

§ 4. Родий.

Получение. Сырой родий.

Родий легко получается обработкой платиновых остатков по одному из известных способов, в частности по способу Вёлера — действием хлора на смесь остатков с поваренной солью с последующим осаждением иридия хлористым аммонием и извлечением родия из раствора.

Восстановленный водородом родий должен быть очищен по способу, описанному ниже.

Мы предлагаем следующий полный метод приготовления его.

Среди платиновых остатков имеются особые осажденные металлы (вторые остатки) — вещество, из которого лучше всего извлекать родий. Они получаются на заводах из маточных растворов после отделения платины осаждением железом; несколько дальше, в разделе „Платиновые остатки“, мы укажем состав этого вещества. Описанный нами общий способ извлечения чистого родия из различных остатков приложим здесь в одинаковой мере.

Очистка остатков.

Сначала сплавляют остатки с равным весовым количеством свинца и двойным весовым количеством свинцового глета. Когда тигель, в котором ведут операцию, нагреется как следует докрасна и глет станет совсем жидким, его встряхивают раз или два, дают ему затем медленно остить и извлекают из него сплавленный свинец, который очищают с поверхности; свинец этот содержит в себе все бывшие в остатках металлы, менее легко окисляющиеся, нежели он сам. Королек обрабатывают азотной кислотой разбавленной равным весовым количеством воды, при чем кроме свинца в раствор переходят также медь и палладий. Нерастворившуюся порошковатую металлическую массу¹ хорошо промывают, а затем тщательно смешивают с точно отвшепенным пятикратным весовым количеством перекиси бария в порошке². Смесь помещают в глиняный тигель

¹ Если вещество не окажется в виде порошка, его обрабатывают цинком, как описано на стр. 228 в отношении к осмистому иридию, в разделе, посвященном приготовлению рутения.

² Или с тремя частями азотнобарниевой соли и одной частью едкого барита.

и прокаливают докрасна от одного до двух часов, после чего ее извлекают сначала водой, потом царской водкой; при этом удаляется большое количество осмия, который можно отогнать в виде осмевой кислоты, чтобы его не терять. (Осмий летит лишь в том случае, если были взяты „первые“ или „нерасторимые“ остатки, — „вторые“ осмия не содержат. Ред.). Когда жидкость перестанет пахнуть, к ней приливают серной кислоты в количестве, достаточном для полного осаждения бария. Раствор затем кипятят, фильтруют и, наконец, выпаривают, прибавляя к нему сначала немного азотной кислоты, а через некоторое время большой избыток хлористого аммония. Жидкость выпаривают досуха при 100° и промывают остаток концентрированным раствором хлористого аммония, который уносит с собой весь родий; промывают до тех пор, пока раствор этот не перестанет заметно окрашиваться в розовый цвет. Отфильтрованную вытяжку выпаривают с большим избытком азотной кислоты для разрушения аммониевых солей, и когда, наконец, в растворе останется лишь родиевая соль, его выпаривают окончательно в фарфоровом тигле; сухой остаток смачивают небольшим количеством сернистого аммония и смешивают с тройным или четверным весовым количеством серы. Фарфоровый тигель закрывают крышкой и вставляют в глиняный тигель, промежуток же между стенками заполняют набойкой. Тигель прокаливают при светлокрасном калении, после чего в нем остается металлический родий; если его прокипятить сначала с царской водкой, затем с крепкой серной кислотой, он окажется в более или менее чистом виде.

Чистый родий.

Чтобы получить родий с теми свойствами, которые мы далее опишем, надо его подвергнуть дальнейшей очистке. Неочищенный родий при проковке оказывается до некоторой степени ковким, каковым его и принято считать; но будучи сплавлен, он почти совершенно теряет это свойство вследствие того, что механически примешанные к нему посторонние вещества проникают внутрь металла. Для получения родия безупречной чистоты, его надо смешать с 3—4 весовыми частями цинка, сплавить при слабокрасном калении, хорошо размешать массу, дать немного постоять и наконец выплыть сплав. В момент сплавления металлов выделяется много тепла, вследствие

чего часть цинка может улететь; во избежание этого, следует плотно закрыть тигель. Если затем обработать сплав крепкой соляной кислотой, большая часть цинка растворится и останется кристаллический сплав родия с цинком определенного состава. Его растворяют в царской водке, к полученному раствору приливают избыток аммиака, при чем образующийся сначала осадок вновь растворяется¹; раствор кипятят некоторое время, сгущают выпариванием, после чего выделяется желтая соль — хлор-амин родия (хлор-пентамин. *Ped.*)²; ее несколько раз перекристаллизовывают, затем прокаливают с небольшим количеством серы в угольном тигле при высокой температуре; получается чистый родий, который может быть сплавлен без потерь.

Плавление родия.

Плавка родия может быть произведена либо в чашечке из извести при помощи описанной ранее паяльной трубы, либо в печи из извести, служащей для плавки платины, речь о которой впереди.

Физические свойства.

Родий плавится труднее платины; пламя, превращающее в известный промежуток времени в жидкое состояние 300 г платины, расплавляет в то же время лишь от 40 до 50 г родия. Мы не уловили даже намека на летучесть этого металла; но он окисляется с поверхности, как палладий, и также вспучи-

¹ Этот способ очистки аммиаком с последующей кристаллизацией хлор-амина родия годен для всех растворов, содержащих родий с небольшой примесью иридия. Прибавляемый к родию для более легкого его растворения цинк легко удаляется, благодаря своей летучести, при последующем сплавлении родия: нечего поэтому беспокоиться, если желтая соль после второй или даже третьей кристаллизации будет содержать немного цинка.

² При анализе этой соли получены следующие результаты, согласные с полученными Клаусом:

	найдено	вычислено для $Rh_2Cl_3 \cdot 5NH_3$
Родия	34,6	35,2
Хлора	65,4	36,0
Аммиака		28,8
	100,0	100,0

Формула $Rh_2Cl_3 \cdot 5NH_3$, даваемая С. К. Девилем и Дебре, не верна, здесь, получается $[5NH_3ClRh]Cl_2$, теоретически содержащий 35,1% Rh, что близко подходит к полученным им результатам анализа. (*Ped.*).

вается. Поверхность слитка — часто голубоватого цвета. Если родий был предварительно сплавлен, как выше сказано, в со-прикосновении с известью, он оказывается свободным от кремния и от осмия, последние следы которого исчезают лишь при самом сильном накаливании, и он приобретает весьма ценные физические свойства. Будучи не столь белым и блестящим, как серебро, он по цвету похож на алюминий. Он тягуч и ковок, но лишь тогда, когда он совершенно чист, во всяком случае после сплавления. Не всякий обращающийся в торговле образец родия выходит с честью из этого испытания, даже если он легко обрабатывается, будучи получен проковкой тубки.

Плотность.

Плотность чистого сплавленного родия равна 12,1.

Сплавы.

Сплавы родия, те по крайней мере из них, которые мы изучали, очень любопытны, так как они представляют собой настоящие соединения, как то и следовало ожидать, приняв во внимание большое количество тепла, выделяющегося при их образовании.

Сплав с цинком. Нами уже был описан способ приготовления кристаллического сплава цинка с родием. Он не изменяется при действии на него соляной кислоты; но любопытно, что при доступе воздуха кислота заметно окрашивается в розовый цвет, что указывает на окисление обоих металлов при одновременном действии воздуха и кислоты.

Состав его следующий:

	найдено	вычислено для RhZn ₂
Родия	43,7	44,5
Цинка	56,3	55,5
	100,0	100,0

Сплав с оловом. Сплав олова с родием готовится по тому же способу. После обработки соляной кислотой остается черное, блестящее, кристаллическое вещество, плавящееся при высокой температуре, состав которого легко определяется следующим образом: при действии на него хлором, олово превращается в летучее хлорное олово, которое может быть определено в виде оловянной кислоты, а родий — в хлористый родий, розовато-красного цвета, соединение стойкое и не растворимое в

царской водке, состав которого $RhCl_3$; его можно восстановить водородом и взвесить родий в виде металла. Получается следующее соотношение:

	найдено	вычислено для SnRh
Олова	53,2	53,1
Родия	46,8	46,9
	100,0	100,0

§ 5. Платина.

Плавление.

После палладия, платина самый легкоплавкий металл этой группы. Если расплавить металл, затем сильно повысить температуру и выдержать его некоторое время при этих условиях, можно заметить испарение металла.

При затвердевании платина вспучивается; это явление наблюдалось до сих пор лишь только при затвердевании серебра. Чтобы вызвать вспучивание платины, надо предварительно выдержать ее продолжительное время в расплавленном состоянии в печи из извести, а затем внезапно открыть металлическую баню (т.-е. массу расплавленного металла. Ред.); при медленном охлаждении вспучивания не наблюдается. Для этого опыта следует брать платину в количестве от 500 до 600 грамм, не меньше.

Аффинаж.

