

鎬冶金學

錢景賢 薛競伯 節譯
王金堂 黃漢年 校

本书是根据英国出版“Tungsten”(1955年第三版)一书节译的。本书共分五章：即钨的化学，钨的冶炼，钨的分析，钨的工业应用以及钨的代用物。系统地叙述了钨的性质和应用，钨的冶炼方法，还介绍了许多参考数据和文献。

本书可供有色冶金生产人员、设计人员、研究人员阅读，也可供冶金院校师生参考。

钨 冶 金 学

钱景贤 苗饒伯 节译

王金堂 黄汉年 校

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京东黄城根10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第115号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本850×1168¹/₃₂·印张9·插页1·字数232,000

1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数001—700·定价(科六)1.56元

*

统一书号：15165·3153(冶金-517)

目 录

第一章 鎢的化学	1
§ 1. 鎢的物理性质.....	1
§ 2. 鎢的化学性质.....	4
第二章 鎢的冶炼	49
§ 1. 鎢矿石的分解.....	50
§ 2. 氧化鎢的净化.....	72
§ 3. 鎢金属粉末的生产.....	78
§ 4. 延性鎢的制取.....	100
§ 5. 碳化鎢.....	115
§ 6. 粘合碳化鎢的制取.....	118
§ 7. 铸造碳化鎢.....	124
§ 8. 制造碳化鎢的专利案.....	126
§ 9. 德国的粘合碳化物工业.....	139
§ 10. 鎢铁的制取.....	147
第三章 鎢的分析	164
§ 1. 鎢的测定.....	166
§ 2. 鎢粉的分析.....	171
§ 3. 鎢矿石中杂质的测定.....	172
§ 4. 分析鎢所用的特种溶液.....	181
第四章 鎢的工业应用	184
§ 1. 铁合金工具钢.....	193
§ 2. 工具钢以外的铁合金.....	203
§ 3. 非铁合金.....	244
§ 4. 碳化鎢.....	252
§ 5. 电气设备.....	264
§ 6. 化合物.....	265
§ 7. 其它应用.....	270
§ 8. 工业用純鎢.....	271
第五章 鎢的代用物	274

第一章 鎢的化學

§ 1. 鎢的物理性質

符号	W	
原子数	74	
电子配列	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ $4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$	
晶格类型, 体心立方体	$a=3.159 \text{ \AA}$	
原子量	183.92	1939 年国际委员会
同位素	180; 丰度百分数 0.122 ± 0.002 182; 丰度百分数 25.77 ± 0.3 183; 丰度百分数 14.24 ± 0.2 184; 丰度百分数 30.68 ± 0.3 186; 丰度百分数 29.17 ± 0.3	
原子体积	9.59 (根据原子量 184 和比重 19.2)	
顏色	鋼灰色, 具有强金属光泽(用碳还原法) 黑色和細粒 (如在低温时緩慢地还原)	J. J. Elhuyar F. Wöhler, J. J. Berzelius, H. E. Roscoe, M. E. Penington
比重	銀-灰色或錫-白色 (用氢还原) 19.35	F. Wöhler W. Geiss and J. A. M. Liempt
密度	在 20° 每立方厘米为 19.3 克 (每立方吋 0.697 磅)	
硬度	6.5 到 7.5	L. Weiss
維氏硬度	燒結棒, 225; 鍛細到 5 毫米, 407; 重新加热到 2700°C . 392; 鍛細到 3.5	

