

废合金钢

制取化工冶金产品过程

国家物资局金属回收局

废合金钢制取化工冶金产品（内部发行）

出版者：国家物资局金属回收局

印刷者：南京农学院印刷厂

发行者：国家物资局徐州稀贵金属再生利用研究所

字数：388.8 千字

出版日期：1983 年 1 月

封面绘制：卜乐民

前 言

鉴于我国在废合金钢化工冶金再生利用方面还没有一本比较系统的书藉。为提高金属回收管理干部的科学技术专业知识和适应废合金钢回收利用及管理工作的需要，我们组织了镇江冶炼厂严忠庆同志、福州冶炼厂王金森同志编写了《废合金钢制取化工冶金产品过程》一书。本书由严忠庆同志主编，天津电解铜厂戈学忠同志参加了部分章节的改写工作，并参加了书稿的审定工作。

本书着重介绍了用化工冶金方法回收废合金钢中有价金属并制取冶金、化工产品的工艺过程及理论基础，并汇集了目前国内用该法生产的主要产品及工艺流程，同时还介绍了废合金钢化工冶金生产过程中的“三废”处理方法。

本书既阐述了化工冶金方面的基础理论，又总结了比较丰富的生产实践经验，对于从事化工冶金工作的工程技术人员有一定参考价值，并可作为有关行业的技工学校 and 职工培训的教材。

国家物资局徐州稀贵金属再生利用研究所张希忠、梁茂辉，天津电解铜厂戈学忠，镇江冶炼厂宋正菊、卜乐民，潮州钴冶炼厂郑惠禹、龚俊梁，义乌冶炼厂陈长军、倪仁林等同志参加了本书的审稿工作。在本书编写过程中，郑惠禹同志参加了题纲的议定工作，并参考了一些工厂的有关技术资料及得到镇江冶炼厂的大力支持，一并在在此致谢。

本书由金属回收局科技处审定。

国家物资局金属回收局

一九八二年十一月

目 录

第一篇 综 述	(1)
第一章 概论	(1)
第二章 合金钢分类及主要合金元素的物理化学性质	(3)
第一节 合金钢分类	(3)
第二节 主要合金元素的物理化学性质	(4)
第二篇 工艺过程及理论基础	(11)
第一章 电化学过程	(11)
第一节 电化学基本知识	(11)
一 法拉第定律	(11)
二 电化当量	(12)
三 电流效率	(12)
第二节 水溶液电解过程的电化学理论基础	(13)
一 水溶液电解过程的热力学	(13)
二 水溶液电解过程的动力学	(18)
第三节 阴极过程和金属杂质的共同放电	(24)
一 阴极过程中金属杂质共同放电的规律	(24)
二 防止金属杂质污染阴极沉积物的方法	(27)
三 影响阴极沉积物形态的各种因素	(27)
第四节 阳极过程和金属的共同溶解	(29)
一 阳极过程	(29)
二 阳极溶解过程的几个阶段	(29)
三 阳极钝化	(30)
第五节 形成气体的电极反应和氢、氧超电压	(31)
一 形成气体的电极反应	(31)
二 氢、氧超电压	(31)
三 氯的阳极析出	(33)
第六节 其它的电化学氧化——还原反应	(33)
第七节 水溶液电解设备	(35)
一 电介槽	(35)
二 电路联结	(35)
三 电解液的流动方式	(36)
第八节 电化学过程在化工冶金生产中的应用实例	(37)
一 镍的电解精炼	(37)

二	钴的电解精炼	(42)
三	离子交换膜电渗析法净化电解液	(43)
四	电化学浸出过程	(44)
第二章	化学净化法	(46)
第一节	化学净化的基本原理	(47)
一	溶度积理论	(47)
二	氧化与还原	(50)
三	共沉淀过程	(54)
第二节	过滤设备简介	(56)
一	板框式压滤机	(56)
二	管式过滤器	(57)
第三节	铁的化学净化	(57)
一	中和水解法除铁	(58)
二	黄铁矾法除铁	(61)
第四节	铬的化学净化	(65)
一	中和水解法除铬	(65)
二	铁的存在对水解除铬过程的影响	(66)
三	中和铬渣的处理	(66)
第五节	铜的化学净化	(66)
一	硫化沉淀法	(67)
二	置换法	(69)
三	中和水解法除铜	(71)
第六节	铅的化学净化	(72)
一	硫化沉淀法	(72)
二	氧化水解法除铅	(72)
第七节	锰的化学净化	(73)
一	氯气、次氯酸钠除锰	(73)
二	高锰酸钾法除锰	(74)
三	硫化析钴法	(74)
第八节	镍钴分离	(74)
一	大量镍溶液中除钴	(74)
二	镍钴均有一定量之溶液的镍钴分离	(77)
三	大量钴溶液中除镍	(78)
第三章	溶剂萃取法	(80)
第一节	溶剂萃取的基本知识	(80)
一	萃取体系的组成部分	(80)
二	萃取工艺过程的主要阶段	(81)
第二节	溶剂萃取的基本定律	(82)
一	分配定律	(82)

