

萬有文庫

第二集七百種

王雲五主編

稀有元素化學

(下)

惲福森 惲魁宏編

商務印書館發行

稀有元素化學

編譯 施得 撰 福 譯

自然科學小學叢書

編主五雲王
 庫文有萬
 種百七集二第
 學化素元有稀
 冊二
 究必印翻有所權版

中華民國二十六年三月初版

港

編纂者

惲惲
 魁福
 宏森

發行人

王
 上海河南路
 雲
 五

印刷所

商
 上海河南路
 務印書館

發行所

商
 上海及各埠
 務印書館

(本書校對者喻飛生)

第八章

鉼 (Molybdenum), Mo

鎢 (Tungsten), W

鈾 (Uranium), U

此三者均與鉻爲同族之元素。

史略。

鉼之西文名 *molybdenum* 由希臘字 *molybdos* 而來。此字爲希臘人稱鉛礦之名，後亦用以稱石墨，又用以稱輝鉼礦 (*molybdenite*)。因此等礦物形狀大抵均相同，且以前以爲輝鉼礦卽爲石墨也。至一七七八年，*Scheele* 將輝鉼礦詳加研究，方知其非爲石墨，於是乃發見鉼。

昔時以爲重石 (*scheelite*) (昔名 *tungsten*) 及鎢錳鐵礦 (*wolframite*) 均爲錫礦。至一七八一年，*Scheele* 研究重石，知其非爲錫礦，乃發見鎢。二年後，西班牙化學家 *Juan, José, and*

Fausto d'Elhujar 又察知錳鐵礦亦非錫礦，於是亦發見錳。錳鐵礦西名又稱 wolfram，故錳元素西名亦稱 wolfram。

昔時以爲鈾礦 (pitchblende) 爲鋅、鐵、或錳礦。至一七八九年，Klaproth 知其不然，於是發見鈾，並定名爲 Uranium。此字由 uranus (天王星) 而來；Uranus 爲 Herschel 在一七八一年發見之行星。

存在 (1) 鈾之普通礦物如下：

輝鈾礦 (molybdenite), MoS_2

鈾鉛礦 (wulfenite), PbMoO_4

鈾灰石 (powellite), CaMoO_4

(2) 錳之普通礦物如下：

錳鐵礦 (wolframite), $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

重石 (scheelite), CaWO_4

鎢酸錳礦 (hubnerite), $MnWO_4$

方鎢鐵礦 (reinite), $FeWO_4$

鉛重石 (stolzite), $PbWO_4$

(3) 鈾之普通礦物如下:

鈾礦 (pitchblende), 大部分爲 U_3O_8

鈳鈾鈾礦 (carnotite), $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$

鈾銅礦 (torbernite), $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 24H_2O$

提煉法。

(1) 由輝鈾礦提取鈾法 (其一)

將輝鈾礦磨細，在流通空氣中煅燒，迨硫全成爲二氧化硫飛去，而鈾全成爲熱時色黃而冷時色白之三氧化鈾爲止。然後加二當量 ($2N$) 之氨水於此不純粹之三氧化鈾而沸騰之，使其溶解，而成爲鈾酸銨之溶液；並加硫化銨少許，使所有之銅沈澱。乃過濾，將濾液蒸發，使其濃厚，可得鈾酸

鉍之結晶體。(如再加氨水數滴，然後再加酒精，則結晶體易析出。)

再取此結晶體加硝酸，蒸發至乾，則又成爲三氧化鉍。

(2) 由輝鉍礦提取鉍法 (其二)

將輝鉍礦之粉末與硝酸同熱，則硫亦可除去。再將所得不純粹之三氧化鉍用水洗之，再使溶解於氨水中，成爲鉍酸鉍之溶液，然後再按上法處理之。

(3) 由鉍鉛礦提取鉍法 (其一)

取鉍鉛礦以稀鹽酸處理之，以除去鐵、鋅等之氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽等。再將其洗淨，加濃鹽酸沸騰之；取溶液蒸發，使其濃厚，放冷，使氯化鉛析出；其餘之鉛可再使其成爲硫酸鉛沈澱，以除去之；或將溶液蒸發至乾，再加稀氨水熱之，則鉍成爲鉍酸鉍之溶液，鉛乃成爲不溶解之鹼性氯化鉛；再將溶液過濾，蒸發可得鉍酸鉍之結晶體。

(4) 由鉍鉛礦提取鉍法 (其二)

