

An illustration at the top of the book cover depicts an industrial scene with various structures, including tall chimneys, a bridge-like structure, and buildings, set against a light background.

工業礦物原料叢書

銣与鉀

李柏曼 著

122⁰号

岩礦室

地质出版社

工業礦物原料叢書

鉀 与 鉍

李 柏 曼 著

地質出版社

1955·北 京

本書係根據蘇聯地質部主編的工業礦物原料叢書 (Требования промышленности к качеству минерального сырья) 第四十六分冊“鉶與鉍”(Вып. 46. Рубидий и Цезий) 譯出的。原書係蘇聯李柏曼(Э.П. Либман)著, 蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат) 1947年於莫斯科、列寧格勒出版, 由王立文翻譯, 徐幼先校訂。

本書和本叢書其他各分冊一樣, 對鉶和鉍的性質、用途、工業要求、礦床類型、質量試驗方法等有簡要的敘述, 可供一般地質工作者作為參考手冊。

書號0176	工業礦物原料叢書 鉶 与 鉍		第二十號 17千字
著 者	李	柏	曼
譯 者	王	立	文
出 版 者	地 質 出 版 社 北京宣武門外永光寺西街三號 北京市書刊出版業營業許可證出字第零伍零號		
發 行 者	新	華	書 店
印 刷 者	地 質 印 刷 廠 北京廣安門內教子胡同甲32號		
印數(京)	1—1,300冊	一九五五年九月北京第一版	
定價(8)	0.18元	一九五五年九月第一次印刷	
開本	31" × 43" ^{1/32}	印張1 ³ / ₂	

目 錄

一、總述和性質	5
二、用途	7
三、鈷和銻的礦物組合	12
四、礦石和礦床類型	20
五、製取鈷和銻的工業技術	22
六、對礦石和精礦的技術要求	25
七、原料的質量試驗	26
八、最重要的經濟資料	28
參考文獻	33

一、總述和性質

稀有鹼金屬——鉀和銣幾乎是同時在十九世紀六十年代發現的。鉀首先是瑞典科學家本生（Бунзен）和基爾希荷弗（Кирхгофф）藉在此以前不久發明的分光鏡，在由他們所處理的鋁雲母樣品中製取的濃鹽水中發現的。銣是皮贊（Пизань）所發現的。

兩種金屬皆因其光譜線的顏色而得名：銣——係拉丁文的天藍色，鉀——係拉丁文的深紅色。

兩種金屬皆位於門德雷耶夫週期表中的第一族，係所有已知鹼金屬中最重的金屬。它們在該週期表中的相近，彷彿預定了其最重要的性質的相近。高光電效應是鉀和銣的最可作為特徵的和最獨特的性質；此外，鉀還具有不太明顯的放射性：每年為 2.38×10^{-4} 千卡，但銣每年為 7900×10^{-4} 千卡、鈾為 2300×10^{-4} 千卡。

奧托·干（Отто Ган）及其同事由 1 千克的加拿大雲母中析出 250 毫克含鉀為 2—3% 的碳酸銣。所得到的銣，經馬陶赫（Маттаух）用質譜儀研究後，係幾乎純的同位素 ^{87}Sr 。所以可以認定，鉀的 β -活動性係由化學作用 $^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Sr} + e$ 所引起的。加拿大雲母的地質年代為 0.5×10^9 — 1×10^9 年。根據該資料曾計算出鉀的半衰期為 1.6×10^{11} 年^①。

衆所周知，隨着原子量的增大，鹼金屬的化學活動性顯

①赫洛平（В. Г. Хлопин）院士（根據布柳埃爾（Брюэр）和尼爾（Нир）的資料）。

著增強。銣和銈的原子量較之其本族中其他金屬的原子量大，故其化學性質最活潑。它們在室溫下的空氣中便能燃燒，發出光亮的火燄，而與氧起反應，則更劇烈。銣和銈易分解水；在氟和氯氣體中燃燒，變為相當的鹵化物；與液體溴起反應時發生爆炸；加熱後才與碘起作用；不能直接與氮相化合（其氮化物用間接方法製取）。銣和銈與鉀極相似，以致它們共同存在時很難用化學方法辨別開。所有的銣和銈的最重要的鹽類皆是類質同像的，並且和凡可使鉀沉澱的試劑作用時，都一起沉澱。

