

錯

高 丕 琦 編 著

冶 金 工 業 出 版 社

鍺

高丕琦 編著

冶金工業出版社

編

高丕琦 編著

1959年3月第一版

1959年3月北京第一次印刷 6,500 册

850×1168·1/32

70,000字·印張 $2\frac{24}{32}$

定價 0.32 元

國家統計局印刷廠印

新華書店發行

書號1390

冶金工業出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093号

前 言

鍺是一种半导体材料，在电子学等尖端工业中有重要的应用。

鍺的生产及利用，由第二次世界大战以后才逐渐开始。近年来由于半导体技术的迅速发展，关心这门科学的人越来越多，迫切需要有关鍺的技术资料。作者参考了一些文献，编写成这本书。为了使一般读者都能阅读，故在编写时理论力求简单，重点放在实际操作上。

因为这门科学正在日新月异地发展，加之自己知识有限，不免有许多不妥当及错误之处，敬希读者指正。

高丕琦 謹識

1958年11月

目 录

第一章	锆的资源	1
第二章	锆的性质	4
一、	卤素化合物	4
二、	氧化物	5
三、	硫化物	6
四、	其他性质	7
第三章	煤及其化学产品中的锆	8
一、	煤中的锆	8
二、	在煤的物理及化学处理中锆的变化	15
第四章	金属矿物中的锆	25
第五章	其他物质中的锆	28
第六章	锆的提炼	29
一、	锆的回收富集	30
二、	二氧化锆的制造	31
三、	金属锆的制造	34
第七章	煤及金属矿物中锆的提炼	38
一、	煤及其干馏产品中提锆	38
二、	煤的气化产品中提锆	44
三、	金属矿物中提锆	46
第八章	锆的分析方法	70
一、	重量法	70
二、	光谱分析法	72
三、	比色分析法	72
	参考文献	84

第一章 銻的資源

銻为地球上分布最广的稀有金屬，它的克拉克值为 7×10^{-4} 。該元素发现的較晚，門德列也夫在周期表上曾将它假称为“待寻硅”（Eka—silicon），1886年才由德国的C. Winkler在硫銀銻矿中发现，定名为銻（germanium）。該金屬的独立矿物很少，以銻为主要成分的矿物有下列几种：

（1）**硫銀銻矿**（Argyrodite） Ag_8GeS_6 （Ge: 6.44%）。

本矿物首先是Winkler在德国 Freiberg 的錫矿床内发现的，而后在南美的銀、錫矿床内也发现了这种矿物。日本的北海道上金山也发现过。硫銀銻矿为等軸晶系，硬度为2.5，比重6.1~6.2，稍带有黃地的鋼灰色，有金屬光澤。为銻的金屬矿中分布較广的一种。有的形成美丽的結晶体；有的是微小球状的集合体，带有紅色，类似斑銅矿，硫砷銅矿，但不象斑銅矿那样紅，也不象硫砷銅矿具有那样强的异方性（研磨面上）。易被光腐蚀（接近光时呈曇現象），这是特点。它的生成期可能是热水期的大后期，与閃銀矿，紅銀矿，白鉄矿，菱鉄矿共生。

（2）**黑硫銀錫矿**（Canfieldite） $\text{Ag}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$ （Ge: 1.8%）。

黑硫銀錫矿是上述硫銀銻矿中的銻一部分被錫取代而生成的矿物，产于南美洲。属于等軸晶系半四面象晶族。硬度2.5~3，比重6.3，带紫地的暗灰色，有金屬光澤。本矿物是与硫錫矿、自然銀一起在錫矿床晚期生成的。

（3）**鑛石**（Germanite） $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Zn})(\text{S}, \text{As})_4$ 。

鑛石是1920年在西南非洲的Tsumeb銅山所发现的，含有銅，鉄，銻，砷等复杂的硫化物。为等軸晶系，异极半面晶族，硬度2.5~3，比重4.3。比斑銅矿稍黃，与呂宋銅矿，四面砷銅矿，閃鋅矿，方鉛矿，斑銅矿，黃鉄矿等共生，是晚期生成的矿物。