Лучший способ получения чистой платины состоит в очистке ее плавлением в извести. В торговле встречается платина двукратной и трехкратной очистки, более или менее свободная от иридия, но содержащая всегда следы осмия и немного кремния. Плавка в извести в окислительном пламени очищает ее до высокой степени совершенства; осмий выделяется в виде осмевой кислоты, а кремний переходит в известковый силикат, который в виде бесцветной капли бежит по поверхности металла, пока, дойдя до края, не поглотится стенкой печи.

Физические свойства.

Сплавленная и очищенная платина — столь же мягкий металл, как медь, что было констатировано на Парижском Монетном Дворе; она белее обыкновенной платины и не обладает той

пористостью, из-за которой до сих пор не удавалось фабриковать изделий накладной платины¹.

Сплавленная платина обладает еще свойством сгущать на своей поверхности газы и зажигать горелку без огня.

Плотность такой платины равна 21,15 — меньше, чем у обычной платины, подвергнутой основательной проковке.

Способ плавления платины.

Мы приведем здесь описание устройства аппарата, с помощью которого нам удалось плавить платину в сравнительно большем количестве и отливать слитки, как это делается с обычными плавками металлами.

Горючее. Чаще всего мы пользовались светильным газом в качестве горючего. Можно, однако, пользоваться также водородом, дающим к тому же больше тепла, по крайней мере, если он чист. Горение поддерживается током кислорода, и нужное распределение газов достигается при помощи паяльной трубки, изображенной на фиг. 2, к описанию которой мы уже больше возвращаться не будем. Заметим лишь, что в случае плавки значительного количества платины, например от 12 до 15 кг, краны аппарата, в особенности тот, через который проходит светильный газ, должны иметь достаточно широкие каналы, с отверстием в 1 кв. см или по крайней мере в 75 кв. мм. Платиновый наконечник трубки, или, правильнее, отверстие для выхода кислорода, должно быть не менее 2 мм диаметром. Кислород должен быть под давлением от 4 до 10 см ртутного столба.

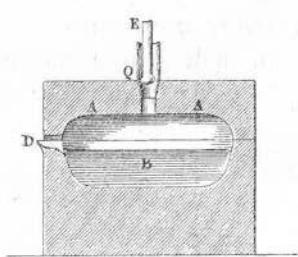
Печи из извести. Печь (фиг. 3), в которой происходит плавление, сделана из извести и обернута железными проволоками. Она состоит из двух частей: 1) свода АА, сделанного в цилиндрическом куске извести с продолбленным коническим

¹ Савар, владелец одной из главнейших парижских фабрик изделий накладной платины, произвел очень интересные исследования на эту тему, результаты которых мы не можем огласить, так как работа еще не закончена. По случаю этих опытов Савар любезно предоставил в наше распоряжение 4 килограмма платины, послужившей для выполнения наших первых опытов, а также главнейшие инструменты из прекрасной проковочной мастерской, где мы, благодаря ему, могли изучить физические свойства металлов, полученных нами при выполнении этой работы.

отверстием Q для ввода паяльной трубы E; 2) углубления B, сделанного в другом, также цилиндрическом куске извести. Углубление должно быть таково, чтобы слой расплавленной платины был бы толщиной не больше 3—4 см. С внешней стороны у D, слегка выпуклой, делают при помоши напильника желобок, слегка спускающийся внутрь, служащий одновременно как для выхода пламени, так и для выливания металла. Для производства плавки собирают отдельные части этого аппарата из извести так, как указано на рисунке; затем, держа в руке трубку (фиг. 1), открывают кран H,пускают довольно слабый ток горючего газа, и поворачиванием крана Oпускают необходимый для горения кислород. Пламя вводят в аппарат через отверстие Q (фиг. 3), стараясь избежнуть возможного небольшого взрыва, от которого прибор мог бы пострадать. Медленно нагревают стенки печи, увеличивая мало-по-малу подачу газа, пока не будет достигнута максимальная температура.

Вводя через D в пламя платиновую полосу, можно найти точку с наивысшей температурой, т.-е. ту точку, где плавление происходит быстрее всего; это место пламени можно по желанию поднять или опустить, освобождая гайку P (фиг. 1) и опуская или подымая выход из платинового наконечника, через который проходит кислород. Гайку закрепляют и через отверстие D вводят платину небольшими порциями. Если платина взята в виде полосок толщиной менее 1 мм, то еле успевают их просунуть,— они плавятся сразу, как только попадают, в печь. Кислород должен бытьпущен под некоторым давлением, примерно 4—5 см ртутного столба, тогда расплавленная платаина примет вращательное движение, что способствует равномерному прогреванию всей массы.

Если, достигнув полного плавления и окончательной очистки платины, о чём можно судить по прекращению образования стекловидного вещества на поверхности металла, не желают ее выливать, то уменьшают мало-по-малу приток обоих газов, оставляя при этом очень небольшой избыток восстановливающего газа; благодаря этому происходит быстрое образование воды и углекислого газа за счет горючего газа и разство-



Фиг. 3.

1/8 нат. величины.

ренного в платине кислорода; при этом в металлической массе происходит заметное кипение. Мало-по-малу происходит затвердевание всей массы, и тогда тушат огонь.

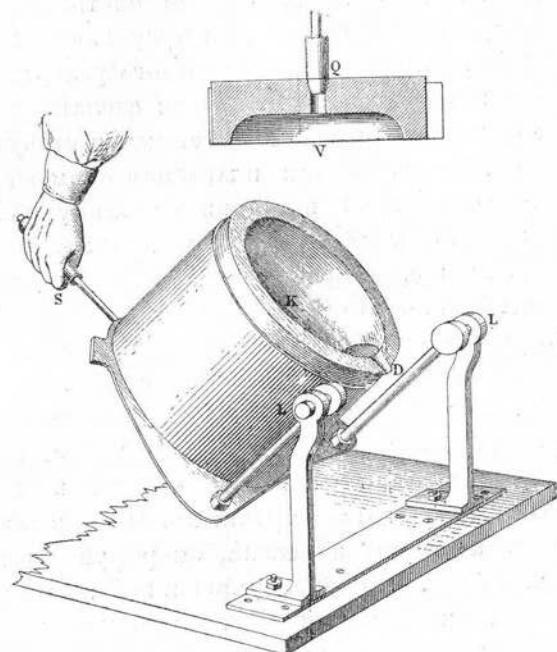
На своде печи всегда находят затвердевшие брызги платины; по окончании опыта их очень легко отделить.

Отливка платины. Для отливки платины надо приготовить массивную форму из толстого чугуна, основательно настертую графитом, или форму из ретортного угля, или же, наконец, из извести; последнюю очень легко сделать из пластинок соответствующего материала, скрепленных и стянутых железной проволокой. По окончании плавления снимают крышку с печи, последнюю зажимают щипцами и платину выливают, не торопясь, как будто бы имели дело с обычным металлом. Единственное затруднение, которое преодолевается при некотором навыке состоит в том, что трудно одновременно рассмотреть поверхность раскаленной жидкости и зияющее отверстие формы, что однако необходимо для успеха дела.

Аппарат для отливки. Не следует пользоваться щипцами при отливке более 3 или 4 кг платины: слишком велика опасность, так как щипцы или какая-нибудь часть аппарата могут оказаться недостаточно прочными. Надо в таком случае пользоватьсяся (как это мы и делали, оперируя зараз с 12 кг платины) печью (фиг. 4), сконструированной по тому же принципу, как и вышеописанная, но состоящей, в виду ее громоздкости, из кусков извести, сложенных, наподобие кирпичной кладки, в цилиндрическом аппарате из листового железа; укладываются они очень легко. Затем выдалбливают углубление K. Свод V в свою очередь состоит из нескольких сложенных кусков извести, скрепленных весьма прочным железным обручем, снабженным стягивающим винтом; после того как куски извести будут хорошо собраны и затянуты, обработка поверхности свода и просверливание отверстия Q не представит никаких затруднений. Печь может опрокидываться благодаря шарнирному приспособлению LL, расположенному таким образом, что шарнирные скрепления и отверстие для выливания D находятся на одной горизонтальной прямой; если теперь взяться за прикрепленную к цилинду ручку S и приподнять ее, весь аппарат повернется вокруг оси LL и вся находящаяся на дне печи жидкость выльется через D, причем точка D сама останется на месте. Прежде чем приступить к отливке

платины, можно испробовать эту чрезвычайно простую проце-
дуру, наполнивши печь ртутью и вылив ее.

Принципы устройства аппаратуры. Принципы,
на которых мы основывались при конструировании наших
аппаратов, очень просты.



Фиг. 4.

1/8 нат. величины.

1) Известь, повидимому, наименее теплопроводное из всех известных веществ; при толщине стенок не более двух сантиметров, наполненный расплавленной платиной аппарат имеет на наружной поверхности температуру не выше 150°.

2) Известь, по сравнению с другими веществами, лучше всего испускает теплоту и свет; благодаря этому она и применяется для получения Друммондова света. Это, следовательно, лучший материал для стенок отражательной печи подобного рода.

