

高等学校教学用书

钨冶金学

FE41.1

冶金工业出版社

高等学校教学用书

钨冶金学

成都科学技术大学 彭少方 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
钨冶金学
成都科学技术大学 彭少方 主编
(限国内发行)

*
冶金工业出版社出版
(北京灯市口74号)
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*
850×1168 1/32 印张 5 3/4 字数 150 千字
1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷
印数00,001~ 2,000册
统一书号: 15062·3522 定价**0.75元**

前 言

本书系根据1977年冶金工业部教材会议制订的高等学校稀有金属冶金专业教学计划编写的。

本书主要内容包括钨及其化合物的性质、矿石处理、钨的纯化合物的制备、钨化合物的还原、致密钨的制取、三废的处理及综合回收等有关的基本知识和基本理论。

本书除作教材外，可供从事钨生产、科研工作的技术人员、工人参考。

本书由成都科学技术大学稀有金属冶金教研组彭少方、郑昌琼、李自强等编写，并由彭少方统一定稿。

本书由株洲硬质合金厂、自贡硬质合金厂、东北工学院等单位审稿，在本书编写过程中还得到中南矿冶学院、冶金部标准情报研究所、冶金部有色金属研究院广东分院等单位的协助，特此表示感谢。

由于我们水平有限和编写时间仓促，本书一定有不少缺点和错误，希读者批评、指正。

编 者

1979年1月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 钨冶金工业发展简史	1
第二节 钨的性质	2
一、钨的物理机械性质	2
二、钨的化学性质	3
第三节 钨的化合物及其性质	4
一、氧化物	4
二、碳化物	5
三、钨酸及其盐类	5
四、同多酸及其盐类	7
五、杂多酸及其盐类	11
六、氯化物	13
第四节 钨及其化合物的应用	14
第五节 钨矿资源	16
第二章 三氧化钨的生产	19
第一节 处理钨精矿制取三氧化钨的典型工艺流程	19
第二节 钨精矿处理方法	21
一、钨精矿苏打烧结(或熔合)法	21
二、黑钨精矿苛性钠溶液分解法	32
三、白钨精矿盐酸分解法	34
四、白钨精矿苏打压煮法	49
五、白钨精矿氟化物分解法	53
六、氯化分解法	56
第三节 钨的纯化合物的制备	57
一、从钨酸钠溶液中提取钨	57
二、从粗钨酸生产纯钨化合物	85
第四节 钨化合物的干燥及煅烧	96
第三章 金属钨粉的生产	99
第一节 概述	99
第二节 氢还原三氧化钨制取金属钨粉的基本原理	100
一、氢还原三氧化钨反应的热力学	100

二、氢还原三氧化钨反应的动力学	110
三、钨粉的粒度及其控制问题	118
第三节 氢还原三氧化钨制取金属钨粉的工艺实践	125
一、氢还原工艺	125
二、氢还原设备	131
三、氢还原生产中的安全问题	137
第四节 钨粉粒度及其组成的检验方法	140
一、松装密度法	141
二、显微镜统计法	142
三、电子显微镜法	142
四、甲醇吸附法	142
五、氮吸附法	143
六、弗氏微粉粒度分析仪测定法	145
七、沉降天平法	147
第五节 超细钨粉制备的工艺方法	150
一、氢还原氧化钨制取超细钨粉工艺	150
二、卤化钨氢还原法	154
第四章 致密钨的生产	158
第一节 概述	158
第二节 粉末冶金法	160
一、金属粉末的特性	160
二、钨粉的压制成型	163
三、钨坯料的烧结	168
四、钨条的活化烧结	176

第一章 绪 论

第一节 钨冶金工业发展简史

钨是1781年瑞典化学家 K.B.舍耶列发现的。他用硝酸分解钨酸钙矿（后来称白钨矿）时，析出了一种尚未发现的新物质，各种试验证明它是一种新元素——钨的化合物，称为黄钨酸。1783年，人们又从黑钨矿中制得了黄钨酸。并在同年，用木炭还原三氧化钨而在世界上首次制得了金属钨粉。

