

原 序

金的记载始于古代。在公元前大约 40000 年旧石器时代人们居住过的西班牙洞穴中曾发现金的碎片。金是希腊诗人笔下的“宙斯之子”。罗马人把这种黄色金属称为 aurum(拉丁语“曙光”之意)。金是圣经中所提到的第一种金属元素,它出现达 400 多次。

本书提供了从矿石中提取金的最新最详尽的资料,内容涉及金的矿物学直至金的冶炼方法。每章均附参考书目,包括所引用的全部公开发表的文献资料。注以“*”号的文章,建议深入研究。

书末九个附表作为正文的补充,以供读者查阅。本书力求与金提取方面的最新科技文献内容相适应。已在 1989 年春原版基础上作了重新审查和适当补充。

本书可供金选厂的操作者、管理人员、设计师以及专业勘探人员参考,也可作为提取冶金课程的教科书。

感谢纽约工程协会图书馆为本书提供了主要参考文献。

对我儿子帕诺斯为手稿打字所给予的帮助亦表示谢意。

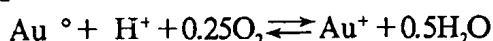
目 录

第一章 金矿石	1	第七章 二次金的回收	103
金的地球化学与金矿床	1	金废料中的贱金属	103
金矿床	1	金废料特例	103
生物体系对金的作用	6	第八章 金矿石的氰化	105
海水中的金	6	金氰化理论	106
金的勘探	6	氰化机理	107
第二章 金的物理性质和化学性质	8	金氰化动力学	116
金的物理性质	8	氰化物的再生	121
金的化学性质	8	氰化物的破坏	122
金的分析	16	第九章 可供选择的金浸出剂	126
第三章 砂金矿床的处理	18	金的硫脲浸出	126
砂金矿床的环境与生成	18	金的硫代硫酸盐浸出	133
采金船采掘和水力开采	20	用卤素和卤化物浸出金	133
从砂矿床中回收金	27	第十章 从溶液中回收金	136
砂金的重选	29	锌置换	136
第四章 一般金矿石的选矿	41	活性炭吸附	141
矿石的粉碎	41	从氰化液中电解提取金	150
部分金的直接回收	46	从选金厂贵液中电解提取金	153
粉状金矿石的浸出	48	多级堆浸和直接电解提金	159
金选矿工艺流程	51	活性炭的工业应用	159
从溶液中回收金	53	离子交换树脂	169
第五章 难处理金矿的处理	61	溶剂萃取	174
难处理金矿的矿物学	61	金属螯合剂	174
某些难处理矿石的浮选	64	第十一章 金的熔炼和精炼	178
高温氧化: 焙烧	66	沃耳维尔电解精炼法	179
高压氧化	74	用溶解—沉淀法精炼金	179
生物氧化	79	第十二章 金选厂尾矿	181
化学氧化	81	尾矿的处理	181
包裹在氧化硅中的金	82	从尾矿浆中回收水和氰化物	182
第六章 低品位金矿石的浸出	87	选金厂废水中氰化物的破坏	183
矿石试验	87	从选金厂废水中除砷	187
堆浸及原堆堆浸	90	从累积的老尾矿中回收金	187
槽 浸	100	附 录	191

第一章 金矿石

金的地球化学与金矿床

金与银、铜一道属周期表 IB 族元素,都是货币用金属(表 1-1)。金的主要氧化态为 +1 (亚金)和 +3 (正金)。金可溶于氰化物溶液和王水,生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{AuCl}_2]^-$ 和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 型的络合物。金的可溶性受如下氧化还原反应的强烈影响:



在地球化学作用阶段,金受氧化性热液浸出并随之迁移,当热液进入还原性环境时,金又会沉淀下来:



金在地壳表层中的丰度估计约 0.005ppm,其变化范围由石英岩和花岗岩—流纹岩中的 0.003ppm 至沉积岩中的 0.03ppm (Boyle, 1987)。银、其次铜是与金矿物学关系最密切的元素,砷、锑、铋、铅和锌也可常在金矿物中找到。Petroyskaya (1973) 描述了周期表中化学元素与金共生的可能性,如图 1-1 和 1-2 所示。

金矿床一般分为两类:脉金矿床和砂金矿床。石英—卵石砾岩矿床通常归为变质古金沙矿床,约提供世界黄金生产量的 50%。Henley (1975) 把含金的地质环境大致分为七类:

1. 金—石英脉
2. 浅成热液矿床
3. 现代砂矿床
4. 古老砂矿床
5. 含浸染金的矿床
6. 有色金属矿石中的金
7. 海水中的金

McQuiston 和 Shoemaker (1975) 提出了与提取方式有关的金矿石分类:

- A. 含自然金的矿石,可用重选、混汞和(或)氰化法回收贵金属。
- B. 与硫化物共生的金,金以游离金粒的形式产出或分散于硫化物中。较常见的是含金黄铁矿,金以细粒分散于其基体中(黄铁矿在氰化物溶液中较稳定,如果存在磁黄铁矿,则可溶于氰化液并增加氰化物的消耗)。
- C. 金的碲化物,通常与自然金和硫化物一道产出。碲金矿和白碲金银矿含金约 40%,针碲金(银)矿含金的约 25% (含银达 13%)。
- D. 其他矿物中的金,如砷、锑矿物(方金锑矿, AuSb_2);斑状铜矿物(金以碲化物和碲化物形式存在);铅、锌矿物和碳质物料中的金。

金矿床

Boyle (1979) 将金矿床分为 10 种类型,其地球化学图示于图 1-3。

1. 含金斑岩岩墙、岩脉和岩株;含金伟晶岩;粗粒花岗岩体;细晶岩和钠长岩

这些花岗岩中金的含量通常很低,大约 3ppb。某些钠长岩、石英—长石斑岩岩墙及含有原生黄铁矿和(或)磁黄铁矿的岩石含金可达 0.10ppm。

2. 碳酸盐岩及其相关岩体

由碳酸盐岩组成的大多数岩体金银含量很低 ($\text{Au} 0.005 \text{ ppm}$, $\text{Ag} 0.1 \text{ ppm}$)。碳酸盐岩中的金银很少能富集到具有经济价值的程度,只有富含金和(或)银的硫化物相。如果碳酸盐岩中含有这种硫化物相,也可以作为金矿床进行勘探。

