

669

З. 454

О. Е. Звaginцев

**АФФИНАЖ
ЗОЛОТА, СЕРЕБРА
И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ
ГРУППЫ**

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

1945

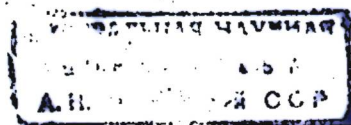
Проф. доктор химии
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

А Ф Ф И Н А Ж ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

★
ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

★
Утверждено ГУУЗ НКЦМ СССР
в качестве учебного пособия для вузов

15938



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1945

669.2
3-4521

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга предназначена служить учебным пособием для студентов высших технических учебных заведений цветной металлургии, специализирующихся в области металлургии благородных металлов, и должна являться руководством для инженерно-технического персонала аффинажных заводов. Ввиду того, что в советской литературе почти полностью отсутствуют общие сведения по химии платиновых металлов, золота и серебра, необходимые для понимания процессов аффинажа, изложению собственно аффинажных глав предпослана первая часть: «Сведения по химии золота, серебра и металлов платиновой группы». По той же причине в конце книги даны некоторые сведения о контроле производства и о применении благородных металлов.

В 1931 г. была издана книга автора «Аффинаж платины и ее спутников», содержащая лишь самые краткие сведения.

В 1934 г. была выпущена книга под заглавием «Аффинаж благородных металлов» с дополнительными главами о химических и физических свойствах золота, серебра и платиновых металлов и главами об аффинаже серебра и золота, в составлении которых принял участие проф. О. А. Есин.

Текст настоящего издания книги коренным образом переработан, значительно дополнен в отдельных частях и сокращен в других.

Так, например, расширены главы об аффинаже платины и ее спутников, т. е. наиболее трудная часть курса. Значительно сжаты сведения о геохимии и добывании благородных металлов и о их применении. Автор считает, что эти сведения можно найти в специальных изданиях.

Весьма также сокращена теоретическая часть электролитического аффинажа серебра и золота, как менее необходимая в практическом курсе, ибо предварительное знакомство с общими законами электрохимии у читателя уже имеется.

Все изложенное в книге автор пытался дать на современном уровне знаний и техники, но так как многие методы аффинажа, применяемые на аффинажных заводах Старого и Нового Света, в настоящее время в значительной степени засекречены, автор не мог сделать это с достаточной полнотой. Однако все, что было опубликовано до момента сдачи книги в печать, т. е. до 1945 г., автор принял во внимание.

В заключение автор считает себя обязанным принести благодарность ряду лиц, сделавших указания и внесших исправления в текст книги: проф. докт. химии В. В. Лебединскому, докт. химии А. М. Рубинштейну, инженерам: Ю. Н. Голованову, П. С. Селиверстову, Ф. Г. Семенову и др., а также рецензировавшим книгу акад. И. И. Черняеву и инж. Б. Л. Пороженко.

О. Е. Звягинцев

ЧАСТЬ I

СВЕДЕНИЯ ПО ХИМИИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Золото, серебро и платина называются благородными металлами благодаря своей инертности по отношению к окислению и воздействию других химических реагентов. К этой же группе металлов относятся палладий, родий, рутений, иридий и осмий, которые обладают меньшей химической инертностью, но обычно находятся в природе совместно с платиной и извлекаются из руд попутно с ней.

Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы представляет собой раздел металлургии, к которому относятся все технические приемы и способы разделения этих металлов и получения их в такой степени чистоты, какая требуется для потребителя. Приемы и способы основываются на познании свойств этих металлов и их химических соединений, а также на научных физико-химических основах соответствующих металлургических процессов.

Очевидно, что в разные времена познания в области физико-химических процессов и свойств металлов были различны; различны были также и требования, предъявляемые к чистоте аффинированных металлов. Поэтому уровень аффинажной техники постоянно менялся и будет меняться в дальнейшем. В настоящем труде автор ставит себе целью рассмотреть методы аффинажа благородных металлов и осветить основные направления их будущего развития.

Физико-химическая природа благородных металлов лучше всего выявляется из их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Золото и серебро находятся в побочной подгруппе первой группы элементов вместе с медью и обладают многими сходными для всех трех металлов свойствами. В таблице 1 приведены некоторые из этих свойств. Золото является переходным элементом от элементов первой группы к элементам восьмой группы и ближе всего к платине, точно так же, как серебро к палладию и медь к никелю.

Таблица 1
Свойства металлов подгруппы золота

Металл	Удельный вес	Атомный объем	Температура плавления, °C	Параметр кристаллической решетки Å ¹
Медь	8,93	7,07	1083	3,610
Серебро	10,50	10,21	960,5	4,077
Золото	19,26	10,11	1063	4,070

¹ Куб с центрированными гранями.

Шесть металлов восьмой группы (платина, иридий, осмий, палладий, родий и рутений) составляют семейство, именуемое металлами платиновой группы.

Все металлы этого семейства обладают многими сходными между собой свойствами и в природных условиях находятся большей частью совместно.

Металлы платиновой группы в свою очередь разделяются на две подгруппы: легкие — рутений, родий и палладий с атомными весами от 101,7 до 106,7 и тяжелые — осмий, иридий и платина с атомными весами от 191,5 до 195,23.

ГЛАВА I

ЗОЛОТО

Красивый желтый цвет, блеск, неизменяемость на воздухе и в воде служили причиной применения золота с времен доисторической древности в качестве материала для украшений и монет. Чистое золото обладает большой мягкостью и пластичностью: из него можно изготовить тонкие нити и листочки толщиной до 0,1 м, просвечивающие сине-зеленым цветом.

1. Физические свойства золота

Главнейшие физические свойства золота следующие:

атомный вес	197,2
атомный номер	79
удельный вес при 18°	19,31
атомный объем	10,11
температура плавления	1063,4°
температура кипения	2677°
твердость по Бринелю при нагрузке 200 кг	13,9
твердость по шкале Мооса	2,5
удельная электропроводность при 25°	41,6 · 10 ⁴
температурный коэффициент электросопротивления (25—100°)	обр. ом/см ³
удельная теплоемкость	0,0035
коэффициент линейного расширения (0—100°)	0,316
теплопроводность при 0°	14,6 · 10 ⁻⁶
кристаллическая структура	3,12 ат/см град куб с центриро- ванными гранями
параметр кристаллической решетки	4,070 Å
удельная магнитная восприимчивость при 18° на грамм	—0,15 · 10 ⁻⁶

Нагретое выше температуры плавления золото заметно улетучивается с образованием желто-зеленого пара. При охлаждении паров золото кристаллизуется в заметных невооруженным глазом кристаллах.

Расплавленное золото при температуре плавления 1063° имеет плотность 17,3, а твердое золото при той же температуре 18,2. Это обуславливает значительную усадку золота при затвердевании.

При восстановлении слабых растворов солей золота, а также при электрическом распылении металла в воде можно получить устойчивые коллоидные растворы золота. Цвет раствора зависит от степени дисперсности металла: растворы красного и пурпурного цвета содержат частички величиной в 0,1—0,5 мкм.

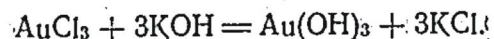
Золото с кислородом непосредственно не соединяется ни при каких температурах. Соляная, азотная, серная, плавиковая и органические кислоты, а также расплавленные щелочи на него не действуют.

2. Химические соединения золота

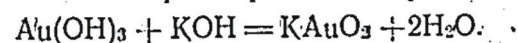
Царская водка золото растворяет. Свободные галоиды — хлор, бром, фтор — действуют на золото уже на холоду и еще лучше при 150—200°.

Кислородные соединения золота известны следующие: окись золота Au₂O₃ — чернотушный порошок, при нагревании до 220° легко отдающий свой кислород, получается осторожным обезвоживанием при нагревании гидрата окиси.

Гидрат окиси золота получается осаждением из раствора хлорного золота едкими или углекислыми щелочами:

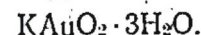


Следует избегать избытка раствора щелочи, так как гидрат окиси золота легко в нем растворяется с образованием аурата:

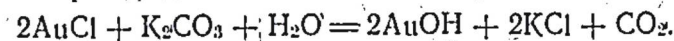


Гидрат окиси золота при этом ведет себя, как кислотный ангидрид:

Аурат калия может быть получен в кристаллическом виде выпариванием раствора в вакууме; он имеет формулу:



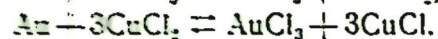
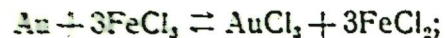
За окись золота Au₂O — фиолетовый порошок; получается нагреванием гидрата закиси AuOH; последний получается действием растворов соды или поташа на хлористое золото:



Сернистые соединения золота Au₂S и Au₂S₃ соответствуют аналогичным кислородным соединениям. Первое получается пропусканием сероводорода через подкисленный раствор хлорида или цианида золота. Он представляет собой темнокоричневый порошок; Au₂S₃ получают, пропуская сероводород через раствор двойного хлорида золота и лития при 10°.

При нагревании сульфиды разлагаются на золото и серу; Au₂S₃ распадается при 197—240°.

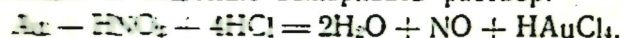
Галондные соединения золота относятся к двум рядам: AuX и AuX_3 . При действии газообразного хлора на порошок золота при $140-150^\circ$ получается хлорное золото — желто-бурая гигроскопическая масса, растворимая в воде и спирте, состава $AuCl_3$. Это соединение летуче и может сублимироваться при $150-180^\circ$. Водный раствор хлорного золота содержит соединение H_2AuCl_4O и показывает кислую реакцию. Следовательно, в этом растворе имеется сложный ион $[AuCl_4O]^-$. Хлорное золото может быть получено по реакции с хлорным железом или хлорной медью:



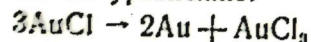
При растворении хлорного золота в слабой соляной кислоте получается золотохлористоводородная кислота:



Легче всего это соединение получается, если растворять золото в царской водке и медленно выпаривать раствор:



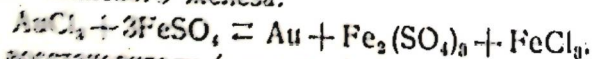
Оно кристаллизуется в желтых игольчатых кристаллах, имеющих состав $H[AuCl_4] \cdot 2H_2O$. При 120° вода и соляная кислота теряются, и соединение переходит в хлорное золото. $H[AuCl_4]$ является кислотой, и ее соли можно легко получать. Натриевая соль этой кислоты $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ применяется в фотографии; она входит в состав эластичных виринов для окрашивания снимков в коричневый цвет. Известны также другие соли этой кислоты. Во всех этих соединениях золото находится в форме сложных ионов $[AuCl_4]^-$. При хлорировании золота при 180° или при нагревании $AuCl_3$ до этой температуры образуется хлористое золото $AuCl$; оно нелетуче, но внешнему виду — это лимонно-желтый аморфный порошок. Хлористое золото разлагается по уравнению:



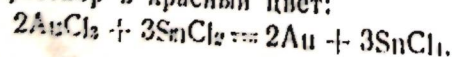
при комнатной температуре и еще легче при нагревании.

Хлористое золото нерастворимо в воде; растворимо в растворе аммиака и в соляной кислоте. В последнем случае образуется комплексная кислота $H[AuCl_4]$.

Из раствора хлористого и хлорного золота или золотохлористоводородной кислоты золото может быть легко восстановлено серноватой солью закисного железа:



Другие восстановители (сернистый газ SO_2 , теллур, сера, селен, фосфор и мышьяк) восстанавливают золото из растворов его хлористых соединений. При действии хлористого олова на растворы хлористых соединений золота оно получается в форме коллоида, окрашивающего раствор в красный цвет:

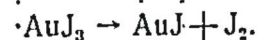


Этой реакцией пользуются для того, чтобы обнаружить золото в весьма разбавленных растворах (кассиев пурпур). Соединения золота с бромом и иодом сходны с рассмотренными соединениями с хлором.

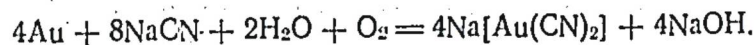
Бромное золото $AuBr_3$ получается при нагревании золота с бромом в присутствии воды. Это почти черные игольчатые кристаллы. Бромное золото летуче при 300° в парах брома, в воде почти нерастворимо. Бромное золото образует комплексную кислоту $H[AuBr_4]$ и двойные бромиды $MeAuBr_4$, где Me — металл.

Бромистое золото $AuBr$ образуется при нагревании бромного золота до 115° и представляет собой желто-зеленый порошок.

Иодное золото AuI_3 — нестойкое соединение; распадается оно подобно иодной меди по уравнению:



Цианистые соединения известны и для одно- и для трехвалентного золота, но для практических целей имеют значение только первые. Растворы цианистоводородной кислоты и ее солей, действуя на металлическое золото в присутствии кислорода, растворяют золото по уравнению:



Эта реакция имеет большое значение при извлечении золота из руд. Аналогичным путем получают калиевую соль $K[Au(CN)_2]$ и кальциевую $Ca[Au(CN)_2]_2$. Во всех этих соединениях золото находится в составе комплексного аниона $[Au(CN)_2]^-$.

Известны также простые цианиды золота $Au(CN)$ и $Au(CN)_3$.

Интересно отметить, что в большинстве случаев золото входит в состав сложных анионов: $[AuClO]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, и др. и почти никогда не образует элементарных катионов. Таким образом, с химической точки зрения царь металлов — золото — является скорее металлоидом, чем металлом.

ГЛАВА II

СЕРЕБРО

Красивый вид серебра, его способность хорошо воспринимать полировку, его пластичность и стойкость на воздухе не только при обычной температуре, но и при нагревании — общеизвестны. Из всех металлов серебро обладает наивысшей отражательной способностью по отношению к белому свету.

1. Физические свойства серебра

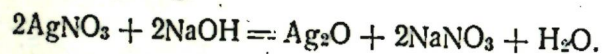
Главнейшие физические свойства серебра следующие:

атомный вес	107,880
атомный номер	47
удельный вес	10,50
атомный объем	10,21
температура плавления	960,5°
температура кипения	1955°
твердость по Бринелю	32,3
твердость по шкале Мооса	2,7
удельная электропроводность при 25°	62,97 · 10 обр. ом/см ³
температурный коэффициент электросопротивления (25—100°)	0,00427
удельная теплоемкость	0,055
коэффициент линейного расширения (0—100°)	19,8
теплопроводность при 0°	4,15 вт/см град
кристаллическая структура	куб с центрированными гранями
параметр кристаллической решетки	4,077 Å
удельная магнитная восприимчивость при 18° на грамм	0,20 · 10 ⁻⁶
отражательная способность для луча λ = 5500 Å	94%

2. Химические соединения серебра

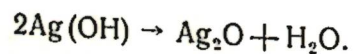
В химических соединениях серебро образует одновалентные катионы.

Кислородные соединения серебра. Приливая щелочи в горячий раствор серебряной соли, можно получить бурый осадок окиси серебра Ag₂O:



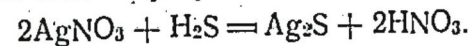
Окись серебра весьма слабо (1 : 3000) растворима в воде и придает раствору основные свойства вследствие образования ионов Ag⁺ и OH⁻. Эта реакция показывает на отличие серебра от золота. Серебро обладает более ясно выраженными металлическими свойствами и не образует амфотерных окислов, свойственных золоту.

Гидрат окиси серебра является малоустойчивым соединением и при 60° разлагается:



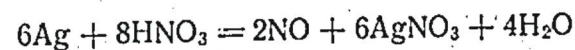
При нагревании выше 250° Ag₂O диссоциирует на металл и кислород. Серебро в расплавленном состоянии растворяет значительные количества (более 20 объемов) кислорода, который при затвердевании металла выделяется. Вследствие этого при быстром остывании на металле образуются наросты и возможно разбрызгивание. В твердом состоянии растворимость кислорода в серебре весьма мала (менее 1 объема).

Сернистое серебро получается при действии сероводорода на растворы солей серебра:



Сернистое серебро черного цвета. То же соединение образуется на поверхности серебряных предметов под действием сероводорода. Оно также может быть получено сплавлением серебра с серой. Сернистое серебро встречается в природе в виде серебряного блеска.

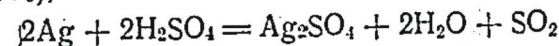
Серебро легко растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах:



(разведенная HNO₃);



(крепкая HNO₃);



(только при нагревании).

Третья реакция идет быстро при нагревании.

Азотнокислое серебро, или ляпис, — кристаллы ромбической системы. AgNO₃ очень хорошо растворимо в воде: в насыщенном водном растворе при 20° его содержится 68,3%, при 50° 80,0% и при 100° 90,1%; в 100 г насыщенного спиртового раствора 25 г. Азотнокислое серебро плавится при 200°. При действии света и при соприкосновении с органическими веществами эта соль восстанавливается с выделением черного мелкозернистого металлического серебра. Азотнокислое серебро поступает в продажу в виде кристаллов или в сплавленной в палочки форме. Палочки азотно-серебряной соли применяются в медицине для прижигания под именем «адского камня» (lapis infernalis) или «ляписа».

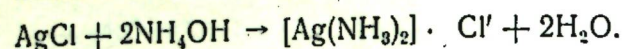
Сернокислое серебро — бесцветное, растворимое в воде соединение. Из водного раствора может быть получено в кристаллической форме.

Из растворов серебра в крепкой серной кислоте кристаллизуется кислая соль AgHSO₄. Водой эта соль разлагается.

Галогенные соли серебра AgF, AgCl, AgBr, AgJ образуются обменным разложением соответствующих галогеноводородных кислот с раствором азотнокислого серебра. Растворимо в воде только фтористое серебро, остальные нерастворимы и выпадают в виде творожистых осадков. AgCl — белого цвета; AgBr и AgJ — желтоватого. Галогенные соединения серебра на свету изменяются с выделением свободных галогенов. Это свойство широко используется в фотографии.

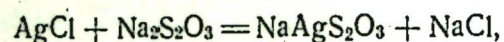
Хлористое серебро практически нерастворимо в воде. При 25° растворимость AgCl в воде равна всего 2,11 · 10⁻⁴%; при 100° растворимость возрастает в 10 раз. AgCl растворяется в со-

ляной кислоте с образованием комплексного соединения $H[AgCl_2]$ и очень хорошо растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения:



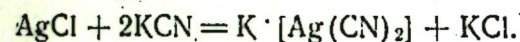
Получающийся хлораммиакат серебра легко растворим в воде. При стоянии раствора аммиак постепенно испаряется, и хлористое серебро выпадает в форме хорошо образованных кристаллов.

Серноватистонариевая соль $Na_2S_2O_3$ (гипосульфит) также реагирует с хлористым серебром:

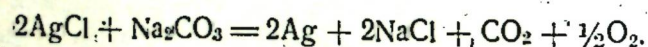


давая растворимую в воде двойную соль.

Аналогичная реакция с образованием растворимой соли серебра идет с синеродистыми солями. Например:



При сплавлении хлористого серебра с содой хлористое серебро разлагается:

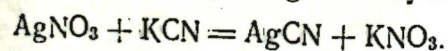


Этой реакцией пользуются для получения металлического серебра из его хлорида.

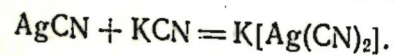
Хлористое серебро плавится при 455° и после охлаждения затвердевает в легкую массу, режущуюся ножом (роговое серебро).

Бромистое и иодистое серебро повторяют свойства хлористого с той только разницей, что с аммиаком и гипосульфитом реакции идут труднее, а иодистое серебро с аммиаком не реагирует.

Синеродистое серебро $AgCN$ получается по реакции:

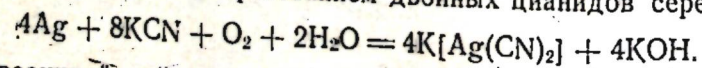


Оно нерастворимо в воде, но легко растворяется в избытке раствора цианистых солей с образованием комплексных цианидов:



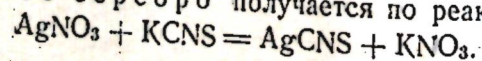
Аналогичным образом образуются и другие двойные цианиды серебра: $Ca[Ag(CN)_2]_2$, $Na[Ag(CN)_2]$ и пр.

Металлическое серебро в присутствии кислорода растворяется в цианистых солях с образованием двойных цианидов серебра:



Этой реакцией пользуются при извлечении серебра из руд.

Роданистое серебро получается по реакции:

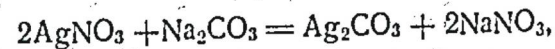


Оно нерастворимо в воде; растворяется в растворах роданистых солей с образованием комплексных роданидов типа $Me[Ag(CNS)_2]$, где $Me = Na, K$ и т. д.

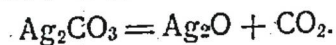
Хромовокислосое серебро Ag_2CrO_4 , красного цвета, практически нерастворимо в воде, растворяется в аммиаке и азотной кислоте.

Двухромовокислосое серебро Ag_2CrO_7 , красноватого цвета, растворяется в аммиаке и азотной кислоте.

Углекислосое серебро Ag_2CO_3 , белого цвета, выпадает при реакции:



при кипячении желтеет вследствие частичного разложения:



При пропускании ацетилена через щелочной раствор азотно-кислого серебра получается ацетиленистое серебро, или карбид серебра AgC_2 , который обладает взрывчатыми свойствами и в сухом состоянии взрывает даже при умеренном растяжении в ступке.

ГЛАВА III

ПЛАТИНА

Платина — белый блестящий металл, несколько напоминающий своим видом серебро. Отсюда происходит ее название *platina* (по-испански это означает «серебренцо»). Платина была открыта в XVI веке в Южной Америке испанцами и в 1735 г. впервые описана Де-Уолла.

1. Физические свойства платины

Физические свойства платины следующие:

атомный вес	195,23
атомный номер	78
удельный вес	21,40
атомный объем	9,12
температура плавления	$1773,5^\circ \pm 1^\circ$
температура кипения	$\sim 4300^\circ$
твердость по Бринелю при нагрузке 100 кг и диаметре шарика 10 мм	23,8
твердость по шкале Мооса	4,3
удельная электропроводность при 25°	$9,2 \cdot 10^4$ обр. ом/см ³
удельная электропроводность при 100°	$7,2 \cdot 10^4$ обр. ом/см ³
удельное электросопротивление при 25°	$10,9 \cdot 10^{-6}$ ом/см ³

температурный коэффициент электросопротивления (25—100°)	0,004
удельная теплоемкость	0,316 кал/град
коэффициент линейного расширения (0—100°)	$9,1 \cdot 10^{-6}$
теплопроводность при 0°	0,70 вт/см град.
кристаллическая структура	куб с центрированными гранями
параметр кристаллической решетки	3,903 Å
удельная магнитная восприимчивость при 18° на грамм	$+1,02 \cdot 10^{-6}$

Твердость платины 23,8 близка к твердости чистой меди, равной 28. Тягучесть чистой платины очень велика и приближается к тягучести золота. Из одного грамма платины можно вытянуть нить длиной около 500 км. Твердость платины, если платина нечиста, сильно возрастает, тягучесть уменьшается.

Коэффициент теплового расширения платины очень близок к коэффициенту для стекла.

Из механических свойств чистой, отожженной при 1100°, платины следует отметить следующие: временное сопротивление 1687—1546 кг/см², предел упругости 703—372 кг/см², удлинение 30%, сжатие поперечного сечения 83%. При механической обработке платина принимает значительный наклеп.

Платину можно получить в мелкоизмельченном состоянии (в виде порошка или черни) и в виде губки (спекшегося порошка). Обладая очень большой поверхностью, чернь и губка способны поглощать (адсорбировать) газы. Так, при обычной температуре платиновая чернь может поглотить объем водорода, в 114 раз превышающий объем самой черни. При повышении температуры адсорбирующая способность повышается. В расплавленном состоянии платина растворяет газы, которые при быстром затвердевании ее выделяются, образуя пузырьки и пустоты в слитке.

Чернь, губка и даже металлическая платина обладают свойствами ускорять многие химические реакции. Благодаря этим свойствам платину применяют в качестве катализатора во многих химических производствах (при производстве серной кислоты, при окислении аммиака и пр.).

Платина способна давать устойчивые коллоидные растворы различной степени дисперсности.

Чрезвычайно ценное свойство платины заключается в пассивном отношении ее к кислотам. Соляная, азотная, серная и органические кислоты на холоду не действуют на платину. При нагревании очень слабо действует лишь серная кислота. Растворяет платину при нагревании и на холоду только царская водка.

Расплавленные щелочи и цианистый калий разъедают платину; поэтому их нельзя плавить в платиновой посуде. Растворы щелочей на платину не действуют.

2. Химические соединения платины

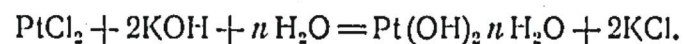
Чрезвычайно пассивная к химическим реагентам, платина, будучи переведена в химически связанное состояние, дает, однако, огромное число соединений.

С водородом платина не дает определенных химических соединений постоянного состава. Поглощая водород, она образует лишь твердые растворы водорода в платине переменного состава.

С кислородом платина дает следующие соединения: PtO, Pt₂O₃ и PtO₂.

Закись платины PtO — фиолетовый порошок, растворимый в концентрированных серной и соляной кислотах. При нагревании он распадается на составные элементы.

Существует гидрат закиси платины, получающийся по уравнению:



Гидрат закиси легко образует коллоидальные растворы. При высушивании гидрат теряет воду, переходя в PtO.

Полуторная окись платины Pt₂O₃ подобна Fe₂O₃. Это коричневый порошок, растворимый в концентрированной соляной кислоте; получается окислением порошка металлической платины перекисью натрия совместно с другими окислами; с водой дает непрочное соединение — гидрат Pt(OH)₂.

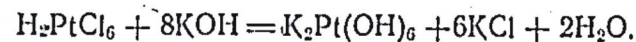
Окись платины PtO₂ — черный порошок, нерастворимый в кислотах. Она получается при кипячении Pt(OH)₂ с избытком щелочи по уравнению:



Если осторожно прибавлять щелочь (без избытка) к раствору хлорной платины, то получается Pt(OH)₄ по уравнению:



или



Pt(OH)₄ — бурого цвета, является амфотерным (двусторонним — щелочным и кислым) окислом, с водой дает соединение Pt(OH)₄ · 2H₂O или H₂Pt(OH)₆, которое с щелочами образует соли Na₂Pt(OH)₆, а с серной кислотой — сернокислую платину Pt(SO₄)₂.

Валентность платины по кислороду равна двум, трем и четырем. Двухвалентная и четырехвалентная платина дает устойчивые соединения, трехвалентная — неустойчивые.

Сернистые соединения платины соответствуют устойчивым формам.

Сернистая платина PtS получается сплавлением определенной порции серы с губчатой платиной при 950—1240°. Это коричневый порошок, с удельным весом 0,9, нерастворимый в кислотах и царской водке.

температурный коэффициент электросопротивления (25—100°)	0,004
удельная теплоемкость	0,316 кал/град
коэффициент линейного расширения (0—100°)	$9,1 \cdot 10^{-6}$
теплопроводность при 0°	0,70 вт/см град.
кристаллическая структура	куб с центрировани. гранями
параметр кристаллической решетки	3,903 Å
удельная магнитная восприимчивость при 18° на грамм	$+1,02 \cdot 10^{-6}$

Твердость платины 23,8 близка к твердости чистой меди, равной 28. Тягучесть чистой платины очень велика и приближается к тягучести золота. Из одного грамма платины можно вытянуть нить длиной около 500 км. Твердость платины, если платина нечиста, сильно возрастает, тягучесть уменьшается.

Коэффициент теплового расширения платины очень близок к коэффициенту для стекла.

Из механических свойств чистой, отожженной при 1100°, платины следует отметить следующие: временное сопротивление 1687—1546 кг/см², предел упругости 703—372 кг/см², удлинение 30%, сжатие поперечного сечения 83%. При механической обработке платина принимает значительный наклеп.

Платину можно получить в мелкоиздробленном состоянии (в виде порошка или черни) и в виде губки (спекшегося порошка). Обладая очень большой поверхностью, чернь и губка способны поглощать (адсорбировать) газы. Так, при обычной температуре платиновая чернь может поглотить объем водорода, в 114 раз превышающий объем самой черни. При повышении температуры адсорбирующая способность повышается. В расплавленном состоянии платина растворяет газы, которые при быстром затвердевании ее выделяются, образуя пузырьки и пустоты в слитке.

Чернь, губка и даже металлическая платина обладают свойствами ускорять многие химические реакции. Благодаря этим свойствам платину применяют в качестве катализатора во многих химических производствах (при производстве серной кислоты, при окислении аммиака и пр.).

Платина способна давать устойчивые коллоидные растворы различной степени дисперсности.

Чрезвычайно ценное свойство платины заключается в пассивном отношении ее к кислотам. Соляная, азотная, серная и органические кислоты на холоду не действуют на платину. При нагревании очень слабо действует лишь серная кислота. Растворяет платину при нагревании и на холоду только царская водка.

Расплавленные щелочи и цианистый калий разъедают платину; поэтому их нельзя плавить в платиновой посуде. Растворы щелочей на платину не действуют.

2. Химические соединения платины

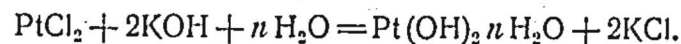
Чрезвычайно пассивная к химическим реагентам, платина, будучи переведена в химически связанное состояние, дает, однако, огромное число соединений.

С водородом платина не дает определенных химических соединений постоянного состава. Поглощая водород, она образует лишь твердые растворы водорода в платине переменного состава.

С кислородом платина дает следующие соединения: PtO, Pt₂O₃ и PtO₂.

За окись платины PtO — фиолетовый порошок, растворимый в концентрированных серной и соляной кислотах. При нагревании он распадается на составные элементы.

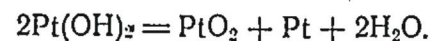
Существует гидрат закиси платины, получающийся по уравнению:



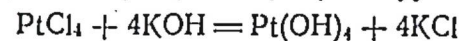
Гидрат закиси легко образует коллоидальные растворы. При высушивании гидрат теряет воду, переходя в PtO.

Полуторная окись платины Pt₂O₃ подобна Fe₂O₃. Это коричневый порошок, растворимый в концентрированной соляной кислоте; получается окислением порошка металлической платины перекисью натрия совместно с другими окислами; с водой дает непрочное соединение — гидрат Pt(OH)₂.

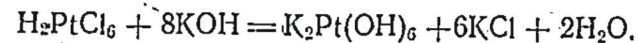
Окись платины PtO₂ — черный порошок, нерастворимый в кислотах. Она получается при кипячении Pt(OH)₂ с избытком щелочи по уравнению:



Если осторожно прибавлять щелочь (без избытка) к раствору хлорной платины, то получается Pt(OH)₄ по уравнению:



или



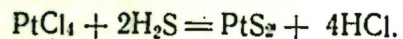
Pt(OH)₄ — бурого цвета, является амфотерным (двусторонним — щелочным и кислотным) окислом, с водой дает соединение Pt(OH)₄ · 2H₂O или H₂Pt(OH)₆, которое с щелочами образует соли Na₂Pt(OH)₆, а с серной кислотой — сернокислую платину Pt(SO₄)₂.

Валентность платины по кислороду равна двум, трем и четырем. Двухвалентная и четырехвалентная платина дает устойчивые соединения, трехвалентная — неустойчивые.

Сернистые соединения платины соответствуют устойчивым формам.

Сернистая платина PtS получается сплавлением определенной порции серы с губчатой платиной при 950—1240°. Это коричневый порошок, с удельным весом 0,9, нерастворимый в кислотах и царской водке.

Двусернистая платина PtS_2 получается действием сероводорода или раствора сернистого натрия на растворы галоидных соединений четырехвалентной платины:



Двусернистая платина — черный осадок, с удельным весом 5,3, растворимый в царской водке.

Галоидные соединения платины отвечают рядам: PtX_2 , PtX_3 и PtX_4 .

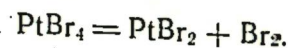
Соединения платины с хлором можно получить действием газообразного хлора на платину.

При нормальном давлении и при температуре ниже 370° получается хлорная платина $PtCl_4$ ржаво-коричневого цвета. При температуре 370° она переходит в треххлористую платину $PtCl_3$ черно-зеленого цвета, которая при нагревании до 435° распадается на хлор и двуххлористую платину $PtCl_2$ коричнево-зеленого цвета. При дальнейшем нагревании при 582° хлор окончательно теряется, и остается металлическая платина.

$PtCl_2$ имеет удельный вес 5,9, нерастворима в воде и растворима в слабой соляной кислоте.

$PtCl_4$ в воде растворима. Из раствора легко выкристаллизовывается в виде игл состава $PtCl_2 \cdot 8H_2O$. При нагревании часть кристаллизационной воды теряется, и получается $PtCl_4 \cdot 5H_2O$.

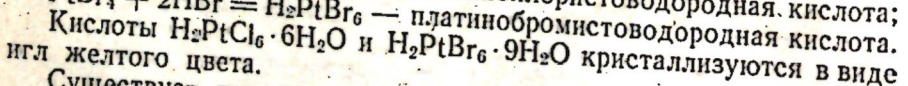
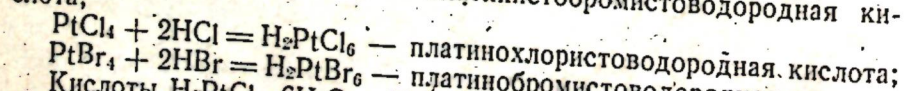
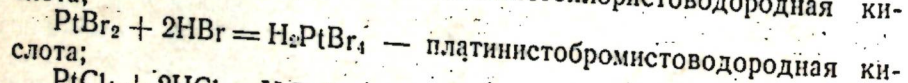
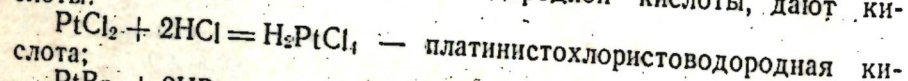
Равновесие системы $Pt - Cl$ при различных температурах повторяется и для системы $Pt - Br$: при температуре ниже 180° при продолжительном действии брома на платину образуется аморфный черно-бурый порошок бромной платины $PtBr_4$; при температуре выше 180° идет разложение:



Бромистая платина $PtBr_2$ — красно-бурая аморфная масса.

Нагревая платину в парах иода, можно получить иодную платину PtI_4 — черный аморфный порошок.

Хлористая, бромистая, хлорная и бромная платина, растворяясь в избытке соляной или бромистоводородной кислоты, дают кислоты:

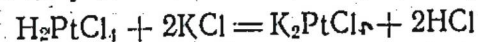


Кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$ кристаллизуются в виде игл желтого цвета.

Существует платиноидистоводородная кислота $H_2PtI_6 \cdot 9H_2O$. Все эти кислоты принадлежат к соединениям комплексным. Многочисленные соли этих кислот можно рассматривать как соеди-

нения молекул $PtCl_2$ и $PtCl_4$ с различными галоидными солями и кислотами KCl , $NaCl$, HCl и пр.

Соли кислоты H_2PtCl_4 , или хлороплатиниты, принадлежат к ряду двухвалентной платины и получают действием хлористых солей металлов на растворы хлористой платины или платинистохлористоводородной кислоты, например:



или

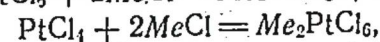
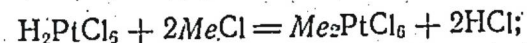


Хлороплатинит калия K_2PtCl_4 — оранжево-красная соль, легко кристаллизующаяся и растворимая в воде. Она применяется в фотографии для изготовления платинового выража.

Хлороплатинит аммония $(NH_4)_2PtCl_4$ — очень сходная с предыдущей оранжево-красная соль, растворимая в воде и в спирте.

Аналогичный ряд солей дает платинистобромистоводородная кислота: K_2PtBr_4 , $(NH_4)_2PtBr_4$ и т. д.

Соли кислоты H_2PtCl_6 , или хлороплатинаты, отвечающие ряду соединений четырехвалентной платины, получают по уравнениям:



где Me — атом одновалентного металла.

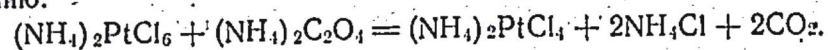
Хлороплатинат аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ — кристаллы цвета яичного желтка, кубической системы; так же как и предыдущая трудно растворимая в холодной воде соль, нерастворим в спирте и крепких растворах хлористого аммония.

Хлороплатинат калия K_2PtCl_6 — кристаллы желтого цвета, кубической системы, трудно растворимые в холодной воде, практически нерастворимые в спирте и в растворах хлористого калия. Хлороплатинат калия применяется при химическом анализе.

Растворимость хлороплатината аммония при 25° составляет 0,77 г на 100 г водного раствора. С увеличением содержания хлористого аммония в растворе растворимость падает: в 17,7%-ном растворе NH_4Cl растворяется 0,003 г на 100 г раствора (С. Ф. Жемчужный, 1926).

При аффинаже платины хлороплатинат аммония имеет большое значение: в виде этого соединения платина осаждается из растворов, содержащих различные соли многих металлов.

При действии восстановителей хлороплатинаты непосредственно переходят в хлороплатиниты, минуя соединения трехвалентной платины, которая солей не образует. Так, хлороплатинат аммония восстанавливается в хлороплатинит щавелевокислым аммонием по уравнению:

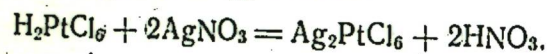


Более сильные восстановители (муравьиная кислота, гидразин и др.) восстанавливают соли платины до металла.

Хлороплатинат натрия $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы оранжево-красного цвета, в противоположность двум предыдущим солям легко растворимы в воде и нерастворимы в разбавленном спирте. При 120° хлороплатинат натрия теряет кристаллизационную воду, переходя в безводную форму, растворимую в абсолютном спирте.

Из других хлороплатинатов следует отметить $\text{BaPtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrPtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaPtCl_6 , FePtCl_6 , MnPtCl_6 .

Все это легко растворимые и хорошо кристаллизующиеся соли. Ag_2PtCl_6 — желтоватый, нерастворимый в воде осадок, получающийся действием AgNO_3 по уравнению:



Бромоплатинаты Me_2PtBr_6 и иодоплатинаты Me_2PtI_6 (соли кислот H_2PtBr_6 и H_2PtI_6) в общем повторяют свойства хлороплатинатов.

Иодоплатинаты характерны своей красной окраской. Если к раствору H_2PtCl_6 прилить раствора KI , то эта смесь приобретает интенсивную красную окраску. Эта реакция может служить для открытия весьма малых количеств платины.

Во всех описанных выше соединениях платина входит в состав комплексных ионов: $[\text{PtCl}_6]^-$, $[\text{PtBr}_6]^-$, $[\text{PtCl}_4]^-$, $[\text{PtBr}_4]^-$, $[\text{PtI}_6]^-$ и пр. Галоиды, входящие в состав этих ионов, не дают реакции с AgNO_3 .

Синеродистые соединения платины. Если к раствору цианистого калия прибавлять порциями кристаллы хлористой платины PtCl_2 , то они будут переходить в раствор. После выпаривания из раствора выкристалливается комплексная соль — цианоплатинит калия $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, обладающая дихроизмом: в отраженном свете эта соль ярко голубая, в проходящем — желтая. Она легко растворяется в воде. При высушивании теряет часть кристаллизационной воды и делается красной, при 100° теряет всю воду, переходя в оранжевую; прочность ее при этом не нарушается. Соль эта имеет нейтральную реакцию на лакмус. Платина в ней сероводородом не открывается, так как входит в состав очень прочного комплексного иона $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$. Обменными реакциями можно получить ряд других солей общей формулы: $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из них $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — желтого цвета одноклиномерные призмы, при 100° теряет 2 молекулы воды и при 150° — всю воду. При освещении рентгеновскими лучами или лучами радия соль флуоресцирует; поэтому она применяется в рентгено- и радиотехнике для изготовления экранов. $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — соль дихроична, дает кристаллы голубого и розового цвета.

При действии AgNO_3 на растворы этих солей выпадает тяжелый белый осадок $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, который при обработке сероводородом дает осадок Ag_2S и свободную $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ платинистосинеродистую кислоту в растворе. Ее можно извлечь эфиром и выкристаллизовать из раствора в виде ярко красных кристаллов состава $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Нагревая аммонийную соль $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ до 300° , получают красные слоты. бурый осадок цианистой платины $\text{Pt}(\text{CN})_2$, нерастворимый в воде и ки-

Все описанные синеродистые соединения отвечают двухвалентной платине.

Платинистосинеродистые соли, подвергаясь действию окислителей, хлора или слабой азотной кислоты, превращаются в соли типа $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$, соответствующие соединению 2MeCN с $\text{Pt}(\text{CN})_3$, т. е. относятся к ряду трехвалентной платины. Из солей этого типа следует отметить калиевую соль $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (соль Гмелина), бурые с металлическим блеском квадратные призмы, растворимые в воде и нерастворимые в спирте.

Синеродистых соединений, отвечающих ряду четырехвалентной платины, изучено очень мало. Упомянем, что при действии хлора на $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, кроме описанной $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$, получается $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ — медно-красные иголки, очевидно содержащие четырехвалентную платину.

3. Координационная теория комплексных соединений

Комплексными соединениями называются соединения двух или нескольких молекул химических веществ между собой, из которых каждая способна к самостоятельному существованию, например: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$; $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$; $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ и т. д.

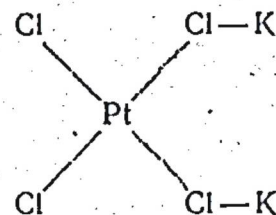
Комплексными будут также и те соединения, которые получаются из первых посредством замещения тех или иных атомов или атомных групп другими атомами или группами.

Обычно химические соединения состоят из атомов, связанных между собой силами или связями обыкновенных валентностей. Переходя к комплексным соединениям, следует заметить, что связь входящих в них молекул нельзя приписать только связям этих валентностей — она должна быть отнесена к дополнительным силам сцепления, не укладывающимся в обычные рамки величин валентности атомов.

Альфред Вернер (1893) создал теорию комплексных соединений — координационную теорию, общепризнанную в настоящее время. Основные положения этой теории следующие:

1. Комплексные соединения образуются не только за счет обычных, или «главных», валентностей атомов, но и за счет «добавочных» (Nebenvalenz).

Так, в упомянутой нами соли хлороплатинита калия два атома хлора соединены с платиной главными валентностями, а две молекулы хлористого калия — добавочными:



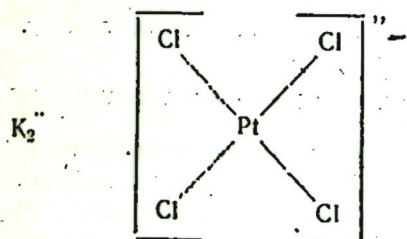
Здесь главные валентности обозначены черточками, добавочные — пунктиром.

2. В комплексных соединениях можно всегда выделить центральный атом, вокруг которого группируются другие атомы, со-

ставляющие внутреннюю, или координационную, сферу. Остальные атомы или группы образуют вторую, или внешнюю, сферу.

Центральный атом со всей совокупностью атомов, входящих во внутреннюю сферу, может образовать в растворах комплексных солей комплексный ион.

Так, в хлороплатините калия внутренняя координационная сфера состоит из центрального атома и четырех атомов хлора; он заключен в квадратные скобки:



Этот ион связан с атомными группами, находящимися во внешней сфере, ионными связями, иными словами, атомы или атомные группы внешней сферы образуют ионы противоположного заряда с комплексным ионом. В нашем примере — это два иона калия. В другом примере — красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — центральный атом железа, окруженный шестью атомными группами (CN), составляет внутреннюю сферу — комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а три атома калия, связанные ионными связями, образуют внешнюю сферу и дают три иона калия.

3. Число атомов или атомных групп, входящих во внутреннюю сферу и связанных с центральным атомом, называется «координационным числом». Координационные числа бывают обычно равны 4 и 6, но иногда встречаются числа 1, 2, 3, 8 и 5, причем в различных случаях для одного и того же элемента координационные числа могут меняться. Так, например, в описанных выше соединениях: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ координационное число равно 4; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ координационное число равно 6.

Внешней сферы, т. е. атомной группы, связанной ионной связью с комплексом, может совсем не быть. В этом случае раствор соединения не проводит электрического тока, подобно некоторым органическим соединениям. Примером может служить соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Обозначать комплексные ионы, заключая их в прямые скобки, очень удобно, так как это сразу показывает, на какие ионы распадается в растворе соединение. Главные валентности могут связывать атомы ионногенно и неионногенно; добавочные валентности никогда не дают ионногенной связи.

Добавочные валентности связывают атомы и атомные группы иногда менее прочно, иногда же более прочно, чем главные валентности. Так, например, AlF_3 — соединение, связанное главными валентностями, очень непрочное и бурно разлагается водой, а комплексное соединение криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ прочно по отношению

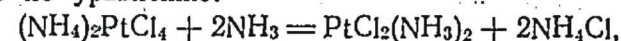
к нагреванию в 1000° . Таким образом по существу главная и добавочная связи атомов не должны различаться.

С точки зрения современной электронной теории строения атома причиной химической связи элементов являются силы, возникающие между различно заряженными частицами. Дополнительные связи комплексообразования также могут быть объяснены силами притяжения между центральным атомом и заместителями во внутренней сфере. Изложение теорий комплексообразования можно найти в руководствах по общей химии и в специальных сочинениях¹.

4. Аммиачные соединения платины. Изомерия

Мы до сих пор рассматривали комплексные соединения, получающиеся присоединением одних молекул химических веществ к другим. Действуя на эти соединения различными реагентами, можно заместить одни атомы или группы атомов внутренней сферы другими. Первые соединения называются комплексными соединениями присоединения, вторые — замещения (или внедрения).

Так, например, если действовать аммиаком на хлороплатинит аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, причем взять аммиак в строго определенном количестве по уравнению:



то происходит замещение двух молекул NH_4Cl на две группы аммиака. Полученное аммиачное соединение носит название диаминоклорид платины. Строение его мы рассмотрим ниже.

Изменяя количество аммиака и условия опыта, можно получить другие аммиачные соединения, представляющие хлороплатинит, у которого один, два, три и четыре хлора внутренней сферы замещены аммиаком:

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ — хлороплатинит аммония;

$(\text{NH}_4)[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ — моноаминтрихлороплатеат аммония (первая соль Косса);

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ — диаминдихлороплатина;

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ — триаминмоноклороплатохлорид;

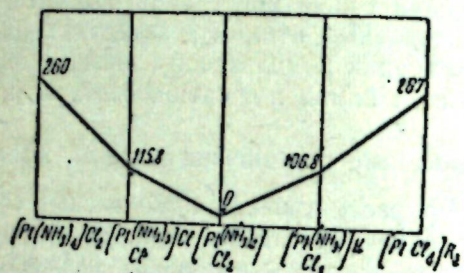
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — тетраминплатохлорид (первая соль Рейзе).

Из этого ряда видно, что при постепенном увеличении количества аммиака во внутренней сфере изменяется характер комплексного иона, заключенного в квадратные скобки. В хлороплатините комплексный ион заряжен отрицательно двумя зарядами и является анионом. Ион моноамина имеет один отрицательный заряд, диамина не заряжен, раствор его — не электролит. Комплексный ион триамина заряжен положительно и во внешней сфере имеет анион хлора, сам являясь катионом. Наконец, комплекс тетрамина заряжен

¹ Б. Н. Некрасов, Курс общей химии, изд. 3-е, 1937, т. I, стр. 337 и т. II, стр. 800; А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, 1936; дополнительная статья А. А. Гринберга, О природе сил комплексообразования.

двумя положительными зарядами, и во внешней сфере у него два аниона хлора.

Соответственно с этим электропроводность растворов этих солей различна; наибольшей электропроводностью обладают крайние члены этого ряда, а раствор диамина совсем не проводит тока (фиг. 1).

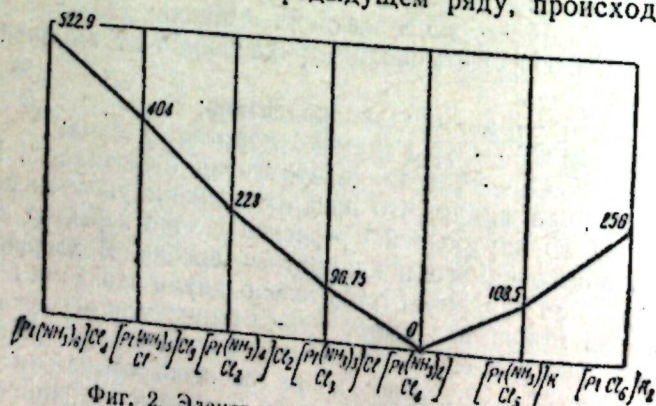


Фиг. 1. Электропроводность комплексных соединений двухвалентной платины

Совершенно аналогичный ряд комплексных соединений с аммиаком дает четырехвалентная платина:

- $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ — хлороплатинат аммония;
 $(\text{NH}_4)[\text{PtCl}_5\text{NH}_3]$ — моноаминпентахлороплатеат аммония (вторая соль Косса);
 $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ — диаминтетрахлороплатина (соль Жерара);
 $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ — триаминтрихлороплатехлорид (соль Клеве);
 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — тетраминдихлороплатехлорид (соли Гро и Черняева);
 $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ — пентаминхлороплатехлорид (соль Чугаева);
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ — гексаминплатехлорид (соль Дрекслея).

Здесь (фиг. 2), как и в предыдущем ряду, происходит постепенный переход отрицательного заряда комплексного иона в положительный, и электропроводность солей меняется.



Фиг. 2. Электропроводность комплексных соединений четырехвалентной платины

пленный переход отрицательного заряда комплексного иона в положительный, и электропроводность солей меняется.

При изучении аммиачных соединений теория Вернера оказалась весьма плодотворной, так как позволила не только привести в систему известные факты, но и предсказать существование неизвестных тогда соединений. В ряду четырехвалентной платины соединение с пятью аммиаками не было известно, хотя по теории оно должно было бы быть. И действительно, в 1915 г. Чугаеву удалось получить это соединение.

В написанных выше формулах везде поставлен хлор, но если исходить из бромоплатинатов и бромоплатинитов, мы получим соответствующие бромистые соединения.

Возможны также смешанные соединения, имеющие и бром и хлор, а также и другие ионы и атомные группы во внутренней сфере, например:

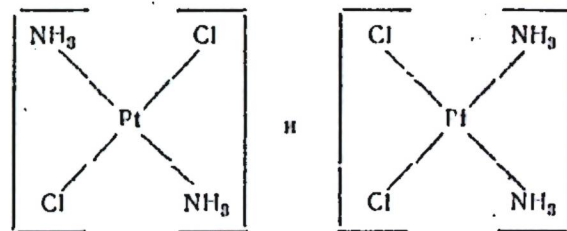
$[(\text{NH}_3)_2\text{PtBr}_2]$ — диаминдибромоплатина;

$\text{Na}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ — моноаминпентахлороплатеат натрия;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$ — тетраминдинитроплатесульфат и т. д.

Ясно, что, заменяя различными группами хлор во внутренней сфере и присоединяя различные кислотные и металлические остатки во внешней, можно получить очень большое число соединений различного состава. Действительно, их получено несколько сот, и только руководясь теорией, можно в них разобраться.

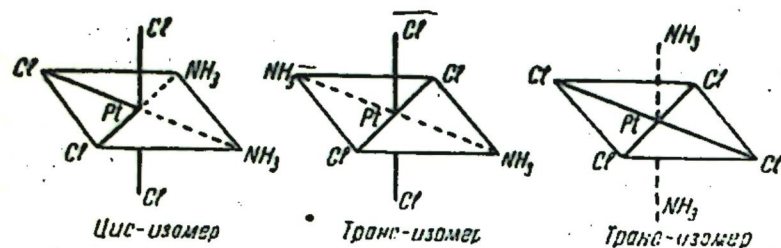
Остановимся на соединении $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$. Если теория Вернера справедлива, то должно существовать не одно, а два таких соединения, ибо в развернутом виде эту формулу можно написать двояко:



В первом соединении атомы хлора и аммиака расположены один против другого (в трансположении), а во втором — рядом (в цисположении). Такие соединения, имеющие одинаковый состав, но разное строение, называются изомерами. В данном случае изомерия вызвана различными положениями заместителей во внутренней сфере.

Обе эти соли, существование которых предсказано теорией, имеются в действительности. Первая соль (трансизомер) носит название хлорида второго основания Рейзе и представляет собой нерастворимые в воде кристаллы; вторая соль (цисизомер) называется солью Пейрона; она представляет светло-желтые, трудно растворимые в холодной воде и растворимые в горячей воде кристаллы.

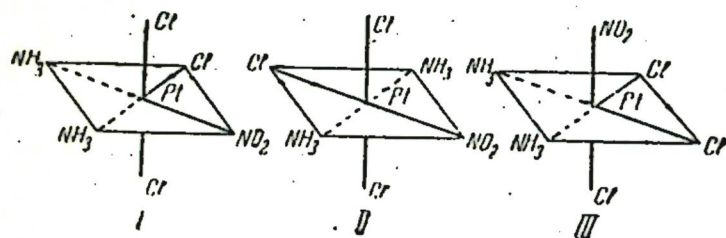
Изображая строение солей четырехвалентной платины, приходится перейти от изображения на плоскости к изображениям пространственным. Для диамина четырехвалентной платины также возможны случаи различного строения при одинаковом составе, т. е. изомерия. В самом деле, формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ можно изобразить в развернутом виде, как показано на фиг. 3.



Фиг. 3.

Очевидно, что два последних изображения представляют одно и то же, так как переходят одно в другое при повороте на 90° . Так и в действительности существуют два изомера соли Жерара — цис и транс. Точно так же существует два изомера тетрамина: соль Гро (транс) и недавно (1936 г.) полученный И. И. Черняевым ее цисизомер.

Заменяв один из хлоров в этой соли другой группой, например NO_2 (что, действительно, можно осуществить), получим три различные пространственные комбинации (фиг. 4).

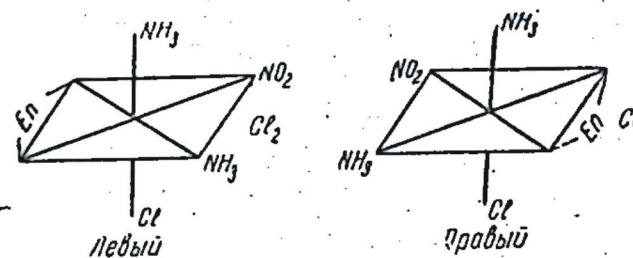


Фиг. 4.

Наконец, интересный случай изомерии будем иметь, если два амина тетрамина четырехвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ заместить органическим амином, занимающим два координационных места, этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (обозначим его Еп), а один хлор заместить нитрогруппой. Полученное соединение $[\text{PtEп}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ можно изобразить, как показано на фиг. 5. Эти два изображения отличаются одно от другого, как предмет от своего зеркального изображения или как правая рука от левой. Действительно, И. И. Черняеву удалось (1926 г.) получить эти два зеркальных изомера. Они отличаются тем, что один из них вращает плоскость поляризации света влево, другой вправо.

Известно очень много случаев изомерии комплексных соединений.

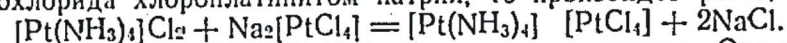
Однако изомеры отличаются не только строением внутренней сферы. Соединения $[(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}]\text{Br}$ и $[(\text{NH}_3)_3\text{PtBr}]\text{Cl}$ не отличаются одно от другого по составу, а лишь по строению: у одного хлор находится во внутренней, а бром во внешней сфере, у второго, наоборот, бром — во внутренней, а хлор — во внешней.



Фиг. 5.

Такие изомеры носят название ионных изомеров.

Наконец, существует еще один вид изомерии, зависящий от различного молекулярного веса веществ, обладающих одинаковым составом. Так, например, если действовать на раствор тетраминплатохлорида хлороплатинитом натрия, то произойдет реакция:



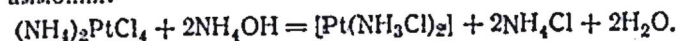
В соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ оба иона комплексные. Оно носит название зеленой соли Магнуса. Состав этой соли очевидно тот же, что у трансдиаминхлорида и у цисдиаминхлорида (соли Пейроне) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Определение молекулярных весов, сделанное Гринбергом (1926), показало, что две последние соли имеют одинаковый молекулярный вес, соответствующий написанной формуле. Соль Магнуса представляет собой вещество с вдвое большим молекулярным весом и поэтому называется димером цис- и трансдиаминхлоридов.

5. Комплексные соединения платины

Рассмотрим некоторые из комплексных соединений платины, имеющие практическое значение:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ — соль второго основания Рейзе, трансдиаминплатохлорид — желтые трудно растворимые в холодной воде кристаллы. Получается взаимодействием крепкой соляной кислоты с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Соль может быть перекристаллизована из горячей воды.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2]$ — соль Пейроне, цисдиаминплатохлорид. Проще всего она получается действием аммиака в точно рассчитанных дозах на хлороплатинит аммония:



Эта соль так же, как предыдущая, нерастворима в холодной воде, растворяется в горячей воде и может быть перекристаллизована из нее в виде небольших иглообразных кристаллов.

Соль Пейроне применял И. И. Черняев (1930) для получения чистой платины и для выделения платины, не содержащей иридия, при анализе заводской платины.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ — трансдиаминплатонитрит. Получается он кипячением трансдиаминхлорида с KNO_3 . Это белые кристаллические иголки, трудно растворимые в воде (0,63 г на 1 л при 25°) (Ромберг, 1913).

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ — цисдиаминплатонитрит. Получается он аналогично предыдущей соли из соли Пейроне. Это бесцветные призмы, весьма трудно растворимые в воде (0,88 г на 1 л при 25°) (Ромберг, 1913).

Обе последние соли при нагревании разлагаются со взрывом.

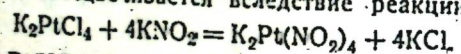
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид первого основания Рейзе — тетраминплатохлорид. Получается он кипячением хлороплатинита аммония и калия с избытком аммиака. Это тетрагональные бесцветные кристаллы, кристаллизующиеся с одной частицей воды. Соль легко растворима в холодной воде и еще легче в горячей.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_2$ — зеленая соль Магнуса — тетраминплатохлороплатинит. Один способ получения ее описан выше. Еще проще можно ее получить, если к кипящему раствору PtCl_2 в соляной кислоте прибавить избыток аммиака. Это иглы темнозеленого цвета, не растворимые в воде и соляной кислоте.

Весьма интересный класс соединений представляют соединения, где вместо аммиаков стоят органические амины. Так, например, при действии на соль Пейроне (цисизомер) тиомочевин $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ получается $[\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$, где во внутренней сфере стоят четыре молекулы тиомочевин, подобно тому, как у тетраминхлорида платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ стоят четыре аммиака.

При действии тиомочевин на трансдиаминхлорид замещаются только кислые остатки и получается соединение: $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$. Этой реакцией, названной по имени ее автора реакцией Курнакова, можно пользоваться для различения транс- и цисизомеров одного от другого.

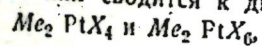
Весьма характерны для платины азотистокислые соли, или нитриты. Кипячением раствора хлороплатинита калия с азотистокислым калием раствор постепенно обесцвечивается вследствие реакции:



Соединение $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ — платонитрит калия выпадает в виде бесцветных трудно растворимых призм, не содержащих кристаллизационной воды.

Раствор этой соли дает с азотосеребряной солью обменную реакцию с выделением осадка $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. Хлористые металлы реагируют с последней солью, давая хлористое серебро и различные соли кислоты $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. Нитритоплатиниты легко растворимы в воде, окрашены в соломенно-желтый цвет, медленно разлагаются при кипячении с соляной кислотой.

Заканчивая на этом обзор комплексных соединений платины, следует указать, что большинство из них сводится к двум типам:



где Me и X — различного рода заместители.

ГЛАВА IV

ПАЛЛАДИЙ

Палладий открыт в 1804 г. Волластоном. Он представляет собой серебристо-белый ковкий металл, окисляющийся при умеренном нагревании на воздухе.

1. Физические свойства палладия

Свойства его следующие:

атомный вес	106,7
атомный номер	46
удельный вес	12,16
атомный объем	8,9
температура плавления	1553±2°
температура кипения	~ 2200°
твердость по Бринелю (диаметр шарика 10 мм, силы надавливания 500 кг)	38
твердость по шкале Мооса	4,8
удельная электропроводность при 25°	11,011 · 10 ⁴ обр. ом/см ³
температурный коэффициент электросопротивления (25—100°)	+ 0,00368
удельная теплоемкость	0,538 кал/град
коэффициент линейного расширения (0—100°)	11,2 · 10 ⁻⁶
теплопроводность при 0°	0,70 вт/см град
кристаллическая структура	куб с центрированием, граниями
параметр кристаллической решетки	3,873 Å
удельная магнитная восприимчивость	+5,21 · 10 ⁻⁶
отражательная способность для λ = 5500 Å	65%

Палладий — весьма мягкий и пластичный металл. Его временное сопротивление равно 2109 кг/см², предел упругости 351 кг/см², удлинение 39%, сжатие поперечного сечения 91,5%. Палладий при механической обработке принимает значительный наклеп, снимаемый отжигом при 800—900°.

По химической стойкости он значительно отличается от платины: не окисляясь и не тускнея при комнатной температуре, при нагревании на воздухе он окисляется, давая побежалые цвета окислов на поверхности. Растворяется в азотной кислоте, расплавленном бисульфате калия KHSO_4 и в царской водке. По «благородству» палладий так же относится к платине, как серебро к золоту.

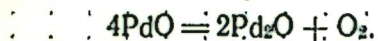
Как и платина, палладий может быть в виде черни или губки. В этих состояниях он обладает по отношению к газам (особенно к водороду) огромными адсорбционными способностями.

Палладий может быть получен в коллоидальном состоянии в виде очень устойчивых коллоидальных суспензий и в твердых препаратах. Последние обладают очень большой способностью к поглощению водорода (до 3000 объемов). О природе водородистого палладия не имеется решающих данных. Одни авторы находят лишь твердые растворы, т. е. соединения переменного состава, другие полагают, что, кроме твердых растворов, существуют определенные химические соединения состава Pd_2H и PdH . При накаливании поглощенный водород снова выделяется.

В состоянии мелкого раздробления палладий является сильным катализатором для многих химических реакций.

2. Химические соединения палладия

Кислородные соединения, соответствующие четырехвалентному палладию, неизвестны. При нагревании палладия в кислороде образуется PdO . При повышении температуры образуется смесь PdO и Pd_2O ; так как PdO распадается по уравнению:



При дальнейшем повышении температуры палладий окончательно теряет поглощенный кислород.

Цвета побежалости, образующиеся на поверхности палладия при нагревании его на воздухе, объясняются образованием разных окислов в различных местах пламени.

PdO — голубоватого цвета, не растворим в кислотах и трудно растворим (лишь при нагревании) в царской водке. При прибавлении едкого калия к раствору хлористой соли палладия выпадает желто-коричневый осадок гидрата $\text{Pd}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке щелочи. Другой способ получения $\text{Pd}(\text{OH})_2$ заключается в нагревании палладиевого раствора с раствором буры или фосфорнонатриевой соли.

Из сернистых соединений палладия следует упомянуть PdS — черный осадок, получающийся при пропускании сероводорода в растворы палладиевых солей. Палладий легко осаждается сероводородом. Полное осаждение его происходит уже на холоду.

Галогидные соединения палладия, так же как и платины, принадлежат к двум рядам: PdX_2 и PdX_4 ; однако соединения второго типа непрочны и легко переходят в соединения первого.

Действием фтора на палладий получается фтористый палладий PdF_2 . Это летучее соединение, кристаллизующееся в красных кристаллах. Оно легко разлагается.

При растворении палладия в царской водке образуется хлористый палладий PdCl_2 , дающий с соляной кислотой соединение H_2PdCl_4 — палладохлористоводородную кислоту. При нагревании до кипения раствора этой кислоты она теряет два атома хлора и переходит в более прочное соединение H_2PdCl_2 — палладистоводородную кислоту, соответствующую PdCl_2 .

Выпаривая раствор H_2PdCl_2 досуха и растворяя в воде, получаем $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — красновато-бурые кристаллы.

Бромистый палладий PdBr_2 может быть получен действием брома на губчатый палладий или растворением палладия в бромистоводородной кислоте с несколькими каплями азотной кислоты. PdBr_2 чернобурого цвета.

Если к раствору хлористого палладия прибавить иодистый калий, то выпадает черный хлопьевидный осадок иодистого палладия PdI_2 . Он растворим в большом избытке иодистого калия и в растворах роданистых щелочей.

При растворении палладия в азотной кислоте образуется

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ — буровато-желтые кристаллы, расплывающиеся на воздухе вследствие гигроскопичности.

При сплавлении палладия с пиросульфатом калия получается сернокислая соль $\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оливково-зеленого цвета, кристаллизующаяся с одной частицей воды. Соль гигроскопична.

Очень характерна для палладия цианистая соль. Это белый очень мелкокристаллический осадок, не растворимый в воде, весьма мало растворимый в соляной кислоте, хорошо растворимый в цианистом калии и цианистом аммонии. Он имеет состав $\text{Pd}(\text{CN})_2$ и образуется от прибавления цианистой ртути к растворам палладиевых соединений. В виде этой соли палладий легко отделяется от других элементов платиновой группы при анализе.

Комплексные кислоты H_2PdCl_4 и H_2PdCl_6 дают соли, подобно кислотам платины.

Хлоропалладат калия K_2PdCl_6 получается прибавлением хлористого калия к раствору H_2PdCl_6 . Это красные октаэдры, нерастворимые в растворе хлористого калия и в спирте.

Хлоропалладат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ получается из H_2PdCl_6 прибавлением хлористого аммония. Это буро-красные кристаллы, нерастворимые в крепких растворах хлористого аммония и в спирте.

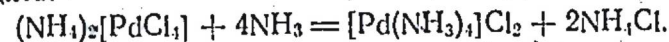
Хлоропалладат натрия Na_2PdCl_6 — легко растворимая соль. В твердом состоянии не получена, так как легко распадается при выпаривании.

Хлоропалладиты калия и аммония K_2PdCl_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ — легко растворимые в воде и в растворах хлористого аммония и калия бурые кристаллы, нерастворимые в спирте.

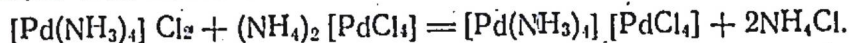
Аммиачные соединения палладия известны только для двухвалентного ряда. Из них надо упомянуть следующие, имеющие практическое значение соли:

- 1) тетраминхлорид $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
- 2) диаминхлорид $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
- 3) соль Вокелена $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$.

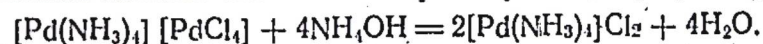
Первая соль является аналогом соответствующей соли платины; она получается при прибавлении избытка аммиака к раствору хлоропалладита:



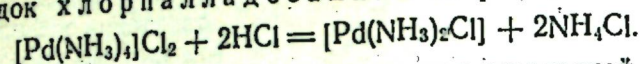
Это — бесцветная, хорошо растворимая в воде соль. Если к раствору этой соли прибавить раствор хлоропалладита, то выпадает красный осадок соли Вокелена:



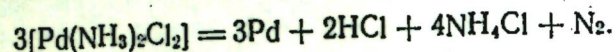
Эта же реакция происходит, если к раствору хлоропалладита постепенно прибавлять аммиак; при недостатке аммиака для образования тетрамина всегда выпадает соль Вокелена. При дальнейшем прибавлении аммиака соль Вокелена растворяется, образуя тетрамин:



При осторожном прибавлении соляной кислоты к раствору тетраминхлорида палладия выпадает светложелтый мелкокристаллический осадок хлорпалладозамина по реакции:



Хлорпалладозамин — очень мало растворимая в холодной воде соль и потому применяется для выделения палладия из растворов. При прокаливании палладозамин разлагается, причем хлористый водород и хлористый аммоний улетучиваются, и остается металлический палладий:



Хлорпалладозамин по своему строению, как показал А. А. Гринберг (1933), представляет собой трансдихлориддиамина. Этот автор получил также палладиевый цисдихлориддиамина, отличающийся от трансизомера более темным цветом и растворимостью в воде.

Из других соединений палладия надо отметить следующие, часто применяемые в аналитической практике соединения.

Диоксинин, получающийся при действии диметилглиоксима $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ на подкисленные растворы палладиевых солей. Вероятный состав этого соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Pd}]$.

Диоксинин палладия — характерный объемистый, желтый и не растворимый в воде и кислотах осадок. Реакция не удается в присутствии большого количества железа.

Нитрозо-β-нафтол палладия $[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_2\text{Pd}]$ получается при действии раствора нитрозо-β-нафтола в уксусной кислоте на солянокислые растворы палладия. Это объемистый красно-бурый, не растворимый в воде и кислотах осадок.

ГЛАВА V ИРИДИЙ

Палладий и платина являются аналогами никеля и расположены в последнем вертикальном ряду восьмой группы периодической системы. Иридий заканчивает собой предпоследний вертикальный ряд этой группы, находясь в ближайшем соседстве с платиной.

Иридий открыл Теннант в 1802 г. в осмистом иридии.

1. Физические свойства иридия

Металлический иридий — белого цвета (нечто среднее между цветом олова и серебра); он тверд и хрупок. Рентгенографические исследования Гулля и Барта, а также Линде показали, что он обладает кристаллической решеткой куба с центрированными гранями; параметр 3,823 Å.

удельный вес иридия	22,42
атомный вес	193,1
атомный номер	77
атомный объем	8,6

Температура плавления $2454 \pm 3^\circ$. Температура кипения неизвестна; при 700° в вакууме иридий заметно улетучивается.

твердость по Бринелю (при нагрузке 500 кг и диаметре шарика 10 мм)	170
твердость по шкале Мооса	6,5
модуль упругости E	53 000 кг/см ²

Механические свойства чистого иридия таковы, что затрудняют его обработку, поэтому он применяется главным образом в виде сплавов с платиной и другими металлами. Из чистого иридия готовят лабораторную посуду, так как он весьма стоек по отношению к кислотам.

Соляная, азотная и серная кислоты на иридий не действуют, царская водка на пластную массу сплавленного иридия также не действует, и только в мелкоизмельченном состоянии в незначительной доле он растворяется в царской водке.

Фтор, хлор и кислород действуют на иридий только при температуре красного каления.

В виде мелкого порошка — черни — иридий легко адсорбирует газы и обладает свойствами активного катализатора для многих химических реакций.

2. Химические соединения иридия

Химические соединения иридия принадлежат к типам: IrX_6 , IrX_5 , IrX_4 , IrX_3 , IrX_2 и IrX . Типы IrX_4 и IrX_3 являются наиболее прочными.

Кислородные соединения иридия известны двух типов: IrO_2 , — отвечающее четырехвалентному иридию и Ir_2O_3 , — отвечающее трехвалентному.

Двуокись иридия IrO_2 получается из гидрата нагреванием до 350° . Это сине-черный порошок с металлическим блеском, растворимый (особенно свежеприготовленный) в кислотах.

Гидрат двуокиси $\text{Ir}(\text{OH})_3$ получается действием щелочи на растворы солей четырехвалентного иридия при нагревании. Это красивый темносиний осадок.

Полоторный окисел Ir_2O_3 . Это черный порошок, не растворимый в соляной кислоте и царской водке.

Гидрат $\text{Ir}(\text{OH})_3$ получается осаждением его щелочью из растворов солей трехвалентного иридия, в виде зелено-оливкового осадка. Действием атмосферного воздуха он легко окисляется до $\text{Ir}(\text{OH})_4$. Окисление иридия имеет большое значение при переводе нерастворимого в кислотах металла и смесей металлов в растворимое состояние.

Сернистые соединения иридия. Сернистый иридий $\text{Ir}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$ получается продолжительным пропусканием серо-

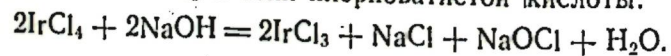
водорода¹ в кислые растворы солей иридия при температуре около 100°; выпадает темнотный осадок сернистого иридия, реагирующий с царской водкой. Из всех металлов платиновой группы иридий осаждается сероводородом труднее остальных. Это положение важно отметить, так как оно имеет значение для отделения иридия от других металлов при аффинаже.

Галоидные соединения иридия очень разнообразны и соответствуют валентности иридия от 6 до 1. Иридий при действии на него фтора при 360—400° дает газообразный шестифтористый иридий IrF_6 (Руфф), превращающийся при охлаждении до 30° в твердое тело желтого цвета, возгоняющееся при нагревании. Ниже 100° он неустойчив. При комнатной температуре это соединение выделяет фтор, и получается пятифтористый иридий IrF_5 — твердое тело белого цвета, гораздо менее летучее, чем IrF_6 .

Хлор, действуя на иридий при температуре красного каления, дает хлорный и хлористый иридий, причем в зависимости от температуры равновесие $\text{Ir} + \text{Cl}$ останавливается на том или ином соединении. IrCl_4 нельзя при этом получить в чистом виде, а всегда только вместе с IrCl_3 . IrCl_4 непрочен при температуре выше 50°, причем повышение количества примеси IrCl_3 возрастает вместе с температурой. При нагревании до 150—180° он переходит в IrCl_3 . IrCl_3 устойчив до 763°, когда он переходит в IrCl_2 . При 773° он разлагается на хлор и IrCl медно-красного цвета. При 798° IrCl разлагается нацело на Ir и Cl .

Чистый IrCl_4 черного цвета. Это очень непрочное соединение, расплывающееся на воздухе. Растворы его в соляной кислоте дают кислоту, аналогичную платинохлористоводородной кислоте — иридиевохлористоводородную кислоту H_2IrCl_6 . Это соединение получается проще всего растворением IrO_2 в соляной кислоте.

Треххлористый иридий IrCl_3 темнозеленого цвета; он легко получается восстановлением растворов IrCl_4 различными восстановителями: щавелевой кислотой, сероводородом, железным купоросом, гидроксилламинном, сахаром и т. д. Щелочи, реагируя с IrCl_4 , также дают IrCl_3 и соли хлорноватистой кислоты:



Иридиевохлористоводородная кислота H_2IrCl_6 переходит при восстановлении в кислоту трехвалентного иридия H_3IrCl_6 — иридистохлористоводородную кислоту.

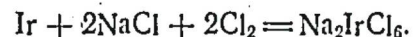
Реакция восстановления соединений четырехвалентного иридия в трехвалентные чрезвычайно важна для понимания вопросов аффинажа платины.

¹ Сернистые соединения иридия и других металлов, получаемые сплавлением металлов с серой, здесь не описываются.

Иридий, так же как и платина, дает двойные соединения. Один ряд таких соединений относится к четырехвалентному иридию, другой — к трехвалентному.

Соединения четырехвалентного иридия соответствуют комплексной кислоте H_2IrCl_6 , соли которой носят название хлороиридатов.

Хлороиридат натрия $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получают, пропуская хлор при температуре красного каления в смесь иридия и хлористого натрия:



Черный порошок безводного соединения с водой дает темнотный раствор, из которого кристаллизуется шестиводная соль бурого цвета.

Хлороиридат калия K_2IrCl_6 получают аналогично предыдущей соли, или прибавляя к H_2IrCl_6 хлористый калий. Это черные кристаллы, трудно растворимые в воде, в растворах хлористого калия и в спирте. 1 часть K_2IrCl_6 при 19° растворяется в 90 частях воды.

Хлороиридат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ выпадает из раствора H_2IrCl_6 в виде черного кристаллического осадка при прибавлении избытка хлористого аммония. Хлороиридат аммония практически нерастворим в крепких растворах хлористого аммония и в спирте. Растворимость хлороиридата аммония в воде при 25° 1,36 г в 100 г раствора, в насыщенном 28,27 %-ном растворе NH_4Cl 0,04 г в 100 г раствора (С. Ф. Жемчужный). Поэтому при аффинаже осаждение иридия производят в виде хлороиридата аммония. Однако соль эта изоморфна хлороплатинату аммония и поэтому всегда осаждается из совместного раствора этих двух металлов. Хлороиридаты рубидия и цезия растворимы еще менее, чем хлороиридаты калия и аммония: 1 часть хлороиридата рубидия на 1800 частей воды и 1 часть хлороиридата цезия на 3000 частей воды.

Хлороиридаты действием восстановителей (хлористое олово, сернокислосое железо, сернистый водород, щавелевая кислота и др.) переходят в соответствующие хлороириды Me_3IrCl_6 .

Соли платины не дают соединений этого типа, и потому перевод хлороиридат в хлороириды применяется при отделении иридия от платины.

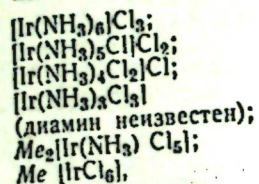
Хлороириды калия, натрия и аммония — легко растворимые в воде соли; они дают оливково-зеленоватые растворы.

3. Комплексные соединения иридия

Из предыдущего видно, что иридий, как и платина, дает многочисленные комплексные соединения, к которым относятся иридистохлористоводородная кислота H_3IrCl_6 , иридиевохлористоводородная кислота H_2IrCl_6 и их соли: хлороириды и хлороириды. Интерес представляют аммиачные соединения иридия. Они относятся к ряду трехвалентного иридия и получаются действием аммиака на IrCl_3 и его производные в различных условиях.

Наиболее богатые аммиаком гексаминовые соли содержат трехвалентный ион $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^+$ и отвечают общей формуле $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]X_3$. Хлористая соль $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ получается продолжительным действием аммиака на IrCl_3 при 100° . В ней все три атома хлора легко подвижны и имеют характер ионов.