早期，钨冶金工业发展比较缓慢，直到1855年人们才发现金属钨作为炼钢的添加剂，炼出的钢有特殊的性能，这才加速了钨冶金工业的发展。由于钨的熔点高（熔点： $3400 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ），冶炼它比较困难，因此，直到1909年才由粉末状的钨制成了致密状的金属钨，钨才扩大了应用范围。后来发现了碳化钨具有非常高的硬度（显微硬度 1780 公斤/毫米²），其效能超过最好的工具钢。因此，在1927至1928年，以碳化钨为基体，用粉末冶金法生产硬质合金的创造，使钨的生产更加发展。直到目前，碳化钨及其合金仍然是金属切削的优良材料。

近年来，钨作为结构材料已广泛用于火箭、宇宙飞船及核子工程上。因此更加促进了钨冶金工业的发展。目前世界上钨的产量大约已达21600吨/年（1977年），预计1980年世界钨的产量将达到28500吨/年。

我国早在十世纪就发现了钨矿，当时称之为“重石”。我国钨矿储量占世界第一位，钨矿开采工业也发展较早。据不完全统计，在1918年钨矿开采量就跃居世界第一位，当时占世界开采总量的三分之一以上。但是，解放前，由于受封建主义、官僚买办资产阶级和帝国主义的压迫，宝贵的钨矿资源仅以矿砂廉价出

口。解放后，我国钨冶金工业从无到有，得到了迅速的发展。

第二节 钨的性质

钨属于周期系第六族元素，原子结构的最外层电子排布是 $5d^4 6s^2$ ，氧化价态是从 +2 价到 +6 价。

一、钨的物理机械性质

钨的主要物理性质列于表 1-1 中。

表 1-1 钨的一些物理性质

性 质	数 值
颜色	钢灰色
原子序数(Z)	74
原子量	183.85
密度(克/厘米 ³)	18.7~19.3(20℃)
原子体积(厘米 ³ /克分子)	10.46
晶体结构	α -W: 630℃ 以上稳定, 体心立方晶格, $a = 3.165 \text{ \AA}$ 晶格能 216.1(千卡/克分子) β -W: 630℃ 以下稳定, 立方晶格, $a = 5.04 \text{ \AA}$
熔点($m \cdot p$, °C)	3410 ± 20
熔化热(ΔH_f , 焦耳/克分子)	35212
沸点($b \cdot p$, °C)	5500~5900
蒸发热(ΔH_v , 焦耳/克分子)	772000 (在沸点时)
升华热(ΔH_s , 焦耳/克分子)	846900 (25℃)
热容量(C_P , 焦耳/克分子·度)	25℃ 2227℃
	W(固) 33.62 91.66
	W(气) 166.16 24.30
蒸气压	℃ 毫米汞柱
	2016 6.8×10^{-9}
	2384 6.4×10^{-7}
	2744 8.7×10^{-5}
	$m \cdot p$ 3.3×10^{-2}
原子结构最外层电子排布	$5d^4$ $6s^2$; $5D$
非离子化原子	W^+ $5d^4$ $6s$; $6D \frac{1}{2}$
原子半径(Å)	1.46
电子亲和力(电子伏特)	1.7
电子逸出功(电子伏特)	4.56

续表 1-1

性 质	数 值
热中子捕获截面 (巴)	18
导热率 (焦耳/厘米·秒·度)	1.30 (20℃)
膨胀系数(度 ⁻¹)	4.98×10^{-6} (0~500℃)
比电阻 (欧姆·厘米)	5.5×10^{-6} (20℃)
辐射能 (瓦/厘米 ²)	153.0 (2700℃)
白氏硬度(经烧结之钨棒, 公斤/毫米 ²)	200~250
抗张强度极限 (公斤/毫米 ²)	(取决于直径大小)
未经退火的钨丝	由180至415(伸长率1~4%)
经退火的钨丝	110 (伸长率为0)
弹性系数 (钨丝, 公斤/毫米 ²)	35000~38000

