

贵金属分析

冶金工业出版社

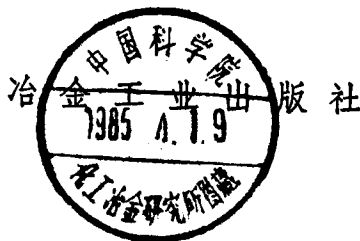
75.251
722

贵金属分析

蔡树型 黄超 编著

(S/1.53/27)

ZK648/03



内 容 简 介

本书介绍了金、银和铂族金属等贵金属元素的地球化学特性,以及它们与分析化学有关的重要化合物的性质。重点阐述了铅试金、铊试金、铋试金、铟试金、锡试金等火试金的方法原理,湿法富集分离贵金属的方法原理,以及贵金属分析的测定方法(光度法、容量法、极谱法、原子吸收法、光谱法、动力学法等);介绍了贵金属的分析方法实例。

本书可供从事贵金属生产的科研单位、金属矿山、选矿厂、冶炼厂的科研人员和检验人员使用,还可供大专院校分析专业师生参考。

贵 金 属 分 析

蔡树型 黄超 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

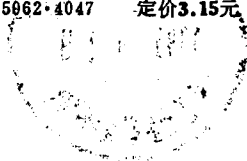
*

787×1092 1/16 印张20 1/4 字数 478千字

1984年8月第一版 1984年8月第一次印刷

印数00,001~3,900册

统一书号: 15962·4047 定价3.15元



序

本书终于脱稿了，对我们来说如释负重。心情既高兴又不安：高兴的是能够把建国三十年来以及国外有关贵金属分析的先进经验荟萃成书，实现了我们报效祖国建设的愿望；不安的是由于我们的知识和编写条件的局限性，书中难免存在错误和不妥之处。然而，我们还是将此书奉献给读者，期望它能够在祖国的建设中起到一定的作用。

近代贵金属分析发展很快，在分析化学领域中已独树一帜，在火法富集方面，古典的铅试金法有新的突破，铊试金、铈试金、铋试金也相继涌现。这些年来，还出现了许多新的可靠的湿法分离、富集手段。测定方法上攻克了痕量铂族元素的分析难关。比色法、容量法、极谱法、原子吸收法、化学—光谱法、试金—光谱法都成功地应用于贵金属的分析中。我们在编著此书时，试图反映出建国以来我国在贵金属分析工作方面的突出成就，力求反映世界近代贵金属分析的先进技术。从成千上万的贵金属分析文献资料中，结合我们历年来的工作经验，荟萃出灵敏、准确、实用的分析方法，总结了行之有效或确有前途的富集分离手段，以便适应当前我国贵金属生产崛起的迫切需要。

本书分为六章，分别叙述贵金属的地球化学特性；与分析化学有关的贵金属化合物的性质；详细阐述包括铅试金、锡试金、铊试金、铈试金、铋试金等火试金方法原理；综合总结出贵金属的湿法富集分离手段，以及贵金属分析的测定方法。书中还列举了一些应用实例，供读者在实际工作中参考。

本书由蔡树型、黄超两同志主笔。还邀请富有工作经验的徐纪宏(第五章第五节)、陈寿根(第五章第七节)、舒伯崇(第五章第六节)、张石林(第三章第五节)等四位同志参加部分章节的编著工作。

在该书编著过程中得到冶金部黄金情报网、西安建筑工程学院杨丙雨同志和地质矿产部矿产综合利用研究所的林玉南同志的大力支持和帮助。还得到作者所在单位(冶金部地质研究所、湖南冶金地质研究所)的领导和同志们的大力支持和帮助。书稿承浙江大学化学系叶率官副教授审阅。在此一并表示敬意和感谢。