以上三种矿物是在热水性矿床里与其他金属的硫化物共生的，都是珍贵的矿物。

(4) 其他金属矿

目前除这些矿物以外，在闪锌矿，铜矿，铁矿中也存在着微量的锗，当提炼这些矿物的主要金属时，可从副产品中进行富集回收。由于分析普查的结果，已发现在硅酸盐矿物内也含有极微量的锗。但要从这样含量极微的矿物中进行提炼，尚须作更多的工作。在冶炼这些有色金属的过程中，锗的分布情况大致如下：

a. 在砷挥发的时候，锗几乎不挥发，在硫燃烧的过程中也同样地不挥发。

b. 反射炉中因温度高，锗要挥发，进入烟灰中。

c. 在反射炉内熔炼铜的时候，金属块中不含有锗，但锗有进入滓内的可能。在使滓挥发回收锌时，锗进入烟灰中。

d. 当精制铅冶炼过程中所产生的滓及精制锌的电解溶液时，锗进入沉淀物中。

(5) 煤

锗除存在于上述矿物中外，还广泛地分布在煤层中。1930年德国地球化学家V.M. Goldschmidt在他自己的实验室锅炉的烟尘的光谱分析中发现了强烈的锗的谱线，认为这无疑是从煤中来的，这是煤中含锗的最初发现。

Goldschmidt在研究过程中发现，当煤中灰分低时，在它灰化后所得灰分中的单位含锗量就高。从这一事实来看，煤中的锗是存在于煤的灰分里的，因而煤中的锗是起源于原始植物的。同时在煤的炭化过程中，由于煤基质与含有稀有元素的循环水相反应而吸着并浓缩着稀有元素，而且由于煤层上下盘近处接触循环水的机会为多，较多的锗以循环水为媒体进入煤基质内，所以锗在煤层中的分布是在上下盘近处为多，特别是接近上下盘与煤层境界面处为最多。

从这样一些事实来看，煤中的锗主要有由原始植物从土壤里吸收进来的所谓植物的以及在炭化过程中由地下循环水搬运进来

的所謂后生的两个来源。锆本身可能是从火成岩来的。但是在煤里是以有机化合物及无机化合物两种形态存在着。

由上述情况知道，煤中的锆是以种种不同物质形态存在着，这些物质在煤的热变化时，如热解、燃烧时，根据不同条件而挥发。在燃烧时由于局部的煤基質还原可以引起锆的挥发，而在没有空气的条件下干馏时，随着新的有机物的生成，锆也会挥发一部分。锆的二价氧化物、二价硫化物在700°C便开始挥发。因此在煤的燃烧、气化、干馏时所挥发的锆，便分散在煤气发生炉、锅炉、一般燃烧炉的烟尘、烟筒灰、废气、炉渣、焦化工厂氨水、焦油、萘、煤气、焦炭、高炉及化铁炉的煤气灰里。这些物质都有可能作为工业提取锆的原料。锆在这些原料里以种种不同形态存在，有的以游离的氧化物形态存在，有的熔在其他元素中，有的则与其他金属氧化物生成化合物。因此在提炼工作上必须先弄清各种原材料的情况，分别采取不同的方法，否则是不易提取的。

第二章 銻的性質

金屬銻是銀白色的金屬，質地非常脆，因此在鑄造和切片時都容易破碎，破片上有金屬光澤。熔融的時候，是光輝的銀灰色，冷卻成為固體時，象鉍、鎳一樣體積會膨脹。物理性質如表 1〔1〕。

表 1

金屬銻的物理性質

原子序數	32	比熱 Cal/g	0.074
原子量	72.60	硬度 Mok's scale	6.0~8.5
密度 g/ml (20°C)	5.36	比電阻 ohms/cm (20°C)	0.089
原子體積 ml/mole	13.2	離子化時電位 $\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}^+$	8.09
結晶中 M^{4+} 離子直徑 cm	5.3×10^{-9}	$\text{Ge}^+ \rightarrow \text{Ge}^{2+}$	15.86
熔點 °C	958.5	結晶格子	面心立方
沸點 °C	2700 (?)		