將鉍鉛礦與多硫化鉀同熔；加水於熔融物，則鉍因成爲一種硫鹽 (sulpho salt)，能溶解於水。

中；鉛因成爲硫化鉛，不能溶解於水中。再過濾，加硫酸於濾液中，使有酸性，則鉬成爲硫化物析出。

(5) 由錳鐵礦提取錳法（其一）

將錳鐵礦研細，與碳酸鈉及少許硝酸鈉混合同熔，則錳成爲錳酸鈉：



然後加水沸騰之，則錳酸鈉成爲溶液，得與他物分離。再過濾，將濾液蒸發，使其濃厚，放冷，或加酒精，可得錳酸鈉之結晶體。如欲其純粹，可再溶於沸水中，使其再結晶析出。

又將錳鐵礦與氫氧化鈉同熔，亦可得錳酸鈉。熔後，再照上法處理之。

又用他種錳礦，如重石，按上法處理之，亦可得錳酸鈉。

(6) 由錳鐵礦提取錳法（其二）

將錳鐵礦研極細，與濃鹽酸長時間同熱，並不時攪拌。如鹽酸蒸去，須再加鹽酸。迨作用將完全，再加硝酸少許，使鐵氧化，成爲鐵鹽而溶解。此作用須使鐵與錳完全溶解於酸中，褐色粉末變成黃色爲止。此不溶解之物中，含有含水之三氧化錳，未變化之錳鐵礦，及二氧化矽。乃將其濾出，洗

淨，加稀氨水振搖之，則三氧化鎢溶解，而成為鎢酸銨之溶液。再過濾，將濾液蒸發，放冷，即可得鎢酸銨之結晶體。如再將此結晶體灼熱於空氣中，則得三氧化鎢。

(7) 由鎢錳鐵礦提取鎢法（其三）

將研細之鎢錳鐵礦與二倍重量之氯化鈣同熔，約一小時之久，則鎢成為鎢酸鈣。然後將已冷之熔融物研碎，加沸水，則鈣鐵錳之氯化物溶解，鎢酸鈣不溶解。再將此鎢酸鈣濾出，以硝酸分解之，取所得之黃色沈澱灼熱之，即成三氧化鎢。又天然之鎢酸鈣（重石）亦可用此法分解之。

(8) 由鈾礦或鈾鈾鉀礦提取鈾法（其一）

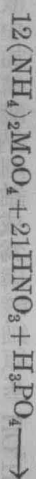
將礦與硫酸及硝酸之混合物同熱至乾，再用水提取可溶之物。取此溶液通以硫化氫，使第二屬各金屬沈澱。再取濾液加硝酸，使其氧化；再加過多氨水，則鈾成為鈾酸銨之沈澱。再取此沈澱，加含有多量氨水之碳酸銨濃溶液熱之，則鈾溶解。如沈澱中含有鈾，則鈾仍不溶解。再取此溶液放冷，即有碳酸鈾氧基銨之黃色結晶體析出。如取此結晶體灼熱之，即成八氧化三鈾。

(9) 由鈾礦提取鈾法（其二）

將礦研細，先在流通空氣中灼熱之，以除去硫砷鉬等。然後與過多之碳酸鈉及少許硝酸鈉同熔，再加水及稀硫酸提取可溶之物，則鉬成爲碳酸鉬氧基鈉之溶液。將溶液過濾（濾出之沈澱可供提取鐳之用），再於此溶液中加過多之稀硫酸，沸騰之，即得二鉬酸鈉之黃色結晶沈澱 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

分離法。除上已述及者外，尙有如下：

（1）使鉬與他金屬分離，最好令其先成爲鉬酸鉍之溶液，再加多量濃硝酸及磷酸或磷酸鈉溶液，熱之，則鉬全成爲磷鉬酸鉍（ammonium phosphomolybdate）之黃色沈澱析出：



（2）鉬與鎢常相混合。欲分離之，可於其混合之含水三氧化物沈澱中，加比重 1.378 之熱硫酸，則三氧化鉬能溶解，而三氧化鎢不溶解。

又於鉬酸鈉與鎢酸鈉之沸騰混合溶液中，加氯化亞錫溶液，則鎢成爲藍色之五氧化二鎢沈

澱，鉬仍留於溶液中。

又將鉬與鎢之混合三氧化物加熱至 250° — 270° ，通以乾燥之氯化氫，則鉬成爲 MoO_3 。

2HCl 即 $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 而揮發，鎢不成揮發之物質。

(3) 在定性分析系統中鉬屬於鋁屬。當用過氧化鈉及碳酸鈉使鐵屬與鋁屬分離後，可於鋁屬之醋酸溶液中加磷酸鈉，則鉬成爲磷酸鉬氧基 UO_2HPO_4 之黃白色沈澱，得與他金屬分離。