茲將兩種金屬的主要物理化學性質列入表 1。

銣和銈的主要物理化學性質

表 1

性 質	Rb	Cs
原子序數	37	55
原子量	85.48	132.91
同位素	85.87	133
原子體積	56.0	71.0
固體狀態之比重 (20°C)	1.52	1.90
熔融時膨脹	1.66	1.38
相對硬度	0.3	0.2
熔點	39°	28.5°
沸點	696°	670°
電離勢 (電子伏特)	4.16	3.88
離子半徑 (Å)	1.49	1.65
原子半徑 (Å)	0.33	0.30

銣係淡黃褐色的、新鮮斷面發光的金屬。柔軟如蠟，甚至冷卻至 -10° 仍保持這種狀態。銣的蒸汽呈藍色。單位晶

胞係體心立方體（объемно--центрированный куб）。

銻係銀白色或金黃色的金屬，新鮮斷面具有金屬光澤。在已知的所有金屬中以銻為最軟（比蠟還軟），正電性最強，原子體積最大。單位晶胞係體心立方體。

二、用 途

銻，特別是銻，主要是用於光電池的生產中，因其具有極高的光電性質。

為了更清楚地了解和正確地估計這兩種金屬的技術和工業價值，至少須簡單地談談光電池作用原理及其在現代技術中的應用範圍。

根據金屬導電的理論，凡導體皆含有大量的經常是漫無規律地運動着的電子，它們頗像氣體中的分子。這種電子稱為“自由電子”。很明顯，必須具有足以能阻止電子輻射（發射）的力；否則具有大量動能的自由電子將不斷地由金屬中放射出來。但是在一般情況下，電子的發射現象是觀察不到的。電子若想由金屬中逸出，它必須付出一定的功，即所謂的“逸出功”。為此，須從外部賦予電子一定的附加能，譬如說，輻射（光）能。因這種能的作用而引起的電子發射現象，名謂光電效應。

光電效應的基本定律是：由金屬中逸出的電子數量和入射在金屬表面的光通量成正比。然而，每種金屬皆有其光電效應的門限，即電子開始逸出時的光波的最大波長 λ_0 ，因此，假如光波長大於上述 λ_0 長度時，即使光通量很大，也不能發生光電效應現象。

鹼金屬的 λ_0 較之其他金屬的 λ_0 大 (表 2)，這就使得甚至在一般的光源 (白熾燈) 下就能觀察和利用光電效應現象。與鹼金屬固有的小的逸出功 (表 3) 配合起來，這種情況使我們可能使用少量的光通量。由此可知，為什麼正是鹼金屬 (目前幾乎完全是鉀) 被廣泛地用於光電池中。不能不指出，只是隨着光電池的發展，人們才注意了鉀，並採取了大規模製取這種金屬的措施。

各種純金屬的光電效應門限 表 2

金 屬	鐵	鉑	鋁	鈉	鉀	銣	鉍
光電效應門限 λ_0 (微米)	0.29	0.28	0.33	0.60	0.65	0.73	0.80

各種純金屬的逸出功 表 3

金 屬	鐵	鉑	鋁	鈉	鉀	銣	鉍
逸 出 功 (電子伏特)	4.77	5.32	4.08—4.37	2.29—2.39	2.24	2.16—2.19	1.87—1.96

使用光電效應的最簡單的設備是真空光電池。真空光電池係插有兩個電極的玻璃真空管。通常一個電極——放射光電子的光陰極——係鹼金屬 (鉀、銣、鉍等) 的薄片。該薄片覆蓋着玻璃管的一部分內部表面，須經過專門的加工，以便大大地提高其光電效應。

另一個電極——收集電子的陽極——係呈薄片、小環或網狀的金屬導體。與電極相連接的導線要和電壓源 (蓄電池)

接通，以便將全部電子導至陰極。外部導線和電壓源一起組成光電池的外電路；在光電池中流動的電流一般稱為光電流。

真空光電池和電子管（無柵極的）頗相似。其中的陽極電壓皆是吸收電子的。但在光電池中這是輻射能由光陰極中擊出的電子，而在電子管中電子係因熱能增加的結果被熾熱燈絲放出來的。光電流的控制只能用改變入射在光電池上的光通量的方法進行，這種改變會引起光電流值的比例變化。當無光存在時，玻璃管內（真空）的電路為一個很大的電阻。但當玻璃管內的空間被電子充填時，則電阻便減小。所利用的光電流是很少的——由百分之幾微安培至幾微安培——這要依光電管的靈敏度和其所承受的輻射能的多少而變。