	毫米, 474; 鍛細到 1.8 毫米, 488	
拉力强度	錠 200 × 250 密耳, 每平方吋 18,000 磅	Z. Jeffries
拉力强度	鍛細杆直径 216 密耳, 每平方吋 50,000 磅	Z. Jeffries
	鍛細杆直径 125 密耳, 每平方吋 107,000 磅	Z. Jeffries
	鍛細杆直径 80 密耳, 每平方吋 176,000 磅	Z. Jeffries
	鍛細杆直径 26 密耳, 每平方吋 215,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 18 密耳, 每平方吋 264,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 7.23 密耳, 每平方吋 340,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 5.78 密耳, 每平方吋 366,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 5.50 密耳, 每平方吋 378,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 3.96 密耳, 每平方吋 483,000 磅	Z. Jeffries
	拉綫直径 1.4 密耳, 每平方吋 590,000 磅	Z. Jeffries
弹性限度	$E = 3.886 \times 10^{12}$ 达因/平方厘米	S. J. Wright
	$= 38.7 \times 10^{11}$ 达因/平方厘米 (鍛細 鎢)	A. L. Kimball and D. E. Lovell
可压缩性	在 20° 时, 每兆巴为 0.28×10^{-6} , 为已知金属中最小者	L. Weiss
热膨胀系数	于 1000 和 1500° 之間时	I. Langmuir
	$\alpha = 0.0538$	
	于 1500 和 2000° 之間时	I. Langmuir
	$\alpha = 0.0544$	
弹性模量 (单晶)	每平方毫米約为 36,000 公斤	
扭力模量 (单晶)	每平方毫米 15,000—22,000 公斤	
热导率	每厘米每度为 0.35 卡	W. D. Coolidge
	每厘米每度为 0.383 卡	S. Weber
比热	在 20° 时, 每克每 °C 为 0.032 卡	

熔点	3410° ± 20° [3650°K——校者注①]	U.S. Bureau of Standards
沸点	(760毫米水銀柱) 約为5900° [5645°K——校者注②]	
平均热膨胀系数	在0—500°时为 4.6×10^{-6}	
熔化热	每克44卡 [8.420仟卡/克分子——校者注①]	
在正常沸点时 蒸汽压	每克約为1150卡的蒸发热	
°C	3940 4440 5080 5650 5930②	
大气压	0.001 0.01 0.1 0.5 1.0	
电导率	在0°时为 20.0×10^4 欧姆	I. Langmuir
电阻率	在20°时为5.5微欧姆-厘米	
电阻率比温度 °C	227 727 1727 2727 3227	
微欧姆-厘米	10.5 24.3 55.7 90.4 108.5	
电阻率温度 系数	4.8×10^{-3}	
功函数	4.5伏	
电离电压	8.1伏	
发射率(光譜) 在4670 Å		
°C	227 727 1727 2727 3227	
发射率	0.498 0.486 0.469 0.455 0.449	
总輻射	在800°K时約为0.3瓦/厘米 ² 在1400°K 时約为4.0瓦/厘米 ² 在2000°K 时約为25.0瓦/厘米 ² 在2600°K时約为84.0瓦/厘米 ²	

① 根据 D.K. Stull, C.C. Sinke, *Thermodynamics of the Elements*
Advances in Chemistry, Series 18, Amer. Chem. Soc. 1956.

② 根据 Н. Несмиянов的数据为5645°K.

5500 Å 的輻射 在20°时为48%

(为黑体輻射的百分数)

5500 Å 的反射 在20°时为50%
率

特性X射綫輻 約为0.21 Å K-系

射的波长 約为1.48 Å L-系

声速 約为4,300米/秒

約为13,000呎/秒

§ 2. 鎢的化学性质

根据西佛茲 (A. Sieverts) 和伯格納 (E. Bergner) 的意見, 在 1200° 以下氢很少被鎢吸收。怀希塞耳弗德 (T. Weichselfelder) 和錫德 (B. Thiede) 得到氢化鎢, 推測为 WH_3 。在赤热时, 硫化氢仅发生表面反应。

佛弗利 (J. Féréé) 发现細分的金属在空气中是引火的; 同时根据泽特脑 (E. Zettnow) 和阿斯拉 (L. von Usler) 細分金属在空气中加热則形成三氧化鎢。

根据兰謬尔 (I. Langmuir) 的見解, 鎢絲在溫度为 800°K 和低压氧气中加热时即氧化成 WO_3 , 繼續加热至 1200°K, WO_3 則揮发而留下清洁而光亮的金属。

