# الفلزات النفيسة

د. إبراهيم محمود النجار

تعرف الفلزات النفيسة بمجموعة البلاتين وتمثل كل من الذهب والفضة والبلاتين ، وهي تتواجد في الطبيعة بكميات قليلة وغير نقية ومختلطة بالشوائب ، وللفلزات النفيسة هذه قابلية منخفضة نحو الاتحاد مع غاز الأكسجين ، لذلك تتواجد بصورة حرة أو بصورة مركبات كيميائية سهلة الاختزال مثل مركب حامض رباعي كلوريد الذهب ، وتمتاز الفلزات النفيسة في حالتها النقية بطراوتها ، وليونتها ، وقابليتها للطرق والسحب ، ومقاومتها للتآكل في الأحماض العادية ، وجودة توصيلها للكهرباء والحرارة ، وبالرغم من هذا فإن عملية استخلاصها أحياناً تكون معقدة نظراً لعمليات الفصل المتعددة لتواجد العديد من الفلزات بعضها مع بعض مثلما يحدث عند استخلاص البلاتين من بقية مجموعته.

## ١. الذهب

يعد الذهب أول فلز تم التعرف عليه من قبل الإنسان ، وذلك في أواسط العصر الحجري (حوالي ٨٠٠٠ قبل الميلاد) ، حيث يوجد في الطبيعة على شكل منفرد ولون مميز ، كما يسهل صهره للحصول عليه نقياً من الشوائب الأخرى مثل الكبريت والكربون وغيرها.

### الخواص الفيزيائية

الذهب فلز أصفر لماع لين قابل للطرق والسحب ، ويتحول إلى رقائق دقيقة جدا حيث يمكن الحصول على رقائق سمكها جزءٌ من عشرة أجزاء من الألف من المليمتر ، ويبلغ الوزن النوعي للذهب ١٩,٣٢ عند درجة حرارة ٢٠مْ ، وهو ينصهر عند درجة حرارة ١٠٦٤مْ ويغلي عند درجة حرارة ٢٨٠٨مْ .

### الخواص الكيميائية

يعد الذهب مقاوماً لتأثير الأحماض ، والقواعد ، والمحاليل الملحية ، والهواء والماء . ولحل الذهب يلجاء بصورة عامة إلى الماء الملكي الذي يتألف من خليط من حامض النيتروجين وحامض كلوريد الهيدروجين مذاب بنسبة ١:٣ في حجم كاف من الماء ، كما أن إضافة مواد مؤكسدة لحامض كلوريد الهيدروجين مثل الهالوجينات ، وبيروكسيد الهيدروجين أو حامض الكروم يؤدي كذلك إلى ذوبان الذهب ، كما يذوب الذهب في حامض السيلينيوم ، ولا يتأثر بالهواء ولا كبريتيد الهيدروجين ، إلا أن الكلور والبروم يؤثران فيه بسهولة عند درجات حرارة مرتفعة من ٢٥٠ إلى ٤٧٥مْ مشكلين مركبات هالوجينية حلولة.

ويذوب الذهب ايضاً في محاليل مركبات السيانيد مع العناصر القلوية ، وفي وجود الأكسجين أو سيانوجين بروميد أو مواد مؤكسدة أخرى ، كما يذوب في محلول ثيو كبريتات الصوديوم مع الأكسجين ، وكذلك عديد بولي سلفايد للعناصر القلوية.

