### Rīgas Tehniskā Universitāte

### Referats

### Dargākie izrakteņi

### Pt, Ag, Au

### Izpildīja A. Griškjāns

### Parbaudīja I. Ivanova

### 2002 m.g.

**Золото**

В связи с быстрыми темпами развития техники связи, электронной, авиационной, космической и других отраслей промышленности значительно вырос интерес к золоту. В настоящее время разработано большое количество новых сплавов золота, а так же технологические процессы нанесения покрытия золотом и получение многослойных материалов.

##### Распространенность золота в природе

В земной коре содержится золота в 20 раз меньше, чем серебра, и в 200 раз меньше, чем ртути. Неравномерное распределение золота в различных частях земной коры затрудняет изучение его геохимических особенностей. В морях и океанах содержится около 10 млрд. т золота. Примерно столько же содержится золота в речных и подземных водах.

Повышенное содержание золота обнаруживают в водах источников и рек, протекающих в золотоносных районах. В природе золото находится главным образом в самородном виде и представляет собой минерал, являющийся твердым раствором серебра в золоте, содержащим до 43% Ag, с примесями меди, железа, свинца, реже висмута, ртути, платины, марганца и других элементов. Кроме того золото встречается в виде природных амальгам, а также химических соединений – соленидов и теллуридов. По размеру частиц самородное золото делится на тонкодисперсное (1 – 5 мкм), пылевидное (5 – 50 мкм), мелкое (0,05 – 2 мм) и крупное (более 2 мм). Частицы массой более 5 г относятся к самородкам. Крупнейшие самородки – ''Плита Холтермана'' (285 кг) и ''Желанный Незнакомец'' (71 кг) найдены в Австралии. Находки самородков известны во многих районах Урала, Сибири, Якутии и Колымы. Самородное золото концентрируется в гидротермальных месторождениях.

Месторождения золота делятся на коренные и рассыпные. Месторождения золота формировались в разные геологические эпохи на разных глубинах – от десятков метров до 4 – 5 км от поверхности земли. Коренные месторождения представлены жилами, системами жил, залежами и зонами прожилково - вкрапленных руд протяженностью от десятков до тысяч метров. В течение длительного периода истории земли горы разрушались и вода уносила все, что не растворялось в реках. Одновременно отделялись тяжелые минералы от легких и скапливались в местах, где скорость течения мала. Так образовались россыпные месторождения с концентрацией относительно крупного золота. Как правило, промышленные россыпи образуются относительно недалеко от коренных месторождений. Определенная часть микроскопических частиц золота остается в россыпях, однако вследствие невозможности его извлечения оно практического значения не имеет. Часть микроскопических и коллоидных частиц золота уносится водными истоками в моря, океаны и озера, где оно рассеянно в виде тончайших суспензий или находится в илистых осадках. Таким образом в результате действия эрозионных процессов большая часть золота безвозвратно утрачивается.

##### Применение золота в науке и технике

Тысячелетиями золото использовалось для производства ювелирных украшений и монет, а применение золота для зубопротезирования известно еще древним египтянам. Применение золота в стекольной промышленности известно с конца XVII в. Золотую фольгу, а позднее гальванопокрытия золотом широко применяли для золочения куполов церковных храмов. Лишь последние 40 – 45 лет можно отнести к периоду чисто технического применения золота. Золото обладает уникальным комплексом свойств, которого не имеет ни какой другой металл. Оно обладает самой высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред, по электро – и теплопроводности уступает лишь серебру и меди, ядро золота имеет большое сечение захвата нейтронов, способность золота к отражению инфракрасных лучей близка к 100%, в сплавах оно обладает каталитическими свойствами. Золото очень технологично, из него легко изготавливают сверхтонкую фольгу и микронную проволоку. Покрытия золотом легко наносят на металлы и керамику. Золото хорошо паяется и сваривается под давлением. Такая совокупность полезных свойств послужила причиной широкого использования золота в важнейших современных отраслях техники: электронике, технике связи, космической и авиационной технике, химии.