致密钨呈钢灰色，粗颗粒钨粉呈灰色，随着粒度的减小，逐渐变成深灰，直至超细钨粉呈黑色，并皆具有金属光泽。

钨的熔点高，是所有金属元素中最高的；蒸气压低，即使在2500℃的高温下，蒸气压仍很低，钨的硬度很高，它是金属元素中最硬的。

二、钨的化学性质

常温下，钨在空气和氧中稳定，当在空气中加热至400℃以上时则显著地氧化，在高温下钨氧化成三氧化钨。

钨与氢气不发生作用，因而钨的所有热处理过程都可以在氢气保护下进行。

在常温下，钨与氟发生反应生成氟化物。约在300℃下，钨能与氯气发生反应生成氯化物。在约800℃的温度下钨才与碘发生反应。此外，在高温下钨与硼、碳、硅、氮、硫等作用生成二元化合物。

在1100℃以上，钨与碳及一些含碳气体（如CO等）反应生成具有重要工业价值的碳化钨。碳化钨硬度极大，而且难熔，是硬质合金的重要原料。

钨在常温下不与水发生反应，在高温下水能氧化金属钨生成三氧化钨。在没有氧或氧化剂存在下，钨在冷碱溶液中是稳定

的，加热时可被碱溶液轻微侵蚀。在有氧或氧化剂（如 KNO_3 ， KClO_3 等）存在下，钨与熔融的苛性碱激烈地反应生成碱金属钨酸盐。

常温下，钨对任何浓度的硫酸、盐酸、氢氟酸及王水都是稳定的。加热至 100°C 时，钨在氢氟酸中是稳定的，与硫酸和盐酸则发生微弱作用。硝酸和王水对钨的侵蚀稍微显著。钨能很快溶解于氢氟酸和硝酸的混合酸中。钨对无机酸的抗蚀特性如表 1-2 所示：

表 1-2 烧结钨对矿物酸的抗蚀性能

腐蚀剂(10%的溶液)	硝 酸		硫 酸		盐 酸	
	冷	热	冷	热	冷	热
时间(小时)	24	1	24	1	24	1
所消耗重量(克/分米 ²)	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01

第三节 钨的化合物及其性质

一、氧化物

钨和氧能形成一系列的氧化物，而重要的稳定的氧化物是三氧化钨(WO_3)和二氧化钨(WO_2)。此外，在用氢还原 WO_3 的过程中，还有中间氧化物 $\text{WO}_{2.90}$ 和 $\text{WO}_{2.72}$ 生成。钨-氧系统相图见第三章图 3-1。

1. 三氧化钨(WO_3) 三氧化钨是煅烧钨酸或仲钨酸铵的产物。三氧化钨是柠檬黄色的粉末，其颜色深浅与粉末颗粒的大小和煅烧温度的高低有关，把三氧化钨加热到 500°C 以上时，颜色变成橙黄色，冷却后又恢复到原来的颜色。在空气中把三氧化钨加热至 850°C 时，就显著升华，在 1360°C 时蒸气压可达到 1 大气压。

三氧化钨是钨酸酐，不溶于硫酸、盐酸和硝酸，但能以络合物形式溶解于氢氟酸中。

三氧化钨易溶解于碳酸钠、氢氧化钠和氢氧化铵溶液中，并相应地生成可溶性的钨酸盐。在加热情况下，三氧化钨能被氢、

一氧化碳或碳还原成金属钨。

2. 二氧化钨 (WO_2) 二氧化钨是氢还原三氧化钨的中间产物。二氧化钨呈褐色，在空气中加热易氧化成三氧化钨。大约在 $1050^\circ C$ 时，二氧化钨显著地升华。