二	分配比	(82)
三	分离系数	(82)
四	萃取率	(83)
五	萃余率	(83)
第三节	萃取体系表示法及萃取体系的分类	(83)
一	萃取体系表示法	(83)
二	萃取体系的分类	(84)
第四节	萃取过程乳化和三相的产生及消除	(87)
第五节	萃取操作方法和设备简介	(87)
一	萃取操作方法	(87)
二	萃取设备简介	(87)
附表	常用萃取剂的物理常数和应用范围	(90)
第六节	P_{-204} 萃取	(94)
一	有机相组成	(95)
二	P_{-204} 萃取机理	(97)
三	负载有机相的反萃取	(99)
四	再生有机相的皂化	(101)
五	P_{-204} 萃取除杂及萃分钴镍的流程示意图	(101)
第七节	脂肪酸萃取	(102)
一	有机相的组成	(102)
二	脂肪酸萃取机理	(102)
三	负载有机相的反萃取	(104)
四	脂肪酸钠皂萃取铜、铁流程示意图	(104)
第八节	N_{-235} 萃取	(105)
一	有机相的组成	(106)
二	萃取机理及影响因素	(106)
三	负载有机相的洗涤	(108)
四	负载有机相的反萃取	(108)
五	再生有机相的盐酸饱和	(109)
六	萃余液的煤油洗涤	(109)
七	N_{-235} 萃取流程示意图	(109)
第九节	仲辛醇萃取	(110)
一	有机相的组成	(111)
二	仲辛醇萃取除铁机理	(111)
三	负载有机相的反萃取	(112)
四	仲辛醇萃取除铁流程示意图	(112)
第十节	新型萃取剂 P_{-507} 简介	(113)
第四章	离子交换法	(116)
第一节	离子交换树脂	(116)

一	离子交换树脂的分类	(116)
二	离子交换树脂的结构与性质	(117)
第二节	离子交换法的基本原理	(120)
一	离子交换反应	(120)
二	交换过程的主要参数	(121)
第三节	离子交换操作与设备简介	(122)
一	树脂的预处理	(122)
二	离子交换操作	(123)
三	离子交换装置	(123)
第四节	离子交换法在化工冶金生产中的应用实例	(125)
一	717 [#] 型树脂交换除锌、铜	(125)
二	701 [#] (330 [#]) 型树脂交换除铅	(126)
附表	国产离子交换树脂主要产品的规格性能	(127)
第三篇	产品	(129)
第一节	化工冶金生产的原料准备	(129)
第二节	电解镍	(130)
第三节	电解钴	(141)
第四节	氧化钴	(149)
第五节	钴粉	(158)
第六节	氧化镍	(162)
第七节	镍粉	(164)
第八节	碳酸镍	(166)
第九节	氢氧化镍	(168)
第十节	硫酸镍	(170)
第十一节	氯化镍	(179)
第十二节	硝酸镍	(182)
第十三节	碳酸钴	(183)
第十四节	硫酸钴	(185)
第十五节	氯化钴	(188)
第十六节	硝酸钴	(191)
第十七节	醋酸钴	(192)
第十八节	环烷酸钴	(194)
第十九节	电解铜	(197)
第二十节	硫酸铜	(200)
第二十一节	氧化铁红	(201)
第二十二节	三氧化钼	(204)
第二十三节	工业钼酸铵	(207)
第二十四节	试剂仲钼酸铵	(210)
第二十五节	钼酸钠	(211)

第二十六节	钼酸钡·····	(213)
第二十七节	钼铁·····	(215)
第二十八节	高铈酸铵·····	(216)
第二十九节	铈粉·····	(218)
第三十节	铈的回收利用·····	(219)
第四篇	废合金钢化工冶金生产中的三废处理·····	(226)
第一章	废合金钢化工冶金生产中三废的产生·····	(226)
第一节	废气的产生·····	(226)
第二节	废水的产生·····	(227)
第三节	废渣的产生·····	(227)
第二章	废气的处理与回收·····	(228)
第一节	氯气的处理与回收·····	(228)
第二节	二氧化硫的处理与回收·····	(229)
第三节	一氧化氮、二氧化氮的处理与回收·····	(230)
第三章	废水的处理与回收·····	(232)
第一节	含三氯化铁废水的处理与回收·····	(232)
第二节	含硫酸高铁废水的处理与回收·····	(232)
第三节	含重金属废水的处理与回收·····	(232)
第四节	含油废水的处理与回收·····	(233)
第四章	废渣的处理与回收·····	(235)
第一节	火法富铬炉渣的处理与回收·····	(235)
第二节	中和铁渣的处理与回收·····	(235)
第三节	海绵铜和铜渣的处理与回收·····	(235)
第四节	钠渣的处理与回收·····	(235)

