

文章编号: 1004-0609(2006)11-1976-07

氯金酸的制备及其热分解^①

郑雅杰, 郭 伟, 白 猛, 杨兴文

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用双氧水和浓盐酸与金粉反应制得氯金酸, 并研究氯金酸的热分解。在 5 g 金粉中加入 5 倍理论量的双氧水和 2.49 倍理论量的浓盐酸, 当反应温度为 100 ℃时, 搅拌反应 20 min, 金粉完全溶解。然后, 经 100 ℃浓缩、浓 H₂SO₄ 干燥制得橘黄色氯金酸晶体。X 射线衍射分析表明其化学式为 H AuCl₄ · 4H₂O, 其质量达到国家分析纯试剂标准。氯金酸的质量损失和差热(TG-DTA)分析结果表明: 在 13.0~130.7 ℃、130.7~186.8 ℃、186.8~247.3 ℃、247.3~344.5 ℃区间, 均发生了质量损失反应和吸热变化, 其对应的热分解固体产物分别为 H AuCl₄、AuCl₃、AuCl、Au。与王水法和饱和氯气盐酸法比较, 双氧水盐酸法溶金制备氯金酸具有安全性好、污染小、易操作等优点。

关键词: 氯金酸; 双氧水; 盐酸; 金; 热分解

中图分类号: TQ 131.2

文献标识码: A

Preparation of chloroauric acid and its thermal decomposition

ZHENG Yajie, GUO Wei, BAI Meng, YANG Xingwen

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: Chloroauric acid was prepared by the method of hydrogen peroxide and hydrochloric acid. The thermal decomposition of chloroauric acid was researched. When the dosages of hydrogen peroxide and hydrochloric acid are respectively 5 and 2.49 times of theoretical dosage, the reaction temperature is 100 ℃, the dissolution of gold is 100% after gold is added into the solution of H₂O₂ and HCl and the reaction time is 20 min under the agitation. The orange crystal of chloroauric acid is obtained after chloroauric acid solution is evaporated at 100 ℃ and dried by concentrated sulfuric acid. X-ray diffraction analysis testifies that the chloroauric acid crystal is H AuCl₄ · 4H₂O. The quality of the chloroauric acid is up to the analytic reagent standard of China. TG-DTA analysis indicate that the mass loss and heat absorption occur respectively between 13.0~130.7 ℃, 130.7~186.8 ℃, 186.8~247.3 ℃, 247.3~344.5 ℃ in the process of heat treatment of chloroauric acid. The solid products of the decomposition are H AuCl₄, AuCl₃, AuCl, Au respectively. This method of dissolving gold to prepare chloroauric acid has such advantages as better security, less pollution, and easier operation in comparison with aqua regia method and chlorine-hydrochloric acid method.

Key words: chloroauric acid; hydrogen peroxide; hydrochloric acid; gold; thermal decomposition

氯金酸是最重要的金盐, 其用途广泛。黄金化学品深加工, 氯金酸制备是第一步。它用于制备含金催化剂、电子浆料、金水、金粉、亚硫酸金盐、氰化金钾、氰化亚金钾等黄金精细化学品, 还用于化

学镀活化液、镀金、镀金合金、玻璃瓷器着色以及铷铯等元素的分离^[1~2]。目前, 国内外普遍采用王水法^[3]和氯气饱和盐酸法^[4]溶金和制备氯金酸。但王水法产生棕色氮氧化物有毒气体, 污染严重^[5]。

① 收稿日期: 2006-03-31; 修订日期: 2006-06-29

通讯作者: 郑雅杰, 教授; 电话: 0731-8836285; E-mail: ZZYJJ01@yahoo.com.cn

氯气饱和盐酸法要求设备密封性好, 投资大, 操作严格。此外, 氯气属于特殊有毒危险品, 需要安全保管和贮藏。为了克服王水法和氯气饱和盐酸法不足之处, 本文作者采用了双氧水和盐酸溶金制备氯金酸, 并研究了氯金酸的热分解。