二氧化钨不溶于水、碱液及稀酸中。有关三氧化钨和二氧化钨的一些物理性质列于表 1-3 中。

表 1-3 三氧化钨和二氧化钨的主要物理性质

性 质	WO_2	WO_3
密度 (克/厘米 ³)	12.11	7.2
生成热 (焦耳/克分子)	545800	818400
熔点($^\circ C$)	~ 1270	~ 1470
沸点($^\circ C$)	~ 1700	~ 1360
晶形结构	正方形晶格	斜方晶格
在水中的溶解度 (克/升)		~ 0.02
组成的波动范围	自 $WO_{2.05}$ 至 $WO_{2.00}$	自 WO_3 至 $WO_{2.95}$

3. 钨的中间氧化物 $WO_{2.90}$ 和 $WO_{2.72}$ 用氢还原三氧化钨制取二氧化钨的过程中，形成钨的中间氧化物 $WO_{2.90}$ 和 $WO_{2.72}$ 。

$WO_{2.90}$ 呈蓝色， $WO_{2.72}$ 呈紫色，它们微溶于硫酸、盐酸以及碱性稀溶液中。硝酸能将中间氧化物氧化成高价氧化物。

二、碳化物

钨的碳化物有两种—— W_2C 和 WC 。它们都是极难熔的物质， W_2C 的熔点为 $2750^\circ C$ 左右； WC 在 $2600^\circ C$ 时熔化同时发生分解。

W_2C 和 WC 都是化学稳定物质。水、盐酸以及硫酸都不与它们发生作用。硝酸和氢氟酸的混酸可以溶解 W_2C ，但与 WC 不起作用。

当加热到 $500^\circ C$ 时，氧能逐渐地氧化碳化钨，最后生成 WO_3 。氯及其他卤素要在 $500^\circ C$ 以上才能与碳化钨作用。

碳化钨与强碱一起熔融，或与强碱溶液加热能生成钨酸盐。

三、钨酸及其盐类

1. 钨酸 (H_2WO_4) 钨酸的形态有两种：从沸腾的钨酸

盐溶液中加入酸析出的是黄色钨酸，而在不加热的情况下析出的是无定形胶状白色钨酸。

从图 1-1 中可以看出：白色钨酸的脱水曲线设有出现转折点或停滞点，显然白色钨酸是一种组成不定的胶状沉淀物

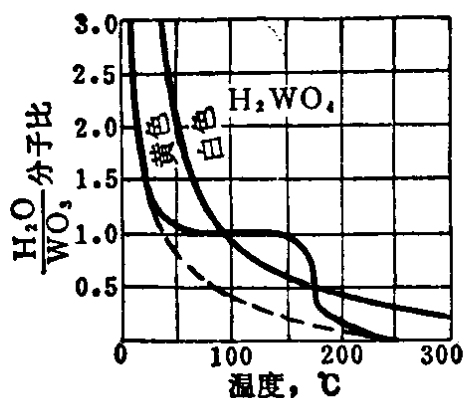


图 1-1 钨酸的脱水曲线

($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，而黄色钨酸却是组成一定的化合物，在 $76^\circ\text{C} \sim 188^\circ\text{C}$ 温度范围内保持与分子式 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相符合的组成。长时期煮沸白色钨酸可以使它转化为黄色钨酸。在 190°C 以上黄色钨酸就能除去化学水分，在 500°C 时，黄色钨酸则完全脱水变成三氧化钨。

钨酸实际上不溶于水，除氢氟酸外，不溶于其他无机酸中。钨酸能很好地溶解于氢氧化钠、碳酸钠和氢氧化铵溶液中并生成相应的正钨酸盐。除钠盐、钾盐、铵盐和镁盐外，所有的正钨酸盐都不溶于水，但能溶解于过氧化氢中。

