

w przyrządach astronomicznych i do elektrolitycznego pokrywania zwierciadeł wklęsłych, używanych w reflektorach elektrycznych. Poza to, jak już poprzednio wspomniano, pallad stosuje się jako katalizator w procesach uwodorniania związków organicznych. Niektóre stopy palladu znajdują zastosowanie w technice dentystrycznej.

E. Związki tlenowe. *Tlenek palladu*, PdO otrzymuje się przez hydrolizę azotanu palladowego $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Wytrącony na zimno z roztworów soli zapomocą ługów łatwo rozpuszcza się w roztworach kwasów i zasad, wytrącony na gorąco rozpuszcza się tylko w kwasach. *Trójtlenek palladu*, Pd_2O_3 otrzymuje się przez elektrolizę chłodnych roztworów azotanu palladowego, zakwaszonych kwasem azotowym, oraz przez utlenianie tlenku palladu zapomocą ozonu. Jest to brązowy proszek bezpostaciowy. *Dwutlenek palladu*, PdO_2 otrzymuje się zapomocą utleniania słabo alkalicznych roztworów chlorku palladowego PdCl_2 ozonem w postaci wodzianu $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jest to silny środek utleniający.

F. Związki z chlorowcami. *Dwuchlorek palladu* (chlorek palladowy), PdCl_2 otrzymuje się przez działanie chloru na pallad. Bezwodny chlorek jest zabarwiony na czerwono. Z roztworów wodnych natomiast krystalizuje on w postaci czerwono-brunatnych kryształów wodzianu $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rozplwających się w powietrzu. W roztworach chlorku palladowego w kwasie solnym występuje zespolony *kwas chloropalladowy*, H_2PdCl_4 . Sól potasowa tego kwasu, K_2PdCl_4 krystalizuje w brunatno-żółtych kryształach, izomorficznych z solą potasową kwasu chloroplatynowego. Brunatny roztwór chlorku palladowego jest w obecności octanu sodu bardzo wrażliwy na odczynniki redukcyjne: zabarwia się szybko na czarno pod wpływem gazu świetlnego, tlenku węgla, wodoru i t. p. *Trójklorek palladu*, PdCl_3 jest związkiem nietrwałym. *Czterochlorek palladu* (chlorek palladowy), PdCl_4 istnieje tylko pod postacią roztworu w wodzie królewskiej, prawdopodobnie jako *kwas chloropalladowy*, H_2PdCl_6 . Znane są sole tego kwasu, np. sól potasowa K_2PdCl_6 , krystalizująca z roztworów, nasyconych chlorem, pod postacią czerwonych kryształów, które podczas ogrzewania wydzielają chlor, przechodząc w sól potasową kwasu chloropalladowego.

Jodek palladowy, PdJ_2 strąca się z roztworów soli palladu

podczas zadania ich roztworem jodku potasowego w postaci charakterystycznego czarnego osadu, nierozpuszczalnego w wodzie i zasadach, rozpuszczalnego natomiast w nadmiarze roztworu jodku potasowego.

Cyjank palladowy, $\text{Pd}(\text{CN})_2$ wytrąca się z roztworów soli palladu po zadaniu ich roztworem cyjanku rtęciowego w postaci bezpostaciowego żółto-białego osadu, nierozpuszczalnego w wodzie, trudnorozpuszczalnego w kwasie solnym, rozpuszczającego się natomiast łatwo w amonjaku.

Chlorek palladowy daje z amonjakiem szereg chlorków amino-palladowych, np. $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Jest on nierozpuszczalny w wodzie i strąca się z amonjakalnego roztworu zapomocą kwasu solnego. Reakcja ta nadaje się do oczyszczania palladu, ponieważ chlorek amino-palladowy rozkłada się podczas ogrzewania, pozostawiając gąbkę palladową.

5. I R Y D, Ir.

A. Występowanie i odkrycie. Iryd występuje w przyrodzie w rudach platynowych w postaci stopów z platyną lub osmem, jako t. zw. irydo-osm. Stop ten występuje niekiedy jako samodzielny minerał. Iryd został odkryty wraz z osmem w roku 1804 przez Smithon Tennanta i nazwany tak od iris (= tęcza) ze względu na różnorodność zabarwień jego soli.

B. Otrzymywanie. Podczas rozpuszczania rud platynowych w wodzie królewskiej rozpuszcza się większość platynowców, rozpuszczeniu nie ulega tylko osm i znaczna część osmo-irydu. Z roztworu tego wytrąca się zapomocą chlorku amonu platynę i iryd w postaci chloroplatynianu i chloroirydanu amonu. Rozdzielenie tych związków można osiągnąć dzięki znacznie większej rozpuszczalności chloroirydanu amonu w wodzie. Inna metoda polega na tem, że gotuje się te związki z roztworem chlorku potasu i bardzo rozcieńczonym azotynem potasu. Wskutek tego chloroirydan amonu redukuje się do trójskorku irydu, który przechodzi do roztworu z oliwkowo-zieloną barwą, a podczas zagęszczenia przesączu wydziela się w postaci chloroirydynu potasu, K_3IrCl_6 . Można również przez słabe prażenie zamienić mieszaninę chloroplatynianu i chloroirydanu amonu w gąbkę metalową, tę ostatnią rozpuścić w wodzie królewskiej i przez odparowanie do temperatury 125° zamienić kwas chloroirydowy w trójskorek irydu, który różni się od

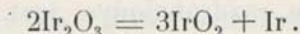
pozostałego niezmienionego kwasu chloroplatynowego tem, że nie strąca się zapomocą roztworu salmiaku.