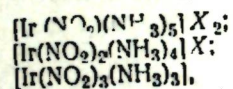
При менее энергичном действии аммиака получают аммиакаты низших типов, притом в полном согласии с теорией Вернера, по мере уменьшения числа частиц аммиака из молекулы комплекса; один за другим атомы хлора (или другие кислотные остатки) теряют характер ионов, перестают принимать участие в проведении тока и не реагируют в реакциях солевого обмена. Так, мы имеем ряд соединений:



в которых характер ионов имеют только те атомы хлора или металла (Me), которые находятся за скобкой, т. е. во внешней сфере. Азотистокислородное серебро реагирует только с внешними атомами хлора, те же атомы, которые находятся во внутренней сфере, связаны с иридием и мало подвижны, подобно атомам галоидов в органических соединениях. Так, триамин не является электролитом, не образует ионов и не проводит тока. Во всех этих соединениях во внутренней сфере сохраняется шесть координационных мест. Из названных комплексных аммиакатов иридия имеет техническое значение хлорпентамин иридия $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, изоморфный с хлорпентамином родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Хлорпентамин иридия — это почти белые кристаллы, трудно растворимые в воде и весьма трудно поддающиеся действию реагентов.

Вернер и Дефрис (1909) получили ряд комплексных аммиачных нитритов иридия, повторяющих закономерности ряда хлористых солей. Аммиачные нитриты получают действием аммиака на $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Это будет:



где X — галоид или другой кислотный остаток.

Соединений иридия с двумя аммиаками (диамин) пока не получено. Известен ряд соединений, где вместо частиц аммиака имеются органические амины (пиридин, этилендиамин и др.).

ГЛАВА VI

РОДИЙ

Родий открыл Волластон в 1803 г. Это серебристо-белый ковкий металл.

1. Физические свойства родия

Физические свойства родия таковы:

* Эта соль представляет собой хлориридит натрия Na_2IrCl_6 , в котором 4Cl замещены группой NO_2 действием азотистокислого натрия.

атомный вес	102,91
атомный номер	45
удельный вес	12,41
атомный объем	8,5
температура плавления	1966° ($\pm 3^\circ$)
электропроводность при 0°	10,82 · 10 ⁴
	обр. о.м./см ²
отражательная способность	78%
кристаллическая решетка родия	куб с центрированными гранями
параметр кристаллической решетки	3,80 Å

Расплавленный родий обладает в высокой степени свойством растворять газы, которые при затвердевании металла выделяются, заставляя металл пузыриться и трескаться. Поэтому хорошо и плотно сплавленный слиток родия можно получить только в вакуумной печи.

Мелко раздробленный родий (родиевая чернь, получающаяся восстановлением раствора какой-либо соли родия формальдегидом, цинком, муравьинокислым аммонием и т. п.) обладает сильными каталитическими свойствами. Так, например, в присутствии родиевой черни этиловый спирт в щелочном растворе разлагается на водород и уксуснокислую соль.

Восстанавливая очень разбавленные растворы родиевых солей гидразином или формальдегидом, можно получить устойчивые коллоидные растворы родия.

Родиевая чернь легко поглощает (адсорбирует) водород и другие газы.

2. Химические соединения родия

Кислородные соединения родия относятся к двум типам: окись родия Rh_2O_3 и двуокись родия RhO_2 .

Первая аналогична окиси железа и относится к ряду трехвалентного родия, вторая — аналогична IrO_2 , и в ней родий четырехвалентен. Из других окислов родия, повидимому, имеются мало изученные RhO , Rh_2O и RhO_3 . Однако существование их нельзя считать совершенно доказанным.

При кипячении RhCl_3 с крепким едким кали осаждается гидрат окиси родия $\text{Rh}(\text{OH})_3$ — черного цвета. При прибавлении разбавленной щелочи понемногу осаждается другой гидрат окиси — желтого цвета, который отличается от первого большим количеством воды. Состав его точно не определен. Черный гидрат окиси нерастворим в кислотах, в то время как желтый легко растворяется в них.

Сернистые соединения родия. Сероводород, пропущенный в раствор одной из родиевых солей, на холоду дает лишь муть, при нагревании — объемистый черный осадок сернистого родия Rh_2S_3 , не растворимого в кислотах, за исключением царской водки.

Галоидные соединения. Действием хлора и брома на родий при нагревании можно получить соединения родия: RhCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, относящиеся к ряду трехвалентного родия. Соединения типа RhX_4 неизвестны.

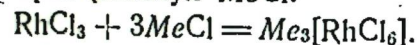
RhCl_3 (безводная) — бурая, нерастворимая в воде и кислотах соль; водная соль с соляной кислотой дает легко растворимую комплексную кислоту H_3RhCl_6 .

RhI_3 — черная, не растворимая в воде и кислотах (за исключением царской водки) соль. Проще всего она получается действием иодистого калия на растворы солей родия при кипячении.

При сочетании галоидных соединений родия с галоидными солями и кислотами могут быть получены многочисленные комплексные соединения родия.

RhCl_3 с хлороводородной кислотой дает родиевохлороводородную кислоту H_3RhCl_6 , а с KCl , NaCl и NH_4Cl — хлоророднаты: $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ — красного цвета, легко растворимая в воде соль, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — рубиново-красная, легко кристаллизующаяся в крупных кристаллах соль. Хорошо растворима в воде. $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — красного цвета, хорошо растворимая соль.

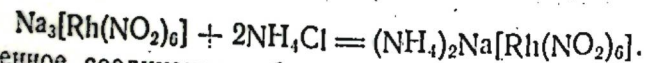
Все эти хлоророднаты представляют собой комбинацию одной молекулы RhCl_3 и трех молекул MeCl :



Известны соли, образованные одной молекулой RhCl_3 и двумя молекулами хлористых металлов. При нагревании раствора хлорородната калия получается $\text{K}_2[\text{RhCl}_5]$. При нагревании раствора хлорородната аммония теряется одна частица NH_4Cl и получается $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Кроме хлоророднатов, известны другие соли, где вместо хлора стоят ионы брома, иода, сульфата, нитрита и пр.; общая их формула $\text{Me}_3[\text{RhX}_6]$, где Me — одновалентный металл, а X — кислотный остаток Br , I , (NO_2) , (SO_4) и т. п.

При действии нитрита натрия на раствор $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ получается $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, где хлор замещен нитрогруппами. Если действовать на раствор этого соединения хлористым аммонием, то происходит реакция:



Полученное соединение обладает ничтожной растворимостью и выпадает из раствора.

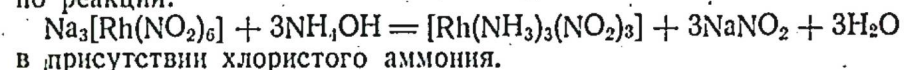
Иридий дает соединения того же строения и также нерастворимые. В виде таких смешанных натриевоаммонийных нитритов родий и иридий могут быть практически нацело осаждены из растворов.

Действием аммиака на соединения этого типа получены аммиачные соединения родия. Так, действием углекислого или уксуснокислого аммония на хлоророднат Лебединский (1929) получил соль моноаминового ряда:

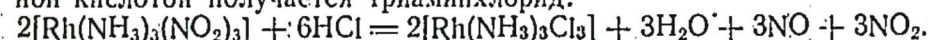


Из соединений диаминового ряда $\text{Me}[\text{RhCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ до сих пор получено одно — $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (Лебединский). Из триаминового ряда $[\text{RhX}_3(\text{NH}_3)_3]$ Лебединский получил соединения $[\text{RhI}_3(\text{NH}_3)_3]$ и в 1933 г. им же получены соединения $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ и $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$.

Триаминнитрит — белые кристаллы, очень мало растворимые в растворах хлористого аммония и в воде. Он получается по реакции:



При продолжительном нагревании триаминнитрита родия с соляной кислотой получается триаминхлорид:



Триаминхлорид — также очень плохо растворимая в воде соль. При 25° растворимость ее в воде равна 0,05%. Она яркожелтого цвета, кристаллического строения (ромбические таблички). В виде триаминовых солей В. В. Лебединским предложено выделять родий из растворов при аффинаже. При прокаливании триаминхлорида родия получается порошок металлического родия.

Соединения, отвечающие тетрааминовому ряду $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$, также получены впервые недавно В. В. Лебединским (1934). При действии уксуснокислым аммонием в присутствии хлористого аммония на хлоророднат натрия выпадают мало растворимые кристаллы состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. При действии на раствор этой соли в горячей воде азотноаммонийной соли получается $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — звездчатые и крестообразные кристаллы.

Соединения пентаминового ряда $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ известны давно. Хлорпентаминхлорид родия, или соль Клауса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, получен К. Клаусом в 1854 г. Наиболее простой способ его получения — действие избытка аммиака на раствор какого-либо хлорородната в присутствии хлористого аммония при нагревании. Соль Клауса — лимонно-желтый красивый мелкокристаллический порошок, весьма трудно растворимый в воде. В виде этой соли родий выделяют из растворов при аффинаже. Однако нельзя получить чистую пентаминовую соль родия из раствора, где, кроме родия, присутствует иридий, так как последний тоже дает аналогичную пентаминовую соль. При действии избытка азотной кислоты на хлорпентаминхлорид родия получается хлорпентаминнитрат $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ — белый мелкокристаллический порошок, значительно растворимый в горячей воде. Известны очень многие соли, где Cl заменен (NO_2) , Br и другими кислотными остатками.

Гексаминовые соединения родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ получены в большом числе и изучены очень хорошо Иергенсеном и другими авторами. Это в большинстве случаев бесцветные, легко растворимые в воде соединения.

При действии на хлорородиат аммония насыщенного раствора азотнокислого аммония выделяются розово-красные шестигранные кристаллы соли Вильма состава $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$. Н. К. Пшеницын в 1938 г. получил аналогичное соединение иридия $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ зеленого цвета, изоморфное с солью Вильма.

Эти соли не растворимы в крепких растворах нитрата аммония и хорошо растворимы в воде.

ГЛАВА VII

ОСМИЙ И РУТЕНИЙ

Два последних металла платиновой группы — осмий и рутений — удобно рассматривать вместе, так как они чрезвычайно сходны между собой по физическим свойствам и химическому характеру. Оба они в сплавленном состоянии серебристы, тверды и тугоплавки.

Осмий открыт Теннантом в 1802 г. в осмистом иридии, где он и находится в природе. Рутений также является составной частью осмистого иридия и открыт при анализе платиновых остатков Клаусом в 1844 г. Кроме осмистого иридия, рутений содержится в лауристе RuS_2 (иногда с примесью осмия).

1. Физические свойства осмия и рутения

Физические свойства их таковы:

	Ru	Os
атомный вес	101,7	191,5
атомный номер	44	76
удельный вес	12,2	22,8
атомный объем	8,3	8,5
температура плавления	2450°	2500°
твердость по шкале Мооса	6,5	7,0
кристаллическая решетка обоих металлов	гексагональная	
параметры кристаллической решетки:		
осмий	$a = 2,724 \text{ \AA}$	
»	$c = 4,304 \text{ \AA}$	
рутений	$a = 2,695 \text{ \AA}$	
»	$c = 4,273 \text{ \AA}$	

Осмий — вещество с наибольшей плотностью.

2. Химические соединения осмия и рутения

Химические свойства осмия и рутения во многом сходны между собой.

Кислородные соединения. Оба эти элемента дают высшие кислородные соединения: RuO_4 и OsO_4 , соответствующие восьми валентностям этих элементов.

Четырехокись осмия OsO_4 , или осмиевый ангидрид. При обычной температуре — это твердое тело, прозрачное, почти бесцветное или окрашенное в слабо желтовато-зеленоватый цвет. Плавится при 41°. Испаряется при 120°. Обладает едким характерным запахом. При соприкосновении с органическими веществами и водородом восстанавливается, давая черную двуокись OsO_2 . Краус предполагает существование двух модификаций OsO_4 — бесцветной (с температурой плавления 39,5°) и желтоватой (с температурой плавления 41°).

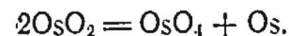
Рутений также дает четырехокись RuO_4 . При обычной температуре — это желтые иглы с едким характерным запахом. При температуре 25° иглы плавятся и переходят в бурые зернышки (другая модификация), температура плавления которых 27°. Жидкий RuO_4 испаряется при температуре около 65°.

Летучесть этих кислородных соединений позволяет отделять осмий и рутений от других элементов. Получаются кислородные соединения действием сильных окислителей, проще всего хлора, на растворы осмиевых и рутениевых соединений. Далее, при нагревании раствора они легко отгоняются.

OsO_4 получается также и прямым действием кислорода воздуха на мелко раздробленный осмий при накаливании. Это свойство и послужило поводом дать осмию его название (по-русски «пахучий»). Рутений при накаливании в воздухе не дает летучего RuO_4 , а окисляется лишь до RuO_2 .

Двуокись рутения RuO_2 — черный, не растворимый в кислотах порошок, восстанавливается при нагревании в водороде до металла.

Двуокись осмия OsO_2 — также черный с металлическим блеском порошок, получается восстановлением OsO_4 органическими веществами. При накаливании его без доступа воздуха идет реакция:



OsO_4 и RuO_4 по своей природе чрезвычайно слабые кислотные ангидриды. С растворами щелочей OsO_4 и RuO_4 в присутствии восстановителей, например спирта или гипосульфита, реагируют, причем получаются осмиаты и рутенаты общей формулы: $\text{Me}_2[\text{OsO}_4]$ и $\text{Me}_2[\text{RuO}_4]$, дающие фиолетовые растворы.

Сплавляя металлический осмий или осмистый иридий со смесью щелочи и перекиси натрия или бария, получают сплав, который при растворении в воде дает сильно окрашенный в бурый цвет раствор. При восстановлении этого раствора спиртом или гипосульфитом получается фиолетовый $\text{Na}_2[\text{OsO}_4]$.

Аналогичным способом можно получить $\text{Na}_2[\text{RuO}_4]$. В этих солях осмий и рутений входят в состав аниона, подобно хрому и марганцу (MeCrO_4 , MeMnO_4), что доказывает их металлоидную природу. Осмиаты и рутенаты являются соединениями шестивалентных элементов.

Сернистые соединения. Аналогично двускиси осмия имеется сернистое соединение OsS_2 — черный осадок, получающийся действием сероводорода или сернистого натрия на растворы осмиевых соединений. Осаждение происходит и на холоду и при нагревании. Сернистый осмий легко дает прочные коллоидные растворы.

Рутений при действии сероводорода на растворы его солей дает черный осадок RuS_2 .

OsS_2 и RuS_2 не растворимы в чистых кислотах и растворимы в царской водке.

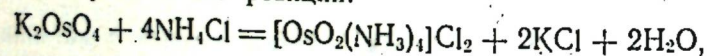
Галоидные соединения осмия принадлежат к типам OsX_8 , OsX_6 , OsX_5 , OsX_4 и OsX_2 .

К первому типу относится соединение OsF_8 , получающееся действием газообразного фтора на металлический осмий. Одновременно получают OsF_6 и OsF_5 , от которых OsF_8 может быть отделен благодаря своей значительной летучести. OsF_8 — лимонно-желтые кристаллы, плавящиеся при $39,4^\circ$ и кипящие при $47,5^\circ$. OsF_6 — темнозеленый кристаллический порошок, менее летучий, чем OsF_8 .

Хлористые и бромистые соединения осмия мало изучены; хорошо известны лишь комплексные соединения. Четыреххлористому осмию соответствует соединение типа $\text{Me}_2[\text{OsCl}_6]$ и четырехбромистому $\text{Me}_2[\text{OsBr}_6]$. Это сильно окрашенные в бурый и красный цвет растворимые соли.

Интересны комплексные соединения осмия, в состав которых входит радикал OsO_2 — осмил, напоминающий UO_2 — уранил. Известен ряд солей типа $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, где X — кислотный остаток.

Осмилтетраминхлорид $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, или соль Фреми, получается по реакции:



трудно растворимая в воде и растворах хлористого аммония соль.

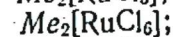
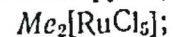
Аналитически важно соединение осмия с тиомочевинной $[\text{Os}_6\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3\text{OH}$, окрашенное в интенсивно-красный цвет; предел чувствительности образования этого соединения лежит при содержании осмия на 80 000—100 000 частей воды. Реакцию нужно производить, приливая к раствору, содержащему осмий, соляную кислоту и раствор тиомочевины.

Галоидные соединения рутения. Соединения, аналогичные восьми- и шестифтористому осмию, для рутения неизвестны. При действии фтора на рутений получена темнозеленая прозрачная масса соединения RuF_5 , плавающего при 101° и кипящего при 270° .

Треххлористый рутений получается действием хлора на $\text{Ru}(\text{OH})_3$ при 140° . Это хрупкая красная масса, с металлическим блеском, притягивает влагу из воздуха и при нагревании снова ее теряет. Действием бромистого водорода на $\text{Ru}(\text{OH})_3$ при 105 — 110° получается RuBr_3 — темнофиолетовая хрупкая масса. Аналогично [действием йодистого водорода на $\text{Ru}(\text{OH})_3$] получается RuI_3 — бархатисточерный порошок, трудно растворимый в воде и спирте.

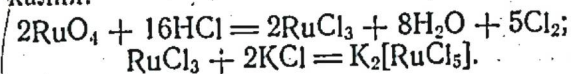
Действием хлора на металлический рутений при 250° получается двуххлористый рутений RuCl_2 — бурый порошок, не растворимый в обычных растворителях.

Комплексные хлористые соли рутения принадлежат к типам:



Наиболее прочные и постоянные соли дает первый тип.

$\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ — это бурого цвета соль, кристаллизующаяся в кубической системе, легко растворимая в воде и в спирте. Получается она растворением RuO_4 в соляной кислоте и действием на раствор хлористого калия:



$(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5]$ и $\text{NO}_2[\text{RuCl}_5]$, получаемые аналогично, — бурые растворимые соли.

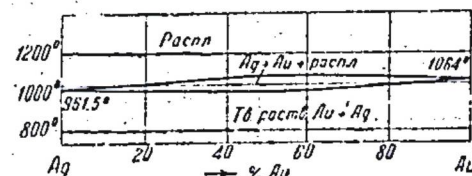
В присутствии окислителей (например царской водки или хлора) из растворов хлористого рутения при действии хлористого аммония или калия выпадают трудно растворимые гексахлорорутенаты $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$. Они являются производными RuCl_4 , который в свободном состоянии не получен. Аммонийная соль — черно-красный порошок; калиевая — черные чешуйки с красным отливом.

С тиомочевинной подкисленные HCl растворы солей рутения дают глубокое синее окрашивание.

ГЛАВА VIII

СПЛАВЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Благородные металлы применяются по большей части не в чистом виде, а в форме сплавов, и потому аффинажные заводы выпускают не только чистые металлы, но и сплавы благородных



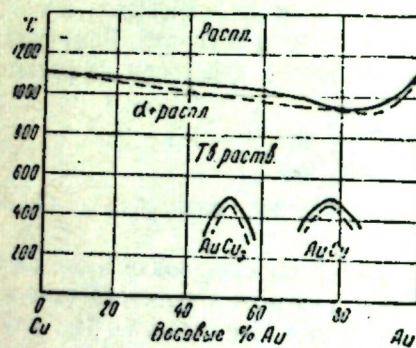
Фиг. 6. Термическая диаграмма системы золото—серебро

металлов Технологи и металлургу, работающим по аффинажу, необходимо иметь ясное представление о природе сплавов этих металлов.

Система золото—серебро представляет непрерывный ряд твердых растворов этих металлов друг в друге [1] (фиг. 6). Твердость сплавов выше, чем твердость чистых металлов, и в соответ-

ствии с диаграммой состояния меняется с составом по плавной кривой. Цвет золотосеребряных сплавов постепенно переходит от желтого до белого, а при содержании 60—80% Au имеет зеленоватый оттенок. Золотосеребряные сплавы хорошо поддаются механической обработке.

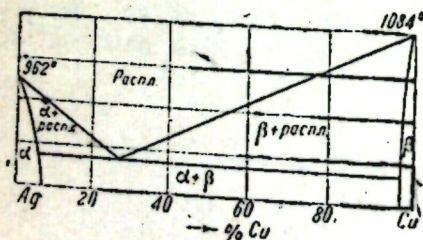
Система золото—медь при высоких температурах также представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (фиг. 7).



Фиг. 7. Термическая диаграмма системы золото—медь

Из технологических свойств меняется тягучесть (уменьшается). Поэтому закалка сплавов улучшает их обрабатываемость. Последнее знали золотых дел мастера давно, но причина этого явления стала известна лишь теперь.

Система серебро—медь представляет диаграмму состояния (фиг. 8) двух компонентов, ограниченно растворимых друг в друге и в интервале от 6 до 97% (весовых) меди дающих смесь двух твердых растворов.

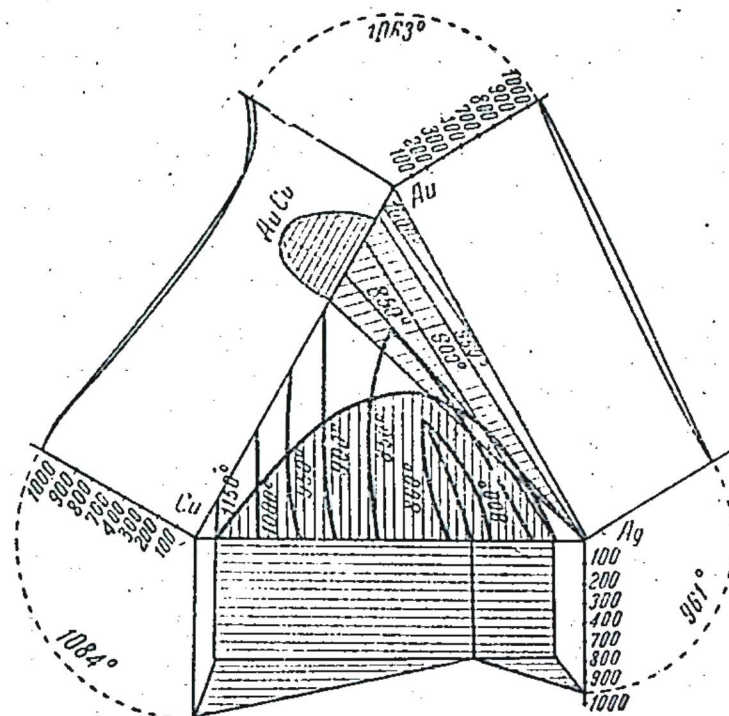


Фиг. 8. Термическая диаграмма системы серебро—медь

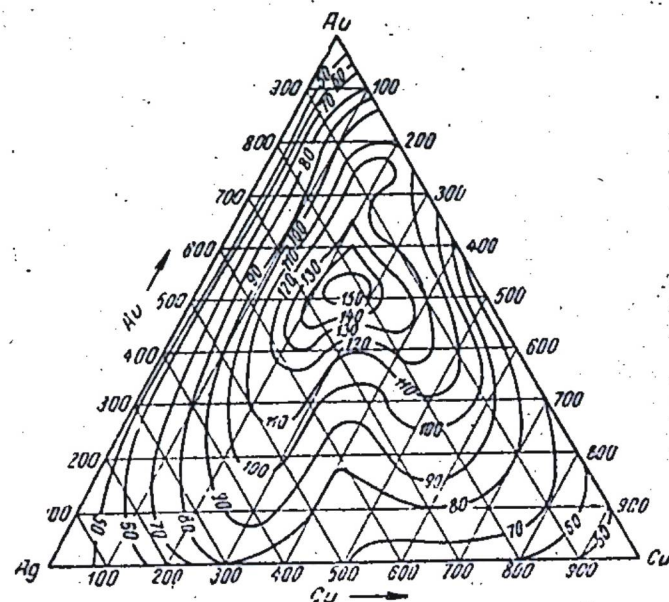
Твердость тройных сплавов, отожженных при 400°, приведена на диаграмме фиг. 10. Наибольшей твердостью обладают сплавы с равным содержанием всех трех компонентов.

Большинство ювелирных сплавов находится в части диаграммы, прилегающей к золотому углу, и соответствует гомогенной структуре.

Но при температуре около 360° твердые растворы с содержанием 50 и 75% (атомных) меди претерпевают превращения, природа которых была исследована Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым [2]. Результаты исследований были затем подтверждены и другими авторами [3]. При отжиге ниже 360° выделяются химические соединения AuCu и AuCu₃; физические свойства сплавов (электропроводность, твердость и др.) претерпевают при этом изменения.



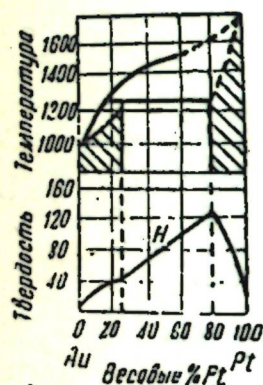
Фиг. 9. Термическая диаграмма тройной системы золото—серебро—медь (по Иенке)



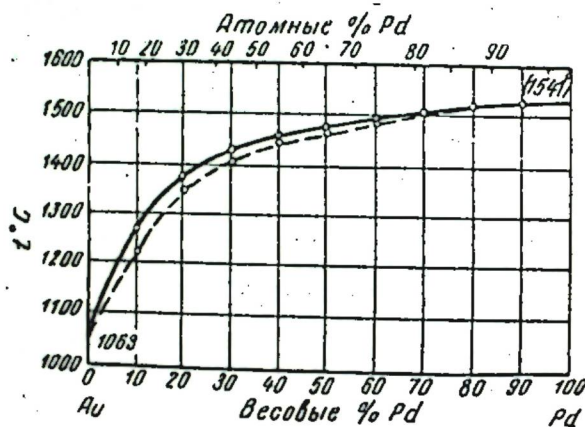
Фиг. 10. Твердость тройных сплавов золото—серебро—медь (по Штернеру и Рейнеру)

Система золото—платина изучена А. Т. Григорьевым [5], К. Иогансеном и И. Линде [6] и В. А. Немиловым и Т. А. Видусовой [7]. Данные русских авторов показывают, что диаграмма состояния имеет перетектический характер. Технический интерес представляют области однородных твердых растворов, т. е. до 25 и свыше 80% (атомных) платины. На фиг. 11 представлена диаграмма твердости золотоплатиновых сплавов, показывающая, что примесь золота в платине значительно повышает твердость платины; при 20% (весовых) золота твердость сплава по Бринелю достигает 128 кг/мм².

Система золото—палладий представлена [8] на фиг. 12. Характер кривых плавкости показывает на образование непрерыв-



Фиг. 11. Плавкость и твердость сплавов золота с платиной (по А. Т. Григорьеву)



Фиг. 12. Термическая диаграмма системы золото—палладий (по Ф. Деринкелю)

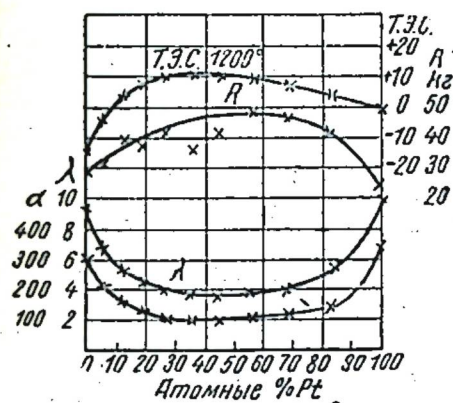
ного ряда твердых растворов. Твердость сплавов по Бринелю, по данным В. А. Немилова и А. А. Рудницкого [7], ложится на полую дугообразную кривую; максимум твердости невысок (60 кг/мм²) и лежит около 85% (атомных) палладия.

Термоэлектродвижущая сила золотопалладиевых сплавов в паре с чистой платиной велика: сплав с 35% (весовыми), т. е. 50% (атомными) палладия при 900° дает термоэлектродвижущую силу в 38 мВ. Это дает возможность применять золотопалладиевые сплавы для изготовления одной из ветвей термопар для пирометров.

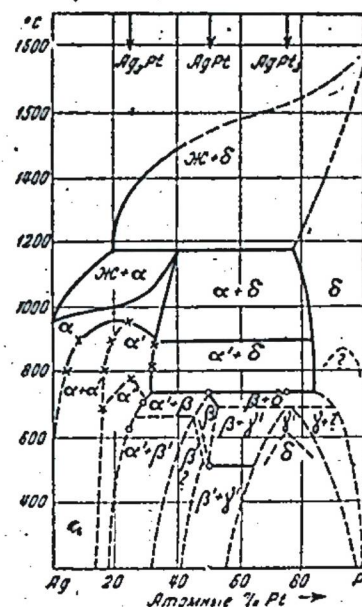
Система платина—палладий термически не исследована. Изучение физических свойств указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов. Диаграмма некоторых свойств, по данным В. Гейбеля [9], приводится на фиг. 13. Твердость сплавов, по данным В. А. Немилова [7], изменяется плавно по дугообразной кривой; увеличение твердости незначительно: максимум лежит при 73,4% (весовых) платины и равняется 50 кг/мм².

Тройная система золото—платина—палладий изучена В. А. Немиловым, А. А. Рудницким, Т. А. Видусовой и М. М. Пущикиной [7]. Гетерогенная область смеси двух твердых растворов примыкает к середине двойной системы золото—платина и распространяется до 35—40% (атомных) палладия. Остальная часть диаграммы соответствует однородным твердым растворам трех компонентов друг в друге.

Тройные сплавы в гомогенной области находят себе широкое применение для изготовления термопар.



Фиг. 13. Сопротивление разрыву, термоэлектродвижущая сила, электропроводность и температурный коэффициент электропроводности системы палладий—платина (по В. Гейбелю)

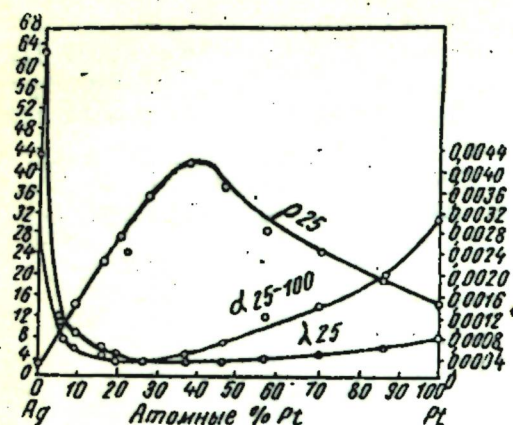


Фиг. 14. Диаграмма состояния системы платина—серебро (по Шнейдеру и Эшу): х — рентгенографические измерения; о — измерения электропроводности

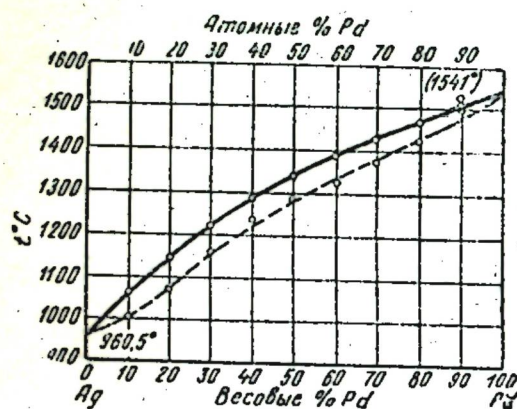
ных проволок, фильтр для изготовления искусственного волокна, для зубоврачебных целей и т. д.

Система платина—серебро более сложна [10]. Диаграмма состояния относится (фиг. 14) к перетекческому типу с твердыми растворами по краям диаграммы. Платина растворяет до 3% Ag (при комнатной температуре), а серебро—до 20% (весовых) Pt. В средней части диаграммы находится область смесей двух твердых растворов, претерпевающая при 740° превращение. При составах, соответствующих 25, 50 и 75% (атомных) платины, образуются гомогенные фазы (химические соединения: Ag₃Pt, AgPt и AgPt₃). Некоторые из них претерпевают превращения при отжиге при 550°. В области, прилегающей к платине, найдена новая фаза, еще не исследованная.

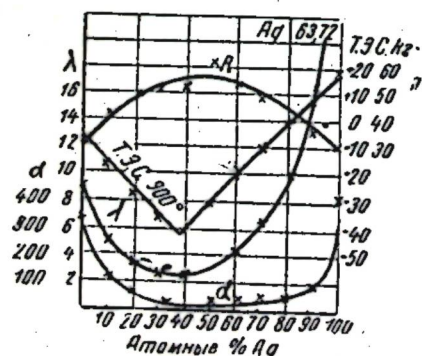
Некоторые физические свойства системы приведены на фиг. 15. Система палладий—серебро, согласно исследованию Руэра [11], относится к непрерывному ряду твердых растворов



Фиг. 15. Физические свойства сплавов серебра с платиной (по Н. С. Курнакову и В. А. Немилкову)



Фиг. 16. Диаграмма состояния системы палладий—серебро (по Руэру)



Фиг. 17. Сопротивление разрыву, термоэлектродвижущая сила, электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления системы серебро—палладий (по В. Гейбелю)

(фиг. 16). Другими исследователями [12] изучены твердость по Бринеллю, электропроводность и прочие свойства системы.

На фиг. 17 и 18 показаны кривые этих свойств в зависимости от состава. Сплавы палладия с серебром вследствие своей высокой пластичности, значительной неокисляемости и сравнительной дешевизны можно применять в различных областях техники, в зубоорудном деле и для ювелирных изделий.

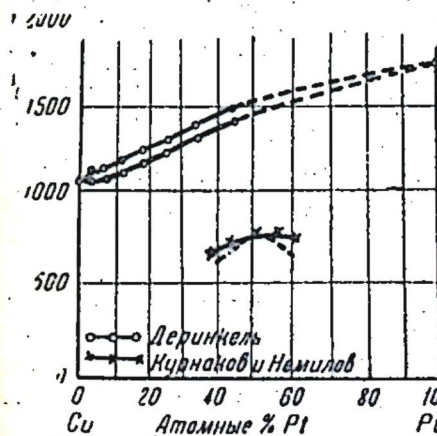
Тройная система золото—палладий—серебро изучена В. А. Немилковым, А. А. Рудницким и Т. А. Видусовой [7]. Все сплавы этой системы являются гомогенными твердыми растворами трех металлов друг в друге. Сплавы широко используют в качестве ювелирных, зубоорудных и др.

Система платина—медь представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [13]. При понижении температуры из твердого раствора образуются химические соединения Cu_3Pt и $CuPt$ [14].

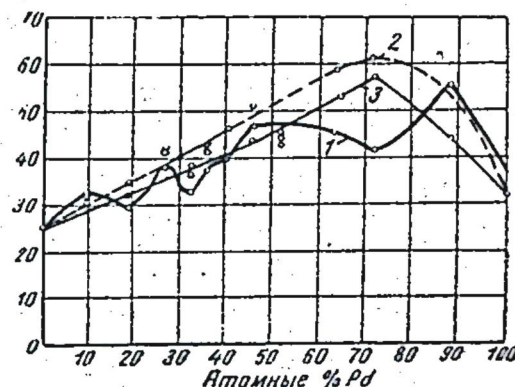
На фиг. 19 и 20 изображена термическая диаграмма и диаграмма свойств сплавов этой системы. Минимумам на кривой твердости и максимумам на кривых электропроводности соответствуют указанные химические соединения.

Сплавы с 1—5% (весовых) меди находят себе применение в ювелирном, зубоорудном деле и даже в изготовлении химической посуды. Такие сплавы имеют лучшие по сравнению с чистой платиной механические свойства (твердость, упругость) и не травятся кислотами.

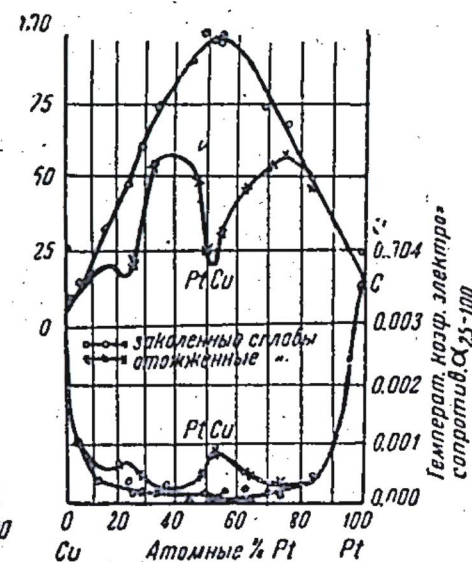
Аналогичную диаграмму плавкости (фиг. 21) дает система палладий—медь [15]. Непрерывный ряд твер-



Фиг. 19—20. Термическая диаграмма и диаграммы свойств, системы платина—медь (по Ф. Деринкелю, Н. С. Курнакову и В. А. Немилкову)



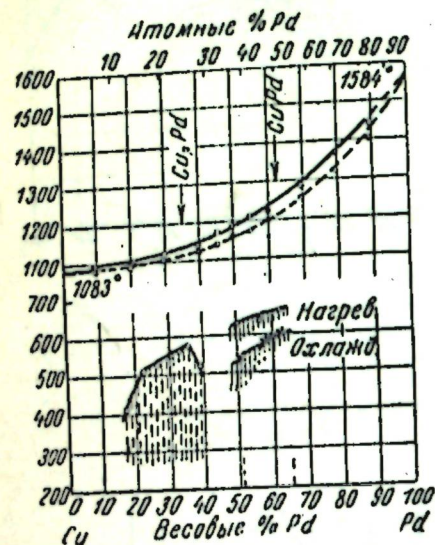
Фиг. 18. Твердость по Бринеллю системы серебро—палладий (по Е. Я. Роде): 1 — сплавы, полученные плавлением на воздухе и отожженные; 2 — сплавы, переплавленные в вакууме, неотожженные; 3 — сплавы, переплавленные в вакууме, отожженные



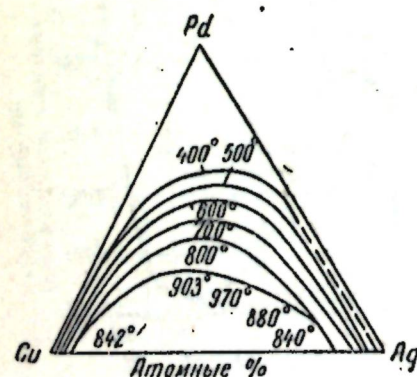
дых растворов при охлаждении претерпевает превращения с образованием химических соединений Cu_3Pd и $CuPd$. Кривые твердости (фиг. 22) подтверждают существование этих соединений.

Прибавляя медь к палладию, увеличивают его твердость; поэтому меднопалладиевые сплавы могут найти себе применение для ювелирных изделий и для технических целей.

Тройная система палладий—серебро—медь [16] состоит из двух частей: гетерогенной, прилегающей к стороне медь—серебро, и гомогенной (фиг. 23). Область гомогенных растворов

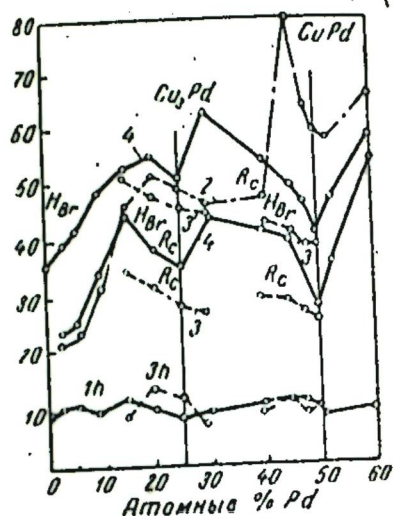


Фиг. 21. Диаграмма состояний системы палладий—медь (по Руэру и Борелиусу, Йогансену и Линде)



Фиг. 23. Границы гетерогенной области при различных температурах в системе палладий—серебро—медь (по Ф. Гландеру)

чрезвычайно быстро возрастает с увеличением содержания иридия: при 30% (весовых) иридия твердость достигает 244. Одновременно с увеличением твердости возрастает временное сопротивление разрыву и химическая стойкость по отношению к кислотам



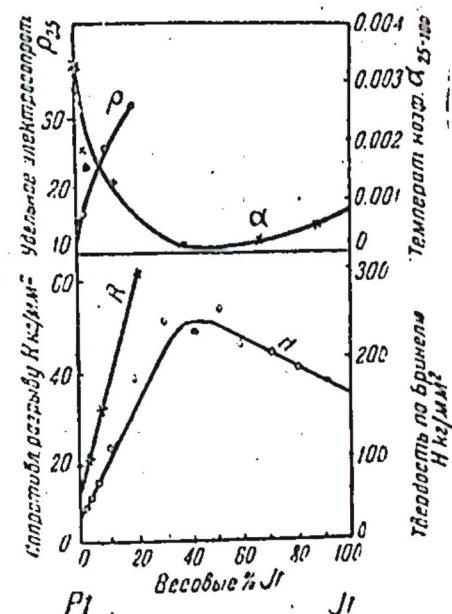
Фиг. 22. Твердость по Бринелю, Роквеллу и Шору сплавов палладия с медью (по П. С. Белоногову)

при высоких температурах суживается. Применение сплавов палладий—серебро—медь ограничивается составами, находящимися в гомогенной области; ими пользуются в ювелирном и зубоорточном деле.

Система платина—иридий. Сплавы этих двух металлов образуют непрерывный ряд твердых растворов [17]. Их природа выяснена исследованием твердости по Бринелю, температурного коэффициента электросопротивления и микроструктуры системы. Диаграмма этих свойств представлена на фиг. 24. Твердость сплавов

и царской водке. Этими свойствами широко пользуются в технике для изготовления твердых сплавов, выдерживающих нагревание свыше 1700° и обладающих кислотостойкостью, а также стойкостью против влияния электрических разрядов. При длительном нагревании иридий в сплавах окисляется и частично улетучивается. Поэтому для длительного нагревания эти сплавы мало пригодны. Числовые данные о некоторых свойствах платиноиридиевых сплавов приводятся в табл. 2.

Сплавы с содержанием иридия менее 20% возможно обрабатывать в холодном состоянии, принимая лишь меры к снятию наклепа. Сплавы с содержанием иридия выше 20% обрабатываются горячими; сплавы же, имеющие более 30% иридия, непригодны для механической обработки.



Фиг. 24. Диаграмма свойств системы платина—иридий (по В. А. Немилу)

Таблица 2

Свойства платиноиридиевых сплавов

Содержание иридия % (весовых)	Твердость по Бринелю кг/мм ²	Временное сопротивление разрыву кг/мм ²	Удельное электросо- противление		Температур- ный коэф- фициент элек- тросопротив- ления α_{25-100}
			$\rho = 10^{-6}$ (25°)	$\rho = 10^{-6}$ (100°)	
0,25	34,10	10,6	11,911	14,807	0,00348
1	35,46	13,9	14,955	17,789	0,00270
2	43,91	19,2	15,289	18,074	0,00259
5	61,64	25,5	22,318	24,928	0,00162
10	94,67	32,2	24,412	26,763	0,00133
20	182,71	61,3	80,852	32,361	0,00090
30	241,05	—	—	—	0,00018
40	239,5	—	—	—	0,00014

Некоторые механические свойства сплавов платины с 5, 10 и 20% (весовых) иридия приводятся в табл. 3.

Термоэлектродвижущие силы сплавов платины с иридием по

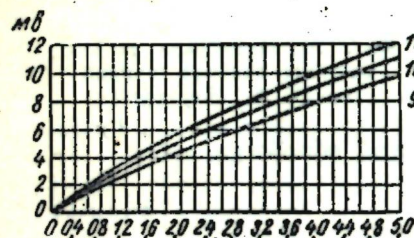
Таблица 3

Физические свойства платиноиридиевых сплавов (по Вайзу и Ишу. [18])

Состав	Предел упругости кг/см ²		Временное сопротивление кг/см ²		Удлинение %		Сжатие поперечного сечения, %	
	наклепан ¹	отожжен ²	наклепан	отожжен	наклепан	отожжен	наклепан	отожжен
95% Pt + 5% Ir	3761	1617—1265	4858	2917—2742	2,0	22—32	92	95—94
90% Pt + 10% Ir	3796	2531—2109	5780	3866—3726	2,5	25—27	94	35—94
80% Pt + 20% Ir	7093	4359—4149	9878	7170—6538	2,5	21—20	81,5	89—88

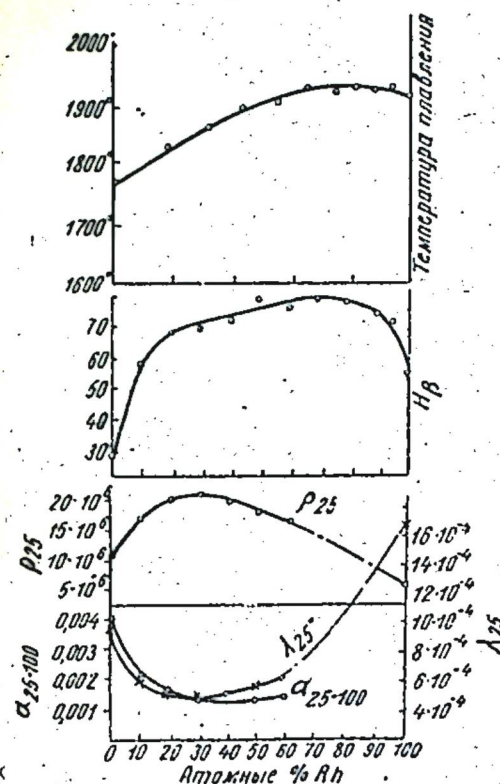
¹ Наклепанные образцы холоднотянутые после 50% обжатия.² Отожженные образцы 1100—1200° в течение 5 мин.

отношению к чистой платине быстро возрастают при прибавке даже незначительных количеств иридия. Этим свойством пользуются для контроля чистоты платины, так как иридий является обычной примесью в ней. Кривые, показывающие зависимость термоэлектродвижущих сил от содержания иридия в платине в пределах от 0 до 5% иридия, показаны на фиг. 25.



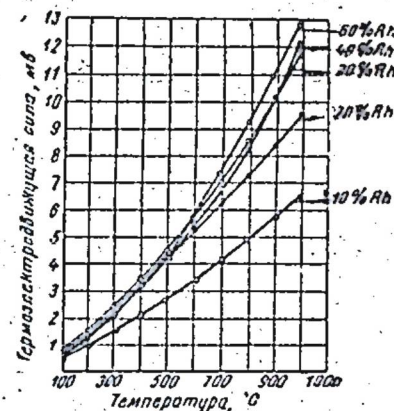
Фиг. 25. Термоэлектродвижущая сила платиноиридиевых сплавов (от 0 до 5% Ir) по отношению к чистой платине

фотоэлектрического пирометра, твердость по Бринелю, микроструктура, электропроводность, температурный коэффициент электросопротивления и электродвижущие силы по отношению к платине изучали В. А. Немилов и Н. М. Воронов [20]. На фиг. 26 представлены кривые плавкости и физических свойств; они показывают плавный дугообразный ход, позволяющий сделать вывод о непрерывной полной растворимости компонентов друг в друге. Термоэлектродвижущие силы в милливольты для сплавов различного состава даны на фиг. 27. Сплавы платины с 10% родия широко применяются в пирометрии (пирометр Ле Шателье) в паре с чистой платиной вследствие своей неизменяемости при многократном нагревании на воздухе. Платиноиридиевые сплавы при таком нагревании изменяются, теряя некоторое количество иридия. Родий в небольших количествах (3—5%) прибавляется к платине при изготовлении тиглей, чашек и других лабораторных принадлежностей.



Фиг. 26. Диаграмма состояния и свойств системы платина—родий (по Медлеру и В. А. Немилову и Н. М. Воронову)

так как такие сплавы значительно тверже и прочнее чистой платины и в то же время обладают постоянством веса. Сплав с содержанием 10% (весовых) родия имеет предел упругости 3908 кг/см² (наклепанный) и 1200 кг/см² (отожженный при 1100—1200°), временное сопротивление 3445—3304 кг/см² [18] (отожженный).



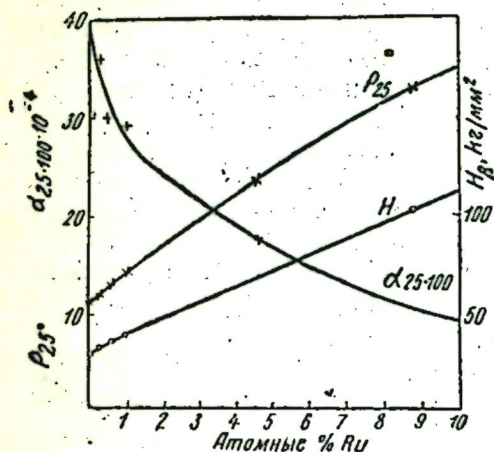
Фиг. 27. Термоэлектродвижущая сила платиноиридиевых сплавов по отношению к чистой платине (по В. А. Немилову и Н. М. Воронову)

Сплавы платины с родием [18—35% (весовых) родия], обладающие высокими температурами плавления (около 1900°), применяются для обмоток электрических печей сопротивления с рабочей температурой до 1600°.

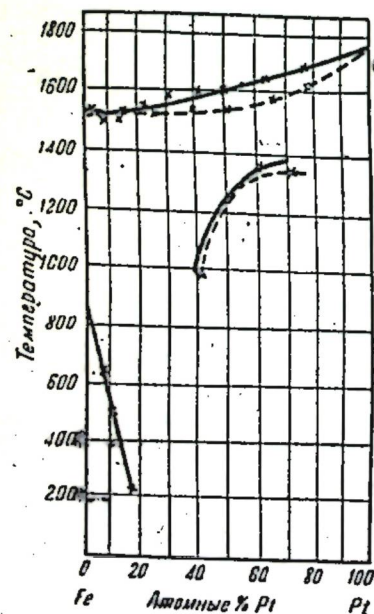
Сплавы с содержанием родия выше 40% представляют значительные затруднения при механической обработке, и потому применение их весьма ограничено.

Система платина—рутений исследована в 1937 г. В. А. Немиловым и А. А. Рудницким [21]. Термическая диаграмма вследствие высоких температур плавления не установлена; изучена твердость, термический коэффициент электросопротивления, микроструктура и кристаллическая структура всей системы и некоторые другие свойства в сплавах с содержанием до 10% рутения. Все сплавы платины с рутением являются твердыми растворами этих металлов друг в друге. Кривые твердости и термического коэф-

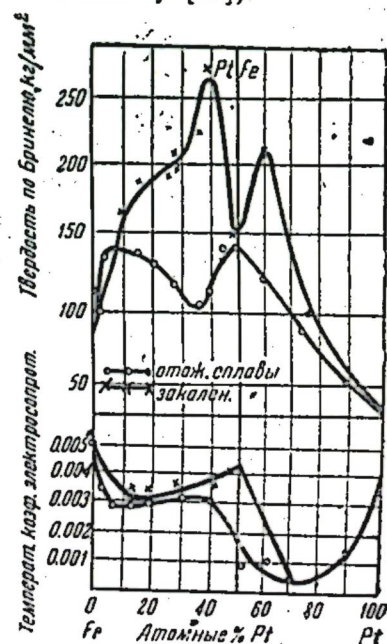
коэффициента электросопротивления сплавов до 10% рутения представлены на фиг. 28.



Фиг. 28. Твердость, электросопротивление и термический коэффициент электросопротивления сплавов платины с рутением до 10% Ru (по В. А. Немилову и А. А. Рудницкому)



Фиг. 29. Термическая диаграмма системы платина—железо (по Исааку и Тамману [22])



Фиг. 30. Диаграмма физических свойств системы платина—железо (по В. А. Немилову)

Очень интересные ряды сплавов дают металлы платиновой группы с металлами группы железа: железом, никелем, кобальтом, марганцем, хромом.

Система платина—железо в закаленном (выше 1400°) состоянии дает непрерывный ряд твердых растворов. При отжиге сплавы с содержанием, близким к 50% (атомным) платины, претерпевают превращение с выделением химического соединения FePt. Термическая кривая системы платина—железо дана на фиг. 29; на фиг. 30 показаны кривые физических свойств (по В. А. Немилову [23]).

Эти сплавы представляют большой интерес для понимания природы естественных сплавов платины с железом, каковыми является сырая платина.

Подобного рода превращения претерпевают сплавы палладия с железом. Микроструктура и диаграммы свойств закаленных сплавов указывают на существование непрерывного ряда твердых растворов. При отжиге при температуре ниже 900° в сплавах, богатых палладием, наступает превращение с выделением тепла, образуется химическое соединение Pd₃Fe.

Системы платина—никель и платина—кобальт, согласно исследованиям некоторых авторов [24], дают термические диаграммы, указывающие на существование при высоких температурах непрерывных рядов твердых растворов. При отжиге при 450° твердого раствора 80—75% (атомных) никеля выделяется химическое соединение Ni₃Pt, обнаруживаемое рентгенографически.

Предел упругости и временное сопротивление платины при прибавлении никеля значительно повышаются [18] (табл. 4).

Таблица 4

Свойства	Платина	Сплав 95% Pt + 5% Ni	
	отожженная	холоднотянутый, 1500° обжатия	отожженный при 1000°
Предел упругости, кг/см ²	372	4921	2320
Временное сопротивление, кг/см ²	1546	7247	4570
Удлинение на 50 м.м, %	34	20	23,5
Сжатие поперечного сечения, %	95	84	93

Таким образом никель является эффективным упрочнителем платины.

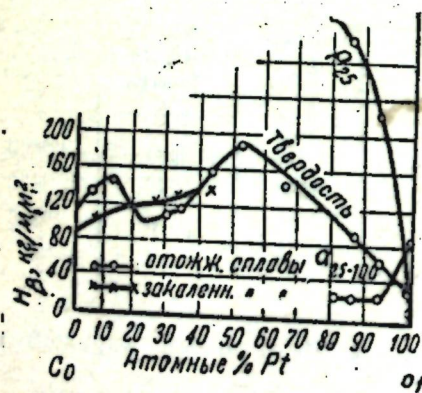
Платинокобальтовые твердые растворы в области 50% (атомных) кобальта при 825° превращаются, давая химическое соединение PtCo. Исследование электросопротивления показало, что оно быстро растет при прибавлении уже небольших количеств кобальта к платине, температурный же коэффициент электросопротивления падает (фиг. 31). Это может быть использовано для изготовления сплавов для нагревательных элементов электрических печей.

Сплавы с 50% (атомных), т. е. 77% (весовых), платины, в отожженном состоянии обладают, по В. Еллихаузу [25], коэрцитивной силой в 4000 эрстед. По сравнению с магнитными свойствами кобальтовой магнитной стали эта цифра в 16 раз выше, чем коэрцитивная сила этой стали (250 эрстед).

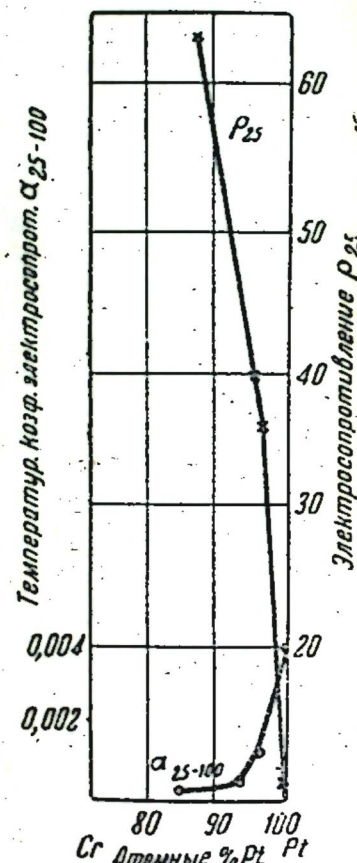
Сплавы, богатые кобальтом, претерпевают в твердом состоянии превращения, благодаря переходам кобальта из одних кристалли-

ческих форм в другие. Диаграмма состояния системы платина—кобальт получена различными методами исследования [26].

Система платина—хром изучена Л. Мюллером [27] и В. А. Немиловым [28]. В закаленном выше 1400° состоянии имеется непрерывный ряд твердых растворов. При отжиге образуются два химических соединения — $PtCr$ и $PtCr_2$. В этой системе интересно отметить резкое повышение электросопротивления сплавов при прибавлении хрома к платине: при содержании хрома 4% (весовых) удельное электросопротивление сплава в шесть раз выше, чем у платины. Одновременно температурный коэффициент электросопротивления значительно понижается (см. фиг. 32). Сплавы платины с 2—4% хрома применяются для изготовления обмоток электропечей сопротивления, так



Фиг. 31. Электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов платины с кобальтом (по В. А. Немилову)



Фиг. 32. Электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов платины с хромом (по В. А. Немилову)

как дают возможность получить значительное сопротивление при небольшой длине обмотки. Кроме того, при этом возможно обойтись без пускового реостата, необходимого при пользовании платиновой обмоткой.

Система палладий—никель изучалась несколькими авторами [29]. Диаграммы состояния и свойств указывают на существование непрерывного ряда твердых растворов. При прибавлении никеля к палладию твердость значительно возрастает, и, таким образом, никель может служить упрочнителем палладия.

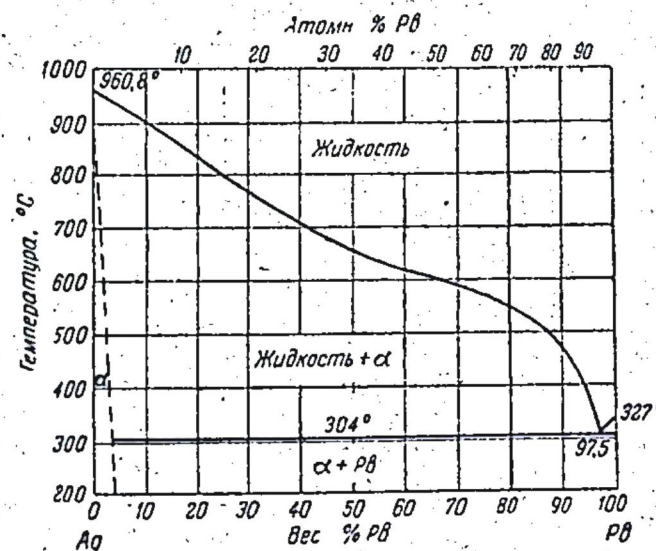
Система палладий—хром не может считаться основательно изученной. Г. Грубе [30] нашел химическое соединение Pd_2Cr_3 , существование которого, однако, подвергается сомнению [7]. Обширная область твердых растворов хрома в палладии позволяет думать, что сплавы, богатые палладием, могут найти применение.

Система платина—молибден изучена В. А. Немиловым и Н. М. Вороновым [31]. Кривые свойств и микроструктура показывают на наличие непрерывного ряда твердых растворов компонентов друг в друге.

Тройные системы платина—медь—никель и платина—медь—железо исследованы В. А. Немиловым и его сотрудниками [32]. Все закаленные сплавы представляют собой твердые растворы. В отожженных сплавах проявляются химические соединения $CuPt$ и Cu_3Pt , а во второй системе — тройное соединение Pt_3FeCu .

Тройные сплавы первой системы, богатые платиной, применяются в качестве электрических контактов.

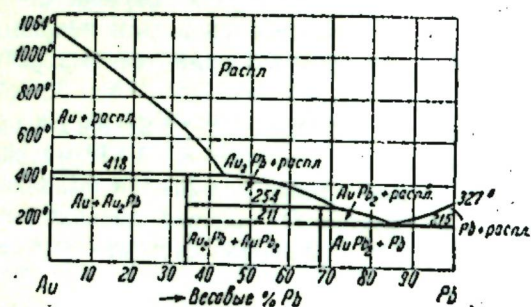
Для освещения вопросов, связанных с пробирным анализом, необходимо иметь представление о сплавах благородных металлов со свинцом.



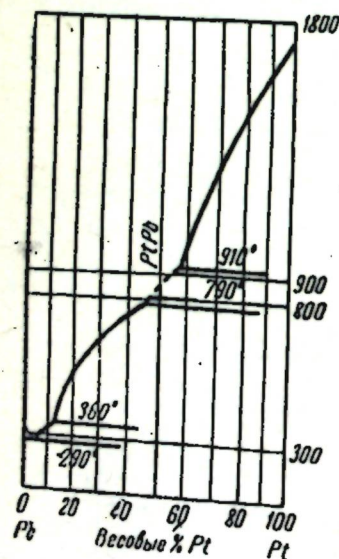
Фиг. 33. Термическая диаграмма системы серебро—свинец (по Петренко)

Система серебро—свинец дает пример двух практически не растворимых друг в друге в твердом состоянии металлов. Диаграмма состояния [33] приведена на фиг. 33. Компоненты образуют эвтектическую смесь, содержащую 2,5% серебра и плавящуюся при 304° .

Система золото—свинец [34] (фиг. 34) дает два химических соединения — AuPb_2 и Au_2Pb . Первое соединение образует две модификации, переходящие одна в другую при 211° . При содержании свинца в 85% (весовых) образуется чистая эвтектическая смесь, плавящаяся при 215° .

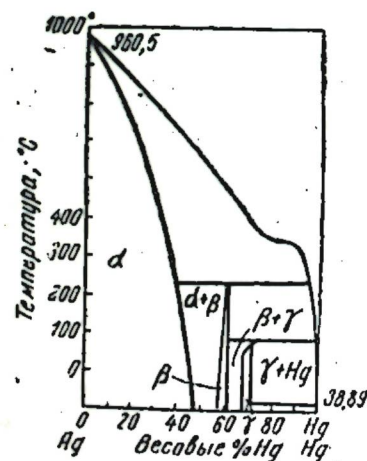


Фиг. 34. Термическая диаграмма системы золото—свинец (по Фогелю)



Фиг. 35. Термическая диаграмма системы платина—свинец (по Денкелю)

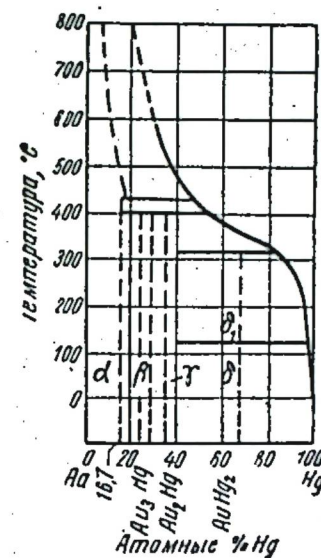
Система платина—свинец [35] (фиг. 35) образует химическое соединение PtPb , дающее с избытком свинца эвтектическую смесь, плавящуюся при 290° . Свинцовые сплавы других благородных металлов (палладия, иридия, родия, рутения и осмия) весьма мало изучены.



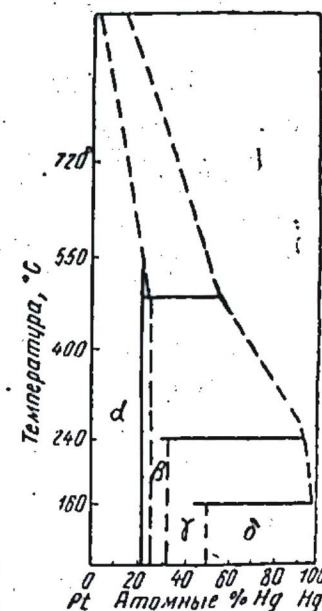
Фиг. 36. Диаграмма состояний системы серебро—ртуть (по Мерфи)

В металлургии благородных металлов нередко применяется амальгамация металлов. Для понимания этих процессов необходимо знать системы с ртутью.

Диаграммы состояния систем: серебро—ртуть [36], золото—ртуть [37] и платина—ртуть [38] изображены на



Фиг. 37. Диаграмма состояний системы золото—ртуть (по И. Н. Плаксину)



Фиг. 38. Диаграмма состояний системы платина—ртуть (по И. Н. Плаксину и Н. А. Суворовской)

фиг. 36, 37, 38. Все три диаграммы имеют весьма много сходного: значительные области твердых растворов благородных металлов в ртути (α -фазы), все три металла образуют химические соединения, растворимые в ртути и диссоциирующие при нагревании.

АФФИНАЖ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

ГЛАВА I

СЫРЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОСТУПАЮЩИЕ В АФФИНАЖ

Материалами для получения чистого серебра и золота служат: 1) золото и серебро, добываемые на приисках из россыпей и на золотонизвлекательных фабриках из руд; 2) шламы, получаемые на этих фабриках после цианирования руд; 3) металл доре, получаемый из шламов от рафинирования меди электролизом; 4) металл доре, выплавляемый из отходов от очистки свинца; 5) вторичный металл (лом).

Из этого перечня видно, что добытые золото и серебро, прежде чем попасть на аффинажный завод, проходят значительное число различных металлургических процессов, связанных с их концентрацией. Описание этих процессов относится к курсам металлургии золота и серебра и металлургии цветных металлов. Здесь уместно сообщить лишь общие сведения об этих процессах, применительно к поведению в них благородных металлов, и привести список литературы [1].

В природе золото и серебро находятся в самородном (металлическом) виде и в виде соединений. Большая часть золота встречается в форме металла, состав которого колеблется в значительных пределах. Соединения золота встречаются реже.

Серебро также часто является самородным металлом, но в виде соединений встречается чаще. Значительное количество золота и серебра находится в земле в рассеянной форме, недоступной для добытия [2].

Среднее содержание серебра в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7} \%$, золота $5 \cdot 10^{-7} \%$.

В табл. 5 приведен состав наиболее распространенных минералов, содержащих золото и серебро.

Месторождения золота находятся во многих странах, из которых на первом месте по количеству ежегодно добываемого золота стоит Южноафриканский Союз, затем СССР, Канада, США, Австралия [3].

В результате работы золотонизвлекательных фабрик и других устройств на аффинажные заводы поступает:

- а) механически извлеченное золото;
- б) золото после отпарки амальгамы;
- в) цианшлам, получаемый при цианировании.

Состав механически извлекаемого золота соответствует составу золота—минерала, находившегося в руде, и колеблется в значительных пределах. В табл. 6 приводится состав золота нескольких крупных месторождений.

Таблица 5
Состав важнейших минералов, содержащих золото и серебро, %

Минералы	Au	Ag	Fe	Cu	Hg	Другие элементы
Золото самородное	70—100	0—20	0,01—1,1	0—1,8	0—0,1	Mg, Ni, As, Fe
Электрум	57—70	20—43	0—8,0	0—1,4	—	As
Кюстелит	20—28	80—72	—	—	—	—
Серебро самородное	0—0,8	98—99	—	0—0,1	—	—
Медистое золото	74—80	2,3—20	0—0,1	9—20,4	0—1,1	Mn, As, Mg, Ni
Теллуристое золото (светлое)	25—44	0—5	—	—	—	Te 50—75%
Теллуристое золото (темное)	6—25	5	—	—	—	Te, Sb, Pb, S
Кераргерит (рочное серебро)	—	75,2	—	—	—	Cl
Аргентит (серебряный блеск)	—	87	—	—	—	S 13%
Пираргирит	—	60	—	—	—	Sb, S

Таблица 6
Состав золота—минерала, некоторых месторождений¹

№ образца	Au	Ag	Fe	Cu	Другие элементы
1	92,24	4,34	0,30	0,20	Mg
2	88,01	1,05	0,52	0,75	Mg
3	94,79	7,38	0,03	0,25	Mg, Mn
4	84,72	11,50	8,48	0,32	Te, As
5	91,74	7,35	0,08	0,29	Mg
6	92,04	7,8	0,11	0,05	Mg, Cr
7	77,35	21,30	1,40	0,91	—
8	93,1	5,83	0,07	0,03	Mg, Pd, Mn
9	82,12	13,64	0,13	0,18	Mg, Mn
10	80,0	17,0	3,0	—	—
11	95,0	1,0	4,0	—	—
12	70—75	30—25	—	—	Pt
13	95,0	—	3,0	—	Pt
14	90,0	2,0	3,0	5,0	—
15	99,0	1,0	—	—	—

¹ Анализы 1—9 взяты из книги О. Е. Звягинцева, Геохимия золота, М.—Л. 1941; анализы 10—15 из книги И. Н. Плассина, Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами, М.—Л., 1934.

Золото после отпарки амальгамы по своему составу также близко к составу золота—минерала, отличие составляет небольшая примесь ртути, которая всегда задерживается в золоте, несмотря на нагрев до 600—700°.

Шламы от цианирования по своему составу также непостоянны. В табл. 7 приведены примеси, обычно сопутствующие золоту и серебру в цианшламах.

Таблица 7
Содержание основных компонентов в цианистых шламах до и после обработки их серной кислотой (по Ирвину)¹, %

Компоненты	До обработки	После обработки серной кислотой
Золото	19,30	52,00
Серебро	1,88	4,55
Свинец	8,74	24,23
Медь	0,47	1,49
Цинк	48,17	4,32
Железо	0,10	0,20
Никель	0,05	0,12
Кальций	2,63	—
Сера сульфидная	4,19	2,63
Сера сульфатная	Следы	8,75
Кремнезем	0,90	1,36
Органические вещества	2,64	—
Не определенное в анализе	10,93	0,32

¹ R. W. Irwin, Journ. Chem. Met. a. Min. of. S. Africa, 39, № 7, 178, 1939. Цитировано по книге И. Н. Плакшина, Металлургия золота, серебра и платины, ч. II, стр. 325, 1939.

На золотоизвлекательных фабриках цианшламы подвергаются обработке для удаления части примесей.

Затем шламы поступают на заводы, где они подвергаются обжигу и плавке в слитки. В СССР плавка цианшламов, во избежание лишних потерь, ведется централизованно на одном из заводов, где построен специальный хорошо оборудованный цех.

Слитки имеют вес около 20 кг; поверхность их должна быть чистой. Проба металла берется от каждого слитка высверливанием на половину высоты в двух местах: в одном сверху и в другом снизу.

Слитки, полученные из цианшламов, содержат обычно 93—95% золота и серебра, 3—5% меди и лишь десятые доли процента свинца и цинка; серы и других примесей в них гораздо меньше (сотые доли процента).

При электролитическом рафинировании меди получают шламы, падающие на дно ванны и содержащие все благородные металлы, находившиеся в черновой меди. Для обработки этих шламов на медноэлектролитных заводах сооружают специальные шламовые цехи, задачей которых является получение из шламов благородных металлов в виде слитков сплава доре, а также других ценных элементов: селена, теллура, никеля и пр. Состав шламов некоторых заводов приведен в табл. 8 и 9.

Шламы подвергаются выщелачиванию, обжигу и плавке [4]. После плавки металлическая часть, именуемая металлом доре, содержит благородные металлы с незначительным количеством примесей, а шлак содержит теллур, не удаленную при обжиге часть селена и другие неблагородные примеси.

Таблица 8
Состав шламов медноэлектролитных заводов, %

Название завода	Cu	Ag	Au	Pb	Bi	Sb	As	Se	Te	Fe	SiO ₂	Ni
Раритан (США)	12,26	53,68	0,28	3,58	0,45	6,76	5,42	—	—	—	—	—
Балтимора (США)	23,36	15,7	0,05	8,35	—	2,34	3,14	9,12	0,82	—	—	—
Монреаль-Ист	45,0	8,0	2,5	1,91	0,7	0,2	0,12	24,6	3,77	0,3	2,18	0,04
Один из заводов СССР (1928 г.)	19,3	30,1	2,5	7,2	0,1	0,2	0,1	4,8	0,3	0,3	8,3	0,9

Таблица 9
Состав шламов до и после обработки, %

Шлам	Ag	Au	Cu	Pb	Se	Te	As	Sb
Необработанный	17,5	0,35	18,1	3,2	5,3	6,1	5,6	4,7
Обработанный серной кислотой	26,3	0,5	1,7	7,2	4,5	3,5	3,6	1,4

Металл доре должен удовлетворять требованиям аффинажных заводов: содержание золота и серебра в сумме не меньше 96—98%; содержание селена и теллура не более 0,2%. Слитки должны быть однородными, и разница в пробах снизу и сверху не должна превышать 0,02%. Поверхность слитка должна быть чистой, не должно быть заметных неметаллических включений.

При рафинировании свинца благородные металлы удаляются из него посредством цинка. Получается так называемая цинковая пена, которая состоит из цинка, свинца, серебра и иногда золота. Переработка пены состоит из таких последовательных операций:

- 1) удаление цинка нагреванием пены в ретортах выше температуры кипения цинка;
- 2) удаление свинца окислением в трейбофенах;
- 3) отливка серебра или металла доре (если присутствует золото) в слитки.

Первая операция производится в ретортах из графита (55% графита и 45% глины), вмазанных в печь и обогреваемых до 1200°. Испаряющийся цинк улавливается в конденсаторе из чугуна или железа с глиняной обмазкой.

После окончания испарения цинка в реторте остается серебристый свинец — веркблей. Его помещают на под отражательной

печи, трейбофена, где происходит окисление свинца и превращение его в глет, который стекает с поверхности сплава в особые приемники. Одновременно со свинцом окисляются и другие неблагородные примеси, как мышьяк, сурьма и пр. Часть серебра переходит при этом в глет; поэтому он направляется в оборот в одну из печей для выплавки свинца. Для ускорения окисления свинца в трейбофен вдувается воздух по касательной к поверхности веркблея. По мере окисления свинца и стекания образующегося глета в трейбофен вводят новые порции веркблея.

На фиг. 39 изображен трейбофен с выдвижным подом.



Фиг. 39. Схема устройства трейбофена с выдвижным подом

Получаемый на свинцовых заводах металл доре содержит не менее 98% серебра и золота (в сумме). Его отливают в слитки и направляют на аффинажный завод.

Золотой и серебряный лом появляется в результате скупки или сбора изделий, вышедших из употребления. Поэтому он состоит из металла узаконенных проб, т. е. для золота 583 (56-й), 750 (72-й) и 058 (92-й), для серебра 875 (84-й), загрязненного различного рода примесями и припоем, и вследствие этого содержит несколько менее благородного металла, чем означено в пробе. Лом перед направлением в аффинаж сортируют по содержанию благородных металлов и по виду загрязнений.

ГЛАВА II

МЕТОДЫ АФФИНАЖА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

1. Сухие методы

Плавление с серой. Этот способ в настоящее время представляет лишь исторический интерес. Он состоит в том, что серебристое золото плавится с серой, причем серебро и неблагородные металлы переходят в сернистые соединения, а золото остается на дне тигля в металлическом виде. Такой очистке может быть подвергнуто золотистое серебро с весьма незначительным содержанием золота с целью обогащения сплава золотом. В этом случае количество прибавляемой серы менее того, которое необходимо для перевода всего серебра в сульфид.

Плавление с сурьмяным блеском. Этот метод, так же как и предыдущий, в настоящее время не применяется. Золотистое серебро плавят в графитовом тигле с двумя частями сурьмяного блеска Sb_2S_3 , после чего расплавленная масса выливается в железную изложницу; внизу собирается сплав золота с сурьмой, вверху сосредоточивается сплав, состоящий главным образом из сернистых сурьмы и серебра и небольшого количества золота. Золото освобождается от сурьмы при продолжительном действии окислительного плавления, при котором сурьма улетучивается. Королек золота переплавляется с бурой, селитрой и стеклом, причем оставшиеся еще примеси неблагородных металлов ошлаковываются. Серебряный сплав переплавляется несколько раз для выделения оставшегося золота и затем разлагается глетом и железом. Этот способ применялся еще в 1846 г. на монетном дворе в Дрездене для повышения пробы золота с 640 до 993-й.

Способ отделения золота и серебра поваренной солью (цементация). Гранулированное серебристое золото смешивают с поваренной солью, угольным порошком и сухой глиной. Смесь долгое время (36 час.) прокаливается, причем серебро переходит в хлористое, а золото в виде металла собирается на дне тигля. Этот способ известен в различных вариантах со времен глубокой древности; в настоящее время его не применяют.

Повышение пробы золота переплавкой, практикуемое очень часто и в настоящее время, также можно отнести к сухим методам аффинажа. Этот метод состоит в том, что нечистое золото переплавляют в графитовых или шамотных тиглях с окислительными примесями (например с селитрой). Олово, мышьяк, сурьма, медь и другие легко окисляющиеся металлы переходят при этом в шлак. Переплавку золота и серебра можно вести в отражательных печах с набойкой из костяной муки или извести: тогда ошлаковавшиеся металлы поглощаются шодом.

Шлаки обычно содержат небольшое количество серебра, для извлечения которого их переплавляют с поташем ($1/3$ поташа по весу). Получаемый сплав имеет пробу до 975.

Плавление с селитрой применимо для сплавов от 21 до 625-й пробы, при сплавах выше 625-й пробы возможна значительная потеря золота, при сплавах ниже 21-й пробы расход селитры слишком велик. Количество расходуемой селитры составляет 48 частей на 100 частей меди.

2. Мокрые методы

Способ очистки при помощи царской водки применим лишь к сплавам, содержащим небольшие количества серебра. Подлежащий очистке сплав растворяется в царской водке (1 часть азотной кислоты с удельным весом 1,28 и 3 части соляной с удельным весом 1,18) при нагревании. На одну часть сплава берется 3—4 части царской водки. Раствор сливается с осадка хло-

ристого серебра и других нерастворившихся веществ, выпаривается досуха для удаления азотной кислоты, соли растворяются в воде, раствор отфильтровывается, и золото из него восстанавливается щавелевой кислотой или железным купоросом при температуре 70°. После тщательной промывки осадка золото сплавляется. Способ позволяет получить золото очень высокой чистоты (998—999-й пробы), но вследствие дороговизны он применяется лишь в редких случаях.

Осадок хлористого серебра «заметалличивают», т. е. восстанавливают железом, для чего смачивают осадок раствором хлористого натрия и вводят в него мягкое железо (или цинк) в виде полос или гвоздей, а затем нагревают. Восстановленное серебро содержит в себе значительное количество примесей, от которых частично освобождаются при переплавке, но большая часть загрязнений в нем остается.

Способ с помощью квартования и обработки азотной кислотой основан на различном отношении к азотной кислоте золота и серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы отношение содержания золота и серебра в сплаве было не меньше 1:2, а лучше всего 1:3. При этих условиях серебро может быть нацело растворено, в то время как золото останется нерастворенным. Если в сплаве содержится медь или свинец (также платина и палладий), то они легко переходят в азотно-кислый раствор; в случае присутствия в сплаве олова, сурьмы, мышьяка необходимо предварительно провести плавку с селитрой или купеляцию и таким образом отделить эти элементы.

Золото при этом способе очищают следующим образом. Если необходимо, то предварительно металл переплавляют, добавляя серебро, для того чтобы получить указанное выше соотношение между содержанием металлов в сплаве. Сплав гранулируют и подвергают действию азотной кислоты с удельным весом 1,4. Растворение производится при нагревании в сосудах, закрытых крышками и снабженных приемниками для сгущения паров кислоты. После разварки нерастворившееся золото тщательно промывается, сушится и сплавляется. Проба его может быть доведена до 998.

Серебро, находящееся в азотно-кислом растворе, осаждается в виде хлористого серебра и получается в виде металла действием железа или цинка.

3. Способ д'Арсе

Этот способ предложен в 1802 г. и почти повсеместно вытеснил все описанные выше, как наиболее дешевый и дающий металл хорошего качества.

Так же, как и в предыдущем способе, по д'Арсе, отношение золота к серебру должно приближаться к отношению 1:3. Если пропорция не соблюдена, то производится квартование, т. е. переплавка соответствующего количества того или иного металла.