金屬銻幾乎不溶於水，50%氫氧化鈉，濃鹽酸，稀鹽酸或稀硫酸。在濃硫酸與氟化氫中慢慢受侵蝕。溶於3%的過氧化氫。銻有2價及4價原子價，2價銻類似二價錫和二價鉛離子，起金屬離子的作用，非常不安定，還原力強，遇氧即時被氧化成四價。四價銻的氧化物單獨或重疊呈酸的性質，與鹼性金屬形成安定的金屬鹽。銻的四氯化物等正鹽則容易水解成二氧化物。同時它又能形成各種各樣的有機化合物。金屬銻在低壓下於760°C便揮發，在氫氣中熔融冷卻時，每1g銻吸收0.186ml氫氣。

一、鹵素化合物

(1) 二價化合物 GeX_2 :

二價銻的鹵素化合物很象二價錫與鉛的鹵素化合物，反應性大，對熱也比較安定，但安定度小於錫與鉛。提高溫度時，分解

成金屬与四价的卤素化合物。在无极性的碳氢化合物溶剂中几乎不溶，在乙醇、丙酮等极性溶剂中則溶解。

(2) 四价化合物 GeX_4 :

除四氟化锗以外，其他卤素化合物都可以向金屬锗通入单体卤素蒸气而生成。随着卤族元素的原子量的增大，它与锗的化合物的熔点和沸点都增高。在常温下四氟化锗为无色的气体，四氯化锗为无色透明流动性的液体，四溴化锗在常温下为固体或液体，它的熔点为 26.1°C ，四碘化锗則完全为固体。

四氯化锗在工业提锗上是最重要的中間品，比重 $\left(d_{25}^{25}\right)$ 为 1.874，沸点为 83.1°C ，冰点为 -49.5°C 。在空气中形成白烟而揮发，水解后生成二氧化锗。不溶于浓盐酸，也不与浓硫酸起作用。溶解于乙醇，二硫化碳，苯，氯仿等。

二、氧 化 物

(1) 一氧化锗:

在酸性溶液中用次亚磷酸或鋅还原二氧化锗即可得到一氧化锗。根据沉淀条件不同呈黄色至紅色。在稀硫酸中慢慢分解成暗褐色溶液。稍溶于碱溶液，呈紅色胶体溶液，干燥时，經過褐色变成黑色。无水的一氧化锗为漆黑的結晶，在常温下对湿气与空气中的氧都比較安定，但遇酸及碱即起作用，温度提高时則逐漸失去安定性。在干燥空气內于 550°C 便开始氧化，形成二氧化锗。在沒有氧的条件下于 700°C 左右便升华。

(2) 二氧化锗:

二氧化锗由水解四氯化锗而得。有三种形态，即稍溶于水的結晶形、不溶于水的結晶形以及无定形。不溶性的二氧化锗非常安定，不但不溶于水，連盐酸和氢氟酸也不起作用。可溶性的二氧化锗在水溶液中呈酸性，随着酸的浓度加大，溶解度反而减小，但盐酸則不同，当酸度小于 5 N 时溶解度随着酸度增大而减小，但超过酸度 5 N 以上时則溶解度又逐漸增加。二氧化锗的性質如

表 2。

(1)
二氧化鉻的性質

表 2

	不 溶 性	可 溶 性	玻 璃 性
結晶系	正方晶系	六方晶系	無定形
結晶構造	金紅石型	低溫石英型	
密度 g/ml (25°C)	6.239	4.228	3.337
密度 (用X光測定)	6.26	4.28	
折射率 n_D	1.99	1.895	
折射率 n_e	2.05~2.10	1.735	1.807
轉移点	10.33±10°C	1032±10°C	
熔 点	1083±5°C	1110±4°C	
溶解度g/100g水	不溶 (25°C)	0.453 (25°C)	0.5184 (30°C)
HF的作用	無	生成H ₂ GeF ₆	生成H ₂ GeF ₆
HCl的作用	無	生成GeCl ₄	生成GeCl ₄
NaOH (5N) 100°C	極慢速度溶解	速溶	速溶