Irydo-osm, który, jak to już poprzednio wspomnieliśmy, rozpuszcza się w wodzie królewskiej w bardzo małym stopniu, poddaje się działaniu innych odczynników w celu oddzielenia obu metali. Stapia się go najpierw z cynkiem a następnie zadaje się stop kwasem solnym. Wskutek tego cynk rozpuszcza się, pozostałe zaś metale wydzielają się w postaci czarnego proszku. Po odsączeniu miesza się go z solą kuchenną i ogrzewa w strumieniu chloru do temperatury 300-400°, poczem metale przechodzą w chlorki. Roztwór chlorków obu metali zadaje się roztworem chlorku amonu, który strąca chloroirydan amonu.

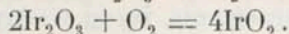
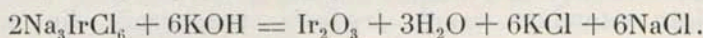
C. Własności fizyczne i chemiczne. Iryd jest to metal barwy białej, w stanie rozdrobnionym jest natomiast ciemnoczarny. Jest on twardszy od platyny, jednak kruchy. Jego temperatura topnienia wynosi około 2350°, ciężar właściwy = 22,4. Iryd jest nierozpuszczalny w stanie zbitym, zwłaszcza po wyprażeniu, w żadnym kwasie, nawet w wodzie królewskiej, natomiast czerń irydowa rozpuszcza się w tej ostatniej. Podczas ogrzewania irydu w strumieniu chloru powstają, w zależności od temperatury i stanu rozdrobnienia metalu: czterochlorek, trójchlorek, dwuchlorek, a może też jednochlorek irydu. Metal zbity odporny jest na działanie tlenu powietrza, czerń irydowa natomiast łatwo się utlenia i używa się jako katalizator w procesach utleniania. Rozpuszczanie się irydu najłatwiej można osiągnąć, ogrzewając rozdrobniony metal z solą kuchenną w strumieniu wilgotnego chloru. Stop wodorotlenku potasowego z saletrą utlenia iryd na tlenek, następnie rozpuszczający się łatwo w wodzie królewskiej. Podczas stapiania z saletrą lub nadtlenkiem sodu powstaje trójtlenek irydu, który wydziela nawet na zimno, z rozcieńczonego kwasu siarkowego tlen. Stopy platyny z irydem (10-20%) są twardsze od platyny i odporniejsze na działanie czynników chemicznych; dlatego stosujemy je do wyrobu naczyń, wzorców i t. p. Iryd występuje w związkach jako pierwiastek dwu-, trój- i czterowartościowy. Jest on być może sześciowartościowy w trójtlenku irydu. W roztworach soli iryd występuje niemal wyłącznie w postaci anjonów zespolonych i wykazuje pod tym względem duże podobieństwo do kobaltu.

D. Zastosowania. Iryd używa się do wyrobu termoogniw, do pirometrów, do wyrobu rur, tygli i łódeczek, odpornych na działanie fosforanów, krzemianów, węgla i wody królewskiej. Jako niestopiony proszek służy do barwienia na czarno szkła i porcelany: w tym celu nakłada się na porcelanę wodorotlenek irydu, i poddaje się przedmiot silnemu prażeniu. Stopy irydu z platyną używane są ze względu na wielką odporność do wyrobu wzorców pomiarowych (kilograma, metra, por. t. I, str. 13), narzędzi chirurgicznych, oraz ostrzy stalówek piór wiecznych.

E. Związki tlenowe. Tlenek irydu, IrO nie istnieje. Trójtlenek irydu, Ir_2O_3 otrzymuje się przez działanie zasad na roztwory chloroirydanu sodowego, Na_2IrCl_6 . Podczas ogrzewania rozkłada się on z wydzieleniem irydu i daje dwutlenek:



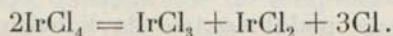
Dwutlenek irydu, IrO_2 otrzymuje się przez dłuższe ogrzewanie roztworu chloroirydynu sodowego, Na_2IrCl_6 z wodorotlenkiem potasowym i przepuszczanie przez roztwór tlenu:



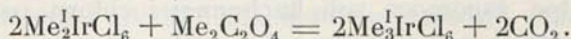
Podczas reakcji wydziela się fioletowy dwutlenek.

Jeżeli roztwór czterochlorku irydu zadać wodorotlenkiem potasowym, strąca się naprzód ciemno-czerwony chloroirydan potasu, K_2IrCl_6 , który rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku z oliwkowo-zieloną barwą. Podczas ogrzewania roztworu barwa jaśnieje, przechodzi w różową i fioletową, aż wreszcie wypada intensywnie niebieski wodorotlenek $\text{Ir}(\text{OH})_4$. Zielonawy wodorotlenek $\text{Ir}(\text{OH})_3$ utlenia się również łatwo na powietrzu na wyższy, niebieski tlenek. Od tej zmiany zabarwienia pochodzi nazwa metalu. Niebieskie i zielone roztwory świeżo strąconego dwutlenku irydu w kwasie solnym są natury koloidalnej. Świeżo strącony dwutlenek irydu rozpuszcza się w kwasach, nie rozpuszcza się natomiast w zasadach. Trójtlenek irydu, IrO_3 jest to związek nietrwały, silnie utleniający związki organiczne.

