

Roztwór kwaśny siarczanu miedzi po strąceniu srebra pozostały, w kotłach ołowianych do 1,38 odparowany, w czasie stygnięcia wydaje siarczan miedzi w drobnych kryształach. Z ługu pozostałego, po dalszém odparowaniu jeszcze ich nieco osiada; nakoniec rozciek ostatni, prawie sam kwas siarczany zawierający, dodają do roztworu siarczanu srebra, po rozpuszczeniu aliażu.

Siarczan miedzi powtórnie krystalizują, dla otrzymania większych kryształów.

Platyna.

657. Rudę platyny znaleziono w środku zeszłego wieku, w piasku złotodajnym wielu rzek Ameryki południowej. Do Europy przywiózł ją *Wood*, a matematyk hiszpański *Antonio de Ulloa* opisał. Początkowo nazywano ją *Platina del Pinto*, naprzód bowiem była odkryta w rzece tego nazwiska; później znaleziono ją w wielu miejscach Meksyku, Kolumbii i St. Domingo; nakoniec, w najnowszych czasach zaczęto platynę wymywać w Syberyi, z napływów zachodniej pochyłości Uralu. Od r. 1823—1844, wydobyto w Rosyi około 80,000 funtów rudy platynowej. *Boussingault* odkrył platynę w jej łóżysku pierwotném, w serpentynie Ameryki południowej, w kopalniach złota przy Santa Rosa w Antyochyi.

Ruda platyny wymyta, jest mieszaniną ziarn właściwej

rudy platynowej, aliażu osmium-irydium i ruthenium, złota, żelaza chromowego i tytanowego, hyacynków, cyrkonów i t. d. Naprzód oddzielają z niej złoto, przez mechaniczne przebieranie i amalgamacją, albo za pomocą słabiej wody królewskiej na zimno użytej. Właściwa ruda platyny tworzy ziarna różnej wielkości, nieforemne, zaokrąglone lub płaskie, niekiedy ze śladami krystalizacyi. W wymywalniach uralskich znajdowano ziarna więcej niż 10 nawet 20 f. wążące (*); zwykle jednak są one drobne. Ziarna te powstają z platyny, żelaza, nieco miedzi, palladium, rodium; prawie zawsze zawierają nieco irydium. Pomiedzy niemi są ziarna platyny przez magnes przyciągane, niekiedy nawet polarne, zawierające tyle żelaza, że największą ich część rozpuszcza kwas saletrzan, i mogą być uważane za żelazo rodzime. Zasób czystej platyny w rudach bywa rozmaity według miejscowości; rozbiory w tym celu przedsiębrane okazały, od 4,75—73% platyny. W rudach syberyjskich rozróżniają dwa główne gatunki rudy, to jest *białą* z Gorobłagodatsk i *czarną* z Niżnj Tagilsk. W pierwszej nigdy nie ma irydium, któreby się razem z platyną w wodzie królewskiej rozpuszczało; ziarna rudy *tagilskiej* zawierają niemniej jak 4% chemicznie połączonego irydium, tudzież $2\frac{1}{2}$ —9% osmium-irydium w delikatnych łuszczkach.

658. Przerabianie rudy platynowej różni się od po-

(*) Wiele takich ziarn zachowano w zbiorze *Demidowskim* w Petersburgu. Bryła platyny największa, jaką w Ameryce południowej przy Cudotto znaleziono, wążąca 24 uncye, znajduje się w gabinecie madryckim.

stępowania zwykłego z innemi rudami; ponieważ platyna w ogniu pieców hutniczych jest nietopliwa. Dlatego używa się działania drogą mokrą.

W mennicy petersburskiej wykonywa się to następującym sposobem.

