержимое тигля серебряной мешалкой. После охлаждения массу выщелачивают холодной водой. Рутеновокислый калий дает раствор красного цвета (растворяется немного и иридана калия), иридий же остается нерастворимым. Жидкость отделяют от остатка декантацией. Этот остаток во всяком случае не есть чистый иридий: он содержит еще более или менее значительные количества рутения. Его промывают слабым раствором хлорновато-натровой соли, до прекращения красного окрашивания промывных вод. Затем остаток выщелачивают водою, подкисленной соляной кислотой для извлечения едкого калия, после чего прокаливают его в муфельной печи в горшке из оgneупорной глины, чтобы разложить иридан калия. Массу обрабатывают в фарфоровой чашке сначала горячей водой, потом очень разбавленной соляной кислотой, чтобы освободиться от малейших следов калия (слишком крепкую кислоту не следует брать во избежание растворения иридия). Оставшийся иридий фильтруют через бумажный фильтр, сушат и прокаливают возможно сильно в графитовом тигле. Таким образом получается иридий в куске. Раствор, содержащий рутений (с небольшой примесью иридия), после подкисления серной кислотой, восстанавливается цинком; после полного восстановления получается черный порошок, который отделяется от жидкости декантацией, промывается горячей водой и выщелачивается; он представляет собою „рутениевую чернь“, т. е. нечистый рутений.

Для разделения иридия и рутения можно поступать еще иначе. Продукт плавления металлов с едким кали и селитрой после выщелачивания водой вносится в баллон аппарата, описанного при изложении анализа осмистого иридия¹⁾; в баллон-приемник вливают смесь из 800 частей воды, 20 солянной кислоты и 180 чистого спирта. Затем на холodu пропускают в первый баллон медленную струю хлора, который превращает едкую щелочь в хлорноватую соль; когда в баллоне появится свободный хлор, превращение можно считать законченным. Тогда баллон нагревают до 70—80 градусов, продолжая пропускать хлор, который увлекает с собой желтые пары рутениевого ангидрида, который в соприкосновении с алкогольной жидкостью дает буровато-зеленый раствор. Когда прекратится выделение желтых паров, нагревают до кипения, до тех пор пока жидкость, образующаяся от сгущения водяных паров, не станет бесцветной. Рутений весь переходит в дистиллат, а иридий остается в первом баллоне. Надо заметить, что рутений только тогда перегоняется вполне, когда окисление селитрой было полное. Поэтому полезно повторить с остатком как операцию сплавления, так и перегонку.

Таким образом иридий остается в первом баллоне; его обрабатывают по предыдущему. Раствор, содержащий рутений, восстанавливается цинком, и если цинк был чист, то и рутений сразу получается чистым. Можно вести обработку рутения иначе. Раствор, содержащий рутений, выпаривают в чашке, остаток переводят в фарфоровый тигель, в котором и прокаливают сначала слабо, а потом докрасна в атмосфере светильного газа. Образуется металлический рутений, который промывают горячей водой. Чистота его проверяется растворением в крепком растворе хлорновато-натровой соли.

§ 10. Обработка маточных растворов.

После отделения иридия, платины и рутения маточные растворы восстанавливают железом, подкислив их серной кислотой; реакция ведется в керамиковых сосудах, описанных выше. Отлагающаяся чернь состоит главным образом из родия с небольшой примесью палладия и золота. Эту чернь после хорошего промывания и слабого прокаливания обрабатывают цар-

1) См. Изв. Платин. И-та, в. 4, стр. 107, 1926.

ской водкой, разбавленной 3-мя объемами воды. Родий (иногда с примесью иридия) остается в остатке, палладий и золото переходят в раствор. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке до густоты сиропа, чтобы удалить азотную кислоту. Затем растворяют в воде и пропускают ток газообразной сернистой кислоты; золото осаждается нацело. Его отфильтровывают, промывают и прокаливают в тигле из огнеупорной глины, к фильтрату прибавляют серной кислоты и восстанавливают цинком; получается палладиевая чернь, которую осторожно очищают соляной кислотой, фильтруют, сушат и прокаливают; получается металлический палладий.