3. 含金砂卡岩型矿床¹

1. 由变质作用(特别是对石灰岩和白云岩)和引入新元素而产生的任何含钙硅质岩。

表 1-1 货币金属的有关性质

性质	铜	银	金
原子序数	29	47	79
外层电子结构	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
(原子)质量数,天然同位数	63, 65	107, 109	197
原子重	63.54	107.880	197.2
20℃下固体密度, g/cm^3	8.92	10.5	19.3
固体原子体积, cm^3	7.12	10.27	10.22
熔点, ℃	1083	960.5	1063
沸点, ℃	2310	1950	2600
电离势, eV	7.723	7.574	9.223
E°_{298}			
$M = M^+ + e^-$	-0.522	-0.799	-1.68
$M = M^{+2} + 2e^-$	-0.3448	-1.389	
半径, Å			
M	1.173	1.339	1.336
M^+	0.96	1.26	1.37

周期	族																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			IB	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIIb	0
1	H																(H)	He
2	Li	Be	B	C											N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si											P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		At	Rh
7	Fr	Ra	Ac	Ku														



图 1-1 与金共生元素的地球化学性质

1. 普遍与金共生的元素
2. 通常共生金的矿物中的典型元素
3. 个别矿体的含金矿物共生体中富集的元素
4. 金矿石的特征元素
5. 金及其化合物中常见的微量元素(包括人为杂质)

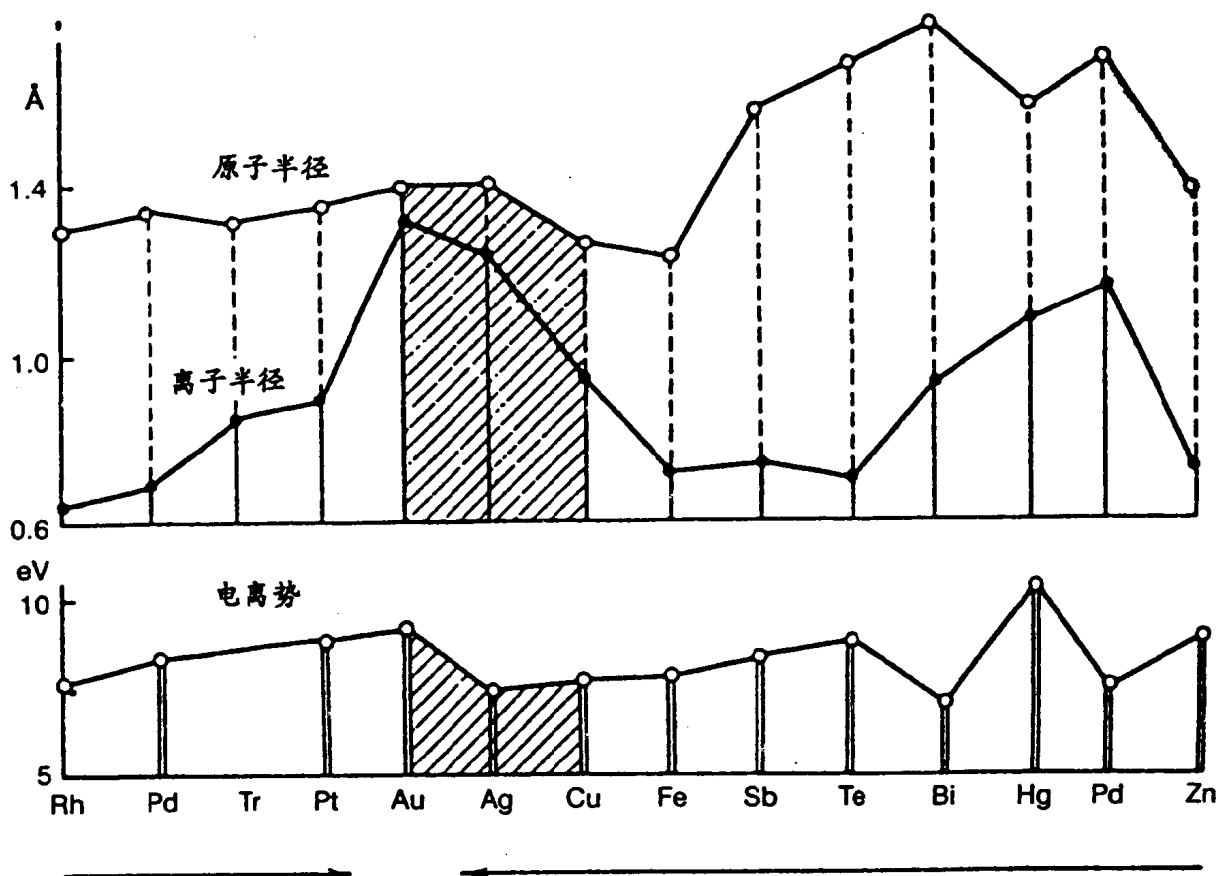


图 1-2 与金共生元素的性质比较

阴影部分表示金的常见共生体的性质，箭头指示元素与金成键能力增强的方向

这类矿床中含有早期形成的 Ca-Fe-Mg 硅酸盐和氧化物矿物以及后期形成的硅酸盐、碳酸盐、硫化物和砷化物矿物。所含的金呈自然金或金的碲化物形式。在矽卡岩矿床中最常与金一道富集的元素有 Fe、S、Cu、Ag、Zn、Pb、Mo、As、Bi 和 Te。钨也是含金矽卡岩中常见的微量元素(Boyle, 1987)。

