

工學小叢書

鎢鉬鎳鈷四金屬概要

徐英明編譯

商務印書館發行

工學小叢書

鎢鉬鎳鈷四金屬概要

徐英明編譯

商務印書館發行

中華民國三十六年十二月初版

◆(58888)◆

工學小叢書 鎢鉬鎳鈷四金屬概要一冊

定價 國幣 叁元

印刷地點外另加運費

編譯者 徐 英 明

發行人 朱 經 農

上海河南中路

印刷所 商務印書館

發行所 商務印書館

各地

版 翻
權 印
所 必
有 究

目 次

第一篇 鎢 1

第一章 鎢的歷史 1

第二章 鎢的存在 3

第三章 三氧化鎢的提取法 6

第四章 氧鎢的提清法 13

第五章 鎢的冶金法 19

第六章 鎢的性質 21

第七章 鎢的功用 23

第八章 鎢的化合物 26

第九章 鎢的預審試驗法 37

第十章 鎢的分析法 39

第二篇 鉬 45

第一章 鉬的歷史 45

第二章 鉬的存在 47

第三章	氧化鉬的提取法	49
第四章	鉬的冶金法	52
第五章	鉬的性質	54
第六章	鉬的功用	58
第七章	鉬的化合物	60
第八章	鉬的預審試驗法	67
第九章	鉬的分析法	69
第三篇	鎳	77
第一章	鎳的歷史	77
第二章	鎳的存在	79
第三章	鎳的提取法及冶金法	81
第四章	鎳的性質	88
第五章	鎳的功用	92
第六章	鎳的化合物	93
第七章	鎳的預審試驗法	96
第八章	鎳的分析法	97
第四篇	鈷	101
第一章	鈷的歷史	101

第二章	鈷的存在	102
第三章	鈷的提取法	103
第四章	鈷的冶金法	106
第五章	鈷的性質	109
第六章	鈷的功用	113
第七章	鈷的化合物	114
第八章	鈷的預審試驗法	117
第九章	鈷的分析法	118
附錄	參考書	125

鎢鉬鎳鈷四金屬概要

第一篇 鎢

第一章 鎢的歷史

在瑞典出產一種白色的礦石，通稱 tungsten，其意義即重石 (tung = heavy; sten = stone)。在最初的一般鑛物家，有的認為是錫鑛，有的認為鐵鑛，直到西歷一七八一年纔由希利 (Scheele) 氏證明其中並無錫，鐵成分存在，只含有石灰和一種特殊的固體物質。這個固體，他就叫他鎢酸 (tungstic acid)。貝格曼 (Bergman) 氏相信這種鎢酸中一定含有一種金屬成份。同時在西班牙有兩位化學家，即得爾徐埃爾 (d'Elhuyar) 氏兄弟，從一種褐黑色的鎢鐵鑛 (wolfram) 中，也找出性質相同的成分，不過他們最初也認為是錫或鐵的礦石。得爾徐埃爾氏兄弟，一名董福斯脫 (Don Fausto d'Elhuyar)，一七五五年生在西班牙的羅格隆約 (Logroño) 地方。他同他的哥哥董

朱安僑塞 (Don Juan José) 同到德國夫賴堡 (Freiburg) 的鑛物學校學習化學及鑛物學。再後又進烏布薩拉 (Upsala) 的大學，在貝格曼教授的著名化學實驗室中研究半年，到一七八三年得爾徐埃爾兄弟共同研究鎢鐵鑛 (wolfram)，由這鑛石中，他們得到以前被希利氏所發現的鎢酸。以前希利和貝格曼兩氏曾發表謂還原鎢酸，有獲得一種新金屬的希望。這時得爾徐埃爾氏兄弟便採用一套極簡陋的儀器，從事鎢酸的分析研究。試驗的設備，即將鎢酸和木炭粉末的混合物，盛於一隻密封的泥製坩堝中，加高溫。經過相當時間，俟坩堝冷卻後，將蓋拿去，遂得一種黑褐色的金屬粒。在放大鏡下觀察，可以看見其中有許多金屬鎢的粒子，最大的彷彿和針尖一樣。現今日常用鎢的地方很多，最著的如鎢絲電燈泡，鎢銜接點 (contact point)，高速鋼等等，這些當然都是這兩位西班牙兄弟的大發現所賜。

