

金、銀及鉑族金屬的精煉

O.E. 茲發京采夫 著

徐廣生 林春梅 譯

О.Е.Звягинцев

АФФИНАЖ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ
Металлургиздат (Москва—1945)

金、銀及铂族金屬的精煉

徐广生 林春梅 譯

編輯：曾广誨

設計：赵香苓 魯芝芳

校對：合 人

1958 年 12 月第一版

1958 年 12 月北京第一次印刷 3,800 册

850×1168 • 1/32 • 200000 字 • 印张 $7\frac{22}{32}$ • 定价 0.95 元

中央民族印刷厂印

新华书店发行

书号 0922

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲 45 号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

本書敘述了金、銀及鉑族金屬（鉑、鈀、銨、銻、鐵、鈳）及其合金的物理、化學性質，並敘述了由粗金屬精煉出純金屬的冶金過程及操作實踐。最後，詳述了精煉的原料及純金屬的分析方法及其用途。

本書主要對象為從事貴金屬精煉工作的工程技術人員，並可供高等學校此類專業的学生作為教學參考書。

本書由林春梅、徐廣生合譯。

目 录

前 言

第 一 篇

金、銀及鉑族金屬化学性質概論

第一章	金	2
第二章	銀	6
第三章	鉑	10
第四章	鈀	24
第五章	銻	29
第六章	銻	33
第七章	銻及釷	37
第八章	貴金屬的合金	40

第 二 篇

金与銀的精煉

第一章	精煉的原料	58
第二章	金与銀的精煉方法	63
第三章	銀的電解精煉	72
第四章	金的電解精煉	88
第五章	金、銀的熔煉	99
第六章	金銀精煉工厂的厂房与全厂性設備	104

第 三 篇

鉑族金屬的精煉

第一章	精煉的原料	112
第二章	有关精煉鉑的历史資料	114

第三章	生铂的处理	118
第四章	电解镍阳极泥的处理	163
第五章	镍铤的制取和铂族金属制品的制造	176
第六章	铂族金属化合物及盐的制备	189

第 四 篇

精炼原料、半成品及成品的化学分析及物理试验

第一章	金、银及铂的矿石的分析	192
第二章	富砂铂的分析	192
第三章	氯化铤的分析及富砂铂溶于王水后 所得的一次不溶性残渣的分析	197
第四章	铜镍阳极泥的分析方法	201
第五章	精炼过的铂族金属化学分析法	207
第六章	某些铂族金属的分离方法	214
第七章	物理性质的测定	216

第 五 篇

金、银及铂族金属的用途

第一章	金和银的用途	218
第二章	铂族金属的用途	222
参考文献		232

第一篇

金、銀及鉑族金屬化学性質概論

金、銀及鉑統称为貴金屬，这是由于它們对氧化及其他化学剂作用方面具有惰性而得名。这一族金屬还有鈾、銻、釷、鉍及錒等，它們的化学惰性較小，在自然界中与鉑共生，可由矿石中与鉑一起提取。

金、銀及鉑族金屬的精炼是冶金学的一个部份。它包括金屬互相分离以及使制取的金屬达到用戶要求純度的一切技术操作与方法。这些操作与方法是根据对金屬及其化合物的了解以及有关冶金过程的物理化学原理而制定的。

显而易见，在各个不同时期中，对物理化学过程和金屬性質了解的程度是不尽相同的，同时对金屬純度的要求亦不同。因此，精炼技术的水平，过去經常变化，而将来也会不断发生变化的。在本書中作者的宗旨是闡明現今貴金屬的精炼方法与未来的发展方向。

貴金屬的物理化学性質用它們在 Л.И. 門捷列耶夫元素周期表中的位置最能表明。金、銀与銅相同，均在第一族的副族位置。因此，这三种金屬具有許多类似的性質。表 1 列举了这些性質中的某些性質。金是第一族至第八族的过渡元素，与鉑最靠近，恰象銀与鈾、銅与錒一样。