4. 金-银和银-金矿脉、矿络、矿化管状脉以及裂隙、断层和矿带中的不规则硅化矿体

在所有时代的岩石中都存在这类矿床,但以前寒武纪和第三纪的岩石中最多。少数矿床产于死火山或活火山热液喷出口或其附近,或在硅质热液底板。这些特殊矿化作用结果出现不同种类的矿物,包括石英、碳酸盐矿物、黄铁矿、砷黄铁矿、贱金属硫化物和磺酸盐矿物。自然金和金的碲化物是主要的金矿物;某些矿床中还出现方金锑矿。这类矿床中经常富集的元素包括 Cu、Ag、Zn、Cd、Hg、B、Tl、Pb、As、Sb、Bi、V、Se、Te、S、Mo、W、Mn 和 Fe,以碳酸盐(或)硅酸盐的形式出现。

5. 断层和裂隙中的含金矿脉、矿络、叠席带和鞍状脉

这类矿床主要发育在海相成因的页岩和砂岩层序内。在侵入硬砂岩-板岩层序的花岗岩

岩盘中形成少数有经济价值的矿床。这些矿床中的主要脉石矿物是石英。在金属矿物中,最常见的是黄铁矿和砷黄铁矿,有时也出现方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和磁黄铁矿。矿石中的有用矿物为自然金(含银一般很低)、含金黄铁矿,含金砷黄铁矿。在这类矿床中时常出现的元素有 Cu、Ag、Mg、Ca、Zn、Cd、B、Si、Pb、As、Sb、S、W、Mn 和 Fe。

6. 包括沉积岩、火山岩、各种火成侵入岩和花岗岩化岩石的复杂地质环境中的金—银和银—金矿脉、矿络、网状脉和硅化带

主要的脉石是石英,某些矿床中还含有中等发育的碳酸盐。这类矿体主要是一些石英脉以及硅化和碳酸盐化的矿带。金以自然金为主,也可以砷化物和黄铁矿、砷黄铁矿中的浸染状形式存在。Au/Ag 比值随地区不同而变化。

7. 侵入岩、火山岩和沉积岩中的浸染状和网脉状金—银矿床

一般还可分为三类:

A 侵入岩层中的浸染状和网脉状金—银矿床

B 火山岩流及其伴生的火山碎屑岩中的浸染状金—银和银—金矿床

C 火山碎屑岩和沉积岩层中的浸染状金—银矿床

这类矿床的品位变化大,而且大部分品位较低(小于 15g/t),但矿石储量大。矿床中富集的元素通常有 Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Pb、As、Sb、Bi、V、S、Se、Te、Mo、W、Fe、Co 和 Ni。多数矿床中 Au/Ag 比值大于 1。

有利于成矿的岩层发生有意义的渗透或交代作用而形成的金矿床主要发育在石灰岩、白云石泥质岩和砂屑岩以及受花岗岩和斑岩岩墙侵入的薄层碳酸盐岩中(Boyle, 1987)。大多数矿床都以含 Au、Ag、Hg、Tl、B、Sb、As、Se、Te 和其他贱金属为其特征。金以极细分散状($< 5\mu\text{m}$)浸染于整个蚀变岩体中。这种类型的矿床,即所谓“卡林型”矿床,广泛分布于全世界。据 Ashton(1989)报道,As、Hg、其次 Sb 是浸染状金矿床有效的指示元素,具有一致的临界含量。

8. 石英—卵石砾岩和石英岩中的金矿床

最大的金矿以及多数产金矿山的矿床均属此类,每年生产世界上(南非、加纳和巴西)约 50% 的金。这类矿床以富含黄铁矿和(或)赤铁矿以及少量至微量其他硫化物、砷化物和铀矿物为其特征。砾岩或石英岩中存在很细的自然金粒($< 80\mu\text{m}$)。多数矿体中发现 Fe、S、As、Au 和 Ag 的富集。某些矿床还以 U、Th、稀土、Cu、Zn、Pb、Ni、Co 和铂族金属为其标志。Au/Ag 比值平均为 10 左右。

9. 残积和冲积砂金矿床

这类矿可产出天然金块和含银量低的金粉。冲积和残积砂金可伴生许多重矿物,如独居石、白钨矿、辰砂以及铂族金属矿物。在小亚细亚吕底亚(Lydia)的一条小河 Pactolus,古代就以其砂金而著名,此名即“很富”之意。

10. 金的其他资源

这类资源包括黄铜矿、铜—镍硫化物、黄铁矿、砷黄铁矿、其他贱金属硫化物、硒化物、砷化物以及碘酸盐类矿物。金随贱金属一道在冶炼阶段富集,并从贱金属电解精炼时产生的阳极泥中回收。

生物体系对金的作用

据早期(Freise, 1931)报道, 金随着含有植物分解产生的有机物质的地下水而迁移。Freise还提到, 巴西的一些资源完全枯竭的冲积砂金矿床, 经历多年以后又可以重新开采。然而, 新开采的金无论在颜包和纯度方面都不同于原来的砂金, 这种砂金实际上由一些被某种薄膜所覆盖的细粒金组成, 类似于“黑金”。此表膜一般可以用 $35 \sim 45^\circ\text{C}$ 的 5% 碳酸钾溶液清洗除去。如果表膜较厚, 必须在 $300 \sim 330^\circ\text{C}$ 下加压清洗, 接着用稀硫酸将此有机表膜中明显的铁分清洗掉。

Freise 曾通过实验证明, 在缺氧条件下, 含腐殖质的水能够溶解金(包括其他金属, 如铁、铜和锰)。但这种腐殖质溶液暴露在空气中时, 金和其他金属又沉淀下来。

据 Girling 和 Peterson(1980)报道, 在金矿化地区采集到的若干种植物中, 金的富集程度高于正常值。由植物和(或)土壤中微生物引起的金就地溶解的证据近年来已有所积累(Rapson, 1982)。