В микроэлектронике широко применяют пасты на основе на основе золота с различным электросопротивлением. Широкое использование золота и его сплавов для контактов слаботочной аппаратуры обусловлено его высокими электрическими и коррозионными свойствами. Серебро, платина и их сплавы при использовании в качестве контактов, коммутирующих микротоки при микронапряжениях, дают гораздо худшие результаты. Серебро быстро тускнеет в атмосфере, загрязненной сероводородом, а платина полимеризует органические соединения. Золото свободно от этих недостатков, и контакты из его сплавов обеспечивают высокую надежность и длительный срок службы.

Золотые сплавы применяют в производстве часовых корпусов и перьев для авторучек. В медицине используют не только зубопротезные золотые сплавы, но и медицинские препараты, содержащие соли золота, для различных целей, например при лечении туберкулеза. Радиоактивное золото используют при лечении злокачественных опухолей. В научных исследованиях золото используют для захвата медленных нейтронов. С помощью радиоактивных изотопов золота изучают диффузионные процессы в металлах и сплавах.

Золото применяют для металлизации оконных стекол зданий. В жаркие летние месяцы через оконные стекла зданий проходит значительное количество инфракрасного излучения. В этих обстоятельствах тонкая пленка (0.13 мкм) отражает инфракрасное излучение и в помещении становится значительно прохладнее. Если через такое стекло пропустить ток, то оно обретет противотуманные свойства. Покрытые золотом смотровые стекла судов, электровозов и т.д. эффективны в любое время года.

##### Валютно – финансовое значение золота

До появления монет средствами платежа служили слитки или кольца из золота, серебра или меди, что вило к большим неудобствам в торговых расчетах. Слитки приходилось взвешивать, делить на более мелкие. Это послужило решающей предпосылкой для перехода к чеканке монет.

Большинство исследователей считают, что первая золотая монета была отчеканена в VII в. до н.э. в Лидии из сплава, содержащего 73% Au и 27% Ag. Чуть позже стали чеканить золотые монеты и в древней Греции. В странах Средиземноморья и на Ближнем Востоке наравне с золотыми имели обращение серебрянные монеты, что указывает на раннее происхождение биметаллизма. Соотношение ценности между золотом и серебром было различным в зависимости от эпохи и наличия запасов этих металлов. По свидетельству Плиния, первую золотую монету римляне выбили в III в. до н.э. Само слово ''монета'' произошло от названия римского храма Юнона – Монета, где был организован первый римский монетный двор.

Громоздкость золотых монет и связанные с этим неудобства и издержки при транспортировке, постепенное истирание монет, издержки в обращении явились объективными причинами перехода на бумажные деньги.

Высокие цены на золото стимулируют разработку его заменителей, но совершенно очевидно, что универсального заменителя золоту найти не удается. Можно только говорить о замене золота более дешевым материалом в отдельных устройствах, где условия работы позволяют это сделать. Если принять во внимание рост космических программ, то можно ожидать значительного роста технического применения золота. Несомненно, что если бы не специфические монетарные функции золота, этот металл гораздо более широко применялся бы в технике уже в настоящее время.

**Серебро**

**Исторические сведения**

О давнем знакомстве человека с серебром свидетельствует само название. Русское “серебро”, немецкое “зильбер”, английское “сильвер” восходят к древнеиндийскому слову “сарпа”, которым обозначали Луну и по аналогии с Луной серп – древнейшее орудие земледельца. Латинское название серебра “аргентум”, так же как древнегреческое “аргитос”, шумерское “ку-баббар”, древнеегипетское “хад”, означает “белое”.

В виде самородков серебро встречается гораздо реже. Это, а также менее заметный цвет (самородки серебра обычно покрыты черным налетом сульфида) обусловило более позднее открытие его человеком. А отсюда поначалу большую редкость и большую ценность серебра. Но потом произошло второе открытие серебра…

Проводя очистку золота расплавленным свинцом, в некоторых случаях вместо более яркого, чем природное золото, получали металл более тусклый. Но зато его было больше, чем исходного металла, который хотели очистить. Это бледное золото вошло в обиход с третьего тысячелетия до новой эры. Греки называли его электроном, римляне – электрумом, а египтяне – асем. Эти сплавы золота с серебром долгое время считали особым металлом.