(4) 鉬之氧化物能溶解於硝酸中。將此溶液蒸發，可得硝酸鉬氧基之結晶體 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此結晶體能溶於醚中。應用此性質，可使鉬與其他硝酸鹽分離。

檢驗法。

(1) 鉬——磷酸氫鈉鉍珠或硼砂珠含有鉬化合物者，在還原焰中熱時爲深褐色，冷時爲草綠色；在氧化焰中熱時爲黃至褐色，放冷則漸轉黃綠色，終乃無色。

鉬化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

(2) 鎢——磷酸氫鈉鉍珠含鎢化合物者，在氧化焰中無色；在還原焰中藍色；如加有硫酸亞

鐵少許，則呈血赤色。

錫化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

(3) 鈾——含鈾化合物之磷酸氫鈉鉍珠在氧化焰中，熱時爲黃色，冷則爲綠色。如重行加熱，則綠色能轉深。在還原焰中爲綠色。

鈾化合物有放射性。

鈾之電光光譜有明線甚多；其中有綠色線五，最爲明顯。

鈾化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

獨立金屬之提製法。

(1) 鉬——以鋁冶術將三氧化鉬與鋁粉混合加熱得之。

又將三氧化鉬或鉬之氯化物加高熱於氫氣流中，亦可得之。

又用二氧化鉬與十分之一重量之糖碳置碳坩堝中，加熱於電爐，亦可得之。惟所施電火，在與坩堝接觸部分尙未熔融時，即須停止；否則所得之鉬含碳。

(2) 鎢——用三氧化鎢(乾燥)一百分,純碳(用石油燒成之碳)十四分,松香二分,混合,置坩堝中,蓋緊,加以 1400° 之熱,可得粉狀之鎢。後再用水淘洗,以除去未起變化之碳及三氧化鎢。

又將三氧化鎢加熱於氫氣流中至 1100° ,亦可得鎢。

又將三氧化鎢與鋅粉混合,加以紅熱;再用鹽酸洗去所成之氧化鋅,用氫氧化鈉洗去未變化之三氧化鎢,亦可得粉狀之鎢。

又將三氧化鎢與鈉混合,置鐵坩堝中加熱,上蓋熔融之食鹽一層。熱畢,用水洗之,再用稀鹽酸洗之,亦可得鎢。

又使熔融之三氧化鎢或鎢酸鹽或鎢酸鹽之溶液電解,亦可得鎢。

(3) 鈾——可用四氯化鈾與氯化鉀及鈉混合,置磁坩堝中,上蓋氯化鉀;此磁坩堝置於石墨坩堝中,而磁坩堝外圍以乾燥之碳粉,加以紅熱,則鈾可還原析出。然後待冷,以水浸之,可得灰色粉狀及塊狀之鈾。

又用八氧化三鈾五百克,與糖碳四十克混合,置於一端封閉之碳管中,熱於電爐,十二分鐘之

久，亦可得鈾；惟所得之鈾含有碳少許（如加熱時間太長久，則含碳更多。）如欲將碳除去，可將其置於內圍以八氧化三鈾之坩堝中，此坩堝再置入內圍以鈦之較大坩堝中（用鈦可阻止氮氣之侵入。）加熱數小時之久，則大部分之碳可以除去。

又用二氧化鈾或三氧化鈾施以鋁冶術，亦可得鈾。

又用氯化鈾與氯化鈉之複鹽（ $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ ）加熱熔融於氫氣流下，以碳作電極，施以電解作用，亦得鈾。

金屬之物理性

	鈾	鎢	鈾
原 子 量	96	184	238.14
比 重	10.28	19.1	18.33
熔 點	$2450^\circ \pm 30^\circ$	$3540^\circ \pm 30^\circ$	1850°
比 熱	0.0141	0.0375	0.02765