钨酸能与二元醇或多元醇作用生成可溶性的钨-醇化合物。

2. 正钨酸钠 (Na_2WO_4) 正钨酸钠是钨冶金过程中的重要化合物之一。从温度为 $+6^\circ\text{C}$ 以上的水溶液中结晶析出的正钨酸钠带有二个分子结晶水 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，当温度低于 $+6^\circ\text{C}$ 时，则析出含有十个分子结晶水的正钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。钨酸钠在水中的溶解度与温度的关系如表 1-4 所示。

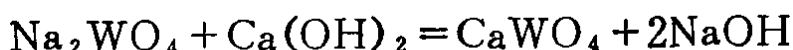
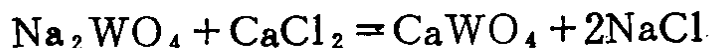
表 1-4 钨酸钠溶解度与温度的关系

温 度 ($^\circ\text{C}$)	-5	0	5	6	19	20	40	80	100
无水正钨酸钠 溶解度 (%)	30.6	35.4	41.0	41.8	41.9	42.2	43.8	47.4	49.2
结晶水合物	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					

无水正钨酸钠的熔点为 678°C 。

3. 钨酸钙 (CaWO_4) 天然的钨酸钙是白钨矿物。用二

氯化钙或消石灰可以从钨酸盐水溶液中沉淀析出白色细颗粒的钨酸钙结晶，一般称它为人造白钨矿，其化学反应式如下：



钨酸钙能被无机酸分解生成钨酸。

钨酸钙在水中的溶解度很小，且随温度的升高而溶解度降低，其溶解度与温度的关系如表 1-5 所示：

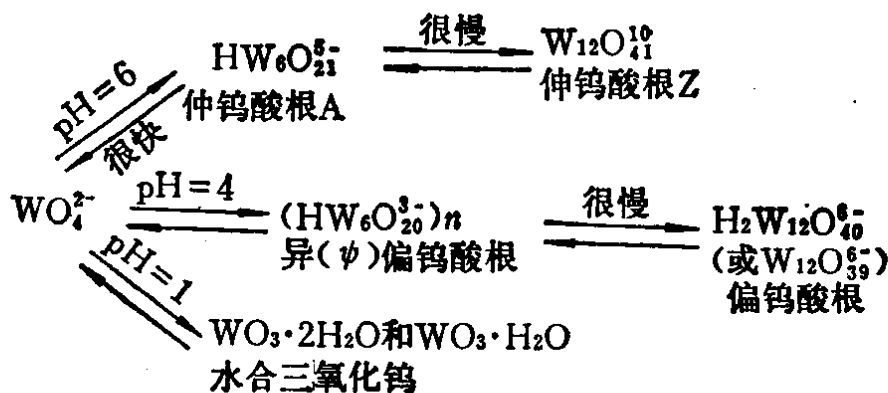
表 1-5 钨酸钙溶解度与温度的关系

温 度 (°C)	15	50	100
溶解度 (克/升)	0.0064	0.0032	0.0012

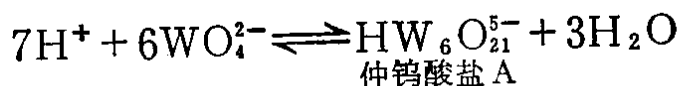
4. 钨酸铁 (FeWO_4) 和钨酸锰 (MnWO_4) 天然的钨锰铁即黑钨矿乃是钨酸铁和钨酸锰的类质同像混合物。钨酸铁和钨酸锰都不溶于水，而能被无机酸分解，生成钨酸；在加热下，与苛性碱、或钾、钠碳酸盐溶液反应生成钨酸盐。

四、同多酸及其盐类

钨酸能彼此聚合而生成比较复杂的同多酸，同多酸可以看作是含有二个或更多酸酐的酸。分子组成通式可表示为 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3$ (式中 $y > x$) 而其相应的盐称为同多酸盐。碱金属的同多酸盐通式为 $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中 Me_2O ——代表一价金属的氧化物)，同多酸盐是酸化正钨酸盐析出白钨酸过程中的一系列中间产物，根据溶液的酸化程度 (溶液的 pH 值) 形成不同的同多酸盐，这一变化过程可表示如下：