§ 11. Плавка и отливка платины.

В начале развития платиновой промышленности металлы не плавили, а только сковывали. Губку прокаливали намертво, как было указано выше, в горшках из огнеупорной глины, затем спекшийся королек-кусок проходил через гидравлический пресс и полученная болванка проковывалась молотами, причем ее время от времени разогревали в горне, питаемом древесным углем. В настоящее время платину сплавляют легко в пламени гремучего газа и из нее могут быть получены слитки, как из других металлов. Плавление производится исключительно в негашеной извести, которая должна быть насколько возможно чистой и прочной. Для конструирования печи берут кусок извести, полученный обжигом соответствующего куска известняка; надо выбирать известняк возможно чистый. Весьма подходящим для этого является, например, известняк Юры. Кусок распиливают на две неравные части. Из более массивной делается печь, из более тонкой делается крышка. Куски извести обматываются железной проволокой или вделываются в металлическую оправу. Под печи выдалбливается в массивном куске; он делается в форме чашечки и должен быть такой глубины, чтобы расплавленная платина образовала слой в 3—4 сантиметра. Столярным инструментом (напильником) в стенке чашечки проделывают желобок с легким уклоном внутрь, который должен служить отверстием для выливания металла, а также для выхода пламени горелки. Крышка слегка выдалбливается в форме свода; в средине ее проделывается коническое отверстие, которое служит для вставления горелки. Горелка состоит из латунной трубочки, снабженной конической надстав-

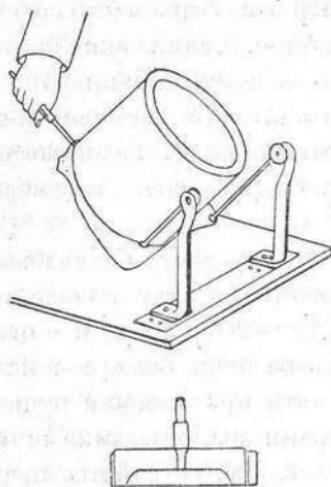
кой из платины в 4 с длины. Внутри этой трубки проходит ругая, тоже латунная трубка с привинченным платиновым наконечником. Соотношение внутренних диаметров этих трубок 3 : 1. Внутренняя трубка удерживается внутри первой посредством шайбы, которая при завинчивании регулирует расстояние между поверхностями трубок внешней и внутренней. К внешней трубке сбоку приделано широкое ответвление, снабженное краном с большим сечением. Это ответвление каучуковой трубкой соединяется с газометром, подающим водород. Внутренняя трубка также соединяется с газометром или бомбой, подающей кислород. Отверстие платинового наконечника внутренней трубы от 2 до 6 миллиметров в диаметре, в зависимости от размеров печи.

Чтобы произвести плавку, закрывают печь крышкой, затем слегка открывают кран, проводящий водород, чтобы получить слабый ток горючего газа и затем открывают кран, приводящий кислород и вводят достаточное для горения количество этого газа. Затем пламя горелки вводят в коническое отверстие крышки и прогревают стенки печи, постепенно увеличивая скорость газовой струи, достигая максимальной температуры. Чтобы хорошо урегулировать пламя, через жалобок для выливания вводят платиновую пластинку, на которую направляют газовую струю, чтобы видеть при каком положении плавление идет всего быстрее, причем отверстие платинового наконечника, приводящего кислород, можно по желанию поставить выше или ниже. Затем постепенно вводят платину через второе отверстие в крышке, снабженное пробкой. Давление кислорода должно быть около 40—50 мм ртутного столба. Платина быстро расплавляется и образует светящуюся массу, занимающую дно углубления. Не надо забывать, что платина при плавлении разбухает так же как серебро, от растворения в ней кислорода воздуха. Так что при конце операции, когда сплавление полное, надо постепенно уменьшать количество газа, причем водород (или светильный газ) должен быть в некотором избытке. Тогда растворенный в платине кислород сгорает и вследствие этого в жидкости замечается кипение. Если хотят получить твердый металл в самой печи, то гасят пламя горелки и оставляют печь медленно остывать; однако почти всегда имеет место выбрасывание металла в направлении свода печи, в момент затвердевания, что, впрочем, не влечет за собою никаких неприятных