由于我们缺乏经验，加之编写时间仓促，书中存在的错误和不妥之处，欢迎广大读者提出宝贵意见。

一九八〇年八月

目 录

| | |
|-------------------------------|-----|
| 第一章 概 论 | 1 |
| 参考文献 | 6 |
| 第二章 贵金属及其与分析化学有关的化合物的性质 | 7 |
| 第一节 贵金属的物理化学性质 | 7 |
| 一、贵金属的物理性质 | 7 |
| 二、贵金属的化学性质 | 8 |
| 第二节 与分析化学有关的贵金属化合物的性质 | 14 |
| 一、金的化合物 | 14 |
| 二、银的化合物 | 18 |
| 三、铂族金属的化合物 | 22 |
| 参考文献 | 37 |
| 第三章 火试金法 | 38 |
| 第一节 试金器皿 | 38 |
| 一、坩埚 | 39 |
| 二、灰皿 | 39 |
| 三、焙烧皿 | 41 |
| 第二节 火试金法中的常用试剂 | 41 |
| 一、熔剂 | 41 |
| 二、还原剂 | 43 |
| 三、氧化剂 | 44 |
| 四、脱硫剂 | 45 |
| 五、硫化剂 | 45 |
| 六、捕集剂 | 46 |
| 七、覆盖剂 | 48 |
| 第三节 熔炼 | 49 |
| 一、还原反应 | 49 |
| 二、氧化反应 | 52 |
| 三、硫化反应 | 53 |
| 四、熔渣 | 54 |
| 第四节 铅试金法 | 59 |
| 一、析取皿法 | 60 |
| 二、坩埚试金法 | 62 |
| 三、铅试金对贵金属的富集效果 | 73 |
| 四、贵金属在铅扣中的分布 | 81 |
| 五、铅扣的灰吹 | 82 |
| 六、铅扣中贵金属的湿法分离 | 96 |
| 七、分金 | 98 |
| 八、铅试金法在测定贵金属中的应用 | 100 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 九、铅试金的操作要点 | 102 |
| 第五节 铋试金法 | 102 |
| 一、贵金属的捕集 | 103 |
| 二、铋扣的灰吹 | 105 |
| 三、铋试金法的应用 | 106 |
| 第六节 镍铊试金法 | 108 |
| 一、试金原理和熔炼 | 108 |
| 二、镍铊扣的溶解 | 110 |
| 三、镍铊试金法的应用 | 111 |
| 第七节 铋试金 | 113 |
| 一、铋试金的熔炼 | 114 |
| 二、铋扣的灰吹 | 115 |
| 第八节 其它试金法 | 116 |
| 一、锡试金法 | 116 |
| 二、铜铁镍试金法和铜试金法 | 117 |
| 第九节 试金前样品的预处理 | 119 |
| 一、焙烧 | 119 |
| 二、过氧化钠烧结 | 120 |
| 三、用硝酸浸取 | 121 |
| 四、用硫酸浸取 | 121 |
| 五、用盐酸浸取 | 121 |
| 参考文献 | 122 |
| 第四章 富集与分离 | 124 |
| 第一节 金的富集与分离 | 124 |
| 一、溶剂萃取 | 124 |
| 二、离子交换树脂、吸附树脂富集与分离金 | 132 |
| 三、萃取色谱富集分离 | 136 |
| 四、泡沫塑料富集分离 | 138 |
| 五、活性炭富集分离 | 139 |
| 六、无机共沉淀吸附分离 | 143 |
| 第二节 银的富集与分离 | 145 |
| 一、双硫脲萃取富集 | 145 |
| 二、磷酸三丁酯萃取富集 | 146 |
| 三、含硫的大环化合物的萃取富集 | 147 |
| 第三节 铂、钯、铑、铱的富集与分离 | 147 |
| 一、溶剂萃取 | 148 |
| 二、离子交换树脂和螯合树脂 | 152 |
| 三、反相萃取色谱 | 154 |
| 四、沉淀分离法 | 156 |
| 五、铱的蒸馏分离 | 160 |
| 第四节 钨和钼的富集和分离 | 162 |
| 一、钨、钼的蒸馏 | 162 |
| 二、萃取分离钨、钼 | 168 |

| | |
|--|-----|
| 参考文献 | 168 |
| 第五章 贵金属的测定方法 | 172 |
| 第一节 贵金属矿物岩石分析物料的取样、加工和试样的分解 | 172 |
| 一、贵金属矿物岩石分析物料的取样和加工 | 172 |
| 二、待测试样的焙烧与分解 | 176 |
| 第二节 光度法 | 180 |
| 一、金 | 181 |
| 二、银 | 190 |
| 三、铂 | 197 |
| 四、钯 | 203 |
| 五、铀 | 209 |
| 六、铯 | 212 |
| 七、钼 | 214 |
| 八、钒 | 217 |
| 第三节 动力学法 | 219 |
| 一、测量方法 | 220 |
| 二、金 | 221 |
| 三、银 | 221 |
| 四、铂 | 225 |
| 五、钯 | 226 |
| 六、铀 | 229 |
| 七、铯 | 231 |
| 八、钼 | 232 |
| 九、钒 | 235 |
| 十、钼、钒的同时测定 | 236 |
| 第四节 容量法 | 238 |
| 一、金 | 238 |
| 二、银 | 243 |
| 三、铂族金属 | 245 |
| 第五节 原子吸收法 | 248 |
| 一、金 | 250 |
| 二、银 | 258 |
| 三、铂族金属 | 261 |
| 第六节 极谱法 | 271 |
| 一、金 | 271 |
| 二、银 | 272 |
| 三、铂族金属 | 273 |
| 第七节 发射光谱法 | 283 |
| 一、金 | 283 |
| 二、银 | 287 |
| 三、铂族金属 | 290 |
| 参考文献 | 302 |

第一章 概 论

贵金属是指钌、铑、钯、银、钼、铱、铂、金八个元素，在周期表上位于第五周期和第六周期，原子序数是44~47及76~79。它们的物理和化学性质接近，在火法试金富集的行为中有相似之处，所以把它们归纳在一起，统称为贵金属。其中钌、铑、钯、钼、铱、铂的性质更为接近，称这六个元素为铂族元素或铂族金属。贵金属的一些物理、化学常数列于表1-1中。

表 1-1 贵金属的一些物理、化学常数^[1]

| 名 称 符 号 | Ru | Rh | Pd | Ag | Os | Ir | Pt | Au |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 原子序数 | 44 | 45 | 46 | 47 | 76 | 77 | 78 | 79 |
| 原子量 | 101.7 | 102.91 | 106.40 | 107.87 | 190.20 | 192.22 | 195.09 | 196.97 |
| 原子结构 | 4d ⁷ 5s ¹ | 4d ⁸ 5s ¹ | 4d ¹⁰ 5s ⁰ | 4d ¹⁰ 5s ¹ | 5d ⁶ 6s ² | 5d ⁷ 6s ² | 5d ⁹ 6s ¹ | 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| 未成对电子数 | 4 | 3 | 0 | 1 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| 原 子 体 积 (厘米 ³ /克原子) | 8.3 | 8.3 | 8.9 | 10.3 | 8.4 | 8.5 | 9.1 | 10.2 |
| 原子半径 (Å) | 1.25 | 1.25 | 1.28 | 1.34 | 1.26 | 1.27 | 1.30 | 1.34 |
| 离子半径 (Å) | 0.69(+3) 0.67(+4) | 0.68(+3) | 0.80(+2) 0.65(+4) | 1.26(+1) 0.89(+2) | 0.69(+6) 0.88(+4) | 0.68(+4) | 0.80(+2) 0.65(+4) | 1.37(+1) 0.85(+3) |
| 第一电离势 (电子伏特) | 7.364 | 7.46 | 8.33 | 7.574 | 8.5 | 9.0 | 9.0 | 9.22 |
| 氧化态 | (4)3,2,6, 8,5,7 | (3),4,2, 1,-1 | (2),4,3,0 | (1),2 | (4),8,6, 2,3,5 | (4),3,2, 6,0 | (4),2,3, 0,5,6 | 5,(3),1 |
| 结晶结构 | 六方体 | 面心立方体 | 面心立方体 | 面心立方体 | 六方体 | 面心立方体 | 面心立方体 | 面心立方体 |
| 密度(克/厘米 ³) | 12.3 | 12.4 | 11.4 | 10.5 | 22.48 | 22.42 | 21.45 | 19.3 |
| 熔 点 (°C) | 2250 | 1966 | 1552 | 960.8 | 3000 | 2443 | 1769 | 1063 |

