

学术论文

从原子结构

探讨贵金属在提取冶金过程中的行为

陈景

(贵金属研究所, 云南昆明 650221)

[摘要] 从原子结构特征分析了第Ⅷ族和IB族中Fe、Co、Ni、Cu 3d贱金属元素与其余8个贵金属元素化学性质的差异, 以及Ru、Rh、Pd、Ag 4d贵金属与Os、Ir、Pt、Au 5d贵金属化学性质的差异。指出横向比较时, 它们的化学稳定性都是从左到右增大; 纵向比较时, 化学稳定性是 $3d \ll 4d < 5d$ 。以从硫化铜镍矿中提取富集贵金属为例, 讨论了焙烧—还原熔炼—氧化吹炼等火法过程及电解富集、阳极泥硫酸化处理、湿法氯化、加压氧化、选择性还原等湿法过程中贵金属的行为。

[关键词] 原子结构; 贵金属; 提取冶金

由于资源枯竭和环境恶化, 21世纪的冶金工业应以节能、降耗和发展与环境友好的绿色工艺技术为目标。为实现此目标, 有必要把应用基础研究深入到原子层次, 以便从原子结构特征认识冶金反应规律。

贵金属冶金可分为提取富集与精炼提纯两个阶段。关于精炼提纯, 笔者根据原子结构特征已归纳总结出许多规律^[1-5], 本文主要讨论贵金属的提取富集过程。

1 贵金属与贱金属的原子结构特点

1.1 贵金属及共生贱金属在周期表中的位置

贵金属处于周期表下部的中间位置, 属第二、第三过渡系中接近填满d电子层的部位。

贵金属在自然界多呈元素态或合金态, 如砂铂矿、砂金矿; 也有相当多的贵金属赋存于硫化铜镍矿及硫化铜矿中, 如南非的麦伦斯基矿、俄罗斯的诺里尔斯克矿、美国的斯蒂尔瓦特矿、加拿大的萨德伯里矿以及我国的金川硫化铜镍矿。这些矿中大量存在的贱金属恰恰就是周期表中位于贵金属上方

的第一过渡系的Fe、Co、Ni、Cu(见图1)。不含或少含镍的硫化铜矿则主要只赋存有金、银。这种现象应与成矿规律有关, 本文不作讨论。

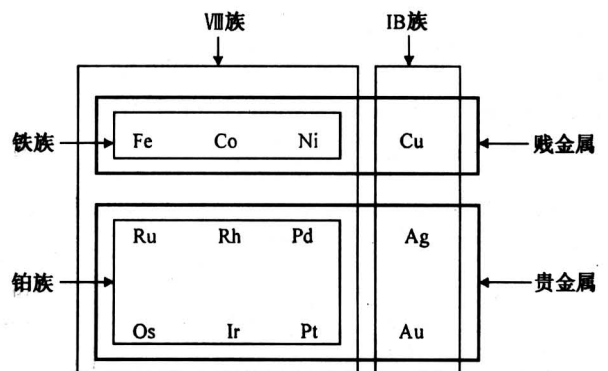


图1 Ⅷ及IB族贵金属与贱金属的划分

Fig. 1 The distinction of precious and base metal elements of group Ⅷ and IB

早期的化学家按地球产出状态进行元素分类时, 曾把金及铂族归入亲铁元素, 因为地壳中的金及铂族元素象陨铁及地核中的Fe、Co、Ni一样多以金属相或合金相存在。而银和铜多以硫化物相存在, 因此银则被划入亲铜元素。其实, 从图1来