### وجوده في الطبيعة

يوجد الذهب بصورة عامة في حالة منفردة (حرة) أي حالته الأصلية وعلى شكل عروق ، وهي حالة لايكون فيها متحداً مع عناصر أخرى في مركبات كيميائية ، كما يوجد مختلطاً مع معادن أخرى أهمها الفضة وبنسب مختلفة ، كما يبدو الذهب في الطبيعة ملازماً لعناصر أخرى كالنحاس والحديد والزئبق والتيلوريوم والبيزموث والبلاديوم والروديوم وغيرها ، وكثيراً ما يلازم البيريت ، وكبريت الحديد ، لذلك غالباً ما يلجاء إلى هذين الفلزين بحثاً عن المعدن الثمين ، وينتشر الذهب في الطبيعة إنتشاراً واسعاً ، على سطح القشرة الأرضية تحت عمق ٣كم ، ويوجد بنسب قليلة جداً لاتتجاوز جزء إلى مائة جزء من مليون ، وهي نسبة ضئيلة جداً لاتسمح بأي استخلاص مجزي ، كما يحتوي ماء البحر على الذهب بنسب مختلفة بإختلاف الموقع ، وبنسبة تتراوح بين ملجرام وما يزيد عن ١٠ ملجرام في المتر المكعب ، وبشكل عام فالذهب يوجد في الصخور النارية بنسبة $٥ \times ١٠^{-٩}$ جرام/جرام ، كما

يوجد مع الكوارتز على شكل حبيبات ، صغيرة ، ويوجد أيضاً مع الرمال أو في قيعان الأنهار ، ويمكن الحصول على الذهب كناتج ثانوي عند استخلاص بعض الفلزات الأخرى مثل النحاس والنيكل والفضة بالطرق الكهربائية ، وأهم خامات هذه الفلزات معدن الكالكوبايرايت (Cu Fe $S_2$) والأرسينو بايرايت (FeAsS) والبايرايت (Fe $S_2$) والجالينا (PbS) ومع خامات الفضة.

ويقدر مخزون الذهب في الطبيعة في الوقت الحاضر بعد الإكتشافات العديدة والحديثة في دول كثيرة ، بحوالي ٧٠,٠٠٠طن ، وهو أكثر بـ ٤٠مرة من الإنتاج السنوي للذهب في العالم . ومن أهم مناطق مخزون الذهب هي ٤٠٪ في جمهورية جنوب افريقيا ، ٣٥٪ في البرازيل ، ١٥٪ في روسيا ،وكذلك في أمريكا وكندا وأستراليا ، وزمبابوي وغانا بنسبة ١-٣٪ لكل منها.

## إستخلاص الذهب

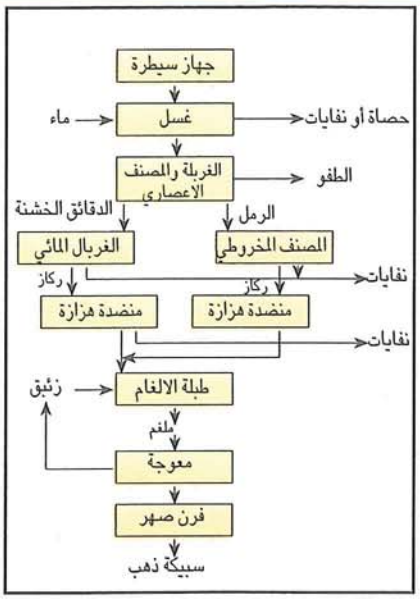
نظراً لانتشار الذهب بشكل حر أو متحد أو متداخل مع عروق الكوارتز أو الصخور ، أو كمزيج مع المعادن المختلفة ، فهناك ثلاثة طرق عامة لإستخلاصه وهي الكلورة (طريقة قديمة لاتستخدم في الوقت الحاضر) . والملغمة والسيندة (الإذابة مع ملح السيانيد).

### ● الملغمة

تعتمد الملغمة على إنحلال الذهب في الزئبق وتتلخص في سحق المعدن الخام وتمريره على صفائح النحاس المغمورة في الزئبق فينحل بنسبة ٥٥٪ ، حيث أنه عند تلامس كرات الزئبق مع الذهب فإنه يبلل ثم يخترق الذهب تلك الكرات مكوناً ملغم الذهب.