3) Известь взаимодействует со всеми находящимися в платине примесями, от которых ее необходимо освободить, как желево, медь, кремний и т. п., превращая их в легкоплавкие шлаки, поглощаемые потом пористой массой извести.

Она действует подобно капели, очищающей расплавленный металл.

Произведенный в Нормальной школе (*École Normale*) опыт, при котором применялись наполненные светильным газом и кислородом газометры емкостью от 1400 до 1500 литров, а также шарнирный аппарат, о котором только что шла речь, дал следующие результаты.

Расход кислорода. В течение сорока двух минут, включая сюда промежуток времени, необходимый для регулировки газов и для выполнения манипуляций, производившихся ощущью, что неизбежно при работе с незнакомым еще прибором, нами было расплавлено 11,595 кг платины в виде русской монеты. После расплавления надо было произвести аффинаж металла, содержавшего немного осмия и значительное количество кремния, а затем последовала отливка в форму из ретортного угля, в котором металл довольно долго оставался жидким. Кислорода было израсходовано 1200 литров, потеря же в весе платины равнялась 1235 г; половина этого количества приходилась на механические потери через разбрзгивание во время отливки; действительная же убыль в весе оценена нами в $\frac{1}{2}\%$ от веса взятой платины, что приблизительно соответствует количеству содержащихся в металле примесей¹.

Таким образом, для плавки и аффинажа каждого килограмма платины требуется 100 литров кислорода. Однако, на аффинаж его тратится почти столько же, сколько и на плавку; в подобных опытах, сделанных с очень чистой платиной, в количестве 3 кг, принадлежавшей Савару (*Savard*) (количество весьма незначительное для такого определения), для плавления каждого килограмма платины оказалось необходимым всего лишь 60 литров кислорода.

Качество слитков. Отливка платины требует тех же предосторожностей, что и отливка серебра. Оперируя с платиной и инструментами Савара, благодаря любезности которого мы имели возможность много раз переплавлять металл, мы с одним и тем же материалом получали слитки то неудачные,

¹ Служившая для наших опытов платина была нам любезно предоставлена гг. Демути (*Desmoutis*) и Шапюи (*Chapuis*). В другом опыте, также с русской монетой, получением которой мы обязаны любезности Маттей (*Matthey*) из Лондона, из 3,110 кг убыло 10 г, т.-е. $\frac{1}{311} = 0,0032$.

пузыристые, хотя и ковкие, то, и притом чаще всего, безупречные, подобные получаемым из самых мягких металлов. Эта операция требует особой сноровки, что целиком зависит от практики¹.

Плавка одного килограмма аффинированной платины обходится не дороже 0,40 франка, а килограмма чистой платины 0,24 фр.²

Преимущества плавки платины. Предложенный нами метод дает прекрасные результаты, будучи применен для регенерации старой платины. За исключением иридия и родия, ни один посторонний металл не остается в платине после плавки и аффинажа его по описанному способу. Все легко поглощаемые платиной вещества—сера, фосфор, мышьяк, золото, которым ее паяют, железо, медь, палладий, осмий,—все они отделяются либо вследствие окисления и поглощения известью, либо вследствие испарения. Если платина содержала золото или палладий, последние выделяются в виде пара, и их можно легко собрать, пустивши вырывающееся из печи пламя в глиняную трубу, где и оседают все посторонние летучие вещества, за исключением осмевой кислоты; последняя конденсируется, если на пути прохождения паров поставить сосуд, наполненный аммиаком. Впрочем, осмий частично садится в трубке в виде металла, оттого ли, что он улетучивается и уносится током газов, или может быть оттого, что образовавшаяся в печи осмевая кислота восстанавливается, попадая в трубу.

Видоизменение описанных аппаратов. Можно несколько изменить форму печей, примененных нами, сделать их эллиптическими или прямоугольными в случае плавки при помощи двух паяльных трубок. Понятно, что таким образом можно расплавить неограниченное количество платины: на это обстоятельство обратили внимание все присутствовавшие на наших опытах лица, и они, как и мы сами, убедились, что платина легко сжижается и отливается; выплавленная в предварительно подогретые до 500—600° формы из известия, она долго остается расплавленной. Впрочем, можно сплавлять

¹ Здесь пропущено: приготовление кислорода и приборы для его добывания. Ред.

² Пропущено: приготовление водорода. Ред.

платину в нескольких печах, по 25—50 кг в каждой, и отливать металл в форму из всех печей одновременно, как отливают сталь. Мы советуем однако держаться правила, чтобы слой платины в печи был не толще 4—5 см, так как металл этот не так уже хорошо проводит тепло и потому трудно его расплавить целиком в более толстом слое; в противном случае его следует непрерывно размешивать либо током газов, выходящих из паяльной трубки, либо стержнем из хорошо обожженной извести или магнезии. При несоблюдении этих мер, плавка и аффинаж могут не привести к желаемым результатам.

Плотность.

Плотность сплавленной платины оказалась равной 21,15.

Сплавы платины.

О л о в о. Олово и платина образуют сплав, хорошо кристаллизующийся в кубах или может быть в ромбоэдрах, но с углами очень близкими 90° ; грани не обладают сильным блеском. Состав сплава соответствует формуле Pt_2Sn_3 :

	найдено вычислено для Pt_2Sn_3	
Платины	52,9	52,6
Олова	47,1	47,4
	100,0	100,0

Получается он сплавлением платины с шестикратным весовым количеством олова; массе дают медленно остывать и растворяют затем избыток олова в соляной кислоте; остается сплав в виде прекрасной жеоды.

Ц и н к. Сплавы платины с обычными металлами¹ почти все изучены и представляют мало интереса. Цинк, повидимому,

¹ В виду того, что платиновые металлы не удавалось расплавить, пользуясь применявшимися до сего времени методами, не было серьезных попыток приготовить из них настоящих сплавов. Однако Шапюи показал нам сплав платины с родием, полученный прессованием губки и показавшийся нам довольно однородным; мы его расплавили с большей легкостью, чем родий. После аффинажа, при котором выделилось немного кремния и осмия, сплав прекрасно поддавался обработке. По наблюдениям Шапюи, он не изменяется от действия царской водки, так что он может служить чрезвычайно ценным материалом для фабрикации химической посуды. Этот сплав должен содержать 80% родия (см. дальше при других сплавах).

соединяется с платиной и образует кристаллический сплав, получаемый сплавлением платины с избытком цинка, с последующей обработкой соляной кислотой, в которой избыток цинка растворяется. Очень трудно помешать небольшому количеству платины избегнуть действия цинка, вследствие чего в наших анализах платины оказывалось больше, чем требуется формулой Pt_2Zn_3 , изображающей состав и полученной из следующих соотношений:

Цинка	80,4
Платины	69,6
	100,0

§ 6. Иридий.

Приготовление.

Иридий был получен нами из мелкого или же измельченного сплавлением с цинком осмистого иридия¹ (стр. 228) обработкой его пятикратным весовым количеством перекиси бария², с соблюдением предосторожностей, указанных нами по поводу приготовления рутения. Полученное черное вещество отделяется от осмииевой кислоты продолжительным кипячением с царской водкой. Вещество растворяют затем в серной кислоте, взятой в количестве строго необходимом для отделения находящегося в жидкости бария, количество которого должно быть точно известно. Раствор хлоридов металлов окрашен в темный желтовато-красный цвет; после прибавления избытка соляной кислоты, жидкость выпариваются; к концу выпаривания кладут в жидкость хлористого аммония в кусках до насыщения, и во всяком случае в количестве гораздо большем, чем требуется для осаждения иридия. Выпаривают досуха в сушильном шкафе при 60° или на водяной бане и, когда окончательно исчезнет запах соляной кислоты, вещество промывают концентрированным раствором хлористого аммония до тех пор, пока он не перестанет окрашиваться; при этом отмываются родий и неблагородные металлы; под конец промывают более

¹ Этот осмистый иридий легко извлекается из платиновых остатков, либо промыванием, либо обработкой их свинцом и глетом. См. выше в параграфе „Родий“ (стр. 236). Мелкий осмистый иридий отделяется просеиванием через шелковое сито.

² Или же тройным весовым количеством перекиси бария и равным количеством азотнобариевой соли.