三、硫 化 物

(1) 一硫化鉻:

当二硫化鉻与金屬鉻共同加热或在氫气流中还原时,或者向二价鉻的盐类通入硫化氫时皆可制得。为黑色不透明的有光澤的板状或針状的結晶。結晶成块时很安定,即使在接近沸点时也只受酸、碱的微弱侵蝕。成粉末状时很不安定,易溶于热稀碱,遇盐酸时則放出硫化氫平静地溶解,对氧化剂不安定,很易被氧化。

比重为4.012(d_{14}^{14}), 硬度約为 2 (Mok'S scale), 在530°C时开始熔融成黑色液体, 650°C时則迅速沸騰。一硫化鉻难溶于氫氧化鉍, 但易溶于多硫化鉍。

(2) 二硫化鉻:

在鉻的酸性溶液中通入硫化氫即产生白色的二硫化鉻。二硫化鉻的特性是不溶于强酸, 易溶于热碱, 氨水, 黃色硫化鉍。这种性質經常利用在分析上。在空气中加热时生成二氧化鉻, 与氧

化剂如硝酸及过氧化氢等作用也生成二氧化锆。结晶的二硫化锆，比重为 $2.942(d_{14}^{20})$ ，在 800°C 便熔融成暗色的液体，凝固后成琥珀色玻璃状，密度为 5.81 。

四、其他性質

锆的标准电位是 0.25 伏特。

锆不能生成碳化物，可以在石墨坩埚中熔炼，而不与碳相夹混。

自碱性锆盐类溶液中可沉淀出含有不定量水分的含水二氧化锆的无定形白色沉淀，它的组成只能用 $\text{XGeO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ 来表示。氧化锆溶于碱性溶液中生成锆的盐类。

锆的二价氢氧化物 $(\text{Ge}(\text{OH})_2)$ 是两性的，当溶于碱中时生成亚锆酸盐，亚锆酸盐无结晶状态，其溶液是强烈的还原剂。锆酸有偏锆酸 (H_2GeO_3) 与正锆酸 (H_4GeO_4) 两种。

碱金属锆酸盐可溶于水，其他金属的锆酸盐在水中的溶解度很小，但易被酸所分解。碱金属锆酸盐的水溶液具有碱性反应，这是水解的结果。

第三章 煤及其化学产品中的锆

自从煤中含锆的事实于1930年由 V.M. Goldschmidt 发现之后，经过许多科学家的研究，目前煤已成为锆的重要资源之一。对煤本身来说，含锆量是最极微的，但这种极微量的锆在煤的化学变化中可以富集到它的某些成品里。在这些成品中所富集的锆，可以用化学方法或物理方法再进行一次或数次浓缩，即可成为锆的工业生产原料。但是到目前为止，真正为工业性生产所能够使用的尚只为其的一部分。为了更好地利用煤中锆的资源，为今后工业生产锆的研究工作提供方便，有必要叙述一下煤及其化学产品中的锆的分布以及其变化情况。

一、煤中的锆

V.M. Goldschmidt 研究了 Silesia New Rode 煤的灰分与含锆量的关系，认为灰分低的煤与灰分高的煤相比，前者的灰分的单位含锆量较高。从这一事实来看，煤中的锆是存在于煤的灰分里的，因而煤中的锆是起源于煤的原始植物的。同时他又对植物进行了锆的探索，结果发现在槲木、槲木灰、槲木腐植物灰、山毛榉腐植物灰中都有锆存在，这样更证实了他的见解。

