

О платиновых металлов (Обзор)

Ключевые слова: **аффинаж, платина, палладий, осмий, родий, рутений, иридий, платиноиды, переработка платины**

Платиновые металлы, платиноиды, химические элементы второй и третьей триад VIII группы периодической системы Менделеева. К ним относят две группы элементов:

-лёгкие платиновые металлы, (плотность ~ 12 г/см³), включая рутений (Ruthenium) Ru, родий (Rhodium) Rh, палладий (Palladium) Pd;

-тяжёлые платиновые металлы, плотность (~ 22 г/см³), включая осмий (Osmium) Os, иридий (Iridium) Ir, платина (Platinum) Pt.

Серебристо-белые тугоплавкие металлы; благодаря эстетичному внешнему облику и высокой химической стойкости платиновые металлы наряду с серебром (Ag) и золотом (Au) называют благородными металлами.

Историческая справка

Имеются указания, что самородная платина в древности была известна в Египте, Эфиопии, Греции и Южной Америке. В 16 в. исп. конкистадоры обнаружили в Южной Америке вместе с самородным золотом очень тяжёлый белый тусклый металл, который не удавалось расплавить. Испанцы назвали его платиной — уменьшительным от исп. plata — серебро. В 1744 исп. морской офицер Антонио де Ульоа привёз образцы Pt в Лондон. Они вызвали живой интерес учёных Европы. Самостоятельным металлом платина (Pt), которую первоначально считали белым золотом, была признана в середине 18 в. В 1803 английский учёный У. Х. Волластон обнаружил в самородной платине палладий, получивший это название от малой планеты Паллады (открытой в 1802), и родий, названный так по розовато-красному цвету его солей (от греч. rhódon — роза). В 1804 английский химик Смитсон Теннант в остатке после растворения самородной Pt в царской водке открыл ещё 2 металла. Один из них получил название иридий вследствие разнообразия окраски его солей (от греч. íris, род. падеж íridos — радуга), другой был назван осмием по резкому запаху его четырёхоксида (от греч. osmá — запах). В 1844 К. К. Клаус при исследовании остатков от аффинажа (очистки) уральской самородной Pt в Петербургском монетном дворе открыл ещё один платиновый металл — рутений (от позднелат. Ruthenia — Россия).

Распространение в природе

Платиновые металлы принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре (кларки) точно не установлено, ориентировочные значения приведены в таблице 1. Самые редкие в земной коре — родий Rh и иридий Ir ($1 \times 10^{-7}\%$ по массе), наиболее

распространён осмий Os ($5 \times 10^{-6}\%$). Содержание платиновых металлов повышено в ультраосновных и основных изверженных породах, происхождение которых связано с глубинными магматическими процессами. К этим породам приурочены месторождения платиновых металлов. Ещё выше среднее содержание платиновых металлов в каменных метеоритах, которые считаются аналогами средней мантии Земли (кларки платиновых металлов в каменных метеоритах составляют $n \times 10^{-4}$ — $n \times 10^{-5}\%$ по массе). Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов, а у родия Rh, палладия Pd, осмия Os и платины Pt известны также немногочисленные соединения с серой, мышьяком, теллуrom и сурьмой. Установлено около 30 минералов платиновых металлов, больше всего их у палладия Pd (13) и платины Pt (9). Все минералы образовались на больших глубинах при высоких температурах и давлениях. Платина и другие платиновые металлы встречаются как в самородном виде, так и в виде примеси во многих сульфидах и силикатах ультраосновных и основных пород. Геохимия платиновых металлов в биосфере почти не изучена, их содержание в гидросфере и живом веществе не установлено. Некоторые осадочные марганцевые руды обогащены платиной Pt (до $1 \times 10^{-3}\%$), в углях наблюдалась концентрация платины Pt и палладия Pd ($1 \times 10^{-6}\%$), обнаружены высокие содержания золота и других благородных металлов в попутных нефтяных водах; повышенное содержание платиновых металлов отмечалось в фосфоритах (вятских), в золе деревьев, растущих на месторождениях платины Pt. Физические и химические свойства. Физические и механические свойства платиновых металлов сопоставлены в Таблице 2 и 3. В дополнение необходимо указать, что рутений Ru и осмий Os очень тверды и хрупки (возможно вследствие присутствия примесей). родий Rh и иридий Ir обладают меньшими твёрдостью и хрупкостью, а палладий Pd и платина Pt ковкие, поддаются прокатке, волочению, штамповке при комнатной температуре. Интересна способность некоторых платиновых металлов (Ru, Pd, Pt) поглощать водород. Особенно это свойственно палладию Pd, объём которого поглощает до 900 объёмов водорода H₂. При этом палладий Pd сохраняет металлический вид, но растрескивается и становится хрупким. Все платиновые металлы парамагнитны. Магнитная восприимчивость $c \times 10^{-6}$ электро-магнитных единиц при 18 °C равна 0,05 у осмия Os; 0,50 у рутения Ru; 5,4 у палладия Pd; у Rh, Ir и Pt она несколько более 1,0.

