



高职高专冶金技术专业
“十二五”规划教材

贵金属 冶金技术

主 编 杜新玲 邢相栋
副主编 王红伟 刘 伟 王光忠

GUIJINSHU
YEJINJISHU



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

贵 金 属 冶 金 技 术

主 编 杜新玲 邢相栋
副主编 王红伟 刘 伟 王光忠



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

内容提要

本书主要介绍了贵金属：金、银、铂、钯、铑、铈、钕、钇、钆、钨共八种金属的性质、用途、提取工艺原理、设备以及二次资源的回收及精炼等内容。

本书可作为冶金技术专业的专科教材、本科少学时或选修课教材、冶金企业工人的培训教材，也可供从事贵金属冶金、生产、管理的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属冶金技术/杜新玲,刑相栋主编. —长沙:中南大学出版社, 2012.4

ISBN 978 - 7 - 5487 - 0473 - 7

I. 贵... II. ①杜...②刑... III. 贵金属冶金 IV. TF83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 029298 号

贵金属冶金技术

主编 杜新玲 刑相栋

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙理工大印刷厂

☐开 本 787×1092 1/16 ☐印张 13.25 ☐字数 327 千字

☐版 次 2012 年 4 月第 1 版 ☐2012 年 4 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 0437 - 7

☐定 价 36.00 元

前 言

贵金属包括金、银以及铂族金属(铂、钯、铑、铈、钼、钨、钽)共8种有色金属。它们之所以被誉为贵金属是由于其物理和化学性质稳定、色泽瑰丽、在人类生活中常被用作贵重首饰或货币;在地球上资源极为稀少且分散;在现代高科技中,具有优良的性质而被广泛应用,但加工提取难度大,成本高,因而格外珍贵。

随着科学技术的发展,贵金属在电子、电器、航天、航海、导弹、火箭、原子能、军工、化工、医疗、汽车尾气净化等领域得到越来越广泛的应用,贵金属在众多领域中的关键作用,使它们获得了“首要高技术金属”、“现代工业的维生素”、“现代新金属”等美誉。

我国是世界上最早提炼和使用金、银的文明古国之一,黄金、白银的生产在世界上也是名列前茅。科技与生产的发展,都要求我们不断地更新知识,以进一步促进生产与科技的进步。应中南大学出版社之邀,我们在广泛征集各贵金属冶炼企业、各大专院校对贵金属教学要求的基础上,编写了《贵金属冶金技术》一书。

全书共分5篇,第1篇主要介绍贵金属的性质、用途和资源;第2篇介绍原生贵金属冶金,其中以氰化法为主,简单介绍了混汞法和硫脲法;第3篇和第4篇主要介绍从冶金副产品及二次资源中回收贵金属;第5篇介绍贵金属精炼工艺及方法。

全书共分18章,分别由杜新玲(第1~3章、第15~17章)、王红伟(第4~6章)、王光忠(第7~8章)、邢相栋(第9章)、刘伟(第10~14章)编写。全书由杜新玲进行整理、修改和定稿。

本书主要作为冶金技术专业的大专及高职教材,也可以作为从事贵金属工作的职工培训用书和工程技术人员的参考用书。

在本书的编写过程中,对许多专家、前辈的研究成果、流程等进行了引用,除在参考文献中列举外,在此亦谨致由衷的谢意!同时由于编者学识水平及见闻经历有限,书中错误在所难免,敬请各位同行及读者指正,以便在本书再版时修正,编者将不胜感谢。

编 者

目 录

第一篇 贵金属冶金基础

第 1 章 贵金属矿物资源	(1)
1.1 贵金属的命名	(1)
1.2 贵金属的发现	(2)
1.3 金银矿物资源	(3)
1.4 铂族金属矿物资源	(4)
1.5 金的计量和成色	(5)
第 2 章 贵金属的性质和用途	(6)
2.1 贵金属的性质	(6)
2.2 贵金属的用途	(10)
第 3 章 贵金属提取的原料及方法	(14)
3.1 贵金属提取的原料	(14)
3.2 贵金属提取的方法	(15)