海水中的金

人们在 19 世纪后期就确定海水中含有微量金。海水中微量金的准确定量测定比较复杂, 因为需要使用超高纯的分析试剂, 同时要避免海水样品蒸发期间金的富集。因此, 所公布的海水中金含量的范围很宽, 由 1 至 4000ppt⁽²⁾。

金的勘探

地球物理勘探和电磁勘探都可以为金的检测提供直接对象, 多数金矿床并没有特别的磁性反应, 但地磁仪测量能够确定某些岩石类型。这类勘探可以探测如断层和褶皱鼻这样的复杂地质构造。空中摄影常可以描述裂隙的范围, 提供其分布图, 指示可能含金的地段。

地质勘探技术包括在图上标明岩层、覆盖层和可能形成矿床的火山构造。注意带状含铁建造或燧石之类的化学沉积物。所有矿物—变种组合以及任何明显的硅化、脉纹化、绢云母化和不同种类矿物的出现都必须在图上标出。

地球化学勘探技术包括露头 and 反循环钻屑的系统碎片取样, 这种方法可以确定矿体周围宽范围的矿物晕圈。Fletcher (1981)概括了样品制备的技术和所提供的分析方法, 见图 1-4。在某些勘探作业中, 生物地球化学勘探技术的应用已发挥了重要作用。

参考文献

- Ashton, L. W. 1989. *Geochemical exploration guidelines to disseminated gold deposits*. *Min. Eng.*, March: 169-74.
Boyle, R. W. 1979. The geochemistry of gold and its deposits. *Canada Geol. Survey Bull.* 280.
*Boyle, R. W. 1987. *Gold: History and Genesis of Deposits*. New York: Van Nostrand Reinhold.
Fersman, A. E. 1939. Gold. *Geochemistry* (4): 262-71. (In Boyle, 1987, pp. 105-16.)

2. 万亿分之几, 等于 kg/km^3 。要从海水中回收 1 克黄金, 必须平均抽吸 5 百万加仑海水。从海水中经济地回收金的梦想就好比炼金术士想把普通物质变为黄金的美梦。

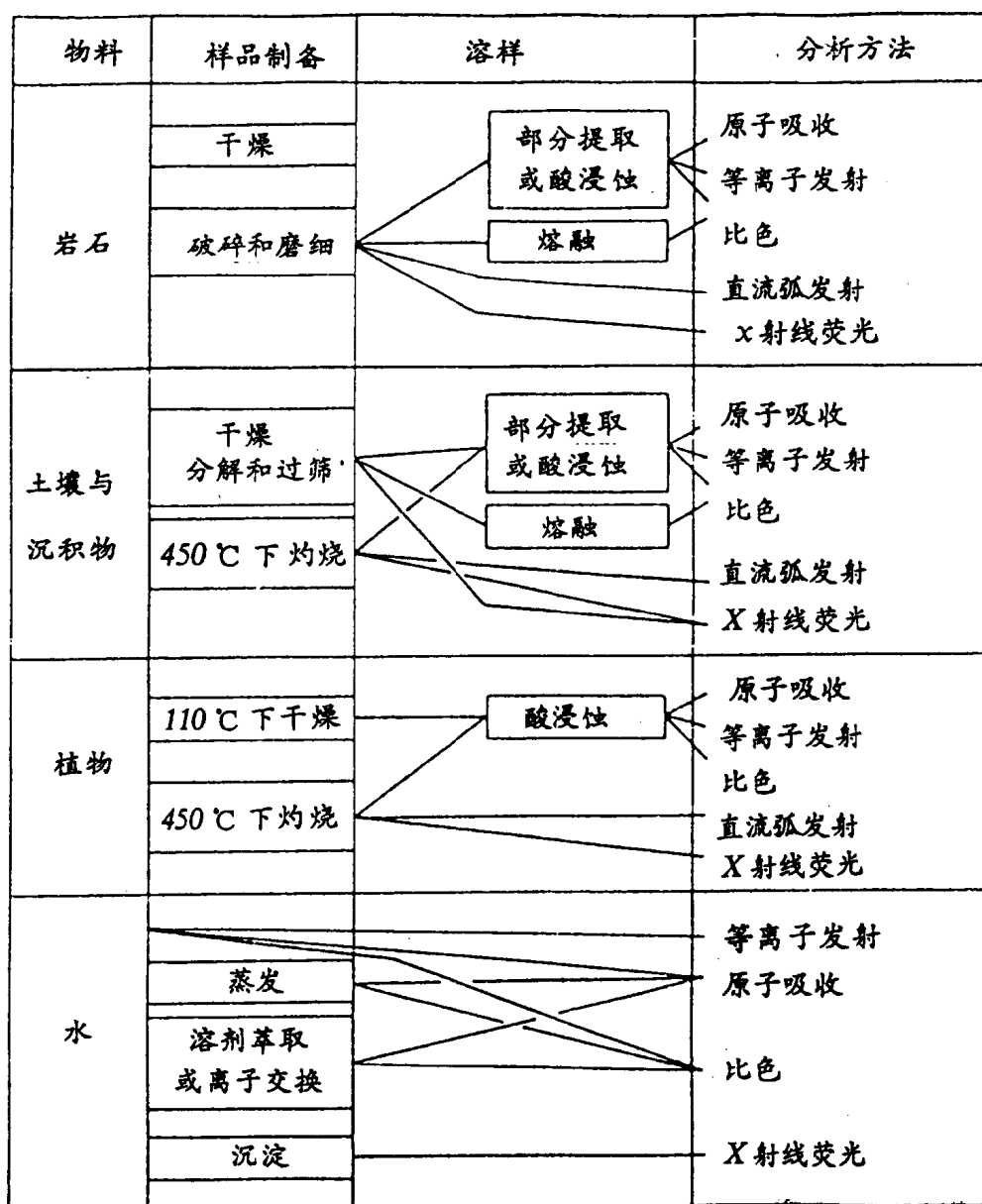


图 1-4 勘探样品的制备、溶解和分析方法

Fletcher, W. K. 1981. Analytical methods in geochemical prospecting. *Handbook of Exploration Geochemistry*, Vol. 1. New York: Elsevier Scientific Publishers.