第二章 鎢的存在

鎢不是以單獨的元素式存在於自然界中，他是與地殼中的火石成混合物。其最重要的鎢礦有二種，一為鎢鐵錳礦 (wolframite)，含鎢酸錳和鎢酸鐵。另一種為重石 (scheelite)，含鎢酸鈣。

鎢礦的產生可分成二部，第一部存在於鑛脈岩脈 (vein) 中，第二部存在於沙灘淤積物中。第一類的鑛石常和花崗石混在一起，有時更含錫。尤其是鎢鐵錳鑛石，大部散存在花崗石中。其在世界各國分佈的狀況分述如下：

亞洲 鎢礦的生產額，亞洲要佔大部份，尤其中國在 1916 年後至最近，其生產額的總數，差不多要佔世界總產額的半數。

中國 鎢礦的分佈區域有廣東，湖南，福建，廣西，恭城，尤其以江西出產最多。其出產額佔全國百分之九十五，全世界百分之三十六。

印度 鎢礦區有阿乾剛 (Argagon)，彭乾爾 (Bengal)，馬華 (Marwar)，那克薄爾 (Nagpur) 等地。

緬甸 緬甸的開鑛業是在一九一〇年開始的，至今他的生產額亦相當大，其分佈區域有 Southern Shau States, Lower Burma.

泰國 鎢鑛生產地有東京，拉剛 (Lacon) 等地。

日本 其生產地有九洲 (Chiu Chow), Corea.

歐洲 鎢鑛生產額在歐洲爲最少。

英國 抗威爾 (Cornwall) 有鎢鐵錳鑛石產生。在孔柏蘭 (Cumberland) 有少量重石產生。

葡萄牙 在歐洲許多國家中葡萄牙可說鎢鑛出產得最多的國家。尤其在他的北部。

法國 產鎢區有蒙脫彼令克斯 (Montbellenx), 聖勞蘭 (St. Lary) 瑪石蘭 (Mazaland) 等地。

西班牙 雖有產鎢區，但出產額極少，其分佈區有勞珊梅 (Lonsame) 克平那 (Cabana)，但大部份是產於白達喬斯 (Badajoz)。

意大利 出產額亦非常少，有少許重石產於沙爾敵尼亞 (Sardinia)。

俄國 產鎢地有比盧 (Peru) 沙比利亞 (Siberia) 芬蘭 (Finland)。

德國 有一部份鎢鐵礦分佈在錫礦的區域中，如薩克森，瑞士，瑞典，奧大利，匈牙利，保希維亞，格林蘭等地亦有鎢礦產生。

非洲 產鎢礦區在克尼爾斯河 (Knils River) 好望角洲 (Cape Province) 及錫礦區鄰地如華脫柏來 (Waterbery)。在非洲西南部亦有鎢礦區。

北美洲

加拿大 產鎢區有挪伐斯考達 (Nova Scotia)，孟尼塔白 (Manitaba)。

美國 鎢礦主要產區大都在西部及阿拉斯加 (Alaska)，阿利猶那 (Arizona)。其中鎢礦常含有金。

南美洲

阿根廷，比盧，智利，保利維亞，巴西等地都有鎢礦產生。

奧大利亞洲 產鎢區有格林蘭 (Greenland)，維多利亞 (Victoria)，塔斯馬尼亞，紐西蘭 (New Zealand)。

第三章 三氧化鎢的提取法

三氧化鎢提取的方法要看各種鎢石而定。含氧化鎢成份較多的鎢石有二種：一、鎢鐵鎢 (wolframite) 二、重石 (scheelite)，現常用的方法是先把鎢石中的鎢變成鎢酸鈉 (sodium tungstate) 或鎢酸 (tungstic acid)，然後變成氧化鎢。