слабым раствором хлористого аммония. На фильтре остаются розовая рутениевая соль Клауса и главным образом хлороиридат аммония. Находящийся на фильтре черный хлороиридат аммония сушат и прокаливают при температуре начала красного каления, вызывая таким образом полное разложение аммониевых солей и неполное разложение хлоридов металлов. Током водорода отнимаются последние следы хлора и кислорода и получается губчатый металл, в котором не могло образоваться сплава. Иногда из него удается извлечь царской водкой немного платины, после чего ее не остается ни следа. Точно также можно извлечь немного осмия, но не до конца, — ничтожное количество его остается. Полученный порошок сплавляют со смесью селитры и едкого кали, затем тщательно промывают, нагревают добела в угольном тигле, причем масса спекается, после чего помещают в маленькую печь из известки (фиг. 3), нагреваемую при помощи чистого водорода и кислорода. Массу сильно прокаливают некоторое время в окислительном пламени (о чем можно легко судить, внеся в выходящее из печи пламя спичку или железную проволоку: они должны искрить при горении). Достигнув полного исчезновения запаха осмия, увеличивают ток обоих газов так, чтобы кислород выходил из газометра под полным имеющимся там давлением, т.-е. по крайней мере 4—5 см ртутного столба, сохраняя однако необходимую пропорцию между кислородом и водородом. При этом иридий понемногу плавится и становится наконец жидким, как ртуть. Чтобы расплавить 25 г иридиев, приходится израсходовать по крайней мере от 200 до 300 литров кислорода и, следовательно, вдвое больший объем водорода, при условии, что печь была уже предварительно нагрета. Светильный газ в Париже недостаточно чист, отчего мы и не могли им пользоваться для этой цели.

Нам удалось сплавить для Якоби слиток иридиев весом 267 г, содержащего следы осмия, исчезнувшие затем при аффинаже. Реньо определил теплоемкость иридиев и впервые показал, что она находится в согласии с известным законом теплоемкости простых тел; имевшееся у него вещество было, следовательно, очень чисто и содержало, на худой конец, лишь следы рутения.

Слиток иридиев имеет чистобелый цвет, похож на полированную сталь и имеет тот же блеск. Он деформируется

от удара, немного сплющивается и ломается как кристаллический металл. Накаленный добела, он несколько более ковок, и нам думается, что при этой температуре с помощью проковки можно уничтожить его кристаллическую (крупно-кристаллическую. *Ped.*) структуру и сделать его мягким, как это делают с цинком и с некоторыми алюминиевыми сплавами¹.

Плотность.

Плотность сплавленного иридия та же, что и плотность платины, т.-е. 21,15.

Сплавы.

Сплавы иридия с обычновенными металлами были известны и раньше, но среди них два сплава представляют собой настоящие соединения и достойны потому более детального изучения: это сплавы иридия с цинком и с оловом. Сплавы эти кристалличны и имеют вполне определенный состав, как это видно из анализа приготовленного нами сложного сплава олова с некоторыми платиновыми металлами.

Олово. Взявши для опыта избыток олова, каковой был затем удален растворением в соляной кислоте, мы получили вещество в прекрасных кристаллах, имевшее после обработки газообразным хлором следующий состав:

	отношение эквивалентов		
Платины	32,0	0,235	
Иridия	19,5	0,198	2
Родия	1,2	0,024	
Олова	47,3	0,803	3
	100,0		

Если сплавить осмистый иридий с пяти- или шестикратным весовым количеством олова, продолжительное время выдержать сплав в угольном тигле при температуре светлокрасного каления, дать ему медленно остывь и обработать затем соляной кислотой, в которой растворится олово со следами иридия, получается кристаллический осмий в виде мелкой пыли, который может быть отделен просеиванием через сито, и красивый,

¹ Насколько нам известно, Гюло (*Hulot*) из Парижского монетного двора впервые применил этот механический способ уничтожения кристаллической структуры, с целью сделать ковками и поддающимися обработке те металлы, которые хорошо кристаллизуются при затвердевании.

блестящий сплав в виде крупных кристаллов, грани которых образуют углы в 90° . Кристаллы кубической формы и образуют часто сростки в виде воронок, подобные сросткам кристаллов поваренной соли. Кристаллы эти нередко бывают длиной в несколько мм; царская водка на них не действует.

Анализ производится следующим образом: вещество в лодочке помещают в фарфоровую трубку и при температуре светлокрасного каления подвергают действию тока сероводорода; образуется летучее сернистое олово, которое можно собрать, и остается иридий, совершенно свободный от олова. Этот метод вытеснения олова в виде летучего сульфида весьма совершенен: им часто пользуются в лаборатории Нормальной школы при производстве анализов. Таким образом было получено:

Олова	56,6
Иридия	43,4
	100,0

Наиболее подходящая к этим числам формула следующая: Sn_2Ir ; согласно этой формуле должно быть 54,6% олова; надо однако принять во внимание, что осмистый иридий, из которого был приготовлен сплав, содержал некоторое количество родия, эквивалент которого вдвое меньше эквивалента иридия, так что с этой оговоркой можно считать, что формула Sn_2Ir вполне оправдывается результатами нашего анализа.

Цинк. Сплав иридия с цинком не кристалличен и не представляет никакого интереса.

Иридий и платиновые металлы.

Сплавы платиновых металлов с иридием были предметом длительного изучения, результаты которого мы здесь приведем.

Иридий с платиной соединяются очень легко, когда иридия немного, настолько легко, что редко попадается на рынке образец платины, совершенно не содержащий иридия.

Совершенно чистая платина мягка, как серебро, ковка, как золото; при содержании же хотя бы следов иридия она приобретает некоторую жесткость, что в большинстве случаев является ценным качеством. Свойство это было замечено уже Берцелиусом. Раньше придерживались мнения, что достаточно очень небольшого количества иридия, чтобы платина делалась ломкой и не поддавалась обработке; это действительно имеет

место в тех случаях, когда, как это часто бывает, невольно получают сплав платины с иридием при совместном осаждении этих металлов. Ясно, что одним проковыванием нельзя сделать этот сплав однородным, так как в большинстве случаев при этом не получается достаточного сцепления между разнородными частицами. Совсем иначе обстоит дело после сплавления этих металлов: получающийся сплав ковок, обладает в то же время некоторой упругостью, что в большинстве случаев является ценным качеством металла. Мы были очень удивлены, в начале наших опытов, когда, сплавивши сырую платину, мы получили очень легко обрабатываемый металл; Савар, большой знаток в этих вещах, принял его даже за обыкновенную, очень мягкую платину.

Выбирая образцы руды с возрастающим содержанием осмистого иридия и, наконец, прибавляя определенные количества иридия или осмистого иридия либо к чистой платине, либо к богатой руде, нам удавалось иногда вводить 16, 18 и даже 20% иридия с небольшим содержанием родия и получать при этом сплавы, все же сравнительно хорошо поддающиеся механической обработке.

Сплавы эти значительно более стойки к нагреванию и к действию царской водки, но при продолжительном действии ее они все же поддаются травлению, даже в случае большого содержания иридия. Лица, которые пожелают повторить наши опыты, пользуясь приведенным ниже описанием их, должны обратить внимание на то, что констатированные нами свойства этих металлов в сильной степени зависят от способов их плавки и аффинажа.

Нам удалось за последнее время, пользуясь принадлежащими знаменитому санктпетербургскому академику Якоби очень ценными материалами, проделать очень точные опыты в целях изучения свойств сплавов платины с иридием. Эти исследования были произведены в лабораториях Нормальной школы и на парижском Монетном дворе в присутствии Якоби, прибывшего туда по поручению русского правительства для изучения всех технических вопросов, связанных с плавкой платины и ее сплавов¹.

¹ Отчет об этих работах см.: Б. С. Якоби. О платине и применении ее для чеканки монеты. Спб. 1861. (Ред.).

Платина и иридий. Были приготовлены следующие сплавы плавлением в печи из извести, при чем в качестве исходных продуктов были применены продажная платина и иридий в виде прокованной губки, подобной прокованной губчатой платине:

	I	II	III	IV
Платины	80	90	95	92,5
Иридия	20	10	5	7,5
	100	100	100	100

Последний сплав по составу отвечает лишь приблизительно приведенным числам, так как он был приготовлен сплавлением обрезков, оставшихся от предыдущих сплавов, с таким расчетом, чтобы полученный сплав соответствовал приблизительно числам 92,5 и 7,5.

Эти сплавы были расплавлены и очищены до высокой степени совершенства, без всяких затруднений и почти без потерь. Сплавы были прокованы в листы без отжига, на холоду, и они не давали при этом трещин; поверхность их была очень чиста. На одной стороне листов, соответствовавшей верхней части слитка, поверхность была не совсем однородна, что впрочем замечалось лишь при нагревании металла до белого каления; этим недостатком обладали те части поверхности металла, где он при затвердевании подвергался кристаллизации и вспучиванию: это именно то, что золотых и серебряных дел мастера называют „шелком“; этот слой должен быть тщательно удален до обработки слитка, в противном же случае, при работе с любым драгоценным металлом, можно натолкнуться на подобные неприятности. Мы же имели для своих опытов столь небольшое количество металла, что принять эти меры предосторожности оказалось невозможным.

Чем сплав богаче содержанием иридия, тем он более тверд и упруг, но не теряет своей ковкости, тем он более стоек по отношению к царской водке; но стойкость эта все же относительна, даже у сплава, содержащего 20% иридия.

Дальнейшие опыты показали, что, вводя значительно большее количество иридия, можно получить сплавы ковкие и более стойкие.

Из этих сплавов были выбиты медали и монеты, рельефы на которых вышли очень хорошо; цвет их белее, чем у обыкновенной платины.

