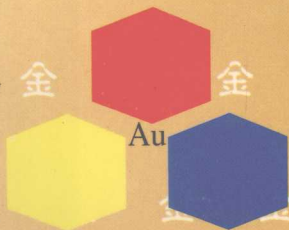


The Concise Gold Chemistry



简明金化学

陈泽林 编著

南海出版公司

简明金化学

江苏工业学院图书馆

陈泽林 编著

赠 陈泽林藏书章

陈泽林
2009-03-02

南海出版公司

1997·海口

简明金化学

简明金化学

著者 陈泽林

作者 陈泽林

责任编辑 吴 键

封面设计 陈泽林

出版发行 南海出版公司 电话(0898)5350227 5352906

公司地址 海口市机场路友利园大厦 B 座 3 楼 邮编 570203

经 销 新华书店

排 版 海口书刊照排部

印 刷 海南大学激光照排印刷厂

开 本 787×1092 毫米 1/32

印 张 7.5625

字 数 160 千字

版 次 1997 年 4 月第 1 版 1997 年 4 月第 1 次印刷

印 数 1~3000 册

书 号 ISBN 7-5442-0988-1/G·491

定 价 15.00 元

南海版图书 版权所有 盗版必究

前言

时代在前进，社会在发展。金，不再只是美人首饰侯王印，它正在逐渐步入寻常百姓家，而且在现代工业、现代国防、医疗卫生、国民经济、人民日常生活以及现代科学各个领域中都发挥着重要作用。

毫无疑问，金具有独到的各种物理性质，但更具有丰富的化学内涵；今天，人们应用的不仅仅是单质金，金的各类化合物也越来越受关注和重视；金及其化合物的分析鉴别，不再局限于经验和直觉，更重要的是借助于各种现代分析仪器。总之，金的用途越来越广泛，人们对金的认识 and 了解也需要随之深入。

目前，有关金的提取、金的精炼、金饰品、金的成色鉴定等各种专著已经不算少，但鲜见比较系统地介绍金化学理论与实践的书籍。这本小册子是编著者在积累了多年金化学教学经验的基础上完成的。但愿它能带给广大金工作者、金化学工作者、有关专业的高等学校和中等专业学校学生一点帮助和收益。

在介绍或讨论金的一般知识、单质金化学、金的简单二元化合物、金配合物、金—金属键合化合物、有机金化学、金的分析鉴定的时候，《简明金化学》力求做到简单扼要、通俗化与专业化相结合，使比较深奥、抽象的内容浅显化、具体

化。此外，为了保持金化学内容的连贯性和系统性，《简明金化学》安排了金化学反应机理初步，着重讨论了几个经典的比较成熟的金化学反应机理。

由于经验的水平所限，《简明金化学》中一定还存在着不少错误和不足，诚盼斧正。

编著者

1997年6月20日海口

目 录

前言	1
第一章 金的一般知识	1
第一节 金的存在	1
第二节 金的用途	3
第三节 金的分类	6
第四节 金的提炼	8
第二章 单质金化学	14
第一节 周期系中的金	14
第二节 金的物理性质	21
第三节 金的化学性质	22
第四节 金的同位素	24
第三章 金配合物	27
第一节 路易士酸碱理论简介	27
第二节 金配合物概述	32
第三节 金 (I) 配合物	37
第四节 金 (II) 配合物	59
第五节 金 (III) 配合物	63
第六节 金 (V) 配合物	80

第五节	金配合物的光谱研究简介	192
第八章	金化学反应机理初步	209
第一节	金(Ⅲ)配合物的配体取代反应 ...	209
第二节	亲电取代反应	222
第三节	自由基取代反应	227
第四节	氧化还原	229

第一章 金的一般知识

第一节 金的存在

黄金，是最早被人类发现和使用的金属之一。数千年以来，黄金以它那神奇的魅力，吸引着无数的人。1493年，哥伦布航海到牙买加时曾无比惊讶地呼喊：黄金是一种奇妙的东西，谁有了它，就要什么有什么，黄金甚至可以使灵魂升入天堂。

一、金在自然界的丰度

金在自然界的存在范围很广。光谱研究表明，太阳中金的丰度为 0.04ppm；地壳中金的平均丰度约 0.004ppm；地壳中金的丰度可能大于地壳中金的丰度；海水中金的浓度，随取样区域和取样深度不同而差异很大，目前认为海水中金的平均浓度约为 $2 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，根据金化合物氧化还原电势的计算和海水的组成揭示，金在海水中以金 (I) 配离子 $[\text{AuCl}_2]^-$ 为主，伴夹有少许 $[\text{AuClBr}]^-$ 和 $[\text{AuX}_2]^-$ (X 为 Br^- 、 I^- 、 HO^-) 等配离子。