第二篇 原生贵金属提取

第 4 章 金银提取的矿石准备	(18)
4.1 提取金、银的一般原则	(18)
4.2 破碎与磨矿	(20)
4.3 选矿	(21)
第 5 章 混汞法提金	(28)
5.1 混汞法的基本原理	(28)
5.2 混汞提金的主要影响因素	(30)
5.3 混汞方法和设备的选择与操作	(31)
5.4 汞膏处理	(34)
5.5 汞毒防护	(36)

第6章 氰化浸金	(37)
6.1 氰化浸出的药剂	(37)
6.2 氰化浸出的基本原理	(39)
6.3 影响浸出速度的因素	(46)
6.4 浸出作业的技术条件控制	(48)
6.5 渗滤氰化槽浸出	(49)
6.6 堆浸	(51)
6.7 搅拌氰化浸出	(56)
第7章 从氰化液中析出金银	(62)
7.1 锌置换沉淀金银	(62)
7.2 炭浆法	(67)
7.3 树脂矿浆法	(73)
7.4 氰化法提金应用实例	(78)
7.5 含氰污水的处理	(80)
7.6 氰化物的安全防护	(83)
第8章 硫脲法提金	(84)
8.1 硫脲的性质	(84)
8.2 硫脲溶金的原理	(84)
8.3 硫脲提金的技术条件控制	(85)
8.4 硫脲提金实例	(86)

第三篇 冶金副产品中贵金属的回收

第9章 阳极泥中贵金属的综合回收	(87)
9.1 阳极泥的组成和性质	(87)
9.2 阳极泥的处理方法	(90)
9.3 火法处理阳极泥回收贵金属	(90)
9.4 湿法处理阳极泥回收贵金属	(104)
9.5 选冶联合法处理阳极泥回收贵金属	(130)
9.6 阳极泥加压浸出	(136)
9.7 生产实例	(137)
第10章 黄铁矿烧渣中提取金银	(140)
10.1 氯化焙烧	(141)
10.2 从黄铁矿烧渣中溶解金银	(142)

第 11 章 锌渣中提取金银	(144)
11.1 直接浸出回收银	(144)
11.2 湿法 - 火法联合工艺	(144)
11.3 浮选富集	(145)
11.4 从浮选银精矿回收银	(147)

第四篇 贵金属二次资源的回收

第 12 章 贵金属二次资源的特点及回收预处理	(149)
12.1 贵金属二次资源的特点	(149)
12.2 贵金属二次资源的预处理	(150)
第 13 章 金的回收	(154)
13.1 从含金废液中回收金	(154)
13.2 从合金废料中回收金	(157)
13.3 从镀金废料中回收金	(159)
第 14 章 银的回收	(162)
14.1 从含银废液中回收银	(162)
14.2 从感光胶片、相纸中回收银	(165)
14.3 从镀银件中回收银	(168)
14.4 从含银废合金中回收银	(169)
14.5 从银 - 铜复合金属废料中回收银	(170)

第五篇 贵金属的精炼

第 15 章 金的精炼	(173)
15.1 金的化学法精炼	(173)
15.2 金的氯化精炼	(174)
15.3 金的电解精炼	(175)
15.4 金的萃取精炼	(180)
第 16 章 银的精炼	(182)
16.1 银的化学法精炼	(182)
16.2 银的电解精炼	(183)
16.3 银的萃取精炼	(191)

第 17 章 铂族金属的精炼	(193)
17.1 铂的精炼	(193)
17.2 钯的精炼	(195)
17.3 铑的精炼	(198)
17.4 铱的精炼	(199)
17.5 钇的精炼	(200)
17.6 钌的精炼	(202)
参考文献	(204)

第一篇 贵金属冶金基础

第1章 贵金属矿物资源

金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)、钌(Ru)8种元素,通称为贵金属。这8种元素在周期表上的位置如表1-1所示:

表1-1 贵金属元素在周期表中的位置

周期	Ⅷ族			IB族
4	26 Fe 3d ⁶ 4s ² 铁 55.84	27 Co 3d ⁷ 4s ² 钴 58.93	28 Ni 3d ⁸ 4s ² 镍 58.7	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ 铜 63.54
	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹ 钌 101.1	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹ 铑 102.9	46 Pd 4d ¹⁰ 钯 106.4	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹ 银 107.87
	76 Os 5d ⁶ 6s ² 锇 190.2	77 Ir 5d ⁷ 6s ² 铱 162.2	78 Pt 5d ⁹ 6s ¹ 铂 195.0	79 Au 5d ¹⁰ 6s ¹ 金 196.97