Эти медали были взвешены в опытной лаборатории Монетного двора¹, при чем плотности их оказались следующие:

№ I	21,37
№ II	21,30
№ III	21,21
№ IV	21,20

Эти числа указывают на то, что металлы были прокованы весьма основательно.

Для получения резкого рельефа при выбивании медалей следует нагреть металл до яркого белого каления.

Нами сделано по поводу этого маленькое наблюдение, о котором стоит упомянуть, хоть мы и не придаем ему большого значения.

Медали из серебра, меди, золота и из платины выбиваются тем легче, чем ниже плавится металл, как-будто размягчение металла необходимо для передвижения частиц в горизонтальном направлении, с периферии к центру круга, где должен получиться рельеф, под влиянием вертикального давления. Опыты Томсона и Тиндаля со льдом заставляют думать, что гипотеза эта не лишена некоторого основания.

Сплавы эти характерны в том отношении, что с возрастанием содержания иридия увеличивается их твердость и стойкость по отношению к царской водке, ковкость же при этом не уменьшается.

Платина, иридий и родий. Тройной сплав родия иридия и платины был нами получен впервые непосредственно сплавлением платины или ее руды с платиновыми остатками, получаемыми на платиновых заводах осаждением железом из растворов, не содержащих более платины и палладия.

Мы укажем далее состав этой весьма сложной смеси, содержащей значительное количество родия.

Позднее нами был получен от Шапюи прекрасный иридевый сплав, очень твердый и упругий и в то же время весьма ковкий; состав его оказался следующий:

Платины	75,2
Иридия	23,3
Родия	1,7
	100,2

¹ Эти медали находятся в Горном музее в Ленинграде, фотографии их помещены в Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов, вып. 6, 1928, стр. 18. (Ред.).

Очень тонкий лист (весом в 1 г) из этого сплава пролежал почти целый месяц в царской водке и растворился всего только наполовину, хотя царская водка обновлялась каждые два дня.

По полученным нами от эльзасских химических заводов сведениям, эти сплавы, даже с меньшим содержанием иридия, значительно слабее подвергаются действию кипящей серной кислоты, чем чистая платина; они вероятно найдут себе применение.

Изготовленная из этих сплавов лабораторная посуда не столь мягка, как платиновая, почему мы и считаем ее очень удобной.

Выпущенный фабрикой Демути и Шапюи другой сплав оказался очень хорошего качества, очень твердым, более стойким к кислотам по сравнению с обычной платиной. Анализ его дал следующие результаты:

Платины	91,2
Иridия	5,4
Родия	4,1
	100,7

Мы опишем немного ниже экономичный способ приготовления этих сплавов.

§ 7. Осмистый иридий.

Различные образцы осмистого иридия сильно разнятся друг от друга по виду, по составу и даже по химическим свойствам.

Мы скажем о нем в этом параграфе лишь несколько слов и вернемся мы к этому вопросу при описании анализов.

Плотность осмистого иридия сильно колеблется; надо заметить, что для определения этого физического свойства необходимо пользоваться тщательно обработанными образцами. Это вещество настойчиво удерживает посторонние загрязняющие его вещества, так что для очистки его часто требуются весьма сложные манипуляции. Применяемые для очистки его способы, как увидим, очень разнообразны.

1) Вещество прокаливают при температуре белого каления с бурой в глиняном тигле и прибавляют туда гранулированного серебра в количестве в два или два с половиной раза большем по сравнению с весом взятого осмистого иридия. Осмистый иридий переходит в серебро; королек очищают,

в случае надобности, небольшим количеством плавиковой кислоты, растворяют его в азотной кислоте и промывают остаток.

2) В случае, если не все зерна достаточно блестящи, можно сплавить их с содой в платиновом тигле.

Наконец, после определения плотности, измельчают зерна в ступке Абиха, просеивают через сито для отделения мелких частиц, кипятят зерна в азотной кислоте, промывают и сушат их. Часто случается, что при вторичном определении плотности получается большее число, вследствие отсутствия примесей, отделенных при размельчении и просеивании. При работе с русским зернистым осмистым иридием были найдены следующие числа для плотности:

После сплавления с бурой и серебром	20,2
После сплавления с содой	20,5
После повторного измельчения и просеивания	20,8

Нам думается, что последнее число все же недостаточно высоко, так как в данном образце осмистого иридия содержались лишь следы рутения и родия, и вследствие этого плотность должна была бы быть примерно равной 21,2, т. е. средней величине между плотностями иридия и осмия.

Плотности различных образцов осмистого иридия будут приведены дальше, вместе с их составами.

Выходы.

Платиновые металлы могут быть разделены на две группы:

эквивалент 53	плотность	эквивалент 98,5	плотность
Рутений	11,8	Осмий	21,4
Родий	12,1	Иридий	21,15
Палладий	11,4	Платина	21,15

Все эти металлы размещены, в пределах группы, в порядке обратном их плавкости, так как более тяжелый металл в то же время более тугоплавок по сравнению с соответствующим более легким металлом; далее мы размещаем металлы в порядке понижения их температур плавления:

Осмий. Рутений. Иридий. Родий. Платина. Палладий.

Платиновые металлы образуют таким образом правильную и полную серию, в которой, повидимому, все члены имеются налицо.

Кристаллизующиеся сплавы этих металлов близки друг к другу по своему составу и по необыкновенной стойкости к кислотам; мы перечислим их:

Осмий не образует сплавов определенного состава

Родий и олово RhSn

Рутений и олово RuSn₂ кубич.

Иридий и олово IrSn₂ кубич.

Родий и цинк RhZn₂

Иридий и цинк Ir₂Zn²

Платина и олово Pt₂Sn₃ кубич.

Платина и цинк Pt₂Zn₃

Палладий и олово Pd₃Sn₂

ГЛАВА II.

Анализы и испытания платиновых руд.

§ 1. Методы анализа.

Состав руд.

Платиновые руды содержат следующие составные части:

1) Песок. Некоторое количество его всегда остается после промывания руды. Песок этот содержит кварц, циркон, хромистый железняк; в русской руде он, кроме того, богат титанистым железняком.

2) Осмистый иридий. Осмистый иридий находится во всех платиновых рудах, в разных видоизменениях, уже давно изученных Берцелиусом на русской и колумбийской платине; он бывает либо в виде блестящих пластинок, редко с кристаллическими гранями, либо в виде мелких зерен, поверхность которых делается шероховатой при действии царской водки, как это имеет место при обработке сырой платины; либо, наконец, в виде мелких пластинок похожих на графит, которые, благодаря своим малым размерам, легко могут быть отделены просеванием через сито. Мы всегда находили эти три разновидности осмистого иридия в проанализированных нами рудах.

3) Платина, иридий, родий и палладий, повидимому, в виде сплава; трудно допустить тут присутствие осмия в заметных количествах, так как в большинстве случаев руды при обработке их царской водкой выделяют чрезвычайно мало осмиевой кислоты; а между тем это вещество легко заметить по запаху в парах окислов азота, выходящих из сосуда, где происходит обработка царской водкой.

4) Медь и железо находятся в руде в виде металлов; железо же, находящееся в песке, не растворяется в кислотах.

5) Золото и, может быть, чаще, чем это принято думать, небольшое количество серебра. Хлористое серебро растворяется весьма заметно в царской водке и в хлористом аммонии; его поэтому не следует искать ни в нерастворимом остатке, ни в платине; он скорее всего окажется в палладии, вместе с которым он осаждается в виде цианистой соли. Очень редко попадается палладий, приготовленный по принятым до сего времени способам, совершенно не содержащий серебра и даже меди. Тем не менее, мы не находили и не определяли серебра в рудах, результаты анализов которых мы собираемся привести; но все же мы не считаем себя вправе утверждать, что серебро в них отсутствовало совершенно.

Песок. Для определения количества песка берут навеску в 2 г руды, стараясь выбрать ее таким образом, чтобы состав ее соответствовал среднему составу образца руды. Затем берут небольшой глиняный тигель, вроде тех, в которых прокаливают золото на монетном дворе, или же обыкновенный тигель с гладкими стенками и сплавляют в нем немного буры, стараясь, чтобы слой ее покрыл стенки тигля; в него кладут от 7 до 10 г чистого гранулированного серебра, навеску платиновой руды, затем около 10 г сплавленной буры и, наконец, один или два кусочка древесного угля. Серебро сплавляют, стараясь поддерживать температуру несколько выше точки плавления, чтобы бура была совсем жидкой и могла бы растворить неметаллические составные части руды, входящие в состав песка; буру размешивают трубочкой. Тиглю дают затем остывть и отделяют серебряный королек, содержащий в себе осмистый иридий, платину и все сопутствовавшие ей металлы; в случае надобности обрабатывают небольшим количеством разбавленной плавиковой кислоты для удаления последних следов буры. Его затем сушат, нагревают до слабокрасного каления и, наконец, взвешивают. Вычитая вес королька из суммы весов навески руды и взятого для сплавления серебра, узнают вес находившегося в руде песка¹.