第一篇 综 述

第一章 概 论

各种合金钢——这里主要指高合金钢——如高温合金、精密合金、不锈钢耐热钢、不锈钢耐酸钢等，由于它们具有良好的耐高温性能，抗氧化性能，耐磨性能，高机械强度和可塑性等多种优异性能，而被广泛应用于军工、宇航、原子能、电子、仪器仪表、石油、化工、医药等现代化工业各部门。随着国民经济和科学技术的迅速发展，对合金钢产量、品种的需要将日益扩大。

合金钢材的利用率是很低的。据估计，高温合金钢材的利用率只有25%左右，而利用率较高的不锈钢材，也只达到60~65%。在钢材的加工使用过程中，产生了大量的切头，边角料和钢屑等废合金钢。另外，在生产和使用过程中，报废零部件和报废设备所产生的废合金钢，这些都是废合金钢的来源。这样，全国一年所产生的废合金钢的数量是相当可观的。据某年对高温合金和不锈钢等钢种的统计数字表明，全国一年所产生的废合金钢就达五万余吨，仅其中所含的镍即达四千吨左右，约相当于同年全国镍产量的40%。随着现代工业的发展，废合金钢的数量也将越来越多。

废合金钢中含有大量镍、钴、铬、钼、钨、钒、钛等贵重金属元素，这些都是宝贵的金属资源。我们国家镍、钴、铬等金属资源都比较缺乏，目前国内的生产能力还不能满足工业发展的需要，要花费外汇进口电解镍、金属钴、铬矿等。而废合金钢中这些元素的含量是相当高的，就其品位而言均远远高于原矿。如我国主要镍矿源硫化镍矿，其含镍仅为1.5~2%，含镍为9%左右的废不锈钢其含镍量比硫化镍矿高出五倍左右。而含镍在60%左右的镍基高温合金废钢中其镍品位要比硫化镍矿高出三十倍左右。对于钴，主要是以伴生矿存在，原矿中含钴量一般是小于0.5%，而在很多精密合金中，含钴量均在5~10%，其钴品位也比原矿要高出很多倍。因此，从废合金钢中再生回收金属元素，不仅能节约大量宝贵的金属资源，同时还能使生产成本和能源消耗大幅度降低。

随着各工业部门对合金钢需要量的日益增多，对废合金钢的管理、回收与再生利用工作越来越具有重要的意义。在国外，人们将废合金钢称为“二次金属”，这就说明了废合金钢的回收和再生利用工作在国民经济中的重要作用。

废合金钢的回收利用，通常有以下几种途径：

一、对于含合金元素量高的单一牌号的废合金钢，可直接返回钢厂重新炼钢。但由于可返回的牌号和返回料配比受到限制，所以可以直接返回钢厂使用的废合金钢的数量是不很多的。对于混号的废合金钢，因其元素成份的混杂，更无法直接返回钢厂使用。

二、对于不混号的废不锈钢，还可以通过重熔铸锭，轧材制成不锈带钢，加工制成表壳、表带，餐具等轻工产品。或者通过铸造，制成不锈钢水泵、阀门等机械产品。

三、通过化工冶金方法，将废合金钢中的有价金属加以分离提纯，分别制成各种冶金和化工产品。

在废合金钢中，有相当一部分无法通过上述第一、第二种方法直接重新利用，而必须通过化工冶金的方法加以再生利用。在合金钢加工生产过程中产生的废合金钢，因回收管理不善，造成混号和混杂，这在废合金钢中占有相当的数量。对于大量混号的废合金钢，因其元素成份的混杂，也必须通过化工冶金的方法加以再生利用。

化工冶金再生利用的特点是可以回收利用其它方法所不能利用的各种牌号，成份混杂，元素含量范围变化大的废合金钢，同时也可以回收各种废金属、废合金及含金属下脚料等，如磁钢渣及磁钢粉末，废钨钼丝及废钨钼合金催化剂，电解泥、废镍、钴触媒等。可综合回收利用原料中的各种有价元素，避免资源的流失和浪费以及减少环境污染。

化工冶金的生产方法，通常是先将废合金钢经吹炼富集或熔铸制成含主金属量较高的阳极板并溶解成金属盐溶液，然后通过化学净化、溶剂萃取，离子交换等手段将其中的有价金属元素分别分离提纯，再制成各种冶金和化工产品。