看，铂族与铁族共生，银、金与铜共生，可认为出自原子结构相似，以下主要讨论这12个元素的原子结构及特性，本文讨论用的参数列入表1、表2。

1.2 按周期表位置横向考察时的原子结构差异

表1 VIII及IB族元素的一些物理参数

Table 1 Some physical parameters of the elements in group VIII and IB

元 素	Fe	Co	Ni	Cu
电子结构	(Ar) 3d ⁶ 4s ²	(Ar) 3d ⁷ 4s ²	(Ar) 3d ⁸ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
理论原子半径/pm	122.7	118.1	113.9	119.1
金属半径/pm	116.5	116	115	117
原子体积/cm ³ ·mol ⁻¹	7.10	6.62	6.59	7.09
熔点/℃	1535	1492	1455	1083
元 素	Ru	Rh	Pd	Ag
电子结构	(Kr) 4d ⁷ 5s ¹	(Kr) 4d ⁸ 5s ¹	(Kr) 4d ¹⁰	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹
理论原子半径/pm	141.0	136.4		128.6
金属半径/pm	124	125	128	134
原子体积/cm ³ ·mol ⁻¹	8.28	8.30	8.89	10.3
熔点/℃	2400	1960	1550	960.5
元 素	Os	Ir	Pt	Au
电子结构	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
理论原子半径/pm	126.6	122.7	122.1	118.7
金属半径/pm	126	126	129	134
原子体积/cm ³ ·mol ⁻¹	8.45	8.58	9.09	10.2
熔点/℃	2700	2454	1769	1064.4

理论原子半径采用文献[6]考虑了相对论性效应计算的外层s轨道的最大半径，Pd的基态电子结构中无s电子，故表中未列出半径值；原子体积为摩尔体积，作者按文献[7]给定的密度计算；电离势数值采用文献[8]

表2 VIII及IB族元素的原子电离势(eV)

Table 2 The atomic ionization potential of the elements in group VIII and IB

元 素	Fe	Co	Ni	Cu
第一电离势	7.87	7.86	7.63	7.72
第二电离势	16.18	17.05	18.15	20.29
第三电离势	30.64	33.49	35.16	36.83
1~3 电离势和	54.693	58.4	60.943	64.844
元 素	Ru	Rh	Pd	Ag
第一电离势	7.3	7.46	8.33	7.57
第二电离势	16.76	18.07	19.42	21.48
第三电离势	28.46	31.05	32.92	34.82
1~3 电离势和	52.584	56.58	60.67	63.874
元 素	Os	Ir	Pt	Au
第一电离势(eV)	8.7	9	9.0	9.22

(1) 过渡系元素从左到右，其原子核中的质子数不断增加，外电子层则是不断填充d电子。开始时(n-1)d电子轨道的能级高于ns轨道，n为主

量子数。随着d轨道不断收缩，能量逐渐降低，在最后填满10个d电子时，(n-1)d轨道能级已低于ns轨道。

(n-1)d与ns轨道能级的交叉点恰恰出现在第VIII族中^[9]，因此出现了Ni-Cu、Rh-Pd和Ir-Pt之间d电子的不规则变化。此事实意味着表1中各元素的d电子和s电子能量比较接近，因此它们变价比较容易，价态比较复杂。

(2) 由于(n-1)d电子对ns电子屏蔽不够好，d电子相互之间的屏蔽更差，因此从左到右元素外层s和d电子感受到的有效核电荷逐渐增大，其外电子的轨道半径将逐渐收缩，电子的电离势逐渐增大。表1中列出了Waber等计算的s轨道的最大半径，作为原子半径，其值逐渐降低。金属半径因从左到右的原子，结合为金属态时，成键电子数逐渐降低^[10,11]，结合力减少，因此金属原子间距离增

大,从而使半径略为增大。但作者用金属密度计算的摩尔体积,对 Fe、Co、Ni 已有递降规律,对铂族元素则仍然略有增大。

(3) 从表 2 看, Fe、Co、Ni、Cu 的第一、二电离势明显低于第三电离势,因此它们都易形成正二价离子。它们及 4d 贵金属的一至三电离势之和都是从左到右递增,5d 贵金属 Os、Ir、Pt、Au 目前只能查到第一电离势。上述数据表明,这些元素从左到右越来越难失去电子,理论上抗氧化能力顺序应为 $Fe < Co < Ni < Cu$, $Ru < Rh < Pd < Ag$, $Os < Ir < Pt < Au$ 。还原能力顺序则与之相反。