埃耳休亚 (J. J. 和 F. de Elhuyar) 和里彻 (A. Riche) 观察到在赤热时鎢被水蒸汽氧化而形成三氧化物及蓝色氧化物的混合物。

在常溫时鎢能被氟所侵, 形成揮发性氟化物 [莫伊森 (H. Moissan)]。不含空气的干氯在 250—300° 时和鎢起作用形成六氯化物, 但如有空气或湿气存在則形成两个氯氧化物 [里彻、德維、怀斯 (A. Riche, H. Davy and L. Weiss)]。溴在赤热时能侵蝕鎢而形成五溴化物 [博克 (J. B. von Borck)]; 如有湿气存在时則形成溴氧化物 [里彻 (A. Riche)], 当鎢在赤热时为碘所侵則形成

二碘化物〔罗斯寇 (A. E. Roscoe)〕。

氢氟酸和盐酸对钨的影响即使有，也很小。根据鲁德(Ruder)只有盐酸在 110° 对钨有影响，175 小时后形成一层薄的氧化钨，使金属不再进一步起作用。

熔化或沸腾的硫对钨的作用较慢〔里彻和博克 (A. Riche and J. B. von Borck)〕。加热的钨为二硫化碳所侵而形成二硫化钨〔里彻 (A. Riche)〕。硫化氢在赤热时使钨的表面变暗〔怀斯 (L. Weiss)〕。使用二氧化硫时则形成少量蓝色、绿色或棕色的氧化物〔厄伦弗耳德 (C. H. Ehrenfeld)〕。

硫酸作用于钨形成蓝色液体〔里彻 (A. Riche)〕，在高温时用浓酸则形成二氧化硫及某些中间氧化钨〔德锡 (E. D. Desi)〕。

熔化的或沸腾的硫对钨所起的反应很慢。

氮，即使温度高至 1500° 并不侵钨〔莫伊森 (H. Moissan)〕。在 2300° 时的白炽钨丝如有氮存在时则形成二氮化物〔斯米塞耳斯和鲁克斯比 (C. J. Smithells and H. P. Rooksby)〕。温热的硝酸易使钨氧化成黄色的三氧化物〔阿斯拉、泽特脑、利彻、莫伊森 (L. von Usler, E. Zettnow, A. Riche and H. Moissan)〕。硝酸和氢氟酸的混合物作用于钨而形成三氧化钨〔鲁德和莫伊森 (W. E. Ruder and H. Moissan)〕。王水在室温时能引起表面氧化而成为 WO_3 。

氨水对钨无影响。二氧化碳在 1200° 时能引起氧化物的形成，而一氧化碳在 1000° 时能导致 W_2C_4 的形成。氢氧化铵和氢氧化钾或氢氧化钠水溶液对钨几乎无影响，但熔化的氢氧化钾或氢氧化钠在空气中渐渐地使钨氧化。钨溶于 $K_3Fe(CN)_6$ 的碱溶液内，和 $NaClO_3$ 的饱和溶液及在 300° 的亚硝酸钠内。

根据鲁德 (Ruder) 钨在熔化的碳酸钠、碳酸钾或两者的混合物中分解得很慢。加入硝酸钾可加速反应。

钨 和 氧

在所有钨的化合物中最重要和最有趣的是钨和氧的化合物。

将这些化合物加以妥善的分类的确是件难事。但为了对这些化合物进行解释和讨论，作出了表示它们一般关系的附图。

已经叙述过约十二种氧化钨；但除了三种之外，其余都是不稳定的，并且它们的特性和鉴定迄今尚未建立。

一系列不稳定的氧化物包括下列各项： WO 、 W_4O_3 、 W_2O_3 、 W_5O_{14} 、 W_5O_8 、 W_4O_{11} 、 W_5O_9 、 W_3O_8 。另外三种已经明确的钨的氧化物是：二氧化钨， WO_2 （棕色），五氧化二钨， W_2O_5 （蓝色）和三氧化钨， WO_3 （黄色）。