第八族六种元素（鉑、鉍、錒、鈾、銻及釷）組成一个群，称为鉑族金屬。

这一群金屬互相之間在性質上有很多共同点，同时，在自然界中多是共生的。

表 1

金副族各金屬的性質

金屬名稱	比 重	原 子 体 积	熔 点 °C	晶格参数 Å ^①
銅	8.93	7.07	1083	3.610
銀	10.50	10.21	960.5	4.077
金	19.26	10.11	1063	4.070

① 面心立方体

鉑族金屬又分为两个亚族：輕亚族——包括鈳、銻及鉍，其原子量由 101.7 到 106.7；重亚族——包括鐵、銻及鉑，其原子量由 191.5 到 195.23。

第一章 金

金色澤为金黃色，有光澤，在大气及水中稳定。这些性質使金从史前时代起就用作裝飾品和鑄币的材料。純金的延性和展性很强，可以制成細絲和薄到 0.1 微米的薄片而呈兰綠色。

1. 金的物理性質

金的主要物理性質如下：

原子量	197.2
原子序	79
18°时的比重	19.31
原子体积	10.11
熔点	1063.4°
沸点	2677°
負荷为 200 公斤时的布氏硬度	13.9
摩氏硬度	2.5

25°时的导电系数·····	41.6×10^4 [欧姆/厘米 ³] 的倒数
电阻温度系数 (25—100°) ·····	0.0035
比热·····	0.316
线胀系数 (0—100°) ·····	14.6×10^{-6}
0°时的传热系数·····	3.12瓦/厘米·度
结晶构造·····	面心立方体
晶格参数·····	4.070 Å
18°时的磁化系数 (以克计) ·····	-0.15×10^{-6}

金加热到熔点以上便显著挥发，生成黄绿色蒸气。将金的蒸气冷却时便结晶为肉眼可见的晶体。

在熔点 1063° 时熔融金的密度为 17.3，而固态金在此温度时为 18.2。这种性质是金在凝固时大量收缩的缘故。

在稀的金盐溶液进行还原与将金属在水中进行电喷雾时，可以获得稳定的胶状合金溶液。溶液的颜色取决于金属的分散度。含有粒度为 0.1—0.5 毫微米的细粒的溶液呈红色和绛红色。

在任何温度下，金与氧都不直接化合。盐酸、硝酸、硫酸、氟氢酸以及熔融碱类都不与它起作用。

2. 金的化合物

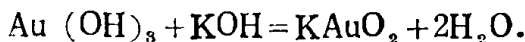
金溶于王水。游离卤素（氯、溴、氟）冷态时即与金起作用，在 150~200° 时作用更为强烈。

金的氧化物 常见的有：氧化金 Au_2O_3 ，是暗棕色粉末，由氢氧化物小心加热去水而得。将氧化金加热至 220° 易放出本身所含的氧。

金的氢氧化物 可由苛性碱类或碳酸碱类与三氯化金溶液作用而沉淀析出，即：



应避免过剩碱溶液的作用，因为金的氢氧化物易在其中溶解而生成金酸盐，即：

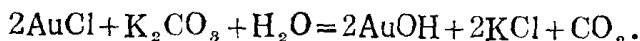


此时金的氢氧化物起着与酸酐一样的作用。

金酸鉀 的結晶可在真空中蒸发金酸鉀溶液而得。其分子式为：



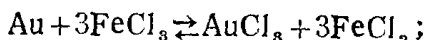
氧化亚金 Au_2O 是紫紅色粉末，由加热氢氧化亚金 AuOH 而得； AuOH 又可由碳酸鉀或硫酸鉀作用于氯化金制得：



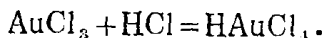
金的硫化物 Au_2S 及 Au_2S_3 与类似的氧化物相对应。 Au_2S 可用通硫化氢于氯化亚金或氰化亚金酸性溶液制取，为暗棕色粉末。 Au_2S_3 可于 10° 时通硫化氢于氯化金及氯化鉀复盐溶液中制取。