金、银与铜位于周期表 IB 族,通常称为铜族元素;位于第Ⅷ族的 9 个元素中第四周期的铁、钴、镍,称为铁系元素,第五、六周期的钌、铑、钯、锇、铱、铂 6 个元素,称为铂系元素,或称铂族金属。铂族金属,又称稀贵金属。铂族金属中属于第五周期的钌、铑、钯的密度约为 12 g/cm³,称轻铂族金属;属于第六周期的锇、铱、铂的密度约为 22 g/cm³,称重铂族金属。铂族金属中铂、钯在地壳中相对另外 4 种元素含量多且应用广泛,称为“主铂族金属”,而钌、铑、锇、铱则称为“副铂族金属”或“稀有铂族金属”。相比贵金属,其他有色金属和黑色金属通常称为贱金属。

1.1 贵金属的命名

金、银及铂族金属之所以命名为贵金属,主要依据下列几点:

(1)这些金属,特别是金,化学性能稳定,不易氧化,不易与一般试剂起作用,能较长时

间保持其性质及瑰丽的色泽，是理想的首饰、美术工艺品及货币的材料。

(2)地壳中含量少，平均含量如表 1-2 所示：

表 1-2 贵金属在地壳中的平均含量

元素	Ag	Pd	Pt	Au	Rh	Ir	Ru	Os
平均含量/(g·t ⁻¹)	0.1	0.01	0.005	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001

它们不仅含量少，而且非常分散，很少有集中矿床，这就使开采、提炼这些金属相当困难，因而成本高，价格贵。

(3)有特殊的使用性能。除了前述的化学性能稳定外，贵金属及其合金中，有的对电、热、光有特殊的效应，有的对某些气体有很大的吸收能力，有的具有在某些特定条件下所要求的优良性能。所以，在现代科学、尖端技术领域，得到广泛应用，成为十分贵重的金属材料。铂族金属被誉为“先驱材料”。

(4)有良好的加工性能。贵金属中多数能轧成极薄的箔、极细的丝，可加工成任何形状的零件，还可制成各种浆料，且在加工过程中不改变其使用性能。

当然，上述各点是相对的，如化学性能稳定，但也有些贵金属较易氧化；有些贵金属在地壳中的含量也不算少；也有些贵金属的加工性能不太好。但总的来说，贵金属是因其具有优异的使用性能和昂贵的价格而得名的。

1.2 贵金属的发现

贵金属中的金、银，早就被人类所发现，被称为古代金属；铂族金属则从 18 世纪才陆续被发现，故称为近代金属。

金，素有“百金之王”、“五金(金、银、铜、铁、锡)之长”之称。这一方面说明金是各种金属的贵重者，另一方面说明金是发现最早者。公元前 3000 年，埃及人已经采集金、银，制成饰物。我国古代就认识金、银，黄金的淘洗和加工技术在商代前就有所发现，距今已有 5000 年。

至于铂族金属，则发现较晚，只有 200 多年的历史。公元 1735 年，西班牙人尤罗阿(Ulloa)作为科学考察团成员赴秘鲁，在那里的平托(Pinto)河地方金矿中发现了铂，给它起了一个名字叫“Pahina”(天然铂)，意为“平托地方的银”。但铂作为新元素，是尤罗阿将这种“平托地方的银”带回欧洲，经英国人华生(Watson)的研究，于 1748 年被确认的。

1803 年，英国人沃拉斯顿(Wollaston)在处理铂矿时，将粗制得的铂块用王水溶解，然后蒸去多余的酸，再滴入氰化亚汞，发现乳黄色沉淀 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ ，将它洗涤灼烧后，得到一种银白色海绵状金属，它的性质与铂不同，被认定为新元素。他为纪念当时新发现的小行星——武女星(Pallas)，将这个新元素命名为钯(Palladium)。