Количество других примесей также не может выходить за определенные рамки: меди должно быть не более 7,5%, а свинца не более 0,25%. В тех случаях, когда содержание неблагородных примесей превышает указанную норму, необходимо повысить пробу металла предварительным сплавлением с селитрой или переплавкой в отражательной печи с набойкой из костяной золы.

Сплав золота с серебром отливается в тонкие плитки толщиной 15 мм или гранулируется выливанием в воду.

Подготовленный таким образом сплав загружают в чугунные котлы, вмазанные в топку и равномерно обогреваемые снаружи, или в фарфоровые котлы, вставленные в чугунные воздушные бани, обогреваемые газом или топкой. Котлы закрываются крышками с двумя отверстиями, одно из которых служит для отвода газов, другое — для перемешивания.

После загрузки котел заливается купоросным маслом (крепкой технической серной кислотой) и подогревается. Реакция идет вначале бурно с выделением большого количества газов по уравнениям:



Поэтому вначале вливается не вся кислота, необходимая для растворения серебра и меди, а только часть, а затем добавляют остальную кислоту порциями. Всего расходуется 3 весовые части кислоты на 1 часть сплава. Через 6—10 час. растворение заканчивается. Котел охлаждают и жидкость сливают в бак с освинцованными стенками. Губчатое золото, оставшееся в котле, обычно еще два-три раза проваривают со свежей кислотой, каждый раз сливая раствор. Золото тщательно промывают горячей водой до удаления солей меди и серебра.

Метод д'Арсе в настоящее время применяют как вспомогательный. Очищенный по этому способу металл должен быть в дальнейшем проаффинирован электролизом. Иногда для повышения качества металла золото подвергается дополнительной плавке со смесью глауберовой соли ($\frac{1}{4}$ от веса золота) и серной кислоты (6 частей серной кислоты на 10 частей глауберовой соли). Образующийся кислый сернокислый натрий при высокой температуре извлекает все примеси, еще оставшиеся в золоте.

Золото, очищенное по способу д'Арсе, имеет пробу около 996; дополнительно подвергнутое плавке с кислым сернокислым натрием, оно иногда достигает 999-й пробы.

Сернокислый раствор, содержащий серебро, медь и небольшое количество других металлов, вливается в баки с водой. Серебро здесь восстанавливается (при нагревании) медью, которую вводят в виде стружки, полос или обрезков листового металла. Восстановленное серебро отделяется от раствора на нутч-филт্রে (фиг. 49), промывается, прессуется и плавится в слитки. Часть этого серебра возвращается в процесс для квартования следующей партии золота.

Медный раствор, если нужно, освобождается от остатков серебра осаждением поваренной солью и идет на кристаллизацию медного купороса.

В некоторых случаях, когда хотят использовать свободную серную кислоту, имеющуюся еще в растворе после разварки сплава, поступают так: раствор сливают в фарфоровые чаши и выкристаллизовывают сернокислосеребро. Маточный раствор сливают и, добавив свежую серную кислоту, применяют для разваривания квартовки. Кристаллы сернокислого серебра растворяют в горячей воде и восстанавливают железом. Восстановленное серебро тщательно промывают горячей водой, контролируя промывные воды красной кровяной солью.

При разваривании квартовки из котлов выделяется большое количество газов и паров (SO_2 , H_2SO_4). Для улавливания паров серной кислоты, содержание которой доходит до 20 г на 1 м³ газов, на пути отхода газов устраивают специальные свинцовые камеры-холодильники или ставят скрубберы.

4. Хлорный процесс Миллера

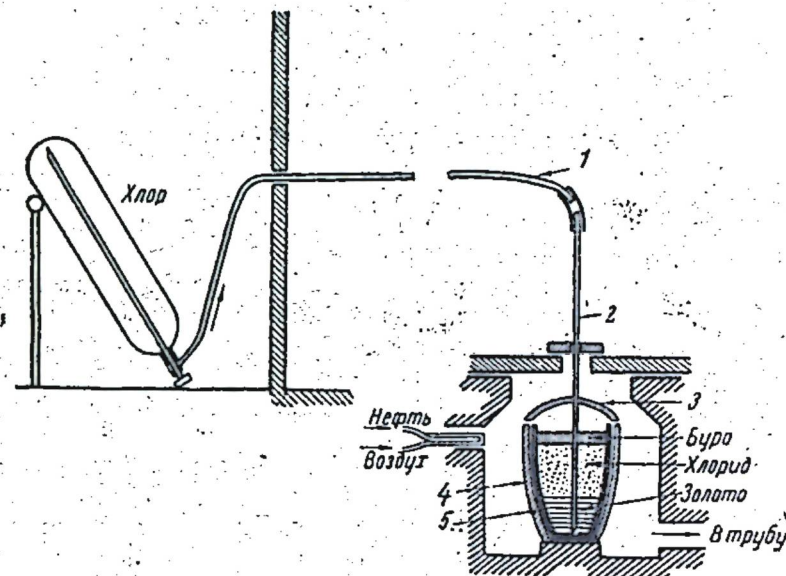
Этот метод был предложен австралийским пробирером Миллером в Сиднее в 1887 г. и впоследствии применялся с различными усовершенствованиями в Австралии, Канаде и СССР. Метод основан на действии хлора на расплавленные металлы: пропускаемый через расплавленные металлы хлор соединяется в первую очередь с благородными металлами и серебром; золото и металлы платиновой группы реагируют в последнюю очередь. Образующиеся хлористые соединения легко могут быть отделены от золота, которое застывает на дне тигля в виде слитка. Способ Миллера применим для золота любой чистоты; им с успехом пользуются для очистки низкопробного металла разнообразного состава. Большое количество лома и низкопробного золота заставило обратиться к этому методу, причем в последующие годы в него были внесены значительные усовершенствования.

Здесь дается описание метода в общих чертах, в том виде, как он применялся на одном из аффинажных заводов.

Процесс хлорирования проводили следующим образом. В шамотовые тигли загружали металл, который требовалось очистить, и расплавляли под слоем буры. В расплав через крышку тигля вводили фарфоровую или кварцевую трубку, по которой пропускали ток газообразного хлора. Серебро, медь и все остальные благородные металлы, образуя хлористые соединения, расплавляются и всплывают вверх, давая отдельный от металла слой; некоторые из хлоридов улетучиваются. Эту реакцию ведут до тех пор, пока золото не достигнет наиболее возможной чистоты. Конец реакции распознается по фиолетово-красному цвету пламени и бархатистому налету на холодных предметах, вносимых в пламя. Продолжительность процесса зависит от количества примесей

и величины загрузки; при 20 кг загрузки золота 900-й пробы процесс продолжается 1 час; при 12 кг загрузки золота 600-й пробы 2½ часа. После того как реакция закончена, вынимают тигель из горна, дают золоту застыть, снимают с поверхности буру, сливают хлориды в изложницу и вытряхивают из тигля комок золота. Последний очищают от приставших к поверхности хлоридов погружением на продолжительное время в раствор хлорного железа и переплавляют.

Нефтяные или газовые горны для очистки золота хлором делали овальной формы на один тигель (фиг. 40). Топочные газы из фор-



Фиг. 40. Схема установки для хлорирования:
1 — свинцовая трубка; 2 — фарфоровая трубка; 3 — крышка;
4 — тигель; 5 — вкладыш

сунки поступали сверху и, омыв тигель, уходили вниз, в дымоход. Тигель ставили на подставку в середине горна, причем для безопасности применяли большой (60—40 марок) графитовый тигель и в него вставляли другой, шамотовый, тигель (вкладыш), в котором и производили плавку. Пространство между стенками графитового тигля и вкладыша засыпали порошком графита, что придавало большую устойчивость вкладышу и предохраняло его от поломки. К тиглю прилаживали графитовую крышку (вместо которой с успехом может служить отпиленное дно старого тигля), в которой посредине или сбоку делали отверстие для фарфоровой трубки. В случае бокового отверстия имеется возможность отодвинуть крышку, не прекращая тока хлора. Горн также закрывали крышкой с отверстием посредине, на которое, в свою очередь, накладывали крышку с отверстием для фарфоровой трубки.

Фарфоровая трубка, подводящая хлор, имела внутренний диаметр 5 мм и длину около 1 м. Конец ее был срезан косо, чтобы при опускании до дна тигля ток хлора не замедлялся. Перед тем как опустить трубку в расплавленный металл, ее во избежание растрескивания нагревали.

Хлор на аффинажных заводах обычно берется готовым из стальных баллонов. При употреблении баллоны с жидким хлором ставят вентилем книзу в особых камерах, откуда хлор течет по свинцовым трубкам диаметром 6—8 мм с толщиной стенки около 2 мм, соединенным при помощи резиновых толстостенных шлангов с фарфоровыми трубками, вводимыми в расплавленный металл. Подача хлора регулируется вентилем баллона.

Хлор не должен быть сухим, так как наличие водяных паров уменьшает потери золота от улетучивания.

Бура должна быть насыпана так, чтобы покрыть металл слоем в 3—4 см.

Для предохранения стенок тиглей и фарфоровых трубок от разъедания в тигель, кроме металла и буры, вносят песок или кварцит.

Горны соединяют с мощной вытяжкой. На пути отходящие газы проходят устройства для улавливания мелких частиц благородных металлов, уносимых во время процесса хлорирования. Уловители состоят из камер (где газы увлажняются и осаждаются частицы) и из аппарата Котреля (см. ниже).

Металл, получаемый хлорированием, далеко еще не чист и имеет пробу около 994. Металлы платиновой группы, небольшое количество серебра, а также следы железа, делающие золото хрупким, остаются в нем. Поэтому по большей части после хлорирования требуется еще дополнительная очистка электролизом.

Хлориды, получаемые при процессе Миллера, занимают объем, вдвое больший, чем взятый металл. Их, как было сказано ранее, сливают в изложницы и затем подвергают дальнейшей переработке для извлечения находящегося в них золота, количество которого составляет около 5% всего золота и серебра.

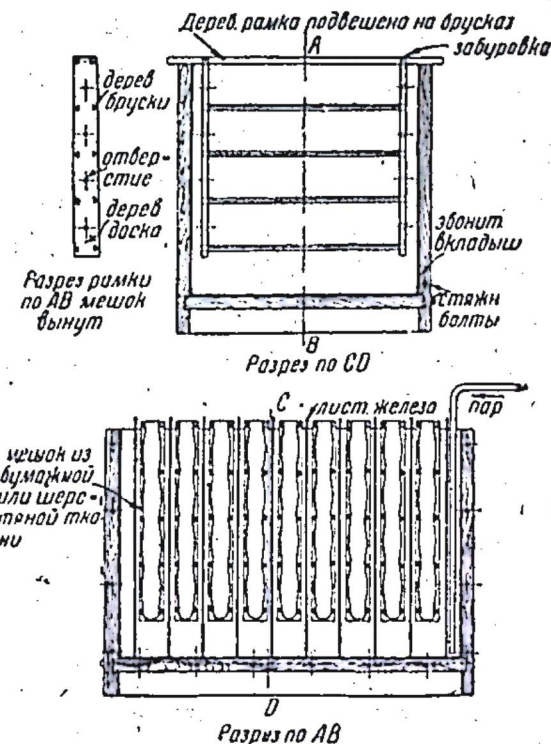
Хлориды переплавляют в графитовых тиглях с добавкой 7% соды (по весу), при этом часть серебра восстанавливается и, опускаясь на дно, увлекает большую часть золота, находящегося в хлоридах. Так как первое прибавление соды не высаживает всего золота, то через некоторое время, не вынимая тигля из горна, прибавляют еще порцию соды. Если нужно, это повторяют несколько раз. Хлориды, содержащие серебро, медь и другие неблагородные металлы, а также очень малое количество золота, отливаются в формы. Дальнейшие операции сводятся к удалению меди, восстановлению и очистке серебра. Корольки золотистого серебра поступают снова в процесс хлорирования со следующей партией золота.

По способу, принятому на монетном дворе в Мельбурне (Австралия), хлориды разбивают на кусочки в несколько сантиметров

диаметром, завертывают во фланель и помещают в открытые тростниковые корзинки слоями толщиной в 7—8 см. Корзинки, содержащие около 100 кг каждая, ставят в один конец бетонного ящика. На другом конце, отделенном деревянной перегородкой с отверстиями, расположено несколько железных листов. Ящик наполняют водой и все содержимое в течение суток нагревают паром до кипения. Хлорная медь при этом из кусков хлорида извлекается и осаждается на железе в виде металла. Оставшееся в мешках из фланели восстановившееся серебро тщательно промывают, сплавляют в графитовых тиглях и отливают в слитки. Проба его в среднем около 994—996.

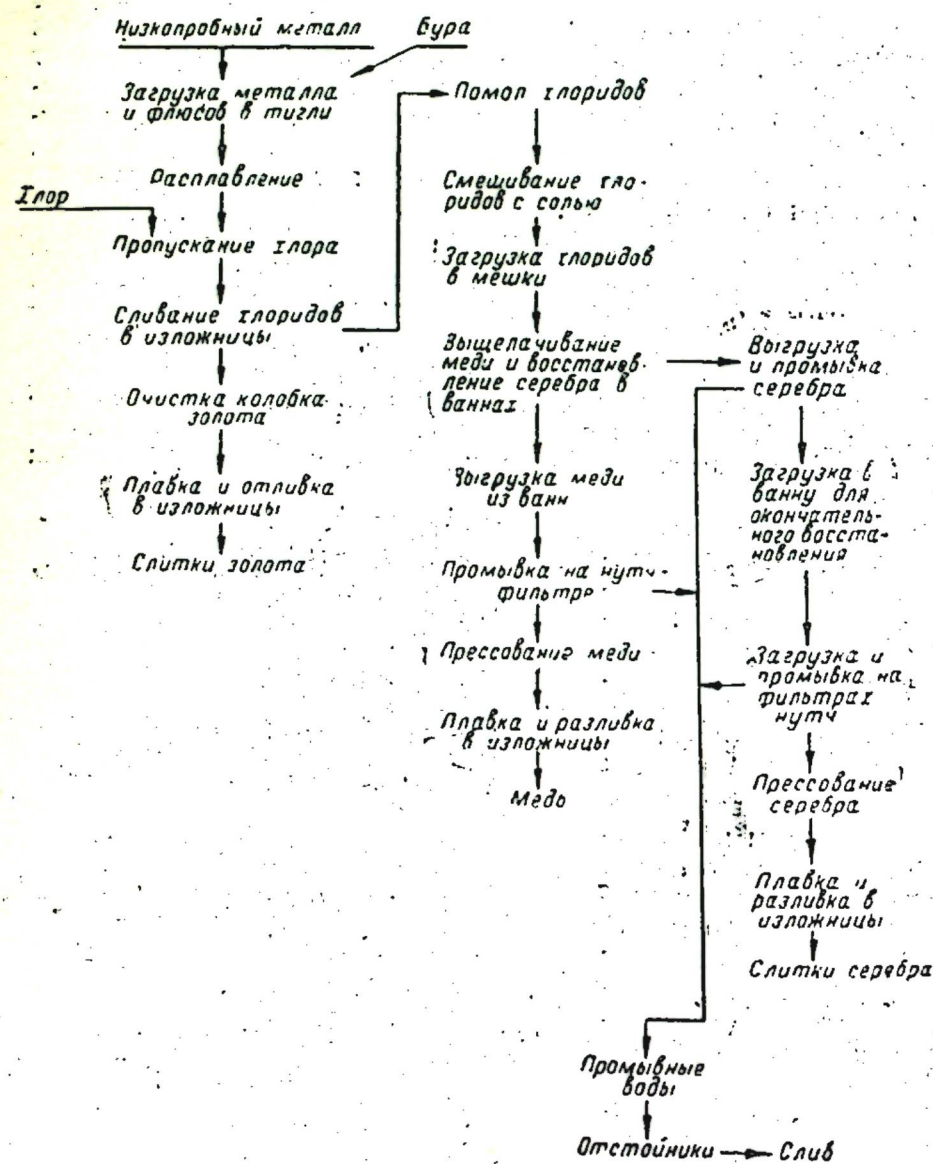
На одном из аффинажных заводов в течение ряда лет применяли несколько иной метод переработки хлоридов: хлориды размалывали, загружали в фарфоровые чаши и заливали смесью железного купороса с соляной кислотой, после чего чаши подогревали и осадок перемешивали. Операцию повторяли несколько раз для лучшего удаления меди. Затем хлориды заматалличивали, загружая их вместе с солями в керамиковые сосуды и прокладывая железными листами. Восстановленные хлориды обрабатывали азотной кислотой: серебро растворялось, а золото осаждалось на дно. К раствору азотнокислого серебра прибавляли хлористого натрия, осевшее хлористое серебро промывали, снова восстанавливали железом и плавили.

Способ вследствие дороговизны и вредности для работающих заменили методом, который разработал А. И. Бочков. Метод этот весьма сходен с описанным выше мельбурнским и заключается в следующем. Куски хлорида загружают в шаровые мельницы вместе с кусками каменной соли (из расчета 25% хлористого натрия на 75% хлорида) и размалывают до величины 0,5 мм. Размо-



Фиг. 41. Ванны для обработки хлоридов

лотый хлорид с солью засыпают в холщевые мешки и помещают в деревянную ванну (фиг. 41) с эбонитовым вкладышем. По дну



Фиг. 42. Схема процесса хлорирования низкопробного золота

ванны проходит резиновый шланг, подводящий пар, а по бокам ставят куски листового железа. Ванну наполняют водой, слегка подкисленной серной кислотой (2% серной кислоты); через раствор

пропускают острый пар в течение 48 час., поддерживая температуру жидкости 90°. Медь при этом цементируется на железе и осыпается на дно ванны. Серебро и золото восстанавливаются в мешках. Окончание реакции восстановления контролируется пробой на растворение оставшегося хлористого серебра в аммиаке и последующим осаждением хлористого серебра из раствора азотной кислотой.

Восстановленный хлорид выгружают из мешков в керамиковый сосуд, промывают слабой серной кислотой (5%-ной), чтобы освободить от солей железа, фильтруют, прессуют и плавят. В результате такой переработки получается серебро, содержащее золото. Так как для выделения золота хлориды с содой не переплавляют, то содержание золота в серебре значительно (около 1%). Цементную медь, содержащую небольшие количества золота и серебра, вынимают из ванны, прессуют и плавят. Она идет для цементации отработанных растворов, получающихся при серебряном электролизе, где окончательно выделяются примеси благородных металлов. Общая схема последовательных операций при аффинаже золота хлорированием приводится на фиг. 42.

Как видно по описанию, способ хлорирования не дает очень чистых металлов. Только в условиях, когда очищаемое золото не содержит большого количества примесей, он может быть использован для окончательного аффинажа. В большинстве же случаев хлорирование применяют лишь как предварительную операцию перед окончательным аффинажем посредством электролиза, дающим металлы такой степени чистоты, которая недостижима при пользовании иными методами. Кроме того, экономические показатели и безвредность для работающих составляют неоспоримые преимущества метода электролиза.

При хлорировании неизбежен угар золота и серебра вследствие летучести хлоридов этих металлов. Угар при нормальной работе достигает 0,025% золота и 0,25% серебра. Поэтому очистка отходящих газов обязательна.

ГЛАВА III

АФФИНАЖ СЕРЕБРА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

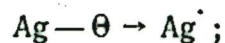
1. Общие основания процесса

Для получения серебра необходимой степени чистоты применяют электролиз, при котором анодами служит металл доре, полученный из шламов, или легированное серебро. Электролитом служит водный раствор азотносеребряной соли, подкисленный 0,5—2% азотной кислоты. Катодом служат серебряные пластинки или иной материал, стойкий против азотной кислоты. Электролиз с другими электролитами в настоящее время не применяется.

Процесс электролиза следует рассматривать как происходящий в электрохимической системе:

Ag (катод) | AgNO₃, HNO₃, H₂O, примеси | Ag примеси (анод)

Процессы, происходящие на аноде, состоящем из серебра с примесью золота, меди, свинца, олова, висмута, сурьмы, палладия, платины, селена, теллура и др., будут протекать следующим образом. Серебро и медь (а также цинк, кадмий и никель, если они имеются) растворяются, переходя в ионное состояние:



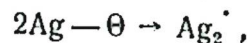
и т. д.

Золото, палладий (при малых концентрациях азотной кислоты), платина, селен и теллур не растворяются, и их частицы по мере растворения основной массы анода освобождаются и падают на дно ванны в виде порошка — шлама. Однако при концентрации азотной кислоты выше 1,5% и высокой температуре ванн возможен переход палладия и платины в раствор.

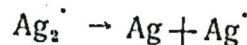
Свинец, сурьма, висмут и олово также растворяются в электролите, но тут же образуют соединения: свинец — перекись, олово — оловянную кислоту, висмут и сурьма — гидроокиси, которые выпадают из раствора и падают в шлам.

Если в анодном серебре находится заметное количество свинца, то перекись свинца, осаждающаяся на аноде, образует корочку, которая может задерживать дальнейшее растворение серебра. Поэтому примесь свинца в анодном металле выше 0,05% недопустима.

При анодном растворении при малых плотностях тока возможно образование полувалентного серебра [3]:

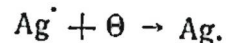


которое распадается, давая ион Ag⁺ и металлическое серебро:



в виде тонкого порошка, осаждающегося на дно вместе с шламом. Этот процесс нужно считать вредным, ведущим к уменьшению выхода аффинированного серебра.

На катоде происходит процесс осаждения серебра:



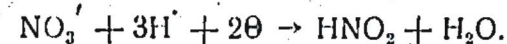
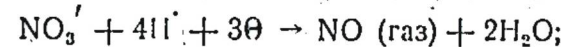
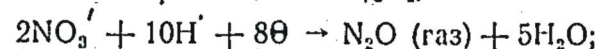
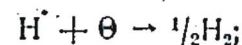
При этом из-за большой разницы в потенциалах серебра и меди осаждения меди не происходит. Нормальный потенциал серебра равен 0,808 в, меди 0,345 в. При такой огромной разнице в потенциалах медь, даже в том случае, если она присутствует в количестве до 150 г на 1 л электролита, не осаждается на катоде. Точно так же не происходит осаждения никеля, цинка и железа, которые, впрочем, на практике накапливаются в ванне в незначительных количествах.

Палладий, если он перешел в раствор, легко может осесть совместно с серебром, так как его нормальный потенциал весьма близок к потенциалу серебра и равен 0,82 в.

В слабокислом электролите иногда присутствует селен, который также может попасть в катодное серебро. Причины этого еще не вполне выяснены. Избежать же этого возможно, подкрепляя электролит азотной кислотой. При аффинаже селенистого металла доре приходится держать концентрацию кислоты около 1,5%.

Осадок серебра на катоде получается крупнокристаллический, рыхлый, легко образующий дендриты (древовидные сrostки кристаллов). Поэтому катодное серебро необходимо время от времени очищать с поверхности катода. Для того чтобы катодный металл не смешивался с анодным шламом, необходимо отделить анодное и катодное пространства одно от другого.

Помимо полезного процесса осаждения серебра, на катоде могут происходить процессы паразитные, поглощающие энергию и азотную кислоту без пользы:



Восстановительные процессы всегда идут на катоде, и поэтому необходимо все время наблюдать за кислотностью ванны и добавлять, если это нужно, азотную кислоту. Паразитные процессы на катоде в значительной степени компенсируют потери электроэнергии на растворение меди на аноде.

Электролит все время изменяется в течение процесса электролиза. В начале процесса он содержит 1,5—2% азотносеребряной соли, около 1% азотной кислоты и воду.

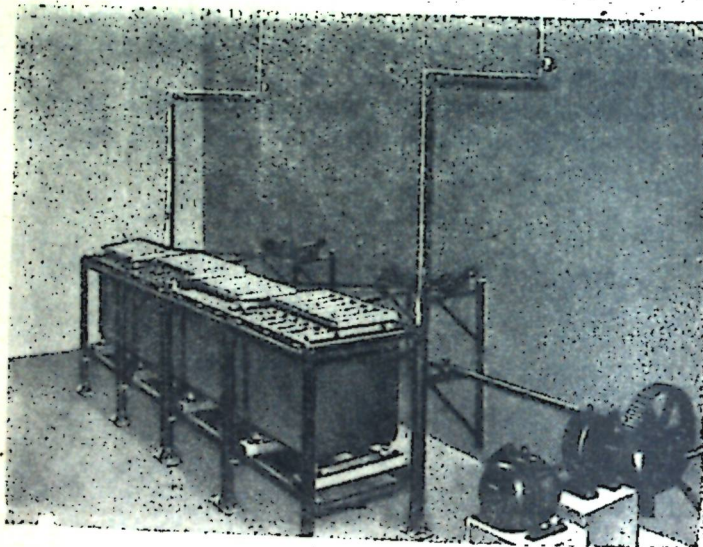
По мере течения электролиза из раствора в катодный осадок уходит только серебро, а на аноде растворяется серебро и медь (остальные растворимые примеси не имеют существенного значения, и их можно считать за медь). На 1 г осадившегося серебра в раствор переходит 1 г анодного серебра или 0,3 г меди. Таким образом раствор постепенно обогащается медью и обедняется серебром. Когда серебра в растворе окажется очень мало, можно ожидать, что катодный осадок будет загрязняться медью. Поэтому в это время надо либо добавить азотносеребряной соли, либо заменить электролит свежим.

Прибавляя азотную кислоту в электролит, достигают увеличения электропроводности раствора; вследствие этого уменьшаются потери тока на нагревание ванны. Но избыток кислоты может оказывать вредное влияние, растворяя осевшее серебро с выделением

окислов азота, ускоряя приведенные выше процессы восстановления, растворяя палладий и платину и т. п. Поэтому нельзя допускать чрезмерной кислотности ванн.

2. Ванны Мёбиуса

Электролиз серебра может быть технически оформлен различными способами. Наиболее распространенной формой является способ, предложенный в 1884 г. Мёбиусом. В дальнейшем метод был

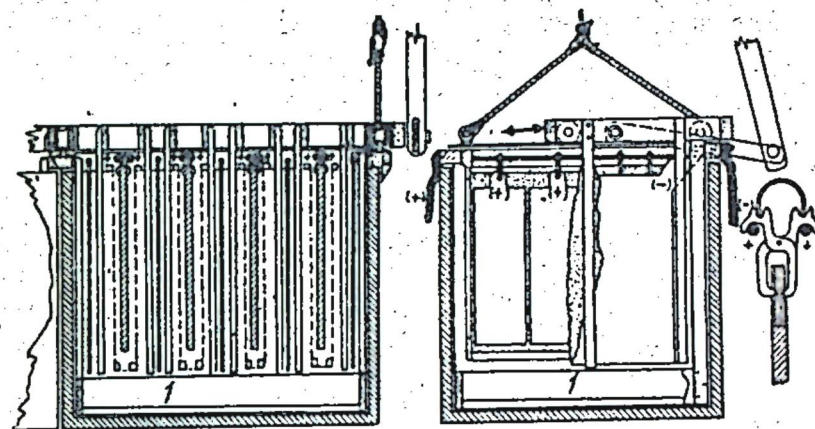


Фиг. 43. Ванны Мёбиуса

подвергнут различным усовершенствованиям. Здесь приводится описание способа в его теперешнем виде.

Мёбиус расположил катоды и аноды в ванне, подвесив их вертикально на штангах, опирающихся на шины, проложенные у борта ванны. Аноды заключены в мешки для сбора анодного шлама. Общий вид ванны Мёбиуса изображен на фиг. 43, а поперечный и продольный разрезы — на фиг. 44. Ванны представляют собой сосуд из керамиковой массы или другого материала, обычно высотой 600, шириной 500 и длиной 1000 мм. Керамиковые ванны [4] впитывают в себя значительное количество электролита (2% от своего веса) и при длительном употреблении пропускают раствор. Кроме того, при падении анода на дно ванна может разбиться. Несколько лучше ведут себя ванны из силиманитовой массы: они впитывают серебра около 0,01% от своего веса. Деревянные ванны из красной горной сосны, пропитанные лаком, не бьются и хорошо сохраняют тепло, но непрочны и легко могут потечь. Наилучшими

ваннами являются деревянные с эбонитовым¹ вкладышем [5]. Толщина стенок — около 10 мм. Эти ванны не впитывают раствора, изменение температуры от 0 до 80° не влияет на них вредно, они



Фиг. 44. Поперечный и продольный разрезы ванны Мёбиуса

мало теплопроводны, не бьются и легко чистятся. Изготавливать такие ванны дешевле, чем керамиковые.

На дне ванны уложен деревянный или эбонитовый ящик с дырчатым дном 1 (фиг. 44) для сбора катодного серебра.

Подводка тока к ваннам делается кабелем или шинами (в зависимости от расположения ванн в помещении). Шины укладывают вдоль борта ванны на специальной раме. Катоды и аноды подвешивают параллельно торцевой стороне ванны по три в ряд (фиг. 45—46), размером 150 × 250 × 15 мм или же по одному аноду большего размера. Аноды окружены плотными диафрагмами из полотна для сбора анодного шлама. Диафрагмы имеют деревянные распорки, для того чтобы полотно не провисало.

Катоды делают из тонкого листового серебра или алюминия: площадью 400 × 450 мм. Серебряные катоды перед подвеской смазывают смесью парафина и керосина или другими веществами, не дающими частицам серебра плотно приставать к поверхности. Алюминиевые катоды не смазывают.

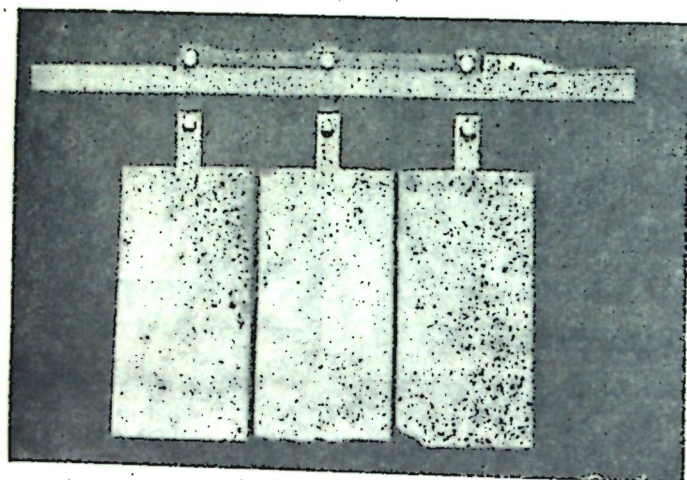
Для сбивания осадка серебра с катодов пользуются специальными щетками, которыми кристаллы серебра вручную или автоматически счищаются и падают в ящик.

Раствор перемешивается либо механически — от движения щеток, либо, в случае если очистка катодов производится вручную, к ваннам по стеклянным трубкам подводится сжатый воздух, пузырьки которого непрерывно перемешивают электролит. Аноды подвешивают с помощью специальных держателей (фиг. 45) или при

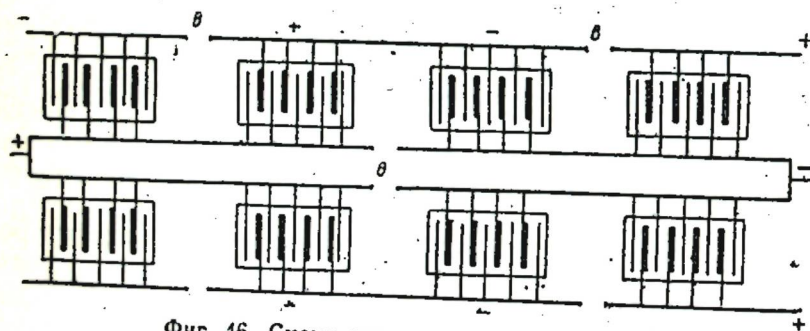
¹ Эбонит, или твердый каучук, изготавливают вулканизацией сырого каучука со значительным количеством (30%) серы.

помощи ушков-петель из серебряной ленты, привариваемой во время отливки анода. К катодам приклепываются ушки для подвески.

Штанги (медные или серебряные), на которые подвешивают аноды и катоды, опираются на шины, проложенные по бортам



Фиг. 45. Аноды ванны Мёбиуса



Фиг. 46. Схема включения ванны Мёбиуса

ванны. Один из концов штанги изолирован посредством надетой на него резиновой трубки. Таким способом достигается то, что все катоды присоединяются к шине одного борта, а аноды — к шине другого.

Ванны включаются в цепь обычно последовательно (мультиплекс-система) по несколько ванн, составляющих серию. Серии включаются параллельно (фиг. 46).

Для питания ванн постоянным током пользуются умформером, составленным из мотора, приводимого в движение городским током, и на одном валу с ним шунтовой машиной. На распределительном

щите помещают измерительные приборы переменного и постоянного тока, автоматические максимальные выключатели и самопишущие приборы (вольтметры и амперметры).

Включают и выключают ванну, вынимая или вставляя в промежутки между шинами В (фиг. 46) медный стержень.

Электролит обычно содержит от 0,5 до 1% HNO_3 и от 3 до 15% AgNO_3 . Для приготовления азотнокислого серебра берут либо чистое серебро, либо металл, полученный при цементации медью отработанных растворов, содержащий не более 1% Cu . Растворение серебра ведут в больших фарфоровых чашках в 20%-ной азотной кислоте при подогревании.

При расстоянии электродов 50—60 мм и нормальном составе электролита вольтаж ванны колеблется от 1 до 2 в. Повышение вольтжа обычно зависит от образования пленки перекиси свинца или золота на аноде. Если это обнаружено, то следует вынуть аноды и прочистить их щеткой.

Плотность тока обычно равна 200—280 a/m^2 , при малых загрязнениях в анодном материале может быть повышена до 500 a/m^2 ; низкопробный же металл (около 70% серебра) требует снижения плотности тока до 180 a/m^2 .

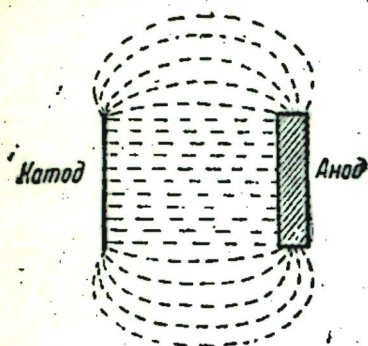
Вследствие вертикального расположения электродов аноды растворяются неравномерно. Количество силовых линий, приходящихся на какую-либо точку поверхности электрода, зависит при прочих равных условиях от величины омического сопротивления. Так как около катода вследствие концентрационной поляризации электролит обедняется, а у анода обогащается, то сила тяжести при вертикально стоящих электродах принуждает легкий, обедненный, слой у катода подняться кверху, а тяжелый, обогащенный, у анода опуститься вниз. В обоих случаях в низу электродов будет более концентрированный, значит, более электропроводный раствор. Благодаря этому внизу сконцентрируется больше силовых линий, и низ анода будет растворяться быстрее. Кроме того, так как электроды не соприкасаются с боковыми стенками, на боковых краях и в низу их получается также сгущение силовых линий (фиг. 47), вследствие чего анод стремится принять с течением электролиза форму, изображенную на фиг. 48.

Остатки анодов (обсоски) направляют в переплавку или же на доработку в ваннах Бальбаха (см. ниже). Обыкновенно количество остатков составляет 15—20% от всех анодов. На четыре-пять ванн Мёбиуса приходится ставить одну ванну Бальбаха.

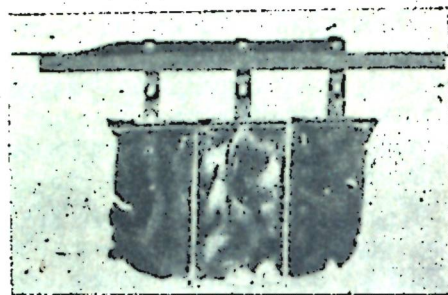
Температура электролита в ванне должна быть в пределах 25—35° и ни в коем случае не должна падать ниже 20°.

Чем выше содержание меди в анодах, тем скорее обедняется серебром электролит, так как на каждую единицу растворившейся меди осаждается около трех единиц серебра. Поэтому не считается выгодным перерабатывать серебро с содержанием меди более 15% (обычно допускается 5—6%).

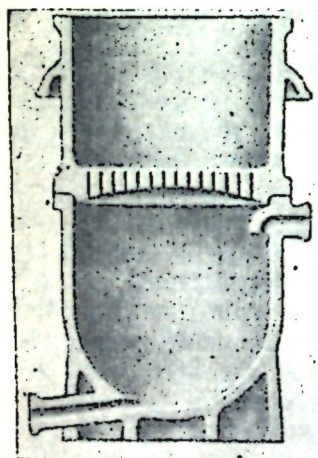
Для контроля над действием ванн необходимо проверять, измеряя переносимым вольтметром, напряжение на шинах и химиче-



Фиг. 47. Силовые линии в ванне Мёбиуса



Фиг. 48. Аноды после работы



Фиг. 49. Нутч-фильтр

скими анализами — состав электролита (в нем определяют содержание азотной кислоты, серебра и меди). Расход энергии на 1 кг серебра около 0,5 кат-ч. Выход серебра по току 90—95%.

Ванну обычно разгружают через 24—26 час.; по истечении этого времени аноды заменяют другими. Аффинированное серебро вычерпывают со дна ванны шумовками или же с помощью держателей поднимают ящик, стоящий на дне ванны, давая стечь раствору. Кристаллы аффинированного серебра отделяют от электролита на деревянном или керамиковом нутч-фильтре (фиг. 49) и тщательно промывают горячей водой. Промытое серебро прессуют или сушат в сушильных шка-

3. Ванна Бальбаха и Тума

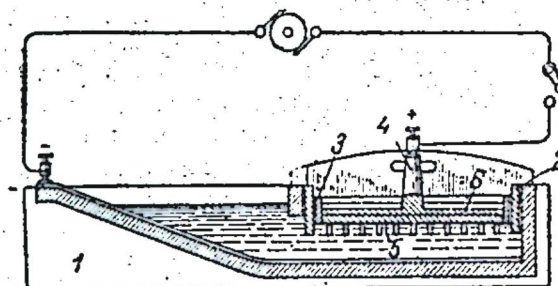
Для доработки анодных остатков от ванн Мёбиуса, а иногда и для основного аффинажа применяют ванны конструкции Бальбаха и Тума с горизонтально расположенными электродами.

Ванна Бальбаха и Тума представляет собой наиболее простой тип ванн периодического действия. Основные особенности ее за-

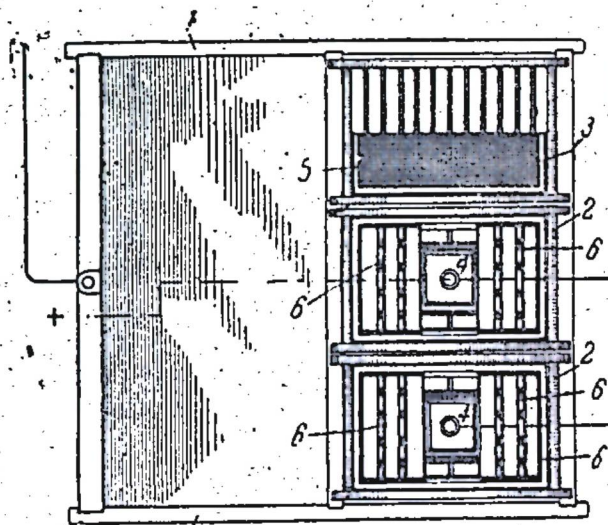
ключаются в следующем: 1) отсутствуют движущиеся части; 2) электроды расположены горизонтально; 3) в них используют графитовый катод. На фиг. 50 дан продольный разрез, на фиг. 51 — вид ванны сверху.

Ванна 1 сделана из кислотоупорной белой керамики. Размеры ванны следующие: глубина 250 мм, ширина 660 мм, длина 1220 мм.

На дне ванны расположена графитовая плита, служащая катодом (толщина около 20 мм). Катодный осадок вынимают гребком (вручную), при этом одновременно электролит перемешивается. Для удобства выемки серебра часть дна ванны сделана наклонной. Сверху расположены анодные ящики 2, содержащие вставные ящики 3, дно которых обтянуто тканью 5. На последней лежат аноды 6 и металлический стержень 4, подводящий к ним ток. Горизонтальное расположение позволяет более полно использовать аноды (мелкий скрап, идет обратно в переплавку).



Фиг. 50. Ванна Бальбаха и Тума (сбоку)



Фиг. 51. Ванна Бальбаха и Тума (сверху)

Применение графита в качестве катода удешевляет стоимость ванн и не позволяет кристаллам серебра приставать к нему. Необходимое для выемки серебра большое расстояние между электродами (около 100 мм) сильно увеличивает вольтаж ванны, который составляет от 3,2 до 3,8 в (в два раза больший, чем у Мёбиуса). Слабая циркуляция электролита, графитовые катоды, способствующие более легкому восстановлению азотной кислоты и увеличивающие расход ее, приводят к меньшим выходам по току на серебро, а именно, 87—90%. Все это ведет к вдвое большему расходу энергии на 1 кг Ag, который составляет здесь около 1,15 кат-ч.

На установке фирмы Raritan Copper Works работало 150 таких ванн с амперной нагрузкой в 140 а каждая. Сименс и Гальске конструирует более мощные ванны Бальбаха и Тума с амперной нагрузкой в 300 а на ванну.

Анодная и катодная плотности тока благодаря различной величине поверхностей в ваннах Бальбаха и Тума отличаются почти в два раза, так $D_k = 250 \text{ а/м}^2$, а $D_a = 500 \text{ а/м}^2$. Простота конструкции, удобство обслуживания, дешевизна аппаратуры и меньшее количество задерживаемого в ванне серебра представляют существенные преимущества для ванн этого типа.

Сравнение ванн Мёбиуса и Бальбаха и Тума (по Егеру)

Ванны Мёбиуса (периодические)

1. Распространены в Европе и Америке.
2. Вертикальное расположение электродов дает лучшее использование объема ванны, экономит площадь, занимаемую установкой, но делает мало доступными внутренние части ванны.
3. Вертикальное расположение электродов, создавая трудность проникновения внутрь ванны: а) требует выключения ванны и удаления электродов для выемки серебра; б) создает худшее использование анода (большой процент скрапа, идущего на переплав); в) затрудняет выгрузку шлама; г) вследствие двусторонней работы анода приводит к более быстрому его использованию при одинаковых анодных плотностях тока.
4. Движущиеся части ванны для непрерывного удаления серебра с катодов обеспечивают отсутствие коротких замыканий и дают возможность иметь незначительное расстояние между электродами, т. е. меньший вольтаж ванны, создавая, кроме того, оживленную циркуляцию электролита, способствующую большому выходу по току.
5. Необходимость иметь специальные шины, соединяющие все катоды и все аноды.

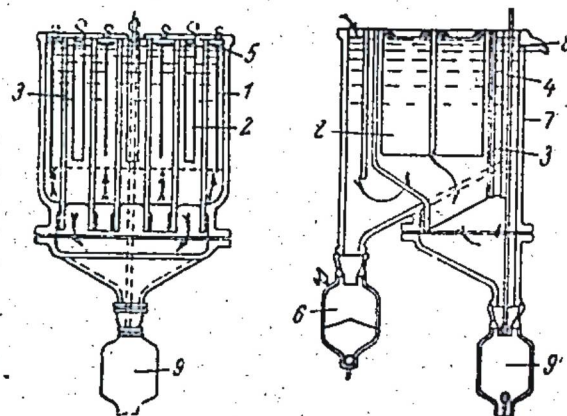
Ванны Бальбаха и Тума

1. Распространены почти только в Америке.
2. Горизонтальные электроды обеспечивают легкий доступ к внутренним частям ванны, но при этом плохо используется объем ванны и сильно (в три раза на ту же мощность установки и ампеража ванны) растет занимаемая площадь.
3. Горизонтальное расположение делает: а) излишним выключение ванны при выемке из нее серебра; б) более полным использование анодов; в) легким удалением анодного шлама. Односторонняя работа анода требует большой плотности тока.
4. Отсутствие механически движущихся частей требует больших расстояний между электродами для предупреждения коротких замыканий. Это увеличивает вольтаж ванн и вследствие плохого перемешивания электролита ведет к восстановлению азотной кислоты и к меньшему выходу по току.
5. Отсутствие специальных шин на ванне (только шины, соединяющие ванны между собой).

4. Ванны с непрерывным удалением серебра

Ванна Лякруа представляет собой полупериодический аппарат. Непрерывность процесса удаления катодного серебра и анодного шлама осуществляется посредством наклонного дна ванны. Дно наклонено в различные стороны в зависимости от того, находится ли оно под катодом или анодом, чем и достигается распределение серебра и шлама по разным приемникам. На фиг. 52 даны продольный и поперечный разрезы ванны.

В этой ванне катоды 1 отделены от анодов 2 диафрагмами 3. Электролит поступает с верха ванны и течет вниз по каналу 4 катодного пространства, поднимаясь затем вдоль катодов, и через сливные отверстия 5 в верхней части диафрагмы переходит в анодное пространство. Осевшее серебро удаляется с катода щетками (на фигуре не показаны) и падает в приемник 6, рассчитанный на двукратное опорожнение его в течение суток. Покидая анодное пространство снизу, электролит поднимается по каналу 7 и вытекает из ванны через слив 8. Анодный шлам падает в приемник 9. Весьма мелкие взвешенные частицы шлама уходят вместе с электролитом из ванны и затем отфильтровываются.



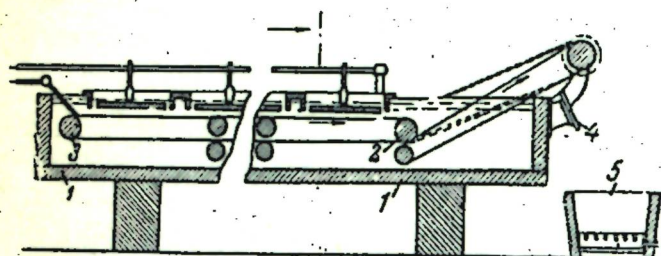
Фиг. 52. Ванна Лякруа (поперечный и продольный разрезы)

Аппарат Лякруа был применен для рафинирования серебра в Женеве на заводе Usine Gènévoise de grossissage d'or; дальнейшего распространения он, повидимому, не получил из-за сложности конструкции и малых преимуществ перед ванной Мёбиуса.

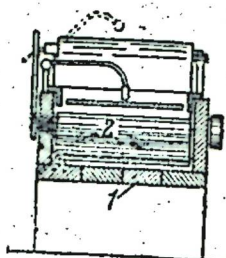
Работа ванны Мёбиуса непрерывного действия основана на применении бесконечной серебряной ленты в качестве катода. Лента располагается горизонтально и непрерывно двигаясь в течение всего процесса электролиза, удаляет осевшее кристаллы серебра из ванны. На фиг. 53 дан продольный, а на фиг. 54 — поперечный разрез первоначальной конструкции.

Лента из чистого серебра (катод) движется в длинной плоской ванне 1 при помощи роликов 2 и 3. К ней подводится с помощью щетки ток. Аноды расположены сверху и устроены почти так же, как в ванне Бальбаха и Тума. Осевшее на катодной ленте серебро в своем движении поступает на вторую бесконечную ленту и с помощью ножа 4 попадает в сборник 5, имеющий ложное дно. При

достаточной скорости движения ленты дополнительная циркуляция электролита становилась излишней. В начале применения подобных ванн имелись большие трудности: 1) кристаллы отделялись от ленты



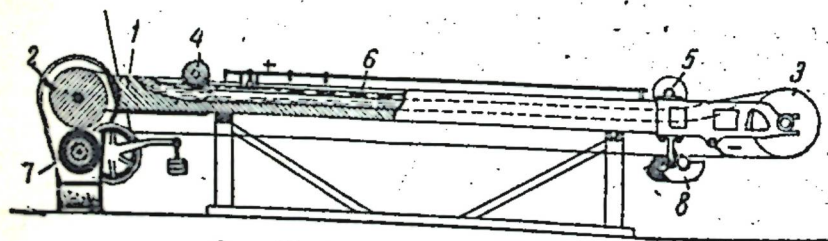
Фиг. 53. Ванна Мёбиуса непрерывного действия (продольный разрез)



Фиг. 54. Ванна Мёбиуса непрерывного действия (поперечный разрез)

плохо; 2) лента рвалась; 3) лента соскакивала; 4) кристаллы осаждались с нижней стороны ленты; 5) необходимо было укреплять ролики в стенках ванны.

В более усовершенствованной конструкции (ванны Мёбиуса и Небеля) вал с роликами, несущими ленту, был вынесен за пределы самой ванны, причем лента только частично проходила через ванну, большая же часть ее двигалась вне ванны (см. фиг. 55); на фиг. 56 показан общий вид установок подобного типа.



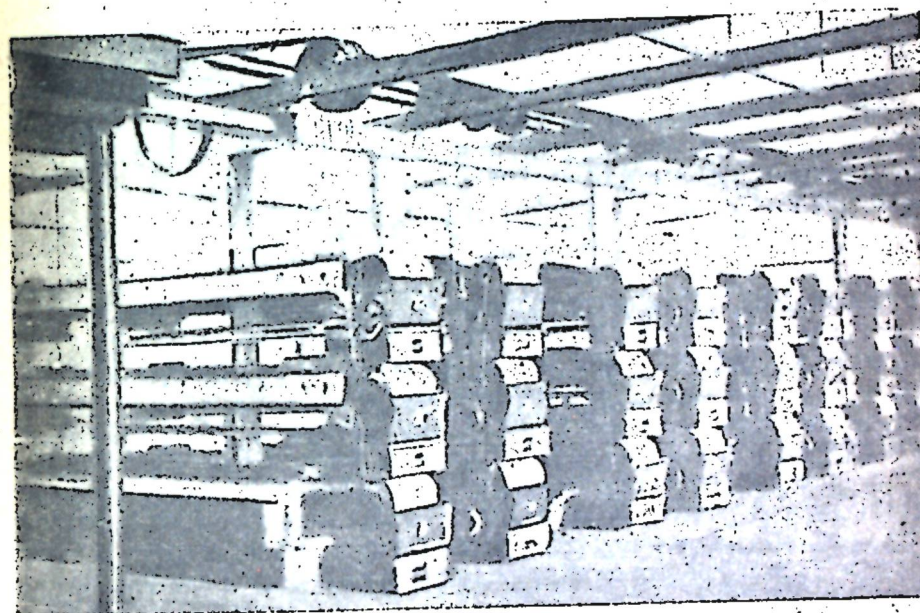
Фиг. 55. Ванна Мёбиуса и Небеля

Как видно на фиг. 55, ролики 2 вынесены из ванны 1. С помощью роликов 4 и 5 лента 6 вдавливалась на нужную глубину в ванну. Серебро удаляется с ленты с помощью круглой щетки 7. Для того чтобы ослабить связь кристаллов серебра с лентой, она перед поступлением в ванну проходит сосуд с маслом 8.

144 ванны последнего типа были установлены [6] в Денвере (США). Материалом для ванн служило дерево. Длина каждой ванны 4,25 м, ширина 0,445 м и глубина 0,15 м. В ванне помещалось 22 анодных ящика, размерами 39,5 см в длину, 9 см в ширину и 4,5 см в глубину, содержащих каждый по одному аноду (35 × 6,25 × 1,25 см). Амперная нагрузка ванны 250 а; анодная

плотность тока 500 а/м². Серебряная лента двигалась со скоростью 10 см/мин. Чистота катодного серебра составляла 99,9%. Аноды служили около 40 час. Вся установка обслуживалась двумя-тремя рабочими.

В Мексике установка имела 48 ванн этого типа и работала по следующим показателям. Ванны располагались группами по три, одна над другой (фиг. 56); за 42 часа работы установка давала



Фиг. 56. Установка Мёбиуса и Небеля для аффинажа серебра

1000 кг Ag. Амперная нагрузка ванны 480 а. Напряжение 2 в. Число анодов в ванне достигает 22; размеры каждого 30,5 × 7,6 × 0,6 = 1,2 см³. Мощность всей установки 24 кВт, расход мощности на движение лент 5 л. с.

5. Обработка загрязненного электролита

Независимо от принятой конструкции ванн, в результате их работы получается загрязненный электролит, обогащенный медью. Отработанный электролит сливают в баки и удаляют из него имеющееся еще в нем серебро осаждением поваренной солью в виде хлористого серебра. Осадок хлористого серебра промывают на нутч-фильтре, восстанавливают железом, промывают, прессуют и плавят.

Иногда предпочитают заливать отработанный раствор в ванны, где серебро восстанавливается листовой медью. Это серебро промывают; затем оно идет на приготовление азотносеребряной соли.

Медный обессеребренный раствор может быть подвергнут элект-

тролизу с нерастворимым анодом из магнетита (способ Сименса и Гальске). Для этого в керамиковую или деревянную пропитанную ванну завешиваются аноды из магнетита или другого сплава, не растворяющегося в азотной кислоте, и катоды из тонкой листовой меди или алюминия и заливается отработанный электролит, предварительно освобожденный от свинца осаждением его серной кислотой. Плотность тока при электролизе поддерживают в 200—250 а/м², напряжение 2,5—3,5 в. Электролиз ведут не до полного удаления меди: ее оставляют около 1%. Раствор перемешивают воздухом.

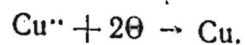
В результате осаждения получается медь удовлетворительной чистоты и азотнокислый раствор, который вновь может быть возвращен в процесс серебряного электролиза. Таким образом удастся сэкономить часть азотной кислоты, идущей на приготовление электролита.

6. Шлам от электролиза серебра

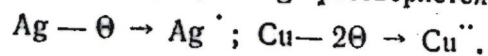
Кроме аффинированного серебра и загрязненного электролита, в ванне получается шлам, в котором находится золото, металлы платиновой группы, селен, теллур, свинец и другие примеси, а кроме того, частицы, отпавшие от анода, и частицы серебра, получившиеся от разложения Ag_2Cl . Шлам выгружают из мешков и разваривают в крепкой серной кислоте для удаления серебра и меди. Раствор сливают, шлам тщательно промывают на нутч-филт্রে и передают в отделение аффинажа золота. Растворы от разварки шлама обрабатывают так, как указано при описании метода д'Арсе. Общая схема процесса серебряного аффинажа представлена на фиг. 57.

7. Разделение богатых медью серебряных сплавов

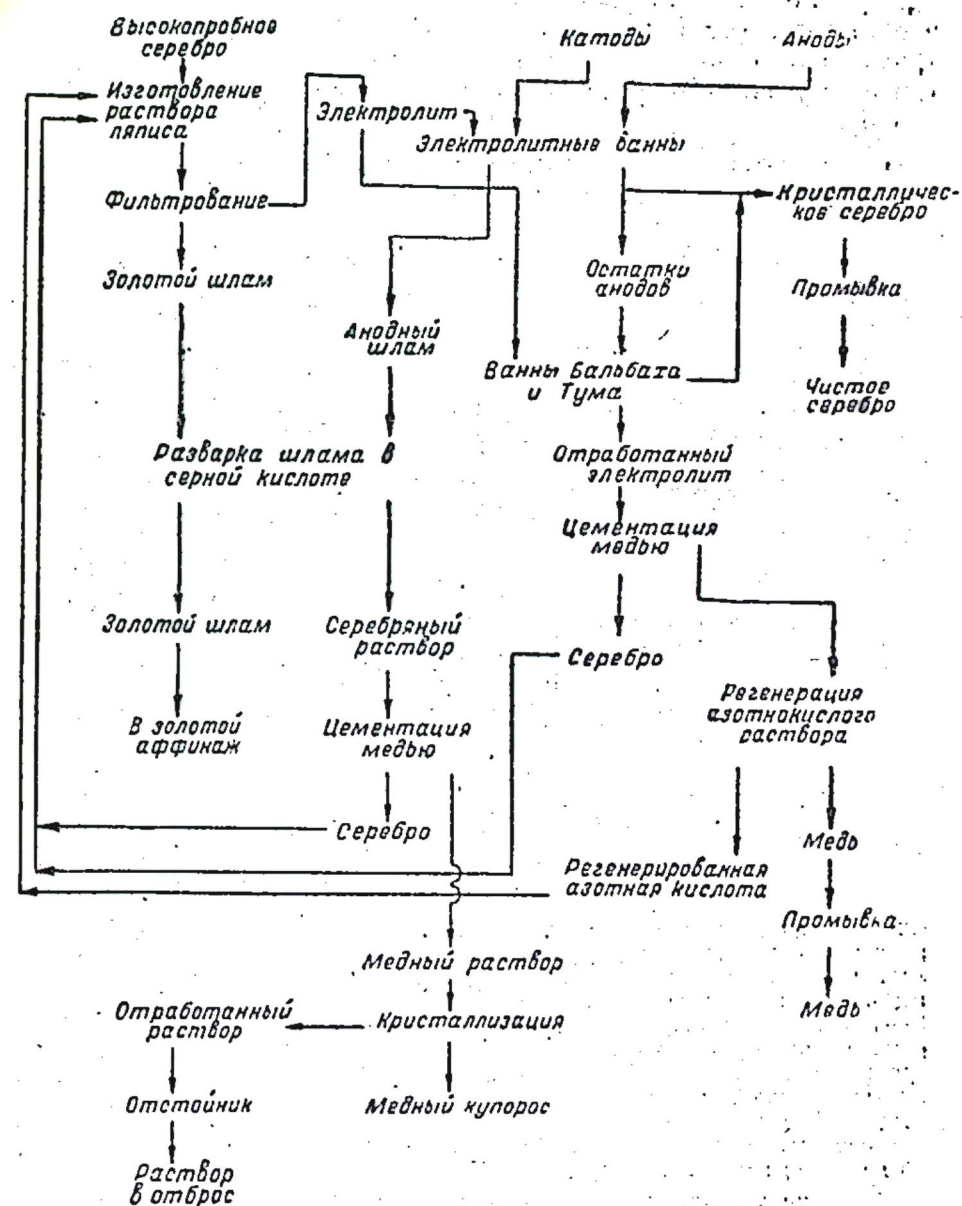
Сплавы, богатые медью (более 15%), нельзя перерабатывать в ваннах описанных типов, так как наличие большого процента меди в очень короткое время так сильно обогащает электролит ионами Cu^{++} и обедняет ионами Ag^+ , что катодный процесс перестает протекать в желаемом направлении. Действительно, теоретически на 1 г растворенной на аноде меди должно осесть на катоде 3,4 г серебра. Эти трудности могут быть преодолены следующим путем: анодное и катодное пространства разделяются достаточно плотной диафрагмой. К катодам (медным) подводят электролит, содержащий только $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 , но не содержащий ионов Ag^+ . Вследствие этого на катоде осаждается глав-



Электролит течет далее с определенной скоростью через диафрагму к анодам, где наряду с Ag^+ растворяется и медь:



Скорость циркуляции электролита подбирается такая, чтобы она была больше скорости движения к катоду имеющихся в анодном



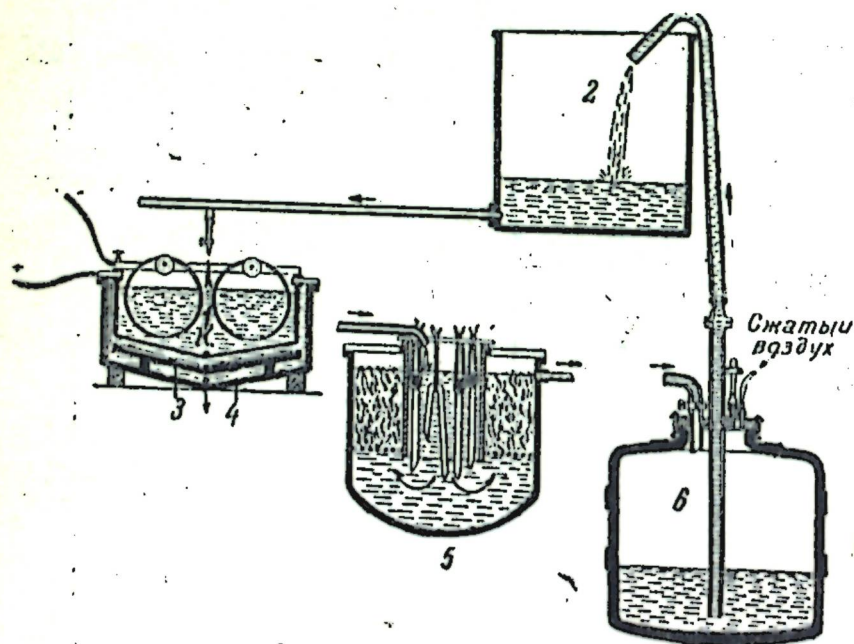
Фиг. 57. Схема процесса серебряного электролиза

пространстве ионов Ag^+ , т. е. точно так же, как делается, например, в диафрагменных ваннах для получения хлора и щелочей.

Обогащенный, таким образом, серебром и обедненный медью

электролит покидает анодное пространство и освобождается от серебра вне ванны посредством цементации его медью. Полученное серебро может быть уже подвергнуто обычному рафинированию электролизом (например в ванне Мёбиуса). Регенерированный электролит, содержащий снова лишь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 , течет к катоду, где цикл повторяется; так продолжается до полного растворения анодов.

Ванна для этого электролиза, предложенная Дитцелем, и дополнительная аппаратура к ней схематически представлены на фиг. 58. Цилиндриче-



Фиг. 58. Аппарат Дитцеля

ские катоды 1, медленно вращающиеся на роликах, состоят из графитированной с наружной поверхности медной жести. Графитирование позволяет время от времени сравнительно легко снимать осевшую на катодах медь. Из напорного бака 2 через край сверху подается электролит. 3 — полотняная диафрагма, натянутая на деревянный сосуд. На вставной раме покоится подлежащий рафинированию анодный материал 4. Электролит попадает в ванну снизу и поступает в цементатор 5, содержащий металлическую медь, и после извлечения серебра поступает в сборник 6, откуда перекачивается снова в напорный бак 2. Электролиз ведется с анодной плотностью тока около 150 а/м^2 . Напряжение ванны колеблется от 2,5 до 3,0 в; катодит содержит 20–50 г Cu и 2–4 г HNO_3 в 1 л.

Этот предварительный аффинаж протекает по методу Дитцеля относительно медленно, потребляет сравнительно мало тока, и требует пристального внимания и тщательного наблюдения за тем, чтобы содержание серебра в катодной меди не превышало 300 а/г. Главное преимущество метода состоит в том, что он дает серебро с весьма малым содержанием меди. В дальнейшем получаемое серебро легко рафинируется электролизом.

ГЛАВА IV

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ АФФИНАЖ ЗОЛОТА

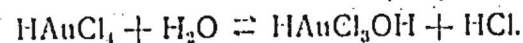
1. Общие основания процесса [1]

Электролитический аффинаж золота возможен в растворах хлорного и цианистого золота. В настоящее время из-за большей безопасности для работающих повсеместно принят метод (разработанный еще в 1874 г. Э. Вольвилем) с раствором хлорного золота. В 1908 г. Э. Вольвиль предложил значительное усовершенствование метода, позволяющее аффинировать золото со значительным содержанием серебра.

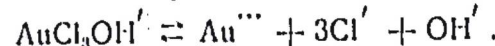
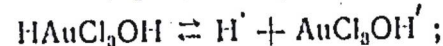
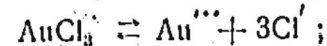
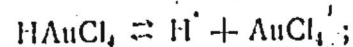
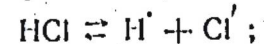
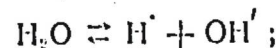
Способ Вольвиля заключается в том, что в ваннах с электролитом, состоящим из раствора хлорного золота, с анодами из литатурного золота и катодом из тонких золотых пластин производится растворение анодного нечистого золота и осаждение чистого золота на катодах. Можно, следовательно, представить себе такую электрохимическую систему:

Au (катод) | HAuCl_4 , HCl , H_2O , примеси | Au , примеси (анод), в которой и протекает рассматриваемый процесс. Задача аффинера подобрать условия процесса так, чтобы на катоде отлагалось лишь золото, а примеси, находящиеся в аноде, либо оставались нерастворенными, либо переходили в раствор.

В электролите хлорное золото и соляная кислота реагируют между собой и дают комплексную кислоту HAuCl_4 . Эта кислота частично (при избытке соляной кислоты очень незначительно) гидролизуется:

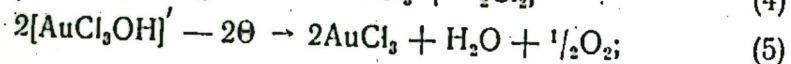
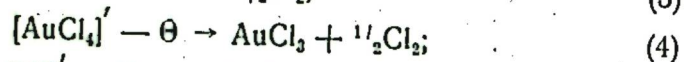
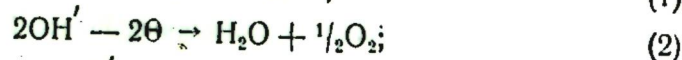


В итоге электролитической диссоциации HAuCl_4 , HAuCl_3OH , HCl и H_2O в электролите могут быть следующие ионы:



В соответствии с этим на аноде и катоде протекают реакции, которые рассмотрим отдельно.

На аноде могут происходить следующие реакции:



За исключением реакции (1 и 6) все остальные реакции являются паразитными, но сводятся к минимуму при повышении концентрации Cl' вблизи анода. Однако при повышении плотности тока могут все же наступить условия, подходящие для выделения кислорода и хлора. Тогда нужно еще повысить концентрацию соляной кислоты. Аналогично повышению концентрации соляной кислоты действует повышение температуры. Следовательно, для любого содержания соляной кислоты и любой температуры существует некоторая предельная плотность тока, выше которой будет выделяться свободный хлор. Опыт показывает, что при содержании соляной кислоты около 3%, температуре электролита 70° и при хорошем перемешивании максимально допустимая плотность тока может изменяться от 1000 до 3000 а/м^2 , т. е. в пределах, вполне обеспечивающих ведение электролиза в технических масштабах.

Примеси, имеющиеся в анодном металле, будут вести себя различно: платина, палладий, частично иридий, медь, никель, свинец и т. п. будут растворяться и переходить в электролит. Серебро будет образовывать на поверхности анода корочку хлористого серебра, практически не растворимого в электролите. Эта корочка, если серебра в аноде не более 3—4%, отпадает и падает в шлам, если же серебра много, то она будет препятствовать дальнейшему растворению анодного металла, и ее необходимо счищать.

На катоде могут происходить разряды ионов водорода и золота:



Но благодаря так называемому сверхнапряжению [2] водорода на катоде происходит значительная поляризация для водорода, и вторая реакция идет значительно легче первой. Выделения меди и других металлов на катоде не происходит вследствие значительной разницы в потенциалах для золота и для этих металлов.

Помимо образования основных для нашего процесса ионов AuCl_4 в золотых ваннах наблюдается образование ионов одновалентного золота AuCl_2 , причем потенциалы, при которых золото

может переходить в раствор в виде одно- и трехвалентного, близки между собой: для трехвалентного 0,99 в, для одновалентного 1,04 в. Поэтому в ванне будут одновременно образовываться ионы обеих валентностей на аноде и будут происходить разряды их на катоде. Это не служило бы препятствием к правильному течению процесса, если бы в электролите не происходило весьма вредной реакции:

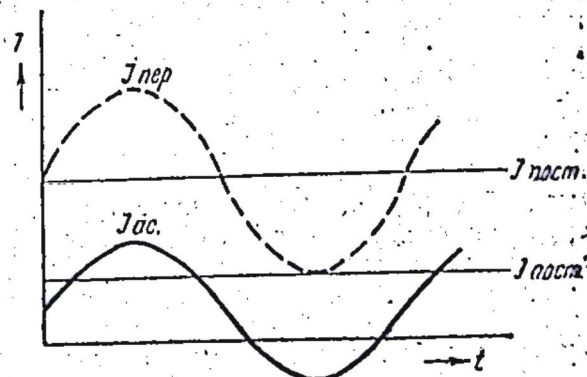


которая ведет к образованию во всей толще электролита мельчайшего золотого осадка золота. Этот осадок падает в шлам и выводится из процесса, уменьшая производительность ванны и задерживая часть золота в полупродукте (шламе). Повышая плотность тока, можно уменьшить образование одновалентного золота.

В электролите по мере течения процесса электролиза будет растворяться нечистое анодное золото, а на катоде — выделяться чистое золото. В результате электролит обогащается медью, свинцом, платиной, палладием и другими примесями. Для того чтобы свинец выходил из процесса и падал в шлам, к электролиту прибавляют небольшое количество серной кислоты, достаточное для образования нерастворимого сернокислого свинца. В виде этой соли свинец падает на дно в шлам. Накопление меди в электролите допустимо до 150 г/л , платины — до 50—60 г/л и палладия — до 15 г/л . Концентрация золота не должна уменьшаться ниже 120 г/л Au . При понижении концентрации золота всегда добавляют свежий крепкий раствор хлорного золота. При увеличении концентрации примесей выше допустимого электролит сменяют.

При содержании в анодах более 5% Au вести процесс описанным способом невозможно вследствие образования пленки хлористого серебра, препятствующей растворению анода. Для того чтобы хлористое серебро спадало с поверхности анода и не мешало процессу, Вольвиль в 1908 г. предложил пропускать в ванну одновременно с постоянным током переменный (несколько большей силы, чем постоянный).

Тогда оба тока, налагаясь один на другой, дадут суммарный пульсирующий, асимметрический ток (фиг. 59) по отношению к оси абсцисс. При применении такого тока электролитическое его действие определяется исключительно постоянным током в соответствии с зако-



Фиг. 59. Диаграмма изменения силы асимметрического тока

ном Фарадея (горизонтальная слагаемая на фигуре). Действие переменного тока заключается в том, что в моменты максимумов на кривой силы тока плотность тока достигает настолько высоких значений, что на аноде начинает выделяться кислород, который заставляет отпадать корочку хлористого серебра, и она падает в шлам. Происходит самоочистка анода.

Для включения в цепь динамо постоянного тока и генератора переменного тока (обычно 50 пер/сек.) [3] их соединяют последовательно. Сила результирующего тока вычисляется по формуле:

$$J_{ac} = \sqrt{J_{пост}^2 + J_{пер}^2}$$

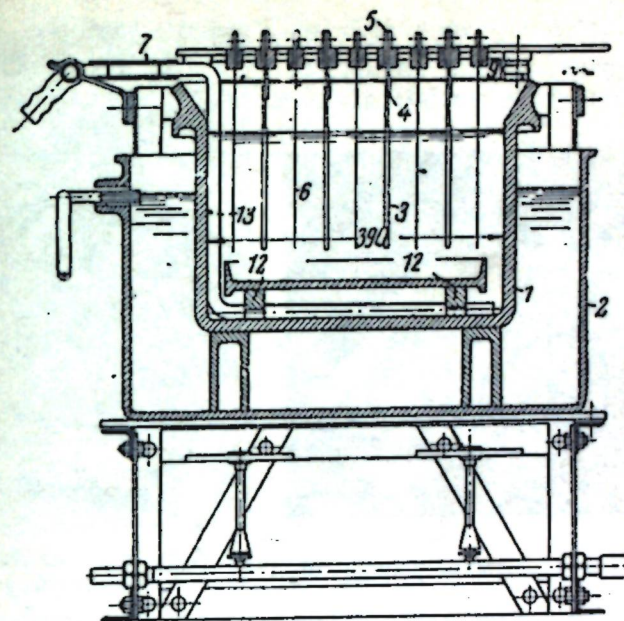
Постоянный ток измеряется амперметром, не реагирующим на переменный ток, результирующий — тепловым амперметром. Отношение силы переменного тока к силе постоянного тока обычно берется равным 1,1. Точно так же напряжение постоянного тока, поддерживаемое обычно около 1—1,1 в, и переменного тока складываются, давая в сумме:

$$e_{ac} = \sqrt{e_{пост}^2 + e_{пер}^2}$$

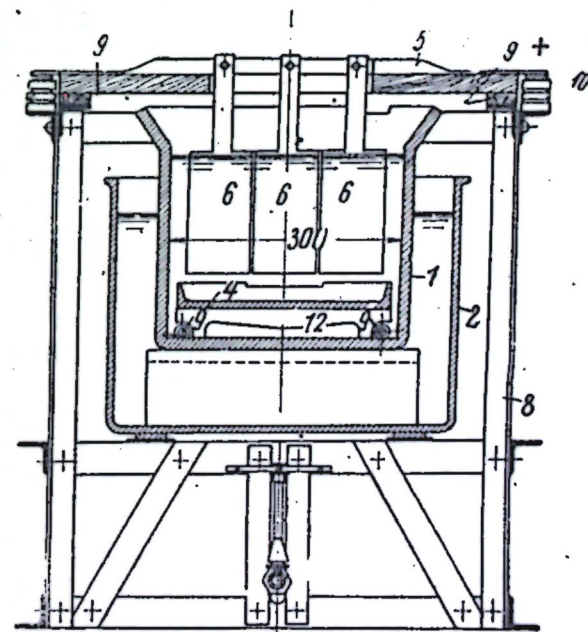
2. Практика электролитического рафинирования золота

Применяемый в технике метод рафинирования золота электролизом основан почти исключительно на патентах Вольвиля. Электролитом обычно служит водный раствор треххлористого золота (около 60—120 г Au на 1 л) и соляной кислоты (100—130 г HCl на 1 л).

В качестве электролизера служит фарфоровая ванна, продольный и поперечный разрезы которой изображены на фиг. 60 и 61. На этих фигурах 1 — фарфоровая ванна, стоящая на подставке и внутри железного сосуда 2, покрытого белой эмалью. Аноды 3 висят по три и соединены между собой лентами 4 и токоподводящей шиной 5. Маточные катодные листы 6 соединены с подводящими брусками. Последние расположены на продольных сторонах ванны и на верху железной подставки 8, в зарубках деревянных брусков 9. Главные шины, подводящие ток, обозначены цифрами 10 и 11. Анодный шлам собирается в тарелке, расположенной на фарфоровой подставке 12. Под тарелкой находятся подводящие воздух (для перемешивания электролита в случае отсутствия каскадной циркуляции) стеклянные трубки 13, которые резиновыми трубками соединены с распределительной трубой 14. Описанные ванны подогреваются; в процессе рафинирования поддерживается около 65—70°. В иных случаях нагрев может быть осуществлен с помощью водяной бани, либо с помощью электрических нагревательных плиток. На фиг. 62 дан внутренний вид частично разобранной ванны и на фиг. 63 — внешний вид собранной и готовой к пуску ванны.



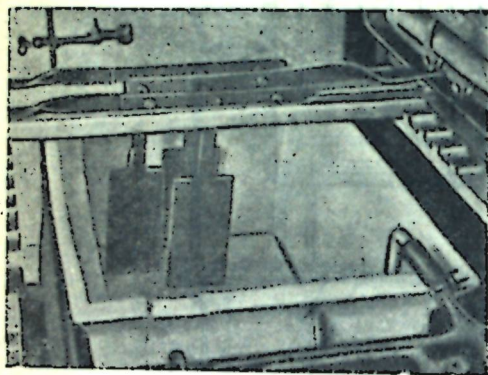
Фиг. 60. Золотая ванна (продольный разрез)



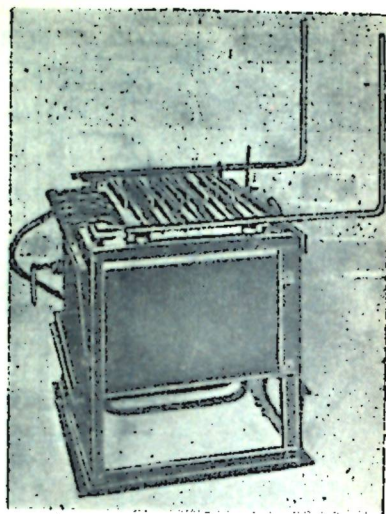
Фиг. 61. Золотая ванна (поперечный разрез)

Амперная нагрузка одной ванны колеблется от 200 до 600 а (в зависимости от величины ванны). Катодная плотность тока со-

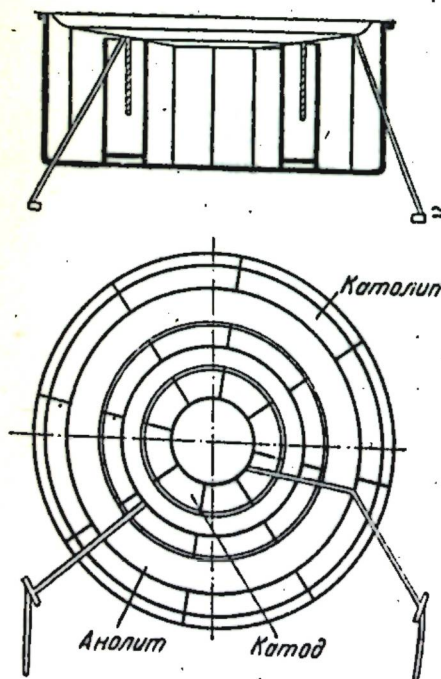
ставляет от 1000 до 3000 а/м^2 , но при сильно загрязненных примесями анодах спускается и до 500 а/м^2 .



Фиг. 62. Золотая ванна (внутренний вид)



Фиг. 63. Золотая ванна (внешний вид)

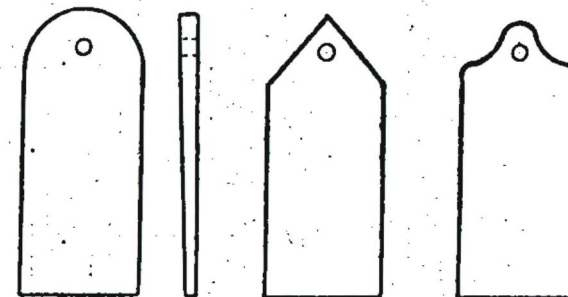


Фиг. 64. Растворительная ванна

Лучшим способом приготовления электролита является электролитический. Для этой цели в сосуд, разделенный пористой диафрагмой (фиг. 64) и содержащий водный 25%-ный раствор соляной кислоты, погружают анодное золото и золотые катоды и пропускают ток. На катоде при этом разряжается водород, а аноды растворяются, давая золотосодержащий солянокислый раствор. Напряжение ванны не должно превышать 3—4 в, при плотности тока 1000—1500 а/м^2 . Этот метод, широко применяемый в промышленности, позволяет готовить концентрированные растворы, содержащие от 380 до 450 г Au на 1 л.