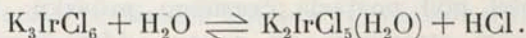
F. Połączenia z chlorowcami. Dwuchlorek irydu, IrCl_2 otrzymuje się przez ogrzewanie czterochlorku



Trójdychlorek irydu, IrCl_3 otrzymuje się przez rozkład chloroirydanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ podczas ogrzewania w strumieniu chloru w temperaturze 440° . Wywodzą się od niego sole typu $\text{Me}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, które otrzymuje się z łatwością przez redukcję roztworów chloroirydanów zapomocą kwasu szczawiowego:



Sól sodowa, $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ jest bardzo trwała, sól potasowa i amonowa ulegają natomiast hydrolizie, np:

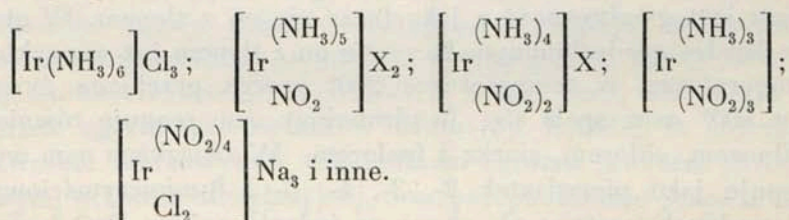


Barwa soli zależy od wielkości kryształów i zmienia się od czarnej, brązowej, zielonkawo-czerwonej, oliwkowo-zielonej do zielonkawo-żółtej.

Czterochlorek irydu, IrCl_4 jest to błyszcząca, ciemnobrązowa masa krystaliczna. *Czterobromek irydu*, IrBr_4 jest koloru niebieskiego, *czterojodek irydu*, IrJ_4 — czarnego.

Przez połączenie chlorków potasowców z czterochlorkiem irydu otrzymuje się chloroirydany potasowców: Me_3IrCl_6 , w postaci ciemno-czerwonych kryształów.

G. Związki zespolone. Iryd wykazuje duże podobieństwo do kobaltu, zwłaszcza w zdolności do tworzenia związków zespolonych o składzie podobnym do składu związków kobaltu. Znamy np. sole



Ilość tych soli jest bardzo wielka. Zasadniczo różnią się one od odpowiednich soli kobaltu zabarwieniem: wszystkie nitrokobaltianki są zabarwione intensywnie żółto, irydiaki natomiast są bezbarwne.

6. O S M, Os.

A. Występowanie i odkrycie. Osm stale towarzyszy w przyrodzie rudom platynowym, występuje również jako irydo-osm. Rudy platynowe z Uralu zawierają od 0,5—2,2% osmu. Został

on odkryty razem z irydem w roku 1804 przez Smithson Tennanta w resztkach platynowych i od silnego zapachu czterotlenku otrzymał swą nazwę (*ὀσμος* = zapach).

B. Otrzymywanie. Podczas rozpuszczania rud platynowych w wodzie królewskiej albo podczas zamiany ich w związki rozpuszczalne zapomocą soli kuchennej i chloru, osm ulatnia się pod postacią czterotlenku. Czterotlenek osmu rozpuszcza się w kwasie solnym i z roztworu strąca się zapomocą rtęci albo cynku. Po ogrzaniu osadu w strumieniu wodoru otrzymujemy metal pod postacią czarnego proszku. Ze stopów z cynkiem osm otrzymuje się przez oddestylowanie cynku i wyprażenie pozostałości w tyglu węglowym w płomieniu tleno-wodorowym jako masę o metalicznym połysku. Dzięki znacznej lotności czterotlenku osmu, daje się on z łatwością otrzymać w stanie czystym.

C. Własności fizyczne i chemiczne. Osm posiada w stanie zbitym barwę niebiesko-białą i metaliczny połysk. Jest on podobny do cynku. W stanie rozdrobnionym natomiast jest on czarny. Jego temperatura topnienia jest bardzo wysoka, wynosi około 2500° , jego ciężar właściwy: $d = 22,48$. Osm jest więc najcięższym ze wszystkich pierwiastków. W zbitych masach osm nie rozpuszcza się w kwasach, w stanie bardzo rozdrobnionym rozpuszcza się w kwasie azotowym i wodzie królewskiej, tworząc czterotlenek. Charakterystyczną cechą osmu jest gwałtowność z jaką łączy się on z tlenem. W stanie bardzo rozdrobnionym łączy się on z tlenem już w zwykłej temperaturze, w temperaturze 200° proces przebiega żywo, a w 400° osm spala się. Rozdrobniony osm reaguje również z fluorem, chlorem, siarką i fosforem. W związkach osm występuje jako pierwiastek 2-, 3-, 4-, 6- i 8-miowartościowy. W wodnych roztworach znane są jedynie anjony OsO_4'' oraz OsCl_6'' .