甲、從鎢鐵鎢石中提取三氧化鎢：

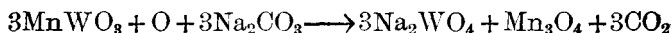
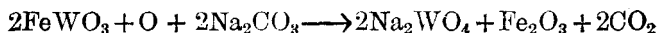
(一)以酸分解鎢石而提取，鎢鐵鎢石為鐵和錳的混合鎢酸鹽 $[(\text{FeMn})\text{WO}_4]$ 。呈棕黑色，比重為 7.3。提取方法：先除去鎢石中的雜質，把鎢石先搗成細粒，然後把濃鹽酸分數次加入溶解鎢砂，在末數次加酸時同時加入少許硝酸，使內中的鐵氧化成三價鐵鹽 (ferric salt)。此硝酸加入的分量以鎢石中鐵和錳的成份而定。總至要使錳和鐵都溶解，同時不溶解棕色的渣滓變成黃色的渣滓。在此黃色渣滓中，含無水三氧化鎢 (hydrated tungsten trioxide)，不溶解的鎢石和矽石 (silica)，第二步把液體同渣滓在過濾器中分離。所得渣滓用蒸餾水洗濯，然後加氨水 (aq. ammonia) 和渣滓拌攪，則氧化鎢溶解在氨水中，而存下其他各雜質乃為渣滓。第三步，把不溶解在氨水中

的渣滓濾去，把濾液蒸發即得鎢酸銨(ammonium tungstate)結晶體。最後把這結晶體灼燒即得三氧化鎢。上法所得的三氧化鎢含少量混雜物如鈮(columbium)和鉭(tantalum)等。可加硫化銨(ammonium sulphide)除去他。因三氧化鎢能溶解在硫化銨中，而鈮和鉭等則不能溶解在硫化銨中，故很易把他們分離。

另一用硫酸提取的方法：以 50% 硫酸溶解搗碎後的礦石，同時把水蒸氣通過預先浸在溶液中的鉛管加熱，經過三小時加熱的作用後，則鑛石中的鐵和錳大都溶解在硫酸中，此母液可用虹吸管把他吸出（此法的好處就是能把鐵和錳恢復過來，不過所得的氧化鎢不十分純粹）。把 30% 硫酸再去洗濯不溶解的氧化鎢，使內中所殘餘的鐵和錳都提出，減少氧化鎢中的混雜物。經過硫酸洗濯後的氧化鎢，再把他和 20% 氯化鈉和硝酸鈉混合再加稀硫酸，此步工作最好能返復做二次至三次，使存留在氧化鎢中的鐵和錳都氧化而和氧化鎢分離。餘下的不溶解物為三氧化鎢和矽石(silica)沉於槽底。此法所得氧化鎢乃含很多雜質，故還須用特別方法把他除清。

(二)以熔劑(flux)和鎢鐵鑛石混合加熱提取，通常所用的熔劑為碳酸鈉。其法以百分之六十五鑛石和百分之五十碳

酸鈉及少量硝酸鈉混合，送入反射爐(reverberatory furnace)中加熱到攝氏八百度左右約二小時，以後鐵工以長桿將熔化物攪拌，使內中鐵和錳完全氧化成氧化鐵和氧化錳。其作用爲：



經過數小時加熱作用後，把熔質取出打碎後用水溶解，則鎢酸鈉溶解在水中，而其他雜質爲渣滓，可用過濾法分離。

上法亦可以氯化鈉加入熔化混合物中，同時加高溫使混合物熔化成流質。爲預防氧化作用不足夠起見，再加些氧化劑使完全把熔質中的鐵和錳氧化。倘鑛石中含鈣成份，則可加些砂，同鈣化合成矽酸鈣而和他物分離。此法的優點，由於氯化鈉的作用，使鑛石中各物能很快的分解(disintegration)。

倘須要大量的生產可用連續性熔化的方法較最經濟，其法以磨細的鑛石和蘇打灰(58% 碳酸鈉)，4% 硝酸鈉混合，然後把他送入一傾斜的迴旋爐中，爐長十五呎，直徑十四吋，爐管爲鐵製，溫度在 980° — $1,000^{\circ}$ C，在這高溫時所有的混合物都能熔化成流質，從管中流出，其速度約每小時一千克。從管中流出的熔質約含 50% 氧化鎢。此流質由管中流出後，直