K.V. Aubrey 对英国煤中含锆的性质作过细致的研究〔2〕，也证实了 Goldschmidt 的论点。他从许多试验中发现在纯粹的煤基质中含锆量比在煤的灰分中含锆量为多。V.M. Ratynskii 报导过，高加索的100个试样中煤灰中含锆量换算为煤中含量时其平均值为23克/吨，其中有的高达50~200克/吨。这些试样几乎都是在镜煤与亮煤里取的。镜煤、亮煤主要是由植物的木质部分炭化而得来的物质，由此，也可以看到煤中的锆是由原始植物从土壤里吸收进来的。

A.J. Headlee〔3〕将煤进行筛分分析，然后采取各种粒度的

試樣,并且測定其中的灰分和二氧化鋯的含量。結果发现由洗煤机中出来的頁岩残渣不含有可察觉量的鋯,灰分中鋯的含量与煤中灰分的含量成反比,而且在无灰分煤中夹帶的鋯的含量几乎保持恒定。这显然說明,鋯是含在煤的有机部分中。关于鋯本身的来源,尚无定論,但在温泉中发现有鋯,可以推测鋯的起源与火成岩生成有密切的关系。

(1) 煤灰含量与鋯含量的关系

煤中的鋯含量与无机物的关系,可以由純煤中鋯含量与无机物質間的量的关系来判断。Goldschmidt曾作过洗煤与未洗煤中含鋯量的关系試驗, K.V. Aubrey也作过这样的試驗。两人同样地发现在洗过的煤中含鋯量有显著的增加。对于种种不同灰分含量的煤的关系, Aubrey研究的結果,認為从一个簡單的統計的分析来看,比較容易得到了解。但是为了作这样的分析,他認為必須假定純碳質部分与非煤固有的礦物質部分的特性(特別是在鋯的含量方面),对于純度高的煤与不純物多的煤來說,并无显著的不同。这个假定虽然不完全精确,例如灰分含量較高的煤含有較多的絲煤部分,但是这个差誤他認為是小的。表3是灰分不同煤的鋯的平均含量。

灰分不同煤的鋯的平均含量 表 3

灰分含量(%)	試 样 数	平均含鋯量(克/吨)
0~2	11	11
2~4	38	6
4~6	35	8
6~8	41	8
8~10	23	6
10~12	18	7
12~14	13	7
14~16	14	6
16~18	5	5
18~20	6	6
>20	3	6

根据表內結果，可以知道鎔含量不随着煤中的矿物質的增加而增加，反而随着灰分的增加而有些减少。总之，鎔的濃縮現象，可以說在碳質物質內比在无机物質內为显著。因此鎔通常是与純碳質相結合的。

日人稻垣胜〔4〕对煤中的含鎔量与灰分的关系作过試驗。他認為煤中含灰分低的，則灰化后的灰含鎔量高。他对北海道茅沼煤及最上煤矿內亞煤进行分析的結果如表4与表5。这些結果說明鎔在煤中的存在数量与灰分多寡关系不大。

北海道茅沼煤的含鎔量 表4
与灰分关系

灰分(%)	鎔(%)
1.09~1.98	0.05 ~0.26
3.92~4.82	0.02 ~0.05
6.45~12.88	0.003~0.008
20.56~23.29	0.001~0.003
>30.0	0.000...

最上煤矿亞煤的含鎔量与 表5
灰分关系

灰分(%)	鎔(%)
1.87~3.11	0.03 ~0.30
4.30~6.82	0.01 ~0.36
7.89~9.23	0.003~0.20
10.10~38.78	0.001~0.03
>48.80	<0.001

煤中含鎔量的多寡，是因煤的生成年代及分布地区而不同的，世界上已知道的含鎔量最高的煤是：

英国Harley煤灰中含鎔	1.1%
美国Columbia煤灰中含鎔	8.0%
苏联Norther Dvina煤灰中含鎔	1.0%
德国Silesia煤灰中含鎔	0.2%
日本最上煤矿煤灰中含鎔	0.3%
印度煤灰中含鎔	0.122%