从事废合金钢化工冶金再生利用的工厂从无到有，目前国内这个行业的工厂已有几十家之多，遍布全国各地。多年来，他们处理了大批废合金钢和各种废金属，下脚料，回收了大量贵重的金属元素，生产了电解镍、电解钴、电解铜、氧化钴、硫酸镍等几十种主要产品。以福建省福州冶炼厂，江苏省镇江冶炼厂，广东省潮州钴冶炼厂这三家工厂为例，他们十年来共处理回收了各种废合金钢和金属废料约五万吨，生产了电解镍八百余吨，电解钴五十余吨，氧化钴二百余吨，硫酸镍四千余吨，羧酸钴、硫酸钴等各种钴产品约二千吨，创造产值约一亿五千万。同时减少了电解镍等产品的进口量。硫酸镍、硫酸钴、羧酸钴等产品还出口远销国外，换取了外汇，为国家作出了一定的贡献。

在国家物资局金属回收局领导下，废合金钢中合金元素综合回收利用的科学研究工作也在积极开展。目前，江苏镇江冶炼厂承担的“废合金钢中铬的回收利用”，广东潮州钴冶炼厂承担的“废磁钢渣中合金元素的综合回收”以及江苏扬州化工五厂承担的“从高温合金电解加工的电解泥中回收镍、钴”等科研课题都已完成，取得了可喜的成果。

为了总结废合金钢化工冶金再生利用方面的经验，推动废金属回收利用工作的发展，在国家物资局金属回收局的组织领导下，我们编写了《废合金钢制取化工冶金产品过程》一书。本书着重介绍了用化工冶金方法处理和回收废合金钢中合金元素的工艺过程及理论基础，尽可能地汇集了目前国内用化工冶金方法生产的主要产品及工艺流程，同时还介绍了废合金钢化工冶金生产过程中的“三废”处理方法。

废合金钢化工冶金再生利用行业是一个新兴的工业部门，废合金钢中合金元素的综合回收也是一个比较新的研究课题，目前我国在这方面所做的工作还很不够。特别是与先进国家相比，还有较大的差距。我们相信，在本行业广大干部、工人、工程技术人员共同努力下，将会取得较大的成就，为四化建设作出更大的贡献。

第二章 合金钢分类及主要合金

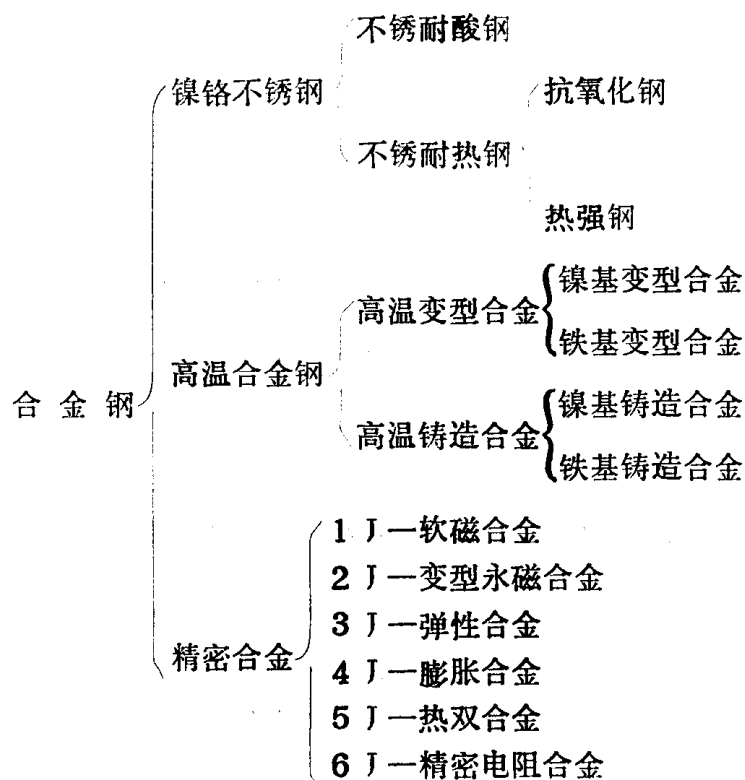
元素的物理化学性质

第一节 合金钢分类

各种合金钢广泛应用于军工、宇航、原子能、电子、仪器仪表、石油、化工、医药等各个部门。根据合金钢的元素组成和含量不同以及性质、用途不同，合金钢的种类繁多，目前使用的有数百个钢种牌号。而且随着科学技术和国民经济的迅速发展，合金钢的种类也将迅速增加，应用也越来越广泛。为了有助于从废合金钢中回收金属元素的工作，这里有必要对与化工冶金再生利用有关的一些种类的合金钢的简单分类和各类合金钢的主要合金元素的通常含量范围作一介绍。