Размеры золотых анодов, идущих на рафинирование, колеблются и обычно составляют либо 6 × 11, либо 8 × 20, либо 16 × 26 см. Толщина их меняется от 5 до 8 мм, вес — от 0,2 до 3 кг. Форма анодов, применяемых

в Америке, показана на фиг. 65¹. Маточные катодные листы готовятся из чистого золота и имеют толщину около 0,15 мм. Для придания им негибкости их гофрируют так, что неглубокие рифления проходят вдоль катодов сверху вниз. Золото обычно осаждается в виде больших кристаллов, плотно пристающих к маточному листу и достаточно прочно связанных между собой. Связанность осадка увеличивается с ростом концентрации золота в электролите. Уже при 30 г Au на 1 л и при указанных выше плотностях тока получают хорошо пристающие к маточным листам осадки.



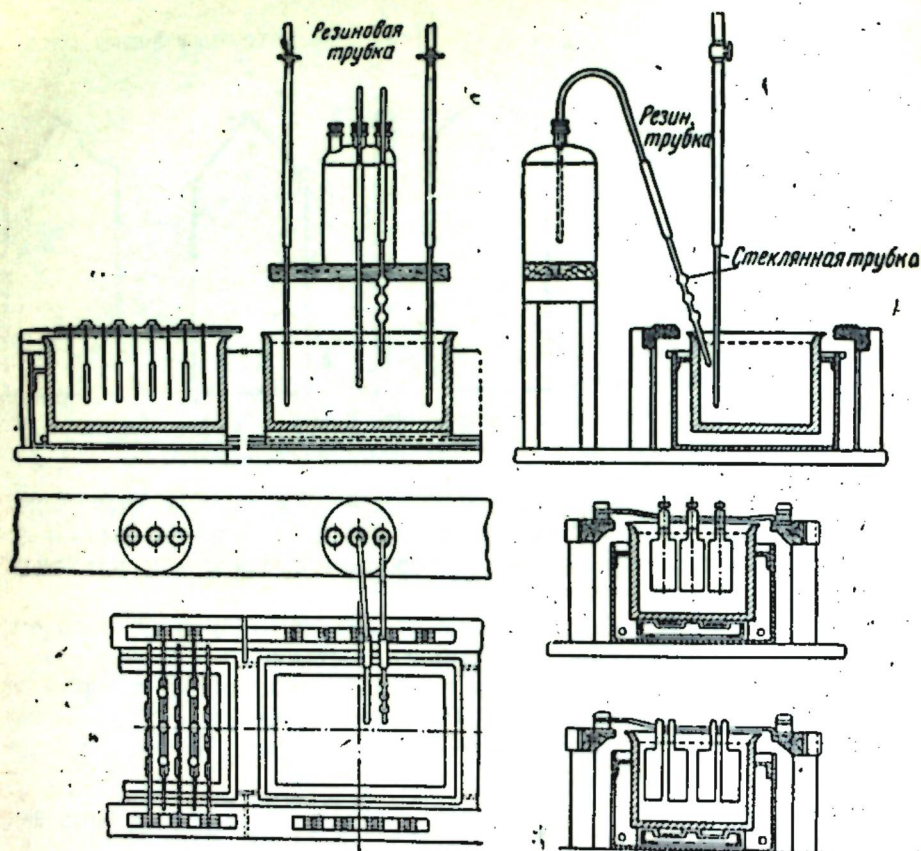
Фиг. 65. Золотые аноды (форма, принятая в Америке)

Равномерность осадка позволяет сохранить между катодом и анодом сравнительно небольшие расстояния (около 3 см). Хороший катодный осадок, хотя и неровен и несколько шишковат, но достаточно тверд и плотен. Он почти свободен от утолщений на краях и имеет золотисто-желтоватый цвет. Чистота золота часто превосходит 99,99%.

Процесс Вольвиля в гамбургской установке (фиг. 66). Фарфоровые ванны имеют размеры 390 × 260 × 200 мм. Рабочий объем их около 16 л. Ванны подогреваются водяной баней, баня подогревается паром. Температура электролита 65—70°. Токоподводящие шины делают из меди, покрытой для предохранения от коррозии асфальтовым лаком. Катоды расположены в пять рядов, из которых три средних имеют по четыре катода, два крайних — по три. Аноды располагаются между ними в четыре ряда (по три анода в каждом ряду). Расстояние между анодами (через один ряд катодов) 9 см. Размеры анодов составляют 8 × 11 × 0,5 см, вес 0,8 кг. Всего в ванне 9,6 кг анодов, с поверхностью 21,1 дм^2 . Размеры катодов 4 × 10 см^2 , что при амперной нагрузке на ванну от 150 до 250 а дает максимальную катодную плотность тока 1700 а/м^2 . Напряжение ванны 0,8—0,6 в.

Электролизу подвергают золото и сплав, полученный главным образом после соответствующей обработки анодного шлама от электролитического рафинирования серебра. Аноды содержат 1—2% Ag, платиновые металлы и незначительные количества свинца, меди и др. Электролиз золота дает около 2,5% шлама и почти столько же золотого анодного скрапа. Ввиду небольшого процента серебра обычно асимметрический ток не применяется. Электролит содержит 50—60 г Au на 1 л и 130 г HCl на 1 л. Как предельное содержание в электролите платины допускают 50 г/л и палладия до 15 г/л.

¹ Возможно также готовить электролит, растворяя золото в царской подке. Это особенно рекомендуется в том случае, если на заводе имеется золото в виде мелкого порошка (например, восстановленное золото).



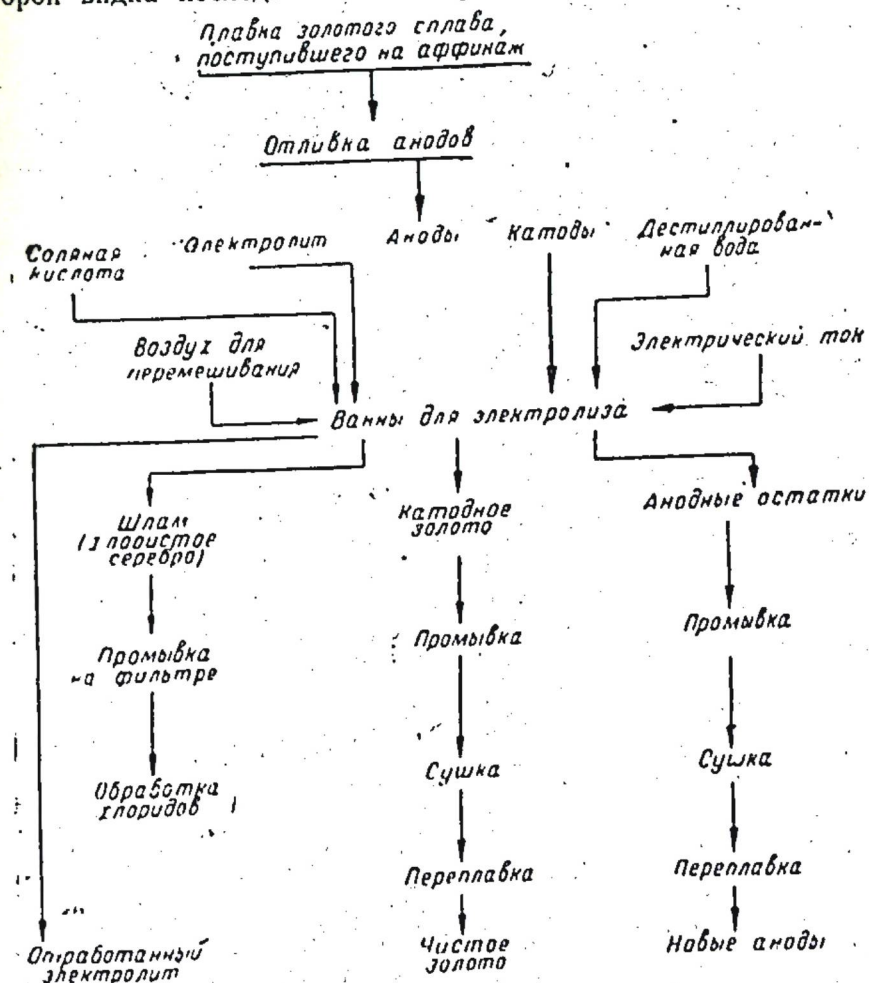
Фиг. 66. Гамбургская установка для аффинажа золота

Процесс Вольвиля в американских монетных дворах. Фарфоровые ванны имеют различные размеры: например, $400 \times 290 \times 300$ мм и $1100 \times 600 \times 450$ мм. Толщина катодных маточных листов составляет около 0,25 мм. Электролит содержит 50–60 г Au на 1 л и 60–70 г HCl на 1 л. Перемешивание осуществляется либо стеклянными мешалками, приводящимися в движение мотором, либо каскадной циркуляцией. Применяется асимметрический ток; при этом иногда переменный ток получают не от генератора, включенного последовательно с динамо постоянного тока, а прямо через трансформатор от городской сети. В ваннах небольшого размера рабочая поверхность анода равна 80×170 мм. Каждая ванна имеет девять анодов (по три анода в ряду) и двенадцать катодов. Рабочая поверхность катодов составляет 26 дм². Амперная нагрузка колеблется от 140 до 200 а, что дает для катодной плотности тока величину 550–750 а/дм². В больших ваннах катодная поверхность составляет 93 дм², плотность тока та же. Аноды содержат 8–10% Ag и около 5% содержание золота в электролите и своевременно контролируют содержание золота в электролите и своевременно производят его корректирование, добавляя концентрированный раствор (катодный осадок из-за применения асимметрического тока весьма плотен и тверд). После того как на катоде оседет 400–500 г Au, его сменяют на новый маточный лист. Чистота катодного золота колеблется в пределах 99,95–99,98% и часто достигает 99,99%.

Электролит готовится электролитическим способом, описанным выше. В анодный шлам переходит до 5% веса анодов. Так как последние содержат до 10% Ag, то полученный шлам имеет приблизительно следующий состав: 70% Ag, 25% Au и 5% благородных металлов (главным образом свинца и сурьмы). После соответствующей обработки шлам поступает в качестве анодов в процесс электролитического рафинирования серебра.

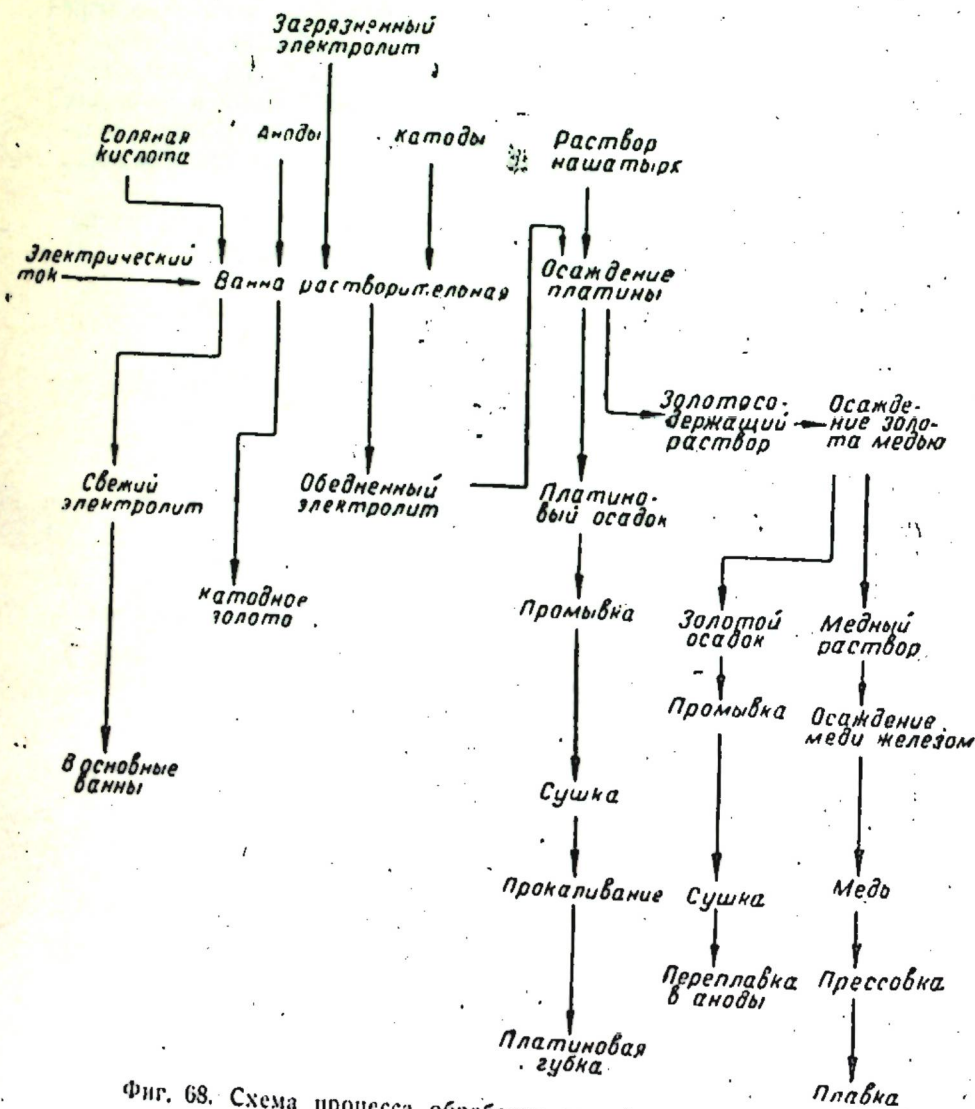
В заключение необходимо отметить, что расход электроэнергии при рафинировании золота весьма мал по сравнению со стоимостью самого перерабатываемого материала. Так, по Биллитеру, при плотности тока 1000 а/м² и напряжении ванны в 1 в для рафинирования 3 кг необходимо столько же электроэнергии, сколько потребляет одна 16-свечовая угольная электрическая лампочка в сутки.

Приводим схему (фиг. 67) процесса аффинажа золота, на которой видна последовательность различных операций.



Фиг. 67. Схема работ при электролизе золота

Загрязненный электролит подвергают обработке с целью выделить из него оставшееся золото, а также металлы платиновой группы. Платина и часть палладия осаждаются хлористым аммонием в виде хлороплатината и хлоропалладата аммо-



Фиг. 68. Схема процесса обработки загрязненного электролита. Остальной палладий выделяется в виде палладоаммиака посредством аммиака и соляной кислоты. Раствор после осаждения платиновой группы и фильтрования подвергается цементации медью для выделения золота. Медный раствор цементуется железом для выделения меди и остатков благородных

металлов, фильтруется, отстаивается в отстойниках и удаляется, как отброс.

Иногда для обработки загрязненного электролита пользуются растворительными ваннами. Если в катодное пространство вместо разбавленной кислоты налить загрязненный электролит, то на аноде будет растворяться золото, а на катодах будет выделяться золото, и раствор значительно обеднится золотом. Такой обедненный золотом раствор из катодного пространства сливают в баки и подвергают очистке, как указано. Катоды от обработки загрязненного электролита и цементное золото, осажденное медью, переплавляются в аноды и снова аффинируются. Схема переработки загрязненного электролита показана на фиг. 68.

Анодный шлак состоит из хлористого серебра, иридия, осмистого иридия и золота, содержание которого в шлаке иногда доходит до 10%, а также из крупных кусочков анодов, отпавших при их растворении. Шламы протирают через сито, отмучивают от осмистого иридия (если ожидают заметного количества его) и заматалличивают, восстанавливая железом, подобно тому, как это описано ранее в разделе хлорирования. Восстановленное серебро переплавляется в аноды и идет в серебряный электролиз.

ГЛАВА V

ПЛАВКА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Золото и серебро, поступающее в аффинаж, и аффинированные металлы должны быть переплавлены для придания им должной формы.

Принимаемый в аффинаж металл переплавляется для взятия из полученного слитка пробы для анализа с целью расчета с поставщиком (приемная плавка). Металл, поступающий в электролиз, переплавляется для отливки в аноды. Иногда приемная плавка и плавка на аноды совпадают.

Для загрязненного металла бывает необходимо переплавлять металл с окислителем для повышения чистоты.

При переплавке небольших партий золота и серебра применяют горновые тигельные печи, отопляемые газом, мазутом или коксом с воздушным дутьем. В последнее время начали пользоваться электрическими печами сопротивления и индукционными.

Тигли, применяемые в этих печах, — графитовые с шамотовым вкладышем, с шамотной набойкой или просто шамотные.

Если партия металла более значительна и плавка ведется не только для отливки, но и для предварительной очистки металла, то удобно пользоваться наклоняющимися пламенными печами типа «Монарх». Для более крупных плавов, особенно низкопробных материалов (свинцовистые и медистые сплавы, остатки анодов,

восстановленное серебро и т. п.), удобно пользоваться небольшими (1,5—3 г) пламенными печами.

Плавку чистого золота, не поглощающего газов из атмосферы и не окисляющегося, ведут без всякой крышки. Чистое серебро, а также сплавы золота и серебра должны плавиться под слоем шлака. В качестве шлакообразователя берут буру, смесь кварца и соды или соду. Шлак необходим для предохранения поглощения чистым серебром кислорода. Серебро без крышки в расплавленном состоянии растворяет до 20 объемов кислорода и выделяет его при затвердевании. Поверхность слитка при этом получается бугристая и вспучившаяся. Возможно разбрызгивание серебра при затвердевании. При плавке над бурой или потьей (угольным порошком) слитки получаются гладкими. При плавке лигатурного металла шлак необходим для предохранения от окисления меди и других неблагородных металлов. Окислы этих металлов, особенно закись меди, растворяясь в серебре и золоте, портят их, делая хрупкими.

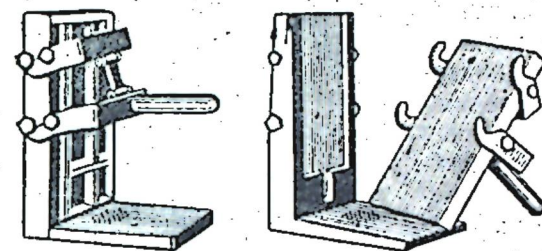
Иногда металлы расплавляют, для того чтобы изготовить сплавы определенного состава. Для легирования золота берут серебро и медь, для легирования серебра — красную медь. Важен порядок расплавления металлов. Всегда расплавляют золото или серебро и затем кладут в него медь. При легировании золота серебром и медью расплавляют золото, затем кладут в него серебро и под конец медь. Сплавы необходимо тщательно перемешивать. Это делается с помощью прута или деревянной палки.

Очень часто переплавка металла имеет целью очистить его от части примесей: меди, свинца, цинка, олова и др. В этих случаях в качестве флюсов берут селитру или чаще смесь соды и селитры или буры и селитры. Расплавленную массу тщательно перемешивают, чтобы селитра равномерно воздействовала на всю массу металла. Плавка считается оконченной, когда масса перестает пузыриться и делается спокойной.

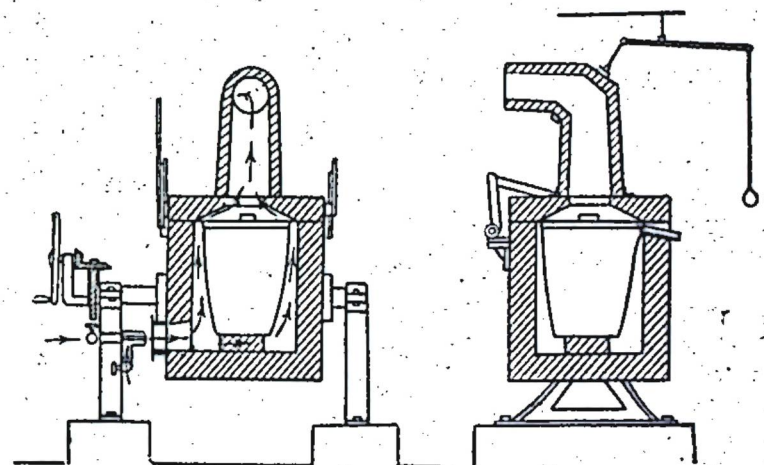
В некоторых случаях практикуется продувка металла воздухом, заменяющая плавку с селитрой. Примеси окисляются кислородом воздуха в таком порядке: цинк, железо, сурьма, мышьяк, свинец, висмут, никель, теллур, медь. Плавку ведут в течение нескольких часов. Для отшлакования образующихся окислов в печь кладут небольшое количество буры и песка. Потери золота и серебра при продувке неизбежны. На одном из американских предприятий за 10 час. терялось золота от 0,0039 до 0,0133%, серебра от 0,0133 до 0,0497%.

Отливка серебра и золота производится в стальные изложницы (или ингусы) самой различной формы. Перед отливкой изложницы нагревают и смазывают изнутри жиром, воском или натирают мелом. Удобны изложницы, разнимающиеся на две части. На фиг. 69 можно видеть такую изложницу в разобранном виде для отливки золотых анодов.

Устройство печей в зависимости от размера плавки и их назначения может быть самым различным. Например, часто применяют отражательные печи. Устройство тигельной печи типа



Фиг. 69. Изложница для отливки золотых анодов



Фиг. 70. Печь типа «Монарх» (схема)

«Монарх» ясно видно на схематическом чертеже фиг. 70. Печь отапливается мазутом с помощью форсунки. Дымовые газы уходят в трубу. На фиг. 71 представлена газовая тигельная печь для плавки золота (крышка снята). Золото и флюсы кладут в предварительно разогретую печь. Металл разливают в изложницу, наклоняя печь штурвалом.

Несравненно более выгодны электрические печи для плавки металлов. Применение этих печей позволяет во много раз снизить потери благородных металлов при плавке и уменьшить расход тиглей, также связанный с потерями благородных металлов.

Электрические печи сопротивления Гильберга (фиг. 72) состоят из угольного или графитового тигля, к которому посредством колец и шин подключается электрический ток

низкого напряжения от трансформатора. Тигель служит сопротивлением и нагревается до нужной температуры. В графитовый тигель вставляют шамотовый, в котором и происходит расплавление. Печи на 20 кг металла могут быть стационарными и наклоняющимися. Для питания печи обычно применяется однофазный переменный ток. Расплавление 1 кг Au требует расхода около 0,5 кВт·ч; для расплавления 1 кг Ag — несколько менее.

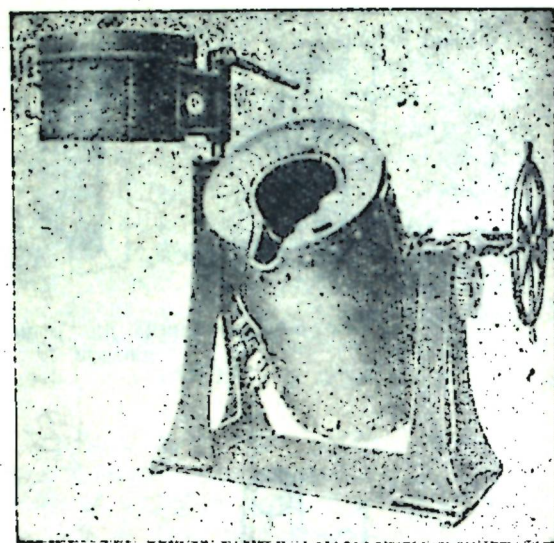
Еще более удобны в эксплуатации электрические индукционные печи высокой частоты, повсеместно вытесняющие другие.

В индукционной печи тигли вставляют в соленоид (спираль) из медной трубки, к которому подводится от специального однофазного или трехфазного генератора ток высокой частоты (20 000 пер/сек). На фиг. 73 схематически изображен разрез такой печи.

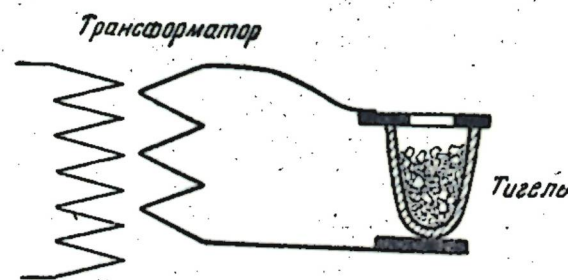
для небольших плавков (10—15 кг), а на фиг. 74 — схема ее включения. Кварцевая труба 1 (фиг. 73) служит основой для катушки 2, представляющей спираль из медной трубки, охлаждаемой током воды. Внутри кварцевой трубы находится тигель 3, в котором плавится металл. Промежуток между трубой и тиглем засыпают теплоизолирующим материалом 4.

Расплавления металла в тигле достигают возбуждением индукционных токов в самом расплавляемом металле. Печь (фиг. 73) пригодна для мелких плавков. Она требует мощности, примерно 10—15 кВт.

Печь на 400 кг Ag требует генератора тока высокой частоты 500 пер/сек, мощностью 100 кВт, напряжения 1500 в. Соленоид



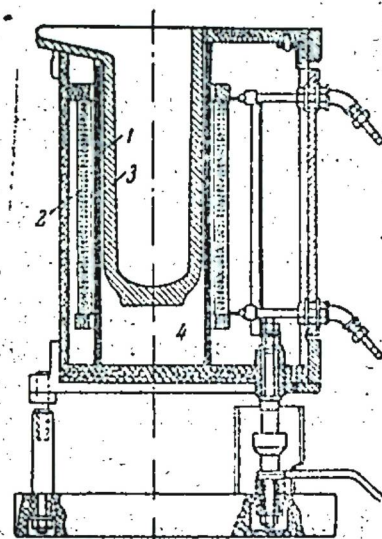
Фиг. 71. Газовая тигельная печь для плавки золота



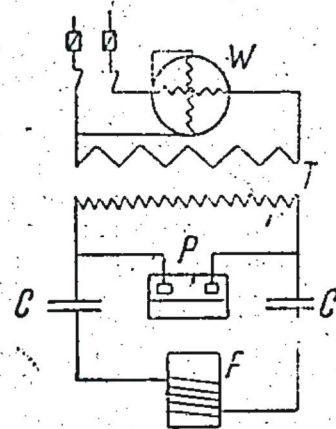
Фиг. 72. Схема печи Гильбергера

имеет 50—55 витков. Металл (серебро) в тигле расплавляется через 20 мин. после включения.

Печи высокой частоты дают много преимуществ: плавка получается чистой и быстрой, отливать расплавленный металл можно



Фиг. 73. Печь высокой частоты (продольный разрез)



Фиг. 74. Схема включения печи высокой частоты:

W — ваттметр;
T — трансформатор;
P — прерыватель;
C — конденсаторы;
F — печь

непосредственно из печи, легко регулировать температуру (расплавленный металл прекрасно перемешивается возникающими в нем индукционными вихрями).

Но самым важным преимуществом высокочастотных печей являются малые потери благородного металла, так как печь закрыта и не имеет трубы для отвода продуктов горения. Поэтому пары металла конденсируются на крышке и других холодных частях печи. Набойка печи служит очень долго, и поэтому выломка и бой тиглей сводятся к минимуму. Один из заводов СССР, перейдя на плавку в печах высокой частоты, в 200 раз сократил количество выломки и соров, подлежащих переработке, по сравнению с количеством выломки газовой горновой плавки.

К недостаткам высокочастотной плавки надо отнести сложное электрооборудование, требующее квалифицированного обслуживания при монтаже, эксплуатации и ремонте.

Потери золота и серебра при плавке обуславливаются тем, что над расплавленным металлом упругость паров этих металлов значительна и быстро увеличивается при перегреве. Пары конденсируются в виде мельчайших капелек и уносятся в дымовые и вентиляционные трубы.

При плавке золотомедных сплавов на монетных дворах в Анг-

ли и США в пламенных горнах общие потери составляли 0,02—0,025%, из них часть возвращалась при обработке соров и смёток из труб, а безвозвратные потери составляли 0,01—0,015%. Лондонский монетный двор потерял за пять лет (1909—1913) при плавке 0,047%. В газовых горнах потеря была меньше, чем в коксовых.

Потери серебра значительно превышают потери золота вследствие большей летучести, особенно в виде окиси серебра. При плавке серебра в пламенных горнах, по данным Розе, терялось от 0,1 до 0,25% Ag, из них 0,05% безвозвратно. При плавке чистого серебра потери меньше, чем при плавке сплавов.

Для улавливания золота и серебра из дымовых газов необходимо устанавливать фильтры.

При плавке золота и серебра в электрических печах угар металлов снижается на 80—90%.

При отливке сплавов золота и серебра всегда возможна ликвация металла при затвердевании и вследствие этого неоднородность слитка по составу в различных его местах.

ГЛАВА VI

ПОМЕЩЕНИЯ АФФИНАЖНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА. ОБЩЕЗАВОДСКАЯ АППАРАТУРА

1. Помещения

Помещение аффинажного завода должно удовлетворять ряду требований вследствие особого характера производства:

1. Оно должно быть достаточно удалено от жилых помещений, чтобы пары кислот и вредные газы не могли влиять на здоровье живущих в них.

2. Оно должно быть хорошо охраняемо; для этого обычно его обносят соответствующими ограждениями с удобно расположенными постами охраны; для проверки всех входящих и выходящих лиц необходимо устроить соответствующую проходную.

3. Размеры помещения должны быть достаточны для свободного проведения всех операций.

4. Помещение должно хорошо вентилироваться.

5. Высота помещения должна гарантировать работающих от возможности быстрого накопления в нем паров кислот или вредных газов в случае порчи вентиляции.

6. Оно должно хорошо освещаться как дневным светом, так и искусственным.

7. Стены и потолки должны быть выкрашены плотной и прочной краской, чтобы их можно было мыть. В некоторых случаях стены следует выкладывать кислотоупорной метлахской плиткой на кислотоупорной замазке.

8. Пол должен быть покрыт плиткой на кислотоупорной замазке, рольным свинцом или другим непроницаемым для кислых растворов слоем на тот случай, если будет пролит раствор, содержащий благородные металлы.

9. В помещении должны быть сделаны проводки: а) воды; б) сжатого воздуха (3—5 кг/см²); в) электрического тока для освещения, силовых установок (переменного), а также для электролитических ванн (постоянного и асимметрического); г) разреженного воздуха; д) пара; е) светильного газа (если возможно). Все проводки должны быть сделаны доступными для быстрого ремонта и в то же время предохранены от окисления, смачивания и т. п. Электрические провода должны быть хорошо изолированы от паров кислот.

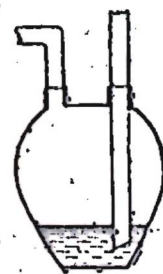
Должно быть обеспечено достаточно помещений для основных операций, чтобы их можно было проводить изолированно одну от другой: а) электролиз серебра; б) электролиз золота; в) плавка серебра; г) плавка золота; д) предварительный аффинаж (хлорирование, процесс д'Арсе и др.).

Кроме того, должно быть место для производства вспомогательных операций: а) кладовые для хранения ценностей, сырья и готовой продукции; б) помещение для обработки соров и отходов; в) кладовые для хранения реактивов и кислот; г) машинный зал для насосов, генераторов тока и т. п.; д) вспомогательные мастерские; е) бытовые помещения.

Для контроля над движением благородных металлов, качеством сырья и продукции при заводе должна быть достаточно крупная лаборатория, в которой надлежит проводить анализы, испытания и исследования. Для устранения потерь благородных металлов в вентиляционных газах и сточных водах необходимо устраивать специальные установки — газо- и водоочистки.

2. Движение жидкостей

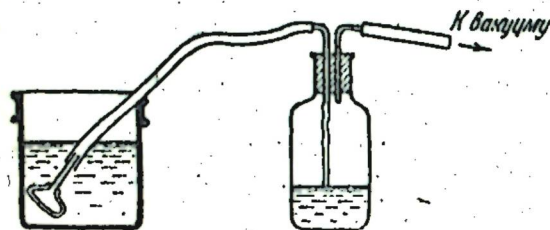
Доставка кислот к месту их потребления, переливание растворов, перекачка электролита и другие операции движения жидкостей в цехах завода по возможности не должны производиться вручную, а должны осуществляться с помощью трубопровода и турил, или монжюсов, действующих сжатым воздухом или вакуумом. На фиг. 75 изображено турило, из которого жидкость перекачивается по трубе вверх нагнетанием в него воздуха. Растворы, доставляемые по трубам к электролитным ваннам, накачиваются в турила, стоящие над ваннами, и оттуда расходятся по сети труб. Трубы делают керамиковые, глазированные или стеклянные. Их соединяют каучуковыми трубками, смазанными изнутри растворимым стеклом.



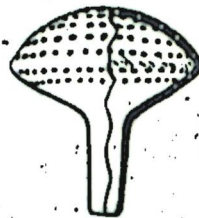
Фиг. 75
Турило

Движение жидкостей осуществляется также с помощью вакуума. Так, например, слить жидкость из ванны, содержащей шлам, возможно, применяя при этом так называемый «грибок», схема действия которого ясно видна на фиг. 76. Грибок покрывают фильтровальным полотном, не пропускающим твердых частиц шлама (фиг. 77).

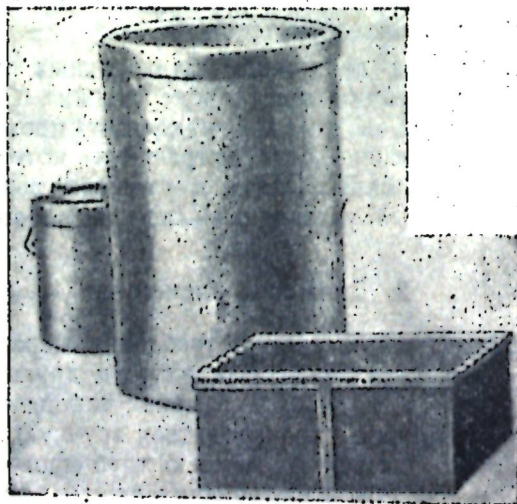
Ванны подогревают открытым или закрытым паром. Жидкости хранят в баках различных емкостей: фарфоровых в 50—200 л,



Фиг. 76. Схема действия «грибка»



Фиг. 77. Грибок (1/5 натуральной величины)

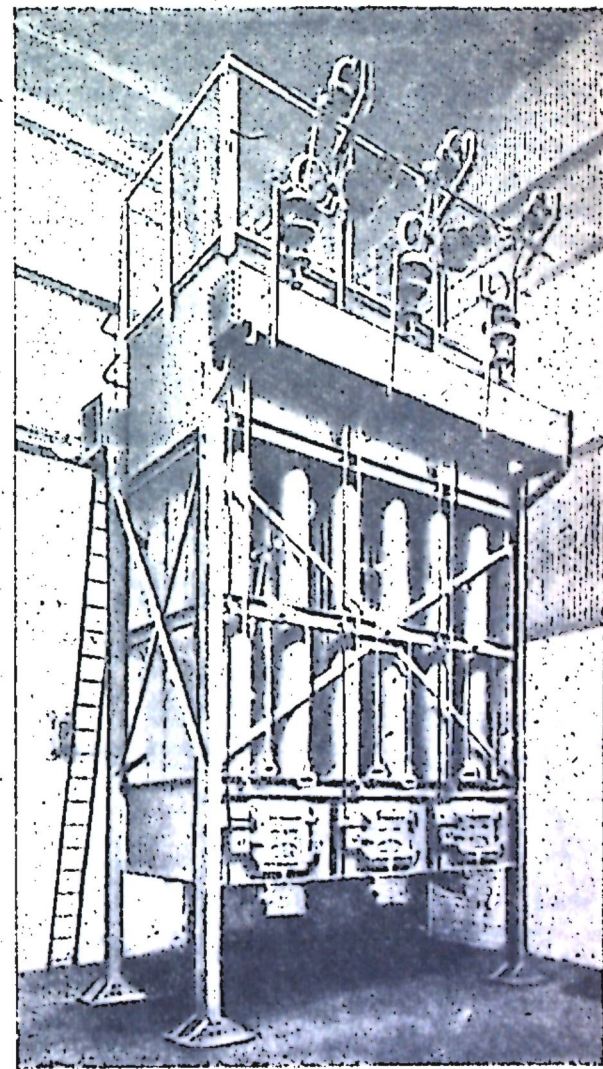


Фиг. 78. Керамические баки для растворов

керамических (фиг. 78), железных, покрытых изнутри слоем резины (гуммированных). Гуммированные баки могут быть какого угодно размера. Для сернокислотных растворов изготовляют баки со свинцовой обкладкой.

3. Очистка газов и вод

Все газы, вытягиваемые вентиляционными трубами из помещений аффинажного завода, могут содержать мелкую пыль благородных металлов, пары химических соединений их и конденсирующиеся в плавильных цехах частицы тумана. Поэтому, прежде чем вывести газы наружу, их надо профильтровать. Для этой цели в газоходах устанавливают фильтры. Это вставляющиеся в газоходы ящики, рыхло набитые стеклянкой ватой. В этих фильтрах задерживаются не все частицы. Часть их проходит, и для ее задержания устраивают электрофильтры, или котрели. На фиг. 79 изображен такой котрель. Принцип действия его заключается в том, что газ проходит через трубы, в центре которых протянут провод, заряженный током высокого напряжения (примерно 30 000 в). Частицы пыли или пузырьки тумана почти никогда не бывают нейтральными, а всегда несут тот или иной заряд; попадая в поле высокого напряжения, они притягиваются или отталкиваются им. Попадая на заряженный провод, они перезаряжаются и летят на поверхность трубы, которая присоединена к земле и не несет заряда. На поверхности трубы частицы разря-



Фиг. 79. Аппарат Котреля

жаются и падают вниз. Для того чтобы частицы лучше падали со стенок труб, по трубам ударяют, производя этим их сотрясение.

Котрель выгодно отличается от водных фильтров тем, что он оказывает весьма малое сопротивление току газа и не требует усиления мощности вентиляторов, в то время как ватные фильтры дают очень большое сопротивление.

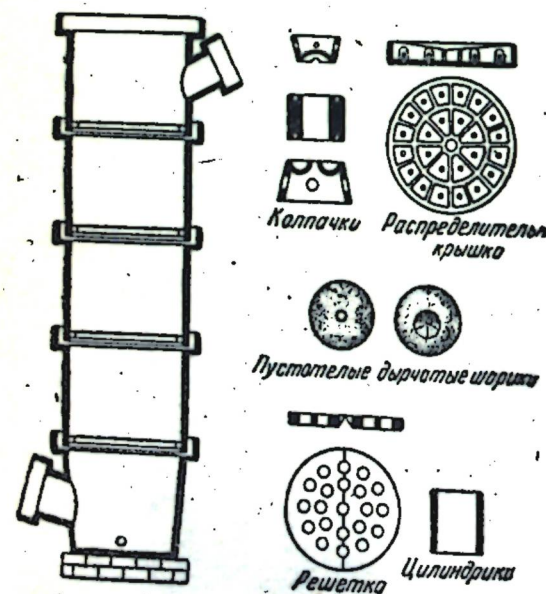
Котрель описанного устройства носит название «сухого», так как через него просасывают сухие газы. «Мокрый» котрель отличается от сухого тем, что вместе с очищенными газами в него подается пар, который конденсируется в трубах, причем мелкие капельки конденсата служат коллекторами мелкой пыли. Капельки воды с прилипшими к ним пылинками двигаются в поле высокого напряжения и оседают на поверхности труб, а затем стекают вниз в приемники.

Помимо котрелей и ватных фильтров, для поглощения паров кислот и других веществ, отходящих от ванн и от устройств для

выпаривания растворов, ставят скрубберы.

Скрубберы представляют собой башни из кислотоупорной керамики, внутри неплотно заполненные керамическими кольцами, шариками или другим материалом так, чтобы газы свободно могли проходить в промежутках снизу вверх (фиг. 80).

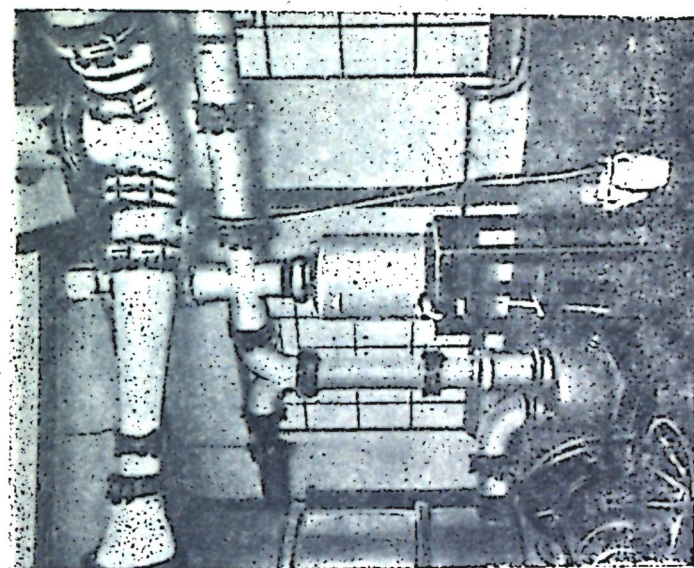
Навстречу току газа сверху вниз течет вода, разделяясь на многочисленные потоки и омывая кирпичную кладку внутри скруббера. Вода, стекающая из скруббера, собирается в сборники и снова закачивается в скруббер. Некоторая часть воды



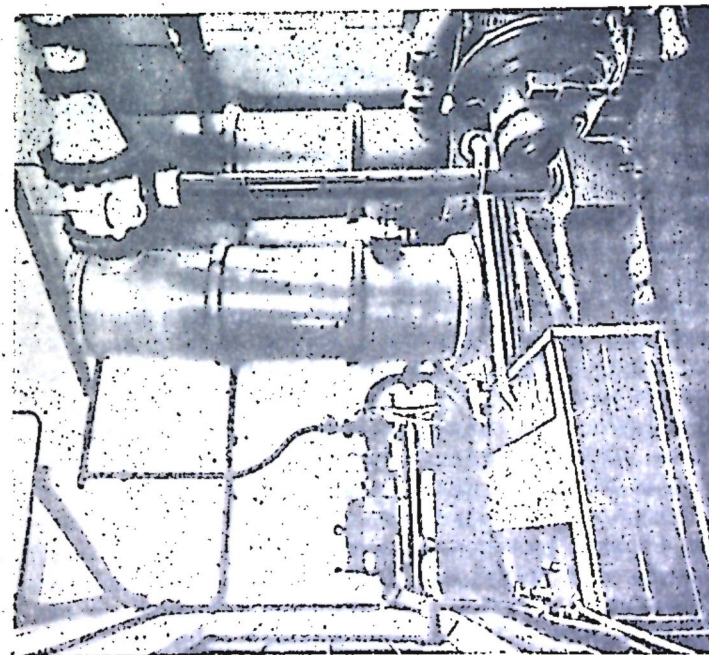
Фиг. 80. Скруббер, его детали и материал для наполнения

из скруббера отсекается и идет на водоочистку; взамен же добавляется свежая вода. На фиг. 81 изображены скрубберы, поставленные в углу аффинажного цеха одного из английских заводов. Рядом со скрубберами виден насос для перекачки воды и вентилятор для подачи газа.

На пути движения газов часто ставят ловушки, в которых собирается жидкость, конденсирующаяся в трубах. На фиг. 82



Фиг. 82. Ловушка для туманов и вентиляционные трубы



Фиг. 81. Скрубберы, установленные на заводе

показана такая ловушка, установленная на пути газов, поступающих в скруббер, показанный на предыдущей фигуре. Конденсат из ловушки время от времени сливается через кран. На этой же фиг. 82 видны керамические вентиляционные трубы для газов, содержащих пары кислот.

Все отбросные растворы стекают в отстойники, где оседают взмученные мелкие твердые частицы. Из отстойников растворы поступают в водоочистительные устройства вместе с растворами из скрубберов, котрелей, водой от мытья полов и стен и другими сточными водами.

Водоочистительные устройства состоят из фильтров и осадителей. Воды подвергаются воздействию реагентов, осаждающих благородные металлы, и фильтрованию в фильтрпрессах через ткань и затем через активированный уголь, хорошо адсорбирующий золото. Очищенные таким образом воды могут быть спущены в канализацию.

4. Обработка соров

Из предыдущей главы видно, что ни газообразные, ни жидкие отходы не выбрасываются с аффинажного завода без предварительной обработки, обеспечивающей отсутствие в них благородных металлов.

Все твердые сора и отходы также не могут быть выброшены без соответствующей обработки. С этой целью горючие сора и твердые отходы (тряпки, старая спецодежда, дерево и т. п.) сжигаются в специальных мусросжигательных печах и вместе с негорючими сорами и печными выломками поступают в измельчение на мельницу, а затем в печь (с флюсами, глетом и углем). В печи¹ шихта расплавляется, свинец восстанавливается, и мелкие капельки свинца, стекая вниз, пронизывают дождем всю расплавленную шихту. Золото, серебро и другие благородные металлы при этом растворяются в свинце и собираются вместе с ним в нижней части печи. Плавление продолжается столько времени, сколько нужно для того, чтобы весь свинец собрался внизу. Тогда спускают шлак, свободный от благородных металлов, а затем выливают веркблей (свинцовый сплав). Веркблей направляют в трейбофен, где свинец окисляется и переводится в глет, а благородные металлы отливаются в аноды и поступают в аффинаж. Глет идет в плавку новой порции соров.

Шлаки обычно не бывают совсем свободны от благородных металлов, и их еще раз переплавляют с глетом для окончательного извлечения этих металлов. Затем шлаки направляют на один из металлургических заводов, где их плавят вместе со свинцовой рудой, так как в них остается еще ценный свинец.

На некоторых заводах коллектором для благородных металлов служит не свинец, а медь. Плавка с медью дает медный сплав, который отливают в аноды и подвергают электролизу в медноэлектролитных ваннах. Шлам собирают и направляют на аффинаж.

В результате всех мер предосторожности можно свести потери благородных металлов к минимуму.

За определенные промежутки времени заводы составляют баланс благородных металлов, где учитываются все сырые материалы, пошедшие на аффинаж, по содержанию в них благородных металлов, и аффинированные металлы, полученные в результате аффинажа и обработки отходов и соров. Разница в количествах благородных металлов, содержащихся в сырье и полученных в результате аффинажа, составит потерю.

¹ Печь может быть пламенная, отражательная или шахтная типа вагранки.

АФФИНАЖ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

ГЛАВА I

СЫРЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОСТУПАЮЩИЕ В АФФИНАЖ

Платино-аффинажные заводы могут получать следующие виды материалов для переработки и получения чистых металлов:

- 1) шлиховую платину с приисков;
- 2) коренную платину из рудников;
- 3) осмистый иридий;
- 4) концентраты с шлиховых фабрик и обогатительных установок;
- 5) концентраты от хлорирования руд;
- 6) шламы от электролиза никеля;
- 7) вторичный металл (лом).

Состав этих материалов приведен в табл. 10—14.

Все эти материалы можно разбить на две группы: 1) богатые платиной и ее спутниками материалы, содержащие 60% и более благородных металлов. К ним относятся шлиховая и коренная платина, осмистый иридий, концентраты и лом; 2) бедные благородными металлами шламы, содержащие обычно менее 50% их и требующие предварительной обработки.

Сырая шлиховая платина, получаемая с россыпных месторождений, преобладает над другими видами богатого сырья. Поэтому в дальнейшем здесь будут излагаться способы, применяемые для получения чистых металлов из сырой шлиховой платины и осмистого иридия. Очевидно, что эти способы пригодны и для других видов богатого сырья.

Таблица 10

Химический состав коренной платины, %

№ образца	Pt	Ir	Fe	Cu	Ni	Pd	Rh	Au	Нерастворимый остаток	Сумма
1	70,00	1,50	14,30	8,20	—	0,06	0,60	Не опр.	3,80	98,46
2	74,26	1,56	11,60	5,30	—	0,06	0,60	Не опр.	3,80	98,46
3	74,46	1,82	12,25	4,78	0,95	Следы	1,00	Отс.	5,02	99,75
4	75,80	3,80	11,74	2,92	0,80	Следы	0,54	0,24	4,64	99,68
5	69,42	4,07	11,78	3,45	0,40	0,12	0,60	Отс.	3,60	99,38
6	74,20	4,85	12,20	3,38	0,44	0,11	0,74	То же	9,43	99,40
7	72,44	7,00	11,24	2,00	0,30	Следы	0,55	Следы	4,40	100,11
8	75,01	7,20	10,86	0,50	0,60	0,20	1,00	Не опр.	5,75	99,93
						0,18	0,70	То же	5,90	100,85

Таблица 11

Состав шлиховой платины различных россыпных месторождений, %

№ образца	Удельный вес	Pt	Fe	Pd	Ir	Rh	Cu	Осмистый иридий
1	19,728	76,80	7,50	0,30	3,83	0,45	Следы	9,24
2	18,040	90,16	6,26	1,18	0,33	1,32	0,38	0,18
3	17,780	87,23	8,24	0,49	1,01	0,66	0,31	0,61
4	13,4	68,95	18,93	0,21	1,34	3,30	1,59	5,68
5	15,273	75,34	13,80	0,20	2,20	0,25	3,96	1,95
6	—	65,27	6,44	0,32	0,97	0,56	0,31	26,11
7	—	75—86	5,3—11	0,4—1,7	0,9—3	0,4—4,3	0,4—1	1—8

Таблица 12

Состав осмистого иридия разных месторождений, %

№ образца	Удельный вес	Ir	Os	Pt	Ru	Rh	Cu	Fe	S
1	—	55,24	23,32	10,08	5,45	1,51	Следы	Следы	—
2	—	44,9	37,1	8,9	2,5	0,2	Следы	3,5	—
3	—	40,0	35,3	7,4	5,7	2,3	—	3,1	0,2
4	17,6	44,7	35,6	1,8	14,1	1,8	Следы	1,6	—
5	17,0	38,0	37,0	13,0	10,0	1,0	—	2,0	0,3
6	—	77,2	21,0	1,1	0,2	0,5	Следы	—	—
7	—	61,5	30,3	3,1	Следы	3,3	0,51	0,45	—
8	18,4	24,5	46,0	7,4	18,3	—	Следы	2,6	—
9	—	57,8	31,10	—	7,37	0,63	0,06	0,10	—
10	—	35,78	39,71	6,12	9,60	0,16	—	0,39	—
11	—	28,12	32,72	21,44	12,12	0,46	—	0,27	—

Примечание. № 1—анализ Клауса, № 2—5 и 8—анализы О. Е. Звягинцева, № 7—анализ Черник, № 9—анализ Сен-Клер-Девилья и Дебре, № 10—анализ I. G. Lawn, № 11—анализ Гриффин К^о в Лондоне.

- 1 Светлые пластинки.
- 2 Темные окатанные зерна.
- 3 Светлые пластинки.
- 4 Светлые кристаллы.

Таблица 13

Состав концентрата от хлорирования платиновой руды, %

Месторождения	Pt	Pd	SiO ₂	FeO	CaO	Pb	Zn	Cu	Ni	Ag	CO ₂	O ₂ (по разности)
Южная Африка	51,88	15,36	11,32	4,06	0,76	Следы	2,4	6,84	2	1,96	0,12	3,3

Таблица 14

Состав шлама от электролиза никеля, %

Pd	Pt	Rh	Ir	Au	Ag	Ni	Cu	Fe	Pb ¹	R ₂ O ₃	SiO ₂	S	C
12,2	4,0	0,3	0,1	0,2	0,1	27,6	15,0	1,8	0,1	1,0	5,6	8,8	22,0

В общем, соотношения между металлами платиновой группы, извлекаемыми из руд хлорированием, таковы: 66—77% Pt, 11—25% Pd, 1—7% прочих металлов платиновой группы.

Получение металлов платиновой группы из шламов значительно отличается от их получения из сырой платины. Поэтому описание переработки шламов выделено здесь в особую главу.

Вторичный металл также может быть двух родов. К первому относятся изделия, вышедшие из употребления, состоящие из чистых металлов и сплавов, старая проволока и лента от электрических печей, обрезки и опилки из мастерских, где изготавливают изделия из платины.

Ко второму виду вторичного металла следует отнести отработавшие катализаторы, в которых благородные металлы нанесены на «носителей»: уголь, керамику, асбест и т. п. Для переработки первого вида лома не требуется никаких подготовительных операций, кроме сортировки. Второй же вид вторичного металла должен подвергаться сложной переработке (в зависимости от рода носителя).

ГЛАВА II

ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АФФИНАЖЕ ПЛАТИНЫ

Впервые аффинировать платину начали в 70-х годах XVIII в. во Франции. В 1775 г. Гитон Морво и около того же времени независимо от него Рошон и Ахард обрабатывали сырую платину и получали ковкий металл. В 1790 г. Лавуазье доложил Французской академии наук о вновь изобретенном Жанетти способе получения чистой платины. Способ Жанетти, как и его трех предшественников, состоял в сплавлении сырой платины (южноамериканской) с мышьяком; железо и некоторые другие примеси переходили при этом в шлак. Затем платино-мышьяковый сплав подвергался продолжительному нагреванию, причем весь мышьяк выгорал, и оставался ковкий металл, вполне пригодный для производства изделий. Очисткой платины занимались также Шабанно, Пелетье (1792), Ридольфи (1815) и др.

В начале XIX в. во Франции Бреан аффинировал американскую платину по способу, державшемуся им в секрете и, видимо, тождественному с упоминающимся ниже способом Волластона.

В Англии в 1802 г. получил ковкую платину знаменитый Волластон (открывший палладий и родий). Его способ опубликован лишь в 1828 г. Он заключается в следующем: сырую платину растворяют в царской водке, осаждают из раствора нашатырем и прокаливают нашатырную платину. Полученную платиновую губку Волластон прессовал в нагретом состоянии и получал таким образом ковкий металл.

А. А. Мусин-Пушкин в 1800 г. открыл и описал в «Технологическом журнале» (1804 г., № 1, стр. 19) способ получения ковкой платины, состоявший в том, что чистую губчатую платину, тщательно освобожденную от железа посредством обработки горячей соляной кислотой, растирали с пятикратным количеством ртути; полученную амальгаму переносили в деревянные точеные формы, в которых избыток ртути отжимали при помощи железного пресса, после чего формы с амальгамой постепенно нагревали до температуры, при которой улетучивалась ртуть. Затем сжигали самые формы и накаливали металл добела в течение не менее двух часов.

В России аффинажем платины усиленно занимались после открытия на Урале платиновых месторождений (1822—1825).

А. Архипов, Г. А. Иосса и мастер Сысоев в 1825—1826 гг. приготовили изделия (кольца, цепочки, пластинки, проволоку, обручи) из платины, аффинированной по способу Жанетти. П. Г. Соболевский и В. В. Любарский в 1827 г. произвели в Петербурге опыты аффинажа платины. Эти химики изучили известные тогда способы очистки платины и получения ее в ковком состоянии и выработали свой способ обработки платины. Способ этот состоял в получении платиновой губки из нашатырной платины и прессовании губки в холодном состоянии, что представляло огромное удобство по сравнению с прессованием при одновременном нагреве. Спрессованную губку прокаливали и затем ковали. По способу Соболевского и Любарского аффинировали всю русскую платину для изготовления из нее монеты (с 1828 по 1841 г.).

С 1841 г. на монетном дворе в Петербурге платину начали аффинировать по способу, предложенному В. Деберейнером, его сыном Ф. Деберейнером и Вейсом, работавшими в Дерпте. По этому способу сырую платину растворяли в царской водке при нагревании, растворы сливали в большую деревянную кадку емкостью 13 ведер и прибавляли столько известкового молока, чтобы нейтрализовать избыток кислоты, но оставить жидкость слабокислой. Реакционную смесь все время перемешивали, причем наступал момент, когда она загустевала, а затем становилась опять жидкой; тогда смесь из кадки переносили на фильтры из плотной белой материи. Известковое молоко осаждало все посторонние металлы (иридий, родий, осмий, железо, медь и частично палладий), платина же оставалась в виде растворимой соли. Раствор известковой платины выпаривали досуха и сухую соль прокаливали на платиновых сковородах до полного разло-

жения хлороплатината кальция. Прокаленную массу, состоящую из металлической платины и хлористого кальция, толкли в ступках, выщелачивали водой и под конец слабым раствором соляной кислоты. Полученную в виде мелкого порошка платину прессовали и прокаливали по способу Соболевского.

Известковый осадок, содержащий все посторонние металлы и много платины, растворяли в серной кислоте; при этом образовывался гипс, который отделяли из раствора, а к раствору прибавляли нашатырь, осаждавший платину. Последнюю отфильтровывали и прокаливали. Из фильтров осаждали железом все находившиеся там металлы.

Нерастворимые остатки, получившиеся при растворении сырой платины, перерабатывали по способу немецкого химика Велера: их толкли в чугунной ступке, просеивали и, смешав с равным количеством поваренной соли, смачивали водой, прессовали и высушивали массу на песчаной бане. Затем твердые куски разбивали на кусочки величиной с орех и помещали в глиняные трубки, обогреваемые снаружи древесным углем до темновишневого каления. Когда трубки накаливались, их соединяли с прибором, в котором получался хлор, и обрабатывали хлором в течение 4 час. После этого прекращали топку, остужали трубки и прекращали ток хлора. Содержимое трубок выщелачивали водой, причем образовавшиеся хлориды натрия, соединения осмия и другие соли переходили в раствор. Раствор этот выпаривали до половины объема; осмий при этом улетучивался в виде четырехоксида, а иридий осаждался раствором углекислого натрия в виде сине-черного гидрата окиси. В переработку пускалось до пяти фунтов нерастворимых остатков, которые размещались в трех трубках. Выход окиси иридия составлял 35% от веса исходного продукта.

С 50-х годов XIX в. наиболее крупным предприятием по переработке платины являлся завод Джонсон Маттей и Ко в Англии. Способы работы его не опубликованы. Со времени отмены запрещения вывоза русской платины за границу (в 1867 г.) эта фирма стала покупать большие партии платины у уральских платинопромышленников и до 1904 г. являлась крупнейшей фирмой, аффинировавшей платину. Во Франции перерабатывали платину завод фирмы Демутис, Шапюи и Кенессен и несколько более мелких заводов.

В 40-х годах прошлого века химией платиновых металлов занимался профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус. Систематическое изучение этих металлов привело к открытию неизвестного тогда рутения и целого ряда соединений платины и ее спутников. Блестящие научные исследования Клауса дали возможность в дальнейшем применить изученные им химические свойства платиновых металлов в деле аффинажа. Клаус описал два технических способа получения чистой платины. Один из них заключается в растворении сырой платины в царской водке, прибавлении к раствору небольшого количества серной кислоты и выпаривании с последующим продолжительным нагреванием сернокислого раствора, после чего масса солей растворяется, и платина из раствора осаждается нашатырем. Этот способ позднее послужил основой для заводского способа аффинажа.

В 1859 г. вопросами аффинажа платины заинтересовался известный французский ученый Сен-Клер-Девиль, который предпринял совместно с Дебре большую работу по разработке способов очистки платины и ее спутников. В результате их работы метал-

лургия платины обогатилась многими новыми научными открытиями и механическими приемами, среди которых на первом месте стоит метод плавки платины в пламени гремучей смеси.

Для получения технически пригодной для изготовления изделий платины Сен-Клер-Девиль и Дебре предложили следующее: сплавлять сырую платину со свинцом; свинцовый сплав сливать с осевшего осмистого иридия и затем подвергать окислительной плавке в печах особой конструкции, подобной трейбофенам; очищенный от главной массы примесей свинцовый сплав переплавлять в известковой печи в пламени гремучей смеси, где выгорает остаток свинца и почти все еще оставшиеся неблагородные примеси. Полученная платина с примесью иридия, родия и палладия могла идти для изготовления изделий. Для получения более чистой платины, чистого иридия и других металлов платиновой группы Сен-Клер-Девиль дал другие, более сложные рецепты работы, во многом не утратившие своего значения и теперь.

В 1875 г. Кольбе и Линдфорс основали в Петербурге небольшой завод для переработки платины, вскоре купленный английской фирмой Джонсон Маттей и Ко, а в 1879 г. было начато производство аффинажа и на Тентелевском заводе, который большую часть своей продукции сбывал в Германию. Способы аффинажа, применявшиеся на этих двух заводах, работавших в России до самой революции (1917), были засекречены. Количество перерабатывавшейся ими платины составляло 10—13% добываемого на Урале металла.

Вывозившаяся за границу сырая платина и полупродукты аффинажа перерабатывались главным образом во Франции, Англии, Германии и Америке. С 1904 г. первенствующее значение в деле аффинажа, сохранявшееся в течение всего XIX в., перешло от английской фирмы Джонсон Маттей и Ко к французской Compagnie industrielle du platine, построенной в Сен-Дени завод с производительностью до 4000 кг в год. В Германии крупнейшими платинопромышленными фирмами являлись В. Гереус в Ганнау, Г. Зиберт в Ганнау и др., изготавливающие чистые металлы, сплавы, термопары для пирометров Ле Шателье и изделия из платины.

В США крупное аффинажное заведение (производительностью 3000 кг в год) принадлежит фирме Беккер и Ко.

Всего с 1867 по 1913 г. добыто на Урале около 225 т сырой платины, из которых лишь ничтожная часть переработана в России. Огромная же часть вывезена в сыром виде за границу, причем Россия по приблизительному подсчету получила взамен лишь 200 т золотом. Только с 1913 г., со времени истечения срока русско-германского договора, были введены некоторые ограничения вывоза сырой платины из России, а в 1914 г. было дано разрешение построить большой платино-аффинажный завод. В 1915—1917 гг. завод Николаев-Повдинского акционерного общества был построен и начал свою работу. Строителем и руководителем завода был горный инженер Н. Н. Барабошкин, трудам которого аффинажное дело у нас обязано своими значительными успехами. Способ аффинажа платины для завода был разработан в лаборатории Петроградского горного института Н. И. Подкопасевым и

Н. Н. Барабошкиным, положившими в его основу серноокислотный метод К. Клауса.

Октябрьская революция 1917 г. разом освободила русскую платиновую промышленность от иностранной зависимости и сделала ее народным достоянием. Аффинажный завод, национализированный в 1918 г., был расширен в 1925 г. и в настоящее время выпускает, кроме платины, и ее спутники. Методы аффинажа разрабатывались в научно-исследовательской лаборатории аффинажного завода под руководством Н. Н. Барабошкина и в Платиновом институте Академии наук СССР под руководством проф. Л. А. Чугаева (до 1922 г.), акад. Н. С. Курнакова (до 1941 г.) и акад. И. И. Черняева.

За время первой мировой войны 1914—1918 гг. и революции вследствие уменьшения вывоза уральской платины цена на платиновые металлы возросла в два-три раза. Развитие же техники (особенно авиации, электротехники и химии) дало значительный толчок к расширению областей применения платиновых металлов. Все это побудило увеличить добычу платины в Южной Америке и других странах; аффинажные же заводы Европы и Америки значительно улучшили способы очистки и дают металлы в весьма чистом состоянии; плавка платины на американских заводах ведется в электрических печах.

В 1929—1930 гг. в Англии построен большой аффинажный завод (Актон) для переработки платиновых концентратов и шламов, ввозимых из Канады и Южной Африки.

ГЛАВА III

ПЕРЕРАБОТКА СЫРОЙ ПЛАТИНЫ

Сырая платина является материалом, более богатым, чем концентраты от переработки никелевых руд, и процесс ее переработки проще.

Состав различных видов сырой платины был приведен в табл. 10 и 11. Средний состав сырой платины из россыпей (по Н. К. Высоцкому) и средний состав коренной платины (по А. Г. Бетехтину) дан в табл. 15.

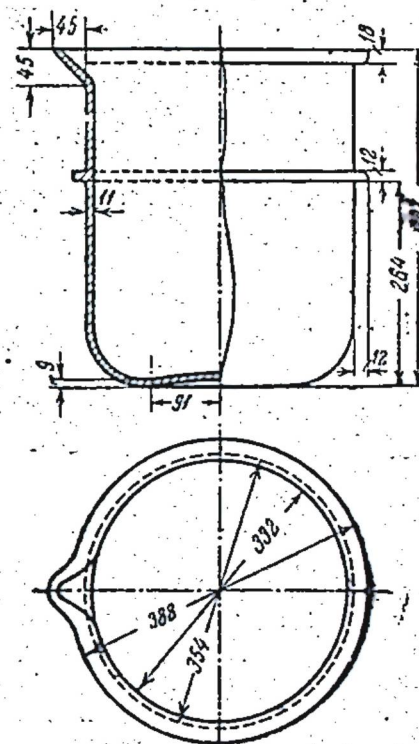
Таблица 15

Средний состав россыпной и коренной платины, %

	Pt	Ir	Fe	Cu	Ni	Pd	Rh	Осмистый иридий
Россыпная . . .	77,5	2,8	14,0	2,8	Следы	0,3	0,6	2,0
Коренная	76,7	3,6	13,1	5,1	0,1	0,1	0,6	—

1. Получение чистой платины

Растворение сырой платины. Первая операция, которой подвергается платина (после того как контрольные пробы для анализа от нее отобраны), — это растворение в царской водке; для этого сырую платину загружают в фарфоровые котлы (фиг. 83) следующим образом: платину помещают тонким слоем на дно котла и на фарфоровые тарелки. Несколько таких тарелок (четыре-пять) ставят одну на другую (фиг. 84), причем они занимают две трети высоты котла. Отверстия в тарелках располагаются одно над другим — соответственно под отверстиями в крышке котла,



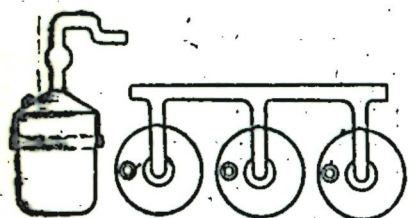
Фиг. 83. Фарфоровый котел емкостью 30 л



Фиг. 84. Загрузка шлиховой платины на фарфоровые тарелки, вставляемые в котлы

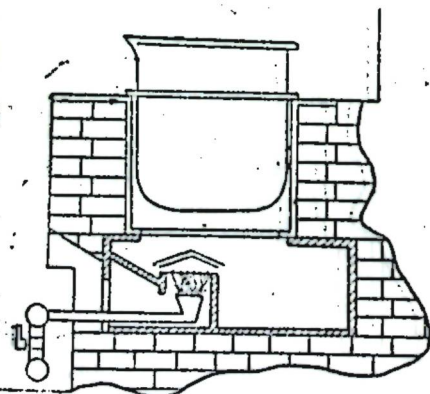
которую закрывают после загрузки платины. В боковое отверстие пропускают палочку-мешалку, отверстие в центре служит для складывания воронки с длинной трубкой для заливки кислот, которые льют в нижнюю часть котла. При емкости котла 30 л в него можно загрузить от 4 до 16 кг сырой платины. Котел вставляют в гнездо воздушной бани и в него заливают технические кислоты: соляную (удельный вес 1,12) и азотную (удельный вес 1,58)

в отношении 4:1 (17 л. соляной на 4,5 л азотной). Вначале растворение идет на холоду в течение 3—4 час., затем при 90—100° в течение 18—20 час. Практически прекращают растворение тогда, когда количество жидкости вследствие выпаривания уменьшится настолько, что над поверхностью раствора покажется верхняя тарелка. Тогда раствор охлаждают до 60—70°, сливают сифоном в

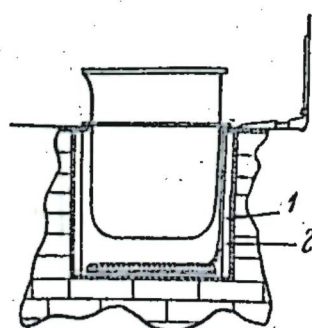


Фиг. 85. Фарфоровые трубы для отвода газов от котлов

другие котлы для выпаривания, а оставшуюся еще нерастворенной платину перекалывают в один котел, где подвергают повторному нагреванию с царской водкой. Улетучивающиеся во время растворения вещества отводятся фарфоровыми или керамиковыми трубами (фиг. 85) или же уходят в пространство под вытяжным шкафом и уносятся в вентиляционную трубу.

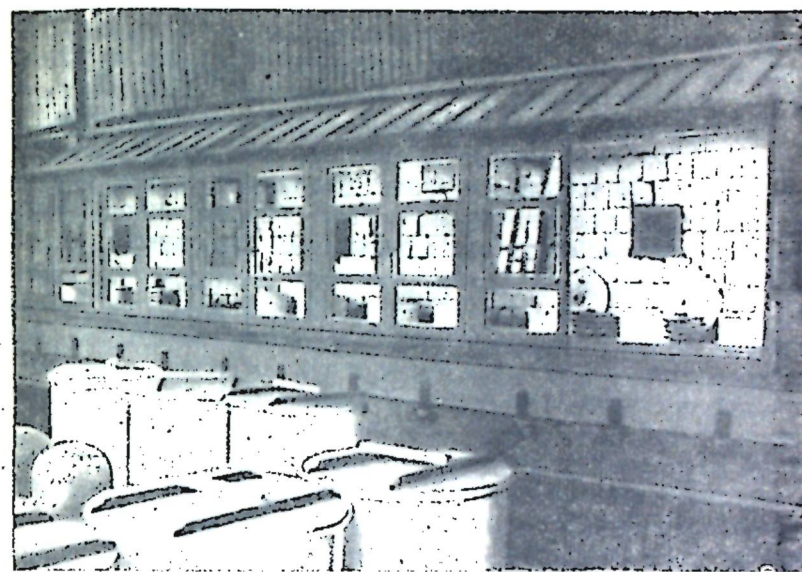


Фиг. 86. Воздушная баня с газовой горелкой



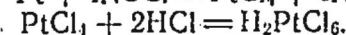
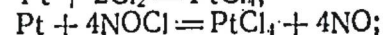
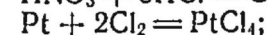
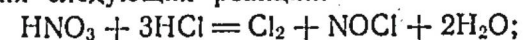
Фиг. 87. Воздушная баня с электрическим нагревом:
1 — асбест, 2 — железный котел

Котлы нагревают в чугунных или железных воздушных банях, обогреваемых газовой горелкой или электронагревательной спиралью. Устройство воздушных бань ясно видно на фиг. 86 и 87. Бани располагаются в вытяжных шкафах (фиг. 88); во время растворения платины дверцы шкафов закрывают.



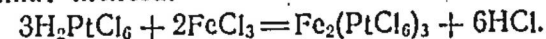
Фиг. 88. Вытяжные шкафы над банями для растворения и выпаривания растворов

Растворение сырой платины в царской водке состоит из одновременного течения следующих реакций:

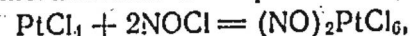


Аналогично протекают реакции и с другими металлами платиновой группы; при этом образуются H_2PdCl_6 , H_3RhCl_6 , H_2IrCl_6 , H_2RuCl_6 и HAuCl_4 .

Железо и медь также растворяются с образованием FeCl_3 и CuCl_2 . Если железа в платине много, то часть платины переходит в хлороплатинат железа:



Кроме того, в растворе платины в царской водке может образоваться соединение платины с нитрозилом:



выпадающее в виде желтого осадка на дно котла.

В растворе содержится почти вся платина, железо, палладий, родий, медь и неблагородные металлы и часть иридия и рутения; осмистый иридий, кварц, хромистый железняк и другие минеральные тела остаются нерастворенными.

Перевод спутников платины в низшие степени окисления. Дальнейший ход аффинажа зависит от избранного метода.

Способ Клауса. Для получения чистой платины из раствора сырой платины Клаус в 1858 г. предложил прибавить к последней серную кислоту, а затем частично выпарить и прогреть в течение нескольких часов при температуре 180°. При этом иридий, родий, палладий и небольшая часть платины переходят в соединения, не осаждаемые хлористым аммонием: иридий — в соединениях трехвалентного типа, палладий — двухвалентного. После этого соли растворяются в воде (подкисленной соляной кислотой), и платина осаждается хлористым аммонием.

Этот способ варьировался различными авторами по-разному. В 1914 г. Н. И. Подкопаев и Н. Н. Барабошкин разработали следующий вариант. Раствор сырой платины в царской водке в тех же сосудах, где происходило растворение, выпаривается на треть своего объема и к нему прибавляется разведенная (1:2) техническая (66° Вé) серная кислота в количестве около 300 г, считая на крепкую кислоту, на 1 кг сырой платины. Затем жидкость медленно выпаривается, сгущаясь примерно через сутки до сиропообразной или кашеобразной консистенции, после чего при частом перемешивании масса прогревается (ее доводят до 160—180° и выдерживают так 4—8 час.). Время от времени отбирают пробы, растворяют их в воде и испытывают на осаждение хлороплатината аммония. Когда пробы дадут осадок, отвечающий по цвету эталону с заведомым содержанием иридия 0,02—0,05%, подогревание прекращается, и массу по охлаждению ее до 100° осторожно растворяют в горячей воде с расчетом, чтобы в 1 л содержалось 200—250 г металла. Этот раствор отделяют от нерастворимого осадка, фильтруя через грибок, обложенный чесучевым полотном. Раствор содержит металлы платиновой группы и платину; его направляют на осаждение раствором хлористого аммония.

Описанный вариант этого способа Клауса не единственный: В. Г. Хлопин и В. В. Лебединский разработали в 1916 г. метод, несколько отличный от предыдущего. Он заключается в том, что сырую платину растворяют в царской водке, и раствор вместе с нерастворившимся осадком выпаривается с большим избытком серной кислоты (на 1 кг Pt 1,6—1,7 кг H₂SO₄). Выпаривают на водяной бане, а под конец на песчаной при 150° (температура раствора 140—142°). Раствор при постоянном помешивании продолжают нагревать при указанной температуре до исчезновения резкого запаха соляной кислоты. Нагревание пужно считать законченным тогда, когда взятая проба по охлаждению и растворению в воде даст с хлористым аммонием хлороплатинат канаречно-желтого цвета. По окончании нагревания охлажденный раствор застывает в кристаллическую массу, которую растворяют в воде, прибавляя последнюю очень осторожно, во избежание вспенивания массы вследствие энергичного выделения окислов азота; на 1 кг сырой платины требуется около 5—6 л воды. Для окончательного удаления окислов азота и для полного растворения

кристаллической массы раствор нагревают на песчаной бане еще в течение получаса. Полученный раствор фильтруют и прибавляют хлористый аммоний.

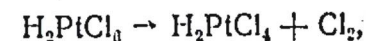
Другой способ Клауса, применявшийся известной фирмой Гереуса в Ганнау, заключается в выпаривании раствора сырой платины в царской водке досуха и нагревании в течение продолжительного времени до 180—200° (у Гереуса 125°). При этом четырехвалентный иридий восстанавливается в трехвалентный, и он при выделении платины из раствора хлористым аммонием остается в растворе. Клаус советует после растворения осадка при выпаривании дать стоять раствору на солнечном свете несколько дней и только после этого осаждать платину хлористым аммонием.

Процесс восстановления иридия и палладия на заводе называется «доводкой» раствора.

Рассматривая способы Клауса, видим, что сущность «доводки» заключается в переводе H₂IrCl₆ в H₃IrCl₆; H₂PdCl₆ в H₂PdCl₄, т. е. в формы, которые не дают с хлористым аммонием нерастворимых осадков.

Сравнение же обоих способов приводит нас к мысли, что процесс перехода иридия и палладия в низшие степени окисления происходит под влиянием высокой температуры. Серная кислота, не являющаяся восстановителем, здесь играет только роль среды, не дающей осадку затвердеть в плотную массу, а поддерживающей его в кашеобразном виде. Кроме того, присутствие серной кислоты, температура кипения которой несколько выше 200°, не допускает сильных местных перегревов в осадке.

При доводке всегда происходит реакция:



которая является нежелательной, так как переход платины в двухвалентную не позволяет осадить хлористым аммонием всю платину, и выход ее в готовый продукт понижается. Обычно около 10% Pt остается в растворе.

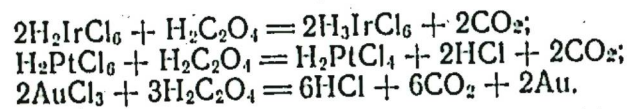
При аффинаже сильножелезистой платины, несмотря на присутствие серной кислоты, при доводке получают сухие корки хлороплатината железа. Этого можно избежать, смешивая железистую платину с маложелезистой платиной.

Способ восстановления щавелевой кислотой. Простое нагревание или нагревание с серной кислотой, применяемое на заводах по очистке платины, может быть заменено действием восстановителей: фирма Джонсон Маттей и Ко применяла в качестве восстановителя щавелевую кислоту в количестве около 150—200 г на 1 кг сырой платины. После выпаривания раствора платины для удаления азотной кислоты соли растворялись в воде и кипятились с щавелевой кислотой в указанном количестве. Количество восстановившейся вместе с иридием платины таково,

что выход готового продукта слишком низок (70—75%), но качество платины хорошее.

Один советский аффинажный завод также применял некоторое время при аффинаже щавелевую кислоту, и, таким образом, его метод являлся комбинированным методом. Раствор, «доведенный» с серной кислотой перед фильтрованием от нерастворимого осадка, нагревали в течение 8—12 час. при температуре, близкой к точке кипения, со щавелевой кислотой (2,5—4 г на 1 кг сырой платины). При этом иридий, если он не весь перешел в трехвалентные соединения, окончательно восстанавливался, восстанавливалось еще некоторое количество платины и золото, которое выпадало в виде металлического остатка.

Реакции восстановления можно изобразить следующими уравнениями:



Нерастворимый остаток, получившийся в результате такой операции, заключал в себе большую часть содержавшегося в сырой платине золота. Для его извлечения нерастворимый остаток обрабатывали разбавленной (1:1) царской водкой, после чего золото выделялось из раствора обычными способами.

Способ Шнейдера основан на том, что в щелочном растворе при нагревании происходит восстановление четыреххлористого иридия в треххлористый (остальные платиновые металлы переходят в низшие степени окисления уже при простом нагревании до кипения), платина же при этих условиях почти не восстанавливается и остается в виде четыреххлористой.

Образующиеся при этом за счет выделяющегося хлора натриевые соли хлорноватистой кислоты необходимо разрушить кипячением с прибавлением некоторого количества спирта.

Работу ведут так: раствор нечистой платины в царской водке выпаривается несколько раз с соляной кислотой для удаления азотной кислоты, и соли растворяются в воде. Полученный таким способом раствор хлорной платины (H_2PtCl_6) отфильтровывается и на холоду нейтрализуется раствором едкого натра до появления слабощелочной реакции, затем прибавляется некоторый избыток щелочи до появления сильнощелочной реакции, и жидкость доводится до кипения. Затем для разрушения образующейся NaClO прибавляют некоторое количество спирта, и жидкость снова доводится до кипения, обрабатывается избытком соляной кислоты до сильноокислой реакции и отфильтровывается. Фильтрат по охлаждению осаждается хлористым аммонием в виде чистого хлороплатината аммония.