1 实验

1.1 原料

双氧水(30%, AR), 浓盐酸(36%, AR), 金粉(质量分数 99.99%)。实验所用金粉成分列于表 1, 形貌和粒径分布分别如图 1 和 2 所示。

表 1 原料金粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of gold material (mass fraction, %)

Cu	Ag	Pb	Bi
0.000 1	0.000 78	0.001 6	< 0.000 1
Fe	Na	Sb	Au
< 0.001 0	< 0.001 0	< 0.001 0	> 99.990 0

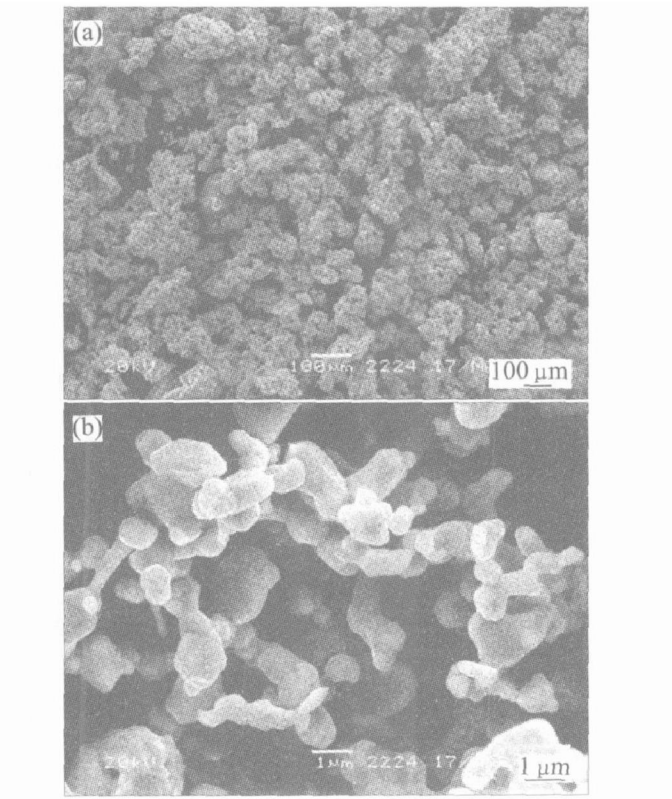


图 1 金粉的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of gold powder (a) —Low multiple; (b) —High multiple

由表 1 可知, 金粉纯度> 99.99%, 达到 1 号金质量标准(GB/4134-84)。由图 1 可知, 金粉为不

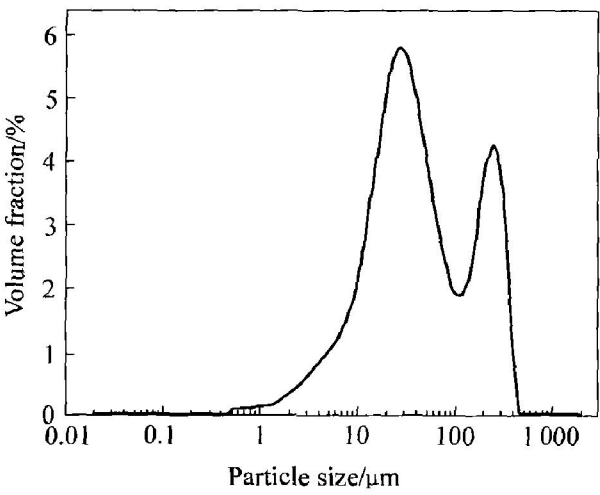


图 2 金粉粒度的分布

Fig. 2 Particle size distribution of gold powder

规则状, 由许多粒径> 1 μm 的粒子组成的集聚体。由图 2 可见金粉粒度分布不均, 平均体积粒径为 84.7 μm, 结合图 1 分析, 该粒径为金粉颗粒集聚体的平均粒径。

1.2 实验步骤

在盛有 5 g 金粉的烧杯中, 加入浓盐酸, 启动搅拌, 加热至一定温度后, 用分液漏斗滴加双氧水和浓盐酸, 反应一定时间得到氯金酸溶液。在 100 ℃下, 蒸发溶液至棕色粘稠状, 自来水冷却, 得到橘黄色固体氯金酸。将所得氯金酸放入盛有浓硫酸的干燥器干燥后^[6], 于盛有硅胶的干燥器内贮存。