光電池的積分靈敏度係光電流與入射在光電池上的光通量之比。因為以伏特來計算光通量在實踐中有很大的困難，所以通常依光通量對人眼睛的作用而估計其值。在這種情況下光通量以流明表示，而光電池之靈敏度以微安培 / 流明表示。務必注意，由於光源光譜成分不同，流明和伏特間的比率是會改變的。因此，在光電池說明書上所指出的積分靈敏度，只是對一定光譜成分的光源才適用的（為此，指出測量靈敏度時的光源的溫度就夠了）。

光電池的靈敏度，和眼睛一樣，對不同的光譜區是不同的。用專門加工光陰極表面、往主要鹼金屬中加入其他組份和金屬（銀、鎳）襯墊（底層）的方法皆可大大地改變光電池的光譜靈敏度和積分靈敏度。

目前最常用的是帶有兩種類型陰極——氧銀銻陰極和銻

鉍陰極——的光電池。氧鉍光電池的特點首先是在於它的光譜特性（光譜靈敏度之大小依光波之長而定）包括着全部可見光譜及長約 1.3μ 的最近紅外區。這種光電池在最好樣品中的積分靈敏度為 30 微安培 / 流明，但一般講來它要小些（10—15微安培 / 流明）。爲了提高靈敏度，往往用少量惰性氣體（氬、氙）充填光電池。靈敏度之增高，是藉電子（碰撞）電離氣體的過程中產生了附加電子和離子之故。蘇聯工業出產的充氣光電池的靈敏度為 200—400 微安培 / 流明。但是靈敏度的增高會使光電池的質量顯著變劣。這表現在：陽極電壓會大大地影響光電池的靈敏度，以及過一個時候靈敏度會顯著下降（例如，蘇聯產光電池在光通量為百分之幾流明時工作 100—200 小時後，其靈敏度僅及原來的 60%）。

鎘鉍真空光電池的積分靈敏度為 80—120 微安培 / 流明，因而，不須以充氣來增大靈敏度。這種光電池在工作中具有很大的穩定性——1000 小時內靈敏度的損失為 10—20%。其光譜特性包括可見光譜（達 0.75μ 和最近紫外區，紫外區的寬決定於管子玻璃的種類）。

使用基於二次電子發射現象的光電流的增強可以代替充氣。金屬表面經過快速電子轟擊後，由其中可以衝擊出新的電子——二次發射電子。在所謂的光電子倍增器中一次電子（光電子）在電場中具有很大的速度，當它入射至附加電極時，它會由電極中擊出新電子；這個電子流就向下一個電極的方向運動，下面以此類推。最後一個陽極電極稱爲集電器。這種倍增器的靈敏度能達幾安培 / 流明。

光電子倍增器的主要缺點是：構造比較複雜，以及必須應用比普通光電池大若干倍的電壓。放大光電流的最常用的

方法是使用由電子管製造的放大器。

特殊構造的氧鎢陰極和鎢鎢陰極也用於電視及某些其他設備中所用的光電發像管中，但鎢主要是廣泛地用於科學、技術、工業的各個部門中和文化供應中的普通光電池中。

常被稱為人造眼或電眼的光電池是許許多多生產過程自動化的現代設備的不可缺少的一部分。藉光控替續器（光電池、放大器和替續器之組合）的幫助，能實現，譬如說，馬丁爐燃料供應的自動控制、容器中液體水平的調整、自動車床上機器零件的複雜處理、軋壓生產中溫度的控制和信號設備、運動零件和製品的自動分選、報廢和計算。光電池可成功地用於光度學和光譜測量，以及化學的定量定性分析和其他部門中。

光控替續器在安全技術中具有很大的意義。有聲電影是光電池的大量消費者。光電池在無線電傳真和電視中也不佔次要地位。英國文獻中曾刊載過使用鎢作為無線電探測儀的指示。

鎢也可用來製造某些專用的變容射線管。

鈷和鎢有效地用於發光管的生產中。溫度為 150° 時，將鈷和鎢的蒸氣送入充滿惰性氣體（氬或氙）的真空管。金屬蒸氣的光譜和氣體的光譜結合後，便形成類似太陽光譜的帶狀光譜。由於鈷和鎢具有強的反應能力，可使用它作為點火工具。

溴化鈷 $RbBr$ 和溴化鉍一起可用於醫學上治療羊癲癇。碘化鈷有時可替換碘化鉀，兩種元素的鹵鹽和碳酸鹽皆可在製造暫時有效的發光成分中使用。鈷鹽和鎢鹽，因其可作為主要是用於微量化學分析的試劑，具有很大的意義。