同年，沃拉斯顿在处理铂矿过程中，得到一种鲜艳的玫瑰红色的结晶，他把这种结晶放在氢气流中还原，得到一种金属粉末。他借用希腊文玫瑰花之意，命名这种新元素为铑(Rhodium)。

铱和铱的主要发现者是英国人坦内特(Tenant)。1803年,他将粗铂溶于王水中,发现有一些黑色沉淀物。这一现象,前人也发现过,但均误认为是石墨而未加研究。而坦内特于1804年进行了研究,用酸和碱交替处理该黑色沉淀物,分离出两种元素。他把从红色沉淀物提取出来的元素,借希腊文“虹”之意,命名为铱(Iridium);把提取过程发生臭气的元素,借希腊文“臭味”之意,命名为铱(Osmium)。

钌是铂族金属中发现最晚者,在铂被发现一百年后,即1840年,俄国人克劳斯(Klaus)在研究用王水处理铂矿的残渣时,将蒸馏所得的残渣用氯化铵处理,制得了氯钌化铵,煅烧之后得到海绵状金属。他把这个金属借用“俄罗斯”之意,命名为钌(Ruthenium)。

1.3 金银矿物资源

1.3.1 金银矿物的分布

贵金属在地壳中含量甚少,且分布很不均衡。世界上为数不多的大型资源都集中在少数几个国家,如南非、苏联、美国、加拿大、巴西等国的储量占世界总储量的84.3%,其中,南非的储量居世界首位,其次是苏联、加拿大、美国、中国等。

南非的威特沃兰德金矿床是世界上最重要的金矿资源,自1883年发现以来,已开采了100多年,至今仍是世界最大的金矿山;其次是苏联,主要产于远东和东西伯利亚的砂金矿;美国、澳大利亚、加拿大等主要产金国也都有一批超大型金矿床。我国的黄金总储量次于南非、苏联、美国,居世界第四位,但仅占世界总储量的3.3%。

银的矿产资源基本上为两种类型:①伴生矿,主要为镍、铜、钼、铅、锌、金和其他金属,银仅是副产物;②银矿,以银为主要的工业金属。目前银矿产资源以前者为主。据统计,从有色金属矿回收的银占总产量的80%。目前,银产量居于世界前列的国家是:墨西哥、秘鲁、美国、澳大利亚、智利、独联体、中国和波兰等。

1.3.2 金银矿物的种类

1. 金的矿物

目前在自然界中已发现的金矿物有98种,但常见的只有40余种,而在工业上有价值的仅有十余种。其中自然金、银金矿和金银矿最具有工业意义。由于金的化学惰性,矿石中金几乎均为单质的自然金。自然金总是不纯的,其化学成分变化范围相当大,杂质主要是银、铜、铁。自然金含Au 75%~90%,Ag 1%~10%(有时20%,甚至40%),铜和铁1%。根据我国各地的习俗,通常将重5g以上的自然金块称做“狗头金”。依照史料记载和民间传说,我国已发现的狗头金达千块之多。据说我国历史上最大的金块是1909年四川盐源采金人采得重31kg的金块。世界最重的金块为1872年在澳大利亚发现的“板状霍尔特曼”,重285kg,含金93.3kg。

化合物的金矿物主要有碲金矿(AuTe_2 、 AuAgTe_4 、 AuAgTe_2 、 Ag_3AuTe_2)、铋金矿(AuSb_2)、硫金银矿(Ag_3AuS_2)等。虽然种类较多,分布较广,但数量不多,经济价值不大。

2. 银的矿物

在自然界发现的独立银矿物达100余种,有自然银,但大多数是以各种化合物形式存在

的,由于银具有较强的亲硫性、亲铁性和亲铜性,故有 80% 的银矿物是硫化物和含硫盐类矿物,大致可分为六大类:

- (1) 自然银和银金天然合金。
- (2) 硫化物,如辉银矿(Ag_2S)、银铜矿(AgCuS)。
- (3) 硫代酸盐,如深红银矿(AgSbS_3)、淡红银矿(Ag_3AsS_3)、脆银矿(Ag_5SbS_4)。
- (4) 砷化物、锑化物,如锑银矿(Ag_3Sb)。
- (5) 碲化物、硒化物,如碲银矿(Ag_2Te)、硒银矿(Ag_2Se)、碲金银矿(Ag_2AuTe_2)等。
- (6) 卤化物、硫酸盐,如角银矿(AgCl)、银铁矾 $[\text{AgFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ 等。