二、地壳中金的富集

既然金在自然界的平均丰度不大，那么必须将它进行有

效的富集，才能使金的提炼变为可能。地壳中的金的自然富集途径大致有：

1. 形成冲积矿床或砂金

由被冲刷到河床或相应环境中的金矿石，经风化沉积会形成矿床或砂金。金的密度比残余岩石的密度大得多，所以首先沉淀下来，而残余岩石被冲走。砂金一旦被发现，通常采用重力选矿法很容易以块状、片状或粒状金被提取。正是由于这种资源，才掀起了 1848 年美国加利福尼亚州和 1850 年澳大利亚、1896 年北美洲的淘金热。

金在河床中的溶解与再沉积，可能也是大颗粒砂金的成因之一。科学研究发现，从含金沉积物离析出来的某些微生物及其代谢物能够溶解金，最大溶金速率为 $10 \sim 35 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (20 天)，溶液中若存在天门冬氨酸、组氨酸、丝氨酸、丙氨酸、甘氨酸以及金属氧化物，则有助金溶解的进行。

2. 形成脉金

众所周知，南非是世界上最大的黄金产地，其金以细脉状存在于石英岩。脉金或矿金以微粒子形式存在，因而脉金或矿金的提取比提取砂金的难度大得多。一般情况下，脉金或矿金存在于石英岩和钠长石中，常与黄铁矿共生，含有银或其它稀有金属的沉积矿床常常出现在由主断层控制的火山地带，经过在基岩中的水热变形和在沉积岩中的沉淀达到富集金的目的。金是惰性金属，但是在氧化剂的存在下，溶于含有卤离子或硫离子的溶液中，生成金(Ⅲ)或者金(Ⅰ)配合物。正是由于这个缘故，当灼热的火山岩浆被埋藏时或灼热的花岗岩浆浸入到接近地表时，金就被溶解。

形成金的重要矿物主要是碲化物，例如碲金矿、碲白金

矿（属于 AuTe_2 的不同晶型）、亮碲金矿 Au_2Te_3 以及混合型的金银碲化物。天然金一般都不同程度地含银，还有可能从金矿中提取得到少量的铜、镍、铋、锑、铂、钨、铼、钼等有用金属。

第二节 金的用途

由于黄金在自然界的储量很小，又具备许多可贵的特殊性质，人们美誉它是金属的娇子、金属中的贵族、金属中的宠儿、金属中的贵妃，光彩夺目之冠不一而足。金的用途十分广泛，在此仅作扼要介绍。

一、金在古代的用途

1. 货币

金在人类活动中的最早用途无疑是用作货币。用金作为货币并大量铸造和使用，是东周时期才开始盛行的。那时，新兴地主阶级实行“初税亩”，藉此来提高奴隶们的生产积极性，使到春秋战国时期的社会生产力不断发展，因而黄金就被铸造成了一定形状的货币，进行贿赂和赏赐。在这一时期内，楚国也铸造了相当数量的金货币“郢爱”。到了秦朝，金铸币就开始被定为上市。汉武帝时，武帝下令铸制金龟龙金币，分为三个具体等级：上等铸以龙纹；铸以马纹的为中等；铸以龟纹者则为下等。西汉王莽时发行的嵌有黄金的货币“金错刀”，工艺技术精湛，产生的背景特殊，深受历代诗圣文人的诵咏，备受广大货币收藏家们的青睐，是难得的金文物之一。

2. 饰品

俗语云“爱美之心，人皆有之”。金饰品以其自身那光耀夺目的色泽，富丽堂皇的质地，使古今中外的人们都用它制作饰品，不一而足。

3. 医疗

我国古代医书中就有“金针拔障”的具体记载。明代的著名医学家和药学家李时珍，在他所著的《本草纲目》中把黄金列为 1800 多种药物中的一种，并且对金的药用价值专项进行了较为详细的说明。公元 13 世纪，国外曾经出现过“金饮料”药物。

二、金的现代用途

随着历史的发展和时代的进步，人们发现金不仅色彩华丽，而且具有熔点高、耐强酸、导电性能好、延展性上佳、化学稳定性良好、其合金的抗弧抗拉抗磨性能优异等诸多优秀特点，因此，金已跻身于现代工业、经济、国防、医疗卫生、科学技术以及人民生活等各个领域。