Freise, F. W. 1931. *Econ. Geol.* 26(4): 424-31.

Girling, C. A., and P. J. Peterson. 1980. *Gold Bull.* 13(4): 151-57.

Henley, K. J. 1975. Gold ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment. *Mineral Sc. and Eng.* 17(4): 289-312.

McQuiston Jr., F. W., and R. S. Shoemaker. 1975. *Gold and Silver Cyanidation Plant Practice*. Vol. I, S.M.E.-A.I.M.E., New York.

Moeller, T. 1958. *Inorganic Chemistry*, pp. 818-43, New York: John Wiley & Sons.

*Petrovskaya, N. V. 1973. An outline of the geochemistry of gold. In *Native Gold*, pp. 8-20, Moscow. (In Boyle, 1987, pp. 135-50.)

Rapson, W. S. 1982. Effects of biological systems on metallic gold. *Gold Bull.* (15): 19-20.

第二章 金的物理性质和化学性质

金的物理性质

金是一种低硬度的黄色金属,在所有金属中其延展性和韧性最好。金的结晶属等轴晶系,然而金晶体很稀少,通常以不规则片状或粒状出现。金具有高导电性和导热性。金的唯一天然同位素是 ^{197}Au ,但是已经人工制造出19种同位素,从 ^{185}Au 至 ^{203}Au 。这些同位素都具有放射性,其半衰期范围从数秒到199天(见表2-1)。

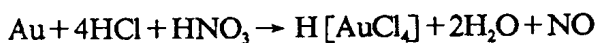
纯金和许多金的合金并没有磁性。只有金与锰的合金稍具磁性,金与铁、镍或钴的合金具有强磁性。

Hansen 和 Anderko(1958)曾介绍过大量金的二元合金相图。用于首饰的开金,除白金(Au-Ag合金)之外,主要是金、银和铜的合金。金的含量通常用开表示:24开为纯金,18开含金75%,依此类推。

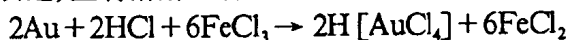
金能与多种金属形成合金(见表2-2)。汞可润湿金粒,形成汞齐。此特性已应用于金的提取过程,从磨细的矿石中选择性回收金。金在汞中的溶解度很低(0.13%)。汞与金形成的固溶体含汞可达16%。汞含量较高时形成 Au_3Hg 和 Au_2Hg 之类的金属互化物。熔融铅是金的良好熔剂,常用于火试金和某些二次熔炼作业中。

金的化学性质

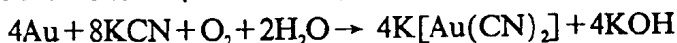
金是最不活泼的金属元素,具有很高的化学稳定性和耐腐蚀性。除硒酸外,单一的无机酸都不溶解金。金溶于有氧化剂(如硝酸、氧、亚铜或亚铁离子以及二氧化锰)存在的盐酸之中。盐酸与硝酸的混合物即王水强烈浸蚀金:



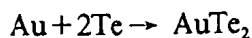
如上所述,金将溶解于含一种氧化剂和一种金配位体的水溶液中:



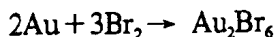
氧化剂—配位体作用的另一个例子是金在氰化物中的溶解,以氧作为氧化剂,这是从金矿石中提取金的主要反应(Elsner反应):



金是唯一在任何温度下既不与氧也不与硫发生化学反应的金属。但在高温下金与碲发生反应:



金能与所有卤素作用,在室温下与溴发生放热反应:



金水溶液化学中的氧化态

周期表IB族元素的特征是电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$,由于 ns 和 $(n-1)d$ 电子之间的能量相差不大,允许失去不止一个电子,所以通常遇到的IB族元素的氧化态有+1,+2和+3。IB族金属原子的核外电子结构(ns^1)表明它们的特征氧化态是+1。然而只有银的情况如此,铜的+2价态和金的+3价态都比它们各自的+1价态更为常见而且更不容易还原(参见表1-1)。

氧化态I在IB族元素中,只有银生成简单的+I价水溶性离子。金(I)和铜(I)的化合物,除非它们在水溶液中的溶解度很低(如 Au(I)),或者发生强配合作用(如 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 、

表 2-1 金的同位素

质量数	半衰期	衰变形式
177	1.35 秒	α
178	2.65 秒	α
179	7.25 秒	α
181	11.55 秒	α, EC
183	45.5 秒	α
185	4.3 分	α, EC
186	12 分	EC, γ
187	8 分	α, EC
188	8 分	EC, γ
189	29.7 分	EC, γ
189m	4.7 分	EC, γ
190	39 分	EC, γ
191	3.2 小时	EC, γ
192	5.0 小时	EC, β^+, γ
193m	3.9 秒	γ
193	17.5 小时	EC, γ
194	39.5 小时	EC, β^+, γ
195m	31.0 秒	β^+, γ
195	183 天	EC, γ
196m	9.7 小时	γ
196	6.2 天	EC, β, γ
197m	7.5 秒	γ
197	稳定	
198	2.70 天	β, γ
199	3.15 天	β, γ
200	48.4 分	β, γ
201	26 分	β, γ
202	30 秒	β, γ
203	55 秒	β, γ
204	4.05 秒	β, γ

m = 亚稳态, α = α 辐射, EC = 电子俘获,

β^+ = 正电子发射, β = β 粒子辐射, γ = γ 辐射

[AuCl₂]⁻), 否则会发生歧化:



氰亚金酸盐配合物具有很高的稳定常数(2×10^{38}), 其稳定性远高于金提取氰化物溶液中常见的亚铜或氰化银的配合物。金的提取冶金中较重要的其他金的配离子是氯配离子 [AuCl₂]⁻、硫代硫酸根配离子 [Au(S₂O₃)₂]³⁻ 和硫脲配离子 [Au(NH₂CSNH₂)₂]⁺。