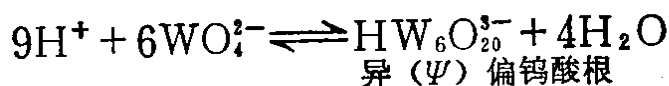
当加酸到正钨盐溶液时，如果加入的酸克分子数与正钨酸盐的克分子数之比为 $H^+ : WO_4^{2-} = 7 : 6$ 时，就很快地形成仲钨酸盐A，其反应如下：



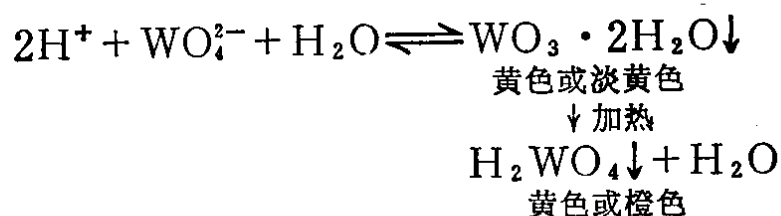
生成的仲钨酸盐A能慢慢地转变成仲钨酸盐Z，其钠盐为 $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$ (或写成 $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$)。

在 WO_4^{2-} 与 $HW_6O_{21}^{5-}$ 之间， $HW_6O_{21}^{5-}$ 与 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 之间还存在一系列的中间化合物。

当酸化至 $H^+ : WO_4^{2-} = 9 : 6$ 时，形成异(Ψ)偏钨酸盐，其反应如下：



生成的异(Ψ)偏钨酸根再慢慢地转化成偏钨酸根($H_2W_{12}O_{40}^{6-}$)当加酸至 $H^+ : WO_4^{2-} = 2 : 1$ 时，形成三氧化钨水合物，其反应如下：



正钨酸根逐级转化过程，可以从钨酸钠溶液的盐酸电位滴定曲线看出(图1-2)。各种同多酸根在溶液的一定pH值下形成。

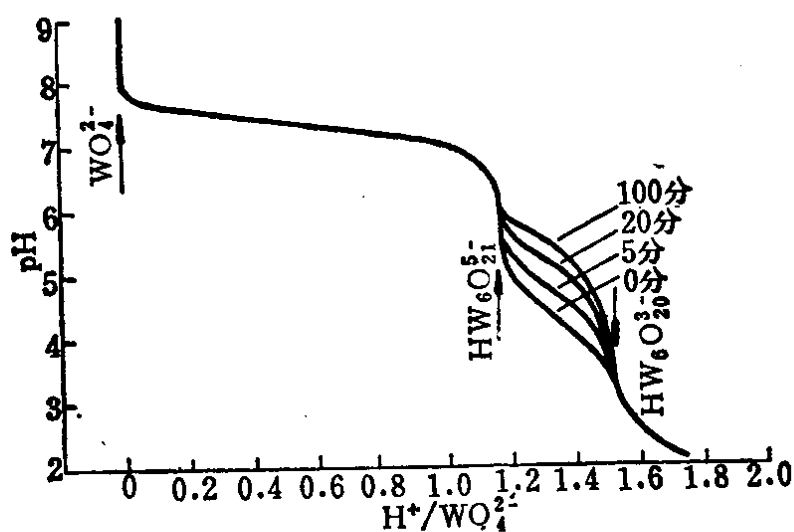


图 1-2 用酸滴定钨酸钠溶液电位滴定曲线

由于从仲钨酸根 A 变化到仲钨酸根 Z；从异 (ψ) 偏钨酸根变化到偏钨酸根是缓慢的过程。因此滴定的平衡时间愈长，转折点愈明显。

在钨酸盐溶液中的同多酸，类似于多元无机酸，各种同多酸阴离子存在的条件与 H^+/WO_4^{2-} 克分子之比有关。其相对含量可根据溶液中钨的总浓度及下列钨的各种同多酸盐形成的平衡常数求得，所得结果如图 1-3 所示。

