

學 會 金 屬 工 藝 學

鐵 鋼 鋁

工 藝 工 學

稀有金屬小叢書

鎳 鋼 鉍

呂 猶 龍 編

本書所述為稀散金屬中的鎘、銻、鉍，內容包括這三種金屬的歷史簡介、礦產資源、制取和提純方法、化學分析以及應用範圍。

本書可供廣大稀有金屬工作者和有色冶煉專業的学生參考。

鎘 銻 鉍

呂 犹 龙 編

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業登記證出字第093號

冶金工業出版社印刷廠印刷 新华書店發行

—— * ——
1963年 1月第 1版

1963年 1月北京第一次印刷

印數 3,020 冊

開本 787×1092 · 1/16 · 8 000字 · 印張 1 $\frac{26}{5}$ · 插頁 2

—— ————
統一書號 15062·2023 定價 0.22 元

目 录

前言	1
一、历史簡述	2
二、矿产資源	6
§ 1 鎘的資源	6
§ 2 銻的資源	8
§ 3 鉍的資源	9
三、鎘、銻、鉍及其化合物的性質	11
§ 1 鎘、銻、鉍金屬的性質	11
§ 2 鎘、銻、鉍的化合物	12
四、提取	18
§ 1 鎘的提取	18
1. 自制鋁工业废料中提取鎘	18
2. 在精制鋁的过程中提取鎘	22
3. 自曼斯費尔德銅矿废料中提取鎘	22
4. 自煤气厂的废料中提取鎘 (及錯)	23
5. 自錯石或含鎘閃鋅矿中提取鎘	25
6. 自冶炼鋅的废料中提取鎘	23
7. 制备鎘的純化合物	23
8. 金屬鎘的制取	23
9. 金屬鎘的提純	23
§ 2 銻的提取	27
1. 自火法炼鋅生产的废料中回收銻	27
2. 自湿法炼鋅生产的废料中回收銻	30
3. 工业銻的精制	35
§ 3 鉍的提取	36
1. 自制鋅废料中提取鉍	37
2. 工业氯化鉍的处理	39

3. 自焙烧硫化矿所得的灰尘中回收铊	42
五、分析鑑定方法	43
§ 1 铊的分析鑑定	43
1. 定性鑑定	43
2. 定量測定	44
§ 2 铟的分析鑑定	47
1. 定性鑑定	47
2. 定量測定	49
§ 3 铇的分析鑑定	51
1. 定性鑑定	51
2. 定量測定	51
六、铊铟铇的用途	54
§ 1 铊的用途	55
§ 2 铟的用途	57
§ 3 铇的用途	59
参考文献	61

前 言

鎳、銻、鉍屬於稀散元素。其所以被称为稀散元素，是由于这些元素在自然界中并不形成本身的矿物；或者虽有本身矿物，但这些矿物又是极其稀少，以至没有什么实际意义。換句話說，即这些元素分散地广布于自然界中。其所以如此分散的原因之一，往往是由于一元素与另一分布量大的元素相似，于是分布量小的元素便包含在分布量大的元素的矿物之中，好像掩藏起来似的。例如鎳經常是鋁的共生元素；銻經常存在于閃鋅矿，方鉛矿中等。

不久以前这些元素的应用还是很有限的，这是由于在工业上制取这些元素还是很困难的以及对这些元素研究的不够有关。但現在，这些元素已經变得极为重要，它們已广泛地应用于：生产特种合金；无綫电技术——电视、半导体；特种玻璃以及接触剂等等方而。

縱然这些元素是稀散元素，但由于我国地大物博，再加上党所提出的“全党全民办工业”的正确方針，因而集腋則可成裘。可以估計到，有关这些稀散元素的生产、研究及应用将在我国迅速发展起来，并将迅速赶上和超过国际水平。

一、历史簡述

銻、銻、鉍的發現有一个共同处：即均是用光譜仪发现的。这是由于它們的光譜譜綫在可見光范围有着特殊的明亮的顏色。

鉍是在1861年为克魯克斯 (Crookes) 无意发现的。那时他在研究德国哈尔兹山的替尔克罗德硫酸工厂鉛室泥。当人們把这种沉积物中的硒提取出去之后，剩下的残渣便被放置一边而不被注意。这时克魯克斯是在研究这种残渣中的碲，但当他数次从以上的残渣中提取碲失敗后，他便采用了光譜分析法。在观察时，他注意到在硒的譜綫消失之后，便看到亮綠色的綫条現出。这条譜綫并不属于当时所知道的任何元素。在深入研究后，克魯克斯証明，这条譜綫是属于鋁族的一个新元素。克魯克斯把这一新元素命名为 “Thallium” (鉍，取自希腊名詞 “发芽的細枝” 一字)。