وتمتاز هذه الطريقة ، شكل (١) ، بسهولتها وقلة تكاليف تشغيلها ولكن استخدامها لايضمن استخلاص كميات كبيرة من الذهب الموجود ضمن الخام المعالج وذلك للاسباب التالية :

١ـ يعمل التوتر السطحي العالي للزئبق على طفو الدقائق الخفيفة والناعمة من




● شكل (١) مخطط انتاج الذهب بطريقة الملغمة.

الذهب ولذلك فإنها لاتغوص داخل كرات الزئبق لخفتها.

٢ـ إحتمال حدوث تلوث لسطح الحبيبه الذهبية أثناء عملية التفتيت ، وهذا التلوث يعيق عملية الالتحام.

٣ـ إحتمال عدم نفاذ الدقائق غير المحررة تحريراً تاماً أثناء عملية التفتيت إلى الزئبق.

عليه فإنه لزيادة عملية كفاءة عملية الإلغام يجب أن تكون دقائق الذهب بحجم كبير نسبياً ، ويكون سطحها نظيفاً خالياً من الأوساخ أو الشوائب.

وتتم عملية الإلغام بطريقتين هما :ـ

* **الإلغام الداخلي :** وتجري فيه عمليتا الطحن والإلغام في أن واحد ، وتجري هذه العملية لاستخلاص الذهب من الركائز ، ولكن من عيوبها تفكك الزئبق أثناء عملية الطحن وتحوله إلى دقائق صغيرة محاطة بطبقة من الأكاسيد مما يعيق عملية نفاذ الذهب إلى الزئبق.

* **الإلغام الخارجي :** ويتم فيها معالجة خامات الذهب بعد تحريره بأجهزة خاصة مع غسل الخام بالأحماض لتنظيف سطحه.

يتم بعد عملية الإلغام (داخلي أم خارجي) إجراء عملية استخلاص الذهب وذلك وفقاً للخطوات التالية :

١ـ غسل الملغم بالماء الساخن في وعاء من الخزف أو حديد الزهر.

٢ـ فصل مغناطيسي لحبيبات الحديد المتواجدة مع الملغم.

٣ـ وضع الملغم في حقائب من الجلد أو القماش الخاص من أجل ترشيحه بالضغط حيث ينفذ الزئبق من خلال مسامات الجلد أو القماش ليتم تجميعه لاعادة استخدامه مرة أخرى . أما الزئبق المتبقي في الحقائب فتجري عليه عملية تقطير باستخدام معوجات خاصة مصنوعة من الحديد الزهر تكون أولاً عند درجة حرارة ٣٠٠ـ٤٠٠مْ لتجنب غليان الزئبق ، ثم ترفع إلى ٨٠٠مْ ليتم تطاير وتكثيف الزئبق حيث يجمع لاعادة استخدامه . أما الذهب فيتجتمع في المعوجات على شكل سبيكة تحتوي على ٧٥٪-٩٠٪ ذهب ، يتم تنقيتها لاحقاً .

### ● السيندة

يتم بطريقة السيندة إنتاج ٩٠٪ من الذهب ، وهي تعتمد على إذابة خام الذهب في محلول مخفف (٠,٠٣٪) من سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم في وجود كمية كافيه من الأكسجين ـ من الهواء ـ فيتفاعل المحلول مع الذهب مكوناً مركب الذهب الصوديومي أو البوتاسيومي الذي يذوب جيداً في الماء.

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[(Au(CN)_2] + 4NaOH$$

ولزيادة كفاءة إذابة خام الذهب يمكن تحميصه لزيادة مسامية الخامات المحتوية على الخام لتسمح بمرور أيون السيانيد لتتفاعل مع الذهب.