氧化态 II 氧化态 II 在铜的化学中是很重要的, 但对银却不大普遍, 对金则非常少见。不过偶尔也有 Au(II) 出现的证据:

A 在 Au(I) 和 Au(III) 之间的氧化还原反应中作为一种过渡的中间产物。

B 在具有 Au-Au 键的化合物中。

C 在具有某些不饱和硫配体的配合物中。

氧化态 III 这是金最重要的氧化态, 对于铜和银则很少见。氰金酸盐配合物 [Au(CN)₄]⁻ 同相应的氰亚金酸盐配合物一样十分稳定 (1×10^{38})。其他的稳定的 Au(III) 配合物的例子有氯化物 [AuCl₄]⁻、硫氰酸盐 [Au(SCN)₄]⁻ 和氨配合物 [Au(NH₃)₄]⁺⁺⁺。

氧化态 V

70 年代就有关于首例 Au(V) 配合物 [AuF₆]⁻ 的报道, 并能制备化合物 AuF₅。这些 Au(V) 的化合物是强氧化剂。铜和银没有类似的化合物。

氧化态的小结

金的常见氧化态是 III (正金) 和 I (亚金)。据目前所知, 既没有金离子也没亚金离子存在。金的化合物以共价键相结合, 而且最常以配合物的形式出现。三价金的配合物是强氧化剂。

IB 族金属的类似化合物性质之间的差异似乎多于相同之处。在某些情况下, 金的配合物与周期表中横向相邻元素的配合物相类似, 例如: [AuCl₂]⁻¹ 与 [HgCl₂]⁻¹ 类似, [AuCl]⁻¹ 与 [PtCl]⁻¹ 类似。

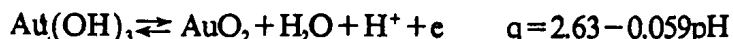
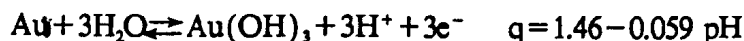
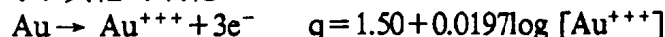
氧化 - 还原电位



该反应发生的可能性如能斯特 (Nernst) 方程所示:

$$q = q_0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{[\text{Au}^+]}{[\text{Au}]} = 1.7 + 0.059 \log [\text{Au}^+](\text{伏特})$$

对于其他的氧化反应:



上述反应在水溶液中受水稳定性所限, 只有在足够强的氧化剂存在的情况下反应才能发生。该体系的氧化还原电位与 pH 的关系用 Pourbaix 图表示 (见图 2-1)。

金的二元化合物

Au(I) 和 Au(III) 的配合物是金化学中的主要形式。金的简单二元化合物在空气中常常是不稳定的。金可生成氢化物、氮化物, 并间接生成氧化物、氢氧化物、硝酸盐和氰代硫酸盐。不过下面讨论的内容将限于较常见的二元化合物: 金的卤化物、硫化物、硒化物和碲化物。

表 2-2 金合金的共晶与包晶温度

合金	共晶温度 ℃	第二金属 %	包晶温度 ℃	第二金属 %
Au-Bi	241	82		
Au-Cd	625	25		
Au-Co	990	10		
Au-Cr			1,160	21
Au-Fe			1,168	40
Au-Ge	356	12		
Au-Ni	950	17.5		
Au-Pb	215	85		
Au-Sb	360	24		
Au-Si	370	6		
Au-Zn	642	15		

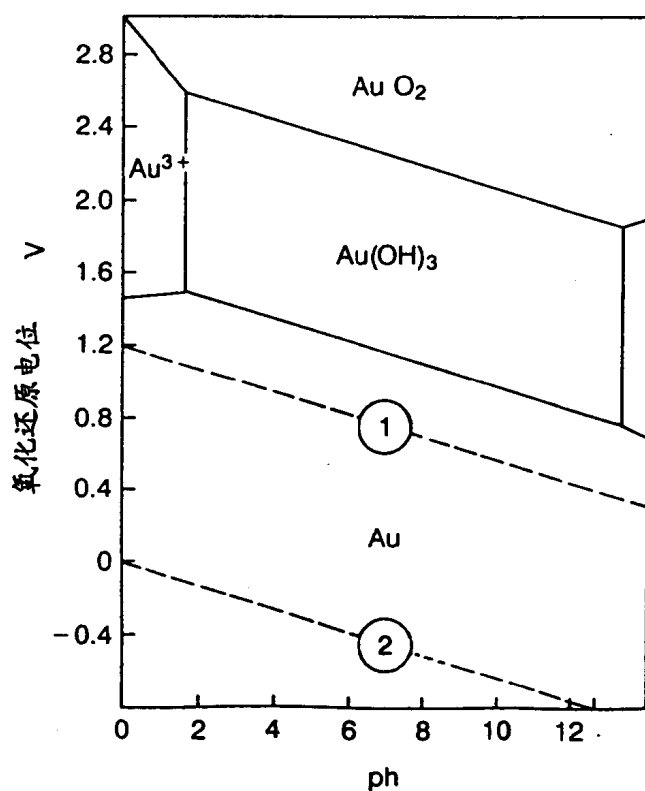


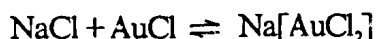
图 2-1 250 °C 下 $\text{Au-H}_2\text{O}$ 系电位 - pH 图(金离子浓度均为 10^{-4}M)

金的卤化物

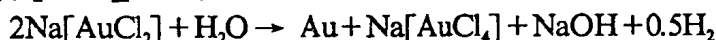
已知的金卤化物及其热力学数据列于表 2-3。

金的氟化物 AuF 不稳定, 易歧化为 AuF_3 , 加热到 500°C 时 AuF_3 即分解。 AuF_3 是一种强氟化剂。 AuF_3 和 AuF_5 是抗磁性化合物。