最具有工业价值的是自然银和银金合金、辉银矿、淡红银矿和角银矿。此外,银常常广泛存在于有色金属硫化物(如方铅矿)中。

1.4 铂族金属矿物资源

1.4.1 铂族金属的分布

南非德兰士瓦地区的布什维尔德杂岩体是铂族金属的巨大资源,以铂族金属为主要回收对象(据 2000 年 2 月市场价格估算,约占矿石总价值的 90%)。其次是俄罗斯西伯利亚西北部的诺里尔斯克,为含铂的岩浆熔离矿床,以镍、铜为主(镍、铜与铂族的价值比约为 5:1),铂族产量曾占该国的 90%。储量、产量都长期处于第三位的是加拿大安大略省的萨德伯里含铂岩浆熔离铜镍矿床,矿石以铜、镍为主要回收对象(镍、铜与铂族的价值比约为 8:1),含铂约 0.8 g/t。

1937 年发现的美国蒙大拿州斯蒂尔瓦特杂岩体中含铂硫化铜镍矿储量估计约 9000 t,含镍、铜很低,以钯为主,典型矿石铂钯品位约 22.3 g/t,钯铂比为 3.5:1,是近年来发现的重大资源,已工业生产,1999 年精炼铂族金属 12.7 t。紧靠南非的津巴布韦也在 Great Dyke 联合矿区发现大型资源,在高品位铬铁矿山中含(g/t)Pt 2.6, Pd 1.8, Rh 0.1,可采矿石中含铂族金属超过 234 t。

中国已发现的铂族金属资源较少,集中在甘肃省的金川硫化铜镍矿床,铂族金属平均品位约 0.4 g/t(Pt: Pd = 2:1, 贵金属约占矿石总价值的 5%)。其次为云南金宝山钯铂矿(Pd: Pt = 1.7:1)。此外则多为中小型资源,90% 与硫化铜镍矿伴生,但品位及综合利用价值皆较低,短期内难于开发利用。

1.4.2 铂族金属的矿物

目前已发现的铂族矿物有 200 余种,可分为三大类:

(1) 自然金属及金属化合物如自然铂、钯铂矿、钨铱矿、钨铱矿,以及铂族金属与铁、镍、铜、金、银、铅、锡等以金属键结合的金属化合物。

(2) 半金属化合物铂、钯、铱、钨等与铋、碲、硒、锑等以金属键或具有相当金属键成分的共价键形成的化合物。

(3) 硫化物与砷化物

工业矿物主要有砷铂矿、自然铂、碲钯矿、砷铂钨矿、碲钯铱矿及铋碲钯镍矿等。

1.5 金的计量和成色

当今世界黄金的计量单位是盎司, 1 盎司等于 31.104 g。我国黄金的计量单位为 kg 或 t, 但多年来习惯用“两”计量, 1 两等于 31.25 g。

金的纯度可用试金石鉴定, 称“条痕比色”。所谓“七青、八黄、九紫、十赤”, 意思是条痕呈青、黄、紫和赤色金的含量分别为 70%、80%、90% 和纯金。黄金制品的纯度常见有三种表示方法:

(1) 百分率表示法, 即在黄金制品每 100 份中纯金所占的比例。

(2) 成色表示法, 即在黄金制品每 1000 份中纯金所占的比例。

(3) K 金表示法, 即在黄金制品每 24 份中纯金所占的比例。

我国黄金制品、各种首饰等常用 K 金表示法。24K 金就是说黄金制品含金 100%, 18K 金就是说黄金制品含金 75%。

自然金纯度常用成色表示法表示。自然金的成色与其中杂质含量有关, 常见的杂质主要是银, 而其他杂质(如铁、铜、铂等)含量甚低, 所以金的成色计算可表示为:

$$\text{金的成色} = \frac{\text{Au}}{\text{Au} + \text{Ag}} \times 1000\%$$

第2章 贵金属的性质和用途

2.1 贵金属的性质

2.1.1 贵金属的物理性质

纯净的金为黄色、银为白色，俗称黄金、白银。铂族金属除钨为蓝灰色外，其余均为银白色，它们均为高熔点、高沸点金属，都具有较大的密度，其中铱是所有金属中密度最大的；均是热和电的良导体，其中银是最好的导体；均易形成合金，金银还具有良好的可锻性和延展性。金的延展性在任何温度下都比其他金属好。可将金碾成千分之一毫米的金箔，拉成比头发丝还细的金丝。但当金中含有铅、铋、碲、镉、铟、锑、锡等杂质时会变脆，如金箔中含铋达0.05%时，甚至可以用手搓碎。铂钯易于机械加工，纯铂可冷轧成厚为0.0025 mm的箔。铑铱可以加工但很困难。钨钨硬度高且脆，不能承受机械加工，仅能用来生产合金。贵金属的主要物理性质变化规律如图2-1所示。

贵金属对气体的吸附能力很强，熔融态的银可溶解超过其体积20倍的氧气，但凝固时氧逸出形成沸腾状，俗称“银雨”。450℃时，金能吸附约为其体积40倍的氧气，在熔化状态下吸收的氧更多。制成碎粒或海绵状的铂，能吸附气体，常温时可吸收超过其本身体积114倍的氢，温度升高时吸附气体的性能更强。钯可制成非常稳定的胶体悬浮物及固定制剂，后者对氢有极强的吸附性能，能吸附3000倍体积的氢，吸氢后密度变小，导电率、磁化率及抗拉强度也相应下降；升温时，又可放出氢气。

钯还具有只让氢气选择性透过的能力，这一特征使钯成为贮氢和透氢的重要材料（用于高纯氢的制备）。铱和铑能抗多种氧化剂的侵蚀，有很好的机械性能。熔融的铑具有高度溶解气体的性能，凝固时放出气体。铑黑由于制备的方法不同，能吸附氢的体积可为铑黑的165~206倍。钨、钨吸附少量的氢并生成化合物。钨能与氨结合，但不起化学反应，类似某些细菌所特有的性能。钨、钨都易氧化，其氧化物有刺激性、毒性大等特点。

铂系元素的高度催化活性是和它们吸收气体的性质密切相关的。它们或多或少或强烈地加速着很多化学反应，特别是对有气态氢参加的反应更为显著。例如在钯存在的情况下，即使在冷态和黑暗中氢也能还原氯、溴、碘和氧，使 SO_2 变成 H_2S ， ClO_3^- 变成 Cl^- ， FeCl_3 变成 FeCl_2 等。当氧和水同时存在时，为氢饱和的钯能使 N_2 变成 NH_4NO_2 ，即在常温常压下可固定自由氮。

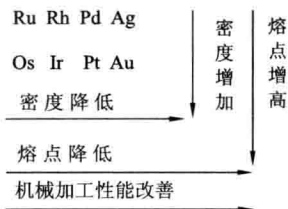


图 2-1 贵金属的主要物理性质变化规律

贵金属的主要物理性质如表 2-1 所示:

表 2-1 贵金属的主要物理性质

性 质	金	银	铂	钯	铑	铱	钌	钉
原子序数	79	47	78	46	45	77	76	44
原子量	196.97	107.87	195.08	106.42	102.91	192.22	190.23	101.07
熔点/℃	1063	961	1770	1550	1966	2454	3027	4199
沸点/℃	2808	2164	3824	2900	3727	4500	5020 ± 100	4119
密度/(g·cm ⁻³)	19.32	10.49	21.45	12.02	12.41	22.65	22.61	12.45
硬度(金刚石 = 10)	2.5	2.5		5		6.5	7	6.5
电阻率/(μΩ·cm ⁻¹ ·℃ ⁻¹)	2.06	1.59	9.85	9.93	4.33	4.71	8.12	6.8

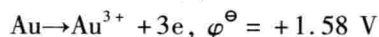
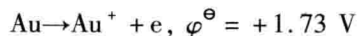
2.1.2 贵金属的化学性质

1. 金的化学性质

作为贵金属,金最重要的特征是化学活性低。在空气中,即使在潮湿的环境下金也不起变化,故古代制成的金制品可保存到今天。在高温下,金也不与氢、氧、氮、硫和碳反应。

金和溴在室温下可起反应,而和氟、氯、碘要在加热下才反应。

金在水溶液中的电极电位很高:



因此,无论在碱中还是在硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸以及有机酸中,金都不溶解。

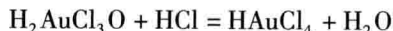
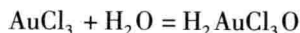
在有强氧化剂存在时,金能溶解于某些无机酸中,如碘酸(H_5IO_6)、硝酸;有二氧化锰存在时金溶于浓硫酸。金也溶于加热的无水硒酸 H_2SeO_4 (非常强的氧化剂)中。

金易溶于王水(三份盐酸和一份硝酸的混合剂)、饱和氯的盐酸、含有氧的碱金属和碱土金属的氰化物水溶液中。在所有场合下金溶解都是形成相应的配合物,而不是以 Au^+ 或 Au^{3+} 的简单离子出现的。

金在化合物中常以一价和三价的状态存在。金的所有化合物都相当不稳定,易还原成金属,甚至灼烧即可成金。与提取金有关的主要化合物为金的氯化物和氰化物。

金的氯化物有 AuCl 和 AuCl_3 , 它们可呈固态存在,但在水溶液中都不稳定,会分解生成配合物。

金粉与氯气作用生成 AuCl_3 , AuCl_3 溶于水而生成含氧的 $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ 。这是水溶液氯化法(简称液氯化法)提取金的基础。



金粉与 FeCl_3 和 CuCl_2 作用也能生成 AuCl_3 。在湿法冶金中有时也利用这些反应。

金溶于王水,再加稀盐酸加热让其缓慢蒸发,就很容易获得 HAuCl_4 , 故王水分解法亦是提取金的重要方法,其反应式为:



氯氢金酸可呈黄色针状结晶($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)产出,当将它加热至 120°C 时即转化为 AuCl_3 。 AuCl_3 易溶于水和酒精;当加热至 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 时即分解出 AuCl 和 Cl_2 ,加热至 220°C 以上便分解出金和氯气。

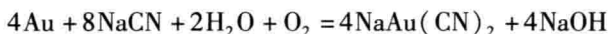
氯化亚金(AuCl)不溶于水,而易溶于氨液或盐酸溶液中。将它置于常温下亦能缓慢分解(加热更易分解)出金:



溶于氨液中的 AuCl 遇盐酸便生成 AuNH_3Cl 沉淀。 AuCl 与盐酸作用则生成亚氯氢金酸(HAuCl_2)。

水溶液中的三价金可用二氧化硫、亚铁盐和草酸等多种还原剂还原成粉状金。

金的氰化物有 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_3$,但 $\text{Au}(\text{CN})_3$ 不稳定,没有实际意义。在氧存在下,碱金属氰化物可以溶解金:



这个反应是氰化法从矿石中提取金的基础。

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的钠盐、钾盐和钙盐,都可用比金负电位的金属(通常用锌)置换还原。这是从氰化液中回收金的常规方法,至今仍为一些提金厂所采用。氰化炭浆法和树脂浆法,则使用活性炭或阴离子交换树脂吸附回收金。

金在氧化剂(如 Fe^{3+} 和氧等)的参与下,可溶于酸性硫脲溶液中,这是硫脲法从矿石或精矿中浸出金的基础。

金与银可以任意比例形成合金,但合金中的含银量只有在接近或大于 70% 时,硫酸或硝酸才可以溶解其中的全部银,残留的是呈海绵状的金。当用王水溶解金银合金时,由于所生成的氯化银覆盖于合金的表面,而使金的溶解停止。

金与铜可以任意比例形成合金。此合金的弹性强,但延展性较差。往金铜合金中加入银还可炼制成金银铜合金。

金与汞能以任意比例形成合金,金汞合金称为金汞齐。金汞齐因金、汞比例不同可呈固体或液体状态。这是混汞法提金的基础。

2. 银的化学性质

银的化学性质比较稳定,常温下不氧化。白银置于空气中,其颜色基本不变,银器表面颜色变黑是银与空气中的硫化氢作用生成硫化银之故。

银在水溶液中的电极电位是:



因此,银像金一样,不能从酸性水溶液中析出氢,不与碱起作用。但银易溶于硝酸和热的浓硫酸中,微溶于热的稀硫酸,不溶于冷的稀硫酸中。盐酸和王水只能使银的表面生成氯化银薄膜。银与食盐共热易生成氯化银。银与硫化物接触易生成黑色的硫化银。银粉易溶于含氧的氰化物溶液和含氧的酸性硫脲液中。

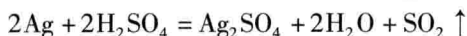
银在化合物中通常呈一价。银可与多种物质作用生成化合物。在提银工艺中应用的银化合物主要有硝酸银、氯化银、硫酸银和氰化银等。

硝酸银无色、易溶于水,是最重要的一种银盐。从含银物料中提取银,常常利用银易溶于硝酸而生成 AgNO_3 的反应:



硝酸银溶液中的银离子，可在加热下用金属置换还原，还可用亚硫酸钠等还原剂使其还原。

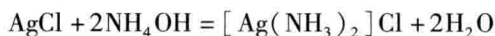
硫酸银无色、易溶于水，银溶于热的浓硫酸中可生成 Ag_2SO_4 ：



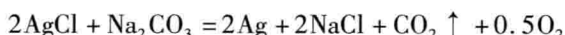
银溶于浓硫酸，还可结晶出酸式硫酸银 (AgHSO_4)，此盐遇水极易分解成 Ag_2SO_4 。这些反应常发生于浓硫酸浸煮作业中。在加热的稀硫酸浸出过程中部分银也会溶解。进入溶液中的银，可用金属置换法或氯化物沉淀法回收。

氯化银为白色粉状物，当加热生成沉淀的氯化银水溶液时，这些沉淀物便会凝结成块，便于过滤。沉淀物于空气中长时间放置后，其表面会因氧化而变黑。

氯化银微溶于水(在 25°C 时的溶解度为 $2.11 \times 10^{-4}\%$ ， 100°C 时增加 10 倍)，但可溶于饱和的氯化钠或硫代硫酸钠、酒精及氰化物溶液中。向硫代硫酸钠银液中加入硫化物，便会生成硫化银沉淀。这是从废定影液中回收银的方法之一。氯化银溶于盐酸会生成酸性的 HAgCl_2 配合物。氯化银极易溶于氨水而生成配合物，这一反应在提取银的作业中得到广泛应用，其反应为：

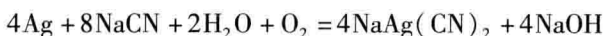


氯化银与碳酸钠共熔，即分解获得金属银，其反应为：



在用火法还原氯化银的过程中广泛利用这种反应。但采用火法还原小批量氯化银时，尚未还原的氯化银会和浮渣一起上浮，还原终点不易判断，而易造成银随渣损失，降低回收率。为此，可先将氯化银加入稀盐酸酸性液中浆化，再加铁屑静置还原成粗银后再熔炼。

氰化银也是银的一种重要化合物。有氧存在时，银可与碱金属氰化物作用生成复盐：



此反应是氰化法从矿石中提取银的基础。

与金一样，银在氧化剂的参与下，也可溶于酸性硫脲溶液中。实验证明硫脲溶解银的速度比溶解金还要快些。

3. 铂族元素的化学性质

铂族元素的主要氧化态及其稳定性的递变规律如图 2-2 所示。贵金属元素的化学活动性依次增加规律如图 2-3 所示。

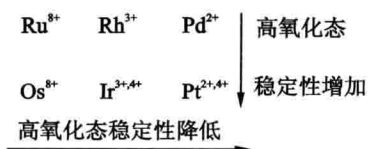


图 2-2 铂族元素的主要氧化态及稳定性的递变规律

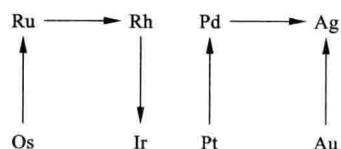


图 2-3 贵金属元素的化学活动性增加规律

铂族元素对酸的化学稳定性比所有其他金属都高，其中钌和铑、铑和铱对酸的化学稳定性特别高，不仅不溶于普通酸，甚至也不溶于王水。钯和铂能溶于王水。钯是铂族元素中最