وتعد عملية إذابة الذهب بواسطة أيون السيانيد عملية كهروكيميائية يتم فيها اختزال الأكسجين المذاب في المحلول إلى بيروكسيد الهيدروجين كما في المعادلة التالية :ـ

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow OH^- + H_2O_2$$

وتمثل هذه المعادلة اختزالاً مهبطياً للأكسجين عند سطح المعدن تتم بعدها آلية التفاعل كما يلي :ـ

$$Au + e^- \longrightarrow Au^+$$
$$Au^+ + CN^- \longrightarrow AuCN$$
$$AuCN + CN^- \longrightarrow Au(CN)^{-2}$$

مما سبق يمكن القول أن آلية إذابة الذهب عبارة عن تفاعل كهروكيميائي

يكتسب فيها الأكسجين المذاب في الماء إلكترونياً بالاختزال ليكوِّن المهبط ، بينما يفقد الذهب إلكترونياً بالتأكسد ليكوِّن المصعد .

كما يمكن الحصول على الذهب من المحلول المعقد الذائب عن طريق الإختزال مع مسحوق الخارصين أو الألمنيوم ، وبذلك يتحرر الذهب وفقاً للمعادلة التالية :ـ

$$2Na(Au[CN]_2) + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

الجدير بالذكر أن الذهب المستخلص بطريقة الملغمة أو طريقة السيندة يكون غير نقي وذلك لأن الفضة وبعض الفلزات القاعدية تذوب في السيانيد أوتتملغم ، ولذلك فإنها تتحرر مع الذهب أيضاً ، ولغرض التخلص من هذه الشوائب تجري عملية التنقية بصهر الذهب المستخلص بالطرق السابقة مع مواد مؤكسدة وذلك لإزالة أكبر كمية ممكنة من النحاس والفلزات الأخرى ، وبذلك تتكون سبيكة من الذهب والفضة تقريباً ، فإذا كانت نسبة الفضة صغيرة فإن السبيكة تعامل مع غاز الكلور بدرجات الحرارة العالية لتكوين كلوريد الذهب المذاب في الماء وكلوريد الفضة التي لاتذوب في الماء ، وعليه يمكن الحصول على الذهب النقي جداً (٩٩,٩٥٪) بالترشيح ثم إجراء التحليل الكهربي لمحلول كلوريد الذهب وذلك بترسيبه نقياً جداً على القطب السالب.

## مركبات الذهب

يتواجد الذهب على شكل مركبات مختلفة ويكون بحالة تأكسد أحادية (+١) أو ثلاثية (+٣) ، أما الحالات الأخرى (+٢) و (+٥) أيضاً معروفة ، أما المركبات الثنائية للذهب فتكون الأكسدة مشتركة (+١) ، (+٣) ، ومن أهم مركبات الذهب مايلي :ـ

١ـ حامض رباعي كلوريد الذهب $H(AuCl)_4$ ويتكون على شكل بلورات مصفرة تحتوي أربعة جزيئات ماء ، وسريع الذوبان في الماء ، كما يذوب في الكحول والإيثر ، كما أنه يعد مادة آكالة (Corrosive) ويستخدم لتحضير مركبات الذهب الأخرى ، ويستخدم لجعل الذهب كالياقوت الزجاجي ، وكذلك يضيف ألواناً بنفسجية للسيراميك.

٢ـ صوديوم ثنائي كبريتيد الذهب $(Na_3Au(SO_3)_2)$ وهو مركب غير ثابت في الحالة الصلبة وعليه لايمكن الحصول على بلورات منه للإستخدام الصناعي ، ويكون ثابتاً في المحاليل القاعدية عند رقم هيدروجيني ٨,٥(pH= 8.5) وأكبر ، حتى عند التسخين أو تعرضها للضوء ويُفضَّل أحياناً عن بوتاسيوم ثنائي سيانيد الذهب (I) في تبطين أحواض الطلاء الكهربي.

٣ـ مركبات ذهب متنوعة : ومعظمها تستخدم في التحضيرات الكيميائية والكيمياء التحليلية منها :ـ

ـ كلوريد الذهب $(AuCl_3)$ ، (AuCl).

ـ هيدروكسيد الذهب $Au(OH)_3$ أو AuO(OH).