金的氯化物 AuCl 为亚稳定化合物, 可缓慢歧化为 Au 和 Au_2Cl_6 。 在水中很快歧化为包括 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在内的 $\text{Au}(\text{III})$ 化合物。 AuCl 溶于浓 NaCl 溶液:

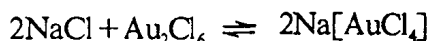


配合物 $[\text{AuCl}_2]^-$ 可水解:



在气相中, AuCl 以二聚物 Au_2Cl_2 的形式存在。 $\text{Au}(\text{III})$ 氯化物, 即氯化金具有二聚物的结构, 如图 2-2 所示。

Au_2Cl_6 也溶于浓氯化物溶液, 生成氯金酸(HAuCl_4) 的盐类:



氯金酸盐在水中发生水解:



Au_2Cl_6 的氯键桥(见图 2-2) 易受许多中性配位体(L) 的作用而断裂形成配合物, 如 $[\text{LAuCl}_3]^-$ 。 由于 Au_2Cl_6 具有容易氧化的配位体, 可以作为氯化剂。 氯化金在空气中受热即分解, 在 180°C 以上分解迅速。

金的溴化物

液态溴与金粉发生放热反应生成 Au_2Br_6 。 其结构与 Au_2Cl_6 一样为二聚结构, 化学性质也与 Au_2Cl_6 类似。 例如, 可生成具有氮供体配位体的 $[\text{LAuBr}_3]^-$ 型配合物。 将 Au_2Br_6 加热至约 200°C 可分解为溴和 AuBr 。 金的一溴化物与其对应的一氯化物一样对湿度敏感, 从而分解为溴金酸盐和溴亚金酸盐配合物, 如 $[\text{LAuBr}]^-$ 和 $[\text{AuBr}_2]^-$ 。

金的碘化物

许多 $\text{Au}(\text{III})$ 配合物易于把碘化物氧化为碘。 化学式为 AuI_3 的化合物实际上是金与配合物 I_3^- (I_2I^-) 的化合物而不是碘化金(III)。 碘化金(I) 可通过水溶性氯金酸盐与碘化物反应得到:



碘化金还可以通过在高温下金与碘较缓慢地直接反应制得。 AuI 形成黄色晶体, 此晶体在水中比 AuCl 更稳定。 AuI 溶于碘化物水溶液生成 $[\text{AuI}_2]^-$, 在碘化物-碘溶液中则生成一价和三价金配合物(如 $[\text{AuI}_2]^-$ 和 $[\text{AuI}_4]^-$) 的混合体。

金的假卤化物

将 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 与盐酸一道加热生成黄色的晶体, 这是一种具有直链结构 $-\text{AuCN}-\text{AuCN}-$ 的聚合物。 此链状聚合物不溶于水, 但易溶于氰化物溶液形成配离子 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 。

无水的氰化金(III) 还没有制备出来, 但它的水合配合物 $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 却能用氰金酸盐配合物 $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 溶液脱水的方法制备。 加热时, $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分解为氰化金(I) (AuCN)。

表 2-3 金的卤化物与晶体化合物在298K下的热力学数据

化合物	颜色	$\rho_{20}^{pyk}/$ $g\ cm^{-3}$	$\Delta H_f^\theta/$ $kJ\ mol^{-1}$	$\Delta G_f^\theta/$ $kJ\ mol^{-1}$
氧化态(I)				
(AuF)			-75 est.	
AuCl	黄 - 白	7.8	-35	-16
AuBr	浅黄	7.9	-19 [20]	-15 [20]
AuI	柠檬黄	8.25	1.7 [22]	-3.3 [22]
氧化态(III)				
AuF ₃	金黄	6.7	-360 [15]	
AuCl ₃	红	4.3	-121	-54
AuBr ₃	深棕	—	-67.3 [20]	-36 [20]
氧化态(V)				
AuF ₅	深红	—	—	—

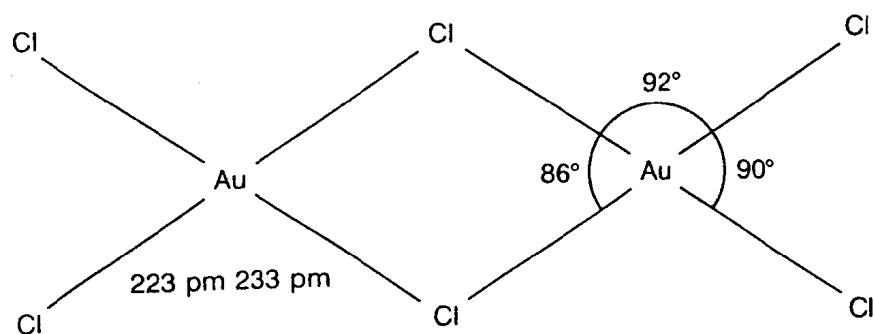


图 2-2 氯化金的二聚结构

金的硫化物、硒化物和碲化物

虽然金不与硫直接反应,但可间接制备 Au(I)和 Au(III)的硫化物:



Au₂S 沉淀为棕黑色粉末,微溶于水,但完全溶于氰化物和多硫化物溶液。

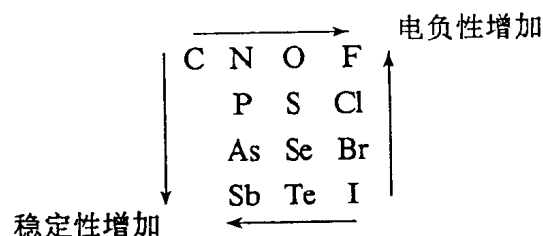
Au₂S₃ 可以通过 H₂S 与 Au₂Cl₆ 在低温下的无水乙醚中反应制得。Au₂S₃ 溶于氰化液并分解为 [Au(CN)₂]⁻。干燥至 200℃ 时金的硫化物 Au₂S₃ 仍然稳定,但在水中则分解生成金属金和硫酸。