某些不稳定的氧化物看来与五氧化二钨一样，或者看来像是含有五氧化二钨的混合物。

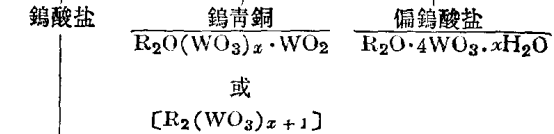
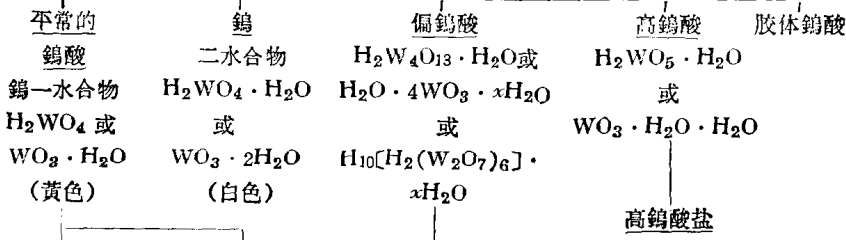
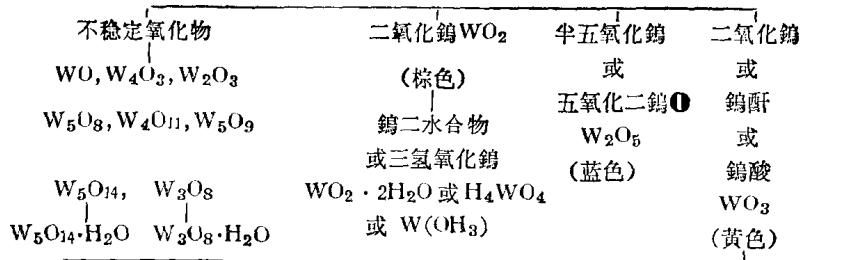
WO 是不稳定的中间产物，受到氧的作用时在金属上作为吸附层出现。德锡 (E.D.Desi) 认为 W_2O_3 和 W_5O_9 各为 $WO \cdot WO_2$ 和 $WO_3 \cdot 2WO_2 \cdot 2WO$ 的併合物。以前曾报导过另外一系列蓝色氧化物，推测它们是二氧化物与三氧化物之间的中间物。 W_5O_{14} 和 W_3O_8 的水合物是已知的：十四氧化五钨， $W_5O_{14} \cdot H_2O$ 和八氧化三钨 $W_3O_8 \cdot H_2O$ 。前者形成带微紫光泽的深蓝色粉末，后者为氨水对 $W_5O_{14} \cdot H_2O$ 起了作用之后而生成的棕色块。

二氧化钨， WO_2 ，用氢还原三氧化钨时 WO_2 可作为中间产物而获得。根据西屋金属丝公司 (Westinghouse Metal Filament Co.) 的报告，当不含碱的三氧化物与它的重量 1/10—1/5 的甘油或乙二醇的混合物在有盖的坩埚内与碳一起加热至暗赤热则形成二氧化物。在二氧化碳的气流内把二碘化钨加热至 $500^\circ C$ 也可形成二氧化物。

二氧化物是棕色的。根据卡斯顿 (C.J.B.Karsten) 的叙述，它的比重是 12.1；在 $1500-1600^\circ C$ 于氮的复盖下熔化，并在 $800^\circ C$ 开始升华。在 $1500-1600^\circ C$ 离解成 W 和 WO_3 。在高温氢将它还原成金属，碳在 1020° 使之还原成金属。

伯恩哈迪-格里桑 (R.F.Bernhardi-Grisson) 用电解还原在氢氟酸或盐酸内的二氧化物溶液而得到二水合物， $WO_2 \cdot 2H_2O$ 。