1.3 纵向考察时原子结构差异

(1) 表 1 第一过渡系元素的原子结构又可写为 (Ar) $3d^{6-10} 4s^{1-2}$, 第二过渡系的四个元素为 (Kr) $4d^{7-10} 5s^{0-2}$, 第三过渡系的为 (Xe) $4f^{14} 5d^{6-10} 6s^{1-2}$ 。从 Ar 为原子实到 Kr 为原子实的原子多了一层 18 电子层,体积明显增大。从 Kr 为原子实到 Xe 为原子实的原子多了 32 个电子,体积也应增大。但由于填充 4f 层 14 个稀土元素引起的“镧系收缩”,导致 Os、Ir、Pt、Au 的原子体积基本上与 Ru、Rh、Pd、Ag 一致,也就是说对于原子半径和体积存在着 $3d < 4d \approx 5d$ 的关系。

(2) 3d 贱金属与 4d 贵金属之间,由于上述“壳层效应”,金属的性质差异明显。如 Fe、Co、Ni 都具有磁性,饱和磁矩分别为 2.2、1.7 和 0.6 玻尔磁子^[12],但贵金属都没有磁性。Fe、Co、Ni

的熔点很接近,但贵金属从左到右不断降低。贱金属氧化价态主要是 2、3,Cu 为 1、2,贵金属则比较复杂,Ru、Os 的最高稳定氧化态为 8,如 RuO_4 、 OsO_4 ; Rh、Ir 的最高氧化态为 6,如 RhF_6 、 IrF_6 ; Pd、Pt 的稳定氧化态为 2、4; Ag、Au 的稳定氧化态为 1、3。贱金属的氧化物比硫化物稳定,贵金属的硫化物则易分解且硫化物在硫气氛中比氧化物在氧气氛中相对稳定。贱金属在水溶液中主要呈水合阳离子存在,贵金属除 Ag 外,在水溶液中都以络合物存在,即便是 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$,它也是一个配离子而不是水合离子。

5d 贵金属虽然与对应的 4d 贵金属电子层中多了一个 32 个电子的电子层,但它们不仅外电子层相似,而且原子半径也相近,所以化学性质基本接近^[1-5]。

(3) 从原子的电离势看,3d 贱金属略高于 4d 贵金属。但对氧化物的形成,电离势不是唯一的决定因素,还要看金属原子的体积是否有利于与氧键合。氧的原子半径很小,它与 3d 贱金属比与 4d、5d 贵金属原子体积的差别要小一些,因此 Fe、Co、Ni、Cu 的氧化物要比贵金属氧化物稳定,而 5d 贵金属因有效核电荷高,以现代“相对论效应”的观点看外电子更不易失去,因此 5d 贵金属的氧化物比 4d 贵金属更不易形成^[13]。硫化物的情况与氧化物类似,贱金属的硫化物也比贵金属的硫化物稳定。

表 3 氧化物及硫化物的熔点或分解温度 (°C)

Table 3 The melting point or decomposition temperature of oxides and sulfides (°C)

FeO	1380	CoO	1935	NiO	1990	CuO	1260*	Cu ₂ O	1230
RuO ₂	>1000*	Rh ₂ O ₃	1150*	PdO ₂	200*	AgO	>100*	Ag ₂ O	200*
		IrO ₂	>1000*	PtO ₂	500*	Au ₂ O ₃	160*	AuO	250*
FeS	1195	CoS	>1100	NiS	797	CuS	220*	Cu ₂ S	1130
				PtS ₂	225*	Au ₂ S ₃	197*	Ag ₂ S	845

(加*号为分解温度)

表 3 贵金属的氧化物和硫化物都是人工合成的,文献中贵金属硫化物缺乏更多数据,只有三种给出了具体分解温度或熔点。表中贱金属的氧化物和硫化物除 CuO 和 CuS 外,都存在熔点,表明它们是稳定的。这些贱金属由于价态易变,其天然的或冶金过程中的硫化物或氧化物几乎都是非化学计量(或称不定组成)化合物,如 FeS 晶体组成是 $Fe_{1-3\delta}^{2+} Fe_{2\delta}^{3+} S^{2-}$, δ 是一小数,表示 Fe^{2+} 氧化为