1.3 分析与检测

采用激光粒度仪(MASTERSIZER2000)测定原料金粉粒度分布, 表面电镜(JSM-6360LV(JEOL))分析金粉形貌。将未溶解金洗涤烘干称量, 测定金粉的溶解率, 其计算如下:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中 w 为金粉溶解率, %; m₁ 为反应前金粉的质量, g; m₂ 为反应后剩余金粉的质量, g。

按照氯金酸国家质量标准(HG/T3446-2003)分析氯金酸金含量、乙醇-乙醚溶解性、总氮量、碱金属含量。

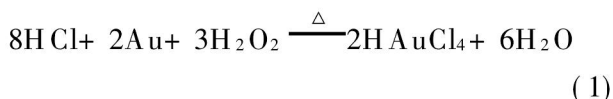
实验使用质量损失差热分析仪(NETZSCH STA 449C)对固体氯金酸进行 TG-DTA 实验, 样品质量 10.925 mg, 载气为高纯氮气, 流量 100 mL/min, 升温速率 10 ℃/min。采用 X 射线衍射仪(D/max-rA, 日本理学 X 射线衍射仪)分析固体氯金酸和热处理氯金酸分解的固体产物。

2 结果与讨论

金的溶解是制备氯金酸的关键, 实验主要讨论双氧水和盐酸总量、盐酸和双氧水用量之比、反应温度对金溶解的影响。

2.1 双氧水和盐酸总用量对金粉溶解率的影响

在双氧水和盐酸溶液中, 溶金反应如下:



因此, 溶金 5 g, 理论只需 3.3 mL 双氧水(质量分数为 30%, 1.11 g/mL) 和 8.34 mL 浓盐酸(质量分数为 36%, 1.19 g/mL)。

固定 HCl 与 H_2O_2 物质的量之比为 8:3, 当反应温度为 100 °C、搅拌速率为 200 r/min、反应为 20 min 时, 双氧水和盐酸总用量(按理论倍数 n 计算)对金粉溶解率的影响如图 3 所示。

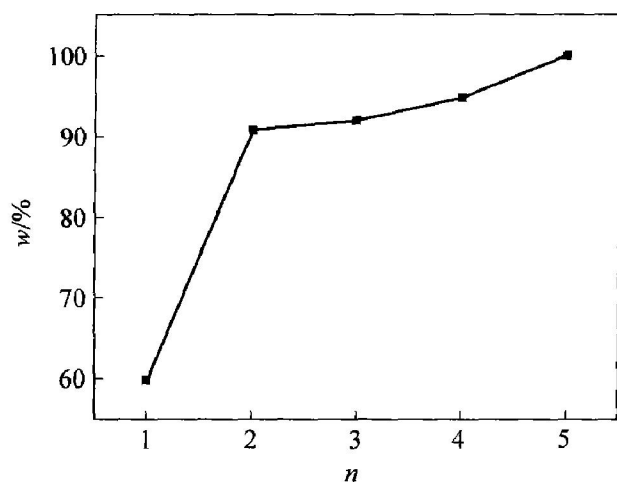


图 3 双氧水和盐酸用量对金粉溶解率的影响

Fig. 3 Effect of dosage of hydrochloric acid and hydrogen peroxide on dissolved ratio of gold

由图 3 可知, 金粉溶解率随双氧水和盐酸总用量增加而增加。当双氧水和盐酸总用量为理论量的 1、2、3、4、5 倍时, 金粉溶解率分别为 59.8%、90.8%、92.0%、94.8%、100%。

实验结果表明, 双氧水和盐酸用量为 2 倍理论量时, 金粉溶解率显著增加。随着双氧水和盐酸用量的继续增加, 金粉溶解率增加缓慢, 最大用量达到理论量 5 倍时, 金粉完全溶解。由于盐酸大量挥发、双氧水的分解, 致使需要过量的盐酸和双氧水。