注：氧化态一栏中有()号为最稳定的价态。

贵金属具有优良的抗腐蚀性、稳定的热电性、优异的感光性、高温抗氧化性以及良好的催化性能，在工业上和实验室内被广泛应用，特别在国防、化工、石油精炼、电子工业上是不可缺少的重要原料。每年需要的贵金属量是很可观的，例如在硝酸生产中，用铂作催化剂，催化原料中的氢氧化氨为氧化氨，来制造硝酸，每年要耗损八吨铂，占铂年产量的14%^[2]。贵金属除了在工业上的用途外，还发现铂的一些络合物具有有效的抗癌性。其中特别是顺式二氯二氨合铂(Ⅰ)、顺式四氯二氨合铂等，能够有选择地结合于脱氧核糖核酸(DNA)，阻碍DNA的机能。由于铂族金属和金、银有很多方面的用途，促进了贵金属分析的发展。

贵金属元素在地壳中的平均含量很低，见表1-2。但是它们在某些矿床中较为富集。银

表 1-2 贵金属在地壳中的平均含量^[3]

| 贵 金 属 元 素 克 拉 克 值 | Ag | Au | Pd | Pt | Rh | Ir | Ru | Os |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 1×10 ⁻⁵ % | 5×10 ⁻⁷ % | 1×10 ⁻⁶ % | 5×10 ⁻⁷ % | 1×10 ⁻⁷ % | 1×10 ⁻⁷ % | 5×10 ⁻⁷ % | 5×10 ⁻⁶ % |

可达 $10^{-1}\%$ 以上，金在 $10^{-2}\%$ 以上，铂族金属可达 $10^{-4}\%$ 以上。

金矿有山金矿和砂金矿之分。山金矿多呈充填脉状，故亦称脉金矿。构成矿脉的填充物质以石英为主，也有方解石、重晶石、白云石。最常见的伴生矿物有毒砂、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辰砂、辉锑矿等硫化矿物，还有白钨矿、萤石等。砂金矿为原生金矿经风化搬运沉积而成。金也富集在某些铜矿床、黄铁矿床和砾岩中。

独立的银矿床较少，银常伴生在铜矿、铅锌矿和其它多金属的硫化物矿床中。

铂族金属主要富集在与超基性岩和基性岩有关的铜镍矿床、铬铁矿床和砂矿床内。铜镍矿床中所含的铂族元素以钯、铂为主，其次是铑、钌、铱、铱。铬铁矿中所含的铂族金属以铱、钌、铱为主。近年来在某些铜矿床、钼矿床和炭质页岩内的金属层位中也发现了有铂族金属，例如某地的砂卡岩铜矿的铜精矿中含钯高达1.6克/吨、铂0.3克/吨。

贵金属在矿床中存在的状态，大部分是以独立的矿物形式存在。在金矿床中，金的矿物以自然金为主。铂经常以铂矿的形式出现在铜镍矿或其他矿床中。贵金属矿物的比重很大。一般在10以上，也有比重达20左右的矿物，如自然金的比重在18左右，铱铱矿在20以上。贵金属在矿床中的品位很低，又是以比重大的独立矿物存在，矿物的粒度大小差异很大，如自然金，有大至几十公斤重的巨块，也有肉眼难辨的小块^[12]，这就决定了贵金属在矿床中和分析样品中分布的不均匀性，因此在分析取样时，贵金属在样品中的代表性应引起足够的重视。

地质、矿山部门的分析样品，由于采样的地点、层位不同，试样中所含的伴生矿物也不相同。为了便于火法试金的配料，按样品中矿物的组成，将试金样品分为四类，样品中以石英为主的，叫做硅酸盐矿；除含石英外，还有多量的方解石、白云石等碳酸盐矿物的样品，这些称为碳酸盐矿。含有较多量的黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿、毒砂等硫化物的样品，称之为硫化矿；这些硫化矿物经过长期的地质作用，氧化成氧化物，含大量金属氧化物的样品叫做氧化矿。

近年来在矿物学的研究中应用了电子探针技术，发现了许多新的贵金属矿物，从而对贵金属矿物了解得更多了。现将一些主要的矿物列于表1-3中^[4,7~11,13,14]。从表中了解贵金属矿物的组成、比重、可溶性、硬度等常数，对贵金属分析样品的取样、加工、溶解、分离都有帮助。

金、银的火法试金在国内外已有悠久的历史，12世纪英国已将灰吹法作为公认的检定方法，1343年法国提出了分金技术。在16世纪中期，在欧洲已有不少论述试金法的著作，其中记载的方法，接近于现在所用的方法。我国在15~16世纪明代的著作中已经详细地记载了与试金分析有关的金属铅定量捕集银的方法；铅银合金的灰吹法分离；金与银定量分离等技术。在《天工开物》中记载^[15]：“欲去银存金，则将其金打成薄片，剪碎，每块以土泥裹涂，入坩锅中鹏砂（即硼砂）焙化，其银即吸入土内，让金流出，以成足色。然后，入铅少许，另入坩锅内，勾出土中银，亦毫厘具在也”。这段记载说明了当时已经掌握了金与银的分离方法，以及明确地提出金属铅捕集银是定量的。关于灰吹法的应用，在明代著作《菽园杂记》^[6]中已有记载：“……次就地用上等炉灰^①，视铅驼（富银的银铅合金）大小，作一浅灰窠（即大灰皿），置铅驼于灰窠内，用炭围叠侧，扇火不住手……，