加热时硫化物分解为金及硫； Au_2S_3 在 $197 \sim 240^\circ$ 时分解。

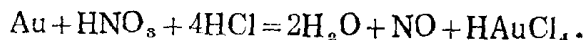
金的卤化物 分为两类： AuX 与 AuX_3 。气态氯在 $140 \sim 150^\circ$ 时作用于金粉可获得成份为 AuCl_3 的黄棕色吸水性物质，后者可溶于水及酒精。此化合物易挥发，在 $150 \sim 180^\circ$ 时升华。三氯化金水溶液含有化合物 $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ ，呈酸性反应。因而在此溶液中有絡离子 $[\text{AuCl}_3\text{O}]^-$ 存在。三氯化金亦可由金与氯化鉄或氯化銅作用而获得，其反应式为：



三氯化金溶于稀盐酸溶液，生成四氯絡金氢酸：



将金溶于王水并慢慢蒸发，最容易得到这种化合物。



四氯絡金氢酸結晶呈黄色針状，其組成为 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。在 120° 时水及盐类挥发，而化合物即轉为三氯化金。 HAuCl_4 是酸类，其盐类易于取得。鈉盐 ($\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 应用于摄影术中，为美化照片成棕色所用金黃調色液的組成部份。此酸的其他盐类亦常见，在所有这些化合物中金成絡离子形式 $[\text{AuCl}_4]^-$ 存在。在 180° 时将金氯化或将 AuCl_3 加热达到这一温度即生成氯化亚金 AuCl 。氯化亚金不挥发，从外表看来为檸檬黄色的无晶

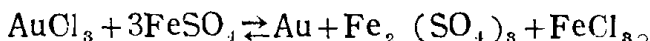
形粉末，其分解时化学方程式为：



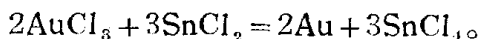
氯化亚金于室温下开始分解，如加热则更易分解。

氯化亚金不溶于水而溶于氨溶液及盐酸溶液。溶于盐酸时生成络酸 HAuCl_2 。

用硫酸亚铁极易将金从三氯化金，氯化亚金或四氯络金氢酸中还原：



其他还原剂（二氧化硫气体 SO_2 ）碲、硫、磷及砷可将金从金的氯化物溶液中还原出来。氯化锡作用于金的氯化物溶液时得出红色胶体的金，即：



这反应用于检验极稀溶液中的金（考氏紫色）。金的溴、碘化物与上述金的氯化物相似。

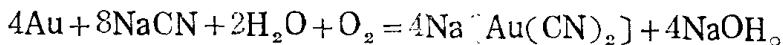
三溴化金 AuBr_3 可由溴水与金加热而得，是近暗黑色的针状结晶。三溴化金在 300° 时挥发为溴蒸气；几乎不溶于水中。三溴化金生成络酸 HAuBr_4 与重盐 MeAuBr_4 。式中 Me 代表金属。

溴化亚金 是将三溴化金加热到 115° 而制得的，为黄绿色粉末。

碘化金 是不稳定的化合物，与碘化铜一样按下式分解：



金的氰化物 常见的有一价及三价金化合物，但实际上只有一价化合物有意义，氰氢酸及其盐类溶液在有氧存在下可溶解金，反应式如下：



这个反应在由矿石提取金时有很大的实际意义。用同样方法可制取钾盐 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 及钙盐 $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ 。在所有这些化合物中金存在于络离子 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 中。

简单的氰化金 $\text{Au}(\text{CN})$ 与 $\text{Au}(\text{CN})_3$ 也是常见的。

值得指出，在大多数情况下，金存在于络离子中：

$[\text{AuClO}]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 等等, 几乎不成为正离子。因此, 由化学观点来看, 金属之王——金——似乎比金属更象非金属。

第二章 銀

銀的美观, 良好的耐磨性能, 延展性, 及其不仅在常温下对空气的稳定性为人所共知。在所有金属中, 銀对白色光线的反射性能最高。

1. 銀的物理性質

銀的主要物理性質如下:

原子量	107.880
原子序	47
比重	10.50
原子体积	10.21
熔点	960.5°
沸点	1955°
布氏硬度	32.3
摩氏硬度	2.7
25°时的导电系数	62.97×10 [欧姆/厘米 ³] 的倒数
电阻温度系数 (25—100°)	0.00427
比热	0.055
线胀系数 (0—100°)	19.8
0°时的传热系数	4.15瓦/厘米·度
結晶构造	面心立方体
晶格参数	4.077 Å
18°时的磁化系数 (以克計)	0.20×10^{-6}
对光线 ($\lambda = 5500 \text{ Å}$) 的反射性能	94%

2. 銀的化合物

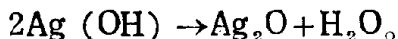
在化合物中銀成为一价阳离子。

銀的氧化物 将碱液傾入热的銀盐溶液中可得出棕色的氧化銀 Ag_2O 沉淀：



氧化銀 甚难溶于水中 (1 : 3000)，由于 Ag^+ 及 OH^- 离子的生成而成碱性溶液。此反应表明金与銀的区别。銀比金具有更为明显的金属性质，不生成金所具有的两性氧化物。

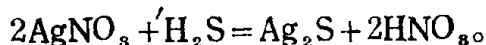
銀的氢氧化合物 不稳定。在 60° 时分解：



当加热至高于 250° 时， Ag_2O 分解成为金属銀及氧。

熔融状态的銀溶解相当多量的氧（超过其体积 20 倍），后者在金属凝固时逸出。因而，在迅速冷却时，在金属表面生成瘤状物并可能产生噴溅现象。固态时氧在銀中的溶解度极小（小于 1 体积）。

硫化銀 可由硫化氢作用于銀盐溶液制得：

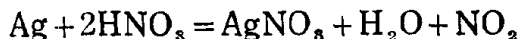


硫化銀为黑色。将硫化氢作用于銀件表面亦生成此化合物。硫化銀也可由銀与硫共熔而制得。在自然界所见到的硫化銀为輝銀矿。

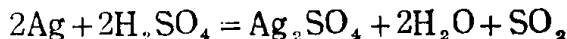
銀易溶于硝酸及浓硫酸中：



(稀的 HNO_3)；



(浓的 HNO_3)；



(仅于加热时发生)。

在加热时第三种反应进行頗速。

硝酸銀 或苛性月一屬菱形系結晶。 AgNO_3 甚溶于水： 20° 时

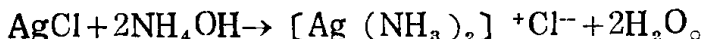
在饱和以 AgNO_3 的水溶液中含 68.3%，在 50° 时含 80.0%； 100° 时含 90.1%；在 100 克饱和酒精溶液中含有 25 克。硝酸银在 200° 时熔化，在光线作用并与有机物接触下，此种盐即还原，分解出黑色粉末状的金屬銀；硝酸银售品呈結晶状或为棒状熔合体，棒状硝酸银在医药上应用时称为“爆石”（“адский камень” 或 “lapis infernalis”）或“苛性月”（ляпис）。

硫酸银 为可溶于水的无色化合物。由水溶液可制得結晶状物。

銀在浓硫酸溶液中結晶出酸式盐 AgHSO_4 ，此盐遇水分解。

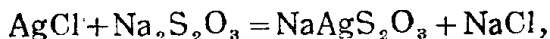
銀的卤化盐 AgF ， AgCl ， AgBr ， AgI 由相应的卤氢酸与硝酸银溶液进行复分解反应而成。只有氟化银可溶于水，其他卤化物皆不可溶而呈渣状沉淀物沉落。 AgCl 为白色沉淀； AgBr 及 AgI 为黄色。銀的卤化物遇光分解出游离元素。此性质已为摄影术广泛采用。

氯化银 实际上不溶解于水。在 25° 时 AgCl 在水中的溶解度占总量的 $2.11 \times 10^{-4}\%$ ； 100° 时溶解度增长至十倍， AgCl 溶解于盐酸生成絡合物 $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ ，并甚溶于氨溶液中生成絡合物：

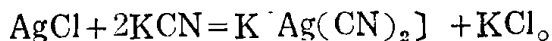


所得一氯化二氨絡銀在水中易溶。溶液靜置时氨漸漸挥发；氯化银沉降为形状良好的結晶体。

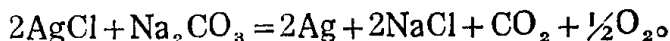
硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 亦与氯化银作用而得可溶于水的复盐：



銀与氰盐作用时以类似反应生成可溶性盐。例如：



氯化银与碳酸钠共溶时分解：



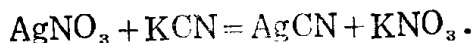
此反应用于由銀的氯化物制取金屬銀。

氯化银于 455° 时熔化，冷却凝固成可用刀割开的松体——

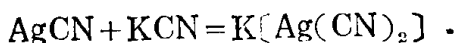
角銀 (Поровое серебро)。

溴化銀及碘化銀 与氯化銀性质相同，其区别仅为与氨液及硫代硫酸盐的作用困难，且碘化銀与氨不起作用。

氰化銀 AgCN 由下列反应制取：

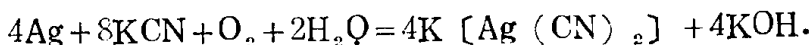


氰化銀不溶于水，但在过剩的氰盐溶液中易溶解生成氰的絡盐：



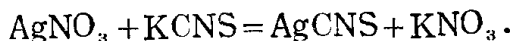
其他銀的二氰盐 $\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ ，及 $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 等亦由类似方式生成。

在氧存在时金屬銀溶于氰盐，生成銀的二氰盐：



此反应由矿石提取銀时应用。

硫氰化銀 由下列反应取得：

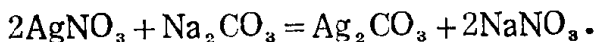


硫氰化銀不溶于水；在硫氰盐溶液中溶解生成 $\text{Me}[\text{Ag}(\text{CNS})_2]$ 类型的硫氰化物的絡盐。式中 $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ 等。

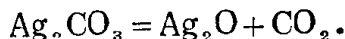
鉍酸銀 Ag_2CrO_4 ，为紅色，实际上不溶于水而溶于氨水及硝酸。

重鉍酸銀 Ag_2CrO_7 为紅棕色，可溶于氨及硝酸中。

碳酸銀 Ag_2CO_3 ，白色，于下列反应时沉淀：



煮沸时，由于部分分解而变为黄色：



将乙炔通入碱性硝酸銀溶液中可得銀的乙炔化物或碳化銀 AgC_2 。碳化銀具有爆炸性。在干燥状态甚至在研钵中作寻常研磨也会爆炸。

第三章 鉑

鉑为白色、具有光澤之金屬，其外观与銀有些相似，因而得名为「latina」（西班牙文中鉑名为《类銀》）。鉑于十六世紀为西班牙人在南美洲发现，于 1735 年首先为傑·瓦尔拉氏所报导。

1. 鉑的物理性質

鉑的物理性質如下，

原子量	195.23
原子序	78
比重	21.40
原子体积	9.12
熔点	$1773.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$
沸点	約 4300°
当負荷为 100 公斤及測球直径	
为 10 毫米时的布氏硬度	23.8
摩氏硬度	4.3
25°时的导电系数	9.2×10^4 [欧姆/厘米 ³] 的倒数
100°时的导电系数	7.2×10^4 [欧姆/厘米 ³] 的倒数
25°时的电阻系数	10.9×10^{-6} [欧姆/厘米 ³]
电阻溫度系数 (25—100°)	0.004
比热	0.316 卡/度
0°时綫胀系数 (0—100°)	9.1×10^{-6}
0°时的导热系数	0.70 瓦/厘米·度
結晶构造	面心立方体
晶格参数	3.903 Å
18°时之磁化系数 (以克計)	$+1.02 \times 10^{-6}$

鉑硬度为 23.8，接近于純銅的硬度 28。純鉑的延性甚强与金的延性相近。由一克鉑可以伸拉成約 500 公里长的綫。鉑如不純，則硬度大为增加，延性降低。

鉑的热膨胀系数与玻璃甚为接近。

純鉑的机械性能于 1100° 退火时情形如下：极限强度 $1687-1546$ 公斤/厘米²。弹性极限 $703-372$ 公斤/厘米²，伸长率 30%，横截面收缩率 83%。鉑在机械加工时有显著冷硬现象。