последствий. Если же хотят произвести отливку, то сняв горелку и крышку, печь захватывают большими щипцами и выливают металл в формы. Во избежание тяжелого действия света расплавленного металла на глаза, надевают перед отливкой темные очки. Плавка платины в известковой печи является также способом очистки ее. В действительности сырья платина часто содержит осмий и кремний, во время плавления осмий окисляется в осмиеовую кислоту и выделяется; что касается кремния, то он дает с известью силикат, который плавится и дает королек, похожий на королек буры, который затем быстро всасывается стенками печи. Сплавленная платина так же мягка как медь, удельный вес 21,15.

Только что описанный аппарат допускает сплавление 2—3 килограммов платины. Если имеется в виду плавление более значительных количеств (напр. 15—20 килогр.) и в особенности при отливке металла, требуется печь более мощная, которую можно было бы легко наклонять при помощи ручки, так как при тяжести в 20—25 килограмм захватывание щипцами было бы рискованной манипуляцией. Для устройства печи больших размеров берут цилиндр или параллелепипед из листового железа и внутрь его вводят тщательно подобранные куски извести, укладывая их так, чтобы они плотно прилегли друг к другу, причем верх набойки должен выступать над краями железной оболочки. Тот кусок извести, где должно быть отверстие для выливания должен нести бороздку около трех сантиметров шириной, которая служит носиком для выливания, на достаточно значительном расстоянии от железной оболочки. Затем оболочку сжимают при посредстве винтов настолько, чтобы получить плотное целое из отдельных кусков извести. Затем круглым долотом выдалбливают под печи, а также бороздку и носик для выливания. Крышка печи делается таким же образом из цилиндрического или параллелепипедного железного ящичка, лишь значительно меньшей вышины чем печь. Приложенные друг к другу куски извести также должны выдаваться из металлической оправы на 1—2 сантиметра; она прочно удерживается в оправе с помощью винтов. Затем куски извести выравнивают трением о пластинку песчаника и слегка выдалбливают известь так, чтобы образовалось подобие свода над углублением печи. В крышке проделывают коническое отверстие для вставления горелки (иногда два отверстия для одно-

временного действия двух горелок). Внешняя трубка горелки должна входить в известь лишь на незначительное расстояние. При помощи двух стоек с шарнирами и ручкой, приделанной к дну печи, ее можно легко наклонять для отливки металла.



Чтобы пустить печь в ход, зажигают горелку, дают немного кислорода и зажженную горелку вводят в отверстие крышки. Регулируют пламя и высоту горелки, затем, как описано выше, разогревают печь, постепенно усиливая пламя. Затем через желобок вводят платину, нарезанную пластинками, плавление должно начинаться почти моментально. Когда печь наполнена, поддерживают температуру, но уменьшают количество кислорода, стараясь создать восстановительную атмосферу для избежания вспучивания металла.

Для отливки платины в металлические формы дают температуре понизиться почти до точки плавления; если же форма из извести, то можно выливать очень горячий металл без риска расплавить форму. Раз печь уже нагрета, можно сразу же начинать новую плавку, которая идет значительно скорее первой. Вычислено, что в среднем потребуется 60—70 литров кислорода на килограмм платины, при давлении 12—15 см ртутного столба.

Можно построить печь и из одного массивного куска извести, специально обожженного для этой цели, что, конечно, предпочтительнее, чем делать ее из сборных кусков. Можно также соорудить печь из массивного куска известняка, очень чистого, и прокалить предварительно под печи кислородной горелкой. При этом неизбежно образуются трещины от выделения CO_2 ; их можно засыпать порошком обожженной извести. Чтобы сохранить печь, надо после плавки посыпать ее негашеной известью и ставить в металлическое тушило, не пропускающее влажности; таким способом они могут сохраняться неопределенно долгое время.