① 即木炭灰。相当于试金法鼻祖阿格里科拉（Agricola）时代作为灰皿原料的桦树灰。

表 1-3 常见贵金属矿物表

| 名 称 | 化 学 式 | 主要组分含量 (%) | 杂 质 组 分 含 量 (%) | 可溶性 | 比 重 (克/厘米 ³) | 摩氏硬度 |
|------------------------|--|--|--|-----------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 自然金 | Au | Au>80 | Ag4~15,混入少量Bi,Pt,Ir,Rh,Cu等 | 溶于王水 | 15.6~18.3 | 2~3 |
| 碲金矿 | Au, Te | | | 溶于王水,溶在硝酸中分解析出金 | 9.1~9.4 | 2.5~3 |
| 碲金银矿 ⁽⁷⁾ | Au, Ag ₃ , Te | Au 24.5 Ag 40.85 Te 33.26 | Cu 0.63, Fe 0.24, Hg 0.03, Se痕 | | 9.09 | 显微硬度 43~45 公斤/毫米 ² |
| 碲铅铜金矿 ⁽⁸⁾ | Au ₂ , Cu ₂ , Pb, Te | Au 40.7~50.5 Cu 7.46~11.8 Pb 16.7~22.5 Te 18.5~22.6 | Ag 0.63~3.05 Fe 0.14~0.24 Se 0~1.35 | | | 显微硬度 381公斤/毫 米 ² |
| 碲铅铁铜金矿 ⁽¹³⁾ | Au ₂ (Cu, Fe) ₂ (Te, Pb) ₂ | Au 60.50 Ag 2.79 Cu 13.17 Fe 0.85 Pb 12.13 Te 9.92 Se 0.09 | | | 14.12 | 显微硬度 212公斤/毫 米 ² |
| 硫金银矿 ⁽¹⁴⁾ | Ag ₃ AuS ₂ | | Cu≤4% | | 8.34 | |
| 硫金银矿 ^① | (Ag ₃ , Au) ₄ S ₂ | | | | 7.95 | 2.84 |
| 金银矿 | Ag, Au | Au20~28 其余为Ag | | | | |
| 自然银 | Ag | Ag74.12~ 95.02 | Cu 0.11~0.78, Ni0.01~2.02 Hg 0.18~4.0, As 0~9.11 Co 0.18~2.05, Fe 0.10~0.74 Mn 0.01~0.34, Ca 0.74~1.10 Mg 0.02~1.0 | 溶于硝酸 | 10.1~11.1 | 2.5~3 |
| 自然钌 ^② | Ru | Ru91.1~100 | | | | |
| 自然钯 | Pd | Pd 86.2~100 | Pt 0~1.6, Rh0~3 Pb 0~8.1, Os 0~0.7 Ru 0~0.2, Ir 0~0.2 Au, Ag, Cu少 | 王水硝酸 | 10.84~ 11.97 | 4.5~5.0 |
| 自然铂 | Pt | Pt 84~98 | Pd 0~7.9, Ir 0~5.0, Rh 0~1.4 Os 0~1.7, Sn 0~8.0, Fe 0~3.9 Ni 0~6.0, Au 0~4.5, Cu 0~1.6 Sb 0~4.9, W 0~5.2 | | 21.5 | 4.0~4.5 |
| 铁铂矿 | PtFe ₂ — Pt<2Fe | Pt 62.1~83.5 Fe 12~27 | Pd 0~3, Ir 0~3.8, Rh0~1.9 Ru 0~0.3, Ag 0~3, Au 0~3 Cu 0~5, Ni 0~7.3, Bi 0~3 Sn 0~1, W 0~1.8 | 王水 | 12~15 | 4.0~4.5 |
| 等轴铂铜矿 ⁽⁹⁾ | Pt ₄ Cu ₅ | Pt 68.5~73.8 Cu 28.5~31 | | | 14.5 | 3.5 |