Fe^{3+} 的份量。贵金属除 Ag_2S 有熔点外,其他氧化物或硫化物都属无熔点的非化学计量化合物,表中标出了开始分解或分解完毕的温度,详见文献[12],其中 Au_2O_3 在 110°C 开始放 O_2 ,逐渐转变为 AuO,并在 250°C 失去全部 O_2 ,太阳光也能分解此化合物。 Au_2S_3 在 197~200°C 分解出元素 Au。 AgO 在温度 >100°C 时分解为 Ag 和 O_2 ,都是相当不稳定的化合物。

在天然矿物中，银有负离子体积较小的辉银矿 (Ag_2S)，甚至角银矿 (AgCl)，但金只有负离子体积更大的碲金矿 (AuTe_2) 及脆锑金矿 (AuSb_2)，也是对本文观点的佐证。

(4) 体现上述观点的元素电负性及热力学数据。以反应热，即分子的键能为基础的鲍林的元素电负性，表征着该元素原子在分子中吸引键电子的能力大小。其他各种各样的电负性标度定义虽不同，但均与鲍林电负性有线性关系。在周期表的全部金属元素中，贵金属除银外是电负性最高的一组元素，其中金又是贵金属中电负性最高的元素。这标志着贵金属是最不易失去外电子的金属。有关电负性值见表4，除 Pd、Ag 外，表4数据也存在从左到右增加的趋势。

表4 VIII及IB族元素的电负性*

Table 4 The electronegativity of the elements in group VIII and IB

Fe	1.83	Co	1.88	Ni	1.91	Cu	2.0
Ru	2.2	Rh	2.28	Pd	2.20	Ag	1.93
Os	2.2	Ir	2.20	Pt	2.28	Au	2.54

* 数据取自文献 [7]

标准电极电位 E° 值是判断氧化还原反应进行难易的热力学数据。有关元素的电极反应的标准电位 E° 值列入表5。

表5 VIII及IB族元素的一些还原电位 E° 值*

Table 5 The reduction potential value (E°) of the elements in group VIII and IB

电极反应	E°/V
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.287
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.23
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.34
$\text{Ru}^{2+} + 2e = \text{Ru}$	0.45
$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}$	0.8
$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0.915
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.7994
$\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os}$	0.85
$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}$	1.15
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1.2
$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1.68
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1.50

* 数据取自文献 [14]

表5表明，贱金属除 Cu 外 E° 均为负值，数值大小表明氧化能力顺序为 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ 。贵金属 E° 值均为正值，均易从离子还原为金属。由于价态不相同，难于合理地列出还原难易的顺序，但在大量化学反应中，还原能力也是 $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru}$ ， $\text{Au} > \text{Pt} > \text{Os} \gg \text{Ir}$ ，Ir 难于还原是因其络合物特别稳定^[15]。此外还可看出 5d 贵金属比相应 4d 贵金属 E° 值更高，更易还原，且 Au 是最易还原的元素，这也是为大量化学反应证实了的事^[5]。

2 贵金属在提取富集方法中的行为

为节省篇幅，仅以最具代表性的硫化铜镍矿的处理为例进行讨论。

2.1 火法过程

硫化铜镍矿中，铂族金属存在形态有砷铂矿 (PtAs_2)、硫铂矿 (PtS)、硫镍钯铂矿 (Pd 、 Pt 、 Ni) S 和其他更为稀有的矿物，当然也有合金态的贵金属存在。铂与钯的含量在加拿大矿中仅为 1.5~2.0g/t，在我国金川矿中则更低到总和仅 0.3~0.5g/t。