В древнем Египте, куда серебро привозили из Сирии, оно служило для изготовления украшений и чеканки монет. В Европу этот металл попал позже (приблизительно за 1000 лет до н. э.) и применялся для тех же целей. Светлый блеск серебра несколько напоминает свет Луны – серебро в алхимический период развития химии часто связывали с Луной и обозначали знаком Луны. Предполагалось, что серебро представляет собой продукт превращения металлов на пути их “трансмутации” в золото.

**Природное состояние и получение**

Финикяне открыли месторождения серебряных руд в Испании, Армении, на Кипре и в Сардинии. Серебро в рудах находилось в соединении с мышьяком, серой, хлором, а также и в виде самородного серебра. Самородный металл, конечно, стал известен раньше, чем научились извлекать его из соединений. Самородное серебро иногда встречается в виде очень больших масс; самый крупный самородок серебра весил 13,5 т.

Самородное серебро образует минералы костелит, конгсебирит, анимикит.

В виде соединений серебро находиться в минералах: аргентине (сульфид серебра Ag2S), прустите (Ag3AsS3), кераргите (AgCl), бромаргерите (AgBr) и др. Основная масса серебра получается при переработке свинцово-цинковых, золотых и медных руд в качестве побочного продукта.

В зависимости от того, что из себя представляет исходный продукт - соответствующий минерал – серебряную руду или свинцовый и медный концентрат, пользуются различными приемами. Если сырьем является серебряная руда (самородное серебро или хлориды серебра), то применяют метод цианирования, основанный на склонности серебра образовывать сложные комплексные соединения с цианидами – солями цианисто-водородной кислоты HCN.

В тех случаях, когда сырьем являются свинцовый и медный концентраты, применяют пирометаллургический метод. Производство серебра этим методом выгодно, потому что дорогостоящий металл является примесью к свинцу и меди и выделению его, конечно, удешевляют производство, в значительной мере окупает затраты по добыче менее дорогих металлов.

Окончательный продукт требует еще дополнительной очистки электрохимическим методом, аналогично применяемый при получении меди, после этого перед нами будет действительно чистое серебро.

**Биологическая активность серебра**

Точные анализы позволяют определить присутствие этого элемента даже в тех случаях, когда его концентрация очень мала. Это привело к неожиданным открытиям: серебро было найдено и в живых организмах! Большие концентрации ионов серебра оказывают на организмы ядовитое действие. Малые концентрации полезны, так как серебро уничтожает многие болезнетворные бактерии.

В медицине это свойство серебра хорошо известно. Лекарственные препараты – протаргол, колларгол и др. представляют собой коллоидные формы серебра. Коллоидный раствор серебра содержит мельчайшие частицы металла, окруженные слоем молекул (например, белка), препятствующих слипанию частиц, и способствует излечению гнойных поражений глаз. Вода, настоенная на порошке серебра (применяют посеребренный песок) или профильтрованная через такой песок, почти полностью обеззараживается. Фильтры такого типа иногда применяют путешественники и туристы, вынужденные пользоваться некипяченой водой.

Еще более эффективно действует слабый раствор комплексного соединения серебра с аммиаком [Ag(NH3)2]OH, предложенный проф. П. Н. Ермолаевым и применявшийся в медицине под названием аммарген (соединение слов “аргентум”, “аммиак”), им промывали раны или слизистую оболочку при различных воспалительных состояниях. Было установлено, что ионы серебра в малых концентрациях способствуют повышению общей сопротивляемости организма к инфекционным заболеваниям.

Исследования клеток организма на содержание серебра привело к заключению, что содержание серебра повышено в клетках мозга (0,008% в золе). Пищевые продукты так же, как правило, содержат этот металл – им богаты, в частности, желтки куриных яиц. Все эти факты в совокупности свидетельствуют о том, что серебро относится к биологически активным элементам и в будущем, вероятно, удастся выяснить его действительную роль.

**Области применения**

В 1737 г**.** немецкий ученый И. Шульце впервые обнаружил светочувствительность нитрата серебра. Однако лишь через 100 лет после этого открытия появилась первая фотография (19 августа 1839 г.) В этот день в Парижской академии наук было сделано сообщение о способе получения изображения. Такой метод фотографии впоследствии был назван дагеротипом. Изображение получали обработкой парами ртути экспонированного слоя AgI, нанесенного на отполированную серебряную пластину. На пластине в местах действия света образуется серебряная амальгама, рассеивающая свет. После удаления избытка AgI и обнажения зеркальной поверхности изображение можно наблюдать, держа пластину под определенным углом.