续表 1-3

| 名称 | 化学式 | 主要组分含量 (%) | 杂质组分含量 (%) | 可溶性 | 比重 (克/厘米 ³) | 摩氏硬度 |
|----------------------------|--|--|--|----------------|-------------------------|----------|
| 伊逊矿 (又名铂矿) ⁽¹⁰⁾ | Pt 66.0 In 32.5 | | | 不溶于盐酸、硝酸、磷酸 | | |
| 铱铂矿 | Pt ₂ Ir—Pt ₁₂ Ir | Pt 48.3~77 Ir 7~27.8 | Ru 0~68, Pd 0~0.79, Rh 0~6.86 Os痕~11.5, Ag 0~1, Ni 0.86~4 Cu 0.01~3.3, Fe 0~11.6 | 不溶 | 17~19.5 | 4.13~5.9 |
| 铱铱矿 | IrOs—Ir ₄ Os | Ir 46.8~77.2 Os 18.0~49.3 | Ru 0~7.6, Rh 0~4.44, Pt 0~23.0 Au 0~痕, Pd 0~1.73, Fe 0~2.4 Cu 0~1, Ni 0~痕, W 0~3.0 | 不溶 | 17.1~21.1 | 6.9~7.1 |
| 铱铱矿 | Os>Ir— Os _{6.5} Ir | Os 41.8~86.5 In 12.3~48.9 | Ru 0~8.9, Rh 0~4.5, Pt 0~13.6 Fe 0~1.5, Cu 0~0.7, W 0~1.9 | 不溶 | 20.0~22.5 | 6.0~6.7 |
| 锡铂矿 | Pt ₃ Sn ₂ | Pt 63 Sn 21 | Pd 1.12, Cu 0.4, Fe 1.0 Ni 0.5, Au 0.1 | | | 3~4 |
| 铍钨矿 | Pd ₃ Sb | Pd 70.35~73 Sb 25~27.95 | In, Rh, Pt, Au, Ag Fe痕 Fe ₂ O ₃ 0.9 | 易溶于热王水 | 9.0~9.5 | 4~5 |
| 碲铂矿 | PtTe | Pt 54.8 Te 42.3 | | | | |
| 黄铋碲铂矿 | Pd(Te, Bi) | 富碲者 Pd 38.8~45.9 Te 36.1~38.0 Bi 17.2~20.1 富铋者 Pd 29.5~30.7 Te 25.4~28.9 Bi 37.2~40.4 | Pt 0~1.1 Pt 0~3.3 Sb 0~3.7 | | | 2.4~4.0 |
| 铋碲铂钨矿 | (Pd, Pt) (Te, Bi) ₂ | Pd 14.9~18.7 Pt 6.3~13.8 Te 54.8~60.0 Bi 8.6~19.1 | Ni 0.08~2.4 | | | |
| 铋碲镍钨矿 | (Pd, Ni) (Te, Bi) ₂ | 富钨者 Pd 11.5~14.4 Ni 1.7~5.3 Bi 43.0~56.0 Te 30.2~36.7 | Pt 0~3.8 | 溶于硝酸 | | |
| 砷铂矿 | PtAs ₂ | Pt 50.3~57 As 39.89~46.8 | Pd 0~痕, Rh 0~1.66, Cu 0~0.7 Sb 0~0.6, Fe 0~0.67, Sn 0~4 | 不溶 | 10.5~10.7 | 6.0~6.8 |
| 峨眉矿 ⁽¹¹⁾ | OsAs ₂ | Os 46.5~51.2 As ₂ 42.3~45.0 | Ru 3.1~4.6, Ir 0.4~1.1, Fe 0.2~0.3, Co 0.1~0.2, Ni 0.2~0.4 | 不溶于盐酸、硝酸、难溶于王水 | | |
| 硫钨矿 | RuS ₂ | Ru 61~67 S 31.79~38 | Os 0~3 Ir 0~1 | 不溶 | 6.99 | 7.5~8.0 |

续表 1-3

| 名 称 | 化 学 式 | 主要组分含量 (%) | 杂 质 组 分 含 量 (%) | 可溶性 | 比 重 (克/厘米 ³) | 摩氏硬度 |
|-------|---|---|-------------------------------------|-----|--------------------------|-----------|
| 硫铱钨矿 | (Ru,Os, Ir) ₂ S ₂ | Ru 18.0~38.1 Os 18.3~47.0 Ir 4.5~20.0 S 24.7~36.9 | | 不溶 | 7.71~7.76 | 6.65~8.0 |
| 硫铂矿 | PtS | Pt 77.1~85.6 S 12.93~17.5 | IrRu 0~0.6 Pd 0~5.9 Ni 0~4.53 | 不溶 | 9.5~9.52 | 5.4~5.6 |
| 硫铱钯铂矿 | (Pt,Pd,Ni)S | Pt 58.20~59.10 Pd 18.10~20.87 Ni 2.80~4.70 S 16.80~19.00 | IrRh等 0~0.42 | 不溶 | 10 | 6.1~6.8 |
| 硫铂钯矿 | (Pd,Pt)S | Pd 55.6~57.7 Pt 17.4~19.4 S 21.8~23.9 | | 不溶 | | 4.87~5.75 |

① 陈振玠等, 硫金银矿的发现和硏究, 1978。

② 林毓川等, 我国广东省发现自然钨, 1979。

铅性畏灰, 故用灰以捕铅, 铅既入灰, 唯银独存, 自辰至午 (六个小时), 方见尽银”。明代已能鉴定金、银合金中金的成色, 还掌握多种金与银定量分离的技术, 借此来提炼成赤金。在《墨娥小录》中记载了一种金与银的定量分离法^[5]: “分次庚 (庚即金), 以庚入甘 (坩) 锅中作计, 却以石灵芝、倭硫也为末, 每一两投入三钱触之, 放冷, 破坩取赤庚在底下, 其银气却被石灵芝触黑, 浮在面上, 取出入灰煎, 成花银, 如此则庚银都不析也”。在那时巧妙地利用银与硫在熔融状态时很快反应, 生成硫化银, 而金在熔融状态时不与硫起反应, 从而把银从金中除掉, 然后再用碳将硫化银还原成银, 作到了金、银的定量分离。

经典的火试金法随着科学技术的发展而发展, 近年来使用了放射性同位素来检查贵金属在试金过程中的行为, 可以直观地和精确地了解贵金属的分布, 从而设法减少贵金属在试金过程中的损失。发展更快的是试金法与各种先进的测试手段相结合, 并应用电子微量天平。原子吸收分光光度法、分光光度法、发射光谱法、动力学法或中子活化法测量贵金属, 灵敏度、精密度或准确度均有很大的改善, 已不能同日而语了。

金、银的湿法分析, 近年来有很大的进展, 出现了一些成熟的, 快速的分析方法, 并且普遍地应用于例行分析中。

铂族金属的发现较晚, 因此铂族金属分析在本世纪中期才蓬勃地发展起来。对经典的铅试金法富集铂族金属人们作了详细的研究, 并且又试验成功了捕集铂族金属的镍钨试金、铋试金、锡试金等新的试金方法。对于铂族金属的分离和测定, 人们也作了大量的研究, 最近几年仅在美国化学文摘上记载的有关铂族金属分析的文章, 每年就有几百篇。