Ruda platyny powstaje z ziarn drobnych i bryłek od 2 łutów do 2 funtów; grube ziarna są trudne do rozpuszczenia w wodzie królewskiej, przeto je odsiewają i w żelaznych stępach tłuką. Następnie, po 12 funtów wkładają w naczynia porcelanowe, z 20 funtami wody królewskiej (z 1 cz. kwasu saletrzanego na 35°B. i 3 części kwasu solnego na 20°B.) i przez 3 dni (od 8 rano do 6 wieczór) ogrzewają w kąpieli piaskowej, często mieszając łopatką drewnianą, ażeby ułatwić działanie i zapobiedz przyleganiu platyny, co pękanie naczyń spowodza. Roztwór platyny po ostygnięciu przelewają do naczyń szklanych; pozostałość nierozpuszczoną myją. powtórnie traktują wodą królewską, dopóki platyna nie zostanie całkowicie zabrana. Pozostałość nierozpuszczalna powstaje głównie z ziarn osmium-irydium. Roztwory w wodzie królewskiej od 50°—55°, zostawiają w baniach szklanych dla ustania; potem ściągają je lewarkami szklannemi do kadzi drewnianych (około 40 garncowych), dodają popłuczyn osadu w poprzedniej operacji przez wapno strąconego, dla rozcieńczenia do 35°; nakoniec dodaje się tyle mléka wapiennego, że rozciek zatrzymuje słabe działanie kwasowe. Postępowanie to polega na spostrzeżeniu *Döbereinera*, że wapno w ciemności strąca rodium, irydium, osmium, miedź, żelazo i część pal-

ladium z rozcieku oddala; z platyną zaś tworzy sól podwójną w wodzie rozpuszczalną. Po dodaniu mléka wapiennego roztwór cedzą przez sukno; osad na niem pozostały wodą myją. Roztwór przez sukno przechodzący, po 24 god. spoczynku wyjaśniony, zlewają do misek porcelanowych; po odparowaniu do połowy przenoszą w tygle platynowe, w których go do suchości parują. Użycie tyglów platynowych oszczędza naczynia porcelanowe, które w parowaniu i wydobyciu pozostałości pękały. Suchy chlornik platyny i chlerek calcium na kawałki pokruszony, wypalają pod muslem w tyglach platynowych, dla rozłożenia soli platyny. Materya wypalona, po wyługowaniu chlorku calcium, zostawia platynę metaliczną, gąbkową. W tym stanie rozdrobnienia, ściska się za pomocą silnej prasy, w krążki od 1—10 funtów ważące. Krążki te mają na powierzchni blask metaliczny, jednak są kruche; lecz przez 5—6 godzin w cylindrach z gliny ogniotrwałej do białości żarzone, nakoniec w zwyczajnych ogniskach kowalskich do temperatury spajalności ogrzane, mogą być na sztaby wykute.

Osad przez mléko wapienne strącony, zawsze ma nieco platyny, którą odzyskują rozpuszczając go w kwasie siarczany; przez to bowiem wapno osiada w postaci gipsu, z rozcieku zaś strącają platynę roztworem salmiaku nasycionym. Opadły *chloroplatynian amonium* (Platinsalmiak), wodą zimną wypłukany, po wypaleniu pod muslem wydaje *platynę gąbkową*. Woda, którą chloroplatynian amonium płukano, nieco tej soli rozpuszcza; lecz platynę w niej zawartą strącają

żelazem w kadziach drewnianych. Osad ten żarzą w tyglach żelaznych, słabym kwasem siarczany m wyciągają miedź i żelazo; nakoniec pozostającą platynę rozpuszczają w wodzie królewskiej. Z tego roztworu platynę i irydium strącają salmiakiem; osad wypalony rozpuszczają w wodzie królewskiej, która zostawia irydium nierozpuszczone. Platynę strącają salmiakiem; osad wypalony zostawia platynę gąbkową, z którą postępują jak wyżej podano.

659. Platyna temi sposobami otrzymana, po wykućiu ma c. g. 21,53, kolor biały szarawy, z mocnym blaskiem, którego w powietrzu nie traci; daje się dobrze wyrabiać. Zupełnie czysta, jest dosyć miękka, zawierająca irydium, jest twardsza. W ogniu zwykłych pieców naszych w białości mięknieje, podobnie jak żelazo staje się spajalną; na tém polega wyrabianie platyny kowalnej. W płomieniu mieszaniny piorunującej, koniec cienkiego dróta platynowego topi się i z iskrzeniem pali. Ta trudno-topliwość połączona z wytrwałością na działanie kwasów, czyni platynę nadzwyczaj użyteczną w laboratorjach i zakładach przemysłowych. Żaden kwas, nawet siarczany stężony, na platynę nie działa; lecz ją rozpuszcza woda królewska i odpowiednie mieszaniny; również i alkalia gryzące, szczególnież mieszanina potażu i saletry, w wysokiéj temperaturze silnie na platynę działają. Siarka bardzo trudno łączy się z platyną kutą, łatwiej z gąbkową. Fosfor i arsenik także się z nią łączą. Paląc w tyglu platynowym materye organiczne fosfor zawierające: przez redukcją kwasu fosforycznego, tworzy

się fosforek platyny, łatwo topliwý; wkrótce też tygel zostaje przedziurawiony.