鎢 和 鉭



- 正鎢酸鹽 $R_2O \cdot WO_3 \cdot xH_2O$
- 二鎢酸鹽 $2R_2O \cdot 3WO_3 \cdot xH_2O$
- 仲鎢酸鹽 $R_2O \cdot 2WO_3 \cdot xH_2O$
- 三鎢酸鹽 $\begin{cases} 3R_2O \cdot 7WO_3 \cdot xH_2O \\ 5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O \end{cases}$
- 四鎢酸鹽 $2R_2O \cdot 5WO_3 \cdot xH_2O$
- 五鎢酸鹽 $4R_2O \cdot 10WO_3 \cdot xH_2O$
- 六鎢酸鹽 $3R_2O \cdot 8WO_3 \cdot xH_2O$
- 七鎢酸鹽 $R_2O \cdot 3WO_3 \cdot xH_2O$
- 八鎢酸鹽 $R_2O \cdot 4WO_3 \cdot xH_2O$
- 九鎢酸鹽 $R_2O \cdot 4WO_3$
- 十鎢酸鹽 $R_2O \cdot 5WO_3$
- 十一鎢酸鹽 $R_2O \cdot 6WO_3 \cdot xH_2O$
- 十二鎢酸鹽 $R_2O \cdot 9WO_3 \cdot xH_2O$
- 十三鎢酸鹽 $R_2O \cdot 8WO_3 \cdot xH_2O$
- 十四鎢酸鹽 $R_2O \cdot 10WO_3 \cdot xH_2O$

其它高鎢酸鹽

注：重要的化合物下面有黑綫。

① 应当提出 W_2O_5 是否确实存在尚有疑問。最近的研究工作指出存在者可能是 W_4O_{11} 而非 W_2O_5 。

半五氧化鎢 (Tungsten hemipentoxide), W_2O_5 (五氧化二鎢) 是二氧化物和三氧化物的中間产物, 可以由氧化前者或还原后者而形成。馬拉古提 (Malaguti) 在氢流內將三氧化物加热至 $250-300^{\circ}C$ 而获得該化合物。在封闭的坩堝內謹慎地將仲鎢酸鉍加热, 或在盐酸內沸煮鎢酸盐的溶液, 或用水分解五氯化鎢或五溴化鎢, 都能得到 W_2O_5 。 W_2O_5 的顏色变化为从微綠藍色到深藍色。在 800° 时开始升华。加热时燒結成 WO_2 或 WO_3 。赤热时在 HCl 的气流中发生下列反应: $3W_2O_5 + 10HCl = W + 5WO_2Cl_2 + 5H_2O$ 。

三氧化鎢, WO_3 (鎢酐或“鎢酸”) 是鎢和氧的最重要的化合物。其天然状态为鎢华, 并且是鎢錳鉄矿、鎢鉄矿、鎢錳矿和白鎢矿的主要成分。

上面提及从矿石提取三氧化物, 将在冶金学一章中叙述。

純三氧化鎢是光亮而带淡黄色的无定形粉末, 加热时变成桔色, 冷却时复变成原来的顏色。諾登斯克約耳德 (A. E. Norden-skjöld) 所获得的三氧化物晶体为浅黄色的三角小稜晶, 而第布雷 (H. Debray) 所得的則为八面体的; 有的是黄色半透明的, 有的是深綠色和不透明的。

总结以前所描述的氧化物, 可以說在鎢化合物內, 鎢的氧化状态是 + 3、+ 4、+ 5 和 + 6。+ 3 态仅存在于溶液內。简单的 + 3 离子是不稳定的, 而复杂离子, 例如 WCl_5^{--} 則可能存在。在稳定的氧化物 WO_2 和 WO_3 中可发现 + 4 和 + 6 态, 同时在与卤和氰化物縮合的复离子內也可发现。至于 + 5 态, 相当于化学式 W_2O_5 的氧化物則有疑問。在 WO_3 以前的最高氧化物, 接近于化学式 W_4O_{11} , 可能是 $W_2O_5 \cdot 2WO_3$ 或 $WO_2 \cdot 3WO_3$ 成份的絡合物。然而 + 5 态确实以絡合离子形式存在于溶液內。

鎢从零态 (金属) 到 + 6 态的氧化势可以从自由能值推导出来, 并归納如下列图解。

氧化态 (酸溶液)	0	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6
			0.09			
氧化势 (E°单位 为伏)	0.11		0.15	0.04	0.03	
	W		WO ₂		WO ₃	
	0.12					