При получении чистой платины по этому способу, необходимо обратить внимание на то, чтобы по прибавлении едкого натра реакция оставалась ясно щелочной во все время кипячения рас-

твора (в случае надобности прибавляют новые количества щелочи). Кипятить осадок нужно до тех пор, пока первоначальный красный осадок не превратится в темнокоричневый и пока хлороплатинат, осажденный в маленькой пробе, не будет лимонно-желтым.

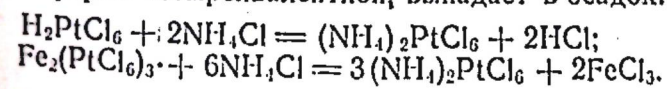
Этим способом С. Ф. Жемчужный (1916) получил платину наибольшей чистоты; однако способ мало пригоден для очистки больших партий платины.

Способ И. И. Черняева. Восстановление иридия в трехвалентный по предыдущему методу сопровождается более или менее значительным восстановлением самой платины в двухвалентную. Это не имеет значения, если целью аффинажа является получение возможно более чистой платины (не считаясь с ее количеством по отношению к весу взятого материала). Но если хотят получить больший выход платины, то оказывается, что из всех описанных выше методов наилучшим в этом отношении является сернокислотный метод Клауса, дающий в заводской обстановке выход в 85—92%. Около 10% Pt переходит в менее ценные полупродукты, требующие дополнительной переработки.

И. И. Черняев (1929) занялся поисками более деликатного восстановителя, действующего только на иридий и оставляющего всю платину невосстановленной. Такой восстановитель был найден: сахар в определенных условиях полностью восстанавливает иридий и практически не действует на платину. Раствор сырой платины в царской водке (после выпаривания для удаления азотной кислоты и растворения солей в воде) обрабатывается раствором сахара, после чего можно осаждасть платину нашатырем. Выход платины за одну операцию при таком способе обработки значительно повышается (до 98%) без снижения качества.

Осаждение хлороплатината аммония. Как бы ни был подготовлен раствор сырой платины к осаждению, дальнейшая его обработка по всем перечисленным выше методам приблизительно одинакова: она сводится к выделению платины из раствора в виде хлороплатината аммония. Хлористый аммоний всегда прибавляют на холоду (во избежание возможного окисления иридия). Его вводят в раствор, отфильтрованный через грибок от нерастворимого остатка.

Хлороплатинат аммония, по данным С. Ф. Жемчужного, обладает весьма малой растворимостью в растворах хлористого аммония. При 25° в насыщенном водном растворе содержится 0,77% хлороплатината. В 17,7%-ном растворе хлористого аммония растворимость хлороплатината аммония понижается до 0,003% и далее (с увеличением крепости раствора) заметно не понижается: насыщенный раствор хлористого аммония содержит 0,003% $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Поэтому практически вся платина, находящаяся в форме четырехвалентной, выпадает в осадок:



Иридий находится в растворе в виде H_3IrCl_6 и с NH_4Cl дает хлороиридит $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, легко растворимый и не осаждающийся.

Однако, как показал И. И. Черняев, хлороплатинат аммония адсорбирует на поверхности кристаллов небольшие количества $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ и солей железа. Для удаления этого адсорбированного иридия и железа осадок хлороплатината при промывке под конец необходимо промыть раствором соляной кислоты.

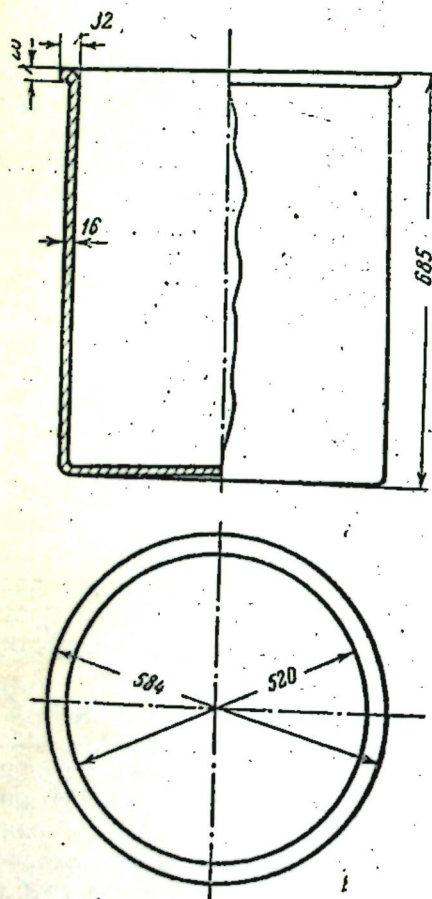
Практически осаждение платины ведется так: раствор после фильтрования от нерастворимого остатка доводят по крепости до 30° , переливают в фарфоровые (емкостью 130 л) (фиг. 89) или эбонитовые котлы (емкостью около 40 л) той же формы, что и фарфоровые. Котлы для этого помещают в особые деревянные стойки и наполняют раствором наполовину. К платиновому раствору приливают при сильном помешивании деревянной мешалкой обратный раствор хлористого аммония от промывки осадка предыдущей операции в количестве 7—6 л, а затем свежего 15%-ного раствора хлористого аммония в количестве до 10 л. Приливание прекращается после достижения полноты осаждения (делается испытание в пробирке).

Немедленно после отстаивания жидкость сливается через дырчатый эбонитовый фильтр с полотняной прокладкой. Осадок переводится на фильтр и

промывается на нем при отсасывании четыре раза обратными растворами и два или три раза свежим 5%-ным раствором хлористого аммония, подкисленным соляной кислотой.

Для того чтобы осадок хлороплатината аммония был хорошо отмыт от солей железа, иридия и др., необходимо промывание вести при энергичном размешивании¹. Это делается в эбонитовом

¹ Промывание ведется до исчезновения реакции на железо с роданистым аммонием.



Фиг. 89. Фарфоровый котел на 130 л для сливания растворов

и соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$, не содержат других металлов, кроме платины, и, следовательно, не являются вредными.

Соль Пейроне может быть перекристаллизована из горячей воды. В холодной воде эта соль практически нерастворима. Выход — не менее 95% от теоретического. По этому методу возможно получить платину очень большой чистоты.

Метод Милнуса и Ферстера основан на выделении платины в виде хлороплатината натрия $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор технической платины, которую требуется очистить, обрабатывают раствором соды до слабо щелочной реакции и хлористым натрием и продолжительно нагревают. Осадки отфильтровывают и раствор выпаривают до появления кристаллов хлороплатината натрия. После охлаждения выкристаллизовавшиеся кристаллы отделяются от маточного раствора; они представляют собой почти чистую соль; в ней присутствует только некоторый избыток хлористого натрия. Хлороплатинат обезвоживают при 120° и растворяют в абсолютном спирте, в котором безводный хлороплатинат натрия хорошо растворяется, а хлористый натрий не растворяется. Затем раствор фильтруют в другую колбу, в которой налита вода в количестве около 15% от веса взятого алкоголя. Вода вызывает появление обильного кристаллического осадка, состоящего из $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Восстановление до металла производится прокаливанием в струе водорода. Хлористый натрий экстрагируется горячей водой. Можно восстановить платину мокрым способом — действием солянокислого гидразина.

Метод Милнуса и Ферстера может иметь значение только для препаративно-лабораторной практики.

Метод И. И. Черняева и А. М. Рубинштейна заключается в том, что нечистая платина растворяется в царской водке, раствор выпаривается с соляной кислотой и водой для удаления азотной кислоты и разрушения нитрозосоединений. Затем к раствору прибавляют нитрит натрия для перевода платины в нитроплатинит $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. Раствор отфильтровывается от осадка неблагородных металлов и золота, и к светложелтому раствору прибавляют аммиак с таким расчетом, чтобы получить диамининитрит $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$. Диамининитрит окисляется тазообразным хлором, который пропускают в подогретый раствор диамининитрита. Выпадает осадок малорастворимой соли Бломстранда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$. Соль подвергается перекристаллизации один или два раза. Другие металлы платиновой группы не дают подобного рода солей. Поэтому соль Бломстранда получается исключительно чистой. Ее осторожно прокаливают и получают чистую губчатую платину.

Таким способом очень быстро, не повторяя операций, можно получить очень чистую платину, в которой химическим анализом нельзя открыть примесей.

При прокаливании соли Бломстранда необходимо соблюдать осторожность, так как наличие в ней нитрогруппы может служить причиной взрыва. Прокаливание надо вести только малыми порциями и постепенно.

Метод можно особенно рекомендовать для очистки палладистой платины.

3. Обработка маточных растворов после осаждения платины

Описанная выше обработка маточных растворов с получением платины 2 и 3-го сортов имеет целью сконцентрировать спутники платины. Однако при такой обработке каждый из спутников не находится преимущественно в одном полупродукте, а распределяется в различных. Поэтому применяют также и иные методы. Один из таких методов, описанный в литературе, заключается в следующем.

В раствор прибавляют раствор сахара и дают постоять 5—8 час. Выпадает осадок хлороплатината аммония, который почти чист. Для окончательной очистки его отфильтровывают, перекладывают в фарфоровый котел, обрабатывают царской водкой, разбавленной водой 1:10, после этого проверяют на чистоту и прокаливают. Обычно эта платина так чиста, что ее можно присоединить к платине 1-го сорта.

Затем маточный раствор выпаривают до половины первоначального объема и остужают. Выпадают кристаллы платины 2-го сорта, которая содержит 0,5—4% Ir. Осадок отфильтровывают, прокаливают, и губчатая платина идет в переаффинаж.

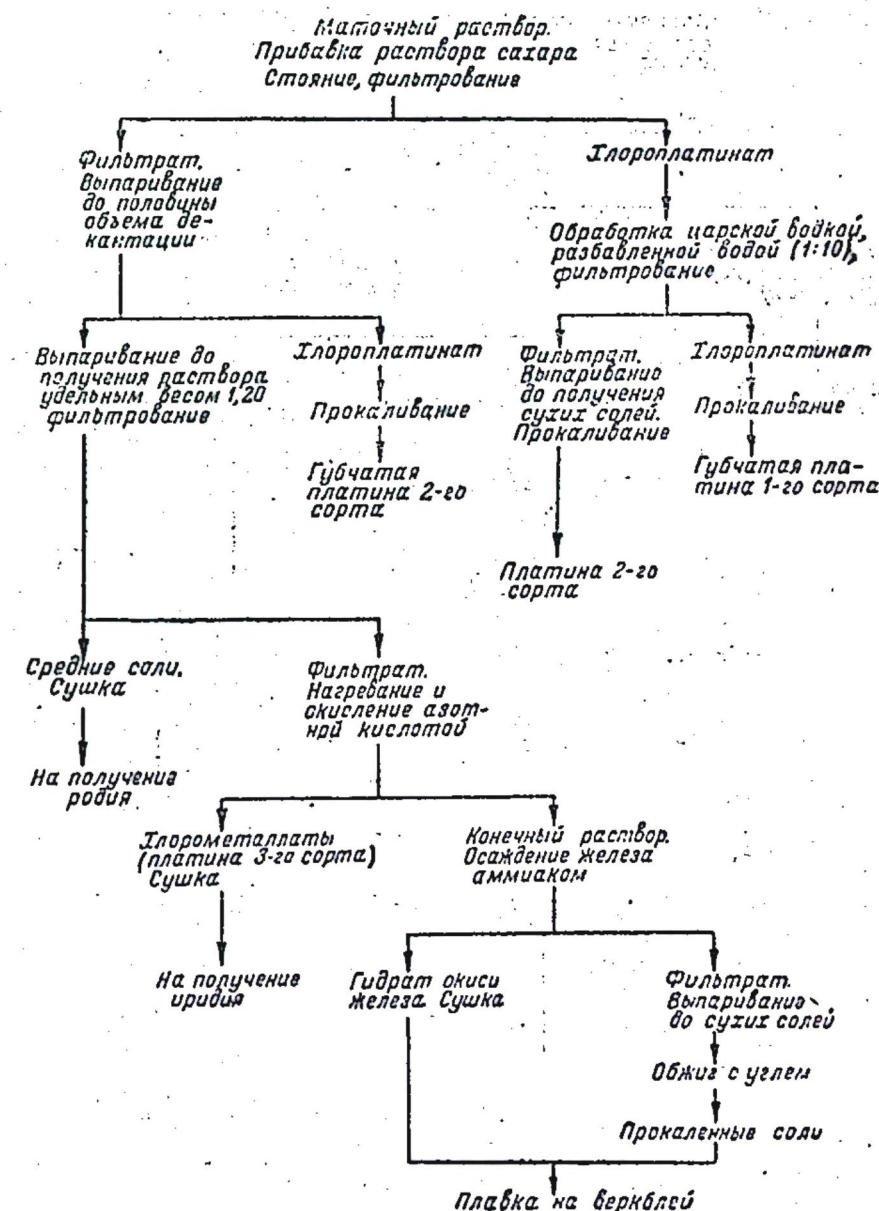
Фильтрат от платины 2-го сорта снова выпаривают до удельного веса 1,20 и остужают. При этом выкристаллизовывается осадок солей, содержащий соли родия, платины, палладия, иридия, железа (до 6% Rh, до 10% Pt, до 30% Fe) и хлористый аммоний. Этот осадок носит название «средних солей». Его отделяют от раствора, сушат и накапливают для получения родия.

Раствор снова наливают в фарфоровые котлы, подогревают и осторожно окисляют азотной кислотой (избегать вспенивания раствора). Выпадает осадок платины 3-го сорта, содержащий главным образом хлороплатинат и хлороиридат аммония. Их отфильтровывают, сушат и накапливают для получения иридия.

Фильтрат содержит еще около 1% платиновых металлов от веса сырой платины.

К этому раствору прибавляют аммиак для осаждения всего железа в виде гидрата окиси. При осаждении железа осадок увлекает значительную часть благородных металлов. Осадок отфильтровывают и прокаливают. Фильтрат выпаривают досуха, соли прокаливают с углем. Аммонийные соли при этом улетучиваются, а сернокислые разлагаются. Остаток дробят, объединяют с гидратом окиси железа, смешивают с глетом и углем и плавят на веркблей в больших графитовых тиглях или в печи для переплавки соров.

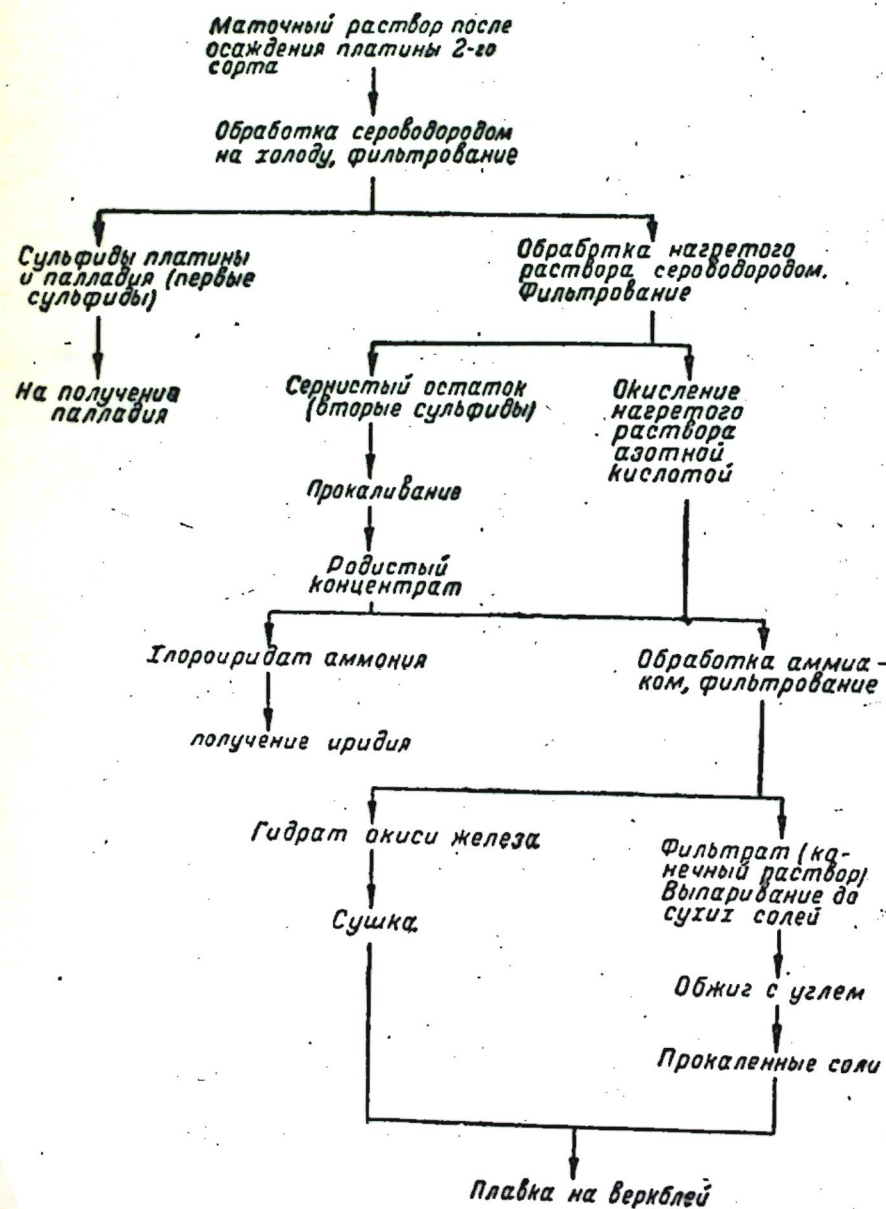
Веркблей концентрирует в себе все благородные металлы. Его подвергают купеляции в трейбофене и после сокращения до небольшого объема разваривают в азотной кислоте. Получается концентрат благородных металлов, содержащий главным образом родий и иридий. Его присоединяют к полупродуктам, из которых добывают родий.



Фиг. 95. Схема переработки маточных растворов

Такой способ обработки маточных растворов позволяет избежать получения осажженных металлов и конечных растворов, обработка которых очень затруднительна.

Схема переработки маточных растворов по описанному способу дана на фиг. 95.



Фиг. 95а. Схема сульфидного метода переработки маточных растворов

Другой метод обработки маточных растворов, предложенный Н. К. Пшеницыным, С. Е. Красиковым и В. В. Лебединским в 1922 г., носит название сульфидного. Он основан на различном отношении платиновых металлов к сероводороду.

Раствор после осаждения платины «2-го сорта» сливают в фарфоровые баки, помещают в вытяжные шкафы и подвергают действию сероводорода в продолжение нескольких часов. При этом осаждается палладий, легко реагирующий с сероводородом на холоду, большая часть платины и медь.

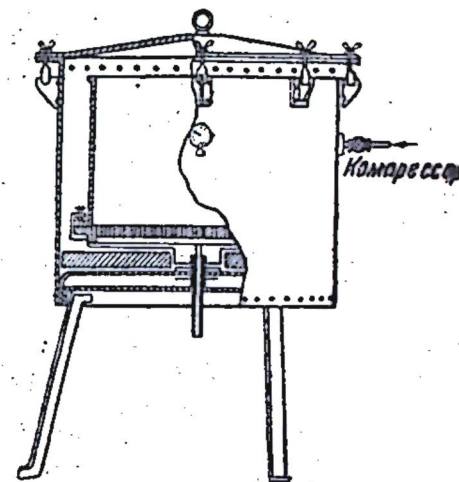
Полнота осаждения палладия определяется качественной реакцией с иодистым калием на холоду (бурый осадок). После достижения полного осаждения палладия, сернистый осадок отфильтровывают и фильтрат снова подвергают действию сероводорода, но уже при нагревании раствора до температуры, близкой к кипению. Сероводород пропускают до полноты осаждения родия. Пробу на полноту осаждения ведут тем же иодистым калием (черный осадок родия при кипячении).

Сернистый осадок отфильтровывают и фильтрат сливают в котлы, нагревают до 80—90° и окисляют, осторожно прибавляя азотную кислоту. Иридий, который после обработки раствора сероводородом находится в растворе в форме $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, окисляется до $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. Хлороиридат аммония вследствие своей малой растворимости в растворе NH_4Cl выпадает в виде черного кристаллического осадка. Раствор охлаждают (при этом выпадает дополнительное количество хлороиридата) и отделяют от осадка. Иридиевый осадок идет на переочистку для получения чистого иридия.

Фильтрат от иридия еще содержит незначительное количество благородных металлов. Его перерабатывают по способу, описанному выше при изложении хода работы по предыдущему способу.

На фиг. 95а дана схема переработки маточных растворов сульфидным методом.

Достоинством сульфидного метода является хорошая концентрация палладия, родия и иридия в различных полупродуктах, причем иридиевый концентрат (хлороиридат аммония) требует очень простой переочистки для получения чистого иридия.



Фиг. 96. Пресс-фильтр

Недостатком метода является трудность фильтрования сернистых осадков. Для ускорения фильтрования применяют так называемые прессфильтры, где жидкость прогоняют через фильтрующий слой под давлением 2—3 ат (фиг. 96).

4. Получение химически чистой платины

Платина 1-го сорта, получаемая описанным выше способом, содержит небольшое количество примесей: 0,1% Ir, 0,03% Fe, прочие примеси 0,07%. Для некоторых целей (например, для изготовления термпар) необходима более чистая платина. Получение химически чистой платины невозможно осуществить за один аффинажный цикл; нужно платину 1-го сорта подвергнуть вторичному аффинажу.

Вторичный аффинаж может быть проведен по тому же способу, как и первичный, или же по методу, предложенному И. И. Черняевым (через соль Пейроне), вкратце описанному выше. При этом применяют химически чистые кислоты и реактивы и дистиллированную воду.

Полученная платина химически чистая (или, как ее называют на заводе, «экстра»-чистая) не содержит примесей, которые могли бы быть открыты обычным химическим анализом.

5. Получение родия

Родий может быть выделен из «вторых сульфидов», получаемых при сульфидном методе переработки маточных растворов, или из «средних солей» при ином способе, а также из других полупродуктов, являющихся отходами при получении других спутников платины.

Вторые сульфиды обычно прокалывают для удаления серы и накапливают, собирая их от переработки нескольких партий сырой платины. Содержание родия в прокаленных сульфидах 5—15%. Обработка их начинается с разварки в царской водке, разбавленной двумя-тремя объемами воды. При этом платина и палладий в значительной степени переходят в раствор. Этот раствор отделяют от нерастворившегося остатка, присоединяют к раствору сырой платины в царской водке и обрабатывают вместе с ним. Остаток от растворения — родиевый концентрат — должен быть переведен в раствор.

Перевод в раствор нерастворимого в царской водке родиевого концентрата, так же как и других нерастворимых в царской водке материалов, производится посредством окисления их перекисью бария. Для этого измельченный и просеянный концентрат тщательно перемешивают в ступке или фарфоровой шаровой мельнице с тройным по весу количеством перекиси бария и смесь загружают в шамотные тигли вместимостью 12—18 кг. Тигли перед употреблением просушивают и натирают изнутри мелом или известью. Тигли ставят в печь, описанную уже выше, применяемую

при прокаливании хлороплатината, и прогревают 2—3 часа при температуре вишнево-красного каления; под конец (около 2 час.) тигли выдерживают при 700—800° (не выше). Затем тигли вынимают и их содержимое в горячем состоянии вытряхивают на противни, остужают, размельчают и загружают в котлы.

Теперь все металлы платиновой группы находятся в окисленном состоянии. Внешне это заметно по переходу цвета массы из серого в черный. Окислы металлов могут быть растворены в соляной кислоте.

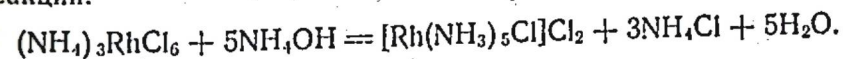
В котлы заливают кислоту, затем котлы нагревают. После окончания растворения котлы открывают, раствор выпаривают для удаления избытка кислоты, разбавляют водой и отфильтровывают от нерастворившегося остатка. Последний присоединяется к следующей партии концентрата.

К раствору прибавляют серную кислоту для полного осаждения бария в виде нерастворимой сернокислой соли (избегать избытка серной кислоты). Остаток отфильтровывают.

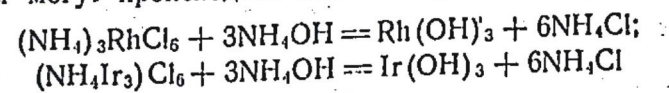
Из раствора хлористым аммонием осаждают платину и часть иридия; осадок отфильтровывают от родистого раствора. Родистые растворы служат для получения чистого родия. Это может быть сделано различными способами, которые будут описаны ниже.

Если в качестве исходного материала для получения родия служит не сернистый концентрат, а средние соли, то они не требуют сложной процедуры перевода в раствор. Соли загружают в котлы; заливают водой и нагревают. Соли растворяются; из раствора осаждают платину хлористым аммонием, отфильтровывают осадок — и родистый раствор готов.

Пентаминовый метод получения родия первоначально предложен К. Клаусом и впоследствии усовершенствован В. В. Лебединским; применялся на одном из заводов СССР до 1932 г. Этот способ основан на осаждении родия по реакции:



При этом могут происходить побочные реакции:



и т. д.

Для того чтобы избежать этих реакций, необходимо вести осаждение пентаминовой соли в присутствии большого избытка хлористого аммония.

Раствор аммиака содержит большое количество воды, которая разбавляет раствор и способствует образованию гидратов. Поэтому В. В. Лебединский предложил раствор аммиака заменить твердым углекислым аммонием.

Чистота и выход пентаминовой соли при таком способе повышаются. Однако все же осаждаемая пентаминовая соль родия не чиста, так как содержит примесь иридия, дающего такую же пентаминовую соль.

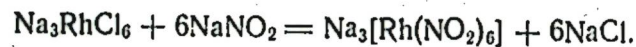
Поэтому пентаминхлорид родия подвергается дополнительной очистке, заключающейся в растворении его в растворе едкого натра и в переводе в азотнокислую соль $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$. Последняя снова переводится в пентаминхлорид высокой чистоты.

Пентаминхлорид промывают 5%-ным раствором соляной кислоты и холодной дистиллированной водой, сушат, загружают в тигли и прокалывают в тех же условиях, что и хлороплатинат.

Полученный металлический порошок родия кипятят с разбавленной водой царской водкой для удаления окислов железа и других возможных примесей. Затем порошок загружают в фарфоровые лодочки, которые помещают в трубчатую электрическую печь. В печь пропускают водород и нагревают до 900° . При этом все окислы родия восстанавливаются. Печь выключают и водород из печи вытесняют двуокисью углерода. По охлаждении печи лодочки вынимают и готовый родий выгружают. Его чистота 99,80—99,85% Rh. Схема получения родия по пентаминовому методу дана на фиг. 97.

Триамминовый способ основан на осаждении родия в виде триаминхлорида $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]$, впервые полученного В. В. Лебединским. Технический способ разработан также В. В. Лебединским (1932). Он основан на осаждении родия в виде нерастворимой соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

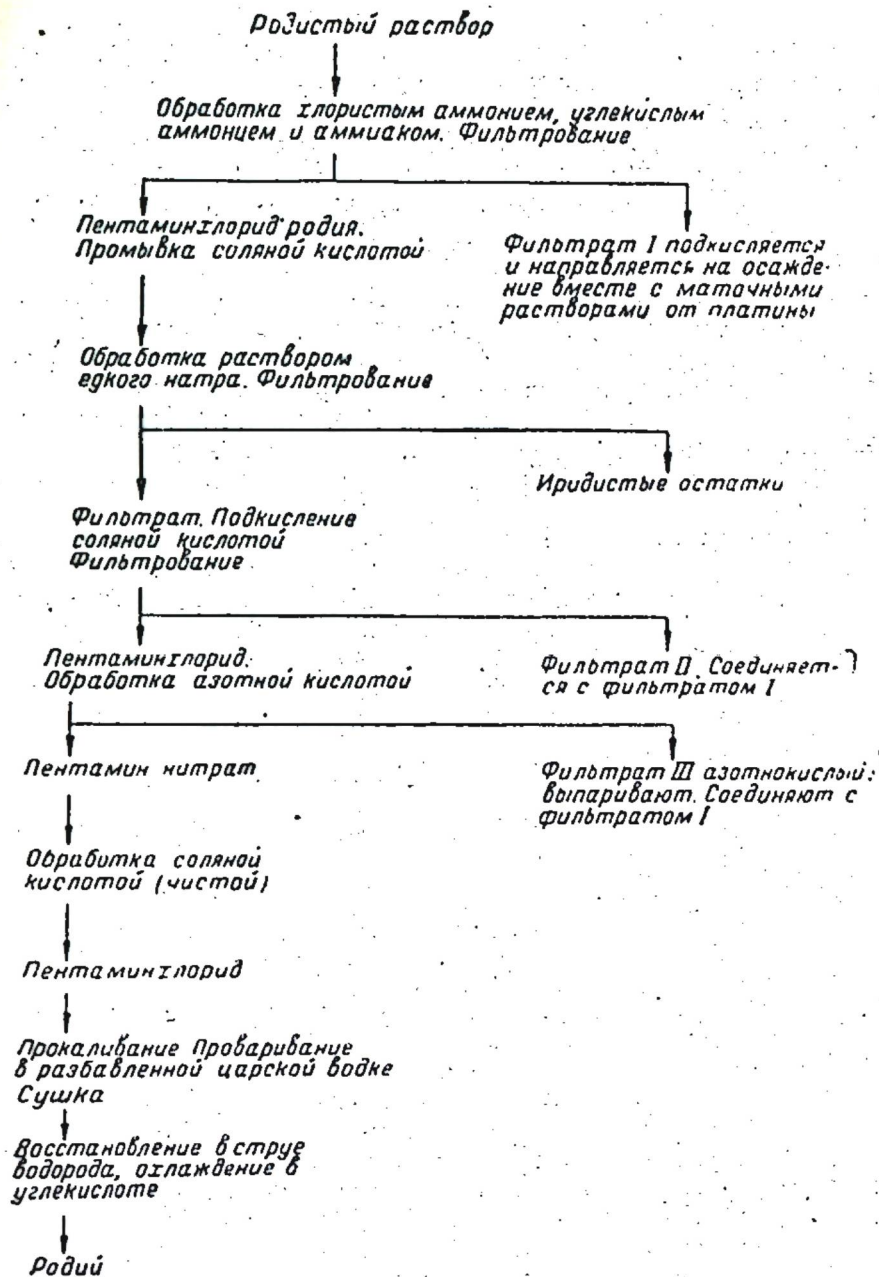
Родиевый раствор нейтрализуют содой до слабокислой реакции в фарфоровом котле и в почти нейтральный раствор приливают понемногу, при перемешивании (избегать вспенивания), 50%-ный раствор нитрита натрия. Красный раствор желтеет вследствие реакции:



После окончания реакции, когда раствор станет светложелтым, прибавляют избыток соды. Все неблагородные металлы и золото при этом осаждаются. Осадок отфильтровывают. Он присоединяется к подобного же рода материалам и идет на получение золота.

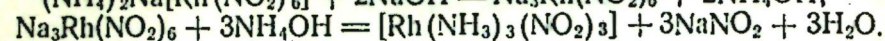
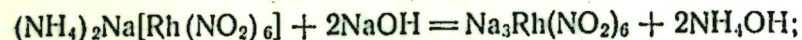
Раствор подкисляют уксусной кислотой до слабокислой реакции, разбавляют водой до удельного веса 1,16. Затем к раствору прибавляют кристаллический хлористый аммоний из расчета 75 г на 1 л. После этого родий осаждается в виде $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$.

Гексанитрит родия отфильтровывают и подвергают дальнейшей очистке, для чего его растворяют в десятикратном количестве 4%-ного раствора едкого натра и нагревают до $70\text{--}75^\circ$; раствор отфильтровывают, нагревают и подвергают действию хлористого

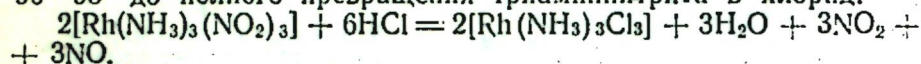


Фиг. 97. Схема получения родия по пентаминовому методу

аммония (в виде сухой соли, 5% от веса родия) и крепкого аммиака. Раствор кипятят 4—5 час. В нем образуется триаминнитрат родия по уравнениям:



Осадок триаминнитрита отфильтровывают, промывают слабым раствором хлористого аммония (5%) и снова помещают в котел. Там его обрабатывают тройным количеством разбавленной водой (1:2) соляной кислоты в течение 4—6 час. при температуре 90—95° до полного превращения триаминнитрита в хлорид:



Триаминхлорид яркожелтого цвета; его отфильтровывают, промывают водой, сушат и прокалывают. Дальнейшая обработка родия идет тем же порядком, что и при пентаминном методе.

Фильтрат от триаминхлорида еще раз или два кипятят с соляной кислотой до обесцвечивания. Дополнительно выпавшие кристаллы нечистого триаминхлорида идут в переаффинаж.

Схема получения родия триаминовым методом приведена на фиг. 98.

Фильтраты и промывные воды от всех операций объединяют и подвергают действию раствора сернистого натрия при нагревании. Осадок, состоящий из сернистых металлов (главным образом родия), отфильтровывают, прокалывают и присоединяют к одной из следующих партий родиевого концентрата.

Фильтрат выпаривают досуха, соли прокалывают с углем и остаток направляют в плавку на веркблей.

6. Получение палладия

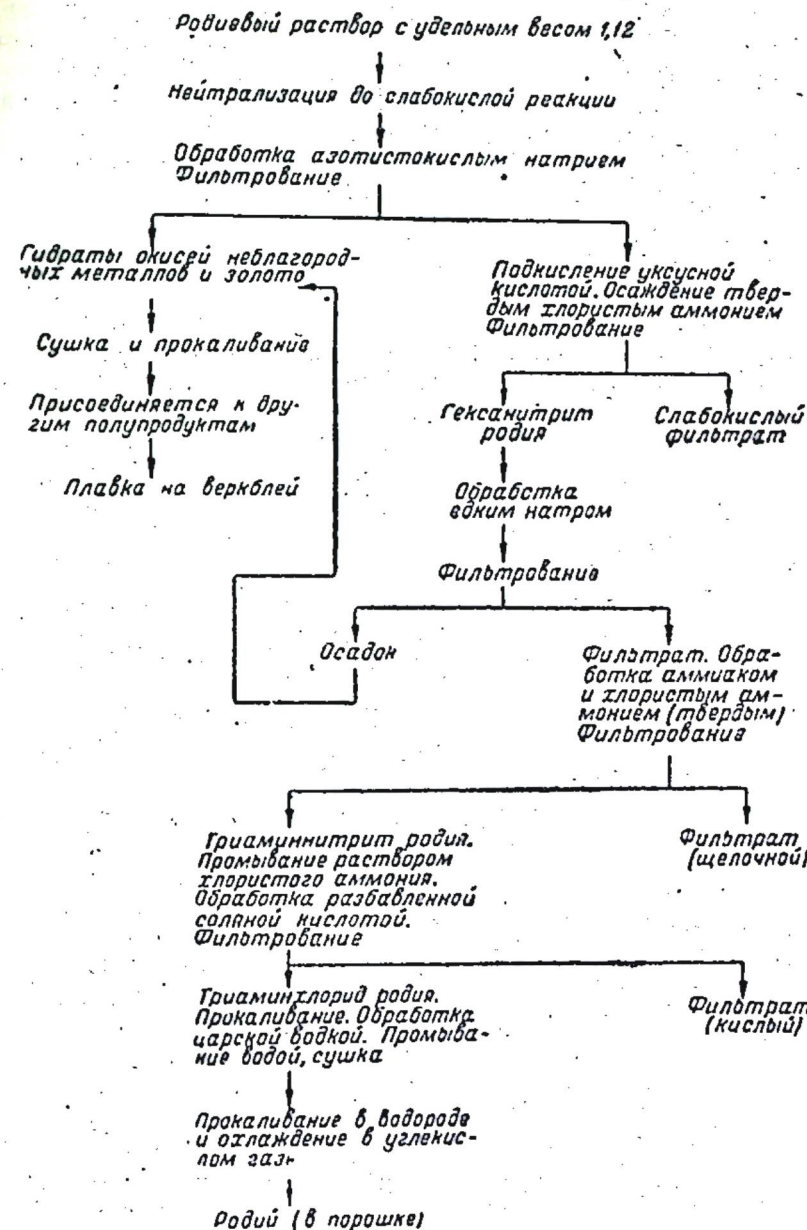
Сырым материалом для получения палладия может служить раствор в царской водке первых сульфидов, если обработка маточных растворов велась по сероводородному способу. Для получения палладия также могут служить растворы после обработки царской водкой «осажденных металлов», платина 3-го сорта и хлорометаллаты.

Эти растворы выпаривают, так же как при получении платины, и осаждают платину хлористым аммонием. Эта платина не совсем чиста, и ее присоединяют к платине 2-го сорта.

Фильтрат от платины — палладиевый раствор — обрабатывается при нагревании избытком аммиака. При этом сначала выпадают гидраты окисей неблагородных металлов и соль Вокелена, затем последняя растворяется в избытке аммиака, давая тетраминхлорид $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Раствор профильтровывают для удаления гидратного осадка. Осадок объединяют с подобными же осадками от других операций.

В палладиевый раствор осторожно (при интенсивном перемешивании) приливают соляную кислоту до тех пор, пока раствор не станет кислым и не приобретет избыток кислоты в такой степени, чтобы ее концентрация не превышала 2—3%. После не-



Фиг. 98. Схема получения родия по триаминовому методу

скольких минут стояния из раствора начинает выпадать обильный осадок диаминхлорида (палладозамина) палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. После отстаивания раствора осадок отфильтровывают, промывают 5%-ной соляной кислотой и загружают в тигли для прокалывания

(также же, как и для прокаливания хлороплатината). В результате получается губчатый палладий радужных цветов побежалости вследствие наличия окислов. Губчатый палладий восстанавливается в токе водорода и охлаждается в токе углекислоты так, как было уже описано при получении родия.

Фильтрат от палладозамина выпаривают досуха, прокаливают соли и остаток направляют для получения родия.

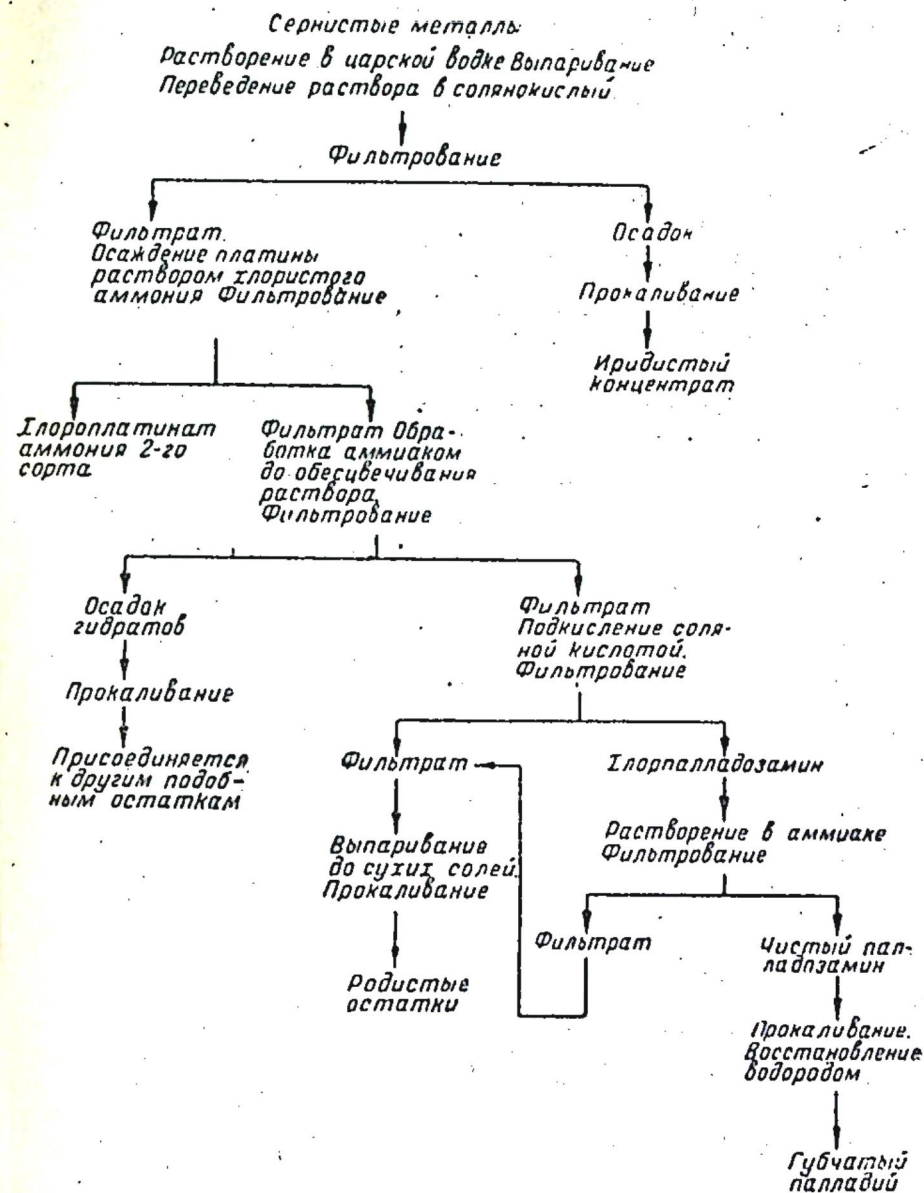
Полученный палладий не может быть назван вполне чистым и потому носит название технического. Обычно требуется получить палладий более высокой степени чистоты. Для этой цели промытый палладозамин не прокаливают, а загружают в котлы и растворяют в аммиаке. Раствор отфильтровывают от осадка и палладий снова осаждают соляной кислотой в виде палладозамина, но на этот раз уже чистого. Палладозамин прокаливают, восстанавливают водородом, и чистую губчатую массу измельчают до зерен величиной в горошину. Такой палладий чист и содержит 99,7% Pd. Процесс выделения палладия в виде палладозамина предложил в 1881 г. петербургский химик В. Ф. Вильм; в настоящее время он принят повсюду.

Схема получения палладия приведена на фиг. 99.

7. Получение иридия

Сульфидный метод Н. К. Пшеницына, С. Е. Красикова и В. В. Лебединского (1922). При описании обработки маточных растворов после осаждения платины был упомянут только один из способов получения технического иридия. Раствор, обработанный сероводородом при нагревании, почти свободен от палладия, платины, родия и меди; он содержит иридий в форме хлоридиридата аммония, соли железа, хрома, никеля и ничтожные количества соединений других металлов. Из этого раствора иридий можно выделить, окислив его до хлоридиридата, т. е. переведя из трехвалентного состояния в четырехвалентное. Так как в растворе присутствует избыток хлористого аммония, это легко сделать азотной кислотой при нагревании. Реакция идет бурно с выделением окислов азота. Поэтому необходимо приливать азотную кислоту небольшими порциями и энергично размешивать раствор. Если все же реакция окажется настолько энергичной, что создается опасность переброса вспенивающейся жидкости через край котла, надо быстро охладить жидкость, влив в котел холодной воды.

После окисления раствор остужают и отфильтровывают хлоридиридат аммония, который еще не чист и может содержать примеси родия, платины, золота. Для получения чистого иридия хлоридиридат снова загружают в котлы, наливают в них 5%-ный раствор соляной кислоты и пропускают сероводород при нагревании до 80—90°. Иридий снова восстанавливается до трехвалент-



Фиг. 99. Схема получения палладия

ного и переходит при этом в раствор, а платина и родий образуют осадок сернистых металлов.

Сернистые металлы отфильтровывают, иридийский раствор подвергают окислению азотной кислотой и осаждают иридий хлористым аммонием.

Выпавший хлороиридат уже почти чист. Его отделяют от раствора и проваривают в царской водке, промывают 12%-ным раствором хлористого аммония и затем спиртом (75%-ный раствор).

Хлороиридат аммония (черные кристаллы с шелковистым блеском) загружают в тигли и прокаливают, так же как хлороплатинат. Прокаленный иридий измельчают в ступке и загружают в алундовые лодочки, ставят в трубчатую печь и прокаливают в струе водорода при 900° около 2 час., затем его охлаждают в струе углекислого газа. Готовый иридий в виде порошка является продуктом производства. Его чистота 99,8—99,9%.

Сернистые металлы, получаемые при очистке иридия, прокаливают и направляют для получения родия. Фильтрат от хлороиридата выпаривают до малого объема ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ первоначального) и остужают. При этом на дне котла оказывается еще некоторое количество хлороиридата аммония. Его отфильтровывают и в зависимости от чистоты или присоединяют к чистому продукту или к следующей партии идущего в очистку.

Маточный раствор и все другие фильтраты и промывные воды присоединяются к другим аналогичным конечным растворам (см. схемы фиг. 94 и 95).

Стремятся избежать необходимости очищать хлороиридат аммония, так как это требует времени и расхода реактивов. Предпочитают сразу же, при первой обработке иридных растворов получить чистый хлороиридат.

Переработка платины 3-го сорта может быть осуществлена подобным же образом. Ее загружают в котлы, заливают их водой с соляной кислотой и пропускают сероводород до восстановления иридия и осаждения палладия, платины, рутения в виде сернистых металлов. Далее из иридного раствора иридий выделяется так, как было описано выше.

Для сокращения времени обработки растворов сероводородом можно под конец обработки приливать к иридному раствору профильтрованный раствор сернистого натрия.

Нитритный метод Уолькотта Гиббса был предложен в 1861 г. и применен в СССР Н. Н. Барабошкиным в 1923 г. Он более сложен, чем сульфидный метод, и выход иридия значительно ниже, но качество получаемого иридия очень высоко. Этот способ может быть применен к платине 3-го сорта, к иридиевым концентратам и к другим полупродуктам, в которых иридий преобладает над другими металлами платиновой группы.

Раствор, содержащий платиновые металлы, нейтрализуют содой или едким натром и нагревают раствором нитрита натрия NaNO_2 с удельным весом 1,15—1,12 при 90°, прибавляя его небольшими порциями. Происходят реакции:



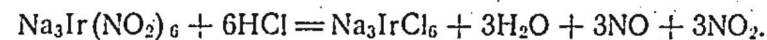
Выделяющуюся соляную кислоту необходимо нейтрализовать раствором соды. Когда раствор делается светложелтым, добавляют

избыток соды и раствор фильтруют от осадка гидратов закиси железа, хрома, меди и других неблагородных металлов. Золото нитритом натрия восстанавливается до металла и также выделяется в осадок. Осадок направляется в переработку вместе с другими подобными осадками на плавку на веркблей.

В растворе находятся соединения: $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$, $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ и др.

К фильтрату от осадка неблагородных металлов при нагревании до 90° прибавляют раствор сернистого натрия, который осаждает из нитритного раствора всю платину, весь палладий и весь родий и рутений и небольшую часть иридия. В избытке раствора сернистого натрия часть сульфидов снова растворяется, и потому не следует допускать большого его избытка (необходимое для осаждения количество устанавливают по отдельной пробе в колбе).

Горячий раствор фильтруют от осадка сернистых металлов. Их направляют на переработку для получения родия, рутения и других металлов. Фильтрат от сернистых металлов содержит лишь иридий в виде гексанитрита. Его заливают в фарфоровые котлы и нагревают до 60° при подкислении соляной кислотой (удельным весом 1,17) до сильноокислой реакции. Нагревание должно производиться не менее 3—4 час. до полного разрушения нитритов. Расход соляной кислоты 0,1 л на 1 л иридиевого раствора. В котле происходит реакция:



Избыток сернистого натрия, находящийся в растворе, дает небольшой осадок элементарной серы. Этот осадок отфильтровывают, прокаливают и присоединяют к полупродуктам, содержащим родий.

Фильтрат от серы заливают в котлы, нагревают и окисляют азотной кислотой для перевода иридия в четырехвалентный, как это было описано ранее. Теперь в растворе содержится хлороиридат натрия и хлористый натрий. Сгущают раствор выпариванием до обильной кристаллизации на нутч-фильтре, отсасывают от раствора и раствор разбавляют водой до удельного веса 1,12; иридий осаждается хлористым аммонием, как описывалось выше при изложении сульфидного метода.

Кристаллы хлористого натрия, отделенные от иридного раствора, имеют буро-желтый цвет вследствие оставшихся в них соединений иридия. Кристаллы растворяют и подвергают перекристаллизации и промыванию крепкой соляной кислотой. Маточные растворы присоединяют к иридному раствору.

Для окончательной очистки хлороиридат аммония обрабатывается в смеси царской водки (30—40 мл на 1 кг хлороиридата) и 10%-ного раствора хлористого аммония (1,5 л на 1 кг хлороиридата). Нагревание продолжается 3 часа при 60—70° (при пере-

мешивании). Затем хлороиридат отфильтровывают, промывают 12%-ным раствором хлористого аммония и далее 75%-ным раствором спирта. Чистый хлороиридат для перевода в металлический иридий прокаливается и восстанавливается, как описано выше. Схема хода операций получения чистого иридия по нитритному методу показана на фиг. 100.

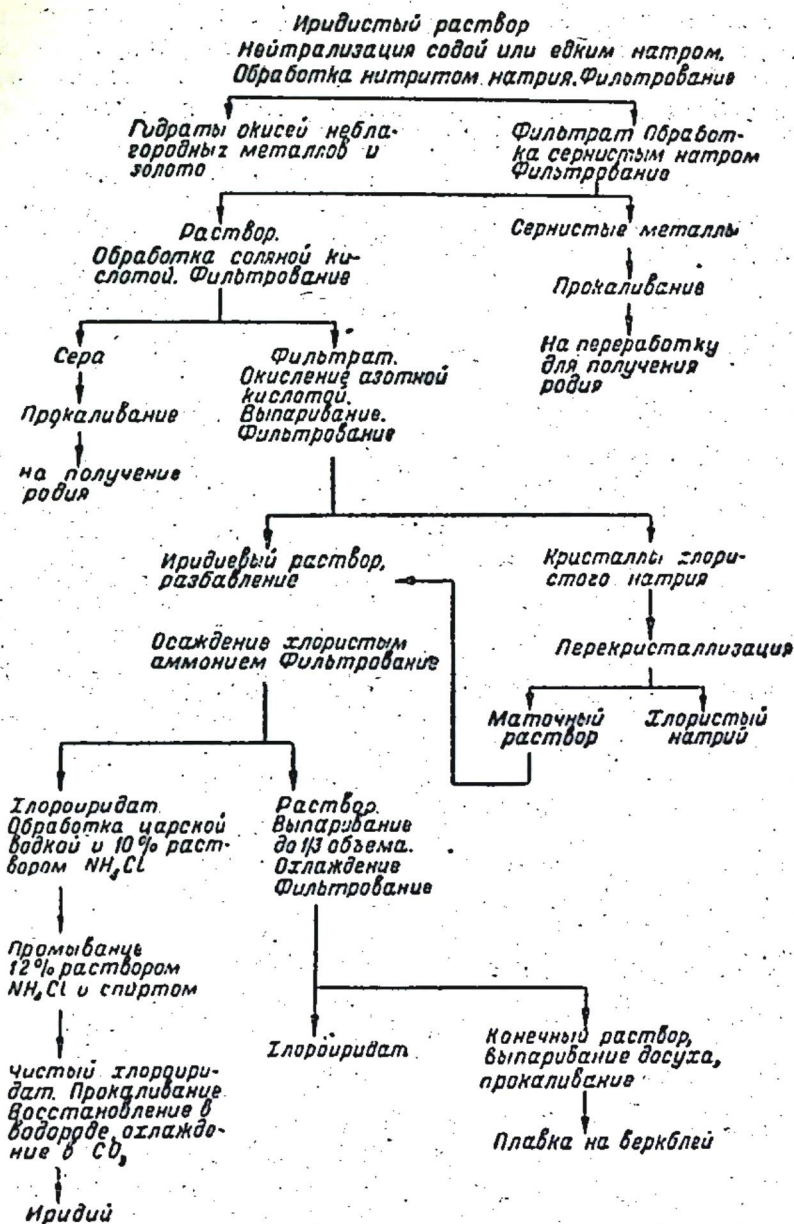
8. Переработка нерастворимого остатка и осмистого иридия

Нерастворимый остаток после растворения сырой платины в царской водке содержит главным образом осмистый иридий, песок, хромистый железняк, серноокислый свинец, кремнезем.

Прежде всего нерастворимый осадок¹ пропускают через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм. Крупный отсеб обрабатывается отдельно для измельчения. Механическое его измельчение затруднительно вследствие большой твердости зерен осмистого иридия. Крупный отсеб сначала подвергают ручной сортировке для отбора кристалликов, которые могут идти для изготовления наконечников компасных игл и вечных перьев. Остальную массу для ее дезинтеграции смешивают с гранулированным цинком, загружают в большие графитовые тигли и покрывают сверху легкоплавкими флюсами или угольным порошком. Цинка необходимо взять в шесть—восемь раз более по весу против веса нерастворимого остатка. Тигли ставят в печь, цинк плавится, после чего поддерживается температура 500—600° в течение 3—4 час. (причем расплавленный металл часто помешивают железным прутом или деревянной палкой). Затем расплавленную массу выливают в изложницы и еще горячую разбивают кувалдой на куски. Куски сплава загружают в фарфоровые котлы и подвергают действию разбавленной 1:1 соляной кислоты, которая растворяет избыток цинка. Остается весьма мелкий порошок металлов платиновой группы с небольшим количеством цинка. Порошок отфильтровывают, подсушивают и отсеивают от небольшого количества частиц осмистого иридия, не прореагировавших с цинком, и соединяют с частью нерастворимого остатка, прошедшего через сито с отверстиями 0,5 мм.

Затем нерастворимый остаток смешивают с перекисью бария и подвергают спеканию с ней (см. раздел «Получение родия»). Массу после спекания помещают в перегонный аппарат для отгонки осмия. Если она скомковалась в плотные куски, то ее смачивают водой, и куски распадаются. Перегонный аппарат изображен на фиг. 101. Он состоит из керамического или фарфорового перегонного куба 1 вместимостью около 40 л, снабженного тремя тубусами. Этот куб помещают в бак из железа, служащего баней для обогрева куба; в него заливают высококипящее минераль-

¹ Осмистый иридий, добываемый из россыпей, обрабатывается таким же способом.

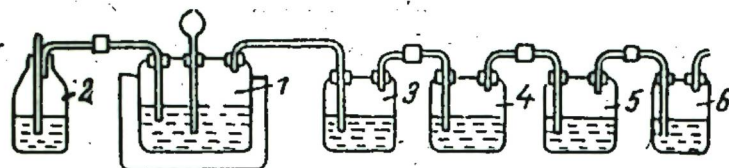


Фиг. 100. Схема получения иридия по нитритному методу

ное масло; обогревается он снизу горелками или электронагревателем.

Через первый тубус в куб (через каучуковую трубку) пропущена стеклянная трубка с запаянным концом и рядом боковых

отверстий, по которой из кипятильника 2 в куб подается пар. Через второй тубус вставлена воронка, через которую вводится спеченная с перекисью бария масса и заливается кислота; через третий тубус газообразные продукты перегонки поступают в приемники (Вульфовы склянки) 3, 4, 5, 6.



Фиг. 101. Схема установки для перегонки осмия

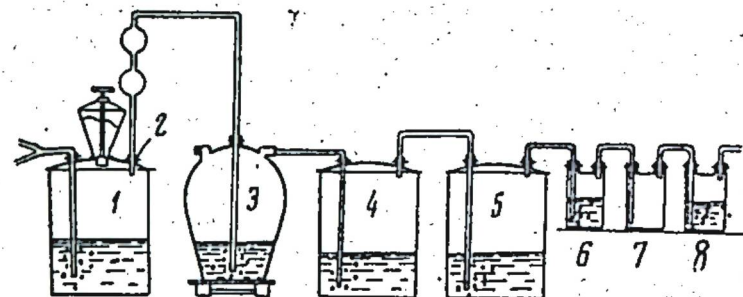
В первые два приемника не наливают никакой жидкости. Там сгущаются пары кислот и четырехоксида осмия. В сосуд 5 наливают раствор едкого натра, в сосуд 6 — раствор сернистого натрия. В таком аппарате можно переработать до 10 кг нерастворимого остатка или осмистого иридия.

Работу начинают с того, что в перегонный куб загружают 8—10 кг материала и заливают 15 кг соляной и 2 кг азотной кислоты, после чего куб нагревают. Затем пропускают пар из кипятильника и паром вытесняют воздух из куба и приемников. Под влиянием царской водки осмий, содержащийся в окисленном нерастворимом остатке в виде двуоксида, образует четырехокись, которая испаряется и охлаждается в приемниках. Также собираются охлажденные пары кислот и воды. Не успевшие конденсироваться пары четырехоксида осмия задерживаются в склянках 5 и 6 поглотителями. Перегонка продолжается 5—6 час. Операция считается законченной тогда, когда из куба 1 более не выделяются пары OsO_4 (проба тиомочевинной).

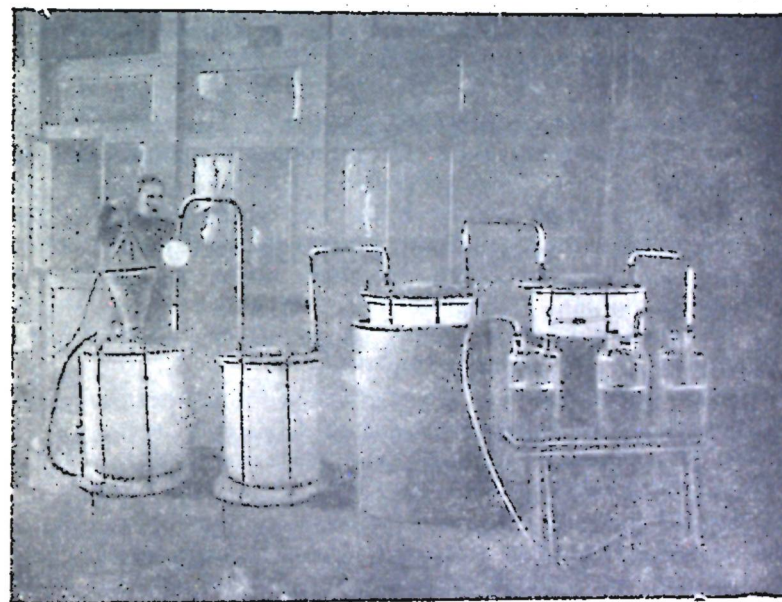
По окончании отгонки иридиевый раствор из куба вместе с осадком сливают в котлы, фильтруют и далее направляют в обработку для получения иридия. Растворы из приемников сливают вместе (за исключением последнего с Na_2S). Эти растворы служат для осаждения осмия.

На одном из заводов СССР для отгонки осмия применяют аппарат несколько иного устройства; он изображен на фиг. 102 и 103. Фарфоровый бак на 120 л 1 служит перегонным аппаратом. Для этого его закрывают крышкой с резиновой прокладкой и крышку притягивают к котлу болтами, укрепленными внизу в подставке. Посредине крышки имеется широкое отверстие, куда плотно вставляют воронку для присыпания материала и для заливки кислот. Воронка может закрываться винтовым запором. Через боковое отверстие крышки (через резиновую пробку) проходит трубка, доходящая почти до дна котла, для пропускания пара или воздуха. Котел нагревается острым паром. Через третье

отверстие в крышке котла (через резиновую трубку 2) продета широкая стеклянная трубка с двумя шарообразными вздутиями для отвода паров в закрытые крышками приемники 3, 4, 5, 6, 7, 8.



Фиг. 102. Установка для отгонки осмия (схематический чертеж)



Фиг. 103. Установка для отгонки осмия (общий вид)

Шарообразные вздутия на трубке делают для того, чтобы избежать выбрасывания жидкости из котла при бурном кипении.

В приемники наливают раствор едкого натра удельным весом 1,2; в последнюю склянку 3 наливают раствор сернистого натрия. После сборки прибор испытывают на герметичность. Приемники 4 охлаждаются снаружи холодной водой или льдом, для чего их вставляют в эбонитовые баки (несколько большего размера, чем самые приемники).

Работа начинается с загрузки печенной массы (8—10 кг) в бак I и с заливки кислот (15 кг соляной и 2 л азотной); затем пропускают воздух. Теплота растворения массы настолько велика, что котел разогревается. Дальнейшее нагревание его до кипения ведут острым паром. Часа через 3—4 отгонка осмия заканчивается. Через аппарат еще 30 мин. протягивается с помощью вакуумного насоса воздух. Затем аппарат остужают и разгружают. В течение суток можно таким способом переработать 25—30 кг печенной массы.

Во время работы нужно следить за тем, чтобы раствор в баках-приемниках все время был щелочным. Если пары кислот нейтрализуют щелочь в первом приемнике, то раствор в нем обесцвечивается. Если в последних склянках-поглотителях раствор быстро темнеет, то это указывает на плохое поглощение осмия в первых приемниках и на необходимость более интенсивного их охлаждения.

При работе по отгонке осмия следует помнить, что пары четырехоксида осмия ядовиты, и следить за герметичностью аппаратуры. На случай аварии весь аппарат помещают в вытяжном шкафу.

После отгонки получают два продукта: 1) раствор и осадок, оставшиеся в перегонном кубе; 2) растворы в приемниках, содержащие осмий.

1. Содержимое перегонного куба пропускается через фильтр-пресс, где раствор отделяется от осадка (кремнезема и непрореагировавших частиц осмистого иридия). Этот осадок помещают в фарфоровые чашки, и кремнезем отмучивается от осмистого иридия. Кремнезем идет в плавку на веркблей; осмистый иридий присоединяется к следующей партии.

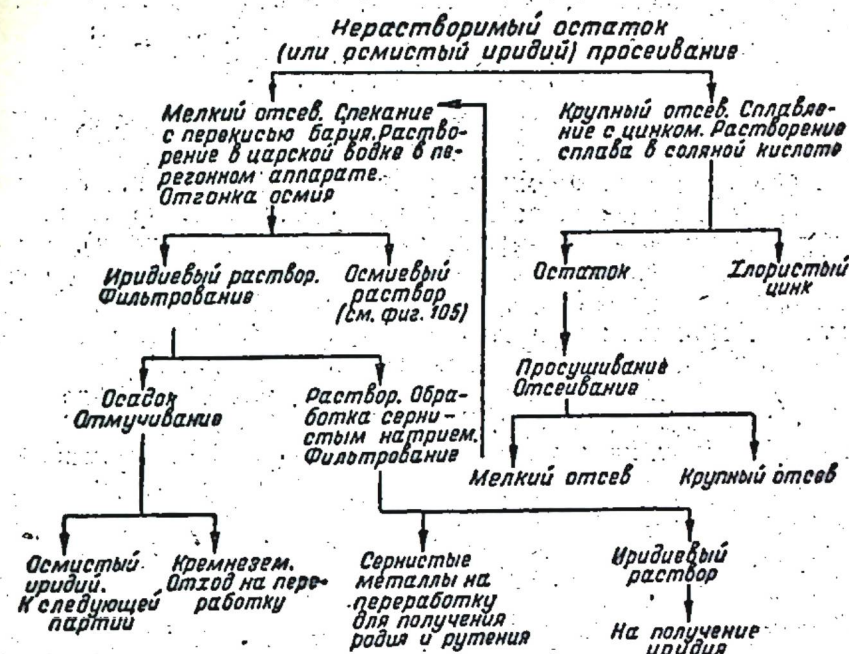
Нагретый фильтрат из фильтр-пресса подвергают действию серной кислоты для осаждения бария (избегать избытка серной кислоты). Полученный осадок сернокислого бария отделяется фильтрованием от иридиевого раствора.

Иридиевый раствор содержит, кроме иридия, платину, родий, рутений и неблагородные металлы. Его обрабатывают сероводородом так же, как это было описано при обработке маточных растворов. Сернистые металлы идут для получения родия и рутения. Из раствора получается иридий. Иридиевый раствор может быть обработан также и по нитритному способу Гиббса.

2. Осмиевые растворы, содержащие щелочной раствор четырехоксида осмия, объединяются (за исключением последнего — с сернистым натрием) для осаждения осмия.

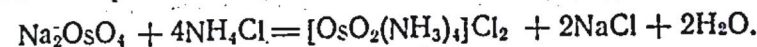
Схема переработки нерастворимого осадка и осмистого иридия с ходом последовательных операций дана на фиг. 104.

Получение осмия производится так. Щелочной раствор, содержащий четырехокись осмия, подвергается действию восстановителя (этилового спирта или раствора гипосульфита). Бурый осмие-



Фиг. 104. Схема переработки нерастворимого остатка и осмистого иридия

вый раствор переходит в яркофиолетовый, свойственный Na_2OsO_4 . Затем к этому раствору на холоду и при охлаждении котла, в котором происходит реакция, добавляют твердый хлористый аммоний. Происходит реакция:



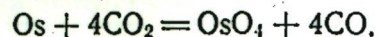
Выпадает светложелтая соль Фреми (осмилтетраминхлорид). Нельзя допускать избытка хлористого аммония, так как тогда образуется (вследствие реакции со щелочью) свободный аммиак, который будет переводить соль Фреми в другие аммиачные соединения, растворимые в воде.

Соль Фреми надо быстро отфильтровать от раствора, промыть слабым раствором соляной кислоты, просушить при 70—80° (не выше) и прокалить в закрытых тиглях в печи при 700—800° (так же, как прокаливают хлороплатинат).

Губчатый осмий может быть загрязнен кремнеземом (из посуды и реактивов), для удаления которого его обрабатывают в платиновых чашках раствором фтористоводородной кислоты (отдымливают). Затем его промывают раствором соляной кислоты (1:1) и просушивают.

Полученный губчатый осмий покрыт окислами; его восстанавливают в токе водорода (так же, как это делается с родием,

иридием и палладием). Охлаждение осмия надо вести тоже в токе водорода, так как с углекислым газом осмий реагирует:



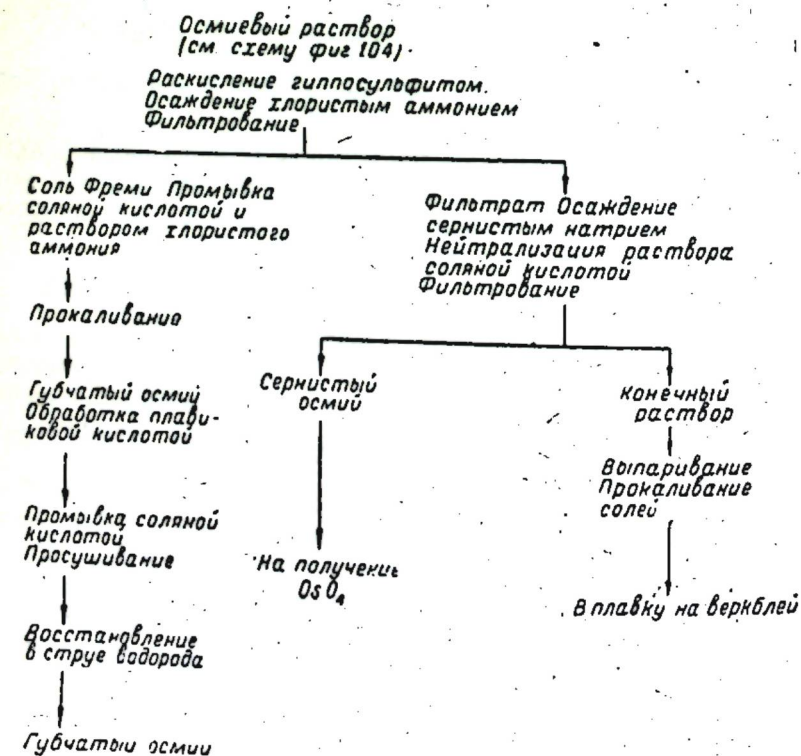
Полученный осмий обладает весьма высокой чистотой (99,8—99,9% Os) и не содержит серы.

Фильтрат от соли Фреми содержит до 10% перегнанного осмия. Для его осаждения к раствору приливают раствор сернистого натрия без избытка (контроль уксуснокислым свинцом). Осмий при этом полностью осаждается в виде сернистого соединения. Раствор нейтрализуют (при помешивании) разбавленной соляной кислотой. При этом сернистый осмий, склонный давать коллоидные взвеси, коагулирует и легко отфильтровывается.

Сернистый осмий прокаливают и получают осмий 2-го сорта с небольшой примесью серы. Большей же частью сернистый осмий перерабатывают на четырехокись осмия способом, описываемым ниже.

Фильтраты от осаждения сернистого осмия перерабатывают так же, как конечные растворы от других операций.

Схема хода операций получения осмия дана на фиг. 105.

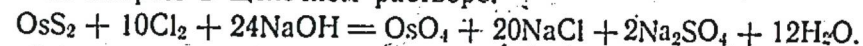


Фиг. 105. Схема получения осмия

Сернистый осмий можно перерабатывать двумя способами.

Первый способ заключается в том, что сернистый осмий загружают в перегонный аппарат (см. фиг. 101), заливают смесью соляной и азотной кислоты и подвергают перегонке, как было уже описано.

Второй способ, предложенный акад. И. И. Черняевым и С. Е. Красниковым, состоит в том, что сернистый осмий окисляется хлором в щелочном растворе:



Образующиеся при этой реакции натриевые соли высаливают из раствора OsO_4 , а последняя образует на дне тяжелый слой, легко перегоняющийся при нагревании. Процесс ведут в аппарате, изображенном на фиг. 106. В колбе приемника скапливается четырехокись осмия и конденсируются пары воды. Остальная часть OsO_4 , не успевшая задержаться в холодильнике и колбе, улавливается в поглотительных сосудах с раствором щелочи.

Полученную четырехокись осмия еще раз перегоняют с фосфорным ангидридом, в сухом виде ее разливают в ампулы и запаивают. Остаток в перегонном котле контролируют на отсутствие в нем осмия; при отсутствии осмия его сливают с конечными растворами.

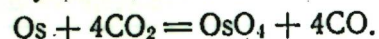
9. Получение рутения

Сернистые металлы, получаемые в процессе обработки нерастворимого остатка и осмистого иридия, а также сернистые металлы от переочистки иридия содержат рутений. Однако рутений там находится не в преобладающем над другими металлами количестве. Чтобы его сконцентрировать, сернистые металлы растворяют в царской водке, раствор выпаривают для удаления азотной кислоты, соли растворяют в слабой соляной кислоте и раствор фильтруют от нерастворившегося остатка. Этот остаток направляют для получения из него родия. Из раствора осаждают платину хлористым аммонием (платина 2-го сорта), затем раствор выпаривают до половины объема и окисляют азотной кислотой. Выпадает осадок иридной платины. Его отфильтровывают и также направляют на переаффинаж. Фильтрат от платины 3-го сорта снова выпаривают до трети первоначального объема и охлаждают. Выпадает осадок хлорометаллов, содержащий значительный процент $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$. Его отфильтровывают, прокаливают и получают так называемые «рутенистые остатки».

Фильтрат от хлорометаллов присоединяют к конечным растворам от других операций.

Рутенистые остатки спекают с перекисью бария так же, как было описано в разделе о родии. Спек измельчают и загружают в отгонный аппарат, схема которого изображена на фиг. 106. В приемную колбу и другие приемники наливают соляную кислоту. В последнюю склянку наливают раствор едкого натра и гипосульфита.

иридием и палладием). Охлаждение осмия надо вести тоже в токе водорода, так как с углекислым газом осмий реагирует:



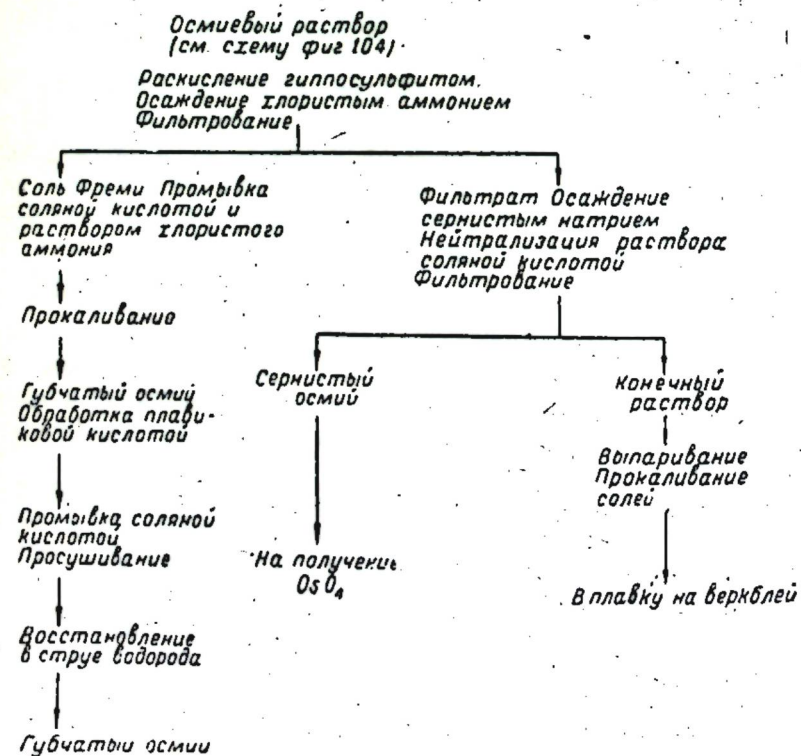
Полученный осмий обладает весьма высокой чистотой (99,8—99,9% Os) и не содержит серы.

Фильтрат от соли Фреми содержит до 10% перегнанного осмия. Для его осаждения к раствору приливают раствор сернистого натрия без избытка (контроль уксуснокислым свинцом). Осмий при этом полностью осаждается в виде сернистого соединения. Раствор нейтрализуют (при помешивании) разбавленной соляной кислотой. При этом сернистый осмий, склонный давать коллоидные взвеси, коагулирует и легко отфильтровывается.

Сернистый осмий прокаливают и получают осмий 2-го сорта с небольшой примесью серы. Большей же частью сернистый осмий перерабатывают на четырехокись осмия способом, описываемым ниже.

Фильтраты от осаждения сернистого осмия перерабатывают так же, как конечные растворы от других операций.

Схема хода операций получения осмия дана на фиг. 105.

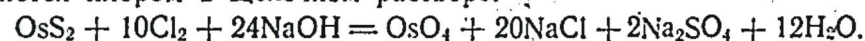


Фиг. 105. Схема получения осмия

Сернистый осмий можно перерабатывать двумя способами.

Первый способ заключается в том, что сернистый осмий загружают в перегонный аппарат (см. фиг. 101), заливают смесью соляной и азотной кислоты и подвергают перегонке, как было уже описано.

Второй способ, предложенный акад. И. И. Черняевым и С. Е. Красиковым, состоит в том, что сернистый осмий окисляется хлором в щелочном растворе:



Образующиеся при этой реакции натриевые соли высаливают из раствора OsO_4 , а последняя образует на дне тяжелый слой, легко перегоняющийся при нагревании. Процесс ведут в аппарате, изображенном на фиг. 106. В колбе приемника скапливается четырехокись осмия и конденсируются пары воды. Остальная часть OsO_4 , не успевшая задержаться в холодильнике и колбе, улавливается в поглотительных сосудах с раствором щелочи.

Полученную четырехокись осмия еще раз перегоняют с фосфорным ангидридом, в сухом виде ее разливают в ампулы и запаивают. Остаток в перегонном котле контролируют на отсутствие в нем осмия; при отсутствии осмия его сливают с конечными растворами.

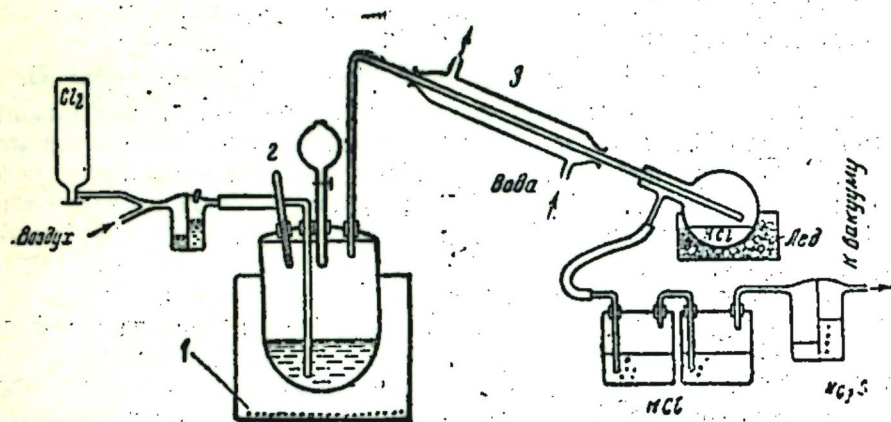
9. Получение рутения

Сернистые металлы, получаемые в процессе обработки нерастворимого остатка и осмистого иридия, а также сернистые металлы от переочистки иридия содержат рутений. Однако рутений там находится не в преобладающем над другими металлами количестве. Чтобы его сконцентрировать, сернистые металлы растворяют в царской водке, раствор выпаривают для удаления азотной кислоты, соли растворяют в слабой соляной кислоте и раствор фильтруют от нерастворившегося остатка. Этот остаток направляют для получения из него родия. Из раствора осаждают платину хлористым аммонием (платина 2-го сорта), затем раствор выпаривают до половины объема и окисляют азотной кислотой. Выпадает осадок иридийской платины. Его отфильтровывают и также направляют на переаффинаж. Фильтрат от платины 3-го сорта снова выпаривают до трети первоначального объема и охлаждают. Выпадает осадок хлорометаллов, содержащий значительный процент $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$. Его отфильтровывают, прокалывают и получают так называемые «рутенистые остатки».

Фильтрат от хлорометаллов присоединяют к конечным растворам от других операций.

Рутенистые остатки спекают с перекисью бария так же, как было описано в разделе о родии. Спек измельчают и загружают в отгоночный аппарат, схема которого изображена на фиг. 106. В приемную колбу и другие приемники наливают соляную кислоту. В последнюю склянку наливают раствор едкого натра и гипосульфита.

Загруженный спек смачивают полуторным объемом воды и хлорируют газообразным хлором до насыщения. Затем котел нагревают до 70—80°, и образующиеся пары четырехоксида рутения, уносимые просасываемой смесью воздуха и хлора, охлаждаются и улавливаются в приемниках. Когда отгонка RuO_4 прекра-



Фиг. 106. Аппарат для получения рутения:
1 — электронагреватель; 2 — термометр;
3 — холодильник

щается (это видно по отсутствию желтых капелек в холодильнике), слабо подкисляют содержимое котла, продолжая поддерживать температуру 70—80° и пропускать хлор. Отгонка четырехоксида рутения возобновляется. Когда она вновь прекратится, в котел вводят крепкий раствор щелочи, снова хлорируют и нагревают. Вновь начинается отгонка; по ее прекращении подкисляют содержимое котла, усиливая этим отгонку. Подщелачивание, подкисление и отгонку повторяют несколько раз до полного прекращения выделения паров RuO_4 ¹.

Хлорирование прекращают, продувают аппарат воздухом, разбирают его части. Остаток в котле отфильтровывают от кремнекислоты; к нему приливают серную кислоту для осаждения бария; сернокислый барий отфильтровывают. Фильтрат от сернокислого бария выпаривают до удельного веса 1,20 и из него осаждают платину хлористым аммонием (платина 2-го сорта). Фильтрат от платины обрабатывают раствором сернистого натрия при нагревании: осадок сернистых металлов содержит родий, платину, иридий и рутений. Он снова идет на получение рутения. Фильтрат присоединяют к конечным растворам.

Все рутениевые растворы из приемников (за исключением

¹ Метод с подкислением рекомендован И. И. Черняевым и С. Е. Красиковым.

последнего, контрольного, с гипосульфитом) соединяют, прибавляют к ним немного спирта и хлористого аммония и выпаривают досуха. Сухой остаток прокалывают. В чашке остается металлический рутений, покрытый окислами. Рутений прокалывают в трубчатой печи в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа. Иногда перед восстановлением водородом рутений обрабатывают плавиковой кислотой, чтобы избежать загрязнения его кремнекислотой.

Обработка бедных рутением остатков. В некоторых случаях платина 3-го сорта и рутениевые остатки содержат очень немного рутения (менее 5%). Тогда для извлечения рутения можно применить следующий способ, рекомендованный Сен-Клер-Девилем и Дебре (1861). Сплавляют губку металлов со смесью солей (три части едкого калия и одна часть селитры) в закрытом серебряном или лучше золотом тигле. Сначала доводят до спокойного плавления смесь солей и уже затем вводят металлическую массу, тотчас же накрывая тигель во избежание разбрызгивания. Операция совершается в муфельной печи при темнокрасном калении и продолжается 1½—2 часа, причем время от времени содержимое тигля перемешивают серебряной мешалкой. После охлаждения массу выщелачивают холодной водой. Рутеновокислый калий дает раствор красного цвета, иридий в главной массе остается в осадке. Жидкость отделяют от остатка декантацией. Этот остаток содержит еще более или менее значительные количества рутения. Его промывают слабым раствором хлорноватокалиевой соли до прекращения окрашивания промывных вод в красный цвет. Затем остаток выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой, для извлечения едкого калия, после чего прокалывают его в муфельной печи в горшке из огнеупорной глины. Прокаленную массу обрабатывают в фарфоровой чашке сначала горячей водой, потом очень разбавленной соляной кислотой, чтобы освободиться от малейших следов солей калия. Оставшийся иридий отфильтровывают, сушат и прокалывают возможно сильно в графитовом тигле.

Раствор, содержащий рутений (с небольшой примесью иридия), после подкисления серной кислотой восстанавливается цинком; после полного восстановления получается черный порошок, который отделяют от жидкости декантацией, промывают горячей водой и выщелачивают; он представляет собой рутениевую чернь, т. е. нечистый рутений.

10. Другие методы обработки осмистого иридия и платиновых остатков

Способ Велера. Этим способом можно обрабатывать измельченный осмистый иридий и нерастворимые остатки.

Нерастворимый остаток смешивают с равным количеством поваренной соли и помещают в трубку из тугоплавкого стекла или

фарфора, которую в свою очередь помещают в газовую печь, подобную печи для органического анализа. В трубку пропускают ток хлора. Температура поддерживается примерно 480° . Хлор действует на металлы, превращая их в хлористые соединения. Осмий при этом окисляется и улетучивается в виде четырехоксида, которую собирают в приемниках, подобных описанным. Через несколько часов, когда осмий перестает лететь, нагревание и пропускание хлора прекращают и хлористые металлы выщелачивают разбавленной соляной кислотой. Таким способом можно перевести в раствор только часть исходного материала; не поддавшийся хлорированию металл отделяют от раствора и снова хлорируют.

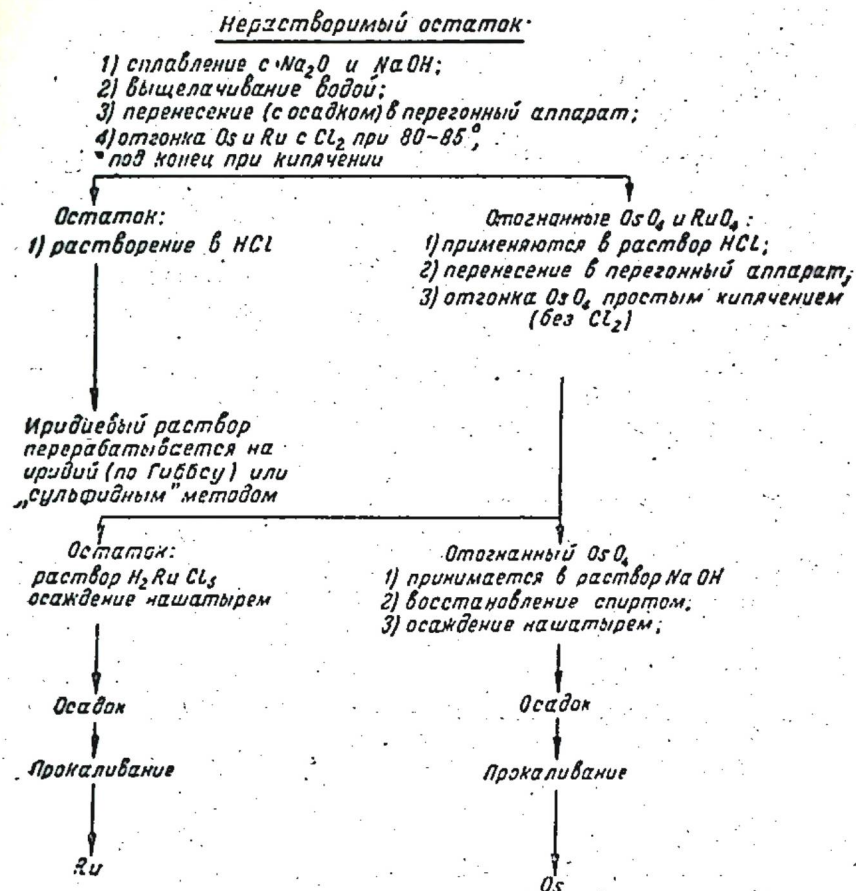
Дальнейшая переработка раствора может быть произведена согласно описанию, приведенному выше.

Этим же способом можно обрабатывать нерастворимую чернь для перевода ее в растворимое состояние.

Способ Берцелиуса и Фреми. Способ основан на выжигании осмия из его сплава с иридием в токе воздуха или кислорода при температуре красного каления. Для этого измельченный осмистый иридий или нерастворимый остаток смешивают с равным количеством селитры и помещают в фарфоровой или тугоплавкой стеклянной трубке в печь. Пары четырехоксида осмия улавливают в приемники. Оставшийся после выжигания осмия порошок обрабатывают, как нерастворимую чернь.

Способ Лейдье и Кеннессена. Этот способ основан на применении перекиси натрия. Измельченный осмистый иридий или нерастворимый остаток сплавляют при возможно низкой температуре в никелевых тиглях со смесью равных частей перекиси натрия и едкого натра. Расплавленную смесь время от времени помешивают никелевым шпателем. По прошествии получаса окисление заканчивается, содержимое тигля выливают, охлаждают и затем выщелачивают водой. Осмий и рутений при этом переходят в раствор. Раствор вместе с осадком помещают в перегонный аппарат, сгущают, если нужно, до меньшего объема, насыщают раствором на холоду хлором и медленно поднимают температуру до 80° , не прекращая тока хлора. Осмий и рутений улетучиваются; их собирают в приемник с разбавленной соляной кислотой.

Оставшийся в перегонном аппарате осадок, содержащий главным образом иридий, растворяют в соляной кислоте и далее раствор обрабатывают или так, как было описано выше, или по способу Гиббса. Осмий-рутениевый раствор переносят в перегонный аппарат и кипячением (без тока хлора) отгоняют осмий, который легко улетучивается из кислого раствора. Рутений же с соляной кислотой образует соединение H_2RuCl_5 и более не летит. Осмий принимают в щелочной раствор и осаждают затем в виде OsS_2 или $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, как было описано. Схема метода приведена на фиг. 107.



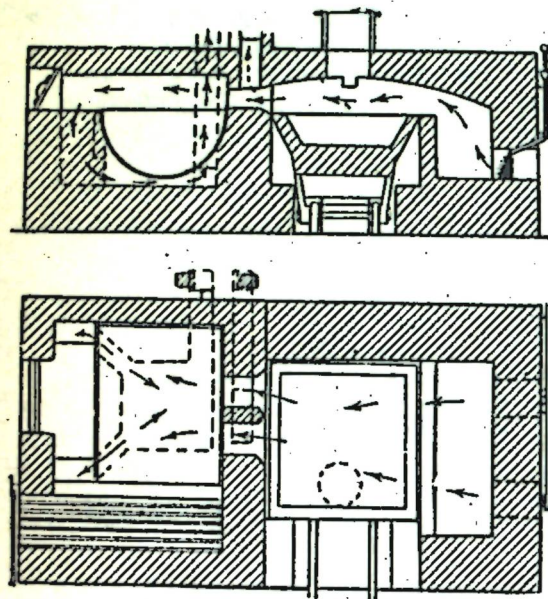
Фиг. 107. Схема разделения металлов при обработке нерастворимых остатков (по Лейдье и Кеннессену)

11. Конечные растворы и другие отходы и их переработка

В результате операций аффинажа платины и ее спутников получают чистые металлы, оборотные материалы, платина 2-го сорта, различного рода сульфидные осадки и т. п. и отходы: конечные растворы, соли (серноокислый барий, хлористый натрий), кремнезем и др. Эти отходы не могут быть выброшены, так как содержат небольшие количества благородных металлов. Обрабатывать все эти материалы каждый в отдельности нет смысла. Поэтому делают так: конечные растворы выпаривают досуха и соли прокаливают в отражательной печи при 800° , смешав их с углем в отношении 4 : 1. Последнее необходимо для разложения солей. Прокаливание ведут в печи, устройство которой изображено на фиг. 108. В этой печи отходящие газы используют для обогрева котла для выпаривания растворов (на чертеже слева). После прокаливания соли

измельчают в шаровой мельнице и выщелачивают водой. В раствор переходят сернистые и хлористые натриевые соли, не содержащие благородных металлов.

Соли отделяют от раствора и подсушивают. Их смешивают с измельченными твердыми отходами — шамотовым боем, гидратами



Фиг. 103. Печь для прокаливания отходов

ми окиси железа (получаемыми при высаживании железа из конечных растворов аммиаком, см. схемы фиг. 94 и 95) и др., а также с флюсами и глетом. Шихту переплавляют в тиглях или печах (отражательной или шахтной) на веркблей. Получается шлак, почти свободный от металлов платиновой группы, и веркблей, концентрирующий все благородные металлы. Шлак обычно еще раз переплавляют с добавкой глета и восстановителя, после чего его можно направить на свинцовый завод.

Веркблей расплавляется и гранулируется. Гранулы помещают в котлы и разваривают в сильно разбавленной азотной кислоте. Раствор содержит большую часть свинца и очень немного благородных металлов. В осадке — благородные металлы с малым количеством свинца. Эти металлы под названием «родистых остатков» присоединяют к материалам, идущим на получение родия.

Азотнокислый раствор обрабатывают щелочью и содой для осаждения свинца в виде гидрата окиси и углекислого свинца. Осадок отфильтровывают, сушат и применяют в плавке на веркблей вместо глета при обработке следующей партии отходов.

Фильтрат выпаривают до сухих солей и присоединяют к следующей партии отходов или же обрабатывают сернистым натрием и отфильтровывают медистый сернистый осадок, а раствор выпаривают, и соли присоединяют к отходам.

Возможен также и следующий способ обработки отходов. На практике он был введен по предложению акад. И. И. Черняева, О. Е. Звягинцева, В. В. Лебединского и А. М. Рубинштейна и дал хорошие результаты.

Отходы и сухие соли смешивают с флюсами и медью и плавят в отражательной печи. Медь является превосходным коллектором

благородных металлов, и в нее собираются все металлы платиновой группы. Шлак спускают из печи и, если надо, еще раз переплавляют с медью. После этого он может идти в отвал.

Из меди отливают аноды, и медь подвергается электролизу при обычных условиях. Шлам, содержащий все благородные металлы, собирают, отделяют от скрапа и перерабатывают, как осаждаемые металлы. Электролит и катодная медь, как показала практика, не содержат благородных металлов.

12. Аппаратура и устройство аффинажных цехов для переработки сырой платины

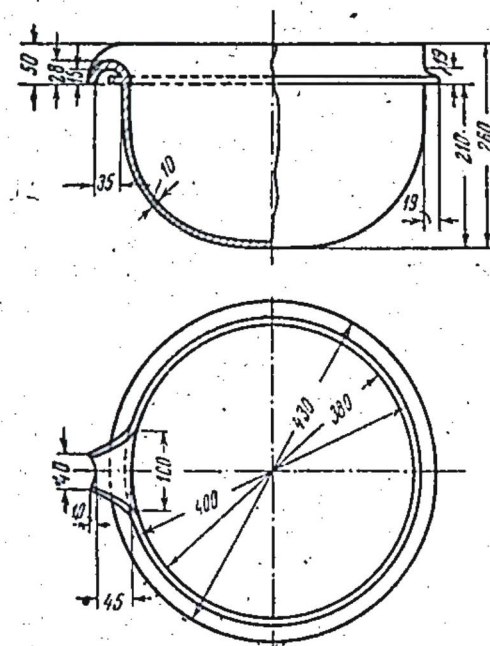
Как видно из описания процессов аффинажа сырой платины, аффинажные цехи являются укрупненной лабораторией, где все обычные лабораторные операции (растворение, фильтрование, выпаривание, осаждение, прокаливание, сушка и т. п.) идут в несколько большем масштабе, чем это делается при препаративных лабораторных работах.

Большая часть аппаратуры была уже упомянута при описании соответствующих процессов, при которых она применяется. Здесь нужно дополнить эти сведения некоторыми второстепенными деталями.

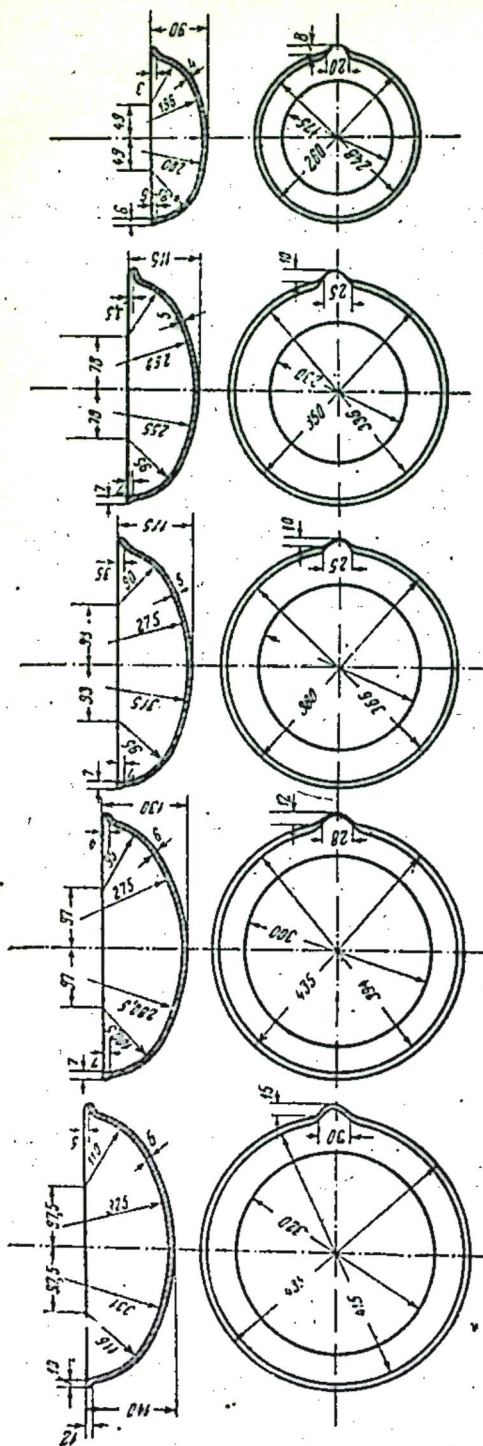
Выпаривание, растворение и другие операции, проводимые в небольших масштабах (как, например, добывание спутников платины), не требуют больших 30-литровых котлов. При этих операциях можно пользоваться чашами и колбами меньшего размера.

На фиг. 109 и 110 приведены чертежи наиболее употребительной аффинажной посуды. Для хранения больших количеств растворов весьма удобны железные баки, гуммированные изнутри.

Растворы избегают переносить в котлах или в бутылках. Движение растворов осуществляется через резиновые шланги при помощи вакуума или сжатого воздуха. Кислоты должны доставляться в аффинажные цехи по трубам (гуммированным изнутри) или по стеклянным толстостенным трубкам и резиновыми шлангами при помощи турил.



Фиг. 109. Фарфоровый котел на 20 л



Фиг. 110. Фарфоровые чашки разных размеров

Сора, а также использованные тряпки, спецодежда и пр. должны быть сожжены и обработаны вместе с отходами. Все сточные воды и вентиляционные газы должны быть очищены (см. главу об аффинаже серебра и золота).

К помеще-
ниям цехов аффи-
нажа платино-
вых металлов
должны быть предъ-
явлены те же требо-
вания, что и к це-
хам аффинажа сере-
бра и золота. Но,
кроме того, надо
указать, что при при-
менении сероводоро-
да оперировать с
ним необходимо в
отдельных помеще-
ниях с хорошей вен-
тиляцией. Попадание
сероводорода в по-
мещения, где нахо-
дятся платиновые и
палладиевые раство-
ры, недопустимо, так
как на поверхности
растворов от серово-
дорода появляется
пленка сернистого
осадка.

Сероводород рационально получать, смешивая растворы сернистого натрия и серной кислоты.

Растворы хлористого аммония, нитрита натрия и дру-

гих солей необходимо готовить и очищать в особом помещении и доставлять в аффинажные цехи в готовом виде.

Для постоянного контроля над ходом операций в цехах должны быть соответствующие лабораторные приспособления, посуда и реагенты.

Ввиду того, что при аффинаже платины и ее спутников получаются многочисленные полупродукты, которые накапливаются и потом опять идут в аффинаж, целесообразно иметь цеховую кладовую, оборудованную весами, сейфами и другими необходимыми предметами. При кладовой должно быть помещение и оборудование для взятия проб для анализа различных полуфабрикатов и растворов.

Дробильная и измельчающая аппаратура должна быть защищена от пыли.

ГЛАВА IV

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА НИКЕЛЯ

Получение платины и ее спутников из никелевых шламов затрудняется тем, что содержание их в этом материале весьма мало. Поэтому необходимо проделать предварительные операции обогащения шламов. Это обогащение обычно ведут в несколько стадий. Первые стадии проводят на металлургических заводах, где шламы получаются, и все отходы поступают обратно в металлургический процесс. Другие стадии проводят на аффинажных заводах.

1. Обогащение никелевых шламов в Порт-Кольборн

Производство никеля в Канаде сосредоточено на немногих крупных предприятиях. Металлургический завод Копер-Клифф перед мировой войной (1939) выпускал 80% мировой добычи никеля. Выплавляемый на этом заводе черновой никель направляется на электролитическую очистку на специальный завод в Порт-Кольборн, расположенный у озера Онтарио в 40 км от Ниагарского водопада. На этом заводе получают чистый никель и как побочный продукт — шлам, содержащий благородные металлы (0,5—0,8%).

Шлам имеет следующий состав: 35% Ni, 20% Cu, 2—3% Fe, остальное — кремнезем, углерод, сернокислый свинец и пр. Этот шлак настолько беден благородными металлами, что перерабатывать его на аффинажном заводе нецелесообразно. Кроме того, никель и медь, в нем заключающиеся, лучше всего могут быть использованы на месте. Поэтому обогащение шлама проводится на электролитном заводе.

Его подсушивают, смешивают с углем в количестве, достаточном для восстановления никеля и меди, и плавят в отражатель-

ных печах малого размера ($15\frac{1}{2} \times 5$ футов), отапливаемых нефтью и вмещающих до 9 т шлама. Выплавленный металл, сосредоточивающий в себе все благородные металлы, отливают в новые аноды, носящие название анодов благородных металлов. Эти аноды подвергают вторичному электролизу в отдельных ваннах с электролитом из сернокислого никеля. В результате вторичного электролиза получается катодный никель, скрап и шлак. Скрап отсеивают от шлама и возвращают в анодную плавку, а обогащенный вторичным электролизом шлак подвергают еще одной операции для удаления меди. Шлак обрабатывают крепкой серной кислотой, промывают, сушат и направляют в Лондон на завод Актон для аффинажа.

При плавке первых шламов на аноды ошлаковываются нематаллические примеси и часть меди и никеля. При вторичном электролизе из шлама уходит никель и частично медь. Наконец, при обработке серной кислотой растворяется медь, часть оставшегося никеля и железа.

После всех этих операций шламы обогащаются благородными металлами настолько, что содержание в них этих металлов поднимается до 45—60%.

При обработке серной кислотой некоторая часть металлов платиновой группы растворяется. Этот раствор после его использования для обработки шламов разбавляют и восстанавливают. Очищенный от благородных металлов раствор используют в качестве электролита для электролиза меди.

Схема работы завода Копер-Клифф приводится на фиг. 111.

2. Обогащение шламов из Клейдаче

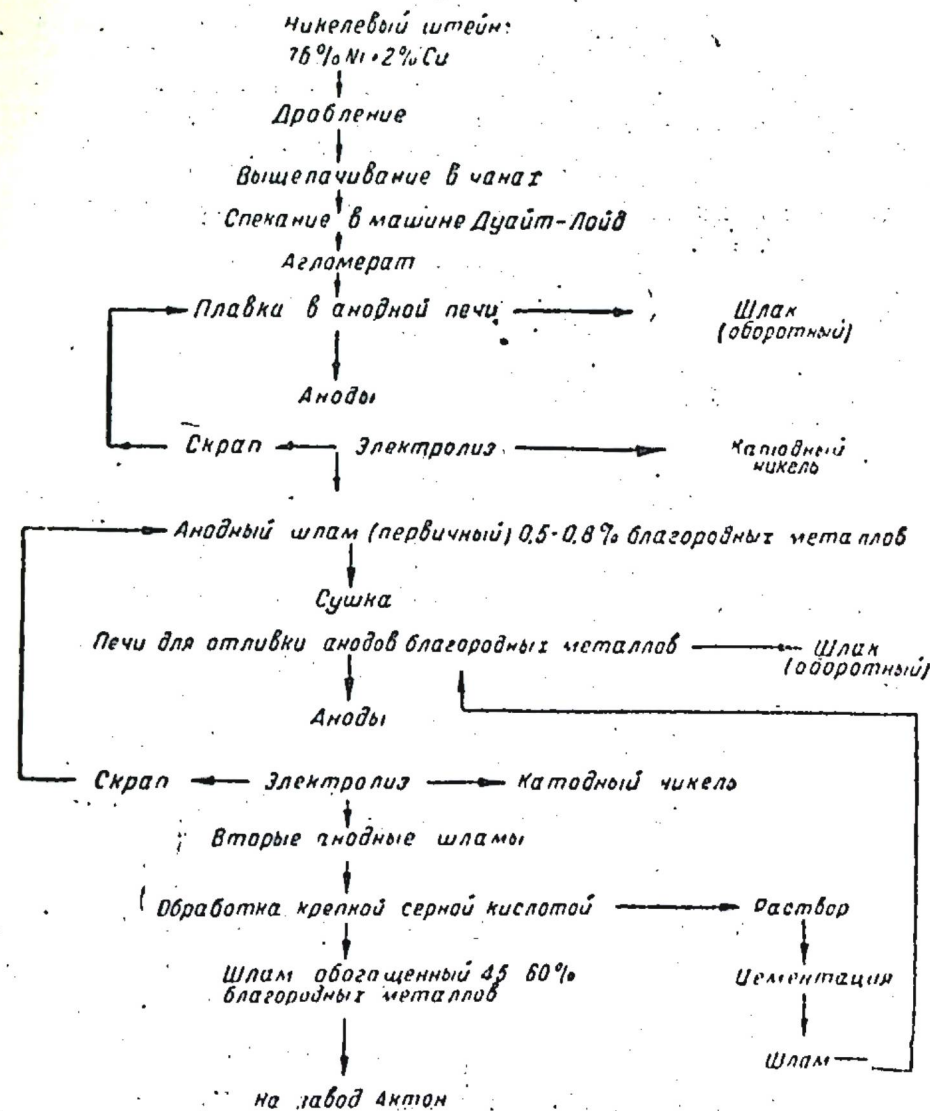
Часть никеля в Канаде получается методом Монда через карбонил никеля.

В результате этого процесса завод выдает чистый никель и остатки, содержащие все примеси, бывшие в черновом металле, в том числе и благородные металлы.

Содержание благородных металлов в этих остатках в сумме составляет около 4%.

Эти остатки направляют на аффинажный завод Актон в Лондоне и там подвергают предварительному обогащению следующим образом. Их плавят с глетом и содой в небольшой отражательной печи вместимостью всего около 100 кг. Крышки печей изготовляют из массивных кусков дуралюмина, а под — из магнезитовых кирпичей «марболит». В результате работы печей получается веркблей и шлаки, содержащие небольшие количества благородных металлов. Их отправляют для переработки в Канаду на никелевый завод.

Полученный веркблей отливают в слитки; он поступает на купеляцию в газовый трейбофен емкостью около 100 кг. Свинiec окисляется вдуваемым в печь воздухом. Для этого служит неболь-



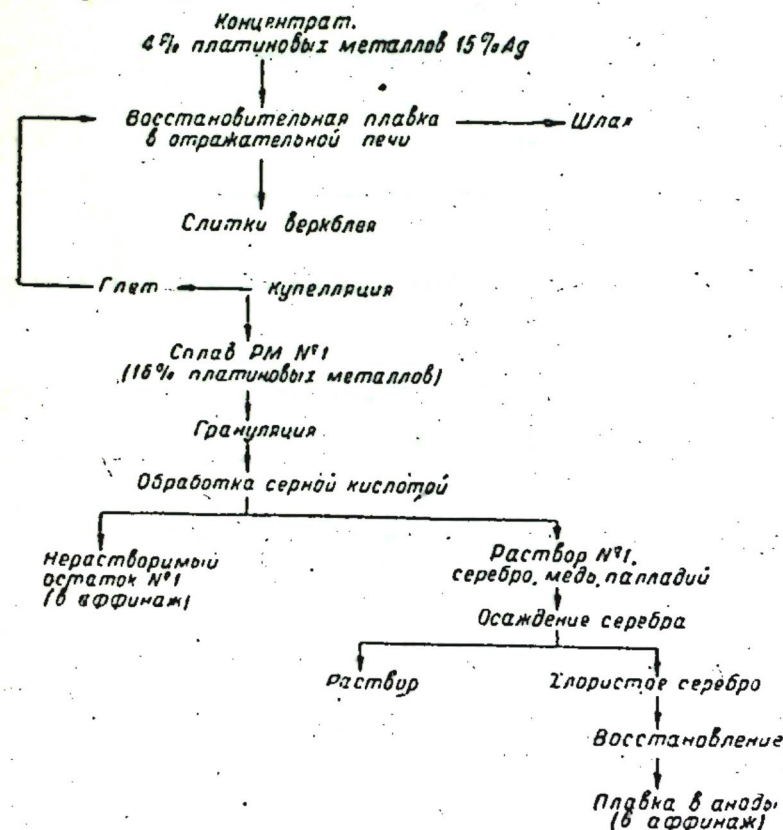
Фиг. 111. Схема работы завода Порт-Кольборн

шой компрессор производительностью 16 м³/мин. Получаемый глет сливается и идет в оборот. В результате трейбования получается продукт, в четыре раза более богатый, чем поступившие концентраты. Этот продукт гранулируют выливанием в воду и получают сплав, обозначаемый «РМ № 1».

Газы от отражательной печи и из трейбофена, прежде чем выйти наружу, проходят скрубберы для очистки от пыли.

Гранулированный сплав «РМ № 1», состоящий на 80% из серебра, обрабатывают горячей крепкой серной кислотой, которая растворяет серебро и частично палладий. Серебро осаждают из раствора в виде хлористого серебра и направляют на восстановление и плавку. Из раствора осаждают палладий медью и объединяют с нерастворившимся в серной кислоте остатком металлов платиновой группы. Этот остаток направляют в аффинаж.

Схема обогащения концентрата с завода в Клейдаче приведена на фиг. 112.



Фиг. 112. Схема обогащения концентрата из Клейдаче

Обогащение шламов таким способом выгодно только потому, что концентрат из Клейдаче содержит большой процент серебра (15%) и значительное количество свинца¹ (до 50%).

При других условиях, при большом проценте никеля в исходном материале более выгоден описанный выше вторичный электролиз шламов.

¹ При плавке на веркблей этот свинец восстанавливается по реакции:

$$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbO} + \text{CO}_2$$

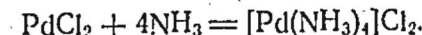
3. Аффинаж обогащенных шламов на заводе Акстон (Лондон)

Получение платины и палладия из обогащенных шламов совершенно подобно получению этих металлов из сырой платины. Поэтому нет надобности описывать все процессы подробно.

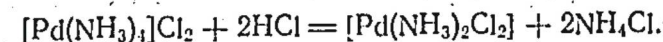
Обогащенный шлам подвергают действию царской водки; растворы выпаривают для удаления азотной кислоты; соли растворяют в воде, подкисленной соляной кислотой. Нерастворившийся остаток отфильтровывают. Раствор содержит очень незначительное количество иридия, так как исходный материал (никелевая руда) его почти не содержал. Поэтому операция «доводки» растворов здесь не нужна. К раствору приливают раствор серно-кислой закисной соли Fe в количестве, достаточном для восстановления золота, и кипятят. Восстановившееся золото отфильтровывают, промывают и направляют в аффинаж электролизом.

В фильтрат от золота прибавляют хлористого аммония для осаждения платины. Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают, промывают и прокалывают до губчатой платины. Она еще не совсем чиста. Ее растворяют в царской водке, из раствора выделяют азотную кислоту выпариванием и снова осаждают платину хлористым аммонием. Второй хлороплатинат уже чист, и при прокаливании из него получается чистая губчатая платина (99,93%).

Раствор после отфильтрования первого хлороплатината содержит палладий. Этот раствор обрабатывают избытком аммиака и получают тетраминпалладийхлорид:



При добавлении соляной кислоты из раствора выпадает малорастворимый осадок палладозаминна:



Полученный палладозамин не чист. Его отфильтровывают, промывают, снова растворяют в аммиаке и осаждают соляной кислотой. После прокалывания получают губчатый палладий, содержащий 99,94% Pd.

Фильтрат от палладия и сернокислый раствор после осаждения серебра содержат еще значительное количество металлов платиновой группы. Эти растворы подвергают энергичному восстановлению цинком или железом. Полученные осажженные металлы объединяются с нерастворимым остатком от растворения в царской водке. Кроме благородных металлов, эти остатки содержат сернокислый свинец, кремнезем, медь, никель и другие примеси. Поэтому оказалось целесообразным освободить благородные металлы от примесей плавкой со свинцом и серебром, отшлакованием части примесей и концентрацией благородных металлов в веркблей. Веркблей, называемый сплавом «РМ № 2», подвергают трейбованию. Оставшийся серебряный сплав обрабатывают серной кислотой для

удаления серебра и части палладия. Раствор идет на обработку вместе с таким же раствором от обогащения.

Нерастворимый в серной кислоте остаток (концентрат) идет на получение содержащихся в нем родия, иридия и рутения.

Схема переработки обогащенного шлама на заводе Актон приведена на фиг. 113. Она является продолжением схемы фиг. 112.

Нерастворимый остаток, содержащий родий, иридий и рутений, может быть переведен в раствор одним из трех способов:

1) смешением с хлористым натрием и обработкой хлором при температуре красного каления и последующим выщелачиванием водой;

2) сплавлением со смесью перекиси натрия с едким натром (1:2) с последующим выщелачиванием водой соединений рутения и растворением в соляной кислоте остальных металлов;

3) спеканием с перекисью бария и растворением в соляной кислоте.

Обычно эти остатки весьма трудно поддаются реагентам и приходится повторять операции для полного растворения.

Из полученных растворов родий, иридий, рутений и остатки платины и палладия могут быть разделены описанными выше методами: иридий — в виде хлорoirидата аммония, который потом может быть очищен; родий — в виде пентаминхлорида, триаминхлорида или аммонийнонатриевого гексанитрита; рутений, который может быть отогнан в виде четырехоксида.

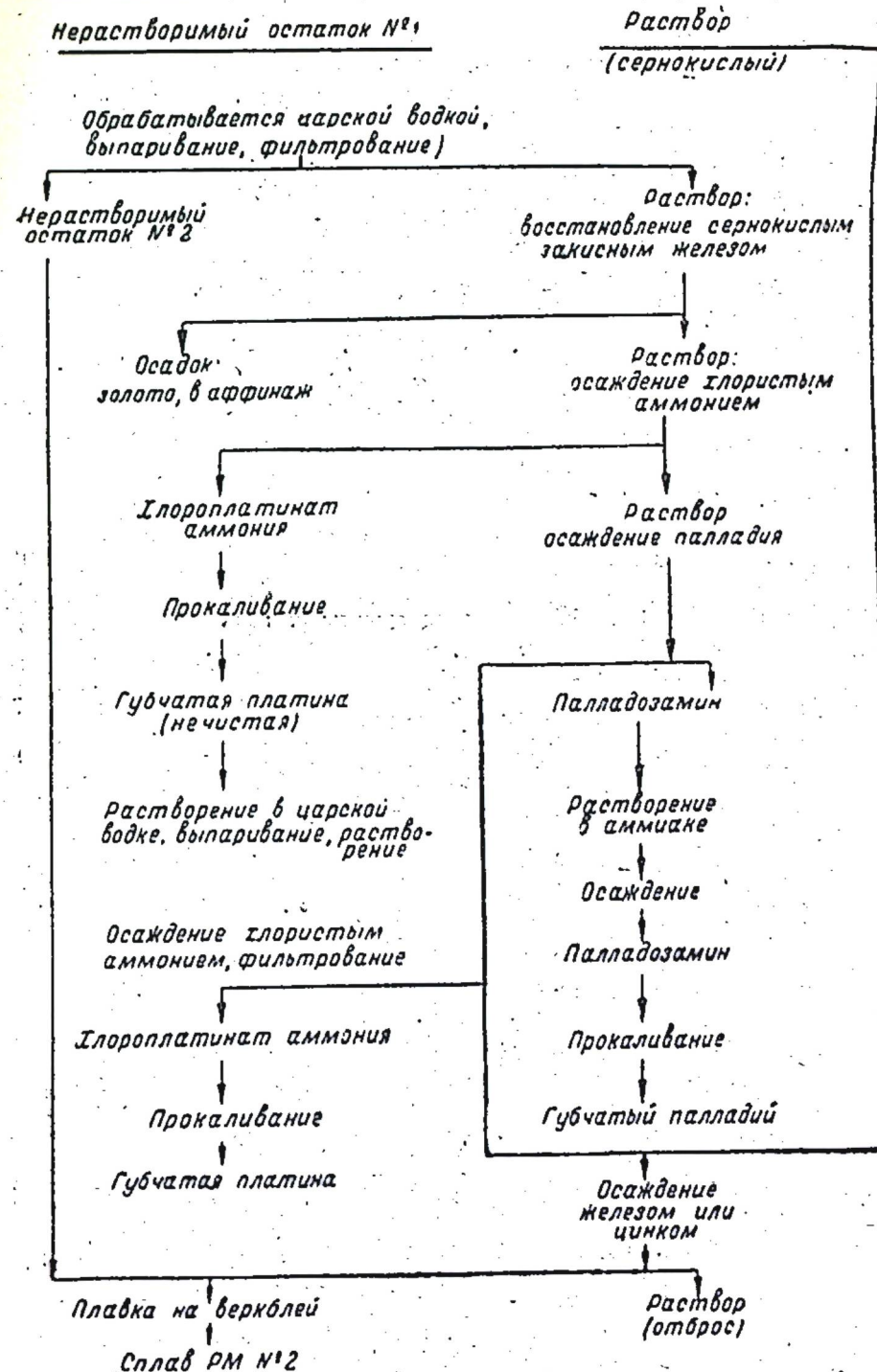
Если в концентрате преобладает родий, то бывает целесообразно выделить его в первую очередь. Для этого сплавляют концентрат с кислым сернокислым натрием при температуре 400—500° в фарфоровых чашках или кварцевых сосудах. При продолжительном (6—8 час.) действии NaHSO_4 на родий он переходит в сернокислую соль и может быть выщелочен горячей водой. Иридий, рутений и платина при этом в раствор не переходят.

Сернокислый раствор родия, содержащий также и другие металлы, легко растворимые в серной кислоте (медь, железо и т. п.), кипятят с избытком соляной кислоты для перевода родия в хлористые соединения, и родий может быть выделен по одному из рекомендованных выше способов.

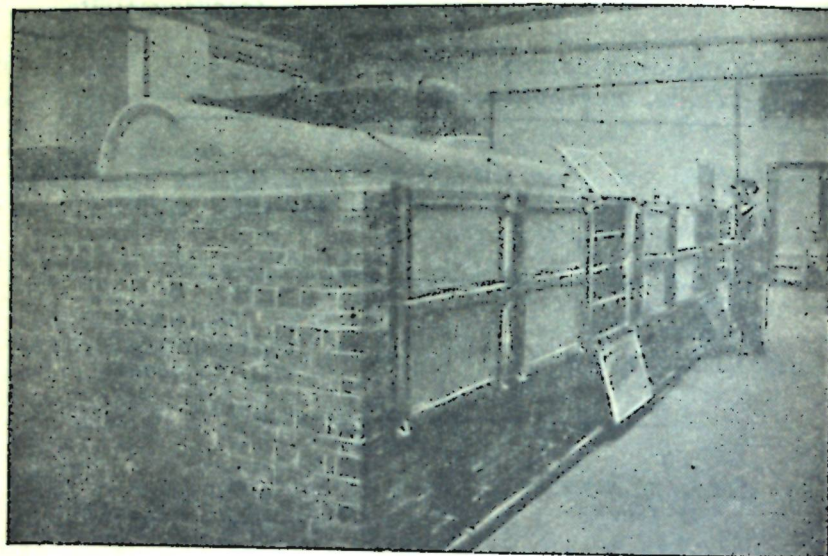
Сплавлением с пиросульфатом нельзя перевести в раствор весь родий; значительная часть его всегда будет находиться в остатке с иридием. Поэтому более выгодно переводить в раствор весь концентрат и последующими операциями разделять металлы.

4. Устройство и аппаратура завода Актон

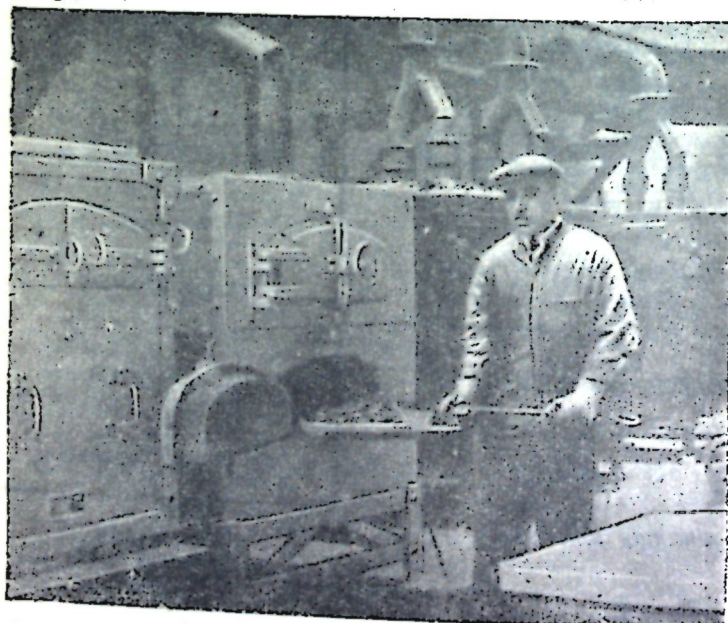
Платино-аффинажный завод в Лондоне Актон аффинирует благородные металлы, получая их из сырья, доставляемого из Канады (завод в Порт-Кольборн и Клейдаче), а также из Южной Америки, Южной Африки и других стран.



Фиг. 113. Схема процесса получения платины и палладия на заводе Актон



Фиг. 114. Многокамерная сушильная печь



Фиг. 115. Газовая муфельная печь для прокаливания хлороплатината аммония, палладозаминна и др.

Платино-аффинажный цех подразделяется на два отделения: 1) печное отделение; 2) отделение мокрого процесса.

В печном отделении установлены печи для плавки концентратов из Клейдаче с содой и свинцом и трейбофены. Эти печи, как было сказано, весьма невелики (на 100 кг каждая). Для нагнетания воздуха в трейбофены установлены компрессоры производительностью 16 м³/мин.

В этом же отделении установлено три больших газовых горна для тигельной плавки серебра, восстановления хлористого серебра и т. п. Кроме того, имеются другие газовые маленькие горны для переработки промежуточных продуктов.

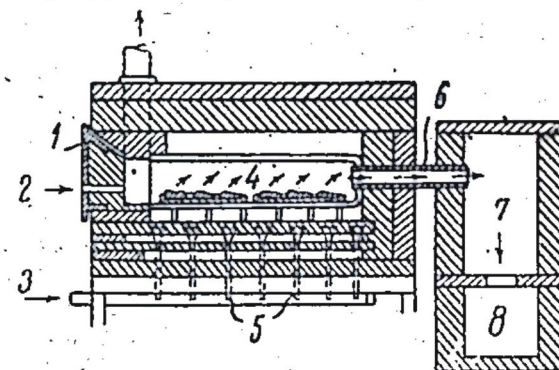
Для просушивания всевозможных остатков установлена многокамерная газовая печь, устройство которой ясно видно на фиг. 114. Температура в камерах регулируется с помощью автоматических терморегуляторов.

Прокаливание хлороплатината, палладозаминна и других осадков, требующих высокой температуры для разложения, производится в муфельной газовой печи, изображенной на фиг. 115. Разрез этой печи схематично изображен на фиг. 116.

Высушенная соль, подлежащая разложению, помещается в ящики из плавленого кварца, которые устанавливают в муфеле. Постепенно повышают температуру и выдерживают некоторое время 310—370°, после чего ее поднимают до 900°, чтобы нацело удалить хлористый аммоний. Для предохранения от потерь соль завертывают в фильтровальную бумагу.

Выделяющиеся при разложении солей летучие вещества удаляются через трубу из нержавеющей стали «кронит» в осадительную камеру, где оседает большая часть хлористого аммония. Далее газы поступают в боров, который ведет их к скрубберам, орошаемым раствором соды. Во избежание закупорки кронитовой трубы осадком хлористого аммония, ее подогревают небольшой газовой горелкой.

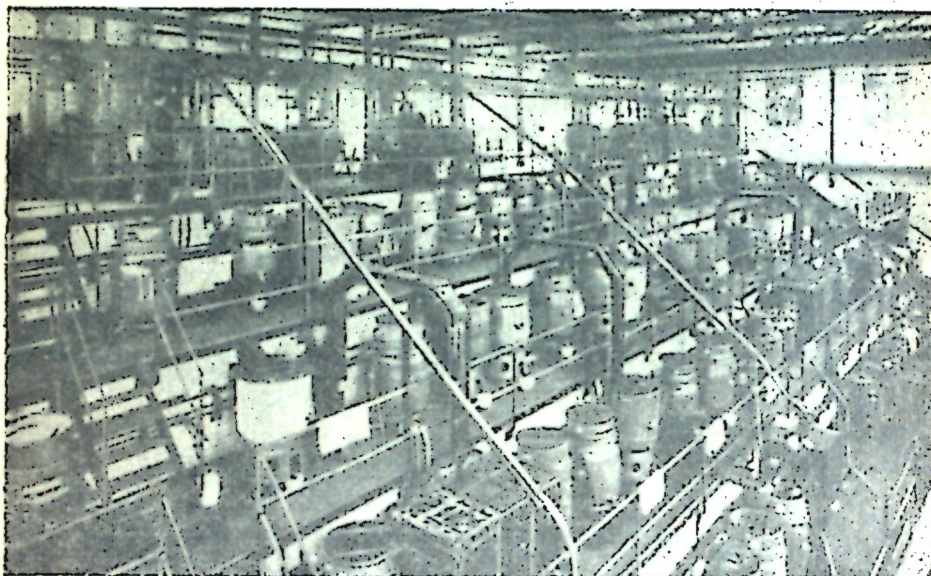
Для шихтовки материалов, поступающих в плавку, установлены железные столы.



Фиг. 116. Разрез печи для прокаливания хлороплатината:

1 — дверца; 2 — воздух; 3 — газ; 4 — муфель; 5 — горелки; 6 — кронитовая труба; 7 — осадительная камера; 8 — боров

Отделение мокрого процесса находится в специально отстроенном для этого здании. Основная особенность отделения состоит в расположении аппаратуры в шесть ярусов (фиг. 117). Последовательные стадии аффинажа ведут так, что растворы поступают самотеком с верхнего яруса в нижний. Если



Фиг. 117. Общий вид отделения мокрого процесса на заводе Актон

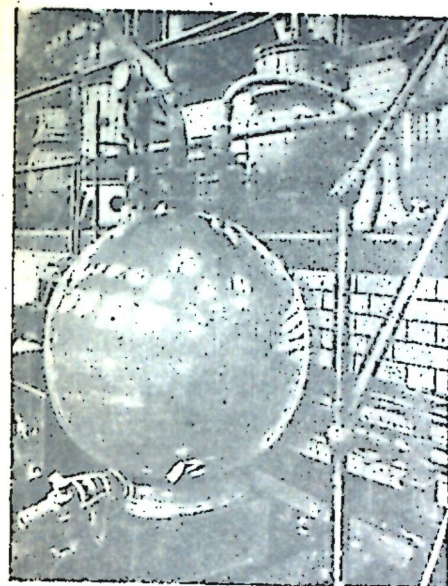
операции требуют большего числа стадий, чем пять, то раствор может быть при помощи турил поднят снова на один из верхних ярусов. Таким способом перекачки растворов сводятся к минимуму. Подъем растворов осуществляется при помощи кислотоупорных пневматических чанов (турил), один из которых изображен на фиг. 118.

Стены помещения выложены белым глазурованным кирпичом, а полы сделаны из химически пассивного асфальта. Пар, вода, вакуум и сжатый воздух подаются во все ярусы. Два мостовых крана на 0,5 т с пролетом 12,5 м обслуживают все части рабочей площади.

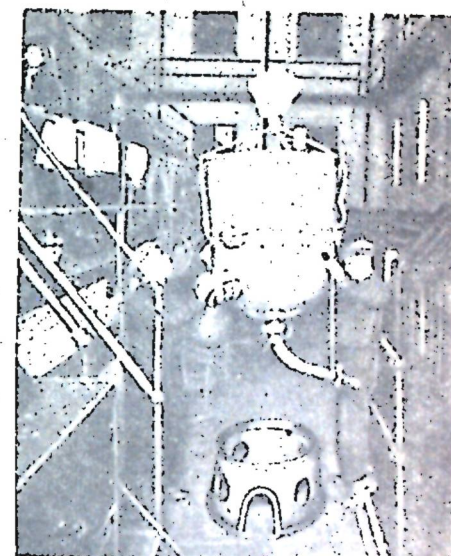
Пространство под террасообразной площадью используется для установки скрубберов и для складов материалов.

Для освежения и фильтрации воздуха помещений имеется общая вытяжная и приточная вентиляция. На крыше здания установлен вентилятор Робертса, работа которого дополняется приточной вентиляцией.

Для процессов мокрого аффинажа, связанных с применением кислот, обычно употребляется химическая керамиковая посуда. Имеются два главных вида этой посуды: смесители, или котлы,



Фиг. 118. Турило из кислотоупорного материала



Фиг. 119. Установка керамикового котла

емкостью до 375 л (фиг. 119) и вакуумные фильтры до 300 л (фиг. 120).

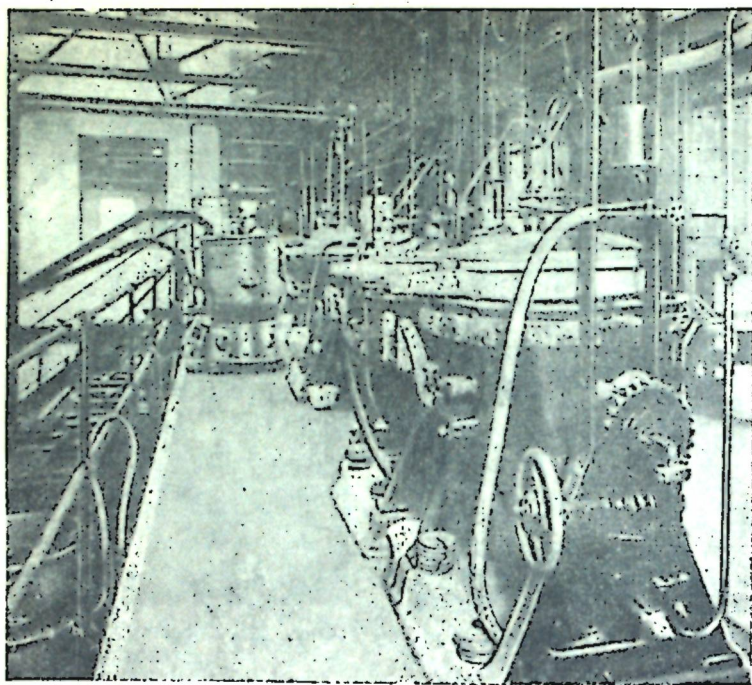
Обработка концентрата царской водкой ведется в керамиковых котлах емкостью 140 л, обогреваемых паром (фиг. 121). При этом быстро достигается температура 90°, необходимая для скорого растворения тонкозернистого материала. Устраняются толчки, неизбежные при другом способе нагрева, когда пары и газы скапливаются под осевшим на дно тяжелым осадком.

Во время растворения котлы закрывают крышками с отверстием для отвода газов через резиновый шланг в вытяжную керамиковую трубу, продолженную у потолка (фиг. 122).

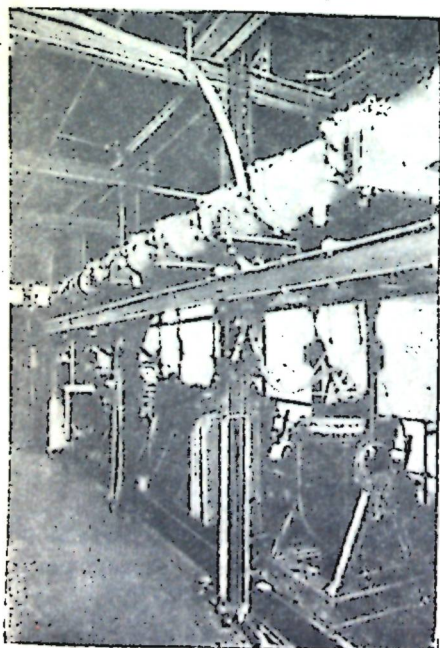
Растворение материалов, требующих кипячения с царской водкой (например, шлиховая платина, платиновый лом и т. п.),



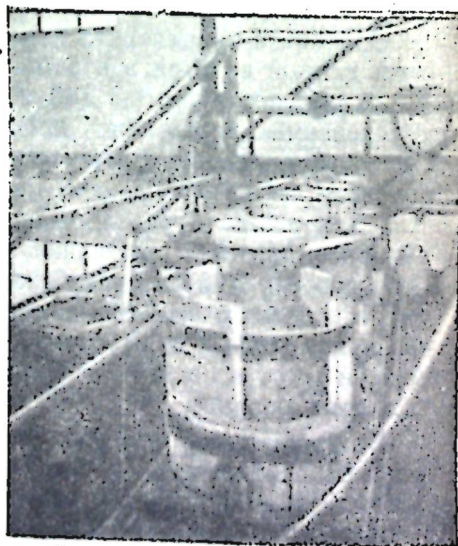
Фиг. 120. Разгрузка разварочного котла на фильтр



Фиг. 121. Растворительные котлы, обогреваемые паром, с приспособлением для наклона



Фиг. 122. Растворительные котлы (вид сзади; видна керамиковая газоотводная магистраль)



Фиг. 123. Баллоны из плавленного кварца (передняя часть баллона обжата; налево — конденсатор для паров кислот; сверху — трубы для поднятия жидкостей из нижнего яруса в верхний)

ведут в баллонах из плавленного кварца емкостью 70 л, обогреваемых газом (фиг. 123).

Выпаривание растворов, содержащих царскую водку, также ведут в кварцевых баллонах, снабженных конденсаторами для улавливания паров кислот.

В меньшем масштабе обработка кислотами и плавка с бисульфатом производятся в 20-литровых сосудах из плавленного кварца (фиг. 124). Сосуды обогреваются газом; пары и газы, выделяющиеся при обработке, уходят по трубам.

Для хранения серной кислоты и сернокислых растворов применяют деревянные или железные сосуды, выложенные изнутри свинцом.

Для нагревания с серной кислотой служат 25-литровые котлы из мелкозернистого серого чугуна, обогреваемые газом.

Для операций с кислыми растворами, не требующими нагревания, удобны деревянные ящики емкостью до 1100 л, выложенные мягкой резиной.

Для процессов, при которых выделяется большое количество тепла (например, нейтрализация аммиака), пользуются стальными котлами, гуммированными изнутри.

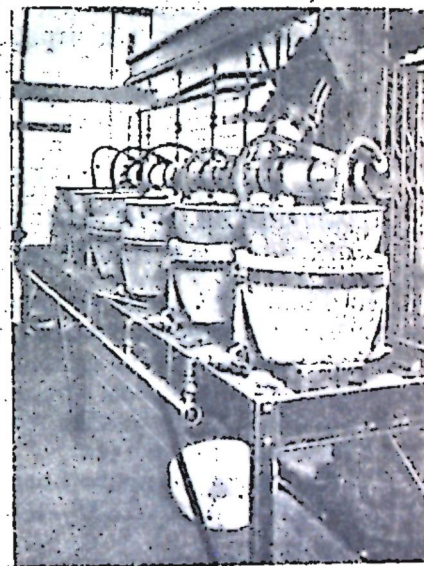
Баки для соляной кислоты делают из дублированного дерева с прокладкой из кислотоупорной материи.

Фарфоровое оборудование, сосуды из эмалированного железа и стекла «пайрекс» применяют для небольших работ по аффинажу.

Вспомогательные установки. Пар низкого давления, применяемый для процессов аффинажа и для отопления здания, получается от котла с нефтяным отоплением.

Вакуумная система состоит из двух центробежных насосов (10 и 17 л. с.), дающих вакуум 250 мм рт. ст. Вакуумные магистральи изготовляют из твердых каучуковых трубок. На пути вакуумных трубок устроены ресиверы и поставлены скрубберы, где конденсируются пары кислот. Вакуумные насосы таким образом защищаются от коррозии.

Для работы турил установлено два воздушных компрессора.



Фиг. 124. Батарея выпарных чашек из плавленного кварца, обогреваемых газом

Для измельчения остатков имеется несколько дисковых истирателей разного размера. Пыль при измельчении вытягивается в трубу и улавливается мешочными фильтрами.

Выделяющиеся при различных операциях газы (хлор, хлористый нитрозил, окислы азота, сернистый газ, сернистый водород и др.) должны быть удалены. С этой целью установлен эжектор, при котором газы не проходят через вентилятор, а уносятся струей воздуха, нагнетаемого с большой скоростью (4000 об/мин.) в специально устроенное выпускное отверстие.

Газы проходят через скрубберы, орошаемые раствором соды для нейтрализации паров кислот. Циркуляция растворов в скрубберах осуществляется центробежным насосом.

ГЛАВА V.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛИТКОВ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

До 1859 г. платину не подвергали плавке, так как не могли достигнуть соответствующей температуры. Платиновую губку обрабатывали иначе: ее спрессовывали, нагревали до бела и затем проковывали. При этом отдельные частицы губки сваривались между собой, и получался плотный металл, из которого можно было штамповать изделия.

Таким способом приготавливали в России платину для чеканки платиновой монеты (1827—1846) 3-, 6- и 12-рублевого достоинства.

В 1859 г. Сен-Клер-Девиль и Дебре предложили способ плавки платиновых металлов в пламени гремучего газа. Этот способ удержался до самого последнего времени и ныне с успехом применяется на многих заводах. В последнее время с ним конкурирует плавка платины в электрических индукционных печах высокой частоты.

1. Плавка платины в кислородоводородном пламени

Прежде чем поступить в плавку, губчатая платина измельчается на ножевой мельнице, которая превращает ее в крупу; величина зерна этой крупы не выше 10 мм. Затем платина должна быть спрессована в более компактную массу, чем объемистая и рыхлая губка.

Для этого губку набивают в стальную трубку и, поставив под нее стальную дощечку, нажимают прессом (фиг. 125). Получаются таблетки плотного строения с металлическим блеском, которые удобно перекладывать без риска рассыпать и потерять. Наиболее удобен диаметр таблеток около 30—40 мм; высота таблетки за-

висит от силы пресса: при давлении 10 кг/см² возможно прессовать таблетку высотой 10—15 мм, при большем давлении — высотой 50—80 мм (вес 500 г).

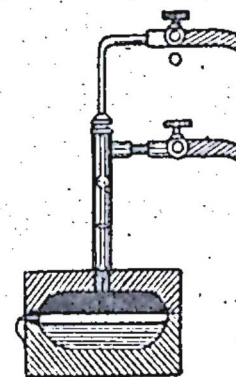
На фиг. 125 можно видеть рабочие части вертикального пресса небольшого давления. Применяются также горизонтальные фрикционные прессы с полуавтоматизированной загрузкой губчатой платины и выгрузкой брикетов.

Спрессованная таким образом платина поступает в печь для плавки.

Печь Сен-Клер-Девилья и Дебре (фиг. 126) состоит из плотного куска извести. Печь накрывается крышкой, представляющей собой



Фиг. 125. Спрессование губчатой платины



Фиг. 126. Печь для плавки платины с горелкой

кусочек извести с выдолбленным в нем сводом и отверстием, куда вставляется горелка. Печь устанавливают на качающемся столике так, что, поднимая ручку, можно наклонить печь и вылить ее содержимое через желобок в форму, как это видно на фиг. 127.

Материал печи играет при плавке первостепенную роль. Известняк здесь является наилучшим материалом по следующим основаниям:

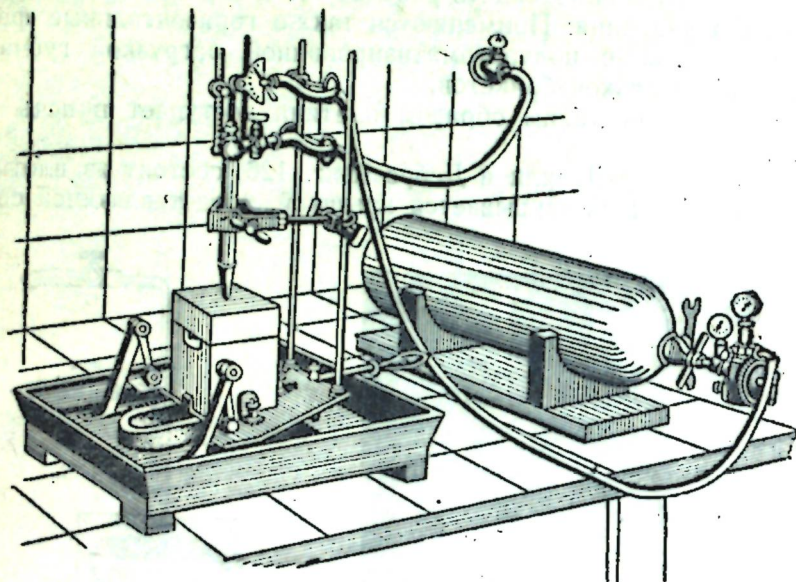
1) он очень мало теплопроводен (при толщине стенок не более 2 см наполненный расплавленной платиной аппарат имеет на наружной поверхности температуру не выше 150°);

2) по сравнению с другими веществами известняк лучше всего испускает теплоту и свет при накаливании;

3) известь взаимодействует со всеми находящимися в платине примесями (железо, медь, кремний и т. п.), превращая их в легкоплавкие шлаки, поглощаемые пористой массой извести. Действуя подобно капели, она очищает расплавленный металл.

Кроме извести, материалом для набойки печи может служить окись циркония и окись тория. Для плавки очень чистой платины

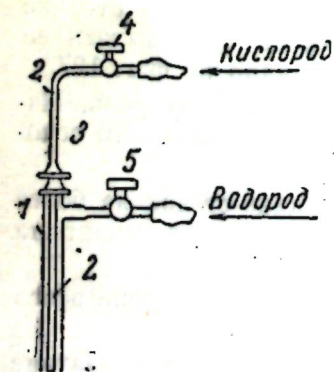
заменять известь одним из этих веществ необходимо, так как спектральным анализом установлено, что платина, сплавленная в извести, содержит кальций.



Фиг. 127. Печь для плавки платины, установленная на качающемся столике (горелка питается светильным газом и кислородом из баллона)

На заводе Актон для изготовления печей берут окись циркония в форме кирпича. Нижний кирпич (или самая печь), в котором делают углубление для плавленной платины, имеет размер $15 \times 11 \times 9$ см. Верхняя часть печи (или крышка) имеет размер $12,5 \times 11 \times 4$ см. Крышка тоже имеет небольшое углубление.

Устройство горелки для плавки платины видно на фиг. 128. Горелка состоит из медного цилиндра 1 диаметром 12 мм с насаженной на нижнем конце платиновой трубкой, слегка конусообразной формы, длиной 40 мм. С верхнего конца цилиндра вставляют внутрь медную трубку 2 (с внутренним диаметром 3—4 мм) с привинченным платиновым наконечником; эту трубку можно, по желанию, опустить более или менее глубоко



Фиг. 128. Горелка для плавки платины

в цилиндр, а затем закрепить ее в нужном положении при помощи зажимающей гайки 3.

Колено трубки 2 заканчивается краном 4. К цилиндру 1 сбоку, к широкому отверстию приделан другой кран 5 с широким каналом. Кран 5 предназначен для выпуска водорода или светильного газа, который будет гореть в струе кислорода, выпускаемого через кран 4. Наконечник трубки 2 имеет отверстие диаметром 2—3 мм.

Для производства плавки собирают печь, затем, держа в руке горелку, открывают кран, подающий водород, дают довольно слабый ток его и, поворачивая кран 4, пускают кислород. Пламя вводят в аппарат через отверстие в крышке, стараясь избежать возможного взрыва, от которого прибор мог бы пострадать. Медленно нагревают стенки печи, увеличивая мало-помалу подачу газов, пока не будет достигнута максимальная температура. Вводя 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 3 и опуская или поднимая трубку 2. Кислород должен быть пущен под некоторым давлением (примерно 4—5 см рт. ст.), тогда расплавленная платина примет вращательное движение, что будет способствовать равномерному прогреванию всей массы.

Если, достигнув полного плавления и окончательной очистки платины, о чем можно судить по прекращению образования стекловидного вещества на поверхности металла, не желают ее выливать, то уменьшают мало-помалу приток обоих газов, оставляя при этом очень небольшой избыток восстанавливающего газа; благодаря этому происходит быстрое образование воды и углекислого газа за счет растворенного в платине кислорода; при этом в металлической массе происходит заметное кипение.

Постепенно вся масса затвердевает и тогда огонь тушат.

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

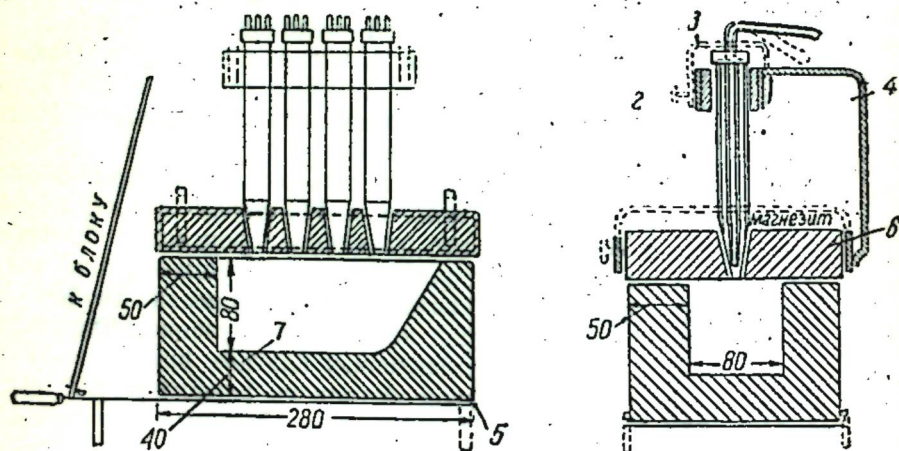
В качестве горючего можно применять водород или светильный газ. Расход кислорода на 1 кг Pt, по данным Сен-Клер-Девилья и Дебре, равен 60 л.

Плавка больших количеств платины (от 3,5 кг и более) производится в печах удлиненной формы, причем вместо одной горелки берут несколько. На фиг. 129 показана печь с четырьмя горелками для плавки 5-килограммовых слитков. На фиг. 130 изображена одна из этих горелок. Для удобства отливки поднимают крышку и наклоняют печь посредством блочной передачи.

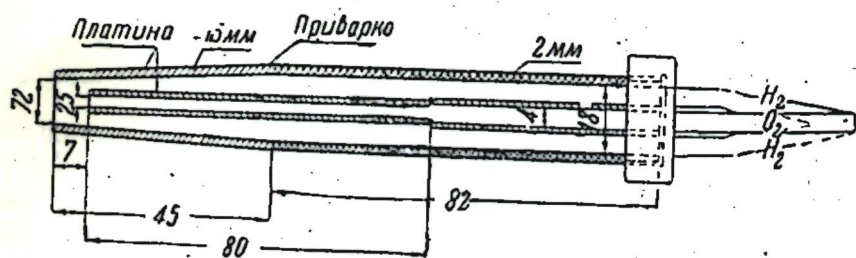
Кожух, в который набивают известь, сделан из толстого листового железа. Крышку делают из целого куска магнитового кирпича. Державки для горелок — деревянные колодки, укрепляемые между железными зажимами. Платиновые наконечники на железных трубках горелок припаивают серебряным припоем. Отношение между диаметрами отверстий горелки 1 : 4 и даже 1 : 5.

После расплавления и отливки одной порции платины в еще горячую печь загружают новую порцию, и плавка продолжается.

Таким образом, можно в печи сплавить около 100 кг Pt, после чего набойку печи вытряхивают и отмывают известь от мелких кусочков платины, застрявших в трещинах и порах.



Фиг. 129. Печь для плавки платины с четырьмя горелками:
1 — известковая набойка; 2 — деревянная планка; 3 — струб-
цинка; 4 — железный держатель; 5 — шарнир; 6 — магни-
товая крышка

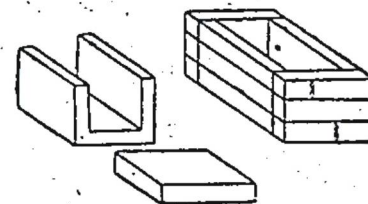


Фиг. 130. Одна из четырех горелок для печи с четырьмя горелками

Отливка платины может производиться в массивную форму из чугуна или стали, основательно натертую графитом, либо в форму из ретортного угля или извести. Однако два первых способа нельзя рекомендовать для чистой платины, так как имеется опасность науглеродить ее поверхность. Формы из извести в этом отношении безопасны. Их делают из трех кусков известкового туфа, как показано на фиг. 131, и связывают проволокой. Размеры их принимают соответственно величине отливаемых слитков.

Было предложено отливать платину в стальную изложницу, выложенную изнутри платиновой фольгой. Завод Акстон производит отливку в стальные изложницы.

Изложница состоит из двух боковых частей, каждая из которых образует с нижней частью угол в 90° . Нижняя часть изложницы снабжена крючком таким образом, что если обе боковые части поставлены на нижнюю, то они скрепляются этим крючком и образуют изложницу. Между боками изложницы кладут кусок меди толщиной примерно 1 см таким образом, что медь образует основание изложницы во время литья платины.



Фиг. 131. Изложница из известкового туфа для отливки платины

Когда отливают платину, то необходимо следить, чтобы струя расплавленного металла попадала на медное основание, не касаясь стенок изложницы. В противном случае полученный слиток не будет чистым. Медь настолько быстро отдает теплоту, что расплавленная платина на нее не успевает действовать. Как скоро отлитая платина затвердевает, изложницу открывают и слиток оттуда немедленно отправляют под молот еще в то время, пока он нагрет до белого каления. Литье платины можно производить методом горизонтальной и вертикальной отливок.

Если литье было произведено горизонтально, то обычно верхнюю поверхность слитка после его проковки снова доводят до температуры плавления платины, для того чтобы обеспечить вполне плотную отливку.

Если литье вертикальное, то раковина обычно образуется на верхней части слитка во время его охлаждения. Эту часть слитка отрезают, и остается очень хороший плотный металл без раковин.

Метод вертикальной отливки платины дает слитки лучшего качества, но использовать можно только $\frac{2}{3}$ или $\frac{3}{4}$ отлитого слитка, тогда как при литье платины методом горизонтальной отливки слиток используют полностью.

Часто случается, что при отливке платины в форму в слитке образуются пузыри. Это происходит потому, что при остывании из расплавленного металла выделяются растворенные в нем газы. Во избежание этого, перед тем как отлить металл, в горелку пускают несколько больше водорода. Даже опытный плавильщик не всегда может избежать пузыристых отливок, а мельчайшие пузырьки газа в платине при плавке ее в кислородоводородном пламени вообще неизбежны. Они уничтожаются только впоследствии тщательной проковкой металла.

При плавке родия и палладия явления растворения водорода в расплавленном металле и последующего выделения его при остывании настолько сильны, что всегда получаются сильно пузы-

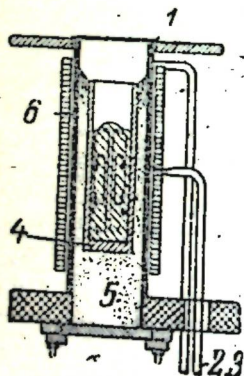
ристые слитки. Эта пузыристость устраняется длительной проковкой в горячем состоянии.

Для плавки иридия, температура плавления которого значительно выше температуры плавления платины, печь делают обязательно из целого куска извести, и процесс ведется возможно быстрее во избежание потерь, ибо окислы иридия относительно летучи. Иридий в формы обычно не отливают, так как на рынок он поступает в гранулированном виде. Для грануляции расплавленный иридий осторожно выливают в воду.

2. Плавка платины в электрических печах

Современные электрические индукционные печи высокой частоты, введенные в обращение Нортрупом в Америке и Рибо во Франции, представляют большие преимущества в смысле возможности плавить платину в закрытом пространстве в вакууме или в атмосфере любого газа. В них возможно нагревание и плавление без соприкосновения металла с другими веществами, кроме тигля, в котором производится плавление.

Принцип устройства индукционной печи высокой частоты прост. Печь представляет собой соленоид, составляющий часть контура, в котором генератор тока возбуждает электрические колебательные разряды. Внутри соленоида вводят тигель с металлом; в нем возбуждаются расплавляющие его индукционные токи. На фиг. 132 представлен схематически разрез печи Нортрупа. Здесь мы видим кварцевую трубу 1, несущую спиральную обмотку 6, состоящую из 42 оборотов медной трубки. Концы трубки 2 и 3 присоединяются к генератору тока и, кроме того, при помощи резиновых шлангов — к водопроводу, откуда пускают струю воды для охлаждения.



Фиг. 132. Схема печи Нортрупа для плавки платины

Внутри трубы помещен тигель 4 с металлом; между стенками тигля и кварцевой трубой насыпан теплоизолирующий порошок 5 (сажа или жженая магнезия).

Схема генератора затухающих колебаний высокой частоты для питания печи однофазного тока дана на фиг. 74 (стр. 99). Регулировкой расстояния искрового разрядника достигается изменение мощности разряда. В разрядник подается по каплям спирт из сосуда, помещенного на крышке генератора, так что разряды происходят не в воздухе, а в атмосфере паров спирта. Печь Нортрупа, предназначенная для плавки молибдена, вольфрама, платины и других металлов, имеет высоту 23 см и внутренний диаметр 10,5 см.

Напряжение вторичного тока $V = 6600$ а, мощность, поглощаемая печью, 20—25 квт. Размеры генератора 730×1030 мм² и высота 1680 мм. Стоимость генератора составляет около 85—90%

стоимости всей установки. Температура в 2000° достигается в течение 15—20 мин. Для плавки в вакууме вместо тигля вставляют кварцевую трубку с крышкой и трубкой для откачки.

Внешний вид печи представлен на фиг. 133.



Фиг. 133. Печь Нортруп-Аякс в действии

3. Проковка и отделка слитков

Слитки, полученные отливкой, имеют неровную поверхность. Если они были сплавлены в печи Сен-Клер-Девилья и Дебре, то их толща пронизана мельчайшими пузырьками. В таком виде слитки не могут поступать на рынок. Их необходимо очистить и проковать.

Очистка производится травлением горячих слитков соляной кислотой, которая растворяет кусочки извести, пристающие к их поверхности от изложницы. Затем зубилом очищают крупные неровности слитков. После этого слитки тщательно проковывают в горячем состоянии под молотом с силой удара примерно 30—50 кг.

Ковать платину нужно при возможно более высокой температуре; можно продолжать ковать при темнокрасном калении.

Спутники платины подвергаются той же обработке. Палладий и родий требуют очень тщательной и продолжительной проковки, так как всегда содержат пузырьки и вздутия. Иридий обычно не отливают в слитки, а гранулируют. В случае же необходимости его отливают и коуют при температуре темнокрасного каления или ниже. При более высокой температуре он становится ломким.

От слитков берут пробу для анализа и химических испытаний. Это делают, отрубая два уголка от нижнего и верхнего углов слитка, расположенных по диагонали, или же высверливая в нескольких местах снизу и сверху.

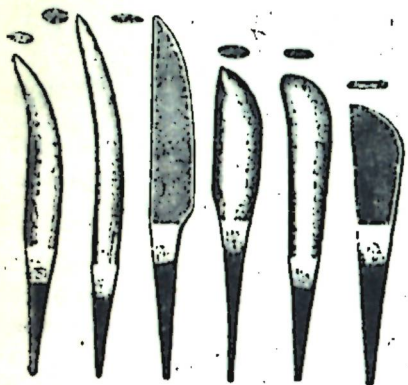
Очищенные и прокованные слитки должны подвергнуться еще дальнейшей отделке для придания им товарного вида и стандартных размеров.

Слитки, отлитые в изложницы, имеют вес 1,5, 3 и 5 кг. Их прокатывают на глянцевых валках для придания нужного профиля. Переходы при прокатке дают в 1 мм, например 20, 19, 18, 17 мм и т. д. Далее слиток разрезают гильотиновыми ножницами на несколько частей и части эти прокатывают для придания им необходимых стандартных размеров.

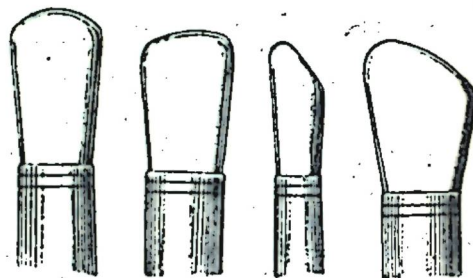
В СССР приняты размеры $6 \times 65 \times 120$ мм (вес около 1 кг), $12 \times 65 \times 120$ (вес около 2 кг) и $18 \times 65 \times 120$ (вес около 3 кг).

Затем слитки травят соляной кислотой, чтобы удалить приставшие к ним во время обработки частицы железа, и нагревают до белого каления с целью обнаружить внутренние дефекты. Если внутри слитка имеется раковина, то при нагревании слиток вспучится.

Слиток, которому придан нужный размер, должен быть отполирован и отшлифован. Полируют слитки гладилами — стальными (фиг. 134) и из кровавика (Fe_2O_3) (фиг. 135). Гладилом работают,



Фиг. 134. Стальные гладила (натуральная величина)



Фиг. 135. Гладила из кровавика (натуральная величина)

как утюгом: проводят по поверхности слитка полосу за полосой и таким образом выглаживают слиток. Под конец полируют слитки на полировальном круге на мягком сукне, смоченном весьма тонкой взвесью окиси хрома. На слитках выбивают вес, марку завода и номер слитка.

4. Металло-керамическое изготовление слитков

При плавке платины большинство примесей, находившихся в губчатой платине, сгорает и в виде окислов соединяется с известью, из которой сделана печь.

При несовершенной очистке платины при аффинаже плавка платины являлась добавочной операцией, повышавшей чистоту металла. За последние годы аффинаж металлов платиновой группы настолько усовершенствовался, что в этой добавочной очистке нет никакой надобности. Наоборот, для очень чистой платины, родия, иридия и палладия есть опасность загрязнить их при плавке. Поэтому для очень чистых металлов снова начали пользоваться методом прессования с последующим нагреванием и ковкой полученного металла.

Такой способ носит название металло-керамического. При изготовлении ковкого металла по этому способу микроструктура слитков получается весьма тонкой, и вследствие этого механическая обработка металла облегчается. Это особенно важно для иридия и родия, которые в плавленом виде обрабатываются с большим трудом в горячем состоянии. Металло-керамическим способом возможно изготовлять не только слитки чистых металлов, но и сплавы.

Как показали опыты О. Е. Звягинцева и А. Г. Рахштадт, тонкие порошки платины и иридия, смешанные в соответствующей пропорции, спрессованные при давлении 6 т/см^2 и отожженные (в отсутствии кислорода) при 1300° в течение 10 час., представляют собой совершенно однородный твердый раствор. Этим способом возможно изготовить сплавы любого состава из металлов платиновой группы.

В Англии для изготовления слитков из платины металло-керамическим способом берут губчатую платину, полученную при прокаливании хлороплатината при умеренной температуре ($700\text{--}800^\circ$). Такая платина легко растирается в порошок, так как она не могла спечься в плотную массу. Порошок отсепаровывают и отмучивают в воде, чтобы получить однородную мелкую массу. Не высушивая порошка после отмучивания, его прессуют в брикеты, нагревают до $1200\text{--}1300^\circ$ и проковывают. Полученный металл весьма чист и мягок.

5. Прокатка и протяжка платины

Для изготовления изделий из платины и ее спутников в большом количестве потребляют пластину и проволоку различной толщины. Поэтому вполне целесообразно на аффинажном заводе производить не только слитки, но и прокатывать часть их в пластину и проволоку, а также изготовлять простейшие изделия. Полученные при этом отходы и брак легко могут быть здесь же переработаны.

Слитки прокатывают в пластину на стальных, хорошо закаленных полированных валках диаметром до 230 мм. Движение от мотора передается на нижний вал с помощью зубчатых колес. Для валков диаметром 230 мм и шириной 300 мм необходим мотор около 10 л. с. Скорость вращения валков 10 об/мин.

Прокатывать платину можно и в горячем и в холодном состоянии. При прокатке в холодном состоянии слитки должны быть отожжены для снятия наклепа. После пяти-шести пропусков слитки снова нагартовываются и требуют отжига при $800\text{--}1000^\circ$ в газовой или в электрической печи. Платиновые слитки допускают обжатие за один пропуск до 10%.

Для прокатки проволоки слитки отковывают в форме стержней диаметром около 20 мм и пропускают в валки с ручьями. Прокатанную до 2—3 мм проволоку тянут на волочильных ма-

шинах через стальные отверстия до 1 мм и далее через алмазные (или рубиновые) фильеры.

При волочении проволоки ее смазывают мыльным раствором или касторовым маслом. Волочение ведут в холодном состоянии; оно не требует отжига.

Уменьшение диаметра проволоки при толщине проволоки до 0,5 мм допускается на 0,04 мм, при толщине 0,5—0,1 мм — на 0,01 мм и при толщине от 0,1 и меньше — на 0,005 мм.

Таким же способом изготавливают проволоку из мягких платиновых сплавов с родием (до 10%), палладием, золотом, медью. Сплавы с большим содержанием родия и сплавы платины с родием более тверды, и их обрабатывать гораздо труднее. Сплавы с содержанием более 30% Ir вообще не обрабатываются, и их можно изготовить только металло-керамическим способом.

Весы 1 м проволоки из чистой платины различной толщины приведены в табл. 17.

Таблица 17

Платиновая проволока. Вес 1 м

Толщина мм	Вес г	Толщина мм	Вес г	Толщина мм	Вес г	Толщина мм	Вес г
Проволока в мотках				Проволока на катушках			
5	410	0,8	12	0,30	1,6	0,07	0,08
4	265	0,7	9	0,25	1,1	0,06	0,06
3	160	0,6	6	0,20	0,7	0,05	0,04
2,5	100	0,5	4,2	0,15	0,4	0,04	0,035
2	67	0,45	3,5	0,10	0,17	0,03	0,015
1,5	42	0,40	2,8	0,09	0,14	0,02	0,010
1,0	17	0,35	2	0,08	0,13	0,01	0,005
0,9	14	—	—	—	—	—	—

Пластика толщиной менее 0,05 мм носит название фольги. Ее изготовление, равно как и изготовление тонкой пластины, отличается тем, что прокатку в вальцах ведут не в один лист, а пачками в несколько листов, причем, для того чтобы листы не слипались, их поверхность смазывают жиром.

Вес 1 дм² платиновой пластины и фольги (в зависимости от толщины) дан в табл. 18.

Из тонкой платиновой проволоки на металлотацком станке ткнут сетку, идущую на аппараты для окисления аммиака и для других целей. Металлотацкий станок не отличается по конструкции от обычного, применяемого для получения медной сетки, но работа на нем требует большого внимания, так как платина менее упруга, чем медь, не выдерживает внезапного растяжения при движении берда и сравнительно часто рвется.

Таблица 18

Платиновая пластинка. Вес 100 см²

Толщина мм	Вес г	Толщина мм	Вес г	Толщина мм	Вес г
1	215	0,25	54	0,04	8,60
0,75	160	0,20	43	0,03	6,60
0,60	130	0,15	32	0,025	5,40
0,50	108	0,10	21,5	0,02	4,30
0,40	86	0,05	10,75	—	—
0,30	65	—	—	—	—

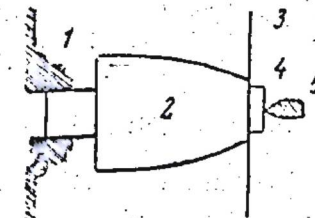
При толщине проволоки 0,1 мм и числе отверстий около 500 на 1 см² вес 1 кв. дюйма сетки равен около 10 г.

6. Изготовление изделий

Такие изделия, как чашки, тигли, электроды и другие предметы, представляющие собой тела вращения, изготавливают штампованием в холодном состоянии или выдавливанием на токарном станке. Выдавливание производят при помощи давилника, т. е. стального стержня с закругленным концом (фиг. 136). На шпиндель 1 токарного станка (фиг. 137) навинчивают деревянный или металлический патрон 2 соответствующей изготавливаемому предмету формы. Кружок 3 из платиновой пластинки прикладывают центром к патрону 2 и плотно прижимают к нему при помощи деревянной прокладки 4



Фиг. 136. Давильник



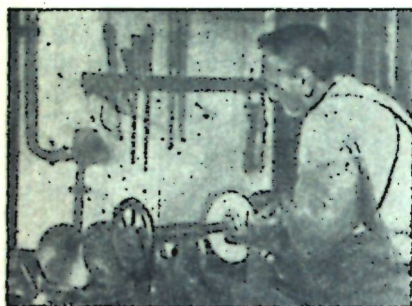
Фиг. 137. Схема установки патрона и платиновой кружка для давки

винтом правой бабки 5. Станок приводится в быстрое вращение; мастер, опираясь на супорт, нажимает давилником на кружок и постепенно наводит его на патрон. На фиг. 138 и 139 виден ход работы при давке.

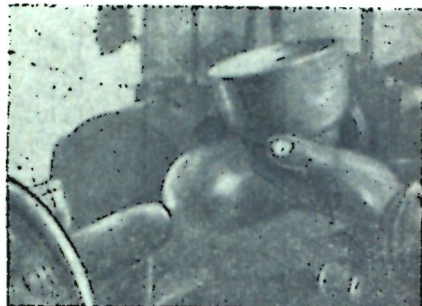
Трубки из платины без фуги (шва) готовят следующим образом: изготавливают цилиндр, в котором высверливают отверстие. В отверстие вставляют прут из красной меди и протягивают цилиндр вместе с сердечником до тех пор, пока не получится

трубочка требуемого диаметра. Затем трубочку режут на отрезки надлежащей длины и, если нужно, изгибают. После этого вытравливают медный сердечник азотной кислотой.

Изготовление лодочек и других предметов, не представляющих по форме тел вращения, производится посредством «наведения»



Фиг. 138. Давка платиновой чашки



Фиг. 139. Патрон для давки платиновой чашки

молоточками платиновой пластинки на стальную болванку, имеющую форму изделия.

Платину припаивают обычно посредством припоев, состоящих из сплава платины с золотом в различных пропорциях. Чем меньше золота в припое, тем выше должна быть температура плавления и тем труднее паять. Обычно пользуются сплавом, содержащим 40% Au.

Изделия, впоследствии предназначенные для нагревания до очень высоких температур, припаивать припоями нельзя: их можно сваривать при помощи фехки (горелки) с кислородоводородным пламенем. В некоторых случаях для соединения двух платиновых частей (когда это возможно) можно ударить молотком раскаленные сложенные вместе части, чтобы они плотно приварились одна к другой.

Платина легко шлифуется обычными абразивными материалами и может быть отполирована полировальными порошками. Кроме обычных способов полирования, для наведения глянца на платиновые изделия пользуются способом полирования «гладилками» (фиг. 134, 135).

Гладила делают из стали и кровавика (окись железа); они имеют разнообразную форму и хорошо отполированы. Круглые предметы, подлежащие полированию, зажимают на токарном станке и полируют при вращении, плоские же — укрепляют на верстаке, чтобы они не могли двигаться. При полировании изделия смачивают мыльной водой или слабым уксусом (при этом гладило лучше скользит по поверхности металла и не нагревается). При движении гладила по поверхности изделия нужно произво-

дить равномерное и несильное давление, потому что иначе получится волнообразная поверхность. Обычно начинают работу стальными гладилами, а заканчивают кровавиком.

При полировании таким способом не получается потерь металла, как при полировании порошками.

Очень тонкую проволоку (менее 0,01 мм), называемую волосточной нитью, изготовляют так. На кусок проволоки из чистой платины надевают трубочку из серебра с толщиной стенок около 0,5 мм, а поверх серебряной — медную трубку с толщиной стенок 1 мм. Полученную заготовку протягивают через волоочильную доску и фильеры так же, как обычно протягивают тонкую проволоку. Получается тончайшая платиновая нить, одетая в серебряно-медный панцырь. Его растворяют в разбавленной азотной кислоте, а освобожденную платиновую нить наматывают на катушку. Нить эта применяется для измерительных приборов.

ГЛАВА VI

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ И СОЛЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Платинохлористоводородная кислота в больших количествах изготовляется так. Платина 1-го сорта растворяется в царской водке, раствор отделяют от нерастворившегося осадка декантацией и выпаривают для удаления из него азотной кислоты несколько раз с водой и с соляной кислотой. В табл. 19 указан режим выпаривания.

Таблица 19

№ операции	Количество добавляемой на 1 кг		Примечание
	дистиллированной воды	соляной кислоты удельным весом 1,18	
1	2	—	Как вода, так и соляная кислота вводятся горячими. Выпаривание каждый раз ведут до появления кристаллов.
2	1,5	0,5	
3	1,5	0,5	
4	1	1	

Воду добавляют для разрушения нитросоединения платины. После последнего разбавления раствор выпаривают при постоянном помешивании до тех пор, пока температура раствора не поднимется до 156°. Затем в рас-

твор вливают крепкий раствор перекиси водорода (из расчета 10 мл на 1 кг взятой платины) для окисления части платины, которая могла восстановиться при нагревании.

Затем горячий раствор сливают в платиновые противни, охлаждаемые льдом или снегом. Все это затвердевает в плотную кристаллическую массу, которую быстро измельчают и складывают в банки с притертыми пробками. Измельчение должно производиться возможно быстрее, так как платинохлористоводородная кислота гигроскопична.

В продажу эта кислота поступает в запаянных стеклянных ампулах под названием хлорной платины.

Хлороплатинат калия в больших количествах изготавливают так. Раствор платины 1-го сорта, приготовленный и выпаренный так же, как было описано при изготовлении платинохлористоводородной кислоты, выпаривают до удельного веса 1,20 и обрабатывают насыщенным раствором хлористого калия. Осадок промывают декантацией от избытка хлористого калия смесью воды и спирта (1:1). Промытый осадок отфильтровывают и отсасывают на воронке Бюхнера, а затем сушат при 80—90°.

Хлороплатинит калия готовят по методу, предложенному Л. А. Чугаевым, из хлороплатината калия восстановлением щавелевокислым калием в присутствии катализатора (платиновой черни). Исходную соль загружают в котел, обливают четырехкратным количеством дистиллированной воды и раствором щавелевокислого калия, подсчитанным по реакции (без избытка). Чернь прибавляют в количестве 3% от веса хлороплатината.

Реакцию ведут при нагревании на водяной бане. По мере нагревания цвет раствора переходит из оранжево-желтого в красный, и наблюдается обильное выделение углекислого газа. Взамен испаряющейся воды надо доливать новые ее порции. После окончания реакции (перестает выделяться газ), раствор отфильтровывают и выпаривают до начала кристаллизации. При охлаждении этого раствора выпадает обильный крупнокристаллический осадок, состоящий из рубиново-красных кристаллов. Маточный раствор отсасывают и кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги.

Платиновая чернь высокой каталитической активности получается по способу Вильштетера. 20%-ный раствор H_2PtCl_6 с небольшим содержанием свободной соляной кислоты смешивают с полторным объемом 33%-ного формальдегида и при охлаждении льдом при сильном помешивании постепенно нейтрализуют до щелочной реакции 50%-ным раствором едкого натра и следят, чтобы температура не поднималась выше 4—6°.

После окончания реакции восстановления платины нагревают раствор до 50—60°; хорошо осевший осадок промывают декантацией до удаления ионов хлора и свободной щелочи, слегка отсасывают на воронке Бюхнера и отпрессовывают на фильтровальной бумаге. В заключение сушат в эксикаторах с серной кислотой, наполненных углекислым газом.

Палладиевая чернь высокой активности готовится тем же методом. Количество формальдегида, необходимое для реакции, здесь почти вдвое меньше, чем для восстановления платины.

Расфасовку «осмиевой кислоты» (четыреокиси осмия), по И. И. Черняеву и С. Е. Красикову, ведут посредством обогреваемой горячей водой бюретки. Для этого на тонкую бюретку с делениями на 0,05 мл надевают стеклянный чехол (холодильник Либиха), через который циркулирует горячая вода (около 50°). Отмеривают четырехокись осмия по объему; ее наливают в хорошо обезжиренные стеклянные ампулы. Ампулы немедленно запаивают. Обычно в ампулы наливают по 1 г OsO_4 .

Работу необходимо вести под вытяжным шкафом. Надо следить, чтобы испарение OsO_4 было минимальным, так как потери осмия при этом могут быть велики.

ЧАСТЬ IV

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СЫРЬЯ, ПОЛУПРОДУКТОВ И ПРОДУКТОВ АФФИНАЖА

Для правильного учета благородных металлов необходимо знать, какое их количество содержится в сырье, пошедшем в ту или иную операцию аффинажа, и какое количество получилось в виде готовой продукции и содержится в отходах. Поэтому необходимость точного анализа всех этих материалов и готовой продукции аффинажа ясна. Но, кроме того, контроль производства преследует еще и другую цель. Требования, предъявляемые к качеству выпускаемых металлов, очень высоки: чистота этих металлов должна быть очень велика. Так, например, чистота золота в слитках не может быть ниже 99,97%, остальные металлы также должны выпускаться в весьма чистом состоянии. Золотые и серебряные сплавы, предназначенные для изготовления монеты, должны содержать определенный процент золота, и отклонения от этого процента (ремедиум) могут составлять лишь 0,004% от веса сплава, или 0,002% от содержания золота. Проволока для платинородневых термопар должна изготавливаться также из весьма чистой платины (99,99%).

Все это заставляет обращать внимание на контроль качества выпускаемой продукции.

Организация контроля на заводах обычно поручается контрольно-аналитической лаборатории, подчиненной непосредственно директору завода. Химические анализы, произведенные в этой лаборатории, ложатся в основу балансов благородных металлов по партиям сырья или за определенный промежуток времени. Продукцию завода не выпускают до тех пор, пока контрольно-аналитическая лаборатория не удостоверит ее доброкачественность.

Методы анализа благородных металлов и сырья для их получения весьма разнообразны и сложны. Здесь можно привести только важнейшие из них и указать литературные источники, в которых читатель может найти необходимые сведения (см. литературу в конце книги).

ГЛАВА I

АНАЛИЗ ЗОЛОТЫХ, СЕРЕБРЯНЫХ И ПЛАТИНОВЫХ РУД

Определение благородных металлов в рудах представляет большие трудности, так как содержание этих металлов в рудах очень мало и обычно измеряется граммами на тонну руды. Обычным «мокрым» способом определение весьма затруднительно. Поэтому обращаются к сухой пробе, т. е. к методам пробирного анализа,

закрывающимся в тигельной плавке навески руды с флюсами, глетом и восстановителем. Образующийся веркблей (свинцовый сплав) концентрирует в себе благородные металлы. Его подвергают купели для окисления и удаления свинца. Полученный королек благородных металлов взвешивают. Если нужно определить каждый из металлов в отдельности, королек подвергают разварке в кислотах и дальнейшему анализу всех его составных частей.

На аффинажные заводы не поступает руда, и в контрольных лабораториях завода редко приходится иметь дело с рудами. Бедные сора и остатки, скапливающиеся на заводе, анализируются по тем же методам, что и руды. Но и эти анализы не часты. Поэтому здесь не приводится методика анализа руд и бедных материалов. Читателя отсылаем к специальной литературе по пробирному анализу. Лучшим из руководств в настоящее время является книга Эдуарда Бегби, переведенная на русский язык в 1937 г. и снабженная дополнениями.

ГЛАВА II

АНАЛИЗ ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ

1. Метод быстрого анализа шлиховой платины¹.

1. Берут навеску в 2 г и растворяют в царской водке (1 часть HNO_3 с удельным весом 1,40 + 3 части HCl с удельным весом 1,19). Растворение ведут в фарфоровом стакане в колбе Эрленмейера (емкостью 250 см³), прикрытых часовым стеклом, на песчаной бане, сперва слабо подогревая, под конец доводя до кипения. Царскую водку лучше использовать, постепенно приливая ее порциями по 50 мл, сливая раствор, когда растворение прекращается, и заменяя его новой порцией царской водки до прекращения окрашивания ее.

Полученный раствор сливают в небольшую фарфоровую чашку, в которой на водяной бане выпаривают его до консистенции сиропа. К остатку прибавляют соляной кислоты и снова выпаривают до густоты сиропа. Полученную массу растворяют в небольшом количестве воды и фильтруют в стакан. Осадок промывают (до прекращения реакции на железо в промывных водах) водой, подкисленной соляной кислотой. Количество раствора не должно превышать 200—250 мл. Нерастворимый остаток взвешивают в фарфоровом тигле.

¹ Предложен Аналитической комиссией Платинового института Академии наук СССР в составе А. Т. Григорьева, С. Ф. Жемчужного, О. Е. Звягинцева, Б. Г. Карпова, Н. С. Курнакова, В. В. Лебединского, Н. И. Подкопаева и И. И. Черняева (вновь просмотрен и дополнен в 1931 г.).

2. К раствору прибавляют по каплям, избегая избытка реактива, раствор цианистой ртути для осаждения палладия.

Осадок цианистого палладия отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, высушивают, прокалывают для разложения и восстановления в токе водорода, охлаждают в токе углекислоты и взвешивают.

3. К полученному от осаждения палладия раствору прибавляют около 30 г Zn (чистого) и столько серной кислоты, чтобы ее хватило для полного растворения цинка. Через 10—12 час. почти бесцветный раствор сливают через фильтр с черного осадка: этот последний переносят на фильтр, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, прокалывают в фарфоровом тигле и восстанавливают водородом (на всякий случай не мешает его и взвесить после охлаждения). Фильтрат пробуют на полноту осаждения, добавляя еще цинка и серной кислоты.

4. Смесь металлов, состоящую из платины, родия, золота и меди, сплавляют с 20-кратным количеством чистого пробирного свинца в угольном тигле при температуре 1000—1200°, выдерживая в расплавленном виде около 2 час.

5. Королек, очищенный от приставших частиц угля, разваривают в разведенной азотной кислоте (1:3), удаляющей свинец, медь и часть родия, фильтруют, азотнокислый раствор оставляют временно в стороне.

6. После удаления свинца и меди осадок металлов слабо нагревают с разведенной (1:3) царской водкой, причем в раствор переходит платина и родий, нерастворенным остается иридий, который отфильтровывают, промывают подкисленной соляной кислотой горячей водой, прокалывают и, после восстановления водородом, взвешивают.

7. Фильтрат, содержащий платину, золото и часть родия, выпаривают до густоты сиропа с прибавлением нескольких капель серной кислоты, служащей для осаждения незначительных количеств свинца, переходящих в раствор вместе с платиной и родием. После отфильтрования сернисто-кислого свинца через маленький (5 см) фильтр раствор снова выпаривают с прибавкой хлорной воды для перевода в четырехвалентную форму всей платины, так как при выпаривании с некоторым избытком серной кислоты часть четырехвалентной платины могла перейти в двухвалентную.

Раствор, доведенный примерно до объема 100—150 мл, насыщают чистым нашатырем.

8. Осадок хлороплатината аммония промывают полунасыщенным раствором хлористого аммония. Влажный фильтр переносят во взвешенный тигель, края тигля загибают на осадок, и тигель осторожно подогревают на сетке, затем на малом огне горелки, постепенно пододвигая огонь к тиглю. После обугливания фильтра крышку тигля снимают и прокалывают его при доступе воздуха до полного исчезновения черных частиц угля.

9. Фильтрат, содержащий золото и родий, кипятят продолжительное время с щавелевой кислотой, выделяющей золото, которое отфильтровывают и взвешивают.

10. Азотнокислый раствор (см. п. 5) выпаривают с избытком серной кислоты, удаляют свинец, после чего к фильтрату от свинца присоединяют фильтрат от золота, содержащий родий и следы платины, и соединенные фильтраты обрабатывают сероводородом при нагревании. Осадки сернистых металлов, высушенные и обожженные, нагревают продолжительное время со слабой (1:3) азотной кислотой, растирая время от времени смесь окисей стеклянной палочкой. Окись меди и следы окиси свинца при этом переходят в раствор; окись родия и металлическую платину взвешивают после прокаливания в водороде.

11. Смесь платины и родия (см. п. 10) нагревают в слабой царской водке (1:3), отделяющей платину; оставшийся нерастворенный родий снова взвешивают после восстановления, а вес платины, получающийся из разности, прибавляют к весу главной массы (см. п. 8).

12. Осадок иридия (см. п. 6) следует испытать на присутствие рутения сплавлением с содой в платиновом тигле и извлечением водой сплава.

Рутений дает рутенат натрия, растворяющийся с оранжевой окраской.

2. Общий анализ шлиховой платины

Для общего анализа шлиховой платины, при котором в нерастворимом остатке определяют все платиновые металлы и осмистый иридий, берут навеску в 100 г. Такая большая навеска шлиховой платины необходима для того, чтобы получить из нерастворимого остатка осмистый иридий в количестве, достаточном для производства анализа (из 100 г шлиховой платины, например, получается 1,87—1,90 г осмистого иридия). Навеску помещают в фарфоровый стакан емкостью 2 л и растворяют в царской водке (1:3).

По мере растворения металлов раствор осторожно декантируют в другой стакан и к осадку приливают новую порцию царской водки. Операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет почти бесцветным. Общее количество царской водки доходит до 1 л. После растворения содержимое обоих стаканов выпаривают до густоты сиропа и два раза обрабатывают соляной кислотой для удаления окислов азота, как было указано в частном анализе. После выпаривания в стаканы прибавляют небольшое количество воды и серной кислоты для осаждения свинца и нерастворимый остаток отделяют от растворов, фильтруя через одну общую воронку в литровую колбу. Полученный таким образом фильтрат переводят в сухую тарированную колбу и взвешивают, а для анализа от этого раствора отвешивают четыре порции, из которых каждая составляет приблизительно десятую часть общего раствора.

К раствору, нагретому до 80°, прибавляют 4 мл 20%-ного раствора сахара и все снова нагревают в течение 1—2 час. при температуре не выше 80°. Далее к раствору приливают 50 мл разбавленного (1:1) и 100 мл насыщенного раствора хлористого аммония; через 2 часа отфильтровывают осадок хлороплатината.

Метод обработки сахаром, предложенный И. И. Черняевым, удобен в том отношении, что позволяет получить хлороплатинат аммония в чи-

стом виде, почти без примеси иридия, который при действии сахара переходит в низшую степень окисления и остается в растворе. Золото, находящееся в растворе вместе с остальными платиновыми металлами, восстанавливается сахаром до металла и выпадает в осадок, который отфильтровывают. Появление в растворе осадка металлического золота является признаком конца восстановления иридия.

Отфильтрованный и хорошо промытый разбавленным раствором хлористого аммония хлороплатинат (проба на роданистый аммоний) просушивают, прокаливают и взвешивают, как было указано в частном анализе. К подкисленному солянокислому фильтрату от хлороплатината прибавляют гранулированный цинк для восстановления всех находящихся в растворе благородных металлов. Восстановление ведут до обесцвечивания раствора, после чего осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Осадок прокаливают в муфеле, восстанавливают в струе водорода, взвешивают, смешивают с десятикратным количеством металлического серебра, помещают в фарфоровый или шамотовый тигель (можно в шербер), засыпают плавленной бурой и сплавляют в муфеле при температуре не ниже 1000° в течение 1—2 час. Охлажденный тигель разбивают на наковальне, королек тщательно очищают от шлака зубной щеткой. Для полной очистки королька от шлака его кипятят в воде, подкисленной несколькими каплями серной кислоты.

Очищенный королек разваривают в азотной кислоте (1:1) в небольшой колбочке или стаканчике, причем в раствор переходит серебро, палладий и почти вся платина. В осадке остается иридий, родий, золото, небольшое количество платины и остатки серебра. Осадок переносят на фильтр, промывают горячей водой, вместе с фильтром помещают обратно в колбочку, заливают слабой царской водкой (1:4:10) и нагревают на бане при температуре не выше 80° (во избежание растворения иридия и родия) в течение 2—3 час. для растворения золота и остатков платины. Нерастворившиеся иридий и родий отфильтровывают, промывают горячей водой, а затем аммиаком в отдельную колбочку. В случае большого осадка его (вместе с фильтром) кипятят в аммиаке до полного растворения хлористого серебра. Так называемую серебряную сумму, состоящую из иридия, родия и следов платины, сушат, прокаливают в муфеле, затем восстанавливают в струе водорода и взвешивают. Далее этот осадок смешивают с десятикратным количеством металлического висмута¹ в угольном или графитовом тигле (марки 00000), закрывают крышкой, помещают в шамотовый тигель (марки 03), засыпают измельченным углем или коксом, закрывают крышкой и сплавляют в муфеле в продолжение 2—3 час. при температуре 800—900°. Охлажденный висмутовый королек очищают щеткой от приставших частиц угля и растворяют в азотной кислоте (1:2).

В случае интенсивной окраски раствора, указывающей на большое содержание в пробе родия, раствор декантируют через фильтр и осадок заливают порцией кислоты для перевода большей части родия в раствор.

Фильтр с остатком переносят в ту же колбочку и заливают слабым раствором царской водки (1:4:10) для полного растворения родия. Через 2—3 часа осадок иридия отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, прокаливают, восстанавливают в струе водорода и для полной очистки его от висмута и других неблагородных примесей сплавляют с серебром в шербере под бурой. Серебряный королек обрабатывают, как указано выше, после чего получается иридий в чистом виде.

Одновременно с обработкой суммы иридия и родия происходит обработка раствора. Первый раствор, полученный от разваривания серебряного королька, обрабатывают разбавленной соляной кислотой до полного осаждения хлористого серебра. Раствор нагревают на бане до тех пор, пока жидкость над осадком не станет прозрачной, тогда хлористое серебро

¹ Разделение иридия и родия сплавлением с висмутом предложено Б. Г. Карповым.

отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой, а фильтрат ставят в стакане для выпаривания. Иногда хлористое серебро бывает окрашено в желтый цвет, что объясняется засадой в нем платины и палладия. В этом случае осадок обрабатывают царской водкой, разбавляют водой, отфильтровывают и раствор присоединяют к первому фильтрату.

Соединенный раствор двукратно выпаривают с соляной кислотой, после чего отфильтровывают от хлористого серебра и из фильтрата осаждают кристаллическим хлористым аммонием платину.

Через 24 часа осадок платины отфильтровывают и промывают обычным способом. Из фильтрата осаждают палладий 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима. Желтый хлопьевидный осадок глиоксима палладия отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, прокалывают, восстанавливают в струе водорода и взвешивают в виде палладиевой губки. Диметилглиоксим палладия иногда бывает окрашен в зеленоватый цвет, что указывает на осаждение вместе с ним платины и родия. В этом случае прокаленный и восстановленный осадок снова растворяют в слабой царской водке, затем обрабатывают соляной кислотой, и из него последовательно осаждаются платина и палладий. Прокаливание палладия следует вести очень осторожно при медленном нагревании хорошо просушенного осадка. В противном случае стенки тигля покрываются налетом, указывающим на улетучивание палладия.

Фильтрат от растворения платиновых металлов в царской водке (платина, золото) выпаривают до густоты сиропа, к нему прибавляют соляную кислоту и снова выпаривают; эта операция повторяется дважды. Если при этом восстанавливается золото, то полезно прибавить для его растворения хлорной воды. Разбавленный небольшим количеством воды раствор отфильтровывают от остатков хлористого серебра и из фильтрата кристаллическим хлористым аммонием осаждают платину. Осажденный хлороплатинат аммония отфильтровывают через 24 часа и присоединяют к ранее полученному хлороплатинату, а из раствора солянокислым или сернокислым раствором гидразина осаждают металлическое золото.

Осажденное металлическое золото отфильтровывают, промывают горячей водой, прокалывают и взвешивают. Хлороплатинат обрабатывают для получения платиновой губки, как было указано ранее. Растворы азотной кислоты и царской водки, содержащие родий, соединяют вместе и выпаривают дважды с соляной кислотой. Полученный солянокислый раствор разбавляют большим количеством горячей воды (от 500 до 1000 мл) для осаждения хлорокиси висмута, которую отфильтровывают на другой день, и раствор выпаривается до объема 100—200 мл. Цвет хлорокиси висмута при большом содержании родия всегда бывает розоватый от засады родия. В этом случае осадок растворяют в соляной кислоте, выпаривают почти досуха и хлорокись висмута осаждают снова водой. Фильтрат от нее присоединяют к главному и опробуют хлористым аммонием на содержание платины. В случае присутствия платины ее отфильтровывают, промывают хлористым аммонием, прокалывают отдельно и вес губки вычитают из серебряной суммы вместе с иридием для вычисления содержания родия по разности. В том случае, когда хлороплатинат из родиевого раствора окрашен в бурый или зеленый цвет, что указывает на примесь родия, его прокалывают, обрабатывают в слабой царской водке и вторично осаждают.

Освобожденный от платины родиевый раствор восстанавливают цинком до обесцвечивания. Родий отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и прокалывают. Полученный таким образом родий почти всегда загрязнен цинком и находящимися в нем примесями, поэтому для получения в чистом виде его сплавляют с серебром под бурой. Но обычно для ускорения анализа содержание родия вычисляют по разности между серебряной суммой и иридием и платиной, полученными из родиевого раствора.

Таким образом обработка фильтрата от растворения шлиховой платины в царской водке закончена, остается нерастворимый остаток. Он состоит

из осмистого иридия, железа, хрома и других неблагородных металлов. В задачу описываемого анализа входит определить в нерастворимом остатке суммы платиновых металлов без разложения осмистого иридия на его составные части. Для этого нерастворимый остаток смешивают с десятикратным количеством серебра и плавят в муфеле под бурой в тигле или шербере.

Серебряный королек очищают от шлака, растворяют в азотной кислоте (1:1), осадок обрабатывают слабой царской водкой (1:4:10), отфильтровывают, промывают водой и аммиаком, сушат, осторожно прокалывают и взвешивают, как осмистый иридий. Фильтраты после растворения серебряного королка обрабатывают, как было указано выше, и полученные из них платиновые металлы присоединяют к металлам, полученным ранее от растворения навески шлиховой платины в царской водке.

ГЛАВА III

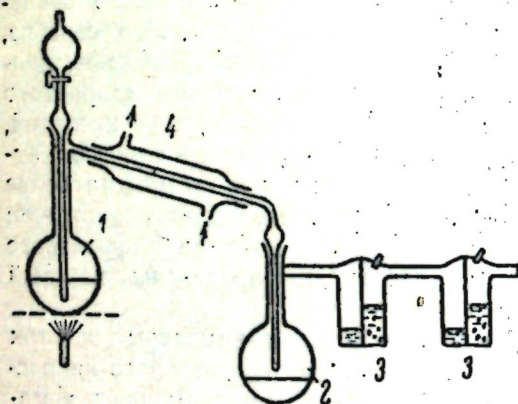
АНАЛИЗ ОСМИСТОГО ИРИДИЯ И ПЕРВОГО НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА, ПОЛУЧАЮЩЕГОСЯ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ В ЦАРСКОЙ ВОДКЕ¹

Взятую навеску в 2—3 г прежде всего обрабатывают несколько раз кипящим раствором уксуснокислого аммония с целью извлечения сернокислого свинца и большей части хлористого серебра, которые в нем могут находиться. Остаток отфильтровывают, промывают горячим аммиаком для удаления оставшегося хлористого серебра, затем промывают водой, подкисленной азотной кислотой, и высушивают, осадок снимают с фильтра, фильтр сжигают отдельно; все соединяют вместе, прокалывают при возможно более низкой температуре, взвешивают. Потеря в весе дает содержание сернокислого свинца и хлористого серебра, которые в фильтрате могут, если нужно, быть разделены и определены каждый отдельно.

Обработанный уксуснокислым аммонием и аммиаком остаток смешивают с 5—6 г порошкового серебра (осажденного из раствора медью) и 2—3 г прокаленной буры. Смесь помещают в маленький гессенский шамотовый или графитный тигель, засыпают сверху еще некоторым количеством буры и плавят на паяльной горелке. Если при плавлении образуется слишком густой шлак, то прибавляют небольшое количество соды, вследствие чего шлак становится более жидким. По окончании плавления тигель разбивают и полученный королек куют на наковальне для очищения от шлака; затем его очищают щеточкой и моют слабой серной кислотой. Прибыль в весе королка приблизительно указывает содержание осмистого иридия в испытуемом остатке.

¹ Рекомендован в 1931 г. Аналитической комиссией Платинового института.

Серебряный королек после взвешивания растворяют в крепкой серной кислоте при нагревании, прибавляют необходимое для растворения образовавшегося сернокислого серебра количество воды, отфильтровывают осадок осмистого иридия и промывают его водой, подкисленной серной кислотой (до исчезновения реакции на серебро). Если осмистый иридий крупнозернистый, то его снимают с высушенного фильтра, фильтр сжигают отдельно и, присоединив к нему главную массу осадка, сплавляют с 20—30-кратным количеством чистого цинка; сплавляют в струе водорода или без него — под слоем безводного хлористого кальция (70%) и хлористого натрия (30%)¹ в течение 2 час. при темнокрасном калении. Королек растворяют в разбавленной соляной кислоте; остаток отфильтровывают и промывают подкисленной соляной кислотой водой. Фильтр высушивают на воронке, осадок снимают с фильтра. Фильтр сжигают отдельно и присоединяют к осадку. Деагрегированный таким образом² осмистый иридий далее сплавляют с едким натром и перекисью натрия, по Лейдье и Кеннессену³, для чего в маленьком никелевом тигле сперва расплавляют 4—5 г едкого натра; затем туда всыпают тщательно перемешанную смесь осмистого иридия с 10—15 г перекиси натрия. Смесь, часто перемешивая никелевым шпателем,



Фиг. 140. Прибор Ледебура и Карпова:
1 — колба на 300 мл; 2 — колба на 500 мл;
3 — склянки Тищенко; 4 — холодильник
Либиха

нагревают, поддерживая массу в полужидком состоянии около получаса (в том случае, если осадок крупнозернистый, сплавление производят более продолжительное время — до 3 час.). Сплав осторожно растворяют в небольшом количестве воды и вместе с осадком переносят в сосуд 1 прибора Ледебура и Карпова для перегонки (фиг. 140). В приемники наливают соляную кислоту, на две трети разбавленную водой. В колбу 1 прибавляют избыток концентри-

¹ Или смеси KCl (1 часть) + LiCl (1 часть).

² Мелкий осмистый иридий с цинком можно не сплавлять.

³ Bull. Soc. Chem. de Paris, 29, 802.

окраски в приемнике, нагревают колбу 1 до кипения, причем большая часть осмия перегоняется в виде паров OsO_4 . Приливают маленькими порциями соляную кислоту, продолжая после каждого приливания пропускать хлор. Температуру колбы поддерживают при этом около 80°. Когда кислоты будет прилито столько, что реакция в колбе 1 станет кислой, что заметно по окрашиванию жидкости сначала в синий, потом в бурый цвет, ток хлора прекращают, жидкость в колбе 1 кипятят до растворения осадка, прибор остужают и разбирают. Содержимое колбы 1 выливают. Если окажется остаток неразложившегося осмистого иридия, то его отфильтровывают и вес его вычитают из взятой навески. Однако количество непрореагировавшего осмистого иридия не должно превышать 5% от взятой навески; в противном случае этот остаток подвергают вторичному сплавлению с перекисью натрия.

Дистиллят, содержащий осмий и рутений, переливают в колбу 1 прибора Ледебура и Карпова; в приемники наливают крепкий раствор едкой щелочи и вновь перегоняют осмий, уже без рутения (при отсутствии тока хлора) простым кипячением.

После того как две трети жидкости будет перегнано, делают испытание дистиллята на содержание в нем осмия, для чего две-три капли дистиллята принимают в пробирку с сернистым аммонием. Если получается бурое окрашивание от выделения сернистого осмия, то продолжают перегонку далее, до полного удаления осмия. Щелочной дистиллят, содержащий осмий, обрабатывают избытком сернистого аммония и слабо нагревают до полного осветления жидкости и осаждения осадка на дно, слабо подкисляют соляной кислотой и полученный сернистый осмий фильтруют через тигель Гуча (заряженный тигель с асбестом должен быть промыт 20%-ной серной кислотой, высушен, прокален при яркокрасном калении и взвешен). Тигель с осадком высушивают при температуре не выше 80° и прокаливают в струе водорода при красном калении; охлаждают также в струе водорода и взвешивают осмий.

Жидкость в колбе 1, содержащую рутений, переливают в фарфоровую чашечку и выпаривают до малого объема, затем переводят во взвешенный фарфоровый тигель, выпаривают досуха и прокаливают сухой хлористый рутений в струе водорода до разложения, охлаждают в струе углекислоты и взвешивают рутений.

Из раствора, из которого отогнан осмий и рутений, осаждают хлористым аммонием смесь платины и иридия. Осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором хлористого аммония и осторожно прокаливают. Полученную губчатую платину с иридием сплавляют с восьми-десятикратным количеством серебра²,

¹ Метод с подкислением рекомендован И. И. Черняевым и С. Е. Красиковым.

² Разделение платины и иридия можно также вести с помощью каломели (см. ниже метод Б. Г. Карпова).

и сплав растворяют в азотной кислоте, раствор отфильтровывают от осадка, осаждают серебро соляной кислотой, удаляют выпариванием азотную кислоту, растворяют в воде и осаждают платину хлористым аммонием. Нерастворившийся в азотной кислоте остаток вторично подвергают той же обработке и затем прокаливают в струе водорода, охлаждают в углекислоте и взвешивают. Осторожно прокаливая хлороплатинат, получают чистую платину, которую и взвешивают.

Фильтрат, полученный после первого осаждения платины с иридием, смешивают с фильтратом, полученным после повторных осаждений чистой платины, и полученный раствор, подкислив соляной кислотой, восстанавливают цинком до обесцвечивания, прибавляя после обесцвечивания к раствору еще немного цинка и в случае необходимости снова подкисляя соляной кислотой, для того чтобы весь цинк растворился. Восстановленные металлы отфильтровывают, промывают, сушат и сильно прокаливают на паяльной горелке. Прокаленные металлы обрабатывают разбавленной (1:1) азотной кислотой для извлечения меди до прекращения окрашивания отдельных порций кислоты. Раствор испытывают на палладий диметилглиоксимом.

Не растворившийся в азотной кислоте осадок соединяют с отфильтрованными и прокаленными осажденными металлами, сплавляют в фарфоровом тигле с десятикратным количеством висмута¹ в течение 2—3 час., после чего сплав обрабатывают разбавленной азотной кислотой и остаток — царской водкой. Нерастворимый остаток прокаливают в водороде, охлаждают в углекислом газе и взвешивают иридий.

Растворы выпаривают с соляной кислотой для удаления азотной. Первый раствор сильно разбавляют водой, висмут удаляют фильтрованием в виде хлорокиси. Оба раствора, содержащие родий, соединяют, если нужно, еще раз отфильтровывают от хлорокиси висмута и восстанавливают цинком до полного обесцвечивания, промывают осадок горячей водой сперва декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор. Нечистый родий сплавляют с восьмикратным количеством серебра и после растворения серебра в разбавленной азотной кислоте и нагревания в разбавленной (1:4) царской водке прокаливают в водороде, охлаждают в углекислом газе и взвешивают родий.

В азотнокислом растворе после удаления из него серебра в виде хлористого и выпаривания с соляной кислотой осаждают золото и проверяют на присутствие платины.

¹ Разделение иридия и родия сплавлением с висмутом предложено Б. Г. Карповым.

ГЛАВА IV

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕДНОНИКЕЛЕВЫХ ШЛАМОВ¹

Определение влаги. Содержание влаги в шламе определяют, высушивая навеску шлама при 110—120°. Принимая во внимание возможность окисления меди, содержащейся в шламе, необходимо постоянно следить за изменением веса стаканчика и высушиваемым шламом. Вес сухого шлама определяют по наименьшему значению веса стаканчика со шламом, полученному в процессе высушивания.

Определение серы. Определение серы в медном шламе выполняют сплавлением навески шлама с содой и селитрой (по Фрезениусу).

1. Метод анализа медноникелевого шлама с содержанием металлов платиновой группы до 2%

Навеску шлама 2—3 г растворяют в царской водке (1:1) в стакане (150 мл), накрытом часовым стеклом. Растворяют на водяной бане в течение часа. Раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, растворяют в небольшом количестве горячей воды и повторно выпаривают досуха с соляной кислотой, для того чтобы перевести кремнекислоту в нерастворимое состояние.

Полученный сухой остаток снова смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, после чего растворяют в горячей воде. Нерастворившуюся часть остатка SiO_2 , AgCl , PbSO_4 + PbCl_2 отфильтровывают (отфильтрованный остаток дальнейшему анализу не подвергается, так как указанные компоненты определяют из отдельной навески).

В фильтрате, содержащем палладий, платину, золото, медь, никель, железо и частично избыток кислоты, нейтрализуется NaHCO_3 , после чего его осторожно обрабатывают насыщенным раствором NaNO_2 при кипячении в течение часа. При этом платиновые металлы остаются в растворе в виде комплексных нитритов, а золото вместе с гидроокисями благородных металлов выпадает в осадок. Если раствор над выделившимся осадком окрашен медью Cu^{++} в зеленый цвет, то его дополнительно обрабатывают NaOH при кипячении до окончательного выделения Cu^{++} из раствора в виде гидроокиси. Для предотвращения перехода Pb^{++} в раствор, содержащий нитриты платиновых металлов, пропускают CO_2 для перевода NaOH в Na_2CO_3 . Осадок гидроокисей благородных металлов вместе с золотом отфильтровывают и промывают горячей водкой. Раствор нитритов платиновых

¹ По Н. К. Пшеницыну и П. В. Симановскому.

металлов осторожно обрабатывают соляной кислотой, затем выпаривают с ней до полного разрушения нитритов. Платина и палладий осаждаются сероводородом из кислого раствора при нагревании в виде сульфидов. Осадок сульфидов платины и палладия отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и HCl , и растворяют в царской водке. Избыток кислот из полученного раствора удаляют выпариванием. Раствор разбавляют водой, и палладий осаждают 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима на холоду в виде глиоксимины палладия.

Осадок глиоксимины палладия отфильтровывают, промывают водой, высушивают и после осторожного озоления фильтра прокалывают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают. Фильтрат после осаждения глиоксимины палладия выпаривают до небольшого объема, образующийся темнозеленый осадок глиоксимины платины разрушают сначала концентрированной азотной кислотой, а затем царской водкой и выпаривают. Сухой остаток подвергают повторной обработке горячей водой и соляной кислотой и выпаривают для удаления HNO_3 и разрушения нитрозосоединений платины. Сухой остаток растворяют в воде с небольшим количеством соляной кислоты, после чего платина осаждается или NH_4Cl в виде хлороплатината аммония, или муравьиной кислотой (при кипячении) в виде металлической платины. Осадок металлической платины отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают. Осадок, содержащий гидроокиси благородных металлов и золота, растворяют в HNO_3 . Нерастворившееся металлическое золото отфильтровывают. В случае, если золото получилось недостаточно чистое, оно переосаждается обычным путем (растворение в царской водке, выпаривание и осаждение после нейтрализации Na_2CO_3 щавелевой кислотой). Отфильтрованный осадок золота промывают, высушивают, прокалывают и взвешивают.

Осадок гидроокисей благородных металлов, полученный в результате обработки основного раствора нитритом натрия, может содержать небольшое количество нитритов платины и палладия. Для того, чтобы извлечь платиновые металлы, содержащиеся в этом осадке, его растворяют в азотной кислоте. Раствор, полученный после отделения золота, удаления избытка кислоты и нейтрализации $NaHCO_3$, повторно обрабатывают нитритом натрия.

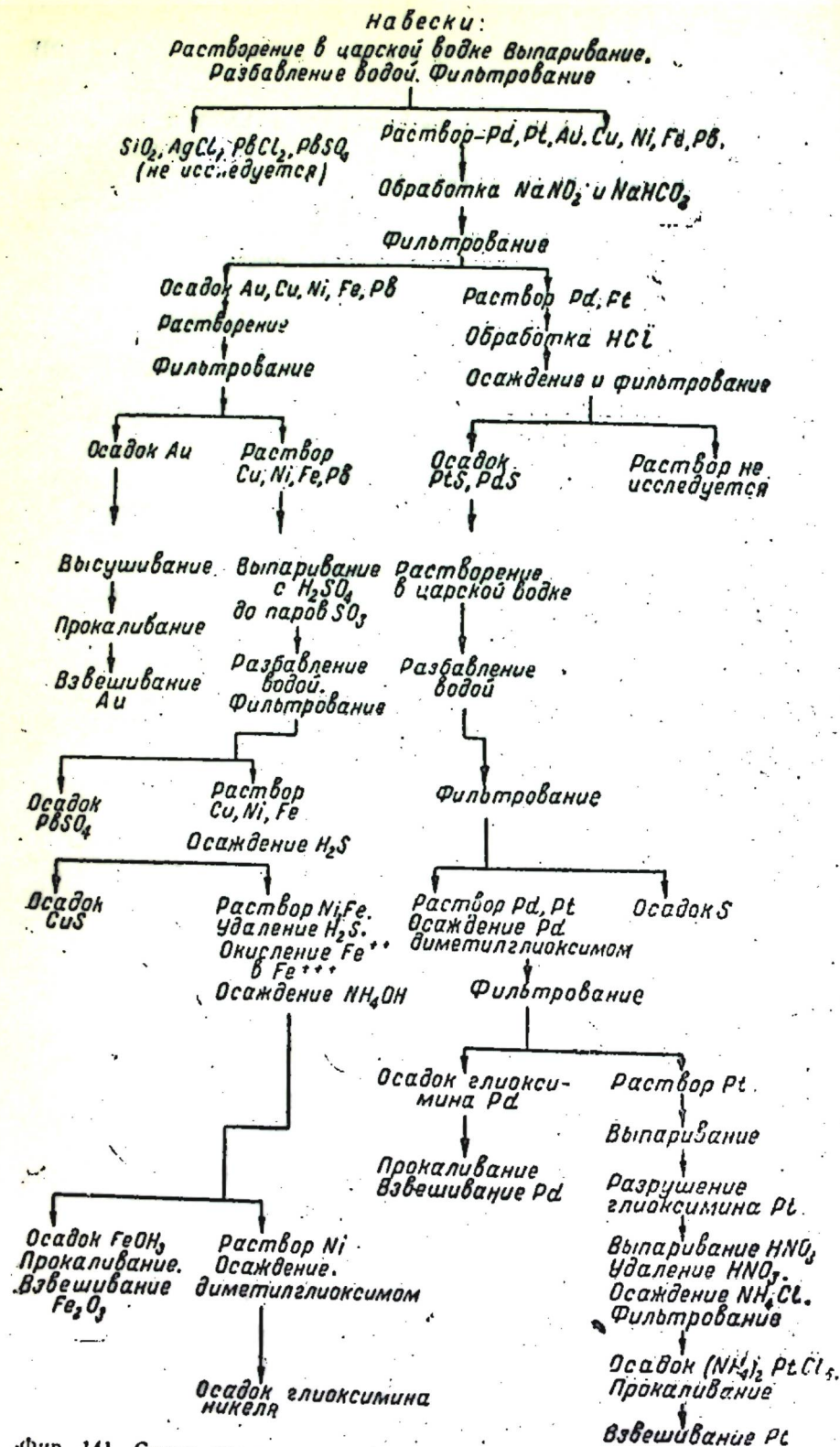
Осадок гидроокисей благородных металлов отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат, содержащий небольшое количество нитритов платиновых металлов, подвергают обработке соляной кислотой, после чего сероводородом из него выделяют платину и палладий. Полученный в этом случае небольшой осадок присоединяют к основному осадку сульфидов платины и палладия. Осадок гидроокисей растворяют в азотной кислоте. Азотнокислый раствор отфильтровывают от могущего присутствовать небольшого осадка золота (золота обычно не бывает). Азотнокислый фильтрат, содержащий благородные металлы, выпаривают для

удаления азотной кислоты до небольшого объема и несколько разбавляют водой. После этого к нему прибавляют концентрированную серную кислоту и раствор вновь выпаривают до выделения паров SO_3 . Сернокислый раствор охлаждают и разбавляют водой. Образовавшийся при этом осадок $PbSO_4$ отфильтровывают и промывают водой, содержащей H_2SO_4 . Фильтрат от $PbSO_4$, содержащий медь, никель, железо, разбавляют водой до 500 мл. Для определения меди берут 25 мл этого раствора и осаждают медь сероводородом в виде сульфидов. Осадок сернистой меди промывают, просушивают и прокалывают. При вычислении процентного содержания меди в образце шлама результат, полученный при пересчете на металлическую медь, увеличивают в 20 раз. Остальная часть сернокислого раствора (175 мл) служит для определения железа и никеля. В этой части раствора железо осаждается NH_4OH в виде $Fe(OH)_3$. Осадок гидрата окиси железа фильтруют, промывают горячей водой, высушивают и прокалывают. Железо определяют в виде Fe_2O_3 . Из фильтрата после отделения железа никель осаждают диметилглиоксимом в виде глиоксимины никеля.

Осадок глиоксимины никеля фильтруют через стеклянный тигель, промывают и высушивают. При вычислении железа и никеля в шламах принимают во внимание часть раствора, взятую для определения меди.

Ввиду того что определение свинца, кремнезема и серебра в общем ходе анализа шлама по предложенному методу затруднительно, их определяют из отдельной навески. Для этой цели навеску шлама (2—3 г) растворяют в HNO_3 в стакане (150 мл), закрытом часовым стеклом. Раствор с нерастворившимся остатком переносят в фарфоровую чашку и выпаривают для удаления HNO_3 почти досуха. По охлаждении раствора к нему прибавляют концентрированную H_2SO_4 и раствор вновь выпаривают до паров SO_3 . Раствор с нерастворившимся остатком по охлаждении разбавляют водой и фильтруют от нерастворимого остатка $PbSO_4$, золота (может быть, платины, палладия и кремнезема). В фильтрате серебро осаждается обычным путем в виде $AgCl$. В случае недостаточной чистоты $AgCl$ переосаждается. Осадок $AgCl$ фильтруют через стеклянный фильтр, промывают холодной водой, содержащей HNO_3 , высушивают и взвешивают. Нерастворимый остаток $PbSO_4$, золота и, может быть, платины, палладия, кремнезема обрабатывают раствором CH_3COONH_4 .

При этой операции в раствор переходит свинец, который осаждают $K_2Cr_2O_7$ и взвешивают в виде $PbCrO_4$. Нерастворимый остаток золота, кремнезема и, может быть, платины и палладия обрабатывают царской водкой, выпаривают досуха, снова смачивают царской водкой и растворяют в воде, осадок кремнезема отфильтровывают и определяют обычным путем (фиг. 141).



Фиг. 141. Схема анализа медноникелевого шлама (по Н. К. Пшеницыну и П. В. Симановскому)

2. Метод анализа медноникелевого шлама с содержанием платиновых металлов больше 2% (азотнокислотный метод)

Навеску шламов в 1 г растворяют в 5—10 мл концентрированной азотной кислоты в фарфоровой чашке, накрытой часовым стеклом, сначала на холоду, а затем на водяной бане. Полученный раствор выпаривают для удаления азотной кислоты почти досуха и образовавшийся на дне фарфоровой чашки осадок обрабатывают горячей водой. К охлажденному раствору с небольшим количеством осадка прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и раствор выпаривают на плитке до появления паров серной кислоты, чтобы таким образом полностью удалить азотную кислоту и перевести кремнезем в нерастворимое состояние.

По охлаждении содержимое чашки разбавляют водой и нерастворимый остаток, содержащий кремнезем, сульфат свинца, золото и, может быть, незначительные количества платины и палладия, отфильтровывают через плотный фильтр и промывают водой, содержащей серную кислоту. Нерастворимый остаток обрабатывают на фильтре горячим полунасыщенным раствором ацетата аммония с небольшим количеством уксусной кислоты до полного растворения сульфата свинца. Фильтрат, содержащий свинец, разбавляют водой, нагревают до кипения и к нему прибавляют насыщенный раствор бихромата калия.

Раствор вместе с образовавшимся осадком $PbCrO_4$ кипятят еще в продолжение 10 мин., осадок хромата свинца отфильтровывают через взвешенный фильтровальный стеклянный тигель, промывают водой, высушивают в сушильном шкафу при температуре 110° и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Вес $PbCrO_4$ пересчитывают на свинец.

Нерастворимый остаток, содержащий кремнезем, золото, платину и палладий, промывают водой с небольшим количеством уксусной кислоты, переносят в фарфоровый тигель, высушивают и озоляют.

Озоленный остаток обрабатывают в фарфоровой чашке, разбавляя его царской водкой (1:1) для растворения золота (может быть платины и палладия), затем выпаривают на водяной бане досуха; восстановившуюся при выпаривании часть золота вновь растворяют в небольшом количестве царской водки, после чего в чашку приливают горячую воду и раствор фильтруют от нерастворимого остатка кремнезема.

Осадок кремнезема промывают на фильтре 10%-ным раствором соляной кислоты, переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, высушивают в сушильном шкафу, после озоления фильтрата сильно прокалывают и взвешивают.

Фильтрат от кремнезема, содержащий золото (может быть платину и палладий), выпаривают на водяной бане с соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты, разбавляют горячей водой, нейтрализуют содой и золото осаждают щавелевой кислотой при

кипячении. Осадок золота отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой с соляной кислотой, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокалывают и взвешивают.

Фильтрат от золота может содержать незначительное количество платины и палладия, почему необходимо произвести пробу на эти металлы кипячением раствора с муравьиной кислотой. В случае выпадения осадка платины и палладия последний отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку из металлов из сернистого фильтрата. Сернистый фильтрат, полученный в результате обработки навески шлама азотной, а затем серной кислотой, содержит палладий, платину, медь, никель, железо и серебро. Из этого раствора серебро осаждается обычным способом в виде хлористого серебра. Если осадок хлористого серебра сильно окрашен, то его растворяют в аммиаке и вновь осаждают азотной кислотой. Полученный чистый осадок хлористого серебра отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтровальный тигель (№ 4), промывают водой с небольшим количеством азотной кислоты, высушивают при температуре 110° и взвешивают. Вес хлористого серебра пересчитывают на серебро. Если количество серебра в шламе очень невелико и взятая навеска (1 г) оказывается недостаточной, то серебро определяют из отдельной увеличенной навески. Фильтрат от хлористого серебра [2], содержащий незначительное количество платиновых металлов, обрабатывают в стаканчике концентрированной соляной кислотой при кипячении до полного разложения аммонийных солей. Раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха, сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, растворяют в горячей воде и прибавляют к основному [1] фильтрату от хлористого серебра. Основной фильтрат от хлористого серебра нейтрализуют содой, содержащийся в нем палладий и платину осаждают муравьиной кислотой при кипячении в течение 1—2 час. Частично вместе с платиной и палладием осаждается и медь.

Осадок платиновых металлов, содержащий небольшое количество меди, отфильтровывают через плотный фильтр и тщательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан и обрабатывают разбавленной царской водкой (1:1), разбавляют водой и фильтруют (фильтр тщательно промывают горячей водой с соляной кислотой). Раствор упаривают до небольшого объема, вновь разбавляют водой и фильтруют. К полученному раствору для осаждения палладия прибавляют на холоду 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима и после 3—5-минутного стояния быстро отфильтровывают (через неплотный фильтр) осадок глиоксимины палладия. Продолжительное стояние раствора или нагревание его недопустимо, так как в этом случае осаждается вместе с глиоксимином палладия и зеленый осадок глиоксимины платины.

Отфильтрованный осадок глиоксимины палладия промывают на фильтре холодной водой, высушивают, осторожно озоляют и прокалывают; окись палладия восстанавливается в токе водорода, охлаждается в токе углекислого газа; полученный металлический палладий по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Раствор после отфильтрования глиоксимины палладия выпаривают на плитке до небольшого объема — сначала с концентрированной азотной кислотой, а затем с царской водкой до полного разрушения глиоксимины платины. Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане, после чего повторно выпаривают с соляной кислотой и водой для удаления азотной кислоты. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, растворяют в горячей воде и из раствора осаждают хлористым аммонием платину в виде хлороплатината аммония.

Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают, промывают сначала раствором хлористого аммония, затем спиртом, высушивают, осторожно озоляют, прокалывают и взвешивают металлическую платину.

Из раствора после осаждения платины медь осаждается сероводородом в виде сульфида. Полученный небольшой осадок сульфида меди отфильтровывают, промывают, высушивают, прокалывают и взвешивают в виде окиси меди. Полученный вес окиси меди [1] присоединяют к основному весу окиси меди [2], полученному в дальнейшем ходе анализа из фильтрата, после осаждения платиновых металлов муравьиной кислотой.

Фильтрат, полученный после осаждения платиновых металлов муравьиной кислотой, подкисляют соляной кислотой и обрабатывают аммиаком для осаждения железа в виде водной окиси.

Осадок гидрата окиси железа отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, прокалывают до Fe_2O_3 и взвешивают. В горячий фильтрат для осаждения никеля прибавляют 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима (реактив Чугаева) и образовавшийся красный кристаллический осадок глиоксимины никеля отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтровальный тигель.

Осадок глиоксимины промывают горячей водой, высушивают при 110 — 120° до постоянного веса и взвешивают. Фильтрат разбавляют водой до 200 мл и от него точно берут пипеткой 20 мл раствора для определения меди. Определять медь из всего раствора нецелесообразно ввиду большого количества ее в шламе.

Раствор (20 мл) для определения меди сначала нейтрализуют серной кислотой, затем к нему прибавляют еще 1 мл концентрированной серной кислоты, жидкость нагревают до кипения и в раствор пропускают сероводород. Осадок сульфида меди тщательно промывают 4%-ным раствором уксусной кислоты, насыщенной сероводородом, и высушивают в сушильном шкафу при 90 — 100° .

Высушенный сульфид меди нагревают сначала в фарфоровом тигле на очень маленьком пламени, потом на более сильном и,

наконец, прокалывают на паяльном пламени и взвешивают в виде окиси меди.

Полученное из 20 мл раствора содержание окиси меди увеличивается в 5 раз ($20 \text{ мл} = \frac{1}{5}$ основного раствора) и к ней прибавляется вес окиси меди [2], полученной из фильтрата от хлороплатината аммония. Вес окиси меди CuO пересчитывают на медь.

ГЛАВА V

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АФФИНИРОВАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Ниже приводится описание методов анализа: а) платиновых слитков, б) родия, в) иридия, г) палладия, д) осмия.

1. Опробование на платину, палладий и родий слитков с высоким содержанием платины по способу, принятому в лабораториях общества пробиреров (с примечаниями Аналитической комиссии Института по изучению платины и других благородных металлов).

Взятие пробы. От каждого слитка срезают верхний и нижний углы, металл сплющивают, свертывают и отжигают. Равные количества от верхней и нижней частей образца представляют собой навеску для опробования.

1. Опробование. Растворение металла. Отвешивают 7 г (по 3,5 г от каждого углового среза) и растворяют в царской водке в конической колбе, прикрытой стеклом. Раствор в колбе выпаривают с добавкой соляной кислоты для удаления всей азотной кислоты, затем переносят в чашку, медленно выпаривают досуха и прогревают на горячей плитке при 130° . Затем прогретые хлориды растворяют приблизительно в 50 мл воды с прибавкой (если это необходимо) минимального количества соляной кислоты. Полученный таким образом раствор осторожно кипятят и разбавляют водой до 200 мл.

2. Золото. Через несколько часов раствор фильтруют, и остаток золота и серебра (если они присутствуют) промывают небольшими порциями горячей разбавленной соляной кислотой. Остаток осторожно прокалывают и исследуют на золото и серебро обычными методами; полученные продукты взвешивают.

Примечание. Во время этого выпаривания золото может оказаться не вполне восстановленным, и часть его может быть получена, как указано ниже, вместе с неблагородными металлами. Раствор измеряют и разделяют на две части так, чтобы они отвечали 2 и 5 г первоначальной навески.

3. Неблагородные металлы. Раствор (отвечающий 2 г образца) доводят почти до нейтрального состояния насыщенным раствором углекислого натрия, и платиновые металлы переводят в нитриты, прибавляя твердый нитрит натрия; при этом раствор все время оставляют на теплой плитке.

Когда превращение металлов в нитриты будет достаточно полным, добавляют избыток раствора углекислого натрия и все доводят до начала кипения, а затем оставляют стоять несколько часов на теплой плитке. Осадок неблагородных металлов (железо и пр.) и остаток золота, которое могло быть не вполне восстановлено при предшествующем процессе прогревания хлоридов, собирают на маленький фильтр и промывают разбавленным раствором углекислого натрия. Затем этот осадок исследуют на неблагородные металлы и золото обычными методами химического анализа.

Примечание. Если осадок от прибавления углекислого натрия получается слишком большой или если имеется подозрение, что с ним осели какие-либо платиновые металлы, то этот осадок должен быть растворен в соляной кислоте, и операцию осаждения надо повторить снова. Хлопьевидный и быстро оседающий осадок неблагородных металлов указывает на удовлетворительное разделение, тогда как илистый белый обильный осадок указывает на возможное присутствие большого количества платины среди осадка неблагородных металлов. Фильтрат от осадка неблагородных металлов испытывают специально на медь и никель (если они присутствуют), которые могли избежать осаждения вместе с остальными неблагородными металлами. На медь употребляют пробу с кровавой солью, а на никель — с диметилглиоксимом.

4. Платина, палладий, иридий, родий. Другую порцию раствора, отвечающую 5 г взятой навески (полученной, как описано выше в пп. 1, 2), кипятят около 5 мин. с 1 г щавелевой кислоты, чтобы восстановить иридий в более низкую степень окисления.

Потом медленно и осторожно прибавляют полунасыщенный раствор хлористого аммония и раствор оставляют стоять на несколько часов.

Хлороплатинат аммония, осажденный из холодного раствора, собирают на фильтр Гуча и промывают полунасыщенным раствором хлористого аммония, затем осторожно высушивают в фарфоровом тигле, прокалывают при возможно более низкой температуре в водороде и взвешивают. Полученную губку испытывают на чистоту, а также и на иридий (согласно описанному ниже методу).

Палладий осаждается из полученного фильтрата кипящим водным раствором диметилглиоксима; осадок собирают на маленький фильтр Гуча, промывают кипящей водой, высушивают, прокалывают, восстанавливают в водороде и взвешивают.

Фильтрат от палладия обрабатывают на холоду чистым магнем в форме стружек, пока не исчезнет окраска раствора, после чего раствор насыщают сероводородом и кипятят.

Если вместе с платиновыми металлами осаждается также и окись магния, то ее растворяют вновь, прибавляя к раствору несколько капель соляной кислоты.

Осадок собирают на фильтр, промывают разбавленной соляной кислотой и, наконец, прокалывают, восстанавливают в водороде и взвешивают. Если этот осадок от магния и сероводорода очень

мал, то обычно не представляется необходимым подвергать вторичной обработке полученный уже в виде хлороплатината аммония главный осадок платины, но если осадок от магния и сероводорода велик или если его наружный вид указывает на присутствие большого количества иридия, то тогда полученную из него платиновую губку, содержащую главную массу платины, растворяют в 10%-ной царской водке на теплой плитке и нерастворившийся остаток прибавляют к осадку от магния и сероводорода, который обрабатывают одним из следующих методов (в зависимости от его величины).

5. Иридия мало. Осадок от магния и сероводорода купелируется двадцатикратным от его веса количеством серебра и соответствующим количеством свинца при высокой температуре: королек развивается в серной кислоте, а затем его кипятят с этой кислотой. Нерастворимый остаток отмывают от серебра кипящей водой, крепким раствором хлористого аммония и, наконец, опять кипящей водой.

Затем остаток обрабатывается 10%-ной царской водкой и остающиеся иридий и родий собирают на маленький фильтр, прокаливают, взвешивают и разделяют, если это необходимо.

6. Иридия много. В этом случае осадок от магния и сероводорода (вместе с нерастворимым остатком от платиновой губки, если такой имеется) сплавляют с пятидесятикратным от его веса количеством чистейшего свинца в течение часа при температуре 1000°. Эта операция производится в маленьком графитовом тигле, выложенном чистой свежее обожженной известью, в котором сплав потом оставляют затвердевать.

Королек и известь вытряхивают из тигля и обрабатывают 10%-ной азотной кислотой до прекращения ее действия; остающиеся при этом платиновые металлы превращаются в очень тонкий порошок. Получающийся азотнокислый раствор не анализируют, но если по какой-либо причине цвет его указывает на следы палладия или других платиновых металлов, то из него осаждают серной кислотой свинец и затем восстанавливают платиновые металлы.

Нерастворимый в 10%-ной азотной кислоте остаток промывают декантацией с 10%-ной азотной кислотой, затем собирают на фильтр и промывают кипящей водой до удаления свинца; далее его обрабатывают без предварительного прокаливания кипящей 10%-ной царской водкой и, наконец, последовательно кипящей крепкой соляной кислотой и крепкой царской водкой; в получающихся при этом растворах будет содержаться вся остальная платина и весь родий. Для определения этих металлов раствор выпаривают с соляной кислотой, и платину осаждают, как указано выше, хлористым аммонием, а родий осаждают затем из розового фильтрата при помощи магния. Эти осадки тщательно очищают от всяких следов неблагородных металлов, восстанавли-

ливают в токе водорода и взвешивают. Остающийся нерастворимый в царской водке остаток представляет собой иридий в форме серых блестящих частиц; его очищают, нагревая в платиновой капсюле со смесью плавиковой и азотной кислот, промывают кипящей водой и обрабатывают аммиаком. Остаток собирают на маленький беззольный фильтр, промывают кипящей водой, содержащей немного азотнокислого аммония, и, наконец, высушивают, прокалывают и восстанавливают в токе водорода, охлаждают в углекислом газе и взвешивают. Таким образом, мы получаем веса: по п. 2 — серебра и золота; по п. 3 — неблагородных металлов (железо, медь, свинец, известь); по п. 4 — палладия; по пп. 5 и 6 — иридия и родия.

Разница представляет собой платину, процентное содержание которой контролируется весом платиновой губки вместе с платиной, полученной при разделении металлов, осажденных магнием и сероводородом.

2. Анализ металлического родия (по Б. Г. Карпову)

Наиболее удобной комбинацией для опробования родия на примеси является в настоящее время следующая. Металл плавят при высокой температуре (1000—1200°) с десятикратным количеством чистого серебра в продолжение 2 час. Сплав растворяют сначала азотной кислотой (1:3), а остаток, не растворяющийся в азотной кислоте, обрабатывают слабой царской водкой при подогревании на водяной бане. Фильтраты смешивают и выпаривают в объемистой фарфоровой чашке почти досуха. Осадок хлористого серебра отфильтровывают и фильтрат выпаривают еще раз для окончательного удаления серебра. В фильтрате от хлористого серебра вместе с некоторым количеством перешедшего в раствор родия находится примесь платины и палладия. Для уверенности в полноте извлечения палладия и платины сплавление с серебром и пр. следует повторить. Из раствора, содержащего родий, платину и палладий, последний может быть выделен в виде цианистого или в виде глюксемина, а платина — в виде хлороплатината.

Остаток родия плавят с висмутом или свинцом, как описано в анализе сырой платины. Нерастворимый в азотной кислоте иридий промывают смесью плавиковой и соляной кислот, восстанавливают и взвешивают.

3. Анализ губчатого иридия

Анализ губчатого иридия производят следующим образом. Навеску 7—10 г (больше при чистом продукте) прокаливают в тигле Розе в струе водорода, охлаждают в струе углекислоты и взвешивают; разница в весе дает содержание кислорода и других летучих веществ (вода, NH_4Cl).

Иридий тщательно перемешивают с трехкратным количеством перекиси бария, помещают в никелевый тигель и прокаливают при температуре темнокрасного каления $1\frac{1}{2}$ —2 часа. Затем спекшуюся массу обрабатывают горячей водой и растворяют в царской водке. Нерастворившуюся часть снова сплавляют с перекисью бария и т. д. — до полного растворения иридия. Нерастворившийся остаток кремнезема взвешивают¹. Раствор выпаривают для удаления азотной кислоты, растворяют в большом (до 1 л) количестве воды, понемногу (при сильном помешивании) к нему приливают серную кислоту для осаждения бария; при этом не должно быть введено избытка кислоты. Сернистый барий отфильтровывают и к раствору прибавляют азотистокислый натрий NaNO_2 порциями (при нагревании и помешивании) до тех пор, пока раствор не примет желтую окраску. Из раствора выпадает осадок гидрата окиси железа², других неблагородных металлов и золота. Осадок отфильтровывают и далее анализируют обычным способом. Фильтрат после нейтрализации соляной кислотой нагревают до кипения, к нему прибавляют (при помешивании) несколько кристалликов сернистого натрия и раствор кипятят в течение нескольких минут, после чего его оставляют стоять до полного остывания. Осадок сернистых металлов содержит платину, родий, палладий, рутений и пр., а также небольшое количество иридия. Не следует давать сернистый натрий в холодный раствор и потом медленно нагревать, так как при этом количество выпавшего иридия будет значительно больше. Осадок отфильтровывают, высушивают и далее анализируют по одному из способов, применяемых к сырой платине. Разделение иридия и родия можно вести сплавлением со свинцом или висмутом. Раствор выпаривают с соляной кислотой для разрушения нитритов, и иридий осаждается в виде $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ или K_2IrCl_6 , а невысалившийся — дополнительно магнем.

Такой способ анализа позволяет определять сотые доли процента примесей к иридию. Железо определяется легко и довольно точно, если реагенты и никелевый тигель от него свободны.

4. Анализ аффинированного палладия

Плавленный палладий поступает для анализа в виде отдельных отсечек, которые перед отбором навески предварительно расковыряют на наковальне и раскатывают в ленту. Последнюю очищают от механических загрязнений спиртом и эфиром и от нее берут навеску в 2—3 г.

Навеску губчатого аффинированного палладия берут также

¹ Определение кремнезема имеет смысл только тогда, когда перекись бария свободна от него, но обычно этого не бывает.

² Железо может также содержать никель (из тигля), который нужно от него отделить.

в 2—3 г, помещают в тарированный тигель, восстанавливают в струе водорода при нагревании и охлаждают в струе углекислого газа. Операцию восстановления повторяют до получения постоянного веса.

Содержание кислорода узнают по разности между весом взятой навески и весом ее после восстановления.

Навески любого из обоих видов палладия помещают в стакан емкостью 500 мл и заливают 70—100 мл крепкой азотной кислоты (удельным весом 1,4); стаканы накрывают крышкой и нагревают до полного растворения палладия (от 3 до 6 час.). В том случае, когда после растворения остается мелкий осадок, содержащий иридий, родий, платину, золото и часть окислившегося палладия, раствор выпаривают до небольшого объема, разбавляют водой и отфильтровывают от осадка.

Последний пока оставляют на фильтре для дальнейших операций, а раствор переводят в стакан и выпаривают до густоты сиропа, затем в стакан прибавляют соляную кислоту.

Нужно заметить, что реакция разложения азотнокислого раствора палладия проходит довольно энергично, поэтому стакан нужно закрыть стеклом, чтобы избежать разбрызгивания, и, когда прекратится выделение окислов азота, открыть его, смыть водой брызги со стекла и со стенок стакана и продолжать выпаривать. Выпаривают с соляной кислотой дважды, затем хлористый палладий разбавляют водой, подкисленной соляной кислотой, до объема 50—70 мл, и прибавляют 1—2 г химически чистого кристаллического хлористого аммония для осаждения платины. Если выпадает хлороплатинат, то его отфильтровывают на следующий день, промывают разбавленным раствором хлористого аммония, сушат, прокаливают и полученную платиновую губку взвешивают.

Фильтрат после отделения хлороплатината обрабатывают крепким раствором аммиака. Вначале выпадает розовый осадок (соль Вокелена), растворимый при нагревании в избытке реактива; когда раствор посветлеет, будут видны хлопья гидрата окиси железа.

Горячий раствор отфильтровывают, осадок промывают горячей водой, гидрат окиси железа сушат, прокаливают и взвешивают, в виде окиси железа.

В случае большого содержания железа гидрат его растворяют на воронке соляной кислотой и снова осаждают аммиаком. При выводе результатов анализа делают пересчет на металлическое железо.

Аммиачный раствор палладия нейтрализуют осторожно, по каплям, соляной кислотой (1:1) до слабокислой реакции при сильном взбалтывании. При этом выпадает желтый осадок палладозамина, который можно фильтровать через 1—2 часа. Осадок промывают водой. Таким образом можно выделить до 95% всего находящегося в пробе палладия.

После отделения главной массы палладия раствор обрабатывают 20—30 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Осадок отфильтровывают, промывают водой и присоединяют к главной массе палладия, которую сушат, прокачивают в муфеле (прокаливание палладия нужно вести очень осторожно при слабом нагревании, в противном случае на стенках появляется зеркальный налет, свидетельствующий об улетучивании палладия), восстанавливают в струе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают.

Раствор после отделения глиоксима палладия должен быть бесцветным. Если же он слегка окрашен, то к нему прибавляют соляную кислоту и несколько кусочков цинка для осаждения всех платиновых металлов. Осаждение ведут до полного обесцвечивания раствора.

Осадок отфильтровывают, сушат и присоединяют к осадку, не растворившемуся в азотной кислоте при первоначальном растворении навески.

Осадки, соединенные вместе, прокачивают, смешивают с десятикратным количеством металлического серебра и плавят в тигле или шербере под бурой. Охлажденный и очищенный от шлака корольек растворяют в азотной кислоте, и разделение платиновых металлов производится, как было указано (см. анализ платины).

5. Анализ аффинированного осмия¹

Анализ основан на способности осмия образовывать с кислородом летучий оксид OsO_4 , что дает возможность удалять его из взятой навески и определять все находившиеся в ней примеси.

Для анализа берут две параллельные навески по 3 г каждая, помещают во взвешенные платиновые лодочки и ставят в трубчатую электрическую печь. Один конец этой печи соединен с газгольдером, наполненным кислородом, к другому присоединены две склянки Дрекселя с раствором 20%-ного едкого натра.

Для лучшего и более полного сжигания осмия в кислороде в печи создают вакуум. Струю кислорода пропускают в нагретую печь через 1—1½ часа после ее включения. Полное сжигание осмия продолжается 4—5 час. Во время сжигания осмия нужно следить за трубкой, идущей от печи к склянке Дрекселя с едким натром, и если в ней окажутся кристаллы осмиевой кислоты, то трубку следует подогревать, обливая ее горячей водой до полного растворения кристаллов.

По окончании сжигания печь охлаждают и лодочки вынимают. Они содержат в себе примеси, состоящие главным образом из кремнекислоты, окиси железа и глинозема, иногда здесь присутствуют и платиновые металлы. Содержимое лодочек восстанавли-

¹ Метод разработан Б. Г. Карповым, С. Е. Красиковым и А. Н. Федоровой в Платиновом институте Академии наук СССР.

ливают в струе водорода, затем их взвешивают и по разности вычисляют содержание осмия.

Содержимое лодочек обрабатывают серной и фтористоводородной кислотами; после удаления паров кислот остаток взвешивают и по разности определяют содержание кремнекислоты. Оставшийся в лодочках сухой осадок сплавляют с углекислым калием — натрием, выщелачивают водой, раствор подкисляют соляной кислотой и в нем определяют сумму оксидов железа и алюминия.

Если после подкисления соляной кислотой остается черный осадок, то он указывает на присутствие платиновых металлов. Осадок отфильтровывают, сплавляют с серебром, и разделение платиновых металлов ведут обычным методом. Чаще всего этот осадок представляет собой иридий.

ГЛАВА VI

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Кроме указанных при описании систематического хода анализа тех или иных продуктов приемов разделения металлов платиновой группы, применяются также и другие. Здесь уместно описать некоторые из них.

1. Разделение иридия и родия

Для разделения иридия и родия можно рекомендовать следующий метод, предложенный в 1933 г. Б. Г. Карповым и А. Н. Федоровой. Раствор хлористых солей иридия и родия разбавляют до 100 мл, к нему приливают около 8 мл крепкой соляной кислоты, от 0,5 до 1 мл насыщенного раствора сулемы и при помешивании на холоду постепенно прибавляют раствор хлористого ванадия VCl_3 в избытке. По истечении 2 час. осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель с пористым дном: промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и на фильтре же растворяют в царской водке. Раствор выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 8—10 мл крепкой соляной кислоты. Раствор при слабом нагревании разбавляют до 100 мл, прибавляют 0,5—1 мл насыщенного раствора сулемы и родий снова осаждают хлористым ванадием. Осадок при вторичном осаждении садится быстрее, чем в первый раз. Через 2 часа его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр (синия бандероль) и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

В случае третьего осаждения осадок растворяют снова в царской водке; бумажную массу после разбавления водой отфильтровывают и фильтрат выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют так же, как при первых двух осаждениях, и родий осаждают хлористым ванадием без прибавления сулемы, так как нового растворения уже не предвидится.

Осадок родия получается в отсутствие ртути более плотным и хорошо фильтрующимся. Прокаленный осадок родия перед взвешиванием обрабатывают смесью соляной и плавиковой кислот для удаления небольших примесей кремнекислоты, железа и цинка, прокаливают в водороде и взвешивают.

2. Разделение иридия и платины

(по Б. Г. Карпову и А. Н. Федоровой)

Одним из «нежных восстановителей», выделяющих платину в виде металла из ее хлористой соли и хлороплатинатов, является каломель, быстро реагирующая с солями платины при нагревании около 90—95°. Соль иридия в этих условиях восстанавливается только до трехвалентного состояния. Суспензию каломели взбалтывают в нагретом растворе смеси солей платины и иридия; благодаря огромной поверхности реагирования, она чрезвычайно быстро реагирует с раствором платины. Обычно выделение 10 г Pt заканчивается в продолжение часа. Сколько нам известно, — это наиболее быстрый метод выделения для платины. Практическое выполнение метода выработано в следующем виде. Раствор смеси помещают в объемистый (около литра) шотовский стакан так, что содержание платины в растворе равно 1—2%. Чем разбавление значительнее, тем меньше адсорбция иридия выделяющейся платиной и тем точнее отделение малых количеств иридия. Так, при разделении, указанном выше, адсорбция иридия настолько незначительна, что ею можно пренебречь даже при весьма точных разделениях. Для получения физически чистой платины осаждение должно быть повторено.

В стакан, установленный на сетке треножника, вводят каломель в количестве, несколько превышающем теоретически необходимое количество ее для отнятия всего хлора от платины; затем в стакан вводят стеклянную мешалку и термометр, жидкость нагревают до 90—95° и мешалку пускают в ход. Обычно нагревание продолжалось часа два, хотя уже через полчаса окраска раствора становилась едва заметной.

Фильтрат от металлической платины после тщательного промывания сгущается в значительной мере, после чего в стакан вводят хлористый аммоний и небольшое количество крепкой азотной кислоты. Стакан, накрытый стеклом, ставят на сетку и жидкость подвергают очень продолжительному кипячению, причем жидкость сгущается до объема в 50—100 мл, точнее — до выделения кристаллов хлористого аммония.

При этом жидкость сначала окрашивается в буровато-красный цвет, а по мере сгущения начинают выделяться черные кристаллики хлороиридата аммония, жидкость же при выделении иридия постепенно обесцвечивается. По мере образования осадка хлороиридата аммония приходится добавлять маленькими порциями то азотную кислоту, то хлористый аммоний до тех пор, пока жидкость над кристаллами станет бесцветной. Осадочек хлороиридата аммония по большей части содержит еще минимальное количество платины. Отфильтровав и промыв хлороиридат раствором хлористого аммония, следует с фильтратом проделать еще поверочный опыт на полноту осаждения иридия. Для этого его снова кипятят с азотной кислотой, добавив, если нужно, хлористого аммония. Если при этом уже больше не образуется кристалликов хлороиридата, то отмытый хлороиридат, растворенный в минимальном количестве горячей воды, вторично обрабатывают кипячением с каломелью. При этом иридий обычно вполне очищается от маленьких количеств платины, недоосевшей при первом осаждении. Осадок платины с избытком каломели отфильтровывают от раствора хлороиридата аммония и сулемы, выпаривают, прокаливают в струе водорода и взвешивают. Для поверочного опыта на полноту отделения платины осадок иридия нагревают с разбавленной (1:3) царской водкой. Отсутствие окрашивания царской водки служит признаком чистоты отделения. Если появляется окрашивание, то обработку слабой царской водкой надо повторить до полного удаления следов платины. Обычно же этот иридий уже вполне свободен от платины. Так как не всегда под руками была безукоризненно чистая каломель, то в остатке иридия находили следы железа, которое удалялось нагреванием с соляной кислотой (1:1).

Выделение платины каломелью тем полнее (при прочих равных условиях), чем лучше удалены следы азотной и азотистой кислоты при первоначальной обработке платины для ее перевода в раствор. Здесь особенно важно повторное выпаривание раствора хлорной платины, попеременно с соляной кислотой и водой до возможно полного разрушения азотистых солей.

ГЛАВА VII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Наиболее часто определяемыми физическими константами металлов платиновой группы, с достаточной степенью точности характеризующими их чистоту, служат твердость по Бринелю, электросопротивление или его обратная величина — электропроводность, температурный коэффициент электросопротивления и термоэлектродвижущие силы в паре со стандартным металлом.

Твердость по Бринелю выражается отношением силы, давливающей на стальной шарик, к поверхности углубления, которое выдавливается шариком в металле:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ кг/мм}^2,$$

где P — нагрузка на шарик;

S — поверхность отпечатка, мм^2 ;

D — диаметр шарика, мм (обычно 10 мм);

d — диаметр отпечатка, мм .

Определения производятся с помощью прессы Бринеля или иного типа или под прессом Гагарина.

Электросопротивление и электропроводность при определенных температурах (например 25 и 100°) измеряются при помощи моста Томпсона или Кольрауша. Образчик при этом помещают в термостат. Величины электросопротивления выражаются в омах на кубический сантиметр:

$$\rho = \frac{\pi d^2 R}{4l},$$

где d — диаметр проволоки;

R — показание на мосте Томпсона;

l — расстояние между зажимами (длина измеряемого отрезка проволоки).

Электропроводность выражается обратной величиной.

$$\lambda = \frac{1}{\rho}.$$

Температурный коэффициент электросопротивления вычисляют из величины электросопротивления двух температур по формуле:

$$\alpha = \frac{\rho t'' - \rho t'}{t'' \rho_i - t' \rho_i'}$$

Термоэлектродвижущие силы измеряют следующим образом. Берут две проволоки — одну из стандартной чистой платины и другую — из испытуемой платины. Проволоки спаивают у одного конца, а свободными концами соединяют с прокалиброванным милливольтметром. У места спая проволоки изолируют одну от другой и вводят в фарфоровую трубочку с запаянным концом. Трубочка погружается в расплавленный металл с определенной температурой плавления, показания милливольтметра в момент затвердевания металла регистрируются. Чем сильнее термоток, тем более отклоняется исследуемая платина от нормы.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

ГЛАВА I

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

«Первая функция золота состоит в том, чтобы доставить товарному миру материал для выражения его стоимости, т. е. для того, чтобы выразить стоимость товаров, как одноименные величины, качественно одинаковые и количественно сравнимые. Оно функционирует, таким образом, как всеобщая мера стоимости, и только в силу этой функции золото — этот специфический эквивалентный товар — делается деньгами» (К. Маркс, Капитал, т. I, гл. 3).

Всего со времени открытия Америки (1493) до 1940 г. добыто золота 383 млн. кг (по приблизительным подсчетам).

Около половины всего имеющегося в распоряжении человечества золота служит целям денежного обращения. Большая часть этого золота хранится в виде слитков; некоторая же часть обращается в виде монеты. Серебро также в значительной мере поглощается нуждами денежного обращения для изготовления разменной монеты.

Золотая монета огромного большинства стран (СССР, США, Франция, Италия, Бельгия, Германия, Швейцария и др.) состоит не из чистого золота, а из легированного металла, содержащего 900 проб (90,0% Au и 10,0% Cu). В Англии для золотой монеты (соверенов) принят сплав 916-й пробы (91,6% Au).

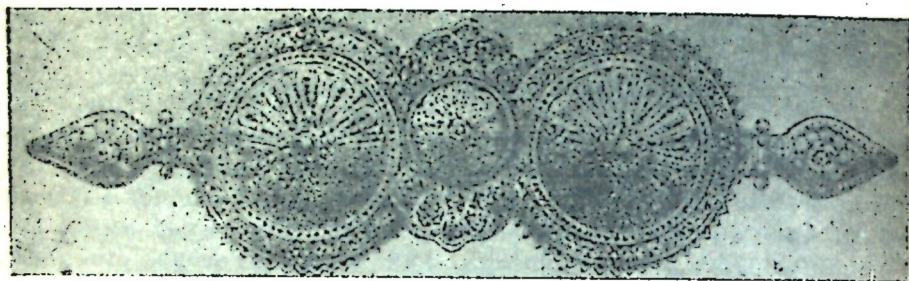
Серебряная монета (банковская) во всех перечисленных странах, кроме Англии, чеканится 900-й пробы, а в Англии 925-й пробы. В СССР для рублей и полтинников был принят тот же сплав 900-й пробы, а для мелкой разменной монеты (10, 15, 20 коп.) 500-й пробы.

Вторым применением золота и серебра является производство ювелирных изделий и предметов роскоши. Здесь нужно различать целый ряд изделий, относящихся к тому или иному виду в зависимости от способа производства:

- литые изделия;
- прокатанные и штампованные изделия, к которым относятся ложки, портсигары, дешевые иконные ризы и т. д.;
- цепочный товар — различного рода цепочки, отдельные звенья которых делают из проволоки; сюда же относятся и обручальные кольца;
- кольца, серьги, кулоны, броши и тому подобные изделия, которые украшаются драгоценными камнями и для этой цели снабжаются розетками;
- дутые изделия, производящие впечатление массивных, но внутри имеющие полость (дутыми часто делают браслеты, кулоны, серьги, броши);
- часовой товар — коробки для золотых и серебряных часов;
- филигранные изделия, т. е. изделия в виде сложного узора из тон-

кой проволоки, делающиеся посредством скручивания и сгибания ее, эти изделия достигают иногда высокой степени художественности (фиг. 142);

з) чеканные изделия, которые получают путем нанесения на металл легкими ударами молотка сложного узора посредством «чеканов» — метал-



Фиг. 142. Поясная пряжка филигранной работы

лических (стальных) стержней или зубил различной величины и с наконечниками разных форм; если изделие, на которое наносится узор, массивное, то его укрепляют твердо и узор на нем выбивают; если же изделие из тонкого листа металла, то лист



Фиг. 143.

Чеканщик за работой

накладывают на толстый слой воска или другого пластичного материала и ударами чекана делают прогибы и впадины на плоскости металла соответственно с наносимым рельефным рисунком; таким способом делают чеканные подносы, блюда, иконные ризы, вазы и другие предметы; среди золотых дел мастеров были лица, доводившие чеканную работу до высокой степени художественного мастерства (фиг. 143 и 144);

и) эмалированные изделия изготовляют из золота и серебра, покрывают рисунком из разноцветной эмали (окрашенное стекло); эмаль наносят на изделия в виде порошка и затем изделия нагревают до температуры, при которой плавится эмаль (обычно 700—800°); чтобы эмаль не растекалась по поверхности изделия, необходимо его соответственно подготовить, что устраняют двояко: либо в металле делают углубления — при ручной работе снимают часть металла, при массовом производстве (например, запонки) штампуют, либо на поверхности изделий припаивают узор из тонких, узких,

изогнутых соответственно рисунку эмали серебряных или золотых полос, поставленных на ребро: промежутки между выступами, образуемыми полосами, заливают эмалью вровень с верхними краями полос; так изготовлялись старинные изделия «клеточной эмали»; художественная эмаль ценится весьма высоко;

к) оксидированные и черненные изделия;

л) парча — материя, сотканная (или вышитая) из золотых или серебряных нитей;

м) сусальное золото — тончайшие (в несколько микронов) пленки золота, получаемые расплющиванием золота между листами кожи. Этим занимаются золотобой-кустари в некоторых центральных областях СССР. Сусальное золото идет для золочения неметаллических предметов.



Фиг. 144. Чеканное блюдо

Для производства ювелирных изделий берут сплавы определенного законченного в разных странах состава. Так, например, для золота в СССР узаконены сплавы 583-й пробы (соответствует 56-й старой пробе), 750 (72), 854 (82), 952 (92) и 978-й (94) пробы; для серебра 875 (84), 916 (88), 948 (91) и 980-й (95) пробы.

Лигатуру ювелирных сплавов подбирают так, чтобы придать сплаву красивый тон.

Очень часто изделия из золота для придания им желтого цвета, свойственного высокопробному червонному золоту, «открашивают». Открашивание заключается в протравлении поверхности изделий раствором, извлекающим из сплава медь и оставляющим на поверхности изделия тонкий слой более чистого металла.

Очень большое количество серебра и золота потребляется для золочения и серебрения предметов из неблагородных металлов и других материалов.

Существует несколько способов золочения и серебрения изделий; наиболее употребительны из них следующие:

- а) натиранием порошками;
- б) накладыванием сусального золота;
- в) погружением в растворы солей золота (применяют лишь для медных изделий);

- г) через огонь;
д) гальваническое.

Последний способ технически более совершенен и дает наиболее прочный слой благородного металла.

Важным в применении золота и серебра является зубоорачебное дело, где его используют на золотые коронки, штифты, крючки, мосты и т. п. Зубопротезная техника требует с древних времен¹ по настоящее время больших количеств высокопробного золота. Некоторые из зубоорачебных сплавов даны в главе о применении платины. В настоящее время золото в зубоорачевании начинают заменять более дешевой и прочной нержавеющей сталью.

Техническое применение золота и серебра для покрытия поверхности различных приборов, разновесов и других предметов для защиты от корродирующего действия различных агентов весьма невелико; некоторое количество серебра потребляется фотографической техникой и лабораториями; золото также идет на изготовление фильер при фабрикации искусственного волокна.

ГЛАВА II

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Официальной статистики применения металлов платиновой группы не ведут нигде, кроме США. Но США является самым крупным потребителем этих металлов, и потому статистические

Таблица 20

Потребление платины и ее спутников в США, кг (по «Min. J. Book», 1938)

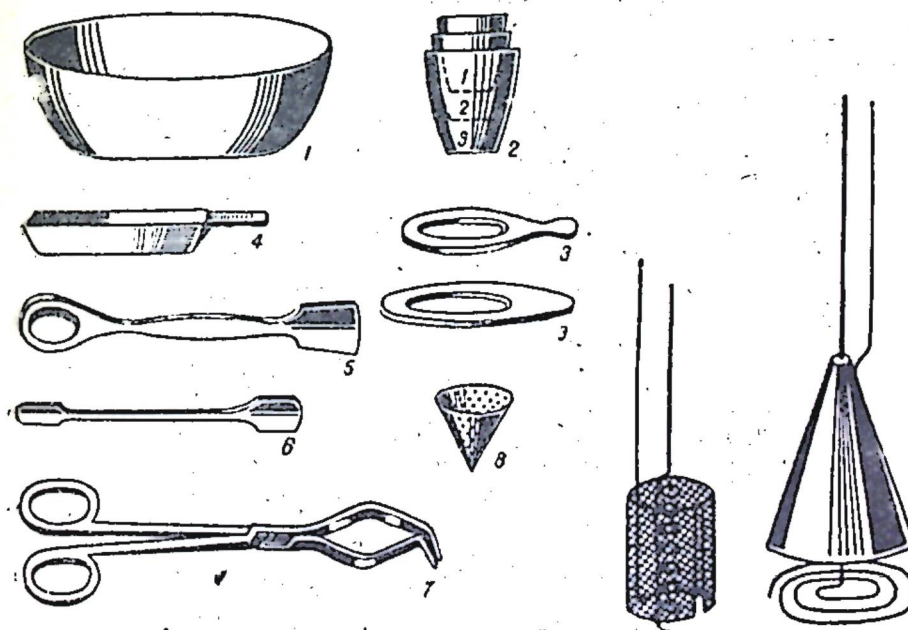
Область потребления	Pt	Ir	Pd	Прочих	Всего	%
Химия	445	4,3	12,5	5	470	12
Электротехника	176	19,1	343	7,2	525	13
Зубоорачебное дело	380	4,6	585	1,0	970	25
Ювелирные изделия	1380	73,5	167	9,9	1633	41
Прочие	330	1,0	1,1	19,5	352	9
Всего	2710	102	1095	43,0	3950	100

¹ Зубные протезы с золотом найдены в древних гробницах Египта (3000 лет до христианской эры), в Греции (IX—IV века до христианской эры) и в Риме (III век до христианской эры).

данные по этой стране вероятно правильно отражают дело. В табл. 20 приведены данные о потреблении платины и ее спутников в США в 1938 г. Мировая война, начавшаяся в 1939 г., несомненно изменила характер потребления, увеличив техническое применение платиновых металлов для целей производства деталей самолетов, получения катализаторов химических производств, покрытия прожекторных зеркал (родирование) и т. п. Но цифровых сведений о военном потреблении в нашем распоряжении не имеется. Нет сомнения, что металлы платиновой группы относятся к так называемым стратегическим материалам, крайне необходимым для ведения войны.

1. Применение платины в химических лабораториях

Кислотоупорность и постоянство веса при прокаливании обуславливают необходимость и незаменимость платины в качестве материала для изготовления тиглей, чашек, электродов, лодочек для сжигания при органическом анализе, шпателей, наконечников для щипцов и многих других предметов лабораторного оборудования (фиг. 145).



Фиг. 145. Принадлежности для лабораторий:

1 — платиновая чашка; 2 — платиновые тигли; 3 — крышки для них; 4 — лодочка; 5 и 6 — шпатели; 7 — щипцы с платиновыми наконечниками; 8 — конус для фильтрования

Фиг. 146. Электроды из платины

Материалом для изготовления этих предметов обычно служит технически чистая платина, или платина «мягкая», по обозначению Государственного аффинажного завода. Однако слишком малая механическая прочность изделий из такой платины заставила обратиться к сплавам. Платина с небольшим количеством иридия (до 1%) значительно тверже чистой платины, но невыгодна из-за высокой цены иридия. Фирма Беккер (США) выпускает тигли из сплава платины с 3—5% Rh, которые обладают хорошими механическими свойствами и прочнее платиновых. Применяется также для этих целей платина с небольшой (2—3%) добавкой меди, также повышающей твердость.

Суррогатирование платины для лабораторных целей идет по линии частичной ее замены в том или ином случае, полная же замена платины другими веществами невозможна. Для электродов (фиг. 146), не подвергаемых нагреванию выше 300°, платину возможно заменить танталом. Этот же элемент может заменить платину в тех случаях, когда нужно иметь кислотоупорный материал при низких температурах.

Платиновые тигли частично можно заменить серебряными и золотыми, а также из различных сплавов, но лишь в некоторых случаях. Во всех случаях, когда необходимы одновременно жароупорность, постоянство веса и химическая стойкость, платиновая посуда в лабораториях незаменима.

2. Применение платиновых металлов в пирометрии

Устойчивость платины и ее сплавов при высоких температурах обуславливает широкое применение их в пирометрии. Пирометр для высоких температур представляет прибор, состоящий из термопары, сопротивления и гальванометра¹.

При нагревании спая термопары в цепи возникает электрический ток, отклоняющий стрелку гальванометра. Электродвижущая сила на концах термопары пропорциональна температуре спая, и потому является возможным, проградуировав шкалу гальванометра, производить точные измерения при помощи термопар.

Наиболее распространенным для измерения температуры в интервале между 300 и 1600° является пирометр ле-Шателье с термопарой из двух проводов — платинового и платинородиевого с 10% Rh. Для этих термопар обычно берут проволоку толщиной в 0,4—0,6 мм; их спаивают без припоя, расплавляя концы проволоки. Тщательно приготовленная термопара ле-Шателье в настоящее время является наилучшей и служит в качестве эталонного термоэлемента для пирометров из благородных элементов.

В табл. 21 приведены термические электродвижущие силы термоэлемента ле-Шателье при разных температурах.

Таблица 21

Термические э. д. с. платина-платинородиевой термопары ле-Шателье

t°	E мв	t°	E мв
0	0,00	1100	10,72
300	2,29	1200	11,89
400	3,21	1300	13,07
500	4,17	1400	14,26
600	5,13	1500	15,45
700	6,23	1600	16,63
800	7,31	1700	17,81
900	8,43	—	—
1000	9,56	—	—

Изготовление термопар ле-Шателье представляет некоторые трудности вследствие высоких требований, предъявляемых к качеству металлов в смысле их чистоты и гомогенности. Платина и родий, применяемые для изготовления термопар, не должны содержать примесей, определяемых химическим анализом. Загрязнения могут быть допустимы лишь в количестве нескольких десятитысячных долей процента. 0,002% Ir или Fe дают недопустимые отклонения э. д. с. Так как благородные металлы при плавке не окисляются и не испаряются, то, точно отвесив металлы, всегда можно получить сплавы нужного состава и создающие термоэлектродвижущие силы. Последнее чрезвычайно важно, так как позволяет пользоваться измерительными приборами, проградуированными прямо на температурную шкалу, и, если термопара по какой-либо причине выйдет из строя, поставленная взамен ее другая термопара даст снова такие же величины с отклонением $\pm 3^{\circ}$.

Неоднородности в изготовленном сплаве термопары могут дать значительные ошибки при измерениях температуры. Поэтому до сплавления необходимо металлы очень хорошо перемешать, после чего тщательно проплавить сплав. Испытание проводников на однородность имеет большую важность. Обычный способ испытания заключается в том, что нагревают часть проводника, концы которого приключены к очень чувствительному гальванометру, и наблюдают, не возникла ли на его концах термоэлектродвижущая сила. Еще лучше производить испытание посредством нормального провода, приключая один его конец к гальванометру, а другой — к различным нагреваемым местам испытуемого проводника, также присоединенного к гальванометру.

При употреблении термопары необходимо тщательно предохранять проводники от загрязнений, всегда имеющих следствием сильное изменение термоэлектродвижущей силы. Загрязнения большей частью являются результатом наличия вредно действующих газов (окись углерода, карбонилы и пр.), пыли и веществ, содержащих железо.

Применение платина-платинородиевых термопар, обладающих большей чувствительностью, чем платинородиевые, не может быть рекомендовано вследствие значительной изменчивости показаний пирометра с течением времени из-за улетучивания иридия. Однако иногда термопары с 7%-ным платинородиевым сплавом находят себе применение.

¹ О методике измерений высоких температур и теории пирометров, см. Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in d. Anorganischen Chemie, S. 118.

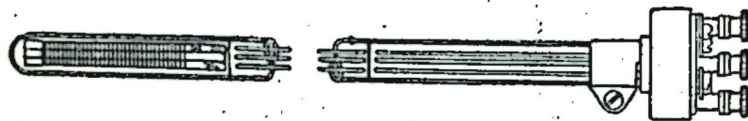
Ввиду значительной стоимости и редкости платины и родия является необходимость изготавливать термопары из более доступных металлов: палладия, золота или из их сплавов.

Применяется золотопалладиевоплатиновый сплав с содержанием 60% Au, 30% Pd и 10% Pt, отвечающий всем требованиям постоянства. Он дает в паре с платиной при 1200° термоэлектродвижущую силу 45,41 мВ. Измерение температур возможно до 1200°. По сравнению с термопарами из благородных металлов термопары из этого сплава в паре с платиной имеют большие преимущества в постоянстве и долговечности.

Для измерения температур выше 1600° (до 2000°) пробовали применять термопары из иридия и сплава из 60% Rh и 40% Ir, а также (до 2300°) термопары из иридия и сплава иридия с 10% Ru.

Однако трудность изготовления, малая чувствительность и дороговизна таких термопар не дают возможности их применять в широких размерах.

Платиной пользуются также для изготовления пирометров сопротивления для низких температур. На фиг. 147 представлен



Фиг. 147. Пирометр сопротивления с платиновой спиралью

такой пирометр, сконструированный в Государственном физико-химическом институте Германии и изготавливаемый фирмой Гереус. Он состоит из трубки кварцевого стекла с наружным диаметром приблизительно 10 мм, внутри которой заключена спираль сопротивления из химически чистой платиновой проволоки, намотанной на фарфоровый стержень длиной около 55 мм; к спирали в кварцевой трубке присоединен прибор, показывающий изменения сопротивления проводника вследствие изменения температуры. Измерительный прибор может быть градуирован непосредственно на градусы.

Пирометр сопротивления можно применять для измерения температур от -200 до +900°.

3. Применение платины в химической промышленности

В химической промышленности платиновые металлы применяются: а) в качестве материала для изготовления аппаратуры и приборов; б) в качестве материала для платинирования различных предметов; в) в виде солей; г) в качестве катализаторов.

Для первой цели идет чистая платина и сплавы, о которых уже шла речь, при описании применения платины в лабораториях. Можно указать на следующую аппаратуру, изготавливаемую из платины: перегонные аппараты для серной кислоты, внутренние обкладки кислотоупорных сосудов, электроды для электрохимических производств (например, при получении персульфатов), фильтры, сетки, муфели, наконечники и т. п.

Некоторое количество потребляемых металлов платиновой группы идет на покрытие предметов из других металлов тонким слоем платины, палладия и родия. Платинированная поверхность противостоит кислотам, окислению и сообщает металлическим предметам новые химические, а иногда оптические свойства.

Платинирование производится с целью нанести блестящий или матовый серый слой или черный слой платиновой черни.

Большей частью слой платины или палладия на поверхность металлических предметов наносят с помощью электрического тока.

Кроме гальванических способов платинирования, применяют и химические, заключающиеся по большей части в том, что на предмет, подлежащий платинированию, наносят слой платины вместе со связующим, и затем прокаливают предмет. В результате этого платина остается в виде металлического слоя. Такими способами можно платинировать и неметаллические предметы (стекло, фарфор и др.).

В виде солей платина и ее спутники требуются для целей фотографии (хлороплатинит калия), для изготовления лекарственных препаратов (соли родия и рутения) и для приготовления красок для фарфора (родий, иридий — черная краска, палладий — серебристая).

В качестве катализатора пользуются главным образом платиной и палладием. Большие количества платины идут на изготовление контакта для сернокислотных заводов, где она служит катализатором при окислении сернистого газа в серный ангидрид. Платина в виде сетки служит катализатором при окислении аммиака в азотную кислоту в аппаратах Фаузера (фиг. 148) и в аппаратах других систем. В качестве катализатора для окисления аммиака большим распространением пользуется сплав платины с родием (7—10% Rh). Он более стоек, чем чистая платина. Многочисленные органические синтезы также требуют применения платинового катализатора. Палладиевым катализатором пользуются в производстве синтетического аммиака и при получении многочисленных органических препаратов. В производстве синтетического аммиака, по Габеру и Росениолу, применяют осмий. Рутений служит хорошим катализатором при восстановлении метана до окиси углерода и при разложении формальдегида и муравьиной кислоты.

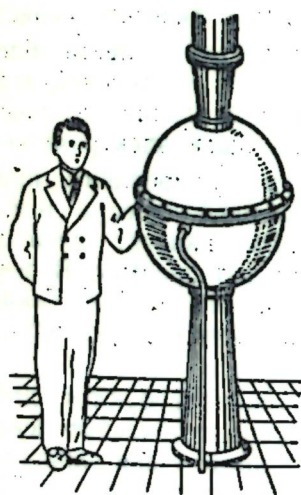
В большинстве случаев платину применяют в виде губчатой платины; в виде платиновой черни, либо, наконец, в виде плати-

нированного асбеста или платинированной керамики (кольца Рашига), имеющих значительно большую, чем металлическая платина, поверхность.

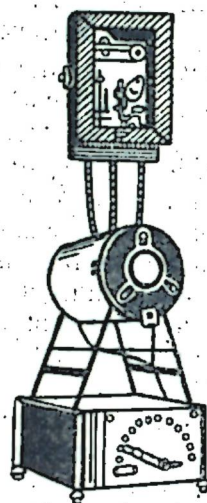
4. Применение платины в электропромышленности

В электропромышленности платиновые металлы, как правило, применяют в виде сплавов.

Можно указать на следующий список деталей электроаппаратов, где поименованные выше сплавы имеют применение: иглы



Фиг. 148. Аппарат Фау-зера для окисления аммиака



Фиг. 149. Печь для лабораторий

для выжигания, приборы для электрических измерений, электроды (катоды и антикатоды для трубок X-лучей), контактная проволока в лампах накаливания, проволока и ленты для сопротивления электрических печей (фиг. 149), контакты магнето (аэропланы, автомобили, двигатели внутреннего сгорания), контактные точки (телеграфия, телефония), наконечники громоотводов и т. п.

Состав некоторых из платиновых металлов представлен в табл. 22.

5. Применение платины в медицине и зубоветической технике

Платина применяется в хирургии для наконечников приборов, служащих для прижигания, шприцев для впрыскивания и вливания и т. п.

Особенно много платины, главным образом в виде сплавов (90% Pt и 10% Ir), идет на зубоветечение: из нее делают ко-

Таблица 22

Состав сплавов, применяющихся в электропромышленности, %

Pt	Au	Ag	Прочие	Pd	Au	Ag	Прочие
95,0	—	—	5,0Ir	7,0	67,5	25,0	—
95,0	—	—	5,0Tl	5,0	70,0	25,0	—
93,0	—	—	7,0Mo	3,0	77,0	20,0	—
90,0	—	—	10,0Ir	90,0	—	—	10,0Rh
90,0	—	—	10,0Rh	67,0	33,0	—	—
84,0	12,3	1,8	1,3Pd	26,4	73,6	—	—
80,0	—	—	20,0Ir	25,0	—	70,0	5,0Co
80,0	—	—	20,0Rh	15,0	50,0	35,0	—
45,0	15,0	25,0	15,0Cu	—	—	—	—
33,0	67,0	—	—	—	—	—	—
25,0	—	70,0	5,0Ni	12,0	88,0	—	—
			40,0Cr	10,0	90,0	—	—
			25,0Ni	10,0	45,0	45,0	—
20,0	—	—	15,0Cu	5,6	94,4	—	—

ронки и штифты (крапюны) искусственных фарфоровых зубов. Состав некоторых зубоветических сплавов представлен в табл. 23.

В терапии пользуются родием в виде коллоидного раствора при лечении гриппа (для впрыскивания). Рутений в виде солей применяют при лечении туберкулеза.

6. Применение платины для чеканки монеты

В первой половине прошлого века в России платину применяли в качестве материала для чеканки монеты. Начиная с 1828 г., правительство стало выпускать монету 3-, 6- и 12-рублевого достоинства.

Монета производилась не из плавленной платины, а металло-керамическим способом (прессованием). В то время плавка платины еще не была изобретена. В 50-х годах, когда цены на платину упали, пришлось отказаться от выпуска платиновой монеты.

Позднее (в 60-х годах) из платины вырабатывали медали.

В Англии медаль Волостона, присуждаемую за научные заслуги, чеканят из палладия.

7. Применение платины в ювелирном деле

Оправы для бриллиантов, дающих лучший блеск и более чистую «воду» в белой оправе, делали из сплавов платины.

Мода на платиновые изделия и массовое их потребление возникла главным образом во время войны 1914—1918 гг. и продолжалась вплоть до начала мирового экономического кризиса (1929 г.).

Состав ювелирных сплавов, применяемых в Европе, дан в табл. 24 и американских — в табл. 25 и 26.

Таблица 23
Состав некоторых зубоорачебных сплавов, %

Pt	Pd	Ir	Au	Ag	Cu	Zn	Прочие
22,82	0,49	0,40	62,30	9,33	4,51	0,09	0,17
20,0	10,00	—	—	—	—	—	60,00Ni 10,00V
15,95	3,55	—	59,30	8,10	12,70	0,03	—
13,46	10,21	0,15	63,91	4,95	7,13	0,18	—
13,32	19,44	0,48	66,25	0,21	0,22	0,12	—
12,95	5,88	0,24	60,42	10,99	8,82	0,72	0,13Sn
12,23	—	0,14	64,90	12,50	10,00	0,03	0,10Sn
11,15	5,74	—	64,40	7,20	10,40	1,07	0,16Ni
10,80	5,64	0,05	—	—	11,80	1,09	—
10,74	5,72	0,08	65,85	5,92	10,09	1,34	0,56Rh
10,62	—	0,14	71,53	7,13	9,88	0,08	0,82Sn
10,14	—	—	75,62	—	10,62	1,08	2,73Ni
9,32	—	—	90,57	0,09	—	0,02	—
8,00	—	—	76,30	5,10	9,80	0,82	—
7,92	—	0,07	72,00	9,80	9,80	0,15	—
7,72	—	0,10	69,60	18,40	4,10	—	—
6,96	16,06	1,22	75,58	—	—	0,08	—
6,10	—	0,10	78,00	10,00	5,90	—	—
5,22	7,10	0,20	59,80	13,50	13,60	0,67	—
3,95	—	—	81,80	7,20	7,20	—	—
3,92	—	0,40	67,10	16,80	12,20	—	—
3,75	—	0,10	81,10	11,0	4,00	—	—
3,15	9,75	—	63,00	10,50	11,90	1,68	0,22Ni
2,96	2,82	0,08	67,8	16,50	8,90	0,94	—
2,86	2,89	—	68,30	11,10	13,90	0,05	0,93Ni
2,06	7,78	0,07	66,34	9,66	12,94	1,19	—
—	60,0	—	40,0	—	—	—	—
—	40,0	—	60,0	—	—	—	—
—	20,0	—	80,0	—	—	—	—
—	12,0	—	88,0	—	—	—	—
—	10,0	—	90,0	—	—	—	—
—	10,0	—	45,0	45,0	—	—	—
—	10,0	—	31,0	19,0	40,0	—	—
—	8,0	—	64,0	13,7	9,0	—	0,3Al
—	5,0	—	95,0	—	—	—	—
—	5,0	—	50,0	45,0	—	—	—

Таблица 24
Состав ювелирных сплавов, применяемых в Европе, %

Сорт	Pt	Ir	Pd	Cu	Сорт	Pt	Ir	Pd	Cu
1	89	—	10	1	6	95	—	—	5
2	82	—	16	2	7	98	—	—	2
3 ¹	—	—	—	—	8	99,5	—	—	0,5
4 ²	96	—	—	4	9	97	—	—	3
5	96	—	4	—	10	95	—	5	—
5 твердая	93	2	5	—	11	83	—	15	2

¹ Наиболее употребительные сорта.² Самый распространенный сплав.Таблица 25
Состав ювелирных сплавов, применяемых в США, %

Pt	Ir	Au	Прочие
97,0	—	—	3,0Ru
95,0	5,0	—	—
93,5	5,0	—	1,5Ru
90,0	5,0	5,0	—
85,0	—	7,0	8,0Pd
80,0	—	7,5	12,5Pd
61,0	—	—	18,25Ni
—	—	—	18,25Cu
—	—	—	2,5Cd
—	—	—	19,00Cu
57,5	—	—	21,00Ni
—	—	—	2,5Cd
—	—	—	18,00Cu
52	—	—	27,00Ni
—	—	—	3,0Cd
40,0	—	—	35,00Cu
40,0	—	60,0	—
30,0	—	70,0	—
10,0	2,0	58,0	30,00Pd
4,5	—	74,0	21,50Pd

Таблица 26
Состав ювелирных сплавов, применяемых в США, %

Pd	Pt	Au	Ag	Прочие
72,0	0,5	1,5	6,5	1,0Cu; 18,5Ni
72,0	0,5	—	7,0	18,5Cu; 20,5Ni
70,0	—	—	4,0	25,0Cu; 1,0Ni
70,0	—	—	—	25,0Cu; 5,0Ni
67,0	1,0	2,5	10,0	14,5Cu; 4,0Ni; 1,0Fe
65,5	0,5	1,5	7,5	20,0Cu; 3,0Ni; 2,0Fe
65,0	2,0	2,0	10,0	15,0Cu; 3,0Ni; 2,0Fe
64,0	—	1,0	5,0	25,0Cu; 5,0Ni
60,0	—	—	—	30,0Cu; 10,0Fe
50,0	3,0	5,0	20,0	20,0Cu; 2,0Ni
45,0	5,0	5,0	20,0	20,0Cu; 5,0Ni
40,0	—	—	15,0	40,0Cu; 5,0Fe
35,0	—	57,0	—	8,0Ni
30,0	—	30,0	1,0	35,0Cu; 4,0W
25,0	—	—	70,0	5,0Co; —
25,0	—	—	70,0	5,0Ni —
21,5	4,5	74,0	—	—
15,0	—	50,0	35,0	—
12,5	—	37,5	23,0	27,0Cu —
10,0	—	90,0	—	—
10,0	—	45,0	45,0	—
10,0	—	31,0	19,0	40,0Cu —
6,5	—	80,0	—	13,5Ni —

ЛИТЕРАТУРА

К части I, к главам I, II

- И. Н. Плассин, *Металлургия золота, серебра и платины*, 1935, ч. I, гл. 2.
 Т. К. Rose and W. A. C. Newman, *The Metallurgy of Gold*, London, 1937, Cap. 1, 3.
 Реми, *Неорганическая химия*, Химиздат, М.—Л., 1931.

К главам III, IV, V

- Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 9-е доп. изд., т. II, 1928.
 Л. А. Чугаев, О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1926, вып. 4, стр. 2.
 И. И. Черняев, О триаминах четырехвалентной платины, *Известия сектора платины и других благородных металлов*, 1939, вып. 16, стр. 5.
 И. И. Черняев, О цистетраминах четырехвалентной платины, там же, стр. 13.
 А. А. Гринберг, Исследование над комплексными соединениями двухвалентного палладия, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1933, вып. 11, стр. 95.
 W. Palmer, *Z. anorg. Chemie*, 1895, 10, 320; 1897, 13, 211; 1889, 22, 15.
 A. Werner und de-Vries, *Lib. Ann.*, 1908, 364, 77.
 В. В. Лебединский и Н. А. Балицкая, Новый ряд аммиачных соединений трехвалентного иридия, *Известия сектора платины и других благородных металлов Академии наук СССР*, 1938, вып. 15, стр. 13.

К главе VI

- В. В. Лебединский, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1933, вып. 11, стр. 5; 1935, вып. 12, стр. 67; 1936, вып. 13, стр. 9.
 K. Klaus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle Dorpat*, 1854. Русский перевод в *Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1928, вып. 6, стр. 284.
 S. M. Jørgenson, *J. für prakt. Chemie*, 1881, 2, 44, 48, 63.
 Н. К. Пшеницын, *Известия сектора платины и других благородных металлов*, 1939, вып. 16, стр. 45.

К главе VII

- К. Клаус, *Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутений*, Записки Казанского университета, 1844, перепеч. в *Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1926, вып. 4, 226.
 О. Звягинцев, Рутений и его соединения, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1926, вып. 4, 637.
 Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 1928, 9-е изд., т. II (дополнения).
 R. Chagnon, *Recherches sur les combinaisons complexes du ruténium*, *Ann. de Chimie*, 1934, 10, XVI, 1—121; перепеч. 1-й ч. в *Известиях сектора платины и других благородных металлов*, 1937, вып. 14, 165.

К главе VIII

- [1] Raydt, *Zeitschr. Allg. und anorg. Chemie*, 1912, 75, 59.
 [2] Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и М. Заседатаев, *Известия СПб политехнического института*, 1914, 22, 487; *Journ. Inst. Metals*, London, 1916, 15, 305.
 [3] Sedström, *Ann. d. Phys.*, 75, 549, 1924; Johanson und Linde, *Ann. d. Phys.*, 1915, 78, 439; 1927, 82, 449; Haughson und Payne, *Journ. Inst. Metals*, London, 1931, 44, 457; Kurnakov and Ageev, *Journ. Inst. Metals*, London, 1931, 44, 481.
 [4] Jäncke, *Metallurgie*, 1911, 8, 597. Steiner-Reiner, *Zeitschr. Metallkunde*, 1925, 17, 163; 1926, 18, 143.
 [5] А. Т. Григорьев, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1923, вып. 5.
 [6] Johanson und Linde, *Ann. d. Phys.*, 1930, 5, 762; 6, 453.
 [7] В. А. Немиллов, *Известия сектора платины и других благородных металлов*, 1943, вып. 19, 27.
 [8] Doerincel, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1907, 54, 345. Geibel, *Zeitschr. allg. und anorg. Chemie*, 1911, 69.
 [9] Geibel, *Zeitschr. allg. und anorg. Chemie*, 1911, 70, 240.
 [10] Н. С. Курнаков и В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1926, вып. 4, стр. 306. Johanson und Linde, *Ann. d. Phys.*, 1930, 6, № 4; Schneider und Esch, *Zeitschr. Elektroch.*, 1943, 49, № 2, 5; 72.
 [11] Ruer, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1906, 51, 375.
 [12] Geibel, *Zeitschr. allg. und anorg. Chemie*, 1911, 70, 240; Poze, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1936, вып. 13, 167.
 [13] Doerincel, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1907, 54, 345.
 [14] Н. С. Курнаков и В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1931, вып. 8, 5; Johanson und Linde, *Ann. d. Phys.*, 1927, 82, 449.
 [15] Ruer, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1906, 51, 223; Borelius, Johanson und Linde, *Ann. d. Phys.*, 1923, 86, 299; Белоногов, *«Металлург»*, 1936, № 6.
 [16] Glander, *Metallwirtschaft*, 1939, № 17; Wise, Crowell and Eash, *A. I. M. M. E. Inst. Met. Div.*, 1932, 99, 363.
 [17] В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1927, вып. 7, стр. 13.
 [18] Wise and Eash, *Trans. Met. Eng.*, 1935, 117; перепеч. в *Известиях сектора платины и других благородных металлов*, 1939, вып. 16, стр. 157.
 [19] L. Müller, *Ann. d. Phys.*, 1930, 5, 399, Folge, 7.
 [20] В. А. Немиллов и Н. М. Воронов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1936, вып. 12, стр. 17.
 [21] В. А. Немиллов и А. А. Рудницкий, *Известия Академии наук СССР* (Отделение математических и естественных наук), 1937, стр. 33.
 [22] Isaak und Tammann, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1907, 55, 68.
 [23] В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1929, вып. 7, стр. 1.
 [24] Н. С. Курнаков и В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1931, вып. 8, стр. 5; A. Kussmann und H. Nitka, *Phys. Zeitschr.*, 1933, 39, № 9; В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1932, вып. 9, стр. 23.
 [25] W. Jellinghaus, *Z. techn. Phys.*, 1936, № 2, 33—64.
 [26] E. Gebhardt und W. Köster, *Z. Metallkunde*, 1940, 32, № 8, 253.
 [27] L. Müller, *Ann. d. Phys.*, (7), 1930, 5, 9.
 [28] В. А. Немиллов, *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*, 1932, вып. 9, стр. 23.

- [29] А. Т. Григорьев, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1932, вып. 9, стр. 13.
 [30] G. Grube und Knabe, Z. Elektroch., 1936, 42, № 11.
 [31] В. А. Немилов и Н. М. Воронов, «Известия сектора платины и других благородных металлов», 1937, вып. 14, стр. 157.
 [32] В. А. Немилов и Т. А. Видусова, «Известия сектора платины и других благородных металлов», 1940, вып. 17, стр. 111.
 В. А. Немилов и А. А. Рудницкий, «Известия сектора физико-химического анализа», 1941, вып. 14, стр. 263.
 [33] Petrenko, Zeitschr. anorg. Chemie, 1907, 53, 200.
 [34] Vogel, Zeitschr. anorg. Chemie, 1905, 45, 11.
 [35] Doeringer, Zeitschr. anorg. Chemie, 1907, 54, 333.
 [36] A. J. Morphy, J. Inst. Metals, 1931, 46, № 2.
 [37] И. Н. Плаксин, «Известия сектора физико-химического анализа Академии наук СССР», 1938, вып. 10, стр. 1929.
 [38] И. Н. Плаксин и Н. А. Суворовская, «Журн. прикладной химии», 1940, 13, № 5, 677; Доклады Академии наук СССР, 1940, т. XXVII, № 5.

К части II, к главе I

- [1] Н. И. Трушков, Разработка рудных месторождений золота, 1932; М. Д. Ивановский и А. П. Зефирова, Металлургия золота, 1938; И. Н. Плаксин, Металлургия золота, серебра и платины, 1934; Rose und Newman, The Metallurgy of Gold, London, 1937; Г. О. Гофман, Металлургия меди, 1934; А. И. Гаев и О. А. Есин, Электролитическое рафинирование меди, Свердловск, 1934; В. Тафель, Металлургия свинца, 1932.
 [2] О. Е. Звягинцев, Геохимия золота, изд. Академии наук СССР, 1941.
 [3] В. Линдгрэн, Минеральные месторождения, ГОНТИ, 1934 и 1935. W. H. Emmons, Gold deposits of the World, 1937.
 [4] А. И. Гаев, Извлечение благородных и редких элементов из шлаков, Свердловск, 1940.

К главе II

- Аффинаж золота и платины. Коллективный труд сотрудников Плавильно-аффинажной лаборатории НКФ, М., 1935.
 Справочник по золотой промышленности, т. IV, М., 1936.
 П. П. Акимов, Аффинаж золота, М., 1932 (для рабочих).
 А. Бочков, Аффинаж золота и серебра, М., 1932.
 Т. К. Rose and W. A. C. Newman, The Metallurgy of Gold, London, 1937, 463—473.
 R. R. Kahan, Journ. Chem. Met. Min. Soc. S. Africa, 1930, 31, 18.
 J. H. French and H. Jones, Trans. Inst. Min. and Met., 1933, 42, 227

К главе III

- Г. Егер, Аффинаж благородных металлов электролизом, 1932, стр. 78.
 О. Е. Звягинцев (с участием О. А. Есина), Аффинаж благородных металлов, 1934, стр. 180—194.
 Woeler u. Rodewald, Z. anorg. allg. Chemie, 1909, 61, 54.
 Arndt, Techn. Elektrochemie, 1929, 324—328.
 F. Haler, Z. Elektrochemie, 1903, 9, 349.
 A. Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse, 1910, 128—131.
 J. Billiter, Techn. Elektrochemie, 1923, B. I, 93.
 Engelgardt, Handbuch d. techn. Elektrochemie, 1932, т. 2, ч. 2.

К главе IV

- «[1] О. Е. Звягинцев, Аффинаж благородных металлов, 1934 (детальный разбор теории электролитического аффинажа золота, см. в главе, написанной О. А. Есиным).
 [2] G. Grube, J. Heffer u. G. Luz, Z. Elektroch., 1929, 35, 703.
 [3] Об опытах с различными частотами переменного тока, см. Trans. of the Faraday Society, 1925, XXI, 1—16.

К главе V

- И. Н. Плаксин, Металлургия благородных металлов, М., 1943, гл. 19.
 М. Ф. Шурьгин, Плавка благородных металлов, Справочник по золотой промышленности, 1936, т. IV.
 С. А. Фарбман и И. Ф. Колобнев, Индукционные электропечи для плавки цветных металлов и их сплавов, 1936.
 T. K. Rose and W. A. C. Newman, The Metallurgy of Gold, 1937, 65—66 и 454—463.
 Э. Ф. Русс, Электрические печи для плавки цветных металлов, М., 1930, стр. 121—122.

К главе VI

- Инж. М. М. Майзель, Справочное руководство по машиностроению. Химическая аппаратура, 1937, вып. 1 и 2.
 Шнеерсон и Егоров, Электрическая очистка газов, М., 1934.
 Утилизация отходов в тяжелой промышленности, Справочник, 1936, т. 3.
 М. И. Бердников, Извлечение золота и серебра из отходов в промышленности драгоценных металлов, М., 1938.

К части III, к главе I

- О. Е. Звягинцев, Геохимия платины, Л., 1934.
 Н. К. Высоцкий, Платина и районы ее добычи, ч. II, III, IV и V, изд. Академии наук СССР.
 А. Н. Заварицкий, Коренные месторождения платины на Урале, изд. Геологического комитета, Л., 1928.
 В. А. Обручев, Рудные месторождения, 1934.
 В. И. Вернадский, Опыт описательной минералогии, т. I, вып. II.
 П. Вагнер, Месторождения платины и рудники Южной Африки, 1932.
 А. Г. Бетехтин, Платина, изд. Академии наук СССР, 1935.
 А. В. Арсеньев, Поиски и разведки золота и платины, Цветметиздат, 1932.
 Е. Н. Барбот-деМарни, Драгирование россыпных месторождений золота и платины, 1924.
 А. А. Мусин-Пушкин, Sur l'amalgame du platine, Ann. d. chimie, 1797; Enzlin and Eklind, The South African Min. and Eng. Journal, Sept., 1928, № 8 (реферат И. Н. Плаксона, «Цветные металлы», 1930, № 5, 767); T. K. Prentice and L. Murduck, Journ. Chem. Met. and Min. Soc. of South Africa, Johannesburg, 1929, 29, № 7, 157.
 И. Н. Плаксин, Металлургия платины, Техническая энциклопедия, 1932, XVI, стр. 610.
 И. Н. Плаксин и С. М. Штамова, Методика амальгамационной пробы на платину, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1933, вып. II, стр. 141.
 В. В. Щекин, Амальгамация платины, как электролитический процесс, «Известия сектора платины и других благородных металлов», 1936, вып. 13, стр. 113.

- R. A. Copper and T. W. Watson, *The South African Min. and Eng. Journ.*, 1929, 40, 1961 (реферат И. Н. Плаксина, «Минеральное сырье и цветные металлы», 1929, № 11—12, 1615).
 O. Letcher, *Eng. and Min. World*, Май, 1930 (перев. в «Горном журнале», 1931, № 9).
 D. Mc. Donald, *Journ. Chem. Industry*, 1931, 50, 1031.
 S. W. Smith, *Min. Magaz.*, 1930, № 11, 12; 1931, № 1.
 И. Н. Плаксин и С. К. Шабарин, Извлечение платины и палладия хлорированием, «Журнал прикладной химии», 1941, № 7—8.
 C. Langer and C. Jonson, *Canadian Min. and Met. Bull.*, 1927, № 183.
 Г. Г. Уразов, *Металлургия никеля*, 1934.
 R. Peesck, *Eng. and Min. World*, 1930, XI, 632—638.
 Weddington, *Met. Industry*, Nov., 1940.
 D. D. Howat, *Nickel, Mine and Quarry Eng.*, 1941, 6, 291, 308; 1942, 7, 11—13.

К главе II

- Н. К. Высоцкий, *Платина и районы ее добычи*, 1923, ч. I, изд. Академии наук, II.
 О. Е. Звягинцев, К столетию русской платины, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 5, изд. Академии наук СССР, 1927.
 Э. Х. Фрицман, Исторический очерк платинового дела в России, там же.
 G. Münzer, *Das Platin*, Leipzig, 1929.
 П. Соболевский, «Горный журнал», 1827, II, стр. 84, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1927, вып. 5, стр. 106.

К главе III

- Д. Одинцов, Техно-химия платины, «Горное дело», 1920, № 2—3 и 6.
 Л. Дюпарк, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1927, вып. 5, стр. 322; перев. Б. Г. Карпова, изд. Академии наук СССР.
 В. В. Лебединский и В. Г. Хлопин, там же, 1926, вып. 4, стр. 317.
 К. Клаус, *Lieb. Annalen*, 1858, 107, стр. 143.
 I. Philipp, *Dingl. Polytechn. Journ.*, 1876, 220, стр. 95.
 К. Клаус, *Journ. prakt. Chemie*, 1844, 32, стр. 479.
 W. Schneider, *Über Abscheidung des reinen Platin und Iridium*, Dorpat, 1868.
 С. Ф. Жемчужный, Получение чистой платины и ее свойства, Материалы для изучения естествен.-производ. сил России, изд. Академии наук, 1916, II.
 С. Ф. Жемчужный, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1926, вып. 4, стр. 500, изд. Академии наук.
 Pr. Ch. Ray und A. Ch. Ghosch, *Z. anorg. Chemie*, 1909, 64, 184.
 О. Е. Звягинцев, Аффиная платины и ее спутников, Цветмет-издат, 1931.
 И. М. Душин и М. П. Воронков и др., Аффиная платиновых металлов, 1937.
 Сен-Клер-Девиль, Дебре и Стас, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 4, стр. 304; перев. О. Е. Звягинцева.
 И. И. Черняев, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 8.
 F. Mylius und F. Foerster, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1892, 15, 241.

- F. Mylius und Mazukelly, *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1914, 89, 1—38, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 4, стр. 412; перев. О. Е. Звягинцева.
 E. Wöhler, *Lieb. Ann.* 1834, 9, 149; *Berzelius, Jahresber.*, 1836, 15.
 E. Fremy, *Ann. chim. phys.*, 1855, 3, 4335.
 E. Leidie, *Bull. Soc. chim.*, 1900, (3), 25, 9.
 E. Leidie et Quennessen, *Bull. Soc. chim.*, 1902, (3), 27, 179 (перев. в «Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов», 1926, вып. IV, 1926).
 W. Gibbs, *Amer. chem. Journ.*, 1862, 34, 241; *Journ. prakt. Chem.*, 1864, 91, 171.
 Bettendorf, *Sitzungsber. Niederl. Ver. Naturwiss.*, 1872, 9.
 A. Guyard, *C. r.* 1863, 56, 1177.
 Э. Уичерс, Л. Джиллькрис и А. Свенджер, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1933, вып. 11, стр. 205 (перев. из *Techn. Publ. Amer. Inst. Min. and Met. Eng.*, 1928, № 87).
 L. Jilhrst, *Chem. Review*, 1943.

К главе IV

- [1] *Eng. and Min. World*, 1930, № 11, 647.
 [2] *Canadian Mining Journ.*, 1930, июль, № 28.
 [3] В. Захаров, «Цветные металлы», 1930, № 10, стр. 1439.
 [4] C. Jonson and R. U. Atkinson, *The Ind. Chemist*, June, 1937; *Chem. and Met. Eng.*, July, 1937 (сокращен. перев. последних двух статей в «Известиях сектора платины и других благородных металлов», 1939, вып. 16, стр. 165).
 [5] D. D. Howat, *Mine and Quarry Eng.*, 1941, 6, 291, 308; 1942, 7, 11.

К главам V и VI

- Сен-Клер-Девиль и Дебре, *Annales de Chimie*, 1860, 56; перев. Б. А. Муромцева в «Известиях по изучению платины и других благородных металлов», 1929, вып. 7, стр. 241.
 Л. Дюпарк, там же, 1927 (перев. Б. Т. Карпова), вып. 5, стр. 339.
 М. Шурыгин, «Журн. прикл. химии», 1931, 4, 964.
 С. А. Фарбман и И. Ф. Колобнев, Индукционные электрические печи, 1936.
 О. Е. Звягинцев, Прессование платины, Юбилейный сборник научных трудов Московского института цветных металлов и золота, 1940, вып. 9, стр. 426.
 Atkinson and Reyper, *The Monthly Journ. of the Institut of Metals*, London, 1936, 59, 2.
 О. Е. Звягинцев, А. Г. Рахштадт и Владимиров, «Журн. прикл. химии», 1943, № 7—8, 16.
 О. Е. Звягинцев, Справочник по золотоплатиновой промышленности, 1936, IV.
 Л. А. Чугаев, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1929, вып. 7, стр. 207.
 Wilstädter Ber., 1921, 54, 122.

К части IV

Методы физических испытаний

- Труды Металлографической комиссии Платинового института, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1932, вып. 9.
 С. Ф. Жемчужный, Получение чистой платины и ее свойства, изд. Академии наук, 1916.

А. Т. Григорьев, О некоторых физических свойствах платины, «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1923, вып. 4, стр. 178.

G. K. Burges and Sale, Термоэлектрический метод определения чистоты платиновых изделий, *Journ. Chem. Industry*, 1914, 6, 452; перев. «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 4.

Н. Пушин и М. Максименко (Описание аппаратуры для определения электропроводности), «Журн. русск. физ.-химич. общества», 1909, 41, 500.

Н. И. Степанов, там же, 1912, 44, 910.

Методы химического анализа

Методы анализа платиновых металлов, Труды Аналитической комиссии Института по изучению платины и других благородных металлов, изд. Академии наук, 1926.

Статьи в «Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 4: В. Г. Хлопин, Новая качественная реакция на иридий и калориметрическое определение иридия в платине; В. Н. Иванов, Новые соединения и новый способ определения платины, палладия и родия; там же, вып. 5: О. Е. Звягинцев, Об анализах иридия; К. Клаус, Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения; Брок, Сен-Клер-Девиль и Стас, Получение платины и иридия в химически чистом состоянии (перев.); Швангер и Вичерс, Аналитическое отделение меди от платиновых металлов (перев.); Л. Велер и О. Мец, Разделение платиновых металлов (реферат); Л. Велер и О. Мец, Новые реакции на рутений—осмий (перев.); вып. 6: Б. Г. Карпов, Метод разложения иридия и родия сплавлением с висмутом; Э. Х. Фрицман, Количественное определение осмия в различных его соединениях; Паль и Амберггер, К познанию осмия (перев.); вып. 7: Л. А. Чугаев, Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы; Сен-Клер-Девиль и Дебре, О платине и сопутствующих металлах (перев.), вып. 8: И. И. Черняев, Определение иридия в хлороплатинатах; вып. 9: Труды Аналитической комиссии; Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова, Новый метод разделения иридия и платины; Б. Г. Карпов, Анализ металлического родия; Р. Джилхрист, Весовой метод определения рутения (перев.); вып. 11: Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова, К вопросу об аналитическом разделении иридия и родия; вып. 12: А. А. Гринберг и В. В. Птицын, Потенциометрическое титрование платины и иридия; Б. Г. Карпов, С. Е. Красиков и А. Н. Федорова, Анализ аффинированного осмия; Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова, Анализ плавленной платины; вып. 15: Б. Г. Карпов и Г. С. Савченко, К вопросу о колориметрическом определении платины; вып. 17: Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский, Метод анализа медного шлама, содержащего платиновые металлы; Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский, Метод анализа медноникелевых шламов от электролиза на золото, платину и палладий; И. И. Черняев и А. В. Яковлев, Об определении палладия по методу Б. Г. Карпова.

Lidie et Quennessen, *Bull.* 29, 301, 903; G. Jilchrist, Определение иридия в платине посредством сплавления со свинцом, *J. Amer. Chem. Soc.* 1923, 45, 2320.

L. Duparc et Tickonovic, *Le platine et les gites platinifères*, гл. XV, Обзор аналитических методов.

T. Mylius and A. Matzucelly, Об анализах платины, *Zeitschr. für anorg. Chemie*, 1914, 89, 1, 38.

C. W. Dawis, Открытие платины и оценка платиновых руд, *Techn. papers. Bureau of Mines*, № 270 (последние три работы, см. перев. «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», 1926, вып. 4).

Э. Бегби, Пробирное искусство, М., 1937, перев. с дополнениями инж. Е. Маренкова.

О сухом опробовании металлов платиновой группы, см. статьи Ф. Е. Beamish и его сотрудников, *Ind. Eng. Chem. Analit. Ed.*, 1936, 8, 141; 1936, 9, 397; 1937, 9, 420; 1937, 9, 460; 1937, 9, 475; 1938, 10, 535; 1938, 10, 697; 1940, 12, 169; 1940, 12, 561.

К части V, к главе I

Советская техническая энциклопедия, изд. 1-е, статья «Золото».

А. И. Андрущенко, Руководство золотых и серебряных дел мастера, Н.-Новгород, 1904.

Промышленность и техника, т. VI, Технология металлов, статьи: Луммер, Золотые и серебряные изделия и Дальгор, Монетное производство, СПб., 1909.

К главе II

«Известия сектора платины и других благородных металлов Академии наук СССР», 1943, вып. 18 (выпуск посвящен вопросам применения платины и палладия).

Э. З. Ниссельштраус, Пирометры, Химтеоретиздат, 1922.

А. Шульц, «Русско-германский вестник науки и техники», 1931, № 10, стр. 3.

Fr. Hoffmann, *Ber. d. Ver. f. Fabr. feuerfest. Produkte*, 1909, № 29,

П. М. Лукьянов, Производство серной кислоты методом контактного окисления, 1922.

П. Флоренский, Платинирование, Техническая энциклопедия, изд. 1-е, т. 16, стр. 626—630.

Е. В. Алексеевский, «Журн. химической промышленности», 1929, № 2, 781; 1930, № 3, 857.

Н. Т. Кудрявцев и В. И. Лайнер, Гальванотехника, 1937—1939, ч. I и II.

Festschrift 50-Jährige Bestehen des Platinsmelzes, G. Siebert, Hannau.

О. Е. Звягинцев, Справочник по золотой промышленности, т. 4. Металлургия и аффинаж благородных металлов, 1936, стр. 102—138.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- «Актон» аффинажный завод в Лондоне 114, 165, 166, 174
 Анализа химического аффинированных платиновых металлов методы 206
 Аноды благородных металлов 162
 Аппарат Дитцеля 84
 Аппаратура и устройство аффинажных цехов для переработки сырой платины 159
 д'Арсе 62
 Архипов А. 111
 Аурат калия 5
 Аффинаж серебра электролизом 69
 Ахард 110
 Баланс технический аффинажа платины 123
 Бальбах 75—76
 Барабошкин Н. Н. 113, 114, 118, 144
 Белоногов П. С. 46
 Берцелюса и Фреми способ обработки осмистого иридия 156
 Бетехтин А. Г. 114, 233
 Блеск серебряный 9
 Бломстранда соль 131
 Борелиус 46
 Бочков А. И. 57, 232
 Бреан 111
 Бромоплатины 16
 Вайз 48, 231
 Ванны Бальбаха и Тума 76
 — Лякруа 79
 — Мебиуса 72
 Ванны Мебиуса непрерывного действия 79
 Велера способ обработки осмистого иридия и платиновых остатков 155
 Веркблей 59
 Вернер Альфред 17, 19, 32
 Вильм В. Ф. 36, 142
 Вокелена соль 27, 140
 Воластон 24, 32, 111
 Вольвиль Э. 85
 Вольвиля процесс в американских монетных дворах 92
 Воронов Н. М. 48, 49, 53, 232
 Высоцкий Н. К. 114, 233, 234
 Гейбель В. 42, 44, 231
 Гексахлоррутенаты 39
 Гиббс Уильям 144
 Гландер Ф. 46, 231
 Гринберг А. А. 19, 23, 230, 235
 Григорьев А. Т. 42, 43, 190, 231, 232, 236
 Гро соль 20
 Грубе Г. 53, 231, 232, 253
 Движение жидкостей 101
 Деберейнер В. 111
 Дебре 112, 113, 129, 174
 Девиль Сен-Клер 109, 112, 113, 129, 174, 234
 Деринкель Ф. 42, 54, 231, 232
 Де-Уолла 11
 Диоксимины палладия 28
 Дитцель 84
 Доре металл 59
 Дрекслея соль 20
 Еллинхауз В. 51, 231
 Жанетти 110
 Жемчужный С. Ф. 15, 31, 40, 121, 190, 234, 235
 Жерара соль 20
 Завод «Актон», устройство и аппаратура 166
 Замещения комплексные соединения 19
 Звягинцев О. Е. 57, 109, 158, 183, 190, 230, 232, 233, 234, 235, 236, 237
 Золото галлоидные соединения 6
 — гидрат окиси 5
 — кислородные соединения 5
 — свойства металлов подгруппы 1
 Золото сернистые соединения 5
 — химические соединения 5
 — цианистые соединения 7
 — бромистое 7
 — бромное 7
 — иодное 7
 — медь система 40
 — палладий—серебро система 44
 Золото палладий система 42
 — платина—палладий система 43
 Золото платина система 42
 — ртуть система 55
 — свинец система 54
 — серебро система 39
 — физические свойства 4

- Золото хлористое 6
 — хлорное 5
 Иенские 41, 231
 Иергенсен 35
 Изготовление изделий из платины 185
 Изготовление изделий из платиновых металлов 174
 Изомерия 19
 Изомеры 21
 Изомеры ионные 23
 Иогансен К. 42, 46, 231
 Иодоплатинаты 16
 Иосса Г. А. 111
 Ирвин 58
 Иридий-пятифтористый 30
 — сернистый 29
 — треххлористый 30
 — хлорный и хлористый 30
 — шестифтористый 30
 Иридия галлоидные соединения 30
 — гидрат двуокиси 29
 — губчатого анализа 209
 — и платины разделение 214
 — и родия разделение 213
 — кислородные соединения 29
 — комплексные соединения 31
 — осмистого состава разных месторождений 109
 Иридия полуторный окисел 29
 — получения нитридный метод 144
 Иридия получения сульфидный метод 142
 Иридия физические свойства 23
 — химические соединения 29
 — четырехвалентного соединения 31
 Исаак 50, 231
 Исторические сведения об аффинаже платины 110
 Иш 48, 231
 Карпов Б. Г. 190, 193, 197, 198, 209, 212, 213, 214, 236
 Кенессен 156, 157, 236
 Кислота золотохлористоводородная 6
 Кислота иридиевохлористоводородная 130
 Кислота иридийхлористоводородная 30
 Кислота платинохлористоводородная 187
 Кислота родиевохлористоводородная 34
 Кислоты комплексные 14
 Класа способы получения платины 118, 119
 Клаус К. К. 36, 112, 114, 137, 230, 234
 Клеве соль 130
 Концентра от хлорирования платиновой руды состав 109
 Котрель мокрый 104
 — сухой 103
 Коэффициент температурный электропроводности 216
 Красиков С. Е. 135, 142, 153, 154, 188, 197, 212
 Курнаков Н. С. 24, 40, 45, 114, 190, 231
 Лебединский В. В. 34, 35, 118, 135, 137, 138, 142, 158, 190, 230, 234
 Лейде 156, 157, 236
 Лейде и Кенессена способ обработки осмистого иридия 156
 Линде И. 42, 46, 231
 Лом золотой и серебряный 60
 Любарский В. В. 111
 Лякруа 79
 Магнуса соль 23, 24, 131
 Мебиус 72, 80
 Медь электролитическое рафинирование 53
 Мерфи 54, 232
 Металлов платиновых препаратов и солей изготовление 187
 Металлы осажденные 126
 Метод сульфидный обработки маточных растворов 135
 Методы аффинажа золота и серебра мокрые 61
 Методы аффинажа золота и серебра сухие 60
 Миллуса и Ферстера метод получения платины 131
 Миллус 131, 234, 235, 236
 Миллера хлорный процесс 64
 Морво Гитон 110
 Мусин-Пушкин А. А. 11, 233
 Мюллер Л. 48, 52, 231
 Небель 80
 Немцов В. А. 42, 43, 44, 45, 48, 49, 50, 52, 53, 231, 232
 Никель катодный 162
 Нить Воластона 187
 Обработка бедных рудением остатков 155
 Обработка загрязненного электролита 81
 Обработка маточных растворов после осаждения платины 132
 Обработка сорос 106
 Осмиевой кислоты расфасовка 188
 Осмистого иридия анализ 195

- Осмия аффинированного анализ 212
 — галоидные соединения 38
 — двуокись 37
 — и рутения кислородные соединения 36
 Осмия и рутения сернистые соединения 33
 Осмия и рутения физические свойства 36
 Осмия и рутения химические соединения 36
 Осмия сернистого переработка 153
 — четырехокись (осмиевый ангидрид) 37
 Осмиевый тетраминхлорид (соль Фреми) 38
 Остаток первого нерастворимого после растворения шлиховой платины в царской водке анализ 195
 Остатки от аффинажа платины 125
 Очистка газов и вод 103
 — золота при помощи квартования и обработки азотной кислотой 62
 Очистка золота при помощи царской водки 61
 Палладий бромистый 26
 — иодистый 26
 — медь система 44
 — никель система 52
 — серебро система 43
 — серебро—медь система 46
 — технический 142
 — физические свойства 25
 — фтористый 26
 — хром система 53
 Палладия аммиачные соединения 27
 — аффинированного анализ 210
 Палладия галоидные соединения 26
 — диоксид 28
 — кислородные соединения 26
 Палладия комплексные кислоты 27
 — нитрозо-β-нафтол 28
 — получение 140
 — с железом сплавы 51
 — сернистые соединения 26
 — сернокислая соль 27
 — химические соединения 26
 — цианистая соль 27
 Пелетье 110
 Пейроне соль 21, 23, 130
 Переработка нерастворимого остатка и осмистого иридия 146
 Петренко 52, 232
 Печи сопротивления электрические
 Гильбергера 97
 Печи электрические индукционные 98
 Плавка золота и серебра 95
 — платины в кислородоводородном пламени 174
 Плавка платины в электрических печах 180
 Плавление с серой 60
 — с сурьмяным блеском 61
 Пласкин И. И. 56, 57, 58, 232, 233, 234
 Пластика платиновая 185
 Платина 3-го сорта 126
 — бромистая 14
 — двусернистая 14
 — железо система 50
 — иодная 14
 — иридий система 46
 — кобальт система 51
 — медь—железо система 53
 — медь—никель система 53
 — медь система 44
 — молибден система 53
 — никель система 51
 — палладий система 42
 — родий система 48
 — рутений система 49
 — ртуть система 55
 — свинец система 54
 — серебро система 43
 — сернистая 13
 — треххлористая 14
 — хлорная 14, 183
 — хром система 52
 Платиновая группа металлов 4
 Платины аммиачные соединения 19
 — гидрат закиси 13
 — закись 13
 — комплексные соединения 23
 Платины коренной и рассыпной средний состав 114
 Платины коренной, химический состав 108
 Платины окись 13
 — синеродистые соединения 16
 Платины физические свойства 11
 — химические соединения 13
 — химически чистой получение 136
 Платины чистой получение 115
 — шлиховой быстрый анализ 190
 Платины шлиховой общий анализ 192
 Платины шлиховой состав различных россыпных месторождений 109

- Повышение пробы золота переплавкой 61
 Подкопаев Н. И. 114, 118, 190
 Помещение аффин. заводов 100
 Потери золота и серебра 99
 Практика электролитического рафинирования золота 83
 Применение золота и серебра 217
 — металлов платиновой группы 220
 Применение платиновых металлов в пирометрии 222
 Применение платины в медицине и зубопротезной технике 226
 Применение платины в химических лабораториях 225
 Применение платины в химической промышленности 224
 Применение платины в электропромышленности 226
 Применение платины в ювелирном деле 227
 Применение платины для чеканки монет 227
 Присоединения, комплексные соединения 19
 Проволока платиновая 184
 Прокаливание хлороплатината 124
 Прокатка и протяжка платины 183
 Процесс Вольвиля в Гамбургской установке 91
 Пшеницын Н. К. 36, 135, 142, 199, 202, 230, 236
 Разделение богатых медью серебряных сплавов 82
 Разделение иридия и платины 214
 — иридия и родия 213
 Растворы маточные 126
 — конечные и их переработка 157
 Растворы отработанные 126
 Рахштадт А. Г. 183
 Рейзе первая соль 19, 24
 — вторая соль 21, 23
 Ридольфи 110
 Роде Е. Я. 45
 Родий сернистый 33
 — физические свойства 32
 Родия аммиачные соединения 34
 — галоидные соединения 34
 — гексааминовые соединения 35
 — гидрат окиси 33
 — кислородные соединения 33
 — комплексные соединения 34
 — металлического анализ (по Б. Г. Карпову) 209
 Родия окись 33
 — пентаминовый метод получения 137

- Родия получение 136
 — соединения диаминового ряда 35
 Родия соединения пентаминового ряда 35
 Родия соединения триаминового ряда 35
 Родия триаминовый способ получения 138
 Родия химические соединения 33
 — хлоропентаминхлорид (соль Клауса) 35
 Рошон 110
 Рубинштейн А. М. 131, 158
 Руд золотых, серебряных и платиновых анализ 189
 Рудницкий А. А. 42, 43, 44, 49, 50, 231
 Рутений двуххлористый 39
 — треххлористый 38
 Рутения галоидные соединения 33
 — двуокись 37
 — получение 153
 — четырехокись
 Руэр 43, 44, 46, 231
 Свинца рафинирование 59
 Свойств физич. определение 215
 Сен-Клер Девилья и Дебре метод аффинажа 129
 Серебра галоидные соли 9
 — гидрат окиси 8
 — кислородные соединения 8
 — окись 8
 — химические соединения 8
 — хлораммиакат 10
 Серебро азотнокислое 9
 — ацетиленистое (карбид серебра) 11
 Серебро бромистое и иодистое 10
 — двуххромовокислое 11
 — медь система 40
 — роданистое 10
 — ртуть система 55
 — свинец система 53
 — сернистое 9
 — сернокислое 9
 — синеродистое 10
 — углекислое 11
 — физические свойства 8
 — хлористое 9
 — хромовокислое 11
 Силы термоэлектродвижущие 216
 Симановский П. В. 199, 202, 236
 Скрап 162
 Соболевский П. Г. 111, 234
 Содержание основных компонентов в цианистых шламах до и после обработки их серной кислотой 58

- Соль Магнуса зеленая 23
 Соль Пейроне 21
 Состав важнейших минералов, содержащих золото и серебро 57
 Состав золота—минерала некоторых месторождений 57
 Состав шламов до и после обработки 59
 Состав шламов медноэлектролитных заводов 59
 Скруббер 104
 Слитков с высоким содержанием платины, опробование на платину, палладий и родий 206
 Слитков платиновых металло-керамическое изготовление 182
 Слитков платиновых, проковка и отделка 181
 Слитков получение из платиновых металлов 174
 Сетка платиновая 184
 Сплавы зубообразных состав 228
 — ювелирных состав 228, 229
 Сплавы благородных металлов 39
 Способ д'Арсе 62
 — отделения золота и серебра поваренной солью
 Суворовская Н. А., 55, 232
 Сумма серебряная, 193
 Сырой платины переработка 114
 Сыроев 111
 Тамман Г. 50, 231
 Твердость по Бринелю 216
 Теннант 28, 36
 Теория комплексных соединений координационная 17
 Трейборен 60
 Триаминитрит родия 35
 Тум 76
 Федорова А. Н. 212, 213, 214, 236
 Фильтры и осадители 106
 Фольга платиновая 184
 Фреми соль 33, 151
 Хлопин В. Г. 118, 234, 236
 Хлорид второго основания Рейзе 21
 Хлороплатинат аммония, осаждение 121
 Хлороплатинат аммония 15
 — калия 15, 188
 — натрия 16
 Хлороплатинит аммония 15
 — калия 15
 Хлороиридат аммония 31
 Хлороиридат калия 31
 — натрия 31
 Хлороириды калия, натрия и аммония 31
 Хлоропалладат аммония 27
 — калия 27
 — натрия 27
 Хлоропалладиты калия и аммония 27
 Хлорородиты 34
 Хлоропалладозамин 28
 Цех платино-аффинажный, печное отделение 169
 Цех отделение мокрого процесса 170
 Цинковая пена 59
 Чернь палладиевая 168
 — платиновая 188
 — рутениевая 155
 Черняева и Рубинштейна метод получения платины 131
 Черняева и Рубинштейна метод получения платины 121, 130
 Черняева и Рубинштейна соль 20
 Черняев И. И. 22, 24, 114, 121, 122, 131, 136, 153, 154, 158, 183, 190, 197, 230, 234, 236
 Чугаев Л. А. 21, 114, 188, 230, 235, 236
 Чугаева соль 20
 Шабенно 110
 Шлам анодный 95
 — от электролиза серебра 62
 Шлама медноникелевого метод анализа с содержанием платиновых металлов больше 2% 203
 Шлама медноникелевого методы анализа с содержанием платиновых металлов до 2% 199
 Шлама состав от электролиза никеля 110
 Шламов из Клейдаче обогащение 162
 Шламов никелевых обогащение в Порт Кольборн 161
 Шламов обогащенных аффинаж на заводе «Актон» 165
 Шламов от электролиза никеля переработка 161
 Шнейдер 43
 Шнейдера способ 120
 Штернер 41
 Электролитический аффинаж золота общие основания 85
 Электросопротивление 216

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	2

Часть I

Сведения по химии золота, серебра и металлов платиновой группы

Глава I. Золото	4
Глава II. Серебро	7
Глава III. Платина	11
Глава IV. Палладий	24
Глава V. Иридий	28
Глава VI. Родий	32
Глава VII. Осмий и рутений	36
Глава VIII. Сплавы благородных металлов	39

Часть II

Аффинаж серебра и золота

Глава I. Сырые материалы, поступающие в аффинаж	56
Глава II. Методы аффинажа золота и серебра	60
Глава III. Аффинаж серебра электролизом	69
Глава IV. Электролитический аффинаж золота	85
Глава V. Плавка золота и серебра	95
Глава VI. Помещения аффинажных заводов для получения серебра и золота, общезаводская аппаратура	100

Часть III

Аффинаж металлов платиновой группы

Глава I. Сырые материалы, поступающие в аффинаж	108
Глава II. Исторические сведения об аффинаже платины	110
Глава III. Переработка сырой платины	114
Глава IV. Переработка шламов от электролиза никеля	161
Глава V. Получение слитков и изготовление изделий из платиновых металлов	174
Глава VI. Изготовление препаратов и солей платиновых металлов	187

Часть IV.

Химический анализ и физические испытания сырья, полупродуктов и продуктов аффинажа

Глава I. Анализ золотых, серебряных и платиновых руд	189
Глава II. Анализ шиховой платины	190
Глава III. Анализ осмистого иридия и первого нерастворимого остатка	195
Глава IV. Методы анализа медноникелевых шламов	199

Глава V. Методы химического анализа аффинированных платиновых металлов	Стр. 206
Глава VI. Методы разделения некоторых металлов платиновой группы	213
Глава VII. Определение физических свойств	215

Часть V

Применение золота, серебра и металлов платиновой группы

Глава I. Применение золота и серебра	217
Глава II. Применение металлов платиновой группы	220
Литература	230
Алфавитный указатель	238

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
9	9 сверху	Концентрированной	Концентрированной серной	Ред.
35	4	$[\text{Rh X}_3 (\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Rh J}_3 (\text{NH}_3)_3]$	Авт.
85	17	HAuCl_3	HAuCl_4	Тип.
85	11 снизу	$\text{HAuCl}_3, \text{OH}$	$\text{HAuCl}_3 \text{ OH}$	Тип.
85	6 снизу	$\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons \text{Au} + 3 \text{Cl}^-$	$\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons \text{Au} + 3 \text{Cl}^-$	Авт.
140	3 сверху	Триаминнитрата	Триаминнитрита	Авт.
202	5 сверху	AgCl_2	AgCl	Авт.

Заказ 155.

Редактор А. Н. Чернов. Технический редактор С. В. Флоринский

Сдано в производство 5/III 1945 г. Подписано к печати 5/IX 1945 г.

Формат бумаги 60 × 92/16.

Уч.-изд. л. 19,25. Печ. л. 15½. Зн. в 1 п. л. 49 700.

Л113815. Тираж 4000. Зак. 155. Цена в перепл. № 7—20 руб., в переплете № 5—19 руб.

Типография Металлургиздата, Москва, Цветной бульвар, 30.