(1) 鉬爲如錫色之金屬，甚硬。其純者有展性如鐵。在電爐中能揮發，其蒸氣能凝爲結晶體。

(2) 鑄鎢 (cast tungsten) 或粉末狀之鎢爲灰色硬脆之金屬，能結晶。純粹鍛鎢 (pure wrought tungsten) 則較軟而韌。鎢在電爐中能揮發。

現時電燈泡中之發光絲，多爲鎢製成，因其物理性相宜且省電也。製電燈泡之鎢，宜用有延性者 (ductile tungsten)。此種鎢之製法，可將粉狀之鎢先壓成小方塊形，然後加熱於氫氣流中，至近熔點，乃以機械將其鎚成條形，再使依次經過由大而小之各種孔模，至成爲細絲狀爲止。

(3) 純粹之鈾爲白色，有結晶性。鈾及其化合物均有放射性（詳第十二章內）。
金屬之化學性。

(1) 鉬——於尋常溫度時，鉬在空氣中不易起變化。於紅熱時，表面能受氧化。在 600° 時，則氧化甚速，而生三氧化鉬之昇華物。

鉬於高溫度時，能與水蒸氣相作用，成爲氧化物，而發生氫氣。
粉狀之鉬於常溫時能與氟相作用，而生成能揮發之氟化物；與氯則於暗紅熱時起變化；與溴

則於紅熱時起變化；與碘則甚難起變化。

鉬能與硝酸相作用，生成三氧化鉬。又能溶於濃熱硫酸中，溶液先爲藍色，後轉無色，而生成三氧化鉬。

鉬能緩緩與熔融之強鹼相化合，變爲三氧化鉬。又能與熔融之氯酸鉀起劇烈之變化。又與熔融之硝酸鉀或硝酸鈉亦易起變化。

鉬能與銅，鋅，汞，鋁，或鉻等成爲合金。鐵鉬 (ferro-molybdenum) 用以製鉬鋼 (molybdenum steel)。鉬鋼比鎢鋼更爲堅硬不脆，且受熱性質不變，故宜用以製造鎗，砲，戰艦，機軸，汽鍋，汽

車機件等。鉬鋼中含鉬約 10%。鉬鋼又有抵抗強酸之性；例如含鉻 60%，鐵 35%，鉬 2—3% 之合金，遇稀鹽酸，硝酸，及硫酸，甚至沸騰之王水，均能不發生變化。

(2) 鎢——在常溫時，鎢與空氣及水均無作用。在紅熱時，粉狀之鎢能燃於氧氣中，而成爲三氧化鎢。在紅熱時，鎢亦能與水蒸氣化合，成爲氧化物，而發生氫氣。

鎢於常溫時，能與氟化合，生成能揮發之氟化物。鎢於 250°—300°，能與乾燥純粹氯氣化合，

成爲六氟化鎢；如氟氣中含有水蒸氣或空氣，則鎢成爲氧氟化物。鎢於紅熱時，亦能與溴及碘化合。鎢與熔融之硫及磷作用甚緩；但與硫及磷之蒸氣化合甚速，而成爲硫化物及磷化物。鎢與碳、矽、或硼同熱於電爐中，能生成有金屬光澤極堅硬之結晶化合物。

鎢在常溫時，與鹽酸無作用；但在沸熱濃鹽酸中，表面上能漸生黑色之氧化物。鎢與稀硫酸無作用，與熱濃硫酸能漸漸起變化，成氧化物。鎢與硝酸及氫氟酸，均難起變化；但與此二酸之混合物甚易起作用，而成爲氟化物。粉狀之鎢與王水亦易起作用，生成氧化物。鎢能溶於熔融之強鹼中，成爲鎢酸鹽，而發生氫氣；又能溶於熔融之鹼金屬碳酸鹽中；又與熔融之硝酸鹽、亞硝酸鹽、氯酸鹽、過氧化物，及酸性硫酸鉀，均能起變化。

鎢能與銅、銀、金、汞、鋁、銻、鉬、鈷等成合金。鐵鎢 (ferro-tungsten) 用以製鎢鋼 (tungsten steel)。製造鎢鋼，乃鎢之最大用途。鎢鋼性韌而硬，故可用以造戰艦、鎗砲、子彈等；又受熱而性不變，故又可用以製車床之上高速工具 (high-speed tools)。製高速工具之鋼，含有鎢 8.5%，鉻 4%，及碳 1.25%。鈷鎢鎢合金 (stellite) 含鈷 75%，鉻 20%，及鎢 5%，性極硬，不生鏽，故可用以造利器。