我国对铂族金属分析的研究起步较晚, 但是经过十多年的努力, 已经在新的火法试金, 钨、钨的蒸馏, 催化极谱法和催化比色法方面取得了较大的进展, 出现了一批具有我

国特色的，水平较高的新方法。

参 考 文 献

- [1] 戴安邦, 沈孟长编, 元素周期表, 上海科学技术出版社, 1979.
- [2] 《稀有金属应用》编写组, 稀有金属应用(上册), 冶金工业出版社, 1973, 326.
- [3] 《岩石矿物分析》编写小组编, 岩石矿物分析, 地质出版社, 1974.
- [4] 中国科学院贵阳地化所, 铂族金属矿物表, 科学出版社出版, 1972.
- [5] 郭正谊, 化学通报, 1978 (4), 49.
- [6] 一冰, 文物, 1972(6), 40.
- [7] Шапур хамид, кристаллография, 1978, 23 3, 483-86.
- [8] Спиридонов, Э. М., ЗВМО, 1978, (3), 310-15.
- [9] 红石, 地球化学, 1976 (4), 240-43.
- [10] 于祖相等, 地质学报, 1974 (2), 202-14.
- [11] 任迎新等, 地质学报, 1978 (2), 163-67.
- [12] 黄超, 金属的骄子——金, 湖南科技出版社, 1979, 50 51.
- [13] Спиридонов, Э. М., Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Геология 1979, (1), 44-52.
- [14] Barton, M. D., Can. Min. 1978, 16, 651-57.
- [15] 宋应星(明代), 天工开物, 十四卷, 1637年.

第二章 贵金属及其与分析化学有关的化合物的性质

第一节 贵金属的物理化学性质

一、贵金属的物理性质

从性质上讲，金、银与铜有不少的相似性，它们同属于周期系中的同一副族。铂族金属的六个元素相互间也有许多相似的性质，同属于周期表第八族。按在周期表上的垂直位置，它们中间钌与铑、铑与铱钯和铂形成三对性质更为相近的元素。六个铂族元素又可分为两组，即轻铂族金属钌、铑、钯；重铂族金属铱、铱、铂。

由于金、银和铂族元素的电子层结构近似，因此，它们具有较为相似的特征，这就使得它们之间物理化学性质相似。金、银和铂族金属在无机分析化学领域中已成为一个独立的分支。

1. 金

金为美丽的金黄色金属，比重为19.3，它的熔点为1063°C，沸点为2700°C。金是唯一在高温下不与氧起反应的金属，在1000°C下将它置于氧中40小时，没有察觉到失重现象，而在1040°C下放置100小时，则仅损失0.02毫克/厘米²。金具有很大的可塑性和延展性，易承受机械加工，并有很高的导热、导电性能。

2. 银

银为白色金属，熔点为960.5°C，沸点为2212°C，富于可塑性并易于抛光。银在所有金属中具有最高的反射性能，相当于橙红色光谱的95%。有最好的导电性和导热性。

3. 铂族金属

六个铂族金属的物理性质相似，这些金属有很高熔点，难于挥发，金属表面呈亮灰色或灰色的金属光泽。铂族金属按比重可分为轻铂金属（钌、铑、钯）和重铂金属（铱、铱、铂）两类。铱与铱是最重的铂族金属，钯是最轻的。它们的熔点和沸点按元素周期表顺序（从钌到钯和铱到铂），从左向右逐渐降低；从上向下逐渐增高。二组中铱与钌的熔点最高。钯的熔点最低。铂族金属的沸点都非常高。钌和铱在有氧存在、强热下，很容易氧化成为四氧化物，而且具有挥发性，钌的挥发速度较慢，铱较快。铂（从1000°C开始）、铱和铑（从2000°C开始）由于形成挥发性的氧化物，也具有挥发性。

铱、钌和铑非常硬和脆。铱最硬。这种性质使得这些金属能研磨成粉末。铑象铱一样很难进行机械加工。铂和钯具有延展性，可以辗制和拉丝。铱仅当升温至红热时才能承受机械加工。

铂族金属的特殊性质是其表面具有吸附某些气体（尤其对氢）的性能，在粉末和胶体状态的金属其吸附能力大为增强。钯对氢的吸附能力很大；在室温下，1个体积钯能吸附900个体积氢。当吸附一定体积的氢时，因为金属形成了固态溶液，所以钯的晶格扩大。按照钯、铱、铑、铂、钌、铱的次序，它们对氢的吸附性能相对降低。钯中吸附的氢容易全部放出。这种特殊性质在工业上被利用来制造纯氢。

由于铂族金属（特别是钯、铂和钌）具有对气体的吸附性能，因此，在氢和氧的反应

中它作为催化剂。也有利用钼对氢的吸附性能制造超纯氢的。钼同样具有很高的催化活性，但钼作为催化剂容易使人中毒。

二、贵金属的化学性质

1. 金

金有良好的化学稳定性，它与盐酸、硝酸、硫酸均不起作用。但可以溶解于许多溶剂中^[1]，溶于铵盐存在下的混酸中，溶于砷金属氯化物和溴化物存在下的铬酸中。在25~150°C时金不溶于H₂SeO₄和H₂TeO₄中，但在300°C时可溶于H₂SeO₄中。金能溶解于KI+I₂、KBr+Br₂的溶液中，可溶于砷金属的硫氰化物溶液中，溶于熔融的K₄[Fe(CN)₆]+NaCl(1:2)中，还易溶于砷金属氰化物溶液、硫代硫酸盐溶液、硫脲溶液、亚砷基氯化物溶液中，金也能溶解在含Fe³⁺、Sn²⁺、Mg²⁺的盐酸溶液中，此性质已用于金矿样品的分析中。