Mieszanina krzemionki i węgla daje z platyną *krzemionek platyny*; dlatego ochraniając tygelki, nie należy ich nigdy wystawiać na wysoką temperaturę wśród węgla; lecz umieszcza się w tyglu heskim, ażeby nie miały bezpośredniego zetknięcia z węglem i popiołami.

660. Oprócz stanu kowalnego, znamy jeszcze platynę w postaci *gąbki* (Platinschwamm) i *sadzy platynowej* (Platinmohr).

Gąbkę platynową otrzymują przy wyrabianiu rudy, gdy osad żółty z roztworu w wodzie królewskiej salsmiakiem strącony, miernym ogniem wypalono. Pozostająca platyna metaliczna jest popielata, w stanie gąbkowatym, od którego jój nazwisko pochodzi. Gąbka platynowa jest pierwszym materiałem do wyrobienia platyny kutój; oprócz tego ma jeszcze inne zastosowania, posiada bowiem w wysokim stopniu władzę łączenia kwasorodu z wodorem. Strumień wodoru na nią skierowany, wkrótce się zapala; to dało powód *Döbereinerowi* do użycia gąbki platynowej w gazopyrionach, zamiast elektroforu. Chcąc mieć gąbkę ciągle dobrze zapalającą, potrzeba czysty chloroplatynian amonium jak najslabszym ogniem wypalić. Zwykle sól tę, amoniakiem zwilgoconą, nakłada się na siatkę z dróta platynowego w kółku żelaznem rozpiętą, i trzymając szczypcykami nad płomieniem lampy spirytusowej, zwolna ogrzewa się do zupełnego rozkładu.

Władzę zapalenia w gąbce platynowej osłabiają, na-

wet niszczą rozmaite gazy, mianowicie amoniak; lecz można powrócić ją przez samo lekkie żarzenie, albo odgotowanie z kwasem saletrzanym lub amoniakiem; potem wymywa się i suszy.

Gąbka platynowa lub dróćik spiralnie zwinięty i rozżarzony, ciągle się tli w parze alkoholu lub eteru; ponieważ na ich powierzchni odbywa się powolna kumbustya, która wydaje aldehyd i kwas aldehydowy. Proste urządzenie do otrzymania tego fenomenu, nazywa się *lampką bez płomienia* (fig. 56).

Kuhlman okazał, że pod wpływem gąbki platynowej, niedokwas drugi azotu i amoniak w obecności kwasorodu zamieniają się na kwas saletrzan; nawzajem związki azotu z kwasorodem, rozkładając je nadmiarem wodoru w obec gąbki platynowej, wydają wodę i amoniak. Kwas siarkowy i kwasoród, pod wpływem gąbki platynowej lekko ogrzanéj, wydają kw. siarczany bezwodny.

Władza łączenia kwasorodu z wodorem, nie jest wyłączną własnością czystéj powierzchni platyny; posiada ją osmium, rodium, palladium, irydium; lecz jéj natężenie zależy od stanu rozdrobnienia, a tém samém od obszerności powierzchni. Gąbka platynowa działa silniej niż blaszka; najwyżej zaś rozwinięte działanie wywiera **sadza platynowa**, która powstaje z platyny w najwyższym stopniu podzielenia; kwasoród w nadzwyczajnéj ilości połyka i bez wątpienia to jest źródłem jéj działań ukwasorodniających. Do jéj wyrobienia różne przepisy podano. *Liebig* rozpuszcza chlorek platyny, w gorącym i mocnym ługu potażu kaustycznego;

do rozcieku gorącego, ciągle mieszając, dodaje alkoholu, dopóki nie zacznie się wywiązywać kwas węglany; ilość jego jest tak obfita, iż potrzeba użyć obszernego naczynia ażeby roztwór nie wybiegł. Platyna oddzieli się w postaci proszku czarnego. Po zlanu roztworu, potrzeba ją kolejno wygotować alkoholem, kwasem solnym, potażem, na koniec 4—5 razy wodą, dla oddalenia materii obcych. Gdyby alkohol niezupełnie oddalono, proszek rozżarzyłby się w czasie suszenia i przez to władzę swoją utracił. Można także sadzę platynową otrzymać, rozkładając cynkiem chloroplatynian potassium, kwasem solnym oblane. Rozkład następuje prędko, i jeżeli sól przed rozłożeniem drobno utarto, proszek platyny staje się delikatniejszym.