从硫化铜镍矿经浮选获得的镍精矿或镍铜混合精矿都经过焙烧—还原熔炼—氧化吹炼—高铈磨浮分选—粗镍或硫化镍电解等富集贵金属的过程。

焙烧 焙烧起到烧结和脱硫的作用。焙烧过程中大量的硫化铁矿被氧化为氧化铁，脱硫率可达 40%~50%，可以使含硫量从 22%~24% 降低到 10%。在 1000~1100℃ 下焙烧时，钼、钨的硫化物可能会被氧化为固态氧化物，钼和钨可能有 5%~15% 随气相挥发损失^[16]。采用沸腾炉焙烧时，氧化过程激烈，钼、钨损失更为显著。

还原熔炼 烧结料进电炉熔炼以产出初镍（低冰镍），此过程的脱硫仅仅依靠氧化物的氧和硫化物的分解作用来进行，因此过程处于还原状态。初镍的成分为 20%~24% ($\text{Ni} + \text{Cu}$)，50% Fe，约 25% S。显然，在初镍中存在有 Cu、Ni、Fe 等的金属相。还原熔炼过程是初镍捕集贵金属的过程，Pt、Pd、Ir、Rh 的提取率可达 99.0% 以上，微量损失是熔渣相中有微量铈细珠造成的。不希望产出 Cu+Ni 含量高于 25% 的初镍，因为那样会增大镍和贵金属随渣的损失。

氧化吹炼 吹炼通常在转炉中进行，目的是氧化除去初镍中的大量铁，吹炼进行到含 0.2%~0.3% Fe 时为止。矿石中所含的钴在吹炼中转入铁

渣, 过度的吹炼还会引起镍强烈地转入转炉渣。吹炼产出高铈(高冰镍), 组成因原料而异, 通常为 Ni45%~48%, Cu25%~30%, Fe0.8%~2%, S22%~23%。

吹炼温度近 1200℃, 转入熔渣相的贵金属为 Pt<0.5%, Pd<0.5%, Rh<1.0%, Ir<1.0%。Ru 和 Os 的损失明显, Ru 约 5%, Os 约 10%^[16]。

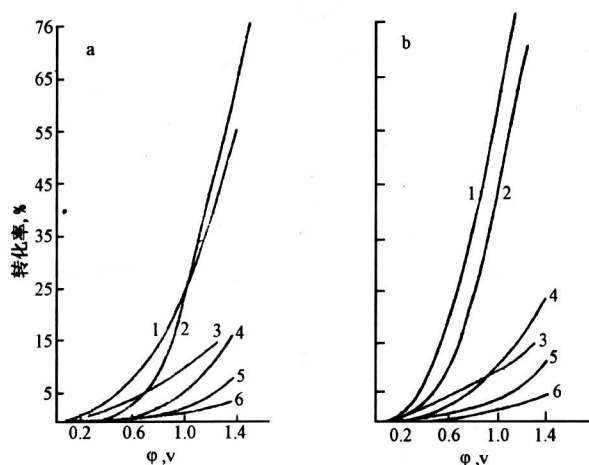
高铈中还含有约 10% 的铜镍合金相, 约 95% 的贵金属被捕集到此份合金中, 它具有磁性。高铈磨细后可用磁选分出, 然后浮选分离出镍精矿和铜精矿。

吹炼过程贵贱金属的行为完全符合本文观点, 被氧化入渣的贱金属顺序是 Fe>Co>Ni, 损失于熔渣中的贵金属是 Os、Ru>Ir、Rh>Pt、Pd。贵金属的硫化矿物、砷化矿物由于分解温度低, 在吹炼过程, 甚至可能在电炉熔炼过程分解为金属态或合金态, 因此被捕集于铜镍合金相。

2.2 湿法过程

电解富集 高铈磨浮后获得镍精矿和铜精矿, 铂族金属和大部分金进入镍精矿, 银及部分金进入铜精矿。镍精矿可熔炼为镍铈阳极或粗镍阳极然后进行电解, 以便使贵金属进一步富集于阳极泥中。