С тех пор коренным образом изменилась технология получения фотографического изображения. Однако и сейчас основным светочувствительным материалом для фотографии являются кристаллы галогенидов серебра. Удивительно удачное сочетание в них различных физико-химических свойств позволило в относительно короткий срок разработать оптимальный способ получения фотографического изображения. Причем практическая фотография значительно определила теоретическое объяснение достигнутых результатов. Правда, в настоящее время этот разрыв довольно быстро сокращается. Но широкое применение фотографии ведет к истощению мировых запасов серебра и его удорожанию.

Кроме кинофотопромышленности, серебро употребляется в приборостроении и электромашиностроении, где используются его свойства отличного малоокисляющегося проводника тока. Химическая промышленность использует серебро для производства предметов лабораторного оборудования, стойких к действию щелочных растворов. Серебро так же идет на изготовление медицинских препаратов (колларгол, протаргол). Значительная доля серебра употребляется ювелирной промышленностью для изготовления драгоценных украшений, серебряной посуды и т.п.

**Платина**

**Историческая справка**

**Е**ще в середине XVII века в Колумбии испанцы, промывая золото, находили вместе с ним темный тяжелый серебристый металл. Этот металл казался таким же тяжелым, как и золото, и его нельзя было отделить от золота промывкою. **Х**отя он и напоминал серебро (по-испански — la plata), но был почти нерастворим и упорно не поддавался выплавке; его считали случайной вредной примесью или преднамеренной подделкой драгоценного золота. Поэтому испанское правительство в начале XVIII столетия приказывало этот вредный металл выбрасывать при свидетелях обратно в реку.

**В** 1819 году этот же странный металл, уже получивший название платины, был найден на Урале. Его замечательные свойства привлекли к себе внимание не только химиков, — возникла мысль выплавлять из него монеты — трех-, шести- и двенадцатирублевики. Платина стала драгоценным металлом.

**П**еред первой империалистической войной почти всю платину добывали на Урале (95% всей мировой добычи). В песках и наносах копались целые плавучие фабрики — драги, среди шума и скрежета колес, черпаков, валов и сит, вымывавших из песков платиновые зернышки в тяжелом шлихе. На тонну песка иногда приходится лишь одна десятая грамма дорогого металла. Около шести тонн платины шло ежегодно из уральских россыпей, и тремя приблизительно одинаковыми руслами расходился этот металл.

**Область применения**

Благодаря очень высокой температуре плавления с начала восемнадцатого века платина использовалась для изготовления запалов для пушек. Конкистадоры не церемонясь использовали ее вместо свинца для дроби. Из платины делались некоторые сложные инструменты для измерения температуры, а также проводники тока в первых лампах накаливания. Не будем упоминать образцовый метр и килограмм, изготовленные рациональными французы сразу же после Революции, и хранившиеся в Палате Мер и Весов в Севре; по очевидным причинам такие образцы должны иметь полную термостойкость, отсутствие деформации и коррозии со стороны любого химического реагента. Выбор не мог не пасть на платину и, по странной иронии судьбы, французское республиканское правительство должно было поручить изготовление эталона уже упоминавшемуся Марку Этьену Жане, единственному ювелиру, который был в состоянии обрабатывать чудесный металл после упражнений по изготовлению пышных украшений при дворе Луиджи XVI. При таких предшественниках неудивительно, что понадобилась интуиция и артистическая гениальность Луи Картье для того, чтобы платина вышла из научных лабораторий, чтобыплатина получила престижную роль принца драгоценных металлов.

Часовщики так же искусно использовали возможности платины как самой, так и в сочетании с драгоценными камнями. Еще до Арт Деко большой спрос делал платину все более дорогим и редким металлом, этот спрос не мог быть удовлетворен по причине начавшейся Первой Мировой Войны, вследствие которой платина была объявлена воюющими сторонами стратегическим металлом. Это привело, благодаря работе гениального ювелира из Пфорцхейма, к созданию нового сплава исключительно похожего на платину, имевшему большой успех - белому золоту. При нормальными колебаниями вызванными изменениями моды, наличии сырья на рынке и нормальных законов, платина начала играть все большую роль в ювелирной отрасли нашего века, все же оставаясь материалом предназначенным исключительно для создания работ высокого уровня.