D. Zastosowania. Dzięki trudnej topliwości osm był dawniej używany do fabrykacji włókien do żarówek, później jednak nie mógł wytrzymać konkurencji z tantalem i wolframem, które są znacznie tańsze. Obecnie stopy osmu z platyną znalazły zastosowanie w przemyśle dzięki swej wielkiej odporności. Czterotlenek osmu używa się w mikroskopji do wykrywania tłuszczów.

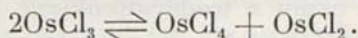
E. Związki tlenowe. Trójtlenek osmu, Os_2O_3 otrzymuje się

w postaci czarnego proszku przez ogrzewanie chloroosminu amonu z sodą w strumieniu dwutlenku węgla. *Dwutlenek osmu*, OsO_2 otrzymuje się przez redukcję czterotlenku OsO_4 w alkalicznych roztworach zapomocą silnych środków redukujących, np. wodzianu hydrazyny. Można go również otrzymać przez działanie alkali i alkoholu na roztwory chloroosminu amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$, w postaci wodzianu $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wodzian ten rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym i siarkowym, pozatem tworzy łatwo koloidalne roztwory wodne, zabarwione na kolor ciemno-niebieski. Koloidalny roztwór dwutlenku osmu jest jednym z najskuteczniejszych katalizatorów procesu rozkładu dwutlenku wodoru, ponieważ jeszcze ilości 10^{-9} g wywołują dostrzegalne wydzielanie się tlenu. Wodzian dwutlenku osmu jest zabarwiony na czarno, podczas suszenia w temperaturze 100° przechodzi w niebiesko-czarny bezwodny dwutlenek. Podczas suszenia należy jednak zachować pewne środki ostrożności, ponieważ rozkłada się on łatwo w sposób wybuchowy. Czarne produkty redukcji czterotlenku osmu zapomocą substancji organicznych zawierają również dwutlenek osmu.

Przez stapianie osmu z wodorotlenkiem potasowym i azotanem potasu i następnie ługowanie stopu wodą otrzymuje się *osmian potasu*, $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podczas działania roztworu wodorotlenku potasowego na czterotlenek osmu w obecności alkoholu (który działa redukująco) wytrącają się również trudnorozpuszczalne kryształy osmianu potasu barwy ciemnofioletowo-czerwonej. *Czterotlenek osmu*, OsO_4 otrzymuje się przez ogrzewanie związków osmu (np. K_2OsO_4) ze stężonym kwasem siarkowym i trójtlenkiem chromu (kwasem chromowym) w kolbie destylacyjnej, oraz przepuszczanie przez tę mieszaninę powolnego strumienia tlenu. Powstający podczas tego czterotlenek osmu przedestylowuje do odbieralnika. Bardzo rozdrobniony osm utlenia się już w powietrzu na czterotlenek. Podczas tego procesu występuje niekiedy zjawisko samozapalenia się. W celu otrzymania czterotlenku ogrzewa się rozdrobniony osm w kulistej rurze w strumieniu tlenu, przyczem większość powstającego czterotlenku osmu osiada w połączonej z nią kuli, chłodzonej lodem, resztki zaś, porwane przez strumień tlenu, absorbuje się w roztworze amoniaku lub alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego.

Czterotlenek osmu krystalizuje w blado-żółtych, prawie bezbarwnych kryształach układu jednoskośnego, topiących się w temperaturze około 100° . Jest on lotny już w zwykłej temperaturze, pary zaś jego, o zapachu podobnym do tlenku chloru, są trujące i wywołują silne zapalenie oczu. W wodzie czterotlenek osmu rozpuszcza się, wykazując reakcję obojętną. Z zasadami nie tworzy on soli, dopiero w obecności środków redukujących, np. alkoholu, powstają osmiany, o których już wyżej wspomniano. Czterotlenek osmu bywa przeto niesłusznie nazywany kwasem nadosmowym. Posiada on budowę normalną, a nie nadtlenową, jak to dawniej przypuszczano. Działa on bardzo silnie utleniająco. Podczas utleniania powstają niższe tlenki, które dają się łatwo zamienić w czterotlenek przez działanie tlenu lub chloranów. Związki organiczne, a zwłaszcza tłuszcze, redukują czterotlenek osmu do czarnego dwutlenku. Na tem polega używanie czterotlenku osmu w mikroskopji do wykrywania tłuszczów. Przyspiesza on też katalitycznie proces syntezy amonjaku z pierwiastków.

F. Związki z chlorowcami. Dwuchlorek osmu, OsCl_2 otrzymuje się przez ogrzewanie trójtlenku w próżni do temperatury 600°



Powstający czterochlorek osmu ulatnia się. *Trójtchlorek osmu*, OsCl_3 powstaje przez działanie chloru na osm w temperaturze 1050° . *Czterochlorek osmu*, OsCl_4 powstaje w sposób podobny do trójtlenku; jest to czarna masa o wyglądzie metalicznym. Wywodzą się z niego sole kwasu sześciocloroosmowego H_2OsCl_6 . Sól sodową tego kwasu otrzymuje się łatwo przez ogrzewanie metalicznego osmu, zmieszanego z chlorkiem sodu, w strumieniu chloru. Sole te są zabarwione na kolor czerwony do brunatno-czerwonego i przeważnie dobrze krystalizują.

Na tworzeniu się *dwujodku osmu*, OsJ_2 polega ciemno-szmaragdowo-zielone zabarwienie, wywoływane przez dodanie czterotlenku osmu do roztworów jodku potasu po zadaniu małą ilością kwasu solnego.