在化工冶金工厂中使用最多的废合金钢通常属于下表所列的几个种类：

合金钢分类简表



各类合金钢中主要合金元素的含量范围分述如下：

一、镍铬不锈钢

这类合金钢中的不锈钢和耐热钢含Ni一般在8~12%范围内，含Cr在17~22%范围内，其余主要是铁。如1Cr18Ni9Ti中含Cr17~19%，含Ni8~11%。也有含Ni在5%以下的，如1Cr17Ni2中含Cr16~18%，含Ni1.5~2.5%。不锈钢中的抗氧化钢含Ni量稍高一些，一般在12~25%范围内，含Cr在17~25%范围内。

二、高温合金

高温合金中的镍基合金一般含Ni>50%，通常为60~80%。含Cr约为15~25%。这类合金大部分不含钴，也有一些钢号含钴，如GH143含Ni≈50%，含Co18~22%。含铁量也较少。

高温铁基合金中含Ni约为20~45%，含Cr约为10~25%，其余主要为铁。

三、精密合金

这类合金主要为镍——钴——铁合金，一般含铬较少或不含铬。镍、钴含量的变化也比较大。有些合金中含镍较高而含钴较少，如1J类中1J79含Ni78~80%，Co2.8~3.6%。有些合金中含镍较少而含钴较高，如2J类中2J13含Ni≤1.0%，含Co51~53%。大部分此类合金中镍、钴均有一定量，如4J29含Ni为28.5~29.5%，含Co16.8~17.8%。

在化工冶金回收利用行业中，使用的废合金钢原料往往都不是单一牌号，而是几种废合金钢的混合料。为了使用上的方便，一般都是根据混合料的平均含镍量进行如下简单的分类：

含镍废钢 { 高品位料：含Ni50%以上。
 中品位料：含Ni25~50%。
 低品位料：含Ni25%以下。

对于含钴混合料，也是根据其含钴量分为高钴料和低钴料。

另外，各种含镍、钴等合金元素的下脚料，如磁性材料生产中产生的磁钢渣和磁钢粉末（含镍约5~15%、含钴约5~25%）；高温合金工件电解加工过程中产生的电解泥（含Ni、Co等合金元素）；化工、石油工业中使用报废的镍、钴催化剂，以及某些废纯金属如废镍丝、废钼丝、废钼片等和某些废合金如废钨—镍合金和废铂—镍合金等，也是化工冶金回收利用行业的原料。

第二节 主要合金元素的物理化学性质

合金钢是由多种元素组成的，在废合金钢化工冶金生产中，要根据这些元素的物理、化学性质上的差异来进行元素的分离和提纯。为了有助于了解回收利用过程的工艺原理，这里将与回收工艺有关的一些合金元素的物理、化学性质作一简单的介绍。

一、镍 (Ni)

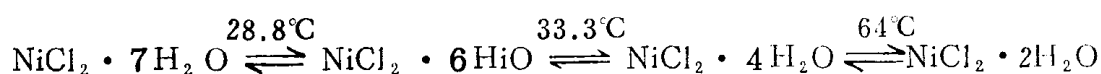
纯镍呈银白色，原子量为58.71，比重为8.9，镍的熔点为1455℃，沸点为2900℃。

镍在空气中不易氧化，加热到700~800℃仍很少氧化。耐腐蚀能力强，碱类对镍不起作用，有机酸、硫酸、盐酸对镍的作用甚微，但在硝酸中易溶解。在加热时，镍与卤素发生剧烈作用，生成镍的卤化物。在50~100℃，镍粉能和一氧化碳化合，生成四羰基合镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。它是无色液体，于43℃时沸腾。加热至200℃时 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分解并析出金属镍。

镍的氧化物有两种： NiO 和 Ni_2O_3 。低价氧化物为绿色粉末，可在隔绝空气的情况下分解碳酸镍而制得。三价氧化物为黑色粉末。氧化镍在氢气中加热还原可制得金属镍粉。

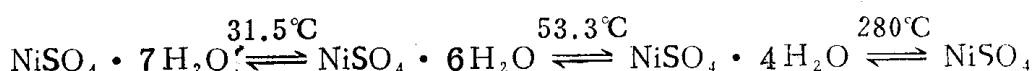
把强碱加入二价镍盐溶液中，则生成绿色氢氧化镍 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 沉淀， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶于过量氨水中形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 。如同时加入强氧化剂，则生成黑色的氢氧化镍(Ⅲ) $[\text{Ni}(\text{OH})_3]$ 。