Приведем некоторые цифры, предоставленные Барри Е. Дависононом из Англо- Американской Платиновой Корпорации во время конференции последней выставки Orogemma: в последние пять лет мировой спрос на ювелирные изделия из платины вырос на 78%, в часовой промышленности в 1994 г. цифра достигла 14 000 шт. по сравнению с 2000 в 1988 (половина относится к «фантастическому» 1993 г., когда с 13000 шт. Swatch из платины количество дошло до 22680 экземпляров), необходимо отметить, что 38% платины в настоящее время потребляется ювелирной промышленностью (величина немного меньшая чем потребление платины для катализаторов, составляющее 41% и являющееся основной областью применения металла).

В этой области Италия занимает первое место - на европейском уровне она является первым импортером платиновых часов, на мировом впереди идет только Япония и Гонг-Конг. В ювелирной области Италия является крупнейшим производителем - 47% ювелирных изделий из платины проданных в США были изготовлены в Италии.

Вместе с платиной добывались и очень высоко ценились и другие благородные металлы платиновой группы: осмий, родий, палладий и рутений, открытый в России в 1844 году и названный так в честь России (Рутения). Царская Россия монопольно владела рынком платины. В россыпях Урала, по определению ученых-геологов, содержалось свыше 50 тонн этого металла. Эти запасы свободно обеспечивали мировой рынок лет на десять.

**В** будущем собирались извлекать платину из той материнской породы, в которой она образовалась, — не из песков, а из темно-зеленого дунита, который образует на Урале целые горы, но содержит только стотысячные доли процента этого металла. Во время войны и начала революции добыча на Урале сильно упала, появилась конкуренция Колумбии, Канады.

**В** это время, однако, в Южной Африке открыли новое месторождение платины; за ним последовало второе, третье. Началась бешеная горячка искателей счастья, акционерных компаний, банков. Одни предприятия лопались, возникали другие, собирали миллионы фунтов стерлингов, швыряли в поисках и разведках новые миллионы. Находки тянулись почти от мыса Доброй Надежды до Северной Родезии, на пространстве более полутора тысяч километров. Платина встречается здесь не в россыпях, а в коренных породах, немного напоминающих уральские, но с более высоким содержанием металла.

**Ю**жноафриканские геологи рассказывают о целом платиновом поясе, который тянется через Африку начиная с юга и кончая на севере верховьями Нила и Эфиопией, где уже давно встречалась платина. По каким-то грандиозным каналам изливались на поверхность земли и проникали в толщи осадочных пород по трещинам платиноносные магматические расплавы. Где-то в глубинах кипят еще расплавленные массы с растворенными в них платиной, хромом и никелем.

**Т**акие пояса, богатые металлами, встречаются на земле нередко и иногда тянутся на многие тысячи километров. Так, в Америке — от Калифорнии до Бразилии — тянется богатейший пояс серебра и свинца, на юго-востоке Китая мы знаем пояс олова, вольфрама, ртути и сурьмы, у нас в Сибири и в Монгольской Республике простирается на многие сотни километров “монголо-охотский пояс” драгоценных камней, висмута, вольфрама, олова, свинца и цинка. **С**реди всех этих громадных рудных поясов Земли в основном лишь уральский и африканский приносят с собою платину — это “исчадие ада”, по образному выражению того времени, когда впервые в песках Урала блеснули перед старателями серебристые зернышки драгоценного металла.

**Литература:**

1. “Металлургия благородных металлов”. Под редакцией Л. В. Чугаева. Издательство “Металлургия”. Москва, 1987 г.
2. “Общая химия: Учебное пособие для вузов”. Н. Л. Глинка. Издательство “Химия”, 1977 г.
3. “Открытие элементов и происхождение их названий”. Н. А. Фигуровский. Издательство “Наука”. Москва, 1970 г.
4. Интернет: http://www.juvelinet.ru/