銻是在1863年，发现鉍两年之后，为德国化学家瑞赫及芮赫特 (Reich及Richter) 用光譜仪研究閃鋅矿时所发现。閃鋅矿是先經焙烧除去硫及砷，然后用盐酸处理，再蒸干。将如是得到的粗氯化鋅用光譜仪来检查鉍 (由于鉍刚刚发现不久，于是很多研究者都尽力去証实鉍的存在)。但这时他們沒找到鉍，而在光譜中看到了靛蓝色的譜綫。他們注意到这种譜綫以前从未看到过。他們感到可能有新元素存在，于是又将样品濃縮

检查。不久终于证实了这一新元素，并由于其光谱线的特征的靛蓝色而命名为“Indium”（铟）。

镓是法国化学家李考克、捷、包波特朗（Lecog de Boisbaudran）研究光谱时发现的。他观察到铝族元素的谱线有一种共通形式的“图样”，同时从一元素到另一元素显示出有规律的变化。他并观察到在铝及铟的谱线间的变化上有一“间隙”，这一“间隙”可被一性质介于铝及铟间的假想元素的谱线填上。

自1863年起他使用光谱仪开始来寻找这一“失去”的元素。1868年秋天，他收集了比列牛斯山的一些閃鋅矿，并继续他的努力。这一新元素终于在1874年被他发现，并宣布这一新元素的存在。他将这一新元素命名为“Gallium”（镓），以荣誉他的祖国（Gallia——法国的拉丁名）。

但值得提出的是远在包波特朗发现镓之前，俄罗斯化学家门捷列也夫在1869年建立周期表时便已对这一当时尚未发现的元素作了详尽的预言。门捷列也夫称这一元素为“类铝”（因为它位于铝的下边），并估计它的原子量应在68上下，并指出用什么方法可以找到他所预言的元素。他写到：“类铝的性质由各方面看来都应介于铝和铟的性质之间，而且很可能这个金属具有比铝更大的挥发性。因此可以认为这一元素将由光谱分析的方法来找到”。

在包波特朗发现这一元素后，使他非常惊异的是收到了门捷列也夫的信。信上肯定地说他所

得出的鎂的性質不完全是對的，尤其是比重不應是包波特朗所算出的 4.7，而應是 5.9—6.0。門捷列也夫在信上並滿懷信心地寫着“發現和分析新元素的方法以及所寫出的它的一些特性，使我認定這一新元素不是別的，正是類鋁”。當包波特朗仔細分離了鎂中的一切雜質，重新計算了它的比重，這時激動的心情被驚異和欣佩所代替了。原來門捷列也夫是對的，鎂的比重確是 5.94。

在表 1 中我們把門捷列也夫對“類鋁”性質所做的預言與包波特朗所得到的鎂和性質加以比較。

兩種鎂性質的比較

表 1

門捷列也夫的“類鋁”	包波特朗的鎂
1. 原子量大約為 68	1. 原子量為 69.9。
2. 金屬之比重為 5.9；熔點低，不揮發；對空氣無作用；在赤熱時可分解水蒸汽；在酸及鹼中緩慢地溶解。	2. 金屬之比重為 5.94；熔點為 30.15°C；在中常溫度下不揮發；在空氣中無變化；與水蒸汽的作用尚不知；在酸及鹼中緩慢地溶解。
3. 氧化物分子式為 El_2O_3 ；比重為 5.5；溶於酸形成 ElX_3 型鹽。氫氧化物溶於酸及鹼。	3. 氧化物—— Ga_2O_3 ；比重尚未知；溶於酸後形成 GaX_3 型鹽。氫氧化物溶於酸及鹼。
4. 鹽類有形成鹼式鹽的趨向；硫酸鹽可成硃；用硫化氫或硫化銨可沉淀出硫化物。無水氯化物較氯化鋅更易揮發。	4. 其鹽易水解並形成鹼式鹽；可成硃；在一定條件下用硫化氫或硫化銨可沉淀出硫化物。無水氯化物較氯化鋅更易揮發。
5. 金屬可較容易地用還原法獲得	5. 金屬鎂可用在氫氣中加熱氧化物的方法或自水溶液電解的方法制得。
6. 該元素可能用光譜分析發現。	6. 系借光譜儀發現。

这件事引起了全世界的注意。在科学史上第一次预言了一个新元素的存在；不仅是预言了新元素的存在，而且预言了它的性质，甚至发现的方法——光谱法。意外性、偶然性、盲目性的偏见被打破了，于是结束了化学史的迷惑时期。