根据 "Wendell M. Latimer, «The Oxidation States of the Elements and their Potentials Aqueous Solutions» 2nd Edition, 1952"

比重:

无定形, 黄色氧化物为 6.13 (J. J. and F. de Elhuyar)

在 16.5° 时为 5.274 (W. Herapath)

6.302 到 6.384 (A. E. Nordenskjöld)

7.1306 (C. J. B. Karsten)

无定形氧化物在 17° 时为 7.16 } (E. Zettnow)

晶体在 17° 时为 7.232

比热:

0.0798 (H. V. Regnault)

0.0894 (H. Kopp)

在 -189° 和 -80.9° 之間为 0.0442 (A. S. Russell)

在 -75.8° 和 0° 之間为 0.0678 (A. S. Russell)

在 2.3° 和 46.6° 之間为 0.0783 (A. S. Russell)

熔点:

1473° (F. M. Jäger and H. C. Germs)。

烧結溫度:

約为 900°, 并产生少許 W₂O₅。

結晶:

斜方柱 (A. E. Nordenskjöld)

八面体 (H. Debray)

三氧化錳与碳一起加热时, 在 650—850° 之間产生蓝色氧化物, 在 900—1050° 之間产生深棕色的氧化物混合物, 在 1050° 以上产生金属錳。当用氢作还原剂时, 三氧化物在 800°—900° 之間产生了棕色氧化物的混合物, 在 1080° 产生金属的沉积。当鉛或

鋅与氧化物一起加热时形成了金属。

三氧化錳在水中不溶解；盐酸是唯一能溶解三氧化錳的酸。它溶解于氢氧化碱和碳酸碱的溶液而产生錳酸盐。

錳的热力学数据 ①

表 1—1

生成热和自由能量以千卡計，物质的熵以每度的卡數計。

化学式	描述	态	ΔH°	ΔF°	S°
W		g	201.6	191.6	41.552
W		c	0.0	0.0	8.0
W+		g	387.2		
WO ₂		c	-136.3	-124.4	(17)
WO ₃	黄色	c	-220.84	-182.47	19.90
W ₂ O ₅		c	-337.9	-306.9	(34)
H ₂ WO ₄		c	-279.6		
WO ₄ ⁼		aq	-266.6	-220	(15)

① 黑字体为美国标准局的数值；括号内为估計数值。

假如在 85°C 时将氢通过水，然后把氢和水蒸气的混合物在 900°C 时通过三氧化錳，則三氧化錳被还原成二氧化錳 WO₂。然而如果把水的溫度保持在 97°C，則形成五氧化二錳 W₂O₅。

当三氧化錳与氯一起加热时形成了黄色的氯化物 WO₂Cl₂。但溴和碘对它不起反应。气态氨与之反应形成了氧硝化胺基 (oxy-amidonitride)。根据馬提格囊 (C. Matignon) 的报告当碳和三氧化物一起加热至 2000° 就形成了碳化物。

三氧化錳的水合物 已知有四种明确的三氧化錳的水合物：

(a) 錳一水合物 (普通的錳酸)：H₂WO₄ 或 WO₃·H₂O (黄色)。

(b) 錳二水合物：H₂WO₄·H₂O 或 WO₃·2H₂O (白色)。

(c) 偏錳酸：H₂W₄O₁₃·xH₂O 或 H₂O·4WO₃·xH₂O。

(d) 高錳酸：WO₃·H₂O₂·H₂O。

对好几种其它水合物已作了描述，但它們是否存在是值得怀

疑的。这些水合物是 $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $5\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $8\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

一水合物、二水合物和碱能产生相同的一系列盐。

钨一水合物和钨二水合物 在冶金学一章中已经讨论了钨酸 H_2WO_4 的制备。钨酸是无定形的黄色物质。将冷盐酸加入钨酸碱溶液时,形成了白色的钨二水合物 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。N.Nakazama和T.Okada将在浓盐酸内的三氧化物的溶液蒸发以及将蒸气通过在浓盐酸内的三氧化物溶液以制备钨酸。两种水合物都不溶于水,但可形成胶体溶液。