銣和銈及其合金是作為氣體吸收器的有效成分；使用它們能將真空管中的最後一點兒空氣排出，造成無線電真空管中的高真空。英國一家公司（托姆松—侯斯唐公司〔Компания Томсон-Хюстон〕）作出一種特殊的裝備，可將這些合金裝入真空管中。

銈與鈣、鋇或鋇的合金在真空中用以金屬鈣（或鋇、鋇）還原氯化銈的方法製取。製好的合金收集在玻璃管中，並用礦物潤滑油覆蓋之。潤滑油中不應含有任何羥基化合物，因為它能與銈起反應。生產這種合金的全部技術操作過程要在溫度為 $50-80^{\circ}\text{C}$ 間進行。根據美國最近的資料，美國所製出的合金比金屬銈更堅固些。實際使用這種合金時，沒發生在使用金屬銈時常碰到的那些技術上的困難。有一種銈鋇鋁三合金，它和二合金一樣，用於最靈敏的光電池現代生產中。

可惜，由於參考文獻材料有限，我們不能詳盡無遺地闡述銣和銈的所有現代應用範圍。許多與銣和銈有關的新的、重要的生產，在外國正直接為國防的需要服務，但是關於這些都沒有刊載出來。

三、銣和銈的礦物組合

銣和銈屬於分散的化學元素類。其工業獲取源地目前是極其有限的。

首先系統地研究地殼中銣和銈分佈的是俄國學者。這些舉世聞名的研究工作係維爾納德斯基院士及其同事——列烏茨卡婭（А.Е.Ревуцкая）、特瓦爾契列利則（А.А.Твалч-

релидзе) 和林登涅爾 (Б.А. Линденер) (1909—1915) 所完成的。學者們以火焰和火花作為光源並使用光譜觀察法進行大量的各種各樣礦物和岩石的分析，證明，分散狀態的鈷和鉍元素，廣泛地分佈在岩石圈中——這正和以前的觀點相反。但根據維爾納德斯基的資料，能夠在其中發現鈷和鉍集中量很大的礦物和岩石却是不多的。

鈷和鉍係鉀的類質同像序列中鉀的取代基，這也就可以說明這兩種元素在富含鉀的鋁矽酸鹽中廣泛分佈的原因——這個重要結論的榮譽和領先權是屬於維爾納德斯基的^①。

地殼中 Rb_2O 和 Cs_2O 的平均含量幾乎達 0.03% 和 0.001%，Rb 和 Na 原子數量比約為 1:300，Cs 和 Na 原子數量比約為 1:13000。據魯謝爾 (Руссель) 稱，太陽氣層中 Rb 和 Na 原子數量比幾乎達 1:32000。

鈷和鉍，與鋰一樣，在風化過程中溶解並富集於礦物水中；例如，裴爾克海姆 (Дюркгейм) 的熱礦泉的水中，每升水含 0.21 毫克氯化鈷和 0.17 毫克氯化鉍。應當指出，在硼酸噴氣孔和礦石中，在盧密那 (Luminaria) 灰中、在烟草、茶、咖啡和糖蜜中已確定含有鈷和鉍。

在岩石中很少遇到單獨的鈷。它多半含在鉀的天然化合物中。目前已知的鉍礦物共有兩種——鉍榴石 (поллуцит) 和硼鉍鈷礦 (родицит)。鉍榴石係布萊特豪普特 (Брейтгаупт) 於 1846 年根據希臘神話中兩個不可分離的雙生子的名字——波盧克斯 (Pollux) 和卡斯托爾 (Castor) 而命名，

① 托爾馬契夫 (Ю.М. Толмачев) 和菲利波夫 (А.И. Филиппов)：論鈷、鉍和鉍在玄武岩、花崗岩、長石和泥質頁岩中的發現。慶祝維爾納德斯基院士科學和教育活動五十年，卷1, 1936。

這是因為厄爾巴偉晶岩中鉍榴石和透理長石（касторит）經常是共生的。

表 4 中所列係兩種鉍礦物的某些物理性質。

鉍榴石和硼鉍鈷礦的某些物理性質

表 4

礦物名稱及其化學式	硬 度	比 電
鉍榴石 $\text{CsAlSi}_3\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}^*$	6.5—7	2.68—2.98**
硼鉍鈷礦 (Al, Be, Na, K, Li, Cs 含水硼酸鹽)***	8	3.2—3.4