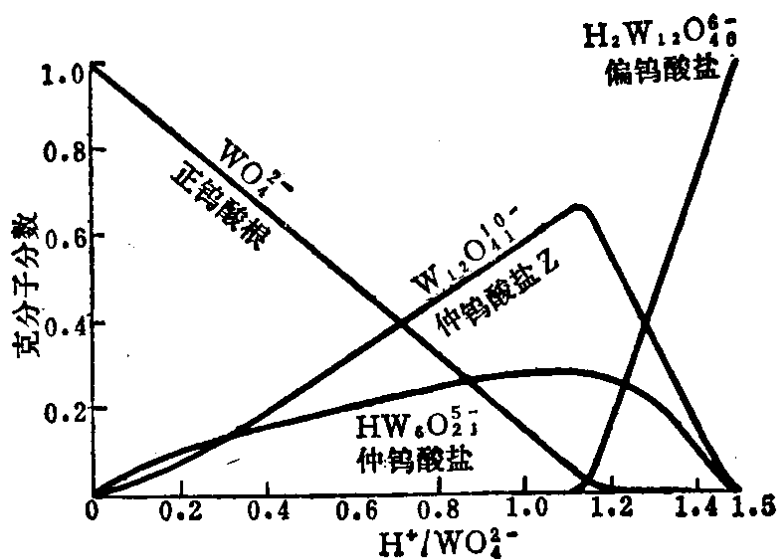
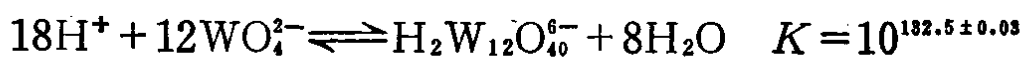
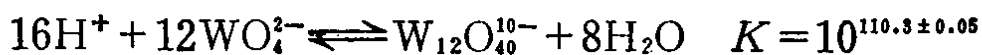
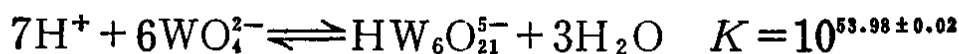


图 1-3 3MLiCl0.2M 钨(VI)溶液中 WO_4^{2-} 、 $HW_6O_{21}^{5-}$ 、 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 及 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 对总钨(VI) 的分数

钨的各种同多酸盐形成的平衡常数值如下：



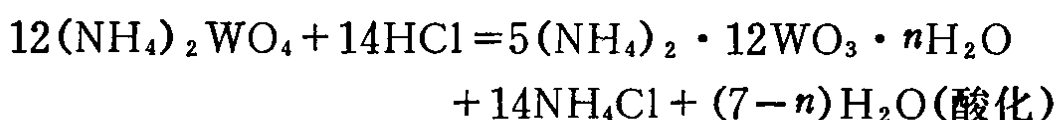
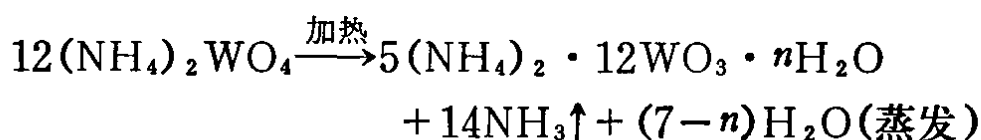
重要的同多酸盐有如下几种：

1. 仲钨酸钠 ($Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ 或 $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, $n=28$ 或 25) 仲钨酸钠是将正钨酸盐溶液仔细地中和到 $pH=5.5 \sim 6$ 时，从溶液中结晶析出的物质。在常温下结晶析出的是带有 28 个水分子的盐，在 $60 \sim 80^\circ C$ 时析出的是带有 25 个 H_2O 分子的盐，仲钨酸钠在水中溶解度受温度影响很大，如表 1-6 所示。