镍的卤化物中重要的是二氯化镍 NiCl_2 ，它的水合物和转变温度是：



所有的水合物都是绿色晶体。

水合硫酸镍也是翠绿色或草绿色晶体，它的水合物和转变温度是：



硫酸镍主要用于电镀工业。

六水硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也是绿色晶体，加热后脱水，它可用于陶瓷工业上制造彩釉。

将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 加入镍盐溶液中，则析出黑色的硫化镍沉淀。新鲜沉淀易溶于稀酸中，静置后转变为另一种变体，就不易溶解。

二价镍离子与氨能形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 络离子，生成的络离子很稳定，其不稳定常数为：

$$K_{\text{不稳}} = 9.77 \times 10^{-22}$$

将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶于 KBr 并加入过量的氨水，有紫色的溴化六氨合镍(Ⅱ) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 析出，在同样条件下，钴就不能析出晶体。利用这个性质，可制备高纯度的镍的化合物。

二、钴 (Co)

钴是具有金属光泽的白色硬质金属，原子量为58.94，比重为8.8，熔点为1490℃，沸点为2875℃。

钴具有很好的耐腐蚀性能，常温下，水、空气、碱及有机酸对钴均不起作用。钴在稀盐酸、稀硫酸中较难溶解，易溶于硝酸之中。在加热时，钴与卤素发生剧烈作用，生成钴的卤化物。钴也能和一氧化碳形成羰基化合物。

钴主要有二种氧化物： CoO 和 Co_2O_3 ，二价氧化物为灰绿色粉末，三价氧化物为棕黑色粉末。

氧化钴不溶于水，溶于酸中形成二价钴盐。在氢气中加热就被还原成金属钴粉。

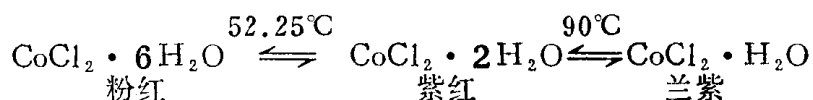
把强碱加入二价钴盐溶液中，则产生粉红色二价氢氧化钴 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 沉淀。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的两性较为显著，它溶于过量的浓碱中形成 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ 。

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 在空气中会慢慢氧化成深棕色三价氢氧化钴 $[\text{Co}(\text{OH})_3]$ ，并称为水合氧化钴(Ⅲ)。

当二价钴盐溶液的pH值在3左右时，向溶液中加入氧化剂则产生 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的沉淀。生产中常利用这一性质来进行钴镍分离。

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 的溶度积为 1.6×10^{-15} ， $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的溶度积为 3.2×10^{-45} 。

钴的卤化物中以二氯化钴较为重要。二氯化钴的熔点为735℃，沸点为1049℃，它有三种主要水合物，它们的转变温度为：



$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热到120℃则变成兰色无水盐，溶于冷水呈粉红色。

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为红色晶体。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也为深红色晶体。

在pH = 2.5~3时，向二价钴盐溶液中通入 H_2S ，则析出黑色的硫化钴沉淀。新鲜沉淀易溶于稀酸中，静置后转变为另一种变体，就不易溶解。

二价钴离子与氨形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，易被空气所氧化。在 CoCl_2 溶液中加入 NH_4Cl 和 NH_4OH 并通入空气，则自溶液中可分离出橙黄色的氯化六氨合钴(Ⅲ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 来。 $\text{Co}-\text{N}$ 键在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 内是离子——偶极型，而在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 内是共价型。它们的不稳定常数分别为 8×10^{-6} 和 6×10^{-36} 。

在酸性溶液中， Co^{2+} 离子能被亚硝酸选择性地氧化为 Co^{3+} 离子，并在pH = 3.8~4.2的亚硝酸——亚硝酸钠缓冲溶液体系中与亚硝酸钠及钾盐生成不溶于水的络盐——六亚硝酸基钴酸钾 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 和六亚硝酸基钴酸钾钠 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。而 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子均不能发生以上反应，生产中常利用这一反应来使钴与其他杂质离子分离。

在氯化物溶液中，当 Cl^- 离子浓度较高时（约200克/升以上）， CoCl_2 能和过量的 Cl^- 形成 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 络离子，而被N-235所萃取。镍则不能形成这种络离子。生产中常利用这种性质来萃取分离钴镍。

三、铁 (Fe)