W roztworze chlorku platyny, cynk także strąca metal, w postaci mass czarnych odpadających. Preparat temi drogami otrzymany, powinien być kwasem solnym od cynku uwolniony.

Aliaz 1 cz. platyny albo rudy platynowej z 2 częściami cynku, kwasem siarczany rozłożony, zostawia proszek ciemno-szary, bez wejrzenia metalicznego. Sadzę tym sposobem otrzymaną, *Döbereiner* zaleca do fabrycznego wyrabiania octu z alkoholu.

Nakoniec, roztwór chlorku platyny węglanem sody przeładowany, razem z cukrem ogrzewa się w kolbie kąpielą wodną, utrzymując roztwór w ruchu, ażeby proszek do dna nie przylegał.

Platyna w tym stanie rozdrobnienia, szczególniejszym sposobem *Liebiga* otrzymana, połyka gazy mianowicie kwasoród; nie łączy się z niemi, lecz je w dziurkowa-

tości swojej zagęszcza, siłą niekiedy nadzwyczajną. Według doświadczeń *Döbereinera*, z powietrza nie połyka azotu lecz sam kwasoród. Preparat *Liebiga* zagęszcza 250 swoich objętości. Obliczając z ciężkości gatunkowej, że otwory stanowiące dziurkowatość zajmują $\frac{1}{4}$ objętości, widocznie gaz jest tyle zagęszczony jak pod ciśnieniem 1000 atmosfer, którego środkami mechanicznymi niemożnaby osiągnąć. Ten stan zagęszczenia kwasorodu, może bliski stanu ciekłego, jest źródłem silnych działań ukwasaradniających; platynie rozdrobnionej właściwych.. Alkohol kroplami na sadzę platynową puszczały, albo w postaci pary z nią zetknięty, zamienia się w kwas octowy; niekiedy działanie jest tak silne, że sadza żarzy się i alkohol zapala. Kwasy mrówkowy i szczawiowy, zamienia na kwas węglany; wodor na wodę.

661. Platyna wydaje z kwasorodem dwa związki.

Kwasorodek platyny, PtO , z wodą połączony oddziela się w proszku czarnym, digerując chlorek platyny z potażem gryzącym. Nadmiar roztworu potażu część wodnianą rozpuszcza, nabywa koloru zielonego, który od większej ilości ciemnieje; z tego roztworu strąca go kwas siarczany. Wodnian ogrzany traci wodę potem kwasoród, zostawia platynę metaliczną; zwolna rozpuszcza się w kwasach, tworząc roztwory brązowo-zielone soli pierwszych platyny, które z salmiakiem nie dają osadu i tém się różnią od soli drugih platyny.

Kwasorodek w stanie bezwodnym można otrzymać, wystawiając na działanie słońca roztwór chlorniku

platyny, z mlékiem wapienném pomieszany; po niejakiem czasie opada kwasorodnik, z wapnem i chlornikiem platyny połączony. Osad ten, w tyglu platynowym przykrytym wypalony, przechodzi w związek kwasorodku platyny z wapnem: chlornik platyny rozkłada się na chlorek calcium i kwasorodek platyny. Z masy wypalonej woda rozpuszcza chlorek calcium; kwas saletrzany zabiera wapno; pozostały kwasorodek po wymyciu tworzy proszek ciemno-fioletowy, w kwasach kwasorodowych nierozpuszczalny. Tylko kwas szczawiowy, po dłuższej digestyi, zaledwie ślady jego rozpuszcza.

Sole kwasorodku platyny dotąd mało były badane; tworzą roztwory brunatne, niekryształizujące. Jeden tylko *szczawian*, otrzymany działaniem kwasu szczawowego na kwasorodnik platyny, ścina się w igelki purpurowe. W ich roztworach rozcieńczonych, *potaż kaustyczny* nie daje osadów; *węglany alkaliczne* strącają osad brunatny, który zostaje w rozcieku zawieszony. *Gaz siarkowodorowy i siarkowodniany*, wydają osad czarny.