但上述高含鎔量的煤只是少数，一般工业用的煤含鎔只为1~10克/吨。

(2) 煤灰的成分

当煤在灰化后，除掉鎔以氧化物形态富集在煤灰中以外，还有其他元素也濃縮在灰里。有些元素是灰分的本来組成，有些与鎔

同样是有机物挥发后以金属氧化物形态留在灰分中的。Headlee〔5〕分析了Westvirginia煤灰成分的平均值，如表6。

煤灰成分的平均值

表 6

氧 化 物	%	氧 化 物	%
Li ₂ O	0.27	CoO	0.012
Na ₂ O	1.78	CuO	0.062
K ₂ O	1.60	GaO	0.022
Rb ₂ O	0.030	GeO ₂	0.013
CaO	2.70	HgO	0.013
SrO	0.54	La ₂ O ₃	0.030
BaO	0.31	MnO	0.046
MgO	0.99	MoO ₃	0.016
Al ₂ O ₃	30.0	NiO	0.046
SiO ₂	44.0	P ₂ O ₅	0.30
Fe ₂ O ₃	14.1	PbO	0.048
TiO ₂	1.51	Sb ₂ O ₃	<0.005
Ag ₂ O	0.0015	SnO ₂	0.022
As ₂ O ₃	0.018	V ₂ O ₅	0.050
FeO	0.008	WO ₃	0.012
Bi ₂ O ₃	0.002	ZnO	0.051
B ₂ O ₃	0.097	ZrO ₂	0.029
Cr ₂ O ₃	0.018		

从煤灰的这种成分来看，锆的含量很微，大部分为氧化铁，氧化铝及氧化硅。锆在灰化过程中与空气接触生成安定的二氧化锆，由于锆是亲硅亲铁的金属，因此二氧化锆可能与二氧化硅结合在一起。硅的大部分可能是灰分中原有的，但原始植物在土壤中也吸收着硅，因此硅的一部分也是由煤的纯碳质中来的。从上表来看，钠、钾、铷、铯、镁、硅、铬和锰存在于煤灰中的量要比在地壳中的少。铝、铁、钛、钽、钴、铜、钼、镍、磷、钒和镉含在煤灰中的量，要比它们在地壳中的含量高1至10倍，可是锂、铟、铊、银、砷、铋、硼、镓、锗、汞、镧、铅、锡、锌和锆含在煤灰中的量要比地壳中的大10至150倍。因此最后的15种

金屬元素有充分的可能性从煤灰中作为工业原料来提取。当然煤灰的成分，根据各种煤会有所不同，但大致上是含有这样一些物質的。

(3) 鋳在煤中的分布

地質年代比較年青的煤矿中含鋳量較高，在日本的煤中，古生代及中生代煤矿的煤中几乎没有发现鋳，在第3紀的煤里便发现有鋳，而新第3紀要比古第3紀的煤中含鋳量为高，特别是第4紀的亚煤中几乎都发现有鋳。

从煤的組織成分与含鋳量的关系来看，鋳大部分富集在鏡煤的灰分中，而灰分极少的暗煤中几乎不存在鋳，稻垣胜分析的结果如表7。

日本煤矿的組織成分与含鋳量的关系

表 7

煤		鏡 煤		暗 煤	
		灰分 (%)	鋳 (%)	灰分 (%)	鋳 (%)
茅 沼		1.09	0.26	6.73	0.000—
蘆 別		3.08	0.01	7.12	0.000—
登 川		0.77	0.003	1.88	0.000—
雄 別		5.64	0.003	—	0.000—
春 采		9.30	0.003	—	0.000—
东 堀 内		6.77	0.10	4.85	0.000—
高 松		1.67	0.008	5.53	0.000—

Headlee〔5〕发现煤中鋳的分布情况是和其他元素完全不同的。鋳在煤层中的分布情况如表8。

表 8

列德斯通矿床中二氧化鋳的含量

深度(毫米)	灰分 (%)	二 氧 化 鋳 含 量	
		在灰分中 (%)	在“無灰”煤中(克/吨)
25.4	14.7	0.017	29
76.2	13.1	灵敏度的下限 < 0.017	