纯铁是银白色并带有金属光泽，原子量为55.84，比重为7.87，熔点为1535℃，沸点为3000℃。

铁在潮湿的空气中会生锈，在150℃时与干燥空气中的氧不发生作用。

铁溶于稀盐酸和稀硫酸中，生成二价铁盐，并放出氢气。稀硝酸与铁作用，则生成 NH_4^+ ：



铁在发烟硝酸中“钝化”，失去置换氢离子的性质。

在加热时，铁与氯的作用很剧烈，也与硫和磷直接化合。

铁可以形成三种氧化物：氧化亚铁（FeO）、四氧化三铁（Fe₃O₄）和三氧化二铁（Fe₂O₃）。

将碱加在不含有空气的亚铁盐的溶液中，有白色胶状的氢氧化亚铁〔Fe(OH)₂〕产生。当沉淀与空气接触时，Fe(OH)₂很快被氧化为Fe(OH)₃，而变为红棕色。Fe(OH)₃具有很高的表面活性和吸附能力，能使溶液中的某些物质被吸附共沉淀，生产中常利用Fe(OH)₃这一性质来吸附除杂质。

Fe(OH)₂的溶度积为 8.0×10^{-16} ，Fe(OH)₃的溶度积为 4.0×10^{-38} 。

氯化亚铁和硫酸亚铁溶液为淡绿色，在空气中不稳定，会逐渐被氧化成黄棕色或深棕色的三价铁盐溶液。

在二价铁盐溶液中加入氧化剂，则Fe²⁺迅速被氧化成Fe³⁺，而Fe²⁺离子的水解沉淀pH为2左右，Fe³⁺离子的水解沉淀pH为7~8。生产中常利用这些性质上的差异，采用氧化水解法分离除铁。

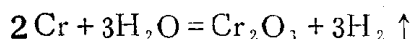
在100~200℃与200个大气压下，铁粉也能与一氧化碳作用，生成五羰基合铁Fe(CO)₅。Fe(CO)₅是淡黄色液体，熔点为-20℃，沸点为102.7℃。加热至140℃即分解为一氧化碳和铁，利用这一反应能制备纯铁。

如FeCl₃溶液中有过量Cl⁻离子或HCl存在时，则FeCl₃能形成络阴离子〔FeCl₄〕⁻或氯铁络酸〔HFeCl₄〕，而被N-235、仲辛醇等有机溶剂萃取。生产中常利用这一性质来萃取除铁。

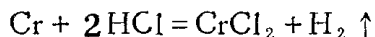
四、铬 (Cr)

铬是银白色带光泽的金属。原子量为51.996，比重为7.2，熔点为1890℃。

铬具有很强的抗腐蚀性，在潮湿的空气中稳定，在高温下与氧化合生成Cr₂O₃，在赤热时也与水蒸汽作用：



在室温下，铬不溶于硝酸与稀盐酸中，和硫酸作用缓慢。在热盐酸和热浓硫酸中溶解：



在化合物中，铬最常见的价态为2+，3+和6+。

二价铬极易被空气氧化成三价铬，故需保存在真空中。

三价铬盐溶液为兰紫色，呈两性，强烈地水解，易络合。

六价铬常以黄色的铬酸根离子CrO₄²⁻或橙色的重铬酸根离子Cr₂O₇²⁻存在于溶液中。从下面的标准电位：

在酸性溶液中：



在碱性溶液中：



可知在酸性溶液中，六价铬是强氧化剂，而在碱性溶液中，三价铬较易被氧化为六价铬。

Cr_2O_3 微溶于水，熔点为 1990°C ，呈两性。灼烧后的 Cr_2O_3 不溶于水和酸。 Cr_2O_3 不仅是冶炼铬的原料，而且由于它具有绿色，也可以做颜料。

将三价铬盐溶液的pH调至约4.5时，则有灰兰色的胶状 $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ 产生。生产中常用这种方法分离镍、钴溶液中的铬。

五、铜 (Cu)

铜带有特征的红色光泽，原子量为63.54，比重为8.92，熔点为 1083°C ，沸点为 2595°C 。

铜在通常温度下不与干燥空气中的氧化合，如加热则铜的表面逐渐变黑，即与氧化合为 CuO ，在 1100°C 时则变为 Cu_2O 。与含有 CO_2 的潮湿空气接触，铜的表面生成绿锈，为碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 。

卤素在常温下与铜作用缓慢，加热时反应剧烈，生成铜的卤化物。

在电位序中，铜在氢之下，故不能置换稀酸中的氢。但在 HNO_3 或热浓 H_2SO_4 能溶解生成二价铜盐。

铜形成一价和二价化合物，后者较为稳定。 Cu_2O 几乎不溶于水，但遇稀硫酸，先生成可溶性的硫酸亚铜，然后立即转化为 Cu 和 CuSO_4 。

CuO 呈黑色，不溶于水，但溶于酸中。

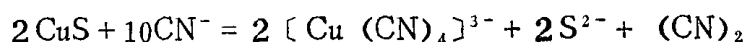
二价铜盐中加入碱，在pH值大于5时，即有兰色的氢氧化铜 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 析出。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 微显两性，易溶于酸，也溶于浓 NaOH 溶液中。生成铜酸盐 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 。