镓的发现，极其光辉地证明了门捷列也夫的预言及周期律的重大意义。

二、矿产資源

鎔、銦、鉍在地壳內的分布量分別为 $1.5 \times 10^{-3}\%$ ， $1 \times 10^{-3}\%$ 及 $3 \times 10^{-4}\%$ 。就这些元素的分布量來說，有些还超过某些普通元素（如銻只有 $4 \times 10^{-5}\%$ ；鎔比砷多3倍，比水銀多13倍），但这些元素又是极难获得的，这主要是由于其极为分散的緣故。

§ 1 鎔的資源

鎔在地壳中是周期表中与其相邻的一些元素的共生元素。費尔斯曼（А.Е.Ферсман）說它們构成了鎔的“地球化学星”。其中鎔和它的上邻——鋁之間存在着联系这一点是非常重要的。鎔和鋁在周期表中同族；鎔和鋁除了在性質上相近之外，它們的离子半径也很接近（ Ga^{3+} 为0.63埃， Al^{3+} 为0.57埃），故鎔可置換一部分鋁而經常是鋁的共生元素。鎔經常含在鋁矾土矿中。此外在某些伟晶岩石的矿物中，如长石、云母（白云母、鋰云母）等矿物中也含很高浓度的鎔（可达0.1%）。

鎔除了作为亲石元素而存在于鋁的各种矿物中外，它还表现出亲硫的性質，即它也聚集在硫化鋅的矿石中。这是因为鎔和鋅的原子半径相近（鎔的原子半径为1.38埃，鋅的为1.37埃）以及 ZnS 和 GaS 这两种具同型晶格的物質生成共晶的緣故（其晶格参数 $\approx 5.5\text{\AA}$ ）。在閃鋅矿中

除鎳外，也还含有一些其他稀散元素，如銻、鉍、鉻等，因此这些元素也都是鎳的共生元素。

周期表族：

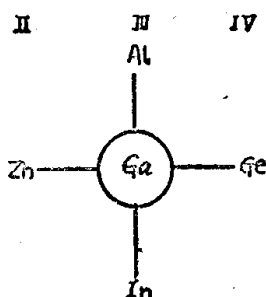


图 1 鎳的地球化学星示意图

鎳本身的矿物是没有的，而只是在一个很罕见的矿物——锗石 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$) 中鎳是以較大的浓度存在的。此外，鎳也还經常和锗一起存在于煤中。在煤的气化过程中，这些元素則富集于烟道灰中。如英国煤气工厂的烟道灰中就含有0.33—0.75%的 Ga_2O_3 和0.27—1.24%的 GeO_2 。在灰分的揮发部分內及炭黑內能聚集鎳是因为鎳的低价氧化物 (Ga_2O) 的揮发；它是在650—700°C时蒸发的。

在某些鉄矿石中也发现有鎳，这是由于 Fe^{3+} (0.67埃) 与 Ga^{3+} (0.63埃) 的离子半径相似之故。

表 2 中列举了一些含鎳矿物及其中鎳的含量。

表 2

含鋅矿物及其中鋅的含量

矿 物 名	鋅含量, %
鋅石	0.75—1.85
鋁矾土	0.001—0.03
花崗岩及	0.002
	0.001
	0.01
閃鋅矿	0.02—0.2
燒煤后的烟道灰及炭黑	0.75
燒煤后的炭渣	0.01

§ 2 鋅的資源

鋅和鋁一样，并不生成本身的矿物。它常以相当于它在地壳中平均含量的量存在于碱性岩中。基性岩中含鋅很少。

鋅主要浓集在硫化物的矿脉中，这里鋅呈现出亲硫的性质。鋅与氧化物矿物的联系较少。有些材料也講到鋅存在于某些錳鋁鉄矿及錳石中。

費尔斯曼提出的鋅的地球化学星見图²。如果对鋁說来，最特殊的是它和垂直的二邻居的联系，那么对鋅說来，最主要的便是和它成对角綫的二元素的联系。鋅經常存在于天然的鋅的硫化物——閃鋅矿（含0.001—0.1%In）中，并且鋅与鋁不同，它往往富集在鉄閃鋅矿中，这种矿含有許多鉄及錳。

鋅除了浓集在閃鋅矿中外，也还大量浓集在方鉛矿、黄銅矿、黄鉄矿中。

鋅在复杂的硫化物矿物中浓度最大，这类硫

化物不单包含了鉛的硫化物并且还包含了錫及銻的硫化物。属于这类矿物的有极为稀有的矿物，如圆柱鉛矿 ($6\text{PbS} \cdot 6\text{SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)，其中含0.1—1.0%In。