对黄色及白色制品的观察结果见所附的温度—成份曲线图(图1—1)。“黄色氧化物仅形成一个水合物 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而

白色体积大的化合物是水合氧化物,含水量随着温度的改变而不断变动。黄色氧化物的曲线是可再重现的;但白色化合物释放其水份的易、难程度则由水合物的粒子大小而决定。这样在观察中的整个范围内,非常分散的 β 氧化物的曲线处于较粗的 α 氧化物曲线之上。白色水合氧化物的晶体结构显然

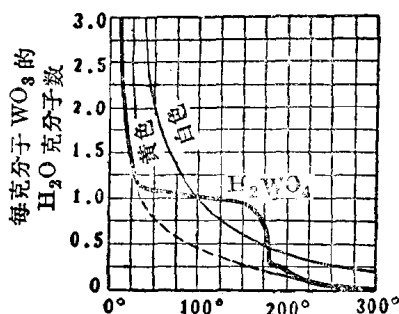
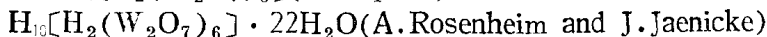
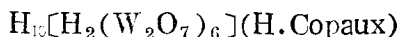
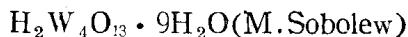
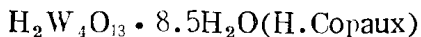


图1—1 白色及黄色三氧化钨水合物的脱水作用曲线图。
根据J. W. Mellor

与黄色一水合物或黄色的 WO_3 的晶体结构有区别。如果实际情况是的确如此的话,则正如伯格(Burger)所认为的那样,即氧化物以两种形式存在着,而白色化合物并不是水合物。白色氧化物如放置一个时期即变成黄色;而有时黄色氧化物具有淡绿色,已悉此色是因有较低氧化物,可能为 W_2O_5 ,存在之故”^①。

① Weiser, H.B. "The Hydrous Oxides," p. 289, McGraw-Hill Book Co., 1926.

偏錳酸 偏錳酸的独立存在已明确地証实，虽然单独存在时易于分裂。文献中曾記載过下列化学式：



用硫化氢分解偏錳酸鉛可得到偏錳酸，其反应如下： $\text{PbW}_4\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{PbS}$ 。用鉍氯酸处理鉍盐的溶液，滤去鉍氯酸鉍和蒸发滤液以成晶体，这样可制成偏錳酸。

偏錳酸溶解于水中，它的溶解度依溫度而定。

偏錳酸的晶体根据福彻 (V. Forcher) 的叙述为八面体，而根据塞布勒 (C. Scheibler) 的叙述则为四方双錐形。它們在空气中立刻风化，其比重为 3.93。加热时晶体則失去水份，約在 180° 成为无水的晶体。

高錳酸 肯默勒 (J. B. Cammerer) 在用 2% 的过氧化氢溶液于其沸点处理三氧化錳，得到一种深桔色、无定形的高錳酸物质， $\text{H}_2\text{WO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它在冷水中很难溶解。

已知有一种无定形物质，高二錳酸， $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，約在 35° 时分解。

胶体錳酸 把淡盐酸加进錳酸钠溶液中，直到液体稍具酸性，形成了錳酸的胶体溶液。然而假使将溶液加热到沸騰，并倒进沸騰的盐酸溶液中，則錳酸沉淀。

帕帕达 (N. Pappada) 介紹用以下程序制备胶体：

“将盐酸加入浓錳酸钠溶液直至液体呈酸性反应为止。在低溫 $0-5^\circ$ ，用倾析法将白色胶状沉淀清洗好几次，同时須使沉淀物不与空气接触以免胶体发生变化。用 1 份草酸的浓溶液和 15 份錳酸一起渐渐地加热，使錳酸溶解，液体則透析。如果时常更换外面的水，并将草酸全部移去，留下的錳酸胶体溶液可在常溫的真空中的硫酸上濃縮，使它的浓度达到含 WO_3 多至 1.25% 为