根據樂琴射線構造分析的資料，鉍榴石係假立方體正方晶系。晶體極少見。首先發現鉍榴石的厄爾巴島上的最好的晶體的大小為 2 公分，但它是 (100)、(112) 和 (121) 的聚形。大部分呈圓而不規則的分離形狀（厄爾巴島），或呈大塊狀，偶而呈顆粒狀（卡爾賓山脈〔Калбинский хребет〕；西南非洲的卡里比布〔Карибуб〕；美國的南達科塔州；瑞典的瓦魯特列斯克〔Варутреск〕）。

無解理，貝狀斷口，裂縫一般為渾圓形。玻璃光澤，但其脂肪光澤比石英略強。晶面常無光澤。無色或白色，有時帶淡黃色。風化的鉍榴石有時被染成乳脂色。巨型晶體一般是透明的，粒狀體半透明，而緻密塊狀體不透明。

顯微鏡下鉍榴石是完全均質的。折光率隨 Cs_2O 含量的減少和 H_2O 含量的增多而降低，為 1.526（36% Cs_2O 時）

* 根據 Nara—Szabo 的樂琴射線研究（1938 年）。

** 比重隨鉍榴石中 Cs 的含量而改變。

*** 根據邦什捷特（Э.М. Бонштедт）的資料（1937 年）。

至1.507 (24.5%Cs₂O時)。

硼鉍鈉礦係極稀有的礦物，在馬達加斯加電氣石上找到的硼鉍鈉礦呈白色半透明的小晶體（假立方體）形狀。玻璃金剛石光澤。解理不完全。

下列有關鉍榴石平均化學成分的數字資料（表5）是很有價值的。

某些鉍榴石的平均化學成分（%）

表5

礦 床	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O
厄爾巴島（採空）	44.03	15.97	0.68	0.68	3.88	—	34.07	—	2.40
赫布倫（Герброн）（美國）	43.48	16.41	—	0.21	1.72	—	36.77	—	1.53

按其物理性質來說，鉍榴石頗和石英相似，肉眼看來和石英完全沒有區別。美國一個專門研究鉍榴石礦床的研究學家菲爾賓克斯（Фербенкс）聲稱，當他將鉍榴石送給權威礦物學家去鑑定時，他經常得到的答案是：這是石英。

蘇聯礦物學家金茲堡（А.И. Гинзбург）的重要指示是值得注意的。他指出，鉍榴石顆粒的細粒集合體與石英的區別是在於：前者的顏色更白及幾乎經常含有大量灰色的、偶而紫色或淡粉色的各種細脈。這些細脈多半彼此平行，偶而在各個方向互相穿插，形成一種特別的網。常用陰極射線輻照鉍榴石時，這些細脈發出鮮橙黃色的光。

鉍的較高的集中量也可作為某些其他極稀有礦物的特徵。屬於這樣礦物的有：維蘇威火山的含90.5% CsBF₄的氟硼鉀石（авогадрит）（KCs）BF₄和錫山（Оловянные горы）

(美國南達科塔州) 產的含 3.14% Cs_2O 的鉀黑雲母。

最後，應當提到某些綠柱石的變種中也有鉀的大量聚積。例如，紅綠柱石 (воробьевит) 中 Cs_2O 的含量達 4.65%，巴西某些綠柱石中達 0.11%。

稀有礦物——鉀綠柱石首先是涅納德克維奇 (К. А. Ненадкевич) 進行研究和化學分析的。按外形來看，鉀綠柱石與普通綠柱石的不同是其常態和顏色。鉀綠柱石係略為粉紅色、幾乎是無色的晶體，晶體以底面及六方雙錐發育為主，柱晶面發育不良，或甚至完全不發育。

據涅納德克維奇稱，這種礦物的分析結果如下 (%)：

氧化物	含量
SiO_2	62.84
Al_2O_3	18.20
BeO	4.45
H_2O	1.92
Cs_2O	3.10
Li_2O	1.09
Na_2O	痕跡
CaO	0.24
MgO	0.04
FeO	痕跡

自然界地殼中的許多礦物和岩石中、土壤、水和有機體中均有鉀存在。但其主要的源地乃是塊狀岩石。單獨的“鉀”礦物目前尚完全未發現。

在集中了岩漿最易揮發和最易溶解部分的偉晶岩脈中可發現大量的鉀。普通的鉀鹽具有很大的揮發性和易溶性。鉀經常見於富含鉀的礦物(光鹵石及其他)中。戈爾德史密特解