周期表族：

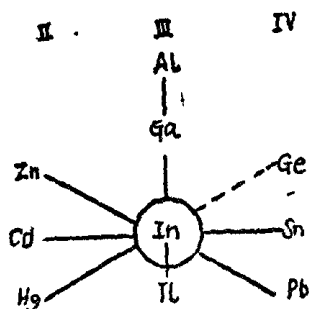


图 2 铟的地球化学星示意图

§ 3 铟的资源

铟与镓、铊有所不同，它有时可形成本身的矿物。现将其主要矿物列入表 3 中。

表 3

主要的铟矿物

矿 物 名	铟含量, %
硫砷铟矿 (TIAsS_2)	59—60
硒铟铜矿 [$(\text{Cu}, \text{TI}, \text{Ag})_2\text{Se}$]	16—19
硫铟银矿 [$\text{PbS}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{TI})_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$]	8—25
硫砷铟矿 ($\text{TI}(\text{S}_2 \cdot \text{S}^1 \cdot \text{S}_5)$)	30

所有这些矿物都是极为稀有的。

铟在地球化学方面显示出两重性质。即一方面它是一个亲硫元素，因而存在了各种硫化物

(如銀，銻，砷等的硫化物)的矿石中。除上表所列之外尚可存在于黄銅矿 (CuFeS_2)，白鉄矿 (FeS_2) 以及某些低温閃鋅矿中 (顏色光亮的)。另一方面，鉍的某些行径又很像鉀。鉍及鉀的离子半径相同 (均为 1.49 埃)，因而鉍也随着鉀一起包含在各种硅酸盐的矿物中。当岩石中的硅酸盐矿物被破坏时，鉍很容易被冲走，因而就次生地集中在沉积的盐中构成鉀盐中的杂质。

除以上所讨论的外，另一个鉍的最富的实际的来源便是焙烧白鉄矿、黄鉄矿或其他硫化物的硫酸工厂的“烟道灰”。其他炼鉄厂及冶金工厂的烟道灰中亦含不同量的鉍。如三吨硫酸工厂的烟道灰中可得80磅粗氯化鉍 (含 9 % Tl)。

三、鎳，銻，鉍及其化合物的性質

§ 1 鎳、銻、鉍金屬的性質

現將這三種金屬的主要性質列於表 4 中以資比較。

鎳、銻、鉍金屬的性質

表 4

名 稱	鎳	銻	鉍
符 号	Ga	In	Tl
原子序数	31	49	81
原子結構	2, 8, 18, 3	2, 8, 18, 18, 3	2, 8, 18, 32, 18, 3,
原子量	69.72	114.76	204.39
原子容積	11.8	15.1	—
比重	5.904 (固) 6.095 (液)	7.1—7.4	11.85
熔点, °C	29.8	156.4	303
沸点, °C	2230	2000—2100	1457
原子半徑, 埃	1.38	1.57	—
离子半徑, 埃	0.62	0.92	1.05
比热,	0.09 (固)	0.056 (固)	0.035 (固, B)
卡/克·度	0.098 (液)	0.062 (液)	0.035 (液)
热膨胀系数,	1.8×10^{-5} (固)	24.8×10^{-6}	28×10^{-6}
100°C 时	12×10^{-5} (液)		
电阻, 30°C 时,	53.4×10^{-6} (固)	9.05×10^{-6} (固)	18×10^{-6} (固)
欧姆·厘米	27.2×10^{-6} (液)	29×10^{-6} (156°C 液)	74×10^{-6} (303°C, 液)
顏色	白色帶淺藍	白色	白色
硬度, HB, 仟	1.5 (-10°C)	1.0	3
克/毫米 ²			
磁性	反磁性	反磁性	反磁性

續表 4

名 称	銻	銻	鉍
在空气中稳定 性	稳定	稳定	冷时即可氧化
对水的作用	在高温时氧化	在空气存在时 氧化	缓慢地氧化
对酸的作用	溶解	溶解	溶解
对碱的作用	热时很快溶解，冷时缓慢溶解	增重	不溶解
灼热时对氧及 硫的作用	化合	化合	化合
对氯及溴的作 用	普通温度时反 应	普通温度时反 应	普通温度时 反应
对碘的作用	加热时有作用	加热时有作用	加热时有作 用
标准电位	-0.52	-0.34	-0.336

§ 2 銻、銲、鉍的化合物

銻和銲的通常原子价为 3，此外也有 1 价和 2 价的較不稳定的化合物。鉍生成 3 价和 1 价两系列的化合物。所有这三种化合物都是很毒的。

Ga^{3+} 和 In^{3+} 离子是无色的， Tl^{3+} 离子呈淡黄色。它們和大部份强酸所生成的盐都易溶于水，但却水解得相当厉害，因此它們的溶液呈酸性反应。在和弱酸所生成的可溶盐中，大部份几乎完全水解。

1. 氧化物

白色的 Ga_2O_3 ，黄色的 In_2O_3 和褐色的 Tl_2O_3 均不溶于水。其氢氧化物只能由盐制成，它們是凝胶状的沉淀，不溶于水，但易溶于酸中。銻和