止”。

根据达曼斯基 (A.V.Dumansky) 和巴丁 (A.P.Buntin) 的报导盐酸在钨酸钠溶液中的反应是分几个阶段发生的： $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ 和 $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，反应重复进行直至获得成份 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{WO}_3$ 或 $\text{H}_2(\text{WO}_4 \cdot n\text{WO}_3)$ 的胶态粒子为止。

使用各种有机还原剂，例如甲醛、蔗糖、葡萄糖、糊精等，钨酸的胶体溶液在光中曝露后产生浓的蓝色溶液。然而假使将溶液保持一个时期，当溶液曝露于光中并不显示蓝色；但如果将溶液加热则获得蓝色的还原产物。因此假定胶体钨酸以两个变体存在，一个具有光化敏感性，另一个则无。

钨 酸 盐

下面列出的钨酸盐均为已知，并曾加以叙述过。但它们中间只有少数被认为是一系列明确的盐，而其它钨酸盐的独立存在与否迄今尚未完全规定。

(1) 一钨酸盐 (正钨酸盐)	$\text{R}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
二钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
仲钨酸盐	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{R}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \\ 5\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
	$4\text{R}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	$3\text{R}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
三钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
偏钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
四钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$
五钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3$
六钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
八钨酸盐	$\text{R}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
十钨酸盐和其它较高钨酸盐	$4\text{R}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(2) 高錳酸盐

(3) 錳青銅 $R_2O(WO_3)_x \cdot WO_2$

在上列表中的各錳酸盐里面，只有正錳酸盐、仲錳酸盐、偏錳酸盐、錳青銅及高錳酸盐业已精确地調查过，对它們的存在并无怀疑。二錳酸盐和三錳酸盐以及少数較高的錳酸盐已經叙述，但在某些情况下迄今尚未决定它們的性质。

一錳酸盐 (正錳酸盐) 将三氧化錳和相同比例的氢氧化碱或碳酸碱在一起熔化可产生碱的正錳酸盐。将錳酸碱和金属的氯化物在一起熔化可产生較重金属的錳酸盐。碱金属和鎂的錳酸盐均溶于水，而其它金属的錳酸盐仅稍溶解于水或稀酸中。它們被浓矿酸（磷酸除外）分解，并析出錳酸。仲錳酸盐对这些酸的行为也相类似，而偏錳酸盐則不同。

氯化鋅遇錳酸盐溶液則起反应，产生黄色沉淀物，用稀盐酸或硫酸加热后会变成蓝色。当錳酸碱的溶液与过量的盐酸的混合物被鋅还原时則生成从紅到蓝的鮮艳顏色。

錳酸鋁 当礬的溶液和一錳酸盐的溶液混合后可获得正盐， $Al_2(WO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3WO_3 \cdot 8H_2O$ 。

錳酸銨 已悉正錳酸銨 $(NH_4)_2WO_4 \cdot xH_2O$ 不能单独分开，因为在浓缩时失去氨即留下酸式盐。在液态氨內加入水合錳酸可得到白色块状錳酸銨。

錳酸銻 当正錳酸钠溶液和吐酒石溶液相混时能形成正盐。然而，用水清洗时就分解了这种白色的沉淀物。在較高錳酸盐一节中将討論銻的較高錳酸盐。

錳酸鋇 塔曼 (G. Tammann) 观察到当鋇和氧化錳的混合物加热至 $300-550^\circ$ 則形成了錳酸鋇 $BaO \cdot WO_3$ 。将錳酸钠、氯化钠和氯化鋇在一起熔化也可得到錳酸鋇。它結晶成无色的八面体。它稍溶解于水，很难熔化，在赤热时成为白燄。

錳酸铍 曾經制备了相当于化学式 $xBeCl_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$ 和 $xBe(NO_3)_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$ 的絡合盐。

錳酸鈹 将按理論比例重量混合得很匀的鈹和三氧化錳的混