表 1-6 仲钨酸钠溶解度与温度的关系

温 度 (°C)	12.4	39.1	101.8
无水盐的溶解度(%)	5.52	17.94	70.6

2. 仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 它是钨冶金工业中的重要化合物之一, 用蒸发或酸化法使钨酸铵溶液降低 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 与 WO_3 的比值, 当 $\text{pH} = 7.3$ 左右, 即可析出仲钨酸铵结晶。其反应如下:



在温度小于 50°C 下蒸发结晶可以得到含 11 个水分子的针状钨酸铵结晶 $[5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$, 温度高于 50°C 时, 则得到含 5 个结晶水的片状仲钨酸铵结晶 $[5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 。将钨酸铵溶液喷至液氮中获得含 16 个结晶水的仲钨酸铵 $[5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 。仲钨酸铵微溶于水, 溶解度与温度的关系如表 1-7 所示。

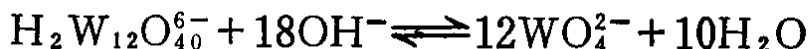
表 1-7 钨酸铵溶解度与温度的关系

数 值 名 称	温 度 (°C)	液 氮 温 度	17	29	45	49	52	70
	无水盐的溶解度(%)			0.064	2.014	3.467	4.341	3.280
结 晶 水 合 物	$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
晶 形		细 晶	针 状			片 状		

当温度超过 250°C 时, 仲钨酸铵完全分解而生成三氧化钨:
 $5(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 12\text{WO}_3 + 10\text{NH}_3 + (n+5)\text{H}_2\text{O}$

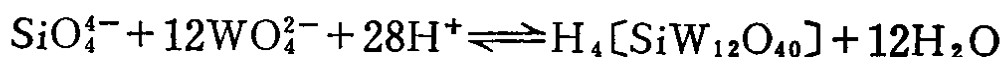
3. 偏钨酸盐 如前所述, 用酸中和钨酸钠溶液至 $\text{pH} = 4$

时，开始形成的产物是异(ψ)偏钨酸钠，然后慢慢地转化成为偏钨酸钠。偏钨酸及其盐类能很好地溶解于水中。偏钨酸（或盐）在溶液中很稳定，其钙盐溶解度也大。因此，生产过程中需要析出钨时，应注意避免溶液中生成偏钨酸根。一旦有偏钨酸根生成，为了破坏它，必须加碱并长时期煮沸溶液，使偏钨酸根转化为正钨酸根：



五、杂多酸及其盐类

将钨酸盐溶液与能够提供络阴离子的中心原子的盐溶液混合，通过酸化，便形成钨的杂多酸。例如：



约有三十多个元素可以作为中心原子形成杂多酸，如表1-8所示。

表 1-8 可以作为多酸中心原子的元素

I 族:	H,	Cu					
II 族:	Be						
III 族:	B,	Al,	Ce				
IV 族:	C,	Si,	Ge,	Sn,	Ti,	Zr,	(Th)
V 族:	N,	P,	As,	Sb,	V,	Nb,	Ta
VI 族:	Cr,	Mo,	W,	(U),	S,	Sc,	Te
VII 族:	Mn,	I					
VIII 族:	Fe,	Co,	Ni,	Rh,	Os,	Ir,	Pt

与钨形成杂多酸（盐）的重要元素有硅、磷、砷称为杂原子。它们与钨常形成如下的杂多酸根： $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ， $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ， $[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ，其中杂原子与钨原子之比为1：12。一般以1：12类型的杂多酸（或盐）为最常见。此外，还有1：9,1：11,2：18,2：17等类型的杂多酸（或盐）。

钨的1：12类型杂多酸及其盐类都是无色的。

有人用X—射线衍射法研究了12-钨磷酸的结构，认为中心是 PO_4 四面体，它的各个氧原子分别和3个 WO_6 八面体联系着，如图1-4所示。每一个 WO_3 八面体的六个O，除一个和中心 PO_4