662. **Kwasorodnik platyny**, PtO_2 , w stanie wodnianu, $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{HO}$, opada: gdy saletran platyny strącono połową ilości potażu, potrzebnej do zupełnego rozkładu. Używając go w większej ilości, osad zawiera alkali w związku. Łatwiej otrzymują go, traktując chlornik platyny nadmiarem potażu kaustycznego. W początku strąca chloro-platynian potassium, lecz w gotowaniu rozpuszcza go i wydaje *platynian potażu*, z którego kwas octowy strąca wodnian platyny. Z wej-

zenia jest on podobny do wodnianu kwasorodniku żelaza, amoniakiem strąconego; miernie ogrzany, traci wodę i czernieje, staje się w kwasach nierozpuszczalnym; wyżej, rozkłada się i platynę zostawia. Przed wypaleniem rozpuszcza się w kwasach, wydaje roztwory koloru pomarańczowego. Jest także łatwo rozpuszczalny w potażu kaustycznym; z tego roztworu po odparowaniu osiadają kryształy platynianu potażu. Podobny tworzy się związek lecz nierozpuszczalny, gdy chloroplatynian potassium z roztworem stężonym potażu będzie ogrzany, do stopnia w którym się alkali topi. Otrzymana materya koloru cynobrowego, po wyługowaniu wodą chlorku potassium i nadmiaru potażu, zostawia platynian potażu koloru rdzawego. Kwas octowy oddziela z niego wodnian kwasorodniku. Platynian w naczyniach destylacyjnych do początku żarzenia ogrzany, traci połowę kwasorodu i wydaje związek kwasorodku z potażem.

Sole kwasorodniku platyny mają kolor pomarańczowy; w ich roztworach *potaż gryzący* strąca osad brunatny (platynian potażu), w nadmiarze odczynnika rozpuszczalny. *Gaz siarkowodorowy i siarkowodniany*, dają osady czarne, w nadmiarze siarkowodnianu rozpuszczalne. *Chlorek potassium* albo *salmiak*, strącają osady żółte, *chloro-platynianu potassium* lub *amonium*, w wodzie trudno, w alkoholu wcale nierozpuszczalne.

663. W roztworze siarczanu platyny, amoniak strąca osad brunatny soli podwójnej zasadowej, która w digestyi z słabym ługiem sody gryzącej, wydaje proszek w $+214^{\circ}$ wybuchający. Związek ten uważa-

ją, za połączenie kwasorodniku platyny z amoniakiem. Od uderzenia nie wybucha; z kwasem solnym powoli zamienia się na chlornik platyny i amonium.

664. Platyna łączy się bezpośrednio z siarką; daje z nią dwa związki kwasorodków odpowiednie.

Siarek platyny, S Pt , otrzymują ogrzewając w parze siarki platynę podzieloną. Wypalając chloro-platynian amonium z równą ilością siarki, dopóki jej nadmiar i salmiak nie odejdzie: pozostaje związek czystszy, kwasorodkowi odpowiedni, w postaci masy szarzej, kruchej.

Siarnik platyny, S_2Pt , można tylko drogą mokrą wyrobić, prowadząc strumień siarkowodoru przez roztwór chloroplatynianu sodium. Siarnik opadający ma kolor ciemno-brunatny, po wysuszeniu czarny. Jest siarko-kwasem; łączy się z siarkami alkaliów. Kwas saletrzany dymiący zamienia go na siarczan.

665. Z chlorem platyna wydaje *chlerek i chlornik*.

W laboratoryach najwięcej używa się **Chlorniku**, Cl_2Pt , który otrzymują rozpuszczając platynę w wodzie królewskiej: roztwór ten ciepłem umiarkowanym odparowany, dla odpędzenia nadmiaru kwasu, zostawia chlornik w postaci materji czerwonej, nie krystalicznej, która tracąc wodę brunatnieje. Z powietrza wilgoć przyciąga, łatwo rozpuszcza się w wodzie i w alkoholu. Roztwory chlorniku platyny są żółte, nieco brunatnawe; kolor czerwony pochodzi od chlorku platyny, lub soli irydium. Chcąc je oddalić, potrzeba chlornik nieczysty wypalić; pozostałość na nowo rozpuścić w wodzie królewskiej, która irydium pozostawi.