铂族金属以形成置换晶格而均匀地分布在镍铈或粗镍金属相中。阳极电化溶解时, 铂族金属的行为取决于阳极电位、溶液组成及阳极合金的组成,



1—Ru; 2—Rh; 3—Os; 4—Pd; 5—Ir; 6—Pt

图2 铂族金属在硫酸盐中(a)和氯化物中(b)溶解率与阳极电位的关系

Fig.2 The relationship between the solubility and anode potential of platinum group elements in sulfate (a) and chloride (b) solutions

改变阳极电位和溶液组成可以获得电化溶解时铂族金属的完整行为。前苏联学者在这方面进行了深入的研究。图2是他们用人工合成含铂族金属的镍的二元合金在硫酸盐(图2a)和氯化物(图2B)中阳极溶解时, 铂族金属的溶解率与阳极电位的关系^[16]。

从图2看出, 铂族金属进入氯化物溶液中的损失率顺序在不同电位下完全符合 Ru>Rh>Pd, Os>Ir>Pt。在硫酸盐中的损失率顺序也基本吻合。而且在固定电位下, 转入溶液中的损失率与铂族金属在合金中的含量变动(0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%)无关。此外, [Cl⁻]对粗镍电解和粗铜电解的影响以及电流密度的影响均符合本文观点。

在实际生产过程中, 粗镍电解在硫酸盐-氯化物电解液中进行, 电流密度约 350A/m², 阳极电位处在 0.2~0.4V 范围。此时约有 0.3% 的铂和钯, 将近 1.0% 的铑和铈, 将近 3%~5% 的钨和钼转入溶液, 这些数据也都完全符合本文的推断。

阳极泥硫酸化处理及浸出 经镍电解后, 阳极泥中的铂族金属品位可以提高到千分之几至百分之几。苏联早期工艺曾在高于 150℃ 温度下用浓硫酸处理, 可以使大量 Cu、Ni 转为可溶盐。浸出渣再在 250~300℃ 下进行硫酸化焙烧后浸出, 但硫酸化温度高于 200℃ 后, 95% 以上的 Ir、Rh、Ru 都转入溶液。在 250~260℃ 浓硫酸处理时, 加入 20% 的 K₂SO₄, 则除 Pt 和 Au 基本上不硫酸盐化, 全部留在渣中外, 25% 的 Pd 和约 90% 的 Ru、Rh、Ir、Ag 进入硫酸浸出液, Os 则大部分挥发。^[17]

硫酸化温度对贵金属溶解率的影响见表6。温度高于 300℃ 后, Rh、Ir 溶解率降低, 估计是部分已转化为氧化物所致。

表6 硫酸化温度对贵金属溶解率的影响

Table 6 The temperature impact on the solubility of precious metals in sulfating process

温度(℃)	溶解率(%)						
	Pd	Pt	Au	Rh	Ir	Ru	Ag
256	24.2	微	微	82.6	80.4	83.8	62.5
300	<0.15	<0.1	0.14	73.5	60.0	80.5	—
400	0.16	<0.1	0.14	52.1	47.0	64.8	—

我国金川冶炼厂也系统考察过硫酸化时硫酸盐用量对从硫化镍二次电解阳极泥中分离贱金属的效

果，见表7^[17]。

以上列举的数据，基本上也都能用本文观点解释。

湿法氯化浸出 阳极泥或铜镍合金用盐酸浸出时，只能溶解其中的镍。欲分离铜则需加入氧化

剂。通常是向溶液中鼓入氯气，但若溶液体系电位高于400 mV后，贵金属亦将部分转入溶液，其溶解的数量同样符合上述趋势。控制电位氯化浸出法我国从80年代初已在贵金属冶金中普遍使用，报导资料较多。

表7 硫酸用量对金属浸出率的影响*

Table 7 The influence of the usage of sulfur acid on the leaching rate of precious metals

酸用量 酸/料	渣率/ %	浸出率/%									
		Pt	Pd	Au	Rh	Ir	Os	Ru	Cu	Ni	Fe
1	18.6	<0.06	<0.18	<0.14	4.0	5.4	2.1	15.3	86.9	75	96.2
2	11.0	<0.07	<0.2	<0.16	32.6	14.8	11.8	35.8	98.1	90.5	97
3	7.6	<0.05	<0.16	<0.14	44.8	25.6	23.3	53.8	98.9	97.7	97.3
4	6.9	<0.05	<0.15	<0.14	73.5	60.0	34.0	80.5	99.5	98.3	98.9
10	6.7	<0.05	<0.15	<0.28	71.0	56.3	43.0	68.8	99.3	99.9	99.9