7. PLATYNA, Pt.

A. Odkrycie i występowanie. Platyna została odkryta przez Hiszpanów w roku 1735 w piasku złotonośnym rzeki Kolumbji w Ameryce Środkowej. Ponieważ z wejżenia przypominała

ona srebro, a była w owym czasie mało ceniona, nazwano ją pogardliwie »platina« czyli sreberkiem. Wattson uznał ją w roku 1750 za odrębny pierwiastek, Wollaston zaś opracował w roku 1828 sposób otrzymywania platyny kowalnej z gąbki platynowej. St. Claire-Deville i Debray wprowadzili w roku 1837 platynę do przemysłu i opracowali sposób stapiania jej w płomieniu dmuchawki tleno-wodowej.

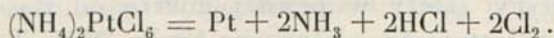
W przyrodzie platyna występuje niemal wyłącznie w stanie rodzimym. Rodzimki platyny są właściwie jej stopami z innymi metalami, np. żelazem, irydem, rutenem, palladem, miedzią, rodem i niklem. Towarzyszy im często złoto. Najcharakterystyczniejszą domieszką rodzimej platyny jest żelazo, występujące w ilości 4-17%. W tym stosunku miesza się ono z platyną zupełnie i nadaje jej własności magnetyczne. Oprócz żelaza rodzimki zawierają niekiedy znaczne ilości irydu (np. irydowa platyna: 56% Pt, 28% Fe i 4% Ir, lub iryd: 20% Pt, 77% Ir), drobne ilości niklu, dochodzące do 1,5% oraz większe lub mniejsze ilości palladu (np. platyna palladowa: 73-74% Pt, 0,1-0,9% Ir, 8-21% Pd). Platynę rodzimą spotyka się zwykle w postaci drobnych ziaren lub blaszek, rzadziej — większych brył. Występuje ona w postaci drobnych ziaren zazwyczaj w skałach pierwotnych, zawierających perydoty, dyozyty, porfiryty, oliwiny, pirokseny i inne minerały. Dzięki procesowi kruszenia i wietrzenia tych skał pierwotnych pod działaniem wody i innych czynników atmosferycznych platyna przeszła do rozsypisk, składających się z gruzu i piasku, dzięki zaś wielkiemu ciężarowi właściwemu nagromadziła się wraz ze złotem, magnetytem, chromitem, cyrkonem, korundem i innymi związkami w korytach rzek czynnych lub zanikłych. Obecnie otrzymuje się ją niemal wyłącznie z tych występowień pochodzenia wtórnego. Zrozumiałe jest, że produkcja platyny zależy w pewnej mierze od ilości opadów. Obecnie eksploatuje się platynę na Uralu (Niżni-Tagilsk, Biesiersk, Kurzwińsk, Niewjańsk), w Brazylii, Kolumbji, Meksyku, na Borneo, z piasków złotonośnych Kalifornji i Kanady. W roku 1916 odkryto w Andaluzji (Hiszpanji) platynę w złożach piroksenitu, zawierającego do 3 gr Pt w 1 m³.

Dla ilustracji przytaczamy poniżej skład procentowy rodzimej platyny, pochodzących z różnych miejscowości.

TABLICA 114.

	Pt	Fe	Ir	Pd	Ru	IrOs	Cu	Au	Ag
z Uralu . .	76,40	11,70	4,30	1,40	0,30	0,50	4,10	0,40	—
z Kalifornji.	85,50	6,75	1,05	0,65	1,00	1,10	1,40	0,70	—
z Oregonu .	51,45	4,35	0,40	0,15	0,65	37,30	2,15	0,85	—
z Guajany francuskiej .	42,0	—	—	—	—	—	20,6	18,2	18,4

B. Otrzymywanie. Platynę otrzymuje się, podobnie jak większość platynowców, z platyny rodzimej, będącej, jak to już poprzednio wspomnieliśmy, stopem platyny, zawierającym oprócz innych metali zwykle 70-80% Pt. Piaski, zawierające platynę rodzimą, poddaje się naprzód wzbogaceniu zapomocą przemycania (szlamowania) wodą, a następnie oddziela się złoto i srebro przez amalgamację, czyli przez traktowanie rtęcią. Średnia wydajność wynosi około 6 g na tonnę piasku, niekiedy tylko dochodzi do 260 gr. Otrzymana w ten sposób surowa platyna idzie do handlu. Aby otrzymać czystą platynę zadaje się platynę surową wodą królewską, która rozpuszcza wszystkie metale z wyjątkiem osmu i irydo-osmu. Następnie roztwór odparowuje się i ogrzewa pozostałe chlorki metali do 125°; w ten sposób zamienia się czterochlorek irydu w trójschlorok i chlorek palladowy — w palladawy, aby później nie wytraciły się one z roztworu po zadaniu go roztworem chlorku amonu. Wysuszony osad, zawierający chlorki metali, zadaje się wodą, a następnie roztworem chlorku amonu: wówczas wytrąca się z roztworu platyna w postaci chloroplatynianu amonu: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Sól tę ogrzewa się po odsączeniu i przemyciu stopniowo do czerwonego żaru, przyczem ulega ona rozkładowi:



W ten sposób otrzymuje się luźną, szarą masę, zwaną gąbką platynową. Gąbkę tę prasuje się, stapia w płomieniu tlenowodorowym lub piecu elektrycznym i odlewa. Tak otrzymana platyna zawiera stale niewielkie ilości irydu, który czyni ją twardszą ale zarazem i bardziej kruchą. Roztwór, pozostały po oddzieleniu platyny, przerabia się w celu otrzymania innych platynowców.