2.2 盐酸用量对金粉溶解率的影响

为了减少盐酸挥发产生的酸雾, 实验固定双氧水用量, 实验研究盐酸用量对金粉溶解率影响。其它实验条件不变, 当双氧水为理论量的 5 倍时, 盐酸用量按理论倍数计算, 盐酸用量对金粉溶解率影响如图 4 所示。

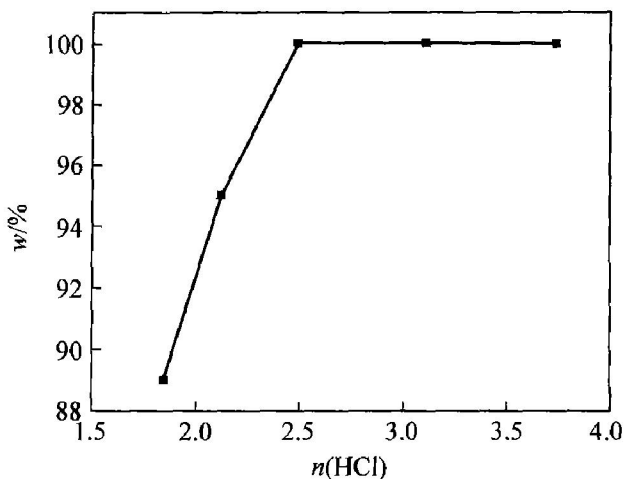
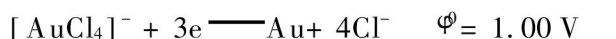
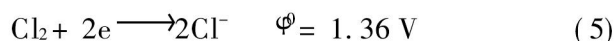
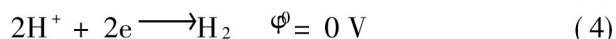
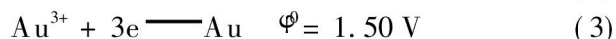
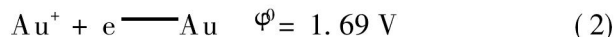


图 4 盐酸用量对金粉溶解率的影响

Fig. 4 Effect of dosage of hydrochloric acid on dissolved ratio of gold

由图 4 可知, 盐酸用量为理论量的 1.85 倍、2.12 倍时, 金粉溶解率分别是 89%、95%。盐酸用量分别为理论量的 2.49 倍、3.11 倍、3.74 倍、4.36 倍时, 金粉溶解率均达到 100%。实验结果表明, 溶解 5 g 金粉, 盐酸实际用量为理论量的 2.49 倍。

双氧水盐酸溶金体系相关电极反应和标准电极电位如下^[7]:



根据电极电位判断, 双氧水可以使金氧化, 由于双氧水与金反应速度极其缓慢, 通常情况下双氧水难以将金溶解。同时双氧水也可以氧化 Cl^- 生成 Cl_2 。若溶液中有金的配位剂存在时, 则可降低金的氧化电位^[8]。而 Cl^- 具有强配合作用^[9], Cl^- 与 Au^{3+} 作用形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ ^[10-11], 使 Φ 降到 1.00 V, 远低于 Φ 电极电位。因此, H_2O_2 首先氧化 Au, 并

使双氧水溶金速度大大加快。 $[\text{AuCl}_4]^-$ 为稳定的配位离子, 累计稳定常数 $K = 1 \times 10^{26}$, Cl^- 易与 Au^{3+} 形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 。由于盐酸的挥发使盐酸实际用量达到了理论量的 2.49 倍。