一般来说，家用电器上产生的电侵蚀现象（电化学作用）无关紧要，但在要求精密准确的飞机、卫星、航天飞机上的自控装置中，电侵蚀就是一个非常重大的问题。因为这些自控装置担负着极其重要的任务，其接触点来回运动，接触十分频繁，微不足道的电侵蚀现象就足以产生接触不良，甚至导致接触开关相互结粘的不良后果，发生不可想象的悲剧。所以，在航天航空工业中所用的电接触材料，几乎全部都由金及其合金制造。

金箔对红外线有十分强烈的反射作用。实验测试表明，

0.3mm 厚的金箔膜对红外线的反射率达 98.44%。将金加工成不同厚度的金箔，可用于现代军事设施上的红外线探测仪和反导弹装置上。

利用金及其合金良好的化学稳定性，可以制作航天运载工具中的电池主要原料超纯氢（纯度要求达到 99.9999999%）的过滤膜。这种过滤膜不变形，强度极高，热稳定性好。

在飞机、火箭、航天飞机上和高温试验中，需要结构简单、操作方便、测温部分热容量很小、对温度的变化反应灵敏、测温范围广、容易实现自动控制和自动记录的热电偶。要制造这类具有较高的热电动势、较高的灵敏度和需要接外加电路的导热电偶，只有使用金为基金的金箔合金。

金在人们的现代日常生活中也大显身手。除了用金制作首饰外，金还用于制作各种纪念牌、奖牌和其它工艺品。例如，在瓷器工艺品上加金边、金花后显得名贵大方，令人爱不释手；金笔尖不会被墨水中的酸所氧化腐蚀，弹性好，书写时刚柔兼备、笔锋有力，这是金应用于文化用品的突出例子。金在人们的日常生活中被应用的量不是一个小数目。据报道，1995 年，印度用在珠宝首饰上的黄金达 303 吨，中国在首饰方面用了 191 吨黄金，美国用于首饰的黄金也达 130 吨。

凭借着自身无以伦比的优秀特点，金已成为现代科学技术的亲密挚友。例如，电子计算机的集成电路，机器人、机器手的电脑电路，甚至人造纤维、合成纤维等都离不开金。

众所周知，货币有价值尺度、流通手段、贮藏手段、支付手段和世界货币五种职能。目前，世界上任何一个国家发

行的纸币，都是由国家发行并强制流通的纯粹价值符号，但都由于纸币本身没有价值，故不能执行价值尺度的职能。马克思曾经指出：金的第一种职能，是供商品界以价值表现的材料，换言之，把商品价值表现为同名称的量，使之在质的方面相等，在量的方面可以相互比较，这样它就成了价值的一般尺度。此外，黄金具备有世界货币的职能，国际上把金称为硬通货。黄金之所以是恒定的、公认的具有货币五种职能的货币，得益于它的自然属性适合于执行货币的作用，这些自然属性包括：性质稳定，容易分割，不腐烂，密度大，体积小，价值高等等。马克思这样说过：“金银天然不是货币，但货币天然金银。”

在医学上，金可以用于镶牙和制作针灸针具，亦有某些金的化合物用作金疗法药物，有些放射性同位素金应用于放疗。

第三节 金的分类

人们通常从形态和性质两个方面将金分类。所谓形态分类，就是根据各种金制品的外表形状特点和金的自然状态进行分类；性质分类是根据金制品的内部特性来分类。前者是根据外表分类，后者则根据内在分类。

一、形态分类

首先将金分成生金和熟金两大类，然后因形定名。

生金包括：自然块金、礞子金、砣砣金、瓜子金、泡子金等。

熟金分为：条金、锭金、叶金、块金、丝金、粉金、各种器皿金、各种工业金。

二、性质分类

性质分类仍然是首先把金分成生金和熟金两大类。生金又叫原金，也有叫作天然金，从矿山或河边河床开采出来而未经熔化提炼的金都笼统地称为生金；熟金就是人们常说的赤金、纯金、色金的总称，指经过熔化提炼之后的生金以及已加工成各种形状的金制品。