C. Produkcja i cena.

TABLICA 115.
Produkcja platyny.

	1913		1923		1926	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%
Rosja . . .	7775	92,8	1182	34,5	2883	47,6
Kolumbia . .	647	5,6	1504	43,9	1711	28,2
Kanada . . .	20,7	0,2	486	14,2	608	10,0
St. Zjedn. .	32,1	0,4	108	3,2	347	5,7 ☒

☒ Cena platyny była początkowo bardzo niska, ponieważ nie umiano znaleźć zastosowania dla tego szlachetnego metalu. Kiedy zostały odkryte złoża platyny na Uralu i rozpoczęta została ich eksploatacja, rząd rosyjski zaczął używać tego metalu do bicia monety. Jednakże ruble platynowe nie zyskały zaufania publiczności ze względu na ich matowy wygląd i były przez nią pogardzane. Wskutek tego rząd widział się zmuszony do wycofania platynowych rubli z obiegu. ☒

TABLICA 116.
Ceny platyny.

Rok	Cena	Rok	Cena
1893	1275 mk za kg	1914	6000 mk za kg
1900	2400 „	1919	20240 „
1904	2550 „	1921	9000 „
1906	4800 „	1928	11000 „
1908	2800 „	1931	2784 „
1910	5300 „	—	— ☒

☒ W tym czasie mniej więcej Tentelewska fabryka chemiczna w Petersburgu zaczęła stosować platynę do operacji chemicznych, w szczególności do wyrobu parownic platynowych, służących do wyparowywania kwasu siarkowego. Zapotrzebowanie na platynę wzrosło znacznie w końcu XIX stulecia w związku z rozwojem elektrochemii, ponieważ w przemyśle elektrochemicznym zaczęto wówczas stosować elektrody pla-

tynowe do elektrolizy chlorków alkali, do otrzymywania nadsiarczanu i t. p. celów. Podczas wielkiej wojny europejskiej i rewolucji rosyjskiej cena platyny znów wzrosła w związku z zaprzestaniem eksploatacji tego metalu na Uralu i w Syberji. W ostatnich latach cena platyny znów spadła. ☒

D. Własności chemiczne i fizyczne. Platyna jest koloru szaro-białego o metalicznym połysku. Jest ona ciągliwa i bardzo kowalna, daje się walcować na cienkie blaszki i wyciągać w cienkie druty. Niewielki dodatek irydu czyni ją twardszą i bardziej odporną na działanie czynników chemicznych, zwiększa jednak zarazem jej kruchość. Twardość platyny jest zbliżona do twardości miedzi i równa się 4, temperatura topnienia wynosi 1764° , a ciężar właściwy 21,4. Platynę można otrzymać nie tylko w stanie metalicznym, ale również w postaci »gąbki« lub »czerni«. »Gąbka platynowa« jest to szara, gąbczasta masa, którą otrzymuje się przez prażenie chloroplatynianu amonu. Przez stopienie, a także przez kucie w temperaturze jasnego żaru daje się ona zamienić na metaliczną masę. »Czerń platynową« otrzymuje się najłatwiej przez redukcję 10% roztworu chlorku platynowego, $PtCl_4$ zapomocą aldehydu mrówkowego w obecności wodorotlenku sodowego. Po 12 godzinach odsadza się wydzielony osad i przemywa się wodą, dopóki platyna nie zacznie przechodzić przez sączek w postaci czarnej cieczy. Następnie usuwa się wodę z osadu przez rozłożenie go na porowatej glinie i suszy czarny proszek w próżni nad pięciotlenkiem fosforu. Czerń platynową można również otrzymać przez redukcję roztworów chlorku platynowego zapomocą metalicznego cynku lub alkalicznego roztworu cukru gronowego. Platyna jest odporna na działanie wszystkich kwasów, z wyjątkiem wody królewskiej; nadgryzają ją natomiast stopione wodorotlenki potasowców, azotany, siarczki, tiosiarczany, cyjanki, chromiany, seleniany, nadtlutki, a także fosforany i krzemiany w obecności węgla. Sam węgiel, łącząc się z platyną, sprawia to, że platyna staje się łamliwa. Chlorki litu i magnezu działają na platynę, wywołując jej krystalizację. Z metalami i krzemem platyna tworzy w temperaturze czerwonego żaru stopy, których temperatury topnienia są znacznie niższe, co bywa często przyczyną przetapiania się naczyń platynowych.

Bardzo ciekawe jest zachowanie się platyny względem wo-

doru. W zwykłej temperaturze platyna prawie zupełnie go nie absorbuje, natomiast wraz ze wzrostem temperatury absorbcja wodoru stale się zwiększa aż do temperatury topnienia. Roztwór wodoru w platynie zawiera rozpuszczony wodór w stanie atomowym. Wskutek tego wodór dyfunduje przez platynę w znacznym stopniu już w temperaturze 600°.