已知金的硒化物有两种: AuSe 和 Au₂Se₃。AuSe 可以更好地表示为 Au(I)Au(III)Se₂。在金的碲化物中, AuTe₂ 以碲金矿和针碲金银矿的矿物形式存在,也可以通过金与碲直接反应制备。Au₂Te₃ 以亮碲金矿的矿物形式存在。从铜电解精炼槽中收集到的阳极泥中经常发现有金的碲化物和硒化物。

金的配离子

金配合物化学涉及内容十分广泛,这里仅作简要介绍。详细内容可参阅 R, J, Puddephatt (1978) 的著作《The Chemistry of Gold》。

Au(I)和 Au(III)配合物的稳定性随着与金直接键合原子的电负性增加而降低 (Finkelstein, 1972), 如下图所示:



Finkelstein (1972) 提供的某些 Au(I)和 Au(III)配合物的总稳定常数见表 2-4。

Au(I)配合物

配离子 [Au(CN)₂]⁻, 即从矿石中化学提取金的主要形式, 也许就是金所生成的最稳定的配合物 (Puddephatt, 1978):

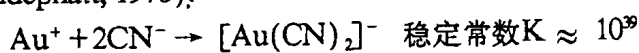


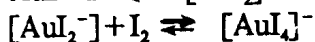
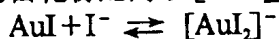
表 2-4 稳定常数

Au(I)		Au(III)	
配合物	B ₂	配合物	B ₄
Au(CN) ₂ ⁻	2 × 10 ³⁸	Au(CN) ₄ ⁻	10 ³⁶
Au(S ₂ O ₃) ₂ ⁻³	5 × 10 ²⁸	AuI ₄ ⁻	5 × 10 ⁴⁷
AuI ₂ ⁻	4 × 10 ¹⁹		
Au(SCN) ₂ ⁻	1.3 × 10 ¹⁷	Au(SCN) ₄ ⁻	10 ³²
AuCl ₂ ⁻	10 ⁹	AuCl ₄ ⁻	10 ²⁶

含 2MHCl 的无色 K[Au(CN)₂] 水溶液煮沸时, 配合物分解并从溶液中结晶出柠檬黄色的 AuCN。可用离子交换法从 K[Au(CN)₂] 溶液中制备 H[Au(CN)₂], 但加热至 100℃ 时, H[Au(CN)₂] 即分解为 HCN 和 AuCN。Au(I)还可生成羰基配合物, 如 [AuCl(CO)]; 异氰化物, 如 [Au(RNC)₂]⁺; 氮 供体配合物, 如 [Au(MeCN)₂]⁺; 叠氮化物; 异氰酸盐; 磷、砷、锑的配合

物; Au—O 键配合物以及硫或硒供体配位体配合物, 包括硫代硫酸根配合物、二烷基硫醚和二硫代氨基甲酸盐。

已知的卤化物配离子 $[\text{AuX}_2]^-$, 其稳定性随卤化物离子的重量增加而增加。



水溶液中 $[\text{AuCl}_2]^-$ 和 $[\text{AuBr}_2]^-$ 存在的情况已作过讨论。

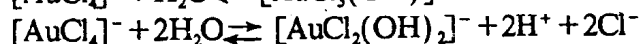
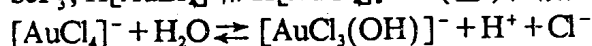
Au(II) 配合物

许多金的配合物, 其经验式表示有 Au(II) 存在, 但实际证明是 Au(I) 和 Au(III) 配合物的混合物。

Au(III) 配合物

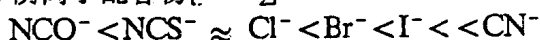
把 $\text{K}[\text{AuCl}_2]$ 溶液加入浓 KCN 溶液中, 生成配合物 $[\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]]$ 。用一种氮供体配位体, 如 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 取代氯金酸 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 中的氯化物可以制得氨、氮供体配合物及其相关配合物。

Au(III) 还可生成含有磷、砷和锑供体配位体的配合物; 硝酸盐, 如 $[\text{NO}_2]^+[\text{Au}(\text{NO}_3)_2]^-$; 含硫、硒供体配位体的配合物。金(III) 的卤化物配合物包括 $\text{K}[\text{AuF}_4]$ 、 $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ 和 $\text{AuF}_3 \cdot \text{SeF}_6$; $\text{H}[\text{AuBr}_4]$ 和 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 。Au(III) 在碱性溶液中生成羟基配合物:

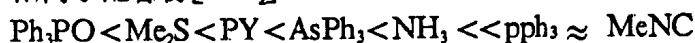


金配合物的稳定性 Au(I) 配合物在水溶液中的稳定常数由于其发生歧化的倾向而难以得到。下面给出 Au(III) 配合物稳定常数的大小顺序(Puddephatt, 1978):

A 阴离子配合物 $[\text{AuX}_2]^-$



B 阳离子配合物 $[\text{AuL}_2]^+$

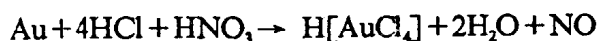


C 中性配合物 $[\text{AuL}]$

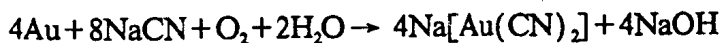


金的溶解与沉淀

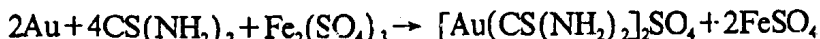
如上所述, 金溶解于含有一种氧化剂和一种金配位体的水溶液中。王水溶金常用于分析化学中对可溶的金作容量法或重量法测定:



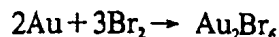
金在氧存在下的氰化物溶液中的溶解是从金矿石中提取金的主要反应:



硫脲 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 可生成金的水溶性配合物, 常用作酸性条件下金的浸出剂:



金与卤素反应, 生成可溶的卤化物:



细粒单体金在有限的范围内可溶于硫代硫酸钠溶液。从氰化物溶液中回收金广泛使用锌粉置换法:

