

54.4189
352

铂族金属和金的 化学分析指南

[苏]C.И.金兹布尔格 等 著

杨丙雨 范建民 刘传胜 译

陈 运 生 校

zk602/03



重印说明

《铂族金属和金的化学分析指南》一书，是一本实用性很强的专著手册，对从事贵金属工作的同志极为适用。该书苏联于1965年出版，同年长春黄金研究所组织杨丙雨（译第一、二、三、五章），范建民（译第四章），刘传胜（译第六、七章）译出初稿，经朱忠洪，杨丙雨校对润色后油印出版。1965年油印本与国内有关单位交流后，受到贵金属研究和分析的同志普遍欢迎。纷纷来函索购，但因印数少（500册）难以满足要求。后与冶金工业出版社联系，本书被列入该社1966年出版计划，并请西北大学陈运生教授对译稿全面校对，再由杨丙雨同志加工统稿。后因“文化大革命”而夭折。1969年冶金工业出版社因“准备打仗”把原稿退给译者保存。

“文革”期间，云南省某地质单位根据油印本私自刻印交流，这种手法虽欠妥，但由此可见本书的适用程度。

近年来，随着“开放搞活”政策的推行，开发、生产、回收贵金属受到国内各方面的重视，但有关这方面的书籍资料实难满足事业发展之需。冶金部秦岭金矿化验室出版本书除满足国内同行急需外，还弥补了“十年动乱”中国内贵金属分析文献的“空白”这次重印，为方便排版，将每章后的参考文献集中排印书末。译稿至今已二十余年，虽经沧桑，但仍有其实用参考价值。因译者水平所限，错误难免，请指正是幸。

译者1988年1月

43467

前 言

铂族金属和金在工业技术上应用范围的扩大，及铜镍冶金生产和精炼厂产品与原料中对贵金属含量计算的需要，引起了人们对贵金属分析化学越来越大的兴趣。

在一般的化学分析指南中，贵金属分析占的篇幅很小，而有关这些问题的专门书籍又缺少。同时，铂族金属与金的分析是分析化学中最困难的课题之一。因为铂族金属和金的化学性质近似，在分析中所用的多数试剂又无选择性，欲将金属制成溶液也很困难，而且贵金属都有形成稳定络合物倾向。在分析溶液中，贵金属通常是以络合物的形式出现，这些络合物的组成和稳定性起着非常重要的作用，经常决定分析进行的成败。应该看到，在分析中所用到的化合物稳定常数和热力学数据，几乎完全没有。所以，贵金属溶液中所进行的反应很难控制。因此，本书汇集了铂族金属分析领域中工作过的实验者所得的观察结果和实验方法，这些对分析实践极为有益。

由于化学反应有络离子参加，为了准确地进行分析，必须了解被分析金属络合物的化学性质。所以，本书中特别注意铂族金属与金的化学性质。著者们给予自己的任务是强调这些彼此共生的元素在化学性质上的不同之处与相同之处，并注意到贵金属溶液中所进行的复杂的化学过程。在叙述这

些问题时，曾参考了有关专著，一般参考书及无机化学手册。

本书反映了1963年以前的铂族金属与金的化学分析状况。书中包括有重量法、容量法、比色法（分光光度法）、极谱法、层析法及萃取法。书中没有详述光谱法和试金分析法，因为它们的文献很多，也没有详述铂族金属和金的超微量测定法（动力学法和放射活化法），因为它们在近几年来才开始发展。书中每章后均列有详细的文献目录，它们反映了贵金属分析在这些领域内的工作情况。

著者们较详细的叙述了自己拟定的或经自己验证过的方法。此外，有些分析方法是根据现有文献资料编写的，因而，叙述得不够详尽。

每章后所列的文献目录，有些著作没有编入本书。

铂族金属化学分析的很多问题仍未得到解决，还需要做进一步的研究工作。所以，书中在很多地方给出了在这种或那种情况下可以利用的几个分析方案。

著者们认为在本书中叙述银的分析方法是没有必要的，因为这个金属的测定一般是没有什么困难的，并且在一般的分析化学书中讲得都很详尽。银与其它元素的一些分离方法及其在含有贵金属的复杂材料中的测定，将在书的相应章节中提到。

本书原由已故的苏联科学院通讯院士H. K. 波舍谢尼崔组织编写，后由其实验室的同事们所完成*。

著者们希望，本书能使广大的分析界对贵金属分析领域更加了解，并对在这方面工作的化学家也有所裨益*。

* 编写分工和谢词省略——译者。

目 录*

前 言

第一章 铂族金属和金的一般概况	1
含贵金属的矿物和原料.....	1
铂族金属和金在周期表中的位置.....	2
金属的物理性质.....	5
金属与酸和其它试剂的作用.....	8
铂族金属和金的氧化还原性质.....	10
第二章 分析中被利用的铂族金属和金化合物的性质 ...	19
卤络合物.....	19
铂(19) 钯(21) 铑(23) 铱(24) 钌(25) 锇(28) 金(30)	
氧化物和氢氧化物.....	32
铂(32) 钯(33) 铑(33) 铱(34) 钌(35) 锇(36) 金(37)	
硫化物.....	38
铂(38) 钯(39) 铑(39) 铱(39) 钌(40) 锇(40) 金(41)	
亚硝酸根络合物.....	41
铂(41) 钯(42) 铑(42) 铱(43) 钌(43) 锇(44) 金(44)	
硝酸根络合物.....	44
铂(45) 钯(45) 铑(45) 铱(45) 钌(46) 锇(46) 金(46)	
亚硫酸根络合物.....	47
铂(47) 钯(48) 铑(48) 铱(48) 钌(48) 锇(48)	

•原书部分章节目录过简,译者代为补入,以利查阅。

硫酸根络合物	49
铂 (49) 钯 (50) 铑 (50) 铱 (51) 钇 (52) 铈 (52) 金 (52)	
高氯酸盐	53
氰络合物	53
铂 (54) 钯 (54) 铑 (55) 铱 (55) 钇 (55) 铈 (55) 金 (56)	
硫氰络合物	56
铂 (57) 钯 (57) 铑 (58) 铱 (58) 钇 (58) 铈 (59) 金 (59)	
氨络合物	59
铂 (60) 钯 (60) 铑 (61) 铱 (61) 钇 (61) 铈 (61) 金 (61)	
铂族金属和金同氯化亚锡或溴化亚锡的化合物	62
同有机试剂的络合物	62
胍 (63) 氨基络合剂 (64) 邻二氮菲 (67) 硫脲 (67)	
2 巯基苯并噻唑 (69) 巯基剂 (70) 2 巯基苯并咪唑	
(71) 二硫代氨基甲酸盐 (72) 二硫脲 (75) 二乙基	
二硫代磷酸 (76)	

第三章 铂族金属和金的定性化学分析 78

铂	79
钯	80
铑	82
铱	84
钇	86
铈	88
金	89
贵金属溶液的定性分析手续 (流程 1)	93
铈的蒸馏 (93) 钇的蒸馏 (96) 金的测定 (96)	
铂和铱的测定 (96) 钯和铑的测定 (97)	

借纸层析法分离和定性测定贵金属.....	99
第四章 铂族金属和金的定量测定方法	101
概 述.....	101
铂族金属和金的溶解方法与标准溶液的制备.....	101
铂族金属和金制成氯络合物的方法 (110) 铂族金属氧 化物的还原 (112)	
重量法.....	115
铂的测定 (115) 钯的测定 (119) 铑的测定 (123)	
铱的测定 (128) 钌的测定 (134) 锇的测定 (136)	
金的测定 (139)	
容量法.....	143
铂的测定 (144) 钯的测定 (149) 铑的测定 (152)	
铱的测定 (155) 钌的测定 (159) 锇的测定 (161)	
金的测定 (163)	
比色法.....	170
铂的测定 (170) 钯的测定 (177) 铑的测定 (182)	
铱的测定 (188) 钌的测定 (193) 锇的测定 (197)	
金的测定 (200)	
极谱法.....	205
铂的测定 (206) 钯的测定 (208) 铑的测定 (211)	
铱的测定 (214) 钌的测定 (215) 锇的测定 (218)	
金的测定 (219)	
光谱法.....	222
超微量铂族金属的测定方法.....	223
动力学法 (224) 放射活化法 (224)	
第五章 铂族金属和金的分离方法	226
化学法.....	226

从其它铂族金属中分离钨和钨及它们的分离 (226)	金
与其它金属的分离 (230)	钨与其它铂族金属的分离
(231)	水解法分离铂与钨、钨和钨 (232)
用还原	法从钨和钨中分离铂、钨和金 (233)
钨和钨的分离	(237)
萃取法.....	242
金与铂族金属的分离 (243)	钨与钨的分离和钨从铂族
金属中的分出 (245)	从其它贵金属中分离钨 (246)
铂、钨和钨的分离 (247)	铂、钨和金的分离 (247)
铂、钨与钨、钨的分离 (248)	钨和钨的分离 (250)
层析法.....	253
铂族金属的离子交换分离法 (253)	分配层析法分离
铂族金属 (257)	
第六章 铂族金属和金的富集及其与伴生元素的分离	260
试金富集法.....	261
化学富集法.....	263
铂族金属和金的沉淀 (263)	用沉淀贱金属的方法使其
分离 (265)	用溶剂处理试料分离杂质 (266)
用离子交换法富集贵金属.....	267
铂、钨、钨、钨与铜、镍、铅、铁、碲的分离 (267)	
钨与铜、镍、铁的分离 (268)	用阴离子交换剂从盐
酸或氰化物溶液中富集少量金 (268)	
贱金属与铂族元素的萃取分离.....	270
第七章 含贵金属原料的分析	271
含贵金属的各种原料制成溶液的方法.....	272
矿泥、精矿和其它原料的溶解 (272)	合金的溶解
(273)	

天然原料的分析.....	274
重砂铂的分析 (274) 钨铀矿的分析 (278)	
铂精矿和其它“富料”的分析.....	282
铂精矿中铂族金属和金的测定方法 (282) 银珠的分	
析 (292) 铅扣 (粗铅) 的分析 (295)	
贵金属合金分析.....	297
金铂合金的分析 (297) 铂铱合金的分析 (298)	
铂铑合金的分析 (299) 铑银合金的分析 (300)	
铑铑合金的分析 (301) 铑铑合金的分析 (302)	
精炼金属的分析.....	302
精炼铂中杂质的测定 (302) 纯铑中铂的测定 (305)	
铑中杂质的测定 (305) 海绵铑中杂质铁、铂、铑和钌	
的测定 (307) 精炼钌中铂族金属杂质的测定 (307)	
金属铑中杂质的测定 (308) 金中杂质的测定 (308) 精	
炼银中铂、铑和金的测定 (314)	
参考文献.....	319

第一章 铂族金属和金的一般概况

含贵金属的矿物和原料

铂族金属（铂、钯、铑、铱、钌和锇）在天然原料中通常相互伴生。它们以金属形式出现在含有金、铁、铜、镍、钴等多数天然合金中。在铬铁矿、菱镁矿、钛铁矿、尖晶石、锆石和石英形成的冲积层中，经常含有天然铂（75—85%），它以白色或灰色的颗粒（比重16—19，硬度4—4.5）存在，可溶于王水中。这些矿砂中也发现铱铑矿，它以白色或灰色的硬质扁平颗粒的形式或者以六方系的晶体形式出现（比重19—21，硬度6—7）。以主要组份（铱和铑）含量的多少而分为两种不同的矿物：亮铱铑矿（主要是铱）和暗铱铑矿（主要是铱）。在铱铑矿中有时还伴生有金。除了矿物的主要成分（70—90%）铱和铑外，还含有钌、铂、铑及少量铁和铜。铱铑矿不溶于王水。

与天然铂同时出现的还有金属钯及铂铑矿，后者是铂和铑按不同比例组成的天然合金（比重22，硬度6—7）。自然金中含有铜、银、钯和少量铑。

在自然界中，铂族金属也能与砷、硫、锑以化合物形式存在。这样的矿物主要存在于硫化铜镍矿中。如硫钌矿 RuS_2 是较稀少的矿物，黑色，含少量铱（比重7，硬度7.5），硫铂矿 PtS ，灰色，具有金属光泽；砷铂矿 PtAs_2 ，

锡灰色（比重10.6，硬度6—7），硫镍钯铂矿(PtPdNiS)，能溶于熔融的酸式硫酸盐中；锑钯矿 Pd_3Sb 为易碎的灰色矿物，能溶于王水。表1中列出一些铂族金属矿物的组成。

工业上制取铂族金属的主要来源是砂矿（乌拉尔[苏]，哥伦比亚[美]，阿拉斯加[美]，南非）及硫化铜镍矿（加拿大，苏联、美国、南非）。当加工这些矿石时，在电解精炼铜和镍的过程中于阳极泥里提取铂族金属。

天然原料的化学分析对象经常是重铂砂和锑钯矿。

通常以试金—光谱法进行铜镍硫化矿的分析，其中铂族金属的含量仅为克/吨量。贫矿经机械富集后得到的精矿用试金光谱法分析，或者用化学方法分析。大多数矿物原料加工后的产品及半成品都要分析铂族金属和金，例如：铜和铜镍泥渣；精炼产品；用于各种工艺领域内及用于装饰和牙医业中的纯贵金属和贵金属合金；锍和其它铂金属的镀品；催化剂；污水等等。

上述的研究对象说明，从事于铂族金属分析方面工作的化学家要研究贵金属的含量及它们的各种各样的组成比，因此，必须利用并掌握不同的分离和测定这些元素的方法。

“贫”料的分析：常与铂族金属的富集过程，或从分析物料中占绝对多数的贱金属（如铜、镍、钴、铁、锡、砷、碲和硒）中分离出贵金属的方法相结合。

铂族金属和金在周期表中的位置

铂族金属和金是Д.И.门捷列夫元素周期表的第五和第六长周期中的元素。这些元素的化学性质近似之点可从其电

一些铂族金属矿物的组成

表1

矿 物	组 成 %										
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os	Au	Fe	Ni	S	As
铂 铁 矿 (Pt, Fe)	71-79	0.1-0.5	痕	0-4.5	—	—	—	12-20	—	—	—
粗 铂 矿 (Pt, Fe)	80-88	0-0.5	—	0-7.0	—	—	—	5-11	—	—	—
钯 铂 矿 (Pt, Pd)	55-91	7-40	—	—	—	—	0-3	—	—	—	—
暗 铱 钨 矿 (Os, Ir)	0-0.2	—	4-5	17	—	68	—	—	—	—	—
亮 铱 钨 矿 (Os, Ir)	0-5.5	—	0-7.7	47-77	—	21-50	—	—	—	—	—
砷 铂 矿 (Pt, As ₂)	52-56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40-41
硫 钨 矿 (RuS ₂)	—	—	—	—	65-67	0-3	—	—	—	32-33	—
硫 铂 矿 (PtS)	80-83	0-4	—	—	—	—	—	—	痕	14-17	—
硫 钨 钯 铂 矿 (Pt, Pd, Ni, S)	58-59	18-21	—	—	—	—	—	—	3-5	17-19	—

子层壳的结构和外层电子的排列来解释（表2）。

铂族金属和金原子的电子结构 表2

44 Ru	45 Rh	46 Pd	
1 (5s)	1 (5s)	0	
15 (4s ² 4p ⁶ 4d ⁷)	16 (4s ² 4p ⁶ 4d ⁸)	18 (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰)	
18	18	18	
8	8	8	
2	2	2	
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au
2 (6s)	2(6s)	1 (6s)	1 (6s)
14 (5s ² 5p ⁶ 5d ⁶)	15(5s ² 5p ⁶ 5d ⁷)	17 (5s ² 5p ⁶ 5d ⁹)	18 (5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰)
32	32	32	32
18	18	18	18
8	8	8	8
2	2	2	2

所有铂族金属和金均具有d—电子层，这就决定了这些元素是变价的，并有形成络合物的性能和趋势。从表2可以看出，金的电子层壳结构近似于铂族金属的电子层壳结构。因此，金与铂族金属具有共同的特征。Д.И.门捷列夫当时就认为金在周期表中可以放在第一族，同时也可以放在第八族。所有六个铂族金属的化学性质相近。在周期表中上下对应位置的元素最为相似：钨和钼；铪和锆；钽和钽。横列次序相邻的元素在性质上就有很大的不同。金按其性质来说比

较近于铂和钯。

铂族金属在化合物中有不同的氧化态。最可能的和最具有代表性的氧化态在周期表中从上至下和从右至左而增大（表3）。

铂族金属的价态特征

表3

Ru II, III, IV, V	Rh III	Pd I, II
Os II, III, IV	Ir II, III	Pt I, II

金属的物理性质

铂族金属的物理性质彼此相似（表4）。都是熔点很高，难于挥发且具有不同色调的亮灰色金属。按比重铂族金属可分为轻金属（钌、铑、钯）和重金属（铱、铂、金）。熔点和沸点在两个三元组中（从钌到钯和从铱到铂）从左向右减小，在周期表垂直方向上来说，从上向下增加。最难熔的为铱和钌，最易熔的是钯。在高温下可看到铂、铱、铑和钌挥发。钌在空气中强热时，由于形成挥发性的四氧化物而逐渐气化。当温度约2000℃时，铱开始失重。铑在空气中易燃烧，形成挥发性的氧化物OsO₄。铑、钌和铑很硬且脆。铂和钯（展性金属）可以辗制和拉长。铱仅当温度红热时才能承受机械加工。

金为美丽的黄色金属，其比重近似于铂族金属。它的熔

点为 1063°C ，当 1000°C 时已开始有明显的挥发。具有很大的可塑性和压延性，易承受机械加工，具有很高的导热性和导电性。

铂族金属的特殊性质是其表面具有吸附某些气体，尤其是氢的性能。粉末状和胶体状态的金属其吸附倾向大为增强。钯对氢的吸附性能最大：在室温下，1体积钯能吸附350—850体积氢。当吸收一定体积的氢时，由于形成了氢在金属中的固溶体，所以钯的晶格扩大。按铑、铈、铂、钌、钨的次序来看，它们对氢的吸附性能依次减少，吸附的氢从钯中最容易放出，从铂和钨中放出较为困难。铂（特别是铂黑）对氧的吸附相当强：1体积铂黑^①能吸附约100体积氧。钯和其它铂族金属对氧吸附的很少。

由于铂族金属（特别是钯、铂和钌）具有吸附性能，因而在各种反应中用作催化剂。钨同样具有很高的催化活性，但钨催化剂容易中毒。

①在分析实践中，氧的吸附不影响用重量法测定呈金属状态的铂。

铂族金属和金的物理性质 [2]

表4

金属	原子量	比重	颜色	熔点 ℃	沸点 ℃	比热	布氏硬度	导电性 (Hg = 1)	20℃晶格常数 A
Ru	101.07	12.45	暗灰色 或银白色	2310	4200	0.0553	200—350	10	$a = 2.7056$ $c/a = 1.5820$
Rh	102.91	12.41	灰白色	1960	3900	0.0591	100—120	19	$a = 3.8031$
Pd	106.4	12.02	灰白色	1552	3170	0.0543	40—42	10	$a = 3.8907$
Os	190.2	22.61	蓝灰色	3050	4600	0.0311	300—670	11	$a = 2.7341$ $c/a = 1.5800$
Ir	192.2	22.65	银白色	2450	4500	0.0309	200—240	26	$a = 3.8394$
Pt	195.09	21.45	灰白色光泽	1769	3800	0.0318	40—42	10	$a = 3.9231$
Au	197.0	19.3	黄色光泽	1063	2700	0.0313	—	40	—

金属与酸和其它试剂的作用

铂同盐酸和硝酸的混酸相互作用形成络酸 $H_2[PtCl_6]$ ，同时还有亚硝基化合物生成，例如 $(NO)_2[PtCl_6]$ ①。在硫酸中金属铂不溶解，但呈粉末状及铂黑时，能与热沸硫酸作用。当铂同可溶于酸的金属熔化后，形成的合金同样可溶于这些酸中。例如，铂和银的合金能溶于硝酸。

金属钯不同于其他铂族金属，可溶于硝酸。当与发烟硝酸作用时可形成 $Pd(NO_3)_2$ ，同稀硝酸（20%）作用得到的化合物中，含有亚硝基和硝酸根。钯同样可溶于浓硫酸中，形成硫酸钯的褐色溶液。

王水与钯作用时，可得到钯（Ⅱ）化合物 $H_2[PdCl_4]$ 的溶液，将此溶液同盐酸煮沸时易被还原为 $H_2[PdCl_4]$ 。

致密的金属铑在酸中不溶解。仅当铑呈很细的粉末状时，才可溶于热浓硫酸和王水中。当金属铑同碱金属的焦硫酸盐熔融时，生成可溶于水的硫酸铑。金属铑同过氧化钠或在氧化剂（ $NaNO_3$ ）存在下同碱熔融，以及同过氧化钡烧结，都可生成水合氧化铑（Ⅲ），将它溶于盐酸中，可形成铑（Ⅲ）的氯络合物。用粉末状铑同氯化钠混合氯化时，也能生成铑（Ⅲ）的氯络合物。

将铑同铅或铋熔融，并将所生成的合金溶于硝酸，也能使铑转入溶液中。铑同10倍量以上的铂和钯熔融后，能溶解于王水中。

①当钯溶于王水中，有类似的亚硝基化合物生成。