2.3 双氧水用量对金粉溶解率的影响

HCl 为 2.49 倍理论量, 其它实验条件不变, 双氧水用量(理论倍数)对金粉溶解率影响如图 5 所示。

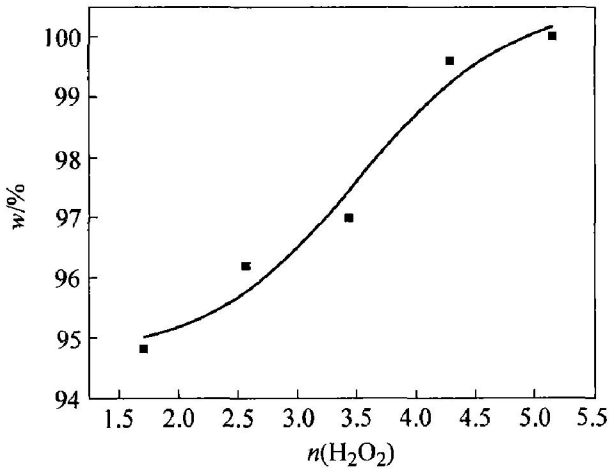


图 5 双氧水用量对金粉溶解率的影响

Fig. 5 Effect of dosage of hydrogen peroxide on dissolved ratio of gold

由图 5 可知, 当双氧水用量为理论量的 1.71、2.57、3.43、4.29、5 倍时, 金粉溶解率分别为 94.8%、97.0%、98.2%、99.6%、100%。

与 2.1 节比较可知, 双氧水和盐酸用量为理论量的 1 倍时, 金粉溶解率仅为 59.8%。而盐酸用量为理论量的 2.49 倍、双氧水为理论量的 1.71 倍时, 金粉溶解率达到了 94.8%。说明只适当增加双氧水和盐酸用量就可大大提高金粉溶解率。有盐酸参与溶金的反应, 许多学者认为盐酸的作用是提供 Cl^- 与 Au^{3+} 配位生成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 配位离子^[10], 化学溶金本质上是电化学反应过程^[12], 双氧水与金发生反应, 通过 Cl^- 配位作用而加速金的溶解。

实际工业生产溶金只需部分溶解, 然后未溶解的金返回后重新溶解, 这样可大大节省试剂和缩短生产时间^[13]。

2.4 蒸发温度对氯金酸质量的影响

根据上述实验条件制备氯金酸溶液, 蒸发浓缩结晶得到固体氯金酸, 蒸发温度对固体氯金酸金含量有很大影响。当蒸发时间为 2 h 时, 蒸发温度对

氯金酸金含量影响如图 6 所示。

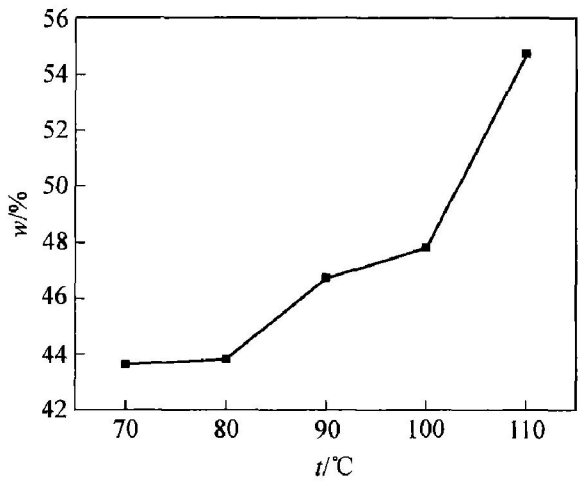


图 6 蒸发温度对样品金含量的影响

Fig. 6 Effect of evaporating temperature on gold content of sample

由图 6 可知, 金含量随蒸发温度的升高而逐渐增加。蒸发温度为 70、80、90、100、110 $^\circ\text{C}$ 时, 金含量分别为 43.62%、43.80%、46.72%、47.82%、54.75%。

蒸发温度越高, 蒸发速度越快。因此, 蒸发时间一定时, 随着蒸发温度的升高, 样品含金量增加。蒸发温度低于 90 $^\circ\text{C}$, 金含量低于 47.8%, 当蒸发温度为 110 $^\circ\text{C}$ 时, 样品金含量达到了 54.75%, 氯金酸醇醚溶解性实验有少量不溶物。蒸发温度为 110 $^\circ\text{C}$ 时, 其不溶物 X 射线衍射谱如图 7 所示。X 射线衍射实验结果证实其不溶物为金。因为, 溶液中氯金酸不稳定, 发生分解^[14-15]。因此, 适宜的蒸发温度为 100 $^\circ\text{C}$ 。