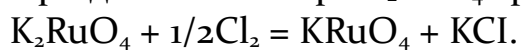
Платиновые металлы принято помещать в VIII группу периодической системы элементов. В соответствии с этим следовало ожидать, что все платиновые металлы должны иметь высшую степень окисления +8. Однако это наблюдается только у рутения Ru и осмия Os, прочие же платиновые металлы проявляют валентность не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов рутения Ru и осмия Os остаются незаполненными соответственно

внутренние подуровни 4f и 5f. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение не только с подуровней 5s и 6s на подуровни 5p и 6p, но и подуровней 4d и 5d на подуровни 4f и 5f. Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по 8 непарных электронов и валентность +8. Электронные конфигурации атомов Rh, Ir, Pd, Pt такой возможности не допускают. Поэтому в некоторых вариантах таблицы Менделеева эти элементы (а также Co и Ni) выносят за пределы VIII группы.

Все платиновые металлы легко образуют комплексные соединения, в которых имеют различные степени окисления и различные координационные числа. Комплексные соединения платиновых металлов, как правило, окрашены и очень прочны. Химические свойства платиновых металлов имеют много общего. Все они в компактном виде (кроме осмия Os) малоактивны. Однако в виде т. н. черни (мелкодисперсного порошка) платиновые металлы легко адсорбируют S, галогены и др. неметаллы. (Чернь обычно получают восстановлением платиновых металлов из водных растворов их соединений). Компактные Ru, Rh, Os, Ir, будучи сплавлены с Pt, Zn, Pb, Bi, переходят в раствор при действии царской водки, хотя она не действует на эти платиновые металлы, взятые отдельно. Семейство платиновых металлов можно разделить на 3 диады (двойки), образованные двумя стоящими один под другим лёгким и тяжёлым платиновыми металлами, а именно: Ru, Os; Rh, Ir; Pd, Pt. При нагревании с O₂ и сильными окислителями Ru и Os образуют легкоплавкие кристаллы — четырёхокиси (тетроксиды) — оранжевую RuO₄ и желтоватую OsO₄. Оба соединения летучи, пары их имеют неприятный запах и весьма ядовиты. При действии восстановителей превращаются в низшие окислы RuO₂ и OsO₂ или в металлы. Со щелочами RuO₄ образует рутенаты, например рутенат калия K₂RuO по реакции:



При действии хлора K₂RuO₄ превращается в перрутенат калия:



Четырёхокись OsO₄ даёт с KOH комплексное соединение K₂[OsO₄(OH)₂]. С фтором и др. галогенами Ru и Os легко реагируют при нагревании, образуя соединения типа RuF₃, RuF₄, RuF₅, RuF₆. Осмий даёт подобные же соединения, кроме OsF₃; существование OsF₈ не подтверждено. Весьма интересны комплексные соединения Ru с ксеноном Xe [RuF₆] (канадский химик Н. Бартлетт, 1962), а также с молекулярным азотом — [(NO)(NH₃)₄N₂Ru(NH₃)₄NO]Cl (советский химик Н. М. Синицын, 1962) и [Ru(NH₃)₅N₂]Cl₂ (канадский химик А. Аллен, 1965). На компактные Rh и Ir царская водка не действует. При прокаливании в O₂ образуются окислы Rh₂O₃ и Ir₂O₃, разлагающиеся при высоких температурах. Палладий Pd легко растворяется при нагревании в HNO₃ и концентрированной H₂SO₄ с образованием нитрата Pd(NO₃)₂ и сульфата PdSO₄. На платину Pt эти

кислоты не действуют. Царская водка растворяет Pd и Pt, причём образуются комплексные кислоты — тетрахлоропалладиевая кислота $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и гексахлороплатиновая — коричнево-красные кристаллы состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \times 6\text{H}_2\text{O}$. Из её солей наибольшее значение для технологии платиновых металлов имеет хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ — светло-жёлтые кристаллы, малорастворимые в воде и почти не растворимые в концентрированных растворах NH_4Cl . При прокаливании они разлагаются. При этом Pt получается в мелкораздробленном виде (т. н. платиновая губка, или губчатая платина).

Получение

Разделение платиновых металлов и получение их в чистом виде очень сложно вследствие большого сходства их химических свойств; это требует большой затраты труда, времени, дорогих реактивов. Для получения чистой платины Pt исходные материалы — самородную платину, платиновые шлихи (тяжёлые остатки от промывки платиноносных песков), лом (негодные для употребления изделия из Pt и её сплавов) обрабатывают царской водкой при подогревании.

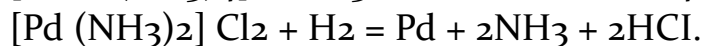
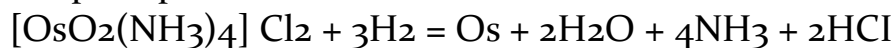
В раствор переходят: платины и палладий Pt, Pd, частично Rh, Ir в виде комплексных соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, а также Fe и Cu в виде FeCl_3 и CuCl_2 . Нерастворимый в царской водке остаток состоит из осмистого иридия, хромистого железняка (FeCrO_2), кварца и др. минералов. Из раствора осаждают Pt в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ хлористым аммонием. Но чтобы в осадок вместе с платиной Pt не выпал иридий Ir в виде аналогичного нерастворимого соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ (остальные платиновые металлы NH_4Cl не осаждают), предварительно восстанавливают Ir (+4) до Ir (+3) (например, прибавлением сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ по способу И. И. Черняева). Соединение $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ растворимо и не загрязняет осадка.

Хлороплатинат аммония отфильтровывают, промывают концентрированным раствором NH_4Cl (в котором осадок практически не растворим), высушивают и прокаливают. Полученную губчатую платину спрессовывают, а затем оплавляют в кислородно-водородном пламени или в электрической печи высокой частоты. Из фильтрата, оставшегося после осаждения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, и из осмистого иридия извлекают прочие платиновые металлы путём сложных химических операций. В частности, для перевода в растворимое состояние нерастворимых в царской водке платиновых металлов и осмистого иридия используют спекание с перекисями BaO_2 или Na_2O_2 . Применяют также хлорирование — нагревание смеси Pt-концентратов с NaCl и NaOH в струе хлора. В результате аффинажа получают труднорастворимые комплексные соединения:

гексахлорорутенат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{RuCl}_6]$,
 дихлорид тетраамминдиоксоосмия $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$,
 хлорпентаамминдихлорид родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$,
 гексахлороиридат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и дихлордиаммин палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2$.

Прокаливанием перечисленных соединений в атмосфере H_2 получают платиновые металлы в виде губки,

например



Губчатые платиновые металлы сплавляют в вакуумной электрической печи высокой частоты. Применяют и др. способы аффинажа, в частности основанные на использовании ионитов. Основным источником получения платиновых металлов служат сульфидные медно-никелевые руды, месторождения которых находятся в СССР (Норильск, Красноярский край), Канаде (округ Садбери, провинция Онтарио), ЮАР и др. странах. В результате сложной металлургической переработки этих руд благородные металлы переходят в т. н. черновые металлы — нечистые никель и медь. Платиновые металлы собираются почти полностью в черновом Ni, а Ag и Au — в черновой Cu. При последующем электролитическом рафинировании Ag, Au и платиновые металлы осаждаются на дне электролитической ванны в виде шлама, который отправляют на аффинаж.

Таблица 1.

Элементы платиновой группы металлов

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Атомная масса	101,07	102,91	11906,4	190,2	192,22	195,09
Среднее содержание в земной коре, % по массе	$(5 \cdot 10^{-7})$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2.

Термические свойства платиновой группы металлов

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Кристаллическая решётка, параметры в (при 20 °С)	Гексагональная плотнейшей упаковки* a =2,7057 c =4,2815	Гранецентрированная кубическая a =3,7957	Гранецентрированная кубическая a =3,8824	Гексагональная плотнейшей упаковки a =2,7533 c =4,3188	Гранецентрированная кубическая a =3,8312	Гранецентрированная кубическая a =3,916
Плотность (при 20 °С), г/см ³	12,2	12,42	11,97	22,5	22,4	21,45
Температура плавления, °С	2250	1960	1552	3050	2410	1769
Температура кипения, °С	4900	4500	3980	5500	5300	4530
Линейный коэффициент теплового расширения	9,1×10 ⁻⁶ (20°С)	8,5×10 ⁻⁶ (0—100 °С)	11,67×10 ⁻⁶ (0°С)	4,6×10 ⁻⁶ °	6,5×10 ⁻⁶ (0—100°С)	8,9×10 ⁻⁶ (0°С)
Теплоёмкость, кал/(г×°С) кдж/(кг ×К.)	0,057 (0°С) 0,0312	0,059 (20 °С) 0,247	0,058 (0°С) 0,243	0,0309 (°С) 0,129	0,03 0,131	0,0314 (0°С) 0,131
Теплопроводность кал/(см ×сек °С)	—	0,36	0,17	—	—	0,17
вт/(м ×К)	—	151	71	-	-	71

* Для Ru обнаружены полиморфные превращения при температурах 1035, 1190 и 1500°С.

Таблица 3.

Электрические и механические свойства платиновой группы металлов

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Удельное электросопротивление, ом·см×10 ⁻⁶ (или ом·см×10 ⁻⁸)	7,16-7,6 (0°C)	4,7 (0°C)	10,0 (0°C)	9,5 (0°C)	5,4 ⁰ (25°C)	9,8 ¹ (0°C)
Температурный коэффициент электросопротивления	44,9×10 ⁻⁴ (0—100°C)	45,7×10 ⁻⁴ (0—100°C)	37,7×10 ⁻⁴ (0—100°C)	42×10 ⁻⁴ (0—100°C)	39,25×10 ⁻⁴ (0—100°C)	39,23×10 ⁻⁴ (0—100°C)
Модуль нормальной упругости, кгс/мм ² **	47200	32000	12600	58000	52000	17330
Твёрдость по Бринеллю, кгс/мм ²	220	139	49	400	164	47
Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²	—	48	18,5	—	23	14,3
Относительное удлинение при разрыве, %	—	15 24	—	30	—	2 31

** Все механические свойства даны для отожжённых платиновых металлов при комнатной температуре; 1 кгс/мм² = 10 Мн/м².

Применение

Из всех платиновых металлов наибольшее применение имеет платина (Pt). До 2-й мировой войны 1939—45 свыше 50% платины Pt служило для изготовления ювелирных изделий. В последние десятилетия около 90% платины Pt потребляется для научных и промышленных целей. Из Pt делают лабораторные приборы — тигли, чашки, термометры сопротивления, датчики для газовой и газо-жидкостной хроматографии, вакуумметры и др., — применяемые в аналитических и физико-химических исследованиях. около 50% потребляемой платины Pt (частично в виде сплавов с Rh, Pd, Ir) применяют как катализаторы в производстве азотной кислоты окислением NH₃, в нефтехимической промышленности и мн. др. Платина Pt и её сплавы используются для изготовления

аппаратуры для некоторых химических производств. Около 25% платины Pt расходуется в электротехнике, радиотехнике, автоматике, телемеханике, медицине. Применяется Pt и как антикоррозионное покрытие (Платинирование). Иридий Ir применяют главным образом в виде сплава с платиной (90%Pt,10%Ir). Из этого сплава сделаны международные эталоны метра и килограмма, а также тигли, в которых выращивают кристаллы для лазеров, контакты для особо ответственных узлов в технике слабых токов. Из сплава иридия Ir с осмием Os делают опоры для стрелок компасов, гироскопов и др. приборов. Способностью сорбировать водород H₂ и катализировать многие химические реакции обладает рутений Ru. Рутений входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твёрдостью и стойкостью против истирания и окисления. Рутений Rh благодаря своей способности отражать около 80% лучей видимой части спектра, а также высокой стойкости против окисления является хорошим материалом для покрытия рефлекторов прожекторов, зеркальных телескопов, лазеров и зеркал точных приборов. Но главная область применения рутения в сплавах с платиной Pt, из которых изготавливают лабораторную и заводскую аппаратуру, проволоку для термоэлектрических пирометров и др. Палладий Pd в виде черни применяется преимущественно как катализатор во многих химических производствах, в частности в процессах гидрогенизации. Из палладия Pd изготавливают ювелирные изделия. Раствор H₂[PdCl₄] — чувствительный реактив на окись углерода. Полоска бумаги, пропитанная им, чернеет уже при содержании 0,02 мг/л СО в воздухе вследствие выделения Pd в виде черни по реакции:



Аффинаж платиновых металлов сопровождается выделением ядовитых газов, включая хлор Cl₂ и NOCl, что требует хорошей вентиляции и возможной герметизации аппаратуры. Пары легколетучих соединений RuO₄ и OsO₄ вызывают общее отравление, а также тяжёлые поражения дыхательных путей и глаз (вплоть до потери зрения). При попадании этих соединений на кожу она чернеет (вследствие восстановления их до RuO₂, OsO₂, Ru или Os) и воспаляется, причём могут образоваться трудно заживающие язвы. Меры предосторожности известны: хорошая вентиляция, резиновые перчатки, защитные очки, поглощение паров RuO₄ и OsO₄ растворами щелочей или углем. Интересно, что в организме платиновые металлы представлены главным образом элементом рутением, а также искусственными радиоизотопами рутения и родия. Морские и пресноводные водоросли концентрируют как сами металлы (родий и рутений), так и радиоизотопы рутения в сотни и тысячи раз (по сравнению со средой), ракообразные — в десятки и сотни, моллюски — до десятков, рыбы и головастики лягушек — от единиц до сотен раз. Рутений,

конкретно ^{106}Ru интенсивно мигрирует в почве, накапливаясь в корнях наземных растений. У наземных млекопитающих радиоизотопы рутения Ru всасываются через пищеварительный тракт, проникают в лёгкие, отлагаются в почках, печени, мышцах, скелете. Радиоизотопы рутения Ru — составная часть радиоактивного загрязнения биосферы после испытаний ядерного оружия.

Аффинаж платиновых металлов

Концентраты платиновых металлов, полученные непосредственно из коренных руд или после переработки анодных шламов, и шлиховую платину из россыпных руд передают на аффинажные заводы для получения чистых платиноидов согласно существующего законодательства. Сырьем для получения платиновых металлов служат: шлиховая платина, извлекаемая при разработке и обогащении россыпей, концентраты, выделяемые в результате обогащения и гидрометаллургической обработки анодных шламов электролиза никеля и меди, лом вторичных платиновых металлов и другие отходы.

Шлиховая платина — это смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элементами. Для шлиховой платины характерен следующий состав, %: до 85—90 платины Pt; 1—3 иридия Ir; < 1 родия Rh и рутения Ru; до 15 железа Fe.

При общем достаточно высоком содержании платиновых металлов (>50 %) они характеризуются повышенным количеством палладия и значительным количеством меди, никеля, железа, серы, селена и теллура.

Выделение чистой платины из шлиховой платины [82]

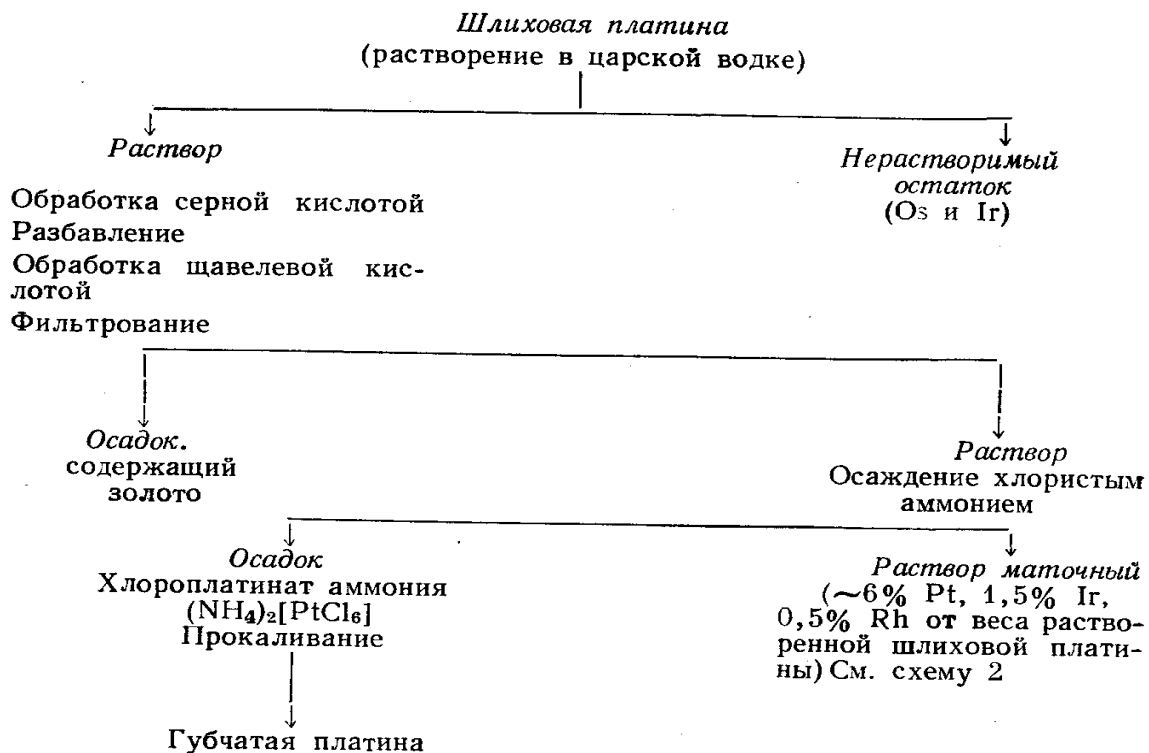
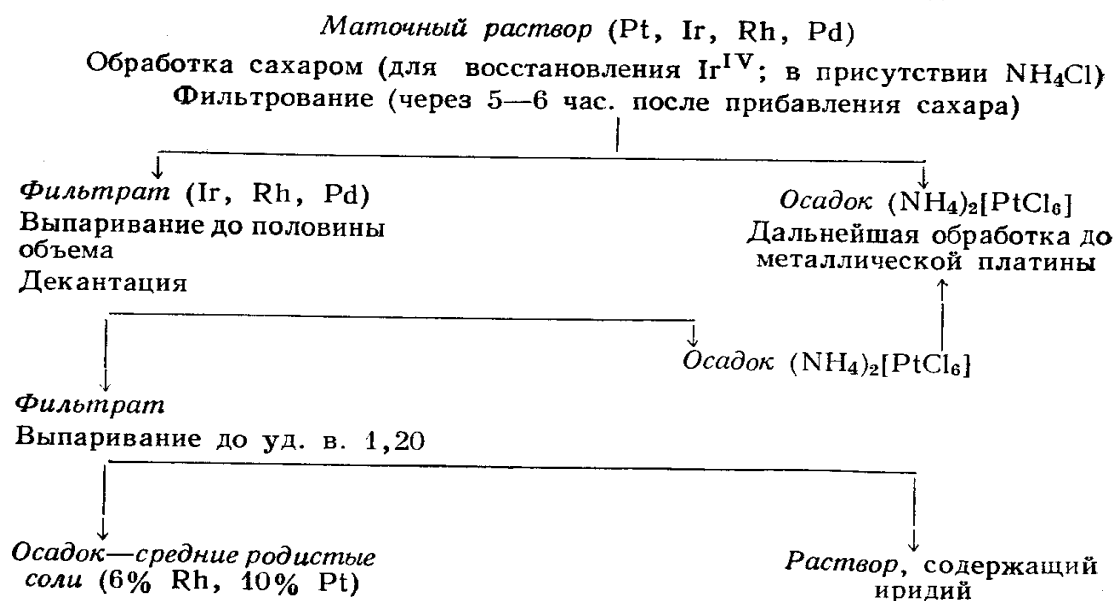


Схема 2

Обработка маточного раствора фракционным методом



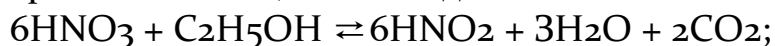
Переработка шлиховой платины

Шлиховую платину вследствие высокого содержания в ней платины и относительно малого количества загрязняющих элементов — серы и цветных металлов — перерабатывают по относительно простой схеме (схема 1). Главнейшими операциями являются растворение, доводка растворов и избирательное осаждение отдельных платиновых металлов.

Первый этап переработки шлиховой платины — ее растворение в царской водке, которую готовят смешением соляной кислоты (плотность 1,12) и азотной (плотность 1,58) в объемном отношении 3:1. Вследствие высокой плотности шлиховой платины и быстрого оседания ее на дно реактора растворение осуществляют в чане с набором тарелок или при интенсивном перемешивании с помощью механических мешалок.

Вначале шлихи растворяют без подогрева, так как в первое время реакция растворения протекает весьма энергично, а затем (через 4—5 ч) подогревают до 120°C что ускоряет процесс растворения, который заканчивается примерно через сутки. Растворение платины происходит в царской водке. Растворение других платиновых металлов и примесей, содержащихся в шлиховой платине, протекает с образованием $H_2[PdCl_6]$, $H_3[RhCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, $H_2[Ru(H_2O)Cl_5]$, $H[AuCl_4]$, $FeCl_3$, $CuCl_2$. В раствор переходит свыше 99 % платины и палладия, около половины иридия и значительная часть родия, а также основная масса цветных металлов. Осмий в этих условиях не образует химических соединений с хлором и переходит в оксид осмия OsO_4 . Количество и растворимого остатка обычно находится в пределах 4—6 % поступающей на растворение массы шлиховой платины. В этом остатке содержится до 30 % Ir, 12 % Os, 10 % Pt, 3 % Rh, небольшие количества палладия и рутения. Для последующего избирательного осаждения платины в виде нерастворимого хлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ необходимо предварительно перевести иридий (IV) и палладий(IV) соответственно в иридий (III) и палладий (II), иначе при осаждении платины хлористым аммонием иридий (IV) и палладий (IV) также выпадут в осадок в виде труднорастворимых соединений $(NH_4)_2 [PdCl_6]$ и $(NH_4)_2[IrCl_6]$, загрязняющих платиновый осадок.

Избирательное восстановление иридия и палладия можно осуществить различными методами. Обычно иридий восстанавливают сахаром, который одновременно восстанавливает и золото. Однако предварительно необходимо разрушить азотную кислоту. Поэтому операцию начинают с разрушения азотной кислоты спиртом при 100—105°C. Спирт полностью разрушает азотную кислоту и частично восстанавливает иридий до трехвалентного, а золото до металлического:



Избыток спирта недопустим, так как возможно восстановление четырехвалентной платины до двухвалентной. После этого раствор обрабатывают 20 %-ным сахарным сиропом при температуре не выше 100 °C до полного осаждения золота и ,восстановления иридия (IV) до иридия

(III). Пульпу охлаждают, отфильтровывают золото, сушат его при 200—300 °С и направляют на аффинаж. Раствор обрабатывают последовательно 5-, 12,5- и 25 %-ным раствором хлористого аммония Рис.1. При этом платина выпадает в осадок в виде хлороплатината:

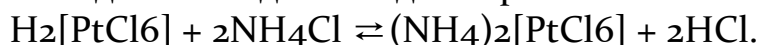


Рис. 1. Осаждение хлороплатината аммония.

Иридий переходит в растворимый хлороиридид, который в водном растворе образует аква соль $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Полученный хлороплатинат отфильтровывают и промывают на фильтре 5%-ным раствором хлористого аммония.

Маточные растворы и промывные воды направляют на извлечение иридия. Осадок хлороплатината прокаливают в муфельных электропечах в течение 10—12 ч с постепенным повышением температуры до 1000 °С. При этом образуется губчатая платина, содержащая примеси других металлов. Поэтому ее измельчают, повторно растворяют в царской водке и переосаждают в виде хлороплатината аммония.

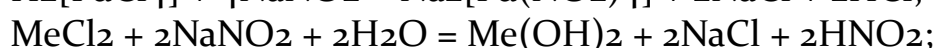
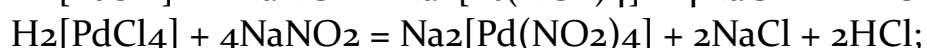
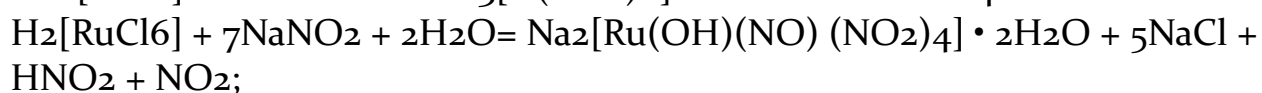
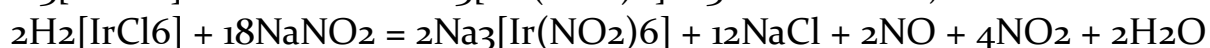
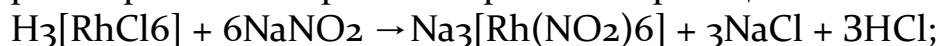
Очищенная платиновая губка имеет светло-серый цвет с металлическим блеском: при ударе она должна мяться, не рассыпаясь в порошок. Платина поставляется потребителю в слитках.

В маточных растворах иридий находится в виде аква соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Для выделения из раствора его окисляют до Ir(IV) азотной кислотой. При

упаривании хлороиридат аммония, загрязненный солями других платиновых металлов, выпадает в осадок. Осадок промывают 8 %-ным раствором хлористого аммония, подсушивают и направляют на извлечение иридия. Маточный раствор обрабатывают в две стадии цинковой пылью и железным порошком для осаждения платиновых металлов. Раствор после цементации обезвреживают и сбрасывают.

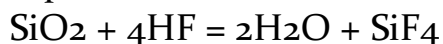
Степень осаждения платиновых металлов повысится, если растворы обработать сульфидом натрия при 130—150 °С. При этом достигается полное осаждение иридия, рутения и родия. Осажденные из маточных растворов платиновые металлы, нерастворимые остатки после переработки шлиховой платины, а также остатки от растворения платиновых концентратов и платино-иридийских ломов направляют на извлечение родия, иридия, рутения и осмия. Для этого остатки спекают с перекисью бария при 700—800 °С. Спек измельчают и обрабатывают соляной кислотой. В раствор после фильтрации добавляют серную кислоту. Выпавший осадок сернокислого бария отфильтровывают. Фильтрат упаривают с азотной кислотой и подвергают нитрованию с целью перевода хлоридов металлов в нитритные комплексные соединения при одновременном переводе неблагородных металлов в гидроксиды, селениды, теллуриды и другие нерастворимые соединения, выпадающие в осадок, для чего в аппарат с механическим перемешиванием вводят раствор NaNO_2 . При этом протекают реакции:



После нитрования и подогрева растворы охлаждают, после отстаивания от гидратов их декантируют и направляют на осаждение аммонийнатриевого гексанитрита родия и иридия. Осадок гидратов после декантации отфильтровывают, промывают водой и направляют на выщелачивание.

Аммоний натриевый гексанитрит родия осаждают раствором NH_4Cl . При этом в осадок выпадает соль $x\{(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\} \cdot y\{(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]\}$. Остальные благородные металлы образуют растворимые аммониевые нитрокомплексы. Раствор после фильтрации объединяют с маточными растворами. Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте, раствор повторно подвергают нитрованию. Эту операцию проводят 3—4 раза с использованием химически чистых реактивов. При получении соли, практически не содержащей примесей цветных металлов, а также платины, палладия, рутения, ее растворяют в соляной кислоте, и

раствор подвергают электролизу при плотности тока 45-50 А/дм² с извлечением родиевого порошка. Этот продукт проваривают в смеси серной и плавиковой кислот для удаления кремнекислоты по реакции :

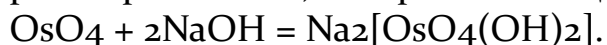


Затем в разбавленной азотной кислоте для удаления свинца:



Очищенный родий восстанавливают в токе водорода, измельчают, просеивают, анализируют спектральным методом и отправляют потребителю.

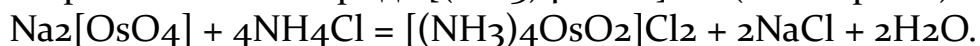
Хлориридаты аммония, полученные из маточных растворов и растворов после осаждения родия, проваривают в 8%-ном растворе хлористого аммония. После промывки и сушки хлориридат аммония загружают в электропечи и прокаливают в течение 18—20 ч. Полученный губчатый иридий измельчают, рассеивают, проваривают вначале в смеси серной и плавиковой кислот, затем в азотной кислоте, сушат, упаривают и отправляют потребителю. Нерастворимый осадок шлиховой платины Рис.2, а также осмистый иридий сплавляют с металлическим цинком в электропечи при 700—800°C. По мере охлаждения расплав дробят и обрабатывают для удаления цинка соляной кислотой. Остаток спекают при 1000 °С с перекисью бария. При этом образуются растворимые в кислоте оксиды платиновых металлов; при обработке спека соляной кислотой все платиновые металлы, кроме осмия, переходят в раствор. Осмий при этом образует газообразный оксид OsO₄, который улетучивается вместе с парами воды и может быть уловлен щелочными растворами. Для этого спек небольшими порциями вводят в подогретую соляную кислоту. Растворение происходит при 100—130 °С с непрерывным перемешиванием. Газы пропускают через поглотители, заполненные раствором NaOH, который поглощает OsO₄ по реакции