对于金在某些溶剂中的溶解速度已有报导^[54]：王水溶解金的速度最快，碘-碘化钾溶液、氰化钾溶液次之，液溴、饱和溴水、饱和氯水稍慢。各种溶剂对金的溶解速度见表2-1。

表 2-1 溶剂对金的溶解速度^[54]

| 溶 剂 | 王 水 | 溴(干燥) | 饱和溴水 | 饱和氯水 | I ₂ -KI | KCN 0.1% 通空气 | KCN 0.1% 通纯氧气 | 王 水 |
|---|----------------|-------|------|------|--------------------|-----------------|------------------|-----|
| 温 度 (°C) | 22 | 室 温 | | 室 温 | 室 温 | 25 | 25 | 100 |
| 溶解速度 (毫克·分米 ⁻² ·日 ⁻¹) | 快 ^① | 1770 | 1750 | 1510 | 25000 | 1670 | 30300 | 快 |

试验条件：(1) 溶液体积25毫升；(2) 样品面积12.9厘米²；(3) 通气——自然对流。

① 在室温下10%王水中溶解速度为75毫克·分米²·日⁻¹，在浓王水中为129600毫克·分米²·日⁻¹。

在1075°C、1125°C、1250°C下，在空气中熔化金时，经1小时共损失的金相应为0.009%、0.10%和0.26%。含金95%的合金中，金的挥发决定于合金的第二组分，在1100°C时，其挥发从0.012%（纯金）到0.3~0.4%，（有5%Fe存在时）^[2]。金与许多元素很容易形成合金、如与铅、汞、锡、锑、铋、铜、银、铂、钯、铯等。

金原子中的电子分配为1S⁰ 2S² 2P⁶ 3S² 3p⁶ 3d¹⁰ 4S² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹⁴ 5S² 5p⁶ 5d¹⁰ 6S¹。金原子的外电子层有一个S电子，次层含不稳定的10d电子。它能放出一个或多个电子。所以金的氧化价可表现为+1、+2、+3、+5价。

金的特殊性能在于易于与含氧配位基、氨和胺、含硫配位基形成络合物。主要是形成内络合物。金形成络合物的趋势，很大程度上决定于相应离子的形成能（升华能与电离能的总和），并有与各种配位基形成共价键的倾向^[3]。

金的化合物中，经常遇到金的价态是+1和+3价。

已知Au⁺有许多稳定的化合物，如[Au(CN)₂]⁻很稳定。在弱碱性或碱性介质中，金的亚硫酸盐络合物也较为稳定，并已被应用在金的分析化学上。

金(Ⅲ)是很强的氧化剂。可形成许多稳定的化合物，尤其金(Ⅲ)的卤素化合物是金的分析化学基础。Au³⁺/Au⁰系统的标准氧化还原电位很高，其值等于1.5伏^[4]。AuCl₄⁻/Au系统的标准电位等于0.989伏^[5]。高的电位的元素难溶于酸，并且容易从其它化合物中还原为金属。金属电动顺序在金前面的多数金属，以及过氧化氢、一氧化碳、二氧化锡、三氯化钛、硫酸亚铁、亚硫酸、氧化铅、二氧化锰、碱金属和碱土金属的过氧化物、亚硝酸

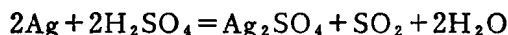
钠、胂和许多有机化合物如甲酸、草酸、EDTA、氢醌、甲醇、苯二胺、乙炔等均能将金(Ⅲ)还原为金属。这些性质在金的分析化学中普遍使用。

金的化学性质在其它文献中有论述^[1,6,55]。

2. 银

银属于不活泼的金属之一,常温下在空气中不被氧化。但升温或加压时可形成 Ag_2O 。银在熔融状态时能溶解大量的氧,甚至高达22个体积。骤然冷却,氧即迅速逸出。银即使在高温下与氮气和碳也不直接反应。常见银制品变黑,这是因为银受到空气中所含的硫化氢的影响,与硫化合形成黑色的 Ag_2S 。在室温下游离卤素与银反应很慢。

银不溶于盐酸和稀硫酸中。浓硫酸与银作用生成硫酸银和二氧化硫气体。反应方程式如下:



稀硝酸和浓硝酸与银作用生成硝酸银。与稀硝酸的反应按下列反应式进行:



银溶于浓硫酸或硝酸中而金则不溶,这是在试金分析中银和金分离的基础。

碱溶液与金属银不作用。在电动顺序中,银的位置近于氢。 $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ 各种反应的标准电位数值列于表2-2^[7]。

表 2-2 25°C时 $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ 的标准氧化还原电位

| 反 应 | 电 位 (伏) | 反 应 | 电 位 (伏) |
|--|------------|----------------------------------|------------|
| $Ag^+ + e = Ag$ | 0.7994 | $AgN_3 + e = Ag + N_3^-$ | 0.2933 |
| $\frac{1}{2}Ag_2O + H^+ + e = Ag + \frac{1}{2}H_2O$ | 0.1172 | $Ag_2S + 2H^+ + 2e = 2Ag + H_2S$ | -0.0362 |
| $\frac{1}{2}Ag_2O + \frac{1}{2}H_2O + e = Ag + OH^-$ | 0.3450 | $AgCl + e = Ag + Cl^-$ | 0.2223 |
| $Ag_2O + Hg = 2Ag + HgO$ | 0.2446 | $AgBr + e = Ag + Br^-$ | 0.0713 |
| $Ag_2CrO_4 + 2e = Ag + CrO_4^{2-}$ | 0.4468 | $AgI + e = Ag + I^-$ | 0.1521 |