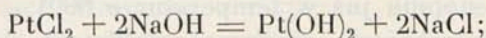
Platyna rozdrobniona, np. czern platynowa absorbuje również znaczne ilości wodoru i aktywuje go (w tym przypadku mamy do czynienia z absorbcją powierzchniową). Na tem polega stosowanie platyny, jako katalizatora, w procesach uwodorniania. Działa ona również jako katalizator w wielu innych procesach chemicznych, np. w procesie rozkładu dwutlenku wodoru.

Platyna jest metalem szlachetnym, wykazuje bardzo małe elektropowinowactwo i jest niezdolna do odebrania ładunku elektrycznego innym jonom. W związkach występuje ona jako pierwiastek 2-, 3-, 4- i przypuszczalnie 6-ciwartościowy (w PtO_3). Wskutek małego elektropowinowactwa wykazuje ona skłonność do tworzenia związków zespolonych.

E. Zastosowania. Platyna znajduje zastosowanie głównie w dentystryce oraz w złotnictwie do opraw kamieni szlachetnych. Pozatem stosuje się ją w laboratoriach chemicznych do wyrobu tygli, parownic, drutów i elektrod, w przemyśle chemicznym zaś do budowy parownic do stężania kwasu siarkowego, do otrzymywania związków fluoru i do wyrobu elektrod; w różnych procesach chemicznych stosuje się ją jako substancję kontaktową (np. w fabrykacji kwasu siarkowego metodą kontaktową w postaci azbestu platynowanego). Dzięki temu, że platyna posiada ten sam współczynnik rozszerzalności cieplnej co szkło, daje się ona łatwo wtopić w szkło, i dlatego też była do niedawna powszechnie stosowana do wyrobu przepustów przewodów przez szkło w przemyśle żarówkowym. Obecnie zastąpiono ją znacznie tańszymi stopami żelaznymi (żelazo chromowe). Ze związków platyny sól potasowa kwasu chloroplatynowego, K_2PtCl_4 używana jest w fotografii (platynotypji), chloroplatynin baru, $BaPt(CN)_4$ — w roentgenoskopji. Oprócz tego znalazły zastosowanie stopy platyny z innymi metalami, jak np. z irydem, rodem i innymi. Wskutek wynajdywania coraz nowych zastosowań platyny cena jej w ostatnich kilkunastu latach wzrosła kilkakrotnie.

F. Związki platyny. Platyna tworzy z tlenem cztery związki, a mianowicie PtO , Pt_2O_3 , PtO_2 i PtO_3 .

a) Tlenek platynawy, PtO otrzymuje się zazwyczaj przez gotowanie roztworu dwuchorku platyny lub soli potasowej kwasu chloroplatynawego K_2PtCl_4 z roztworem wodorotlenku sodowego:

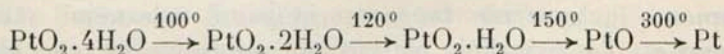


wodorotlenek platynawy wytrąca się w postaci czarnego osadu. Wodorotlenek ten z trudnością daje się całkowicie obezwodnić, zamienia się bowiem łatwo na tlenek.

Podobnie przez zadanie roztworów kwasu chloroplatynawego, H_2PtCl_4 metalicznym sodem i kwasem octowym otrzymuje się kwas platynawy, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4$, rozpuszczalny w zasadach i kwasach. Podczas ogrzewania traci on wodę, zamieniając się w platynę metaliczną: $\text{PtO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO} \rightarrow \text{Pt}$.

b) Półtoratlenek platyny, Pt_2O_3 otrzymuje się w postaci brązowego osadu koloidalnego przez działanie sody na roztwór trójdorku platyny. Przypuszczalnie tworzy się w tej reakcji wodorotlenek platyny, $\text{Pt}(\text{OH})_3$. Jest on łatwo-rozpuszczalny w stężonych ługach oraz w stężonym kwasie solnym, z którym tworzy kwas pięciochloroplatynowy H_2PtCl_5 , rozkładający się na kwas cztero- i sześciochloroplatynowy.

c) Dwutlenek platyny, PtO_2 otrzymuje się przez gotowanie kwasu sześciochloroplatynowego, H_2PtCl_6 z nadmiarem wodorotlenku potasowego. Po zakwaszeniu kwasem octowym otrzymujemy jasno-żółty osad o składzie $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Związek ten jest zwany również kwasem platynowym: przypisuje mu się wzór $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, ponieważ rozpuszcza się w roztworach zasad i daje sole typu $\text{Me}_2^1\text{Pt}(\text{OH})_6$. Rozpuszcza się on również w kwasach. Podczas suszenia część wody ulatnia się z niego, powstaje $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a wreszcie $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, który nie daje się całkowicie odwodnić:



Jednowodzian dwutlenku platyny, $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nie rozpuszcza się w kwasach, a nawet w wodzie królewskiej.

d) Trójtlenek platyny, PtO_3 otrzymuje się przez anodowe utlenianie roztworu wodzianu dwutlenku platyny w wodorotlenku potasowym i wydziela się w złocisto-błyszczących płatkach, zawierających wodorotlenek potasowy; przez zadanie ich

rozcieńczonym kwasem octowym otrzymuje się trójtlenek platyny w postaci czerwono-brązowego osadu. Trójtlenek platyny jest silnym środkiem utleniającym, utlenia np. chlorowódór do chloru, wydziela tlen z roztworów nadmanganianu potasowego i t. p.