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积为： 2.2×10^{-20} 。

二价铜盐中较为重要的是硫酸铜。无水硫酸铜是白色粉末，吸水变为兰色。五水硫酸铜为兰色晶体，又称胆矾。硫酸铜主要用作电镀工业的原料和配制农药。

在微酸性($\text{pH} \approx 2$)的二价铜盐溶液中通入 H_2S 则有黑色硫化铜(CuS)析出。它不溶于水也不溶于稀酸，只能溶于热的稀硝酸中，溶度积为 8.5×10^{-45} 。

Cu^{2+} 离子很容易形成络离子。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解于氨水中，形成深兰色的络合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。在溶液 Cl^- 离子浓度较高的情况下， Cu^{2+} 离子能形成黄色的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 络离子，这就是稀 CuCl_2 溶液呈兰色而浓 CuCl_2 溶液呈黄绿色的原因。生产中常利用 Cu^{2+} 离子的这一性质来萃取或用阴离子树脂交换除铜。铜还能和氰化钠或钾形成络合物，这一反应能使难溶的 CuS 溶解：



六、锰 (Mn)

锰是一种带银白色光泽的金属，原子量为54.93，比重为7.47，熔点为 1244°C ，沸点为 2095°C 。

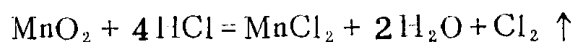
锰在空气中氧化，在高温的氧气或空气中燃烧，生成 MnO_2 。在加热时，锰能和氟、氯、溴直接作用。锰与硫共热时也能生成 MnS 。

锰很容易溶解于稀酸，生成 Mn^{2+} 离子而释放出氢。也溶于浓硫酸而放出 SO_2 ，溶于硝

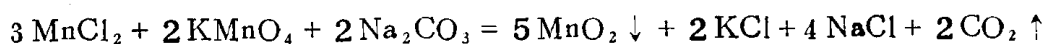
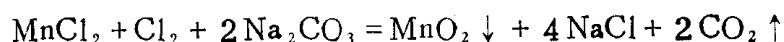
酸，放出NO。但与强碱几乎不反应。

在化合物中，锰的常见价态有2+、3+、4+、6+、7+价，二价的盐是最稳定的化合物，二氧化锰是最稳定的氧化物。

二氧化锰为棕黑色粉末，不溶于水，呈弱酸性。它是一个强氧化剂，与浓盐酸作用放出氯气：



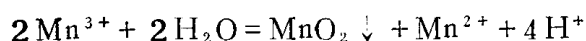
在溶液pH值大于4.5时， Mn^{2+} 离子容易被氧化剂氧化为 MnO_2 ：



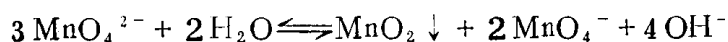
工业上常利用以上反应净化除锰。

加硫化铵于二价锰盐溶液中，即得到深肉红色的硫化锰($\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)沉淀。无水 MnS 为绿色。溶度积为 2.5×10^{-10} ，象醋酸这样的弱酸也可以使其溶解，因此它不能在酸性介质中沉淀。

三价锰盐为数不多，在水溶液中极不稳定，因为容易发生歧化作用：



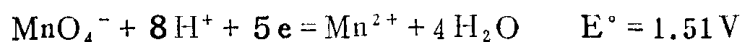
MnO_2 与碱混合，在空气中加热共熔，即可制得绿色的六价锰酸盐，也可用 KClO_3 之类的氧化剂来代替空气中的氧。锰酸根离子 MnO_4^{2-} 呈深绿色，在水溶液中会发生水解歧化作用：



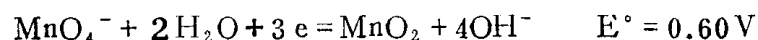
使溶液变成强碱性，则上列平衡向左移动。

七价高锰酸钾为深紫红色结晶，易溶于水。 KMnO_4 是一种强氧化剂，它的氧化能力和还原产物因介质酸碱度的不同而有所不同：

在酸性溶液中：



在中性和碱性溶液中：



高锰酸钾的氧化能力在酸性溶液中比在中性和碱性溶液中要强得多。

七、钼 (Mo)

钼属于高熔点稀有金属，金属钼具有银灰色光泽，钼粉呈暗灰色。钼的原子量为95.94，比重为10.22，熔点为2610℃，沸点为5560℃。

钼对于水或空气是稳定的，在400℃以下时不被空气中氧氧化。超过650℃便迅速氧化成挥发性的三氧化钼。

钼在常温下几乎不被氢氟酸，盐酸、硫酸、稀硝酸所侵蚀，但在浓硝酸，沸腾的盐酸，200~250℃浓硫酸及氢氟酸和硝酸的混合液中能迅速溶解。