ـ أكسيد الذهب $(Au_2O_3)$.

ـ سلفيد الذهب $(Au_2S_2 ، AuS ، Au_2S_3)$.

ـ سيانيد الذهب (Au CN).

ـ أستيليد الذهب $(Au_2C_2)$.

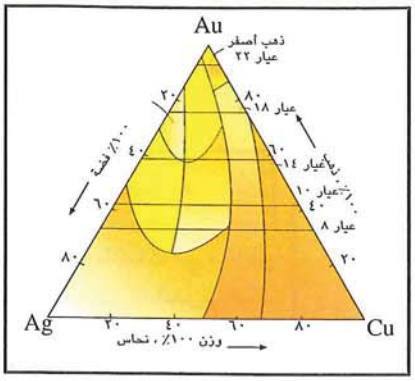
ـ صوديوم ثنائي ثيو كبريتات الذهب $(Na_3[Au(S_2O_3)_2].2H_2O)$ ، وتستخدم في عمليات التصوير.

ـ سيلينيت الذهب $Au_2(SeO_4)$ ويستخدم كملوّن للزجاج.

كما أن هناك مركبات للذهب تستخدم للعلاج الطبي مثل ثيوسلفنيت الذهب ، ميركبتيد الذهب ، ومالات الذهب ، حيث تستخدم لأمراض الروماتيزم ، كما يعد معقد ثلاثي أيثيل فوسفين الذهب مع رباعي أسيتيت ثيوجلوكوز (Auranofin) من أهم المركبات المستخدمة ضد التهابات المفاصل المزمنة.

## خلائط الذهب

يُكَّون الذهب خلائط متعددة مع معادن كثيرة ، أهمها المعادن المشابهة للذهب في نفس المجموعة في الجدول الدوري مثل النحاس والفضة أو مع المجموعات المجاورة للذهب مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، كذلك مع الزنك والكادميوم والزئبق وهي غير معروفه جيداً.




● شكل (٢) تدرج ألوان خلائط الذهب ـ الفضة ـ النحاس.

ويمكن التعرف على الخلائط السابقة بألوانها ودرجة قساوتها ومقاومتها للتآكل ودرجة انصهارها ، وكذلك من نسبها المئوية ، ويوضح شكل (٢)، تمثيل هرمي للعناصر الثلاثة الأساسية الذهب ـ الفضة ـ النحاس.

## استخدامات الذهب وخلائطه

إن الاستخدامات الصناعية للذهب اليوم لاتعد ولاتحصى تقريباً ، وهي تختلف بإختلاف أذواق المستهلكين ، ويستخدم الذهب على شكل أوراق للوشي بالذهب ، وفي المنتجات الكيميائية وفي التصوير وفي تلبيس وحشو الاسنان ، وفي علم البصريات وفي الترانزيستورات والبلورات البيزوكهربائية والمزدوجات الحرارية ومقاييس الكمون ، كذلك يستخدم الذهب ومركباته في صناعة المحفزات ، ولتغليف العديد من المعادن الأخرى ، وتستخدم خلائطه كمادة لاحمة عند وجود مناطق متآكلة في الأقراص المعدنية ، هذا ويزداد استخدامه في الصناعة يوماً بعد يوم.

وتشكل صناعة الحلي وجهاً هاماً من أوجه استخدام الذهب ، ولما كان الذهب في حالته النقية معدناً في منتهى الليونه ، لذلك فهو يخلط دائماً مع النحاس أو الفضة لما يلائم استخدامه ويلجأ إلى الأمر نفسه عند سك النقود الذهبية.

يعبر عن نقاوة الذهب بالقيراط حيث يعبر عن الذهب الخالص (١٠٠٪ ذهباً) بـ ٢٤قيراط إلا أن الحد الذي يمكن بلوغه لايتعدى ٢٢ قيراطاً (٩٢٪ ذهباً) ، وقد جرت العادة أن يتراوح عيار الذهب