* 300℃浓硫酸处理后，120g/L硫酸溶液浸出，液固比6，温度80~90℃，搅拌2h。Os在硫酸化时已大部分挥发。

加压氧化浸出 在氧压下升温浸出贱金属也是提高贵金属品位的有效方法。浸出过程中贵金属的溶解损失与温度、氧压、介质酸度、氯离子浓度等因素有关，一般来说仍然是存在 Os、Ru>Rh、Ir>Pt、Pd、Au 的趋势^[17]。

选择性还原 对于贵贱金属的混合溶液，可以用一种还原剂进行选择性还原贵金属，常用的还原剂有锌粉、镁粉、活性铜粉、水合肼等，贵金属的还原顺序与其络合阴离子的稳定性有关，超出了本文讨论范畴。但在盐酸介质中还原时，其顺序为 Au>Pd>Pt>Rh>Ir^[18]，基本上也仍然还体现出贵金属原子的稳定性影响。

2.3 金的火法氯化

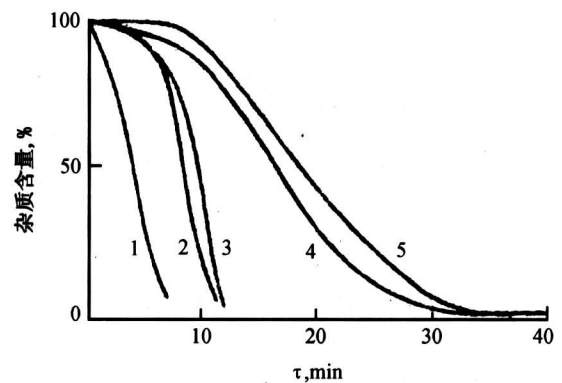
高温氯化是在粗金熔融状态下，吹入氯气。贱金属和银将生成熔融氯化物漂浮于熔融金的表面，部分贱金属氯化物挥发除去。此法可以使含 Au 88%~90%，Ag 7%~11% 的物料提纯到 99.5%~99.6% 的纯金，适用于货币和首饰，进一步提纯用电解法或其他化学法。

火法氯化提纯金除杂过程的动力学曲线绘于图3。

4 结语

(1) 从原子结构特征论述了Ⅷ族及IB族的Fe、Co、Ni、Cu贱金属与其他8个贵金属元素化学性质的差异，以及8个贵金属中4d贵金属Ru、Rh、Pd、Ag与5d贵金属Os、Ir、Pt、Au化学性质的差异。

(2) 横向过渡时原子的化学稳定性顺序是



1—铁；2—锌；3—铅；4—铜；5—银
(粗金原始成分：Ag9.0%，Cu1.4%，
Pd0.35%，Fe0.18%，Zn0.06%)

图3 氯化粗金时除杂动力学曲线

Fig.3 The dynamic curve of eliminating impurities in the chloridizing roasting of crude gold

Fe<Co<Ni<Cu, Ru<Rh<Pd<Ag, Os<Ir<Pt<Au。因此在火法或湿法冶金过程中，金属元素的氧化反应能力是从左到右降低，还原能力是从左到右增高。纵向的稳定性是3d贱金属<<4d贵金属<5d贵金属，贱金属与贵金属比较容易分离，贵金属之间比较难于分离。

(3) 可将贵金属的冶金原理概括为：火法还原熔炼过程中，贵金属硫化物将先于贱金属硫化物分解或还原，未分解的硫化物可被贱金属硫化物(初

硫)捕集,分解为金属或合金态的贵金属将被贱金属中的金属相捕集。氧化吹炼过程中贱金属硫化物先于贵金属被氧化,顺序为 $Fe > Co > Ni > Cu$ 。产出的高冰镍中有产率约10%的铜镍合金,它捕集了95%的贵金属,若大幅度降低合金产率,则高冰镍磨浮分选时,铂族及一部分金被捕集在含镍硫的镍精矿中,Ag及一部分Au将捕集在含铜硫的铜精矿中。