¹ Некоторое количество меди и др. неблагородных металлов переходит в буру, поэтому количество песка, полученное этим методом, будет несколько выше истинного. (Прим. ред.).

Пример:

Вес полученного после сплавления:

Серебряного королька 9,162 г }
Отсюда количество песка 0,059 9,221 г

Определение песка имеет большое значение, так как таким образом узнают содержание единственной беспенной составной части весьма ценной руды; эта весьма простая операция чрезвычайно важна, так как она дает возможность судить о ценности руды; она, кроме того, проделывается настолько быстро, что имеет смысл повторить ее с несколькими навесками.

Осмистый иридий. Для определения осмистого иридия берут вторично навеску в 2 г сырой платины; отвешивать ее следует очень тщательно. Навеску обрабатывают царской водкой¹ при 70°² до полного растворения платины; время-от времени сливают жидкость и наливают свежую царскую водку, пока она, наконец, после 12—15-часового соприкосновения с веществом не перестанет окрашиваться. Эта операция очень длительна, но не требует никакого присмотра. Жидкость сливают каждый раз очень тщательно, и при этом надо внимательно следить, не образуется ли на дне стакана осадок из металлических блестков. В случае надобности сливают жидкость через фильтр, стараясь, однако, чтобы как можно меньше осмистого иридия попадало на бумагу. Растворение платины следует производить в широком стакане³; для предотвращения разбрзгивания жидкости, вследствие обильного выделения из царской водки пузырьков газов, стакан следует прикрывать воронкой. Остающийся после этой операции порошок осмистого иридия, смешанный с песком, промывают декантацией,

¹ Применявшаяся нами царская водка была приготовлена незадолго до употребления смешением 3 объемов чистой концентрированной соляной кислоты и 1 объема концентрированной азотной кислоты.

² Мы пользуемся деревянным сушильным шкафом, нагреваемым маленькой газовой горелкой.

³ Мы пользуемся для этой цели прекрасными цилиндрическими стаканами из богемского стекла, столь употребительными в Германии и выписанными нами из Праги. Эти стаканы были бы очень полезны в наших лабораториях; единственным препятствием к распространению их у нас является французская таможня.

присоединяют к нему осмистый иридий, оставшийся на фильтре, для чего последний сжигают (рекомендуется впрочем, прежде чем сжигать фильтр, снять с него насколько возможно приставшие твердые частички), и взвешивают, наконец, весь нерастворившийся в царской водке твердый остаток. Вычитая из полученного веса определенный перед этим вес песка, узнают вес чистого осмистого иридиев. Таким образом получены следующие числа для калифорнийской руды, о которой перед этим шла речь:

Осмистый иридий и песок	81 мг
Песок	59 "
Осмистый иридий	22 "

Можно воспользоваться для этой операции серебряным корольком, служившим для определения песка. Следует растворить сначала серебро в азотной кислоте, хорошо отмыть остающуюся, почти неизменившуюся руду и обработать последнюю царской водкой, с соблюдением всех указанных выше мер предосторожности.

Чтобы сущность этих двух операций стала понятной, необходимо заметить, что серебро не растворяет осмистый иридий, а лишь только смачивает его весьма совершенно; последний, следовательно, целиком остается во внутренней части сплава также, как и платиновая руда, тоже не растворяющаяся заметно в серебре из-за содержащегося в ней железа, не соединяющегося с серебром. Серебро играет лишь роль связывающего средства, оно отделяет осмистый иридий чисто механически, так что последний остается после обработки в неизменном виде.

Платина и иридий. Полученный после обработки сырой руды царской водкой раствор выпаривают при низкой температуре почти досуха, приливают немного воды для растворения остатка (если остаток не растворится нацело в воде, надо снова прибавить царской водки и выпарить) и двойной против воды объем чистого спирта; туда же кладут чистого кристаллического хлористого аммония в довольно большом избытке. Смесь слегка нагревают для растворения хлористого аммония, размешивают раствор и оставляют его затем в покое на сутки. Образующийся желтый, оранжево-желтый или даже цвета киновари осадок содержит платину и иридий, но некоторое количество их остается в растворе. Осадок этот отфильтровывают, промывают спиртом крепостью 75° по Гей-Люссаку,

переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель и высушивают в таком виде в сушильном шкафе; вставив затем тигель для верности в другой, больший платиновый тигель, нагревают его постепенно до красна, снимают, наконец, крышки с тиглей и сжигают фильтр при возможно низкой температуре. После озоления фильтра бросают в тигель раз или два по кусочку бумаги, пропитанной скрипидаром, что вызывает восстановление окиси иридия и выделение последних следов осмия¹; эта процедура совершенно подобна той, которой пользуются для обжига мышьяковистых металлов. После этого доводят температуру до белого каления и прокаливают тигель до постоянного веса; еще лучше под конец (когда все горючее сгорит и уже после взвешивания полученной *иридистой платины*) вести прокаливание в атмосфере водорода, пользуясь для этой цели платиновой лодочкой. Полученную платину растворяют затем в разбавленной четырех-или пятикратным весовым количеством воды царской водке, заменяя последнюю время от времени свежей порцией, пока она наконец не перестанет окрашиваться: растворение нужно вести при 40 или 50°. Нерастворившийся остаток, представляющий собой чистый иридиев, взвешивают².

Отделенный фильтрованием от *желтой платиновой соли* (хлороплатинат аммония) раствор выпаривают до обильного выделения кристаллов хлористого аммония, дают остывть и декантируют жидкость через фильтр; на нем остается небольшое количество темнофиолетовой соли, представляющей собою хлороиридат аммония с небольшой примесью платиновой соли³. Соль промывают сперва раствором хлористого аммония, затем спиртом. Эту соль прокаливают, восстанавливают в случае надобности в струе водорода⁴, придерживаясь данных нами по поводу

¹ Это указание Берцелиуса чрезвычайно важно; никогда не следует им пренебрегать при выполнении подобного рода работ.

² Проверка: трудно плавится в пламени маленькой горелки с гремучим газом (фиг. 2), не выделяет запаха осмия; сплавленный, он белого цвета и ломкий, поверхность его без побежалости.

³ Не лишне, после удаления спирта нагреванием, прибавить к жидкости несколько капель азотной кислоты для окисления иридия.

⁴ Если недостаточно сильно прокалить иридиев, в нем удержится хлор; не следует опасаться образования сплава платины с иридием трудно разделяемого царской водкой. Предложенный Берцелиусом и Клаусом метод восстановления водородом очень хороши.

желтой платиновой соли указаний, и взвешивают. Этот *платинистый иридий* присоединяется к полученной ранее иридистой платине и вместе с ней обрабатывается царской водкой. Оставшееся нерастворимое вещество, представляющее собою иридий, сильно прокаливают и взвешивают. Вычитая полученный вес из суммы весов иридистой платины и платинистого иридия, узнают вес платины. Этот метод очень надежен, при условии применения разбавленной царской водки для разделения этих двух металлов и достаточно длительного соприкосновения с ней. Количество извлеченного при этом царской водкой иридия совсем ничтожно¹.

Палладий, железо и медь. Из оставшегося после отделения платины и иридия раствора, содержащего хлористый аммоний и спирт, удаляют последний нагреванием, хлористый аммоний же удаляют обработкой избытком азотной кислоты, причем образуются азот и хлористый водород; после этого выпаривают раствор почти досуха. Остаток переносят затем в тщательно взвешенный фарфоровый тигель с гладкими стенками, снабженный крышкой. К окончательно высушенному веществу прибавляют концентрированного сернистого аммония и 2—3 г чистой серы². Когда содержимое тигля высохнет, вставляют последний в большой глиняный тигель и обкладывают его со всех сторон и сверху крупными кусками древесного угля³. Глиняный тигель закрывают крышкой и ставят в печь, которую заполняют до верха холодными углами; их разжигают сверху.

¹ Практика показывает, что это не всегда так; для полного разделения платины и иридия операцию с царской водкой приходится повторять. (Прим. ред.).

² Прекрасный метод определения меди, предложенный Rivot, навел нас на мысль о возможности применения аналогичного метода для данного случая.

³ Мы вставляли фарфоровый тигель в тигель ретортного угля, а этот, в свою очередь, в обыкновенный глиняный тигель. Мы усиленно рекомендуем химикам пользоваться этими угольными тигелями, столь цennыми во многих случаях; описание их можно найти в *Annales de chimie et physique*, 46, стр. 194. Они продаются нынче в Париже во всех магазинах лабораторной посуды и химических продуктов, так что приобрести их очень легко. Они заменяют тигли с набойкой; они не впитывают в себя шлаков, так что они могут служить много раз и дают возможность производить множество операций, которые без них невозможно выполнить, в частности с фтористыми соединениями.

Таким образом, даже в случае слишком быстрого разогревания исключается возможность разбрасывания анализируемого вещества. Тигель нагревают до температуры яркокрасного каления, после чего ему дают остить.

Фарфоровый тигель после этого взвешивают¹.