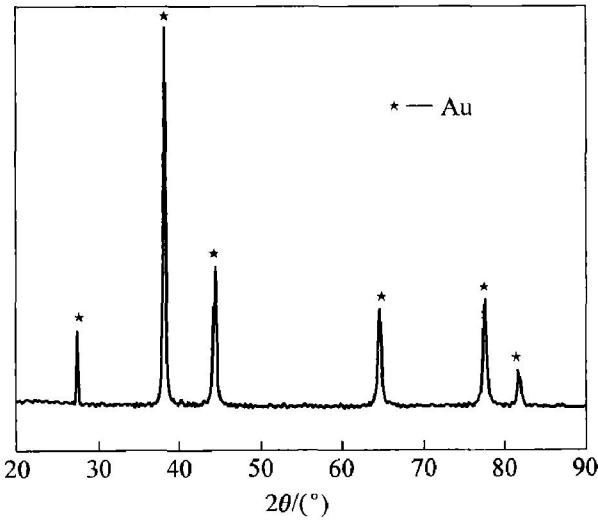


图 7 不溶物的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD pattern of insoluble matter

将制备得到的固体氯金酸进行 X 射线衍射和化学分析, 结果分别如图 8 和表 2 所示。

由图 8 可知, 实验所得样品为氯金酸, 化学式为 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。由表 2 可知, 氯金酸样品质量达到分析纯氯金酸(HG/T 3446-2003)质量指标。

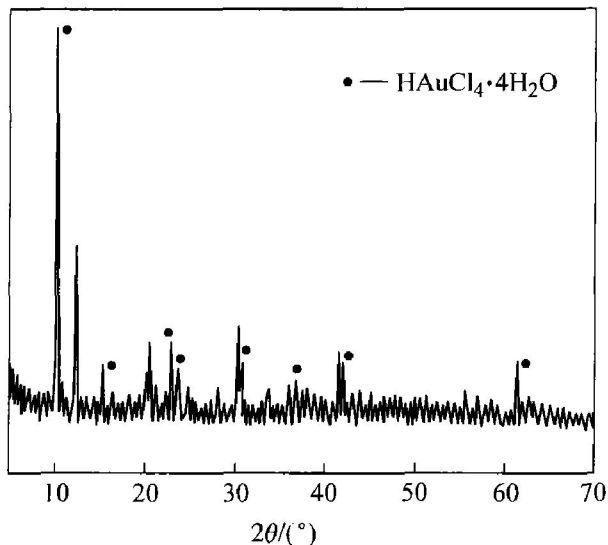


图 8 实验样品的 X 射线衍射谱

Fig. 8 XRD pattern of chloroauric acid

2.5 氯金酸的热分解

实验发现氯金酸易分解, 有文献认为氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)在 150 °C 分解生成 Au, 与本实验现象存在差异^[13]。为此, 实验对固体氯金酸进行 TG-DTA 分析, 结果如图 9 所示。

由图 9 可知, TG-DTA 曲线出现 4 个吸热峰和相对应的质量损失峰。36~130.7 °C 为第 1 次质量损失, 质量损失率为 19.52%, 其质量损失是由如下反应所引起:



上述反应理论质量损失率为 17.48%, 低于实验值。由于氯金酸具有强烈的吸水性, 实验过程中氮气带走游离水, 36 °C 便开始发生质量损失, 由于氯金酸含游离水致使 TG-DTA 实验发生质量损失率高于理论值。

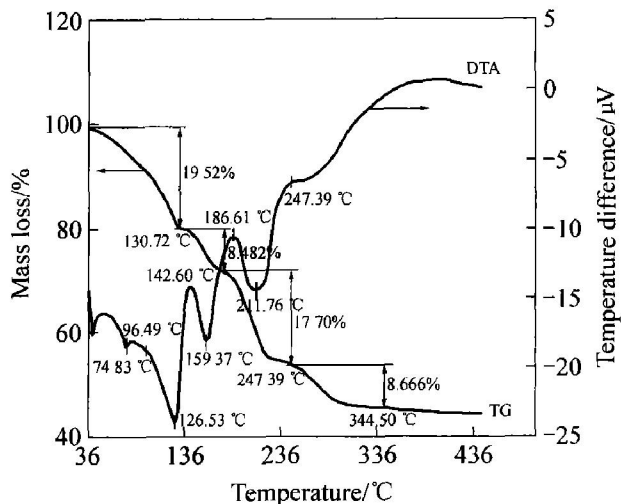


图 9 四水合氯金酸质量损失和差热分析曲线

Fig. 9 TG-DTA curves of $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

在 130.7 °C 以后, 便开始发生第 2 次质量损失, 该反应到 186.8 °C 结束, 其质量损失率为 8.482%。当 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解成 HAuCl_4 后, HAuCl_4 可发生如下反应:



上述反应的理论质量损失率为 8.86%, 理论值与实验值接近。

第 3 次质量损失温度区间为 186.8~247.3 °C, 质量损失率为 17.70%, 与以下反应的理论质量损失率 17.34% 基本一致。



继续升温到 344.5 °C 发生第 4 次质量损失, 质量损失率为 8.665%。在该温度段 AuCl 发生分解, 其反应为^[16-17]



上述反应理论质量损失率为 8.62%, 与实验值非常吻合。上述 4 次质量损失均是由于分解反应, 因而产生吸热变化。

根据 TG-DAT 实验结果, 将固体氯金酸分别在 125、160、210、300 °C 加热处理 0.5 h, 其所对应的热处理固体产物的 X 射线衍射谱如图 10 所示。

表 2 氯金酸样品质量

Table 2 Sample quality of chloroauric acid (mass fraction, %)

Index	Gold	Solubility in solution of ethanoether	Nitrate	Alkali mental content
HG/T 3446-2003	≥47.8	No insoluble substance	≤0.01	≤0.2
Test sample	48.2	No insoluble substance	0.01	0.2

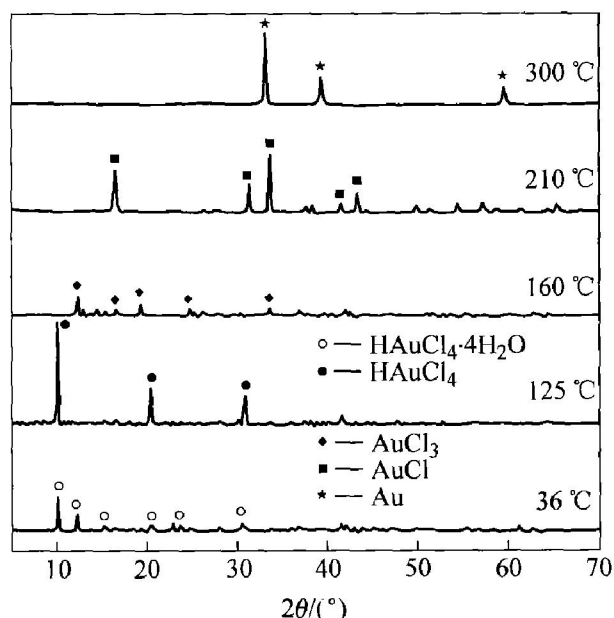


图 10 氯金酸及其热分解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 10 XRD patterns of chloroauric acid and its decomposed products

从图 10 可知, 125、160、210、300 °C 氯金酸热处理固体产物分别为 HAuCl_4 、 AuCl_3 、 AuCl 、 Au , 进一步证实了在 36~344.5 °C 区间, 氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 4 次分解反应的存在。

3 结论

1) 采用双氧水和盐酸溶解 5 g 金粉, 当双氧水和盐酸用量分别为理论量的 5 倍和 2.49 倍、反应温度为 100 °C、反应为 20 min 时, 金粉溶解率达到 100%。

2) 将溶金后的氯金酸溶液在 100 °C 下蒸发浓缩、浓硫酸干燥得到橘黄色氯金酸晶体, 其样品质量达到国家分析试剂标准 (HG/T 3446-2003), X 射线衍射分析证实其晶体化学式为 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。当蒸发浓缩温度为 110 °C, 溶液中氯金酸发生分解有金生成。

3) TG-DTA 分析结果表明, 在 36~344.5 °C 区间, 氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 发生 4 次质量损失和吸热反应。X 射线衍射分析表明, 在 36~130.7 °C、130.7~186.8 °C、186.8~247.3 °C、247.3~344.5 °C 区间, 氯金酸分解所对应的固体产物分别为 HAuCl_4 、 AuCl_3 、 AuCl 、 Au 。