Отливка платины — операция, представляющая известные трудности и требующая большого навыка. По большей части

формуют платину в виде пластинок, которые уже легко разрезать, а для успеха отливки необходимо заканчивать плавление в восстановительной атмосфере, чтобы, как уже было указано, удалить растворенный в платине кислород. В противном случае, если кислород не был удален, получается пузырчатый металл, который приходится переплавлять.

Для отливки можно брать железные формы, которые окисляют с поверхности и натирают графитом, во избежание прилипания. Эти формы снабжают ручками, перпендикулярными к направлению струи металла. Во время отливки помощники держат их, сообщая форме движения взад и вперед, чтобы распределение металла было равномерно и чтобы избежать прилипания. Можно также применять формы из извести, которые когда-то очень рекомендовались Сен-Клер-Девиллем и Дебре и которые легко изготовить, помещая хорошо подобранные куски извести в металлическую оправу и выдалбливая в них углубления желаемой формы.

В настоящее время для формования пластинок применяют графитовые или железные формы, выложенные внутри платиной и устроенные так, что имеется возможность отливать пластины каких угодно размеров. Эти формы составляются из чугунного основания, на котором устанавливается вертикально первая, также чугунная пластина; как основа, так и пластина с внутренней стороны покрыты толстым слоем платины. Вторая такая же пластина устанавливается параллельно первой на некотором расстоянии от нее, а между этими пластинами на концах вставляются параллелепипеды, замыкающие форму с боков.

Таким образом можно сооружать ванночки в форме параллелепипеда какой угодно величины. Отдельные пластины, из которых слагаются такие формы, прижимаются плотно друг к другу и к основе при помощи винтов и соответствующей арматуры, и таким образом достигается полная непроницаемость формы для жидкости.

При удачной плавке обычно замечается в средине формы некоторая утяжка металла; при неудачной, наоборот, — всputивание.

Если вместо платины желают сплавлять иридий, то необходимо устраивать печь из одного сплошного куска асбеста, причем температуру надо поддерживать возможно высоко и вести процесс как можно быстрее, во избежание потерь, так

как некоторые окислы иридия относительно летучи. Иногда во время плавки появляется дым, что указывает на присутствие рутения, который был плохо отделен. Расплавленный иридий выливают в воду и получают его в виде отдельных капель (гранулируют).

Аналитическое отделение меди от платиновых металлов¹⁾.

Wm. H. Swanger и E. Wickers.

Реферировал С. З. Макаров.

В Лаборатории Американского Бюро Штандартов H. Swanger'ом и E. Wickers'ом было установлено, что прокаленные сильфиды, полученные при анализе сырой платины и платиновых сплавов осаждением, содержащих медь благородных металлов, сероводородом, после выщелачивания их азотной кислотой, содержат еще Cu вместе с нерастворимыми в HNO_3 Pt, Ir, Rh. Поставленные опыты имели целью выяснение величины ошибок, возникающих вследствие неполноты извлечения меди, разведенной 1:1 азотной кислотой из прокаленных сульфидов.

Результаты наблюдений сведены в следующей таблице, в которой все данные относятся к постоянной примеси меди (0,050 г) к раствору благородных металлов.

№№ опытов	Раствор. благор. металл.	Вес благородных металлов г	Вес остатка г	Привес за счет меди
1	Au	0,0500	0,0512	0,0012
2	Au	0,0500	0,0519	0,0019
3	Pt	0,0500	0,0524	0,0024
4	Pt	0,0500	0,0519	0,0019
5	Ir	0,0496	0,0496	—
6	Ir	0,0496	0,0493	—
7	Rh	0,0532	0,0785	0,0253
8	Rh	0,0532	0,0781	0,0249
9	Rh	0,0266	0,0422	0,0156
10	Rh	0,0266	0,0429	0,0163

1) Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 1814—1818. Реферат по переводу, сделанному Научно-Испыт. Лаб. Гос. Аффинажного Завода.