В тигле содержатся: металлический палладий, сернистое железо Fe_3S_4 , сернистая медь Cu_2S ², золото и родий. Вещество обливают концентрированной азотной кислотой и выдерживают продолжительное время при 70° ; в раствор переходят палладий, железо и медь, и при этом образуется небольшое количество серной кислоты. Раствор сливают и промывают осадок декантацией как можно тщательнее. Раствор нитратов выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают до-красна (несколько выше температуры плавления цинка). Палладий при этом восстанавливается, а железо и медь переходят в соответствующие окиси, легко отделяемые обработкой разбавленной соляной кислотой. Палладий остается в платиновой чашке, в которой производилось прокаливание; его еще раз сильно прокаливают и взвешивают.

Раствор, содержащий железо и медь в виде высших хлоридов, выпаривают досуха при температуре чуть выше 100° и обрабатывают остаток аммиаком. Хлорное железо переходит в нерастворимый в воде гидрат окиси, а хлорная медь либо остается неизменной, либо превращается в хлористую медь, растворимую в аммиаке; присутствие последнего исключает всякую возможность частичного растворения окиси железа.

Осадок гидрата окиси железа очень компактен, а потому легко промывается и не удерживает меди. Гидрат окиси железа высушивают и прокаливают (если нужно, вместе с фильтром,

¹ Взвешивание это не обязательно, но желательно на случай какого-нибудь несчастия в дальнейшем ходе анализа, вследствие которого он мог бы пропасть.

² Сернистые соединения платиновых металлов разлагаются при нагревании; сера, таким образом, является в данном случае восстановителем. Кроме того, вследствие соединения серы с железом и медью, исключается возможность образования растворимых сплавов этих металлов с родием; последний, следовательно, сможет быть вполне отделен при последующей обработке смеси кислотами.

через который декантирували) в платиновой чашке, в которой производилось разделение, и взвешивают¹.

Синий раствор медной соли выпаривают почти досуха, к остатку приливают азотной кислоты в избытке и нагревают смесь, причем хлористый аммоний удаляется совершенно. Раствор нитрата выпаривают затем в платиновом тигле, остаток прокаливают и взвешивают. Вес полученной окиси меди очень невелик, а потому можно не принимать в расчет поглощенную ею, благодаря гигроскопичности, воду².

Золото и платина. Нерастворимый в азотной кислоте остаток взвешивают, после чего его обрабатывают сильно разбавленной царской водкой; золото иногда, хотя и редко, со следами платины³, переходит в раствор. Можно удостовериться, попала ли платина в раствор, выпарив его досуха и прибавив к остатку спирта и хлористого аммония; если при этом осаждет желтая платиновая соль, ее нужно прокалить и взвесить, чтобы иметь возможность учесть это количество платины. Разница в весе фарфорового тигля до и после обработки царской водкой покажет сколько содержалось золота⁴. С этого веса скидывают вес растворившейся в царской водке платины, ежели этот случай имел место.

Родий. Родий остается в фарфоровом тигле, в котором его и взвешивают, проверяя при этом вес тары, после чего обрабатывают его целиком или по частям чистым водородом в платиновой лодочке, помещенной в стеклянную трубку. Обычно он при этом теряет кислород в количестве нескольких мг; кислород этот мог быть поглощен во время сушения при высокой темпере-

¹ Проверка: окись железа должна нацело растворяться в крепкой соляной кислоте, если только она не содержала следов палладия; если таковой окажется, его необходимо промыть и взвесить немедленно после прокаливания. Чистый цинк не должен ничего осаждать из раствора хлорного железа.

² Проверка: окись меди растворяется на холода в слабой соляной кислоте; если в ней окажется палладий, его можно взвесить, предварительно промыв и прокалив. Его могут быть только следы, но их очень легко собрать.

³ Это не верно: платина при такой обработке всегда переходит в раствор. (Прим. ред.).

⁴ Проверка: можно, после отделения платины, прибавить соляной кислоты и выпарить с железным купоросом почти досуха; должно получиться золото цвета ржавчины.

туре, а скорее всего при сжигании фильтра, через который для большей верности была произведена декантация. (Фильтр следует сжигать в платиновой посуде, а оставшуюся золу перенести с помощью кисточки во взвешенный фарфоровый тигель, в котором находится главная масса вещества, приготовленная для взвешивания)¹.

Эти методы, которыми мы пользовались, имеют то большое преимущество, что быстрые и легкие способы проверки могут быть применены непосредственно к определяемым веществам. Всякие иные методы, не допускающие таких проверок, не могут быть применены для текущих анализов, ввиду отсутствия резких различий в свойствах платиновых металлов.

Мы приведем здесь результаты проделанных нами анализов важнейших, хоть и не всех известных образцов платиновой руды (табл. на стр. 266). Мы тщательно собирали эти образцы, и полагаем, что публикуемый нами материал достаточно полон; в нем отсутствуют лишь анализы руды горы Благодать, прекрасно проанализированной Берцелиусом и Клаусом, и руды из Борнео.

Мы хотим обратить внимание читателя на то, что в приведенных нами результатах анализов, за немногими исключениями, второй десятичный знак либо 0, либо 5; точность эта соответствует взвешиванию с точностью до 1 мг. Мы однако вовсе не претендуем на точность анализа до 0,01%, больше того, мы не даем гарантии в верности 0,05%, что, как уже сказано, соответствует взвешиванию с точностью до 1 мг. Следовало бы, по настоящему, дать лишь три цифры; мы однако подчинились обычаю химиков приводить два десятичных знака, хотя, по нашему мнению, это делается совершенно напрасно.

№ 1, 2, 3 — руды из Чоко, обычно называемые колумбийскими рудами, по внешнему виду похожи на орегонские, калифорнийские и австрийские руды. Они обычно состоят из плоских, блестящих пластинок, в которых вкраплено золото зеленоватого цвета; они очень похожи на пластинки слюды, что легко может ввести в заблуждение. В колумбийской руде песка содержится мало, особенно в доставляемой в теперешнее время,

¹ Проверка: растворение в бисульфате калия, — операция продолжительная, при которой отделение родия не всегда удается. Все же можно прибегнуть к ней, но вести ее надо достаточно продолжительное время и при сравнительно низкой температуре (не выше температуры плавления цинка) в закрытом платиновом тигле.

Вещества	К о л у м б и я			К а л и ф о р н и я			Орегон	Испа- ния	Австралия	Россия		
	1	2	3	4	5	6				7	8	9
Платина	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Иридий	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Родий	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Палладий	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Золото	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20	0,85	3,15	2,40	1,20	1	0,40
Медь	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25	2,15	1,00	1,10	1,10	2,15	4,10
Железо	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10	4,30	6,85	4,30	4,55	9,60	11,70
Оsmистый иридий	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55	37,30	2,85	25,20	26,00	2,85	0,50
Песок	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Свинец	—	—	—	—	—	0,55	—	—	—	—	—	—
Оsmий и погори .	—	—	—	—	—	0,05	1,25	—	0,05	0,80	—	2,30
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00	100,25	100,00	100,00	100,20	100,00	100,50

1 Золото, если оно было, сосчитано вместе с потерями.

благодаря лучшей промывке ее. Заметим, что, если не принять во внимание содержание песка и осмистого иридия в руде, количество платины в ней окажется довольно постоянным.

№ 1 прибыл недавно и получен от Шапюи.

№ 2 получен нами от Шапюи.

№ 3 получен из коллекции Дамура, куда он попал уже давно.

Калифорнийские и австралийские руды похожи на руды из Чоко.

№ 4 находился в коллекции Ecole de Mines и передан нам де-Сенармоном.

№ 5 — рыночный продукт, передан нам Шапюи.

№ 6 принадлежал Нормальной школе; он был обработан перед анализом кипящей соляной кислотой, но он от этого нисколько не изменился.

№ 7 — орегонская руда (принадлежал Ecole de Mines, передан нам де-Сенармоном), более серого цвета, чем другие; в остальном она похожа на них, в чем легко убедиться при рассматривании в лупу. Песок в ней состоит, повидимому, из зерен кварца и хромистого железняка. Этот образец замечателен значительным содержанием осмистого иридия; не будь последнего, он был бы очень богат платиной.

№ 8 руда, названная нами испанской, получена из коллекции Дамур. Руда плохо промыта и плохо отделена от золота; остаток после отделения песка оказывается очень богатым платиной и в особенности родием. Состав его, после основательной промывки, должен быть такой:

Платина	71,4	Золото	4,9
Иридий	1,5	Медь	1,7
Родий	4,1	Железо	10,7
Палладий	1,3	Осмистый иридий	4,4
			100,0

Большим своим содержанием родия эта руда походит на так называемую руду из Барбакоас, провинции Антиохии, изученную и проанализированную Берцелиусом.