4) 双氧水和盐酸溶金制备氯金酸具有反应速度快、产品纯度高、易操作、污染小等优点。

REFERENCES

- [1] 王 瑛. 电镀用金盐的制造方法概要[J]. 贵金属, 1994, 15(3): 48-52.
WANG Ying. Summary of the manufacture of gold salts for electroplating of gold[J]. Precious Metals, 1994, 15(3): 48-52.
- [2] Vorobyova T N, Poznyak S K, Rimskaya A A, et al. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176: 327-336.
- [3] 黄礼煌. 金银提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 2-6.
HUANG Lihuang. The Extraction Technology of Gold and Silver[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 2-6.
- [4] 刘谟禧. 氰化法、硫脲法、水氯化法的比较与展望[J]. 黄金, 1989, 10(4): 25-27.
LIU Moxi. The comparison among cyanidation process, thiourea leaching and liquor-chlorination and their prospect[J]. Gold, 1989, 10(4): 25-27.
- [5] Luttinger D, Wilson L. A study of air pollutants and acute asthma exacerbations in urban areas: status report[J]. Environmental Pollution, 2003, 123(3): 399-402.
- [6] 李 晶, 李 忠, 肖利飞, 等. 除湿材料研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(8): 811-815.
LI Jin, LI Zhong, XI Lirfei, et al. Review on the materials of dehumidification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(8): 811-815.
- [7] Dean J A. 兰氏化学手册(第 2 版)[M]. 魏俊发等, 译. 北京: 科学出版社, 2003: 5.
Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry(2nd edition)[M]. WEI Junfa, et al, transl. Beijing: Science Press, 2003: 5.
- [8] 郑 粟, 王云燕, 柴立元. 基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1629-1635.
ZHENG Su, WANG Yunyan, CHAI Liruan. Mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions based on complex theory[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1629-1635.
- [9] 孙为银. 配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 31-35.
SUN Weiyin. Coordination Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 31-35.
- [10] 郑大中. 若干有争议的溶金机理的探讨[J]. 化学世界, 1994(10): 25-30.

- ZHENG Da-zhong. The discussion about some disputed mechanism of gold dissolution [J]. Chemical World, 1994(10): 25 - 30.
- [11] 刘玉山, Bartholomew J. 25~ 200 ℃氯化钠溶液中金配合物的喇曼光谱研究[J]. 地质论评, 1996, 42 (5): 20 - 24.
- LIU Yu-shan, Bartholomew J. Raman spectroscopic study of gold-chlorine complexes in NaCl solution at 25 - 200 ℃[J]. Geological Review, 1996, 42(5): 20 - 24.
- [12] 姜涛. 提金化学[M]. 湖南: 湖南科学技术出版社, 1998: 8.
- JIANG Tao. Chemistry of Extractive Metallurgy of Gold[M]. Hunan: Huan Science and Technology Press, 1998: 8.
- [13] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 87 - 88.
- ZHOU Quan-fa. The Deep Processing and Application of Precious Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 87 - 88.
- [14] 郑大中. 热液中金活化迁移富集的化学模式[J]. 四川地质学报, 1993, 13(4): 280 - 287.
- ZHENG Da-zhong. A chemical model of remobilization and enrichment of gold in hydrothermal solution [J]. Acta Geologica Sichuan, 1993, 13(4): 280 - 287.
- [15] Gammons C H, Yu Y. The disproportionation of gold(I): Chloride complexes at 25 to 200 ℃[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(10): 1971 - 1983.
- [16] Stefansson A, Seward T M. Stability of chloridogold (I): Complexes in aqueous solution from 300 to 600 ℃ and from 500 to 1 800 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4559 - 4576.
- [17] 郑大中, 郑若锋. 金配合物中析出金机理探讨[J]. 化学世界, 1996(3): 129 - 134.
- ZHENG Da-zhong, ZHENG Ruo-feng. The mechanism discussion of gold deposition from its complex [J]. Chemical World, 1996(3): 129 - 134.

(编辑 陈爱华)