在化学反应中银通常呈现为+1价,但也存在+2、+3价。如臭氧和过硫酸铵与 Ag^+ 作用可氧化至 Ag^{2+} 。已知的二氟化银 AgF_2 是由粉末状的金属银与氟互相作用而得到的。当电解 $AgNO_3$ 溶液时,在铂阳极上析出化合物 Ag_7NO_{11} ,这时部分银以 Ag^{2+} 形式出现。在6~11.5N $HClO_4$ 溶液中, Ag^{2+} 相当稳定^[8]。这个溶液应用在分析中可作为强氧化剂。

正三价的银,也同样存在,如在 Ag_2O_3 和 $KAgF_4$ 形式的化合物中,银是正三价的^[9]。

3. 铂族金属

铂族金属电离电位很高,在常温下,对许多化学试剂,如酸、碱和最活泼的非金属有很高的抗腐蚀能力。但是在一定条件下,它们可以同酸、碱、氧和卤素反应。铂族金属的反应程度大都取决于它们的分散程度,以及存在金属和合金中形成金属互化物的其它元素。通常存在的杂质金属大概在溶解过程中起着催化作用。

铂族金属在热处理过程中被钝化,这是由于在金属的表面形成一层稳定的氧化薄膜。

以“铂黑”形式存在的铂族金属最容易被溶解。海绵状和粉末状的铂族金属不容易溶解,致密状态的金属溶解得非常慢。

铂族金属有一种特殊的性质:当它们与比较活泼的金属熔融成为合金时,就有可能用

无机酸进行溶解。同铂族金属形成合金的金属有铅、锡、铋和铟。最常用的是金属铟。同这些金属生成金属互化物的有 RhZn_2 、 Rh_3Zn_2 、 PtZn 、 PdZn_2 、 RuSn_3 、 RhSn_3 、 IrSn_2 、 PtSn 、 Pt_3Pb 、 PtPb 、 PtPb_4 、 Rh_2Pb 、 Pd_3Pb_2 、 RhPb_2 、 AuBi 、 IrBi 、 Pd_5Bi_3 、 PtBi_2 、 RhBi_4 、 RuBi 、 OsBi ，等等。

为了溶解铑和铱，还可以加入适量的金、铂或金、钯，在高温下熔融成合金，然后用酸溶解。这种方法已在分析工作中得到了应用^[10]。

溶解铂族金属的方法有：1) 在酸或混合酸中溶解（主要用于铂、钯和由它们同铑、铱形成的合金）；2) 在酸性介质中以电解溶解；3) 氯化；4) 用碱金属或稀土金属的过氧化物熔融或烧结焙烧。

(1) 铂族金属对酸和其它试剂的作用

1) 铂。铂抗酸、碱的腐蚀性能良好，致密状的铂不与单独的无机酸起作用，熔融状态的碳酸盐、硫酸盐和卤化物对它略起作用。铂溶于王水，但它的溶解速度与它的状态有关。致密状的铂在王水中溶解缓慢，直径为1毫米的铂丝，要4~5个小时才能完全溶解。低温灼烧而成的海绵铂比较容易溶解在王水中，形成 H_2PtCl_6 。在硫酸中金属铂不溶解。但粉末状的“铂黑”能同沸硫酸作用。铂能被过氧化钠熔融分解。铅扣中的铂不被硝酸分解^[11]。

2) 钯。金属钯不同于其它铂族金属，可溶解于硝酸中，在同发烟硝酸作用时生成 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 。在稀硝酸（20%）的作用下得到亚硝基和硝基化合物。钯同样溶解于浓硫酸中，生成褐色硫酸钯溶液。

钯在王水作用下，可得到四价钯的化合物——氯钯酸（ H_2PdCl_6 ），将此溶液用盐酸煮沸还原为 $\text{H}_2(\text{PdCl}_4)$ 。

3) 铑。致密的金属铑在酸中几乎不溶解（包括王水在内的所有酸中），仅铑在呈很细的粉末状时才缓慢溶解在沸硫酸和王水中。当金属铑用碱金属焦硫酸盐熔融时，生成可溶于水的硫酸铑。在过氧化钠或有氧化剂（ NaNO_3 ）存在下，金属铑同碱熔融并且同氧化钡烧结生成水合的氧化铑（IV），将其溶于盐酸转变为铑的氯络合物。粉末状的金属铑和氯化钠混合在氯气流中加热到 400°C ，也能生成铑的氯络合物 Na_3RhCl_6 ，易溶于水及酸中。

金属铑同铅或铋熔融，并将该合金溶解于硝酸，也能将铑转入溶液中。粉末状金属铑与100~1000倍的过量的锡混合，在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 下熔融30~50分钟，熔融在石英或瓷器中进行。为了破坏熔融物上的氧化膜，分若干次加入氯化铵。熔块溶于浓盐酸中，过滤，粉末状的沉淀为铑与锡的金属互化物，用盐酸与水洗涤。将沉淀溶于少量的王水中，被溶解的锡从 6NHCl 中用乙醚萃取除去。用此法处理约1%的铑损失在盐酸溶液中。

4) 铱。铱和铑一样不溶于酸和王水中。金属铱用过氧化钠熔融或用氧化钡烧结，以后用盐酸浸取使其转入溶液，或者金属同氯化钠混合进行氯化，用水浸取而转入溶液。铱同碱和硝酸钠（或过氧化钠）氧化熔融后转入溶液中。由于在熔融后生成不稳定的四价铱化合物，在水中转变为蓝色水合氧化物的胶体溶液，用盐酸浸取生成铱（III、IV）的氯络合物。

铱同铑相反，同焦硫酸钠、铅和铋的熔融物不能转入溶液中。但是它同金属锡熔融以后生成的合金用盐酸和过氧化氢混合溶液处理而转入溶液。铱同铂形成富铂合金后可溶解