В полученный раствор добавляют гипосульфит натрия для перевода дигидроосмиата натрия в осмиат натрия:

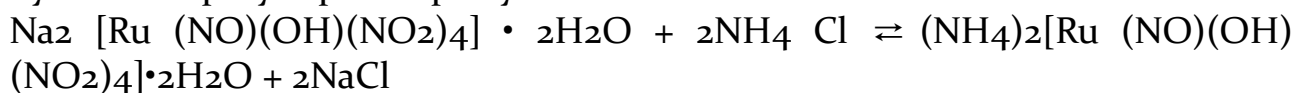


Раствор осмиата натрия обрабатывают хлористым аммонием. При этом образуется светло-желтый кристаллический осадок тетраминоосмилхлорида [(NH₃)₄OsO₂]Cl₂ (соль Фреми):

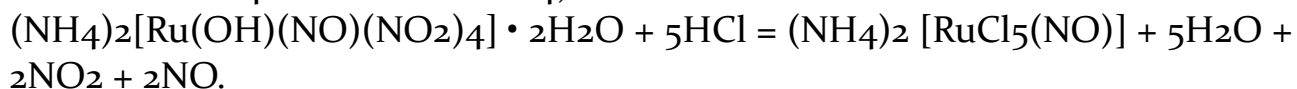
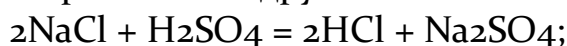


Осадок прокаливают при температуре до 1000 °С; полученный технический осмий окисляют кислородом в трубчатой печи и улавливают OsO₄. Операцию осаждения повторяют. Чистый осмий проваривают в кислотах, восстанавливают в токе водорода и отправляют потребителю. Раствор после отгонки осмия подвергают нитрованию нитритом натрия и осаждают родий и иридий в виде аммонийнатриевых гексанитритов..

Рутений образует растворимую соль:



Поэтому раствор отфильтровывают и добавляют к нему серную кислоту. В осадок выпадает аммониевый нитрозопентахлорид рутения, загрязненный другими платиновыми металлами:



Для очистки от платиновых металлов полученную соль растворяют, переосаждают нитрозогидроксотетранитрит рутения и получают из него нитрозопентахлорид. Эту операцию повторяют несколько раз до получения кондиционной соли рутения. Рутений выделяют прокалкой нитрозо-пентахлорида рутения при температуре до 900 °С. Губчатый рутений промывают водой, проваривают в кислотах, прокалывают в токе водорода, измельчают и отправляют потребителю. Растворы после осаждения платиновых металлов подвергают электрохимической очистке в ваннах с нерастворимыми анодами, затем благородные металлы цементируют последовательно цинковой пылью и металлическим железом, и растворы после полного обезвреживания сбрасывают.

Твердые продукты плавят со свинцом или медью с последующим извлечением платиновых металлов из коллектирующей фазы. Газы и пары очищают в скрубберах и электрофильтрах.



Рис.2. Платиновая чернь

Литературные источники

- Некрасов Б. В., Основы общей химии, т. 3, М., 1970, с. 170—204;
Рипан Р., Четяну И., Неорганическая химия, т. 2, Химия металлов, пер. с рум., М., 1972, с. 615—675;
Плаксин И. Н., Иридий, в кн.: Краткая хим. энциклопедия, т. 2, М., 1963;
Леонова Т. Н., Осмий, Палладий, там же, т. 3, М., 1964;
Платина, Родий, Рутений, там же, т. 4, М., 1965;
Химия рутения, М., 1965;
Федоров И. А., Родий, М., 1966;
Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, 3 изд., М., 1945;
Черняев И. И., Комплексные соединения переходных металлов, М., 1973;
Аналитическая химия платиновых металлов, М., 1972; «Известия Сектора платины и других благородных металлов», в. 1—32, Л. — М., 1920—1955 (в. 1—3 вышли под заглавием «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов»);
Platinum group metals and compounds. Wash., 1971.
Булдаков Л. А., Москалев Ю. И., Проблемы распределения и экспериментальной оценки допустимых уровней Cs_{137} , Sr_{90} и Ru_{106} , М., 1968.
http://znaesh-kak.com/au/platina/affinaj_platinovix_metallov.html 1/4
03.07.2017
Платиновые металлы - Большая Советская Энциклопедия
<http://www.xumuk.ru/bse/2088.html> 5/6

Ключевые слова: **аффинаж, платина, палладий, осмий, родий, рутений, иридий, платиноиды, переработка платины**