接流入水槽中，和水混合使所成的混合溶液比重為 1.7。在攝氏八十度時把溶液過濾後，即使他結晶成鎢酸鈉 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，或加鹽酸得鎢酸沉澱。但在未加鹽酸前須把原來液體的比重沖淡至 1.27，同時加熱至沸點，然後加沸鹽酸。但此法所得的鎢酸約含百分之一混雜物。下為分析內中所含的各種混合物的成分表：

	鎢 酸 鈉	鎢 酸
Na_2WO_4	99.20	—
H_2WO_4	—	99.25
SiO_2	.011	.007
Fe	.002	.045
Mn	—	trace
P	trace	.005
As	.006	.015
Mo	.017	trace
Cu	.007	.001
Al_2O_3	.011	.015
S	.009	.015
Cl	.062	.096
Na_2CO_3	.325	—

(三) 以苛性鹼液與鑛石作用而提取三氧化鎢，其法以鑛石和苛性鈉或苛性鉀溶液起作用，於鋼槽中，其深為七呎，直徑六呎，內中裝一拌攪器，用煤氣火燄直接加熱。通常槽中的容積為一千四百呎鑛石，七百五十呎苛性鈉加一千八百呎水。

此混合物在槽中加熱七小時，同時須有固定的拌攪。加熱後即加水把現有的容積增加二倍。防備鎢酸鈉液體變冷時結晶出來，然後把槽中溶液倒出過濾，濾液加沸鹽酸得氧化鎢沉澱，或先以鎢酸鈣沉澱出來再加一沸騰的鹽酸（50% HCl + 50% H_2O ），亦能得氧化鎢沉澱，從此法中所得的氧化鎢包含 95.5% 三氧化鎢，其餘為鈣矽和少許鐵礬土（alumina）。

此法中所用的鋼槽亦有用蒸餾鍋（auto clave）來代替，同時所配合成份為：

鎢鐵礦石	30	尅
氫氧化鉀	11	尅
氯化鈣	1.5	尅
水	12.5	尅

同時可加些石灰使混合物中的矽，錫等和石灰成不溶解的複合混合物（double compound）可用濾清法分離，但是過分的石灰亦須避免，因一部份的鎢會變成不溶解的鎢酸鈣。

其法以混合後的原料放在鍋中，在六個大氣壓力下加熱至攝氏一八〇度，同時須加以攪拌。其工作時間為四小時，然後把鎢酸鉀溶液沖淡過濾，濾液可照上面的方法一樣把氧化鎢沉澱出來。不過沉澱中常可能含少量矽酸（silici acid）。故

須把第一次所得的沉澱再溶在氨水中重新再把氧化鎢沉澱出來。此法所得的三氧化鎢可到 98—99%。

(四)使鎢變成揮發性的氯化物 (volatile chlorides) 而提取,此法是利用鎢和氯氣能化合成幾種易於揮發的氯化物,如六氯化鎢 (hexachloride, WCl_6), 其沸點為攝氏三百四十七度,氧氯化鎢 (oxychloride, WO_2Cl_2), 及 $WOCl_4$ 。此種氯化物在攝氏三百度以下即能揮發,而且此氣體都能被水分解成酸和鎢酸,不過此法很不經濟,但對於低級的鎢石則可用此法,因其他金屬亦可提出。其法以打碎的鎢石放入一有防酸磚襯裏的爐中,加熱到六百度左右,此時以鹽酸和氯氣吹進爐中使與鎢石接觸。結果內中所有錫和氯氣化合而先揮發,然後把溫度加高至攝氏一千度,則內中的鐵錳和鎢都成氯化物的氣體。可用一管子通入水槽中,則鐵和錳乃溶解在水中而鎢會變成鎢酸沉澱出來。

另一法,以鎢石和粉末炭混合加熱至攝氏三百度時,以乾氯氣吹入,則鎢成氯化鎢和氧氯化鎢 ($WOCl_2$) 含少量氯化鐵和錳混雜物,然後以燒沸的酸溶液和氣體起作用得鎢酸沉澱。

(五)電解提取法,此法為 R. E. Pearson 氏所建議,但在工業上無甚發展,其法以鎳板或 12% 鉬鎳合金為陽極,在