鉑可制成碎粒（粉末或黑粒）和制成海绵状物体（烧结粉），由于具有很大的表面积，此种黑粒能够吸收（吸附）气体。因此，在常温时可以吸收超过其本身体积 114 倍的氢。温度升高时吸附性更强。鉑在熔融状态下溶解气体，此气体于鉑液冷却时放出而使鑄錠成为多孔和空心状。

黑粒、海绵体、甚至金属鉑都有加速许多化学反应的性能。由于这些性质，在许多化学生产中（在硫酸生产及氨的氧化等）采用鉑作为接触剂。

鉑可制成不同乳浊程度的稳定的胶体溶液。

鉑的极其可贵的性质是对酸类的惰性关系。盐酸、硝酸、硫酸及有机酸在冷态时均不与鉑起作用。加热时，只有硫酸稍微作用于鉑。只有王水可在热态及冷态下溶解鉑。

熔融的碱及氰化钾能侵蚀鉑；因此不能放在鉑皿中熔化。

碱的水溶液不与鉑起作用。

2. 鉑的化合物

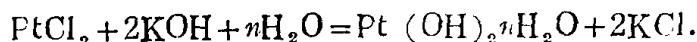
鉑对化学药剂是极端惰性的。但是当转为化学结合状态时却有为数颇多的化合物。

鉑与氢不生成稳定成分的定型化合物。只是将氢吸收而成为可变成成分的氢的固溶体。

鉑与氧生成如下的化合物： PtO ， Pt_2O_3 及 PtO_2 。

氧化亚鉑 PtO 为紫色粉末，溶于浓硫酸及浓盐酸。加热时，又重新分解为其组成的元素。

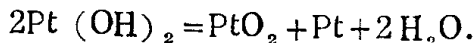
氢氧化亚鉑 是有的，按下式而获得；



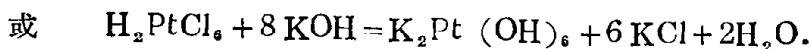
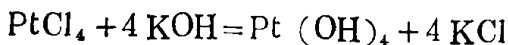
氢氧化亚鉑甚易生成胶体溶液。在烘干时氢氧化亚鉑失去水分而转变为 PtO 。

三氧化二铂 Pt_2O_3 与 Fe_2O_3 相仿，此棕色粉末可溶于浓盐酸，由过氧化钠与其他氧化物使金属铂氧化而得；它与水作用生成不稳定的氢氧化合物 $\text{Pt}(\text{OH})_3$ 。

二氧化铂 PtO_2 为黑色粉末，不溶于酸类。将 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 加以过剩碱煮沸得到二氧化铂，其反应式如下：



如仔细将碱（不过剩）加入氯化铂溶液中，则生成 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ，其反应式如下：



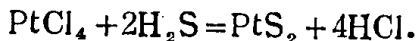
$\text{Pt}(\text{OH})_4$ 为棕色，是两性氧化物（两重性——酸性及碱性）。与水结合成为 $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ，此化合物与碱作用生成盐类 $\text{Ng}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ，而与硫酸作用则生成硫酸铂 $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ 。

对氧而言，铂的原子价为二价，三价及四价。二价及四价化合物稳定，三价化合物不稳定。

铂的硫化物呈稳定形态。

硫化铂 PtS 可用一定份量的硫与海绵铂在 $950 \sim 1240^\circ$ 共熔而制得。此棕色粉末的比重为 0.9，不溶于酸类及王水。

二硫化铂 PtS_2 由硫化氢或硫化钠溶液与四价铂的卤化物溶液作用获得：



二硫化铂为黑色沉淀，比重为 5.3，溶于王水。

铂的卤化物有以下几种： PtX_2 ， PtX_3 及 PtX_4 。

铂的氯化物可由气态氯作用于铂制得。

在常压及温度低于 370° 时，获得带褐棕色的四氯化铂 PtCl_4 。在 370° 时成为暗绿色的三氯化铂 PtCl_3 ，再加热至 435° 时分解为氯及绿棕色的二氯化铂 PtCl_2 。继续加热至 582° 时氯完全逸去而剩下金属铂。

PtCl_2 的比重为 5.9，不溶于水而溶于稀盐酸。