№№ 9 и 10 — австралийская руда. Любопытно, что мало распространенные на платиновом рынке орегонские и австралийские руды весьма богаты содержанием осмистого иридия: 37, 25 и 26%/. Может-быть это зависит от применяемого там способа промывания руды, а может-быть и от природы эксплуатируемого первичного месторождения. Мною получен от Шапюи единственный имевшийся у него образчик калифорнийской руды, весьма замечательной тем, что она представляет собой почти чистый осмистый иридий; состав ее следующий:

Нерастворимого осмистого иридия	96,5
Песка	3,5
	100,0

Нынешние калифорнийские руды имеют иной состав, как это видно из таблицы.

№ 11 — русская руда, темносерая. Она состоит из мелких зернышек, похожих на зерна золота, что видно при рассматривании в лупу; полу-

чается впечатление, что эти зерна, благодаря своей твердости, меньше пострадали от трения о песок, в котором их находят. Песок состоит главным образом из титанистого железняка, хромистого железняка, кварца и циркона. Руда эта из Нижне-Тагильска; она получена нами от Шапюи.

№ 12—обычная руда, применяемая на русском монетном дворе; по виду она похожа на описанную выше, но в ней имеются еще крупные зерна с остриями и как бы разрытые внутри. Этот прекрасный образчик прислал нам Гернгресс; проанализировав его, мы отнесли его предположительно к тому же месторождению, что и № 11; наше предположение оказалось правильным, как мы узнали впоследствии.

В нашей таблице не достает лишь анализов гороблагодатской руды и руды из Борнео; мы приведем здесь данные относительно их состава по анализам Клауса¹ и Блекерода²:

	гора Благодать	Борнео
Платины	85,97	70,21
Иридия	0,98	6,13
Родия	0,96	0,50
Палладия	0,75	1,41
Оsmия	0,54	1,15
Железа	6,54	5,80
Меди	0,86	0,84
Извести ³	0,50	Золота
Нерастворимого в царской водке остатка	1,60	Окиси железа
Потери	1,80	Окиси меди
		Осмистого иридия и песка
	100,00	8,86
		100,00

Навески для анализов.

Мы рекомендуем брать навески 2 г, не более, платиновой руды для анализа. Мы считаем этот совет, данный еще в свое время Берцелиусом, очень ценным, так как, имея ввиду множество выпариваний, неизбежных в ходе анализа, гораздо удобнее оперировать с малыми объемами растворов и соответствующей величины посудой; а объемы этих растворов, естественно, пропорциональны величине взятой навески. Мы брали иногда навески в 5 г, но анализы в этих случаях выполнялись

¹ Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854.

² Poggendorfs Annalen, 103, стр. 656. Этой руде сопутствуют: топаз, циркон, корунд (?), алмаз, кварц и полевой шпат.

³ Мы не находили известия ни в одной руде. Не попала ли она из граната, сопутствующего руде? Трудно предположить, чтобы она находилась в самих зернах в виде кальция.

дольше и с большими затруднениями, а в то же время они ни- сколько не выигрывали в точности.

Состав пробы.

Взятие средней пробы является пожалуй самой трудной задачей, и мы, со своей стороны, советуем относиться к ней весьма серьезно; совершенно необходимо, чтобы состав пробы соответствовал среднему составу руды.

§ 2. Испытание платиновых руд.

Золото извлекают из руды обработкой ее в течение нескольких часов малыми порциями ртути при кипячении. Руду промывают затем чистой горячей ртутью, соединяют все порции ртути вместе и отгоняют ее из маленькой стеклянной ре- торты. Остаток, представляющий собой все или почти все со- державшееся в руде золото, прокаливают до-красна и взвеши- вают. Можно также обработать руду разбавленной царской водкой, выпарить раствор во взвешенном фарфоровом тигле, прокалить остаток и взвесить. При помощи первого метода получают минимальное, при помощи второго — максимальное число для золота: но первое число обычно ближе к истине, нежели второе; впрочем, оба метода достаточно точны. Следует брать навеску в 10 г. Из американских руд получают обычно от 60 до 110 мг золота, что в среднем составляет 1%. При работе со ртутью следует быть очень аккуратным, иначе не- большое количество золота будет потеряно при процессе про- мывания и отгонки. Тем не менее мы рекомендуем этот метод анализа.

Песок. Мы описали уже способ определения содержания песка сплавлением с серебром: мы отсылаем читателя к соотв- ствующему параграфу, посвященному анализу руд.

Платина. Главнейшими примесями в руде являются, кроме песка, желево и осмистый иридий. Количество остальных металлов, палладия, родия и иридия, дают в сумме более или менее постоянное число — от 4 до 5%; достаточно, следовательно, знать сумму этих находящихся в платиновой руде металлов, чтобы знать состав самой руды. В дальнейшем мы будем принимать в расчет лишь 4%, так как палладий испаряется при процессе плавления, которому подвергают платину перед взвешиванием.

Обработка свинцовым блеском. Берут 50 г руды, стараясь, чтобы состав навески соответствовал среднему со-

ставу пробы; навеску сплавляют в обыкновенном тигле с 75 г свинца и 50 г чистого, хорошо кристаллизованного свинцового блеска; в тигель кладут также от 10 до 15 г буры. Нагревают тигель до-красна, до температуры плавления серебра; массу размешивают время-от-времени и прекращают нагревание лишь тогда, когда платиновые зерна совершенно исчезнут, растворившись в свинце, и их уже не удается ощупать на дне тигля мешалкой. Когда это достигнуто, прибавляют около 50 г свинцового глета маленькими порциями по мере восстановления его, покуда он не окажется в избытке, о чем можно судить, во-первых, по виду приставшего к мешалке шлака, во-вторых — по прекращению выделения сернистого газа; при этой операции все время поддерживают нагревание.

Покончив с этим, дают тиглю медленно остывть, разбивают его, отделяют содержащий свинец и железо шлак и как следует очищают королек; последний должен весить около 200 г. Чтобы смысл этой операции был понятен, заметим, что платиновая руда, вследствие содержания в ней железа, лишь очень медленно сплавляется со свинцом; ее обрабатывают поэтому свинцовым штейном, который переводит железо в сульфид, а это облегчает соединение свинца с платиной; полученный сплав опускается немедленно на дно тигля. Железо и медь соединяются с серой и переходят в шлак, а осмистый иридий, нерастворимый в свинце, но смачиваемый им, опускается на дно и остается в корольке. От прибавления свинцового глета разрушаются сульфиды свинца и железа; образуются свинец и окислы, которые поглощаются бурой.

Купелляция платинистого свинца. Очистив хорошенько королек, его взвешивают, затем отшливают нижнюю часть его с таким расчетом, чтобы она составляла примерно десятую часть по весу всего королька и взвешивают этот кусок. Верхнюю часть кристаллического и хрупкого королька растирают, присоединяют оставшиеся раньше опилки, основательно размешивают и вновь взвешивают. Ясно, что сумма двух последних весов должна быть равна весу всего королька, по крайней мере если не было потерь. Затем берут часть порошка свинца, содержащего платину, в количестве равном одной девятой веса верхней части королька, купелируют вещество по способу, описанному ниже, и взвешивают предварительно сплавленную платину. Помножая вес получен-

ного платиного королька на 10, мы получим вес находившейся в руде платины.

Отпиливанием нижней части королька сплава свинца с платиной достигается отделение осмистого иридия, находящегося в ней целиком. Растиранием верхней части королька перед купелляцией достигается однородность и одинаковость состава пробы с составом всей массы. Как сказано, для купелляции берется $\frac{1}{9}$ часть по весу верхней части королька; эту часть купелируют, вес полученной платины помножают на 10 и узнают таким образом вес всей платины; при этом делается допущение, что состав королька везде одинаков, пренебрегая весом осмистого иридия, находящегося в нижней части его. Если желают избежать этого источника ошибок, поступают иначе.

Отделение осмистого иридия. Нижнюю часть королька обрабатывают десятикратным весовым количеством обыкновенной азотной кислоты, разбавленной равным объемом воды. Вещество нагревают, причем весь свинец быстро переходит в раствор. При удачном выполнении операции получается лишь очень мелкий порошок осмистого иридия и платины, зерен же платины не должно быть (как известно, осмистый иридиев также бывает в виде зерен; если таковые и окажутся после окончания процедуры, то можно всегда установить их состав, действуя на них царской водкой). Порошок тщательно промывают сначала подкисленной водой, а затем чистой горячей водой; промывание следует производить декантацией. После этого вещество сушат в сушильном шкафе и взвешивают, а затем обрабатывают царской водкой¹, в которой порошковатая платина немедленно растворяется, и взвешивают после промывания оставшийся осмистый иридиев. Эти два веса дают в то же время содержание платины в корольке и количество осмистого иридия. Мы советуем всегда заканчивать этой операцией испытание платиновой руды, она не требует большого внимания и занимает всего лишь несколько часов; в то же время она весьма поучительна, так как нередко бывает желательно установить содержание осмистого иридия в руде, в особенности в тех сортах, которые мало распространены в торговле.

¹ Можно также просеять порошок через шелковую ткань с очень мелкими отверстиями. Платина проходит через нее, а зерна, или блестки осмистого иридия остаются на сите.