在湿法冶炼过程中,如使用阳极电溶、控制电位氯化、加压酸浸等氧化反应的方法时,贱金属将先于贵金属被氧化进入溶液,贵金属的损失量符合原子稳定性顺序。如使用从混合溶液中还原反应的方法时,贵金属则优先被还原。

贵金属正是通过一系列火法湿法反应,不断排除贱金属,而使品位从矿石中的百万分之几,达到最后贵金属精矿中的百分之几十,才进入相互分离的精炼工段。

参考文献

- [1] 陈景. 铂族金属配合物稳定性与原子结构的关系[J]. 贵金属, 1984, (3): 1~10
- [2] 陈景. 再论轻重铂族元素配合物化学性质的差异[J]. 贵金属, 1994, (3): 1~8
- [3] 陈景. 铂族金属氧化还原反应的规律[J]. 贵金属, 1991, (1): 9~16
- [4] 陈景. 铂族金属难溶配合物的分类及溶解度规律[J]. 贵金属, 1994, (1): 15~24
- [5] 陈景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明:

云南科技出版社, 1995

- [6] Waber J T, Cromer D T. Orbital radii of atoms and Ions [J]. J. Chem. Phys., 1965, 42 (12): 4116
- [7] 乔芝郁. 元素的一般性质. 稀有金属手册[M], 北京: 冶金工业出版社, 1992.20
- [8] 日本分析化学会编, 邵俊杰译. 周期表与分析化学[M], 北京: 人民教育出版社, 1981.29
- [9] Rich R. Periodic Correlation [M]. New York: 1965, 1~16
- [10] Brewer L. Science, 1968, Vol. 161 (3837), 115~122
- [11] Brewer L. Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements [M], New York: 1966. 221~235
- [12] Benner L S, Suzuki T, Meguro K, et al. Precious Metals Science and Technology [C], Published by IPMI, 1991. 99
- [13] 严成华. 相对论性效应和元素的化学性质[J]. 化学通报, 1983, (1): 42
- [14] 中南矿冶学院分析化学教研室编著. 分析化学[M], 科学出版社, 1984
- [15] 陈景. 对铜不能置换Ir(III)氯配离子原因的探讨[J]. 贵金属, 1992, (2): 14~20
- [16] И. Н. 马斯列尼茨基著, 贵金属冶金学[M], 北京: 原子能出版社, 1992.346~367
- [17] 黎鼎鑫主编. 贵金属提取与精炼[M], 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.266~316
- [18] 陈景. 贵金属氯配离子与亲核试剂反应的活性顺序[J]. 贵金属, 1985, (3): 12~20

Study of the Behaviour of Precious Metals in Metallurgy Processes in Terms of Atomic Structure

Chen Jing

(Precious Metals Research Institute, Kunming, Yunnan 650221, China)

[Abstract] The differences of chemical characteristics of Fe, Co, Ni, Cu 3d and other eight precious metal elements in VIII group and IB group, together with that of precious metal elements of Ru, Rh, Pd, Ag 4d and Os, Ir, Pt, Au, 5d were analyzed in terms of atomic structure. This paper stated that their chemical stability increased from the left side to the right when transverse comparison was conducted and the chemical stability rank occurred as $3d \ll 4d < 5d$ when longitudinal comparison was carried out. From the practice of extraction metallurgy of precious metals from copper-sulphide nickel ores, the paper discussed the behaviour of precious metal elements in thermometallurgical processes such as baking-reduction smelting-oxygen blasting and hydrometallurgical processes such as electrolytic concentration, sulphuric acidification of anode slime, wet chloridification, pressured oxidification and optional reduction.

[Key words] atomic structure; precious metals; extractive metallurgy