G. Związki z chlorowcami. Platyna tworzy z chlorem dwu-, trój- oraz czterochlorek.

a) Dwuchlorek platyny (chlorek platynawy), PtCl_2 otrzymuje się przez działanie chloru na gąbkę platynową w temperaturze 250° albo też przez ogrzanie kwasu chloroplatynowego do temperatury 240° . Jest to brązowy proszek, nierozpuszczalny w wodzie. Podczas ogrzewania w strumieniu tlenku węgla tworzy on żółte związki, odpowiadające wzorom: $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$, $2\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}$. Związki te ulegają hydrolizie w zetknięciu z wodą. Trójchlorek fosforu również przyłącza się do dwuchorku platyny, tworząc związki o składzie $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$, $2\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$.

Dwuchlorek platyny rozpuszcza się w kwasie solnym, tworząc *kwas chloroplatynawy* (czterochloroplatynowy), H_2PtCl_4 . Sól potasową tego kwasu, K_2PtCl_4 można otrzymać przez rozpuszczenie dwuchorku platyny w roztworze chlorku potasu w postaci ładnych rubinowo-czerwonych kryształów.

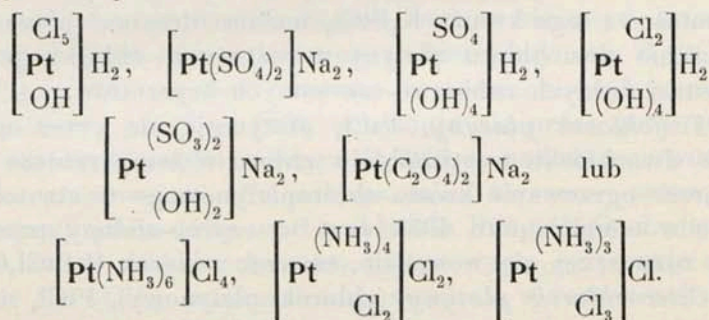
b) Trójchlorek platyny, PtCl_3 otrzymuje się przez ogrzewanie dwuchorku w strumieniu chloru w temperaturze 330° lub przez ogrzewanie kwasu chloroplatynowego w strumieniu chloru w temperaturze 435° . Jest to czarno-zielony proszek, który rozpuszcza się w wodzie, tworząc związek $\text{H}_2\text{PtCl}_3\text{O}$.

c) Czterochlorek platyny (chlorek platynowy), PtCl_4 otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu chloroplatynowego w strumieniu chloru w temperaturze 350° , jako czerwono-brunatny proszek. Gdy temperatura osiąga 435° , powstaje czarno-zielony trójchlorek, a w 580° — brązowy dwuchlorek platyny. Jeśli roztwór platyny w wodzie królewskiej odparować kilkakrotnie do sucha z kwasem solnym, otrzymuje się *kwas chloroplatynowy* (sześciochloroplatynowy), H_2PtCl_6 w postaci żółtych kryształów. Rozpuszcza się on łatwo w wodzie, alkoholu i eterze. Chloroplatyniany amonu, potasu, rubidu i cezu są trudnorozpuszczalne, sól sodowa i litowa rozpuszczają się natomiast łatwo. Kwas chloroplatynowy tworzy z roztworem azotanu srebra sól srebrową Ag_2PtCl_6 , która podczas ogrzewania

z wodą nie rozkłada się na chlorek srebra i czterochlorek platyny, lecz daje kwas *dwuhydroksyczterochloroplatynowy*, $H_2(PtCl_4O) \cdot 4H_2O$, czyli $H_2PtCl_4(OH)_2$, którego sole potasowcowe zamieniają się w ciepłe i na świetle na sole kwasu platynowego. Czterochlorek platyny zachowuje się zatem podobnie do chlorku złotowego, przyłącza bowiem cząsteczkę wody, tworząc kwas dwuzasadowy.

d) Z innych związków platyny zasługuje na uwagę *cyjanek platynawy*, $Pt(CN)_2$. Otrzymuje się go w postaci żółtego osadu przez zadanie roztworu kwasu chloroplatynowego roztworem cyjanku rtęciowego. Rozpuszcza się on w cyjanowodorze i w roztworach cyjanków, tworząc sole typu $Me_2Pt(CN)_4$, dobrze krystalizujące i wykazujące wspaniałą fluorescencję. Najważniejszą z tych soli jest *cyjanoplatynin baru*, $BaPt(CN)_4$, stosowany do uwidoczniania promieni katodowych, roentgenowskich oraz promieni α i β pierwiastków promieniotwórczych.

e) *Zespolone sole platyny*. Platyna wykazuje, podobnie jak kobalt i chrom, tendencję do tworzenia zespolonych anjonów i katjonów np:



O związkach zespolonych platyny pomówimy obszerniej na str. 686.

8. PRZERÓBKA KRUSZCÓW PLATYNOWYCH.

- | | | | |
|----------------------------|---|---|------------------------------|
| I. usunięcie obcych metali | { | 1) rozpuszcza się w wodzie królewskiej | → pozostałość Os i irydo-osm |
| | | 2) odparowuje się do sucha w 110° | |
| | | 3) rozpuszcza w wodzie i zadaje $NaNO_2 + Na_2CO_3$ w 70° | |