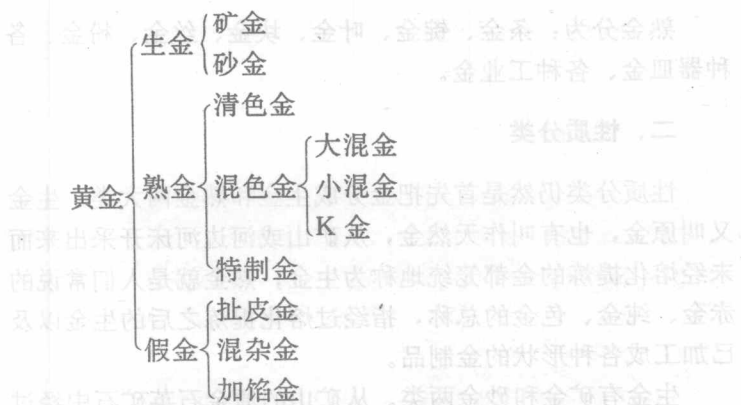
生金有矿金和砂金两类。从矿山的原石英矿石中经过粉碎、淘选出来的金，以及从矿山中挖掘到的各种自然金都叫矿金，也叫洞金或山金；从河边河床淘选得到的未经熔化提炼的自然金叫砂金。

熟金分为清色金和混色金两类。不管成色高低，只混含金属银而没有其它金属的熟金称清色金；不管成色高低，除含银之外，还混含有其它金属如铅、铜、锑、锡等的熟金称为混色金。在混色金中，含铜量 $>0.3\%$ 的叫作大混金；含铜量 $\leq 0.3\%$ 的叫做小混金；以 4.15% 金含量为常量单位记作“K”的各种熟金及其制品，均称为K金。

此外，以熟金为基础进行特殊工艺加工或为某方面的特殊需要而制造的较为特殊的各种金制品叫做特制金。特制金的种类繁多，如焊药金、叶金、金币、金表壳、金笔、工业金等。

当然，社会上还有形形色色的各种假金，如扯皮金、混杂金、加馅金等。

综上所述，黄金的性质分类可表示为：



第四节 金的提炼

一、从矿石中提取金

1. 重力选矿法

在提金工业中，自古就广泛地采用最为简单的方法，即重力选矿法将粒金从脉石中分离出来。重力选矿法的基础依据是天然金的合金密度 ($17 \sim 18 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 与共生矿物的密度 ($2.6 \sim 5 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 相差极大。首先，把矿石磨碎至使粒金与脉石相互脱离的粒度，然后利用粒金与脉石在矿浆中沉落速率不同的原理，将粒金与共生矿物基本上分开。

工业上的重力选矿法，还要使用一些工具或器械，如跳汰机、摇床等。在进行重力选矿时，为了提高提取率，只把脉石基本上分去，然后再用更为完善的方法从所得到的含金精矿中将金提取出来。总的说来，重力选矿法产量低，在现代工业的实际操作中，仅仅作作为一种金的富集方法。

2. 混汞法

本法是基于金与汞混合能够形成合金（即汞膏）。实验研究得到的金—汞系状态图有三种化合物，即 AuHg_2 、 Au_2Hg 和 Au_3Hg 以及一个含汞量 16.7% 的固溶体，它们的熔点 $> 100^\circ\text{C}$ ，常温下，金在汞中的溶解度为 0.2% 左右，如果水银足够多，则所得到的汞膏是液体，外貌与汞相似。

混汞法可以在各种能够保证汞与磨碎矿石的水矿浆密切接触的器皿内进行操作。汞膏十分容易从矿浆中分离出来，多余的水银经利用加压过滤法从汞膏中除掉。遗留在滤布上的膏状体是含汞 20%~50% 的合金，已经包含所提取出来的金的主要部分。将硬汞膏加热蒸馏，使汞从汞膏中蒸发（汞的沸点为 357°C ），汞蒸气在冷凝器冷凝回收。沸点为 2707°C 的金完全聚集在蒸馏残余物中，把其中的银以及其它杂质清除掉，即可获得粗金。

混汞法是处理含金矿石的较为简单而价廉的方法。但混汞法的提取率不足 85%，不能满足提取要求。混汞法很容易提取比较大的粒状金，因为这种粒金的表面被其它妨碍金与汞接触或者降低汞的湿润性能的杂质污染的程度比较小。虽然混汞法还比较广泛地应用于提取金的实际操作，但在大多数情况下，人们只把它作为辅助的操作过程。

3. 氰化法

19 世纪后半叶，工业上就开始采用氰化法提取金。

金溶解于氰化物的碱金属或碱土金属盐溶液中，即生成可溶于水的配合物，反应所需要的氧来自大气：

